الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة قاصدي. مرباح ورقلة

كلية الرياضيات و علوم المادة

قسم الفيزياء

مدكرة ماستر اكادمي

مجال علوم المادة

فرع : الفيزياء

التخصص: فيزياء المواد

من اعداد طبشي صفاء و مزار سلمى

بعنوان :

المساهمة في إنماء طبقة رقيقة نانوية الأبعاد بواسطة الاتوكلاف

امام لجنة المناقشة المكونة من الاساتذة

عمر بن طويلة	أستاذ محاضر أ	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	رئيسا
عاشوري عبد الرحيم	أستاذ محاضر أ	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مناقشا
محمدي لزهر	أستاذ محاضر أ	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مشرفا
لزهر بن مبروك	أستاذ محاضر أ	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مساعد مشرف

السنة الدراسية: 2019-2020.

شكر وعرفان

الحمد لله ربي العالمين , الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتدي لولا ان هدانا الله , والحمد لله والشكر لله , والسلام على سيد المرسلين وشفيع يوم الدين وحبيب ربي العالمين (محمد) صلى الله عليه وسلم وعلى اله وصحبه اجمعين .

يسرنا ان نتقدم بالشكر الجزيل والعرفان الجميل الى الأستاذ المشرف الدكتور محمدي لزهر لاقتراحه موضوع البحث ولمساعده الدكتور لزهر بن مبروك لما قدمه لنا من رعاية ومتابعة ونصح وارشاد ولدعمه المتواصل لنا طيلة مدة البحث لتوجيهاته القيمة كما أتقدم بالشكر للأستاذ عمر بن طويلة لقبوله تراس لجنة المناقشة , كما اشكر الأستاذ عاشوري عبد الرحيم لقبولهما مناقشة هذه المذكرة وأتمنى ان يفيدوني بآرائهم القيمة والبناءة ,كما اشكر أعضاء فريق مخبر الاشعاع والبلازما وفيزياء السطوح (R.P.P.S.L)

كما اشكر كل أعضاء فريق مخبر تثمين وترقية المواد الصحراوية (V.P.R.S)

كما أتقدم بالشكر الى مسؤول المخبر الحاج محفوظ والاستاذة حرية مسروق واتقدم بالشكر الكبير لكل من ساهم في هذا العمل .

الفهرس I

قائمة الأشكال IV

قائمة الجداول VI

المقدمة العامة VII

الفصل الأول: عموميات حول تكنولوجيا النانو 2

1.1 المقدمة 2

2.1 علم النانو وتكنولوجيا النانو 2

3.1 تكنولوجيا النانو 3

4.1 المقصود بالنانو 3

5.1 المواد النانوية 4

6.1 تصنيف المواد النانوية وتطبيقاتها 5

1.6.1 المواد النانوية أحادية الابعاد 5

2.6.1 المواد النانوية ثنائية الابعاد 5

3.6.1 المواد النانوية ثلاثية الابعاد 5

7.1 خواص المواد النانوية 6

1.7.1 الخواص الميكانيكية 6

2.7.1 نقطة الانصهار 7

3.7.1 الخواص البصرية 7

4.7.1 الخواص الكهربائية 7

8.1 طب النانو 8

1.8.1 طب النانو لتشخيص حالات الصحية 8

2.8.1 الكشف المبكر عن الأورام السرطانية 8
9.1 طب النانو سلاح البشرية لدحر السرطان 9
1.9.1 الطرق التقليدية المستخدمة لمكافحة السرطان..... 9
2.9.1 موصلات الدواء لاستهداف السرطان 9
3.9.1 قذائف الذهب النانوية لقهر السرطان 9
10.1 تكنولوجيا النانو للوقاية من البكتيريا والجراثيم..... 10
11.1 فهرس الفصل الأول..... 11
الفصل الثاني: الطبقات الرقيقة وتقنيات الانماء 2
1.2 المقدمة 13
2.2 مفهوم الشرائح الرقيقة..... 13
3.2 مبدا ترسيب الطبقات الرقيقة 13
4.2 اليات تشكيل الطبقات الرقيقة..... 14
1.4.2 مرحلة توضع الذرات 14
2.4.2 مرحلة الالتحام..... 15
3.4.2 مرحلة النمو 15
5.2 فوائد وخصائص الطبقات الرقيقة..... 17
6.2 تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة..... 17
1.6.2 الطرق الفيزيائية 18
1.1.6.2 الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD) 18
2.1.6.2 التبخر في الفراغ..... 18
3.1.6.2 الرش المهبطي..... 19

4.1.6.2 الاقتلاع (التفتيت) والترسيب بأشعة الليزر 20
2.6.2 الطرق الكيميائية : 20
1.2.6.2 تقنية محلول – هلام (Sol-Gel)..... 20
1.1.2.6.2 طريقة الغمر (الغمس)..... 21
2.1.2.6.2 طريقة الدوران 21
2.2.6.2 تقنية رذاذ الانحلال الحراري..... 22
3.2.6.2 تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD)..... 23
1.3.2.6.2 مبدا الترسيب الكيميائي..... 23
2.3.2.6.2 أنواع اليات الترسيب الكيميائي (DC) 23
7.2 تطبيقات الشرائح الرقيقة 23
8.2 فهرس الفصل الثاني..... 24
الفصل الثالث: تحضير التركيب التجريبي والمواد الكيميائية وتقنيات التحليل والنتائج التجريبية 16
1.3 تمهيد..... 26
2.3 المواد المستعملة والشروط التجريبية 26
3.3 خطوات التجربة..... 26
1.3.3 تهيئة شرائح الترسيب..... 26
2.3.3 تحضير الطبقات الرقيقة..... 27
4.3 السلسلة الأولى..... 27
1.4.3 المواد المستعملة في السلسلة الأولى..... 27
2.4.3 طريقة العمل..... 27
3.4.3 الأجهزة المستعملة 27

4.4.3 ثنائي أكسيد التيتان TiO_2 28
1.4.4.3 تعريف ثنائي أكسيد التيتان TiO_2 28
2.4.4.3 الخصائص البنيوية TiO_2 29
2.4.4.3 تطبيقات شرائح أكسيد التيتان 31
5.3 السلسلة الثانية 31
1.5.3 كبريتيد النيكل (NiS) 32
1.1.5.3 معدن النيكل (Ni) 32
2.1.5.3 معدن الكبريت (S) 32
3.1.5.3 كبريتيد النيكل NiS 33
6.3 تقنيات تحليل الطبقات الرقيقة 35
1.6.3 مطيافية الاشعة تحت الحمراء FTIR 35
1.1.6.3 مبدا مطيافية الاشعة تحت الحمراء 37
2.6.3 التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئي UV-Visible 38
1.2.6.3 مبدا عمله 39
7.3 النفاذية Transmit tance (T) 39
8.3 الامتصاصية A 40
9.3 معامل الامتصاص 40
10.3 الانعكاسية 40
11.3 معامل الانكسار 41
12.3 التوصيلة البصرية 41
13.3 تحديد الفاصل الطاقوي 41

14.3 طاقة اورباخ Urbach energy 42

14.3 النتائج التجريبية 43

1.14.3 نتائج مطيافية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية :..... 43

2.14.3 النتائج المتحصل عليها بواسطة جهاز الاشعة تحت الحمراء 43

15.3 فهرس الفصل الثالث..... 48

الخاتمة VIII

قائمة الاشكال

الشكل1: مخطط يوضح مرحلة التنوي.....15
الشكل2: مخطط يوضح مرحلة الالتحام بين النوى.....15
الشكل3:مخطط يوضح مرحلة نموالطبقة الرقيقة.....16
الشكل 4 : رسم تخطيطي يوضح أنماط النمو لطبقات الرقيقة.....16
الشكل 5 : مخطط يوضح بعض الطرق الفيزيائية و الكيميائية 17
الشكل 6: رسم تخطيطي يوضح جهاز التبخر في الفراغ 18
الشكل 7 : رسم تخطيطي يوضح مبدا عمل الرش المهبطي.....20
الشكل 8 : رسم تخطيطي يوضح خطوات الترسيب بالغمر.....21
الشكل 9: رسم تخطيطي يوضح خطوات الترسيب بالدوران.....21
الشكل 10 : رسم تخطيطي جهاز رذاذ الانحلال الحراري.....22
الشكل 11:غرفة الاتوكلاف.....27
الشكل 12:سخان كهربائي.....27
الشكل13: ماء مقطر.....28
الشكل14: ميزان كهربائي.....28
الشكل 15:الاطوار الثلاثة لعنصر ثاني أكسيد التيتان.....29
الشكل 16:البنية البلورية لطور الاناتاز.....30
الشكل 17 :البنية البلورية لطور البروكيت.....30
الشكل 18 : البنية البلورية لطور الروتيل.....31
الشكل 19 : البنية البلورية لكبريتيد النيكل.....34
الشكل 20 : امتصاص الاشعة تحت الحمراء.....37
الشكل 21: جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء.....37
الشكل 22 : رسم تخطيطي يوضح مطيافية الاشعة تحت الحمراء.....38
الشكل 23: يوضح مبدا عمل مطيافية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية.....38
الشكل 24: جهاز التحليل الطيفي *(UV-VIS)* 39
الشكل 25: يوضح كيفية تحديد الفاصل الطاقي.....42

الشكل 26 : منحنى مقارنة نتائج مطيافية الاشعة المرئية والفوق البنفسجية.....43
الشكل27: طيف الاشعة تحت الحمراء للعينة المرجعية قبل عملية الانماء.....44
الشكل 28 : منحنى الاشعة تحت الحمراء عند درجة حرارة 300°C 45
الشكل 29 : منحنى الاشعة تحت الحمراء عند درجة حرارة 250°C 46
الشكل 30 : منحنى الاشعة تحت الحمراء عند درجة حرارة 200°C 46
الشكل 31 : منحنى الاشعة تحت الحمراء عند درجة حرارة 150°C 47

قائمة الجداول

الجدول 1- مختلف المركبات وتراكيزها.....26
الجدول 2: يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لعنصر النيكل.....32
الجدول 3: يوضح اهم الخواص الفيزيائية والكيميائية لعنصر الكبريت.....33
الجدول 4: الخصائص الكيميائية والفيزيائية لكبريت النيكل NiS *34*

المقدمة العامة

ان الاغشية الرقيقة اثرا مهما في بحوث فيزياء الحالة الصلبة التي تبلورت عنها وأصبحت في الوقت الحاضر عملا مستقلا بذاته . اذ ان دراسة صفات المادة وهي على شكل اغشية رقيقة اثارت انتباه الفيزيائيين منذ النصف الثاني من القرن السابع عشر حيث أجريت العديد من البحوث المهمة في هذا المجال , اذ يطلق مصطلح الاغشية الرقيقة لوصف طبقة او عدة طبقات من ذرات المادة لا يتجاوز سمكها ميكرونا واحد , تضاف على سطح المواد من اجل إضافة خصائص لم تكن موجودة فيها من قبل . تتعلق هذه الخصائص المضافة بالعديد من العوامل ,ولعل طريقة تحضير هذه الاغشية تعد من العوامل الرئيسية والمؤثرة بشدة في خصائص الغشاء الناتج وصفاته .

اذ ان موضوعنا في هذا البحث له أهمية كبيرة نضرا لاعتماده على تكنولوجيا النانو في انماء الطبقات الرقيقة , حيث تعتبر المواد المصنعة بتكنولوجيا النانو موضوع الساعة ويعتمد التركيب التجريبي المزمع اجرائه على احداث تفاعل كيميائي داخل غرفة محكمة الاغلاق (اتوكلاف) وتحت درجة حرارة محددة , يتم تشكل الطبقة النانوية الناتجة بشريحة زجاجية . وسيتم اجراء تحاليل فيزيوكيميائية على هذه الشريحة لتحديد خصائصها باستخدام تقنية انعراج الاشعة السينية والاشعة تحت الحمراء وكذا تقنية الفلورة بالأشعة السينية , حيث سنتطرق في هذا البحث الى ثلاث فصول:

الفصل الأول: عموميات حول تكنولوجيا النانو

الفصل الثاني: الطبقات الرقيقة وتقنيات الانماء

الفصل الثالث: تحضير التركيب التجريبي و المواد الكيميائية و تقنيات التحليل و النتائج التجريبية .

الفصل الأول: عموميات حول تكنولوجيا النانو

1.1 المقدمة

لا شك ان هذا العصر الذي نعيشه هو عصر الطفرة العلمية والتكنولوجية فلا تكاد تتابع خبرا في احدى صنوف العلم والتكنولوجيا حتى تتفاجأ بعدها بظهور تقنيات أخرى أكثر تطورا وبوقت زمني قصير وهذه التتابعات في سلسلة التطور التقني هي من أبرز سمات هذا القرن ونهاية القرن الماضي.

كثيرا ما نسمع تكنولوجيا المايكرو والنانو وكل هذه التعابير يراد بها الدقة المتناهية التي وصلت لها التكنولوجيا في مختلف المجالات فمن ادق التقنيات التي تتردد الان على مسامعنا هي تقنية النانو او تكنولوجيا النانو وتدعى باللغة الإنجليزية Nano-technology فماهي هذه التكنولوجيا وما المقصود بالنانو أيضا ؟

2.1 علم النانو وتكنولوجيا النانو

ربما لم تحظ أي تكنولوجيا سابقة باهتمام وترقب كمثل الذي حظيت به تكنولوجيا النانو Nanotechnologie التي تعد وبحق تكنولوجيا القرن الحادي والعشرين، والمفتاح السحري للتقدم والانماء الاقتصادي المبني على العلم و المعرفة .

فعلم النانو يقصد به ذلك العلم الذي يعتني بدراسة و توصيف مواد النانو و تعيين خواصها و خصالها الكيميائية و الفيزيائية و الميكانيكية مع دراسة الظواهر المرتبطة الناشئة عن تصغير احجامها وغني عن البيان ان تصغير احجام ومقاييس المواد الى مستوى النانو متر ليس هدفا بحد ذاته بل هو فلسفة علمية راقية وانقلاب نوعي وعلمي على كلاسيكيات وثوابت النظريات الفيزيائية والكيميائية يهدف الى انتاج فئة جديدة من المواد تعرف باسم المواد النانوية للتناسب خواصها المتميزة مع متطلبات التكنولوجيا المتقدمة لغرض تطبيق المراد وانطلاقا من هذا المفهوم فان تطبيقات تكنولوجيا النانو لا تقتصر على فرع واحد بعينه من افرع العلوم او الهندسة او الطب بل تمتد تطبيقاتها لتشمل جميع الفروع والتطبيقات [1].

يخطئ من يتصور ان تكنولوجيا النانو هي مجرد أداة او وسيلة للحصول على منتج متميز,ولعلى من الأصناف ان تعرف بانها ارقى من هذا بكثير، [2] فكما ذكرنا من قبل انه في غياب تلك التكنولوجيا وتقنياتها بل كان لنا ان نحقق تلك الطفرات الجبارة والقفازات العملاقة في دنيا عالم الاتصالات والمعلومات وما كان لنا ان نتبحر لنسبح في المياه العميقة للهندسة الوراثية وتكنولوجيا الحيوية .في غياب تكنولوجيا النانو لم يكن للعالم ان يحقق تلك الإنجازات المتلاحقة في عالم الطب والدواء ومكافحة السرطان ودحره في مرقده ,كما لم يكن ممكنا لنا ان نطوع ذرات المواد الكيمياوية لان تبحر خلال الشرايين الدموية متخذة في ذلك قواربها من كرات الدم الحمراء حتى تصل الى الخلايا الغليلة في الجسم كي تقدم لها الامل والعلاج،ل م يكن في استطاعة العالم ان يتحدث عن امكان توظيف الخلايا الشمسية وتصنيع بطاريات الهيدروجين لولا ذلك الوثبات التكنولوجية الرائدة التي سخرتها لنا تكنولوجيا النانو في مجال توليد الطاقة المتجددة والجديدة، هل كان لنا ان نستخدم تلك الأجهزة الصغيرة المحمولة بين كفوف أيدينا التي نستطيع تحديد مكاننا واحداثياته وتهدينا لسلوك طريق الصواب خلال رحلتنا في الطائرات والسفن والسيارات؟ هل كان للبشرية ان تنعم بشرب مياه عذبة

نقية خالية تماما من الاملاح والشوائب والبكتيريا لولا استخدام المرشحات النانوية المنقية للمياه ؟ وماذا عن تنقية المياه الجوفية من السموم الكيميائية لمخلفات الأسمدة بواسطة المواد النانوية [3]؟

3.1 تكنولوجيا النانو

ان استخدام المواد النانوية في بعض التطبيقات يرجع الى عدة مئات من السنين خاصة في مجال تحضير وتوصيف المركبات الكيمائية، وذلك نظرا الى ان مقاييس وابعاد كل الجزيئات المكونة للمركبات الكيميائية تكون في مستوى النانو، وقد تتناول علم الفيزياء والرياضيات الأكثر شهرة ألبرت أينشتاين Albert Einstein في جزء من برنامجه العملي برسالة الدكتوراه منذ ما يقرب من مئة عام كيفية انتشار وذوبان السكر في الماء، حيث تمكن من حساب ابعاد جزيء واحد من السكر ووجد انه لا يتعدى النانو متر الواحد [2].

هذا الاكتشاف على الرغم من أهميته لم يعد مثيرا بحد ذاته في مرحلتنا الحالية التي نعيشها اليوم حيث تم التعرف على ابعاد الجزيئات المكونة للمادة وكذلك تم التعرف على كل الخلايا الحيوانية والنباتية والفيروسات والبكتيريا والجسيمات الدقيقة وادركنا تماما مدى تدنيها في الحجم الى مستويات اقل من 100 نانومتر والذي يدخل الكنائس الموجودة في البلدان الأوروبية المنشاة في القرون الوسطى، ربما يكون قد شاهد نوافذ الزجاج الملون stained glass Windows الموجودة بها والذي تتداخل فيه حبيبات نانوية من فلز الذهب الحر بأقطار مختلفة المقاييس .وكما هو معروف فان اختلاف طول قطر كل حبيبة من حبيبات فلز الذهب نعطي لونا مغايرا وفقا لظاهرة التشتت او التكسير الضوئي light scattering لسطح المادة الذي يتسبب في كسب المادة للون الذي تراها عليه لذا فان الوانها الظاهرة لنا تتدرج من الأصفر الى البرتقالي الى الارجواني ثم الى الأحمر والاخضر وفقا لطول اقطار حبيباتها.

واذا كان الامر هكذا فما الجديد او الفريد اذا ؟ الإجابة عن هذا السؤال ان ما قام به العلماء السابقون لنا وعلى الرغم من إبداعهم العلمي كان مجرد رصدا لظاهرة معينة او ملاحظة ارتباط ظاهرتين او اكثر كل منهما بالأخرى [4]. اما اليوم فإننا لا نكتفي فقط بدراسة تأثير صغير الحبيبات المكونة للمادة على الخواص المختلفة لها واجاد التفسيرات والتبريرات العلمية لهذا الارتباط الوثيق فقط بل لقد انتقلنا بالفعل الى مرحلة جديدة ومهمة وهي القدرة على انتاج وتصنيع مواد وأجهزة نانوية متقدمة يتم توظيفها في كل المجالات التطبيقية وكل هذا في الأساس يرجع فضله الى علمائنا الأوائل الذين سبقونا في الملاحظة في بعض التطبيقات اذا وكما سبق ان اشرنا اليه فان تصغير حجم وابعاد الحبيبات المكونة لبنية أي مادة ليس هدفا او غاية بحد ذاته بل هو وسيلة وسبيل لتحسين الخواص المختلفة للمادة تمكننا من توظيف والتأثير الكمي المكتسب لدى تلك المواد النانوية والذي يتعاظم بتدني صغر حبيباتها ليهيمن على سلوكها ويعمل على تحسين صفاتها وخواصها البصرية والكهربية والمغناطيسية وجميع الخواص الأخرى بشكل متميز وغير مسبوق [3].

4.1 المقصود بالنانو

كلمة النانو هي بادئة منحوتة من اللغة اليونانية القديمة وتعني قزم (Nanos) وفي مجال العلوم يعني النانو جزءا من مليار (جزء من الف مليون) فمثلا نانو ثانية (وحدة لقياس الزمن) تعني واحدا على مليار من الثانية الواحدة وبالمثل

يستخدم النانومتر كوحدة لقياس اطوال الأشياء الصغيرة جدا التي لا ترى الا تحت المجهر(ميكروسكوب) الكتروني .وتستخدم هذه الوحدة لتعبير عن ابعاد اقطار ومقاييس ذرات وجزيئات المواد المركبة والجسيمات المجهرية مثل البكتيريا والفيروسات، والنانو متر الواحد يساوي جزءا من الف مليون جزء من المتر وبتعبير اخر فان المتر الواحد يحتوي على مليار جزء من النانو متر وللمقارنة فان النانو متر الواحد يعادل قياس طول صف مكون من 13 ذرة من ذرات غاز الهيدروجين اذا ما تخيلنا انها وضعت متراصة بعضها بجوار البعض يبلغ مقياس أطول بكتريا الكوليرا نحو 1 ماكروميتر وهو ما يعادل 1000 نانو متر [4].

5.1 المواد النانوية

يمكننا تعريف المواد النانوية NanomateriaL بانها تلك الفئة المتميزة من المواد المتقدمة التي يمكن انتاجها بحيث تتراوح مقاييس ابعادها او ابعاد حبيباتها الداخلية بين 1 نانو متر و100 نانو متر وقد أدى صغر احجام ومقاييس تلك المواد الى ان تسلك سلوك مغاير للمواد التقليدية كبيرة الحجم التي تزيد ابعادها على 100 نانو متر، وان تتوافر بها صفات وخصال شديدة التمييز لا يمكن ان توجد مجتمعة في المواد التقليدية.

وتعد المواد النانوية هي مواد البناء للقرن الحادي والعشرين وبنيته الأساسية والركن الأهم من اركان تكنولوجيات القرن الحادي والعشرين (تكنولوجيا النانو تكنولوجيا الحيوية، تكنولوجيا المعلومات والاتصالات) والتي تعتبر معيار لتقدم وحضارة الأمم ومؤشرا لنهضتها. هذا وتتنوع المواد النانوية من ناحية المصدر، حيث تختلف باختلاف نسبها كان تكون مواد عضوية او غير عضوية او مواد طبيعية. هذا وتعد جميع أنواع المواد الهندسية المعروفة مثل العناصر الفلزية وسبائكها métal and métal alliage، اشباه الموصلات semi conductors و الاكاسيد والمعادن oxides and métals وكذلك في هذا القرن وتعزيز الأداء على نحو فريد غير مسبوق [5].

بينما يبدو تعريف علم النانو امرا سهلا فان وضع تعريف محدد لتكنولوجيا النانو يعد امرا اكثر صعوبة , وذلك نضرا لتشعبها ودخولها في المجالات التطبيقية المختلفة حيث ان كلا من هذه المجالات ينظر الى هذه التكنولوجيا من وجهة النظر الخاصة به وعامة فان تكنولوجيا النانو يمكن تعريفها بانها تلك التكنولوجيا من وجهة النظر الخاصة به وعامة فان تكنولوجيا النانو يمكن تعريفها بانها تكنولوجيا المتقدمة القائمة على تفهم ودراسة علم النانو والعلوم الأساسية الأخرى تفهما عقلانيا وابداعيا مع توافر المقدرة التكنولوجية على تخليق المواد النانوية والتحكم في بنيتها الداخلية عن طريق إعادة هيكلة وترتيب الذرات والجزيئات المكونة لها مما يضمن الحصول على منتوجات متميزة وفريدة توظف في التطبيقات المختلفة . وبهذا أضحت تكنولوجيا النانو بمنزلة بحر علمي مترامي الأطراف تمتاز مياهه الساخنة بالإنجازات العلمية المثيرة بالمياه العذبة لينابيع العلوم السياسية والهندسة والطبية وغيرها من أفرع العلم والمعرفة.

ولم تكن لتكنولوجيا النانو ان تبلغ الى ما وصلت اليه اليوم الا من خلال اختراع وابتكار عدة تقنيات فريدة كان من شئنها ان تمكن تلك التكنولوجيا من التحكم في البنية الجزيئية moléculaire structure التلاعب بذرات المادة وتصميمها وفق بوليمرات polymères تعد بمنزلة المواد الأولية التي تعتمد عليها تكنولوجيا النانو بتحضير

وإنتاج المواد والأجهزة النانوية وتمنح المادة الصفة النانوية اذا ما كانت مقاييس احد ابعادها بعد واحد على الأقل ما دون 100 نانو متر[7].

6.1 تصنيف المواد النانوية وتطبيقاتها

1.6.1 المواد النانوية أحادية الابعاد

تقع تحت هذه الفئة جميع المواد التي يقل احد مقاييس ابعادها عن 100 نانومتر. وسميت هذه المواد بالمواد النانوية أحادية الابعاد (أي التي لها بعد نانوي واحد فقط). ومن امثلة هذه المواد الرقائق او الاغشية Thin layers مثل المواد النانوية الموظفة في اعمال طلاء الاسطح surface nanocoating كمثل التي تستخدم في طلاء اسطح المنتجات الفلزية بفرض حمايتها من التآكل بالصدأ، او تلك الأفلام رقيقة السمك Thin films المستخدمة في تغليف المنتجات الغذائية بهدف وقايتها من التلوث والتلف. كذلك تصنع مواد اشباه الموصلات المختلفة مثل رقائق السيليكون لتوظيفها في صناعة الخلايا الشمسية.

2.6.1 المواد النانوية ثنائية الابعاد

يشترط في مجموعة هذه الفئة من المواد النانوية ان يقل مقياس بعدين من ابعادها عن 100 نانومتر وتعد الانابيب او الأسطوانات النانوية (Nanotubes) ومنها انابيب الكاربون النانوية والالياف النانوية وكذلك الاسلاك النانوية Nano wiers نماذج مهمة لتلك الفئة من المواد. ولم يكن غريبا ان ترشيح انابيب الكربون النانوية لان توظف كمواد داعمة ومقوية لقوالب الفلزات لرفع قيم صلادتها وتحسين خواصها الميكانيكية , وعلى الأخص رفع مقاومتها للانهيار كما انها تجمع خواص فريدة أخرى مثل القدرة الفائقة على التوصيل الحراري والكهربائي .

علاوة على خواصها الكيميائية المتميزة ومن المتوقع استخدام الانابيب والاسلاك النانوية في تصنيع مكونات الخلايا الشمسية والشرائح الالكترونية وأجهزة الاستشعار والأجهزة الالكترونية الدقيقة .

3.6.1 المواد النانوية ثلاثية الابعاد

تمثل الكريات Spheres نانوية الابعاد، مثل الحبيبات النانوية وكذلك مساحيق الفلزات والمواد السيراميكية فائقة النعومة ,امثلة لهذه الفئة من المواد التكنولوجية المهمة التي نعتت بانها ثلاثية. نظرا الى مقاييس ابعادها على المحاور الثلاث x, y, z تقل عن 100 نانومتر. ومن الجدير بالذكر ان هذه الفئة من المواد النانوية ثلاثية الابعاد سواء كانت على هيئة حبيبات ام مساحيق فائقة النعومة تتصدر قائمة الإنتاج العالمي من المواد النانوية بوجه عام وذلك نظرا لتعدد استخداماتها في المجالات والتطبيقات التكنولوجية الحديثة. فعلى سبيل المثال تتوافر الان في الأسواق مساحيق حبيبات نانوية لأكاسيد الفلزات ذات أهمية اقتصادية كبيرة حيث تدخل اكاسيد الفلزات مثل أوكسيد السيليكون , اكاسيد التيتانيوم، أكسيد الالمنيوم وكذلك اكاسيد الحديد في قطاع صناعة الالكترونات ومواد البناء وصناعة البويا والطلاء، وكذلك في صناعة الادوية والأجهزة الطبية الحديثة لتحل بذلك محل المواد التقليدية ولتساهم في رفع كفاءة وجودة المنتجات وتعد فئة الحبيبات النانوية لعناصر الفلزات الحرة Nobel metals على الأخص فلز الذهب من هم المواد

النانوية الحبيبية وذلك لأهميتها واستخداماتها في كثير من التطبيقات المتعلقة بدحر وقتل الأورام السرطانية التي تصيب أعضاء الجسم وقد استخدمت حبيبات الذهب النانوية في تحديد سلاسل الحامض النووي المرتبطة بالمرض وكذلك في تحديد سلاسل الحامض النووي للفيروسات التي تغزو جسم الانسان.

7.1 خواص المواد النانوية

1.7.1 الخواص الميكانيكية

تأتي الخواص الميكانيكية للمواد على راس قائمة الخواص المستفيدة من صغر حجم الحبيبات ووجود اعدام ضخمة من ذرات المادة على اسطحها الخارجية فعلى سبيل المثال . ترتفع قيم الصلادة hardness للمواد الفلزية وسبائكها وكذلك تزيد مقاومتها strength لمواجهة اجهادات الاحمال المختلفة الواقعة عليها وذلك من خلال مقاييس حبيبات المادة والتحكم في ترتيب ذراتها.

ويؤدي تصغير مقاييس حبيبات المواد السيراميكية الى اكتسابها المزيد من المتانة وهي صفة لا توجد في مواد السيراميك المعروفة بقاصفتها ومقاومتها للتشكيل، وقد أظهرت نتائج الأبحاث الرامية الى تطوير المواد السيراميكية ورفع قيم متانتها وقابليتها للتشكيل وتحمل اجهادات الصدم الى تخليق أنواع جديدة من تلك المواد. فعلى سبيل المثال تستخدم حبيبات كربيد التيتانيوم في تصنيع أدوات القطع والحفر المستخدمة في تقطيع الاجسام شديدة الصلادة وكذلك في الوصول الى مكامن زيت النفط وبجيرات المياه الجوفية من خلال التعامل مع صخور الطبقات الجيولوجية عالية الصلادة وذلك بدلا من استخدام مادة الماس الأسود مرتفع الثمن والذي تنخفض خواصه عن خواص هذه المواد النانوية الجديدة نجد الحبيبات النانوية الان مرتفعة الصلادة والمتانة مثل حبيبات مادة أكسيد الالمنيوم واكسيد الزركونيوم مجالا تطبيقا مهما حيث توظف في تغليف الاسطح الداخلية لأسطوانات المحركات من اجل زيادة العمر الافتراضي لتلك المحركات ووقايتها من الصدأ الذي تتعرض له في اثناء التشغيل نتيجة التلامس مكوناتها الفلزية مع بعضها خاصة في الأماكن مرتفعة الحرارة والتي تفقد معها الزيوت المستخدمة في التبريد كفاءتها .

وتعد الاغلفة المكونة والمؤلفة من حبيبات النانو الفلزية التي تدمج مع حبيبات أخرى من مواد السيراميك احد المفاتيح المهمة الموظفة في صناعة جسام الطائرات والمركبات الفضائية الأخرى وتحاشي ظاهرة الاجهادات الواقعة عليها نتيجة تعرض اجسام هياكلها للوهن والضعف.

وتعمل الحبيبات المكونة للأغلفة التي تغطى بها اسطح هياكل المركبات الفضائية بمنع امتداد أي شروخ تقع على الجسم ووقف تقدمها وزحفها مما يحافظ على سلامة ومتانة الطائرات ويزيد من اعمارها الافتراضية الى نسب تتراوح بين 200% و 300%. تجدر الإشارة هنا الى ارتفاع قدر المواد النانوية في وقف امتداد الشروخ بأجسام المركبات الفضائية ناتج عن تناهي صغر مقاييس ابعاد حبيباتها.

2.7.1 نقطة الانصهار

تتأثر قيم دراجات حرارة انصهار المادة بتصغير ابعاد مقاييس حبيباتها . فعلى سبيل المثال فان درجة الحرارة التي يحول عنده تحول فلز الذهب النقي من الحالة الصلبة الى الحالة السائلة تعرف بنقطة الانصهار (melting point) هي 1064درجة مئوية. والسؤال الذي يطرح نفسه هل تتغير هذه القيمة مع تغير أوضاع وترتيب ذرات فلز الذهب الناجمة عن تصغير مقاييس ابعاد حبيباته وزيادة مساحة اسطحه الخارجية ؟

ان قيمة نقاط انصهار فلز الذهب تختلف باختلاف مقاييس ابعاد اقطار حبيباته حيث تتناقص بتناقص اقطار تلك الحبيبات تناقصا ملحوظا لنقل الى نحو 500 درجة مئوية عند تدني مقياس اقطار الحبيات الذهب الى نحو 135نانومتر هذا على الرغم من تساوي حبيبات الذهب ذات الأقطار المختلفة في التركيب الكيميائي وخلوها من الشوائب ويبرر علماء الفيزياء سبب تناقص قيم نقط انصهار المادة مع تناقص مقاييس حبيباتها الى الزيادة الطارئة على مساحات اسطحها الخارجية واختلاف مواضيع وترتيب ذرات فلز الذهب عما كانت عليه.

3.7.1 الخواص البصرية

إضافة الى ما سبق شرحه من الخواص المهمة التي تتميز بها المواد النانوية فقد استحوذت تلك المواد على اهتمام الباحثين والعلماء العاملين في مجال البصريات وذلك نظرا الى الخواص غير المسبوقة التي تمتلكها تلك المواد، حيث تختلف في خواصها البصرية عن نظائرها من المواد التقليدية كبيرة الحبيبات.

ومن المثير للدهشة امتداد تأثير حجم الحبيبات الى تغيير الخواص البصرية للمادة ومنها التشتت او التكسير الضوئي لسطح المادة . فعلى سبيل المثال فان الون المعروف لحبيبات الذهب النقي التي تزيد اقطارها عن 200 نانومتر هو اللون الذهبي الأصفر الذي نعرفه لكن اذا ما تم التصغير هذه الحبيات الى اقل من 20 نانومتر، فإنها تكون عديمة اللون(شفافة) ومع زيادة تصغير الحبيبات تظهر الحبيبات بالوان مختلفة من الأخضر الى البرتقالي ثم الأحمر وذلك وفقا لمقاييس ابعاد اقطارها وينعكس تصغير احجام حبيبات الذهب على قدرة تلك الحبيبات لمقاومة التكسير الضوئي وجمعها بين انبعاث الطيفي ضيق المدى وطيف استشارة واسع المدى .

ويعد مجال الإلكترونيات والبصريات احد اهم المجالات التطبيقية الخاصة بالمواد النانوية التي تجمع في خواصها صفات بصرية وقدرة فائقة على التوصيل الكهربائي حيث تستخدم هذه المواد في صناعة الشاشات عالية الدقة فائقة التباين ونقاء الألوان مثل شاشات التلفاز والحاسبات الحديثة [7].

4.7.1 الخواص الكهربائية

اثر تناهي صغر احجام حبيبات المواد النانوية وكثافة اعداد الحدود الحبيبية بالإيجاب على خواصها الكهربائية التي تتمثل بقدرتها الفائقة على توصيل التيار الكهربائي. وتستخدم المواد النانوية الان في صناعة أجهزة الحساسات الدقيقة والشرائح الالكترونية بمختلف الأجهزة الحديثة. كما تستخدم في صناعة مكونات الهواتف الخلوية والحاسبات .مما مكن هذه القطاعات الصناعية من انتاج أجهزة خفيفة الوزن عالية المواصفات تقنية وفي الوقت نفسه منخفضة

التكلفة ويأتي التأثير الكمي على تلك الحبيبات النانوية متناهية الصغر ليحسن ويعزز من تلك الخواص والخصال وذلك وفقا لنظرية ميكانيك الكم التي جاءت لتصحح قوانين نيوتن الكلاسيكية .

واستعملت أيضا تكنولوجيا النانو في علم الطب

8.1 طب النانو

نعرف بانه مجموعة من التقنيات الطبية حديثة تقع تحت مظلة تكنولوجيا النانو لتشمل كل ما يتعلق بالمجالات الطبية المختلفة الرامية الى تحسين صحة الانسان والحفاظ على سلامته وقد اخذت تلك التكنولوجيا على عاتقها منذ بداية هذا القرن تقديم ابتكارات واختراعات تقنية مذهلة تخص مجالات الطب والدواء والكشف المبكر عن الأورام والامراض [8].

ولعلى النسبة الكلية لمبيعات المواد الطبية المنتجة بواسطة تكنولوجيا النانو في العام 2007 والتي بلغت نحو 15 في المئة من اجمال المبيعات الكلية للمواد والأجهزة النانوية , وقام طب النانو بتحقيق خطوات رائدة تقود العام اليوم الى ثورة طبية شاملة . تمثلت بتغيير كامل لمفاهيم طرق العلاج التقليدية وتطوير تقنيات التشخيص والكشف المبكر عن الامراض والاورام.

وكذلك حققت طفرات مثيرة تمثلت في ابتكار أنواع متقدمة من أجهزة التوصيف وصفت من اجل فهم وتحليل بنية وتركيب الحمض النووي للإنسان والفيروسات على حد سواء ويؤدي هذا الى معرفة سلوك الامراض والفيروسات وميكانيكية حركتها وتنقلاتها داخل الجسم .

1.8.1 طب النانو لتشخيص حالات الصحية

ان تكنولوجيا النانو تتيح للإنسان انتاج مواد ومصنعات جديدة من خلال التلاعب بذرات المادة وإعادة ترتيبها بالشكل والحجم المناسبين لكي تظهر معها صفات جديدة لم تكن متأصلة في المادة الاصلية. وقد أدى التحكم في هيكلة المواد المستخدمة كعقاقير طبية وتصغير احجام حبيباتها الى زيادة في قدرات وخواص تلك المواد مما سمح لها بالتفاعل والتطبيق مع محتويات خلايا الأعضاء الحية [9].

وان الصفات الفريدة التي اكتسبتها المواد النانوية المختلفة قد أدى الى طفرات كبيرة في طرق العلاج ووسائل الرعاية والمتابعة الصحية. ويعد الطب الوقائي احد اهم المجالات الطبية حيث يعتني بتوظيف مهرات الأطباء والفاحصين لتعزيز صحة الانسان ومنع حدوث المرض مع تسخير كل الأجهزة المستخدمة في الفحوصات الطبية المتعلقة بالاستكشاف المبكر للمرض من خلال رصد الكاشفات الحيوية والاعراض المرتبطة والتي تعد نذيرا لبدا حدوث تغيرات حيوية غير محمودة في الجسم تؤدي غالبا الى تفشي اصابته بالمرض.

2.8.1 الكشف المبكر عن الأورام السرطانية

لقد اتاحت تكنولوجيا النانو الطاقة الجديدة واضافات فريدة لعمليات التشخيص المبكر للسرطان من خلال فئة متقدمة من المواد تعرف باسم البلورات النانوية التي يطلق عليها أيضا اسم النقاط الكمية لأشباه الموصلات (الكادميوم

سيلينيد او الكادميوم سلفيد وغيرهما) والتي يتم تحضيرها على هيئة حبيبات كروية الاشكال ذات ابعاد متجانسة تتراوح اقطارها بين 2 و10نانوم متر [10].

ونظرا الى تدني احجام تلك البلورات النانوية فإنها تسلك سلوك الذرة الأحادية ومما يؤهلها للتمتع بخواص بصرية وموصلية متميزة لا تمتلكها أي مادة أخرى لأشباه الموصلات ولضمان عدم تعرض خلايا الجسم للتسمم بهذه المواد المعروفة بشدة السمية فان حبيبات البلورات تغلف بطبقتين، الطبقة الأولى مكونة من سلفيدات الزنك zns والطبقة الخارجية للحبيبة مكونة من مادة السليكا sio فعند حقن المصاب بمحلول يحتوي على تلك الحبيبات فان الاجسام المضادة المشتقة من بروتينات الخلايا السرطانية بالجسم دون غيرها من الخلايا غير المصابة.

9.1 طب النانو سلاح البشرية لدحر السرطان

1.9.1 الطرق التقليدية المستخدمة لمكافحة السرطان

الطرق التقليدية المستخدمة لمعالجة الأورام السرطانية اما ان تكون عن طريق التدخل الجراحي . واما عن طريق العلاجين الكيميائي او الاشعاعي ان الأجزاء المصابة بالأورام السرطانية تكون اكثر حساسية الحرارة اذا ما قورنت بغيرها من الانسجة والخلايا السليمة بالجسم لذلك استغلت في محاولات للهيمنة على الورم السرطاني حيث ظهوره في منطقة ما من الجسم والقضاء عليه محليا في المنطقة المصابة . وذلك عن طريق اخضاعه للتأثير الحراري بواسطة تقنية حديثة تعرف باسم (العلاج بالتذرية الحرارية) وقد أعطت هذه التقنية كثيرا من الامل في القضاء على الأورام الخبيثة التي يستخدم فيها شعاع الليزر الموجة بدقة صوب الورم الخبيث أظهرت نتائج مشجعة في علاج الحالات المتأخرة والتي يكون فيها الورم قد استفحل وتوغل بالجسم منتقلا الى خلاياه اللمفاوية التي تنقلها الى أجزاء الجسم كله حيث اكدت جميع النتائج التي أجريت على حيوانات التجارب او المتطوعين من البشر، نجاح الطرق القائمة على هذه التكنولوجيا في قتل تلك الخلايا الخبيثة [11] .

2.9.1 موصلات الدواء لاستهداف السرطان

قام التقدم المذهل في بحوث علم وتكنولوجيا النانو الى ابتكار أنواع متميزة من موصلات الادوية المتخصصة في قهر وإزالة ما يعرف بسرطان الخلايا النجمية الذي يعد اكثر واخطر أنواع السرطانات التي تصيب خلايا المخ والتي تمثل اكثر من 40 في المئة من حالات الإصابة بأورام المخ، لاشك فيه ان وجود هذا الورم في ذلك المكان الدقيق والحساس بشكل صعوبة بالغة للأطباء في التعامل الجراحي معه او العلاج الاشعاعي له هذا وقد دافعت إدارة الأغذية والأدوية الامريكية (FDA) u.s في العام 2005 على التصريح باستخدام احد ادوية النانو الأكثر شهرة في العالم والذي يحمل اسما تخاريا ذائع الصيت في علاج السرطان الثدي وبنجاح [10].

3.9.1 قذائف الذهب النانوية لقهر السرطان

قد ارتبطت الحبيبات الذهبية باسم القذائف لأنها تنطلق عند حقنها بالجسم مثل طلقات القذائف الموجهة لتصيب الخلايا او الورم السرطاني في مقتل دون غيره من الخلايا كذلك تسمى حبيبات الصدفيات النانوية. ووجود نسبة ضئيلة

من الحبيبات الذهبية داخل الجسم بعد الانتهاء من مهامها القتالية لا يسبب أي مشاكل صحية لان فلز الذهب يتوافق مع الأوساط البيولوجية لجسم الانسان ولا يسمم الجسم.

10.1 تكنولوجيا النانو للوقاية من البكتيريا والجراثيم

اجرت بعض الشركات خلال السنوات الأولى من بداية هذا القرن العديد من الأبحاث العلمية المثيرة على الحبيبات النانوية لفلز الفضة لمعرفة مدى إمكانية توظيفه في مجال مقاومة العدوى وقتل الأنواع المختلفة من البكتيريا الضارة والفيروسات. وقد اشارت النتائج الى ان الحبيبات البلورية لفلز الفضة لها قدرة مدهشة على قتل أنواع متعددة من البكتيريا الضارة والفيروسات والجراثيم . وذلك يرجع الى تصغير تلك الحبيبات الى اقطار تقل عن 5 نانومتر يعمل على زيادة كبيرة في مساحة السطح للحبيبات [8] .

ومع تناقص اقطار الحبيبات وزيادة مساحة السطح تتولد لدى ذرات عنصر الفضة الموجودة بلب الحبيبات النزعة في الهجرة الى السطح الخارجي للحبيبات مما يؤدي الى زيادة كبيرة في نشاطها الكيميائي وكذلك زيادة في تفاعلها مع اوكسجين الهواء الجوي .

ونتيجة لذلك تتكون ايونات الفضة السامة التي تكون مسؤولة عن قتل الجراثيم والفيروسات. وقد احتكرت احدى الشركات الكورية المتخصصة في صناعة الأجهزة الكهربائية والالكترونية تصنيع الثلاجات المنزلية المغطاة من الداخل بطبقة رقيقة من فلز الفضة بهدف قتل البكتيريا والجراثيم التي قد توجد لأجل حماية الأطعمة المحفوظة من التلوث البكتيري .

كذلك قامت احدى الشركات المتخصصة في صناعة الأحذية بوضع الياف نانوية من فلز الفضة بداخل الحذاء وذلك من اجل منع فطريات القدم والبكتيريا من النمو في اثناء فترة ارتداء الحذاء ويمثل هذا المنتج أهمية كبيرة لمرضى الداء السكري الذين يعانون بصورة دائمة من التقرحات والالتهابات بالقدم ,تمنع الإصابة بالعدوى البكتيرية التي قد تؤدي الى عواقب وخيمة تتمثل في حدوث غرغرينا بالقدم .

11.1 فهرس الفصل الأول

[1] محمد شريف الاسكندراني، مجلة عالم المعرفة "تكنولوجيا النانو من اجل غد افضل"، العدد ابريل 2010،74.

[2] C.Kittel, Introduction to solid state physics, 7th ed., JohnWeily & Sons, Inc., New York, 1996.

[3] عطية البردي , مجلة الفيزياء العصرية " دروس من الطبيعة في النانو تكنولوجي " العدد 2009 ,ص19-24 السادس, (WWW.hazemsakeek.com).

[4] http://www.zurich.ibm.com/nano/themes-history.html.

[5] K.Boer,ed.,semiconductor physics, Vols.1 and 2, Wiley,NewYork, 2001.

[6] WWW. nanonet.go.jp.

[7] M.Sherif, El-Eskandarany, Satoru Ishihara, Wei Zhang and A. Inoue, Met. Trans. 36 A(2005) pp. 141-147.

[8] R. L. jones. Soft Machines: Nanotechnology and Life. Oxford,UK: Oxford University Press,2004.

[9] Ronald N. Kostooff,Raymond G . Koytcheff and Clifford G. Y. Lau. Current Science, Vol. 92(2008) 1492-1499.

[10] Z.D. Bolashicove and A.K Melikove, Building and Environment, Vol .44, (2009) pp.1378-1385.

[11] M. Sherif El-Eskandarany, Journal of Nanoparticles, Vol.2 (2009) pp14-22.

الفصل الثاني: الطبقات الرقيقة وتقنيات الانماء

1.2 المقدمة

ان مجال الطبقات الرقيقة يعتبر مجال قديم لكنه يكتسي أهمية بالغة حيث شهد هذا المجال العديد من التطورات نتيجة وفرة الدراسات المتعلقة به، وتتجلى أهميته في توجه العديد من الجهود البحثية الى هذا التخصص في السنوات الأخيرة، حيث قادت هذه البحوث الى غزو الشرائح عديدة المجالات التكنولوجية لتلبية الحاجيات الصناعية، حيث اثبتت الشرائح جدارتها [1، 2].

حيث سنشرع في هذا الفصل الى شرح مفهوم الطبقات الرقيقة وتاريخها ومبدا ترسيبها ,وانواعها بالإضافة الى الاليات الفيزيائية لتشكيل طبقة رقيقة، وسنعرج في الأخير على كبريت النيكل الذي سيكون محل دراستنا مع ذكر خصائصه وتطبيقاته العملية.

2.2 مفهوم الشرائح الرقيقة

الشرائح الرقيقة او ما يسمى بالأغشية الرقيقة وهي عبارة عن طبقة او عدة طبقات من ذرات مادة ما ذات سماكة في حدود 1µm، ولهذا ترسب هذه الذرات على سطح الركيزة او قاعدة ما تسمى substrat لتشكل طبقة رقيقة، وهذه القاعدة يمكن ان تكون من المعدن او الزجاج او من مادة عضوية بوليميرية .....الخ [1]. ومن حيث المبدأ الطبقة الرقيقة لمادة معينة هي ترتيب لعناصر هذه المادة في بعدين (مستوي) بحيث يكون البعد الثالث صغيرا جدا، نهمل دور السطوح في بعض الخصائص , ولكن في حالة الطبقات الرقيقة على العكس من ذلك تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب [2] .

وتتمثل الميزة الأساسية الثانية لطبقات انه يتم الحصول دوما على تكاثف الطبقة الرقيقة مهما اختلفت الطريقة المستخدمة في ذلك .

اما استعمالات هذه الاغشية فكثيرة ومتنوعة، فلا يخلو جهاز او منظومة الكترونية منها بمختلف استعمالاتها وتطبيقاتها المختلفة في المعادن واشباه النواقل وحتى العوازل، وفيها فوائد كثيرة منها تقليل التكلفة والحجم والوزن وتحسين المواصفات. وبناء على ذلك يجب ان ناخذ بعين الاعتبار أهمية التركيب البنيوي للركيزة بحيث تؤثر هذه الأخيرة على الخصائص البنيوية للطبقة [3] .

3.2 مبدا ترسيب الطبقات الرقيقة

لترسيب طبقة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب ان تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة وبفضل قوى (ven der waals) تتماسك جسيمات هذه المادة على الركيزة او تتفاعل معها كيميائيا حيث تكون هذه الجسيمات اما ايونات او جزيئات وقد تكون ذرات، اما بالنسبة لوسط النقل فقد يكون صلبا، سائلا، غازا او فراغ [4]:

- حالة وســـط النقل الصـــلب: في هذه الحالة تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترســـيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل طبقة رقيقة، غالبا ما يكون الحصول على شريحة رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعبا للغاية.
- حالة وسط النقل السائل: تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبيا، مثل طريقة ترسيب الحوض الكيميائي (CBD) او طريقة هلام -سائل (SOL_GEL).
- حالة وسط النقل غاز او فراغ: يعتبر هذا الوسط الأكثر استخداما في مختلف طرق الترسيب , مثل الترسيب الكيميائي للابخرة (CVD) و يكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي و الفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات

و من المثير للاهتمام نلاحظ انه لا توجد طريقة مفضلة لعمليات الترسيب، حيث يمكن استخدام طرق متنوعة و غالبا ما يكون اعداد الركيزة خطوة مهمة جدا لترسب طبقة رقيقة للحصول على التصاق جيد و تستخدم عدة تقنيات و أساليب لتحقيق هذه الأغراض [4].

4.2 اليات تشكيل الطبقات الرقيقة

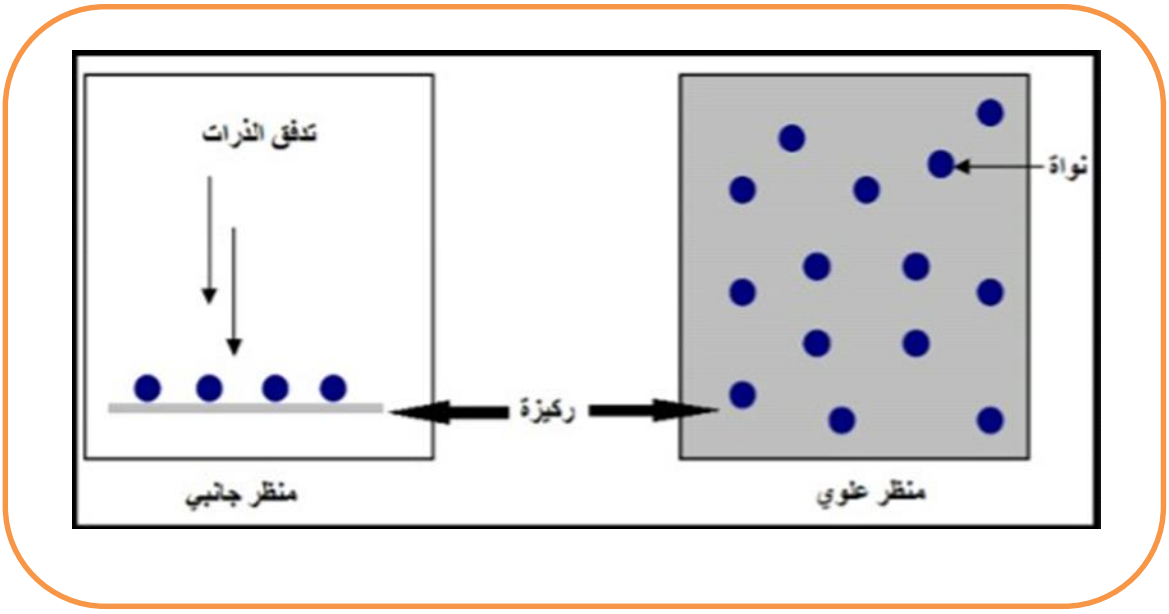
تعد البنية المجهرية للشرائح الرقيقة حساسة للغاية للخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمادة المعنية خلال نموها و كذلك الشروط الفيزيائية لترسيب في كل مرحلة من مراحل تطور الشريحة الرقيقة بحيث تخضع مجمل طرق تركيب الشرائح الرقيقة الى ثلاث مراحل و هي [6]:

- ❖ انتاج الأنواع الايونية، الجزيئية، الذرية المناسبة.
- ❖ نقل هذه الايونات، الجزيئات، الذرات الى الركيزة.
- ❖ يتم تكثيف هذه العناصر المنتجة على الركيزة اما بطريقة مباشرة او عن طريق التفاعل الكيميائي

لتشكل ترسبات على هذه الركيزة، وغالبا ما يحدث في هذه الخطوة الأخيرة المراحل الثلاث الاتية و هي: الانوية المنشاة (التنوي)، الالتحام و النمو [6].

1.4.2 مرحلة توضع الذرات

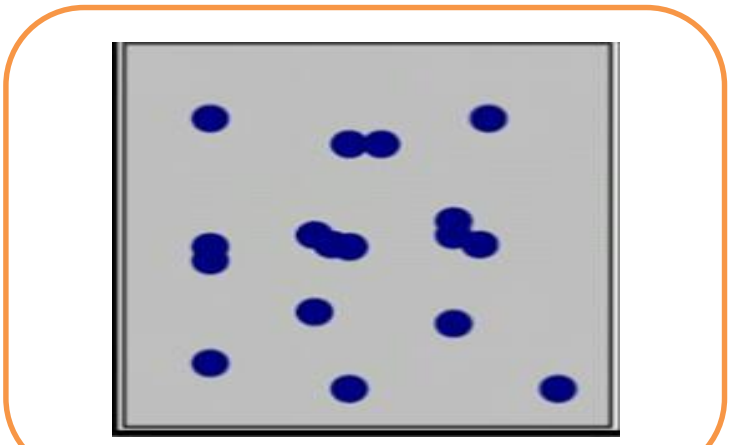
ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرا على حالة المادة وتتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة الى بنية فيزيائية او كيميائية جديدة، ويتم تكثيفها فيزيائيا او كيميائيا على سطح الركيزة بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة وتشكل ما يعرف باسم المجموعات وتسمى أيضا بالانوية المنشاة [4] (شكل1).



الشكل1: مخطط يوضح مرحلة التنوي [5]

2.4.2 مرحلة الالتحام

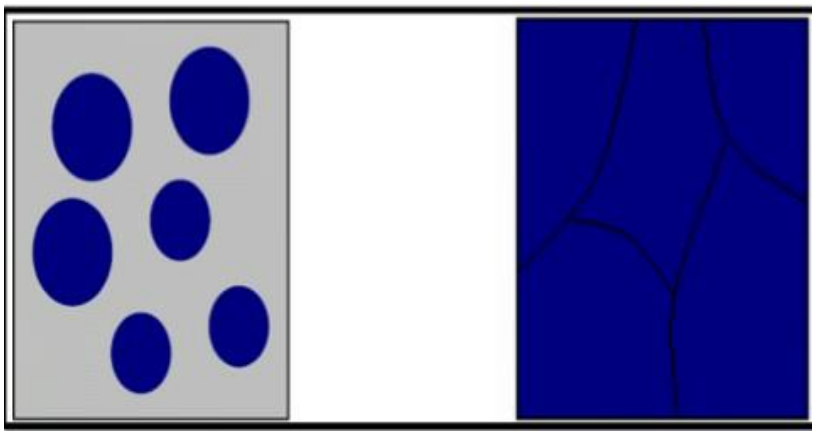
تتميز هذه المرحلة بالتحام الانوية حتى تتكون مجموعات فيما بينها لتشـــكل هذه الأخيرة طبقة تغطي تدريجيا الركيزة كما يوضحه الشكل 2 .



الشكل2: مخطط يوضح مرحلة الالتحام بين النوى[5]

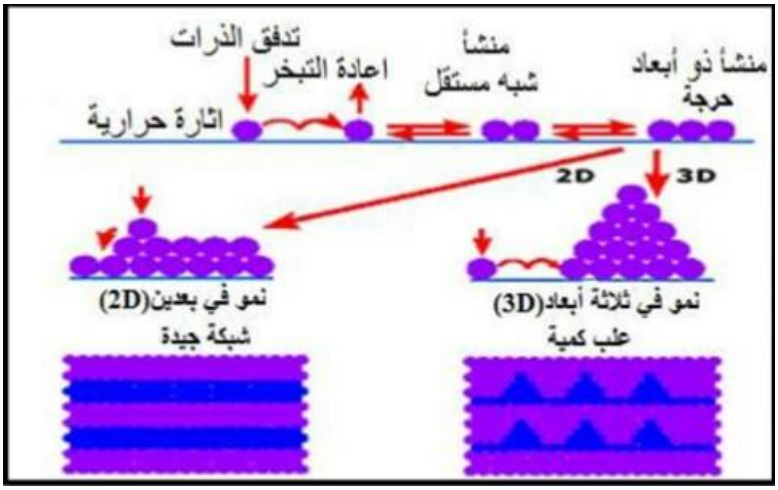
3.4.2 مرحلة النمو

تعد هذه المرحلة هي الخطوة الأخيرة في عملية ترسـيب الطبقة الرقيقة كما تعد هذه الظاهرة تكملة لعملية الالتحام بحيث يتم تشكيل جزر وتستمر هذه العملية حتى تتشكل طبقة مستمرة وذلك عن طريق ملئ الفجوات (الفراغات) ويتم هذا بزيادة درجة الحرارة يوضح الشكل مرحلة النمو [4] (الشكل3).



الشكل3 :مخطط يوضح مرحلة نمو الطبقة الرقيقة [5]

فقد لوحظ تجريبيا ظهور ثلاث أنماط لنمو الشريحة الرقيقة وهي: نمط نمو ثنائي الابعاد وفي هذا النمط يتم ترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة ويدعى عادة بنمط (Frank -Vander Merwe)، ثم يليه نمط نمو ثلاثي الابعاد وفيه تنمو الطبقات الرقيقة على شكل مجموعات ويسمى نمط (Volmer-Weber) وأخيرا نمط مختلط ويسمى عادة نمط (Stranski-Krastanov) وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين وتوضح كل الأنماط في الشكل [7]



الشكل 4 : رسم تخطيطي يوضح أنماط النمو لطبقات الرقيقة [7]

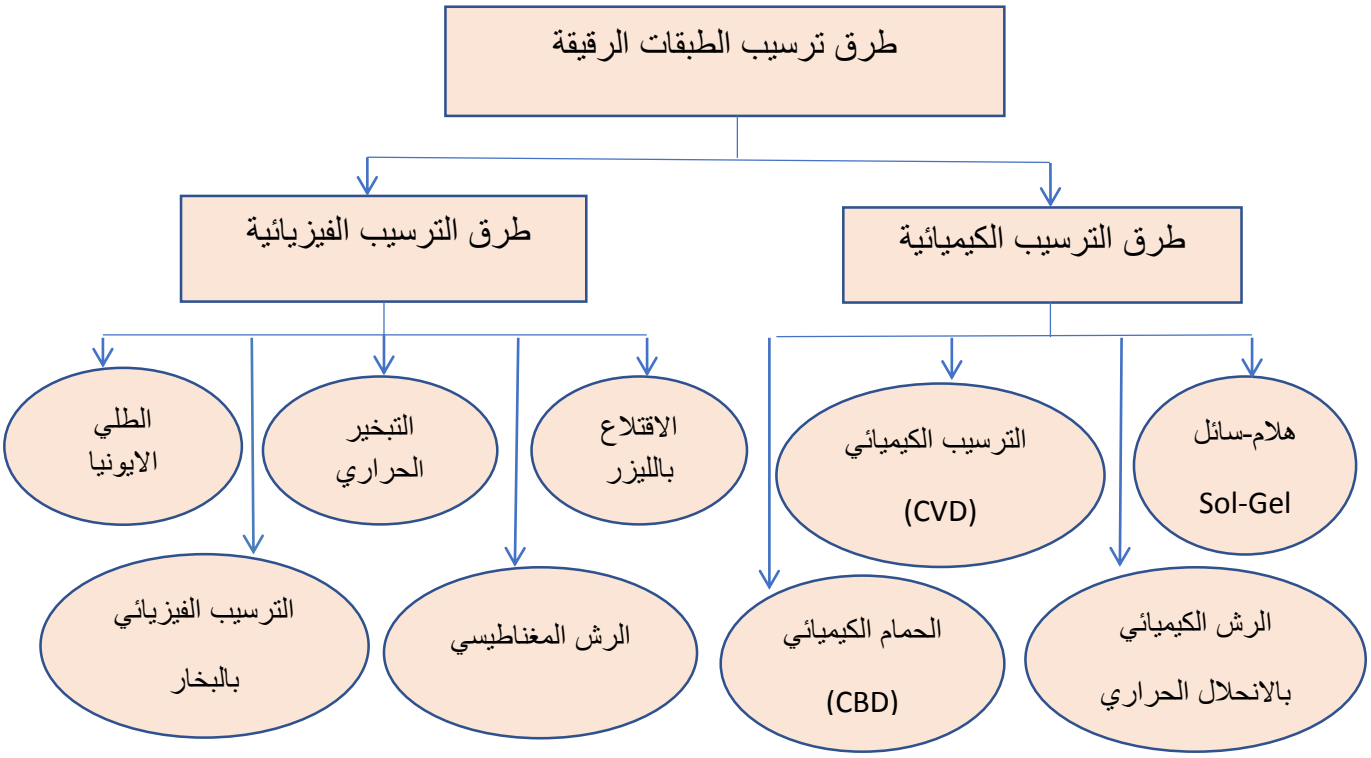
5.2 فوائد وخصائص الطبقات الرقيقة

أهمية هذه الاغشية تنحصر أساسا في الجانب الاقتصادي للمادة، وكذلك حسب طبيعتها الفيزيائية وبساطة تصنيعها لتحقيق الأهداف العلمية (سهلة التطوير، وغير مكلفة) .

كثيرا من المواد استعملت في انتاج الطبقات الرقيقة نذكر من بينها، المعادن، الخلائط، المركبات والبوليمرات . كما ذكرنا سابقا ان الشرائح الرقيقة تتوضع دوما على حامل (ركيزة) حيث هذه الأخيرة تأثر على خصائص الشريحة، إضافة الى شروط العمل (كدرجة الحرارة، الوقت، PH .....)، طبقة رقيقة من نفس نوع المادة قد يكون لها خصائص فيزيائية مختلفة مثالا على ذلك نأخذ شريحة CdS متمو ضعة على شريحة زجاجية وأخرى على سيلسيوم Si [7].

6.2 تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة

تنوعت الأساليب المستخدمة في عملية تحضير الطبقات الرقيقة , وهذا راجع الى الاستعمالات المميزة والكثيرة لهذه الطبقات، وتصنف هذه التقنيات الى صنفين أساسيين حسب طريقة الترسيب، سواء كانت طرق فيزيائية، او كيميائية، نوضح هذا في المخطط التالي (شكل 5):



الشكل 5 : مخطط يوضح بعض الطرق الفيزيائية و الكيميائية

1.6.2 الطرق الفيزيائية

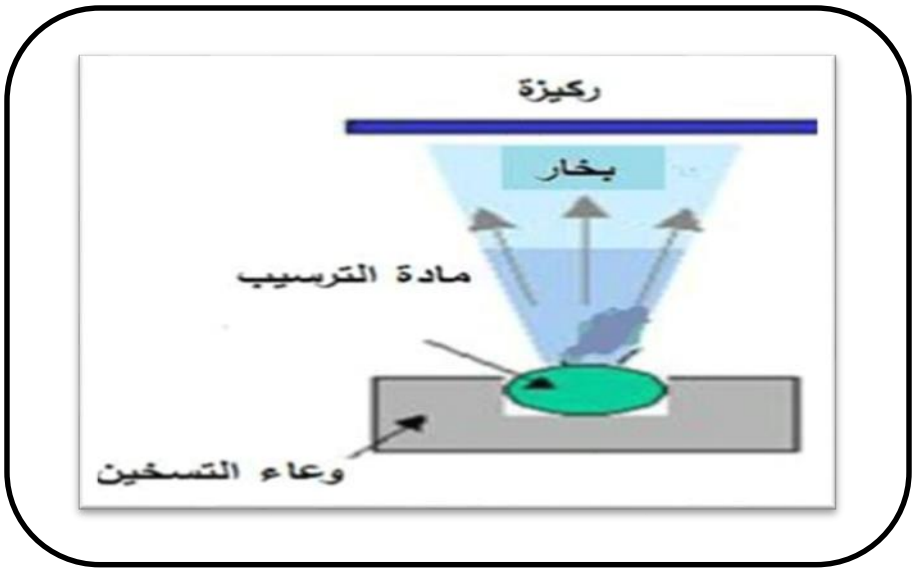
الطرق الفيزيائية للترسيب و هي عبارة عن طرق تسمح بتحويل الذرات الموجودة في المصدر الى سطح الركيزة بتقنيات فيزيائية ونذكر منها:

1.1.6.2 الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD)

تعتمد تقنية الترسيب الفيزيائي للابخرة على عملية التبخير الحراري للمواد تحت ضغط منخفض كما تمتاز بمميزات مقارنة بطريقة الترسيب الكيميائي للابخرة (CVD)، فهي تعد من التقنيات الغير ملوثة كما ان الطبقات المترسبة تكون كثيفة وسهلة المراقبة، ومن بين طرق الترسيب الفيزيائي للابخرة الأكثر استعمالا نجد طريقة التبخر تحت الفراغ، الرش المهبطي وغيرها من الطرق[8].

2.1.6.2 التبخر في الفراغ

تعتمد هذه التقنية على تبخر المادة المراد ترسيبها وذلك بتسخينها تحت درجات حرارة عالية وتتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء في ضغط يتراوح من(10^{-3}Pa الى 10^{-4} .المواد التي تبخرت تترسب على سطح الركيزة عن طريق عملية التكثيف، عندما يكون الضغط ليس منخفضا بما فيه الكفاية ان الترسيب يكون قليل التماسك وغالبا غير متبلور، يتم الحصول على افضل النتائج عندما يكون السطح عمودي على تدفق البخار، وعموما تعتمد سرعة الترسيب على درجة حرارة المصدر , والمسافة بين المادة المبخرة والركيزة كما يوضحه الشكل 6 [9].



الشكل 6: رسم تخطيطي يوضح جهاز التبخر في الفراغ [9]

لهذه التقنية بعض السلبيات نذكر منها:

- تفكك الاكاسيد بسبب درجة الحرارة العالية للتبخير .
- التفاعلات الجانبية للمواد المبخرة التي تكون على اتصال فيما بينها .
- عملية إزالة الغازات، التفكك، الانفجار الدقيق للمواد المعروضة للتبخر.

3.1.6.2 الرش المهبطي

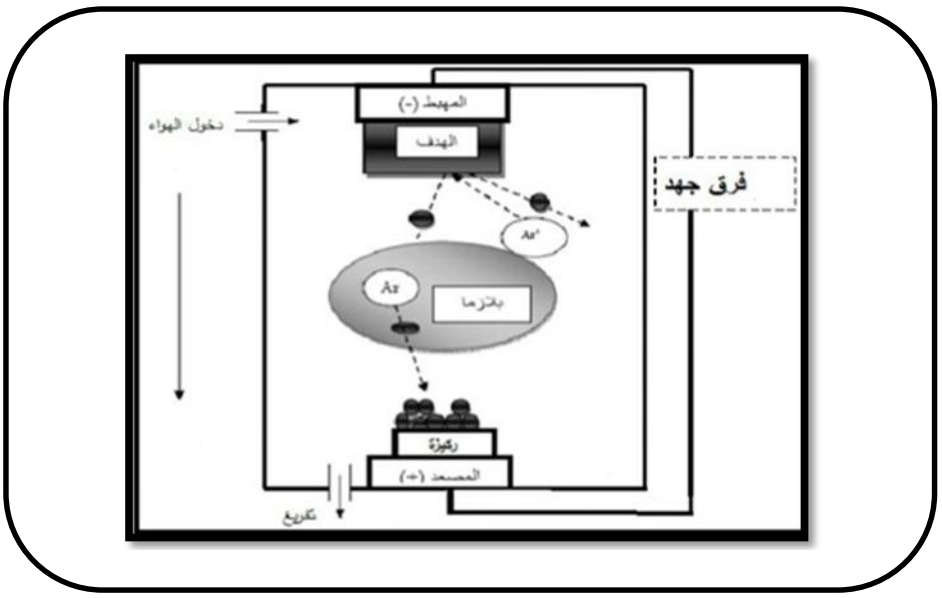
في هذه التقنية تقتلع ذرات الهدف وذلك بقصف مادتها بجسيمات ذرية عالية الطاقة عادة ما تكون على شكل ايونات مشحونة تتسبب باقتلاع ذرات مادة الهدف التي تتوضع بدورها على الركيزة مشكلة الغشاء الرقيق، يكون كل من الهدف والركيزة موضوعين على لبوسين متوازيين داخل حجرة مملوءة بغاز خامل عادة يستعمل الارغون (Ar) ,بعدها يطبق فرق جهد مستمر بالكيلو فولط على اللبوسين فتتحرك الالكترونات الحرة العالية الطاقة بفعل الحقل الكهربائي لتتصادم تصادما مرنا مع ذرات الارغون حسب المعادلة التالية

$$Ar + e^- \rightarrow Ar^+ + 2e^-$$

ويحدث عندها احد الاحتمالات التالية:

اذا كانت طاقة الالكترون اقل من 2eV : لا تستطيع الالكترونات ان تؤين غاز الارغون وما يحدث فقط هو تصادمات مرنة .

اذا كانت طاقة الالكترون اكبر من 2ev : تحدث تصادمات غير مرنة بين الالكترونات وذرات الارغون تسبب انتقال للطاقة من الالكترونات للأرغون فتتسبب اما بإثارة الارغون والحصول على غاز متوهج , او تأين وذلك تقريبا من اجل طاقة 15eV وعندها تتجه ايونات الارغون الموجبة Ar^+ التي تسرع باتجاه الكاثود (الهدف) وتقصف السطح بطاقة حركية عالية تؤدي الى اقتلاع ذرات المادة الهدف، وفي الوقت نفسه تزداد سرعة الالكترونات الجديدة المقتلعة من الهدف باتجاه الانود مسببة تأينا اكثر، ويتم اقتلاع ذرات الهدف من السطح بطريقة عشوائية لتغطي كل سطح الركيزة وذلك يؤدي الى نمو الغشاء الرقيق كما هو مبين في الشكل 7.



الشكل 7: رسم تخطيطي يوضح مبدا عمل الرش المهبطي [8]

4.1.6.2 الاقتلاع (التفتيت) والترسيب بأشعة الليزر

وهي تقنية تتمثل في ارسـال حزمة ليزر مكثفة على هدف كبير بالنسـبة للحزمة (بحيث الهدف مصـنوع من المادة المراد ترسيبها) بحيث تكون استطاعتها عالية بما فيه الكفاية لإخراج كمية من مادة الهدف التي تكون عمودية على سطح ركيزة لتشكيل سحابة من المادة المقتلعة التي تترسب على الركيزة الساخنة وهذا من اجل توفير الطاقة اللازمة لتحفيز تبلور الطبقة الرقيقة بحيث هذه الأخيرة تكون موضـوعة على التوازي من الهدف .

تجريبيا فقد لوحظ تحســـن في نوعية الترســـبات عن طريق هذه التقنية ويرجع ذلك الى الحد من العيوب وزيادة حجم الحبيبات ومع ذلك فمن عيوب هاته التقنية محدوديتها بسبب التكلفة الباهظة لليزر [10].

2.6.2 الطرق الكيميائية :

نذكر بعض الطرق الكيميائية التي تشكل الشريحة الرقيقة:

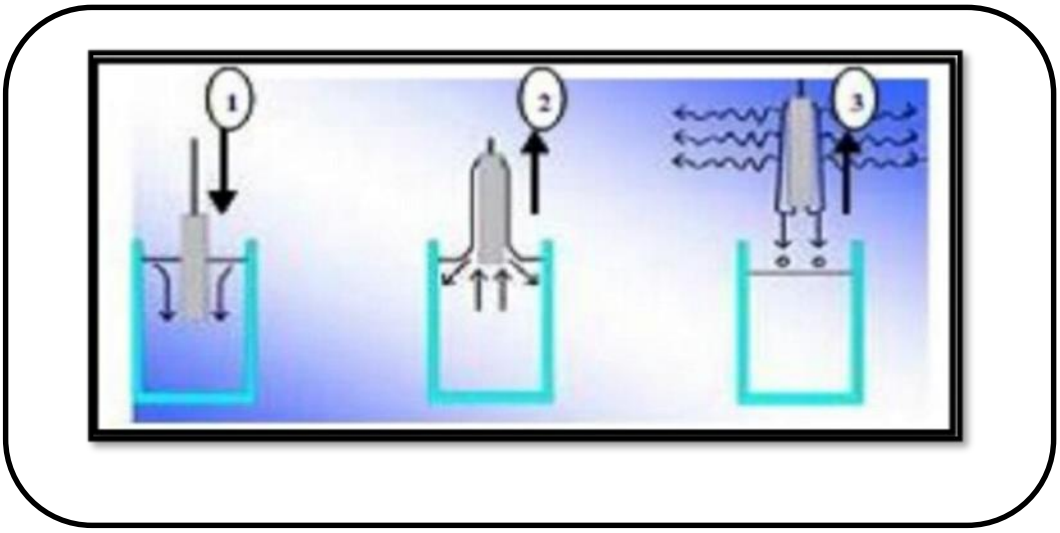
1.2.6.2 تقنية محلول – هلام (Sol–Gel)

استعملت تقنية (Sol–Gel) في دراسات معمقة خلال السنوات الأخيرة، فالمواد المنتجة بهذه التقنية استعملت في عدة تطبيقات في مختلف المجالات مثل صناعة الزجاج والسراميك و الشرائح الرقيقة ومختلف الكواشف البيولوجية والكيميائية، الاستعمال الرئيسي لهذه التقنية كانت مجال الكواشف الضوئية و الكواشف البيولوجية [8]. انطلاقا من المحلول المحتوي على المتفاعلات يمكن تشكيل الشرائح الرقيقة بطريقتين:

1.1.2.6.2 طريقة الغمر (الغمس)

مبدا هذه الطريقة وهو غمس الركيزة في المحلول لمدة معينة ثم تسحب الشريحة بسرعة ثابتة بدون اهتزاز، كما ان هذا النظام يسمح بالحصول على طبقات عالية الجودة، حيث ان للزوجة السائل دور في تحديد الخواص المورفولوجية، وكذلك سرعة الغمس وإخراج الركيزة في المحلول تؤثر على سمك الشريحة المتكونة [11]. ولهذه الطريقة ثلاثة خطوات أساسية يوضحها الشكل 8 وهي :

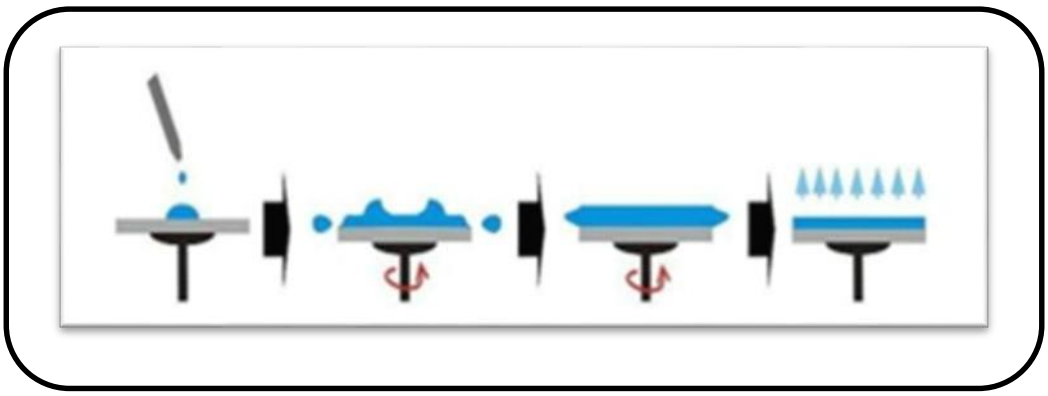
1- غمر الركيزة، 2- سحب الركيزة، 3- تبخر المركبات المتطايرة.



الشكل 8 : رسم تخطيطي يوضح خطوات الترسيب بالغمر [11]

2.1.2.6.2 طريقة الدوران

يوضع المحلول فوق الركيزة (في المركز) حيث تتوزع مادة الترسيب على سطح المسند بفعل قوة الطرد المركزي [12]. طريقة الترسيب الدوراني تمكن من الحصول على وجه واحد مرسب بينما طريقة الغمر تمكننا من الترسب على وجهين كما هو مبين في الشكل 9.



الشكل 9: رسم تخطيطي يوضح خطوات الترسيب بالدوران [12]

ولهذه التقنية عدة مزيا نذكر منها

درجة الحرارة المستعملة اثناء عملية تحضير طبقة الرقيقة تكون منخفضة.

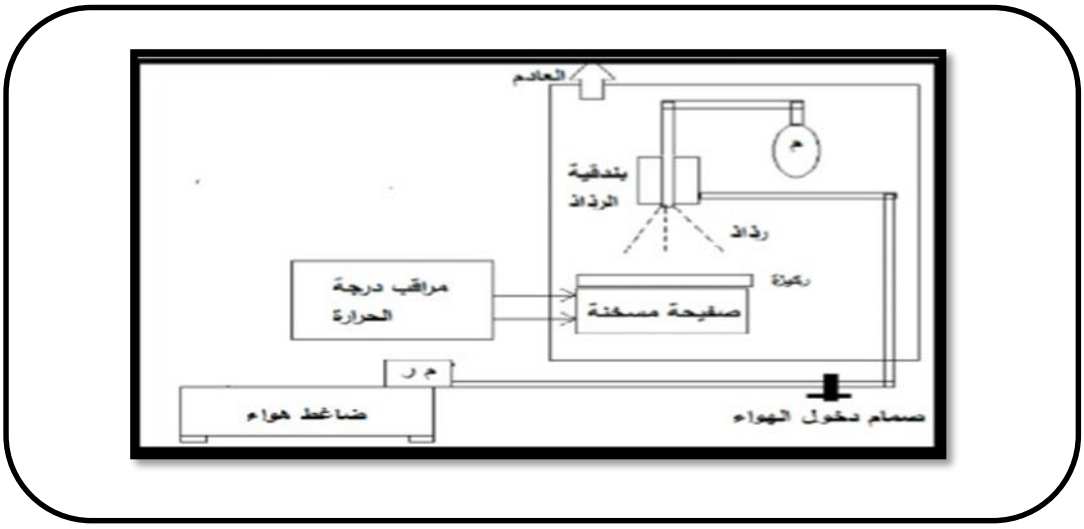
التحكم بدقة في العناصر المتفاعلة .

نقاء الطبقة الرقيقة المتحصل عليها .

سهلة ولا تتطلب أجهزة عالية الكلفة .

2.2.6.2 تقنية رذاذ الانحلال الحراري

هذه التقنية تعتمد على الرش بالمحلول الذي يحوي ذرات المادة المراد تحضير الشريحة الرقيقة منها بالاستعانة بضغط الهواء او أمواج فوق صوتية على شكل رذاذ على سطح الركيزة الساخنة بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة رقيقة. وتستخدم هذه الطريقة لترسيب طبقات رقيقة كثيفة، طبقات مسامية، وكذلك لانتاج مسحوق او طبقات متعددة فوق بعضها حيث استخدمت هذه التقنية السهلة لعدة عقود في صناعة الزجاج وإنتاج الخلايا الشمسية والشكل 10 يوضح هذه التقنية [13].



الشكل 10 : رسم تخطيطي جهاز رذاذ الانحلال الحراري [14]

الشريحة الرقيقة التي نتحصل عليها بواسطة هذه الطريقة يمكن ان تكون عشوائية البنية، متعددة البلورات او أحادية البلورات وهذا يعتمد على الخصائص التالية:تدفق وتركيب المزيج المستخدم، الركيزة: تركيبتها البلورية، المعالجة التي خضعت لها قبل الترسيب لها دور كبير على تطور عملية الترسيب.

درجة الحرارة المستعملة اثناء عملية التحضير [15].

3.2.6.2 تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD)

1.3.2.6.2 مبدا الترسيب الكيميائي

الترسيب الكيميائي للشرائح الرقيقة على الركيزة ينتج عن تفاعلات كيميائية تحدث في حمام كيميائي.

اذا الترسيب الكيميائي (CBD) هو تقنية التي ترسب فيها الطبقات الرقيقة على الركيزة المغمورة جزيئا في محلول مخفف (ممدد) يحتوي شوارد معدنية، ومصدر شالكوجيني [12].

في هذه التقنية يستعمل أيضا مركب تعقيد من اجل الحد من تمييه الشوارد المعدنية ومن اجل إعطاء قدر كافي من الاستقرار الشاردي للحمام الكيميائي، تعتمد تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD) على التحرير البطيء لشوارد الشالكوجان في المحلول اين تتواجد الشوارد المعدنية الحرة والمعقدة بتركيز ضعيف، تتشكل الشريحة الرقيقة على الركيزة عندما يكون الجداء الايوني للشوارد اكبر من جداء الانحلال للمركب الناتج .

2.3.2.6.2 أنواع اليات الترسيب الكيميائي (DC)

رغم ان الترسيب الكيميائي DC استعمل منذ مدة طويلة وان التفاعلات الكيميائية المرافق (المتضمنة) تبدو انها مباشرة، لكن الية الترسيب الكيميائي غالبا ما تكون غير واضحة تماما، يوجد سبب وجيه لذلك وهو ان العديد من الاليات المتضمنة خلال الترسب الكيميائي DC هي ممكنة من اجل تحضير لمركب ما.

7.2 تطبيقات الشرائح الرقيقة

للشرائح الرقيقة عدة استعمالات في المجالات العلمية والتقنية المختلفة اذ تم استعمالها في الدوائر المتكاملة (Integrated) وفي دوائر الفتح والغلق , وفي صناعة الترانستورات (Transistors) والوصلة (PN)، وفي المجال المغناطيسي نجدها أيضا في أجهزة الذاكرة المغناطيسية والمضخات، والكواشف (Detectors) واستعملت كذلك في الكيمياء في مواد الطلاء لمقاومة التآكل وكذلك أجهزة استشعار الغاز و الدهانات الواقية ..... الخ.

وفي المجالات البصرية والضوئية استعملت الاغشية الرقيقة في الخلايا الشمسية (Solarcells) وعمليات التداخل (Interference) التي وظفت في عملية التصوير الفوتوغرافي، وأجهزة الاستنساخ و الشاشات المسطحة (Affichage . Ecran plans)، كما تم استعمال الاغشية الرقيقة في صناعة المرشحات البصرية (Optical Filtrés) التي بدورها تتضمن تصميم مضادات الانعكاس (Antire Flectance) و المرايا. واستخدمت الطبقات الرقيقة في عدة مجالات أخرى كالمجال الحراري والبيولوجي وظهرت في المفاعلات الحرارية وذلك باستخدام طبقة او حاجز ليقلل من التبادل الحراري بين الوسط الداخلي والخارجي وبالتالي تحسين أداء المفاعل (زيادة في درجة الحرارة الداخلية),وفي المجسمات المتناهية الصغر البيولوجية , و الرقائق الحيوية [12].

8.2 فهرس الفصل الثاني

[1] ح. عدوية جمعة، ح.ناهدة بخيت، ح. علي صـــالح، دراســـة تأثير التطعيم بالمغنيز Mg على الخصائص البصرية لأغشية كبريتيد الخارصين ZnS المحضرة بتقنية الترسيب بالليزر النبضي، مجلة جامعة بابل العلوم الصرفة والتطبيقية , مجلد 22,العدد 1. 2012.

[2] F.J.Yusta, M.L. Hitchman and S.H. Shamlian, CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electro-chemical applications, Journal of Materials Chemistry, vol7 P1421 (1997).

[3] J. R. SON, "Thin film Technologies", 2nd ed (1986).

[4] A. Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par deposition de ZnO sur des verres ordinaires" . Université d' El oued (2013)

[5] O. DARANFAD ,"élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique", Mémoire de magister, Université de Constantine , p 14-24, (2010).

[6] D.L. Smith, Thin Film Deposition: Principles and Practice, Mc Graw Hill, New York (1995).

[7] Noua Bouhssira " Elaboration des films minces d' oxyde de zinc par evaporationet par pulverisation magnetron et étude de lurs proprietes ", Thése de DOCTORAT , Universite M entouri de Constantine 1, 2013.

[8] بن عمر ســارة، دراســة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكســيد الزنك المطعم بالحديد المتوضــع بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر اكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2016/05/25 .

[9] شـدالا خديجة، دراسـة الخصـائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسـيد الزنك مطعمة بمرسـبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري، ماستر اكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2016/5.

[10] Bahi azzououm Ahmed. Etude des couches minces du monoxyde de nickel NiO. Mémoire magister de université des sciences et de la technologie d' Oran Mohamed Boudiaf .12-02-2014.

[11] مشري خولة، دراسة الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك مطعمة باللنثانقم ومرسبة بتقنية الرذاذ الانحلال الحراري، ماستر اكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2016/5.

[12] http://www.usinenouvelle.com,(2016/04/25).

[13] S.H. Jeong ,J.W.Lee,S.B.Lee,J. H. Boo, " Deposition of aluminum doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of theirstructural , electrical and optical properties", Thin solid films , 435 (2003) 78-82.

[14] G. HUERTAS,"Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode positive et D' électrolyte solide vitreux sous forme de couche minces pou des couches Minces Micro batteries au Lithium",Thèse de doctorat, Université Bordeaux, (2006).

[15] S. Major, A.Banerjee , and K. Chopra ,"Highly transparent and conducting indium-doped zinc oxide films by spray pyrolysis", Thin Solid films , vol. 108, no.3, pp. 333-340, 1983.

الفصل الثالث: تحضير التركيب التجريبي والمواد الكيميائية وتقنيات التحليل والنتائج التجريبية

1.3 تمهيد

يتضـمن هذا الفصـل خطوات العمل التجريبي لتحضـير طبقات رقيقة واهم العوامل المؤثرة في تحضـيرها , فضـلا عن طريقة قياس سمك الطبقات المحضـرة إضـافة الى عرض نتائج المعاينة وتحليل الخصـائص التركيبية للطبقات المحضـرة، ومن اهم التقنيات المسـتخدمة في هذا العمل هي الاشـعة الفوق بنفسـجية ومطيافية الاشعة التحت الحمراء والتي من خلالها يتم التوصل لنتائج حول الخواص المذكورة سابقا

2.3 المواد المستعملة والشروط التجريبية

في عملنا هذا استعملنا مادتين أساسيتين هما:

- السائل
- شريحة زجاجية

- السائل الذي سنغمر به الشريحة الزجاجية عبارة عن مزيج لعدة مركبات كيميائية بتراكيز مختلفة حيث نتحصل بعد مزجها على سائل، المركبات وتركيزها معطاة في الجدول 1 التالي:

الجدول 1: مختلف المركبات وتراكيزها

المركبات	صخور	كربونات الصوديوم	ثاني أكسيد التيتان	كبريتات النيكل	ماء مقطر
	ROCH	$CHNaO_3$	TiO_2	$NiSO_4$	H_2O
التركيز	3g	3g	3g	3g	25ml

- العوامل المؤثرة على تحضير الاغشية الرقيقة :درجة الحرارة (المعالجة الحرارية) و مدة الغمر

3.3 خطوات التجربة

1.3.3 تهيئة شرائح الترسيب

من الجدير بالذكر ضـرورة الانتباه عند تحضـير طبقات رقيقة على ركائز زجاجية الى أهمية تنظيف الركائز والعمل ضـمن جو معقم , كما ان اختيار نوعية الركيزة يعد من بين العوامل التي تسـاهم في نجاح عملية ترسـيب المحلول على شـكل طبقات رقيقة , حيث اعتمدنا في بحثنا هذا على اسـتخدام ركائز زجاجية .حيث تم تنظيف القواعد الزجاجية للتخلص من الشـوائب التي تؤثر في خواص الاغشـية المحضـرة ولتكون جاهزة الاستعمال يجب اتباع الخطوات التالية

غسـل الركائز الزجاجية جيدا بالماء المقطر والصـابون للتخلص من العوالق الناتجة عن العوامل الجوية . ثم نعيد غسـلها بالماء المقطر ونغمرها في وعاء يحتوي على الايثانول ثم بعد ذلك نغمرها في محلول الميثانول لإزالة اية اثار دهنية او عوالق متبقية على سطحها ثم بعد ذلك نقوم بتجفيفها .

2.3.3 تحضير الطبقات الرقيقة

في هذا الجزء من العمل سنقوم بتحضير العينات وفق سلسلتين.

4.3 السلسلة الأولى

اربع عينات محضـــرة بطريقة المعالجة الحرارية بتقنية الترســـيب بالغمر على ركائز من الزجاج داخل غرفة الاتوكلاف والمعالجة الحرارية تكون عند درجات الحرارة 150°C , 200°C, 250°C , 300°C مدة المعالجة ساعتين (2 ساعة) .

1.4.3 المواد المستعملة في السلسلة الأولى

ثاني أكسيد التيتان TiO_2، Roch الصخور، بيكربونات الصوديوم $CHNaO_3$، ماء مقطر.

2.4.3 طريقة العمل

نزن كمية 3 غ لكل من المركبات الســالفة الذكر بواســطة الميزان الكهربائي ونقيس كمية 25مل من الماء المقطر بواسطة البيشر ونخلط المكونات ونضعهم في غرفة الاتوكلاف ثم نضع الركيزة (شريحة زجاجية) ونغلق الاتوكلاف بإحكام ونضعها داخل السخان الكهربائي عند درجات الحرارة المذكورة سابقا.

3.4.3 الأجهزة المستعملة

الأشكال 11، 12، 13 و14 توضح الأجهزة المستعملة.

الشكل 11:غرفة الاتوكلاف

الشكل 12:سخان كهربائي

الشكل13: ماء مقطر

الشكل14: ميزان كهربائي

4.4.3 ثنائي أكسيد التيتان TiO_2

1.4.4.3 تعريف ثنائي أكسيد التيتان TiO_2

شهد ثنائي أكسيد التيتانيوم اهتماما كبيرا في مخابر البحوث العالمية نضرا لامتيازه بخصائص متميزة والتي يمكن ايجازها كما يلي[1] :

- ثابت عازليه مرتفع
- استقرار كيميائي
- نصف ناقل مثالي
- غير سام كيميائيا

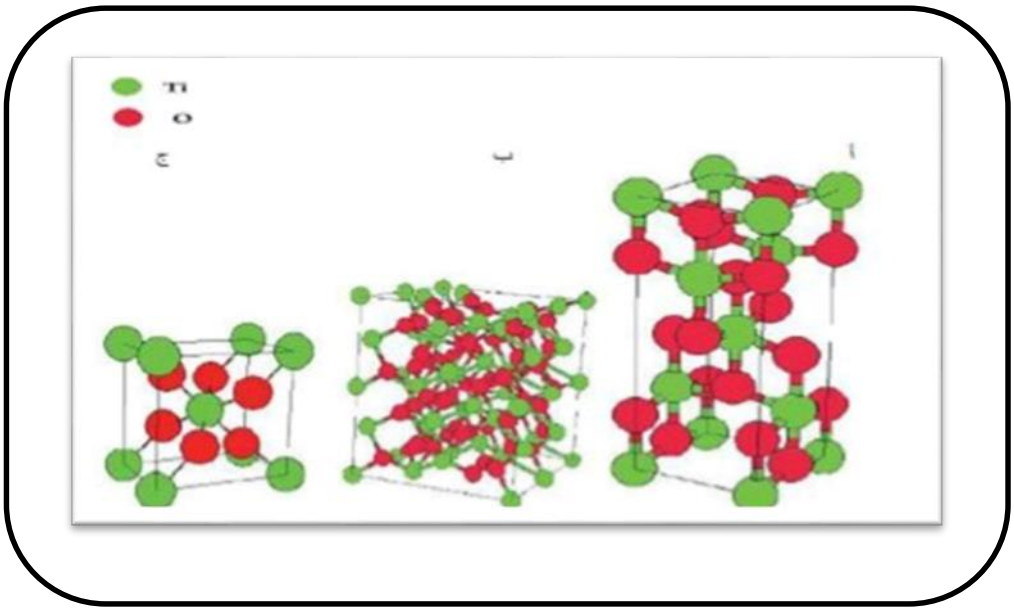
هذا الأخير هو نصف ناقل من نوع n , ويتميز بنطاق ممنوع عرضه يتراوح بين [3.46 eV و 3.04] كما لديه مقاومة نوعية عالية تقدر ب 10^{12} Ω.mc عند درجة حرارة 25°C، كما له شفافية عالية في المجال المرئي.

يستعمل TiO_2 كدهان في كل أنواع الطلاء بسبب قرينة انكساره العالية , والتي تؤدي الى لمعان الطلاء حيث يتراوح بين 2.48 و 2,89 حسب نوع التركيب.

كما يستعمل في شكله الصافي كإضافة غذائية الى المواد الصيدلانية وفي المنتجات الشكلية.

2.4.4.3 الخصائص البنيوية TiO_2

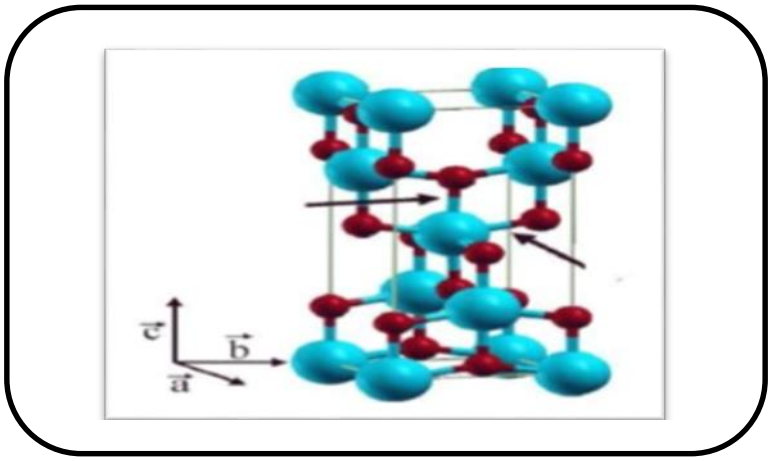
ثاني أوكسيد التيتان هو عبارة عن نصف ناقل ,والذي يوجد تحت اشكال بلورية مختلفة وهي: اناتاز، روتيل و بروكيت وهذا بالخضوع الى الشروط النظامية وهي: درجة الحرارة ,المحيط والضغط. الشكل 15 يبين هذه الاشكال المختلفة لمركب TiO_2



الشكل 15: الاطوار الثلاثة لعنصر ثاني أكسيد التيتان

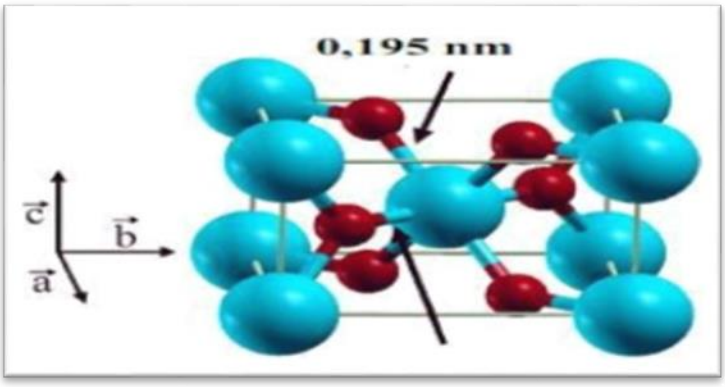
- ✓ ا : الاناتاز
- ✓ ب :البروكيت
- ✓ ج :الروتيل

طور الاناتاز: يعد الاناتاز الأكثر شيوعا من الناحية التجارية ,وبالرغم من النادر ان نجده في الشكل الخام ,يتميز طوره برباعية الاضلاع الطويلة في المحور C ,المسافة المتوسطة للارتباط Ti-O هي 1,917A° (الشكل16).



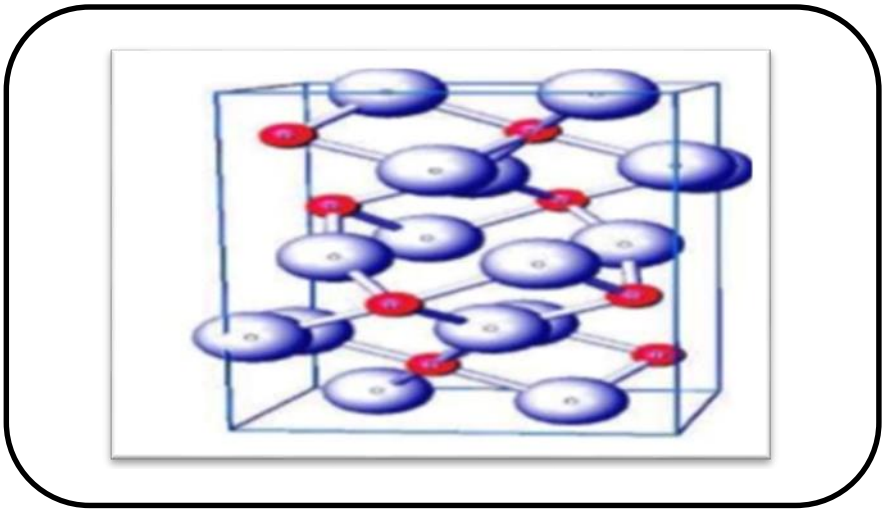
الشكل 16:البنية البلورية لطور الاناتاز

طور البروكيت: طور نادر الظهور تم الحصول عليه بطريقة Sol-Gel ، ولهذا اقل ما يستعمل بشكل تجاري , خصائصه الميكانيكية مشابهة لخصائص الروتيل , لذلك يتحول آنيا الى الروتيل عند درجة حرارة 750°C، ويشترك معه في بعض الخصائص مثلا (اللون، الصلابة، الكثافة) يتميز طور البروكيت ببنية على شكل معين مستقيم (الشكل 17).



الشكل 17 :البنية البلورية لطور البروكيت

طور روتيل: يتميز هذا الطور ببنية رباعية الاضلاع ,وهو الطور الأكثر استقرارا لثنائي أكسيد التيتان، يظهر في درجات الحرارة العالية (الشكل 18).



الشكل 18: البنية البلورية لطور الروتيل

2.4.4.3 تطبيقات شرائح أكسيد التيتان

يستعمل TiO_2 في مجالات عديدة وواسعة التطبيقات وهي [1]:

- كاشف للغازات التالية : ثنائي الهيدروجين H_2 ,ثنائي الاوكسجين O_2 ,احادي أكسيد الكربون CO , الايثانول C_2H_5OH.
- صمامات القلب الاصطناعي
- اشباه النواقل
- تخزين المكثفات في الذاكرات العشوائية الديناميكية
- المحفزات
- الطلاءات والطبقات الواسعة النطاق
- مساعد الموجات
- الطب
- الدوائر التكاملية

5.3 السلسلة الثانية

يتم تحضير اربع عينات بنفس الطريقة السابقة وأيضا على ركائز من الزجاج والمعالجة الحرارية عند نفس درجات الحرارة السابقة ونفس مدة الغمر لاكن يكمن الاختلاف في استبدال مركب ثاني أكسيد التيتان TiO_2 بمركب كبريتات النيكل $NiSO_4$.

1.5.3 كبريتيد النيكل (NiS)

1.1.5.3 معدن النيكل (Ni)

النيكل هو عنصر كيميائي له الرمز Ni وعدده الذري 28 في الجدول الدوري للعناصر وهو فلز ابيض فضي بمظهر ذهبي خفيف ,وهو احد اربع عناصر حديدية المغناطيسية في درجة حرارة الغرفة والضغوط العادية، فلز النيكل صلب وقابل لطرق. يعتبر معدن النيكل السابع بالنسبة لوفرة العناصر الانتقالية وهو العنصر ال 22 من حيث الوفرة في القشرة الأرضية، وعلى الرغم من وجود الكثير من معادن الكبريتيد والاكاسيد تعد اهم المعادن الرئيسية لإنتاجه، ويمتاز المعدن بمقاومته للتآكل ولذلك له استخدامات كثيرة في السبائك كطلاء للسبائك وفي تصنيع العملات المعدنية والمغناطيس والعديد من التطبيقات الأخرى [2]. الجدول 2 التالي يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لعنصر Ni.

الجدول 2: يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لعنصر النيكل [3]

البنية البلورية	مكعب مركزي الوجه
الشكل	صلب
اللون	ابيض فضي بمظهر ذهبي
قابلية الذوبان	غير قابل للذوبان في الماء
الوزن الذري g/mol	58.6934
الكثافة g/cm^3	8.908
درجة الانصهار C°	1455
درجة الغليان C°	2730

2.1.5.3 معدن الكبريت (S)

الكبريت هو عنصر كيميائي رمز S عدده الذري 16 ويحتل المجموعة 16 من الجدول الدوري والتي تعرف بمجموعة الشالكوجين ,والكبريتيد هو عبارة عن ايونات هذا العنصر ذات الاكسدة (S^{-2}) ويمكن الحصول عليه من عدة مصادر نذكر منها [4]:

الثوريا (Thiourea) : وهو المستعمل به حاليا في بحثنا ويعتبر المصدر الأكثر استعمالا وصيغته الكيميائية (SC(NH2)2) حيث يتم استعماله في وسط قاعدي (7<PH).

والجدول 3 التالي يوضح اهم الخواص الفيزيائية و الكيميائية لعنصر الكبريتيد

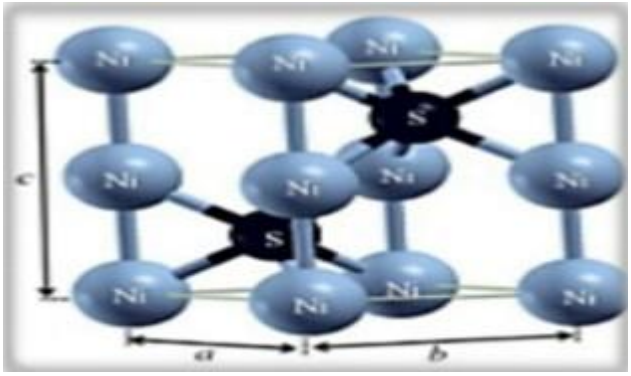
الجدول 3: يوضح اهم الخواص الفيزيائية والكيميائية لعنصر الكبريت [5]

الخاصية	القيمة
اللون	اصفر
شكل	صلب
الوزن الجزيء g/mol	32.064
الكتلة الحجمية g/cm^3	2.06
درجة الانصهار C°	445
درجة الغليان C°	119

3.1.5.3 كبريتيد النيكل NiS

هو مركب عضوي صيغته NiS وهو من المعادن الانتقالية الشالكوجينية ,[6] ذو لون اسود يحضر من تفاعل كبريتيد الامونيوم الى محلول ملح النيكل , او بمرور كبريتيد الهيدروجين خلال محلول ملح النيكل الذي يحتوي على كلوريد الامونيوم والامونيا ,وهو قابل للذوبان في الحموضة ويشبه كبريتيد الكوبالت في ذلك ولا يشبه كبريتيد الهيدروجين في المحلول الحمضي وهو عديم الذوبان في الحموضة بعد تحضيره بوقت قصير .[7]

الخصائص الفيزيائية لكبريتيد النيكل: يملك كبريتيد النيكل توصيله الكترونية عالية مقارنة مع اكاسيد المعادن [8]، حيث يعتمد كبريت النيكل على عنصر زرنيخ النيكل في هذه البنية يكون النيكل ثماني السطوح وتكون مراكز الكبريت في المواقع المنشور الثلاثي. الشكل 19 يوضح البنية البلورية لكبريد النيكل.



الشكل 19 : البنية البلورية لكبريتيد النيكل

الخصائص الكيميائية لكبريتيد النيكل: الجدول 4 يوضح الخصائص الكيميائية والفيزيائية لكبريت النيكل NiS.

الجدول 4: الخصائص الكيميائية والفيزيائية لكبريت النيكل NiS

الصيغة الكيميائية	NiS
قابلية الذوبان في الماء	غير قابل للذوبان
الكتلة المولية g/mol	90.7584
الكثافة g/cm^3	5.87
درجة الغليان C°	797
درجة الانصهار C°	1.388
اللون	اسود
الشكل	صلب

تطبيقات NiS [9]:

- الطلاءات الانتقالية الشمسية
- كاشفات الاشعة تحت الحمراء
- كقطب تخزين في أجهزة تخزين الكهروكيميائية الضوئية
- يستخدم كمحفز هدرجة اذ يساعد النيكل بعض المكونات العضوية على الاتحاد مع الهيدروجين مكونات جديدة وتنتج الهدرجة زيتا نباتيا جامدا للطهي
- يستخدم في بطاريات الليثيوم القابلة لإعادة الشحن
- يستخدم في صناعة خامات نيكل سيليكات أكسيد يستخدم كمحفز صناعة البتروكيميائية

6.3 تقنيات تحليل الطبقات الرقيقة

لدراسة خصائص الطبقات الرقيقة بنيويا يجب تحليلها بعدة طرق ومن هذه الطرق الاشعة تحت الحمراء IR والاشعة فوق البنفسجية سنتعرف فيما يلي على هذه الطرق:

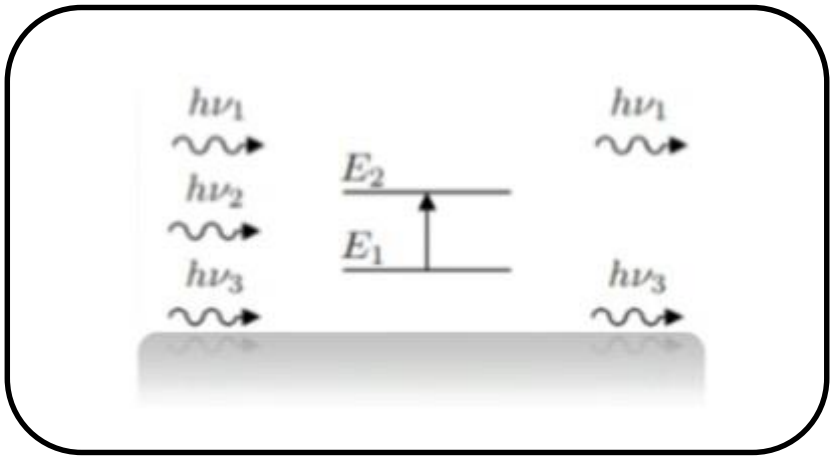
1.6.3 مطيافية الاشعة تحت الحمراء FTIR

ترتكز تقنية مطيافية الاشعة تحت الحمراء FTIR على امتصاص جزيئات المادة المدروسة للأشعة تحت الحمراء ويتم تحويلها حسب تواترها الى طاقة دوران او طاقة اهتزاز، وبما ان طاقة الاهتزاز اكبر من الدوران[12] فان التغير في طاقة الاهتزاز يرافقه عدة تغيرات مما يؤدي الى انتاج عصابات امتصاص اهتزاز دوران حيث ينقسم مجال اشعة تحت الحمراء الى ثلاث مناطق حسب العدد الموجي الى [11] (شكل20):

- الاشعة تحت الحمراء القريبة $(4000-13300)cm^{-1}$.
- الاشعة تحت الحمراء المتوسطة $(400 -4000)\ cm^{-1}$.
- الاشعة تحت الحمراء البعيدة $(20-400)\ cm^{-1}$.

حيث ان اغلب التحليلات الطيفية تجري في منطقة التحت الحمراء الوسطى لان هذه المنطقة توافق مجال طاقة اهتزاز جزيئات المادة [11] ، لهذا يمكن ان نجد فيها كفاية من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [13].

الفوتون الذي طاقته (hU) المساوية لفارق الطاقة $(E_2 - E_1)$هو الذي يمتص فقط، وبالتالي يختفي الفوتون الممتص من الاشـــعاع الصـــادر، ويؤدي امتصـــاص بعض الفوتونات الواردة الى ظهور خطوط توافقها في منحنى طيف الاشعة تحت الحمراء للجزيئات، يميز هذا الامتصاص الروابط الذرية او الجزيئية، بما ان كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء أي انه يوجد توافق مباشـر بينها وبين الاشـعاع الممتص [14].



الشكل 20 : امتصاص الاشعة تحت الحمراء

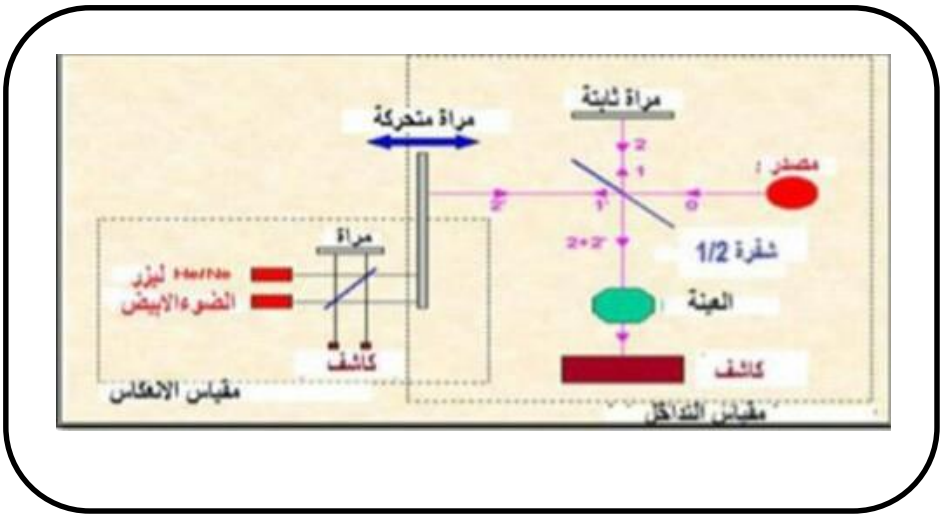
1.1.6.3 مبدا مطيافية الاشعة تحت الحمراء

يستخدم جهاز مطياف الاشعة تحت الحمراء (IRAffinity) كما هو موضح في الشكل من اجل الحصول على الطيف الخاص بالعينة المدروسة , عن طريق قياس امتصاصها للأشعة تحت الحمراء عبر نطاق من الترددات , يتم مقارنة نمط الامتصاص مع أطياف الاشعة تحت الحمراء للمواد المعروفة لتحديد ماهية المادة المدروسة ومبدا عمله موضح في الشكل 21.

الشكل 21: جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء

يكون مصدر الضوء متعدد الاطوار الموجية , حيث تنقسم الحزمة الضوئية الى نصفين وتوجه كل حزمة باستخدام مرايا العتبة يمكن لواحدة من بين هذه المرايا ان تتحرك حتى تسمح بالحصول على منحنى , أي وجود فرق في مسار الحزمة الضوئية، وفي مركز الجهاز يوجد كاشف (عادة يكون حراري) يقوم بقياس

شدة الإشارة فنحصل على إشارة مأخوذة من العينات وتقوم بجعل هذه الإشارة رقمية ثم يتم حساب تحويل فوري .للحصول على طيف الاشعة تحت الحمراء [14].

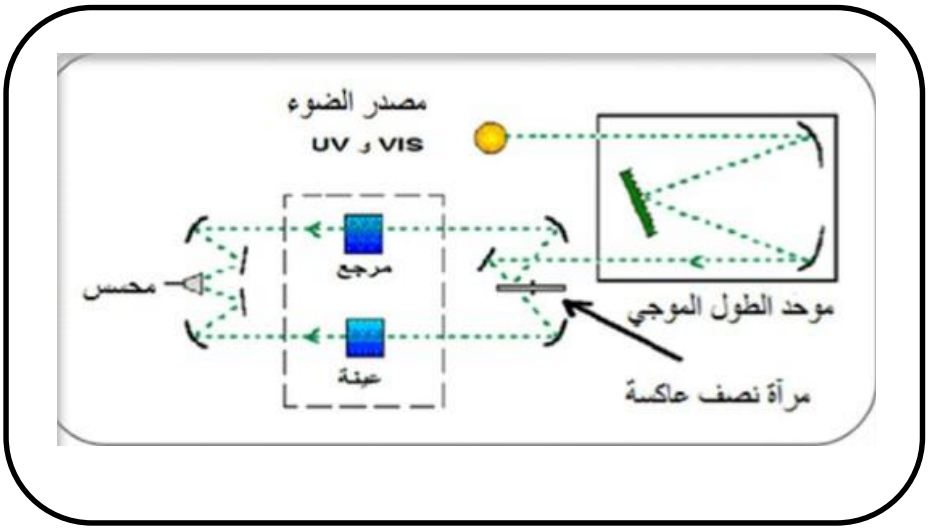


الشكل 22 : رسم تخطيطي يوضح مطيافية الاشعة تحت الحمراء [14]

2.6.3 التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئي UV–Visible

تتميز مجالات التحليل الطيفي بشكل عام وفقا للفاصل الزمني الطول الموجي الذي يتم فيه اجراء القياسات اذ يمكننا تمييز النطاقات التالية : الاشعة فوق البنفسجية مرئية، الاشعة تحت الحمراء والميكروويف ... الخ [15] (شكل 23).

ان مبدا هذه التقنية تعتمد على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الاشعة فوق البنفسجية والمرئية فان الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الالكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقال للالكترونات من مستوى طاقي اقل الى مستوى طاقي اعلى [16].



الشكل 23: يوضح مبدا عمل مطيافية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية [17]

ولهذا الغرض نستخدم جهاز مطياف ضوئي مزدوج الحزمة من نوع (UV -1800)، مبدا عمله يعتمد على مصدر ضوء مكون من مصباحين (التنغستين – الديتريوم). شكل 24 يوضح جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS).

الشكل 24: جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS)

1.2.6.3 مبدا عمله

تمر حزمة الضوء الناتج عبر موحد للطول الموجي لتحديد الطول الموجي , بعد عملية معالجة الموجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة من الفوتونات في كل مرة لها طول موجي معين , حيث توجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم الحزمة الى حزمتين الأولى تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه المادة المراد دراستها), والأخرى تمر عبر مرجع ويكون عادة من الزجاج , ومن ثم توجه الحزمتين نحو لاقط من اجل مقارنة النتائج ورسمها [18]. حيث يمكن استغلال هذه المنحنيات للحصول على معامل الامتصاص ,عرض الفجوة المحرمة , معامل الانكسار وطاقة اور باخ ...الخ وبالتالي تحديد خصائصه البصرية حيث يعطى المنحنى الناتج تغيرات طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي.

7.3 النفاذية Transmit tance (T)

تعرف النفاذية بانها النسبة بين شدة الشعاع النافذ(I_T) وشدة الشعاع الساقط على السطح (I_0), ويرمز لنفاذية بالرمز (T) وتعطى بالعلاقة التالية [19]:

$$T\ (\%) = \frac{I_T}{I_0} \cdot 100$$

8.3 الامتصاصية A

الامتصاصية A لمادة معينة هي نسبة بين شدة الضوء الممتصة A وشدة الضوء الساقط I_0 وتعطى بالعلاقة التالية [14] :

$$A(\%) = \left(\frac{I_A}{I_0}\right) \cdot 100$$

وبما ان التدفق الكلي محفوظ يمكن ان نكتب :

$$I_A + I_T + I = I_0$$

$$T + R + A = 1$$

R : معامل الانعكاس

9.3 معامل الامتصاص

من خلال طيف النفاذية يمكننا حساب معامل الامتصاص *(a)* , وكذلك حساب معامل الاخماد *(K)* للغشاء وذلك باستخدام علاقة بيير-لأمبير *(Bouguer-Lambert-Beer)* والتي تعطى بالعلاقة التالي

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

حيث :

a : معامل الامتصاص

d : سمك الطبقة الرقيقة

R : معامل الانعكاس

يرتبط معامل الامتصاص a كذلك بمعامل الاخماد الذي يعبر عن الاشعة الممتصة من قبل المادة ويعطى معامل الاخماد بالعلاقة التالية : [14]

$$K = \left(\frac{a\lambda}{4\pi}\right)$$

10.3 الانعكاسية

تعرف الانعكاسية على انها النسبة بين شدة الشعاع المنعكس اثناء سقوط حزمة ضوئية على سطح ما I_R الى شدة الشعاع الساقط I_0 ,تعطى بالعلاقة التالية : [14]

$$R(\%) = \left(\frac{I_R}{I_0}\right) \cdot 100$$

حيث ان :

n : معامل الانكسار.

R : معامل الاخماد .

11.3 معامل الانكسار

يعرف معامل الانكسار *(n)* هو النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ الى سرعته في الوسط .وتعطى بالعلاقة التالية :

$$n = \frac{c}{v} = \frac{1+\sqrt{R}}{1-\sqrt{R}} + \left[\left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2 - (K^2+1)\right]^{1/2}$$

حيث:

K : معامل الاخماد

R : معامل الانعكاسية

12.3 التوصيلة البصرية

تعرف التوصيلة البصرية بانها الزيادة الحاصلة في عدد حاملات الشحنة (الالكترونات او الفجوات) نتيجة سقوط حزمة ضوئية على شبه الناقل ووحدتها *(S)* .ويعبر عنها بالعلاقة التالية :

$$\sigma_{OPT} = \frac{anc}{4\pi}$$

13.3 تحديد الفاصل الطاقوي

يعد الفاصل الطاقوي من الثوابت المهمة في الدراسة الضوئية ,فبمعرفة سمك الطبقة الرقيقة d يمكننا من تحديد معامل الامتصاص a من اجل كل قيمة من النفاذية التي تتوافق مع الطاقة *(hυ)* وعن طريق رسم كل مجال الطاقة يتم رسم بدلالة طاقة الفوتون $(a\,h\upsilon)^2$.[15]

بالاعتماد على الشكل 25 نستطيع حساب الفاصل الطاقوي من خلال نموذج طوك وتعطى بالعلاقة التالية :

$$(h\upsilon a)^2 = B(h\upsilon - Eg)$$

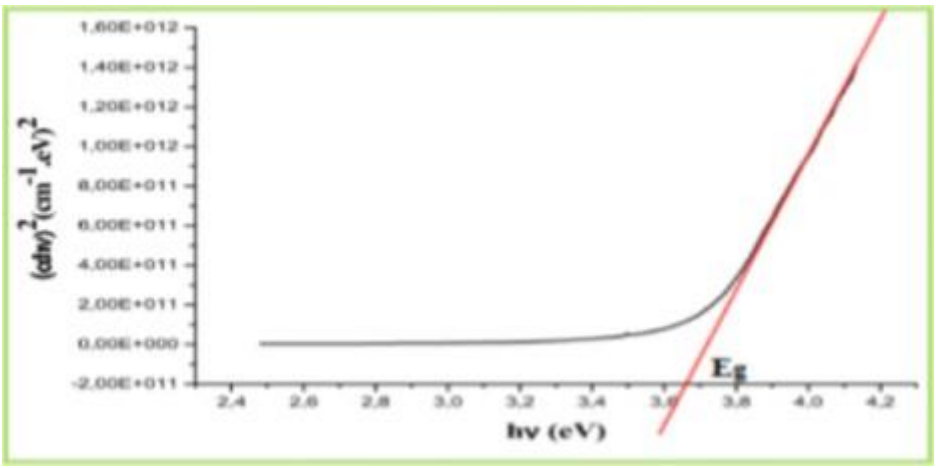
حيث :

hυ : طاقة الفوتون الساقط

Eg : فجوة الطاقة الممنوعة

B : ثابت يعتمد على طبيعة المادة ونوع الانتقال

ومن خلال هذا التمثيل البياني يمكننا تحديد الفاصل الطاقوي للطبقة الرقيقة ويتم ذلك بمد المستقيم المماس للمنحنى الناتج ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(ah\upsilon)^2 = 0$ ومنه يمكن الحصول على قيمة الفاصل الطاقوي .[16]



الشكل 25: يوضح كيفية تحديد الفاصل الطاقي

14.3 طاقة اورباخ Urbach energy

ان طاقة اورباخ تعد من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة ويعبر عن العلاقة التي تربط بين طاقة اور باخ ومعامل الامتصاص كالتالي :

$$a = a_0 e^{(h\upsilon/E_{00})}$$

a_0 : معامل الامتصاص الذي من اجله تكون قيمة الامتصاص الدنيا

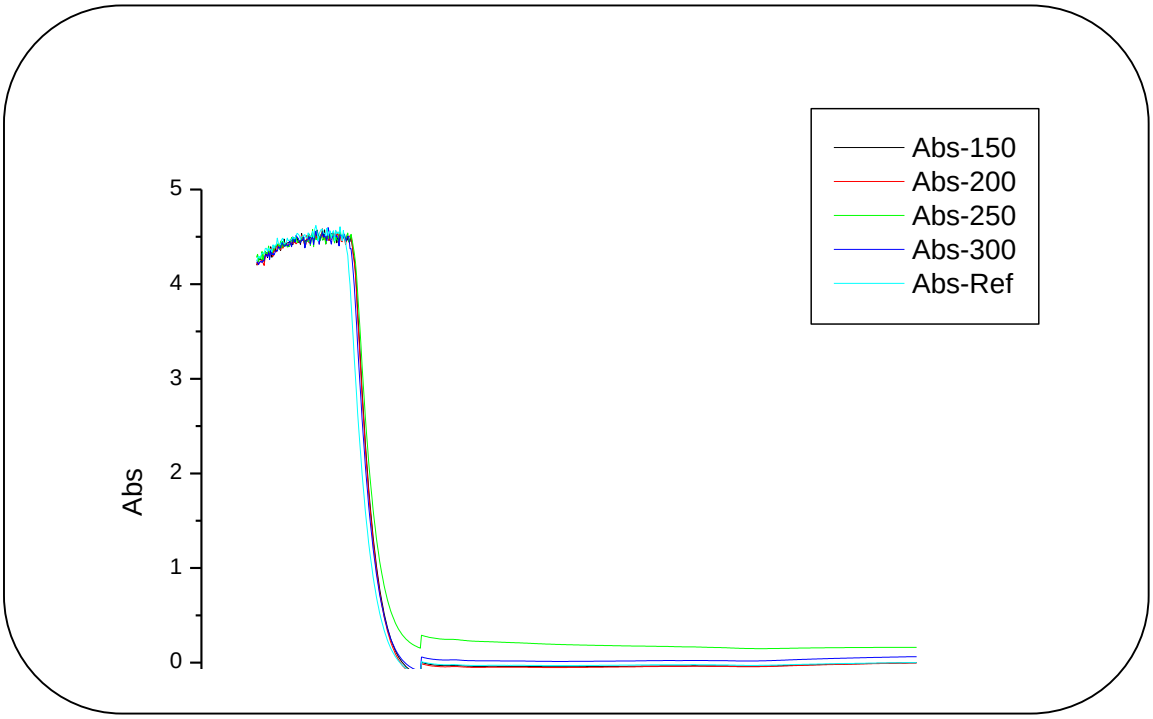
E_{00} : طاقة اورباخ

يمكن تحديد قيمة طاقة اور باخ انطلاقا من المنحنى البياني من خلال حساب الميل $(1/E_{00})$

14.3 النتائج التجريبية

1.14.3 نتائج مطيافية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية :

النتائج المتحصل عليها بواسطة جهاز مطيافية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية (شكل 26).

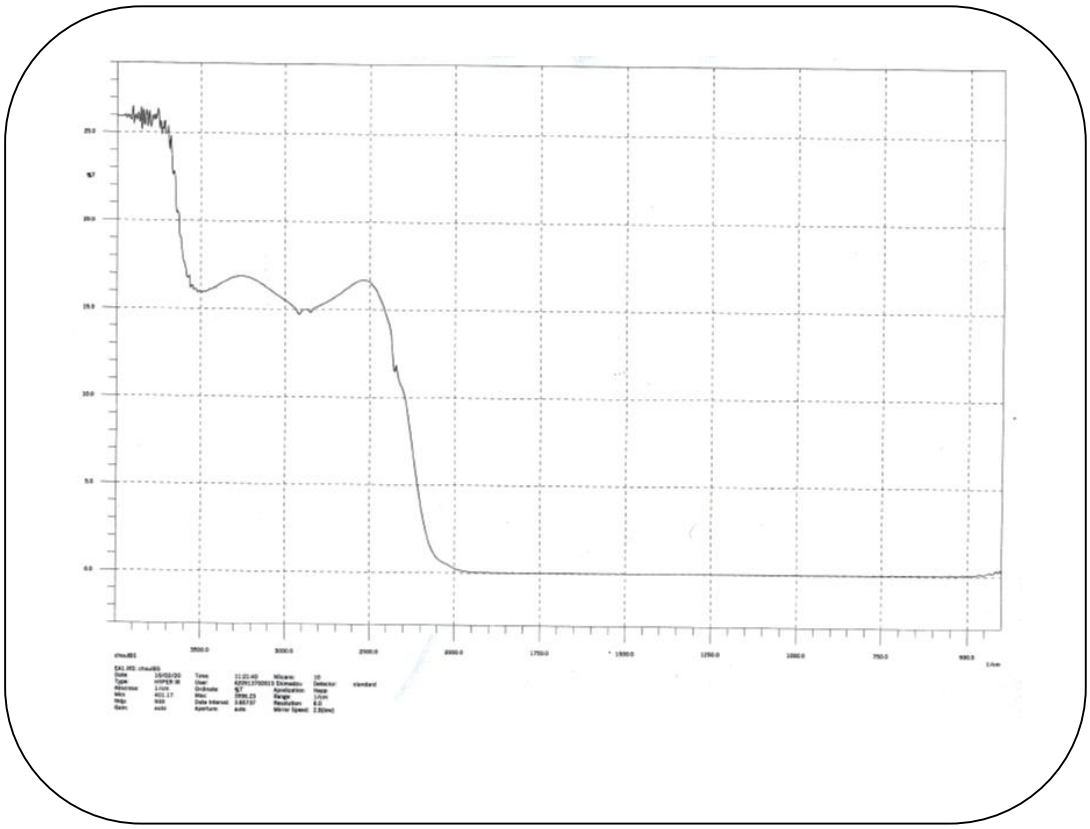


الشكل 26 : منحنى مقارنة نتائج مطيافية الاشعة المرئية والفوق البنفسجية

من خلال نتائج مطيافية الاشعة المرئية و الفوق بنفسجية(UV-VIS) نلاحظ ان الطبقة الرقيقة المحتمل تشكلها على العينة المرجعية لم تترك اي اكثر في ما يخص نسبة الامتصاص الاشعة سواءا في المجال المرئي او مجال الأشعة الفوق بنفسجية.

2.14.3 النتائج المتحصل عليها بواسطة جهاز الاشعة تحت الحمراء

يمثل الطيف الموضح بالشكل اسفله طيف الاشعة تحت الحمراء للعينة الزجاجية قبل عملية انماء الطبقة الرقيقة عليها (شكل 27).



الشكل27: طيف الاشعة تحت الحمراء للعينة المرجعية قبل عملية الانماء

وبالمقارنة مع العينات التي تم انماء عليها الطبقات الرقيقة عند مختلف درجات الحرارة و بالبروتوكول التجريبي الذي تم شرحه نلاحظ انه عند درجة الحرارة 150°c تم تشكل مركبات جديدة و مميزة بكل وضوح.

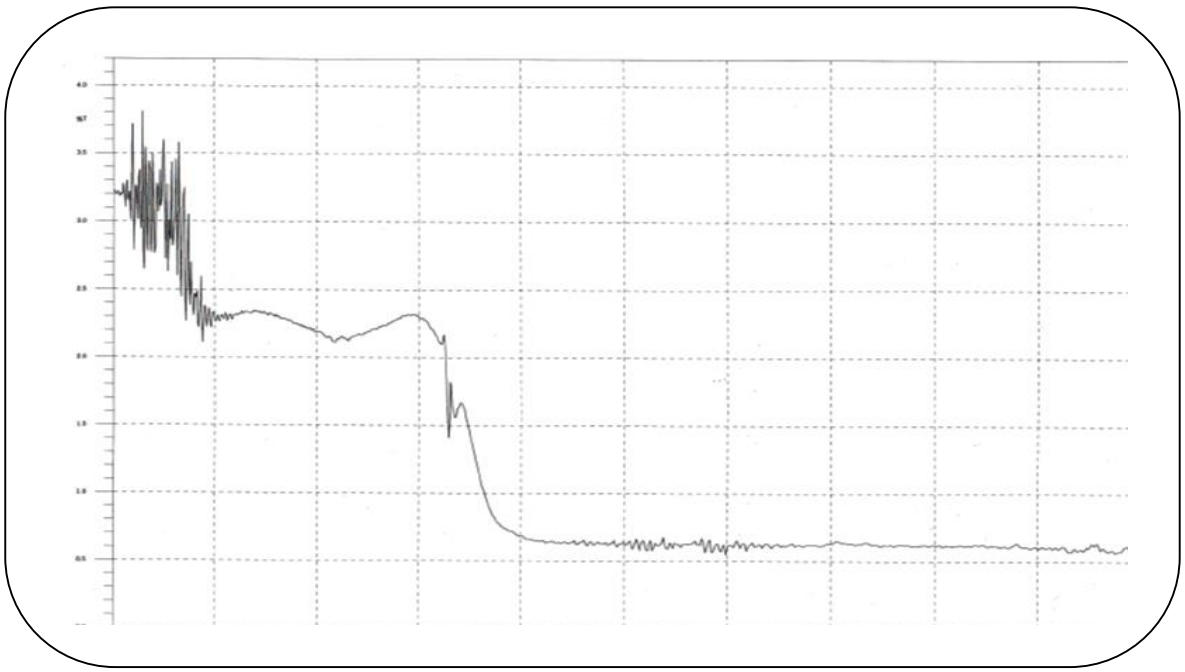
كما تم تشكل مركبات جديدة كذلك عند درجة الحرارة 300°c لكن بنسبة اقل (شكل 28).

250-200

وكما هو معروف فان مجال امتصاص الاشعة تحت الحمراء يقسم الى قسمين، قسم اكبر من $2000cm^{-1}$ و قسم اقل من $2000cm^{-1}$، فبالنسبة للقسم الوقع اكبر من $2000cm^{-1}$ فان الاشارة الظاهرة تعبر عن المجموعات الوظيفية و تخص روابط كيميائية غالبا ما تكون مشتركة بين عدة مركبات. اما القسم الوقع اقل من cm^{-1} 2000 فهو يسمى مجال البصمة و هو في الغالب يخص مركبات كيميائية في حد ذاتها.

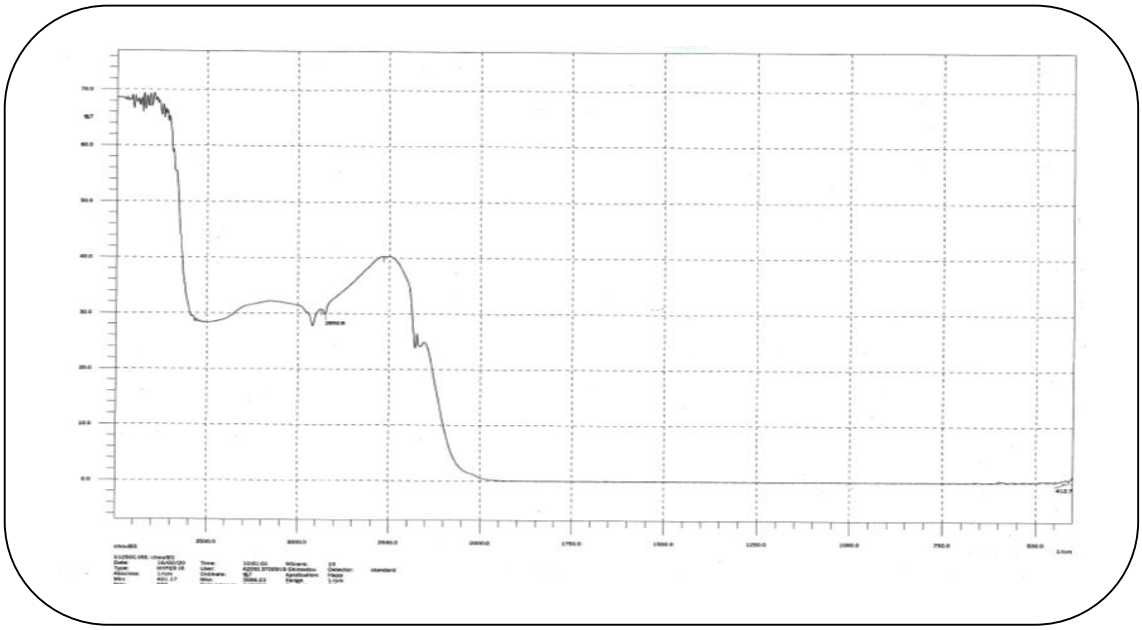
وعليه فاننا نسجل الملاحظات التالية :

- عينة المعالجة عند درجة الحرارة 300°c: اختلاف طفيف في المجالين ويعني هذا تشكل مركبات جديدة. بنسبة صغيرة.



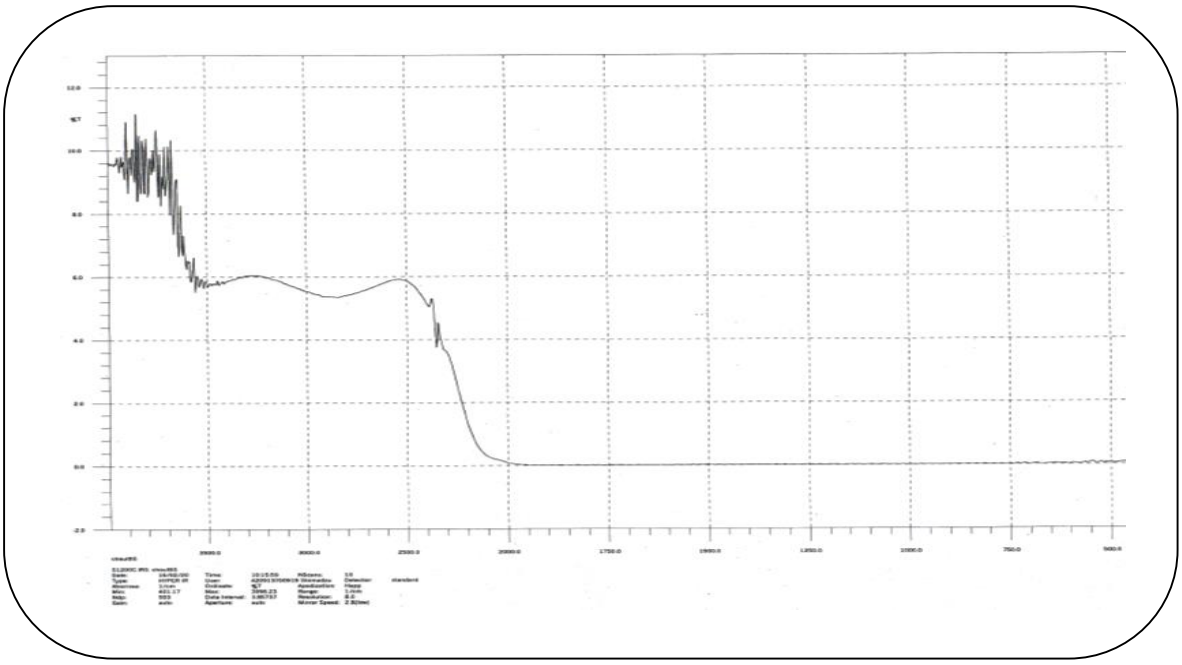
الشكل28 : منحنى الاشعة تحت الحمراء عند درجة حرارة 300°C

- عينة المعالجة عند درجة الحرارة 250°c: لا يوجد اي اختلاف في المجالين ويعني هذا عدم تشكل مركبات جديدة (شكل 29).



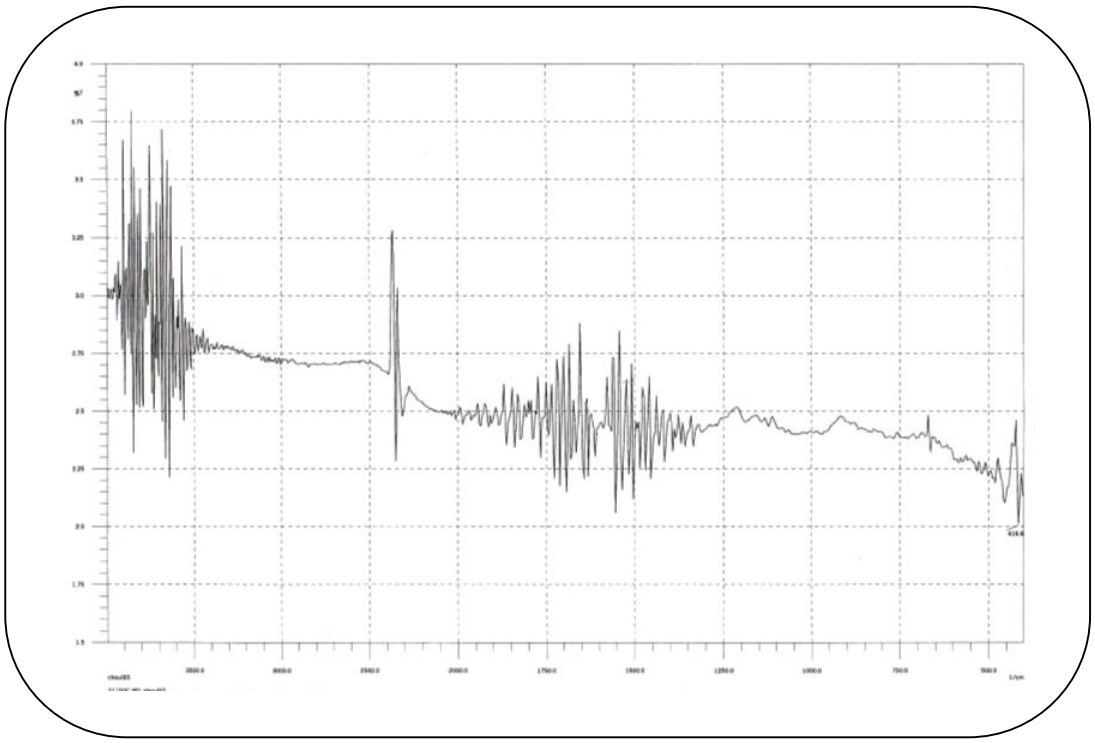
الشكل 29: منحنى الاشعة تحت الحمراء عند درجة حرارة 250°C

- عينة المعالجة عند درجة الحرارة 200°c: لا يوجد اي اختلاف في مجال البصمة و اختلاف طفيف في مجال المجموعة الوظيفية و قد يعبر فقط عن زيادة في شدة الامتصاص ويعني هذا كذلك عدم تشكل مركبات جديدة. (شكل 30).



الشكل 30 : منحنى الاشعة تحت الحمراء عند درجة حرارة 200°C

- عينة المعالجة عند درجة الحرارة 150°c : اختلاف كبير في المجالين ويعني هذا تشكل مركبات جديدة بنسبة كبيرة (شكل 31).



الشكل 31 : منحنى الاشعة تحت الحمراء عند درجة حرارة 150°C

وللكشف بشكل دقيق على طبيعة الطبقة النانوية المتشكلة نحتاج الى الاستعانة بتحليل انعراج الاشعة السينية DRX لمعرفة مدى تبلورها و كذا التحليل بواسطة المجهر الالكتروني الماسح MEB لمعرفة شكل البنية وتحديد تراكيز عناصرها، ونامل ان نقوم بذلك مستقبلا.

15.3 فهرس الفصل الثالث

[1]سماحي ايمان " تأثير المعالجة الحرارية على طبقات رقيقة من ثنائي أكسيد التيتان المرسبة على مساند من الزجاج" مذكرة ماستر 2014 جامعة ورقلة .

[2] وليد مصطفى صهيوني .مقدمة في فيزياء لبلازما يونيو 2006 سلطنة عمان .

[3] A. Youcef Saleh Abu-Yaqoub, Electrochromic Properties of Sol-gel NiO-Degree of , An-Najah National University , Palestine , 2012 . based films Thesis the M.Sc
[4] G.HODES, "Chemical solution deposition of semiconductor films ", Marcel.Dekker , New York, P. 101-102(2002)
[5] S. ADACHI, "Properties of Group-VI, III-V and II-VI Semiconductors" .John Wiley & Sons Ltd , Chichester-England, P.6-20(2005).
[6] R.S. Mane, C.D. Lokhande, Mater.Chem. Phys. 65,1(2000).

[7]ناديا احسين العلي , سلسلة عناصر الجدول الدوري /28/ "النيكل" الجمعية الكيميائية السورية .

[8] A.M. Patila, V . C. Lokhandeb , A. C. Lokhandec, N. R. Chodankara, T. Jib, J. H. Kimc, C.D.Lokhandea. Ultrathin nickel sulfide nano-flames as an electrode for high performance supercapacitor comparison of symmetric FSS-SCs and , India . 5electrochemical Scs devic . Thin film physics laboratory. Department of physics ,Shivaji University, Kolhapur, 416004.(M.S) July 2016
[9] T.H. Johnson, Proc. Int. Opt. Eng. 433,60(1984)
[10] G. Kullerud, R.A. Yund, J. Petrol. 3, 126(1962)

[11]ع.س . أبو المجد , "التحليل الطيفي باستخدام الاشعة تحت الحمراء", الاكاديمية الحديثة للكتاب الجامعي , جامعة الوادي ,(2017)

[12] B. D. Cullity,"Elements of X-ray Diffraction" , 2nd Edition, Addition Wesely , London, (1978).
[13] Vincent Mezet, " Développement de méthode de traitement de signaux spectroscopiques : estimation de linge de base et de spectre de raies", Université Henri Poicré,(2005).

[14] ماستر اكاديمي , جامعة الوادي ,(2017)

[15] daranfad ouarda le diplôme de magister élaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc préparées par spray ultrasoniqu Université mentouri-Constantine .
[16] D. R. Acosta, E. Zironi,Estrada, and Montoya, "Materials Researh Society . 464646 Symposium proceedings"(1997).
[17] F.HADJEDSI , "Investigation des proprieties structurales , optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF;Effet du recuit", Université Ferhat Abbas de Sétif, 2011.

[18]ج. بوصبيع صالح ,ص.لبيهات, دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النيكل المطعم بالنحاس , مذكرة ماستر اكاديمي , جامعة الوادي, 2018.

[19] G.HODES,"Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films", Marcel Dekker, Inc., New York , P. 36-39, 42-45(2002).

الخاتمة

في هذا العمل قمنا بدراسة تجريبية على شريحة زجاجية لاحداث تفاعل كيميائي داخل غرفة محكمة الاغلاق (اتوكلاف) كل ذلك بهدف تحديد خصائص طبقة نانوية الناتجة على شريحة زجاجية باستخدام تقنية الاشعة تحت الحمراء والاشعة فوق بنفسجية – المرئية .

حيث تناولنا في الفصل الأول لمحة عامة حول عموميات تكنولوجيا النانو .

اما الفصل الثاني فتطرقنا الى ذكر معلومات مفصلة حول الطبقات الرقيقة وتقنيات انمائها .

اما الفصل الثالث قمنا بالتركيب التجريبي ومناقشة النتائج

في اطار انماء الطبقات الرقيقة النانوية الابعاد تمكنا خلال هذا العمل من تشكيل مادة جديدة باستخدام بروتوكول يعتمد على المعالجة الحرارية مع التفاعل الكيميائي لاكسيد التيتان مع مسحوق عينة صخرية وذلك داخل حيز مغلق كليا (الاتوكلاف) , تمت عملية الانماء على شريحة زجاجية ومكنت عملية التحليل باستخدام الاشعة تحت الحمراء ان المادة الجديدة تشكلت وبكل وضوح عند درجة الحرارة 150°C مئوية , كما بين التحليل بالأشعة المرئية والفوق بنفسجية ان المادة المشكلة ليس لها تاثير فيما يخص عملية امتصاص هذه الاشعة.

الملخص

في اطار انماء الطبقات الرقيقة النانوية الابعاد تمكنا خلال هذا العمل من تشـكيل مادة جديدة باسـتخدام بروتوكول يعتمد على المعالجة الحرارية مع التفاعل الكيميائي لاكسيد التيتان مع مسحوق عينة صخرية وذلك داخل حيز مغلق كليا (الاتوكلاف)، تمت عملية الانماء على شـريحة زجاجية ومكنت عملية التحليل باسـتخدام الاشـعة تحت الحمراء ان المادة الجديدة تشـكلت وبكل وضـوح عند درجة الحرارة 150°C مئوية، كما بين التحليل بالأشـعة المرئية والفوق بنفسـجية ان المادة المشـكلة ليس لها تاثير فيما يخص عملية امتصاص هذه الاشعة .

الكلمات المفتاحية : طبقة رقيقة، أكسـيد التيتان، كبريتات النيكل، معالجة الحراية، غرفة محكمة الاغلاق (الاتوكلاف) , مسحوق عينة صخرية، مطيافية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية، الاشعة تحت الحمراء.

Résumé

Dans le cadre de la croissance des couches minces à l'échelle nanométrique, un nouveau matériau à été formé en utilisant un protocole basé sur le traitement thermique et la réaction chimique de l'oxyde de titane avec une poudre d'échantillon de roche dans un espace complètement fermé (autoclave). L'analyse infrarouges montre que le nouveau matériau est formé à la température de 150°C. L'analyse des rayons visibles et ultraviolets ont été montrés que le matériau formé n'a aucun effet sur le processus d'absorption de ces rayons.

Mots clés: Couches minces ,oxyde de titane, nickel sulfate, poudre de roche, autoclave , traitement thermique ,les rayons infrarouges, spectroscopie ultraviolette et visible .

Abstract

Within the framework of growing thin nanoscale layers, a new material have been formed using a protocol based on heat treatment and the chemistry reaction of titanium oxide with a rock sample powder within a completely closed space (autoclaving). infrared analysis show that the new material is formed clearly at a temperature of 150°C. The visual and ultraviolet analysis have been showed that the formed material had no effect with regard to the absorption process of these rays .

Keywords: rock powder, nickel sulfate, titanium oxide , autoclave ,heat treatment , thin layer, ultraviolet and visible spectroscopy ,infrared .