

رقم التسلسل

رقم الترتيب

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء



مذكرة ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع فيزياء

التخصص: فيزياء إشعاعية كاشف وبصريات الكترونية

من إعداد: سماحي إيمان

الموضوع

تأثير المعالجة الحرارية على طبقات رقيقة من  $TiO_2$  المرسبة على

مساند من الزجاج

نوقشت يوم: 2014/06/11

أمام لجنة المناقشين المكونة من:

رئيسا

أستاذ محاضر (أ)

بوكراع عمار

ممتحنا

أستاذ محاضر (ب)

بلعكروم كريمة

مقررا

أستاذ محاضر (أ)

غرياني رشيد

2014/2013

# تشكرات

الحمد لله الذي هدانا وما كنا لنهتدي لو أن هدانا الله

نشكر المولى القدير ذي الجود و الفضل الكبير على توفيقه لنا لإتمام هذا العمل

إن الحياة ألم و أمل يحققه عمل و عمل ينهيه أجل و بعد ذلك يجزي الله كل امرئ بما فعل

نتقدم بالشكر و العرفان و الاحترام الى الأستاذ المشرف "غرياني رشيد" على قبوله الاشراف

على هذه المذكرة و اقتراحاته ونصائحه أثناء التحضير للمذكرة

كما نخص بالذكر جميع أساتذة قسم الفيزياء و بالخصوص "بوكراع عمار" على قبوله

ترأس لجنة المناقشة، و الأستاذة "بلعكروم كريمة" على قراءة و مناقشة هذه المذكرة

ونتوجه بجزيل الشكر للمشرفين على مخبر فيزياء الاشعاع و البلازما و فيزياء

السطوح LRPPS خاصة الأستاذ المحترم فتحي خلفاوي و مخبر الكيمياء و مخبر

التحليل فيزياء . كيمياء

و الى كل من شارك في هذه المذكرة من قريب أو بعيد و الى كل زملائي في الدفعة

## الفهرس

1	المقدمة العامة.....
	الفصل الأول: الطبقات الرقيقة و طرق الترسيب
3	1.1. تعريف الطبقات الرقيقة.....
3	2.1. طرق ترسيب الطبقات الرقيقة.....
4	1.2.1. الترسيب الكيميائي للطور البخاري CVD.....
5	❖ الرش المهبطي.....
5	2.2.1. الترسيب الفيزيائي للطور البخاري PVD.....
7	3.2.1. تقنية المعالجة الحرارية المائية.....
7	4.2.1. تقنية SOL GEL.....
8	1.4.2.1. عملية SOL GEL.....
10	2.4.2.1. تطبيقات تقنية SOL GEL.....
10	3.4.2.1. تطبيقات الترسيب.....
10	4.4.2.1. أنواع تقنية SOL GEL.....
10	1.4.4.2.1. طريقة الترسيب بالدوران.....
12	❖ خصائص الطبقات المرسبة بطريقة الدوران.....
13	❖ إيجابيات و سلبيات الترسيب بالدوران.....
13	2.4.4.2.1. طريقة الترسيب بالغمر.....
16	❖ إيجابيات و سلبيات الترسيب بالغمر.....
16	5.4.2.1. إيجابيات تقنية SOL GEL.....
	الفصل الثاني : ثنائي أكسيد التيتان
17	1.1. التيتان.....
17	1.1.1. الخصائص الفيزيائية و الكيميائية.....
17	2.1.1. مجالات الاستعمال.....
18	2.2. ثنائي أكسيد التيتان.....
18	1.2.1. الخصائص البنيوية.....
20	2.2.2. مخطط اتران الأطوار.....
21	3.2.2. طور الأناتاز (Anatase).....
22	4.2.2. طور البروكيت (Brookité).....
23	5.2.2. طور الروتيل (Rutile).....

24	.....6.2.11. بعض الخصائص لأكسيد التيتان
25	.....7.2.11. تطبيقات شرائح أكسيد التيتان
	الفصل الثالث : المعالجة الحرارية و تقنيات التحليل
26	.....1.111. المعالجة الحرارية
27	.....2.111. أنواع المعالجات المعدنية السطحية
27	.....1.2.111. المعالجات بدون ترسيب للطبقة
27	.....1.1.2.111. المعالجة الكيمياء حرارية
27	.....2.1.2.111. المعالجة الميكا حرارية
27	.....2.2.111. المعالجات بترسيب الطبقة
28	.....3.111. أهداف المعالجة الحرارية
28	.....4.111. تقنيات القياس و التحليل
28	.....1.4.111. إنعراج الأشعة السينية
30	.....2.4.111. المجهر الضوئي
31	.....❖ مبدأ عمل المجهر الضوئي المركب
32	.....3.4.111. التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه FTIR
	لفصل الرابع: النتائج و المناقشة
33	.....1.111. اعداد العينات
33	.....2.111. المواد المستعملة و الشروط التجريبية
34	.....3.111. الخطوات التجريبية و الطريقة المتبعة في تشكيل الطبقات الرقيقة
34	.....4.111. المعالجة الحرارية
34	.....5.111. قياس سمك الطبقة المرسبة
35	.....6.111. الطرق الطيفية التحليلية و خصائصها
35	.....1.6.111. الدراسة باستعمال الأشعة السينية للخصائص الهيكلية
37	.....1.1.6.111. النتائج المتحصل عليها و تحليلها
	.....2.1.6.111. تأثير التطعيم على تشكل البنية البلورية للطبقات الرقيقة لأكسيد ثنائي التيتان من نتائج
39	.....لأشعة السينية
40	.....2.6.111. الدراسة باستعمال الأشعة تحت الحمراء FTIR
41	.....1.2.6.111. طيف العينة المرسبة بأكسيد التيتان (4 مرات غمر) و غير المعالجة حراريا
43	.....2.2.6.111. طيف العينة المرسبة بأكسيد التيتان (4 مرات غمر) و الملدنة عند الدرجة 300 °C
	.....مدة 2 ساعة

- 45 3.2.6.IV. طيف العينة المرسبة بأكسيد التيتان (4 مرات غمر) و الملدنة عند الدرجة 450 °C  
.....مدة 2 ساعة.
- 47 4.2.6.IV. طيف العينة المرسبة بأكسيد التيتان (6 مرات غمر) و الملدنة عند الدرجة 450 °C  
.....مدة 2 ساعة.
- 49 5.2.6.IV.مقارنة بين أطيف العينات المرسبة و طيف مسحوق  $TiO_2$  و طيف محلول الترسيب...  
.....مدة 2 ساعة.
- 51 1.5.2.6.IV. مقارنة طيف الأشعة تحت الحمراء للعينة المرسبة 4 مرات غمر و الغير المعالجة  
حراريا مع طيف المسحوق  $TiO_2$  و طيف محلول الترسيب.....
- 52 2.5.2.6.IV. مقارنة طيف الأشعة تحت الحمراء للعينة المرسبة 6 مرات غمر و ر المعالجة  
حراريا عند 400 °C مع طيف المسحوق  $TiO_2$  و طيف محلول الترسيب.....
- 52 6.2.6.IV.تأثير التطعيم على تشكل البنية البلورية لطبقات أكسيد التيتان من خلال تحليل طيف  
لأشعة تحت الحمراء.....
- 54 3.6.IV.التحليل بالمجهر الضوئي.....
- 54 1.3.6.IV.العينة المرسبة (4 مرات غمر)و الغير معالجة حراريا.....
- 55 2.3.6.IV.العينة المرسبة (4 مرات ) و المعالجة حراريا عند 300 °C لمدة 2 ساعة.....
- 56 3.3.6.IV.العينة المرسبة (4 مرات) و المعالجة حراريا عند 450°C لمدة 2 ساعة.....
- 57 4.3.6.IV.العينة المرسبة (6 مرات) و المعالجة حراريا عند 450°C لمدة 2 ساعة.....
- 58 الاستنتاجات العامة.....

نائمة المراجع

ملحق 1

ملحق 2

ملخص

## المقدمة العامة

تطبيقات الطبقات الرقيقة لثنائي أكسيد التيتان عرفت تسارعا كبيرا خلال العقود الأخيرة و لاسيما في الالكترونيات الدقيقة [1]، الحماية من التآكل [2]، الخلايا الشمسية [3]، مفاعلات التحفيز الضوئي [4] و الأنظمة الكهربائية [5].

لذلك أصبح من المهم التحكم في عملية تحضيرها، بالإضافة الى التحكم في تأثير مختلف المتغيرات التي تميز خصائص المواد، في عملنا هذا، هدفنا ترسيب طبقات لTiO<sub>2</sub> بتقنية Sol Gel بإتباع طريقة الترسيب بالغمر Dip.Coating.

حيث اخترنا مركبات فلزية عضوية Orthotitanate de tetralutyle ذات الصيغة الكيميائية Ti(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4</sub> و يتم تحضيرها في وسط حامضي.

المساند المستخدمة من شرائح زجاجية، كل الطبقات المرسبة تم سحبها بسرعة تتراوح من 0.6 الى 10cm.s<sup>-1</sup>.

يرجع اختيارنا لطريقة Sol Gel لسهولة التحضير، و لعديد من المزايا التي تقدمها أكثر من غيرها من التقنيات [6]. أما ترسيب الطبقات الرقيقة يكون في درجة حرارة و رطوبة الغرفة التي يتم فيها التحضير.

المواد التي تم الحصول عليها غير متبلورة، و بالتالي تتطلب معالجة حرارية بدرجات حرارة عالية للحصول على بنية بلورية، و بالتالي أجريننا معالجة حرارية تتراوح ما بين 300 و 450°C.

لتمييز خصائص المواد التي تم الحصول عليها استخدمنا تقنيات تحليل مختلفة ، استخدام حيود الأشعة السينية و الذي مكنتنا من معرفة طبيعة الأطوار الموجودة في المواد المتبلورة، و كذلك القدرة على تتبع طبيعة البنية البلورية للطبقات الرقيقة بما في ذلك التحول أناتاز. الروتيل . بالإضافة الى معرفة تطور حجم الحبيبات تبعا لتغير درجة الحرارة.

يتم استخدام ثنائي أكسيد التيتان بشكل متزايد سواء في التكنولوجيات التقليدية أو التكنولوجيات الجديدة . بالإضافة الى توفره بالسوق و هو مادة مستقرة كيميائيا و قابلة للتحلل.

استخدامه يرجع جزئيا الى معامل انكساره (n=2.5) ، بالإضافة إلى ثابت عزله الكهربائي العالي.

قسمنا هذا العمل الى أربعة فصول بالإضافة الى المقدمة و الاستنتاجات العامة

الفصل الأول من هذا البحث خصص لتعريف بعض تقنيات الترسيب، ثم نتطرق لطريقة sol gel بإسهاب .

أما الفصل الثاني فنخصص لدراسة الخواص الفيزيائية و الكيميائية لثنائي أكسيد التيتان .

و الفصل الثالث نقدم فيه عرض لمختلف طرق التحليل و التعريف بالمعالجات الحرارية.

أما الفصل الرابع و الأخير لعرض النتائج و مناقشتها، بالإضافة الى التطرق لتأثير التطعيم على تشكّل البنية البلورية لثنائي أكسيد

التيتان.

# الفصل الأول

الطبقات الرقيقة و طرق الترسيب



في هذا الفصل سنحاول عرض معلومات حول تقنيات إعداد الطبقات الرقيقة من  $TiO_2$ .

سنبدأ في البداية ببعض المعلومات العامة عن الطبقات الرقيقة، ثم عرض موجز للتقنيات التقليدية المستخدمة لترسيبها. ثم نستعرض

بالتفصيل كيفية إعداد طبقات رقيقة لثنائي أكسيد التيتان بطريقة Sol Gel.

## 1.1. تعريف الطبقات الرقيقة:

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

الاهتمام بالطبقات الرقيقة يأتي من الخصائص الفيزيائية والكيميائية المميزة، والتي اكتسبتها من المواد مباشرة، لهذا السبب الطبقات الرقيقة تلعب دورا متزايدا في تكنولوجيا النانو، وهي تمثل مسألة اقتصادية وذلك لأنها تقنية بسيطة التنفيذ، وبالتالي 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، كربيدات.....)، المركبات الفلزية والبوليمرات. تطبيقات الطبقات الرقيقة تشهد تطورا أكثر تسارعا، وعلى وجه الخصوص في العقدين الماضيين.

## 1.2. طرق ترسيب الطبقات الرقيقة:

تعد تقنية الطبقات الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي عرف استخدامها تطورا سريعا في مجال الميكرو إلكترونيك إذ تدخل في تركيب الأجهزة الإلكترونية، تصنيع الخلايا الشمسية والضوئية، صناعة الكواشف والوقاية من التآكل والتأكسد [7].

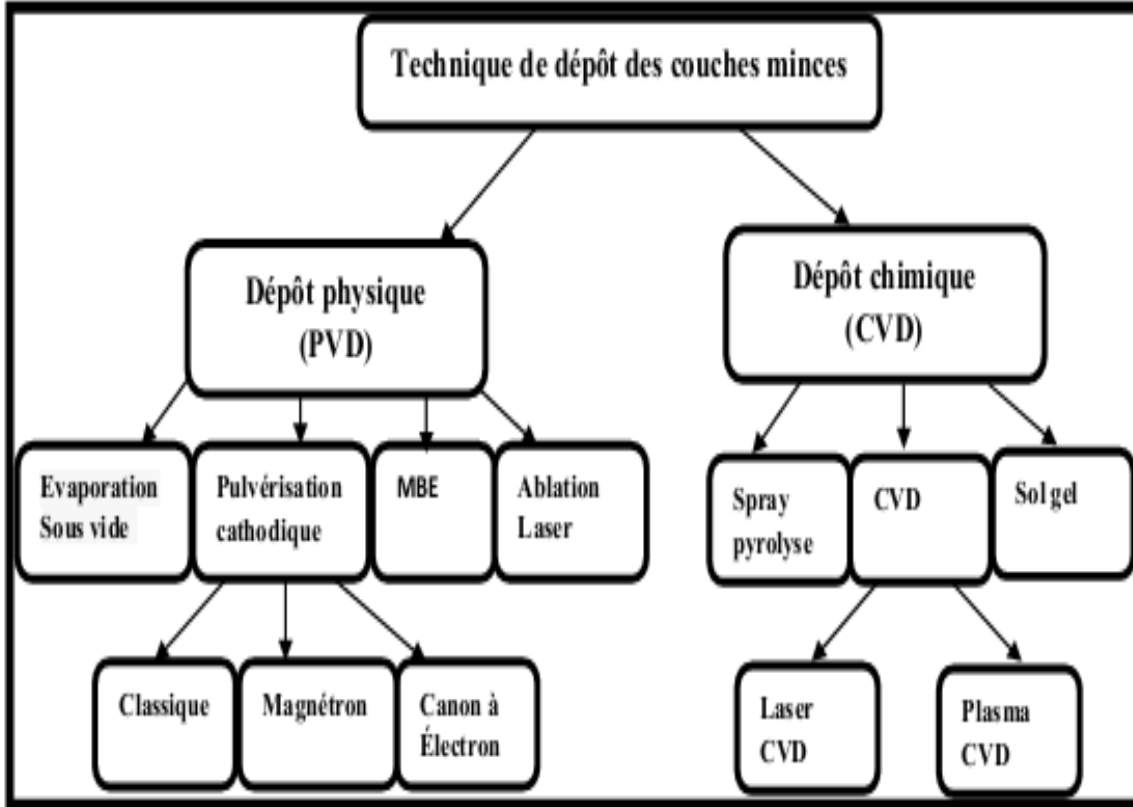
طرق الترسيب للطبقات الرقيقة كثيرة ومتنوعة، بعد وصف موجز لتقنيتي الترسيب الكيميائي للطور الفيزيائي والترسيب الفيزيائي للطور البخاري، سنقدم بالتفصيل الطريقة الأكثر تطورا Sol Gel، حيث اعتماد طريقة معينة للترسيب يعتمد على عدة عوامل

[8]، نلخصها في طبيعة المواد المرسبة، طبيعة المساند ومجال الاستخدام.....

المخطط أدناه يلخص أهم هذه الطرق وفقا لهاتين التقنيتين:

الترسيب الكيميائي للطور الفيزيائي CVD

الترسيب الفيزيائي للطور البخاري PVD

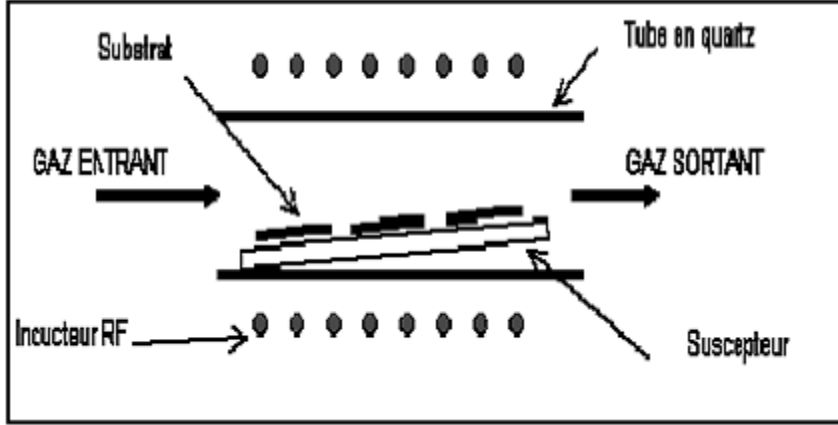


الشكل (1-1): تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة [9].

## 1.2.1. الترسيب الكيميائي للطور البخاري (Chemical Vapor Deposition) CVD:

وهي طريقة تستعمل في عدة تطبيقات ومن أهمها أنصاف النواقل و يوجد عدة طرق متفرعة لهذه الطريقة منها ما يتم في درجة حرارة

مرتفعة أو في درجة حرارة منخفضة (استعمال البلازما) وهي تكمن في ترسيب أشكال معينة ومحددة.



الشكل (2-1): مثال لمفاعل الترسيب ب. CVD

\* تأثير الضغط يعطي LPCVD في حالة ضغط المنخفض و HPCVD إذا كان الضغط مرتفعا

\* إذا كان الوسط المستعمل بلازما تتحول CVD إلى PECVD للحصول على الترسيب و ذلك في درجة الحرارة المنخفضة

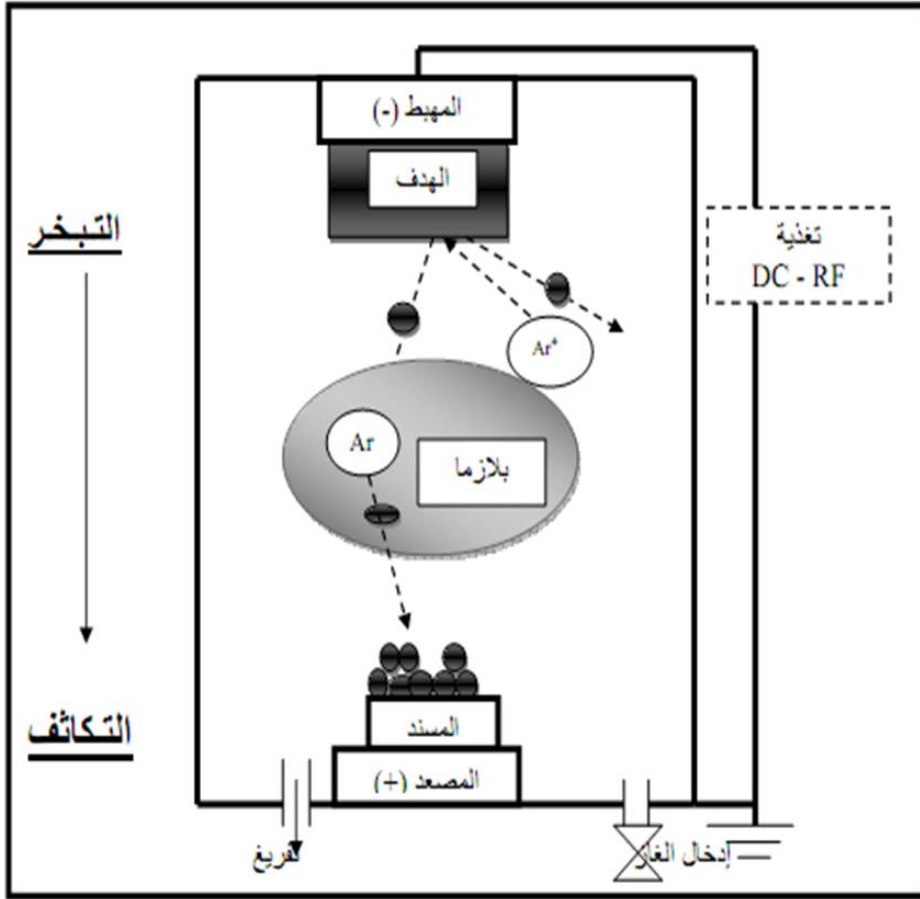
## 2.2.1. الترسيب الفيزيائي للطور البخاري (Physical Vapor Déposition) PVD:

يكون فيها الترسيب بواسطة قذف المادة في الفراغ وهذه الطريقة تسمح بصنع فيلم ذو سمك بمقدار الميكرو متر أو النانو متر و تتم في وجود حالة غازية للمادة داخل الفراغ (من أجل العمل في ضغط منخفض و رفع درجة الحرارة) ثم تتكاثف على سطح الدعامة لنحصل على فيلم رقيق أو طبقات رقيقة وهي طريقة مقبولة ولكن يعاب عليها الاستهلاك الكبير للطاقة ومن بين الطرق الترسيب الفيزيائي للطور البخاري نجد طريقة الرش المهبطي.

### ❖ الرش المهبطي:

تعتمد هذه الطريقة على استخدام التفريغ الكهربائي بين الكترودين ناقلين (المصعد و المهبط) بينهما فراغ يحتوي على غاز حامل في ضغط منخفض (كغاز الأرجون لأنه أكبر حجما و متعادل كهربائيا [10-11]) ، حيث تثبت مادة الهدف على المهبط الذي يحمل جهدا سالبا (3 إلى 5KV) بالنسبة للمصعد و يكون موازيا له تفصل بينهما مسافة بضعة سنتيمترات (بين 3 و 5 cm) . إذا كان الضغط المطبق بين اللبوسين يتراوح بين (  $1 \sim 10^2$  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 كهربائيا ، هذه الأخيرة تترسب على صفيحة مستوية متصلة بالمصعد تسمى المسند ، مشكلة شريحة تمثل الطبقة الرقيقة [12].



الشكل (3-1) : رسم تخطيطي لمبدأ الرش المهبطي.

### 3.2.1. تقنية المعالجة الحرارية المائية:

تقنية المعالجة الحرارية المائية هي مهمة في تحضير المواد النانو مترية (المواد المتناهية الصغر)، في القرن 21 لم تقتصر فقط على النمو البلوري أو ترشيح المعادن ، بل الأمر استغرق أخذ مجال جد واسع يشمل العديد من تخصصات فروع العلم . و تعد من بين أهم التقنيات اللازمة لمعالجة المواد ، وفي تطبيقات التكنولوجيا المختلفة مثل: التحفيز ، الخزفيات ، تخزين البيانات ، الالكترنيات الممغنطة ، الالكترنيات الضوئية ، الخ.....

أصل مصطلح تقنية المعالجة الحرارية المائية هو جيولوجي [13]، كان أول من استخدمه هو البريطاني Roderick Murchison (1792-1871). بحيث أن هذه العوامل الماء ، درجة الحرارة و الضغط تحدث تغيرات معينة تحت شروط محددة ، مما يؤدي الى تكوين مركبات مختلفة . و تعرف هذه التقنية بأنها تفاعل غير متجانس في وجود محلول مذيب تحت ضغط عالي و درجة حرارة و ذلك بغمر العينة ، و هي تقنية تستعمل لتحضير أفلام البروفسكيت ذو الصيغة الكيميائية  $ABO_3$  [14،15] وهي عملية بسيطة للحصول على الأفلام التي تنمو على عينة التيتانيوم بحيث تتراوح بين المئات النانو مترية الى الميكرو مترات [16،17]

تتميز هذه التقنية ببعض الفوائد [18] منها :

- لها درجة حرارة منخفضة نسبيا .
- نمو الأفلام المتعددة التبلور بدون عملية تلدين.
- تماسك جيد .

#### 4.2.1. تقنية 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 و تكنولوجيا الجزيئات الحيوية ذات البنية المتجانسة مثل البروتينات و الإنزيمات.

تم منح البراءة الأولى على أساس طريقة Dip Coating لـ Jenaer Glaswer Schott & Gen في عام 1939م لترسيب أفلام السيليكات كطلاء لمرايا الرؤية الخلفية والمضادة للانعكاس والمعمارية حيث تم تسويقها منذ 1960 م. كما تستعمل في أجهزة الاستشعار، ترسيب الأفلام عالية أو منخفضة ثابت العزل الكهربائي، الأغشية غير العضوية والكهربائية والبصرية والأفلام الضوئية وشبه الموصلات، وفائقة التوصيل وتستخدم مثل هذه الأساليب في المقام الأول لتصنيع المواد بدءا من المحلول الكيميائي الذي يعمل بمثابة مقدمة لشبكة متكاملة أو جل (إما جزيئات منفصلة أو شبكة البوليمرات . السلائف النموذجية هي alkoxides المعدنية مثل tetraethoxysilane.

الأملاح المعدنية هي مفيدة جدا وأقل تكلفة، وسهل جدا التعامل معها مقارنة بأكاسيد المعادن وبالتالي هي بدائل جيدة إذ يمكن تحويلها بسهولة لأكاسيد بواسطة التحلل الحراري و يمكن حلها في أنواع كثيرة من المذيبات العضوية التي تشكل المركبات المعدنية. وعبارة أخرى الكلوريدات والنترات و أملاح كبريتيد المعادن لها قابلية ذوبان عالية في الماء أو المذيبات العضوية .

في بعض الحالات تكون الأسيتات أقل قابلية للذوبان في الماء أو المذيبات العضوية من الأملاح المعدنية الأخرى ومع ذلك فإنه يمكن للاسيتات أن تكون في حالة استقرار مع الأيونات المعدنية بإنشاء الروابط  $C=O$ . إذا أذيت الأملاح المعدنية في الماء أو المذيبات العضوية دون تفاعل كيميائي مثل جيلاتين، يتم إعادة تبلورها بعد تبخر المذيبات. من المهم تحقيق حالة الاستقرار لأيونات المعادن في المحلول دون الترابط مع الأيونات مثل شاردة الكلور أو  $NO_3^-$  [19].

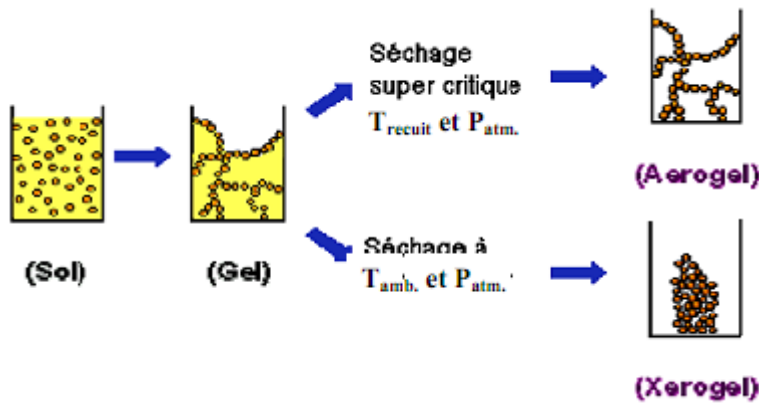
#### 1.4.2.1. عملية SOL-GEL:

يمكن وصف عملية Sol Gel علي النحو التالي " تكوين شبكة من الأكسيد من خلال تكثيف متعدد للجزيئات في السائل".

Sol هو الحالة المستقرة لتوزيع الجسيمات الغروية أو البوليمرات في المذيبات، قد تكون الجسيمات بلورية أو غير بلورية.

aerosol هو الجزيئات في الطور الغازي، في حين أن sol هي الجزيئات في السائل. وعبارة أخرى قد تعرف عملية

Sol Gel كترسيب لمحلول كيميائي هو الطريقة المناسبة للتركيب الكيميائي التي يمكن استخدامها لتوليد جزيئات من رتبة النانو، بالتكثيف، الترسيب والمعاملة الحرارية المائية مبين على الشكل (1-4).



الشكل (1-4): المراحل الأساسية لآلية sol-gel [20]

تستخدم طريقة Sol Gel على نطاق واسع في علوم المواد والعلوم الكيميائية إذ تتحكم في العملية عدة عوامل كطبيعة المادة المذابة [21]، المعالجة الحرارية [22] و احتمالا إضافة بعض الشوائب [23].

حيث أن الكيمياء الأساسية لعملية sol gel هي عملية معقدة نظرا للنشاط الكيميائي المختلف للشبكة المتكونة بمختلف المركبات وبتشكيلة واسعة من العوامل [24]. عموما هي عملية انتقال للنظام من الحالة السائلة "sol" ( تعليق من الجسيمات الغروية ) الى الحالة الصلبة "gel".

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

وتتضمن عملية التحضير العديد من الخطوات:

1. المرحلة الفيزيائية الكيميائية و التي تغلب فيها المتغيرات الكيميائية ، وهي خطوة من خطوات اعداد محلول الترسيب  
2. خطوة ترسيب الطبقات الرقيقة، حيث المتغيرات الفيزيائية . 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 تتشكل طبقة رقيقة من Xèroge غير متبلور.

4. مرحلة التكثيف حيث تأثر المتغيرات الفيزيائية و الكيميائية الى 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.

## 2.4.2.1. تطبيقات تقنية SOL GEL:

استعملت تقنية Sol -Gel في دراسة معمقة لتطوير الكواشف الكيميائية خلال السنوات الاخيرة. المواد المنتجة بهذه التقنية استعملت في عدة تطبيقات لمختلف المجالات مثل صناعة الزجاج و السيراميك و الطبقات الرقيقة و مختلف الكواشف البيولوجية و الكيميائية. الاستعمال الرئيسي لهذه التقنية كانت في مجال الكواشف الضوئية و الالكتروكيميائية و الكواشف البيولوجية [25].

## 3.4.2.1. تطبيقات الترسيب:

مختلف المواد يرسب عليها طبقات من مواد أخرى بتقنية sol-gel بغرض التغيير في خواصها [26-27] كمقاومة التآكل [28] و الملائمة البيولوجية [29] و تحسين خواص العزل الكهربائي [30] خواص الطبقات الرقيقة المرسبة بتقنية sol-gel كانت موضوع دراسة العديد من الباحثين [31،32].

## 4.4.2.1. أنواع تقنية SOL GEL:

### 1.4.4.2.1. طريقة الترسيب الدورانية Spin coating:

حيث تتوزع مادة الترسيب على سطح المسند بفعل قوة الطرد المركزي [33، 34]. للمذيبات الكيميائية دور أساسي في تحضير الطبقات الرقيقة بطريقة sol-gel, ذات التأثير المباشر على المسامية و معامل الانكسار و الصلادة و الخواص الأخرى المميزة للطبقات و الأفلام الرقيقة الناتجة. بالإضافة كون المذيب العامل المحدد لتكلفة و فاعلية المنتج، عادة تستعمل الأكسيدات المعادن كمذيبات كيميائية في طريقة sol-gel, الحساسة للرطوبة ( ما عدا الألكوسيدات السيلكون) و التي تتطلب محيط عمل خاص. هذه الشروط تحد من الاستعمال التجاري لطريقة sol-gel.

مؤخرا طور الباحثين مذيبات كيميائية أكثر استقرارا لهذه الطريقة. حيث الألكوسيدات المعادن polymères ليست حساسة للرطوبة و هي سهلة الاستعمال للحصول على طبقات رقيقة جيدة. انطلاقا من نجاح هذه المذيبات الجديدة طورت مذيبات أخرى، تشمل الكربوكسيالات المعدنية. و عدة طرق يمكن استعمالها لترسيب طبقات sol-gel. الترسيب الدوراني Spin و الترسيب بالغمر Dip هي الطرق الأساسية للترسيب المستعملة.



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

الخطوة الأولى:

حيث يوضع محلول الترسيب على المسند و يتم توزيع المحلول على كامل سطح المسند

الخطوة الثانية:

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

الخطوة الثالثة:

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

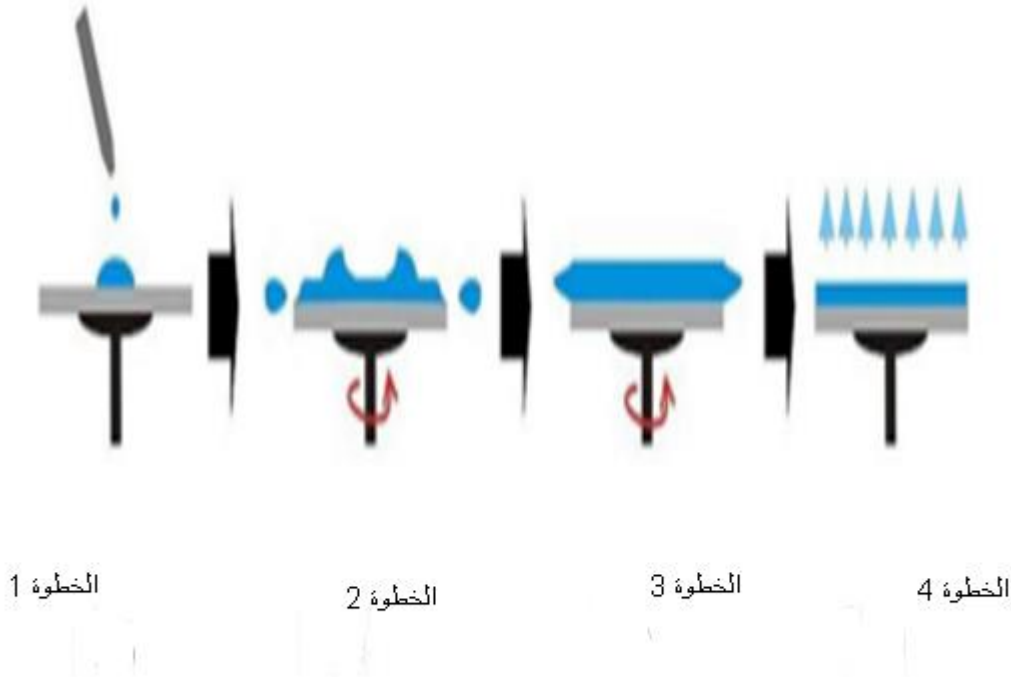
الخطوة الرابعة:

في هذه المرحلة الأخيرة تتحكم نسبة تبخر المذيب في سمك الطبقة و في هذه الخطوة تتحول الطبقة الى جياليتين و يكون سمك الطبقة متناسب عكسيا مع الجدر التريعي لسرعة الدوران. بالإضافة الى تأثير خواص المحلول كاللزوجة و كثافة السائل على سمك

الطبقة [35].

بعض أنظمة الترسيب الدورانية مستعملة في ترسيب طبقات مقاومة للخدش على المناظر الضوئية.

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



الشكل (5-1): خطوات تقنية الترسيب بالدوران

### ❖ خصائص الطبقات المرسبة بطريقة الدوران Spin coating

- تمكن من الحصول على طبقة ذات سمك منتظم نسبيا
- هذه الطريقة مهمة في صناعة الأفلام الرقيقة في مجال الميكرو إلكترونيك

### ❖ 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

### السلبات :

- مقتصرة على المساند الدائرية الشكل

- تتطلب خواص محددة للمذيب

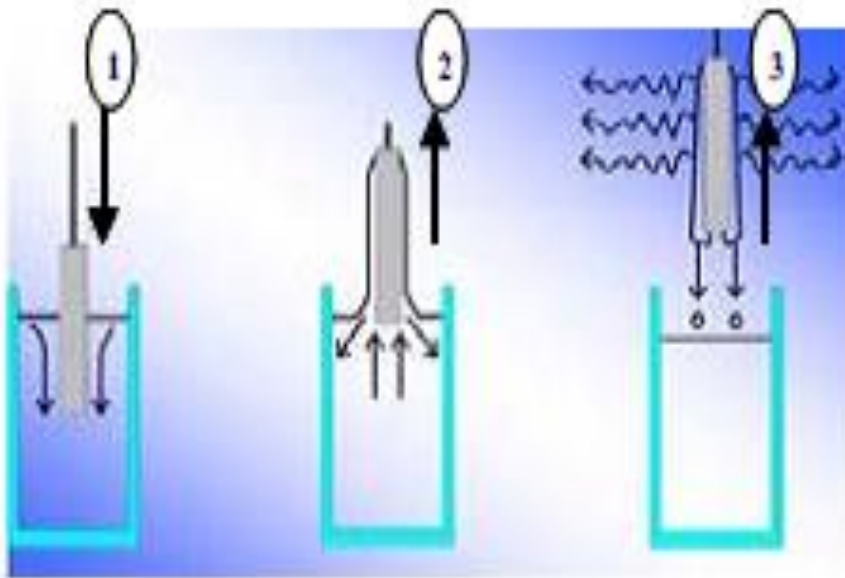
- من الصعوبة الحصول على طبقات نقية

- تظهر إشكالية انتظام السمك في المساند الكبيرة

### 2.4.4.2.1. طريقة الترسيب بالغمر :

درست على نطاق واسع العملية الفيزيائية Dip \_Coating من قبل Brinker و Scherer [36] ، الشكل (1-6)

يشير الى الخطوات الأساسية لهذه العملية.



الشكل (1-6): 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 التي أجريت في مخابر الخزف بقسنطينة [37,38,39].

يتحدد سمك و نظامية الطبقة المرسبة بسرعة السحب و درجة الاهتزازات كما أن لزوجة السائل دور في تحدد الخواص المورفولوجية و سمك الطبقة المرسبة [40]. و لهذه الطريقة ثلاثة خطوات أساسية هي:

1-غمر المسند

2- سحب المسند

3- تبخر المركبات المتطايرة

الجهاز المستخدم في هذه الطريقة يتكون من ورق (وعاء) يحتوي على المحلول المحضر من عدة مركبات لغمر المساند به، كابل توصيل للمحرك يستخدم لغمر المساند و سحبه بسرعة ثابتة

سمك الطبقة المتحصل عليه كان نتيجة وجود 6 قوى : لزوجة المحلول، الضغط ، قوة السحب ،قوة الجاذبية ،التوتر السطحي و

التدرج في التوتر السطحي [41]. عندما تكون لزوجة السائل و سرعة سحب المساند كبيرتين للتقليل من تدرج السطح، سمك الطبقة يحسب من العلاقة التجريبية التالية:

$$e = c \sqrt{\frac{\eta v}{\rho g}} \quad (1)$$

حيث:

e: سمك الطبقة الرقيقة

c: ثابت يساوي 0.8 للسوائل

$\eta$ : لزوجة سائل الترسيب

V: سرعة السحب

P: الكثافة 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 [42]:

$$e = 0.94 \frac{(\eta v)^{2/3}}{\gamma^{1/6} \sqrt{p g}} \quad (2)$$

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 ستوكيو مترية الطبقة الرقيقة .
- . إمكانية كبيرة في التحكم في نسبة التطعيم .

#### سلبياتها :

. ثمن المواد الأولية الألكوسيدية مرتفع.

. مشاكل تكمن في الكميات الكبيرة المحضرة من المذيبات العضوية.

## 5.4.2.1. إيجابيات طريقة Sol GEL:

تستخدم هذه الطريقة الاصطناعية على نحو متزايد في مختلف المجالات و ذلك لأنها توفر العديد من الميزات أكثر من الطرق التقليدية:

. بساطة المعدات و سهولة تحضير المواد

. اللزوجة العالية للحامد Gel تسمح بوضع المواد مباشرة بأشكال متنوعة: طبقات رقيقة، مرشحات.....

. تكلفة الطاقة منخفضة

. تعديل خواص المواد، وفقا لاحتياجات الاستخدام و الحصول على مواد نقية و متجانسة

. سهولة التطعيم (بكميات كبيرة بنسبة 10%)

# الفصل الثاني

ثنائي أوكسيد التيتان

نتطرق في هذا الفصل لتعريف بالتيتان وثنائي أكسيد التيتان و مع ذكر بعض الخصائص الفيزيائية و الكيميائية ومجالات استعمالها.

## 1.1. 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 .

### 1.1.1. الخصائص الفيزيائية و الكيميائية:

#### ❖ الفيزيائية:

- لامع ذو كثافة عالية
- درجة انصهار عالية تقدر ب  $1668^{\circ}\text{C}$
- صلب وناقل جيد للكهرباء و الحرارة
- مقاوم لدرجات الحرارة العالية

#### ❖ الكيميائية:

- مقاوم للتآكل و الصدأ
- يتفاعل بسهولة مع الأكسجين

### 1.1.2. 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



## 2.11. ثنائي أكسيد التيتان :

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

✓ ثابت عازليه مرتفع

✓ خصائص ميكانيكية قوية [43]

✓ استقرار كيميائي [44]

✓ نصف ناقل مثالي [45]

✓ غير سام كيميائيا

هذا الأخير هو نصف ناقل من نوع n ويتميز بنطاق ممنوع عرضه يتراوح بين 3.46 و 3.04 إلكترون فولط كما لديه مقاومة نوعية عالية تقدر ب  $10^{12} [\Omega \cdot \text{cm}]$  عند درجة حرارة  $25^{\circ}\text{C}$  كما له شفافية عالية في المجال المرئي.

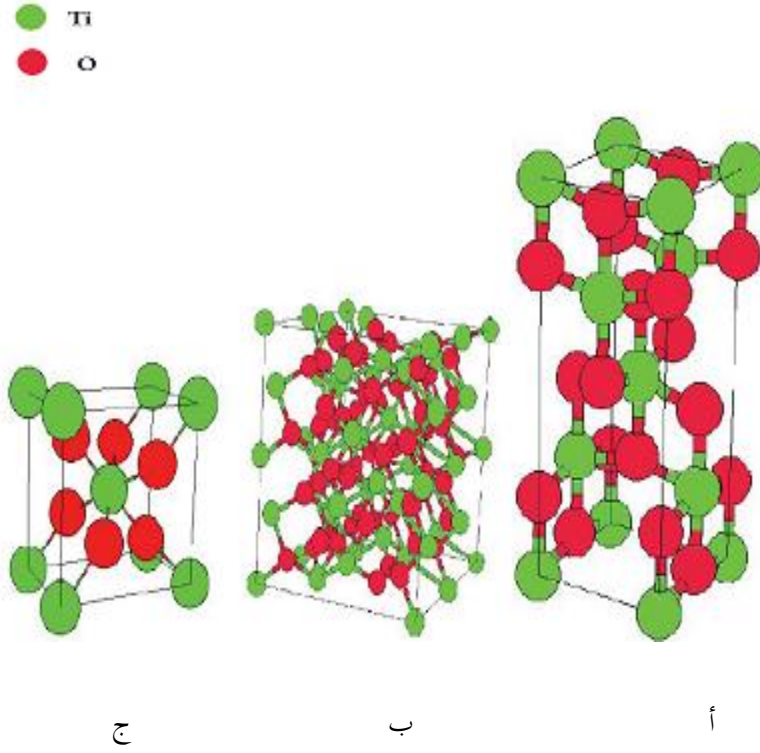
يستعمل ثنائي أكسيد التيتانيوم كدهان في كل أنواع الطلاء بسبب قرينة انكساره العالية و التي تؤدي إلى لمعان الطلاء حيث يتراوح بين 2.48 و 2.89 حسب نوع التركيب .

كما يستعمل في شكله الصافي كإضافة غذائية إلى المواد الصيدلانية [45] و في المنتجات الشكلية.

سوف نتطرق في هذا الجزء إلى بعض الخصائص العامة ل  $\text{TiO}_2$  حيث نسلط الضوء على الخصائص البنيوية، الكهربائية و الضوئية مع التطرق إلى بعض تطبيقات هذا الأخير.

## 1.2.11. الخصائص البنيوية :

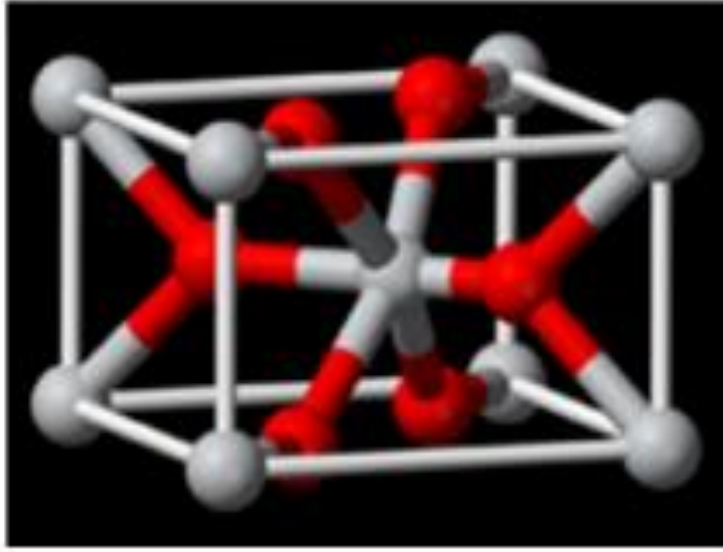
$\text{TiO}_2$  هو عبارة عن نصف ناقل ، و الذي يوجد تحت أشكال بلورية مختلفة انازاز ، روتيل و بروكيت [46] و هذا بالخضوع إلى الشروط النظامية درجة الحرارة ، المحيط و الضغط [47] و الجدول 1 يمثل بعض الخواص لثنائي أكسيد التيتان.



الشكل (1-2) : التراكيب المشهورة ل  $TiO_2$  حيث (أ) يمثل الاناتاز ، (ب) البروكيت و (ج) الروتيل [48]

كل التراكيب السابقة يمكن ترسيبها كطبقات رقيقة ، بالنسبة لمركب البروكيت يتم ترسيبه بطريقة Sol Gel أما المركبان الآخران فطرق الأكثر استعمالا لترسيبهما هي طريقة الترسيب الكهروكيميائي [49،50] و طريقة المعالجة الحرارية المائية [51،52].

مركب  $iOT_2$  وحيد البلورة هو الأكثر تحريا من ناحية الدراسة السطحية للاكا سيد المعدنية ، في تركيب الاناتاز و الروتيل التموضع الأساسي تشتمل ذرة التيتانيوم تحيط بستة ذرات من  $O_2$  في الفراغ للجسم الثماني [48].



الشكل ( 2-2 ) : أشكال البناء الأساسية ل  $TiO_2$  في الفراغ

البعد البلوري ل  $TiO_2$  بحسب انطلافا من علاقة دباي شرر [53،54]

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

D: بعد البلورة

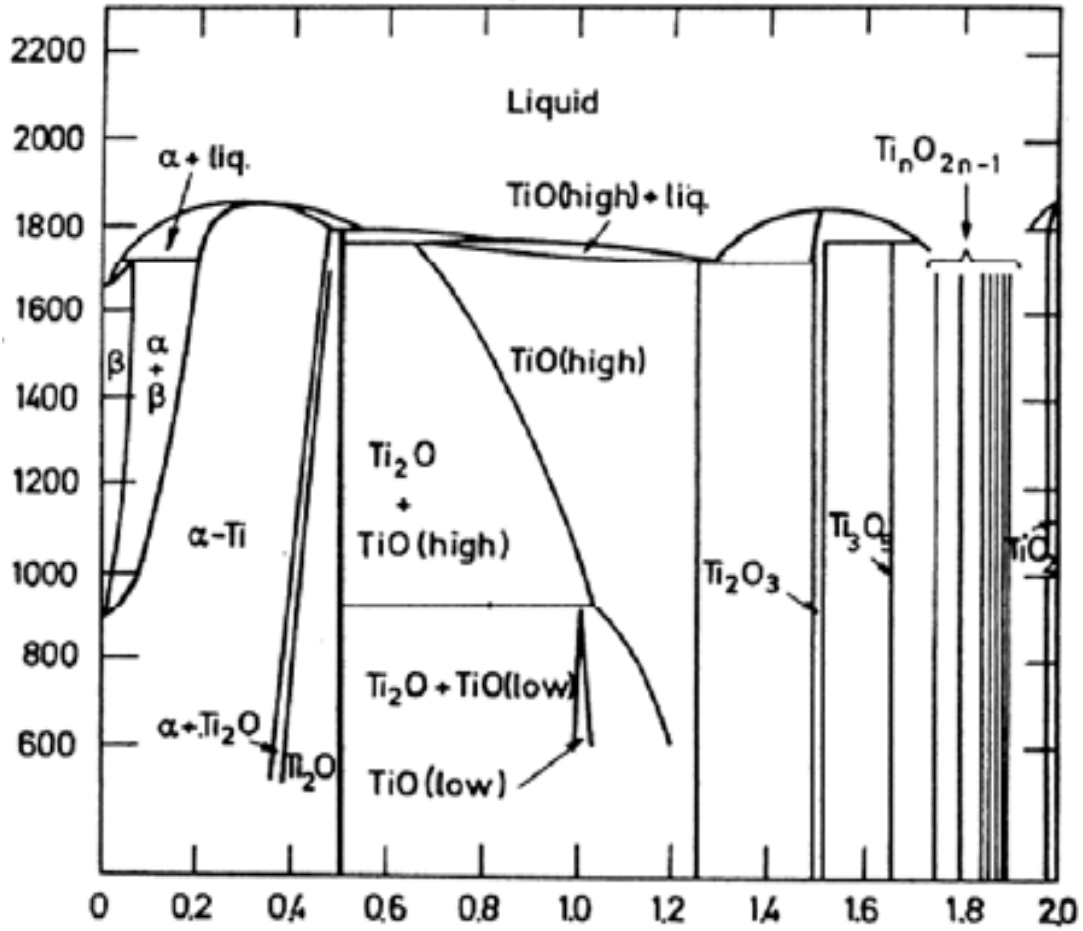
$\beta$ : طول خط الانعراج مقاس عند نصف الشدة العظمى

$\lambda$ : طول الموجة

2.2.11. مخطط اتزان الأطوار:

عندما يتغير تركيز الاكسيجين من 0 إلى 2 في مخطط توازن الاطوار يمكن الحصول على عدة مركبات مختلفة تحتوي على [55،56]

Ti وهي:  $Ti_2O_3$ ،  $TiO$ ،  $Ti_2O$ ،  $Ti_5O_3$ ،  $Ti_nO_{2n-1}$ ،  $TiO_2$  انظر الشكل ( 2-3 )

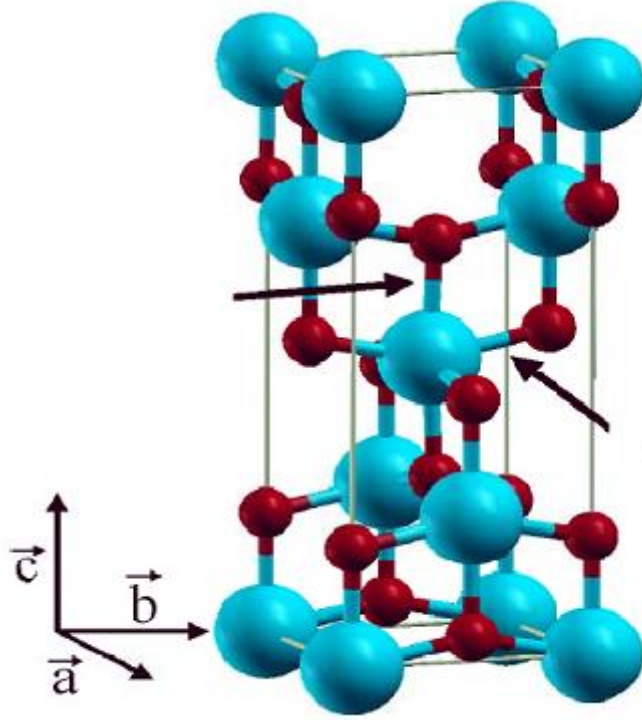


الشكل (3-2): بيان التوازن تيتانيوم - اوكسيجين

3.2.11. طور الأناتاز (Anatase): يعد الاناتاز الاكثر شيوعا 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 1.917Å انظر الشكل

(4-2)

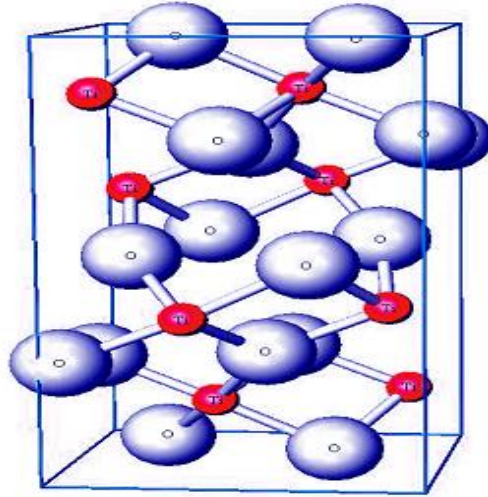


الشكل ( 4-2 ) : البنية البلورية لمركب الاناتاز [57]

4.2.11. طور البروكيت (Brookité) : طور نادر الظهور تم الحصول عليه بطريقة Sol Gel و لهذا أقل ما يستعمل

بشكل تجاري ، خصائصه الميكانيكية مشابهة لخصائص الروتيل لذلك يتحول أنيا إلى الروتيل عند درجة حرارة  $750^{\circ}\text{C}$  ، و يشترك

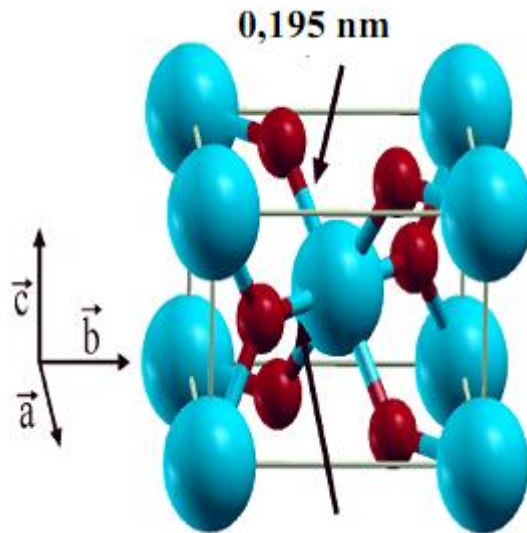
مع في بعض الخصائص مثلا (اللون، الصلابة، الكثافة) يتميز طور البروكيت ببنية على شكل معين مستقيم انظر الشكل ( 5-2 )



الشكل ( 5-2 ) : بنية البروكيت الثمانية الوجوه [58]

5.2.11. طور روتيل (Rutile): يتميز هذا الطور ببنية رباعية الأضلاع و هو الطور الأكثر استقرارا لثنائي أكسيد التيتان،

يظهر في درجات الحرارة العالية انظر الشكل (2-6)



الشكل ( 6-2 ) : البنية البلورية لطور الروتيل [57]

## 6.2.11. بعض الخصائص لأكسيد ثنائي التيتان:

الخصائص	الروتيل	الاناتاز	البروكيت
البنى البلورية	رباعية الأضلاع	رباعية الأضلاع	معين مستقيم
المعاملات البلورية (Å)	A	3.784	9.184
	B	3.784	5.447
	C	9.514	5.145
الكتلة الحجمية (g/cm <sup>3</sup> )	4.26	3.84	4.17
معامل الانكسار	2.75	2.57	2.59
الفجوة (ev)	3.02	3.23	—
درجة حرارة الانصهار °C	1850	1825	—
معامل التمدد الحراري (K <sup>-1</sup> ) (10 <sup>-6</sup> )	10	8	—
ثابت العزل الكهربائي	100	80	—
الكتلة المولية g/mol	79.890	97.890	79.890
الناقلية الكهربائية عند 20 °C (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	5	2.5	—
الذوبانية	ماء	غير قابل للذوبان	غير قابل للذوبان
	أكسيد آخر	غير قابل للذوبان	غير قابل للذوبان
Z	2	4	8
مسافة الرابطة (Å) Ti-Ti	2.96	—	—
مسافة الرابطة (Å) Ti-O	1,959	1,917	1,95

جدول (2-1): بعض الخصائص لثنائي أكسيد التيتان

## II. 7.2..تطبيقات شرائح أكسيد التيتان :

يستعمل  $TiO_2$  في مجالات عديدة و واسعة التطبيقات و هي:

- ✓ كاشف للغازات التالية:  $CO$  [54] ، الايثانول [44] ،  $H_2$  و  $O_2$
- ✓ صمامات القلب الاصطناعي [44]
- ✓ أشباه النواقل
- ✓ تخزين المكثفات في الذاكرات العشوائية الديناميكية
- ✓ المحفزات
- ✓ الطلاءات و الطبقات الواسعة النطاق
- ✓ مساعد الموجات
- ✓ الطب [45]
- ✓ الدوائر التكاملية [43]



# الفصل الثالث

المعالجة الحرارية وتقنيات التحليل

نتطرق في هذا الفصل لكيفية تحسين الخواص الفيزيائية و الكيميائية للمواد المستعملة في هذا البحث من خلال المعالجة الحرارية، و دراستها من خلال إجراء تحاليل بواسطة الأشعة السينية، المجهر الضوئي و الأشعة تحت الحمراء، و أيضا التعرف على الأجهزة المستعملة و مبدأ عملها.

### 1.III.المعالجة الحرارية:

هي تسخين و تبريد المادة وتكون في الحالة الصلبة وفقا لنظام معين و محدد مسبقا ( أي يتم التسخين الى درجة حرارة محددة و الانتظار لفترة زمنية محددة ثم التبريد) و ذلك بهدف احداث تغير معين في كل من البنية البلورية للقطعة المراد معالجتها حراريا وهذا من اجل تحسين خصائصها[59] وللمعالجة الحرارية ثلاثة عوامل اساسية هي:

**التسخين:** بوضع القطعة في الفرن ويجب أن يكون سطحها قابل للامتصاص و لها ناقلية حرارية.

**زمن الابقاء:** الهدف منه تسخين كامل القطعة واحداث جميع التغيرات الصلبة في البنية البلورية للقطعة.

**التبريد:** زمن التبريد يختلف من قطعة الى اخرى باختلاف نوع الخليطة المعدنية و طريقة المعالجة المتبعة و يكون داخل الفرن نفسه او داخل رمال ساخنة أو احواض ملحية مصهورة او اوساط تأمن سرعات تبريد عالية (الهواء المضغوط , الزيوت المعدنية , الماء الساكن او الجاري).

ومن انواع المعالجة الحرارية المستعملة للمعادن:

**التلدين:** عن طريق تسخين القطعة ( درجة الحرارة على حسب المعدن) لمدة زمنية ثم التبريد في الفرن حتى تأخذ السبيكة وضع الاستقرار[60] .

وهناك نوعان من التلدين:

التلدين من النوع الأول: عبارة عن معالجة تكمن في تسخين الخليطة الموجودة في حالة عدم الاستقرار (معاملة سابقة للخليطة ) و تحويلها الى حالة التوازن.

التلدين من النوع الثاني: تكمن في التسخين لدرجة حرارة أعلى من التحولات الطورية ثم تبريدها ببطء بهدف الحصول على حالة عدم التوازن [61].

**السقاية:** عبارة عن معالجة حرارية تكمن في التسخين لدرجة حرارة أعلى من التحولات الطورية من ثم تبريدها سريعا بهدف الحصول على حالة عدم التوازن .

**التطبيع (الارجاع) :** المعالجة تكمن في تسخين الخليطة لدرجة حرارة أقل من درجة حرارة التحولات الطورية ثم تبريدها ببطء للحصول على التوازن.

### III.2.1. أنواع المعالجات المعدنية السطحية :

#### III.2.1.1. المعالجات بدون ترسيب للطبقة: وهي نوعان

##### III.2.1.1.1. المعالجة الكيمياء حرارية: وهي تسخين المعدن الموجود في أوساط كيميائية معينة وذلك بهدف التغير في

التركيب الكيميائي للطبقات الخارجية لهذا المعدن و بنيتها البلورية.

##### III.2.1.1.2. المعالجة الميكا حرارية: وتكمن في احداث انفصالات لدنة في المعدن تسبق معالجته حراريا بهدف تغير في

الشكل الخارجي للمعدن و بنيته البلورية

#### III.2.2. المعالجات بترسيب الطبقة:

وذلك بترسيب طبقة من مادة مختلفة عن مادة المسند بغرض اعطاء خواص جديدة لسطح العينات و يتم اجراء هذه العملية بعدة

طرق متفرعة عن الترسيب الفيزيائي للطور البخاري (CVD) و الترسيب الكيميائي للطور البخاري (PVD).

### III.3. أهداف المعالجة الحرارية:

- زيادة الصلادة السطحية للمعدن
- رفع قيم المتانة للخليطة
- تطرية الخليطة لإخضاعها لعمليات التشغيل اللاحقة
- الحصول على بنية بلورية منتظمة و متجانسة

### III.4. تقنيات القياس و التحليل:

تعتمد الطرق الفيزيائية المستعملة في تحليل المادة و معرفة مكوناتها أي أطوارها و ذلك بعد عملية استجابة هذه الأخيرة بعد عملية الإثارة ، وهي عبارة عن حزمة من الجسيمات المشحونة مثل الالكترونات ، الايونات و الأشعة الكهرومغناطيسية مثل الأشعة  $\gamma$  و الأشعة  $X$  حيث هذه الأخيرة أتاحت لنا منذ اكتشافها فرصة اكتساب و جمع المعلومات الدقيقة لمعرفة بنية المادة المدروسة .

### III.4.1. انعراج الأشعة السينية:

اكتشفت الأشعة السينية من طرف Wilhelm konrod rontgen (1845-1923 م ) في سنة 1895 م [62] و الذي تحصل على جائزة نوبل سنة 1913 م نتيجة هذا الاكتشاف [63] . حيث اكتشف رونتجن أن الأشعة السينية هي إشعاع كهرومغناطيسي بطول موجي قصير يتراوح بين ( $10^{-9}$  –  $10^{-11}$  m) و لها مواصفات مشابهة للضوء حيث أنها تنتقل بخطوط مستقيمة منبعثة من مصدرها و لا تنحرف عن اتجاهها عند مرورها خلال المجالات المغناطيسية و الكهربائية.

تنشأ الأشعة السينية عندما يصطدم إلكترون مسرع في مجال كهربائي بمهدف مصنوع من مادة معدنية و يسمى هذا المهدف بالمصعد تتحول الطاقة الحركية للالكترونات الى طاقة حرارية و الجزء الاقل الى أشعة سينية

يتراوح الطول الموجي للأشعة السينية بين  $0.1\text{Å}$  إلى  $100\text{Å}$  .

و تحسب طاقة الفوتون ب (eV) من الأشعة السينية و الذي طول موجته ( $\text{Å}$ )  $\lambda$  من العلاقة :

$$E = \frac{12400}{\lambda} \text{ (ev)}$$

$$(1[\text{ev}] = 1.6 \times 10^{-19} [\text{j}] , E = \frac{ch}{\lambda})$$

لقيمة الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة في مجال دراسة البعد البلوري بين (0.5 Å و 2.5 Å) [64]

لحيود الأشعة السينية أهمية كبيرة في الكشف عن بنية البلورات وقد اكتشف الحيود في البلورات Fridrich ،Laue و

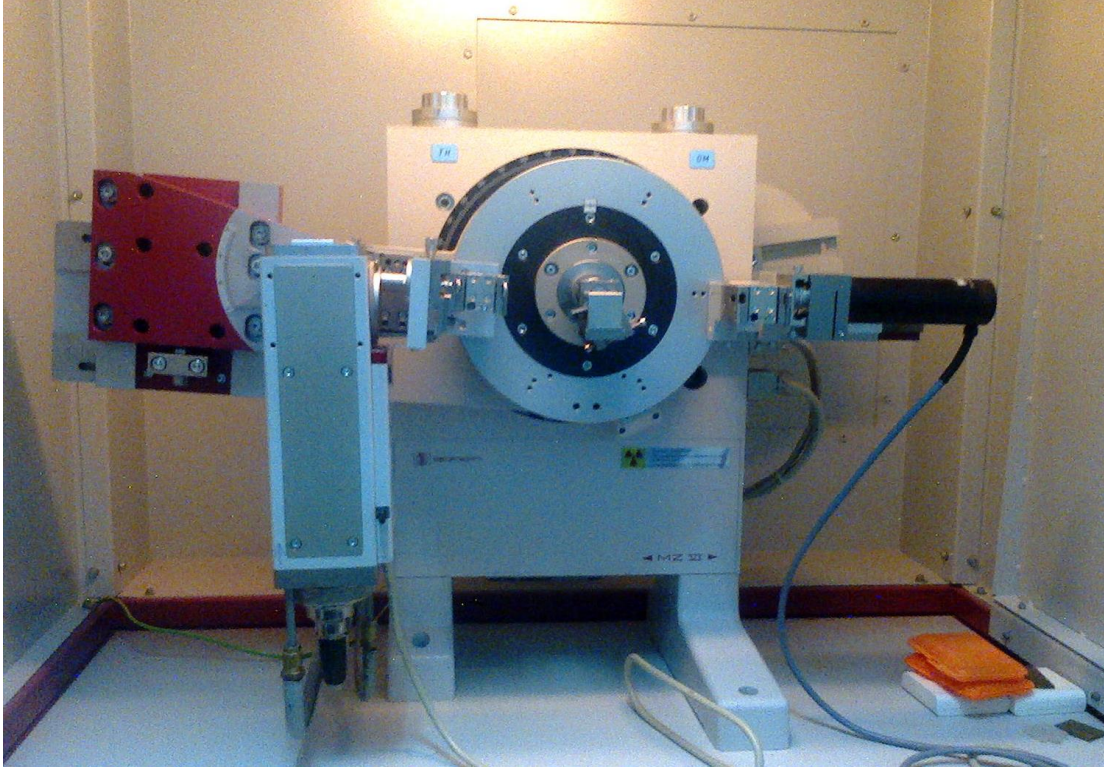
nigppkni في ميونخ سنة 1912 م ثم طور هذه التقنية بعد ذلك Bragg.W. H وBragg.L. W [65].

يستعمل التحليل الكمي و الكيفي لأطياف الأشعة السينية غالبا في علم التعدين للكشف عن البنية البلورية لجميع المعادن بالإضافة

إلى معرفة المركبات الكيميائية لها، و الأهداف الأساسية من الدراسة التحليلية لهذه الأطياف هي:

- تحديد مواقع النهايات العظمى و التي من خلالها نتعرف على طبيعة و بنية المعدن بالإضافة إلى معرفة جميع أطواره
- انزياح الطيف بقيمة  $\Delta 2\theta$  دليل على وجود اجهادات داخلية للمعدن المدروس
- بمعرفتنا لشدة النهايات العظمى لأي طيف نستطيع تحديد تركيز أو كثافة الأطوار المشكلة للمعدن
- التغير في الشدة  $\Delta I$  للنهايات العظمى يحدد النسيج البلوري للمعدن
- معرفة ما إذا حدثت تشوهات على أطوار المعدن و تحديد الأبعاد الحبيبية يتضح من خلال أشكال أطياف الأشعة السينية

[65].



الشكل(3-1): صورة لجهاز انعراج الأشعة السينية SEIFERT XRD 3003 TT

### III.2.4. المجهر الضوئي:

توضع الشريحة الحاملة للعينة فوق فتحة في منضدة المجهر . ومن مصدر للضوء ، كمرآة أو مصباح مثبت ، يوجه الضوء الى الأعلى . يمر الضوء عبر العينة و عبر العدسة الشيئية الموضوعة فوق العينة ، فتكبر العدسة الشيئية تلك العينة بعد ها يتم إسقاط الصورة المكبرة عبر القنطرة نحو العدسة العينية المثبتة في قطعة العين اذ تكبر أكثر . تحتوي معظم المجاهر الضوئية على مجموعة عدسات شيئية ذات درجات تكبير مختلفة. تقوم العدسة الشيئية الكبرى في مجهر ضوئي مركب بتكبير صورة تبلغ 100 ضعفا للحجم الأصلي للعينة . يسمى عامل التكبير هذا بقدرة التكبير للعدسة الشيئية، و التي يرمز إليها في هذه الحالة بـ 100x ( x تعني عدد مرات التكبير) ومن ناحية اخرى تكبر العدسة العينية العينة 10 مرات (10x) و لاحتساب قدرة تكبير المجهر ، يجب ضرب قدرة تكبير العدسة الشيئية الكبرى (100x في هذه الحالة ) في قدرة تكبير العدسة العينية (10x). يكون الحاصل قدرة تكبير إجمالية تساوي 1000x



الشكل (2-3): المجهر الضوئي و لواحقه

### ❖ مبدأ عمل المجهر الضوئي المركب:

\*عدسة عينية و هي مثبتة في الطرف العلوي للأسطوانة المعدنية الموجودة في أعلى جزء من المجهر ومن خلال هذه العدسة تنظر العين الى الداخل لرؤية العينة المراد فحصها.

\*عدسات شبيئية وهي مثبتة على قرص متحرك بالطرف السفلي للأسطوانة المعدنية وتكون قريبة من الشيء المراد تكبيره. لذلك سميت بالعدسات الشبيئية و يتراوح عدد هذه العدسات بين (2-4) عدسات وتندرج في قوة تكبيرها.

\*ضابطان احدهما للضبط التقريبي والآخر للضبط الدقيق يمكن تدويرهما لرفع او خفض العدسات عن العينة المدروسة لتوضيحها بعد اختيار قوة التكبير المطلوبة بأي من العدسات الأربع .

\*منضدة مسطحة مستوية و يمكن رفعها او خفضها او تكون ثابتة و في وسطها توجد فتحة و ماسكان معدنيان لتثبيت الشريحة الزجاجية التي توضع عليها العينة المطلوب تكبيرها .

\*مرآة وتوجد أسفل المنضدة و وظيفتها توجيه الضوء لينفذ من فتحة المنضدة و يسלט على العينة المثبتة على الشريحة، وهناك بعض المجاهر تكون مزودة بمصباح كهربائي بدلا من مرآة [66].

### III.4.3. التحليل باستخدام الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR):

تعتبر مطيافية الأشعة تحت الحمراء من الطرق الأساسية في دراسة و تحليل الفيزيائي - الكيميائي و أسهلها في المخابر .

حيث تسمح بالتعرف على البنية والطبيعة الكيميائية للمواد المدروسة من دون التأثير على خصائصها و ذلك بواسطة مماثلة بعض أشرطة الامتصاص الموجودة في طيف المادة المدروسة، حيث يمثل كل شريط نمط الاهتزاز لرابطة كيميائية معينة بين ذرتين. وينحصر مجالها بين  $0,7 \mu\text{m}$  و  $50 \mu\text{m}$  وهو المجال الغني بالمعطيات في الميدان التطبيقي [67].

في هذا العمل قمنا بتسجيل طيف الانعراج (FTIR) بواسطة جهاز من نوع (SHIMADZU FTIR-8300) في مجال امتداد العدد الموجي ( التردد ) المحصور بين  $(4000\text{cm}^{-1} - 400)$  أي ذات الطول الموجي ( من  $2,5 \mu\text{m}$  الى  $25 \mu\text{m}$  ) كما هو موضح في الشكل (3-4)



الشكل (3-3): مطياف امتصاص ما تحت الحمراء و لواحقه



# الفصل الرابع

## النتائج والمناقشة

#### 1.IV. إعداد العينات:

#### 2.IV. المواد المستعملة و الشروط التجريبية:

في عملنا هذا مادتين أساسيتين هما:

1- السائل (محلل الغمر)

2- مسند

❖ السائل الذي سنغمر به المسند عبارة عن مزيج لعدة مركبات كيميائية بتركيز مختلفة حيث نتحصل بعد مزجها على سائل

شفاف ذو لون مصفر، المركبات و تراكيزها معطاة في الجدول التالي :

المركبات	بيوتانول C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	حمض الخليك C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	d'orthotitanate de tetralutyle (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>4</sub> Ti	الماء المقطر
التركيز	2 مول	8 مول	1 مول	2 مول

الجدول 1 : مختلف المركبات و تراكيزها

❖ المساند المستخدمة في هذا العمل هي شرائح زجاجية ذو سمك 20 Å بمعامل انكسار n تساوي 1,517 . ويتم اعدادها

باتباع خطوات التنظيف التالية:

1. تنظيف بواسطة الأستون في حوض بالموجات فوق الصوتية

2. الغسل بالماء المقطر

3. الغسل بالكحول

4. التجفيف

### 3.IV. الخطوات التجريبية و الطريقة المتبعة في تشكيل الطبقات الرقيقة :

نقوم بتحضير المحلول من المركبات سالفة الذكر ، الطريقة المستعملة في هذا العمل هي sol gel باعتماد طريقة الغمر لإعداد طبقات رقيقة من نوع  $TiO_2$ ، حيث نقوم بغمر المساند التي أعدت بعناية في هذا المحلول لمدة معينة بعدها يتم سحبها بسرعات مختلفة تتراوح بين 0,6 و  $10cm.s^{-1}$ ، حيث يكون الترسيب في درجة حرارة و رطوبة الغرفة. أثناء مرحلة السحب يجب إيقاف أي تحريك أو اهتزاز لتحقيق الاستقرار لسطح السائل، و بالتالي تجنب تشكيل طبقة بسطح غير متجانس .

بعد كل عملية غمر للمسند نقوم بتحفيف هذه الطبقات بتعريضها لمصدر ضوئي 500w (المكافئة للتحفيف في درجة حرارة تقدر ب  $100^{\circ}C$ ) لمدة 30 دقيقة. في الواقع أكثر المواد المترسبة من الماء ، المذيبات و غيرها من الشوائب . قمنا بتحضير سلسلتين من العينات مختلفة في عدد مرات الغمر :الاولى 4 مرات و الثانية 6 مرات في نفس الشروط المذكورة أعلاه.

### 4.IV.المعالجة الحرارية:

للحصول على بنية بلورية من الطبقات ل  $TiO_2$  رقيقة و صلبة قمنا بعملية التلدين في درجات حرارة تتراوح بين  $300^{\circ}C$  و  $450^{\circ}C$  لمدة 2 ساعتين(تزداد نقاوة الطبقات المرسبة كلما زادت درجة حرارة التلدين حيث بلغت قيمتها العليا  $500^{\circ}C$  تبعاً لأعمال مرواني في مخبر تحديد ،التحليل و التوصيف عالي الدقة [68] ).  
تمت معالجة العينات تحت الفراغ عند درجات الحرارة المعرفة مع ابقاء عينات مرجعية بدون معالجة.

### 5.IV.قياس سمك الطبقة الرقيقة:

لسمك الطبقات الرقيقة أهمية من حيث حركية الالكترونات و امتصاصها لمختلف الاشعة الواردة . في عمليات الترسيب الفيزيائية و الكيميائية باستعمال بخار المادة المرسبة ( PVD ;CVD ) هناك طريقتين لقياس السمك، الطريقة الأولى قياس السمك خارج حجرة الترسيب كالطريقة الميكانيكية و الثانية داخل حجرة الترسيب كالطريقة الضوئية ، و استنادا للجدول 2 [68] يكون سمك الطبقات المرسبة في حدود 150,55 نانومتر. حيث يزداد سمك الطبقات الرقيقة المرسبة كلما زادت سرعة السحب .

16	12	8	4	السرعة (cm/min)
2.55	2.40	2.15	1.8	معامل الانكسار
123.55	121.27	115.35	113.63	السماك (n) (nm)

الجدول 2: يوضح اختلاف معامل الانكسار و السمك تبعاً لتغير سرعة الغمر

#### 6.IV. الطرق الطيفية التحليلية و خصائصها:

الطرق الطيفية تتميز عن غيرها من الطرق، حيث تكون بسيطة و غير مخربة للمادة بشكل خاص، و يمكن أن تحلل الكثير من المتغيرات. في الواقع قياسات النفاذية بسيطة و مرئية لتحديد قرينة الانكسار و سمك الطبقة الرقيقة، بالإضافة الى أطباف الأشعة تحت الحمراء التي حصل عليها بتحويل فورييه تعطينا معلومات قيمة حول طبيعة الروابط الكيميائية الموجودة داخل المواد .

#### 1.6.IV. الدراسة باستعمال الأشعة السينية للخصائص الهيكلية :

انعراج الأشعة السينية في الأجسام البلورية يمكننا من معرفة مكوناتها و بعض خصائصها وطبيعة الاطوار الموجودة، كذلك خطوط الانعراج ( hkl للأطوار). سوف نستخدم هذه المعطيات لدراسة طبقات رقيقة من  $TiO_2$  تبعاً لتغير درجة حرارة المعالجة الحرارية و النتائج المتحصل عليها تعود الى عدة عوامل منها نوعية الأجهزة المستعملة و طريقة تحليل النتائج [69] بالإضافة الى طريقة الانعراج. و طرق التحليل باستعمال الأشعة السينية كثيرة، فمن بين هذه الطرق تلك التي تعرف بطريقة المسحوق و التي يستعمل فيها إشعاع سيني وحيد اللون. توجد آليتين أساسيتين يستخدم من خلالهما طيف الانعراج:

الأولى: تعرف بالية ديبياي شرر مبدأ عمل هذه الأخيرة هو تسجيل الطيف على فيلم حساس يتمثل في شريط يوضع داخل غرفة تعرف بغرفة ديبياي .

الثانية: تعرف بالية انعراج الأشعة السينية تستعمل هذه التقنية في دراسة بناء المواد البلورية و طبيعتها و هي دقيقة في معلوماتها ، و يرتكز مبدؤها على قذف سطح العينة بحزمة من الأشعة أحادية الموجة فنحصل على مخطط طيف العينة المدروسة أي شدة كمية الإشعاع  $I$  بدلالة زاوية براغ  $2\theta$  . ومن خلال علاقة براغ نحصل على المسافة بين المستويات البلورية

$$2d_{hkl}\sin \theta = n \lambda$$

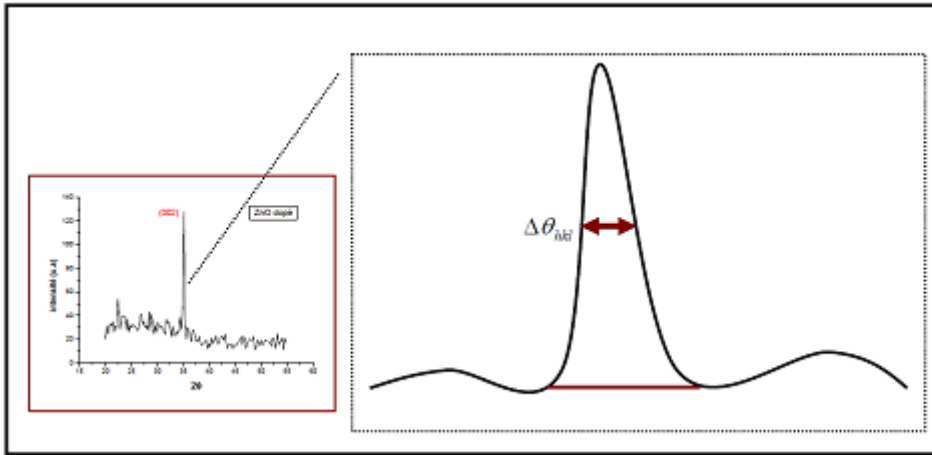
$\lambda$ : طول موجة الأشعة السينية

$n$ : رتبة الانعراج

$d_{hkl}$ : المسافة بين المستويات البلورية

$\theta$ : زاوية براغ لانعراج الأشعة السينية

يتم استخدام جهاز حيود الأشعة السينية للتعرف على الأطوار و المركبات المتشكلة ، و تسمح هذه التقنية بتحديد خطوط الانعراج حيث يرفق بقمطين هما  $l$  و  $d_{hkl}$  ومنه يمكن الحصول على مجموعة من الثنائيات  $(d_{hkl}, l)$  أو  $(2\theta, l)$  انطلاقا من طيف العينة المدروسة . هذه القائمة تكون مميزة لكل عنصر مثل هذه القوائم تكون مبرجة في أقراص مضغوطة لتسهيل عملية استعمالها مباشرة من خلال الحاسوب تعرف هذه الأخيرة ببطاقات A.S.T.M للكشف عن هذا العنصر أو الطور.



الشكل (1-4): توضيح لكيفية تحديد عرض الخط عند المنتصف  $\Delta\theta_{hkl}$  من خلال طيف الأشعة السينية

وقد استعملنا في عملنا هذا جهاز من نوع Seifert XRD3003TT ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$ ) في مخبر البلازما و الاشعاع و  
فيزياء السطوح

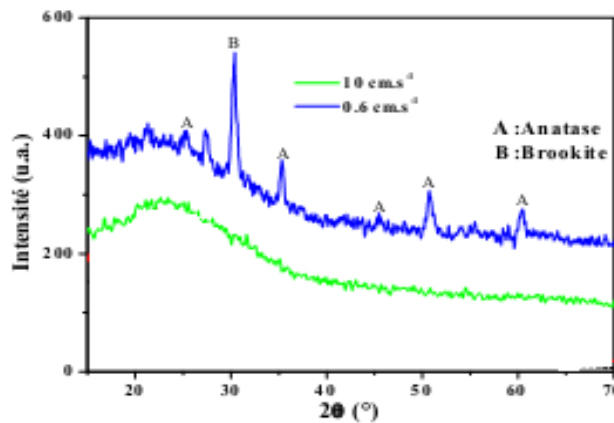
#### 1.1.6.IV. النتائج المتحصل عليها وتحليلها :

يبين مخطط انعراج الأشعة السينية للعينات المرسبة بطبقة  $\text{TiO}_2$  و المدلنة عند درجة  $400^\circ\text{C}$  لمدة ساعتين ، بداية تبلور مركب  
أكسيد التيتان بظهور الطورين الاناتاز و البروكيت، وهذا ما يتفق مع نتائج أعمال سابقة [70] فلقد لوحظ بداية ظهور ذروة عند  
الزاوية  $2\theta = 25.28$  الموافقة لخط الانعراج (101) لطور الاناتاز ، و أيضا بداية ظهور ذروة عند زاوية  $2\theta = 30.27$  تعود الى خط  
الانعراج (121) لطور البروكيت. كما يظهر من خلال المخطط أن الاناتاز يكون بمختلف التوجهات البلورية أي أن عملية التكوين  
و النمو غير موجهة بينما البروكيت ينمو في توجه واحد احتمالا او أن سرعة تكوين طور الاناتاز أكبر من سرعة النمو عكس  
البروكيت اذ سرعة النمو أكبر من سرعة التكوين مما يدل على كبر حجم حبيبات البروكيت بالنسبة للبنية الدقيقة الاناتاز ولقد لوحظ  
ظهور طور البروكيت من خلال لوحات انعراج الأشعة السينية وفق المستويات (121) [71] .

كما يظهر طيف الانعراج علاقة سرعة السحب بعد الغمر و كذلك عدد مرات الغمر بسرعة تبلور المادة المرسبة حيث أظهرت  
بعضها العلاقة العكسية بين سرعة التبلور و سرعة الترسيب أو السحب ، كما بينت أعمال سابقة وجود علاقة بين عدد مرات  
الغمر و سمك الطبقة المرسبة

اذا تتحكم في طبيعة بنية الطبقة المرسبة (بلورية أو غير بلورية ) سرعة سحب المسند بعد الغمر و عدد مرات الغمر كما يوضح

الشكل (4-2)



الشكل (4-2): مخطط انعراج الأشعة السينية للعينات المرسبة بطبقة  $\text{TiO}_2$  و المدلنة عند درجة  $400^\circ\text{C}$  لمدة ساعتين

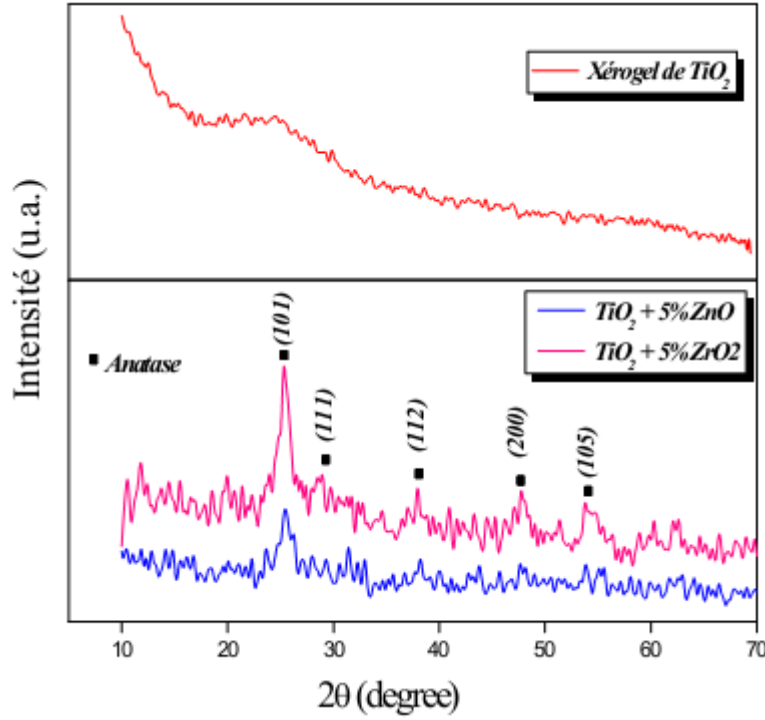
لم تظهر في لوحة الانعراج القمم المميزة لطور الروتيل بسبب قيمة درجة حرارة التلدين المستعملة احتمالاً أو لتشكله بكميات قليلة لم توضحها تقنية إنعراج الأشعة السينية . فلقد لوحظ في أعمال سابقة [72] تشكل الروتيل بعد  $550^{\circ}\text{C}$  . وفي أعمال أخرى لوحظ تشكله بعد  $600^{\circ}\text{C}$  و نقصان ذروة 101 لطور الأاناتاز و ظهور قمم جديدة للزوايا  $2\theta=27.42$  و  $2\theta=37.8$  و  $2\theta=47.8$  و هي تخص خطوط الأنعراج للأشعة السينية 110 لطور الروتيل ، 004 و 200 للأاناتاز .

وجد في أعمال سابقة ان تبلور المحلول بعد التجفيف يتعلق بشروط العمل ، فلقد وجد M.Ivanda أن تبلور مسحوق  $\text{TiO}_2$  المحضر بطريقة Sol Gel يتعلق بالحمض المستعمل ، من أجل حمض الأستيك و جد أن المسحوق غير بلوري مهما يكن الكحول المستعمل (إيثانول أو amyliques) لكن من أجل الحمض formique وجد أن بالإضافة الى الطور غير بلوري كمية من الجزيئات النانو مترية للأاناتاز (حجم الحبيبات من رتبة 6nm).

#### IV.2.1.6. تأثير التطعيم على تشكل البنية البلورية للطبقات الرقيقة لثنائي أكسيد التيتان من

##### نتائج الأشعة السينية:

من خلال أعمال ودراسات سابقة [73] الهدف منها تحضير و دراسة طبقات رقيقة لأكسيد التيتان المطعمة بأكسيد الزركونيوم ( $\text{ZrO}_2$ ) أو بأكسيد الزنك ( $\text{ZnO}$ ) بنسبة 5% لكلا الأكسيدين و المدنة عند درجة حرارة  $400^{\circ}\text{C}$  ، بينت النتائج المتحصل عليها أن التطعيم بأكسيد الزركونيوم ( $\text{ZrO}_2$ ) أدى الى تسريع تبلور ثنائي أكسيد التيتان حيث بدأ هذا الأخير عند درجة  $^{\circ}\text{C}$  286 عوضاً عن  $338^{\circ}\text{C}$  لثنائي أكسيد التيتان غير المطعم ، أما التطعيم بأكسيد الزنك أدى الى تأخير التبلور الى  $425^{\circ}\text{C}$  . أما تحليل الأشعة السينية للمساحيق فقد بين أن اضافة 5% من الزنك أو 5% الزركونيوم يتشكل بالإضافة للبنية لا بلورية تكون الطور البلوري الأاناتاز



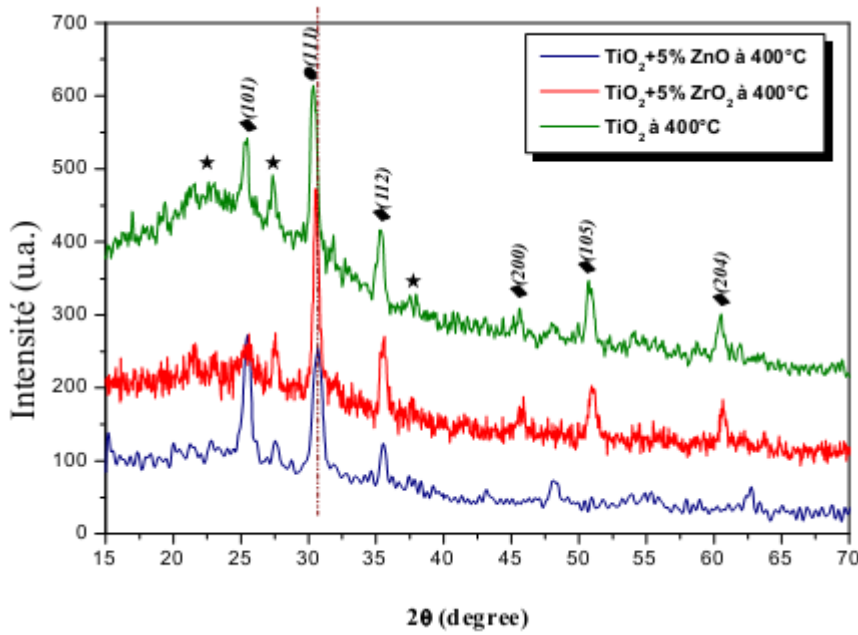
الشكل (3-4): أطياف الانعراج الأشعة السينية لمسحوق  $\text{TiO}_2$  الغير المطعم و لمسحوق  $\text{TiO}_2$  المطعم بـ 5% من  $\text{ZrO}_2$

و 5% من  $\text{ZnO}$

كما لوحظ أن الطبقات الرقيقة تبلورت في البنيتين الأنازاز و البروكيت مهما كان نوع التطعيم ، كما أن حجم الحبيبات يزداد كلما ارتفعت درجة حرارة التلدين للطبقات.

أما من خلال طيف الأشعة السينية الموضح في الشكل (4-5) نلاحظ أن عرض الخطوط الطيفية في حالة المطعمة كانت أكبر معناه حجم حبيبات أكبر (أي غير مطعمة لها بنية دقيقة)، كما نلاحظ أن شدة القمم تكون أكبر في حالة الغير مطعمة مقارنة بالمطعمة .





الشكل (5-4): طيف انعراج الأشعة السينية لطبقات رقيقة من  $\text{TiO}_2$  الغير مطعمة و المطعمة ب 5% من الزنك و%

5الزركونيوم، المعالجة عند درجة حرارة  $400^\circ\text{C}$  [73]

#### 2.6.IV. الدراسة باستعمال الأشعة تحت الحمراء FTIR:

تمت الدراسة باستعمال مطيافية امتصاص الأشعة تحت الحمراء ذات تحويل فورييه حيث أظهرت بعض التجارب أن للطبقات ذات السمك الضعيف نفاذية جيدة بالنسبة للأشعة تحت الحمراء عكس الطبقات السميكة، إذ تم مسح مجال الترددات (400 إلى  $\text{cm}^{-1}$  4000) داخل جهاز من نوع SHIMADZU (FTIR-8300) في مخبر التحليل فيزياء-كيمياء بالكلية. بحيث أي تردد يمتص يميز نوع اهتزاز رابطة معينة، سوف نستخدم هذه الخاصية للتبع الروابط الفلزية العضوية  $\text{Ti-O}$  و  $\text{Ti-O-Ti}$  في

الطبقات الرقيقة ل  $\text{TiO}_2$  لهذا سوف ننظر الى الترددات المنخفضة و الموجودة في المجال

(400 -  $\text{cm}^{-1}$  800) و هو مجال تواجد هذه الروابط و امتداد السلسلة  $[\text{Ti-O-Ti-O-Ti-O}]$ ، و هو المجال الذي

حدده (Mc)Devitt [74].

Chhor و Larbot و آخرون [75, 76] قد قسموا هذا التردد الى مجالين :

- مجال  $[550-653 \text{ cm}^{-1}]$  تمتد فيه ترددات الرابطة  $\text{Ti-O}$
- مجال  $[436-495 \text{ cm}^{-1}]$  تمتد فيه ترددات الرابطة  $\text{Ti-O}$  و الرابطة  $\text{Ti-O-Ti}$

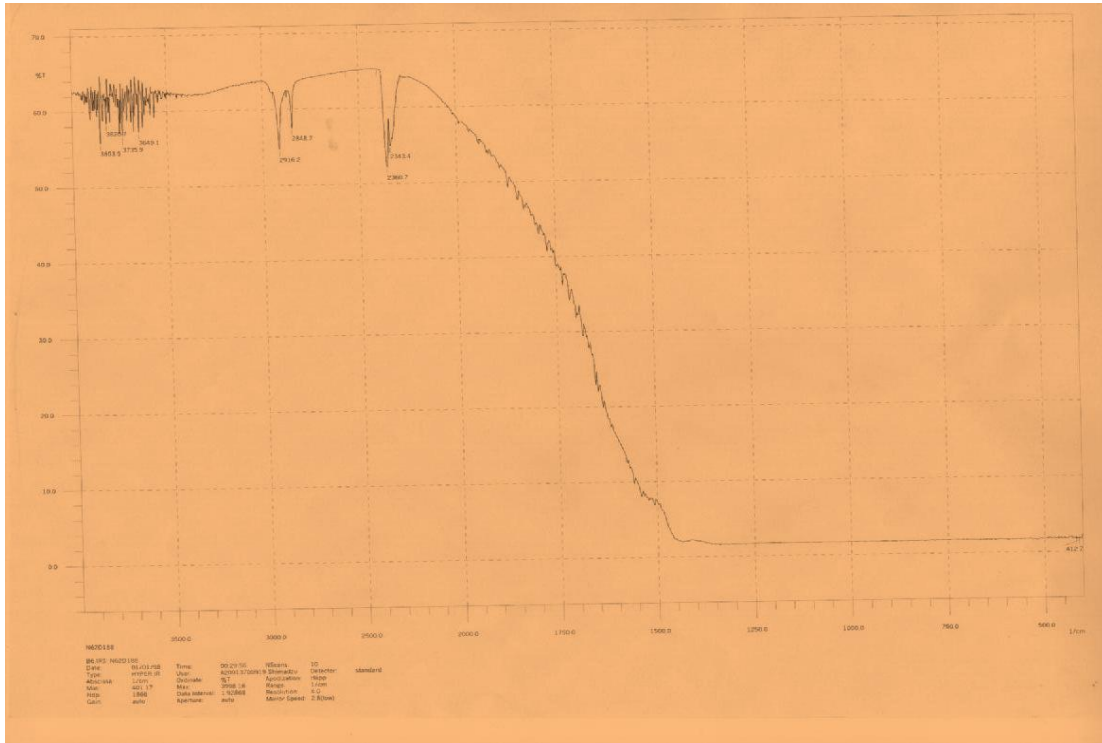
الموجودة ضمن سلسلة البوليمير [Ti-O-Ti-O-Ti-O]

أما مجال الترددات العالية فيوافق اهتزاز روابط الماء و الجزيئات العضوية.

#### IV.1.2.6. طيف العينة المرسبة بأكسيد التيتان (4 مرات غمر) وغير معالجة حراريا:

يمثل الشكل (4-6) طيف الأشعة تحت الحمراء للعينة المرسبة بطبقات رقيقة من  $TiO_2$  المحضرة بطريقة sol gel (الغمر) حيث نميز

من خلال هذا الطيف مناطق الامتصاص التالية :



الشكل (4-6): طيف العينة المرسبة بأكسيد التيتان (4 مرات غمر) وغير معالجة حراريا

\*منطقة الطيف  $3500-4000\text{ cm}^{-1}$ : نلاحظ تواجد كثيف لاهتزازات جزيئات الماء

\*منطقة الطيف  $2000-2500\text{ cm}^{-1}$ : نلاحظ ظهور امتصاص في المجال المحصور بين  $2000$  و  $2500\text{ cm}^{-1}$  عند حوالي  $\text{cm}^{-1}$

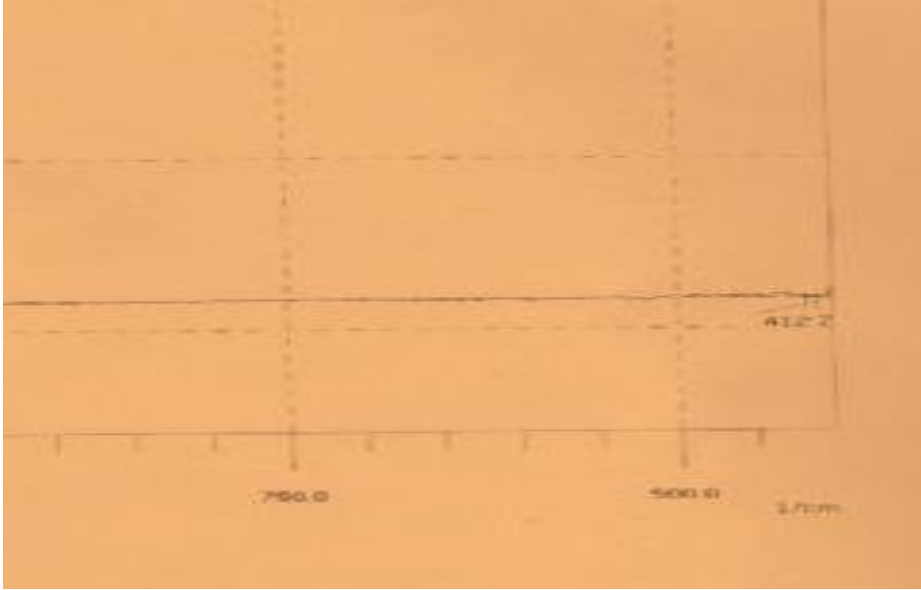
$2343.4$  و  $2360.7\text{ cm}^{-1}$  يعود الى اهتزاز رابطة  $C\equiv C$ .

\* منطقة الطيف 2500-3000  $\text{cm}^{-1}$ : ظهور امتصاص عند 2848.7  $\text{cm}^{-1}$  يرجع الى اهتزاز الرابطة O-H، و يوجد

امتصاص آخر عند 2916.2 فهو اهتزاز الرابطة C-H

\* منطقة الطيف 400-500  $\text{cm}^{-1}$ : نلاحظ اهتزازات ضعيفة في هذا المجال تعود الى اهتزازات الرابطة Ti-O مثلا عند  $\text{cm}^{-1}$

412.7<sup>1</sup> و هو راجع لتشكيل  $\text{TiO}_2$  بكميات قليلة مقارنة بباقي جزيئات الموجودة في محلول التحضير .

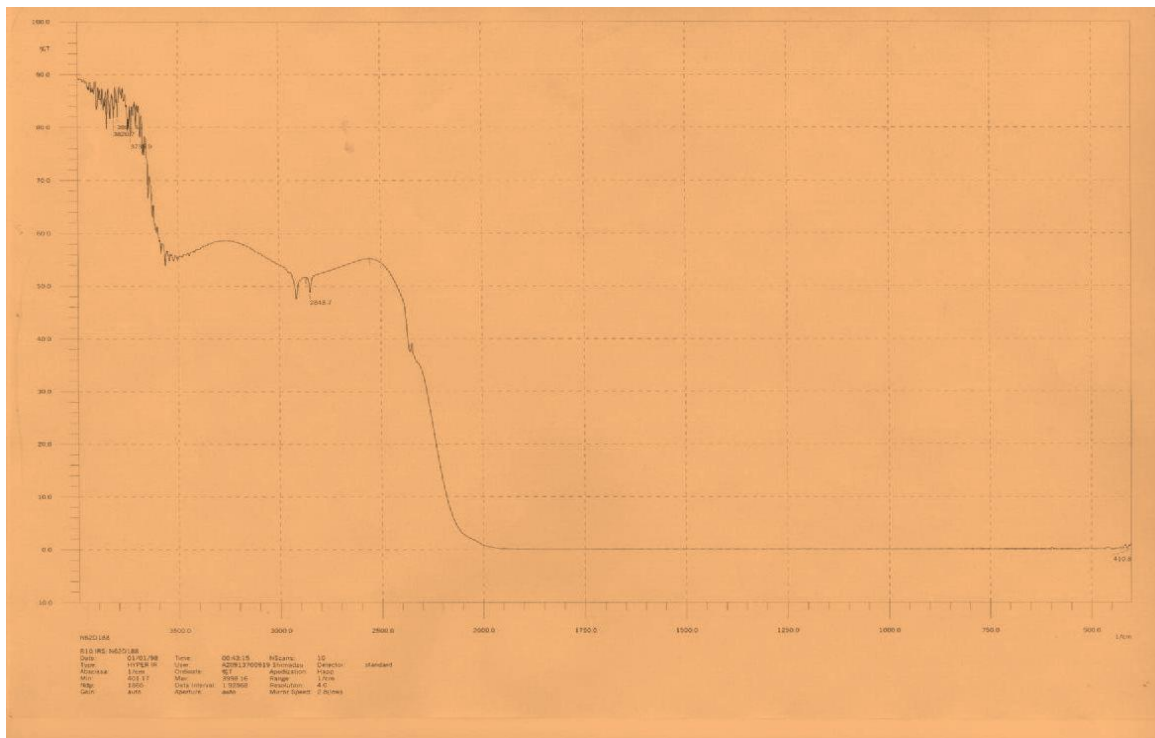


الشكل (4-7): تكبير للشكل (4-6) طيف العينة المرسبة بأكسيد التيتان (4 مرات غمر) وغير معالجة حراريا

2.2.6.IV. طيف العينة المرسبة بأكسيد التيتان (4 مرات غمر) و الملدنة عند درجة 300°C

لمدة 2 ساعة :

يمثل الشكل (4-8) طيف الاشعة تحت الحمراء حيث نميز من خلاله مناطق الامتصاص التالية :

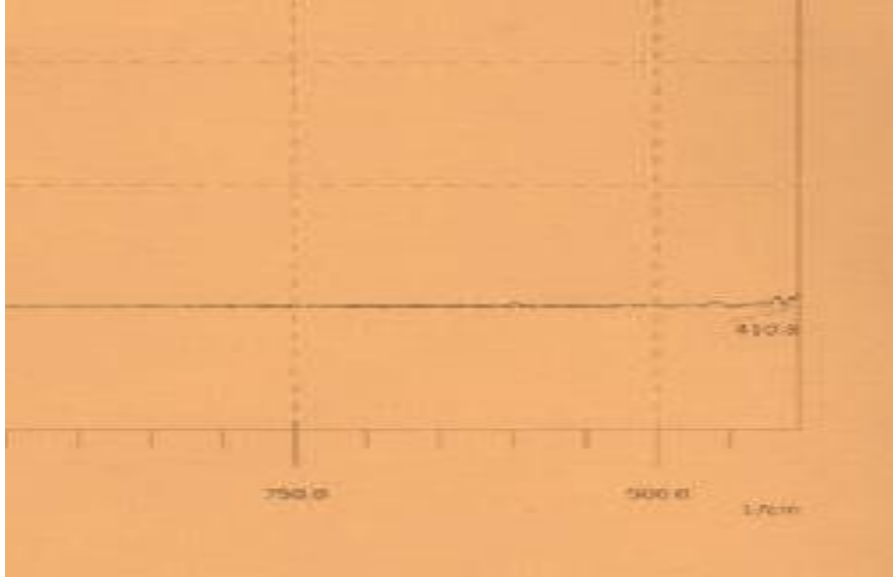


الشكل (4-8): طيف العينة المرسبة بأكسيد التيتان (4 مرات غمر)و المدنة عند درجة  $300^{\circ}\text{C}$  لمدة 2 ساعة

\*منطقة الطيف 3500 الى  $4000\text{cm}^{-1}$ : نلاحظ ظهور امتصاصات كثيفة في هذا المجال ترجع بدرجة الأولى الى اهتزازات جزيئات الماء ، بالإضافة الى اهتزازات مجموعة الهيدروكسيل (OH) مثلا عند  $3735.9\text{cm}^{-1}$  .

\*منطقة الطيف  $2500 - 3000\text{cm}^{-1}$  : نلاحظ ظهور امتصاص مزدوج عند  $2848.7\text{cm}^{-1}$  وتعود الى اهتزاز الرابطة O-H أما الامتصاص الأخر عند 2916 فيعود الى اهتزاز الرابطة C-H

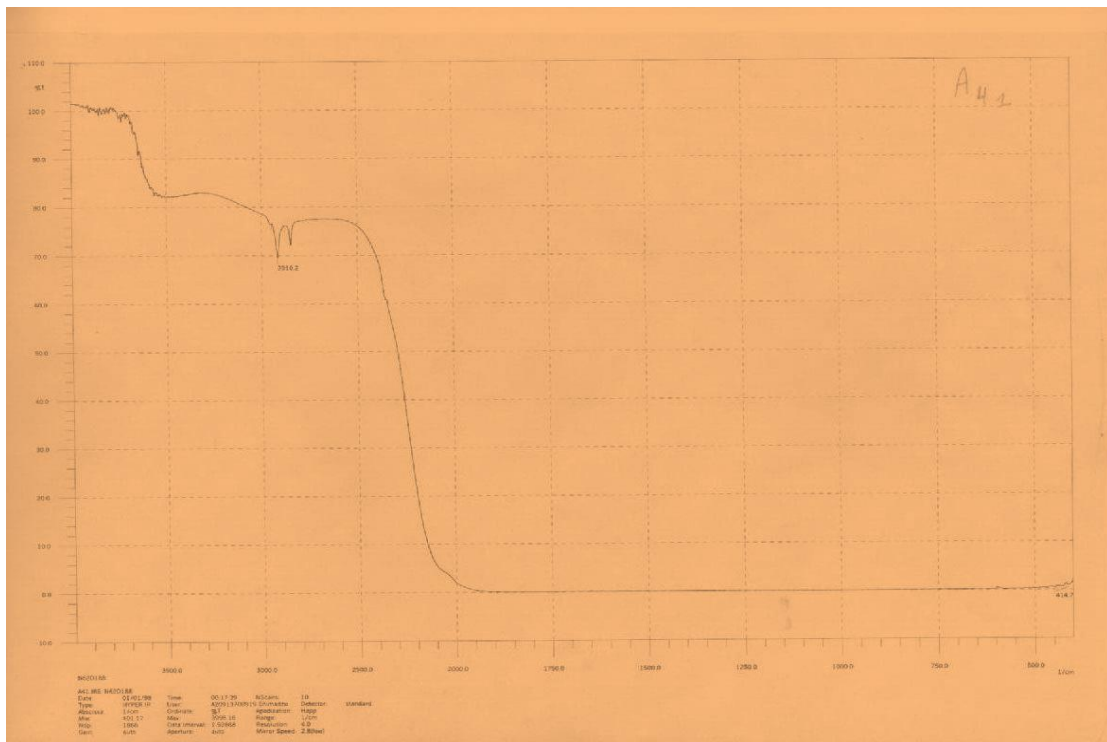
\*منطقة الطيف  $410.8\text{cm}^{-1}$ : تعود الاهتزازات الى رابطة Ti-O-Ti، ضعف الاهتزازات أو ضعف الامتصاص راجع الى تشكل  $\text{TiO}_2$  بكميات قليلة مقارنة بباقي جزيئات مكونات محلول التحضير



الشكل (4-9): تكبير للشكل (4-8) طيف العينة المرسبة بأكسيد التيتان (4 مرات غمر) و الملدنة عند درجة  $300^{\circ}\text{C}$  لمدة 2 ساعة

#### IV.3.2.6. طيف العينة المرسبة بأكسيد التيتان (4 مرات غمر) و الملدنة عند الدرجة

$450^{\circ}\text{C}$  لمدة 2 ساعة:

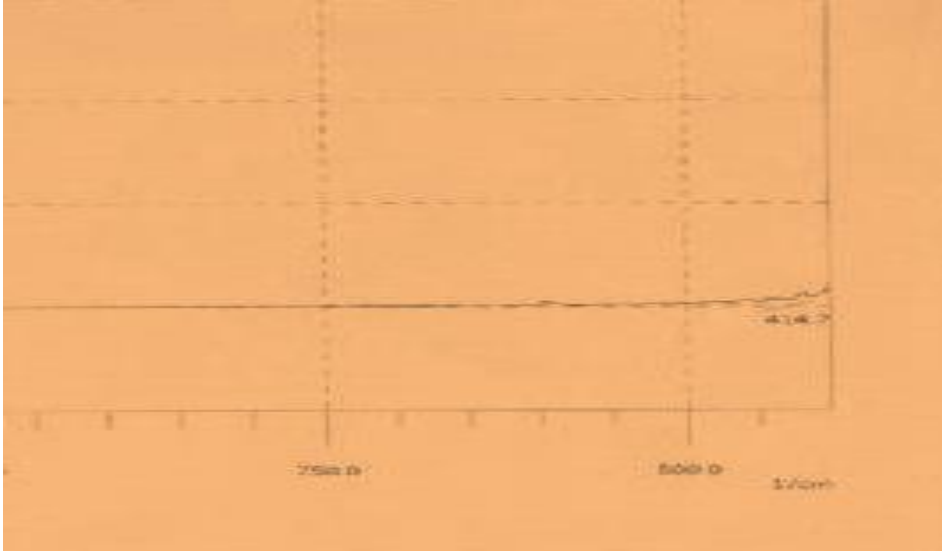


الشكل (4-10): طيف العينة المرسبة بأكسيد التيتان (4 مرات غمر) و الملدنة عند الدرجة  $450^{\circ}\text{C}$  لمدة 2 ساعة

\*منطقة الطيف 3500 الى  $4000\text{cm}^{-1}$ : نلاحظ في طيف هذه العينة ضعف الاهتزازات التي تعود الى اهتزاز جزيئات الماء و هذا راجع الى ارتفاع درجة التلدين

\*منطقة الطيف 2000 الى  $3000\text{cm}^{-1}$ : نلاحظ اهتزازات ترجع الى الرابطتين C-H و O-H عند القيمتين  $\text{cm}^{-1}$  2848.7 و  $2916.2\text{cm}^{-1}$  على التوالي .

\*منطقة الطيف  $400-500\text{cm}^{-1}$ : نلاحظ اهتزازات طفيفة في هذا المجال تعود الى اهتزازات الرابطة Ti-O مثلا عند  $\text{cm}^{-1}$  414.7<sup>1</sup> و هو راجع لتشكيل  $\text{TiO}_2$  بكميات قليلة.



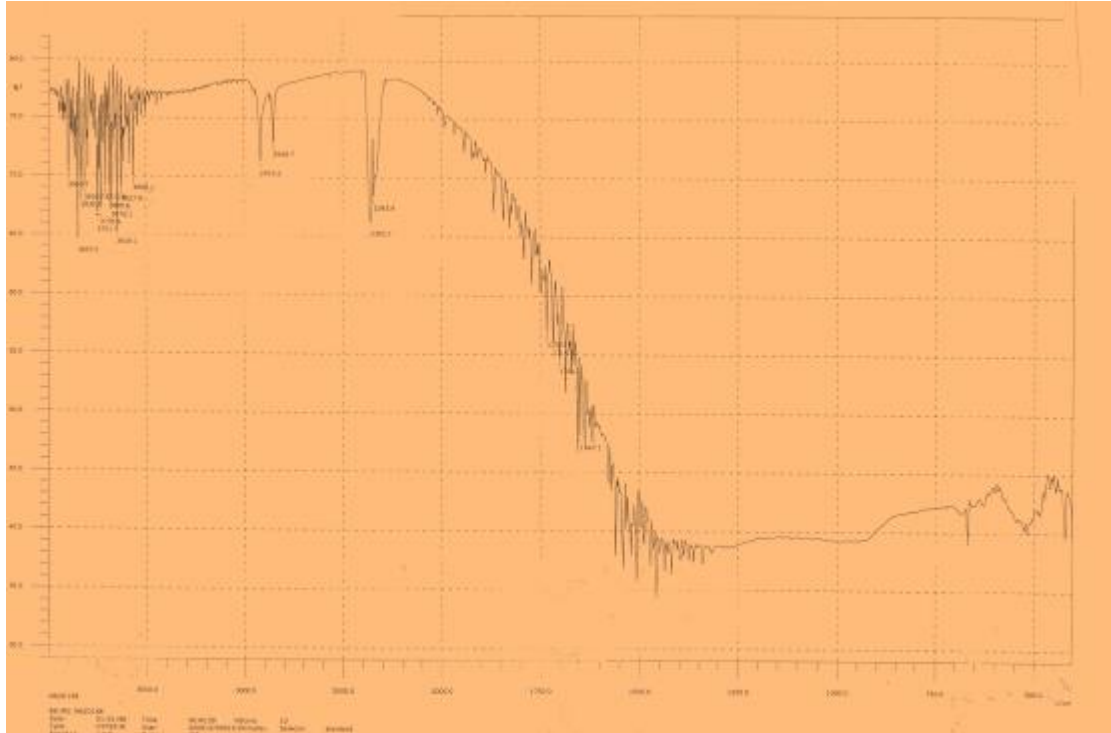
الشكل (11-4): تكبير للشكل (4-10) طيف العينة المرسبة بأكسيد التيتان (4 مرات غمر) و الملدنة عند الدرجة

$450^{\circ}\text{C}$  لمدة 2 ساعة

#### IV.4.2.6. طيف العينة المرسبة بأكسيد التيتان (6 مرات غمر) و الملدنة عند الدرجة

450°C لمدة 2 ساعة:

نميز من خلال هذا الطيف:



الشكل (4-12): طيف العينة المرسبة بأكسيد التيتان (6 مرات غمر) و الملدنة عند الدرجة 450 °C لمدة 2 ساعة

\*منطقة الطيف 3000-4000  $\text{cm}^{-1}$ : نلاحظ حزم امتصاصات كثيفة محصورة في المجال 3566.1 إلى 3903.7  $\text{cm}^{-1}$  تعود

اغلبها الى اهتزازات جزيئات الماء الممتص و التي تتعلق درجة ظهورها بدرجة امتصاصية الطبقات الرقيقة  $\text{TiO}_2$  للماء عند درجة حرارة معينة ، أما نقصان شدة اهتزازات الجزيئات الماء يرجع الى زيادة نقاوة الأفلام المرسبة المتعلقة بشروط تحضير المحلول الابتدائي و على درجة حرارة التلدين. بالإضافة الى ظهور اهتزازات مجموعة الهيدروكسيل (OH).

\*منطقة الطيف 2000-3000  $\text{cm}^{-1}$ : نلاحظ ظهور امتصاص في المجال المحصور بين 2000 و 2500  $\text{cm}^{-1}$  عند حوالي  $\text{cm}^{-1}$

$2343.4$  و  $2360.7$   $\text{cm}^{-1}$  يعود الى اهتزاز رابطة  $\text{C}\equiv\text{C}$ .

أيضا وجود امتصاص بين 2500 و  $3000\text{ cm}^{-1}$  عند  $2848.7\text{ cm}^{-1}$  تعود الى اهتزاز الرابطة المجموعة الوظيفية O-H

وعند  $2916.2\text{ cm}^{-1}$  تعود الى اهتزازات الرابطة المجموعة الوظيفية C-H

\*منطقة الطيف  $1200 - 1750\text{ cm}^{-1}$ : المجال من 1500 الى  $1600\text{ cm}^{-1}$  يمثل اهتزاز جزيئات الماء و من  $\text{cm}^{-1}$

الى  $1640\text{ cm}^{-1}$  الى اهتزازات الرابطة المجموعة الوظيفية C=O (استر)

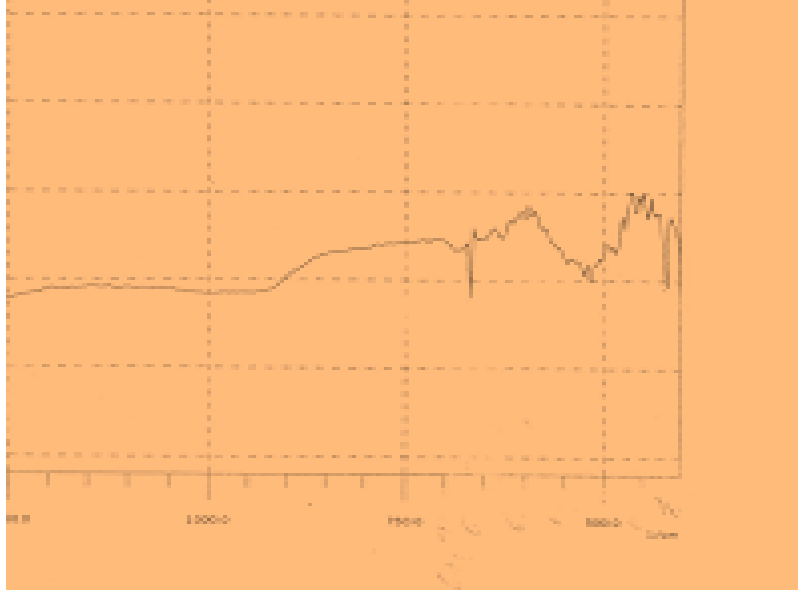
المجال من  $1200 - 1500\text{ cm}^{-1}$  يعود الى اهتزازات الرابطة Ti-O-Ti حسب بعض أعمال سابقة [68].

\*منطقة الطيف  $400 - 750\text{ cm}^{-1}$ : خلافا للأطياف السابقة نلاحظ في هذا الطيف نطاقات امتصاص كثيفة نوعا ما، هذا راجع

لزيادة عدد مرات الغمر (6 مرات) أي تشكل  $\text{TiO}_2$  بكميات أكبر من المرات السابقة (4 مرات غمر) .

إذ توجد قمم امتصاص محصورة في المجال  $400 - 500\text{ cm}^{-1}$  ترجع لرابطة Ti-O الموجودة ضمن السلسلة

[Ti-O-Ti-O-Ti-O] و هو مجال مهم إذ يمكننا من القول أن مرحلة الاناثاز موجودة بالفعل في هذه العينة [70]



الشكل (4-13): تكبير للشكل (4-12) طيف العينة المرسبة بأكسيد التيتان (6 مرات غمر) و المدنة عند الدرجة

$450^\circ\text{C}$  لمدة 2 ساعة

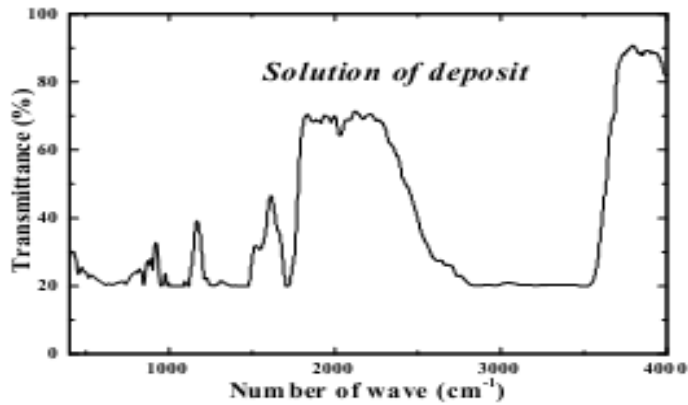


من خلال هذه الدراسة لاحظنا وجود عصابات امتصاص للماء و الجزيئات العضوية رغم التحفيف عند درجة حرارة تقدر ب  $^{\circ}\text{C}$  100، إذا بمذه النتيجة نكون قد برنا استعمال المعالجة الحرارية اللازمة لإعداد الطبقات الرقيقة.

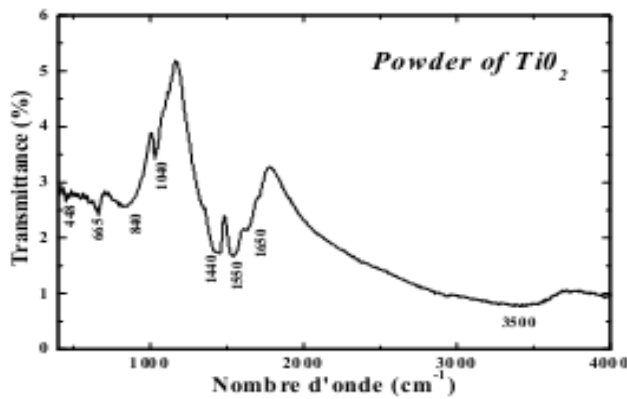
أما في ما يخص ظهور بعض مجالات الامتصاص الغير المعرفة فهذا راجع احتمالا الى وجود بعض العناصر العضوية المتبقية (الشوائب) أثناء عملية التحضير.

#### 5.2.6.IV. مقارنة بين أطيف العينات المرسبة و طيف مسحوق $\text{TiO}_2$ وطيف محلول الترسيب:

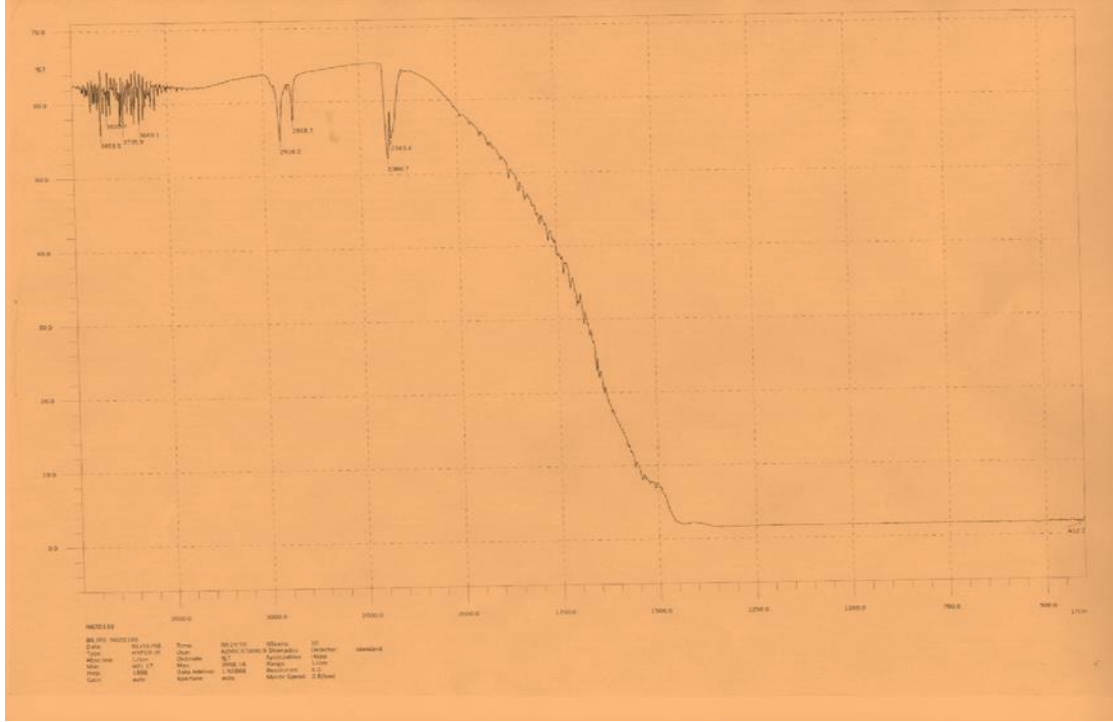
قمنا بمقارنة أربعة أطيف للأشعة تحت الحمراء و هي: طيف محلول الترسيب طيف مسحوق  $\text{TiO}_2$ ، طيف العينة المرسبة ب4 مرات غمر و الغير معالجة حراريا و طيف العينة المرسبة ب6 مرات غمر و المعالجة عند درجة حرارة  $^{\circ}\text{C}$  450. الأطيف موضحة في الأشكال التالية :



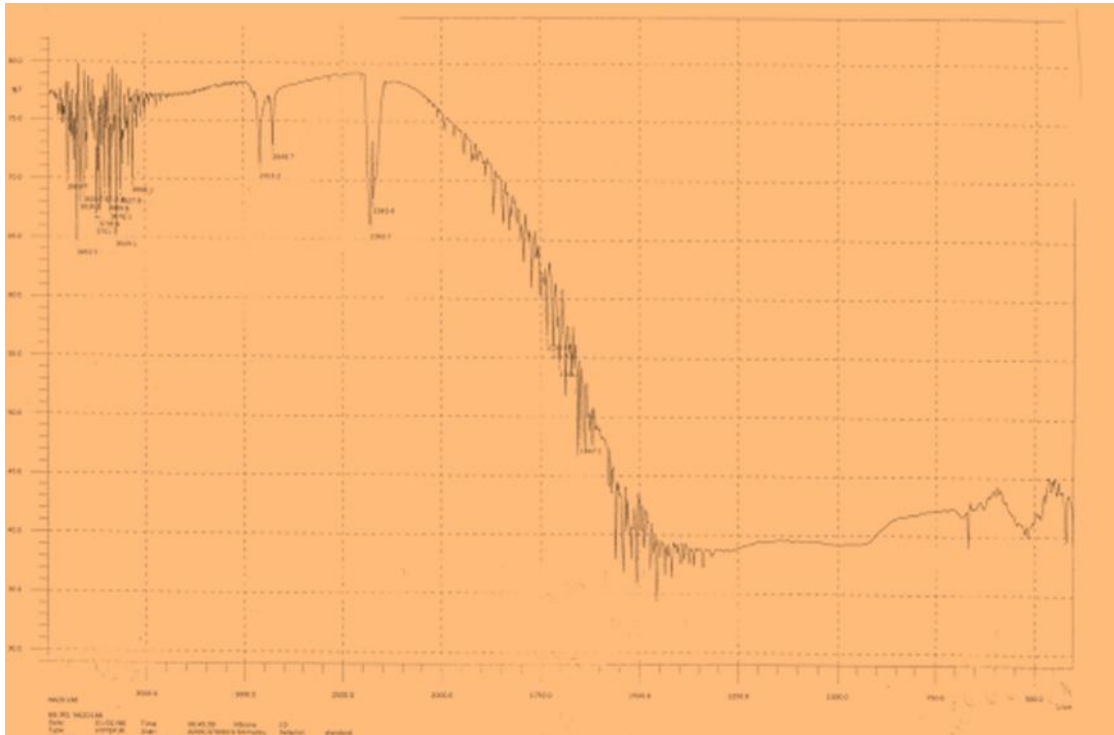
الشكل (4-14): طيف الأشعة تحت الحمراء لمحلول الترسيب



الشكل (4-15): طيف الأشعة تحت الحمراء لمسحوق  $\text{TiO}_2$



الشكل (4-16) : طيف العينة المرسبة بأكسيد التيتان (4 مرات غمر) وغير معالجة حراريا



الشكل (4-17): طيف العينة المرسبة بأكسيد التيتان (6 مرات غمر) و معالجة حراريا عند  $450^{\circ}\text{C}$

#### IV.1.5.2.6.1.5.2.6. مقارنة طيف الأشعة تحت الحمراء للعينة المرسبة 4 مرات غمر و الغير معالجة

حراريا مع طيف المسحوق  $TiO_2$  و طيف محلول الترسيب:

من هذه المقارنة بين الأطياف الثلاثة نلاحظ وجود عدة امتصاصات للروابط  $Ti-O$  و  $Ti-O-Ti$  محصورة في المجال (400 إلى  $2000\text{ cm}^{-1}$ ) ، أما طيف محلول الترسيب و الذي حضر بمزج عدة مركبات ، فنلاحظ تناقص شدة امتصاصات هذه الروابط الأخيرة مقارنة بشدة امتصاصها في طيف مسحوق  $TiO_2$  . بالإضافة لظهور امتصاصات جديدة ناتجة عن مركبات التحضير ، حيث في المجال من 3500 إلى  $4000\text{ cm}^{-1}$  نلاحظ قمم امتصاصات شديدة ترجع الى اهتزاز جزيئات الماء ، كذلك قمم امتصاصات موجودة في المجال من 2000 إلى  $3000\text{ cm}^{-1}$  ترجع الى الروابط  $O-H$  و  $C-H$  الداخلة في تركيب المذيب . اما من خلال طيف العينة فنلاحظ ظهور طفيف لامتصاصات الروابط  $Ti-O$  و  $Ti-O-Ti$  و هذا راجع لتشكيل ثنائي أكسيد التيتان بكميات قليلة ، بالإضافة لملاحظة نفس الروابط السابقة مع امتصاصات كثيفة لاهتزازات جزيئات الماء .

#### IV.2.5.2.6. مقارنة طيف الأشعة تحت الحمراء المرسبة 6 مرات غمر و معالجة حراريا عند

$400^\circ\text{C}$  مع طيف المسحوق  $TiO_2$  و طيف محلول الترسيب:

نلاحظ من خلال طيف العينة تواجد اهتزازات الروابط  $Ti-O$  و  $Ti-O-Ti$  بشكل واضح لكن أقل من الطيفين الآخرين ومحصورة في مجال من 400 إلى  $750\text{ cm}^{-1}$  مما يدل على تشكيل ثنائي أكسيد التيتان بكميات معتبرة ، و هذا راجع لزيادة عدد مرات الغمر ، بالإضافة لتواجد باقي الروابط سابقة الذكر . أما اختفاء بعض القمم التي كانت موجودة في طيف المسحوق فيرجح احتمالا لتأثير المذيب .

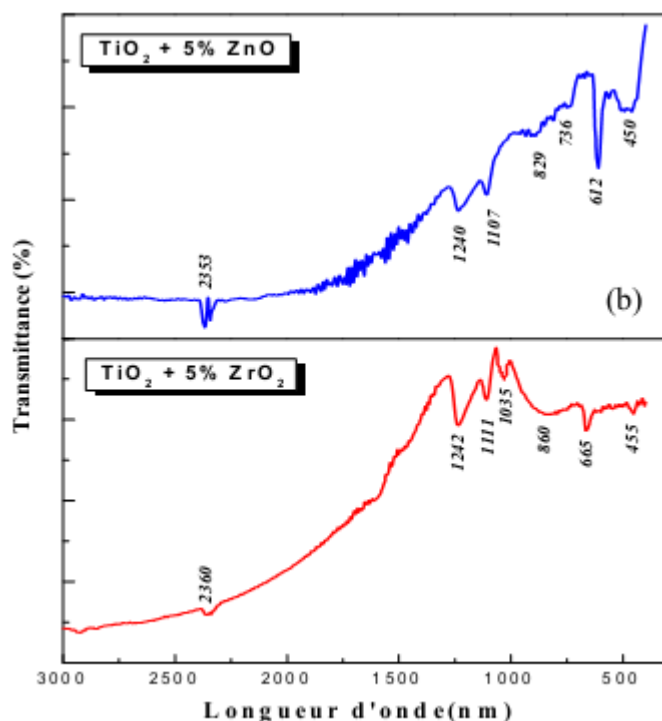
#### IV.6.2.6. تأثير التطعيم على تشكل البنية البلورية لطبقات أكسيد التيتان من خلال تحليل طيف

الأشعة تحت الحمراء:

من خلال أعمال ودراسات سابقة [73] تظهر أطياف الأشعة تحت الحمراء لطبقات رقيقة لأكسيد ثنائي التيتان المطعمة بأكسيد الزركونيوم ( $ZrO_2$ ) او بأكسيد الزنك ( $ZnO$ ) بنسبة 5% لكلا الأكسيدين و المدونة عند درجات حرارة مختلفة لمدة 2 ساعة

، بينت النتائج المتحصل عليها أن التطعيم بأكسيد الزركونيوم ( $ZrO_2$ ) أو أكسيد الزنك ( $ZnO$ ) أدى الى انزياح للامتصاصات بمجموعة الهيدروكسيل OH في جزيء الماء حيث ظهرت عند  $2360\text{ cm}^{-1}$  بدلا من  $2353\text{ cm}^{-1}$  في حالة ثنائي أكسيد التيتان غير المطعم، أما باقي القمم الأخرى في حالة التطعيم بأكسيد الزركونيوم ( $ZrO_2$ ) تقع عند

$1242\text{ cm}^{-1}$ ،  $1111\text{ cm}^{-1}$ ،  $1035\text{ cm}^{-1}$  و  $860\text{ cm}^{-1}$ . أما التطعيم بأكسيد الزنك فتقع عند  $1240\text{ cm}^{-1}$ ،  $1107\text{ cm}^{-1}$  و  $736\text{ cm}^{-1}$ ، والتي تتميز اهتزازات الروابط Ti-OH. و القمة  $665\text{ cm}^{-1}$  بدلا من  $612\text{ cm}^{-1}$  والتي توافق الرابطة Ti-O-Ti.



الشكل (4-18): طيف الأشعة تحت الحمراء لطبقات الرقيقة لثنائي أكسيد التيتان المطعمة بنسبة 5% من الزنك و ب5%

من الزركونيوم المرسبة ب 4 مرات غمر و المعالجة حراريا عند  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$

#### 3.6.IV. التحليل بالمجهر الضوئي :

استعملنا مجهر ضوئي من نوع ZEISS بقوة تكبير 2500 مرة بمخبر الكيمياء بالكلية قصد الدراسة المورفولوجية لسطح العينات و خاصة تأثير عدد مرات الغمر و درجة حرارة التلدين على الطبقة الرقيقة .

#### 1.3.6.IV. العينة المرسبة (4 مرات غمر) و الغير معالجة حراريا:

تظهر الدراسة المجهرية التغير في اللون دلالة على وجود الطبقة الرقيقة الموزعة بشكل متجانس نسبيا تتخلله بعض البقع المتبقية من محلول الترسيب ، الشكل (4-19)



الشكل (4-19): الملاحظة المجهرية لعينة مرسبة و غير معالجة حراريا (4 مرات غمر)

#### 2.3.6.IV. العينة المرسبة (4 مرات غمر) و معالجة حراريا عند درجة حرارة 300°C لمدة 2

ساعة:

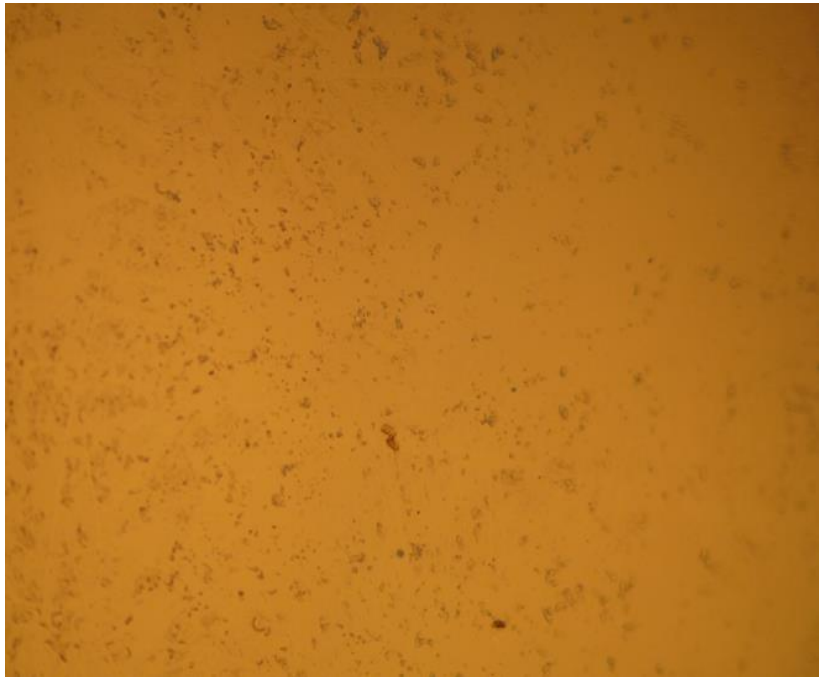
نلاحظ أن السطح أصبح أكثر تجانس مع اختفاء جزئي للبقع المتبقية تحت تأثير درجة حرارة التلدين



الشكل(4-20) : الملاحظة المجهرية لعينة مرسبة و المعالجة حراريا عند درجة  $300^{\circ}\text{C}$  (4 مرات غمر)

3.3.6.IV.العينة المرسبة (4 مرات غمر) ومعالجة حراريا عند درجة حرارة  $450^{\circ}\text{C}$  لمدة 2

ساعة: نلاحظ أنه يغلب على السطح اللون الاصفر أي نسبة أكبر من نقاوة الطبقة الرقيقة



الشكل(4-21) : الملاحظة المجهرية لعينة مرسبة و المعالجة حراريا عند درجة  $450^{\circ}\text{C}$  (4 مرات غمر)

#### IV.4.3.6. العينة المرسبة (6مرات غمر ) والمعالجة حراريا عند $450^{\circ}\text{C}$ لمدة 2 ساعة:

من خلال الملاحظة المجهرية نستنتج لعدد مرات الغمر تأثير على سمك الطبقة المرسبة و كثافتها، خلافا للعينات السابقة يظهر السطح بلون داكن دلالة على وجود طبقة بسمك و كثافة اكبر مع توزع متجانس لمكوناته.



الشكل (4-22): الملاحظة المجهرية لعينة مرسبة و المعالجة حراريا عند درجة  $450^{\circ}\text{C}$  (6مرات غمر)

يمكننا أن نستنتج من هذه الدراسة أن لون الطبقات الرقيقة يتغير تبعا لتغير درجة حرارة التلدين و سمك الطبقات الرقيقة .

## الاستنتاجات العامة:

من خلال هذه الدراسة للخصائص الحرارية ، النبوية و المورفولوجية للطبقات الرقيقة من ثنائي أكسيد التيتان المحضرة بطريقة Sel Gel ، إذ أن المتغيرات المستخدمة لرصد هذه الخصائص هي : عدد مرات الغمر ، سرعة السحب ، درجة الحرارة و مدة المعالجة الحرارية ، أثبتنا أن لهذه الأخيرة تأثير على الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة المتحصل عليها.

من خلال تحليل حيود الأشعة السينية لاحظنا أن الطبقات المتحصل عليها تتبلور بعد درجة حرارة التلدين  $400^{\circ}\text{C}$  و هذا يظهر طور الأناتاز ، بالإضافة لطور البروكيت . أما عدم ظهور طور الروتيل فهذا يرجع احتمالاً لدرجة التلدين الغير الكافية . كما بين المخطط وجود علاقة بين سرعة السحب بعد الغمر و عدد مرات الغمر بسرعة التبلور ، إذ توجد علاقة عكسية بين سرعة التبلور و سرعة السحب.

أما من خلال الأعمال السابقة و التي قامت بتحضير و دراسة طبقات رقيقة لثنائي أكسيد التيتان مطعمة ، فنستنتج أن التطعيم يعتبر محفز لتبلور بلورة  $\text{TiO}_2$  . حيث من خلال تحليل أطياف حيود الأشعة السينية للمساحيق ثنائي أكسيد التيتان المطعم بأكسيد الزنك  $\text{ZnO}$  أو أكسيد الزركونيوم  $\text{ZrO}_2$  ، لوحظ أن التطعيم أدى الى تكون بالإضافة للبنية لا بلورية طور الأناتاز  $\text{Anatase}$  ، هذا يعني أن التطعيم يتسبب في تبلور أكسيد التيتان.

أما تحليل أطياف الأشعة السينية للطبقات الرقيقة المطعمة لوحظ أن التطعيم أدى الى تسريع تبلور أكسيد التيتان ، حيث بدأ التبلور عند درجة حرارة التلدين  $286^{\circ}\text{C}$  في حالة التطعيم بالزركونيوم بدلا من  $400^{\circ}\text{C}$  في الطبقات الرقيقة غير المطعمة في حالة دراستنا أما التطعيم بالزنك أدى الى تأخر التبلور الى  $425^{\circ}\text{C}$

تحليل الأشعة تحت الحمراء المستعمل لفهم سلوك الناجم عن المواد المعالجة حرارياً فلو لاحظ أن مجالات عالية التردد ترجع للاهتزازات جزيئات الماء و الجزيئات العضوية ، أما المجالات المنخفضة فتجع الى روابط  $\text{Ti-O}$  و  $\text{Ti-O-Ti}$  لبلورة أكسيد التيتان . من خلال أطياف الأشعة تحت الحمراء لوحظ اختلاف في اهتزازات روابط بلورة أكسيد التيتان ، إذ في أطياف العينات المرسبة بأربعة مرات غمر نلاحظ امتصاصات ضعيفة و محصورة في مجال صغير من  $400$  الى  $500\text{ cm}^{-1}$  هذا راجع لتشكيل ثنائي أكسيد التيتان بكميات قليلة، عكس ما لوحظ في طيف العينة المرسبة بستة مرات غمر وجود امتصاصات كثيفة و اتساع مجال تواجدتها من  $400$  الى  $750\text{ cm}^{-1}$  وهذا يرجع لتشكيل ثنائي أكسيد التيتان بكميات كبيرة .



لوحظ أيضا تواجد امتصاصات كثيفة لجزيئات الماء في أغلب الأطياف رغم تغير درجات حرارة التلدين ، هذا ما يبرر ضرورة استعمال المعالجة الحرارية وكذلك اختيار المجال الحراري.

من خلال الدراسة المجهرية بالمجهر الضوئي تبين تزايد تجانس و نقاوة الطبقة الرقيقة تبعاً لزيادة درجة حرارة التلدين.

بالإضافة الى تغير اللون اعتمادا على عدد مرات الغمر (أي السمك) بغض النظر عن تغير درجة حرارة التلدين ، و بالتالي نستنتج أن الزيادة في السمك و درجة حرارة التلدين تؤثر على الحالة البنيوية و المورفولوجية للطبقات الرقيقة المرسبة و بالتالي على الخواص الفيزيائية كالضوئية و الكهربائية مثلا.

الملحق رقم 1

Ti	2 $\theta$	Int	h	k	l
Titanium	35.093	25	1	0	0
	38.421	30	0	0	2
	40.170	100	1	0	1
	53.004	13	1	0	2
	62.949	11	1	1	0
	70.661	11	1	0	3
	74.157	1	2	0	0
	76.218	9	1	1	2
	77.368	6	2	0	1
	82.290	1	0	0	4
86.759	1	2	0	2	
Sys.: Hexagonal	S.G. $P6_3/mmc$ (194)	92.729	1	1	0
a: 2.9505(1) b:	c: 4.6826(3) A:	C: 1.5871	102.361	2	2
			105.798	1	2
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 2	mp:	109.042
					114.278
Ref: Ibid.					119.256

Dx: 4.506 Dm:  $SS/FOM_{17} = 38(.0026, 17)$

Color: Gray

Peak height intensity. Sample was obtained from A.D. Mackay Inc. CAS #: 7440-32-6. Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 6.7%. Component of pyrotechnic boom powders. Mg type. Silicon used as an internal stand. PSC: hP2. Validated by calculated pattern. To replace 5-682. Mwt: 47.90. Volume[CD]: 35.30.



21-1272

Wavelength= 1.54056 \*

TiO <sub>2</sub>				2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
<b>Titanium Oxide</b>				25.281	100	1	0	1	118.434	4	2	1	9
				36.946	10	1	0	3	120.099	2	2	2	8
				37.80	20	0	0	4	121.720	<2	4	1	3
Anatase, syn				38.575	10	1	1	2	122.331	2	4	0	4
Rad.:	$\lambda$ :	Filter:	d-sp:	48.049	35	2	0	0	131.029	2	4	2	0
Cut off:	Int.:	I/Corr.:	3.3	53.890	20	1	0	5	135.991	<2	3	2	7
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 82 (1969)				55.060	20	2	1	1	137.384	4	4	1	5
				62.119	4	2	1	3	143.879	2	3	0	9
				62.688	14	2	0	4	150.028	4	4	2	4
				68.760	6	1	1	6	152.622	2	0	0	12
				70.309	6	2	2	0					
Sys.: Tetragonal				74.029	<2	1	0	7					
S.G. $M_1/$ amd (141)				75.029	10	2	1	5					
a: 3.7832	b:	c: 9.5139	A:	76.017	4	3	0	1					
C: 2.5134				80.725	<2	0	0	8					
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 4	82.136	2	3	0	3					
mp:				82.659	6	2	2	4					
Ref: Ibid.				83.147	4	3	1	2					
				93.217	2	2	1	7					
Dx: 3.893	Dm:	SS/FOM <sub>30</sub> = 7:(.0116, 35)		94.178	4	3	0	5					
Color: Colorless				95.139	4	3	2	1					
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead				98.315	2	1	0	9					
Co., South Amboy, NJ, USA. Anatase and another polymorph,				99.801	2	2	0	8					
brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal)				101.218	2	3	2	3					
by heating above 700 C. Pattern reviewed by Holzer, J.,				107.444	4	3	1	6					
McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, ND, USA, ICDD				108.959	4	4	0	0					
Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and				112.836	<2	3	0	7					
calculated patterns. O2 Ti type. PSC: t112. Validated by				113.857	2	3	2	5					
calculated pattern. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 136.31.				114.904	2	4	1	1					

21-1276

Wavelength= 1.54056

TiO2	2 $\theta$	Int	h	k	l
<b>Titanium Oxide</b>	<b>27.446</b>	100	1	1	0
	<b>36.085</b>	50	1	0	1
	<b>39.187</b>	8	2	0	0
Rutile, syn	<b>41.225</b>	25	1	1	1
	<b>44.050</b>	10	2	1	0
Rad.: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ : 1.54056 Filter: Mono d-sp:	<b>54.322</b>	60	2	1	1
Cut off: Int.: Diffract. I/cor.: 3.40	<b>56.640</b>	20	2	2	0
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 83 (1969)	<b>62.740</b>	10	0	0	2
	<b>64.038</b>	10	3	1	0
	<b>65.478</b>	2	2	2	1
	<b>69.008</b>	20	3	0	1
Sys.: Tetragonal S.G.: P4 <sub>2</sub> /mnm (136)	<b>69.788</b>	12	1	1	2
a: 4.5933 b: c: 2.9592 A: C: 0.6442	<b>72.408</b>	2	3	1	1
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 2 mp:	<b>74.409</b>	1	[ 3	2	0 ]
Ref: Ibid.	<b>76.508</b>	4	2	0	2
	<b>79.819</b>	2	2	1	2
	<b>82.333</b>	6	3	2	1
	<b>84.258</b>	4	4	0	0
Dx: 4.250 Dm: 4.230 SS/FOM: F <sub>30</sub> = 107(.0088, 32)	<b>87.461</b>	2	4	1	0
ω: 2.9467 η <sub>ω</sub> β: 2.6505 ε <sub>γ</sub> : Sign: + 2V:	<b>89.555</b>	8	2	2	2
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 575	<b>90.705</b>	4	3	3	0
	<b>95.272</b>	6	4	1	1
	<b>96.014</b>	6	3	1	2
	<b>97.173</b>	4	4	2	0
	<b>98.511</b>	<1	[ 3	3	1 ]
Color: White	<b>105.095</b>	2	4	2	1
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, NJ, USA. No impurity over 0.001%. Two other polymorphs, anatase (tetragonal) and brookite (orthorhombic), converted to rutile on heating above 700 C. Optical data on specimen from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I 555. Opaque mineral optical data on specimen from Sweden: R3R%=20.3, Disp.=Std., VHN100=1132-1187, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, ND, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. Naturally occurring material may be reddish brown. O2 Ti type. Rutile group, rutile subgroup. Also called: titania.Tungsten used as an internal stand. PSC: tP6. Validated by calculated pattern. Mwt: 79.90. Volume[CD]: 62.43.	<b>106.015</b>	2	1	0	3
	<b>109.402</b>	2	1	1	3
	<b>116.222</b>	4	4	0	2
	<b>117.522</b>	4	5	1	0
	<b>120.054</b>	8	2	1	3
	<b>122.783</b>	8	4	3	1
	<b>123.655</b>	8	3	3	2
	<b>131.841</b>	6	4	2	2
	<b>136.542</b>	8	3	0	3
	<b>140.044</b>	12	5	2	1
	<b>143.107</b>	2	4	4	0
	<b>155.856</b>	2	5	3	0



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

الملحق رقم 2

جدول: جدول بيانات التحليل الطيفي . أطيف الأشعة تحت الحمراء

Liaison	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité et commentaire
Liaison OH libre	Entre 3500 et 3700 cm <sup>-1</sup>	Bande fine et moyenne.
Liaison OH liée (liaison hydrogène)	Entre 3100 et 3500 cm <sup>-1</sup>	Bande forte et large.
Liaison N-H	Entre 3050 et 3500 cm <sup>-1</sup>	Bande forte.
Liaison C=O	Entre 1700 et 1800 cm <sup>-1</sup>	Bande forte.
Liaison C-H	Entre 2900 et 3100 cm <sup>-1</sup>	Bande moyenne à forte
Liaison C=O des esters	Entre 1700 et 1750 cm <sup>-1</sup>	Bande forte.
	Entre 1660 et 1740 cm <sup>-1</sup>	Bande forte.
Liaison C=O des amides	Entre 1630 et 1710 cm <sup>-1</sup>	Bande forte.
Liaison C-H de CHO	Entre 2650 et 2800 cm <sup>-1</sup>	Bande moyenne.
Liaison OH des acides carboxyliques	Entre 2500 et 3300 cm <sup>-1</sup>	Bande forte et large.
Liaison C-O des acides carboxyliques	Entre 1200 et 1320 cm <sup>-1</sup>	Bande forte.
Liaison C-O des esters	Entre 1210 et 1260 cm <sup>-1</sup>	Bande forte.
Liaison NH des amides	Entre 3050 et 3500 cm <sup>-1</sup>	Deux bandes moyennes larges.
Liaison NH des amides substituées	Entre 3050 et 3400 cm <sup>-1</sup>	Bande moyenne large.

المراجع



- [1] D.B. WOLFE, J.C. LOVE, K.E. PAUL, M.L. CHABINYC and G.M WHITESIDES, Appl. Phys. Lett., 12, 80 , (2002)
- [2] J.P. BEARINGER, C.A. ORME and J.L. GILBERT, surface science, 491, pages 370–387, (2001)
- [3] M GRATZEL, P. BONHOTE, Développement d'un nouveau type de cellules solaires basées sur des films semi-conducteurs nanocristallin, Institut de Chimie physique, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, (1995).
- [4] L. ZNAIDI et al., Synthèse d'aérogels nanométriques de TiO<sub>2</sub> et leur application photocatalytique, laboratoire d'ingénierie des matériaux et des hautes pressions, CNRS-UPR 1311, Université Paris XIII,(1998)
- [5] J. RANCOURT, Optical thin films, User's handbook, Mac Graw Hill, New York, (1987)
- [6] L.HU, T.YOKO, H.KOZUKA and S. SAKKA, Thinsolid films, 219, 18, (1992).
- [7] RACHID GHERIANI, (2445), Thèse de Doctorat D'Etat
- [8] K. ZINE ALI, Thèse de magister, Université Houari Boumediene Alger, cité par A. KABIR, Thèse de magister Université de Skikda (2003)
- [9] K. R.MURALI, S. KUMARESAN, Chalcogenide Letters 6-1(2009)17 – 22.
- [10] C. pedonssat, doctorat es science, uni. Paul sabaties tonlonse (1999).

- [11] N. Attl, thèse d'état, Constantine (2003).
- [12] F. O. Hassani ; "couches minces d'oxydes spinelles et nano composites spinelles-CuO A propriétés semi-conductrice destinées A la réalisation de capteurs de gaz " ; Thèse de Doctorat, Université de Toulouse (2009).
- [13] K. Byrappa, T. Adschiri / Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 53 (2007) 117-166.
- [14] M. Yoshimura, S. E. Yoo, H. Hayashi, and N. Ishizawa, "Preparation of BT Thin Film by Hydrothermal-Electrochemical Method", Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) L2007-2009.
- [15] M. Yoshimura and W. Suchanek, "In Situ Fabrication of morphology-controlled advanced ceramic materials by Soft Solution Processing", Solid State Ionics, 98 (1997) 197-208.
- [16] J.P. Wiff, V.M. Fuenzalida, R.A. Zárate, J.L. Arias, M.S. Fernández, J. Phys., Condens. Matter 16 (2004) S1345.
- [17] M. Yoshimura, S.- E. Yoo, H. Hayashi, N. Ishizawa, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 2007.
- [18] J.P. Wiff a,c, V.M. Fuenzalida a,c, J.L. Arias b,c, M.S. Fernandez b,c Materials Letters 61 (2007) 2739-2743.
- [19] Sakka S. -Handbook of sol-gel science and technology processing, Characterization and Applications, Kluwer Academic Publisher, USA, 2005.

- [20] C.J.Brinker, K.D.Keefer, D.W.Schaefer, and C.S.Ashley, J. Non crystalline Solids, 48 (1982) 47.
- [21]Kyprianidou-Leodidou T., Caseri W. and Suter W.U. -Size Variation of PbS Particles in High-Refractive-Index Nanocomposites. J. Phys. Chem. 1994, 98(36), 8992-8997.
- [22] Wang C.C., Zhang Z. and Ying J.Y. -Photocatalytic decomposition of halogenated organics over nanocrystalline titania. Nanostruct.Mater. 1997, 9(1-8), 583-586.
- [23]Gacoin T., Mailer L. and Boilot J.P. -Sol-gel transition in CdS colloids. Chem. Mater. 1997, 7(6), 859-860.
- [24]Schmidt H. -Chemistry of material preparation by the sol-gel process. J. Non-Cryst. Solids. 1988, 100(1-3), 51-64.
- [25] Mujahid A., Peter A.L. and Dickert F.L. -Chemical Sensors Based on Molecularly Imprinted Sol-Gel Materials. Materials.2010, 3(4), 2196-2217.
- [26] Paterson M.J. and Ben-Nissan B. -Multilayer sol-gel zirconia coatings on 316 stainless steel, Surf. Coat. Technol. 1996, 86-87(1), 153-158.
- [27] Sakka S. and Kozuka H. -Sol-gel preparation of coating films containing noble metal colloids, J. Sol-Gel Sci. Technol. 1998, 13(1-3), 701-705. 28-Garcia C., Gallian P. and Cere S. Electrochemical evaluation of resistance to localised

corrosion of vitreous coatings containing particles applied on metallic substrates for biomedical applications. *Mater.Lett.* 2003, 57(12), 1810–1814.

[28] Liu J-X., Yang D-Z., Shi F. and Cai Y-J. –Sol-gel deposited TiO<sub>2</sub> Film on NiTi surgical alloy for biocompatibility improvement, *Thin Solid Films.* 2003, 429(1-2), 225–230.

[29] Olding T., Sayer M. and Barrow D. –Ceramic sol-gel composite coatings for electrical insulation, *Thin Solid Films.* 2001, 398–399, 581–586.

[30] Surowska B., Bienias J., Walczak M., Sangwal K. and Stoch A. – Microstructure and mechanical properties of ceramic coatings on Ti and Ti-based alloy. *Appl. Surf. Sci.* 2004, 238(1-4), 288–294.

[31] Lechna M., Hołowacz I., Ulatowska A. and Podbielska H. –Optical properties of sol-gel coating for fiberoptic sensors, *Surf. Coat. Technol.* 2002, 151–152(1), 299–302.

[32] Lawrence C. j. and Zhou W. –Spin coating of non – Newtonian fluids.

*J.Non-Newton. Fluid Mech.* 1991, 39(2), 137–187.

[33] <http://www.clean.cise.columbia.edu/process/spintheory.pdf>.

[34] Qudah A.A. –Thin film of optical PH sensors using spin coating techniques. Master Thesis. Al-Azhar University of Gaza.2010.

[35] Qudah A.A. –Thin film of optical PH sensors using spin coating techniques. Master Thesis. Al-Azhar University of Gaza. 2010.

- [36] J.C. PIENET, A. OT HMANI, F. PAILLE, J. MUGNIE R, E. BERNSTEIN and J. DUMAS, *Optical Materials*, 7, 129, (1997)
- [37] R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua, *Optical Material*. Article in press (2007).
- [38] D. Adnane, Thèse de Magister, Université de Constantine (2005).
- [39] Mechiakh, R. Bensaha, R. Gheriani. *Proceedings Fourth Arab Congress on Materials Science ACMS–IV*. Tripoli, Libye, p298, (2005).
- [40] Cesbron F., Lebrun P., Le Cléach J.-M., Deville J. *Quartz et autres minéraux de la silice, Minéraux et fossiles, Hors série n°11*, p100, (2000).
- [41] C.J. BRINKER, A.J HURD, K.J. WARD and U.MACKENZIE, *Fundamentals of sol-gel thin films formation*, Wiley, New York, (1988)
- [42] R.P. SPIERS, C.V. SUBBARAMAN and W. L. WILKINSON, *Ch. Eng. Sciences*, 29, 389, (1974)
- [43] Gheol Ho Heo, Soon-Bo Lee, Jin-Hyo Boo, *Thin Solid Films* 475 (2005)183.
- [44] I. Alessandri et al, *Sensors and Actuators B* 128 (2007) 312.
- [45] Xiu-Tian Zhaoa, et al, *Microélectroniques Journal* 36 (2005) 549.
- [46] H. Bensmira, Thèse de magister, Université Mentouri, Constantine (2004).
- [47] Ulrike diebddd, *Surface Science reports* 48 (2003) 53\_229.

- [48] V. Stengl, et al, *Materials Chemistry and Physics* 105 (2007) 38.
- [49] D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 3331.
- [50] X. Quan, S. Yang, X. Ruan, H. Zhao, *Electrode Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 3770.
- [51] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir* 14 (1998) 3160.
- [52] B.D. Yao, Y.F. Chan, X.Y. Zhang, W.F. Zhang, Z.Y. Yang, N. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 281
- [53] V. Nelea, *Surface and Coatings Technology* 173 (2003) 315
- [54] A. Ibrahim Mater. et al, *Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 848* (2005) 20
- [55] Martienssen and Hans, *Springer handbook of condensed matter and materials data*, Werner Warlimont, Springer Berlin Heidelberg 2005.
- [56] P.G. Wahlbeck and P.W. Gilles, *Journal of the American Ceramic Society* 49 (1966) 180
- [57] X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J. A. Toledo-Antonio, and F. Pedraza, *International Journal of Hydrogen Energy*, 26(2001)1279.
- [58] M.P. Dradham, J.B. Joshi, absorption of NO<sub>x</sub> Gases in Aqueous NaOH solutions: selectivity and optimization, *AIChE Journal*, 45(1999)38.

[59] S. Etienne, D. Laurent, E. Gaudry, P. Lagrange, J. Ledieu, J. Steinmetz, Les Matériaux de A à Z, Belgique août 2008

[60] Emilian Koller, Dictionnaire encyclopédique des sciences des matériaux Impression Chirac. France 2008.

[61] يولانتين، علم المعادن و المعاملة الحرارية للمعادن "دار مير" للطباعة و النشر الاتحاد السوفياتي موسكو.

[62] Joseph Kane Morton Sternheim, Physique, I.M.E France 2006.

[63] الدكتور سامي مظلوم صالح، فيزياء الحيود، الجامعة التكنولوجية مركز التعريب و النشر بغداد 1982 .

[64] أ.د. نعيمة عبد القادر أحمد أ.د. محمد أمين سليمان، علم البلورات و الأشعة السينية دار الفكر العربي 2005.

[65] Christopher Hammond, the Basics of Crystallography and Diffraction Third Edition, Oxford 2008

[66] د. عمر حامد محمد عبد القادر، التحضيرات المجهرية 2012

[67] B. Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Ed Wiley (2004).

[68] A. Merouani, H. Amardjia-Adnani, International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology № 6 (62) 2008 © Scientific Technical Centre «TATA», 2008

[69] René Guinebretière, x-ray diffraction by polycrystalline materials, Hermès Science, 2002 France.

[70] V. BRESOVA and A. BLASKOVA, Phenol decomposition using  $\text{TiO}_2 / \text{M}^{n+}$  Photocatalyst supported by the Sol-Gel technic on glass fibers, Journal of Photochemistry and P photobiology: A Chemistry, 109, pages 177-183, (1997)

[71] R. Mechiakh<sup>1, 3, a</sup>, R. Gheriani<sup>2, b, R.</sup>, Chtourou<sup>3, c</sup> Journal of Nano Research Vol. 16 (2011) pp 105-111 Online available since 2012/Jan/11 at

www.scientific.net

[73] HANANE BENSOUYAD, Elaboration et caractérisation des couches minces nanostructures d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) dopées et non dopées avec le  $\text{ZrO}_2$  et le  $\text{ZnO}$ , obtenues par voie sel gel. Thèse de doctorat, UNIV .Constantin.2011 .

[72] صبيتي نجاح "تحضير الأنابيب النانو مترية لأوكسيد التيتانيوم و توظيفها" مذكرة ماجستير، جامعة قسنطينة .جانفي 2010

[74] N.T. Mc Devitt and al., Spectrochimica, Act, 20, 799, (1964)

[75] K. CHHOR, J.F. BOCQUET and C. POMMIER, Matr. Chem. Phy., 32, 249, (1992)

[76] A. LARBOT, I.LAAZIZ, J. MARIGNAN and J.F. QUINSON, Non\_crystall. Solids, 157, 148, (1992)



## الملخص:

في عملنا هذا، قمنا بترسيب طبقات رقيقة من  $TiO_2$  بتقنية SOL Gel انطلاقاً من محلول حمضي بإتباع طريقة الترسيب بالغمر Dip.Coating على مساند من الزجاج.

حيث اخترنا مركبات فلزية عضوية Orthotitanate de tetralutyle ذات الصيغة الكيميائية  $(C_4H_9O)_4Ti$  ويتم تحضيرها في وسط حامضي. العينات المحضرة معالجة حرارياً في درجات حرارة تتراوح بين  $300^\circ C$  و  $450^\circ C$  لمدة 2 ساعة. تم دراسة الخصائص البنيوية بالإضافة للمورفولوجية لهذه الطبقات بدلالة درجة حرارة التلدين، سرعة السحب و عدد مرات الغمر. من أجل هذا استعملت عدة تقنيات للتحليل: تحليل فوري لما تحت الأشعة الحمراء FTIR ، انعراج الأشعة السينية DRX والمجهر الضوئي .

بينت النتائج أن الطبقات الرقيقة المحصل عليها أن تبلورها يبدأ انطلاقاً من درجة حرارة  $400^\circ C$  وهذا بظهور طور الأناتاز Anatase، وظهور طور البروكيت بعد ظهور الأناتاز و لكن بتركيز أقل. كما بينت نتائج التحليل بالأشعة تحت الحمراء دور المعالجة الحرارية و سمك الطبقة المرسبة في سرعة تبلور الطبقة المرسبة. الدراسة المورفولوجية بالمجهر الضوئي بينت تطور نقاوة وتجانس الطبقة مع درجة حرارة التلدين، بالإضافة الى تأثير بنية ولون الطبقات الرقيقة بزيادة درجة حرارة التلدين وسمك الطبقات الرقيقة (زيادة عدد مرات الغمر).

بمقارنة النتائج بأعمال سابقة تبين أن لتطعيم الطبقة بالزنك و الزركونيوم دور في تسريع ظهور طور الأناتاز حيث بينت نتائج الانعراج الخطوط الطيفية للأناتاز عند الدرجة  $286^\circ C$  بدلا من  $400^\circ C$  في حالة العينات الغير مطعّمة.

**الكلمات المفتاحية:** سول جل . ثنائي أكسيد التيتان . المعالجة الحرارية . التبلور . التطعيم .

## Résumé :

Dans notre travail, on a élaboré des couches minces de TiO<sub>2</sub> par la technique de Sol Gel par la méthode Dip Coating en utilisant une solution acide sur des substrats en verre. Où on a choisi des composants organométalliques Orthotitanate de tetralutyle dont la formule chimique est (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4</sub>Ti qui est préparé dans un milieu acide. Les échantillons préparés sont traités thermiquement dans l'intervalle de température de 300 à 450°C pendant 2h.

Plusieurs techniques d'analyse ont été utilisées: analyse par FTIR, DRX et par microscope optique pour caractériser les caractéristiques structurales et morphologiques de ces couches en fonction de la température de recuit, la vitesse de tirage et le nombre de rinçage (l'épaisseur).

Les résultats obtenus montrent que la cristallisation des couches minces obtenues commence à la température de 400 °C, et ça par l'apparition de la phase de l'Anatase et par l'apparition de la phase de la brookite avec une faible concentration. Les spectres d'analyse FTIR ont illustré le rôle du traitement thermique et l'épaisseur de la couche déposée dans la vitesse de cristallisation de la couche mince. L'étude morphologique par le microscope optique a confirmé le développement de la l'état morphologique ; la pureté ; le colleur et l'homogénéité de la couche mince déposée en fonction de la température de recuit et l'épaisseur de la couche.

Par la comparaison de notre résultats avec d'autres travaux ; on a trouvé que le dopage de la couche par le Zinc et le Zirconium a un effet sur l'accélération d'apparition de la phase Anatase. Les spectres de diffraction de rayons x montrent l'apparition des lignes spectraux de l'Anatase à la température de 286 °C au lieu de 400 °C dans le cas des échantillons non dopés.

Mots clés : Sol-gel \_ TiO<sub>2</sub> \_ Traitement thermique\_ cristallisation \_ dopage.