

رقم الترتيب:.....
رقم التسلسلي:.....

جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء



مذكرة ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: فيزياء

تخصص : فيزياء الإشعاعات ، كاشف وبصريات إلكترونية

من إعداد: زنو إيمان

بعنوان:

دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية للأفلام الرقيقة لـ TiO_2

المحضرة بطريقة الـ Sol-Gel

نوقشت يوم: 25 / 05 / 2016

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

د. بن مبروك لزهري	أستاذ محاضر	جامعة ورقلة	رئيسا
أ.عاشوري عبد الرحيم	أستاذ محاضر	جامعة ورقلة	مناقشا
أ.محجوبي جعفر برزخ	أستاذ مساعد	جامعة ورقلة	مقررا

الموسم الجامعي : 2016/2015

شكر و عرفان

إن الشكر و الحمد لله نعمده حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه .ومن تمام

شكره عز وجل أن تشكر من أدى لك معروفًا.

ولذلك أتقدم بالشكر الجزيل إلى كل من ساهم من قريب أو من بعيد

في إنجاز هذه المذكرة وأخص بالذكر

الأستاذ محبوب جعفر برزخ على كل ما فعل من اقتراح و إشراف و إسهام

وتتبع لهذه المذكرة

كما أشكر كل من الأستاذين المناقشين الدكتور بن مبروك لزهر و

الأستاذ عاشوري عبد الرحيم على تقبلهم مناقشة هذه المذكرة

وكذلك أتقدم بالشكر الجزيل إلى م.خبر * الطبقات الرقيقة * لجامعة

قسنطينة 1 على المجهود المبذول , كما لا أنسى كل من في إدارة قسم

الفيزياء على سهوهم معنا وتوجيهنا.

كما أتقدم بالشكر إلى والديا الكريمين و إلى كل أخواتي و إخوتي و إلى

كديقاتي و إلى كل من أعرفهم كل باسمه

الفهرس

شكر و عرفان

01	المقدمة العامة.....
	الفصل الأول: عموميات حول تحضير الطبقات الرقيقة و ثاني أكسيد التيتان
02	I - الطبقات الرقيقة.....
02	I-1 تعريف الطبقات الرقيقة.....
02	I-2 طرق تحضير الطبقات الرقيقة.....
03	2-1 الطرائق الفيزيائية.....
07	2-2 الطرائق الكيميائية.....
08	II - الصول-جال SOL-GEL.....
08	II-1 طريقة ال SOL-GEL.....
09	II-2 عملية ال SOL-GEL.....
10	II-3 أنواع تقنية ال SOL-GEL.....
10	- طريقة الترسيب الدورانية.....
13	- طريقة الترسيب بالغمر.....
16	III - التيتان.....
16	III-1 تعريف معدن التيتان.....
16	1-1 الخصائص الفيزيائية و الكيميائية.....
16	2-1 مجالات الاستعمال.....
17	III-2 ثنائي أكسيد التيتان TiO_2
17	2-1 تعريف ثنائي أكسيد التيتان TiO_2
17	2-2 الخصائص البنيوية لـ TiO_2
18	1 - طور الاناتاز.....
19	2 - طور البروكيت.....
20	3 - طور الروتيل.....
20	2-3 تطبيقات شرائح TiO_2

الفصل الثاني: تقنيات تحليل الطبقات الرقيقة لـ TiO_2

21 1- II الأشعة السينية Rx

21 1 1 تعريف الأشعة السينية

22 1 2 توليد الأشعة السينية

22 1 3 حيود الأشعة السينية

24 1 4 قانون براغ

25 2- II الأشعة فوق البنفسجية

25 1-2 تعريف الأشعة فوق البنفسجية

26 2-2 مبدأ عمل مطيافية الأشعة فوق البنفسجية

27 3- II دراسات سابقة

الفصل الثالث: العمل المخبري و تقنيات القياس المستعملة

31 العمل التطبيقي

31 1- III المواد المستعملة و الشروط التجريبية

31 1-1 أولاً: تحضير السائل (المطول)

33 2-1 ثانياً: تحضير المساند

33 3-1 العوامل المؤثرة على تحضير الأغشية الرقيقة

34 2- III تحضير العينات

34 3- III تقنيات القياس

34 1-3 قياسات بنيوية

34 ❖ تحديد أبعاد الخلية

35 ❖ حجم الحبيبات

36 2-3 قياسات ضوئية

36 ❖ تحديد معامل الامتصاص α

37 ❖ طاقة الفجوة الضوئية (E_g) و طاقة اورياخ (E_u)

الفصل الرابع: النتائج و المناقشة

39 1-IV السلسلة الأولى: عينات أكسيد التيتانيوم غير مطعمة (أربع طبقات غمر).....

39	1	مطيافية الأشعة السينية Rx
39	1	جدون معالجة حرارية
39	2	جدد المعالجة الحرارية
42	1	2 مطيافية الأشعة فوق البنفسجية UV
43	1	النفاذية و الامتصاص
43	1.1	تأثير المعالجة الحرارية
43	2.1	الفجوة الضوئية
44	2-IV	السلسلة الثانية:طبقات رقيقة لـ TiO_2 مطعمة بالنحاس Cu
44	1-2	مطيافية الأشعة السينية Rx
45	2-2	مطيافية الأشعة فوق البنفسجية UV
47		الخلاصة العامة
49		المراجع
		الملحق

رقم الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
03	مخطط يبين طرق تحضير الطبقات الرقيقة.....	I -1
04	الرسم التخطيطي الذي يوضح تقنية البتر بالليزر.....	I -2
05	الرسم التخطيطي لجهاز الرش المهبطي.....	I -3
09	المراحل الأساسية لآلية Sol-Gel.....	I -4
12	خطوات تقنية الترسيب بالدوران.....	I -5
13	الخطوات الأساسية لطريقة الترسيب بالغمر.....	I -6
18	الأطوار الثلاثة لعنصر TiO_2	I -7
19	البنية البلورية لطور الاناتاز.....	I -8
19	البنية البلورية لطور البروكيت.....	I -9
20	البنية البلورية لطور الروتيل.....	I -10
22	الأشعة السينية في سلم الأطوال الموجية.....	II -1
23	جهاز مطيافية حيود الأشعة السينية BRUKER-AXS type D8.....	II -2
24	حيود الأشعة السينية XRD لأغشية رقيقة.....	II -3
25	المستويات البلورية و قانون براغ.....	II -4
26	رسم تخطيطي لمطيافية الأشعة فوق البنفسجية.....	II -5
32	مخطط تحضير الطبقات الرقيقة لـ TiO_2 مطعمة و غير مطعمة.....	III -1
40	طيف انعراج الاشعة السينية لطبقة رقيقة غير معالجة حراريا.....	IV -1
41	أطياف انعراج الاشعة السينية وفق درجات حرارة مختلفة $400^{\circ}C; 450^{\circ}C; 500^{\circ}C; 550^{\circ}C$	IV -2
42	منحنى حجم البلورات النانوية في حالة المعالجة الحرارية.....	IV -3

43 منحى $\log D_{nm}$ بدلالة مقلوب T	IV-4
44 أطىاف الأشعة فوق البنفسجية لطبقات TiO_2 بعد المعالجة الحرارية	IV-5
45 منحى تغير كل من طاقة اورياخ E_u و طاقة الفجوة الضوئية E_g بدلالة T	IV-6
45 منحى تغير E_g بدلالة D_{nm}	IV-7
46 طىف الأشعة السينية فى العىنات من السلسلة 2	IV-8
47 منحى أطىاف الانتقال للطبقات الرقيقة لـ TiO_2 مطعمة بنسب مختلفة من النحاس	IV-9
48 منحى E_g بدلالة التراكىز 7%, 3%, 0% من النحاس	IV-10

المؤسسة العامة
للطباعة والنشر

المقدمة العامة

تعد اليوم دراسة المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة إحدى الطرق المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية, و الكيميائية التي يصعب الحصول على خواصها بشكل طبيعي , و يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة واحدة , أو عدة طبقات من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكرونا واحدا. [1] ولذلك أصبح من المهم التحكم في عملية تحضيرها, بالإضافة الى التحكم في تأثير مختلف المتغيرات التي تميز خصائص المواد .

هدفنا في عملنا هذا ترسيب طبقات TiO_2 بتقنية الـ SOL-GEL, بإتباع طريقة الترسيب بالغمر, و يرجع اختيارنا لطريقة الـ SOL-GEL لسهولة التحضير.

المواد التي تم الحصول عليها غير متبلورة, وبالتالي تتطلب معالجة حرارية بدرجات حرارة عالية, للحصول على بنية بلورية, ولهذا أجرينا المعالجة الحرارية في هذه الدراسة ما بين $400^{\circ}C$ و $550^{\circ}C$.

ولتمييز خصائص المواد التي تم الحصول عليها, تم استخدام تقنيات تحليل مختلفة, فاستخدام مطيافية حيود الأشعة السينية R_x , و مطيافية الأشعة فوق البنفسجية الشيء الذي مكنا من معرفة طبيعة الأطوار الموجودة في المواد المتبلورة , وكذلك معرفة طبيعة البنية البلورية للطبقات الرقيقة بما في ذلك طوري انازاز و روتيل, بالإضافة الى معرفة تطور حجم الحبيبات تبعاً لتغير درجة الحرارة. [3]

و تضمنت هذه المذكرة التي تحت عنوان:

دراسة الخصائص البنيوية والضوئية للأفلام الرقيقة لـ TiO_2 المحضرة بطريقة الـ Sol-Gel

أربعة فصول بالإضافة الى المقدمة العامة و الخلاصة العامة حيث :

- الفصل الأول: سنتطرق فيه الى عموميات حول تحضير الطبقات الرقيقة و ثاني أكسيد التيتان TiO_2 .
- الفصل الثاني: سنتطرق فيه الى تقنيات تحليل الطبقات الرقيقة لـ TiO_2 .
- الفصل الثالث: العمل المخبري و تقنيات القياس المستعملة.
- الفصل الرابع: سنتطرق فيه الى النتائج و المناقشة.

الفصل الأول:

معماريات على الأنسجة الرقيقة و

طريقة Sol-Gel

في هذا الفصل سنحاول عرض معلومات حول تقنيات إعداد الطبقات الرقيقة من TiO_2 ، و طريقة ال SOL-GEL ، سنبدأ في البداية ببعض المعلومات العامة عن الطبقات الرقيقة ، ثم عرض موجز للتقنيات التقليدية المستخدمة لترسيبه، ثم نستعرض بالتفصيل كيفية إعداد طبقات رقيقة لثنائي أكسيد التيتان بطريقة Sol Gel .^[3]

I - الطبقات الرقيقة

1 - تعريف الطبقة الرقيقة

نطلق مصطلح طبقة رقيقة على مادة لها أحد الأبعاد صغير جدا مقارنة للأبعاد الأخرى، بصفة عامة السمك مثلا بالنسبة للبعدين الآخرين.

الاهتمام بالطبقات الرقيقة يأتي من الخصائص الفيزيائية و الكيميائية المميزة ، والتي اكتسبتها من المواد مباشرة ، لهذا السبب الطبقات الرقيقة تلعب دورا متزايدا في تكنولوجيا النانو، و هي تمثل مسألة اقتصادية ، و ذلك لأنها تقنية بسيطة التنفيذ ، و بالتالي انخفاض تكاليف التنمية.

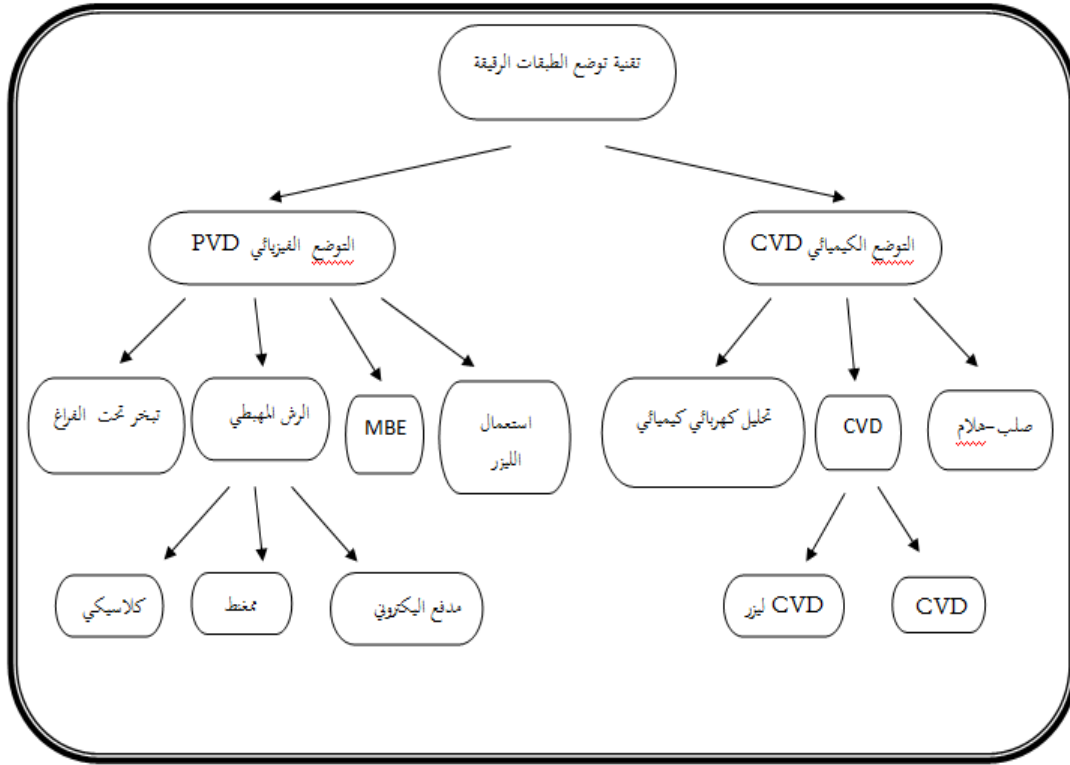
في الوقت الحاضر ، يتم استعمال تشكيلة واسعة من المواد في إنتاج الطبقات الرقيقة نذكر منها : المعادن، السبائك المعدنية، المركبات المقاومة للحرارة (أكاسيد، نيتريدات، كبريدات.....) ، المركبات الفلزية و البوليمرات.

تطبيقات الطبقات الرقيقة تشهد تطورا أكثر تسارعا، و على وجه الخصوص في العقدين الماضيين.^[3]

2 - طرق تحضير الطبقات الرقيقة

إن لطريقة تحضير الطبقات الرقيقة أهمية كبيرة لما تمتلكه من تأثير كبير على الصفات الفيزيائية للطبقة^[2] ، و نتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرائق تحضير الطبقات و أصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الطبقة و تجانسها^[1] ، و لكل طريقة مميزاتها لتؤدي الغرض الذي وجدت من أجله و إن اختيار الطريقة المناسبة لتحضير الطبقة تعتمد على خواص عدة منها طبيعة التطبيق، و نوعه ، و كلفة التحضير ، و سهولته، و سرعته بالإضافة إلى نوع المواد المستخدمة في التحضير.^[4]

و بشكل عام يمكن تقسيم طرائق التحضير إلى نوعين أساسيين:



الشكل (I-1) : مخطط يبين طرق تحضير الطبقات الرقيقة

1-2 الطرائق الفيزيائية

1 - التبخير الحراري في الفراغ

تعد هذه الطريقة من الطرائق المناسبة التي يمكن بواسطتها الحصول على خواص جيدة للطبقة المتكونة, إذ تحضر

الطبقات بوضع المادة المراد تبخيرها في حويض (Boat) و تحت ضغط منخفض جدا اقل من 10^{-2} Torr و يصل أحيانا إلى

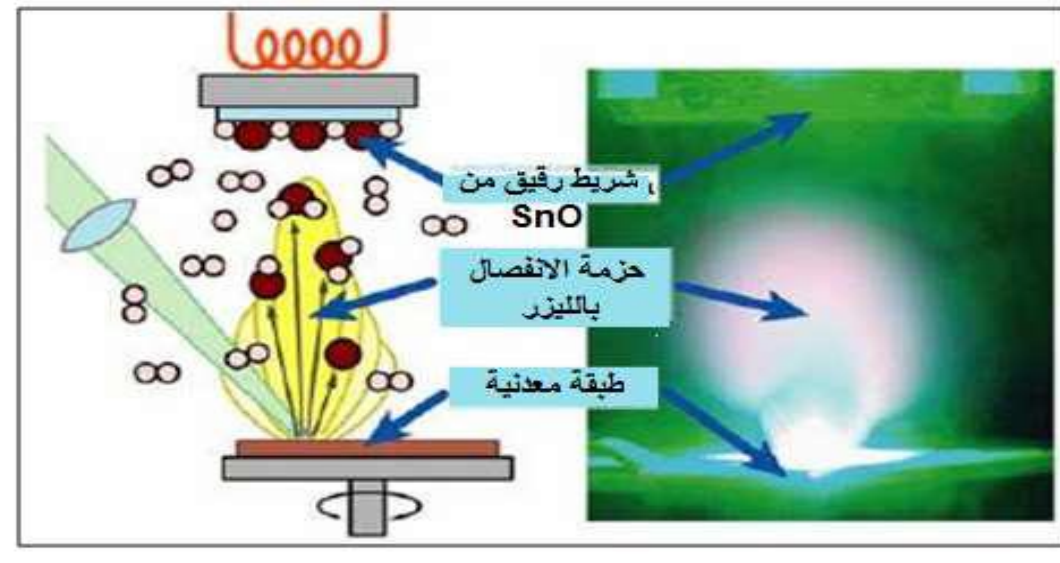
10^{-9} Torr إذ تختلف هذه الضغوط باختلاف المواد المستخدمة لتحضير الأغشية , ثم تسخن المادة إلى درجة الانصهار و

ذلك بإمرار تيار كهربائي عالي الشدة و نتيجة لذلك تتبخر المادة و ترسب على القاعدة مكونة الغشاء الرقيق , و تعد هذه

الطريقة ملائمة لتبخير أكثر المعادن و أشباه الموصلات . [1]

2 - الانفصال بالليزر

يتمثل الانفصال بالليزر (PLD) في تركيز حزمة من الليزر على مادة بهدف تبخير و تكثيف الجزيئات المؤينة على الشريحة الساخنة أولاً، و التي لها طاقة حركية عالية (العشرات من الـ eV) و كذلك تعرض الطبقات الرقيقة لمختلف المواد إلى ليزر بأطوال أمواجه تمتد من الأشعة فوق البنفسجية $\lambda = 193\text{nm}$ إلى ما تحت الحمراء $\lambda = 10.6\text{ nm}$ ، و الشكل (I-2) يوضح ذلك :



الشكل (I-2): الرسم التخطيطي الذي يوضح تقنية البتر بالليزر

و تجريبياً لوحظ بأن تحسين جودة الترسيب بهذه التقنية تنتج من تناقص الأخطاء و التزايد في قوام الحبيبات ، في حين

أن لها حدود في بعض الأحيان بسبب إمكانية عدم نجاح الليزر إضافة إلى تكاليفه العالية.^[5]

3 - الرش المهبطي

ظهرت هذه الطريقة منذ 1852 من طرف Grove ثم Pluker ، الذي أثبتتها باستخدام التفريغ الكهربائي بين

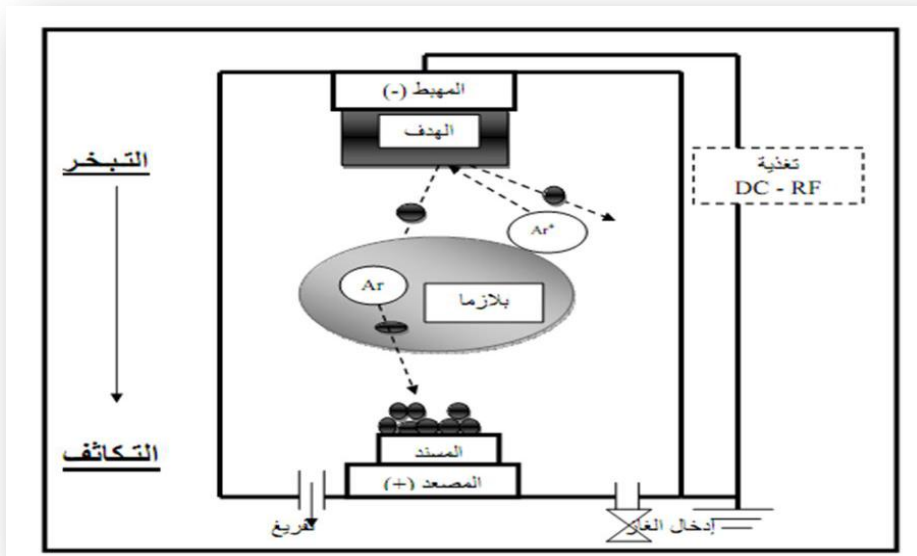
إلكترودين ناقلين (مصعد و مهبط)، يفصل بينهما فراغ يحتوي على غاز خامل في ضغط منخفض ، حيث ظهرت على المصعد

شرائح رقيقة .

استغرقت هذه الظاهرة وقتاً طويلاً و ذلك لتأثير عدة عوامل منها مدة حياة الذرات ، و مع مرور الزمن تمت دراستها و تطويرها لإنتاج أسرع للطبقات الرقيقة.

3-1 المبدأ العام للرش المهبطي

التفريغ الكهربائي للغاز المستخدم عموماً يكون غازاً خاملاً كغاز الأرجون (Ar)، الرسم التخطيطي لمبدأ الرش المهبطي، والذي يتمثل في اقتلاع ذرات مادة الهدف بواسطة قذفها بأيونات طاغوية ناتجة عن تثبيت مادة الهدف على المهبط الذي يحمل جهداً سالباً (3-5) kv بالنسبة للمصعد و موازياً له ، تفصل بينهما مسافة بين (1~10²) Pa تتسارع الأيونات الطاقوية تحت تأثير الحقل الكهربائي الناتج ، متجهة نحو المهبط فتتصادم مع مادة الهدف، و يتبادلان كمية الحركة في ما بينهما ، ينتج عن ذلك اقتلاع ذرات محايدة كهربائياً، تتوضع على صفيحة مستوية متصلة بالمصعد تسمى "المسند" ، مشكلة شريحة مجهرية تمثل الطبقة الرقيقة.



الشكل (3- I) : الرسم التخطيطي لجهاز الرش المهبطي

تتميز هذه الظاهرة بالمرود S و الذي يمثل النسبة بين الذرات المقتلعة و الذرات الواردة :

$$S = \frac{N_p}{N_i} \dots \dots \dots (I - 1)$$

حيث يمثل :

N_p : عدد الذرات المقتلعة.

N_i : عدد الذرات الواردة.

- ويتعلق هذا المردود بالمعاملات التالية :
- طبيعة الهدف (المادة و حالة السطح).
- طبيعة الايونات الواردة (ايونات غاز نادر أو غاز فعال).
- طاقة الايونات الواردة.
- زاوية الورود.

2-3 أنواع الرش المهبطي

❖ الرش المهبطي المستمر

الرش المهبطي المستمر يسمح فقط بتوضع المواد الناقلة أو نصف الناقلة، حيث يتم تطبيق جهد سالب و مستمر على المهبط، مما يولد تفرغاً كهربائياً (تأين الغاز) و ظهور أيونات طاقوية ذات طاقة حركية عالية، تتجه نحو المهبط لاقتلاع ذراته و ترسيبها على المسند، مشكلة طبقة رقيقة .

❖ الرش المهبطي المتناوب

ذكرنا في الفقرة السابقة أن الرش المهبطي المستمر يسمح فقط بتوضع المواد الناقلة و نصف الناقلة، أما إذا كانت مادة الهدف، عازلة فإن الجهد المستمر المطبق لا يمكنه فصل الشحنات المحمولة مع الأيونات، و التي تتراكم على سطح الهدف، مشكلة مجالاً كهربائياً يعمل على إبعاد الأيونات إذا طبقنا جهداً متناوباً يزول فعل هذا المجال الكهربائي خلال الاهتزازة السالبة منها حيث يتم الجذب الأيوني نحو المهبط إلى أن يشحن بكمون موجب . في هذه المرحلة تحدث عملية الرش، و توضع الطبقات، أما خلال الاهتزازة الموجبة من هذا الاستقطاب تتسارع الإلكترونات نحو المهبط و يحدث التعادل الكهربائي بين الشحنات الموجبة والإلكترونات. [6]

2-2 الطرائق الكيميائية

1 - الترسيب الكهربائي

❖ أغشية الكاثود

تتضمن هذه الطريقة إمرار تيار كهربائي داخل المحلول الالكتروليتي للمادة المراد تحضير الغشاء منها، إذ تتحور ايونات المحلول و تلتصق بالقطب السالب (cathode) مكونة الغشاء الرقيق , في هذه الطريقة يمكن السيطرة على سمك الغشاء من خلال السيطرة على التيار المار في المحلول , و تمتاز الأغشية المحضرة بهذه الطريقة بالتصاقها القوي بالقاعدة , الا أنها ضعيفة التجانس.

❖ أغشية الانود

تستخدم هذه الطريقة لتحضير أغشية أكاسيد المعادن, و ذلك بجعل المعدن المراد تحضير الأغشية من أكسيده قطبا موجبا , فعند إمرار تيار كهربائي داخل المحلول الالكتروليتي تبدأ طبقات أكسيد المعدن بالنمو على القطب الموجب , و الأغشية المتكونة بهذه الطريقة تكون شديدة الالتصاق بالقاعدة.

2 - الترسيب اللاكهربائي

تستخدم هذه الطريقة لتحضير أغشية المعادن و أشباه الموصلات , إذ يتم إدخال المادة المراد طلاؤها في حوض يحتوي على محلول ايونات الفلز المراد ترسيبه مع عدم وجود تيار كهربائي , و نتيجة لعمليات التأكسد و الاختزال ووجود المواد الوسطية تتم عملية الترسيب.

3 - ترسيب البخار الكيميائي

تستخدم هذه الطريقة للحصول على أغشية رقيقة نقية من المعادن , و أشباه الموصلات , و العوازل , و ذلك من خلال تبخير المادة من مركب متطاير (volatile compound) , و يتفاعل بخار المادة مع غازات أو سوائل أو مع أبخرة أخرى على القاعدة المراد ترسيب الغشاء عليها , و ينتج عن هذا التفاعل نواتج غير متطايرة تترسب تدريجيا (ذرة بعد ذرة) على القاعدة مكونة غشاء رقيقا .

4 - التحلل الكيميائي الحراري

طورت هذه التقنية في الستينات من القرن الماضي , بسبب الحاجة الملحة إلى تقنية اقل كلفة لتحضير النماط ذات المساحة الكبيرة في الصناعات الفوتوفولتائية , و تحضر الأغشية الرقيقة للكبريتيدات و السيانيدات غير العضوية بالتحلل على قاعدة ساخنة .

و تتخلص هذه التقنية بان قطرات دقيقة من المحلول الحاوي على العناصر المرغوبة للمركب في صفة أملاح مذابة تتحلل على قاعدة مسخنة إلى درجة التحلل الكيميائي للمادة باستخدام غاز معين ليبدأ التحلل الكيميائي الحراري على القاعدة .^[1]

و الطريقة التي ستقوم عليها دراستنا الحالية سنتعرف عليها فيما يلي :

II - صول-جال SOL-GEL

1 - طريقة SOL-GEL

توسعت في السنوات الأخيرة مجالات استخدام طريقة sol-gel , التي يمكن وصفها بأنها وسيلة ترسيب في درجات الحرارة المنخفضة باستخدام المواد الكيميائية الأولية التي يمكن أن تنتج السيراميك والطريقة مستعملة في التطبيقات الضوئية وتكنولوجيا الجزيئات الحيوية ذات البنية المتجانسة مثل البروتينات و الإنزيمات.^[3]

وهي طريقة مثالية لتحضير الأنابيب النانو متريّة , المواد الخزفية , المساحيق , الألياف , الشرائح الرقيقة انطلاقاً من محاليل الكسديّة أو محاليل غروانية , حيث هذه الأخيرة تعتمد على إنشاء شبكة من الأكسيدات بواسطة بلمرة المواد الأولية الجزيئية مثل الأملاح المعدنية أو ألكسيدات إلى محلول شبه غروي , تتحول المركبات المعدنية إلى أكاسيد بالتميو (اماهة) في المحاليل الكحولية ثم التكاثر المتعدد أثناء و بعد الاتصال بالمسند.

Sol: هو عبارة عن محلول صمغي يتكون من الكيانات جزيئية كبيرة متفرقة (من 1 إلى 1000 nm) في اغلب الأحيان

تستعمل الكوسيدات معدنية ذات الصيغة العامة $M(OR)_n$

M: يمثل المعدن .

n: عدد التنسيق .

[7] R : جذر عضوي ألكيلي من النوع $(C_n H_{2n+1})$

2 - عملية SOL-GEL

يمكن وصف عملية SOL-GEL على النحو التالي "تكوين شبكة من الأكسيد من خلال تكثيف متعدد

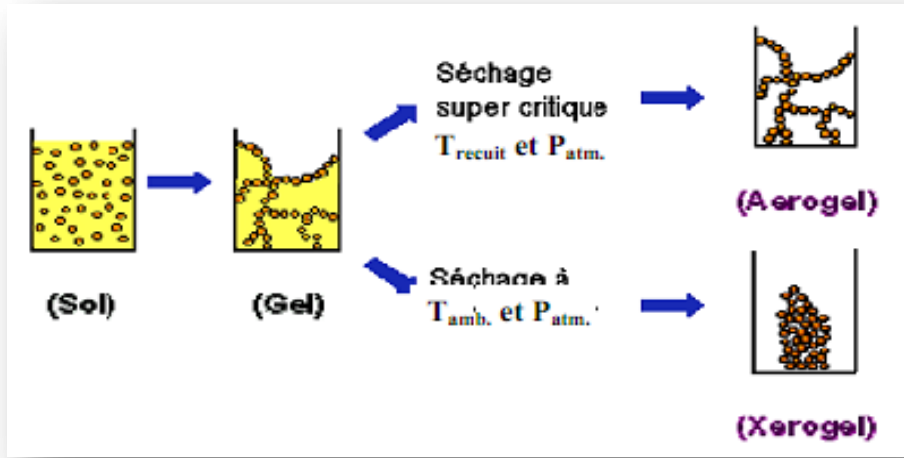
للجزيئات في السائل"

SOL: هو الحالة المستقرة لتوزيع الجسيمات الغروية أو البوليمرات في المذيبات، وقد تكون الجسيمات بلورية أو غير بلورية .

AEROSOL : هو الجزيئات في الطور الغازي، وفي حين أن SOL هي الجزيئات في السائل .

و بعبارة أخرى قد تعرف عملية SOL-GEL كترسيب لمحلول كيميائي هو الطريقة المناسبة للتركيب الكيميائي التي يمكن

استخدامها لتوليد جزيئات من رتبة النانو، بالتكثيف، الترسيب و المعاملة الحرارية المائية .



الشكل (I-4): المراحل الأساسية لآلية SOL-GEL

تستخدم طريقة Sol Gel على نطاق واسع في علوم المواد والعلوم الكيميائية إذ تتحكم في العملية عدة عوامل كطبيعة

المادة المذابة، المعالجة الحرارية، و احتمال إضافة بعض الشوائب .

حيث أن الكيمياء الأساسية لعملية sol gel هي عملية معقدة نظرا للنشاط الكيميائي المختلف للشبكة المتكونة

بمختلف المركبات وبتشكيلة واسعة من العوامل.

عموما هي عملية انتقال للنظام من الحالة السائلة " sol " (تعليق من الجسيمات الغروية) إلى الحالة الصل " gel " .

عملية sol-gel تؤدي إلى تشكيل مواد هلامية (gel) من خليط سائل في درجة حرارة الغرفة ، العملية تمر على عدة خطوات : تشكيل الشبكات غير العضوية، تشكيل الجسيمات الغروية العالقة (sol) ثم تكتيف المواد الهلامية لتشكيل الشبكة في الطور السائل المستمر (gel) حتى في درجة حرارة الغرفة ، التي تسمى في الحالة غير بلورية - Xèroge (xeros dry) تعتبر السيليكا من المواد الأساسية لتحضير المواد الهلامية (gel).

وتتضمن عملية التحضير العديد من الخطوات:

1- المرحلة الفيزيائية الكيميائية و التي تغلب فيها المتغيرات الكيميائية ، وهي خطوة من خطوات إعداد محلول الترسيب.
2- خطوة ترسيب الطبقات الرقيقة، حيث تأثر المتغيرات الفيزيائية و الكيميائية تلعب دورا هاما، في هذه المرحلة تشكل طبقة رقيقة من gel.

3- خطوة التجفيف، درجة الحرارة تلعب دورا مهما في هذه المرحلة، في هذه الخطوة تشكل طبقة رقيقة من Xèroge غير متبلور.

4- مرحلة التكتيف حيث تأثر المتغيرات الفيزيائية و الكيميائية إلى حد كبير على أداء الطبقة النهائية ، و فيها تتم المعالجة الحرارية و تشكل المواد البلورية و اكتساب الخصائص النهائية.

لقد لوحظ أن لمختلف هذه المتغيرات تأثير كبير على الخواص الأساسية للمواد المحضرة ب sol-gel كدرجة التجانس، و المسامية، و معامل الانكسار، و السطح الحر، و الخواص الحرارية، و الميكانيكية.

3 - أنواع تقنية sol-gel

• طريقة الترسيب الدورانية

حيث تتوزع مادة الترسيب على سطح المسند بفعل قوة الطرد المركزي ، للمذيبات الكيميائية دور أساسي في تحضير الطبقات الرقيقة بطريقة sol-gel ، ذات التأثير المباشر على المسامية ، و معامل الانكسار، و الصلابة و الخواص الأخرى المميزة للطبقات و الأفلام الرقيقة الناتجة .

بالإضافة كون المذيب العامل المحدد لتكلفة و فاعلية المنتج ، عادة تستعمل ألكسيدات المعادن كمذيبات كيميائية في طريقة sol-gel الحساسة للرطوبة (ما عدا ألكسيدات السيلكون) ، و التي تتطلب محيط عمل خاص.

هذه الشروط تحد من الاستعمال التجاري لطريقة sol-gel .

مؤخرا طور الباحثون مذيبات كيميائية أكثر استقرارا لهذه الطريقة ، حيث ألكسيدات المعادن polymères ليست حساسة للرطوبة، و هي سهلة الاستعمال للحصول على طبقات رقيقة جيدة .

انطلاقا من نجاح هذه المذيبات الجديدة طورت مذيبات أخرى، تشمل الكربوكسيلات المعدنية. و عدة طرق الأكثر استعمالها لتأسيس طبقات sol-gel التأسيس الدوراني Spin و التأسيس بالغمر Dip هي الطرق الأساسية للتأسيس المستعملة.

طريقة التأسيس الدوراني تمكن من الحصول على وجه واحد مرسب بينما طريقة الغمر تمكن من التأسيس على وجهين. و لهذه الطريقة أربعة خطوات أساسية:

❖ الخطوة الأولى

حيث يوضع محلول التأسيس على المسند و يتم توزيع المحلول على كامل سطح المسند.

❖ الخطوة الثانية

حيث يتم تسريع المسند بدوران حلزوني الى غاية السرعة القصوى المطلوبة حيث يتحانس توزيع المحلول بفعل القوة الطاردة المركزية.

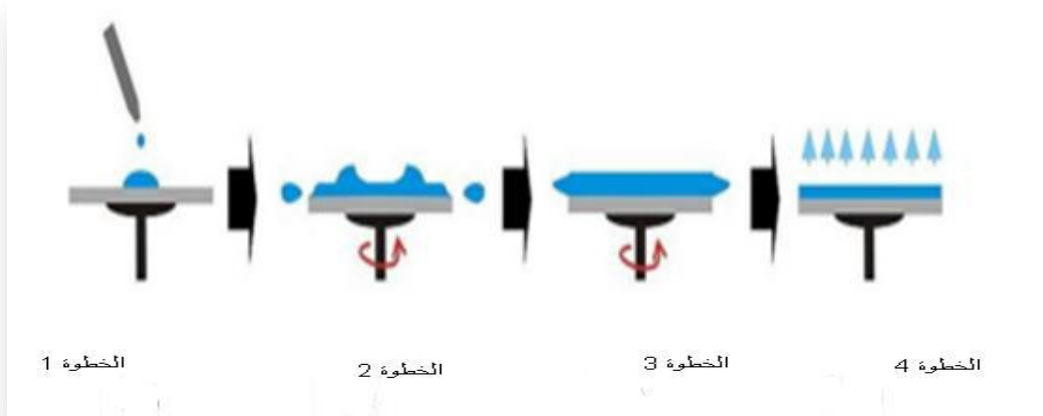
❖ الخطوة الثالثة

في هذه المرحلة يدور المسند بسرعة ثابتة حيث تتحكم قوى اللزوجة في سمك الطبقة.

❖ الخطوة الرابعة

في هذه المرحلة الأخيرة تتحكم نسبة تبخر المذيب في سمك الطبقة و في هذه الخطوة تتحول الطبقة إلى جيلا تين و يكون سمك الطبقة متناسب عكسيا مع الجذر التربيعي لسرعة الدوران .بالإضافة إلى تأثير خواص المحلول كاللزوجة و كثافة السائل على سمك الطبقة بعض أنظمة التأسيس الدورانية مستعملة في ترسيب طبقات مقاومة للخدش على المناظر الضوئية.

لدرجة حرارة غرفة التحضير و الظروف المحيطة تأثير كبير على جودة الطبقات المرسبة.



الشكل (5- I): خطوات تقنية الترسيب بالدوران

❖ خصائص الطبقات المرسبة بطريقة الدوران

- يمكن من الحصول على طبقة ذات سمك منتظم نسبيا.
- هذه الطريقة مهمة في صناعة الأفلام الرقيقة في الميكرواللكترونيك.

❖ ايجابيات وسلبيات الترسيب الدوراني

الايجابيات

- ✓ كمية صغيرة من سائل الترسيب تكفي لمسح كامل سطح العينة.
- ✓ آلية الترسيب سريعة جدا.
- ✓ تستعمل لترسيب طبقات متوالية مختلفة على نفس المسند.
- ✓ سهولة الحصول على المعدات اللازمة.

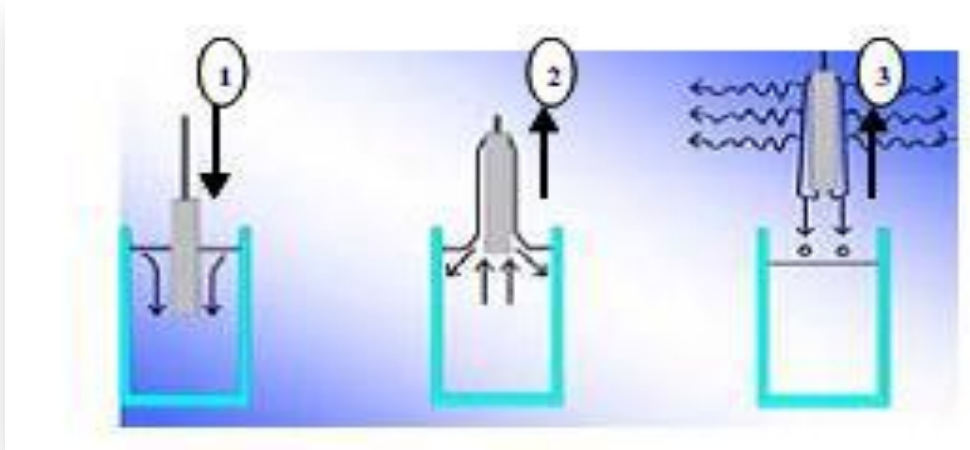
السلبيات

- ✓ مقتصرة على المساند الدائرية الشكل.
- ✓ تتطلب خواص محددة للمذيب.
- ✓ تظهر إشكالية انتظام السمك في المساند الكبيرة.

• طريقة الترسيب بالغمر

درست على نطاق واسع العملية الفيزيائية Dip _Coating من قبل Brinker و Scherer

الشكل (I-6) :



الشكل (I-6) : الخطوات الأساسية لطريقة الترسيب بالغمر

يشير إلى الخطوات الأساسية لهذه العملية.

❖ الخطوات الأساسية لطريقة الترسيب بالغمر

مبدأ هذه الطريقة غمر المسند في المحلول، السحب بسرعة ثابتة، بدون اهتزاز في المحيط و في درجات حرارة محددة .

كما أن هذا النظام يسمح بالحصول على طبقات عالية الجودة ، و هذا ما اتضح لنا من العديد من الدراسات السابقة .

يتحدد سمك، و نظامية الطبقة المرسبة بسرعة السحب، و درجة الاهتزازات ، كما أن للزوج السائل دور في تحديد الخواص

المورفولوجية وسمك الطبقة المرسبة.

و لهذه الطريقة ثلاثة خطوات أساسية هي:

- 1- غمر المسند.
- 2- سحب المسند .
- 3- تبخر المركبات المتطايرة.

الجهاز المستخدم في هذه الطريقة يتكون من دورق (وعاء) تحتوي على المحلول المخضر من عدة مركبات لغمر المساند به ، كابل توصيل للمحرك يستخدم لغمر المساند، و سحبه بسرعة ثابتة سمك الطبقة المتحصل عليه كان نتيجة وجود θ قوى : لزوجة المحلول، الضغط ، قوة السحب ، قوة الجاذبية ، التوتر السطحي و التدرج في التوتر السطحي عندما تكون لزوجة السائل، و سرعة سحب المساند كبيرتين للتقليل من تدرج السطح، سمك الطبقة يحسب من العلاقة التجريبية التالية:

$$e = c \sqrt{\frac{\eta\theta}{\rho g}} \dots\dots\dots (I - 2).$$

حيث:

e : سمك الطبقة الرقيقة.

c : ثابت يساوي 0.8 للسوائل.

η : لزوجة سائل الترسيب .

θ : سرعة السحب.

ρ : كثافة السائل.

g : ثابت الجاذبية.

أما عندما تكون سرعة السحب و اللزوجة منخفضتان، يتم تعديل المعادلة أعلاه ، و بالتالي الحصول على سمك الطبقة

الرقيقة من خلال العلاقة التجريبية التالية لـ Landau et Levich :

$$e = c \frac{(\eta\theta)^{2/3}}{\gamma^{1/6} \sqrt{\rho g}} \dots\dots\dots (I - 3)$$

حيث :

γ : الشدة على السطح.

المعادلة أعلاه نجدها كافية لتعديل معدل سحب المساند و / أو اللزوجة ، و هذا يعني زيادة تركيز المحلول، تعديل سرعة السحب، و تركيز المحلول للتحكم في سمك الطبقة الرقيقة المطلوب.

❖ إيجابيات و سلبيات الترسيب بالغمر .

إيجابياتها

✓ الحصول على طبقة رقيقة و متجانسة و ذات نقاوة عالية.

✓ تطبيق العمل في درجات حرارة منخفضة.

✓ إمكانية السيطرة على ستكيومترية الطبقة الرقيقة.

✓ إمكانية كبيرة في التحكم في نسبة التطعيم.

سلبياتها

✓ ثمن المواد الأولية الألوكوسيدية مرتفع .

✓ مشاكل تكمن في الكميات الكبيرة المحضرة من المذيبات العضوية. [3]

III التيتان

1 تعريف معدن التيتان

التيتان هو عنصر كيميائي رمزه Ti و رقمه الذري 22 و كتلته المولية 47,86 غ/مول لونه معدني أبيض فضي , و هو فلز انتقالي خفيف الوزن قوي ذو لمعان.

2 الخصائص الفيزيائية و الكيميائية

1-2 الخصائص الفيزيائية

- ✓ لامع ذو كثافة عالية.
- ✓ درجة انصهار عالية تقدر بـ 1668°C .
- ✓ صلب وناقل جيد للكهرباء و الحرارة.
- ✓ مقاوم لدرجات الحرارة العالية.

2-2 الخصائص الكيميائية

- ✓ مقاوم للصدأ.
- ✓ يتفاعل بسهولة مع الأوكسجين.

3 مجالات الاستعمال

- ✓ يستخدم في صناعة السبائك (سبائك حديد و تيتانيوم) .
- ✓ يخلط مع الفولاذ لخفض محتوى الكربون لمقاومة الصدأ.
- ✓ تستخدم سبائك التيتانيوم في الطائرات و المدرعات.
- ✓ يستخدم في الطب, في زراعة الأسنان , و زرع العظام لأنه غير سام و ليس مرفوض من قبل الجسم.

III-2 ثنائي أكسيد التيتان TiO_2

2-1 تعريف ثنائي أكسيد التيتان TiO_2

شهد ثنائي أكسيد التيتانيوم اهتماما كبيرا في مخابر البحوث العالمية نظرا لامتيازه بخصائص متميزة و التي يمكن إنجازها

كما يلي:

- ✓ ثابت عازلية مرتفع.
- ✓ استقرار كيميائي.
- ✓ نصف ناقل مثالي .
- ✓ غير سام كيميائيا.

هذا الأخير هو نصف ناقل من نوع n , و يتميز بنطاق ممنوع عرضه يتراوح بين $[3,46 \text{ و } 3,04] \text{ eV}$ كما لديه

مقاومة نوعية عالية تقدر ب $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ عند درجة حرارة 25°C , كما له شفافية عالية في المجال المرئي .

يستعمل TiO_2 كدهان في كل أنواع الطلاء بسبب قرينة انكساره العالية, و التي تؤدي إلى لمعان الطلاء حيث يتراوح بين

2,48 و 2,89 حسب نوع التركيب.

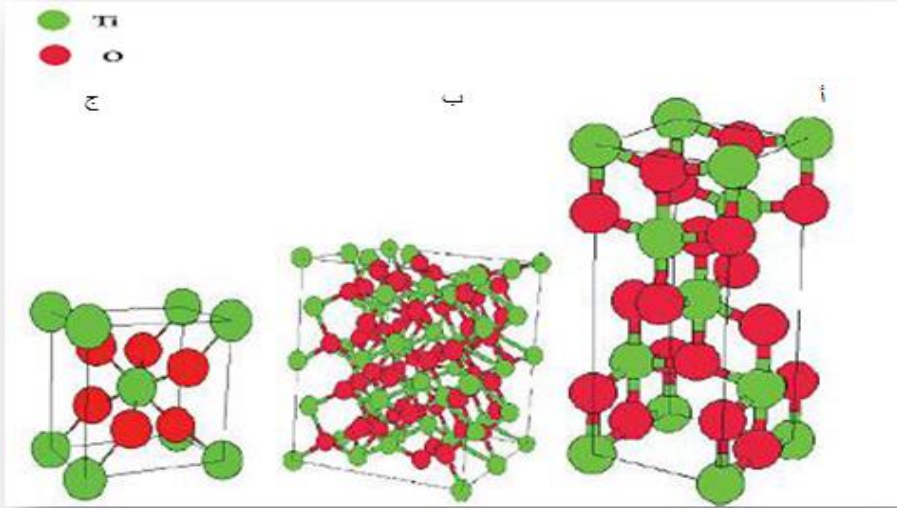
كما يستعمل في شكله الصافي كإضافة غذائية إلى المواد الصيدلانية و في المنتجات الشكلية.

2-2 الخصائص البنيوية TiO_2

ثنائي اوكسيد التيتان هو عبارة عن نصف ناقل ، و الذي يوجد تحت أشكال بلورية مختلفة و هي : اناتاز ، روتيل و

بروكيت , و هذا بالخضوع إلى الشروط النظامية و هي : درجة الحرارة ، المحيط و الضغط . الشكل (7- I) : يبين هذه

الأشكال المختلفة لمركب TiO_2 .



الشكل (I-7): الأطوار الثلاثة لعنصر ثاني أكسيد التيتان

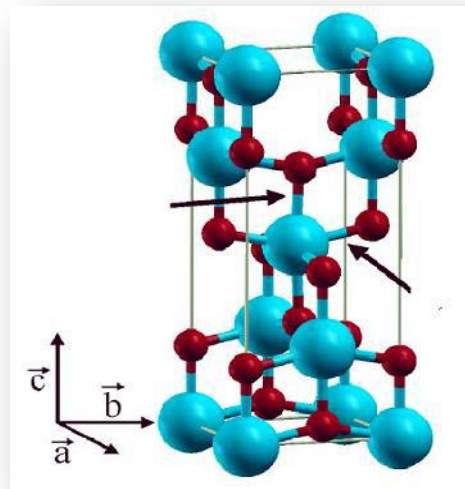
أ: الاناتاز ✓

ب: البروكيت ✓

ج: الروتيل ✓

1 - طور الاناتاز

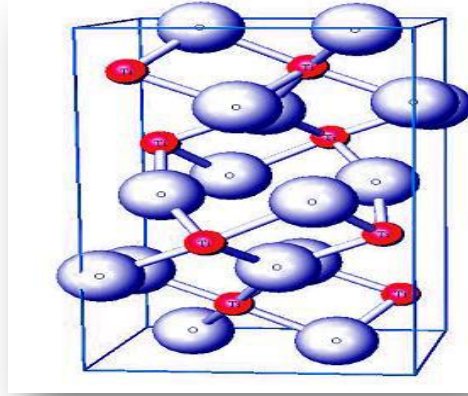
يعد الاناتاز الأكثر شيوعاً من الناحية التجارية , بالرغم من النادر أن نجده في الشكل الخام ، يتميز طوره برباعية الأضلاع الطويلة في المحور c, المسافة المتوسطة للارتباط Ti-O هي 1.917\AA الشكل (I-8):



الشكل (I-8): البنية البلورية لطور الاناتاز

2 - طور البروكيت

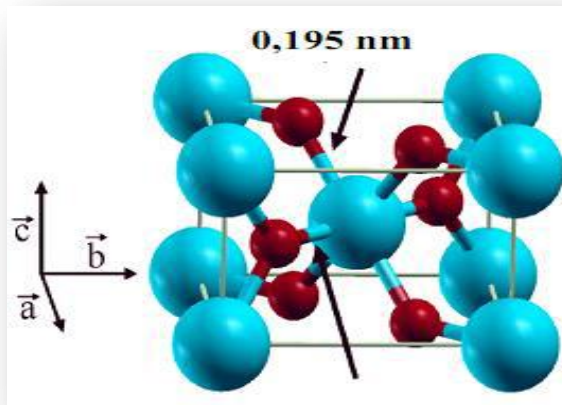
طور نادر الظهور تم الحصول عليه بطريقة Sol-Gel , و لهذا اقل ما يستعمل بشكل تجاري , خصائصه الميكانيكية مشابهة لخصائص الروتيل , لذلك يتحول آنيا إلى الروتيل عند درجة حرارة 750°C , و يشترك معه في بعض الخصائص مثلا (اللون , الصلابة , الكثافة) يتميز طور البروكيت ببنية على شكل معين مستقيم , الشكل (I -9):



الشكل (I -9): البنية البلورية لطور البروكيت

3 - طور روتيل

يتميز هذا الطور ببنية رباعية الأضلاع , و هو الطور الأكثر استقرارا لثنائي أكسيد التيتان , يظهر في درجات الحرارة العالية , الشكل (I -10):



الشكل (I -10): البنية البلورية لطور الروتيل

3-2 تطبيقات شرائح أكسيد التيتان

يستعمل TiO_2 في مجالات عديدة و واسعة التطبيقات و هي :

✓ كاشف للغازات التالية: ثنائي الهيدروجين H_2 , ثنائي الأوكسجين O_2 , أحادي أوكسيد الكربون CO , الايثانول C_2H_5

OH

✓ صمامات القلب الاصطناعي.

✓ أشباه النواقل.

✓ تخزين المكثفات في الذاكرات العشوائية الديناميكية.

✓ المحفزات.

✓ الطلاءات و الطبقات الواسعة النطاق.

✓ مساعد الموجات.

✓ الطب .

✓ الدوائر التكاملية . [3]

المفصل الثاني:

طرق تحليل الكليبات الرقمية

II - تقنيات تحليل الطبقات الرقيقة لـ TiO_2

لدراسة خصائص الطبقات الرقيقة بنويًا يجب تحليلها بعدة طرق ومن هذه الطرق الأشعة السينية أما ضوئياً فيجب تحليلها بالأشعة فوق البنفسجية سنتعرف فيما يلي على هذه الطرق:

II-1 الأشعة السينية

1-1 تعريف الأشعة السينية

اكتشفت الأشعة السينية في أواخر القرن التاسع عشر من قبل الفيزيائي الألماني وليم رونتجين (Wilhelm Roentgen) ^[8] , وذلك في سنة 1895 عندما كان يدرس التفريغ الكهربائي في الغازات المنخفضة , حيث قام العالم رونتجين بقذف شعاع إلكتروني ذو طاقة حركية عالية خلال تعجيلها في فرق جهد كبير يصل إلى 30000 v , في أنبوبة زجاجية مفرغة من الهواء , عند اصطدام الإلكترونات المعجلة بزجاج الأنبوبة المفرغة, لاحظ رونتجين توهج واضح على شاشة فسفورية مثبتة على مسافة قصيرة من هذا التوهج, استمر حتى حين وضع لوح خشبي بين الأنبوبة المفرغة, و الشاشة الفسفورية استنتج رونتجين على أن هذه الأشعة هي الأشعة X , حيث أنه لم يكن يعلم بعد عن خصائصها^[9]. و لقد تأكدت طبيعتها الموجية عام 1930, عندما أجريت أولى تجارب الحيود التي اقترحها "فون لاوي" , ثم بينت التجارب اللاحقة أن الأشعة السينية موجات مستعرضة , وأنها موجات كهرومغناطيسية يتراوح الطول الموجي للأشعة السينية بين 0.1 Å (و هو الحد الأدنى لأشعة غاما) , و 100Å (وهو الحد الأقصى للموجات فوق البنفسجية).

و يناظر هذا المدى تراوح طاقتها من 0.1Kev إلى 100Kev . وتحسب طاقة الفوتون من الأشعة السينية

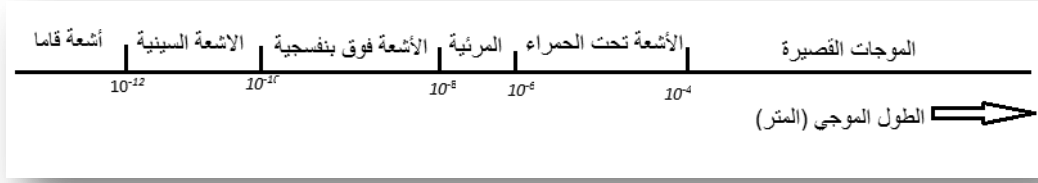
(بوحدة eV) و الذي طول موجته λ (بالأنجستروم Å) من العلاقة:

$$E = \frac{12400}{\lambda} \dots \dots \dots (\text{II-1})$$

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \dots \dots \dots (\text{II-2}) , 1\text{ev}=1.6 \times 10^{-19} \text{ j}$$

يتراوح الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة في مجال دراسة التركيب البلوري بين 0.5Å و 2.5Å

الشكل (1- II) يبين:



الشكل (1- II): الأشعة السينية في سلم الأطوال الموجية

2-1 توليد الأشعة السينية :

تنشأ الأشعة السينية , عندما يصطدم إلكترون تم تعجيله في مجال كهربائي بهدف مصنوع من مادة فلزية , ويسمى هذا الهدف بالمصعد . ولا تتحول كل طاقة الإلكترون المعجل إلى طاقة إشعاعية -لأسباب كثيرة- ولذلك أصطلح على تعريف مقدار يسمى بكفاءة توليد الأشعة السينية (η).

$$\eta = \frac{\text{طاقة الإلكترونات}}{\text{طاقة}} = 1,1 \times 10^{-9} \times z \times v \dots \dots \dots (II - 3)$$

حيث:

Z: العدد الذري للمصعد .

V: الجهد الكهربائي المستخدم في تعجيل الإلكترونات مقاسا بالفولط.

و قد تصل كفاءة مصعد التنغستين , مثلا إلى نحو 0,8% إذا كان يعمل عند جهد مقداره 100 kv . [8]

3-1 حيود الأشعة السينية:

تحدد البنية البلورية بواسطة انعراج الأشعة السينية , و التي نتحصل عليها بواسطة مطياف الأشعة السينية من نوع

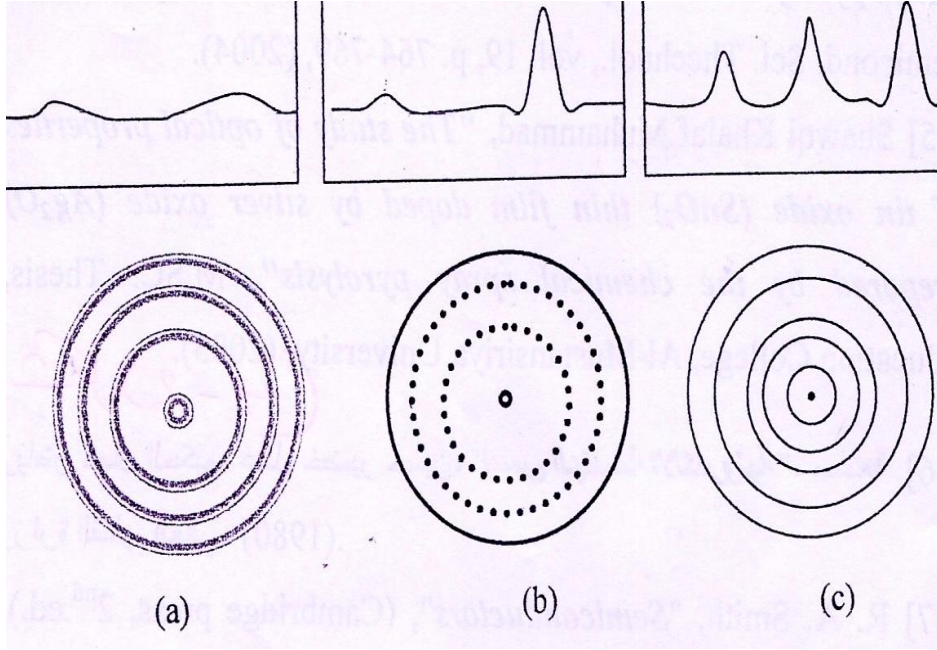
BRUKER-AXS type D8 , هذه العملية لا تخرب المادة و هي الأكثر استعمالا في بنية الطبقات الرقيقة. [5]



الشكل (2- II): جهاز مطيافية حيود الأشعة السينية BRUKER-AXS type D8

يفضل استخدام الأشعة السينية في معظم تجارب الحيود البلوري، وبشكل عام فإن الحيود يعتمد على التركيب البلوري، و الطول الموجي للأشعة المستخدمة، أي أن الطول الموجي يجب أن يكون مساوياً، أو مقارباً لثابت الشبكية. إن تقنية حيود الأشعة السينية يبينه الشكل (3- II)، تحدد صفة التبلور أو العشوائية للمواد فإذا كانت:

- متكونة من حلقات عريضة وضعيفة الإضاءة ومتحدة المركز فإنها مواد عشوائية .
- متكونة من سلسلة النقاط المضيئة لا تتغير عند الدوران ($2\pi/4$) بسبب التماثل فإنها بلورة أحادية .
- على شكل سلسلة من الحلقات متمركزة ذات إضاءة حادة و غير متداخلة فإنها متعددة التبلور . [1]



الشكل (3 II): حيود الأشعة السينية XRD لأغشية رقيقة
(a): عشوائي (b): أحادية التبلور (c): متعدد التبلور

4-1 قانون براغ Bragg

تتأثر الشبكة البلورية التي تكون فيها الذرات أو الجزيئات متباعدة بانتظام بسقوط الأشعة عليها ، و تعاني الأشعة الساقطة حيودا ، و انحرافا عن مسارها نتيجة لتفاعلها مع المادة فإذا فقد الجسم أو الفوتون المشتت قسما من طاقته الحركية يدعى بالتشتت غير المرن ، و ان لم يحدث تغيير في الطاقة فالتشتت يدعى بالتشتت المرن.

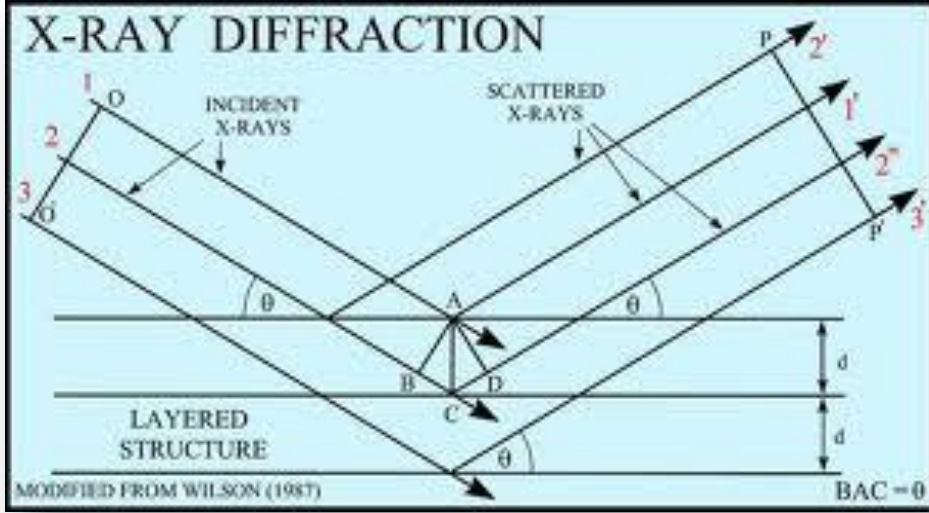
وقد تمكن العالم براغ من استنتاج قانونه المبني على أساس أن فرق المسار للأشعة الساقطة، و المنعكسة مساو لطول موجة واحدة أو عدد كامل من الأطوال الموجية.

وقانون براغ يصف هذا الحيود بالمعادلة الآتية:

$$m \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_B \dots \dots \dots (II-1)$$

حيث :

λ	الطول الموجي
θ_B	زاوية براغ
d_{hkl}	المسافة بين مستويين ذريين متعاقبين في التركيب البلوري
m	عدد صحيح موجب ويمثل مرتبة الحيود . ^[1]



الشكل (4- II): المستويات البلورية و قانون براغ

II-2 الأشعة فوق البنفسجية:

1-2 تعريف الأشعة فوق البنفسجية:

الأشعة فوق البنفسجية هي أشعة غير مرئية تنتج طبيعياً من الشمس (أشعة الشمس) ، و تكون في المجال Å (200-

400) ، تنفرع الأشعة فوق البنفسجية الى ثلاث حزم من الأطوال الموجية المتناقصة:

- UVA الأمواج الأكثر طولاً (320-400) nm .

- UVB الأمواج المتوسطة الطول (240-320) nm .

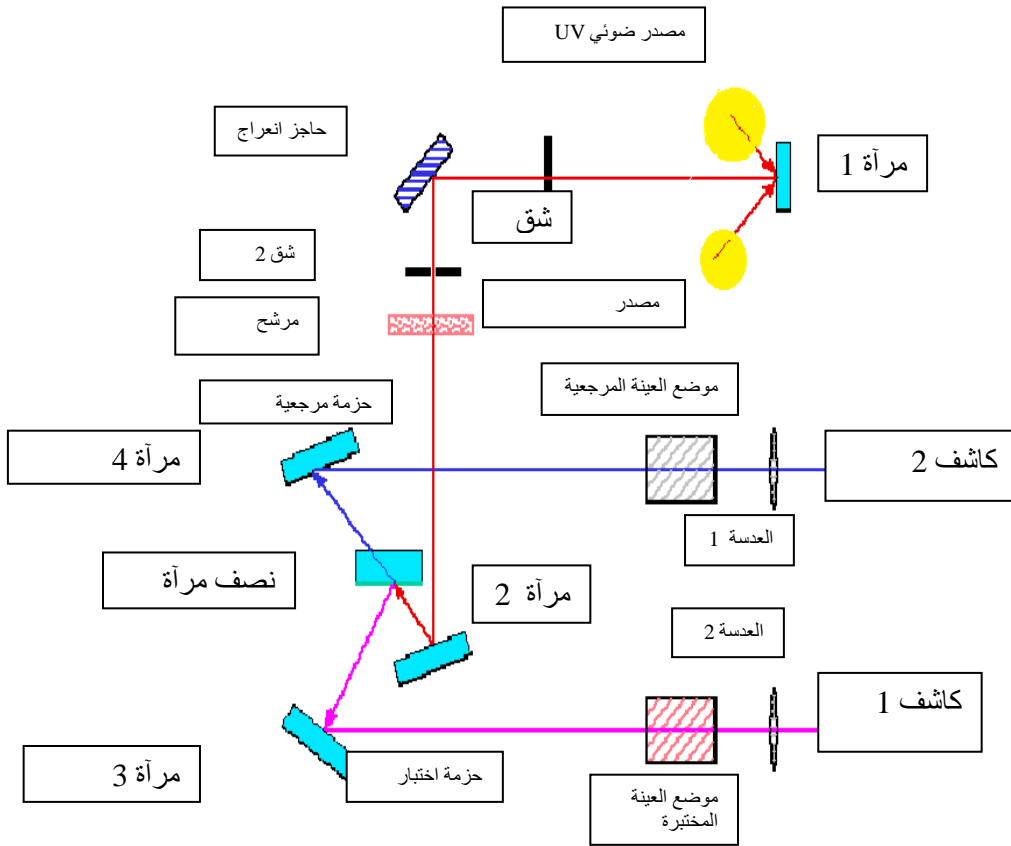
- UVC الأمواج الأقل طولاً (200-240) nm .

كلما زاد طول الموجة كلما قلت الطاقة المقترنة بالإشعاع ، وكلما قل الضرر إلى تسببه للجسم .

2-2 مبدأ عمل مطيافية الأشعة فوق البنفسجية:

هو جهاز يستعمل لاستنتاج الخواص الضوئية عبر نطاق معين من طيف الموجات الكهرومغناطيسية ، و هو يقوم بقياس طول الموجات الضوئية حيث يتناسب طول الموجة تناسباً عكسياً مع طاقة الفوتون ، و يمكن كتابة طاقة الفوتون او طاقة شعاع بوحدة eV ، و عادة يعبر عن طاقة شعاع الضوء بطول الموجة أي بوحدة (nm⁻¹) ، في القياسات التي قمنا بها ، استنتجنا الخصائص في المجال UV-Visible باستعمال مطياف من صنف UV-1800 المصنع من طرف شركة Shimadzu ، و يحتوي هذا المطياف على منبعين للضوء (تنغستين- ديتريوم) ، و خليتين شمسيتين مفصولتين بغرفة تحوي موضعين للعينات ، بحيث احدهما يحمل العينة المرجع ، و الآخر توضع به العينة المدروسة كما به مادة السليكون لامتصاص الرطوبة ، و موصول بجهاز الكمبيوتر لرسم طيف النفاذ بدلالة الطول الموجي ، و الذي يؤدي الى معرفة معامل الامتصاص ، و العصابة الممنوعة.

و الرسم التخطيطي يبين ذلك: [5]



الشكل (5 II): رسم تخطيطي لمطيافية الأشعة فوق البنفسجية

II-3 دراسات سابقة :

1 - قام الباحث (مشياخ رؤوف), سنة (2007), بتحضير و دراسة الخواص الفيزيائية للشرايح الرقيقة TiO_2 بطريقة SOL-GEL انطلاقا من محلول $tétrabutyl-orthotitanate Ti(OC_2H_5)_4$ ، و قد قام بدراسة تأثير سمك الشرايح ودرجة الحرارة على الخواص الضوئية، البنيوية والكهربائية. لهذا استعمل عدة تقنيات: MEB, fluorescence X, Profilo-mètre, VU-visible, . M-Lines, FTIR, Raman, DRX, DSC

النتائج المحصل عليها بينت أن نقصان سرعة السحب تحسن في تلاصق الشريحة , و تمكن أيضا من الحصول على شرايح سميكة. الشرايح الرقيقة لها بنية لا بلورية عند درجة حرارة $300^\circ C$ م، و التبلور يبدأ عند درجات الحرارة $350^\circ C$ بظهور الطورين anatase-brookite , عند درجات الحرارة الأعلى من $600^\circ C$ الطور Brookite يختفي تماما , أما نسبة Anatase تنخفض, وهذا راجع إلى التحول الطوري الذي يؤدي إلى ظهور طور Rutile , حساب قرينة الانكسار, و المسامية انطلاقا من أطيف الانبعاث تبين أن هذه الأخيرة تتغير بدلالة درجة الحرارة, و عدد الطبقات , انطلاقا من قياسات أجريناها بـ M-Lines بينت ان الأمواج أحادية الشكل TEO عند 632.8 nm , بالإضافة إلى نتائج تجارب القياسات الكهربائية voltamétrie cyclique بينت أن شكل TiO_2 لديها شكل نصف ناقل من نوع n .^[12]

1 - حضر الباحث (ياسين بوعشبية), سنة (2010), الشرايح الرقيقة TiO_2 فوق مساند من الزجاج باستعمال

SOL-GEL و قد تمت دراسة الخصائص البنيوية, الضوئية و الكهربائية و ذلك من خلال التغيير في عامل الحرارة.

و ذلك باستعمال محرف الاشعة السينية , مطياف الارتداد لريدار فورد , مجهر القوى الذرية , المطياف الاهليجي , و أخيرا مطياف الاشعة فوق البنفسجية و المرئية , بينت أطيف الأشعة السينية أن العينة غير المعالجة حراريا ذات بنية عشوائية أما بعد المعالجة الحرارية, و ابتداءا من درجة الحرارة $300^\circ C$ فالبنية تتحول إلى بلورية من نوع Anatase حجم الحبيبات والخشونة المتوسطة يتزايدان مع الرفع في درجة الحرارة, ومن جهة أخرى فان شدة الانبعاث وطاقة النطاق الممنوع يتناقصان

مع الرفع في المعالجة الحرارية , قيم قرينة الانكسار, و كثافة الحشو تتزايد مع الرفع في درجة الحرارة بالتوازي مع ذلك فان نسبة الفجوات تتناقص .القيم الحقيقية والتخليبية لثابت العزل الكهربائي تتزايد مع ارتفاع درجة الحرارة أثناء المعالجة الحرارية. [13]

2 - درس الباحث(محمد شريف بن عاشور) , سنة (2011), بتطوير و توصيف للشرائح الرقيقة من TiO_2 مطعمة بالابريوم بنسب مئوية مختلفة % (5;7;10) من حيث الحجم و معالجتها في نطاق درجة حرارة $(400;500)^\circ C$ بطريقة Sol-Gel و تودع هذه الشرائح الرقيقة على ركائز الزجاج و Si المسامي , و لقد اثبت تأثير السمك , و معدل درجة الحرارة و استعمالهما كعامل اشابة الصلب على الخصائص البصرية و الهيكلية و الحرارية للشرائح الرقيقة و xerogels , لهذا استخدمنا هذه التقنيات المختلفة ,مسح المسعرية DSC , DRX , Spectroscopie Ramane , و المسح الضوئي , و المجهر الالكتروني الماسح MEB ,مجهر القوة الذرية AFM ,أطياف الاشعة فوق البنفسجية UV-Visible .

النتائج التي حصل عليها من DSC تبين ان تطعيم TiO_2 بالابريوم يؤدي الى تسارع تبلور TiO_2 مقارنة مع TiO_2 غير المطعم,والتحليل ب DRX للشرائح الرقيقة تظهر من جهة ,ان زيادة نسبة الابريوم % (5;7;10) ل TiO_2 تدفع زيادة تشكيل اطوار anatase و brookite بالاضافة الى وجود اطوار اخرى: rutile , $Er_2Ti_2O_7$, Er_2TiO_5 , Er_2O_3 و مطيافية رامان تؤكد ذلك ايضا .

و تظهر نتائج MEB ان الشريحة الرقيقة متجانسة و خالية من التشقق,و تكشف عن وجود طبقة رقيقة من nano-structuring و تظهر AFM ان الشريحة الرقيقة تتكون من بلورات ذو كثافة عالية,و يظهر على السطح زيادات مع تطعيم بالابريوم فانها تكشف ايضا ان يتم تنظيمها بشكل تلقائي لحبوب نانو في ترتيب معين. [14]

3 - قامت الباحثة (سماحي إيمان) سنة (2014)، بترسيب طبقات رقيقة من TiO_2 انطلاقاً من محلول حمضي باتباع

طريقة الترسيب بالغمر على مساند من الزجاج حيث اختارت المحلول $(C_4 H_9O)_4$ و قد عاجلت العينات المحضرة معالجة حرارية في درجات حرارة تتراوح بين $(300;450)^\circ C$ لمدة .

و قد استعملت تقنيات التحليل ب IR , DRX , و المجهر الضوئي.

و قد بينت النتائج أن الطبقات الرقيقة يبدأ تبلورها انطلاقاً من $400^\circ C$ و هذا بظهور طور Anatase و ظهور طور

Brookite بعد Anatase و لكن بتركيز اقل.

التحليل ب IR بينت ان المعالجة الحرارية و سمك الطبقة المرسبة لها دور في سرعة تبلور الطبقة المرسبة.

اما التحليل بالمجهر الضوئي بينت ان درجة حرارة التلدين تتطور مع نقاوة, و تجانس الطبقة.^[3]

4 - قام الباحث (حنيني فوزي) سنة 2014 , في هذه الدراسة، إهتم بتشكيل ثنائي اوكسيد التيتان بواسطة طريقة

سائل-جامد و طريقة الإستئصال الليزري. تمت دراسة الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية، وذلك باستعمال محرف الأشعة

السينية، مجهر القوى الذرية، المطياف الاهليجي، أخيراً مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

تم تحضير الشرائح الرقيقة لثاني اوكسيد التيتان مطعم بذرات النحاس فوق مساند من الزجاج باستعمال طريقة سائل-جامد. تمت

دراسة الخصائص البنيوية، الضوئية و الكهربائية من خلال التغيير في التطعيم بذرات النحاس من 0 إلى 7 % ذرماً، وذلك

باستعمال محرف الأشعة السينية، مجهر القوى الذرية، المطياف الاهليجي، أخيراً مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. بينت

أطياف الأشعة السينية أن العينات لها بنية بلورية من نوع اناتاز مع نمو تفضيلي وفق الاتجاه (101) الشرائح الرقيقة للعينات

تكون شفافة في المجال المرئي في حدود 75 % وطاقة النطاق الممنوع يتناقصان من 3,3 eV حتى 2,97 eV, قيم قرينة

الانكسار وكثافة الحشو تتزايد مع زيادة التطعيم بالنحاس من 0 إلى 7 % ذرماً .

درست الخصائص الكهربائية بتقنية النقطتين حيث سمحت لنا بإيجاد الناقلية الأعظمية في حدود $1,29(\Omega cm)^{-1}$ و ذلك من

اجل الشريحة المطعمة بالنحاس 7 % ذرماً .

فيما يخص طريقة الاستئصال الليزري، الشعاع المستعمل هو الليزر Nd:YAG ($355nm, 8 ns, 2 J/cm^2$)

, البنية البلورية لشريحة TiO_2 هي سداسية مع نمو تفضيلي وفق الاتجاه (101) , شفافية العينات من رتبة 75 % في المجال

المرئي بعرض النطاق الممنوع يتغير ما بين 3.42 eV و 3.61 eV , عندما تكون الشرائح مطعمة بالألمنيوم تتزايد بالتزايد من 0 إلى 6 % ذريا , تظهر قياسات دليل الموجة أن شرائح تتصرف كأدلة موجة وحيدة الرمط (TE-TM).^[15]

❖ كما اتفقت الدراسات السابقة الذكر على أن الخصائص الضوئية , أظهرت بان الطبقات الرقيقة لـ TiO_2 تكون شفافة بالمجال المرئي , و قائمة في المجال فوق البنفسجي , مهما كانت عدد الطبقات , و مهما كانت درجة الحرارة, و أن طاقة النطاق الممنوع تتزايد بزيادة درجة الحرارة.

أما الخصائص الكهربائية, فأظهرت أن المقاومة تتزايد بزيادة درجة الحرارة , عكس المقاومة التي تتناقص بزيادة درجة الحرارة.

الفصل الثالث

العمل المخبري و تهيئة البيئة التربوية

المستعملة

III العمل التطبيقي

III-1 المواد المستعملة و الشروط التجريبية

في عملنا هذا مادتين أساسيتين هما:

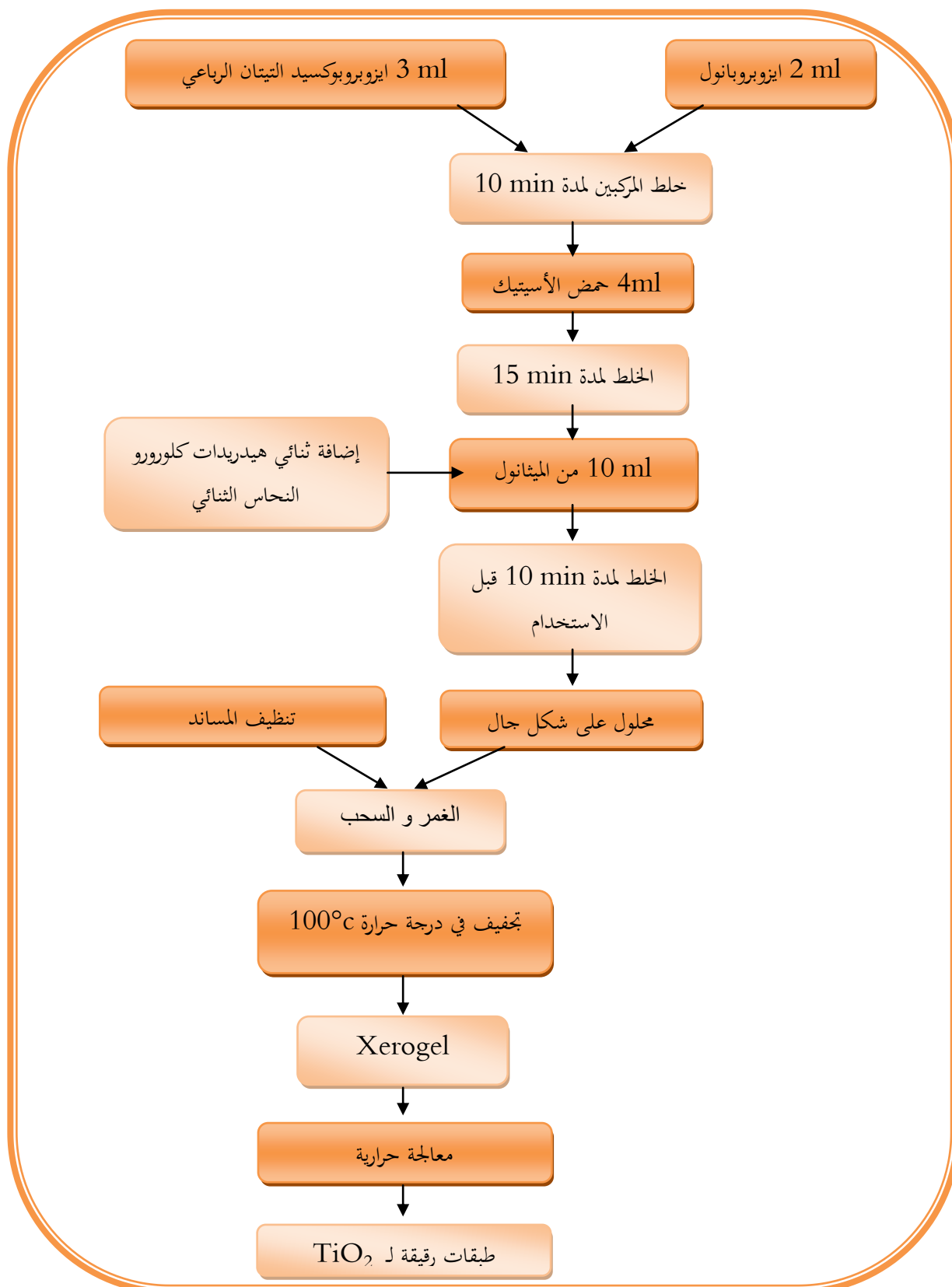
• السائل (المحلول).

• المسند.

1 ± أولاً: تحضير السائل

المركبات المستخدمة في تركيب الطبقات الرقيقة لـ TiO_2 :

النقاوة %	الشكل الكيميائي	المركب
+97	$Ti(OCH(CH_3)_2)_4$	- إيزوبروكسيد التيتان الرباعي.
98	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	- ثنائي هيدريدات كلورورو النحاس الثنائي.
99.8	$CH_3CHOHCH_3$	- إيزوبروبانول.
99.5	CH_3COOH	- حمض الأسيتيك.
99	CH_3OH	- ميثانول.



الشكل (1-III): مخطط تحضير الطبقات الرقيقة لـ TiO_2 مطعمة و غير مطعمة

ثانياً: تحضير المساند

لتحضير المساند المستخدمة في عملية التحليل يجب إتباع الخطوات التالية:

1 -التنظيف بواسطة الأسيتون في حوض بالموجات فوق الصوتية.

2 -الغسل بالماء المقطر.

3 -الغسل بالكحول.

4 -التجفيف.

إن المساند المستعملة هي مساند زجاجية , و تتم عملية تنظيفها بمراحل عدة لضمان دقة التنظيف, وما لذلك من اثر بالغ الأهمية في تركيب مادة الغشاء المحضر , لأن وجود الشوائب على سطح المسند يؤثر سلبا على جودة الغشاء الذي يتم ترسيبه , إذ تقطع الشرائح الزجاجية إلى مربعات صغيرة قبل وضعها في حمام مائي من الصابون , وللتخلص من العوالق تغسل بالماء المقطر وتوضع في حمام لمدة خمس دقائق , ثم تجفف بالهواء , وتوضع بعدها في دورق صوتي يحوي على الأسيتون النقي لإزالة أية آثار دهنية , أو عوالق متبقية على سطحها , ثم توضع الشرائح في 100 ml من حمض الهايدروكلوريك HCl المخفف بـ 200 ml من الماء , و تترك لمدة 30 min , و تغسل بالماء المقطر , و تجفف, و من ثم توضع الشرائح في 100 ml من حامض النتريك HNO₃ المضاف الى 200 ml من الماء و تركها لمدة 30 min لامتصاص الأيونات من الداخل , و تجفف ثم توضع في حوض من الماء الملكي (HCl:HNO₃) بنسبة (3:1) لمدة 30 min ثم تجفف,و يتم حفظ المساند النظيفة بحفظات مناسبة بعد حساب وزن كل مسند , و تسجيله على الحافظة الخاصة بها مع الالتزام بكافة الإجراءات الخاصة بالوقاية الصحية.

1 2 العوامل المؤثرة على تحضير الأغشية الرقيقة

✓ درجة الحرارة (المعالجة الحرارية).

✓ عدد مرات الغمر.

✓ سرعة الغمر + سرعة السحب.

✓ مدة الغمر.

✓ سمك الطبقة.

✓ التطعيم.

III-2 تحضير العينات

في هذا الجزء من العمل سنقوم بتحضير العينات وفق سلسلتين:

2-1 السلسلة الأولى:

خمس عينات محضرة بطريقة الصول-جال بتقنية الترسيب بالغمر على مساند من الزجاج , العينة الأولى تكون غير معالجة حراريا , أما العينات المتبقية الأخرى فهي معالجة عند درجات حرارة 400°C , 450°C , 500°C , 550°C خلال 20 min .

2-2 السلسلة الثانية:

يتم تحضير ثلاث عينات بنفس الطريقة و أيضا على مساند من الزجاج و معالجة حراريا عند درجة حرارة 500°C لمدة 2h .

- العينة الأولى غير مطعمة بالنحاس .
- العينة الثانية مطعمة بنسبة 3% بالنحاس .
- العينة الثالثة مطعمة بنسبة 7% بالنحاس .

سنقوم بتحليل العينات لدراسة الخصائص البنيوية باستخدام الأشعة السينية R_x , و الخصائص الضوئية باستخدام الأشعة فوق البنفسجية UV , و ذلك من أجل قياس , و دراسة تأثير بعض المقادير بتغير درجة الحرارة , و نسبة التطعيم بالنحاس.

III-3 تقنيات القياس

3-1 قياسات بنيوية

إن القياسات البنيوية تعتمد أساسا على مطيافية الأشعة السينية , و تحليل المنحنيات المتحصل عليها , و سوف نهتم

بتحديد المقادير التالية:

❖ تحديد أبعاد الخلية

و يتم حساب المسافات لمختلف العائلات d_{hkl} بعلاقة براغ:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots (III-1)$$

و بمقارنة نمط الحيود مع نتائج JCPDS N°21-1272 نجد أن في حالة TiO_2 (الخلية رباعية من اجل الاناتاز و

الروتيل) و العلاقة بين المسافات للبلورات تعطى كما يلي:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} = \frac{ac}{\sqrt{a^2 l^2 + c^2 (h^2 + k^2)}} \dots\dots\dots (III-2)$$

حيث تمثل :

(hkl) معاملات ميلر.

❖ حجم الحبيبات

يتم تحديد حجم الحبيبات من قياس عرض نصف الارتفاع قمم الحيود باستخدام علاقة شررر (Scherrer) :

$$D_{nm} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \dots\dots\dots (III-3)$$

حيث : λ الطول الموجي .

D تمثل حجم البلورة بـ Å .

β عرض منتصف الشدة بالراديان .

θ الزاوية في موضع قمة الحيود.

K معامل الخمول.

2-3 قياسات ضوئية

سوف نستعمل مطيافية الأشعة فوق البنفسجية في تحديد بعض المقادير الضوئية

❖ تحديد معامل الامتصاص α

من خلال طيف الانتقال في الطبقة, يتم حساب معاملات الامتصاص α في المواد و نستخدم علاقة Bouger-Lambert-Beer و اختصارا قانون Beer:

$$T = e^{-\alpha d} \dots\dots\dots (III-4)$$

إذا كانت قيمة السمك d غير معروفة, فلحساب المعامل α نطبق العلاقة التالية :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \dots\dots\dots (III-5)$$

حيث:

d سمك الطبقة

T النفاذية

المعامل α يعطى بالشكل:

$$\alpha = \frac{4\pi K}{\lambda} \dots\dots\dots (III-6)$$

يمكن تقسيم التغير في معامل الامتصاص الى ثلاثة مناطق:

- منطقة الامتصاص القوي $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$, و يكون لما $\lambda = 375 \text{ nm}$.
- منطقة التغير في الامتصاص $1 \text{ cm}^{-1} < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$
- منطقة الامتصاص الضعيف $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$ و التي تتأثر بوجود العيوب و الشوائب في الطبقة.

❖ طاقة الفجوة الضوئية (E_g) و طاقة اورياخ (E_u) :

1 طاقة فجوة الضوئية

تعد فجوة الطاقة من الثوابت الضوئية المهمة، وتعد دالة لدرجة الحرارة، إذ تتغير قيمتها تغيرا طفيفا مع تغير درجة الحرارة

(T)، إذ توجد فيها مستويات موضعية ناتجة من العيوب التركيبية. و يمكن حساب فجوة الطاقة من خلال عدة نماذج منها:

✓ نموذج (TAUC) :

يتم رسم العلاقة البيانية بين $(ahv)^2$ و (hv) بواسطة مد أفضل خط مستقيم يكون امتداده قاطعا لمحور طاقة

الفوتون (hv)، إذ يتم تحديد قيمة فجوة الطاقة من نقطة التقاطع التي يكون عندها $(ahv)^2 = 0$.

✓ و يمكن حساب فجوة الطاقة من اخذ المشتقة الأولى للامتصاصية كدالة لطاقة الفوتون إذ تمثل أعلى قمة على

محور طاقة الفوتون قيمة فجوة الطاقة المحسوبة.

في منطقة الامتصاص القوي، تغيرات المعامل α مرتبطة بالفجوات الموجودة في المواد وفق العلاقة:

$$\alpha hv = B(hv - E_g)^m \dots\dots\dots(III-7)$$

في هذه العلاقة B هي ثابت و m هو معامل يعتمد على نوع الانتقال بين عصابة التكافؤ و عصابة التوصيل

تسمح قيم m :

- بانتقالين مباشرين مسموح بهما.
- 1/2 من اجل انتقال غير مباشر مسموح به.
- 2/3 من اجل انتقال مباشر-غير مباشر.
- 1/3 من اجل انتقال غير مباشر-غير مباشر.

بعد الحسابات في البنية الاليكترونية، البنيات روتيل و انازاز لديهما فجوة غير مباشرة عند 3ev و 3.2ev على التوالي، وهو

ما يعادل $m=1/2$.

2- طاقة اورباخ (Urbach)

E_u تمثل عرض المستويات الموضعية ضمن فجوة الطاقة (طاقة اورباخ) , وتساوي مقلوب الميل للمستقيم الناتج من رسم

العلاقة البيانية بين $(\ln \alpha)$, و طاقة الفوتون $(h\nu)$.

ان هذه المنطقة ناتجة من حدوث الانتقالات من المستويات الممتدة عند قمة حزمة التكافؤ الى المستويات الموضعية عند

قعر حزمة التوصيل, و كذلك الانتقالات من المستويات الموضعية عند قمة حزمة التكافؤ الى المستويات الممتدة عند قعر حزمة

التوصيل.

من جهة أخرى معامل آخر يميز عدم ترتيب الذرات في المواد هي طاقة اورباخ, و وفقا لقانون اورباخ يعطى معامل

الامتصاص بالعلاقة:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \dots \dots \dots (III-8)$$

يمكنك الوصول الى قيمة E_u برسم المنحنى البياني لـ $\ln \alpha$ بدلالة $h\nu$ حيث :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u} \dots \dots \dots (III-9)$$

الفصل الرابع

النتائج و المبررات

1-IV السلسلة الأولى: عينات أكسيد التيتانيوم غير مطعمة (بأربع طبقات غمر):

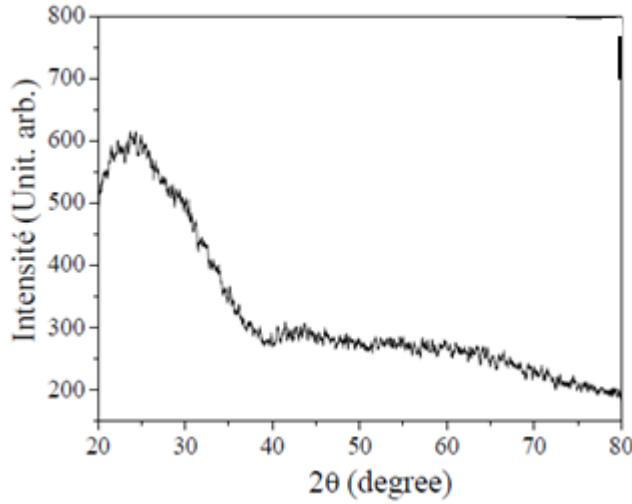
1-1 مطيافية الأشعة السينية:

الأشكال التالية تبين أطراف حيود الأشعة السينية لعينات السلسلة الأولى , و المحضرة على مساند من الزجاج , في

درجات حرارة 550°C , 500°C , 450°C , 400°C خلال 20 min.

1. بدون معالجة حرارية:

فمن الملاحظ من خلال طيف العينة الأولى أن البنية الناتجة قبل المعالجة الحرارية هي بنية لا بلورية, الشكل (1-IV) :



الشكل (1-IV): طيف انعراج الأشعة السينية لطبقة رقيقة غير معالجة حرارياً

2. بعد المعالجة الحرارية

في درجة حرارة 400°C ظهور خط مميز لأكسيد التيتان عند $2\theta = 25.30^{\circ}$, و هي الذروة الموافقة لـ (101) و يرجع

ذلك الى وجود مرحلة الاناتاز لأكسيد التيتانيوم , و نلاحظ ان شدة هذه القمة تزيد بزيادة درجة الحرارة حتى 550°C في حين

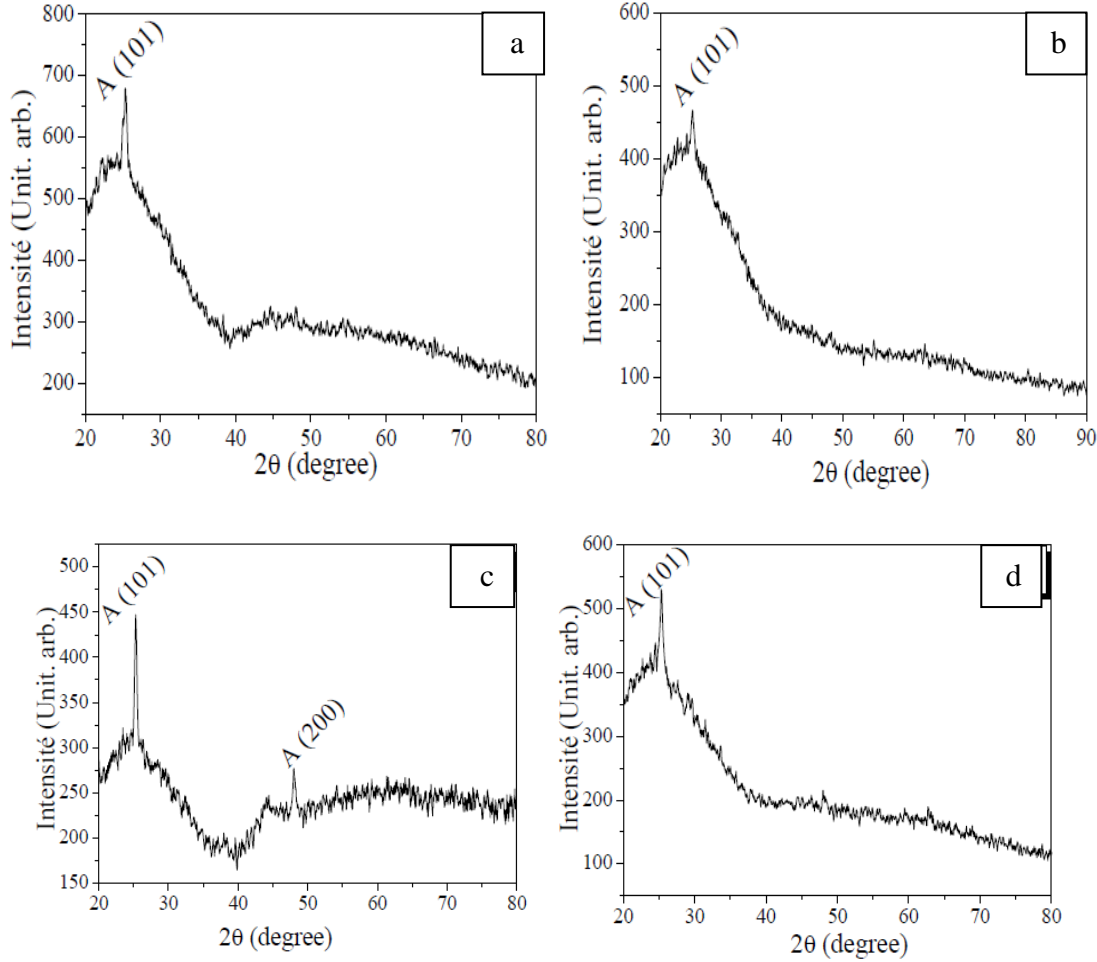
ينخفض عرض منتصف ذروته مع الحرارة .

و يفسر ذلك ان مرحلة الاناتاز لـ TiO_2 يزيد مع زيادة درجة الحرارة على حسب كتلة TiO_2 غير متبلور , في حين

يفسر تقلص هذه الذروة على نمو حبيبات الاناتاز.

و يقدر متوسط حجم البلورة من معادلة شرر , عرض منتصف الخط(101) لاناتاز TiO_2 و يقدر متوسط حجم

البلورة لـ TiO_2 بين 13.5nm و 21.7nm و هذا يتفق مع دراسة سابقة . الشكل (IV-2)



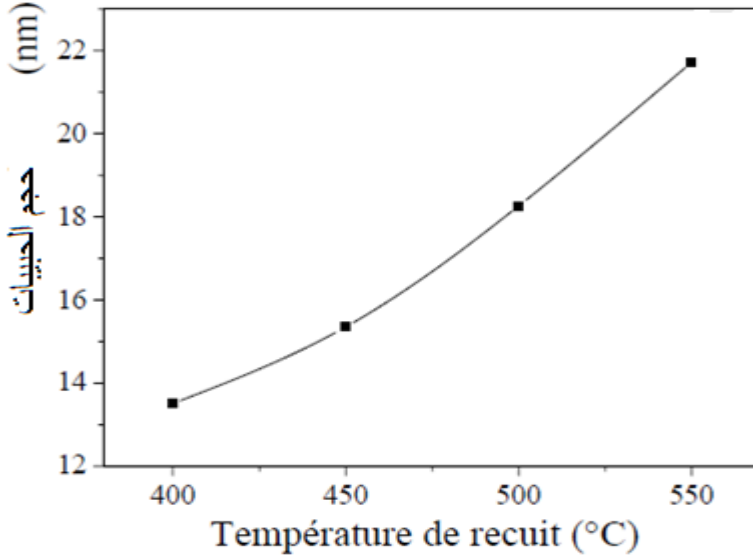
الشكل(IV-2): أطياف انعراج الاشعة السينية وفق درجات حرارة مختلفة

(a):400°c. (b) :450°c. (c) : 500°c. (d): 550°c

لإحداث تغير في حجم الحبيبات نغير في درجة الحرارة كما يمكننا أن نلاحظ أن زيادة حرارة التلدين يتبعها زيادة في

حجم البلورات النانوية , و هذا أمر منطقي لان ارتفاع درجة حرارة المسند يتبعه زيادة في حجم الحبيبات مهما كانت التقنية

المستخدمة. [15]



الشكل (IV-3): يبين منحنى حجم الحبيبات في حالة المعالجة الحرارية

من خلال الدراسة التي قام بها Hou et al في تحديد حجم الحبيبات في طبقات TiO_2 , حيث لوحظ ان زيادة

حجم الحبيبات يقع في مجال درجة الحرارة $300^{\circ}C-1100^{\circ}C$.

الشكل (IV-4) يوضح المنحنى البياني لتغير حجم الحبيبات D_{nm} بدلالة مقلوب درجة الحرارة من اجل زمن قدره

20mn, هذا البيان معطى من خلال قانون Arrhenius التالي:

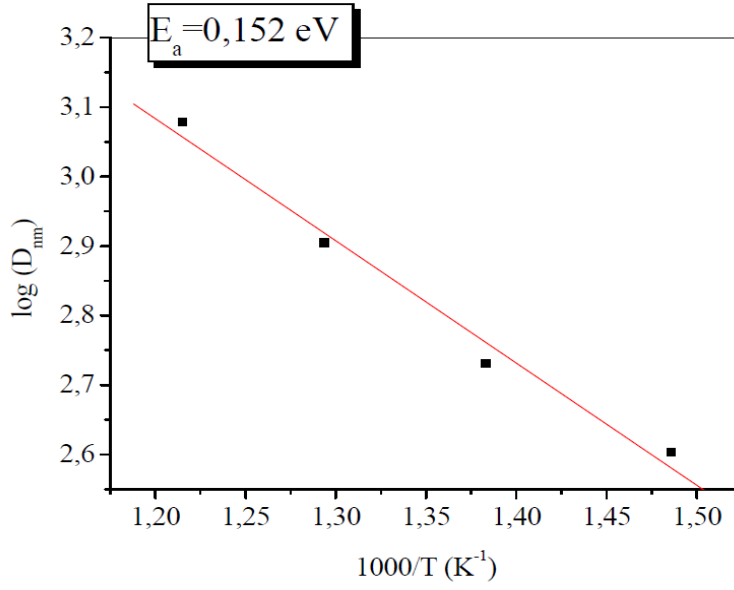
$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{K_B T}\right) \dots \dots \dots (IV-1)$$

حيث:

E_a طاقة التبلور.

K_B ثابت بولتزمان

D_0 قيمة ابتدائية



الشكل (IV-4): منحنى بياني لـ $\log D_{nm}$ بدلالة مقلوب T

• من العلاقة السابقة كلما D_{nm} يؤول الى ما لا نهاية كلما ارتفعت درجة الحرارة.

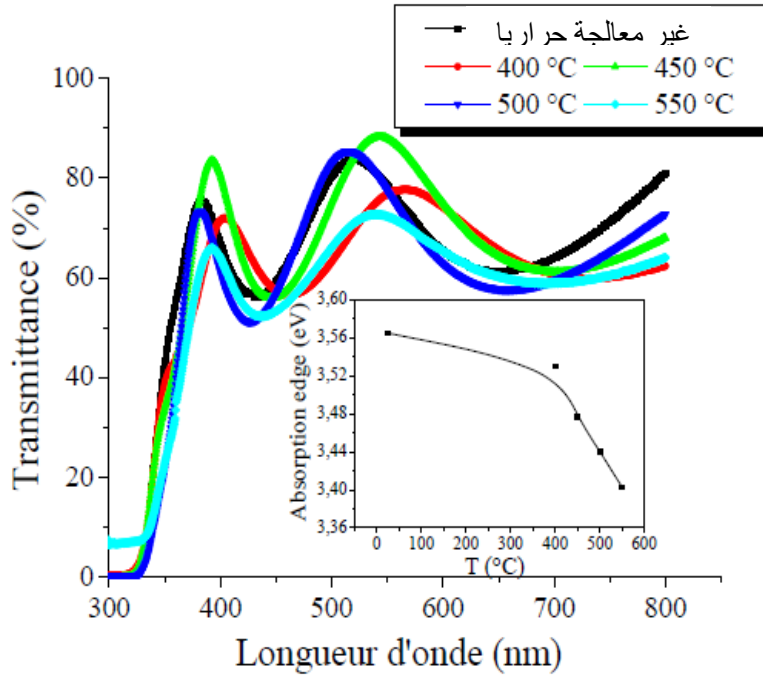
• من خلال البيان (IV-4) يمكن تحديد طاقة التبلور في طور الاناتاز و التي تمثل ميل البيان $E_a = 0.152 \text{ eV}$.

1 2 مطيافية الأشعة فوق البنفسجية

1. النفاذية و الامتصاص

1.1 تأثير المعالجة الحرارية

المنحنيات (IV-5) تمثل تأثير المعالجة الحرارية على الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة لـ TiO_2 .



الشكل (IV-5): أطياف الأشعة فوق البنفسجية لطبقات TiO_2 للسلسلة الأولى

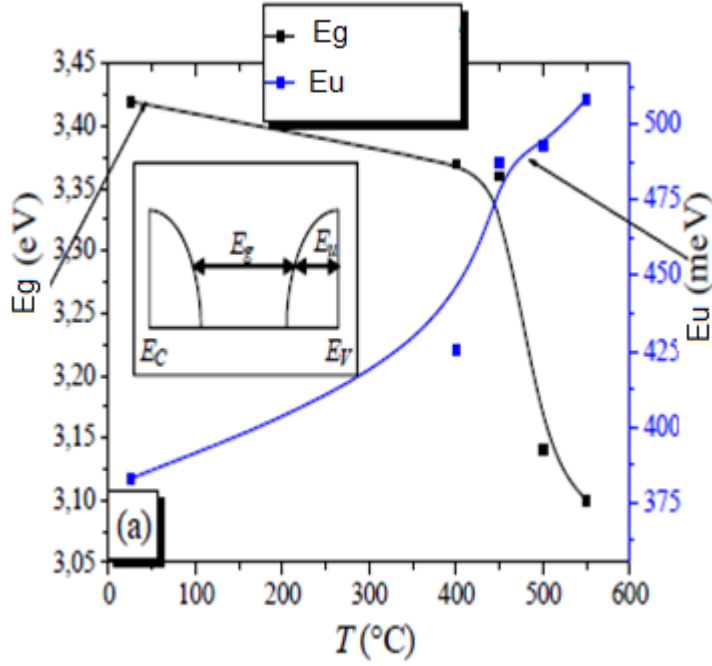
عموما منحنيات أطياف الأشعة فوق البنفسجية متماثلة و تنقسم إلى منطقتين:

- منطقة الامتصاص القوي لما $\lambda < 380 \text{ nm}$ أي ان هذه المنطقة تقع في مجال UV, و الذي يظهر خصوصا عند الانتقال الإلكتروني بين العصابة.
- منطقة النفاذية القوية تكون عموما في المجال المرئي لما $380 \text{ nm} < \lambda < 900 \text{ nm}$.

2.1 طاقة الفجوة الضوئية

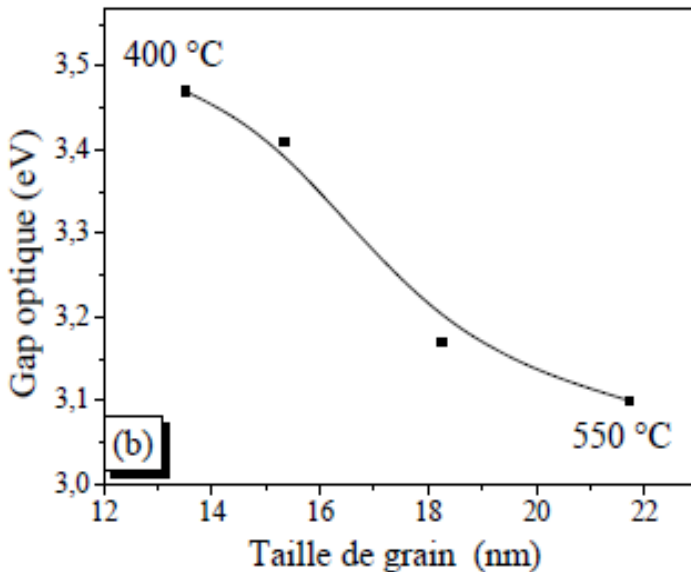
الشكل (IV-6) يمثل تغير كل من E_u , و E_g بدلالة T , و نلاحظ انخفاض E_u كلما ارتفعت درجة الحرارة , و

ذلك راجع الزيادة حجم الحبيبات.



الشكل (IV-6): يمثل تغير كل من طاقة اوريباخ E_u , و طاقة الفجوة الضوئية E_g بدلالة T

الشكل (IV-7) يمثل تغير E_g بدلالة D_{nm} , ونلاحظ انخفاض E_g كلما ارتفعت قيم حجم الحبيبات.



الشكل (IV-7): يمثل تغير E_g بدلالة D_{nm}

2-IV السلسلة الثانية طبقات رقيقة لـ TiO_2 مطعمة بالنحاس Cu

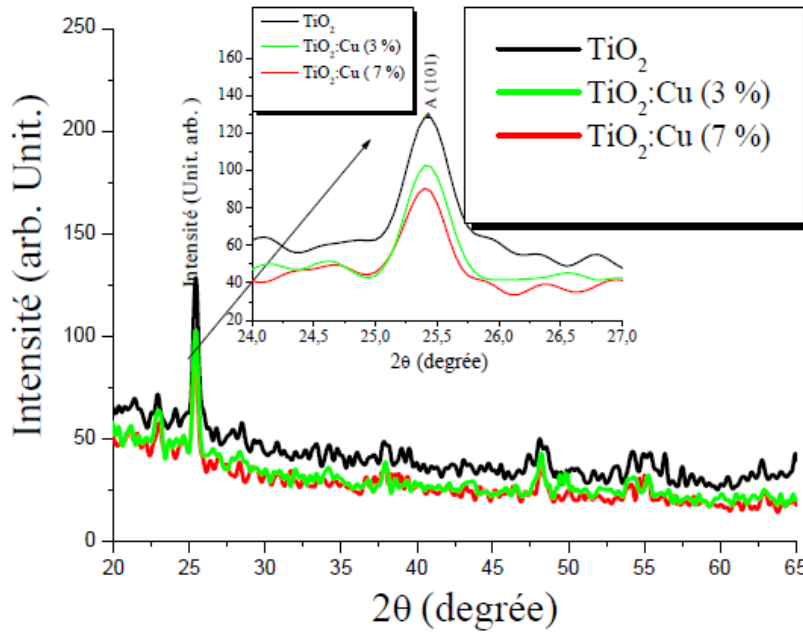
سندرس في هذا الجزء تأثير التطعيم بالنحاس على خصائص TiO_2 , من اجل هذا تم تحضير ثلاث عينات , الأولى

غير مطعمة , و الثانية مطعمة بنسبة 3% , والثالثة مطعمة بنسبة 7% محضرة على مساند من الزجاج بطبقة غمر واحدة في درجة حرارة $500^{\circ}C$ لمدة 2h .

1. مطيافية الأشعة السينية:

الشكل (8-IV) يمثل حيود الأشعة السينية في العينات من السلسلة 2 , يمكن الملاحظة من الشكل بسهولة وجود

قمة واحدة مميزة بالنسبة للعينات الثلاث , هذه القمة موافقة لمستوي (101) لطور الاناتاز , و يفسر ذلك أن زيادة التطعيم بـ Cu لا يؤثر على طبقات TiO_2 و هذا مطابق لدراسات سابقة.



الشكل (8-IV): طيف الأشعة السينية في العينات من السلسلة 2

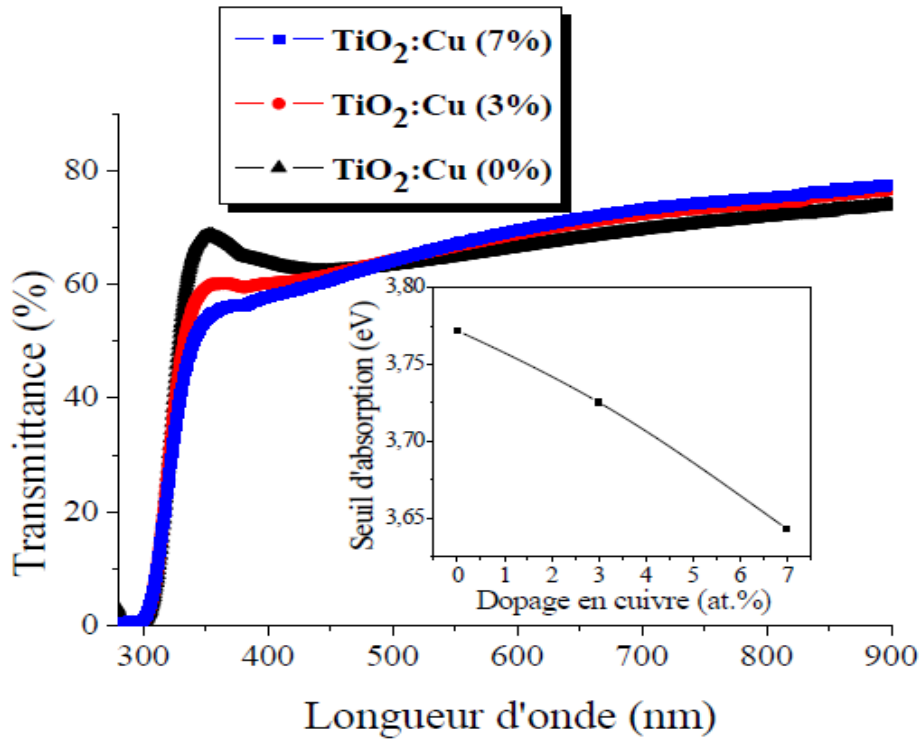
2. مطيافية الاشعة فوق البنفسجية UV

الشكل (IV-9) يمثل أطيايف الانتقال للطبقات الرقيقة لـ TiO_2 من اجل التراكيز 0%, 3%, 7% من النحاس.

يمكن الملاحظة من الشكل أن كلما ارتفع تركيز التطعيم بـ Cu كلما قلت عتبة الامتصاص .

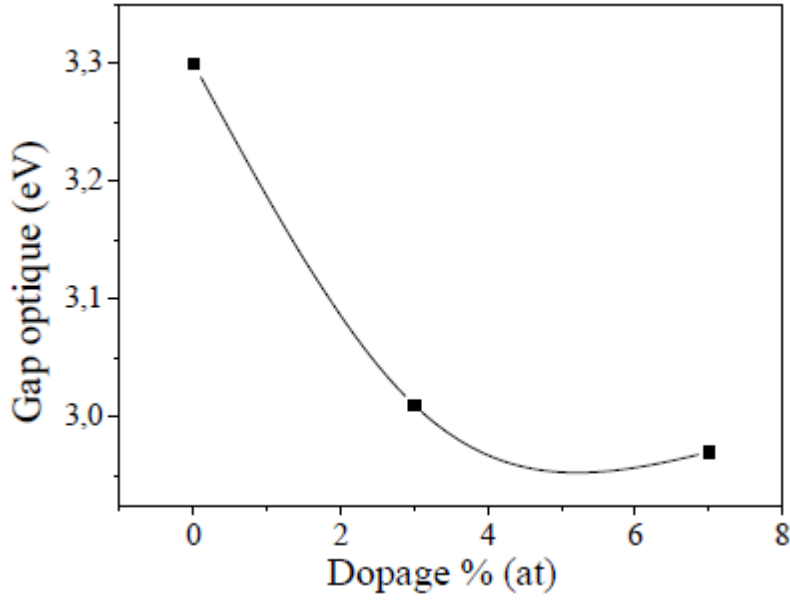
و نلاحظ أن في المجال 300-350 nm , ارتفاع في نسبة النفاذية , و نستنتج من ذلك أن في المجال المرئي تكون

الطبقات شفافة عكس ذلك في المجال UV فتكون معتمة .



الشكل (IV-9) : أطيايف الانتقال للطبقات الرقيقة لـ TiO_2 مطعمة بنسب مختلفة من النحاس.

و يرجع ذلك الى تأثير النحاس على الطبقات الرقيقة لـ TiO_2 , مما يفسر انخفاض في قيمة E_g أنظر الشكل (IV-10).



الشكل (IV-10): يبين E_g بدلالة التراكيز 0%, 3%, 7% من النحاس

الجامعة الإسلامية

الخلاصة العامة

تطرقنا في هذا العمل الى دراسة بعض الخصائص البنيوية, و الضوئية لشرائح TiO_2 المحضرة بطريقة ال SOL-GEL, و ذلك بإستخدام جهاز انعراج الأشعة السينية (BRUKER-AXS type D8), و جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية, و المرئية (type UV-3101 PCSHIMADZU), أين تتبعنا تأثير تغير درجة حرارة التلدين, و تغير نسبة التطعيم على الخصائص لأجل هذا تم تحضير سلسلتين من العينات في مخبر (الطبقات الرقيقة) جامعة قسنطينة1.

السلسلة الأولى: عينات أوكسيد التيتانيوم غير مطعمة (لبيع طبقات غمر).

السلسلة الثانية: طبقات رقيقة ل TiO_2 مطعمة بالنحاس Cu.

من خلال منحنيات أطيف الأشعة السينية لعينات السلسلة الأولى استنتجنا أن:

- شرائح TiO_2 تكون في حالة لا بلورية من أجل درجات حرارة أقل من $400^{\circ}C$.
- يظهر تبلور TiO_2 بين درجات حرارة $400^{\circ}C$ و $550^{\circ}C$ وفق المستوي (101) الشيء الذي يفسر ظهور طور الاناتاز.
- كلما تزيد درجة الحرارة كلما يزيد تكاثف TiO_2 و بالتالي زيادة و تضخم في حجم الحبيبات, و هذا موافق لدراسات سابقة أين لوحظ زيادة حجم الحبيبات يقع في المجال ($300^{\circ}C-1100^{\circ}C$).

أما القياسات الضوئية للسلسلة الأولى فقد برهنت أن :

- الامتصاصية تقل كلما زادت درجة الحرارة, و تبلغ أعلى قيمة لها في الأطوال الموجية القصيرة أي في مجال UV.
- طيف النفاذية يسلك سلوكا معاكسا تماما للامتصاصية, حيث تكون قوية في المجال المرئي أين الأطوال الموجية محصورة بين 380 nm و 900 nm.
- نقصان طاقة الفجوة الضوئية E_g , كلما زادت درجة الحرارة فلا يفسر إلا لأن فيه زيادة في حجم الحبيبات (Taille des grains).

أما فيما يخص السلسلة الثانية فإن تحليل المنحنيات المتحصل عليها فقد برهنت التالي:

- أن TiO_2 يتبلور دائما وفق المستوي (101) وبالتالي طور الاناتاز , و يفسر هذا أن زيادة التطعيم بالنحاس لا يؤثر على تبلور TiO_2 و هذا موافق لدراسات سابقة .
- تقل الامتصاصية كلما زاد التطعيم بالنحاس.
- شرائح TiO_2-Cu المحصل عليها تتميز بنفاذية عالية في المجال المرئي و أما في المجال UV تكون معتمدة.

- [1]- ردينة صديق عبد الستار الدليمي **دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لاغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري** رسالة ماجستير 2013.
- [2]- كاظم فريال **دراسة الصفات الضوئية و الكهربائية لاغشية SnO_2 الرقيقة المحضرة بطريقة التبخير و الترسيب الحراري** اطروحة ماجستير كلية التربية الجامعة المستنصرية 2000.
- [3]- سماحي ايمان **تأثير المعالجة الحرارية على طبقات رقيقة من TiO_2 المرسبة على مساند من الزجاج** مذكرة ماستر 2014 جامعة ورقلة .
- [4]-K.L.chopra(1969) **Thin films phénomène** Me Graw-Hill New York
- [5]- حنكة مسعودة **تحديد الخصائص البصرية لطبقات رقيقة لاكسيد القصدير SnO_2 المطعم بالفلور المحضرة بطريقة الرش فوق الصوي** مذكرة ماستر 2014 جامعة ورقلة.
- [6]- عبيد سعيدة **دراسة في ثلاث ابعاد للمقادير الكهربائية في جهاز الرش المهبطي المغنطوني باستعمال طريقة الحجوم المنتهية** مذكرة ماجستير 2012 جامعة ورقلة .
- [7]- صبتي نجاح **تحضير الانابيب النانومترية لاكسيد التيتانيوم و توظيفها** 2011*شعبة خزفيات جامعة منتوري قسنطينة.
- [8]- ا.د نعيمة عبد القادر احمد - ا.د محمد امين سليمان*علم البلورات و الاشعة السينية 2005 دار الفكر العربي.
- [9]- د.ساسي مظلوم صالح**كتاب فيزياء الجيود** مطبعة الجامعة التكنولوجية مركز التعريب و النشر بغداد 1981-1982.
- [10]- د.عمر حامد محمد عبد القادر**التحضيرات المجهرية** 2012-1433 جامعة الملك سعود كلية العلوم قسم علم الحيوان المملكة العربية السعودية.
- [11]- سراج اسمهان**تحضير و دراسة مميزات البورسلان انطلاقا من مواد اولية** مذكرة ماجستير شعبة الخزفيات تخصص علوم المواد جامعة قسنطينة 2013

[12] – Mechiakh Raouf **Etude des proprietes structurales et optique des couche minces de TiO_2 obtenues par vois Sol-Gel sur differents substras **2007 diplôme Doctorat Univ-Constantine.

[13]- Yacine Bouachiba **Synthèse de film TiO_2 et étude structurale et optique **2010 diplôme de Magister Univ – Constantine.

[14]- Mohammed Cherif Benachour ** Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO_2 dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs**2011.Diplôme de magister Univ –Constantine.

[15]- HANINI Faouzi **Etude des propriétés physiques de couches minces TiO_2 élaborées par différentes techniques** 2014.Le diplôme de doctorat en sciences en physique Univ-Constantine .

anatase (fiche JCPDS : 21-1272)

21-1272

Wavelength: 1.54060

TiO2	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide	25.281	100	1	0	1	118.439	4	2	1	9
	36.947	10	1	0	3	120.104	2	2	2	8
	37.801	20	0	0	4	121.725	<2	4	1	3
Anatase, syn	38.576	10	1	1	2	122.336	2	4	0	4
	48.050	35	2	0	0	131.036	2	4	2	0
Rad: α	53.891	20	1	0	5	135.998	<2	3	2	7
Filter:	55.062	20	2	1	1	137.392	4	4	1	5
d-sp:	62.121	4	2	1	3	143.888	2	3	0	9
Cut off: Int: I/teor: 3.3	62.690	14	2	0	4	150.039	4	4	2	4
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 82 (1969)	68.762	6	1	1	6	152.634	2	0	0	12
	70.311	6	2	2	0					
Sys: Tetragonal	74.031	<2	1	0	7					
S.G: I4 ₁ /amd (141)	75.032	10	2	1	5					
a: 3.7852	76.020	4	3	0	1					
b:	80.727	<2	0	0	8					
c: 9.5139	82.139	2	3	0	3					
A:	82.662	6	2	2	4					
C: 2.5134	83.149	4	3	1	2					
α:	83.221	2	2	1	7					
β:	84.182	4	3	0	5					
γ:	85.143	4	3	2	1					
Z: 4	88.319	2	1	0	9					
mp:	89.804	2	2	0	8					
Ref: Ibid.	101.221	2	3	2	3					
	107.448	4	3	1	6					
Dx: 3.893	108.863	4	4	0	0					
Dm:	112.841	<2	3	0	7					
SS/FOM: F ₃₀ = 74(0116, 35)	113.861	2	3	2	5					
	114.909	2	4	1	1					

Color: Colorless
 Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, NJ, USA. Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, ND, USA. ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. 02 Ti type. PSC: 1112. Validated by calculated pattern. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 136.31

© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v. 1.30

الملخص

دراسة الخصائص البنيوية والضوئية للأفلام الرقيقة لـ TiO_2 المحضرة بطريقة الـ Sol-Gel

تم تحضير الطبقات الرقيقة لثاني أكسيد التيتان TiO_2 فوق مساند زجاجية و ذلك بتقنية الصول-جال (sol-gel) بإتباع طريقة الترسيب بالغمر, حيث سنقوم بدراسة الخواص البنيوية باستعمال الأشعة السينية , و دراسة الخواص الضوئية باستعمال فوق البنفسجية UV و ذلك من خلال المعالجة الحرارية للطبقات الرقيقة , و تبين الدراسات أن الشرائح الرقيقة لها بنية لا بلورية, الطور brookite يختفي تماما, أما نسبة anatase تنخفض و هذا راجع إلى التحول الطوري الذي يؤدي إلى ظهور طور rutile , كما اتفقت الدراسات السابقة الذكر على ان الخصائص الضوئية أظهرت بان الطبقات الرقيقة لـ TiO_2 تكون شفافة بالمجال المرئي و قائمة في المجال فوق البنفسجي مهما كانت عدد الطبقات و مهما كانت درجة الحرارة, و ان طاقة النطاق الممنوع تتزايد بزيادة درجة الحرارة.

الكلمات المفتاحية: sol-gel, ثاني اوكسيد التيتان, التطعيم, التبلور, طبقات رقيقة.

Résumé

L'étude des propriétés structurales et optiques de films minces de TiO_2 préparés d'une manière le sol-gel

Nous avons préparé des couches minces de dioxyde de titane (TiO_2); sur des substrats en s'appuyant sur le technique de Sol-Gel et en adaptant la méthode de dépôt par immersion . Nous avons étudié les propriétés structurales de couche mince de TiO_2 par l'utilisation des Rayon X ; et ses propriétés optique à l'aide de l'utilisation des Rayon UV; en suivant le traitement thermique de ces couches . A partir de ces études; nous avons constaté que : les couches minces avaient une structure non cristalline; et la phase Brookite est disparu complètement .quant au degré de Anatase ; il est diminué à cause du changement des phases qui conduit à l'émergence de phase Rutile.

Les propriétés optiques ont montré que les couches minces de TiO_2 sont transparents dans l'intervalle visuel; et sombres dans l'intervalle dans Ultraviolet quelle que soit la température . Aussi nous avons remarqué que 'quand l'énergie de la bande interdite est augmenté la température aussi augmente.

Mots clés: sol-gel, dioxyde de titane, vaccination, cristallisation, couches mince.