

جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي - تبسة

كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة

قسم - علوم المادة

مذكرة ماستر

ميدان : علوم المادة

تخصص : فيزياء المواد



تحضير ودراسة الخصائص الضوئية والبنوية لغشاء رقيق
من أكسيد الفضة

من تقديم الطالبة :

محسن إيمان

أعضاء لجنة المناقشة

رئيس اللجنة : فردي عبد الحميد أستاذ محاضر قسم (أ) جامعة الشيخ العربي التبسي - تبسة

المؤطر(ة) : بوخالفه راضية أستاذة محاضرة قسم(أ) جامعة الشيخ العربي التبسي - تبسة

الممتحن : خشبة مراد أستاذ محاضر قسم (أ) جامعة الشيخ العربي التبسي - تبسة

بتاريخ 15/06/2026

استمارة رفع التحفظات بعد المناقشة

تاريخ المناقشة: 2026/06 /15

مجلس مناقشة رقم: 495
لقب واسم طالب: (5) الماستر: محسن ايمان

الشعبة: فيزياء

الميدان: علوم المادة

التخصص: فيزياء المواد

عنوان المذكرة: تحضير ودراسة الخصائص الضوئية والبنية لغشاء رقيق من أكسيد الفضة

معلومات هوية رئيس لجنة المناقشة:

الرتبة: أستاذ محاضر أ

اللقب والاسم: فردي عبد الحميد

مكان العمل: جامعة الشهيد لاربي تبessi

بناءً على محضر مناقشة المذكرة المذكورة أعلاه والتي تضمنت التحفظات التالية:

- إعادة مراجعة قائمة المراجع.
- إعادة صياغة الفقرة الخاصة بالهدف من التجربة.
- إعادة صياغة المقدمة العامة و الملخصات بالعربية والفرنسية والانجليزية.
- وبعد معاينة التعديلات والتصحيحات التالية:
- تم رفع جميع التحفظات

أصرح بصفتي رئيساً للجنة مناقشة المذكرة، أن المذكرة المذكورة تستوفي جميع الشروط المطلوبة وتسمح لطالب (5) الماستر بإيداع ملفه (1) قصد الحصول على شهادة النجاح.

تبسة، في: 2026/06/29

رئيس قسم

المؤطر

رئيس لجنة المناقشة

(الاسم/اللقب والتوقيع)

(الاسم/اللقب والتوقيع)

راضية بوخالفة

عبد الحميد فردي

زيتوني أمال
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة
قسم علوم المادة

السنة الجامعية: 2025 / 2026

إهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

الحمد لله الذي وفقني لإتمام هذا العمل المتواضع

أهدي ثمرة هذا العمل المتواضع إلى من كانا سبب وجودي، وسند حياتي

إلى والدي العزيزين

اللذين رافقاني بدعائهما وصبرهما، وتضحياتهما اللذين كانا لي مصدر

القوة والعزيمة

في كل مراحل حياتي الدراسية

إليهما أهدي هذا العمل عربون شكر ووفاء

راجية من الله عز وجل أن يجزيهما عني خير الجزاء

كما أهدي هذا العمل إلى أسرتي الكريمة التي لم تبخل علي يوما بالدعم المعنوي والتشجيع وكانت دائما إلى جانبي في لحظات التعب واليأس

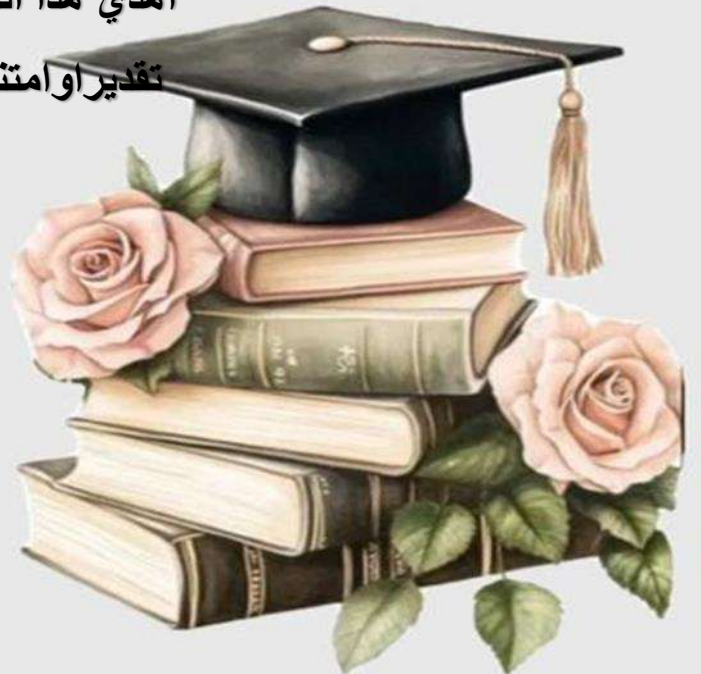
وإلى كل من شجعني وساندني

وكل من كان له أثر كبيراً كان أم صغيراً

في مسيرتي العلمية

أهدي هذا العمل المتواضع

تقديراً وامتناناً لهم جميعاً



الحمد لله الذي تتم بنعمته الصالحات

والصلاة والسلام على أشرف المرسلين

أتقدم بجزيل الشكرو عظيم الإمتنان إلى الأستاذة المشرفة على المذكرة

بوخالفة راضية

على كل ماقدمته لي من توجيهات علمية قيمة ونصائح بناءة

وملاحظات دقيقة

كان لها بالغ الأثر في توجيه هذا البحث وإخراجه في صورته النهائية

فلها مني فائق الإحترام والتقدير

كما أتوجه بخالص الشكرو والتقدير إلى أساتذتي الأفاضل

رئيس اللجنة: الأستاذ فردي عبد الحميد

الممتحن: الأستاذ خشبة مراد

الذين ساهمو في تكويني العلمي والأكاديمي

ولم يخلو علينا بعلمهم وخبرتهم طوال السنوات الدراسية

ولا يفوتني أن أشكر كل من ساعدني من قريب أو بعيد

في إنجاز هذه المذكرة

سواءا بالنصح أو التوجيه أو الدعم المعنوي

وفي الختام

أسأل الله عز وجل أن يجعل هذا العمل خالصا لوجهه الكريم

وأن ينفع به

وأن يوفق الجميع لما فيه الخير والصلاح



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



الفهرس

I	قائمة الجداول
II	قائمة الأشكال
VI	قائمة الرموز
1	المقدمة العامة
الفصل الأول: مفاهيم عامة حول الأكاسيد الموصلة الشفافة	
3	1.I. تمهيد.....
3	2.I. الأكاسيد الموصلة الشفافة.....
3	1.2.I. تعريف الأكاسيد الموصلة الشفافة.....
4	2.2.I. أنواع الأكاسيد الموصلة الشفافة.....
4	1.2.2.I. الأكاسيد الموصلة الشفافة من النوع n.....
5	2.2.2.I. الأكاسيد الموصلة الشفافة من النوع p.....
5	3.2.I. خصائص الأكاسيد الموصلة الشفافة.....
6	1.3.2.I. الخصائص الكهربائية.....
7	2.3.2.I. الخصائص الضوئية.....
8	4.2.I. تطبيقات الأكاسيد الموصلة الشفافة.....
8	3.I. عموميات حول الفضة.....
8	1.3.I. خصائص الفضة.....
8	1.1.3.I. الخصائص الفيزيائية والكيميائية.....
9	2.3.I. تعريف أكسيد الفضة.....
10	3.3.I. خصائص أكسيد الفضة.....
10	1.3.3.I. الخصائص البنيوية.....
10	2.3.3.I. الخصائص الضوئية.....
11	4.3.I. تطبيقات أكسيد الفضة.....
11	4.I. خصائص المذيبات.....
12	1.4.I. الماء المقطر.....
12	2.4.I. الميثانول.....
12	3.4.I. الإيثانول.....

الفصل الثاني: طرق تحضير وتوصيف الأغشية الرقيقة ودراسة خصائصها الضوئية والبنية

13	1.II. تمهيد.....
13	2.II. مفهوم الأغشية الرقيقة.....
14	3.II. آليات تشكيل الأغشية الرقيقة.....
14	1.3.II. التتوي.....
14	2.3.II. الإلتحام.....
15	3.3.II. النمو.....
15	4.II. أنماط نمو الاغشية الرقيقة.....
15	1.4.II. النمو ثنائي الأبعاد (2D).....
16	2.4.II. النمو ثلاثي الأبعاد (3D).....
16	3.4.II. النمو المختلط (3D-2D).....
16	5.II. طرق ترسيب الاغشية الرقيقة.....
16	1.5.II. الطرق الفيزيائية.....
16	2.5.II. الطرق الكيميائية.....
17	6.II. تقنية الترسيب بالررش الكيميائي الحراري.....
17	1.6.II. مبدأ تقنية الترسيب بالررش الكيميائي.....
18	2.6.II. مزايا تقنية الترسيب بالررش الكيميائي الحراري.....
18	3.6.II. عيوب تقنية الترسيب بالررش الكيميائي.....
19	7.II. الجانب التجريبي.....
19	1.7.II. الهدف من العمل.....
19	2.7.II. اختيار الركيزة.....
20	3.7.II. تنظيف الركيزة.....
20	4.7.II. تحضير المحاليل.....
21	5.7.II. ترسيب الطبقات الرقيقة من أكسيد الفضة.....
22	8.II. طرق توصيف الطبقات الرقيقة.....
22	1.8.II. حيود الأشعة السينية (DRX).....
23	1.1.8.II. المسافة البينية بين المستويات البلورية.....
23	2.1.8.II. تحديد حجم الحبيبات D.....

24	a.ثابت الشبكة3.1.8.II
24	δ.كثافة الانحلال4.1.8.II
24	ع.تحديد الاجهـادات5.1.8.II
25	(UV-visible).مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية2.8.II
26	E _g .الفصل الطاقى1.2.8.II
27	E ₀₀ .طاقة أورباخ2.2.8.II
27	α.معامل الإمتصاص3.2.8.II
الفصل الثالث: النتائج التجريبية ومناقشتها	
28	1.III.تمهيد
28	2.III.دراسة تأثير نوع المذيب على الخصائص البنيوية لأكسيد الفضة
30	1.2.III.إنعراج الأشعة السينية
31	1.1.2.III.حجم البلورات (الحبيبات)
31	2.1.2.III.ثابت الشبكة البلورية
32	3.1.2.III.كثافة الانحلال
32	4.1.2.III.الإجهاد
33	3.III.دراسة تأثير نوع المذيب على الخصائص البصرية لأكسيد الفضة الناتج
33	1.3.III.التحليل الطيفى للأشعة فوق األبنفسجية والمرئية
33	1.1.3.III.الشفافية
35	2.1.3.III.تحديد سمك العينات
36	3.3.1.III.فجوة الطاقة
38	4.3.1.III.طاقة أورباخ
39	خاتمة

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	رقم الجدول
5	أنواع الأكاسيد الموصلة الشفافة	الجدول 1.I.
6	بعض قيم فجوة الطاقة الموافقة لبعض الأنواع	الجدول 2.I.
9	بعض الخصائص الفيزيائية للفضة	الجدول 3.I.
21	الشروط المتبعة لترسيب الأغشية الرقيقة من Ag_2O	الجدول 1.II.
30	القيم التجريبية لكل من مواقع حافة براغ والشدة للعينات الثلاثة	الجدول 1.III.
31	القيم التجريبية لكل من حجم الحبيبات وثابت الشبكة و الاجهاد وكثافة الانخلاع للعينات الثلاثة	الجدول 2.III.
35	سمك العينات بدلالة نوع المذيب	الجدول 3.III.
37	القيم التجريبية لطاقة ايرباخ بدلالة نوع المذيب	الجدول III.2.

قائمة الأشكال

4	الشكل (1.I) مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وأنصاف النواقل والعوازل
7	الشكل (2.I) تعلق طيف النفاذية للمواد الناقلة الشفافة
8	الشكل (3.I) تطبيقات الأكاسيد الموصلة الشفافة
10	الشكل (4.I) أكسيد الفضة
10	الشكل (5.I) بنية أكسيد الفضة
11	الشكل (6.I) تطبيقات أكسيد الفضة
13	الشكل (1.II) رسم توضيحي لغشاء رقيق
14	الشكل (2.II) رسم يوضح مرحلة التتوي
15	الشكل (3.II) رسم يوضح مرحلة الالتحام
15	الشكل (4.II) رسم يوضح مرحلة النمو
17	الشكل (5.II) مخطط توضيحي لطرق ترسيب الأغشية الرقيقة
20	الشكل (6.II) الركيزة المستعملة في تركيز Ag_2O
21	الشكل (7.II) علبة مسحوق نترات الفضة
22	الشكل (8.II أ) عملية خلط المحلول
22	الشكل (8.II ب) تقنية الترسيب بالرداذ
23	الشكل (9.II) مخطط توضيحي لمبدأ عمل مطياف DRX
23	الشكل (10.II) رسم توضيحي لانعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية
25	الشكل (11.II) مبدأ عمل مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية
26	الشكل (12.II) طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي

26	منحنى تحديد فجوة الطاقة	الشكل (13.II)
27	طيف يوضح تحديد طاقة اورياخ من منحنى تغيرات $\ln \alpha$ بدلالة $h \nu$	الشكل (14.II)
29	منحنيات انعراج الأشعة السينية لثلاث عينات مختلفة من أغشية أكسيد الفضة	الشكل (1.III)
33	اطياف الشفافية لأكسيد الفضة بدلالة تغير نوع المذيب في المجال 300-900 نانومتر	الشكل (2.III)
36	منحنيات τ_{auc} للعينات الثلاثة بدلالة طاقة الفوتون $h\nu$ وتوضيح قيمة فجوة الطاقة لكل عينة	الشكل (3.III)
38	تغير كل من القيمة التجريبية لفجوة الطاقة و طاقة اورياخ في العينات الثلاثة	الشكل (4.III)

قائمة الرموز

E_g	فجوة الطاقة
σ	الناقلية الكهربائية
μ	الحركية
T	النفذية
R	الانعكاسية
A	الإمتصاصية
q	الشحنة الكهربائية
n	حاملات الشحنة السالبة
m^*	الكتلة الفعالة
α	معامل الإمتصاص
d	المسافة البينية
I_0	الشعاع الساقط
I_T	الشعاع النافذ
I_A	الشعاع الممتص
I_R	الشعاع المنعكس
$h\nu$	طاقة الفوتون
E_{00}	طاقة أورباخ
M	الكتلة المولية الجزيئية
C	تركيز المحلول
V	حجم المحلول
λ	الطول الموجي

المقدمة العامة

المقدمة العامة

تُشكل الأغشية الرقيقة والمواد النانوية ركيزة أساسية في تطوير التكنولوجيا الحديثة بفضل خصائصها الفيزيائية والكيميائية الفريدة التي تختلف تماماً عن المواد بحجمها الكتلي. ومن بين هذه المواد، يحظى أكسيد الفضة Ag_2O باهتمام بالغ في مجال أشباه الموصلات ذات الفجوة الطاقية الواسعة، نظراً لتطبيقاته الواعدة في الخلايا الشمسية، المستشعرات الغازية و الأجهزة الكهروضوئية. تعتمد كفاءة أكسيد الفضة في هذه التطبيقات بشكل حرج على خصائصه البنيوية و الضوئية.

يهدف هذا العمل إلى تحضير أغشية رقيقة من أكسيد الفضة (Ag_2O) باستعمال تقنية الرش الكيميائي الحراري (Spray Pyrolysis) على ركائز زجاجية، ودراسة خصائصها البنيوية و البصرية. وتُعد هذه التقنية من أكثر طرق الترسيب استخداماً نظراً لبساطتها وانخفاض تكلفتها وإمكانية تطبيقها على مساحات واسعة، إضافة إلى قدرتها على إنتاج أغشية ذات خصائص جيدة من خلال التحكم في شروط التحضير. وكغيرها من التقنيات التجريبية، تتأثر عملية الترسيب بعدة عوامل، من بينها درجة حرارة الركيزة، وتركيز المحلول، وضغط الرش، ومعدل الترسيب، والمسافة بين فوهة الرش والركيزة، بالإضافة إلى طبيعة المذيب المستخدم. وتنعكس هذه العوامل بشكل مباشر على الخصائص البنيوية والبصرية للأغشية الرقيقة المحضرة.

وفي هذا الإطار، تهدف الدراسة الحالية إلى إبراز الدور الذي يلعبه نوع المذيب في تحديد خصائص أغشية أكسيد الفضة المحضرة عند درجة حرارة ترسيب ثابتة قدرها 200 °م. ولتحقيق ذلك، تم اعتماد ثلاثة مذيبات مختلفة، هي: الماء المقطر، والميثانول، والإيثانول، ومقارنة تأثيرها على الخواص البنيوية والبصرية للأغشية الرقيقة الناتجة. ومن خلال هذه الدراسة و المقارنة، نسعى إلى تحديد المذيب الأكثر ملاءمة للحصول على أغشية أكسيد فضة ذات جودة عالية وخصائص فيزيائية محسنة، بما يتناسب مع التطبيقات التكنولوجية المختلفة.

ولتحقيق الأهداف المسطرة ، تم التركيز على المحاور التالية :

المقدمة العامة.

1. دراسة الخصائص البنيوية للأغشية الرقيقة من أكسيد الفضة المحضرة بتقنية الرش الكيميائي الحراري، وذلك من خلال تحليل أطياف حيود الأشعة السينية (XRD)، بهدف تحديد البنية البلورية والأطوار المتشكلة، وحساب متوسط حجم البلورات، وتقييم التشوهات الدقيقة والإجهادات داخل الشبكة البلورية.

2. دراسة الخصائص البصرية باستعمال مطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية (UV-Vis)، من خلال تحليل أطياف الامتصاص والنفاذية، وتحديد فجوة الطاقة البصرية للأغشية الرقيقة بالاعتماد على نموذج Tauc، مع ربط السلوك البصري بالتغيرات البنيوية الناجمة عن اختلاف ظروف التحضير.

بالإضافة إلى المقدمة العامة و الخاتمة، تم تقسيم هذه الأطروحة إلى ثلاثة فصول رئيسية كما يلي:

الفصل الأول: خُصص للدراسة الببليوغرافية، حيث تم استعراض المفاهيم الأساسية المتعلقة بالأكاسيد الناقلة الشفافة، مع التركيز على أكسيد الفضة (Ag_2O)، من حيث خصائصه الفيزيائية والكيميائية والبصرية، بالإضافة إلى عرض أهم التطبيقات التكنولوجية لهذا المركب.

الفصل الثاني: يتناول الجانب التجريبي للدراسة، حيث تم عرض المفاهيم الأساسية المتعلقة بالأغشية الرقيقة وتقنيات ترسيبها، مع التركيز على تقنية الرش الكيميائي الحراري (Spray Pyrolysis)، كما تم وصف بروتوكول التحضير المعتمد والظروف التجريبية المختلفة، إضافة إلى تقديم تقنيات التوصيف المستخدمة في دراسة العينات المحضرة.

الفصل الثالث : خُصص لعرض وتحليل ومناقشة النتائج التجريبية المتحصل عليها، والمتعلقة بالخصائص البنيوية والبصرية للأغشية الرقيقة من أكسيد الفضة المحضرة باستعمال المذيبات المختلفة. كما تم التركيز على تفسير تأثير طبيعة المذيب على جودة الأغشية الناتجة وربط النتائج البنيوية بالخصائص البصرية بهدف استخلاص أفضل شروط التحضير.

الفصل الأول

مفاهيم عامة حول الأكاسيد الموصلة
الشفافة وأكسيد الفضة

1.I. تمهيد :

تعتمد كفاءة الأجهزة الإلكترونية الحديثة بشكل كبير على تطوير المواد الداخلة في تركيبها، خاصة الأغشية الرقيقة التي تُعد عنصرًا أساسيًا في بنيتها. تُصنّف هذه المواد ضمن ما يُعرف بالأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)، وهي اختصار لعبارة (Transparent Conductive Oxides) وقد شهدت اهتمامًا متزايدًا في السنوات الأخيرة نظرًا لأهميتها الكبيرة وتنوع مجالات استخدامها. ويُعتبر أكسيد الفضة Ag_2O من أهم هذه الأكاسيد وأكثرها استخدامًا، حيث يتميز بقدرته على الجمع بين الناقلية الكهربائية الجيدة والشفافية البصرية العالية في المجال المرئي، مما يجعله مناسبًا للتطبيقات الكهروضوئية، الخلايا الشمسية، النوافذ الذكية وأجهزة استشعار الغازات [1].

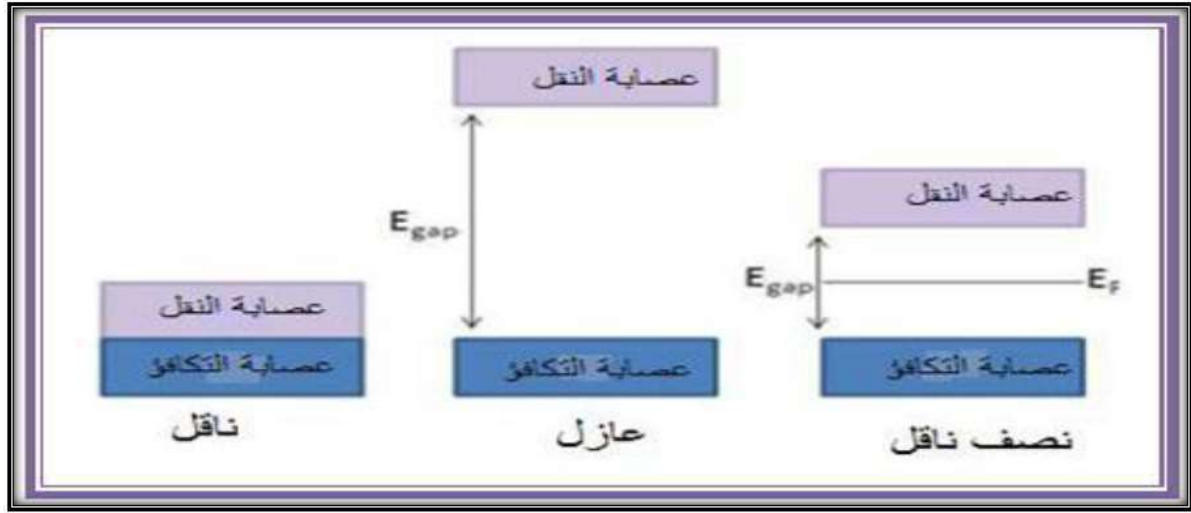
2.I. الأكاسيد الموصلة الشفافة :

1.2.I. تعريف الأكاسيد الموصلة الشفافة : تُقسّم المواد حسب قيمة فجوة الطاقة (E_g) إلى ثلاث فئات رئيسية:

الموصلات : تتميز بتراكب حزمي التكافؤ والتوصيل، مما يؤدي إلى غياب فجوة الطاقة، وبالتالي تكون الإلكترونات حرة الحركة داخل المادة، وهو ما يمنحها ناقلية كهربائية مرتفعة.

العوازل : تمتلك فجوة طاقة واسعة تفصل بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل، وقد تصل قيمتها حوالي 5 إلكترون فولت، الأمر الذي يمنع انتقال الإلكترونات ويجعل هذه المواد ضعيفة التوصيل الكهربائي.

أشباه الموصلات : تمتلك بنية حزم طاقة مماثلة للعوازل، غير أن فجوة الطاقة فيها أصغر بكثير تكون هذه المواد عازلة عند درجة الصفر المطلق بسبب خلو حزمة التوصيل من الإلكترونات، لكنها تكتسب خاصية التوصيل مع ارتفاع درجة الحرارة نتيجة انتقال بعض الإلكترونات إلى حزمة التوصيل. وعند درجة حرارة الغرفة، تكون ناقليتها متوسطة، فلا تُعد موصلًا جيدًا ولا عازلًا تامًا، ومن هنا جاءت تسميتها بأشباه الموصلات [2].



الشكل (1.I): مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وأنصاف النواقل والعوازل [3].

تضم أشباه الموصلات فئة ذات فجوة طاقة واسعة ($E_g \geq 3\text{eV}$) تتميز بشفافية عالية في المجال المرئي (400-800) نانومتر قد تصل إلى 80% إضافة إلى ناقلية كهربائية معتبرة. وتُعرف هذه المواد بالأكاسيد الموصلة الشفافة مثل: NiO ، ZnO ، و SnO_2 ، تُعدّ الأكاسيد الموصلة الشفافة موادًا واعدة حظيت باهتمام كبير منذ الاكتشاف لامتلاكها خاصية مزدوجة تتمثل في التوصيلية الكهربائية والشفافية البصرية ضمن نطاق الضوء المرئي ترتبط الخاصيتان ارتباطًا وثيقًا بسُمك الطبقة الرقيقة المترسّبة، إذ يؤثر السُمك في البنية المجهرية للغشاء، ولا سيما حجم الحبيبات الذي يزداد عادةً بزيادة السُمك مما ينعكس مباشرةً على آليات النقل الكهربائي والسلوك البصري للمادة [4].

2.2.I. أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة :

1.2.2.I. الأكاسيد الناقلة الشفافة من نوع n :

يُطلق على هذا النوع اسم شبه الناقل من النوع السالب (n-type)، إذ تُشكّل الإلكترونات حوامل الشحنة الأغلبية بينما تكون الفجوات حوامل ثانوية. ويتم الحصول عليه من خلال تطعيم شبه ناقل نقي بشوائب مانحة، تعمل على زيادة تركيز الإلكترونات الحرة. وقد أنجز أول تطعيم للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) من هذا النوع سنة 1949 على يد العالم J.M. Mochel [5]. تُظهر الأكاسيد الشفافة بصريًا في حالتها الستوكيومترية في بعض المواد سلوكًا عازلاً كهربائيًا، ويُعزز ذلك إلى الاتساع الكبير لفجوتها الطاقية الإلكترونية، مما يحدّ من انتقال حاملات الشحنة. غير أنّ عملية التشويب تُحدث تغييرًا جوهريًا في خصائصها، وبناءً

الفصل الأول.

مفاهيم عامة حول الأكاسيد الموصلة الشفافة وأكسيد الفضة

على ذلك، تُستخدم هذه المواد على نطاق واسع كأقطاب كهربائية شفافة في تطبيقات شاشات العرض المسطحة [6].

2.2.2.I. الأكاسيد الناقلة الشفافة من نوع p :

يُصنّف هذا النوع ضمن أشباه النواقل من النوع الموجب (p-type)، حيث تُعدّ الفجوات حوامل الشحنة الرئيسية، في حين تكون الإلكترونات حوامل ثانوية، وذلك خلافاً لما هو عليه في النوع (n). ويتم الحصول عليه عن طريق تطعيم شبه ناقل نقى بشوائب مستقبلة تؤدي إلى زيادة تركيز الفجوات [7]. يتطلب تحضير هذا النوع وجود مستويات طاقة قريبة من حافة عصابة التكافؤ لا يزال هذا النوع محل اهتمام بحثي واسع، حيث عملت العديد من الدراسات في السنوات الأخيرة على تحقيق تطعيم الأكاسيد الناقلة الشفافة من النوع (p) باستخدام تقنيات ترسيب متنوعة [8]. يوضح الجدول (1.I) بعض أنواع الأكاسيد الموصلة الشفافة :

الجدول (1. I) : أنواع الأكاسيد الناقلة الشفافة.

النوع p	NiO	La ₂ O ₃	TeO ₂	Ag ₂ O
النوع n	SnO ₂	ZnO	TiO ₂	In ₂ O ₃

3.2.I. خصائص الأكاسيد الناقلة الشفافة :

1.3.2.I. الخصائص الكهربائية :

✓ فجوة الطاقة E_g :

تُعدّ الأكاسيد الموصلة الشفافة أشباه موصلات ذات فجوة طاقة واسعة تتراوح قيمتها بين 3 و4 إلكترون فولت، مما يمنحها شفافية عالية في المجال المرئي مع احتفاظها بخاصية التوصيل الكهربائي نتيجة ارتفاع تركيز حوامل الشحنة. وتتحدد قيمة فجوة الطاقة وخصائصها الإلكترونية أساساً تبعاً للتركيب الكيميائي، مستوى التطعيم، تقنية الترسيب، والظروف التجريبية المعتمدة أثناء تحضير الأغشية الرقيقة [9]. يعرض الجدول (2.I) قيم فجوة الطاقة لبعض أنواع الأكاسيد الموصلة الشفافة منها:

الفصل الأول. مفاهيم عامة حول الأكاسيد الموصلة الشفافة وأكسيد الفضة

الجدول (2.I) : بعض قيم فجوة الطاقة الموافقة لبعض الأنواع.

الأكاسيد الناقلة الشفافة	Ag ₂ O	TiO ₂	SnO ₂	ZnO
فجوة الطاقة (eV)	3,4-1,2	3,2-3	4,2- 3,6	3, 3- 3,2

✓ الناقلية الكهربائية σ :

تُحلّل الخصائص الكهربائية للأكاسيد الموصلة الشفافة في إطار فيزياء أشباه الموصلات ذات فجوة الطاقة الكبيرة، حيث تمثل الناقلية الكهربائية σ مؤشراً أساسياً على كفاءة المادة في توصيل التيار الكهربائي. ويعبر عنها بوحدة $S.cm^{-1}$ أو $(\Omega.cm)^{-1}$ وباعتبار أن هذه المواد تُظهر سلوك أشباه الموصلات فإن ناقليتها تُحدد بالعلاقة [10]:

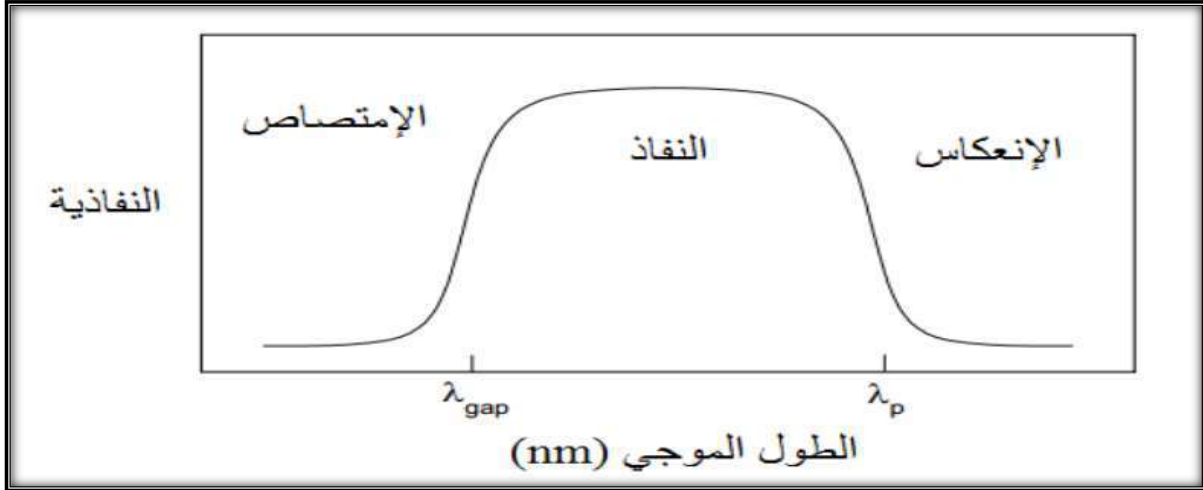
✓ الحركية μ :

تُعَدّ زيادة الحركية إحدى الطرق الممكنة لرفع الناقلية الكهربائية. غير أن الحركية تعتمد بشكل أساسي على آليات التبعثر وبالتالي لا يمكن التحكم فيها مباشرة. بشكل عام، تؤدي هذه الآليات إلى تقليل الحركية عندما تزداد تركيز الحوامل (الإلكترونات)، لذلك تُعتبر الحركية عاملاً مهماً يؤثر على الناقلية [11]. ويمكن كتابتها بالعلاقة :

$$\mu = \frac{q \cdot \tau}{m^*} = \frac{q \cdot l}{v_f} \dots\dots\dots (2.I)$$

2.3.2.I. الخصائص الضوئية :

تتميّز الأكاسيد الموصلة الشفافة بخاصية بصرية أساسية تتمثل في شفافيته العالية، حيث تعمل كوسط يسمح بمرور الضوء دون امتصاص ملحوظ. وتوصّف هذه الخاصية من خلال دراسة الانتقالات الضوئية المرتبطة بشدة الإشعاع النافذ عبر المادة، وذلك ضمن مجال الأطوال الموجية الممتد من 400 إلى 700 نانومتر، والذي يمثل نطاق الضوء المرئي [12].



الشكل (2.I) : طيف النفاذية للمواد الناقلة الشفافة [12].

✓ النفاذية T :

تُعرَّف نفاذية سطح المادة بقدرتها على تمرير الإشعاع الكهرومغناطيسي الساقط عليها، حيث تمثل جزء من الطاقة التي تعبر خلال المادة. ويُرمز لها بالحرف (T) وتُحدد كنسبة بين شدة الإشعاع النافذ I_T وشدة الإشعاع الساقط I_0 ، وفق العلاقة [13] :

$$T = \frac{I_T}{I_0} \times 100\% \dots\dots\dots (3.I)$$

✓ الانعكاسية R :

تمثل الانعكاسية قدرة سطح المادة على عكس الإشعاع الساقط، وتُعرف كذلك بمعامل الانعكاس، تعبر عن جزء من الضوء المرئي الذي ينعكس عند سطح المادة دون أن يخترقها. ويرمز لها بالحرف (R). تُحسب كنسبة بين شدة الإشعاع المنعكس I_R وشدة الإشعاع الساقط I_0 حسب العلاقة :

$$R = \frac{I_R}{I_0} \times 100\% \dots\dots\dots (4.I)$$

✓ الامتصاصية A :

تُعرَّف الامتصاصية بأنها نسبة الإشعاع الممتص I_A داخل المادة إلى شدة الإشعاع الساقط عليها I_0 . وتمثل هذه النسبة جزء من الطاقة التي يتم امتصاصه داخل المادة بدلاً من أن يُنقل أو يُعكس. وهي كمية غير بعدية، وتُعطى بالعلاقة :

$$A = \frac{I_A}{I_0} \times 100\% \dots\dots\dots (5.I)$$

الفصل الأول. مفاهيم عامة حول الأكاسيد الموصلة الشفافة وأكسيد الفضة

4.2.I. تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة :

إن الخصائص التي تتمتع بها الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCOs)، تجعلها موادًا أساسية في العديد من التطبيقات التكنولوجية. ومن أبرز استخداماتها ما يلي: الشاشات المسطحة، النوافذ المضادة للتجمد و النوافذ العاكسة للحرارة (في المباني، الأفران) [14].



الشكل (3.I) : تطبيقات الأكاسيد الناقلة الشفافة [14].

3.I. عموميات حول الفضة :

الفضة عنصر كيميائي يُرمز له بالرمز Ag، المشتق من الكلمة اللاتينية Argentum التي تعني "لامع" أو "أبيض"، وعدده الذري 47. تُصنف الفضة ضمن المعادن الانتقالية، وتتميز بنعومتها ولونها الأبيض وبريقها الشديد. تتفوق الفضة على جميع المعادن من حيث التوصيل الكهربائي والحراري، كما تتميز بانعكاسية عالية. توجد الفضة في الطبيعة في قشرة الأرض إما في صورتها العنصرية الحرة المعروفة بالفضة الأصلية، أو في سبائك مع الذهب ومعادن أخرى، أو كمكون لمعادن مثل الأرجنتيت والكلورارجيريت. يُستخرج معظم إنتاج الفضة العالمي كمنتج ثانوي خلال عمليات تكرير خامات النحاس والذهب والرصاص والزنك [15].

1.3.I. خصائص الفضة :

1.1.3.I. الخصائص الفيزيائية والكيميائية للفضة :

تنتهي الفضة إلى الفلزات الانتقالية، وتتميز بقدرتها على تكوين عناقيد ذرية ذات نووية منخفضة داخل أوساط وركائز مختلفة. كما تتميز بكونها الكاتيون النبيل أحادي التكافؤ الوحيد القادر على تكوين أنواع كيميائية أحادية النواة مستقرة في المحاليل المائية، وهو ما يمنحها أهمية خاصة في كيمياء المحاليل [16]. من الناحية الكهربائية، تمتلك الفضة أعلى موصلية

الفصل الأول.

مفاهيم عامة حول الأكاسيد الموصلة الشفافة وأكسيد الفضة

كهربائية بين جميع الفلزات، مما يجعلها مادة مرجعية في التطبيقات البصرية الإلكترونية. كما تساهم دراسة عناقيد الفضة في تحليل الخصائص الطيفية لعناقيد الفلزات الانتقالية، مع إمكانية مقارنتها بنظيراتها من الفلزات الأكثر بساطة من حيث البنية الإلكترونية، الأمر الذي يجعل الفضة نظامًا نموذجيًا في الدراسات الفيزيائية والكيميائية [17]. تُظهر عناقيد الفضة طيف امتصاص مميز في المجال فوق البنفسجي والمرئي (UV-Visible)، حيث يرتبط هذا الطيف بشكل مباشر بعدد الذرات المختزلة في الوسط وكذلك بالحجم النانوي وتُعد هذه الخاصية أساسية في دراسة الأنظمة النانوية والتطبيقات البصرية المتقدمة. يبين الجدول (3.I) بعض الخصائص الفيزيائية للفضة .

الجدول (3.I) : الخصائص الفيزيائية للفضة .

العدد الذري	الكتلة الذرية (g/mol)	درجة الانصهار (K)	التوزيع الإلكتروني	الكثافة (g/cm ³)
47	107,87	1235,45	[Kr] 4d105s1	10,5

2.3.I. تعريف أكسيد الفضة :

يُعرّف أكسيد الفضة بوصفه مركبًا كيميائيًا غير عضوي صيغته Ag_2O ، ويظهر على هيئة مسحوق دقيق يتراوح لونه بين الأسود والبني الداكن. ويُستخدم هذا المركب على نطاق واسع كمادة أولية في تحضير العديد من مركبات الفضة الأخرى، إضافة إلى تطبيقاته في وتنقية المياه، وإكساب الزجاج ألوانًا مميزة [18]. يُحضّر Ag_2O عادةً من خلال تفاعل محاليل مائية من نترات الفضة مع هيدروكسيدات مثل هيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم، حيث يترسب المركب الناتج على شكل مادة صلبة . تُستخدم أكاسيد الفضة وبخاصة Ag_2O و AgO ، كمواد كاثودية في بطاريات الفضة-الزنك الأولية والثانوية، نظرًا لما تتمتع به هذه البطاريات من كثافة طاقة مرتفعة، مما يجعلها مناسبة للتطبيقات التي تتطلب مصادر طاقة مدمجة وعالية الكفاءة [19].

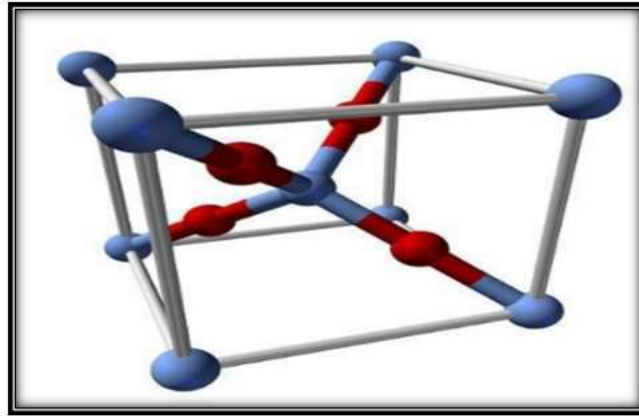


الشكل (4.I) : أكسيد الفضة Ag_2O [19].

3.3.3.I. خصائص أكسيد الفضة :

1.3.3.3.I. الخصائص البنيوية :

من الناحية البنيوية يتكوّن أكسيد الفضة من ذرتين من الفضة وذرة واحدة من الأكسجين، ويُعرف وفق تسمية الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية باسم أكسيد الفضة (I)، حيث يشير العدد (I) إلى حالة الأكسدة +1 لعنصر الفضة. ويتميّز هذا المركب بخصائصه الفيزيائية والكيميائية التي تجعله ذا أهمية في التطبيقات الكهروكيميائية، سيما في مجال البطاريات، فضلاً عن دوره في تخليق مركبات فضية أخرى [20].



الشكل (5.I) : بنية أكسيد الفضة Ag_2O [20].

2.3.3.3.I. الخصائص الضوئية :

تُظهر جسيمات أكسيد الفضة قدرة ملحوظة على امتصاص الضوء وتشتيته بكفاءة عالية، ويعود ذلك إلى تفاعلها القوي مع الضوء المرئي. وينشأ هذا السلوك البصري نتيجة اهتزاز

جماعي لإلكترونات التوصيل عند سطح الجسيمات عند تعرضها لضوء بطول موجي محدد، وهي الظاهرة المعروفة برنين البلازمون السطحي (SPR). يسهم هذا الرنين في زيادة كبيرة في شدة الامتصاص والتشتت الضوئي لجسيمات أكسيد الفضة Ag_2O ، مقارنةً بالمواد غير البلازمونية ذات الأحجام المماثلة. وتُعد الخصائص البصرية لهذه الجسيمات معتمدة بشكل أساسي على مجموعة من العوامل الفيزيائية، مثل حجم الجسيمات، وشكلها البنيوي، بالإضافة إلى معامل الانكسار للوسط المحيط بها. إذن يمكن ضبط الاستجابة الضوئية لـ Ag_2O من خلال التحكم في هذه المعايير، مما يتيح إمكانية توظيفه في تطبيقات فيزيائية وتقنيات متقدمة مثل الاستشعار البصري، والأجهزة الفوتونية، وتخزين البيانات الضوئية [21].

4.3.I. تطبيقات أكسيد الفضة Ag_2O :

يُعد أكسيد الفضة (Ag_2O) مركبًا غير عضوي يتميز بخصائص فيزيائية وكيميائية مميزة. يُستخدم على نطاق واسع في التطبيقات الكهروكيميائية والبصرية والتحفيزية. يمتاز بقدرته على تكوين بنى نانوية وأغشية رقيقة ذات أداء وظيفي متقدم من بين تطبيقاته نذكر: الخلايا الشمسية، التشخيص الطبي والتحفيز الضوئي [22].



الشكل (6.I): تطبيقات أكسيد الفضة Ag_2O [22].

4.I. خصائص المذيبات :

تختلف الخصائص الفيزيائية والكيميائية لكل من الماء المقطر، الميثانول، والإيثانول بشكل كبير بناءً على تركيبها الجزيئي وقوى الترابط بين جزيئاتها (مثل الروابط الهيدروجينية) [23].

1.4.I. الماء المقطر:

- ✓ القطبية : مذيب قطبي قوي جداً (أعلى قطبية بين الثلاثة).
- ✓ ثابت العزل الكهربائي: مرتفع جداً، مما يمنحه قدرة عالية على تفكيك الأيونات وإبطاء نمو البلورات أحياناً.
- ✓ درجة الغليان: 100 درجة مئوية.
- ✓ اللزوجة : متوسطة
- ✓ السمية والأمان: آمن تماماً، غير سام، وغير قابل للاشتعال.
- ✓ تأثيره في التحضير البنيوي: يميل إلى إنتاج جسيمات نانوية أكبر حجماً مقارنة بالكحولات بسبب سرعة الترسيب العالية وغياب السلاسل الكربونية التي تعيق التكتل.

2.4.I. الميثانول :

- ✓ القطبية : كحول قطبي، لكن قطبيته أقل من الماء بسبب وجود مجموعة الميثيل.
- ✓ ثابت العزل الكهربائي: متوسط
- ✓ درجة الغليان : منخفضة 64.7 °مئوية، مما يجعله سريع التبخر أثناء تجفيف العينات.
- ✓ اللزوجة : منخفضة ، مما يسهل حركة الأيونات في المحلول.
- ✓ السمية والأمان: شديد السمية وقابل للاشتعال بشدة.
- ✓ تأثيره في التحضير البنيوي: يساعد في الحصول على جسيمات نانوية أصغر حجماً وأكثر تجانساً بسبب انخفاض لزوجته وسرعة تبخره، مما يحد من نمو البلورات الزائد.

3.4.I. الإيثانول:

- ✓ القطبية : قطبي، لكنه أقل قطبية من الماء والميثانول بسبب السلسلة الكربونية الأطول
- ✓ ثابت العزل الكهربائي: أقل من الميثانول
- ✓ درجة الغليان: 78.4 °مئوية.
- ✓ اللزوجة : أعلى من الماء والميثانول .
- ✓ السمية والأمان: أقل سمية بكثير من الميثانول، لكنه قابل للاشتعال.
- ✓ تأثيره في التحضير البنيوي: اللزوجة العالية للإيثانول تمنع تكتل الجسيمات مما يجعله ممتازاً للحصول على أغشية رقيقة متجانسة وجسيمات نانوية ذات مساحة سطحية عالية.

الفصل الثاني

**طرق ترسيب وتوصيف العينات ودراسة
خصائصها الضوئية والبنیوية**

1.II. تمهيد :

يعد مجال الأغشية الرقيقة من المجالات الأساسية في الفيزياء نظرا لدوره المهم في التطبيقات الإلكترونية والبصرية، يهدف هذا الفصل إلى تقديم موجز حول مفهوم الأغشية الرقيقة مع التطرق إلى أهم طرق ترسيبها بالتركيز على طريقة الرش الحراري الكيميائي، كما سيتم عرض الجانب التجريبي الذي يوضح خطوات تحضير وترسيب العينات وفي الأخير سنعرض أبرز تقنيات توصيف الأغشية الرقيقة المستخدمة لدراسة خصائصها البنيوية والضوئية .

2.II. مفهوم الأغشية الرقيقة :

يعرف الغشاء الرقيق بأنه بنية مادية ثنائية الأبعاد تقريبا، ناتجة عن ترسيب مادة معينة بحيث يكون أحد أبعاده (السُمك) محدودا جدا، يتميز هذا السُمك بقيمته المتناهية في الصغر، إذ يقع عادة ضمن المجال النانومتري وقد يمتد إلى بضعة ميكرومترات كحد أقصى ، وغالبا ما يكون أقل من ميكرومتر واحد ، يؤدي هذا الانحصر البعدي إلى ظهور خصائص فيزيائية وكيميائية مميزة تختلف عن نظيرتها في المواد الصلبة [24]. يتمثل الفرق الأساسي بين المواد الكتلية والطبقات الرقيقة في طبيعة العوامل المؤثرة في خصائصها الفيزيائية. ففي المواد الكتلية تهيمن الخصائص الحجمية نتيجة قلة تأثير السطح، بينما في الطبقات الرقيقة تزداد نسبة الذرات السطحية، فتغدو تأثيرات السطح والقيود البُعدية عاملاً متحكماً في سلوك المادة. ومع تناقص السُمك تتعزز التأثيرات ثنائية البعد وظواهر الحصر، إذ أن زيادة السُمك إلى ما بعد قيمة حرجة تؤدي إلى استعادة الخصائص المميزة للحالة الكتلية [25].

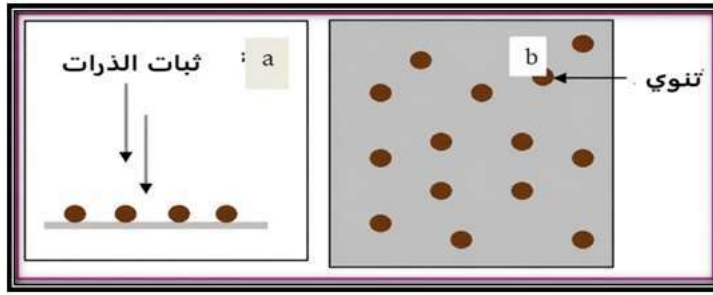


الشكل (1.II): رسم توضيحي لغشاء رقيق.

3.II. آليات تشكيل الأغشية الرقيقة :

1.3.II. التثوي :

التثوية هي مرحلة ابتدائية في نمو الأغشية الرقيقة، تتمثل في تشكل نوى ممتزجة على سطح الركيزة عند وصول الجسيمات إلى السطح، ثم تزداد فيزيائياً وتفقد توازنها الترموديناميكي، مما يؤدي إلى انتشارها نتيجةً لذلك، تتجمع الذرات لتشكل عناقيد صغيرة تكون هذه العناقيد في البداية غير مستقرة (دون الحجم الحرج)، وقد تتفكك أو تنفصل [26]. ومع استمرار التصادم والتجمع، تنمو هذه العناقيد إلى أن تبلغ الحجم ، حيث تصبح مستقرة ترموديناميكياً.



الشكل (2.II): رسم توضيحي لمرحلة التثوي [26].

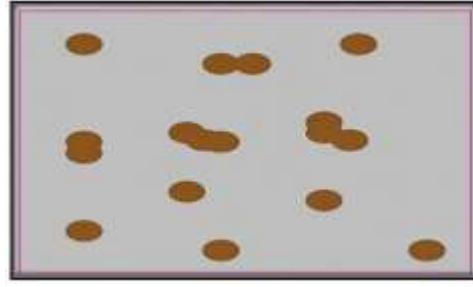
2.3.II. الإلتحام :

خلال هذه المرحلة، تزداد النوى في الحجم والعدد تدريجياً حتى تصل إلى كثافة تنوية قصوى. ويتحدد كلٌّ من هذه الكثافة ومتوسط حجم الجزر بعوامل حركية وحرارية متعددة، منها: طاقة الجسيمات، معدل الترسيب، ، طاقة تنشيط الانتشار السطحي، ودرجة حرارة الركيزة، إضافةً إلى طبيعة السطح وتركيبه الكيميائي تنمو النوى عبر آليتين رئيسيتين:

➤ **الانتشار السطحي:** ويؤدي إلى نمو جانبي للجزر.

➤ **الانتشار العمودي:** ويسبب نمواً عمودياً للطبقة ويُعد النمو الجانبي هو الآلية الغالبة، مما يؤدي إلى تقارب الجزر تدريجياً واندماجها، وبالتالي تشكُّل بنية شبه متصلة للغشاء

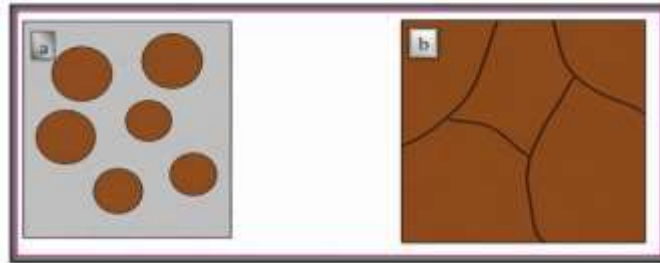
[4].



الشكل (3.II) : رسم توضيحي لمرحلة الإلتحام [4].

3.3.II. النمو :

تمثل مرحلة النمو الطور النهائي لتشكل الغشاء الرقيق، حيث تخضع الجزر لعملية اندماج تدريجي مصحوبة بظاهرة التكتل (Agglomération)، مما يؤدي إلى زيادة أبعادها. تتعزز هذه الظاهرة مع ارتفاع قابلية الحركة السطحية للذرات الممتزة، والتي ترتبط مباشرة بزيادة درجة حرارة الركيزة. مع استمرار النمو، تتوسع الجزر مع بقاء فجوات وقنوات بينية، فتتحول البنية من نظام جزر منفصلة إلى بنية مسامية مترابطة وفي النهاية، تُملأ هذه الفراغات تدريجياً، مما يؤدي إلى تشكل غشاء رقيق متصل [4].



الشكل (4.II) : رسم توضيحي لمرحلة النمو [4].

4.II. أنماط نمو الأغشية الرقيقة :

1.4.II. النمو ثنائي الأبعاد (2D) :

يحدث هذا النمط عندما تكون قوة التجاذب بين الذرات والركيزة كبيرة. في هذه الحالة تنتشر الذرات المترسبة على سطح الركيزة لتكوّن طبقة ذرية كاملة، ثم يستمر النمو بشكل طبقات متتالية، أي نمو منتظم ثنائي الأبعاد.

2.4.II النمو ثلاثي الأبعاد (3D):

في هذا النمط تكون قوى التماسك بين الذرات أقوى من تفاعلها مع سطح الركيزة، مما يؤدي إلى تكون الذرات على شكل نوى تتحول إلى جزر تنمو في الإتجاهات الثلاثة ، يُلاحظ هذا النوع غالبًا عند ترسيب المعادن على ركائز عازلة.

3.4.II النمو المختلط (2D-3D):

يمثل هذا النمط حالة وسطية، حيث يبدأ النمو أولاً بشكل طبقة أو عدة طبقات ثنائية الأبعاد، ثم يتحول لاحقًا إلى نمو ثلاثي الأبعاد على شكل جزر نتيجة تغير طاقة التفاعل بين الذرات والركيزة [27].

5.II طرق ترسيب الأغشية الرقيقة :

1.5.II طرق فيزيائية:

⇐ طريقة الترسيب بالتبخير الحراري

⇐ طريقة الترسيب بالرش المهبطي

⇐ طريقة الترسيب بالإقترلاع بالليزر

2.5.II طرق كيميائية:

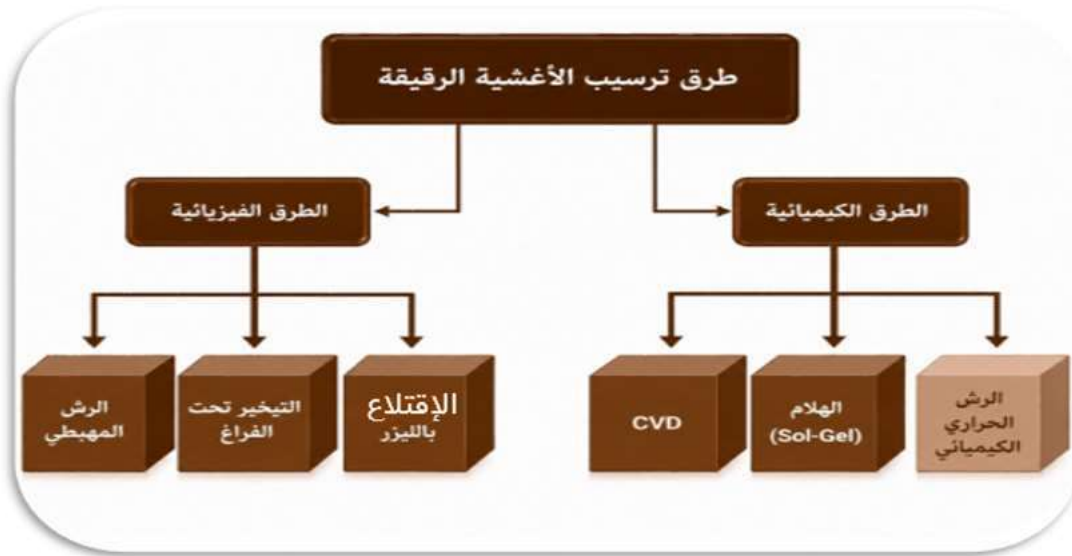
⇐ طريقة الترسيب الكيميائي البخار CVD

⇐ طريقة الترسيب بواسطة المحلول الهلامي (الغمس ، الدوران)

⇐ طريقة الترسيب بالرش الكيميائي الحراري.

يلخص الشكل (5.II) بعض طرق ترسيب الأغشية الرقيقة الفيزيائية والكيميائية

[28,30].



الشكل (5.II) : مخطط توضيحي لطرق ترسيب الأغشية الرقيقة.

حيث ركزنا في بحثنا على أحد الطرق الكيميائية وهي طريقة الرش الكيميائي الحراري.

6.II. تقنية الترسيب بطريقة الرش الكيميائي الحراري (pyrolysis Spray) :

هي إحدى تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة، وهو يتكوّن من كلمتين أساسيتين تعبّران عن مبدأ العملية.

❖ الرش (Spray):

يدل على تحويل المحلول السائل إلى رذاذ مكوّن من قطرات دقيقة جداً بواسطة جهاز رشّ، ثم توجيهه نحو سطح الركيزة [31].

❖ التحلل الحراري (Pyrolyse) :

هو عملية تفكك كيميائي لمادة صلبة أو سائلة بفعل التسخين في غياب الأكسجين، مما يؤدي إلى تكسير الروابط وتكوّن جزيئات أصغر غالباً متطايرة. ويُستعمل هذا المبدأ لتحلل المركبات الأولية بهدف الحصول على عنصر فلزي أو طور صلب جديد [32].

1.6.II. مبدأ تقنية الرش الحراري الكيميائي :

تعتمد تقنية الرش الحراري على تحويل محلول كيميائي يحتوي على المواد الأولية (Precursors) إلى رذاذ مكوّن من قطرات ميكروية دقيقة، وذلك باستخدام مرذاذ هوائي تقليدي أو مرذاذ . وتتميّز هذه القطرات بصغر أقطارها، والتي تكون عادة في حدود عشرات

الميكرومتر، مما يسهّل انتقالها المنتظم نحو سطح الركيزة. يُوجّه هذا الرذاذ نحو ركيزة مسخّنة إلى درجة حرارة مناسبة تُضبط بدقة وفق طبيعة المادة المراد ترسيبها. عند وصول القطرات إلى السطح الساخن، تتعرض لعملية تبخر سريع للمذيب، يعقبها تحلل حراري (Pyrolysis) للمركبات الكيميائية المذابة. يؤدي هذا التحلل إلى حدوث تفاعلات كيميائية غير متجانسة على سطح الركيزة، تُسفر عن تكوين المادة المطلوبة في صورة طبقة رقيقة متماسكة [33].

في هذه الظروف الحرارية، يتم التخلص الفوري من النواتج الثانوية المتطايرة، بينما تظل الأنواع غير المتطايرة مترسبة على سطح الركيزة، مما يساهم في نمو الطبقة الرقيقة تدريجياً مع استمرار عملية الرش. يمكن توصيف آلية تكوّن الأغشية الرقيقة بواسطة هذه التقنية من خلال المراحل الأساسية التالية:

- ⇐ توليد قطرات دقيقة ذات توزيع حجمي شبه متجانس عند مخرج الفوهة.
- ⇐ انتقال القطرات عبر الوسط نحو الركيزة تحت تأثير العوامل الديناميكية والحرارية.
- ⇐ تبخر المذيب قبل أو عند ملامسة السطح، متبوعاً بالتحلل الحراري للمركبات الأولية.
- ⇐ ترسيب النواتج الصلبة وتراكمها مكونة طبقة رقيقة ذات بنية محددة.
- ⇐ تخضع القطرات أثناء انتقالها من المرذاذ إلى الركيزة إلى مجموعة من التحولات الفيزيائية والكيميائية، تشمل تغير درجة الحرارة، والسرعة، والحجم نتيجة التبخر، إضافة إلى تغير في التركيب الكيميائي. وتؤثر هذه العوامل بشكل مباشر على الخصائص البنيوية والفيزيائية للطبقة المترسبة [33].

II.2.6. مزايا تقنية الرش الحراري الكيميائي :

- ⇐ إنخفاض درجة الحرارة المستخدمة في الترسيب مما يسمح بترسيبها على ركائز متنوعة.
- ⇐ إمكانية الترسيب على مساحات واسعة.
- ⇐ تمكن من إنتاج طبقات ذات خصائص جيدة على ركائز مختلفة الأشكال دون الحاجة إلى الفراغ.
- ⇐ تعتبر هذه التقنية أقل تكلفة مقارنة بالأجهزة المستخدمة [34].

II.3.6. عيوب تقنية الترسيب بالرش الحراري :

- ⇐ انها تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على أغشية متجانسة .

← تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط، اي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر باستخدام السبائك[35].

7.II. الجانب التجريبي :

1.7.II. الهدف من العمل :

يهدف هذا العمل إلى دراسة تأثير نوع المذيب المستخدم على الخصائص البصرية والبنوية للأغشية الرقيقة لأكسيد الفضة، المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري. ولتحقيق ذلك، قمنا باذابة كتلة مقدارها 0.42 غ من نترات الفضة ($Ag(NO_3)$) المستعملة كمصدر للفضة، في ثلاثة انواع مختلفة من المذيبات التي لها نفس الحجم المقدّر ب 50 مل فتحصلنا على ثلاثة محاليل مختلفة بتركيز مولاري يقدر 0,05 مول/لتر، وترسيبها على ركيزة من الزجاج عند درجة الحرارة 473.15 كلفن، للحصول على ثلاثة عينات من أكسيد الفضة Ag_2O مختلفة الخصائص الفيزيائية.

2.7.II. إختيار الركيزة :

يعتمد اختيار الركائز على:

← الخصائص الفيزيائية: يجب أن تكون الخواص الفيزيائية للركائز مطابقة لنوع الدراسة التي نريد إجراؤها، على سبيل المثال: لدراسة الخصائص الضوئية، من الضروري اختيار ركيزة ذات معامل انكسار أقل من المادة المراد إيداعها. وبما ان الدراسات الضوئية تعتمد على قياس نسبة الشفافية و الامتصاصية البصرية في النطاق المرئي، ولذلك يجب أن تكون الركيزة شفافة للضوء المرئي. كما ان معامل التمدد الحراري لهذه الاخيرة يجب ان يكون متقاربا في القيمة مع المادة المرسبة وذلك لتقليل قيمة الاجهاد للغشاء الرقيق المترسب وكذلك خفض قيمة الضغط في السطح البيني بين الغشاء والركيزة. كما نختار نوع الركيزة لأسباب اقتصادية [36].

← درجة حرارة التحضير: نختار الركائز التي تحتل درجة حرارة التحضير لكي لا تتكسر او تذوب.

الركائز التي اخترناها لترسيب الاغشية الرقيقة لأكسيد الفضة هي ركائز زجاجية، مقطوعة بواسطة قلم ماسي الى شرائح لها سطح (2.5×2.5) سم² وسمك 1.2 ملم، ويمثل الشكل (6.II) صورة للركائز المستخدمة.



الشكل (6.II): الركيزة المستعملة في ترسيب Ag_2O .

3.7.II. إجراءات تنظيف الركيزة:

تؤثر نظافة سطح الركيزة بشكل مباشر على آليات التنوي ونمو الطبقات الرقيقة، حيث تؤدي الشوائب إلى اضطراب البنية البلورية وتدهور الخصائص الفيزيائية. لذلك نطّفنا الركائز وفق الخطوات التالية [37]:

✓ غسل أولي بمنظف عادي ثم شطف بالماء المقطر.

✓ وضعها في دورق به الأسيتون لمدة 10 دقائق.

✓ وضعها بالإيثانول لمدة 10 دقائق، ثم شطفها بالماء المقطر لإزالة البقايا الدقيقة.

✓ تجفيفها في درجة حرارة 100 درجة مئوية .

يهدف هذا البروتوكول إلى الحصول على سطح نظيف ومتجانس ملائم لنمو الطبقات الرقيقة ذات خصائص جيدة قدر الامكان.

4.7.II. تحضير المحاليل:

يتم تحضير محلول متجانس بتركيز 0,05 مول / لتر عن طريق إذابة كتلة معينة من نترات الفضة (الشكل 7.II) في حجم 50 ملل من ثلاثة مذيبات مختلفة الا وهي: الميثانول ، الإيثانول و الماء المقطر يتم حساب كتلة نترات الفضة بالعلاقة التالية :

$$m = n \times M \dots\dots\dots(1.II)$$

$$n = C \times V \dots\dots\dots(2.II)$$

حيث أن:

- m : كتلة نترات الفضة ب g، M الكتلة المولية الجزيئية لنترات الفضة، C التركيز المولي للمحلول ب mol/L، V حجم المحلول ب L

انطلاقاً من العلاقتين 1 و 2 نستخرج عبارة الكتلة:

$$m = C \times V \times M \dots\dots\dots(3.II)$$

$$m = 0.05 \times 0.05 \times 170 = 0.425g$$



الشكل (7.II): عابطة مسحوق نترات الفضة

خضع المحلول لعملية تحريك مغناطيسي كما هو موضح في الشكل (8.II) عند درجة حرارة الغرفة لمدة ساعتين، بهدف الحصول على محلول متجانس وشفاف.

يوضح الجدول (1.II) الشروط المتبعة لترسيب الأغشية الرقيقة من Ag_2O باستخدام تقنية الرش الحراري (Spray Pyrolysis) على ركائز زجاجية :

الجدول (1.II): الشروط المتبعة لترسيب الأغشية الرقيقة من Ag_2O .

نوع المذيب	حجم المحلول المرسب ml	المسافة بين الفوهة والركيزة cm	التركيز mol/L	درجة حرارة الركيزة °C
الإيثانول الميثانول الماء مقطر	5	25	0,05	200

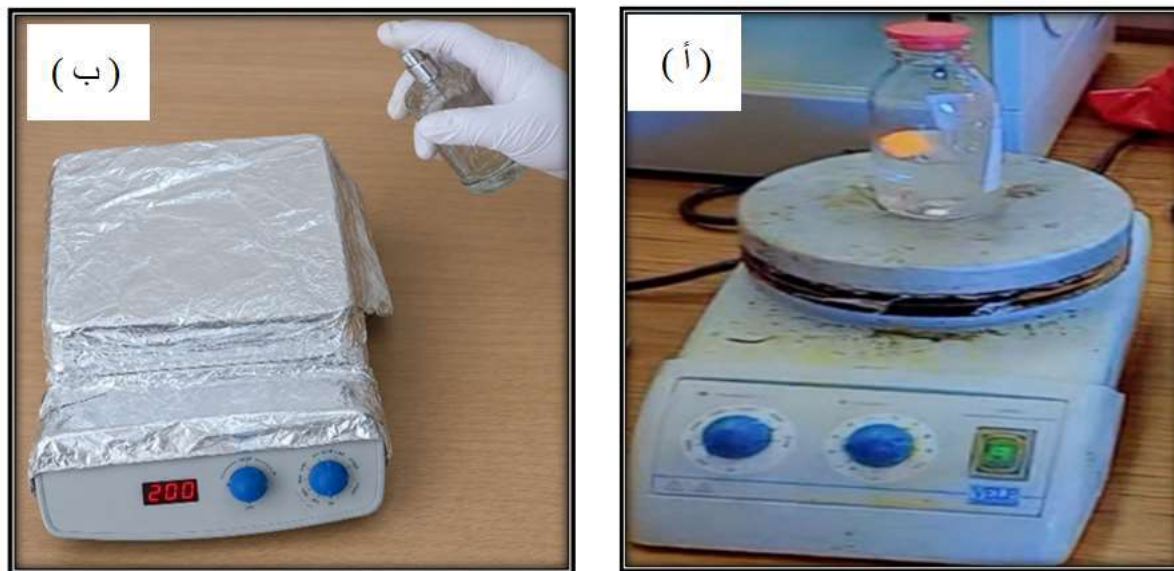
5.7.II. ترسيب الطبقة الرقيقة من أكسيد الفضة Ag_2O :

بعد إتمام تحضير كلٍّ من الركيزة والمحلول، نبدأ مباشرة عملية الترسيب باستخدام تقنية الرش الحراري (Spray Pyrolysis)، حيث تمر بعدة مراحل كما يلي:

← توضع الركيزة على حامل الركائز، تُسخَّن تدريجيًا حتى تصل إلى 200 °C.

← نرش قطرات دقيقة من المحلول على الركيزة الساخنة باستعمال ضاغط هواء، مما يؤدي إلى تنشيط التفاعل الكيميائي بين مكونات المحلول. في هذه الأثناء يتبخّر المذيب بفعل درجة الحرارة وتتكوّن طبقة Ag_2O على سطح الركيزة.

← بعد الإنتهاء نقوم بإيقاف التسخين وترك الركائز تبرّد تدريجيًا فوق الحامل إلى غاية الوصول إلى درجة حرارة الغرفة، وذلك لتجنب الصدمات الحرارية التي قد تسبب تشقق الزجاج. بعد ذلك، يتم جمع العينات المتحصّل عليها، ثم تُعاد عملية الترسيب مع تغيير المذيب في كل تجربة. الشكل (8.II.ب) يوضح الرش الكيميائي الحراري.

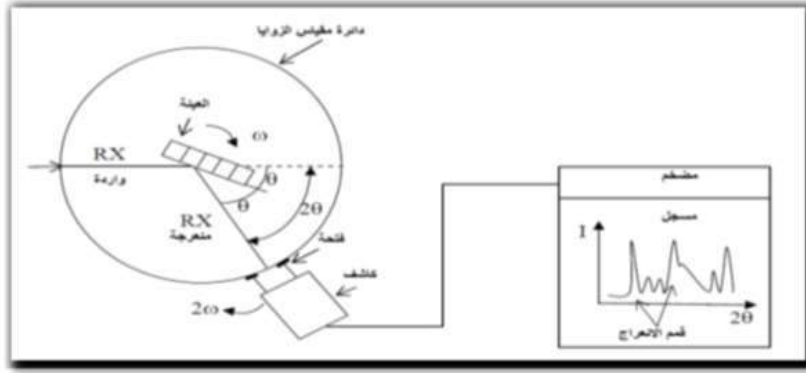


الشكل (8.II): (أ) عملية خلط المحلول، (ب) تقنية الترسيب بواسطة تقنية الرش الكيميائي الحراري.

8.II. طرق توصيف الأغشية الرقيقة :

1.8.II. حيود الأشعة السينية (XRD):

تُعدّ تقنية حيود الأشعة السينية وسيلة أساسية لتحديد البنية الداخلية للمواد، حيث تمكّن من التمييز بين المواد البلورية وغير البلورية على نمط الحيود الناتج. وفي حالة المواد البلورية، تسمح هذه التقنية باستخلاص معطيات بنيوية دقيقة، من بينها اتجاهات النمو البلوري للطبقات المترسّبة، وثوابت الشبكة البلورية، إضافةً إلى التقدير التقريبي لأحجام البلورات. يعتمد مطياف الأشعة السينية على مصدر يُولّد أشعة سينية أحادية الطول الموجي تُسلّط على عينة متعددة البلورات. عند تفاعل هذه الأشعة مع المستويات الذرية داخل البلورات، يحدث انعكاس منتظم وفق زوايا محددة تحقق شرط التداخل البناء، كما يعبر عنه قانون براغ. تُسجّل الأشعة المنعكسة بواسطة كاشف بدلالة زوايا الحيود مثلما هو موضح في الشكل (13.II)، مما يسمح بتحليل البنية البلورية واستخراج خصائصها الفيزيائية بدقة [38].



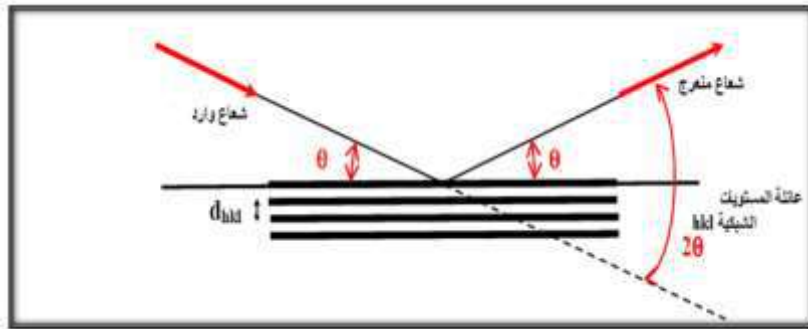
الشكل (9.II): مخطط توضيحي لمبدأ عمل مطياف X RD [30].

يتم من خلال هذه الطريقة تحديد عدة ثوابت خاصة بالبنية البلورية منها:

1.1.8.II. المسافة البينية بين المستويات البلورية :

وهي المسافة العمودية الفاصلة بين مستويين متوازيين ومتتاليين من الذرات داخل الشبكة البلورية، تُحسب باستخدام قانون براغ حيث استطاع العالم براغ وضع قانون يظهر الشروط التجريبية للتداخل البناء والذي يفسر بواسطته انعراج الاشعة X على المستويات البلورية للمادة الشكل (10.II) ويكتب كالتالي:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad \dots\dots\dots(4.II)$$



الشكل (10.II): رسم توضيحي لانعراج الاشعة السينية على المستويات البلورية [39].

2.1.8.II. حجم الحبيبات D :

يتعلق حجم الحبيبات بالخواص الفيزيائية والكيميائية للمادة. وهو متوسط حجم النطاقات البلورية المرتبة التي تساهم في تشتيت الأشعة بشكل متشابه ويُحسب باستخدام علاقة Scherrer لأعلى قمة حيود بالاستعانة بحيود الاشعة X [40,41] :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \dots\dots\dots(5.II)$$

3.1.8.II. ثابت الشبكة a:

هي أطوال أضلاع وحدة الخلية البلورية التي تتكرر في الفضاء لتشكل البلورة يتم حساب ثابت الشبكة a من قانون براغ بالعلاقة الخاصة بالبلورات المكعبة مثل أكسيد الفضة Ag₂O التالية [14-42]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + K^2 + l^2}} \dots\dots\dots (6.II)$$

4.1.8.II. كثافة الانحلال δ :

هي مقياس لعدد العيوب الخطية (الانخلاعات) في وحدة المساحة من البلورة، وتعبّر عن مدى تشوه الشبكة البلورية نتيجة ظروف التحضير أو نوع المذيب نستطيع حسابه من العلاقة :

$$\delta = \frac{1}{D^2} \dots\dots\dots (7.II)$$

5.1.8.II. الاجهاد ε :

يُعطى القياس التجريبي لثابت الشبكة مؤشراً على حالة الإجهاد في الطبقات المترسبة عند مقارنتها بقيمة ثابت الشبكة النظرية 4.72 Å لأكسيد الفضة. وعليه فالاجهاد هو التغير الموضعي الصغير في المسافات البينية للشبكة البلورية الناتجة عن العيوب، الإجهادات الداخلية، أو الشوائب وتشويه البلورة. يمكن حساب الإجهادات الداخلية من المعادلات التالية [37]:

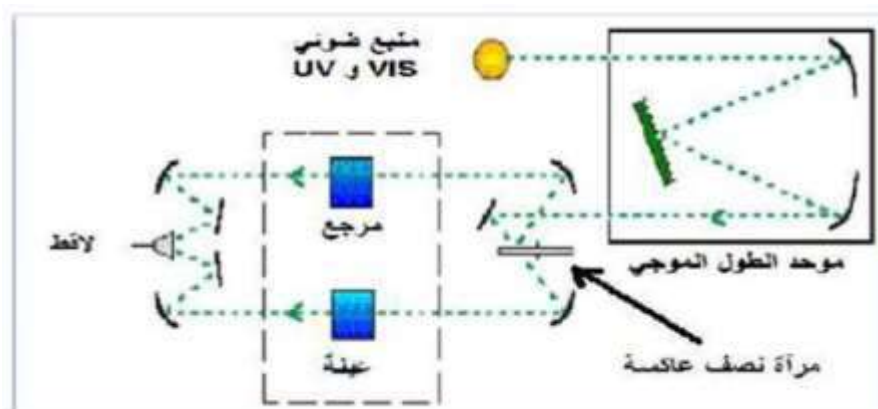
$$\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0} \dots\dots\dots (8.II)$$

2.8.II. التحليل الطيفي بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Visible) :

يُعد قياس طيف الامتصاص في المجال المرئي أو فوق البنفسجي تقنية تحليلية مستخدمة على نطاق واسع، حيث تعتبر تقنية بسيطة وسريعة، يوفر مقياس طيف الامتصاص المرئي وفوق البنفسجي معلومات عن كمية الضوء الممتص عند كل طول موجي مما يجعل من الممكن تحديد نطاقات الامتصاص للعينة. تسمح هذه التقنية، أولاً وقبل كل شيء، بالتحقق من تكوين البلورات النانوية في خليط التفاعل لأن هذه الأجسام لها مستويات طاقة منفصلة وهذا ما يؤدي إلى وجود قمم امتصاص على الطيف [43].

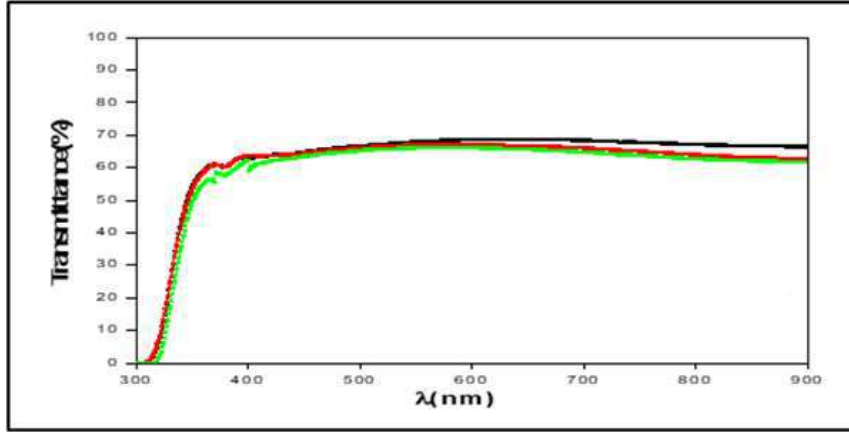
يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة، جزء منه يمتص أو ينفذ عبر العينة. تحدث اضطرابات في البنية الالكترونية للطبقة الرقيقة بمجرد امتصاص المادة للضوء في نطاق الأشعة المرئية وفوق البنفسجية، مما ينتج انتقال الالكترونات الى مستويات طاقة أعلى. تقع هذه التحولات في المجال فوق البنفسجي بين (380-400 نانومتر) وفي المجال المرئي (400nm-900nm) [44-46].

تم استخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-vis) الذي يعتمد في عمله على مصدر ضوئي مكوّن من مصباحين: مصباح التنغستن ومصباح الديتريوم (الشكل 11.II) يمر الضوء المنبعث عبر موجّد الطول الموجي (Monochromateur) الذي يسمح باختيار طول موجي محدد بدقة. بعد ذلك، يتم توجيه الشعاع أحادي اللون نحو مرآة نصف عاكسة تقوم بتقسيمه إلى حزمتين. تمر الحزمة الأولى عبر العينة، والمتمثلة في ركيزة زجاجية مغطاة بطبقة رقيقة من المادة، بينما تمر الحزمة الثانية عبر عينة مرجعية، تكون عادة ركيزة زجاجية غير مغطاة.



الشكل (11.II): مبدأ عمل مطيافية (UV-visible) [47].

في المرحلة الأخيرة، تُوجّه الحزمتان نحو الكاشف، حيث يتم قياس ومقارنة شدتيهما من أجل الحصول على طيف النفاذية، كما هو موضح في الشكل (12.II).



الشكل (12.II): طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي

يتم من خلال هذه الطريقة تحديد عدة ثوابت منها:

II. 1.2.8. الفاصل الطاقي E_g :

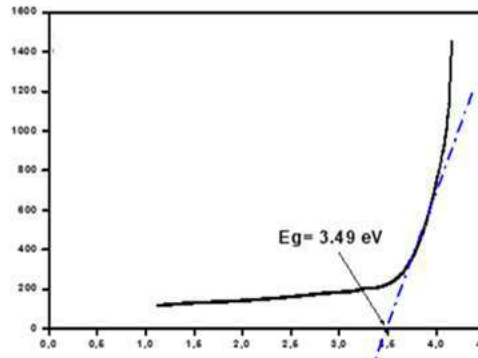
يعرف الفاصل الطاقي أو فجوة الطاقة الممنوعة في المواد شبه الموصلة والعازلة بأنه الحد الأدنى من الطاقة اللازمة لانتقال الإلكترون من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل ويرمز له بالرمز E_g ولتحديد قيمته يتم التعبير عن معامل الامتصاص α كدالة للفجوة البصرية من خلال نموذج Tauc [19]:

⇐ رسم منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^{1/n}$ بدلالة طاقة الفوتون $h\nu$

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A[h\nu - E_g] \quad \dots\dots\dots (9.II)$$

$$(h\nu) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(A)} \quad \dots\dots\dots (10.II)$$

⇐ ثم رسم المماس للجزء المستقيم للمنحنى حتى يقطع محور طاقة الفوتون $(h\nu)$ عند النقطة $(\alpha h\nu)^2=0$ فتمثل نقطة التقاطع هذه قيمة E_g مثل ما هو مبين في الشكل (13.II).



الشكل (13.II): منحنى تحديد فجوة الطاقة

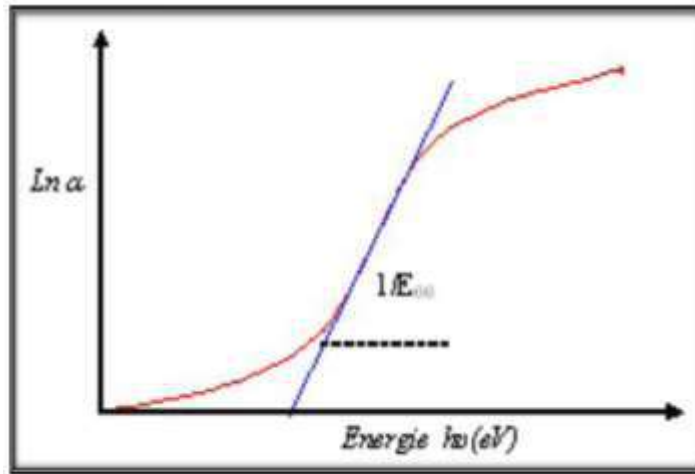
2.2.8.II. طاقة أورباخ E_{00} :

تعتبر طاقة أورباخ ثابت مهم يميز اضطراب المادة و يعبر عن مدى تشوه البلورة وتكون مستويات طاقة فرعية داخل الفجوة. وفقاً لقانون أورباخ، يكون التعبير عن معامل الامتصاص من الشكل [19]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \dots\dots\dots (11.II)$$

من خلال رسم بيان يمثل $\ln \alpha$ بدلالة $h\nu$ (الشكل 14.II) يمكننا الوصول الى تحديد قيمة أورباخ E_{00} حيث يمكننا كتابة المعادلة السابقة بالشكل:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}} \dots\dots\dots (12.II)$$



الشكل (14.II): منحنى تغيرات $\ln \alpha$ بدلالة $h\nu$.

يتم تحديد قيمة طاقة أورباخ بحساب الميل الموافق لهذا المنحنى، ومن المعادلة السابقة يتضح أن قيمة طاقة أورباخ تمثل مقلوب الميل المحسوب آنفاً.

3.1.8.II. تحديد معامل الامتصاص α :

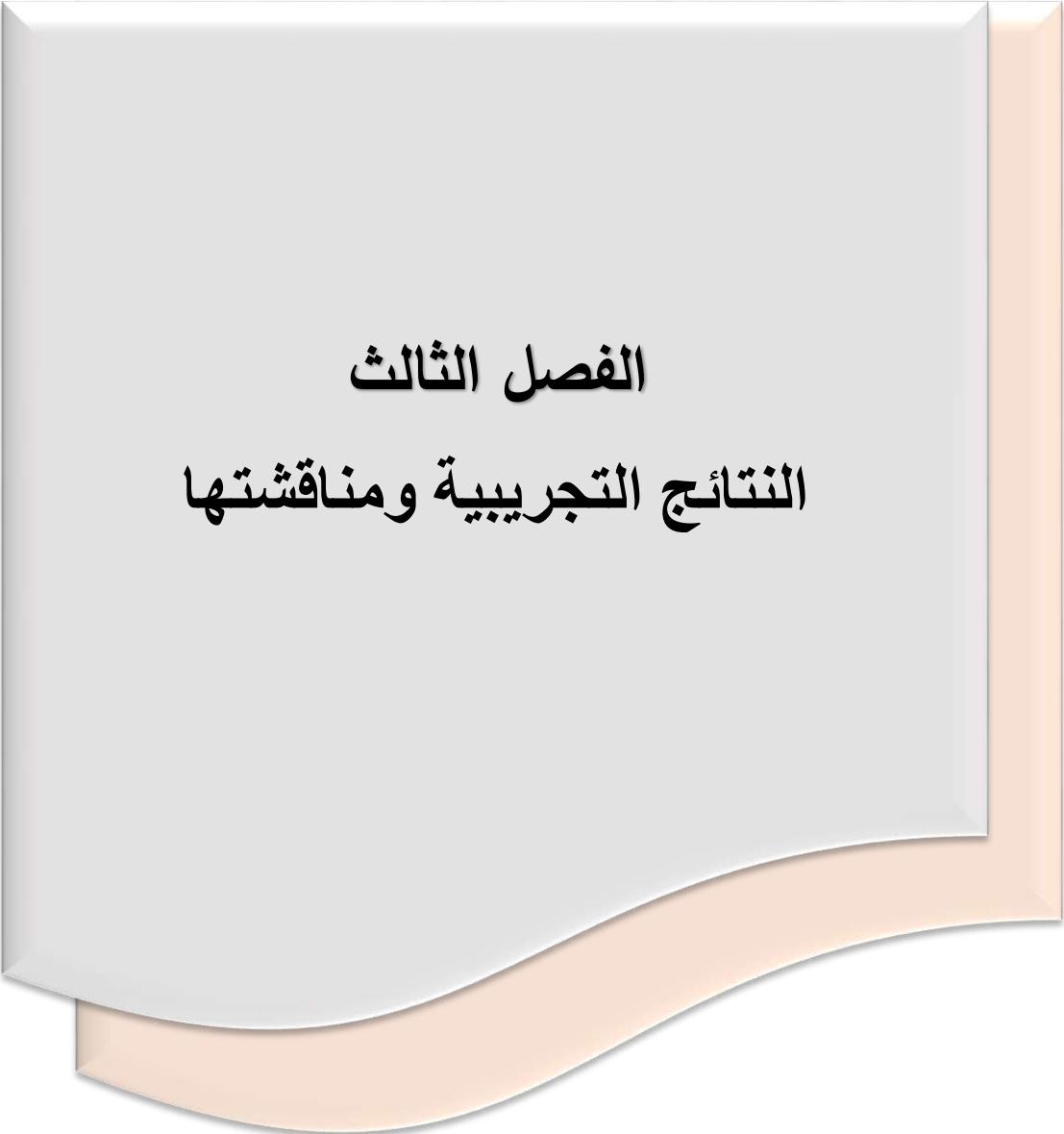
يمكننا طيف النفاذية من إيجاد معامل الامتصاص وهذا بالاعتماد على علاقة المعطاة كالاتي [43]:

$$T = e^{-\alpha \cdot d} \dots\dots\dots (13.II)$$

إذا تم التعبير عن النفاذية T بنسبة مئوية % يكون معامل الامتصاص بالشكل التالي:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \dots\dots\dots (14.II)$$

لمعرفة سمك الطبقة d يجب تحديد معامل الامتصاص لكل قيمة من النفاذية التي تتوافق مع الطاقة.



الفصل الثالث

النتائج التجريبية ومناقشتها

1.III. تمهيد :

نستعرض في هذا الفصل النتائج التجريبية المتحصل عليها، ونحاول تحليلها ومناقشتها بالإعتماد على المعطيات النظرية وبعض الدراسات السابقة، كما سنقوم بتفسير التغيرات المسجلة في هذه الخصائص عندما غيرنا نوع المذيب الذي استخدمناه في اذابة نترات الفضة. ولتسهيل الدراسة سنستخدم التسميات التالية:

S_{eau} : نقصد بها العينة التي استخدمنا فيها الماء كمذيب لنترات الفضة.

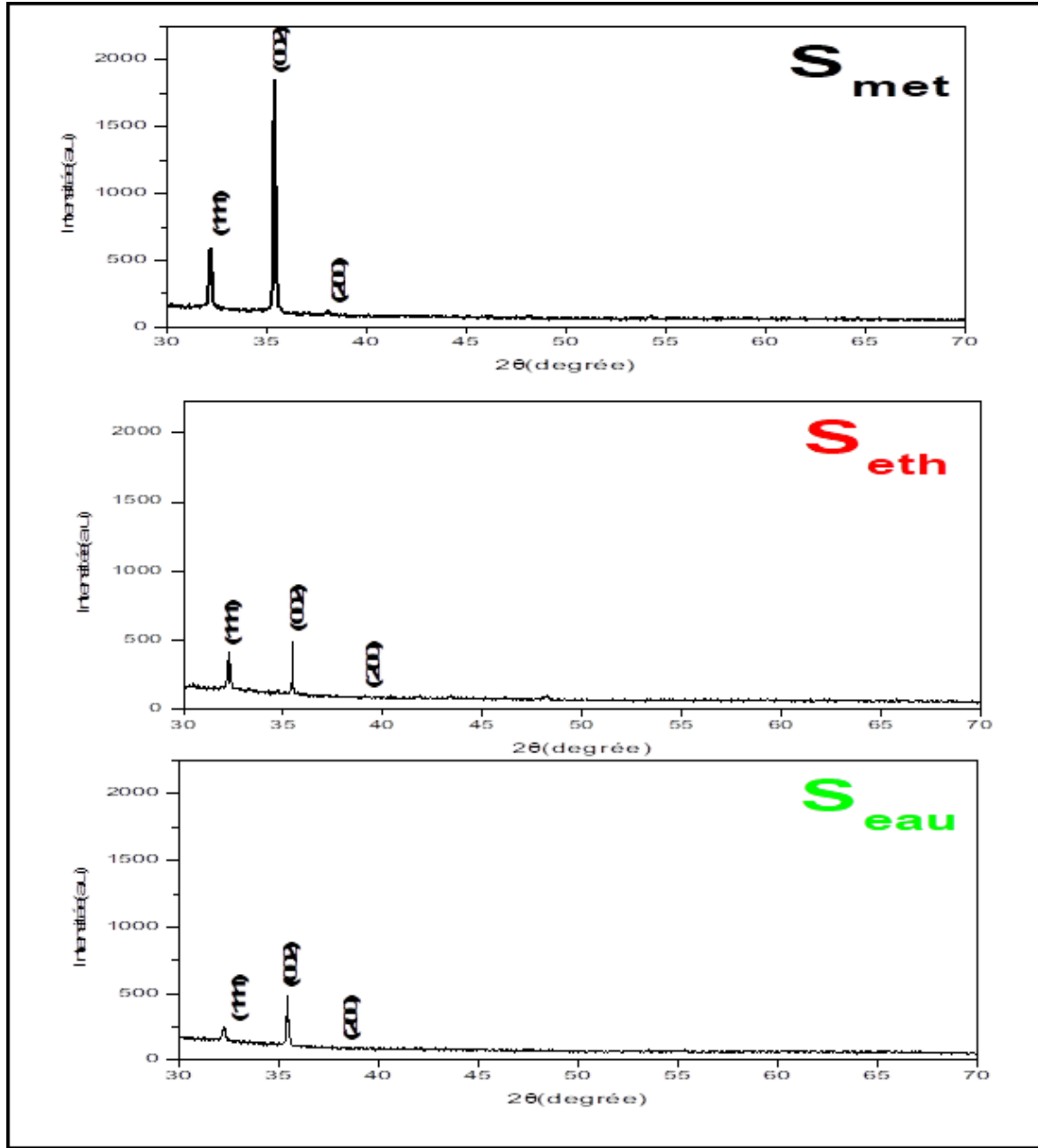
S_{eth} : نقصد بها العينة التي استخدمنا فيها الإيثانول كمذيب لنترات الفضة.

S_{met} : نقصد بها العينة التي استخدمنا فيها الميثانول لنترات الفضة.

2.III. دراسة تأثير نوع المذيب على الخصائص البنيوية لأكسيد الفضة :

1.2.III. انعراج الأشعة السينية :

يُعد حيود الأشعة السينية أحد الأساليب المتخصصة المستخدمة في توصيف البنية البلورية للمواد الصلبة. وباستخدام هذه التقنية، درسنا تطور بنية عيناتنا كدالة لتغير المذيب، بالإضافة إلى تحديد حجم البلورات (الحبيبات) والإجهاد. يوضح الشكل (1.III) أطراف حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد الفضة الرقيقة للعينات الثلاثة S_{eau} و S_{eth} و S_{met} في مجال الزوايا $2\theta = 30^\circ \text{---} 70^\circ$.



الشكل (1.III) : منحنيات انعراج الأشعة السينية لثلاث عينات مختلفة من أغشية أكسيد الفضة.

من خلال التحليل البنيوي المباشر للمنحنيات، نلاحظ أن نوع المذيب أحدث تأثيراً جوهرياً على شدة التبلور والاتجاه البلوري المفضل عند نفس درجة الحرارة والتركيز، حيث أنه وفي جميع العينات تظهر ثلاث قمم رئيسية مميزة عند زوايا الحيود المحصورة بين 30° و 40° . هذه القمم تمتلك ثوابت ميلر لأكسيد الفضة Ag_2O الموضحة على الرسم وهي (111) و (002) و (200) لكن التقارب الكبير في قيم مواقع القمم في العينات الثلاث (الجدول 1.III) يعني أن التركيب البلوري

الأساسي ونوع الشبكة البلورية لم يتغيرا بتغير المذيب، مما يدل على استقرار الطور الناتج في الحالات الثلاث. ان القيم التجريبية لمواقع حواف براغ في جميع العينات متقاربة للقيم النظرية لأكسيد الفضة Ag_2O مما يؤكد تشكل هذا الأكسيد في جميع العينات.

الجدول (1.III): القيم التجريبية لكل من مواقع حافة براغ والشدة للعينات الثلاثة

(200)		(002)		(111)		ثوابت ميلر	من
الشدة			موقع حافة براغ (°2θ)			العينة	
125.47	38.12	1859.06	35.28	620.09	32.38	S _{met}	
98.89	38.20	500	35.24	420.55	32.34	S _{eth}	
74.22	38.28	350.46	35.34	242.78	32.29	S _{eau}	

خلال هذه النتائج نلاحظ ان الفرق الوحيد يكمن في قيمة شدة هذه القمم بين العينات، وهو ما يفسر كالتالي:

بالنسبة للعيينة S_{met} : يعطي أعلى وأقوى قيم لشدة جميع القمم هذا يدل على أن الميثانول عند درجة الحرارة $200^\circ C$ وفر طاقة حركية مثالية وسرعة تبخر ساهمت في تكوين غشاء ذي بلورية عالية جداً وترتيب شبكي ممتاز. اما في ما يخص العينة S_{eth} : فنخفض الشدة بشكل ملحوظ مقارنة بالعيينة الاولى هذا يشير إلى انخفاض درجة التبلور وتشنت الذرات بشكل أكبر نتيجة اختلاف لزوجة وسرعة تبخر الإيثانول. في حين ان العينة S_{eau} يعطي أقل شدة للقمم، مما يعني أن العينة المحضرة بالماء تمتلك تبلور ضعيف، ويُعزى ذلك إلى أن حرارة $200^\circ C$ قد لا تكون كافية للتخلص تماماً من الرطوبة المتبقية أو لتوفير نمو بلوري منظم ناتج عن التحلل الحراري السريع للماء ذي التوتر السطحي العالي.

بالنسبة للاتجاه البلوري المفضل، نلاحظ جلياً أن القمة الكبرى والأكثر نمواً هي دائماً القمة (002)، (111)، ثم القمة الصغيرة جداً (200). هذا يعني أن بلورات أكسيد الفضة في جميع العينات تميل بوضوح للنمو على طول الاتجاه البلوري المفضل (002) لكن هذا النمو يكون في أقصى ازدهاره وتنظيمه عند استخدام مذيب الميثانول. سنهتم اذن بالنتائج الخاصة بهذا الاتجاه في الفقرات الآتية.

1.1.2.III. حجم البلورات (الحبيبات)

إذا نظرنا بدقة إلى عرض القمة ذات الاتجاه المفضل (002) عند منتصف الارتفاع (FWHM): فإن هذه الأخيرة حادة جداً وضيقة في منحنى العينة S_{met} ، وهو ما يشير حسب قانون شيرر إلى حجم بلوري أكبر ونمو حبيبي أفضل للبلورات النانوية الناتجة مقارنة بالعينة S_{eau} الذي تظهر القمة أعرض وأقل حدة. وحسب النتائج التجريبية المدونة في الجدول 2.III يقل الحجم الحبيبي بشكل ملحوظ عند الانتقال من الميثانول (83.44 نانومتر) في العينة S_{met} إلى الإيثانول (59.59 نانومتر) في العينة S_{eth} ثم إلى الماء (41.73 نانومتر). وهذا ممكن أن يكون راجع إلى طريقة التحلل الحراري حيث أن الميثانول يتبخر بسرعة فائقة مما يسمح بنمو بلوري سريع ومنظم للحبيبات (معدل نمو أعلى من معدل التنوي). أما الماء فيمتلك توتراً سطحياً عالياً وتبخراً أبطأ عند هذه الدرجة، مما يؤدي إلى زيادة مراكز التنوي العشوائية وتثبيط نمو الحبيبات، فينتج أصغر حجم حبيبي.

الجدول (2.III): القيم التجريبية لكل من حجم الحبيبات وثابت الشبكة و الاجهاد وكثافة الانخلاع للعينات الثلاثة.

العينة	الميثانول	الإيثانول	الماء المقطر
الحجم الحبيبي D (nm)	83.44	59.59	41.73
ثابت الشبكة a (Å)	4.72	4.75	4.80
الاجهاد ε	$7,20.10^{-2}$	$7,22.10^{-2}$	$7,37.10^{-2}$
كثافة الانخلاعات δ	$1,43.10^{-4}$	$2,81.10^{-4}$	$5,70.10^{-4}$

2.1.2.III. ثابت الشبكة البلورية:

نلاحظ من خلال الجدول السابق أن قيمة ثابت الشبكة في العينة S_{met} تساوي تماماً قيمة ثابت الشبكة النظري لأكسيد الفضة Ag_2O والمقدر ب $4.72\text{\AA}$ مما يؤكد تشكل هذا الأكسيد بصفة جيدة في هذه العينة. الزيادة في قيمة ثابت الشبكة تعني حدوث تمدد في الشبكة البلورية هذا التمدد ينتج مباشرة عن انخفاض الحجم الحبيبي؛ حيث تزداد نسبة الذرات الموجودة على السطح مقارنة بالحجم، مما يغير من قوى الترابط الذري ويوسع الشبكة قليلاً [48].

III.3.1.2. كثافة الانخلاعات:

تزداد كثافة الانخلاعات بشكل تدريجي من العينة S_{met} الى العينة S_{eth} وبعدها بشكل حاد في طبقات العينة S_{eau} مما يؤكد النتائج السابقة حيث انه كلما انخفض حجم الحبيبات كما وجدناه في حالة العينة الاخيرة زادت مساحة الحدود الحبيبية مما يؤدي طبيعيا الى توليد كمية اكبر من العيوب و الاضطرابات داخل البلورة.

III.4.1.2. الاجهاد :

ترتفع قيمة الإجهاد الداخلي مع الانتقال نحو العينة المحضرة بالماء (S_{eau}) وهو بسبب تراكم الانخلاعات العالي وصغر حجم الحبيبات، مما عرض الشبكة البلورية في هذه العينة الى ضغط وتشوه داخلي نتج عنه تمدد في ثابت الشبكة، وهذا ما يفسر التناسب الطردي بين الإجهاد وكثافة الانخلاعات و مدى تشوه وتمدد الشبكة البلورية نتيجة العيوب [49].

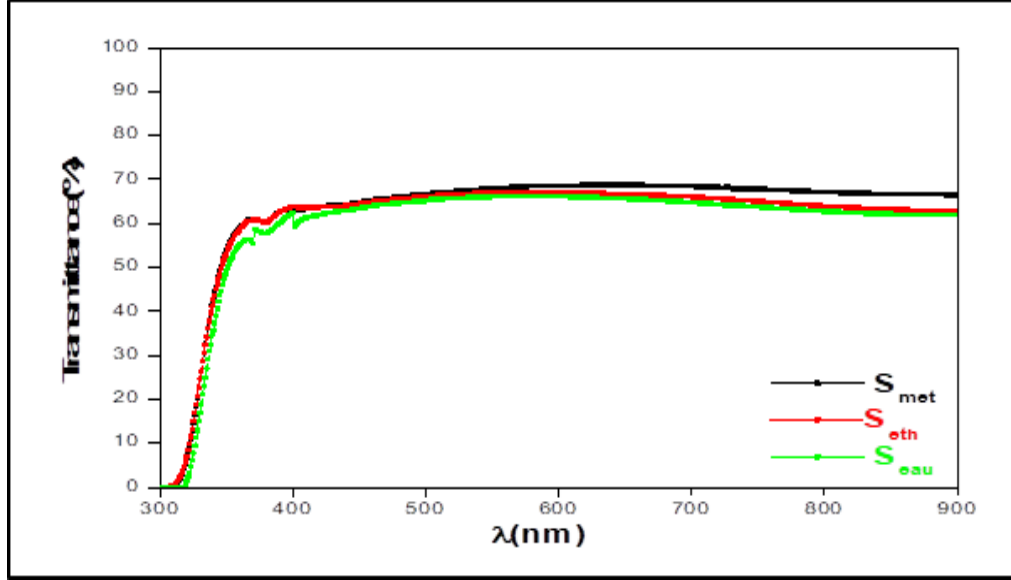
إذن أظهر تحليل DRX أن طبقات Ag_2O تتأثر باختلاف نوع المذيب حيث تمتلك العينة S_{met} بنية بلورية أفضل وذلك تبعاً لما بينته نتائج التحليل الطيفي UV-visible إذ امتازت هذه العينة بجودة بلورية مما انعكس في تسجيل أكبر فجوة طاقة وأقل اضطراباً وأعلى شفافية على عكس باقي العينات التي أظهرت نتائج معاكسة بسبب زيادة العيوب البنيوية .

3.III. دراسة تأثير نوع المذيب على الخصائص البصرية لأكسيد الفضة الناتج :

1.3.III. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية :

1.1.3.III. الشفافية :

أطياف الاشعة فوق البنفسجية والمرئية للعينات الثلاثة (S_{met} , S_{eth} , S_{eau}) ضمن مجال الأطوال الموجية 900-300 نانومتر موضحة في الشكل (2.III).



الشكل (2.III): اطياف الشفافية لأكسيد الفضة بدلالة تغير نوع المذيب

من خلال المنحنيات نلاحظ أنه بالنسبة للعينات الثلاث فإنها تُظهر السلوك نفسه تقريباً حيث تكون النفاذية ضعيفة جداً في المجال فوق البنفسجي الى غاية طول الموجة 330 نانومتر ثم يكون لها ارتفاع حاد بين 330 و 400 نانومتر الى ان تستقر في المجال المرئي المتواجد بين 400 و 900 نانومتر. ويؤكد هذا السلوك النموذجي ان أغشية أكسيد الفضة الناتجة في جميع العينات هي أكاسيد شبه موصلة. يمكن تقسيم المنحنيات الى ثلاث مناطق وهي:

← منطقة الامتصاص القوي (300-330 نانومتر):

في هذه المنطقة تكون النفاذية لجميع العينات قريبة من الصفر، هذا يعني أن:

- ✓ الفوتونات تمتلك أعلى من فجوة الطاقة.
- ✓ يحدث انتقال إلكتروني قوي من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل.
- ✓ معامل الامتصاص مرتفع جداً.

لذلك يمكن القول انه بغض النظر على نوع المذيب المستخدم فان جميع اغشية اكسيد الفضة في العينات الناتجة تمتص الأشعة فوق البنفسجية بكفاءة عالية. وهذه خاصية مهمة في تطبيقات المرشحات الضوئية والحساسات الضوئية

← منطقة حافة الامتصاص:

نلاحظ من خلال المنحنيات انه في المنطقة التي يكون فيها الطول الموجي بين 330 الى 400 نانومتر فان النفاذية تزداد بشكل حاد بالنسبة لمختلف العينات الثلاث أي أن الإمتصاص قوي حيث تسمى هذه المنطقة بحافة الامتصاص الأساسية يرجع السبب إلى تغير الخصائص الفيزيائية (الضوئية و الإلكترونية) للمادة المرسبة مما يزيد الامتصاص البصري أي امتصاص الفوتونات الساقطة يؤدي إلى انتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة التوصيل ويعود هذا الامتصاص إلى الانتقال الإلكتروني بين نطاقات الطاقة. يُستخدم التباين في النقل في هذه المنطقة لتحديد فجوة النطاق البصري [50]. إن تقارب مواقع الحافة يشير إلى أن فجوة الطاقة للعينات الثلاث متقاربة.

← المنطقة المرئية (400-900 نانومتر) :

عند زيادة الطول الموجي في مجال الضوء المرئي فان الطاقة الضوئية تنخفض الى قيمة اصغر من طاقة حافة الإمتصاص، مما يؤدي إلى زيادة في النفاذية في الأكاسيد المحضرة. و تصبح جميع الأكاسيد المحضرة شفافة، وهو ما يعني انخفاض عدد الإنتقالات الإلكترونية بين حزمتي النقل والتكافؤ .

من خلال اطياف الأشعة فوق البنفسجية والضوء المرئي نلاحظ ان قيمة الشفافية تتغير من عينة الى أخرى حسب نوع المذيب المستخدم: فبالنسبة إلى العينة S_{met} فإنها تمتاز بأكبر قيمة للشفافية (~68.7%) مقارنة بالعينتين S_{eau} و S_{eth} والتي سجلت قيمة الشفافية فيهما قيم أقل بكثير (67.1%، 66.2%) على التوالي، وعليه يمكن استنتاج ان الميثانول هو افضل مذيب لنترات الفضة من حيث الشفافية الكبيرة لأكسيد الفضة الناتج أما الايثانول اعطى قيمة وسطية للشفافية اما الماء فاقد اعطى قيمة منخفضة للشفافية والذي يمكن ان يكون راجع إلى ارتفاع قيمة السمك واحتمال زيادة العيوب في هذه العينة و كذلك كثرة تشتت الفوتونات في طبقاتها [40] .

2.1.3.III. تحديد سمك العينات :

يعد سمك الطبقات الرقيقة من الخصائص الفيزيائية التي يمكن استنتاجها باستعمال نتائج اطياف الاشعة فوق البنفسجية والتي يمكن استخدامها في تحديد بعض الخصائص الفيزيائية للعينات المدروسة، النتائج المتحصل عليها لاغشية اكسيد الفضة المحضرة سجلناها في الجدول (3.III).

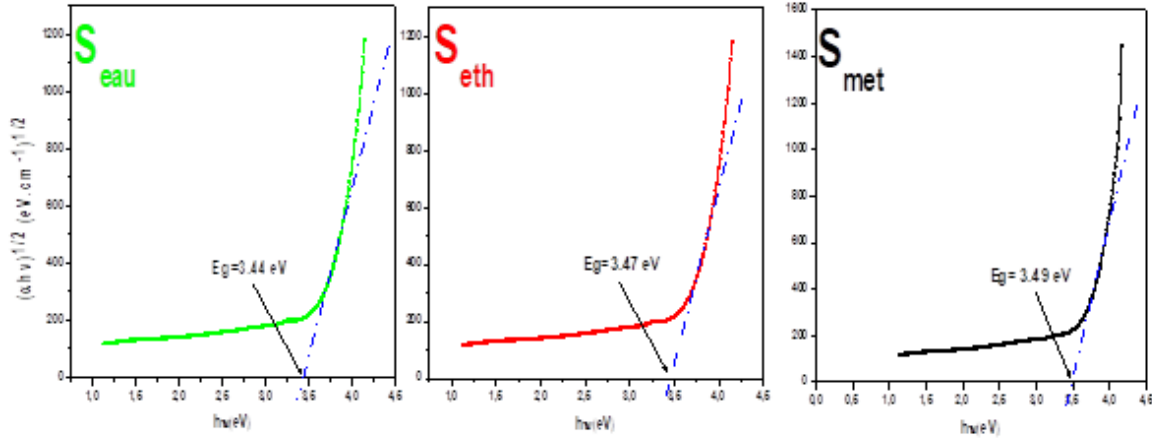
الجدول(3.III): سمك العينات بدلالة نوع المذيب.

السمك d (nm)	العيينة	المذيب	درجة حرارة الترسيب T(°C)
403.38	S _{eth}	إيثانول	200
396.63	S _{met}	ميثانول	
407.98	S _{eau}	ماء مقطر	

أظهرت النتائج أن تغيير المذيب من الماء إلى الإيثانول أو الميثانول أدى إلى تغيير طفيف في سماكة الأغشية المترسبة، حيث تراوحت القيم بين: 407.98 و 403.38 و 396.63 نانومتر على الترتيب. ويعزى هذا الاختلاف إلى تأثير تغيير الخصائص الفيزيائية للمذيبات على ديناميكية الرش ومعدل الترسيب. ومع ذلك، فإن الفروق المسجلة في قيمة السمك تبقى محدودة. ولتوضيح الرؤية على مدى تأثير اختلاف نوع المذيب على الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الفضة الناتجة وجب علينا دراسة كل من بعض الخصائص البصرية والبنوية لهذه العينات.

3.1.3.III. فجوة الطاقة:

النتائج التجريبية لقيمة فجوة الطاقة للعينات الثلاثة موضحة في الشكل (3.III)، وتظهر هذه النتائج أن هذه القيم تتغير باختلاف نوع المذيب، لكنها دائما في مجال القيم النظرية الخاصة باكسيد الفضة Ag_2O مما يدل أن الأكاسيد المحضرة في هذا العمل عبارة على أكاسيد ناقلة شفافة.



الشكل (3.III) : منحنيات Tauc للعينات الثلاثة بدلالة طاقة الفوتون $h\nu$ وتوضيح قيمة فجوة الطاقة.

يظهر جليا أن أعلى قيمة لفجوة الطاقة تميزت بها اغشية العينة S_{met} مما يدل على تميزها بأفضل جودة ضوئية أين تنخفض كثافة العيوب داخل الغشاء وتحسن إنتظام البنية البلورية ويمكن أن يدل كذلك على ان اللزوجة المنخفضة والتوتر السطحي المنخفض للميثانول أثناء عملية الرش سمح بتكوين رذاذ ناعم جدا انتشر بانتظام على سطح الركيزة مما حسن من نمو البلورات وقلل من عدد العيوب والفراغات البنيوية وذلك أدى إلى التقليل من مستويات الطاقة داخل الفجوة مما قلل الإمتصاص وهذا يعني أن إنتقال الضوء عبر الغشاء يكون أكثر إنتظاما مع إنخفاض التشتت والإمتصاص الناتج عن العيوب [51]. بالمقارنة مع العينتين S_{eau} و S_{eth} نلاحظ إنخفاض نسبي في قيمة فجوة الطاقة إلى 3.47 eV ثم إلى 3.44 eV على الترتيب دلالة على وجود إضطرابات طفيفة وعيوب في البنية المجهرية للغشاء ، هذه العيوب تؤدي إلى ظهور مستويات طاقة قرب حواف الحزم ، مما يؤدي إلى زيادة طفيفة في الإمتصاص داخل منطقة تحت الحافة . وبالتالي يمكن القول أن العينة S_{eth} تمتلك خصائص ضوئية متوسطة الجودة في حين الانخفاض النسبي في قيمة

فجوة الطاقة والزيادة في طاقة أورباخ بالنسبة للعينه S_{eau} فيشير إلى زيادة العيوب البنيوية داخل الغشاء مما يؤدي إلى تشكل مستويات طاقوية داخل الفجوة وبالتالي تسهيل إنتقال الإلكترونات بطاقة أقل [52].

إذن فقد أظهر التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية أن تغير الخصائص الفيزيوكيميائية للمذيب له تأثيرا وضحا على الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الفضة المحضرة. حيث أدى إستعمال الميثانول في العينه S_{met} إلى زيادة E_g ، مما زاد من شفافية غشائها و في المقابل أدى إستعمال الماء المقطر في العينه S_{eau} إلى إنخفاض E_g وهو ما يفسر زيادة العيوب البنيوية وتراجع النفاذية.

4.1.3.III. طاقة أورباخ:

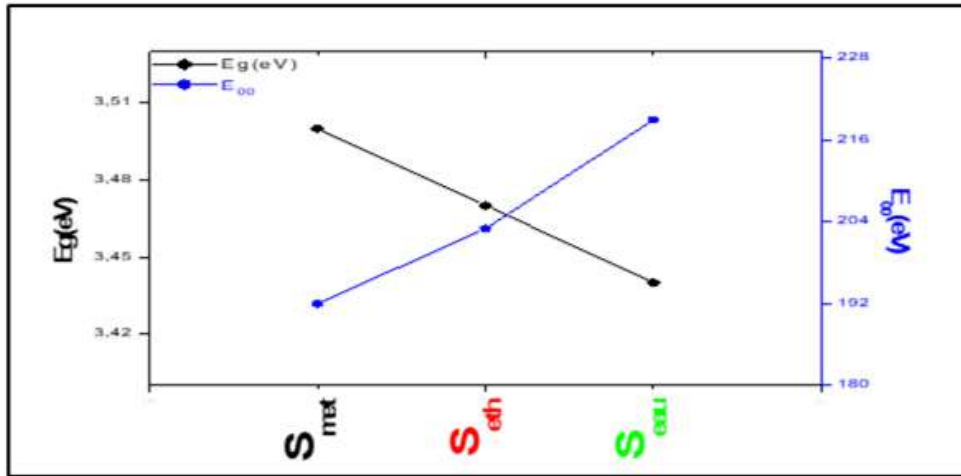
يمثل الجدول (4.III) القيم التجريبية المتحصل عليها لطاقة أورباخ للعينات الثلاثة

الجدول (4.III) : القيم التجريبية لطاقة أورباخ بدلالة نوع المذيب.

نوع المذيب	الميثانول	الايثانول	الماء المقطر
العينه	S_{met}	S_{eth}	S_{eau}
قيم طاقة أورباخ (meV)	169	203	207

نلاحظ من خلال هذا الجدول ان اقل قيمة لطاقة ايرباخ تتناسب مع العينه S_{met} التي احتوت الميثانول كمذيب مما يعزز من قيمة النتائج السابقة حيث ان اغشيتها ذات انتظام بنبوي جيد بنسبة اقل من العيوب مما ادى الى زيادة القيمة فجوة الطاقة والشفافية في حين ان العينه S_{eth} يمثل حالة وسطية من حيث اللزوجة وسرعة التبخر، ولذلك جاءت خصائصه بين الميثانول والماء، سواء في فجوة الطاقة أو الشفافية أو طاقة أورباخ. ولكن على الرغم من أن الماء مذيب ممتاز لنترات الفضة، إلا أن لزوجته أعلى من الميثانول و توتره السطحي مرتفع و معدل تبخره أبطأ. وهذا قد يؤدي أثناء الرش إلى بقاء القطرات فترة أطول على السطح، وحدوث نمو غير متجانس وزيادة الإجهادات الداخلية والعيوب البلورية. وتؤدي هذه العيوب إلى ظهور مستويات طاقة موضعية داخل الفجوة المحرمة، فتزداد طاقة أورباخ إلى 207eV وتنخفض فجوة الطاقة الظاهرية واحتمال ان يعود هذا الارتفاع ايضا إلى نقص تركيز الفضة في المحلول [55]. ان النتائج التجريبية لكل من فجوة الطاقة وطاقة أورباخ تؤكد العلاقة العكسية و النظرية المعروفة بينهما حيث كلما كانت

العينة ذات عيوب كبيرة انخفضت قيمة فجوة الطاقة والعكس صحيح وهذا ما بينه المنحنى الممثل في الشكل (4.III)



الشكل (4.III): تغير كل من القيمة التجريبية لفجوة الطاقة و طاقة أورباخ في العينات الثلاثة.

خاتمة

خاتمة

في إطار هذا العمل، تم التطرق إلى دراسة وتحضير طبقات رقيقة من أكسيد الفضة (Ag_2O) باستعمال تقنية الرش الحراري (Spray Pyrolysis)، والتي تعد من أكثر التقنيات استخداماً في ترسيب الأغشية الرقيقة نظراً لبساطتها، انخفاض تكلفتها، وإمكانية التحكم في شروط التحضير. وقد ركزت هذه الدراسة على إبراز تأثير طبيعة المذيب المستعمل في المحلول الأولي، والمتمثل في الإيثانول والميثانول والماء المقطر، على الخصائص البنيوية والبصرية للطبقات المحضرة. سمحت دراسة الخصائص البنيوية بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD) بالتأكد من تكوّن طبقات أكسيد الفضة ذات بنية بلورية جيدة، حيث أظهرت جميع العينات قمماً مميزة لطور أكسيد الفضة، مما يدل على نجاح عملية التحضير. كما بينت النتائج أن تغيير المذيب يؤدي إلى تغير ملحوظ في المعلمات البنيوية مثل الحجم الحبيبي، درجة التبلور، الإجهادات الدقيقة وكثافة العيوب البلورية. وقد أظهرت العينة المحضرة باستعمال الإيثانول حجماً حبيبياً أصغر مقارنة بالعينات الأخرى، الأمر الذي انعكس على خصائصها الفيزيائية والبصرية. أما فيما يخص الخصائص البصرية، فقد بينت قياسات النفاذية والامتصاصية أن طبيعة المذيب تلعب دوراً أساسياً في تحديد سلوك الطبقات الرقيقة تجاه الإشعاع الكهرومغناطيسي. حيث سجلت العينة المحضرة بالإيثانول أعلى قيمة للنفاذية في المجال المرئي، مما يدل على جودة بصرية أفضل وانخفاض في مراكز التشوّش والعيوب البنيوية. في المقابل أظهرت العينة المحضرة بالماء المقطر أقل نفاذية وأعلى امتصاصية، وهو ما يمكن ربطه بارتفاع كثافة العيوب وعدم التجانس البنيوي مقارنة بالعينات الأخرى. كما أظهرت دراسة فجوة الطاقة البصرية أن قيمتها تتأثر بشكل واضح بنوع المذيب المستخدم، حيث تم الحصول على أكبر قيمة لفجوة الطاقة في حالة الإيثانول، في حين سُجلت قيم أقل عند استعمال الميثانول والماء المقطر. ويرتبط هذا السلوك بتحسين البنية البلورية وانخفاض مستويات العيوب داخل المادة. وقد أكدت نتائج طاقة أوريباخ هذا الاستنتاج، إذ تم تسجيل

الخاتمة العامة.

أصغر قيمة لطاقة أورباخ في العينة المحضرة بالإيثانول، مما يشير إلى انخفاض الاضطرابات البنيوية وقلّة الحالات الموضعية داخل فجوة الطاقة، بينما ارتفعت هذه القيمة في العينات الأخرى نتيجة زيادة العيوب وعدم الانتظام البنيوي. ومن خلال الربط بين النتائج البنيوية والبصرية، يمكن الاستنتاج أن الخصائص البصرية لطبقات أكسيد الفضة تتأثر بشكل مباشر بجودة البنية البلورية للمادة. فكلما تحسنت درجة التبلور وانخفضت كثافة العيوب البنيوية، ازدادت النفاذية واتسعت فجوة الطاقة وانخفضت طاقة أورباخ. وعليه فإن العينة المحضرة باستعمال الإيثانول قدمت أفضل النتائج من حيث الجودة البنيوية والأداء البصري، مما يجعلها الأكثر ملاءمة للتطبيقات التكنولوجية المختلفة. في النهاية، تؤكد هذه الدراسة أهمية التحكم في شروط التحضير، وخاصة اختيار المذيب المناسب، لما له من تأثير مباشر على خصائص الأغشية الرقيقة من أكسيد الفضة. كما تبرز النتائج الإمكانيات الواعدة لهذه المادة في العديد من المجالات التطبيقية، مثل الخلايا الشمسية، الحساسات الضوئية، الطلاءات الشفافة الموصلة، والأجهزة الإلكترونية والبصرية الحديثة.

المراجع

- [1] H.H.N. Ali, Mémoire de Magister, Université d'Anbar, Irak, 2020.
- [2] S. M .Sze, Semiconductor Devices and Thechnology, B translated into Arabic By F. G. Hayaty and H .A. Ahmed, Baghdad, 1990.
- [3] M. G.Yousif,"Solide State Physics", Vol. 2, B, Baghdad University, 1989.
- [4] K. Badeker A, Vol 22pp.749-766, 1907.
- [5] J. M .Mochel," coated Résistance" 2564706A, 1947.
- [6] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, Vol. 389, PP.939-942, 1997.
- [7] H.V.B aumbach, H .Dunwal, C. Wagner, Vol.22, PP.226-230, 1993.
- [8] N. Sirmatha, P .Raghud, H .Mahesh, Angadi, Vol. 722, PP.888-895, 2017.
- [9] K.L. Menouer, Doctoral thesis, University Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.
- [10] N. Mansori, Master thesis, University Mohamed Khider de Biskra, 2022.
- [11] H. Kosthin, R .Jost, W .Lems, Vol.29, PP.87, 1975.
- [12] E. Chen, Harvard University, PP. 2985, 2004.
- [13] C. Bright," Transparent Conductive Thin Films "Woodhead Publishing, PP.741-788, 2013.
- [14] H. Moualkia, Doctoral thesis, Univérsity Constantine, 2010.
- [15] H. S .A .Al-Sultani, Magister thesis in chemistry, 2007.

- [16] W. Djeghboub, Magister thesis, University of Constantine, Algeria, 2010.
- [17] M. Che, C. O.Bennett, B. Advances in Catalysis, Vol.2, PP.707-712, 1989.
- [18] S. Iravani, H. Korbekandi, S.V. Mirmohammadi, B. Zolfaghari, A, vol. 9, pp. 385–406, 2014.
- [19] X. Zhang, Z. Liu, W. Shen, S. Gurunathan, International Journal of Molecular Sciences, vol. 17, pp. 1–34, 2016.
- [20] Q. H. Tran, V. Q. Nguyen, A. Le, A, vol. 4, pp. 1–21, 2013.
- [21] P. Rauwel, E. Rauwel, S. Ferdov, M.P. Singh, vol. 2015, pp. 1–2, 2015.
- [22] K. M. M. Abou El-Nour, A. Eftaiha, A. Al-Warthan, R. A. A. Ammar, , vol.3, pp. 135–140, 2010.
- [23] S. Oueichat, Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie, 2020.
- [24] B. Kheira, Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider de Biskra, Algérie, 2013.
- [25] M. Adada Mama, Mémoire de Master, Université Belhadj Bouchaib, Aïn Témouchent, Algérie, 2023.
- [26] C. E. Benouis, A. Sanchez Juarez, M. S. Aida, S. Hamzaoui and M. Benhaliliba, A, pp. 11–16, 2005.
- [27] B. Danoumbé, Doctoal Thesis, Université de Lyon, France, 2017.
- [28] M. Kihel, Mémoire de Magister, Université Constantine, Algérie, 2010.
- [29] A. Khawwam Mohammed, Magiser Thesis, Diyala University, Iraq, 2014.

- [30] S. Menakh, Mémoire de Magister, Université de Constantine, Algérie, 2010.
- [31] M. Allag, Thèse de Doctorat, Université Constantine, Algérie.2018.
- [32] S. Rahmane, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, Algérie, 2008.
- [33] A. Andriamasinady, R. A. Belakhmima, R. Mamiarijaona, R. Rabevala, A, vol. 9, pp. 64–76, (2019).
- [34] T. Prasada Rao and M. C. Santhoshkumar, A, vol. 255, pp. 4579–4584, 2009.
- [35] H. Ben Salem, Mémoire de Master en Physique, Université d’El Oued, Algérie, 2014.
- [36] A. Guedri, Mémoire de Master. UNIVERSITE LARBI TEBESSI – TEBESSA, 2016.
- [37] J. Garnier, Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d’Arts et Métiers, France, 2009.
- [38] F. Hadjersi, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas de Sétif, Algérie, 2011.
- [39] S. M. Ali, W. A. Farooq, M. R. Baig, M. A. Shar, M. Atif, S. S. Alghamdi, M. S. Algarawi, N. Ur-Rehman, M. H. Aziz, vol. 33, pp. 601–605, 2015.
- [40] N. Boubrik, Mémoire de Magister, Université de Tizi-Ouzou, Algérie, pp. 43–46, 2013.
- [41] P. Graveraeau, Université de Bordeaux, France, pp. 51, 2012.
- [42] T. Arai Journal of the Physical Society of Japan, vol. 15, p. 916, 1960.
- [43] S. Lalitha, S. Zh. Karazhanov, P. Ravindran, S. Senthilarasu, R. Sathyamoorthy and J. Janabergenov, Physicam, B, vol. 387, pp. 227–238, 2007.

- [44] H. Villavicencio Garcia, M. Hernandez Vélez, O. Sanchez Garrido, J. M. Martinez Duart and J. Jiménez, A, vol. 43, pp. 1171–1175, 1999.
- [45] M. Maâche, «, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider de Biskra, Algérie, 2005.
- [46] G. Huertas, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, France, 2006.
- [47] A. Hafdallah Mémoire de Magister, Université Constantine, Algérie, 2007.
- [48] B. D. Cullity and S. R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, 3rd ed., Prentice Hall, New Jersey, USA, 2001.
- [49] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 8th ed., John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA, 2005
- [50] O. zerov, D. Nelson, A. V. Bulgakov, W. Marine and M. Sentis, "A, Vol. 212–213, pp. 349–352, 2003.
- [51] R. T. A. Kumar et al, A Vol. 405, pp. 21–26, 2014. 1016/j.jnoncrysol, 2014.
- [52] R. T. A. Kumar et al, A 4048, Vol. 14, pp .21-26, 2021.

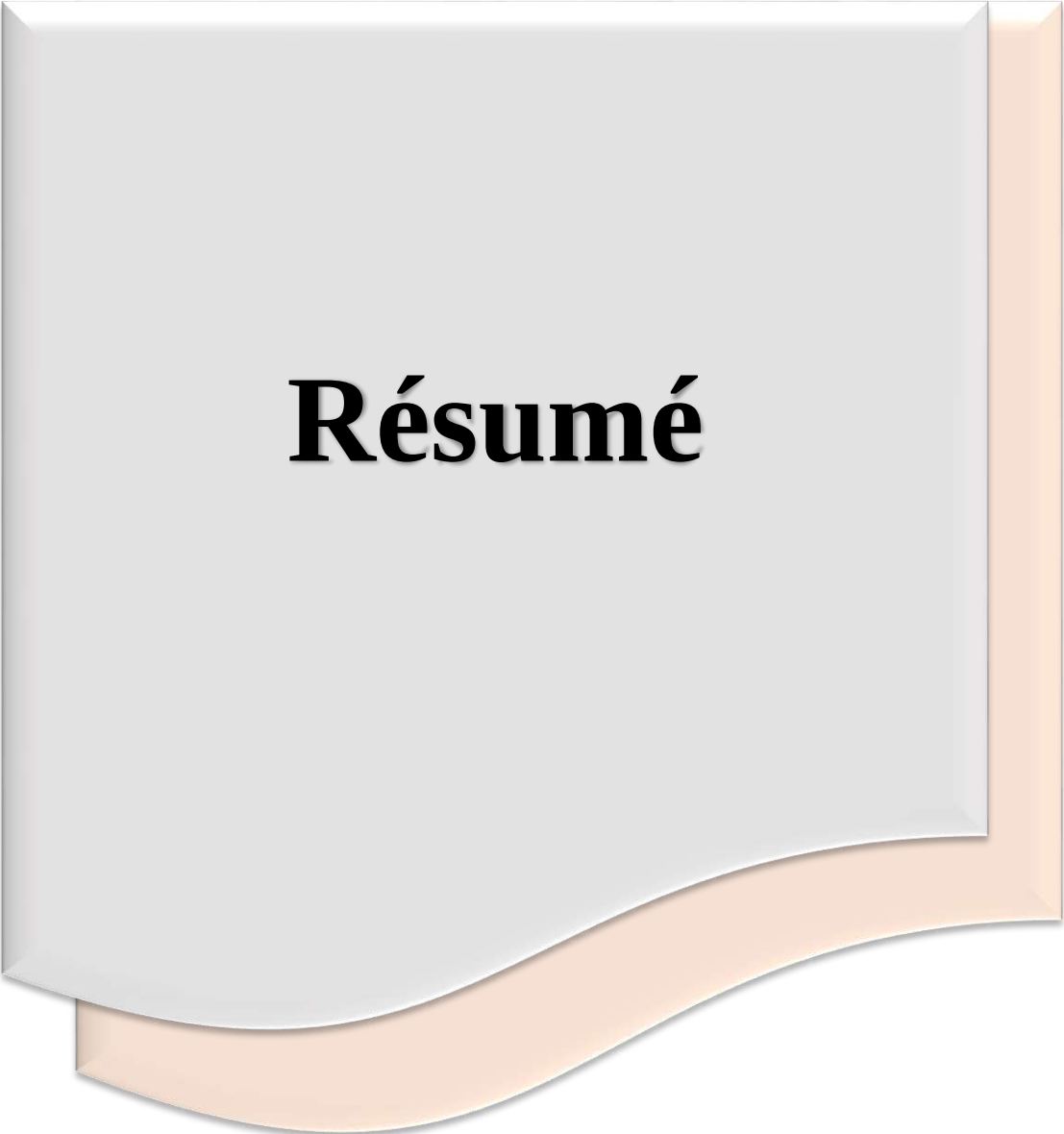


Abstract

Abstract

silver oxide (Ag_2O) thin films were prepared by spray pyrolysis using three different solvents: distilled water, methanol, and ethanol. The aim of this work was to investigate the influence of the solvent on the structural and optical properties of the deposited films. The X-ray diffraction (XRD) results revealed the formation of the silver oxide phase with a cuprite crystal structure, exhibiting structural properties that varied according to the solvent used. UV–Visible optical analysis showed that the methanol-based sample S_{meth} exhibited the highest transmittance, the widest optical band gap, and the lowest Urbach energy, indicating superior film quality and a reduced density of structural defects. These findings suggest that the S_{meth} sample possesses the best optical properties among the investigated films. The Urbach energy results indicated that the distilled water-based sample S_{eau} exhibited the highest value, followed by S_{meth} and then S_{eth} , suggesting a higher degree of structural disorder and defects in the film prepared with distilled water compared to the other samples. Furthermore, the XRD analysis showed that the methanol-based film exhibited sharp and intense diffraction peaks, indicating good crystallinity and high crystal quality. In contrast, the ethanol-based film presented less intense and broader peaks, while the distilled water-based film showed weak and broad diffraction peaks. The crystallite sizes were calculated to be 59.59 nm, 83.44 nm, and 41.73 nm for the ethanol-, methanol-, and distilled water-based films, respectively. These results confirm that methanol promotes crystal growth and improves the structural quality of the thin films, leading to enhanced optical and structural properties compared with the other solvents.

 **Keyword:** Silver oxide , Spray pyrolyse , solvents , bandgap, urbach energy .



Résumé

Résumé

Dans cette étude, des couches minces d'oxyde d'argent (Ag_2O) ont été préparées par spray pyrolyse à l'aide de trois solvants différents : eau distillée, méthanol et éthanol. L'objectif était d'étudier l'influence du solvant sur les propriétés structurales et optiques des couches obtenues. Les résultats de la spectroscopie DRX ont mis en évidence la formation d'une phase d'oxyde d'argent de structure cuprite, présentant des propriétés structurales variables selon le solvant utilisé. L'analyse optique UV-visible a révélé que l'échantillon Smeth présentait la transmittance la plus élevée, la plus grande bande interdite et l'énergie d'Auerbach la plus faible, témoignant d'une meilleure qualité de couche et d'une réduction des défauts structuraux. Ceci suggère que l'échantillon Smeth possède les meilleures propriétés optiques. Les résultats relatifs à l'énergie d'Auerbach ont montré que l'échantillon Seau présentait la valeur la plus élevée, suivi de Smeth, puis de Seth, indiquant une augmentation des défauts structuraux et des perturbations dans la couche d'eau distillée par rapport aux autres échantillons. Les résultats de la DRX ont montré que la couche de méthanol présentait des pics de diffraction nets et intenses, indiquant une bonne cristallinité et une qualité cristalline élevée. La couche d'éthanol, quant à elle, présentait des pics moins intenses et plus larges, tandis que la couche d'eau distillée montrait des pics faibles et larges. La taille des particules a été calculée et s'est avérée être de 59,59 nanomètres pour l'éthanol, 83,44 nanomètres pour le méthanol et 41,73 nanomètres pour l'eau distillée, confirmant ainsi que le méthanol a contribué à la croissance et à l'amélioration des cristaux ainsi qu'à la qualité des couches minces, comparativement aux autres solvants.

✚ Les mots clé oxyde d'argent (Ag_2O), Spray pyrolyse, Solvants, Méthanol ,éthanol, UV-visible , DRX

ملخص

ملخص

تم في هذه الدراسة تحضير طبقات رقيقة من أكسيد الفضة (Ag_2O) بطريقة الرش الكيميائي الحراري باستعمال ثلاثة مذيبات مختلفة: الماء المقطر والميثانول والإيثانول، بهدف دراسة تأثير المذيب على الخصائص البنيوية والبصرية للطبقات المحضرة. أظهرت نتائج DRX تكوّن طور أكسيد الفضة ذي البنية المكعبة، كما بينت UV-visible الدراسة البصرية أن العينة S_{met} سجلت أعلى نفاذية وأكبر فجوة طاقة وأقل طاقة أورباخ، مما يدل على تحسن جودة الطبقة وانخفاض العيوب البنيوية، مما يدل على إمتلاك العينة S_{met} أفضل الخصائص البصرية، كما بينت نتائج طاقة أورباخ أن S_{eau} تمتلك أعلى قيمة تليها العينة S_{met} ثم S_{eth} ، مما يدل على زيادة العيوب والإضطرابات البنيوية في طبقة الماء المقطر مقارنة ببقية العينات، أما نتائج DRX فقد أظهرت أن طبقة الميثانول تتميز بقمم حيود حادة وذات شدة عالية، مما يدل على تبلور جيد وجودة بلورية مرتفعة، في حين كانت قمم طبقة الإيثانول أقل شدة وأكثر إتساعاً بينما أظهرت طبقة الماء المقطر قمماً ضعيفة وعريضة، إذ تم حساب الحجم الحبيبي فوجد أنه يساوي عند الإيثانول 59,59 نانومتر، و عند الميثانول 83,44 نانومتر و عند الماء المقطر 41,73 نانومتر، مما يؤكد أن الميثانول ساهم في نمو وتحسين البلورات وجودة الطبقات الرقيقة مقارنة بباقي المذيبات.

- **الكلمات المفتاحية:** أكسيد الفضة، الرش الحراري الكيميائي، المذيبات، الخصائص البنيوية والبصرية، حيود الأشعة السينية فجوة الطاقة، طاقة أورباخ، الحجم الحبيبي.