



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ديالى - كلية العلوم
قسم الفيزياء



دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لمادة Cd_2SnO_4 نانوية التركيب وتطبيقاتها

رسالة مقدمة

إلى

مجلس كلية العلوم - جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء

تقدمت بها الطالبة

سندس شوكت ابراهيم الدليمي

(بكالوريوس فيزياء 1993)

إشرافه

أ. د. زياد طارق خضير

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

اللَّهُ نُورُ السَّمَاوَاتِ وَالْأَرْضِ ۚ مَثَلُ نُورِهِ كَمِشْكَاةٍ فِيهَا مِصْبَاحٌ ۚ
الْمِصْبَاحُ فِي زُجَاجَةٍ ۚ الزُّجَاجَةُ كَأَنَّهَا كَوْكَبٌ دُرِّيٌّ يُوقَدُ مِنْ شَجَرَةٍ
مُبَارَكَةٍ زَيْتُونَةٍ لَا شَرْقِيَّةٍ وَلَا غَرْبِيَّةٍ يَكَادُ زَيْتُهَا يُضِيءُ وَلَوْ لَمْ
تَمْسَسْهُ نَارٌ ۚ نُورٌ عَلَى نُورٍ ۗ يَهْدِي اللَّهُ لِنُورِهِ مَنْ يَشَاءُ ۚ
وَيَضْرِبُ اللَّهُ الْأَمْثَالَ لِلنَّاسِ ۗ وَاللَّهُ بِكُلِّ شَيْءٍ عَلِيمٌ

35

صدق الله العظيم

سورة النور اية 35

الإهداء

إلى اشرف الخلق خاتم الانبياء وسيد المرسلين

نبينا محمد (صلى الله عليه وسلم)

إلى من بسط يديه وجعل عناه وتعبه شعارا للحياة من أجلي

والدي العزيز ...

إلى من أعجز عن وصف تضحياتها ونكران ذاتها

لمن وضع الله الجنة تحت أقدامها

والدتي الحبيبة ...

إلى من بكيت عليه بدل الدمع دماً

ومن غاب عن عيني وهو في قلبي حاضراً

أخي .. رحمه الله واسكنه فسيح جناته...

إلى سندي و عزمي في حياتي .. الذين اسأل الله ان يحفظهم

أخوتي ...

إلى كل من إراد الخير لي .. اليكم جميعاً ...

أهدي ما وفقتي إليه ربي .. اخلاصاً و عرفانا ..

الباينة

سندس شوكت

شكر و تقدير

الحمد لله حمد الشاكرين، والشكر له شكر الحامدين، والصلاة والسلام على محمد النبي الأمين المبعوث رحمة للعالمين وعلى اله وصحبه اجمعين...

فبعد أن وفقني الله جل وعلا في إتمام هذه الدراسة، لا يسعني إلا ان اتقدم بجزيل الشكر إلى رئاسة جامعة ديالى-عمادة كلية العلوم-رئاسة قسم الفيزياء لأتاحتهم لي الفرصة لإكمال مسيرتي العلمية وتذليل الصعوبات التي واجهتنا في فترة الدراسة. وبهذا المناسبة اتقدم بوافر الشكر والتقدير إلى (أ. د. زياد طارق خضير) لاقتراحه موضوع البحث وإشرافه على الرسالة ومتابعته ودعمه اللامحدود طيلة فترة البحث، فلولا جهوده لما خرجت الرسالة بهذه الصورة فأسال الله تعالى أن ينعم عليه بدوام الصحة والعافية وأن يوفقه في عمله خدمة للمسيرة التعليمية وأتقدم بجزيل الشكر والعرفان إلى جميع اساتذة قسم الفيزياء في كلية العلوم الذين كان لي الشرف بأن تتلمذت على أيديهم لما بذلوه من جهد في تعليمنا ودعمنا وتذليل الصعاب التي واجهتنا طوال فترة الدراسة. كما اسجل كلمة شكر وتقدير لكل من الدكتور (عدنان علي محمد) كما واشكر الاستاذ الدكتور (غسان عدنان والاستاذ الدكتور أحمد ناجي) واشكر الدكتورة أنعام فؤاد حسين -قسم التقنية الاحيائية/كلية العلوم / جامعة ديالى لتعاونها المستمر أثناء العمل والى طلاب الدكتوراه (ليث علي لطيف وعبد السلام) وجميع زملائي طلبة الدراسات العليا في كلية العلوم جامعة ديالى وكذلك شكر و عرفان الى الاساتذة العاملين في المختبر طالبة الدكتوراه (مروة رشيد جوامير) لما قدمته لي من دعم سهل لي عملية إجراء الفحوصات وأخيرا وليس آخرا، أتقدم بشكري وامتناني و عرفاني بالجميل الى أخواني كل من الأستاذ الدكتور (حاتم شوكت) والدكتور (علاء شوكت) والأستاذ (حكمت شوكت) والاخوات كل من (الست نسرين وسناء وندى) والى إدارة مدرستي وكادرها التدريسي ولصديقتي الغالية (هديل رضا جواد) وكذلك شكرا لجميع احفاد العائلة وأولهم بنت اخي الغالية اروى ونظر عيني ونبضة قلبي (لجين) وختاماً أقدم خالص شكري وتقديري لكل من دعا لي بدعاء ومد يد العون والمساعدة من الأهل والزملاء والأصدقاء فجزاهم الله عني خير الجزاء. اسأل الله عز وجل أن أكون قد وفقته في ما أنجزت وما قدمت في هذه الرسالة والله ولي التوفيق.

الباحثة

سندس شوكت

الخلاصة

تضمنت هذه الدراسة تحضير أغشية Cd_2SnO_4 الرقيقة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري وبنسب مولية مختلفة (1:1 ، 2:1 ، 3:1 ، و 4:1) ، إذ أظهرت نتائج فحوصات حيود الأشعة السينية (XRD) ان جميع الاغشية المحضرة ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع المعيني (Orthorhombic). وأن أفضل نسبة مولارية كانت (2:1 و 3:1) ، و أظهرت فحوصات المجهر الإلكتروني الباعث الماسح للمجال (SEM) ان السطح متجانس وذو توزيع منتظم للجسيمات تقريبا ، وتبين ان قيم الحجم البلوري كانت تتراوح بين (24- 35nm). وتم دراسة طوبوغرافية سطوح الأغشية باستعمال مجهر القوة الذرية (AFM)، اذ تبين ان أدنى قيمة لخشونة السطح كانت عند النسب المولية (1:1 ، 3:1 ، 4:1) ، بينما أعلى قيمة لخشونة السطح عند النسبة المولية (2:1) ، كذلك تم دراسة الخصائص البصرية المتمثلة بالامتصاصية والنفاذية كدالة للطول الموجي و حساب قيمة فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح وكانت بحدود (2.6- 2.9)eV ، ولجميع النسب المولية. وتم ايضا إجراء الفحوصات التركيبية والبصرية لأغشية Cd_2SnO_4 الرقيقة المطعمة بالمنغنيز (Mn) وبنسب تطعيم (3% ، 5% ، 7% ، 9%). إذ أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) أنها تمتلك تركيبا متعدد التبلور (Polycrystalline) ومن النوع المعيني (Orthorhombic) أيضا، وإن حجم البلوريات يقل مع زيادة نسبة التطعيم، عدا نسب التطعيم (5% ، 9%) أما قياسات الخواص البصرية فقد تبين أن أعلى قيمة للنفاذية كانت (90%) للحالة غير المطعمة، كذلك تبين ان طيف النفاذية يقل مع زيادة نسبة التطعيم بصورة عامة. كذلك أظهرت نتائج القياسات الكهربائية لأغشية (Cd_2SnO_4) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز (Mn) تمتلك نوع حاملات الشحنة من النوع السالب (n-type) ولجميع الاغشية المحضرة، وأن قيمة معامل هول (R_H) تتناقص مع زيادة نسب التطعيم والتي رافقتها نقصاً في التحركية (μ_H) بزيادة نسب التطعيم بالمنغنيز عند ثبوت درجة الحرارة. وتم تحضير خلايا شمسية من نوع $Cd_2SnO_4/n-Si$ غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز (Mn) بنسب تطعيم مختلفة، إذ تمت دراسة خواص التيار- فولتية في الظلام وعند الإضاءة بقدرة (100 mW/cm^2)، وتبين بان اعلى كفاءة تحويل للخلية بحدود (2.0%) ، يرافقها زيادة في التيار الضوئي، بان أفضل استجابة طيفية للمدى (300-1000) nm كانت عند الطول الموجي 450nm. تم تحضير حبيبات Cd_2SnO_4 النانوية بطريقة المحلول الغروي (Sol-Gel) من أجل دراسة الفعالية البيولوجية. إذ أظهرت نتائج من أنماط حيود الأشعة السينية (XRD) أنها ذات تركيب متعدد التبلور ان معدل حجم البلوريات لها بحدود (52nm) ، أما صور (FE-SEM) فقد أظهرت أن الحبيبات ذات تراكيب نانوية وبأشكال منتظمة غير منتظمة، و بمعدل حجم حبيبي (30.8nm). أما نتائج الفعالية البيولوجية للمركب (Cd_2SnO_4) ضد الفطريات المرضية فقد أظهرت اختلافا في معدل قطر التثبيط ولجميع الانواع الفطرية المختلفة من أعفان وخمائر وكانت قيم معدلات قطر التثبيط تتراوح ما بين (15-35) nm.

المحتويات

| رقم الصفحة | العنوان | الفقرة |
|------------|----------------------------------|--------------|
| 17-1 | المقدمة | الفصل الأول |
| 1 | المقدمة | (1-1) |
| 1 | أكاسيد التوصيل الشفافة | (2-1) |
| 1 | مواصفات الاكاسيد الموصلة الشفافة | (1-2-1) |
| 2 | تطبيقات الاكاسيد الموصلة الشفافة | (2-2-1) |
| 3 | طرائق تحضير الأغشية الرقيقة | (3-1) |
| 4 | تقنية التحلل الكيميائي الحراري | (4-1) |
| 5 | طريقة المحلول الغروي | (5-1) |
| 7 | ثنائي أوكسيد القصدير | (6-1) |
| 8 | أوكسيد الكاديوم | (7-1) |
| 9 | المنغنيز | (8-1) |
| 10 | ستانات الكاديوم | (9-1) |
| 11 | الدراسات السابقة | (10-1) |
| 17 | الهدف من الدراسة | (11-1) |
| 40-18 | الجانب النظري | الفصل الثاني |
| 18 | المقدمة | (1- 2) |

| | | |
|----|---|-------------|
| 18 | أشباه الموصلات | (2-2) |
| 19 | تصنيف أشباه الموصلات البلورية | (3-2) |
| 19 | تركيب حزم الطاقة في أشباه الموصلات البلورية | (4-2) |
| 20 | الشوائب في أشباه الموصلات | (5-2) |
| 21 | الخصائص التركيبية | (6-2) |
| 23 | حيود الأشعة السينية | (1-6-2) |
| 23 | المعلمات التركيبية | (2-6-2) |
| 23 | ثوابت الشبكة وحجم خلية الوحدة | (1-2-6-2) |
| 23 | معدل حجم البلوريات | (2-2-6-2) |
| 23 | مجهر القوة الذرية | (3-6-2) |
| 24 | المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال | (4-6-2) |
| 25 | الخصائص البصرية | (7-2) |
| 25 | تفاعل الضوء مع شبه الموصل | (1 -7- 2) |
| 26 | النفاذية | (2 -7- 2) |
| 26 | الامتصاصية | (3 -7- 2) |
| 26 | حافة الامتصاص الأساسية | (4 -7- 2) |
| 27 | منطقة الامتصاص العالي | (1-4 -7- 2) |
| 27 | المنطقة الاسية | (2-4 -7- 2) |
| 27 | منطقة الامتصاص الواطئ | (3-4 -7- 2) |

| | | |
|-------|--|--------------|
| 28 | معامل الامتصاص | (5 -7- 2) |
| 28 | الانتقالات الإلكترونية | (6 -7- 2) |
| 28 | الانتقالات المباشرة | (1-6 -7- 2) |
| 29 | الانتقالات غير المباشرة | (2-6 -7- 2) |
| 30 | الانعكاسية | (7 -7- 2) |
| 31 | الثوابت البصرية | (8 -7- 2) |
| 31 | معامل الانكسار | (1 -8 -7- 2) |
| 32 | معامل الخمود | (2-8 -7- 2) |
| 32 | ثابت العزل البصري | (3-8 -7- 2) |
| 32 | تحليلات فورييه للأشعة تحت الحمراء | (8- 2) |
| 33 | الخصائص الكهربائية | (9- 2) |
| 34 | تأثير هول | (1-9- 2) |
| 35 | الخلايا الشمسية | (2-9- 2) |
| 37 | كفاءة التحويل للخلايا الشمسية | (1-2-9- 2) |
| 38 | الاستجابة الطيفية | (2-2-9- 2) |
| 39 | الكشف النوعي | (3-2-9- 2) |
| 39 | تأثير المواد النانوية على بعض انواع الفطريات المرضية | (10- 2) |
| 57-41 | الجانب العملي | الفصل الثالث |

| | | |
|----|--|-----------|
| 41 | المقدمة | (1-3) |
| 43 | منظومة التحلل الكيميائي الحراري | (2-3) |
| 45 | تحضير الأغشية الرقيقة | (3-3) |
| 45 | تهيئة القواعد الزجاجية | (1-3-3) |
| 46 | تحضير المحاليل | (2-3-3) |
| 46 | تحضير المحلول المستخدم في تحضير أغشية (Cd ₂ SnO ₄) | (1-2-3-3) |
| 47 | تحضير محلول التطعيم | (2-2-3-3) |
| 47 | تحضير المحلول المستعمل في ترسيب أغشية Cd _{2-x} Mn _x O | (3-2-3-3) |
| 48 | ظروف التحضير | (4-3) |
| 48 | ترسيب الأغشية الرقيقة | (5-3) |
| 48 | قياس سمك الأغشية الرقيقة | (6-3) |
| 49 | تحضير جسيمات (Cd ₂ SnO ₄) النانوية بطريقة المحلول الغروي (Sol-Gel). | (7-3) |
| 51 | القياسات البصرية | (8-3) |
| 51 | فحوصات طيف (UV-Visible) | (1-8-3) |
| 52 | القياسات التركيبية | (9-3) |
| 52 | تقنية حيود الأشعة السينية | (1-9-3) |
| 52 | قياسات مجهر القوة الذرية | (2-9-3) |
| 53 | قياسات المجهر الالكتروني الماسح | (3-9-3) |
| 53 | القياسات الكهربائية | (10-3) |

| | | |
|--------|--|--------------|
| 53 | قياس تأثير هول | (1-10-3) |
| 54 | الخلايا الشمسية | (2-10-3) |
| 55 | مراحل تحضير نبائط الخلايا الشمسية | (1-2-10-3) |
| 55 | تحضير ركائز السيلكون | (2-2-10-3) |
| 56 | تصنيع الخلية الشمسية | (2-2-10-3) |
| 56 | قياسات الخلايا الشمسية | (3-2-10-3) |
| 57 | القياسات البصرية | (4-2-10-3) |
| 57 | الفعالية البيولوجية لحبيبات (Cd ₂ SnO ₄) النانوية ضد بعض الفطريات المرضية | (11-3) |
| 104-59 | النتائج والمناقشة | الفصل الرابع |
| 59 | المقدمة | (1-4) |
| 59 | القياسات التركيبية | (2-4) |
| 59 | حيود الأشعة السينية | (1-2-4) |
| 61 | قياسات المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال | (2-2-4) |
| 63 | قياسات فحوصات مجهر القوة الذرية | (3-2-4) |
| 65 | القياسات البصرية لاغشية (Cd ₂ SnO ₄) الرقيقة | (3-4) |
| 65 | النفاذية | (1-3-4) |
| 66 | الامتصاصية | (2-3-4) |
| 67 | معامل الامتصاص | (3-3-4) |
| 67 | فجوة الطاقة الممنوعة | (4-3-4) |
| 69 | القياسات التركيبية لاغشية (Cd ₂ SnO ₄) غير المطعمة | (4-4) |

| | | |
|----|--|-----------|
| | والمطعمة بالمنغنيز | |
| 69 | قياسات حيود الأشعة السينية | (1-4-4) |
| 70 | حساب المسافة بين المستويات البلورية | (1-1-4-4) |
| 71 | حساب ثوابت الشبكة | (2-1-4-4) |
| 71 | حساب معدل حجم البلوريات | (3-1-4-4) |
| 72 | قياسات المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال | (2-4-4) |
| 73 | قياسات فحوصات مجهر القوة الذرية | (3-4-4) |
| 78 | نتائج القياسات البصرية | (5-4) |
| 79 | النفاذية | (1-5-4) |
| 79 | الامتصاصية | (2-5-4) |
| 80 | معامل الامتصاص | (3-5-4) |
| 81 | فجوة الطاقة الممنوعة | (4-5-4) |
| 84 | معامل الانكسار | (5-5-4) |
| 84 | معامل الخمود | (6-5-4) |
| 85 | ثابت العزل البصري | (7-5-4) |
| 85 | الجزء الحقيقي من ثابت العزل | (1-7-5-4) |
| 86 | الجزء الخيالي من ثابت العزل | (2-7-5-4) |
| 87 | القياسات الكهربائية لاغشية (Cd ₂ SnO ₄) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز | (6-4) |
| 87 | تأثير هول | (1-6-4) |

| | | |
|---------|---|---------|
| 88 | خصائص التيار-فولتية للوصلة في حالة الظلام | (2-6-4) |
| 91 | خصائص التيار-فولتية للوصلة في حالة الاضاءة | (3-6-4) |
| 93 | كفاءة الخلية الشمسية نوع مفرق (p-n) | (4-6-4) |
| 95 | قياس معلمات اداء الكاشف | (7-4) |
| 95 | الاستجابة الطيفية | (1-7-4) |
| 96 | الكشف المحدد | (2-7-4) |
| 97 | القياسات التركيبية لجسيمات (Cd ₂ SnO ₄) النانوية | (8-4) |
| 97 | نتائج حيود الأشعة السينية | (1-8-4) |
| 99 | نتائج (FE-SEM) لجسيمات (Cd ₂ SnO ₄) النانوية | (2-8-4) |
| 100 | نتائج (TEM) | (3-8-4) |
| 100 | نتائج مطياف الاشعة تحت الحمراء (FTIR) لجسيمات (Cd ₂ SnO ₄) النانوية | (4-8-4) |
| 101 | نتائج الفعالية البيولوجية لجسيمات (Cd ₂ SnO ₄) ضد بعض الفطريات المرضية | (5-8-4) |
| 104 | الاستنتاجات | (9-4) |
| 104 | المشاريع المستقبلية | (10-4) |
| 123-105 | المصادر | |

قائمة الجداول

| رقم الصفحة | عنوان الجدول | رقم الجدول |
|------------|--|--------------|
| | المقدمة | الفصل الاول |
| 3 | المواد الموصلة الشفافة وقيم شكل التمييز لأفضل أغشية تلك المواد | (1-1) |
| 8 | الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمادة SnO_2 | (2-1) |
| 9 | الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمادة CdO | (3-1) |
| 10 | الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمادة Mn | (4-1) |
| 11 | الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ $(\text{Cd}_2\text{SnO}_4)$ | (5-1) |
| | الجانب العملي | الفصل الثالث |
| 47 | النسب الحجمية المستعملة في تحضير الاغشية. | (1-3) |
| 48 | ظروف التحضير للعينات | (2-3) |
| 54 | المواد المستعملة في عمل الخلايا الشمسية | (3-3) |
| | النتائج والمناقشة | الفصل الرابع |
| 60 | المعلومات التركيبية لأغشية Cd_2SnO_4 المحضرة بنسب مولية مختلفة | (1-4) |

| | | |
|-----|--|--------|
| 63 | خشونة السطح ، متوسط مربع الخشونة (RMS) وحجم الحبيبات | (2-4) |
| 68 | قيم فجوة الطاقة لأغشية Cd ₂ SnO ₄ الرقيقة المحضرة بنسب مولية مختلفة | (3-4) |
| 71 | مواقع القمم والمسافة البينية للمستويات البلورية ومعاملات ميلر لأغشية (Cd ₂ SnO ₄) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز. | (4-4) |
| 72 | قيم ثوابت الشبكة للأغشية غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز | (5-4) |
| 73 | قيم الحجم الحبيبي للأغشية غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز. | (6-4) |
| 75 | الحجم الحبيبي للعينات المحضرة | (7-4) |
| 76 | قيم خشونة السطح ومربع متوسط الخشونة (RMS) والحجم الحبيبي المحسوبة من قياسات (AFM). | (8-4) |
| 83 | قيم فجوة الطاقة للانتقالات المباشرة المسموحة للأغشية المحضرة | (9-4) |
| 88 | نتائج فحص تأثير هول | (10-4) |
| 93 | قيم معاملات الخلايا الشمسية المحضرة بأغشية (Cd ₂ SnO ₄) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز. | (11-4) |
| 98 | المعاملات التركيبية لجسيمات Cd ₂ SnO ₄ النانوية والمحضرة بطريقة المحلول الغروي (Sol- Gel). | (12-4) |
| 103 | معدل قطر التثبيط للمركب (Cd ₂ SnO ₄) ضد انواع الفطريات | (13-4) |

قائمة الاشكال

| الرقم الصفحة | عنوان الشكل | الرقم |
|-----------------|--|--------------|
| | المقدمة | الفصل الأول |
| 4 | مخطط توضيحي لبعض التقنيات المستعملة في تحضير الأغشية الرقيقة | (1-1) |
| 5 | مخطط يوضح لطريقة التحلل الكيميائي الحراري | (2-1) |
| 7 | مخطط يوضح الخطوات المتبعة في عملية المحلول الغروي | (3-1) |
| 8 | التركيب البلوري لـ (SnO_2) | (4-1) |
| 9 | التركيب البلوري لـ (CdO) | (5-1) |
| 11 | التركيب البلوري لـ $(\text{Cd}_2\text{SnO}_4)$ | (6-1) |
| | الجانب النظري | الفصل الثاني |
| 18 | التوصيلية لبعض المواد العازلة والموصلة وشبه الموصلة | (1-2) |
| 19 | التركيب البلوري للمواد | (2-2) |
| 20 | مخطط حزم الطاقة في المواد | (3-2) |
| 21 | حيود الأشعة السينية للمواد البلورية ومتعددة التبلور والعشوائية (a,b,c) | (4-2) |
| 21 | المستويات البلورية لقانون براك | (5-2) |
| 24 | عملية المسح بمجهر (AFM) والقوة المتبادلة بين رأس المجس و سطح العينة. | (6-2) |
| 25 | المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال | (7-2) |
| 28 | منطقة الامتصاص الأساسية في أشباه الموصلات | (8-2) |
| 30 | أنواع الانتقالات الإلكترونية | (9-2) |
| 35 | مخطط تأثير هول | (10-2) |
| 36 | التكوين الاساسي لظاهرة هول | (11-2) |

| | | |
|----|---|--------------|
| 36 | مخطط لحزم الطاقة لمفروق p-n في حالة الاتزان الحراري | (12-2) |
| 37 | خاصية التيار - فولتية للخلية الشمسية المثالية | (13-2) |
| | الجانب العملي | الفصل الثالث |
| 41 | مخطط للخطوات المتبعة في الجزء العملي لتحضير أغشية (Cd ₂ SnO ₄ :Mn) | (1-3) |
| 42 | مخطط للخطوات المتبعة في الجزء العملي لتحضير حبيبات (Cd ₂ SnO ₄) النانوية | (2-3) |
| 43 | منظومة التحلل الكيميائي الحراري بالرش | (3-3) |
| 44 | جهاز التريذ | (4-3) |
| 50 | مرحلة تحول المحلول الغروي الى (Gel). | (5-3) |
| 51 | جهاز المطياف (UV-Visible) | (6-3) |
| 52 | جهاز حيود الأشعة السينية | (7-3) |
| 53 | جهاز مجهر القوة الذرية (AFM) | (8-3) |
| 53 | جهاز المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال | (9-3) |
| 54 | (قياس تأثير هول) a -قاعدة حامل النماذج b - القناع المستعمل لترسيب الأقطاب | (10-3) |
| 55 | الجهاز المستعمل في تحضير نبائط الخلية الشمسية | (11-3) |
| 56 | مخطط انسيابية خطوات تصنيع نبائط الخلايا الشمسية | (12-3) |
| 56 | القياسات الطيفية لنبائط الخلية الشمسية | (13-3) |
| | النتائج والمناقشة | الفصل الرابع |
| 60 | حيود الأشعة السينية لأغشية Cd ₂ SnO ₄ والمحضرة بنسب مولية (1:1 ، 2:1 ، 3:1 ، و 4:1) | (1-4) |
| 61 | صور FE-SEM للأغشية Cd ₂ SnO ₄ الرقيقة والمحضرة بنسب مولية (1:1 ، 2:1 ، 3:1 ، و 4:1) على التوالي | (2-4) |

| | | |
|----|---|--------|
| 64 | صور AFM والرسم البياني (Histogram) للأغشية Cd_2SnO_4 الرقيقة والمحضرة بنسب مولية (1:1 ، 2:1 ، 3:1 ، و 4:1) على التوالي | (3-4) |
| 65 | النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية Cd_2SnO_4 الرقيقة المحضرة بنسب مولية مختلفة | (4-4) |
| 66 | الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية Cd_2SnO_4 الرقيقة المحضرة بنسب مولية مختلفة | (5-4) |
| 67 | معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية Cd_2SnO_4 الرقيقة المحضرة بنسب مولية مختلفة. | (6-4) |
| 68 | فجوة الطاقة اغشية Cd_2SnO_4 الرقيقة المحضرة بنسب مولية مختلفة. | (7-4) |
| 70 | حيود الأشعة السينية للأغشية (Cd_2SnO_4) غير المطعمة والمغنيز بالمنغنيز | (8-4) |
| 74 | صور المجهر الالكتروني الماسح للأغشية (Cd_2SnO_4) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز بالنسب (a un-doped) (b 3%) (c 5%) (d) (e 9%) (7%). | (9-4) |
| 77 | صور ونتائج (AFM) لجميع الاغشية المحضرة لأغشية (Cd_2SnO_4) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز بالنسب (a un-doped) (b 3%) (c 5%) (d) (e 9%) (7%). | (10-4) |
| 79 | النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية (Cd_2SnO_4) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز | (11-4) |
| 80 | الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية (Cd_2SnO_4) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز | (12-4) |
| 81 | معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (Cd_2SnO_4) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز. | (13-4) |
| 83 | فجوة الطاقة للانتقالات الإلكترونية المباشرة المسموحة لأغشية (Cd_2SnO_4) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز. | (14-4) |

| | | |
|-----|---|--------|
| 84 | معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون لأغشية Cd ₂ SnO ₄ غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز. | (15-4) |
| 85 | معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لأغشية Cd ₂ SnO ₄ غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز | (16-4) |
| 86 | الجزء الحقيقي لثابت العزل كدالة لطاقة الفوتون لأغشية Cd ₂ SnO ₄ غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز | (17-4) |
| 87 | الجزء الخيالي لثابت العزل كدالة لطاقة الفوتون لأغشية Cd ₂ SnO ₄ غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز | (18-4) |
| 90 | خصائص (I-V) في حالة الظلام للخلايا المصنعة | (19-4) |
| 92 | خصائص (I-V) في الضوء والظلام في حالة الانحياز العكسي للخلايا المحضرة | (20-4) |
| 94 | منحنى (J-V) للخلايا الشمسية المحضرة باستخدام اغشية Cd ₂ SnO ₄ غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز ب نسبة 3% (b)، 5% (c) ، 7% (d)، 9% (e) | (21-4) |
| 96 | اختلاف الاستجابة الطيفية مع الطول الموجي للوصلة غير المتجانسة (Cd ₂ SnO ₄ /PSi/Si/Al) باستخدام اغشية Cd ₂ SnO ₄ a) الغير مطعمة) والمطعمة بالنسب (b) 3% (c) 5% (d) 9% | (22-4) |
| 97 | اختلاف الاستجابة الطيفية مع الطول الموجي للوصلة غير المتجانسة (Cd ₂ SnO ₄ /PSi/Si/Al) باستخدام اغشية Cd ₂ SnO ₄ a) الغير مطعمة) والمطعمة بالنسب (b) 3% (c) 5% and d) 9% | (23-4) |
| 98 | حيود الاشعة السينية لجسيمات Cd ₂ SnO ₄ النانوية والمحضرة بطريقة المحلول الغروي (Sol- Gel). | (24-4) |
| 99 | صور (FE-SEM) لحبيبات Cd ₂ SnO ₄ النانوية بتكبيرات مختلفة | (25-4) |
| 100 | صور (TEM) لحبيبات Cd ₂ SnO ₄ النانوية. | (26-4) |
| 101 | طيف النفاذية بوصفه داله للعدد الموجي (Cd ₂ SnO ₄) النانوية | (27-4) |
| 102 | مناطق تثبيط الفطريات بواسطة جزيئات Cd ₂ SnO ₄ النانوية | (28-4) |

قائمة الوحدات

| الوحدة | المعنى | الرمز |
|-------------|--|--------------|
| eV | فجوة الطاقة الممنوعة | E_g |
| degree | زاوية براك | θ_B |
| Å | الطول الموجي | λ |
| Å | المسافة العمودية بين مستويين بلوريين متجاورين | d_{hkl} |
| Å | ثابت الشبكة | a_o |
| | معاملات ميلر | hkl |
| nm | حجم الجسيمات | D_{av} |
| Radian | عرض المنحنى لمنتصف الشدة العظمى (FWHM) | B |
| | الشدة النسبية المقاسة للمستوي (hkl) | $I_{(hkl)}$ |
| | النسبية القياسية القياسية للمستوي (hkl) في بطاقة (JCPDS) | $I_{o(hkl)}$ |
| $g.cm^{-3}$ | كثافة المادة | ρ |

| | | |
|-----------------------|--|-----------------|
| eV/m ² .s | شدة الضوء النافذ | I_x |
| eV/m ² .s | شدة الضوء الساقط | I_o |
| eV/ m ² .S | شدة الضوء الممتص | I_A |
| cm ⁻¹ | معامل الامتصاص | α |
| eV | طاقة الفوتون | $h\nu$ |
| eV | فجوة الطاقة البصرية | E_g^{opt} |
| meV | طاقة ذبول اورباخ | E_u |
| eV | فجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر المسموح | $E_g'^{opt}$ |
| eV | طاقة الفونون | E_{ph} |
| | معامل الخمود | k_o |
| | معامل الانكسار السكوني | n_o |
| | ثابت العزل الكهربائي المعقد | \mathcal{E} |
| | الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي | \mathcal{E}_1 |

| | | |
|------------------------|-------------------------------------|----------------|
| | الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي | ϵ_2 |
| g/mol | الوزن الجزيئي | M_{wt} |
| g | الوزن المطلوب اذابته | W_t |
| g/cm ³ | الكثافة الكلية | ρ_{total} |
| cm ³ /C | معامل هول | R_H |
| cm ² /Vs | تحركية هول | μ_H |
| $\Omega \cdot cm^{-1}$ | التوصيلية الكهربائية | Σ |
| cm ⁻³ | تركيز الحاملات | n_H |

قائمة المختصرات

| | |
|--------|---|
| CSP | Chemical Spray Pyrolysis |
| UV | Ultra Violet |
| TCO | Transparent Conducting Oxide |
| FWHM | Full Width at Half Maximum |
| XRD | X-Ray Diffraction |
| ICDD | International Center for Diffraction Data |
| AFM | Atomic Force Microscopy |
| FE-SEM | Field Emission Scanning Electron Microscopy |
| RMS | Root Mean Square |

الفصل الأول

مقدمة عامة

Introduction

(1-1) المقدمة

عمل كثير من العلماء على تحضير الأغشية الرقيقة (Thin Films) منذ النصف الثاني من القرن السابع عشر لأهميتها في البحوث النظرية والتطبيقية في فيزياء الحالة الصلبة [1]، وشهد هذا المجال تطوراً كبيراً منذ أكثر من قرن ونصف على يد عدد من العلماء مثل (Bunsen and Grove) اللذان حضرا أغشية معدنية رقيقة بطريقة التفاعل الكيميائي (Chemical Reaction) عام (1852)، في حين تمكن العالم (Faraday) في عام (1857) من الحصول على غشاء رقيق باستعمال تقنية التبخير الحراري (Thermal Evaporation)، أما في عام (1876) فقد قام العالم (Adams) بتحضير أغشية رقيقة من السيليونوم الملاصقة للبلاتينيوم، وقد أسهمت قياسات كل من العلماء (Jamin) و (Fizean) و (Quink) والجانب النظري للعالم (Drude) في تطور دراسة الأغشية الرقيقة، وفي بداية القرن العشرين بدأت دراسة الصفات الفيزيائية وقد حققت البحوث في هذا المجال طفرة علمية سريعة [2،3]. يستعمل مصطلح الغشاء الرقيق (Thin film) لوصف طبقة أو طبقات عدة من ذرات مادة معينة لا يتعدى سمكها مايكرون واحد [4]، ولقلة سماكة هذه الأغشية وسهولة تشققها فقد ترسب على مواد أخرى تستعمل كقواعد ترسيب ويعتمد نوع القاعدة على طبيعة الاستعمال والدراسة، مثل الزجاج والكوارتز والسليكون والألمنيوم [5]. وإن للأغشية الرقيقة أهمية صناعية وتقنية إذ تعمل في التطبيقات الإلكترونية مثل صناعة الترانزستورات (Transistors) والنبائط ذات الطرفين كالمقومات (Rectifiers) والخلايا الكهروضوئية (photoelectric cells) والدوائر المتكاملة (Integrated circuits)، وتستعمل في التطبيقات البصرية (Optical Applications) كدخولها في مجال الاتصالات البصرية كثنائيات باعثة للضوء (Light Emitting Diodes-LED) أو كواشف (erectors) أو كمرشحات بصرية (Filters) كما تستعمل في الخلايا الشمسية (Solar Cells) [6].

(2-1) أكاسيد التوصيل الشفافة

Transparent Conducting Oxides (TCO)

تعد الأكاسيد الموصلة الشفافة من المواد المميزة إذ أنها تمتلك التوصيلية الكهربائية العالية والنفذية العالية في منطقة الطيف المرئي والإنعكاسية جيدة في المنطقة تحت الحمراء [7،8]. ومن أهمها (SnO₂، ZnO، TiO₂، Cd₂SnO₄) [9، 10].

(2-2-1) مواصفات الاكاسيد الموصلة الشفافة:

يمكن إيجاز مواصفات الاكاسيد الموصلة الشفافة بشكل عام، على النحو الآتي [11]:

1. إن معظم الـ TCOs المتوفرة حالياً هي من النوع (n-type)، ويعود ذلك إلى فراغات الاوكسجين (Oxygen Vacancies) والى ذرات المعدن الموجودة في المواقع البينية (Interstitial

(Positions) و يتراوح تركيز حاملات الشحنة فيها ما بين $10^{18-20} \text{ cm}^{-3}$ أما النوع (p-type) منها فقد اكتشف حديثا ولا يزال قيد الدراسة [12].

2. تمتاز بفجوة طاقة عريضة، و توصيلية كهربائية عالية مع نفاذية عالية في المنطقة المرئية وانعكاسية جيدة في المنطقة تحت الحمراء.

3. يمكن تطعيم جميع أنواع (TCOs) بمواد مختلفة وإنّ التطعيم له تأثير على خصائصها الفيزيائية.

4. معظم أملاحها سامة وخصوصا تلك التي تستعمل عادة في تصنيعها ولذلك تحتاج إلى حذر شديد أثناء استعمالها ومعالجة للمواد المتبقية بعد العمل. إنّ السمية لمركبات بعض العناصر تتبع الترتيب الآتي: Zn < Sn < In < Cd

5. ترسب على قواعد ساخنة وتتراوح درجة حرارة القاعدة ما بين $250-650 \text{ }^\circ\text{C}$ للأكاسيد المختلفة وإنّ درجات حرارة القاعدة لترسيب بعض الأكاسيد تزداد حسب الترتيب الآتي: (ITO < ZnO < SnO_2 < Cd_2SnO_4).

6. عند التطعيم تعتمد التوصيلية الكهربائية σ على تركيز الإلكترونات الحرة المتولدة من ذرات المادة المضافة، وعند زيادة التطعيم لزيادة التوصيلية يحدث إعاقة للإلكترونات الحرة من قبل أيونات الذرات المضافة وبذلك تقل التحركية ومن ثم التوصيلية الكهربائية [13]، ويمكن ترتيب المواد حسب أعلى تركيز للإلكترونات وأعلى توصيلية، كما يأتي: $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn} < \text{ZnO}:\text{Al} < \text{ZnO}:\text{F} < \text{SnO}_2:\text{F}$.

7. إنّ الإنتقالات الإلكترونية بين الحزم تكون مباشرة في معظم الحالات وإنّ طاقة الفجوة البصرية تزداد بازدياد نسبة التطعيم [14].

(1-2-1) تطبيقات الأكاسيد الموصلّة الشفافة

Transparent Conduction Oxide Applications

يمكن تلخيص بعض تطبيقات TCOs بما يأتي:

1. ترسب أغشية TCOs على زجاج نوافذ البناء لتأمين الانبعاثية الواطئة (Low-Emissivity) للزجاج وتعتمد بذلك على مدى الأطوال الموجية النافذة والمنعكسة.

2. تستخدم في الخلايا الشمسية كنوافذ (Windows) لتحديد أطوال موجية معينة وكطلاء مانع للانعكاس (Antireflecting Coating) للأشعة الساقطة وكقطب أساسي في الخلية.

3. تستعمل في لوحات العرض المسطحة (Flat-Panel Displays (FPDs) الملونة منه وغير الملونة إذ إنّ جميعها تستعمل TCOs كقطب أمامي.

4. تستعمل كحافظة لشدة الإضاءة تلقائيا في مرايا الرؤية الخلفية للسيارات والتي تحتوي قطبين مطلين بثاني أكسيد القصدير المطعم بالفلورين يفصل بينهما مادة عضوية هلامية نشطة اليكتروكيميائيا (Electrochemical).

5. يطلّى بها زجاج نوافذ مجمدات العرض في الأسواق الكبيرة وزجاج نوافذ السيارات وذلك لإزالة الضباب المتكاثف على الزجاج والذي يعيق الرؤية.
6. لأجل سلامة زجاج نوافذ الأفران بخفض درجة حرارة الجهة الخارجية من الزجاج إلى المستوى الأمين يتم طلاءها بمادة TCOs .
7. تستعمل أيضا لتفريغ الشحنات المستقرة والتي تتكون في جهاز التصوير الجاف وفي صمامات التلفزيونات وعلى شاشات الحاسبات.
8. بعضها يدخل في صناعة كواشف الغازات (Gas Sensors) مثل اوكسيد الكربون، غاز الايثان ، الهيدروجين وغيرها.
- توجه الباحثون لدراسة وتطوير هذه المواد نظرا لأهميتها وخصائصها الجيدة وللحصول منها على مواد حديثة لها مواصفات تلبي احتياجات العصر الحديث إذ يتم تحضيرها كأغشية رقيقة مطعمة وغير مطعمة، باستعمال بعض المعادن مثل (الكاديوم و الإنديوم و القصدير و الخارصين) أو مركباتها. يمكن المفاضلة بين المواد الموصلة الشفافة بالنسبة لفاعليتها والتي تتميز بتوصيلية كهربائية عالية مترافقة مع امتصاصية قليلة للضوء المرئي من خلال حساب قيم التميز (Figure of Merit) وهو النسبة بين التوصيلية الكهربائية للمادة وبين معامل الامتصاص للضوء المرئي.

الجدول (1-1) بعض المواد الموصلة الشفافة وقيم التميز لأفضل أغشية لتلك المواد [8] .

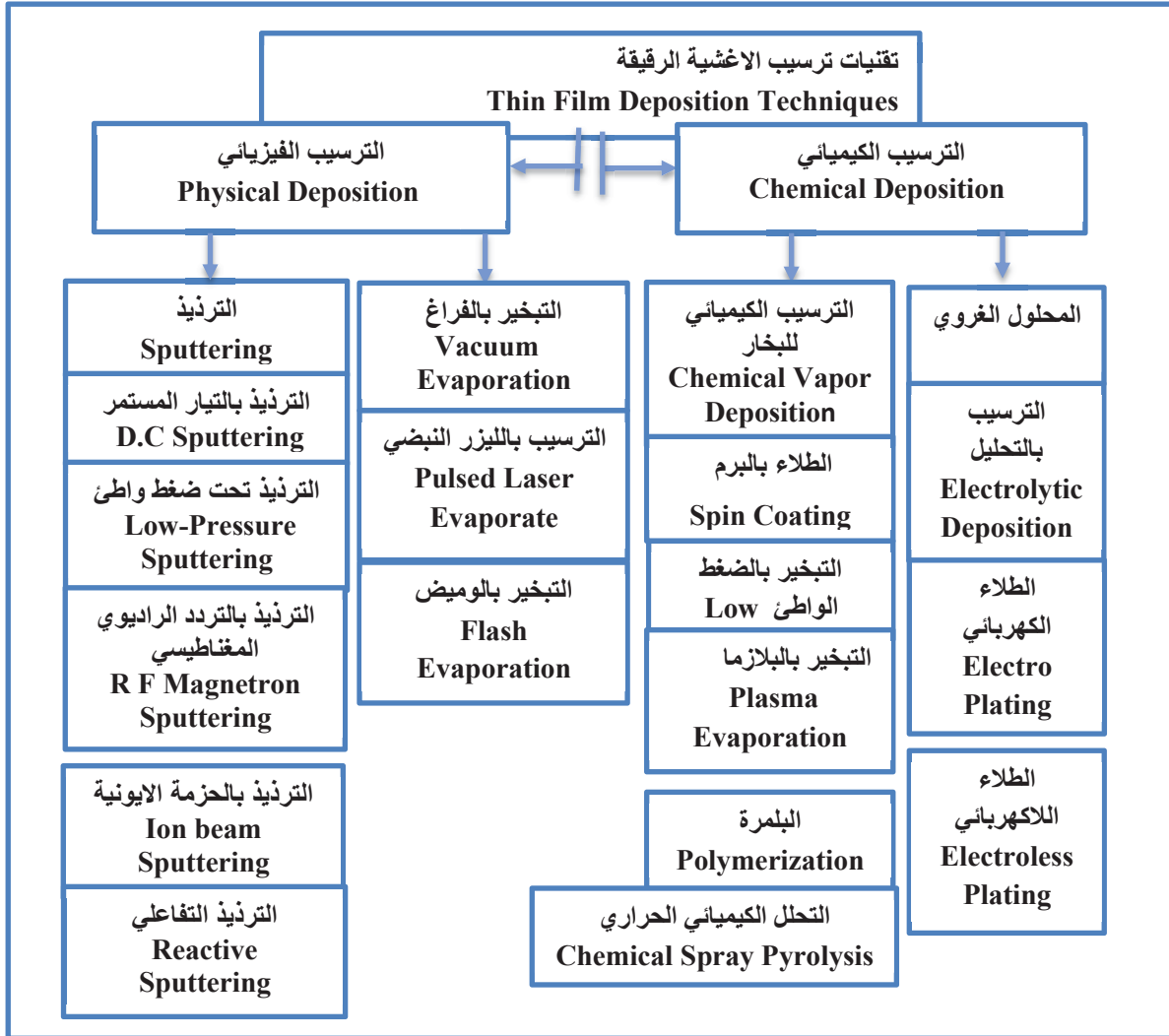
| Material | Sheet resistance (Ω) | Visible absorption coefficient (α) | Figure of merit (Ω^{-1}) |
|----------------------------------|-------------------------------|---|-----------------------------------|
| Cd ₂ SnO ₄ | 7.2 | 0.02 | 7 |
| SnO ₂ :F | 8 | 0.04 | 3 |
| SnO ₂ :Sb | 20 | 0.12 | 0.4 |
| ZnO:F | 5 | 0.03 | 7 |

(3-1) طرائق تحضير الأغشية الرقيقة

Preparation Methods of Thin Films

أدى استعمال الأغشية الرقيقة في مختلف التطبيقات التقنية إلى توجه الباحثين إلى استحداث طرائق مختلفة لتحضيرها مما أدى إلى تطور وتوسع كبير فيها، وامتازت بالدقة العالية في تحديد سُمك الغشاء الرقيق و تجانسها، إذا صبحت كل طريقة من هذه الطرق تمتاز عن غيرها بمميزات وخصوصيات لتؤدي الغرض الذي استعملت من أجله، إذ تؤثر عدة عوامل منها نوع المادة المستعملة في تحضير الأغشية ومجال استخدامها، إضافة إلى كلفة التحضير إذ ان بعض هذه الطرائق مناسبة لتحضير أغشية من مواد

معينة وغير مناسبة لتحضيرها من مواد أخرى، ومنها سهل الاستعمال ومنها ما تكون معقدة الاستعمال [15]. الشكل (1-1) يوضح بعض التقنيات المستعملة في تحضير الأغشية الرقيقة [16].



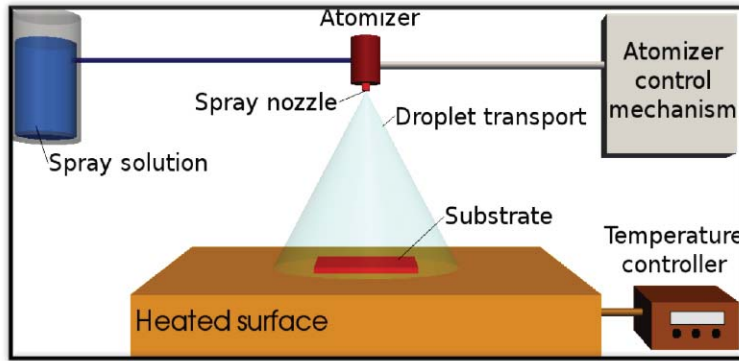
الشكل (1-1) مخطط توضيحي لبعض التقنيات المستعملة في تحضير الاغشية الرقيقة [16].

(4-1) تقنية التحلل الكيميائي الحراري بالترديذ

Chemical Spray Pyrolysis Method(CSP)

تعدّ تقنية التحلل الكيميائي الحراري من الطرائق المهمة والمعتمدة في تحضير الأغشية الرقيقة وخاصة في التطبيقات الفوتوفولتائية التي تتطلب مساحات واسعة من أغشية المواد الرقيقة، وتمتاز هذه الطريقة عن الطرائق الأخرى ببساطة الأجهزة المستخدمة وتكون اقتصادية لقلّة التكاليف، ويمكن تحضير أغشية بمساحات أكبر مما توفره الطرائق الأخرى، وإنّ الأغشية المحضرة لها استقرارية عالية في صفاتها الفيزيائية مع مرور الزمن، وتحضر بهذه الطريقة أغشية رقيقة لمركبات ذات درجات إنصهار عالية قد يصعب تحضيرها بالطرائق الأخرى، ويمكن تحضير أغشية من مزج مادتين أو أكثر لهما درجات إنصهار مختلفة [17]. وقد تم استعمال هذه الطريقة في بحثنا هذا لتحضير أغشية (Cd₂SnO₄)

غير المطعمة والمطعمة بمادة Mn. تمتاز الأغشية الرقيقة المحضرة بهذه الطريقة بالتصاقها القوي بالقاعدة وتعد عملية التحلل الكيميائي الحراري من العمليات المهمة و الفعالة في تحضيرها التي تستعمل في كثير من التطبيقات الصناعية كصناعة الكواشف والخلايا (التطبيقات الفوتوفولتائية) التي تتطلب مساحات واسعة من أغشية المواد الرقيقة، وتمتاز هذه الطريقة عن الطرائق الأخرى ببساطة الأجهزة المستخدمة وتكون اقتصادية لقلّة التكاليف ، تستعمل في كثير من التطبيقات الصناعية كصناعة الكواشف والخلايا الشمسية [18] ، وكانت تقنية (CSP) واحدة من التقنيات الرئيسية لترسيب أنواع كثيرة من المواد على شكل أغشية رقيقة، إذ تستند هذه التقنية في التحضير إلى عمليات التحلل الحراري (Decomposition Thermal). ويعرف التحلل الكيميائي الحراري بأنه عملية تحلل المركب حرارياً لإنتاج راسب من مواد مختلفة مستقرة [19] على سطح القاعدة الساخنة برش محلول أملاح المواد المراد تحضيرها بهيئة أغشية رقيقة، وللحصول على أغشية جيدة يجب الوصول إلى الظروف المثالية كدرجة حرارة القاعدة (Substrate Temperature) ومعدل وزمن التريز (Spray Rate and Time) وتركيز المحلول (Concentration of solution) وضغط الغاز الحامل (Pressure of Carrier Gas) [20،21] ويمكن تحضير أغشية ذات خصائص معينة وذلك عن طريق التحكم بعوامل وظروف الترسيب مثل درجة حرارة القاعدة ومعدل الترسيب وحجم الإنبوبة الشعرية ومركب المحلول المستعمل [22] ، والشكل (2-1) يبين الخطوات العملية لطريقة التحلل الكيميائي الحراري بالتريز [23].



الشكل (2-1) طريقة التحلل الكيميائي الحراري [23]

Sol -Gel Method

(5-1) طريقة المحلول الغروي

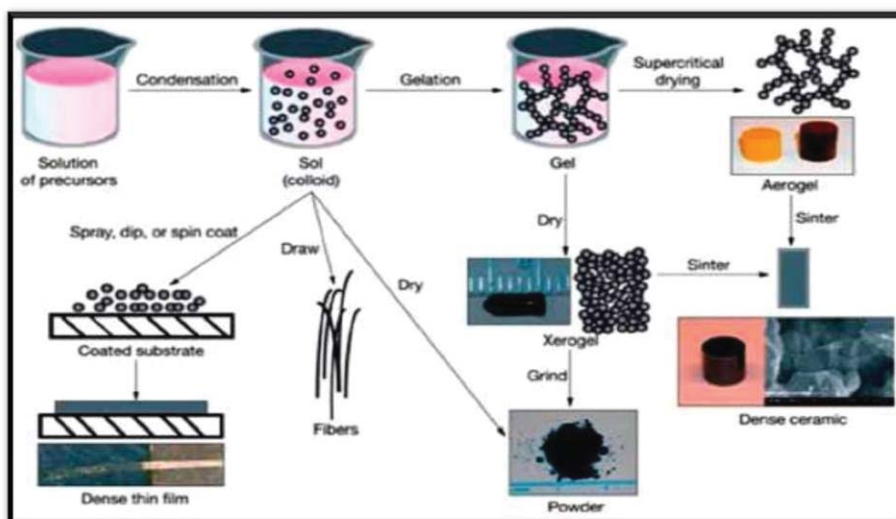
تعرف بإنها عملية ترسيب للمحلول الكيميائي الرطب ، وتكون مترابطة على عدة مراحل مثل التحليل (التميو) (Hydrolysis) والتثخين (الدبق) (Gelation) والبلمرة (Polymerizing) والتكثيف (Condensation) والتجفيف (Drying) إذ استعملت طريقة المحلول الغروي (Sol - Gel) حديثاً في عدة مجالات مثل هندسة السيراميك والخزف وغيرها، وتعد طريق المحلول الغروي هي إحدى الطرق التي لها أهمية كبيرة في تصنيع المواد النانوية وينطوي عملها على الانتقال من مرحلة المحلول الكيميائي (Sol) إلى المرحلة الصلبة (Gel) وإن الفائدة من هذه الطريقة هي

تحضير مواد نانوية مختلفة الاشكال مثل المساحيق ذات الجسيمات المتناهية في الصغر وكذلك مواد مسامية يسهل اختراقها تسمى (Aero- Gel) ، وهناك عوامل عدة يجب مراعاتها في هذه الطريقة مثل التحكم في درجة الحموضة (pH) والتي تعد عاملا مهما لتجنب الترسيب، وأيضا فائدتها في تشكيل هلام متجانس يمكن تصنيعه عن طريق إضافة قاعدة او حامض للمحلول، ويمكن التمييز بين عمليتين مختلفتين لتفاعل (Sol-Gel). وذلك بالاعتماد على استعمال المحلول او مادة غروائية ، في حال استعمال (Sol) وهي عملية تفريق لجزيئات المادة الصلبة في السائل مما تؤدي الى تعلق الجزيئات عندئذ يقال عنه بانه محلول غروائي (Colloidal) تصنع منه جزيئات من المادة الصلبة ذات الاقطار المختلفة عدة مئات من الـ nm، اما مادة (gel) الناتجة فإنها تتكون من جزيئات غروائية يمكن ربطها مع بعضها البعض عن طريق القوى السطحية لتكون فيما بينها شبكة ، أما في حالة استعمال محلول عادي فإنه ينتج مركبات معدنية عضوية (GeL) وهي مادة جيلاتينية تتراوح خصائصها من الطراوة والضعف الى القساوة والمتانة وهي الحالة التي يكون فيها كل من السائل والصلب متفرقين عن بعضهما البعض، ويكم القول بان الشبكة الصلبة والمستمرة ثلاثية الابعاد، وبالاصح شبكة هلامية او عبارة عن مركب هلامي [24-26].

مزايا تقنية المحلول الغروي

إن من اهم مزايا هذه الطريقة [29- 27] هي:-

- 1- يمكن إنتاج مواد عالية النقاوة.
- 2- عملية التلدين فيها للحصول على مساحيق معينة لا تحتاج الى درجات حرارة عالية وتكون ما بين $200-600^{\circ}\text{C}$.
- 3- يمكن تشكيل المواد إلى اشكال هندسية معقدة في حالة الهلام .
- 4- بالإمكان تحضير الجسيمات النانوية والسيطرة على تشكيل المسحوق فيها.
- 5- يمكنها توفير طريقة سهلة واقتصادية وفعالة لإنتاج طلاء ربط رقيق وذلك لتوليد التصاق جيد بين القاعدة والطبقة العليا.

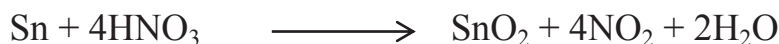


الشكل (1-3) الرسم التخطيطي لمختلف الخطوات المتبعة في عملية المحلول الغروي [30]

Tin Oxide (SnO₂)

(6-1) ثنائي أكسيد القصدير

تعدُّ مادة ثنائي أكسيد القصدير (SnO₂) من المواد شبه الموصلة التي تنتمي إلى مجموعة الأكاسيد الموصلة الشفافة (Transparent Conducting Oxides (TCO) التي تمتاز بنفاذية عالية في المنطقة المرئية وإمتصاصية في المنطقة فوق البنفسجية وتوصيلية جيدة من النوع السالب (n- type) [31] ، وتعد من أشباه الموصلات ذات فجوة الطاقة العريضة (Wide Band Energy Gap) وقيمتها بحدود (3.7 eV) [32]، وهي مادة ذات لون أبيض، ولها تركيب بلوري رباعي [33] ، وإن تركيز الإلكترونات الحرة فيها (10²³ cm⁻³) تقريباً [34] ، ويُعد (SnO₂) من المركبات غير المتكافئة وذلك بسبب وجود فراغات الاوكسجين بحيث إن صيغة الغشاء الرقيق لهذه المادة يكون (SnO_{2-x})، إذ إن (x) هو الإنحراف في المركب المتكافئ (stoichiometric) [35] ، يوكسد حامض النتريك المركز القصدير ليعطي أكسيد القصدير المائي، إذ يمثل جزء منه راسبا والجزء الآخر يكون بشكل غروي مع كمية صغيرة من نترات القصدير Sn(NO₃)₂:



كذلك يتفاعل القصدير الأبيض عند تسخينه في الهواء، إذ يتكون ثنائي أكسيد القصدير (SnO₂) من:

Δ .

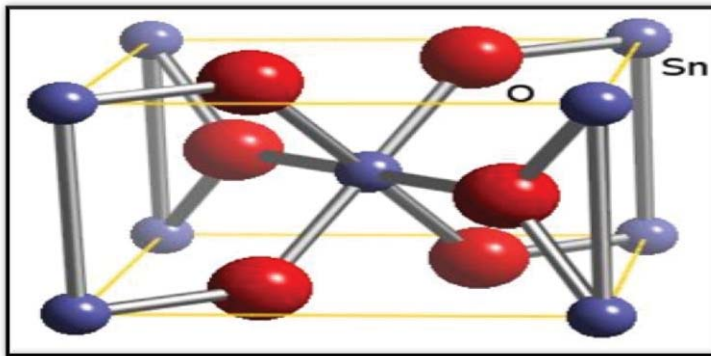


تعد أكاسيد القصدير أكاسيد أمفوتيرية أي إنها تتفاعل مع الحامض وتكون ملحا وتتفاعل مع القاعدة وتكون ملحا أيضاً [36] ، كذلك يستخلص ثنائي أكسيد القصدير بوصفه عنصراً من خلال المركبات (SnCl₄.5H₂O) او (SnCl₂.2H₂O) وهو عبارة عن مادة بيضاء اللون [37]. والجدول (1-2) يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمادة ثنائي أكسيد القصدير [38] .

الجدول (2-1) بعض الخصائص الفيزيائية الكيميائية لمادة ثنائي أكسيد القصدير [38].

| Sym. | Color | Crystal structure | M.Wight (g/mol) | Density g/cm ³ | Melting Point (K) | Boiling Point(K) |
|------------------|-------|-------------------|-----------------|---------------------------|-------------------|-------------------|
| SnO ₂ | White | Tetragonal | 150.69 | 6.95 | 1903 | 2073-2173 |

يمتلك التركيب البلوري لثنائي أكسيد القصدير وحدة خلية ذات ثوابت $(a_0=b_0 \neq c_0)$ ، إذ إن $(a_0=b_0=4.737 \text{ \AA})$ و $(c_0=3.188 \text{ \AA})$ ، والشكل (4-1) يبين التركيب البلوري لثنائي أكسيد القصدير [39].



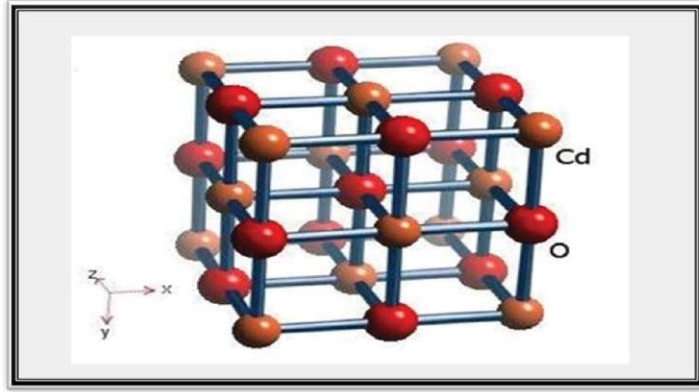
الشكل (4-1) التركيب البلوري لمادة ثنائي أكسيد القصدير [39].

يستعمل في تطبيقات الخلايا الشمسية والأجهزة الكهرو بصرية وفي أجهزة التحسس والكشف عن الغازات، وكذلك تطلّى به الادوات الزجاجية ونوافذ السيارات والطائرات لأنه يمتلك استقراره حرارية عالية، وهو يمتلك صلابة ميكانيكية عالية وأكثر من صلابة الزجاج لذلك يستعمل لزيادة متانة بعض الاواني الزجاجية، كذلك يمكن إن يستعمل في تصميم الأجهزة الباعثة للضوء فوق البنفسجي (UV) ودايود الليزر، و يمكن استعماله كمرشحات في المدى تحت الحمراء وتبقى شفافة في المدى المرئي [41،40].

Cadmium Oxide

(7-1) أكسيد الكاديوم

إن أكسيد الكاديوم عبارة عن مركب كيميائي لا عضوي (Inorganic Compound) وهو من مركبات عنصر الكاديوم، ويمكن تحضيره من خلال التسخين الشديد لعنصر الكاديوم النقي في الهواء وبدرجة حرارة معينة (أقل من درجة الإنصهار) [42]، أما مختبرياً فيحضر بأكسدة بخار الكاديوم بوجود الهواء وفي أفران خاصة [43]. تمتاز طبيعة التركيب البلوري لأوكسيد الكاديوم بأنه ذي تركيب بلوري مكعب (Cubic) متمركز الأوجه (FCC) مشابه لتركيب بلورة كلوريد الصوديوم (NaCl) [44] كما هو موضح في الشكل (5-1).



الشكل (5-1) التركيب البلوري لمادة أكسيد الكاديوم (CdO) [44]

تعد مادة أكسيد الكاديوم مادة شبه موصلة من مجموعة الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) التي تتصف بخصائص متميزة كفجوة طاقة كبيرة، ونفاذية عالية في المنطقة المرئية للطيف، وتحركية الحاملات العالية، وتوصيلية كهربائية جيدة مقارنة بتوصيلية أكاسيد المعادن من النوع السالب (n-type) وخصائص تألق مطلوبة، وذات تطبيقات واسعة في النبائط الكهرو بصرية (Opto-Electronic Devices) والنبائط الفوتوفولتائية (Photovoltaic) وأجهزة العرض (Devices) [45].

الجدول (3-1) بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ (CdO) [46].

| Sym. | Colour | Crystal structure | M.Wight g/mol | Density g/cm ³ (l) | Melting Point c° | Boiling Point c° |
|------|--------|-------------------|---------------|-------------------------------|------------------|------------------|
| CdO | Brown | Cubic | 308.47 | 8.15 | 1500 [2] | 1559 |

يستعمل أكسيد الكاديوم كمادة موصلة شفافة وعلى شكل أغشية رقيقة في الكثير من التطبيقات والصناعات التكنولوجية لأنه يمتلك فجوة طاقة ممنوعة ذات قيمة تتراوح بـ (2.16 - 2.6) eV [47]. إذ إنه يستعمل كأغشية رقيقة في صناعة الترانزستورات الضوئية والنبائط الكهرو بصرية كالثنائيات الضوئية والخلايا الفوتوفولتائية [48].

Manganese

(8-1) المنغنيز (Mn)

المنغنيز معدن صلب لونه رمادي فضي لامع، وله خواص فيرومغناطيسية ويتميز بأن أيوناته لها ألوان مميزة. والجدول (4-1) يبين بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمنغنيز (Mn).

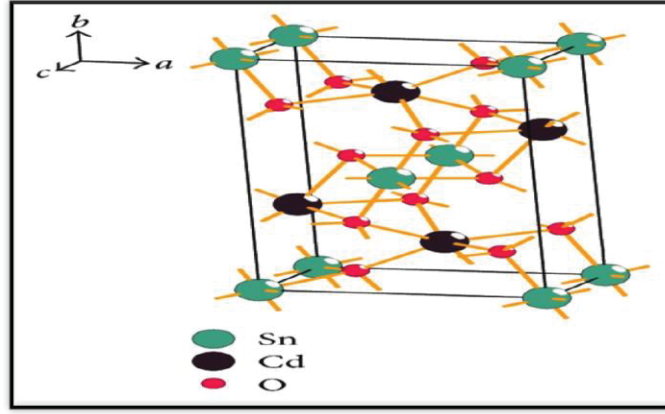
الجدول (4-1) بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمغنيز (Mn)

| Sym | Colour | Crystal Structure | Molecular Weight(g/mol) | Density (g/cm ³) | Melting Point(°c) | Boiling Point(°c) |
|-----|---------|-------------------|-------------------------|------------------------------|-------------------|-------------------|
| Mn | Silvery | BCC | 54.938 | 7.21 | 1244 | 2061 |

المغنيز هو من العناصر الانتقالية (Transition) ويوجد في الدورة الطويلة الأولى من الجدول الدوري، أذ يقع بين الكروميوم والحديد، والمغنيز النقي له أهمية عظيمة في صناعة الصلب والسبائك الحديدية (Ferrous Alloys). وتم اكتشاف المغنيز علي يد العالم السويدي (Scheele) عام (1774م)، وفي نفس العام قام زميله (Johann Gahn) بفصل العنصر، وكلمة مغنيز (Manganese) مشتقة من اللغة اللاتينية والتي تعني ممغنط (Magnet)، ويرجع السبب في هذا إلى أن المغنيز عندما يتحد مع الألمنيوم أو النحاس أو الأنتيمون في تكوين السبائك فإن هذه السبائك تكون ذات خواص مغناطيسية، ويعود استخدام المغنيز في صناعة الصلب إلى عام (1839م) [50،49].

(9-1) ستانات الكاديوم (Cadmium Stannate(Cd₂SnO₄)

ستانات الكاديوم (Cd₂SnO₄) أو أكسيد القصدير الكاديوم (CTO) هو من أشباه الموصلات ذات النوع (n-type) تم تحضيره من قبل كثير الباحثين، و له تراكيب مكعبة. ويشير إلى التركيب البلوري لتراكيب CdO المكعبة ورباعية الزوايا SnO₂. وهو واحد من أكثر مركبات (TCO) الجديدة الواعدة تمت دراستها على نطاق واسع في السنوات الأخيرة لديها قدرة عالية على الحركة، وإنخفاض امتصاصه المرئي، ومع المنشطات من النوع (n-type)، تنتقل حافة الامتصاص المرئية إلى طاقة أعلى بكثير [51]، لديها مقاومة كهربائية منخفضة تشبه المعدن، ونفاذية قوية في المنطقة المرئية من طيف الضوء، وإنعكاسية عالية في نطاق الأشعة تحت الحمراء القريبة يمتلك Cd₂SnO₄ على فجوة طاقة تبلغ 3eV [52]. تم تحضير مادة ستانات الكاديوم لأول مرة بواسطة سميث (1960) باستعمال إجراء تفاعل الحالة الصلبة في حين تم تحضير غشاء رقيق لستانات الكاديوم لأول مرة بواسطة (1972) Nozik بطريقة RF sputtering. تم اعتماد عدة طرق لتحضير الأغشية الرقيقة (Cd₂SnO₄) مثل التريز بالترددات الراديوية RF، التريز التفاعلي للترددات الراديوية، طريقة المحلول الغروي، محلول الغمس، ترسيب البخار كيميائي العضوي المعدني (MOCVD)، ترسيب البخار الكيميائي (CVD)، وتقنية الإتحلال الحراري الكيميائي بالتريز كما في بحثنا [51]. الشكل (6-1) يوضح التركيب البلوري لـ (Cd₂SnO₄) [53].



الشكل (6-1) التركيب البلوري لـ $(\text{Cd}_2\text{SnO}_4)$ [53].

الجدول (5-1) بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ $(\text{Cd}_2\text{SnO}_4)$

| Sym | Lattice constant (Å) | Crystal structure | M.Wigh (g/mol) | Density (g/cm ³) | Type of conductivity | Band gap |
|---------------------------|----------------------|-------------------|----------------|------------------------------|----------------------|----------|
| Cd_2SnO_4 | 9.174 | Cubic | 391.488 | 7.26 | n-type | 2.06-3eV |

تتمتع الأغشية الرقيقة المصنعة من ستانات الكاديوم بتقنية كبيرة نظراً لخصائصها الكهربائية والبصرية عالية الجودة التي تتفوق على مواد الأكسيد الموصل التقليدية الشفافة. لهذه الأغشية تطبيقات واسعة في الخلايا الكلفانية الضوئية وشاشات الكريستال السائل والمرآة الحرارية والقطب الكهربى الشفاف. وتتصف أيضاً بالعديد من المزايا المهمة في الخلايا الشمسية.

Literature Survey

(10-1) الدراسات السابقة

❖ حضر الباحث (Mostafa M. Abd El-Raheem وآخرون) عام (2012) أغشية ستانات الكاديوم $(\text{Cd}_2\text{SnO}_4)$ بتقنية (Magnetron Sputtering RF) على قواعد زجاجية عند درجة حرارة الغرفة وتبين إن تلك الأغشية غير متبلورة (عشوائية) وأظهرت الخصائص البصرية لتلك الأغشية مثل النفاذية وفجوة الطاقة ومعامل الإنكسار إنها تتأثر بتغيير درجة حرارة التلدين وسمك الأغشية وكذلك المقاومة الكهربائية، وقد لوحظ إن فجوة الطاقة تزداد مع زيادة سمك الغشاء وزيادة التلدين أما معامل الإنكسار فإنه يتناقص مع زيادة طول الموجة الساقطة والتلدين أما المقاومة الكهربائية فإنها تقل مع زيادة درجة حرارة التلدين [54].

❖ درس الباحث (Cristaldi وآخرون) عام (2012) تطعيم $(\text{Cd}_2\text{SnO}_4)$ بعنصر Y الخصائص التركيبية والكهربائية وكانت الأغشية الناتجة متبلورة، أذ أظهرت نتائج XRD، مجهر القوة الذرية (AFM) ومطياف الأشعة السينية الضوئية (XPS) لتلك الأغشية إن القيم الناتجة تسبب انخفاضاً في أبعاد الجسيمات بمقدار (84 ± 6) nm و (61 ± 5) nm للعينات النقية والمطعمة على التوالي وأظهرت

القياسات الكهربائية إنّه كلما زاد تركيز الناقل لـ TFs المطعم Y تظهر ترتيب من حيث الحجم مقارنة بالعينات غير المطعمة [55].

❖ درس الباحث (El-Nahass) عام (2013) الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (Cd_2SnO_4) الرقيقة المحضرة بطريقة التريز بالتيار المستمر. تم تحليل بنية تلك الأغشية عن طريق حيود الأشعة السينية، إذ كانت الأغشية غير متبلورة، أما مجهر القوة الذرية (AFM) فإنّه قد أوضح مورفولوجيا السطح (حجم الجسيمات ومتوسط الخشونة). وتم دراسة الخصائص البصرية للأغشية مثل (معامل الإنكسار ومعامل الامتصاص) والتي تم الحصول عليها في نطاق الطول الموجي nm (300-1800) باستعمال مقياس الطيف الضوئي وكذلك بينت النتائج أيضا إن نوع الانتقال لتلك الأغشية من النوع المباشر وبفجوة طاقة مقدارها (2.9 eV) [56].

❖ درست الباحثة إيمان عام (2014) الخصائص البصرية والكهربائية لأغشية (Cd_2SnO_4) المرسبة بواسطة تقنية التبخير بالفراغ (VET) على قواعد زجاجية في درجة حرارة الغرفة. تم الحصول على سماكة الأغشية في حدود nm (300-600). تم تبخير Cd_2SnO_4 باستعمال نظام طلاء إدوارد (E306A) بنظام تفريغ يبلغ (2×10^{-5}) mbar من مسحوق Cd_2SnO_4 إذ كان نقيًا بنسبة 99.999%. أظهرت دراسات XRD إن الأغشية كانت متعددة التبلور بطبيعتها، مع تركيب مكعب وقم قوية في الاتجاه السائد (1 1 3) وإن شدة هذه القمم تزداد مع زيادة سمك الغشاء مما يؤدي إلى زيادة الحجم البلوري لتلك الأغشية. وكانت بحدود nm (19.1. -21.4)، والتي زادت مع زيادة سمك الغشاء من 300 إلى 600 nm. تم قياس النفاذية الضوئية باستعمال مقياس الطيف الضوئي UV-VIS-NIR في نطاق الطول الموجي n (200-1100). وأظهرت الخصائص البصرية إن أقصى نفاذية هي 70% في الطيف المرئي وتم الحصول على فجوة طاقة قيمتها (3 eV)، وكلاهما ازداد مع زيادة سماكة الغشاء. وإن سبب الزيادة في كل من الشفافية وفجوة النطاق يعود إلى زيادة التبلور في تركيب الغشاء عن طريق زيادة حجم الجسيمات [57].

❖ قام الباحث (C.J. Diliegros Godines وأخرون) عام (2014) بتحضير أغشية (Cd_2SnO_4) الرقيقة على قواعد زجاجية بواسطة تقنية (sol-gel) في درجة حرارة الغرفة. وأظهرت الخصائص البصرية للأغشية بان لها نفاذية عالية بنسبة 85% في نطاق nm ($500 < \lambda < 1500$). أما الخصائص الكهربائية فكانت أدنى قيمة للمقاومة حوالي ($2 \times 10^3 \Omega \cdot cm$)، والتي كانت قيمة فجوة الطاقة لها (3.55 eV). ونظرا لجودة هذه الأغشية كأقطاب كهربائية شفافة ($Au / Cu_2Te / CdTe$) تم الحصول على خلايا شمسية منها بمتوسط كفاءة 10.7% [58].

❖ تمكن الباحث (K.Jeyadheepan وأخرون) عام (2015) من دراسة تأثير درجة حرارة القاعدة على الخصائص البصرية والكهربائية وآلية التثنت لحاملات الشحنة لأغشية (Cd_2SnO_4) الرقيقة

المرسبة بالترديد الترددات الراديوي (R-F). تم الحصول على الأغشية المحضرة عند درجة حرارة قاعدة (300 °C) لتكون متعددة التبلور بطبيعتها مع الاتجاه السائد ضمن المستوى (1 31). بينت الخصائص البصرية لتلك الاغشية فجوة الطاقة تزداد من (3.07- 3.30) eV، عندما تكون درجة حرارة القاعدة بين 25-300 °C. وظهرت نتائج الفحوصات الكهربائية لتلك الاغشية بان لها مقاومة مقدارها $\Omega \cdot \text{cm}$ (10^{-3} - 10^{-4}) من النوع (n-type) وحاملات الشحنة ضمن المدى 10^{19} - 10^{20} cm^{-3} والتحركية ($3063 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). تم توضيح تأثيرات الخصائص التركيبية والبصرية على آلية تشتت حامل الشحنة. إنكشف النتائج عن سلوك التوصيل الكهربائي الأساسي للتيار المستمر هو مثالي لتصنيع الخلايا الشمسية لأغشية (Cd_2SnO_4) الرقيقة [59].

❖ قام الباحث (Shivashankarappa وآخرون) عام (2015) باختبار جزيئات الكاديوم النانوية الناتجة عن النشاط المضاد للميكروبات ضد مجموعة من الفطريات *Fusarium oxysporum* و *Aspergillus flavus* و *Penicillium expansum*. وأظهرت النتائج إن جزيئات الكاديوم النانوية كانت متبلورة بطبيعتها بأحجام تتراوح من (20-40)nm وكان استقرار الجسيمات النانوية ناتجاً عن تفاعل البروتين الذي قد يكون لعب دوراً مهماً كعوامل للتغطية. أظهر النشاط المضاد للميكروبات إن جزيئات الكاديوم النانوية بنسبة (1 : 4) من كلوريد الكاديوم وكبريتيد الصوديوم بتركيز (40 ملغم/ مل) أظهرت أعلى منطقة تثبيط في $26.5 \pm$ *Pseudomonas aeruginosa* (0.70) و *Aspergillus flavus* (0.28 ± 27.8). أظهرت دراسات المورفولوجيا والتركيبية إن الجسيمات النانوية كانت بلورات متمركزة على الوجه. وأظهرت نتائج FTIR إن البروتينات ربما لعبت دوراً مهماً في تثبيت الجسيمات النانوية، إذ ظهر استعمال نسب مختلفة من كلوريد الكاديوم وكبريتيد الصوديوم تغيرات في تكوين المجموعات الوظيفية للجسيمات النانوية، تمتلك جزيئات الكاديوم النانوية نشاطاً كبيراً مضاداً للميكروبات ضد الفطريات التي تنقلها الأغذية والتي تم إثباتها بنجاح من خلال طريقة الانتشار الجيد. من بين مسببات الأمراض، أظهرت *Pseudomonas aeruginosa* و *Aspergillus flavus* إنها تمتلك تثبيطاً أكبر للجسيمات النانوية مقارنة بالسلاسل الأخرى. ولوحظ إن أعلى نشاط مثبط في كل من الفطريات كان في النسبة (1 : 4) والتي تحتوي على أعلى تركيز من كلوريد الكاديوم عند مقارنتها بالمضادات الحيوية الأخرى [60].

❖ تمكن الباحث (B. Franco-Linton) عام (2016) من ترسيب أغشية Cd_2SnO_4 الرقيقة بواسطة تقنية (sol-gel). بعد المعالجة الحرارية الأولى عند 550°C ، تم معالجة تلك الاغشية بواسطة RTA عند 600°C تحت نوعين مختلفين في الجو الاعتيادي والفراغ و Ar / CdS . أظهرت أنماط حيود الأشعة السينية إن جميع الأغشية المدنة تتكون أساساً من بلورات (Cd_2SnO_4) مع وجود

منخفض جدًا لـ (5)٪ بالوزن من $CdSnO_3$. وظهرت جميع الأغشية نفاذية بصرية أعلى من 80٪ في نطاق $nm (450 \leq \lambda \leq 1500)$ في منطقة UV-Vis. وكذلك إن أدنى قيمة مقاومة للأغشية الملمدة تم الحصول عليها في هذه الدراسة ($2.87 \times 10^{-3} \Omega cm$). وظهرت الخصائص الكهربائية والبصرية للأغشية إنها مناسبة كي تعمل كأقطاب للخلايا الشمسية [61].

❖ حضر الباحث (Gnanamoorthy وآخرون) عام (2017) جسيمات (Cd_2SnO_4) النانوية باستعمال التقنية المائية الحرارية. تم استعمال حيود الأشعة السينية لتوصيف المادة المنتجة وكذلك تم استعمال التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية / المرئية ، والمسح المجهر الإلكتروني باستعمال محلل الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) لتأكيد البنية المورفولوجية الشبيهة بالكرة. إذ تم الحصول على نظام متعدد التبلور مكعب الشكل للمادة الناتجة ووضح إن تحليل الأصباغ العضوية بواسطة الجسيمات النانوية المنتجة تحت إشعاع الضوء المرئي جيد جدًا [62].

❖ قام الباحث (Sakthivel وآخرون) عام (2018) بترسيب أغشية رقيقة من مادة ستانات الكاديوم أحادية الطور على قواعد زجاجية بطريقة التريز بالترددات الراديوية (RF) عن طريق تغيير قوة الترددات الراديوية من 100-200 watt وكان تأثير قدرة التردد الراديوي على الخصائص التركيبية والمورفولوجية والبصرية والكهربائية للأغشية الرقيقة المترسبة واضحا مع الحفاظ على تلك القواعد في درجة حرارة الغرفة. لقد أظهرت نتائج (XRD) مرحلة التحول التركيبي لتلك الأغشية من تركيب غير متبلور إلى تركيب أسبينييل، أما صور (AFM) فكشفت أنه سطح أملس مع جسيمات نانوية صغيرة وأن خشونة سطوح تلك الأغشية ازدادت من 2.43-5.32 nm. وأكدت الخصائص التركيبية لتلك الأغشية (EDS) وجود Cd و Sn و O على السطح وأثبت إن أغشية Cd_2SnO_4 ذات نقاوة عالية، أما الخصائص البصرية لتلك الأغشية فلها نفاذية عالية في المنطقة المرئية وقيمة النفاذية إنخفضت من 98٪ إلى 65٪. وكذلك إنخفضت فجوة الطاقة eV (2.49-3.05) وأيضا ازداد معامل الإنكسار في المنطقة المرئية مع زيادة سماكة تلك الأغشية، وأن قيمة المقاومة الكهربائية هي ($7.447 \times 10^{-4} \Omega cm$) وهذه هي أدنى مقاومة تم الحصول عليها لأغشية Cd_2SnO_4 عن طريق التريز [63].

❖ درس الباحث (OsorioRivera وآخرون) عام (2018) ترسيب الأغشية الرقيقة لـ Cd-Sn بواسطة تقنية التحلل الكيميائي الحراري للحصول على Cd_2SnO_4 . يتكون الخليط من كلوريد القصدير وخالات الكاديوم كمصادر لـ Cd و Sn، حيث تم إذابتهما في خليط ماء / أيزوبروبانول (4:1) مع الحفاظ على نسبة ذرية $Cd / Sn = 6$. اختلفت درجة حرارة القاعدة Ts في حدود $C (410--500)$ وتم التلدين الحراري السريع (RTA) لتلك الأغشية (160 nm) تقريبًا عند $C 600$ خلال 25 ثانية، تحت وسطين مختلفين من الأروغون و أغشية Cd_2SnO_4 . وتحسنت جودة التبلور للأغشية بعد

- المعالجة الحرارية، وكذلك تم الحصول على أفضل الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية للأغشية المعالجة بالأرجون. وإن هذه الأغشية أظهرت اتجاهًا سائدًا على طول المستوى (222) من Cd_2SnO_4 بحجم بلوري (35 nm) ونفاذية أعلى من 75% وفي نطاق موجي ($400 \leq \lambda$) (1500nm) ومقاومية بلغت ($2.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$) وفجوة طاقة مباشرة بلغت (3.51 eV) [64].
- ❖ تمكن الباحث (Meena وآخرون) عام (2019) من تصنيع جسيمات (Cd_2SnO_4) النانوية مكعبة الشكل بتقنية الاحتراق. وأظهرت نتائج حيود الأشعة السينية ارتفاع درجة التبلور ونقاء الطور في الجسيمات النانوية المركبة. وكشفت صور TEM، إن الجسيمات النانوية المركبة كروية الشكل وبمتوسط قطر يبلغ 30 nm لكلا المرحلتين. بينما أكدت أطياف EDS على مقياس التكافؤ ظهور جزيئات Cd_2SnO_4 النانوية [65].
- ❖ قام الباحث (Huagui Lai وآخرون) عام (2020) من الحصول على خلايا شمسية ذات مساحة سطحية وخصائص بصرية وكهربائية ممتازة لغشاء (Cd_2SnO_4) الشفاف. تقنية الترسيب بالليزر هي تقنية واعدة لتصنيع أغشية رقيقة منخفضة التكلفة وعالية الكفاءة حيث قام الباحثون بتحسين عملية الترسيب بالليزر لتحضير الغشاء الرقيق Cd_2SnO_4 والطبقات الأخرى فوق الطبقة الموصلية الشفافة. تم تحسين التقنية بشكل أكبر لإزالة الطبقات العليا تمامًا بدون حدوث أي ضرر في (Cd_2SnO_4). ساهمت الخلايا الشمسية CdTe في امتصاص للطبقات العليا المتبقية ونتيجة لذلك يمكن تحديد أداء الجهاز للخلايا المرسبة بالليزر بدقة. تُظهر الأغشية المرسبة بالليزر زيادة في FF، ولكن تحسن FF يرجع بشكل رئيس إلى إزالة العيوب الناتجة عن الحفر الكيميائي [66].
- ❖ قام الباحث (Diliegros-Godines وآخرون) عام (2020) بدراسة تأثير التلدين على الخصائص الفيزيائية لأغشية Cd_2SnO_4 بسمك (260nm) لأشباه الموصلات. إذ تم تصنيع تلك الأغشية بطريقة (sol-gel) عند درجة حرارة ($450 \leq T_a \leq 650 \text{ }^\circ C$). وظهرت الخصائص البصرية والكهربائية والتركيبية إن التلدين أدى إلى تحسين الخصائص الفيزيائية لتلك الأغشية. على الرغم من إن تأثير Moss-Burstein يؤدي إلى تكون فجوة طاقة من (3.5-3.7)eV، فقد قدرت فجوة الطاقة الأساسية بـ (3.3eV). علاوة على ذلك، تشير دالة الشغل المحسوبة (4.4 - 7) eV، إلى إنه يمكن استعمال هذه الأغشية كأوكسيد موصل شفاف لتصميم خلايا شمسية ذات غشاء رقيق CdS / $CdTe$ عالية الكفاءة بسبب التوافق العالي لمستوى Fermi مع الطبقة المقترنة [67].
- ❖ تمكن الباحث (Osorio-Riveraa وآخرون) عام (2020) من ترسيب أغشية (Cd_2SnO_4) على قواعد زجاجية، تم الحصول عليها عن طريق التقنيات الكيميائية (sol-gel)، لتطبيقات الخلايا الشمسية. تم استعمال أسماك مختلفة لدراسة تأثير هذه الخصائص على أداء الخلايا الشمسية (135، 185، 220، 350 و 800 nm). تم الحصول على أفضل الخصائص الكهروضوئية من خلال السمك $\tau = 220$ nm لتحقيق $VOC = 346mV$ ، $JSC = 1.57mA / cm^2$ ، $FF = 33.4$

و $\eta = 0.18\%$. تُظهر كفاءة الكم الخارجية التيار المتولد عند قيم طاقة أقل لفجوات الطاقة Cu_2O و CdS . إنَّ زيادة τ يؤدي إلى الإضرار بالمركبات العضوية المتطايرة و JSC و FF ، المرتبط بوجود عيوب في أعلى السطح والجزء الأكبر من الطبقة الماصة [68].

❖ درس الباحث (Zhu وآخرون) عام (2021) أغشية ستانات الكاديوم (Cd_2SnO_4) الموصلة شفافة بسلك (200nm) و بمقاومية ($1.27 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)، أذ تم ترسيبها بتقنية (magnetron sputtering) ثم تم تلدينها عند درجة حرارة (620°C) لمدة 30 دقيقة وبلغ متوسط معدل النفاذية لأغشية Cd_2SnO_4 بمعدل (94%) بين (400-800)nm. إنَّ زيادة معدل الترسيب أدت إلى الزيادة من جهد الانحياز والأداء الكهربائي لأغشية Cd_2SnO_4 . وبينت الخصائص الكهربائية لتلك الأغشية أنها ذات خصائص مثالية. يُظهر XPS التركيب الكيميائي لأغشية Cd_2SnO_4 ، قد تشير هذه النتائج إلى أنَّ تلك الأغشية تعد خيارًا مثاليًا لتطبيق الخلايا الشمسية [69].

❖ قام الباحث (hao وآخرون) عام (2022) بتصنيع أغشية (Cd_2SnO_4) عمودية على قواعد من (MgO) والاتجاه السائد (001) بتقنية الترسيب بالليزر النبضي في درجات حرارة مختلفة للقاعدة. تمت دراسة الخصائص المجهرية والخصائص البصرية للأغشية وأظهرت نتائج حيود الأشعة السينية ونتائج الفحص المجهر الإلكتروني إنَّ جميع أغشية Cd_2SnO_4 يتم ترسيبها على (MgO). تشير صور مجهر القوة الذرية إلى أنَّ الأغشية لها أشكال ذات سطح أملس. وتبين قياسات تأثير هول إنَّ الغشاء الذي تم ترسيبه والذي ينمو عند (40 and 680) $^\circ\text{C}$ باسكال يمثل الحد الأدنى لقيمة المقاومة ($61.0 \Omega\text{cm}$) والتحركية القصوى بلغت ($32.87 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}$). كذلك أظهرت الخصائص البصرية بان النفاذية لأغشية Cd_2SnO_4 أعلى من 75% في النطاق المرئي والقريب من الأشعة تحت الحمراء ، وتم تحديد فجوة النطاق الضوئية لتكون حوالي (3.09eV) [70].

❖ درس الباحث (Peng وآخرون) عام (2022) أهمية استعمال تقنية التلدين بالميكروويف الهجين (HMA) في التصنيع فائق السرعة لأغشية ستانات الكاديوم (Cd_2SnO_4) مع بنية مسامية شبيهة بالديان وتعزيز كبير لأداء أكسدة المياه بالطاقة الشمسية واستقرارها. كشفت المقارنة بين ثلاثة مسارات تركيبية والوصف التجريبي إنَّه بالنسبة إلى التلدين الحراري التقليدي (CTA) أو حتى مع HMA الإضافي لمدة 5 دقائق ، يمكن لـ HMA المباشر لمدة 8 دقائق فقط تكوين أغشية رقيقة من Cd_2SnO_4 المكعبة الشبيهة بالدودة ذات مسامية عالية وتراكيب نانوية ذات مساحة سطح بينية كبيرة ودرجة عالية من تبلور الطور، أظهر غشاء (Cd_2SnO_4) المُعالج بواسطة HMA تحسناً ملحوظاً للتيار الضوئي الشمسي بمقدار 6 أضعاف و 2 أضعاف مقارنةً بتلك الموجودة في CTA الذي تم معالجته بـ CTA-HMA المُدمج [71].

Aim of The Study

(11-1) الهدف من الدراسة

تهدف دراستنا الحالية الى ما يلي:

- 1- تحضير أغشية (Cd_2SnO_4) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز بنسب مولية مختلفة .
- 2- دراسة الخصائص التركيبية (XRD) وحساب المعلمات التركيبية والتعرف على طوبوغرافية السطوح (AFM) وبيان تأثير التطعيم بالمنغنيز على تلك الخصائص.
- 3- التحري عن الظروف المثلى لتحضير المركب (Cd_2SnO_4) وجسيماته النانوية .
- 4- تقييم فعالية حبيبات (Cd_2SnO_4) النانوية في تثبيط الفطريات بدلا من المواد التقليدية بسبب فعاليتها ومقاومتها العالية وذلك لان المواد النانوية تمتلك مساحة سطحية عالية فأن عدد الذرات في السطح يتضاعف وبالتالي تستطيع تلك الجسيمات النانوية اختراق الجدار الخلوي.
- 5- معرفة مدى تأثير درجة حرارة الترسيب على الخصائص البصرية لأغشية (Cd_2SnO_4) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز.
- 6- دراسة الخصائص الكهربائية (تأثير هول) وحساب كل من التوصيلية والتحركية والمقاومية وتركيز حاملات الشحنة وانواعها ومعرفة مدى فائدتها في تصنيع الخلايا الشمسية.
- 7- تصنيع خلايا شمسية من أغشية المركب (Cd_2SnO_4) غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز.