

تحضير خلائط أكاسيد نانوية البنية من Zn_2SnO_4 ودراسة خصائصها التركيبية والبصرية

أ.د ناصر مصطفى سعد الدين سراب احمد الميرداس
قسم الفيزياء / كلية العلوم / جامعة البعث / الجمهورية العربية السورية

المخلص

تم في هذا البحث ترسيب أغشية رقيقة من خلائط ستانات الزنك (Zn_2SnO_4) باستخدام طريقة الرش الحراري في الترسيب (SPD) (spray-pyrolysis deposition) على شرائح من الكوارتز باستخدام خلائط الزنك ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) (zinc acetate) وثنائي كلوريد القصدير ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) (tin chloride) كمحاليل مبدئية عند نسب خلط مختلفة (0.1-0.3-0.5-0.7-0.9-1.1M) وبتراكيز مولية مختلفة (Zn:Sn) (1:1),(2:1),(3:1) ، دُرست الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية المرسبة باستخدام جهاز حيود الأشعة السينية XRD وجهاز السبيكتروفوتومتر الطيفي تبين أن الأغشية المحضرة عند نسبة الخلط (2:1) Zn:Sn والتركيز المولي (0.9 M) هي الأفضل من حيث خصائصها التركيبية إذ بلغ البعد الوسطي لحجم الحبيبة البلورية حوالي 15nm. تم حساب المسامية للأغشية المحضرة وتبين أن المسامية (porosity) ترتبط بالحجم الحبيبي بشكل طردي، وبإجراء عملية تليدين حراري (Annealing) للأغشية المحضرة لخلائط Zn_2SnO_4 عند درجات حرارة (660-700-800°C) وجدنا أن الخصائص التركيبية والبصرية تتأثر بدرجة حرارة التليدين، حيث أظهرت الدراسة تحسناً في البنية البلورية للأغشية الملدنة وتزايد الحجم الحبيبي والمسامية بازدياد درجة حرارة التليدين وهذا مايتوافق مع بعض الأعمال المرجعية، وباستخدام مجهر القوة الذرية (AFM) دُرست طبوغرافية سطوح الأغشية المحضرة والملدنة عند درجات حرارة مختلفة ، وُجد أن الجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة وقيم خشونة السطح تزداد بازدياد درجة حرارة التليدين.

الكلمات المفتاحية: Zn_2SnO_4 ، المسامية، الخصائص الفيزيائية لستانات الزنك، الرش الحراري.

Prepare oxides nano-alloy structure of Zn₂SnO₄ and study the characteristics of the structural and optical

Prof.Dr.Nasser Mustafa saadeddin Sarab Ahmed ALmirdash

Department of Physics / Faculty of Sciences / Al-Baath University / Syria

Abstract:

In this research deposition of thin films of zinc Stanat alloys (Zn₂SnO₄) zinc stannate using the method of thermal spray (Spray-Pyrolysis Deposition) (SPD) on slices of quartz using zinc acetate (zinc acetate) Zn (CH₃COO)₂.2H₂O and tin chloride SnCl₂.2H₂O (tin chloride) at different mixing ratios (3: 1), (2: 1), (1: 1) (Zn: Sn) and at different concentrations Molar (0.1-0.3-0.5-0.7-0.9-1.1M), studied the structural and optical properties of the films by using x-ray diffraction XRD device and spectrophotometer, show that the prepared films at the mixing ratio (2:1) Zn: Sn and molar concentration (0.9) M is the best in terms of their characteristics structural reaching Crystalline Size approximately 15nm. The porosity of the films prepared calculation shows that the porosity associated particle size is proportional, and thermal annealing of films prepared operation mixtures Zn₂SnO₄ at temperatures (660-700-800⁰C) and found that the structural and optical properties influenced by annealing temperature, as shown the study improvement in the crystalline structure of the films and growing Crystalline Size and porosity increased degree of annealing temperature and this simeller with some reference works, by using an atomic force microscope (AFM) studied the topography of surfaces prepared and annealed films at different temperatures and the study of the effect of thermal annealing process on the topography of surfaces movies where It shows that the square root of the mean square roughness and surface roughness values increase with annealing process.

Keywords: Zn₂SnO₄, porosity, physical properties of Stanat zinc, thermal spraying

١ - المقدمة

استخدمت الأكاسيد الشفافة الثنائية نصف الناقله (TCO_s transparent conducting) (oxides) (I-VI and IV-VI oxides) مثل ZnO, SnO₂, TiO₂ في كثير من التطبيقات منها الحساسات الغازية والخلايا الشمسية و كواشف الأشعة تحت الحمراء وذلك لأكثر من ٥٠ عاما بسبب خصائصها البصرية والكهربائية الجيدة بالإضافة إلى قيمة الفجوة الطاقية الكبيرة [1,2] بزيادة الابحاث المستمرة في تكنولوجيا النانو أدى هذا إلى تجدد الاهتمام في أكاسيد أنصاف النواقل

الثلاثية المعقدة (II- IV-VI oxides) ذات الصيغة A_2BO_4 التي لاقت اهتماماً هائلاً هذه الأيام ، مثل ستانات الزنك (zinc stannate) (Zn_2SnO_4) ، التي غالباً ما تسمى (ZTO) ، وويعد Zn_2SnO_4 مثيراً للاهتمام بشكل خاص بسبب خصائصه الفيزيائية والكهربائية وفجوة طاقة حوالي (3.6eV) وناقلية كهربائية مرتفعة وحركية الكترونية عالية ($10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [3] وخصائص ضوئية هامة تجعله مناسباً لمجموعة واسعة من التطبيقات الالكتروكيميائية مثل الحساسات الغازية للكشف عن الرطوبة والغازات القابلة للاحتراق [4, 5, 6, 7].

هناك عدة طرائق لتحضير أغشية رقيقة من Zn_2SnO_4 منها التبخير الحراري (Thermal Evaporation) والترذيذ (Sputtering) والليزر النبضي Pulsed Laser (Sputtering) وتقنية الترسيب بالرش الحراري ((Spray Pyrolysis Deposition (SPD)) وتقنية الترسيب بالحمام الكيميائي ((chemical bath deposition (CBD)) [8]. استخدم في هذا البحث تقنية الترسيب بالرش الحراري (SPD) لما لها من المميزات الهامة لبساطة تجهيزاتها، والتحكم السهل في تشكيل الفيلم، كما أنها لا تحتاج إلى منظومة ضغط للترسيب في الخلاء وبالتالي تعد طريقة غير مكلفة ، ويمكن تعديلها بسهولة للحصول على كميات كبيرة ومساحات واسعة من الأغشية [9].

٢ - الجزء العملي :

٢- ١ المواد والأجهزة المستخدمة

- ١ المواد الكيميائية المستخدمة : $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (zinc acetate) ، % ، Aldrich (٩٨) ، ثنائي كلوريد القصدير (tin chloride) $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ، % ، Aldrich (٩٨) ، حامض الكلوريك HCL ، كحول طبي ، ايثانول .
- ٢ جهاز ترسيب الأغشية الرقيقة باستخدام تقنية الرش الحراري (spray pyrolysis deposition) - ((SPD)) مصنع محلياً مزود بمضخة لتأمين الهواء المضغوط .
- ٣ جهاز حيود الأشعة السينية (PW 1840) من إنتاج شركة (PHILIPS) متصل مع حاسوب - مزود ببرنامج لمعالجة أطياف الحيود .
- ٤ المقياس الطيفي (سبيكتروفوتومتر) Spectrophotometer نوع Double Beam Jasco - ٧-570 متصل مع حاسوب .

٢ - ٢ طريقة تحضير العينات

حضرت أغشية رقيقة من خلائط ستانات الزنك (Zn_2SnO_4 (zinc stannate) (ZTO) على شرائح من الكوارتز بطريقة الرش الحراري في الترسيب (SPD) Sray Pyrolysis (Deposition)، حيث حضرت المحاليل من خلط خلات الزنك (zinc acetate) $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ مع كلوريد القصدير الثنائي ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (tin chloride) بإذابتها بالماء المقطر وإضافة قطرات من حمض كلور الماء HCl لجعل المحلول شفافاً، وحرك المزيج لمدة ثلاث ساعات في درجة حرارة الغرفة. نُظفت شرائح الكوارتز بمسحوق التنظيف أولاً وغُسلت بالإيثانول ثم الماء المقطر وجففت بورقة ترشيح ووضعت بعدها في جهاز الرش ثم تم تسخينها لدرجة حرارة $500^\circ C$ التي تم اختيارها بعد إجراء عدة محاولات لدرجات حرارة مختلفة حيث تبين لنا أنه عند هذه الدرجة تم الحصول على أغشية ذات بنية بلورية جيدة، تمت عملية الرش لفترات زمنية (15 s) يعقبها توقف عن الرش لمدة (2 min) كي تعود درجة حرارة الغشاء إلى الدرجة المختارة ثم نعاود عملية الرش مرة أخرى ، وبعد الانتهاء من عملية الرش يطفئ الفرن وتترك الشرائح الزجاجية إلى ان تبرد ببطء بغرض إتمام عملية الإنماء البلوري وزيادة حجم الحبيبة البلورية.

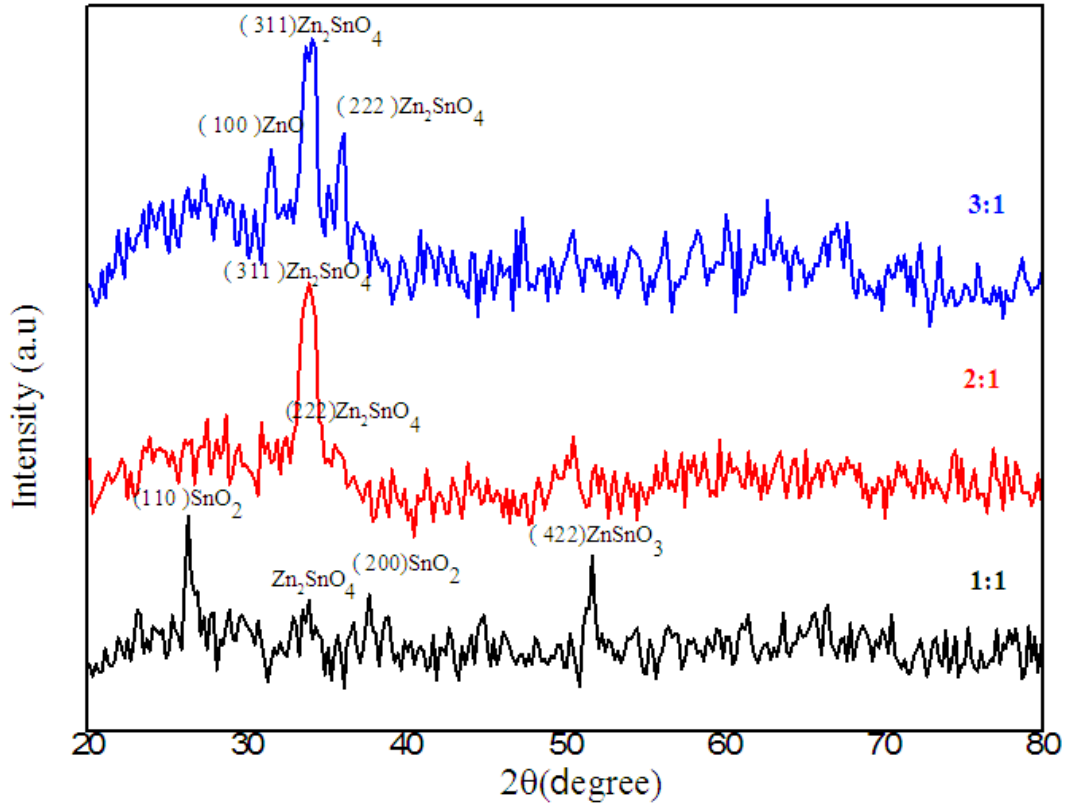
٣ - النتائج والمناقشة :

٣ - ١ تأثير بعض بارامترات التحضير على الخصائص التركيبية لخلائط ستانات الزنك Zn_2SnO_4 (ZTO).

تعتمد خصائص الغشاء المرسب بطريقة الرش الحراري (SPD) على بارامترات الترسيب المتنوعة مثل نسب الخلط بين المواد لتشكيل الخليطة المطلوبة والتركيز المولي للمحلول و.....غيرها.

٣ - ١ - ١ تأثير نسب الخلط :

يبين الشكل (١) أطيايف حيود الأشعة السينية على أغشية ستانات الزنك (ZTO) المحضرة عند درجة حرارة الركيزة $500^\circ C$ وبمولارية 0.9 M عند نسب خلط مختلفة (1:1)،(2:1)،(3:1) (Zn:Sn) لمحاليل خلات الزنك وكلوريد القصدير



الشكل (١) أطيف حيود الأشعة السينية XRD على أغشية ستانات الزنك المحضرة عند نسب خلط مختلفة

بالرجوع إلى بنك المعلومات (JCPDS) ومقارنة الأطياف بالبطاقات المرجعية نلاحظ أنه عند نسبة الخلط (١:١) Zn:Sn تشكل بنية ثنائية الطور عائدة للمركبين $ZnSnO_3$ و SnO_2 وذلك وفق الاتجاهات [110] [٢٠٠] للمركب SnO_2 و الاتجاه [422] العائد للخليطة $ZnSnO_3$. و بزيادة نسبة الخلط إلى (٣:١) Zn:Sn لوحظ تشكل بنية بلورية متعددة الأطوار عائدة للمركبين ZnO و Zn_2SnO_4 وذلك وفق الاتجاهات [١٠٠] للمركب ZnO و [311] [222] للخليطة Zn_2SnO_4 .

أما عند نسبة الخلط (٢:١) Zn:Sn لاحظنا تحسنا في البنية البلورية وتشكل بنية بلورية وحيدة الطور عائدة إلى الخليطة Zn_2SnO_4 وذلك وفق الاتجاهات [222] [311] ، وبالعودة إلى بنك المعلومات JCPDS وجدنا أن البنية تتوافق مع البطاقة المرجعية ذات الرقم (١٤٧٠-٢٤) ودراسات مرجعية سابقة وبالتالي يتبلور الغشاء وفق البنية المكعبية الشكل cubic inverse spinel وتنتمي للمجموعة الفراغية $m\bar{3}Fm$ [11,10] ، وبحساب ثابت الشبكة البلورية للخليطة الناتجة عند التوجه المفضل [311] من العلاقة :

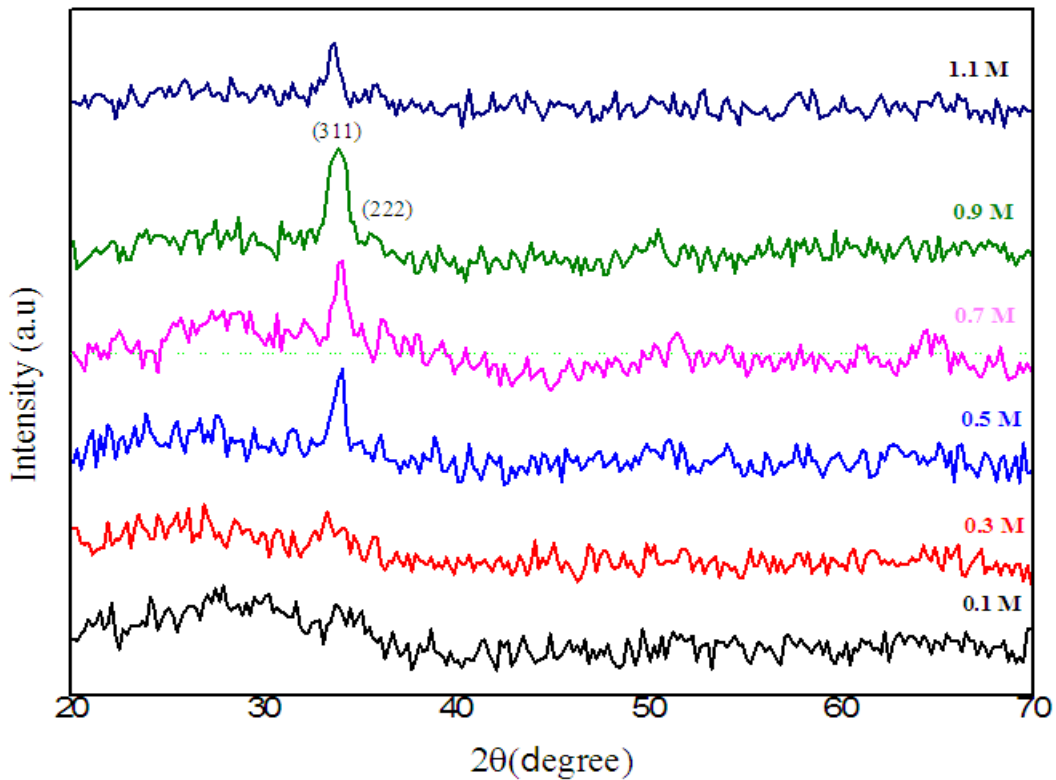
$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \dots \dots \dots (١)$$

وجدنا أن $a=8.672^{\circ}A$ وحجم الخلية الأولية $652.16^{\circ}A^3$ وهذا يتوافق مع دراسات مرجعية سابقة [12,11] ، كما أننا لم نلاحظ أطوار لمركبات أخرى مثل $ZnSnO_3$ و SnO_2 و ZnO ضمن الخليطة السابقة.

٣ - ١ - ٢ تأثير التركيز المولي :

يلعب التركيز المولي دوراً هاماً في التفاعل الكيميائي المشكل لخلائط ZTO. لذا حضرت أغشية رقيقة من خلائط (ZTO) عند تراكيز مولية مختلفة لستانات الزنك عند أفضل نسبة خلط (٢:١) Zn:Sn ودرجة حرارة الركيزة $500^{\circ}C$ وبتراكيز مولية مختلفة لمحلول خلات الزنك وكلوريد القصدير.

يبين الشكل (2) أطيف حيود الأشعة السينية XRD على أغشية ستانات الزنك المحضرة.



الشكل(2) أطيف حيود الأشعة السينية XRD على أغشية ستانات الزنك المحضرة عند تراكيز مولية مختلفة

بينت النتائج أن الأغشية المحضرة عند تراكيز مولية مختلفة لها اتجاهاً مفضلاً وفق المستوي [311] بدءاً من التركيز المولي 0.3M تزداد شدة هذا الاتجاه وعرض المقطع العرضي التفاضلي $FWHM$ للقمة الموافقة بزيادة التركيز المولي حتى 0.9M ، ولوحظ أن شدة وعرض القمة الموافقة للمستوي المذكور تتناقص بشكل ملحوظ عند التركيز المولي 1.1M.

تم حساب البعد الوسطي لحجم الحبيبة البلورية بعد حساب العرض عند منتصف الشدة العظمى FWHM لقمة الحيود الموافقة للاتجاه [311] باستخدام علاقة شيرر-ديباي Debye-Scherrer [13] equation:

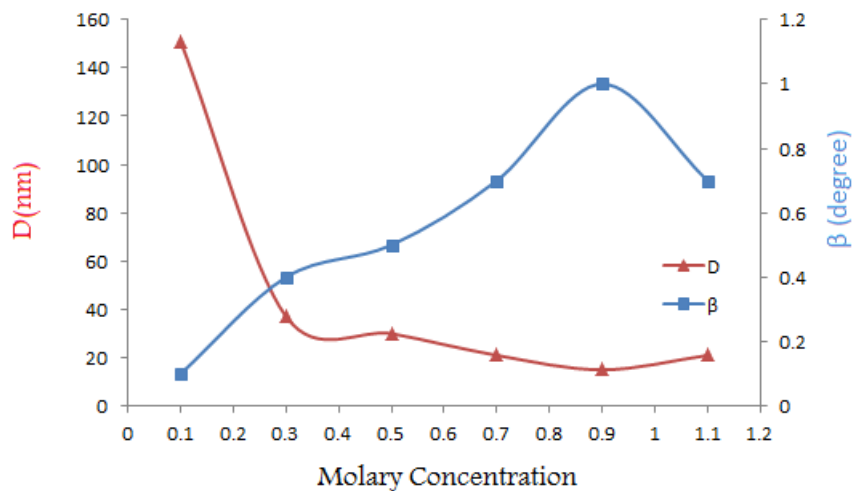
$$D = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad \dots \dots \dots (2)$$

حيث D حجم الحبيبات البلورية و K عدد ثابت يساوي 0.93 و λ طول موجة الأشعة السينية المستخدمة $(\lambda_{Cu K\alpha}) = 1.54056 \text{ \AA}$ و β العرض الكلي عند منتصف الشدة العظمى FWHM و θ زاوية براغ.

الجدول (2) قيم 2θ و β و D عند كل تراكيز مولية مختلفة للخلات المحضرة

D (nm)	β (degree)	2θ (degree)	التركيز المولي M
151	0.1	33.9	0.1
37	0.4	33.9	0.3
30	0.5	34.1	0.5
21	0.7	34.1	0.7
15	1	34.1	0.9
21	0.7	34.1	1.1

يبين الشكل (3) تغير β عرض النصف التكاملي و D حجم الحبيبات البلورية الموافقة للاتجاه المفضل [311] عند كل تركيز مولية:



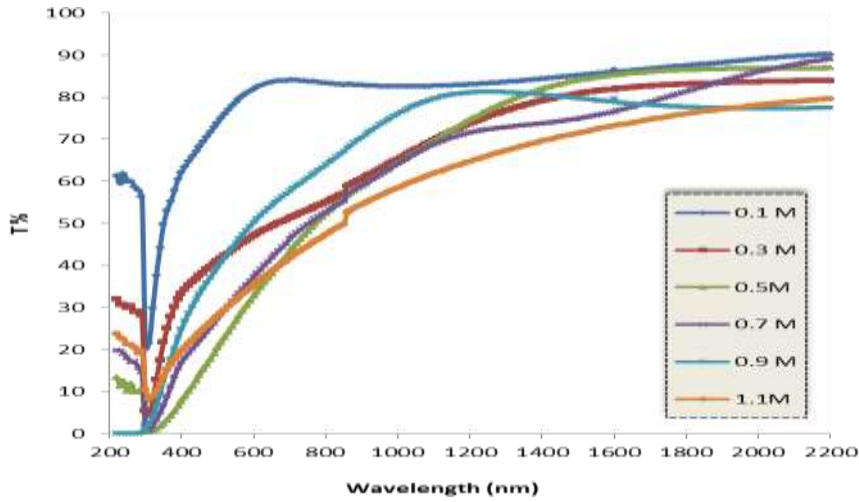
الشكل (3) تغيرات قيم β و D الموافقة للتوجه المفضل (311) بدلالة التركيز المولي

نلاحظ من الشكل (3) أن قيم β تزداد بازدياد التركيز المولي حتى 0.9M بينما ينقص حجم الحبيبات البلورية مع زيادة التركيز المولي حتى 0.9M ومن ثم تزداد وصولاً إلى التركيز 1.1M .

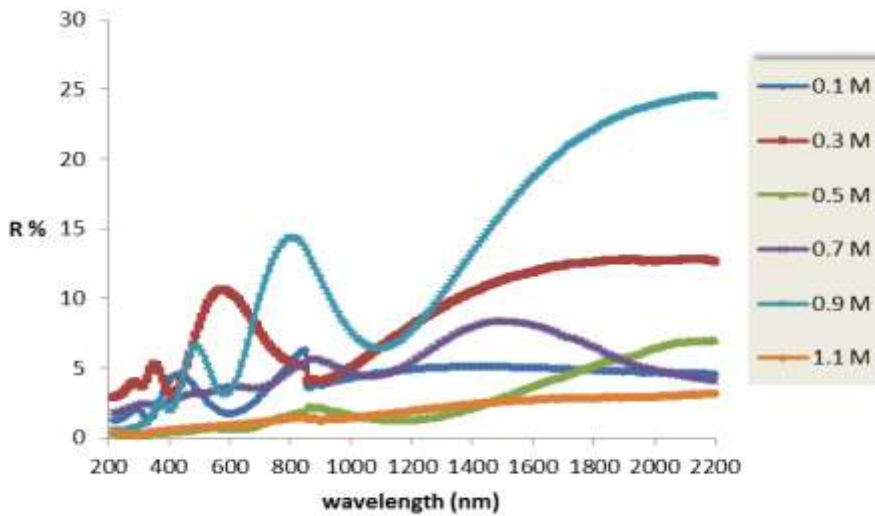
وبالتالي الأغشية المحضرة عند تراكيز مولية مختلفة أظهرت بنية نانوية (Nano structure) وهذا ما يمكن ملاحظته من خلال القمم العريضة وحجم الحبيبات إذ أن التركيز المولي 0.9M هو التركيز الأفضل للخليطة إذ بلغ البعد الوسطي لحجم الحبيبة البلوري حوال 15nm.

٣ - ٢ تأثير بارامترات التحضير على الخصائص البصرية لخلائط ZnO:

تم دراسة الخصائص البصرية لخلائط من Zn_2SnO_4 المحضرة بطريقة الرش الحراري عند أفضل نسبة خلط (٢:١) Zn:Sn ودرجة حرارة الركيزة $500^{\circ}C$ وبتراكيز مولية مختلفة باستخدام المقياس الطيفي Spectrophotometer نوع Jasco 570 V حيث تم حساب معامل انكسار ومسامية الأغشية المحضرة، يبين الشكل (4-a,b) أطيايف النفوذية والانعكاسية لخلائط Zn_2SnO_4 المحضرة عند درجة حرارة $500^{\circ}C$ وبتراكيز مولية مختلفة:



الشكل (4-a) أطيايف النفوذية لأغشية رقيقة من خلائط Zn_2SnO_4 المحضرة عند درجة حرارة $500^{\circ}C$ وبتراكيز مولية مختلفة



الشكل (4-b) أطيايف الانعكاسية لأغشية رقيقة من خلائط Zn_2SnO_4 المحضرة عند درجة حرارة $500^{\circ}C$ وبتراكيز مولية مختلفة

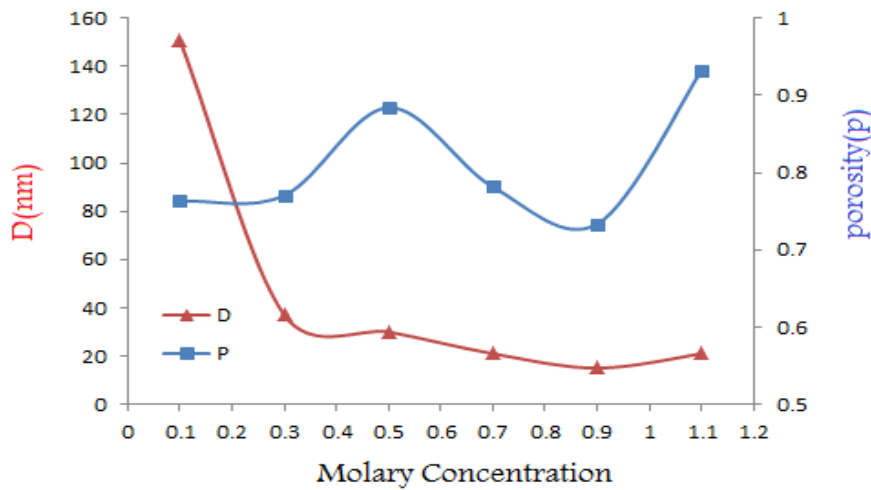
تم حساب مسامية الأغشية (P) porosity من أطيايف النفوذية والانعكاسية باستخدام العلاقة [15,14]:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = (1-p) \frac{n_{bulk}^2-1}{n_{bulk}^2-2} \quad \dots \dots \dots (3)$$

حيث n معامل الانكسار للأغشية المحضرة و n_{bulk} معامل الانكسار للمادة الأساسية Zn_2SnO_4

حيث $n_{bulk} = 2.03$ عند الطول الموجي 550 nm [16]

يبين الشكل (5) مسامية الأغشية المحضرة من خلائط Zn_2SnO_4 عند تراكيز مولية مختلفة لمحاليل البدء من خلات الزنك وكلوريد القصدير.

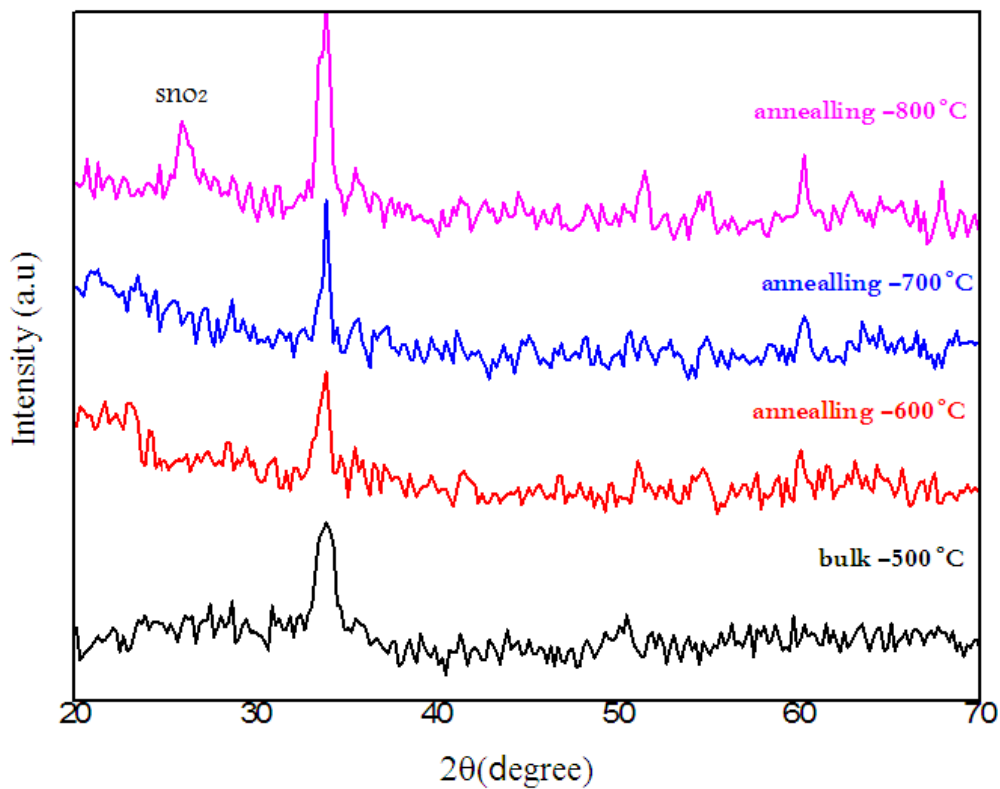


الشكل (5) تغيرات مسامية الأغشية المحضرة من خلائط Zn_2SnO_4 كتابع للتركيز المولي

يتبين من الشكل السابق أن مسامية الأغشية المحضرة تزداد بازدياد التركيز المولي لمحاليل خلات الزنك وكلوريد القصدير حتى التركيز 0.5 M ثم تتناقص حتى التركيز المولي 0.9 M لتبدأ بعدها بالزيادة حتى 1.1 M ويعزى هذا التغير في المسامية نتيجة تغير في البعد الوسطي للحجم البلوري للأغشية المحضرة إذ بازدياد البعد الوسطي للحجم البلوري تزداد مسامية الأغشية وهذا ما بينته النتائج السابقة ويتوافق مع دراسات مرجعية سابقة [17].

٣ - ٣ تأثير التلدين على الخصائص التركيبية لخلائط ZTO:

لدراسة تأثير التلدين على حجم الحبيبات ومسامية الأغشية لبيان تأثيرها على حساسية الأغشية تجاه الغازات المختلفة قمنا بتلدين الخلائط إلى درجات حرارة مختلفة (660-700-800°C) و الشكل (6) يبين أطيايف حيود الأشعة السينية على أغشية سنانات الزنك ZTO المحضرة عند أفضل نسبة خلط (٢:١) Zn:Sn ودرجة حرارة الركيزة 500 °C وبمولارية 0.9 M والملدنة عند درجات حرارة مختلفة.



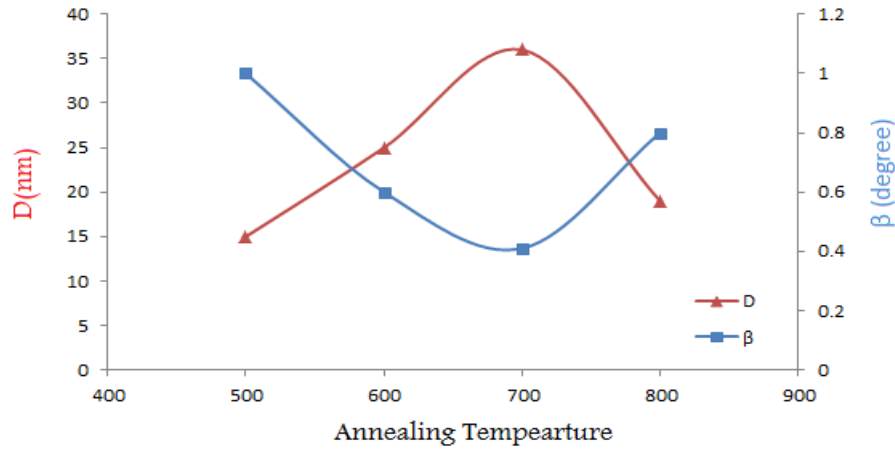
الشكل (6) أطياف حيود الأشعة السينية XRD على أغشية ستانات الزنك المحضرة والملدنة عند درجات حرارة مختلفة

يلاحظ من الشكل (6) أن زيادة درجة حرارة التلدين تؤثر بشكل ملحوظ على بنية الأغشية المحضرة حيث تبين أنه بزيادة درجة حرارة التلدين حتى الدرجة 700°C نلاحظ زيادة في شدة وحدة القمم وبالتالي انخفاض العرض النصف التكاملي للقمم (FWHM) دالاً على زيادة البعد الوسطي للحجم البلوري D وبالتالي زيادة في مسامية الأغشية وعند درجة حرارة التلدين 800°C يلاحظ تناقص بالحجم الحبيبي وظهور قمم عائدة للمركب SnO_2 عند درجة حرارة التلدين دالاً على بداية تفكك الخليطة إلى عناصرها الأولية وتخريب للبنية البلورية. و الجدول (3) يوضح قيم كل من 2θ و β و d عند درجات حرارة تلدين المختلفة :

الجدول (3) قيم 2θ و β و D عند كل درجة حرارة تلدين للخلائط المحضرة

D (nm) Crystalline Size	(degree) β	(degree) 2θ	درجة الحرارة $T^{\circ}\text{C}$
15	1	34.1	500
25	0.6	34.1	600
36	0.41	34.1	700
19	0.8	34.1	800

يبين الشكل (7) تغير β عرض النصف التكاملي و D حجم الحبيبات البلورية الموافقة للاتجاه المفضل [311] عند كل درجة حرارة:



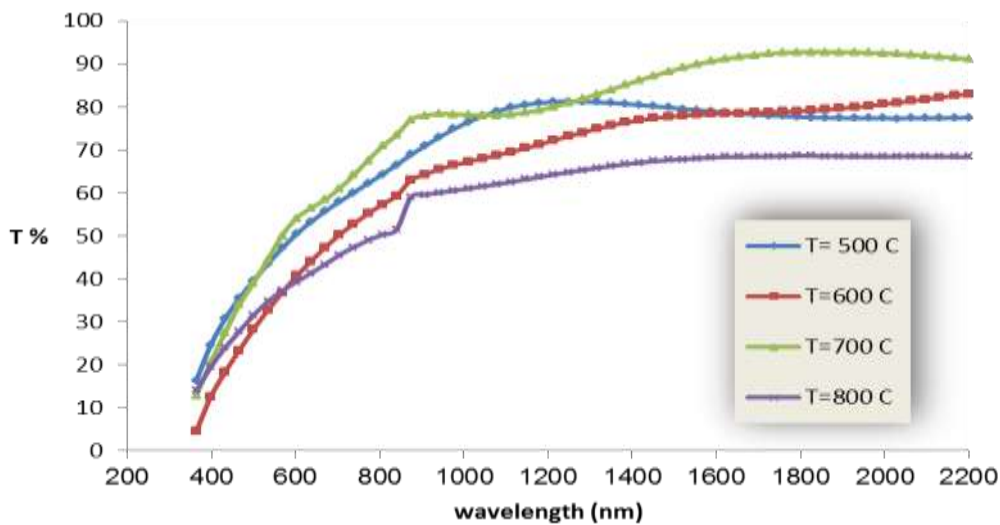
الشكل (7) تغيرات قيم β و D الموافقة للاتجاه المفضل [311] بدلالة درجة حرارة التلدين

نلاحظ من الشكل (7) أن البعد الوسطي لحجم الحبيبة البلورية يزداد بارتفاع درجة حرارة التلدين مما يدل على تحسن الخصائص التركيبية للخلائط المحضرة، يعزى ذلك إلى زيادة تبلور الأغشية وتقليل الحالات الموضعية مثل الفراغات والعيوب البلورية للأغشية المحضرة.

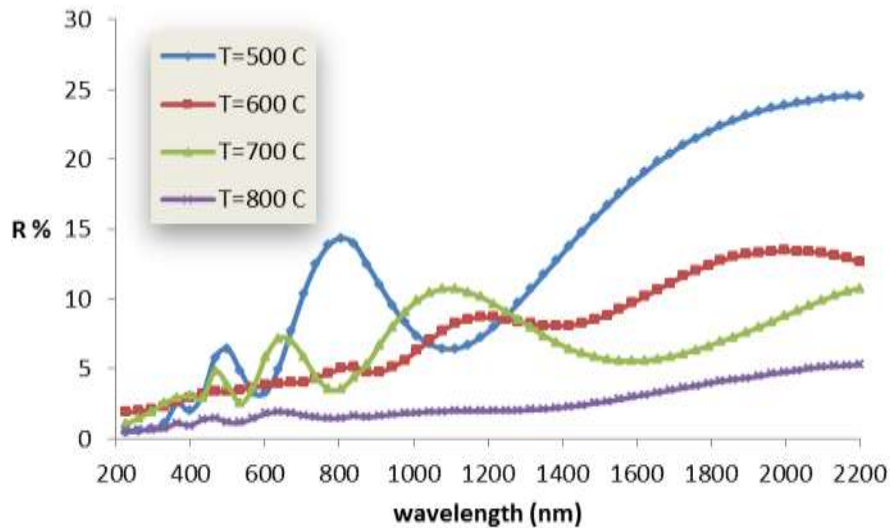
٣ - ٤ تأثير التلدين على الخصائص البصرية لخلائط ZTO:

دُرست الخصائص البصرية لخلائط من Zn_2SnO_4 المحضرة بطريقة الرش الحراري عند أفضل نسبة خلط (2:1) Zn:Sn ودرجة حرارة الركيزة $500^{\circ}C$ وبمولارية 0.9 M والملدنة عند درجات حرارة مختلفة باستخدام المقياس الطيفي Spectrophotometer نوع Jasco 570v حيث تم حساب مسامية الأغشية المحضرة .

يبين الشكل (8-a) والشكل (8-b) أطياف النفوذية والانعكاسية لخلائط Zn_2SnO_4 المحضرة عند درجة حرارة $500^{\circ}C$ والملدنة لدرجات حرارة مختلفة ($660-700-800^{\circ}C$).

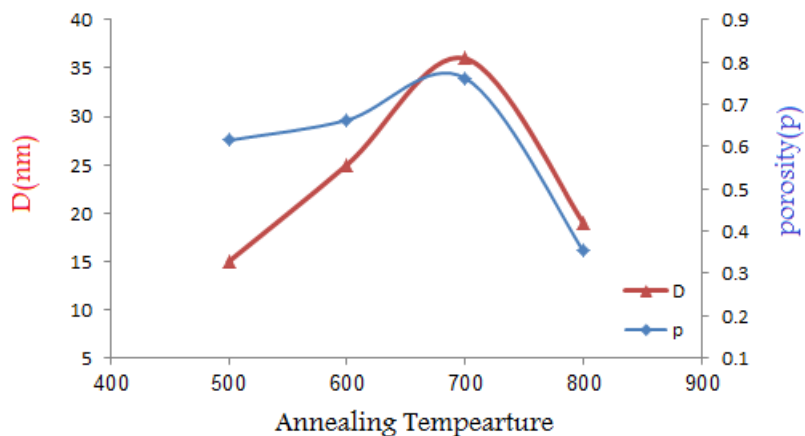


الشكل (8-a) أطياف النفوذية لأغشية رقيقة من خلائط Zn_2SnO_4 المحضرة عند درجة حرارة $500^{\circ}C$ والملدنة لدرجات حرارة مختلفة



الشكل (8-b) أطيف الانعكاسية لأغشية رقيقة من خلاط Zn_2SnO_4 المحضرة عند درجة حرارة $500^\circ C$ والمعدنة لدرجات حرارة مختلفة

يبين من الشكل (8-a) أن عملية التلدين أدت إلى زيادة نفاذية الأغشية عما كانت عليه قبل التلدين ويعزى ذلك إلى أن التلدين الحراري يؤدي إلى تقليل العيوب البلورية وزيادة الحجم الحبيبي وتقليل التشقق الضوئي وهذا ما أكدته الدراسة التركيبية على الأغشية وبالتالي تحسين التركيب البلوري للأغشية المحضرة من الخلاط السابقة. يبين الشكل (9) تغير مسامية الأغشية و البعد الوسطي للحجم الحبيبي لخلائط Zn_2SnO_4 كتابع لدرجة حرارة التلدين.



الشكل (9) تغيرات مسامية الأغشية والبعد الوسطي للحجم الحبيبي لخلائط Zn_2SnO_4 كتابع لدرجة حرارة التلدين

يتبين من الشكل السابق أن مسامية الأغشية المحضرة تزداد بازدياد درجة حرارة التلدين لغاية $700^\circ C$ ثم تتناقص حتى تصل إلى $800^\circ C$ يعزى هذا التغير في المسامية نتيجة تغير في البعد

الوسطي للحجم البلوري للأغشية المحضرة إذ بازدياد البعد الوسطي للحجم البلوري تزداد مسامية الأغشية وتتناقص بنقصانه وهذا ما بينته النتائج السابقة ويتوافق مع دراسات سابقة [17] .

٣ - ٥ طبوغرافيا الأغشية المحضرة من خلائط ZTO:

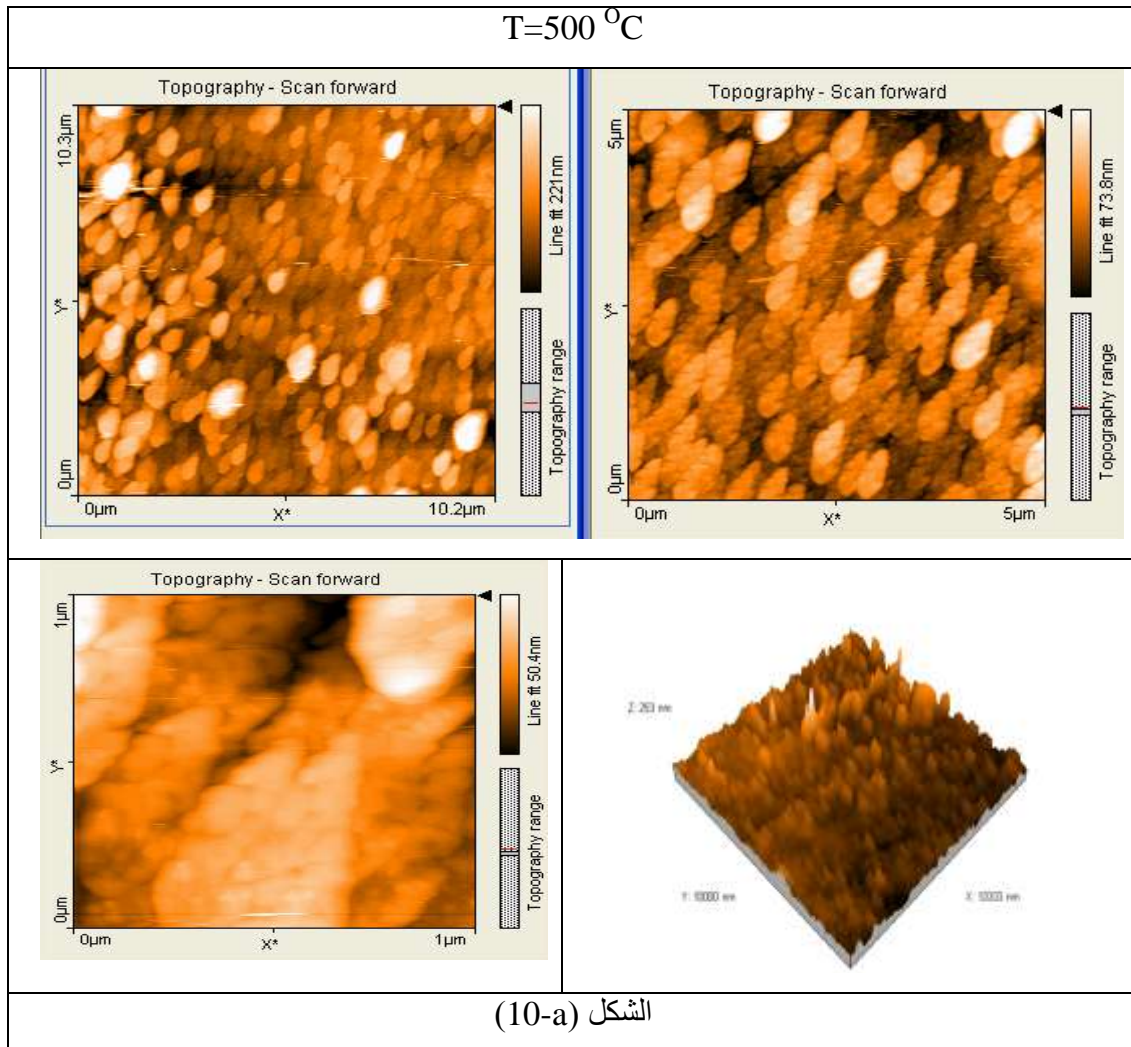
لدراسة طبوغرافية سطوح الأغشية المحضرة والملدنة عند درجات حرارة مختلفة ودراسة مدى تأثير عملية التلدين الحراري تم استخدام مجهر القوة الذرية (AFM) (Atomic Force Microscopy) لتحليل سطوح الأغشية وإعطاء قيم دقيقة عن معدل حجم الحبيبات البلورية وتوزعها وقيم خشونة السطح (Surface Roughness) اعتماداً على الجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة (Root Mean Square) (RMS) [18]. يبين الجدول (٤) قيم معدل خشونة السطح وقيم (RMS) للأغشية المحضرة والملدنة عند درجات حرارة مختلفة:

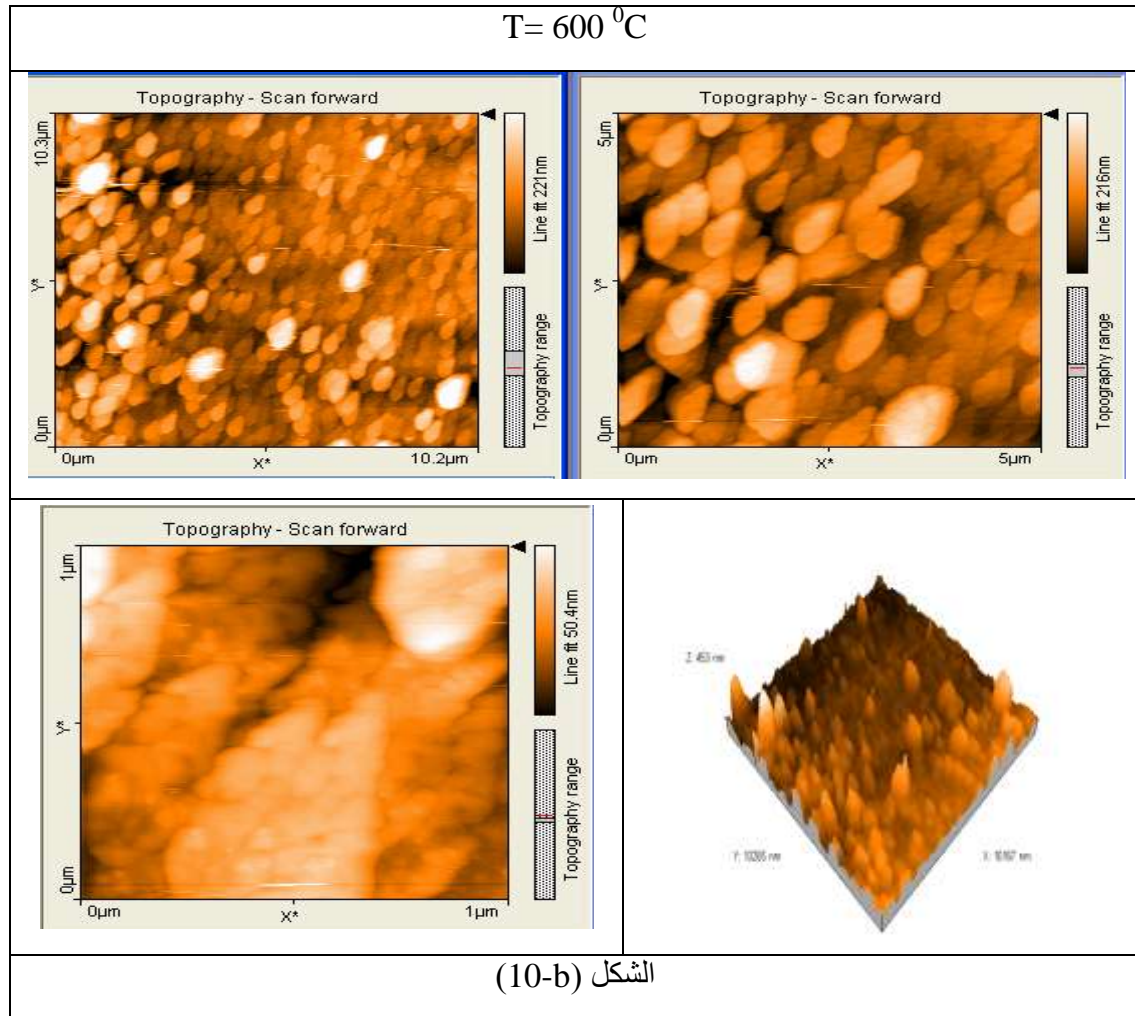
الجدول (٤)

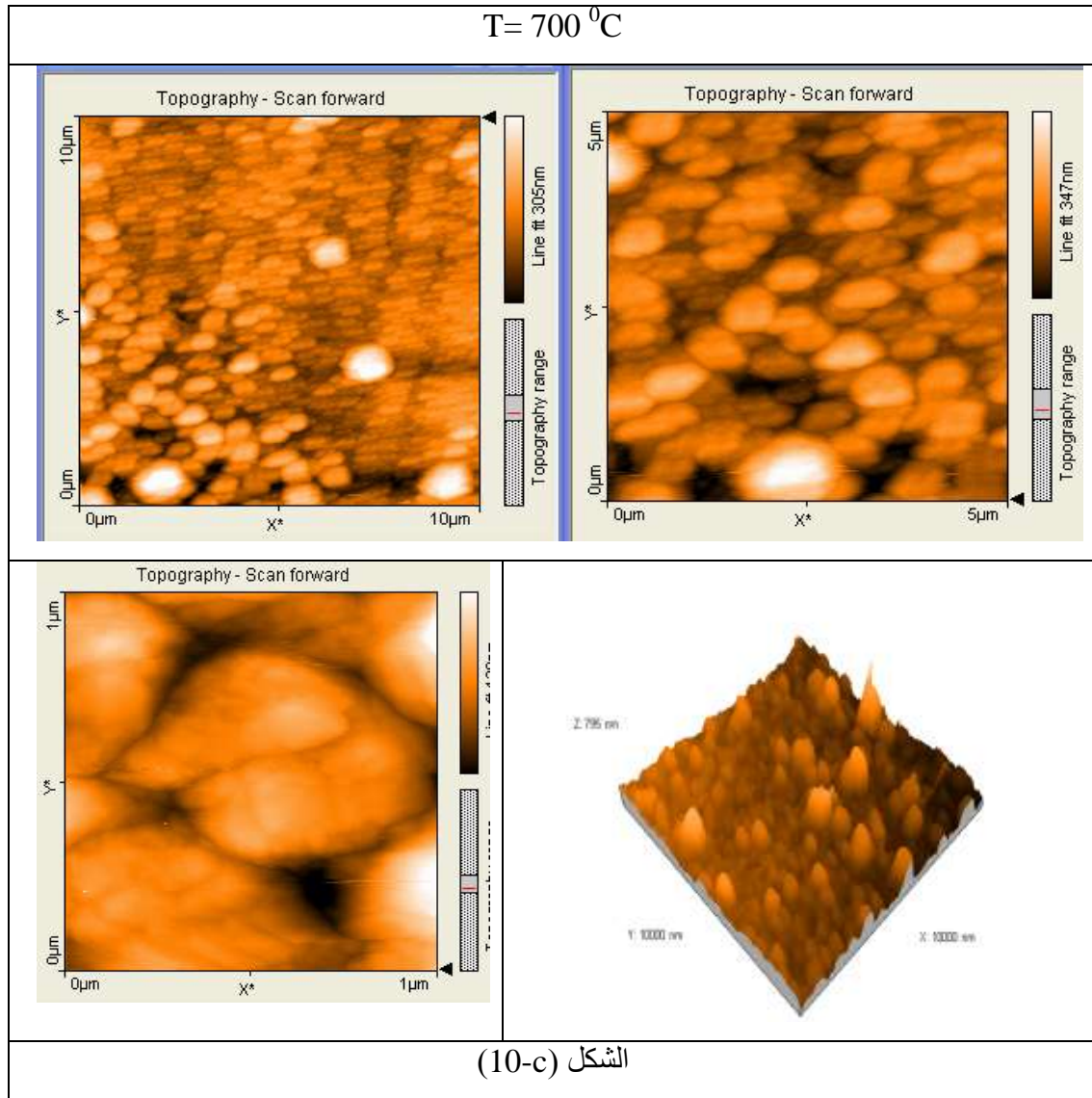
قيم معدل خشونة السطح وقيم (RMS) للأغشية المحضرة والملدنة عند درجات حرارة مختلفة

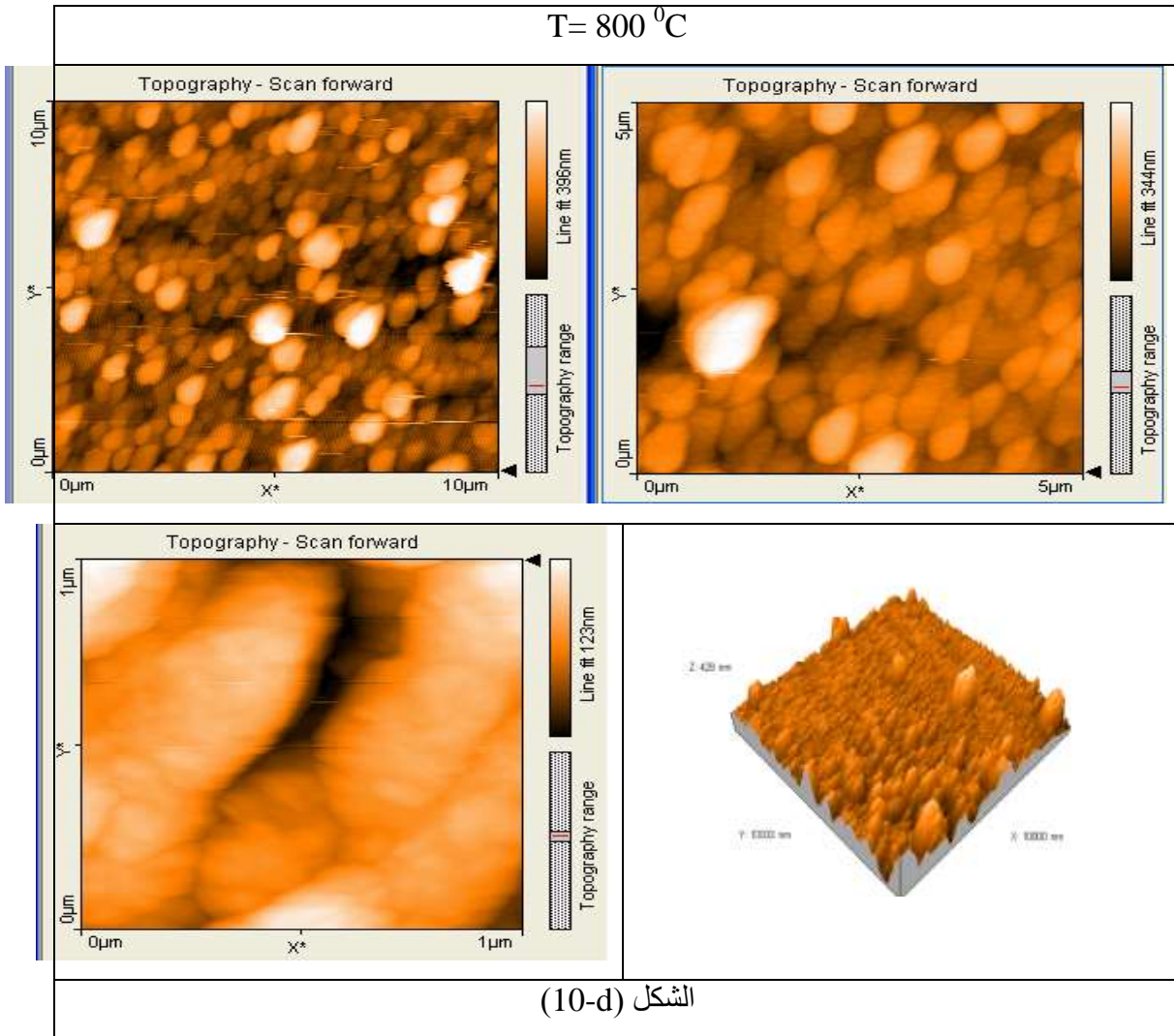
درجات حرارة التلدين (T °C)	RMS (nm)	Surface Roughness (nm)
500	24.5	14.17
٦٠٠	38.53	28.75
٧٠٠	40.5	32.24
٨٠٠	28.34	18.63

يبين الشكل (a,b,c,d) صور (AFM) للأغشية المحضرة من خلائط ZTO والملدنة عند درجات حرارة مختلفة.









الشكل (10-d): صور (AFM) للأغشية المحضرة من خلائط ZTO والمعدنة عند درجات حرارة مختلفة.

حيث يظهر الشكل (10:d,a,b,c) تكون حبيبات نانوية البنية وهذا ما بينته القيم الصغيرة لمعامل خشونة السطح RMS مما يدل على نعومة السطح وصغر حجم الحبيبات وتبين أن الجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة وقيم خشونة السطح تزداد بازدياد عملية التلدين لغاية درجة الحرارة 700°C ثم تتناقص عند الدرجة 800°C كما هو مبين في الجدول رقم (4) وبما أن الحجم الحبيبي يزداد بازدياد عملية التلدين فإن هناك تطابقاً في النتائج بين البعد الوسطي لحجم الحبيبة البلورية- المحسوبة من أطراف حيود الأشعة السينية XRD - ومربع متوسط الخشونة RMS وخشونة السطح المحسوبة .

٤ - الاستنتاجات:

- تم بنجاح تحضير أغشية رقيقة من خلائط ستانات الزنك Zn_2SnO_4 وفق أفضل شروط تحضير عند درجة حرارة للركيزة $500^{\circ}C$ وأفضل نسبة خلط (2:1) (Zn:Sn) وأفضل تركيز مولي (0.9 M) لتشكيل الخليطة المطلوبة وبلغ الحجم الحبيبي للأغشية المحضرة عند أفضل الشروط 15nm.
- بحساب مسامية الأغشية تبين أن مسامية الأغشية تتغير بتغير التركيز المولي نتيجة تغير البعد الوسطي للحجم البلوري.
- وبإجراء عملية التلدين الحراري للأغشية المحضرة عند أفضل شروط تحضير والمعدنة لدرجات حرارة مختلفة وجدنا أن التلدين أثر بشكل واضح على الخصائص التركيبية والبصرية وأن مسامية الأغشية تزداد بازدياد درجة حرارة التلدين نتيجة تزايد البعد الوسطي للحجم البلوري
- أظهرت صور مجهر القوة الذرية (AFM) أن الأغشية المحضرة تملك بنية نانوية و أن الجذر التربيعي لمرجع متوسط الخشونة وقيم خشونة السطح تزداد بازدياد عملية التلدين.
- بالنتيجة تم اصطناع أغشية نانوية البنية من Zn_2SnO_4 بحجم حبيبي ومسامي مختلف بغية استخدامها في التطبيقات الالكتروكيميائية.

- 1- W .Mulligan-"Search for improved transparent conducting oxides: A fundamental investigation of CdO, Cd₂SnO₄, and Zn₂SnO₄", Science & Technology of Materials, Interfaces, and Processing, 2000 .
- 2- Kazuo Satoh-"Electrical and optical properties of Al-doped ZnO–SnO₂ thin films deposited by RF magnetron sputtering" ,Thin Solid Films 516 , 5814–5817, 2008
- 3- Myung-Jin Kim, Seong-Hun Park-"Photocatalytic Activities of Hydrothermally Synthesized Zn₂SnO₄",Bull. Korean Chem. Soc., Vol. 32, No. 5 1757, 2011.
- 4- Jian-Wei Zhao, Li-Rong Qin, Li-De Zhang-"Single-crystalline Zn₂SnO₄ hexangular microprisms: Fabrication, characterization and optical properties" ,Solid State Communications 141 ,663–666, 2007.
- 5- Xianghui Hou, Qiang Cheng, Ying Bai, W.F. Zhang-"Preparation and electrochemical characterization of Zn₂SnO₄as anode materials for lithium ion batteries" ,Solid State Ionics 181 ,631–634,, 2010.
- 6- R. A. Mereu, A. Le Donne- "Comparative study on structural, morphological and optical properties of Zn₂SnO₄thin films prepared by r.f. sputtering using Zn and Sn metal targets and ZnO-SnO₂ceramic target", Journal of Alloys and Compounds,2014.
- 7- Jae-Wook Lee, Chang-Ha Lee- "Synthesis of Zn₂SnO₄anode material by using supercritical water in a batch reactor", J. of Supercritical Fluids55 ,252–258, 2010.
- 8- Mario A. Alpuche – "Photoelectrochemical Study of the Band Structure of Zn₂SnO₄Prepared by the Hydrothermal Method", JACS, 2009.
- 9- S Vijayalakshmi-"Physical properties of zinc doped tin oxide films prepared

by spray pyrolysis technique", J. Phys. D: Appl. Phys.41035505 ,7pp, 2008

- 10- T. Ivetic-"Morphology investigation of mechanically activated ZnO–SnO₂system", Ceramics International 34 , 639–643, 2008.
- 11- asushi Sato , Jun Kiyohara, "Study on inverse spinel zinc stannate, Zn₂SnO₄, as transparent conductive films deposited by rf magnetron sputtering", Thin Solid Films 518 , 1304–1308,2009.
- 12- K. Jeyadheepan, "Preparation and Crystal Structures of Some A^{IV}B₂^{II}O₄ Compounds: Powder X-Ray Diffraction and Rietveld Analysis", Volume, - Article ID 245918,6 pages, 2014.
- 13- Vipin Kumar Jain," Study of post annealing influence on structural, chemical and electrical properties of ZTO thin films" , Journal of Alloys and Compounds. 3541–3546, 2011.
- 14- Ishak Afsin Kariper-"Structural, optical and porosity properties of CdI₂ thin film , matr res technol",5(1):77–83, 2016 .
- 15- k.Eufinger,"TiO₂ thin films for photocatalytic applications" , 2008 .
- 16- Qiang Cheng," Deposition and characterization of Zinc Stannate (Zn₂SnO₄) thin films", chapter 10,2010 .
- 17- Tetsuya Kida," Pore and Particle Size Control of Gas Sensing Films Using SnO₂Nanoparticles Synthesized by Seed-Mediated Growth: Design of Highly Sensitive Gas Sensors" ,2013.
- 18- Enrique del Barco, Lee Chow, "Chemical bath deposition of SnO₂ and Cd₂SnO₄ thin films", Applied Surface Science 258 ,pp.6069– 6074,2012.