



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة العربي التبسي - تبسة -



كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة

قسم : علوم المادة

مذكرة ماستر أكاديمي

المجال: علوم المادة

الميدان: فيزياء

التخصص: فيزياء المواد

الموضوع:

دراسة وتحديد خصائص الأغشية الرقيقة لثنائي أكسيد
التيتانيوم المطعمة بالإيتريوم و المحضر بطريقة
محلول - هلام

من تقديم :

العربي الطيب

العقون سحنون

أمام لجنة المناقشين المكونة من:

بن مخلوف فلة أستاذ تعليم العالي جامعة العربي التبسي - تبسة - رئيسا

فوزي حنيني أستاذ محاضر - ب- جامعة العربي التبسي - تبسة - مؤظرا

خشبة مراد أستاذ محاضر - ب- جامعة العربي التبسي - تبسة - مناقشا

تاريخ المناقشة: 2019/06/24



Déclaration sur l'honneur de non-Plagiat

(À joindre obligatoirement au mémoire; Remplie et signée)

Nous soussignons

Nom, prénom: *Laggaoune Sahane et Larbi Tayeb*

N° de carte d'étudiant: (1) *35095365/14* (2) *35095344/14*

Régulièrement inscrits (es) en Master au Département Sciences de la Matière

Année universitaire: 2018/2019

Domaine: Sciences de la matière

Filière: Physique

Spécialité:

Physique des matériaux

Intitulé du mémoire:

*دراسة وتحضير تصانص الأكسيد
 الرقيد لتتالي أكسيد
 والمصنر بطريقه محلول - محلام*

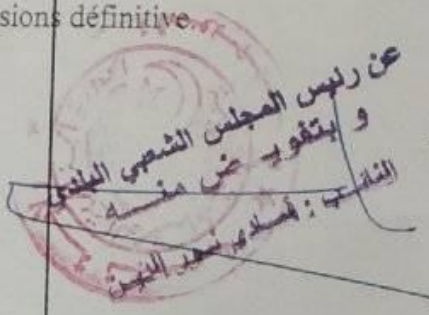


Attestons que notre mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Nous certifions également que nous n'avons ni recopié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article, ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé:

Les étudiants seront convoqués devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité du plagiat sont:

- L'annulation du mémoire avec possibilité de le refaire sur un sujet différent.
- L'exclusion d'une année du master.
- L'exclusions définitive.



Fait à Tébessa, le: *07/07/2019*

Signature des étudiants (es):

(1): *[Signature]* (2): *[Signature]*

دراسة و تحديد خصائص الأغشية الرقيقة لثنائي أكسيد التيتانيوم المطعمة بالإيتريوم و المحضر بطريقة محلول - هلام

ملخص:

تم تحضير الشرائح الرقيقة من $Y:TiO_2$ فوق ركائز من الزجاج باستعمال طريقة **محلول - هلام**. تمت دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية للشرائح الرقيقة المشكلة من طبقة أحادية لـ TiO_2 الغير المطعمة و المطعمة بـ: 3، 5، 7%. وزني من الإيتريوم.

تمت دراسة خصائص مختلف العينات باستعمال تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) و مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS).

الدراسة باستخدام حيود الأشعة السينية تظهر أن الأغشية الرقيقة، المطعمة و الغير مطعمة التي تم الحصول عليها تتكون فقط من التيتانيوم أناتاز.

تتراوح النفاذية لشرائح الرقيقة $Y:TiO_2$ بين 60 و 83% في النطاق المرئي و تتراوح قيم الفجوة البصرية من 3.66 eV إلى 3.4 eV.

تزداد قيم قرينة الانكسار و العشوائية مع الزيادة في نسبة التطعيم بالإيتريوم من 3 إلى 7% وزني وفي نفس الوقت المسامية تنقص.

الكلمات المفتاحية:

الشرائح الرقيقة $Y:TiO_2$ ، محلول - هلام ، أناتاز، الأشعة السينية، الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، الفجوة البصرية.

Synthesis and characterization of Y-doped TiO₂ thin films obtained by Sol-gel

Abstract

Y:TiO₂ thin films were prepared by **Sol-Gel** method and deposited by dip-coating process on glass substrates. Structural and optical properties of samples consisting of monolayer of non-doped and doped **3, 5** and **7% wt. yttrium**.

The obtained samples are analysed by mean of **X-ray** diffraction (**XRD**) and **UV-visible** spectroscopy (**UV-vis**).

The study using **XRD** shows that the **Y:TiO₂** thin films obtained consist of *anatase*.

The optical transmittance of samples is the range of **60** to **83%** in the visible region and the energy of the optical band gap varies from **3.66** to **3.4 eV**.

The values of refractive index and disorder increases with increasing yttrium doping which is in the range **3** to **7% wt**, in parallel the porosity decrease.

Keywords: *Sol-gel, Y:TiO₂, Anatase, XRD, UV-vis, Optical gap*

Synthèse et caractérisation des couches minces de TiO_2 dopé Y obtenues par voie Sol-gel

Résumé

Des couches minces de $\text{TiO}_2\text{:Y}$ ont été préparées par la méthode *Sol-Gel* et déposés selon le procédé dip-coating sur des substrats en verre. Les propriétés structurales et optiques des échantillons formés de monocouche de TiO_2 non-dopés et dopés **3**, **5** et **7% wt. yttrium**.

Les différents échantillons sont caractérisés par la diffraction des rayons X (**DRX**), et spectroscopie (**UV-vis**).

L'étude à l'aide de la **DRX** montre que les films minces de $\text{TiO}_2\text{:Y}$ obtenus sont constitués **d'anatase**.

La transmittance est de l'ordre de **60** à **83** % dans le visible et l'énergie de la bande optique interdite varie de **3.66** à **3.4 eV**.

Les valeurs de l'indice de réfraction et le désordre augmente avec le dopage en yttrium qui se situe dans l'intervalle **3** à **7** % mass, et en même temps la porosité diminuer.

Mots clés : *Sol-gel, Y : TiO_2 , Anatase, DRX, UV-vis, gap optique*

إهداء

أهدي ثمرة جهدي وحصاد دربي الطويل إلى نور السموات
والأرض العزيز الجبار "الله تعالى"

إلى من علمني الصبر والنجاح... إلى من علمني العطاء
بدون انتظار... "أبي".

إلى من علمتني وعانت الصعاب لأصل إلى ما أنا
فيه.... إلى من كان دعاؤها سر نجاحي وحنانها بلسم
جراحي "أمي".

إلى جميع أفراد أسرتي العزيزة والكبيرة كل باسمه أينما
وجدوا.

إلى ملاكي وقرّة عيني وتوأم الروح في الحياة "راشدة".

إلى من شاركني في هذا العمل "العربي الطيب".

إلى أصدقائي رفقاء دربي من داخل الجامعة وخارجها.

إلى كل من يقتنع بفكرة فيدعو إليها ويعمل على تحقيقها
ليبغى بها وجه الله ومنفعة الناس .

إلى كل من نسيهم قلبي... ولم ينسهم قلبي... ومن خط اسمه
على خارطة دربي...
أهدي لكم هذا العمل.

العقون سحنون



إهداء

الحمد لله الذي هداني ووفقتي في إنجاز هذا العمل.
إلى التي أرثي نور الحياة وعلمتني الحب وخلدت
أيامها لزمانني ياوردة جناني وفرحة أيامي
يا من أودعتني لله "أمي الغالية" رحمها الله.
إلى تاج رأسي ونبراس طريقي...إلى رمز العطاء
والمحبة...إلى نور عيني "أبي الغالي".
إلى إخوتي وأخواتي وجميع أفراد أسرتي كل باسمه.
إلى القمر الذي سطع في سماء بيتنا ويزيده روعة
وشغبا إلى المدلل "أدم".
إلى من شاركني في هذا العمل "العقون سحنون".
إلى أعز من عرفتهم في هذه الحياة وجمعتني بهم
الحياة الجامعية.
إلى كل من كان عوناً لي وساهم في إنجاز هذا العمل
المعتبر.

العربي الطيب

شكر وتقدير

بعد أن وفقنا الله في إنجاز هذا العمل المتواضع فلا بد أن نقف وقفة شكر وامتنان إلى أستاذنا المشرف " فوزي حيني " أستاذ محاضر- ب- بقسم علوم المادة، كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة، جامعة العربي التبسي- تبسة، الذي أنار طريقنا بتوجيهاته و آرائه السديدة فجزاه الله خير الجزاء، ووقفه لما يرضاه وابلغه غايته ومبتغاه إن شاء الله.

كما نخص بالذكر أعضاء لجنة المناقشة بقسم علوم المادة، كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة، جامعة العربي التبسي- تبسة: الأستاذة " بن مخلوف فلة " أستاذ التعليم العالي، على قبولها ترأس لجنة المناقشة، و الأستاذ " خشبة مراد " على قراءة و مناقشة هذه المذكرة.

ولا يفوتنا أن نتقدم بوافر الشكر والعرفان إلى أسرة قسم علوم المادة ونخص بالذكر الأستاذ شمام فيصل "أستاذ التعليم العالي"، و الأستاذ شاوش ياسين "أستاذ محاضر- ب- أيضا كل الشكر والتقدير إلى طاقمها الإداري دون أن ننسى سلك التقنين، فنسأل الله أن يوفقهم جميعا لما فيه الخير وأن يحفظهم بحفظه ويكلأهم برعايته.

كما نتقدم بالشكر الجزيل لطالبتى الدكتوراه " درار خولة " و " دوادي آسيا " لما قدمتا لنا من مساعدة، نصح وتوجيه ولم يدخرا معنا جهدا فنسأل الله التوفيق لهما والسداد في مشوارهما الدراسي.

ونتوجه بجزيل الشكر إلى التقني " رابيس عبد اللطيف " بالمخبر البيداغوجي لقسم الهندسة الميكانيكية على المعالجات الحرارية للعينات المحضرة.

ونشكر كل من ساعدنا في إنجاز هذا البحث في جامعتنا العربي التبسي - تبسة - كل باسمه وكذلك أصدقائنا وزملائنا في الدراسة ولكل من نعرفهم.

جزاكم الله عنا خير الجزاء .

جدول المحتويات

الأول المحتويات



قائمة المحتويات

I	ملخص
II	Abstract
III	Résumé
IV	الإهداء
VI	شكر وتقدير
VII	قائمة المحتويات
X	قائمة الجداول
XI	قائمة الأشكال
XIV	قائمة الرموز
XV	قائمة المصطلحات
1	المقدمة

الفصل الأول: عموميات حول ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2

3	1. I تعريف الأغشية الرقيقة
3	2. I آلية ترسب الغشاء الرقيق
3	3. I مراحل تشكل الأغشية الرقيقة
4	1.3. I تصنيف أنماط النمو
5	4. I ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2)
6	5. I البنية البلورية لـ TiO_2
6	1.5. I طور الروتيل (Rutile)
7	2.5. I طور الأناتاز (Anatase)
8	3.5. I طور البروكيت (Brookite)
9	6. I استقرار الاطوار البلورية لـ TiO_2

11	7. I خصائص TiO_2
11	I. 1.7. الخصائص الإلكترونية
12	I. 2.7. الخصائص الضوئية
13	I. 3.7. الخصائص المغناطيسية
13	8. I طرق تحضير الأغشية الرقيقة
15	I 1. 8. طريقة محلول - هلام
15	I. 1.1.8. آليات التفاعل لطريقة محلول - هلام
17	I. 2.1.8. طريقة الترسيب بالغمس-سحب
19	I. 3.1.8. المعالجة الحرارية
20	I. 4.1.8. إيجابيات وسلبيات تقنية محلول - هلام
20	9. I التطعيم في TiO_2
21	10. I مجالات استعمال ثنائي أكسيد التيتانيوم
22	I. 1.10. التحفيز الضوئي
23	I. 2.10. مستشعرات الغاز
24	I. 3.10. الخلايا الشمسية

الفصل الثاني: تحضير العينات ومختلف تقنيات التحليل المستعملة

25	1.II تنظيف الركائز
25	2.II تحضير المحلول
27	3.II الترسيب بواسطة تقنية محلول - هلام
29	4.II دراسة الخصائص البنيوية باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD)
29	II 4. 1. مبدأ انعراج الأشعة السينية
29	II 4. 2. قانون براغ
30	II 4. 3. مبدأ عمل جهاز انعراج الأشعة السينية
31	II 4. 4. الجهاز المستعمل في إنعراج الأشعة السينية
32	II 4. 5. كيفية تحديد ثوابت الشبكة
32	II 4. 6. تحديد الحجم الحبيبي

33 5.II دراسة الخصائص البصرية باستعمال التحليل الطيفي للأشعة فوق

البنفسجية والمرئية UV-VIS

34 1. 5. II مبدأ عمل جهاز UV-VIS

34 2. 5. II طريقة قياس السمك d

36 3. 5. II تحديد معامل الامتصاص

37 4. 5. II تحديد الفجوة البصرية

38 5. 5. II تحديد طاقة أورباخ

الفصل الثالث: النتائج التجريبية والمناقشة

39 1. III دراسة الخصائص البنيوية باستعمال مطيافية انعراج الأشعة السينية

39 1. 1. III دراسة الخصائص البنيوية للأغشية الرقيقة TiO_2 المطعمة بـ

Y

41 1.1.1. III المسافة بين المستويات البلورية d_{hkl} و ثوابت الشبكة

42 2.1.1. III الحجم الحبيبي (nm) D

43 2. III دراسة الخصائص البصرية باستعمال مطيافية (UV-VIS)

43 1.2. III نفاذية الأغشية الرقيقة لـ TiO_2 المطعم بـ Y

45 2.2. III حساب سمك الغشاء الرقيق (d)

46 3.2. III حساب معامل الانكسار (n) والمسامية (P)

48 4.2. III حساب الفجوة البصرية E_g والطاقة أورباخ E_{00}

53 الاستنتاجات

55 قائمة المراجع

قائمة الجداول

جدول رقم : العنوان الصفحة

الفصل الأول: عموميات حول ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2

- 04 الجدول (1.I) شكل و مراحل تشكل الغشاء الرقيق
- 9 الجدول (2.I) مقارنة الخصائص الفيزيائية لمختلف الأطوار البلورية لـ TiO_2
- 12 الجدول (3.I) معامل انكسار TiO_2 مقارنة بالألماس و ZnO
- 20 الجدول (4.I) سلبيات وإيجابيات تقنية محلول - هلام

الفصل الثاني: تحضير العينات ومختلف تقنيات التحليل المستعملة

- 25 الجدول (1.II) المركبات المستعملة في تحضير المحلول الهلامي

الفصل الثالث: النتائج التجريبية والمناقشة

- 41 الجدول (1.III) القيم المتحصل عليها من خلال تحليل منحنيات انعراج الأشعة السينية
- 45 الجدول (2.III) قيم السمك (d) لـ $(Y : TiO_2)$ بدلالة نسب التطعيم
- 46 الجدول (3.III) القيم المحسوبة لمعامل الانكسار (n) والمسامية (p) بدلالة نسبة التطعيم
- 50 الجدول (4.III) قيم كل من الفجوة البصرية E_g وطاقة أورباخ E_{00} بدلالة نسب التطعيم
- 52 الجدول (5.III) قطر الجسيمات النانوية (nm) $2R$ للأغشية الرقيقة $(Y : TiO_2)$ بدلالة نسبة التطعيم .

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	شكل رقم:
	الفصل الأول: عموميات حول ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2	
5	مختلف أنواع أنماط نمو الأغشية الرقيقة	الشكل (1.1)
6	الشكل العام المعدني لـ TiO_2 في الطبيعة	الشكل (2.1)
7	البنية البلورية لطور الروتيل	الشكل (3.1)
8	البنية البلورية لطور أناتاز	الشكل (4.1)
8	البنية البلورية لطور البروكيت	الشكل (5.1)
10	مخطط استقرار الأطوار البلورية لـ TiO_2 في بعدها النانوي	الشكل (6.1)
10	مخطط استقرار الأطوار البلورية لـ TiO_2 في بعدها النانوي	الشكل (7.1)
11	مخطط البنية الإلكترونية لـ TiO_2	الشكل (8.1)
12	تغيرات الانعكاس لـ TiO_2 بدلالة الطول الموجي	الشكل (9.1)
14	مخطط يبين مختلف أنواع طرق ترسيب الشرائح الرقيقة	الشكل (10.1)
16	مراحل تشكل المحلول الهلامي	الشكل (11.1)
17	مبدأ تحضير الأغشية الرقيقة بطريقة الترسيب بالغمر	الشكل (12.1)
18	آلية تشكل الغشاء الرقيق في تقنية محلول - هلام	الشكل (13.1)
19	تأثير المعالجة الحرارية على مسامية الطبقات الرقيقة	الشكل (14.1)
21	تأثير التطعيم على بنية عصابات الطاقة	الشكل (15.1)
22	تأثير الضوء على الإلكترونات في عصابات الطاقة	الشكل (16.1)

- 23 الشكل (17.I) مبدأ عمل مستشعر الغاز
- 24 الشكل (18.I) مكونات الألواح الشمسية

الفصل الثاني: تحضير العينات ومختلف تقنيات التحليل المستعملة

- 25 الشكل (1.II) مراحل تنظيف الركائز
- 26 الشكل (2.II) بروتوكول TiO_2 المطعم بـ Y
- 27 الشكل (3.II) صورة فوتوغرافية لجهاز الترسيب بالغمس لتقنية محلول- هلام لترسيب الأغشية الرقيقة $Y : TiO_2$
- 28 الشكل (4.II) تجفيف الأغشية الرقيقة بعد عملية السحب
- 28 الشكل (5.II) صورة فوتوغرافية لفرن المعالجة الحرارية
- 30 الشكل (6.II) المستويات الذرية لقانون براغ
- 31 الشكل (7.II) صورة ضوئية لجهاز انعراج الأشعة السينية
- 33 الشكل (8.II) كيفية تحديد عرض نصف القمة
- 34 الشكل (9.II) رسم تخطيطي لجهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية
- 35 الشكل (10.II) رسم تخطيطي يوضح الثوابت الفيزيائية الخاصة بالغشاء الرقيق و الركيزة
- 35 الشكل (11.II) رسم تخطيطي يوضح أهداف التداخل
- 37 الشكل (12.II) الطريقة البيانية لتحديد الفجوة البصرية E_g
- 38 الشكل (13.II) الطريقة البيانية لتحديد طاقة أورباخ E_{00}

الفصل الثالث: النتائج التجريبية والمناقشة

- 40 الشكل (1.III) منحنيات حيود الأشعة السينية للأغشية الرقيقة (TiO_2) غير المطعمة والمطعمة بـ Y
- 42 الشكل (2.III) تغيرات الحجم الحبيبي $D(nm)$ للأغشية الرقيقة TiO_2 غير

المطعمة والمطعمة بالنسب الكتلية (0، 3، 5، 7%) من Y

- 44 **الشكل (3.III)** أطيف النفاذية للأغشية الرقيقة من TiO_2 المطعمة بنسب (0، 3، 5، 7%) من Y والمعالجة حراريا عند $500C^\circ$ لمدة ساعتين
- 45 **الشكل (4.III)** تغيرات السمك (d) للأغشية الرقيقة TiO_2 المطعمة بذرات Y والمعالجة حراريا عند $500 C^\circ$ لمدة ساعتين بدلالة نسبة التطعيم
- 47 **الشكل (5.III)** تغيرات معامل الانكسار (n) والمسامية (p) للأغشية الرقيقة TiO_2 المطعمة بذرات Y والمعالجة حراريا عند $500 C^\circ$ لمدة ساعتين بدلالة نسبة التطعيم.
- 48 **الشكل (6.III)** تحديد الفجوة البصرية E_g بيانيا للأغشية الرقيقة TiO_2 المطعم بالنسب (0wt، 3، 5، 7%) من ذرات Y والمعالجة حراريا عند $500C^\circ$ لمدة ساعتين
- 49 **الشكل (7.III)** تحديد طاقة أورباخ E_{00} بيانيا للأغشية الرقيقة TiO_2 المطعم بالنسب (0wt، 3، 5، 7%) من ذرات Y والمعالجة حراريا عند $500C^\circ$ لمدة ساعتين.
- 50 **الشكل (8.III)** تغيرات كل من الفجوة البصرية E_g وطاقة أورباخ E_{00} للأغشية الرقيقة TiO_2 المطعمة بذرات Y والمعالجة حراريا عند $500C^\circ$ لمدة ساعتين بدلالة نسبة التطعيم

قائمة الرموز

المقدار	المعنى (الوحدة)
E_g	طاقة الفجوة البصرية (eV)
E_{00}	طاقة أورباخ (eV)
E_C	طاقة مستوى النقل (eV)
E_V	طاقة مستوى التكافؤ (eV)
d_{hkl}	المسافة بين المستويات البلورية (Å)
hkl	قرائن ميلر
θ	زاوية انعراج الأشعة السينية (°)
λ	الطول الموجي للأشعة السينية (Å)
D	الحجم الحبيبي (nm)
$FWHM$	العرض عند منتصف الشدة العظمى (rad)
T	النفذية %
I_0	شدة الضوء الساقط %
I_t	شدة الضوء النافذ %
d	سمك الغشاء الرقيق (nm)
h	ثابت بلانك (J.s)
ν	تردد الموجات الضوئية (s ⁻¹)
α	معامل الامتصاص الخطي (cm ⁻¹)
a_0	معامل الامتصاص الذي من أجله تكون قيمة الامتصاص دنيا (eV.cm ⁻²)
$h\nu$	الطاقة الضوئية (eV)
n	معامل الانكسار
n_s	معامل انكسار الركيزة

المصطلحات

الإنجليزية	العربية
Semi-conducteurs	أنصاف النواقل
Doping	التطعيم
Cell	الخلية
Holes	الفجوات
Donor	مانحة
Acceptor	مستقبلة
Crystal structure	البنية البلورية
Single crystalline	أحادية التبلور
Polycrystalline	متعددة التبلور
Amorphous	العشوائية
Crystal defects	العيوب البلورية
Structural properties	الخصائص البنيوية
Lattice	الشبكة
Electrons	الإلكترونات
Energy gap	فجوة الطاقة
Conduction band	حزمة النقل
Valence band	حزمة التكافؤ
Atomic number	العدد الذري
Physical state	الحالة الفيزيائية
Specific gravity	الكتلة الحجمية
Molecular weight	الكتلة المولية

Crystal structure	البنية البلورية
Atomic radius	نصف القطر الذري
Grains	الحبيبات
Interference	التداخل
Thin films	الأغشية الرقيقة
Bulk	حجمية، كمية
Nanoparticles	الجسيمات النانوية
Cluster	عقود، مجموعة
Thickness	السماك
Optical characteristics	الخصائص الضوئية
X-rays	الأشعة السينية
Visible region	المجال المرئي
Diffraction	إنعراج
interplanar spacing	المسافة بين المستويات البلورية
Lattice constants	ثوابت الشبكة
Source	المنبع، المصدر
Detector	الكاشف
Intensity	الشدة
Spectrum	طيف
Bonds	روابط
Structure	بنية
Monochromator	موحد الطول الموجي
Peaks	قمة
Transmittance	النفاذية
Indirect electronic transitions	الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة
Urbach energy	طاقة أورباخ



مقدمة عامة

تمتلك أنصاف النواقل لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) مجموعة من الخصائص الفيزيوكيميائية الجيدة جداً، والتي ولدت قدراً كبيراً من الاهتمام لإدراجه في مختلف التطبيقات الصناعية كالتحفيز الضوئي [1] ، مستشعرات الغاز [1]، الألواح الشمسية [2] والحماية من التآكل [3].... الخ.

يمكن إنتاج أغشية TiO_2 عن طريق تقنيات ترسيب مختلفة (الرش بالموجات فوق الصوتية، الاستئصال الليزري ، التريذ بالتيار المتناوب و **محلول - هلام**... الخ).

ومن بين تقنيات الترسيب المعروفة والبسيطة، تم اعتماد تقنية **محلول - هلام** في ترسيب شرائح الرقيقة، وذلك نظراً لجملة المزايا التي تتمتع بها هذه التقنية، والتي تعتبر إحدى الطرق الأكثر بساطة والأكثر كفاءة لإنتاج الأغشية الرقيقة على سطوح شاسعة (في التطبيقات الصناعية) من حيث جودة الطبقات و بساطة التجهيز.

كجزء من هذا العمل، قمنا بدراسة تأثير التطعيم بالإيتريوم (Y) على الخصائص البنيوية والبصرية للأغشية الرقيقة من ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2 ، و لهذا الغرض قمنا بتحضير عينات أحادية الطبقة من TiO_2 المطعمة بـ Y (0 wt ، 3 ، 5 ، و 7%) والمرسبة على ركائز من الزجاج العادي تحت الظروف الجوية الاعتيادية.

العينات التي تم الحصول عليها ($Y:TiO_2$) تكون غير متبلورة [4]، وبالتالي تتطلب معالجة حرارية مرتفعة نسبياً، وقد تمت المعالجة الحرارية لمدة ساعتان عند درجة حرارة $500C^{\circ}$ (وضع هذا القيد في درجة الحرارة لتجنب تليين ركائز الزجاج العادي).

ولدراسة تأثير التطعيم بالإيتريوم في TiO_2 قمنا باستعمال تقنية التحليل الطيفي لحيود الأشعة السينية (XRD) لتحديد الخصائص الهيكلية، أما بالنسبة لدراسة الخواص البصرية فقد استخدمنا تقنية التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS).

بالإضافة إلى المقدمة والخاتمة وقائمة المراجع، يتمحور هذا العمل حول ثلاثة فصول:

❖ الفصل الأول

يعطي نظرة عامة على ثنائي أكسيد التيتانيوم من خلال عرض خصائصه البنيوية، الالكتروضوئية، والمغناطيسية وأيضا بعض تطبيقاته في الصناعة كما تطرقنا إلى مختلف تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة ضمن مخطط بسيط، ومن ناحية أخرى قدمنا تحليلاً تفصيلياً لطريقة **محلول - هلام**؛

❖ الفصل الثاني

يتمحور حول العمل التجريبي من خلال عرض مختلف الخطوات المتبعة لإعداد عينات **Y: TiO₂**، الأجهزة الرئيسية و مختلف تقنيات التحليل المستخدمة لتحديد الخصائص البنيوية والبصرية للأغشية الرقيقة التي تم الحصول عليها؛

❖ الفصل الثالث

يسلط الضوء حول عرض بيانات التحليل المتحصل عليها للخصائص البنيوية (باستعمال **XRD**) والبصرية (باستعمال **UV-VIS**) للعينات المحضرة (**Y: TiO₂**) ومناقشة مختلف النتائج التي لوحظت خلال هذه الدراسة.

الفصل الأول

عموميات حول ثنائي أكسيد التيتانيوم TiO_2



I.1. تعريف الأغشية الرقيقة

الأغشية الرقيقة عبارة عن طبقات رقيقة من مواد أبعادها تتراوح من بضعة نانومترات إلى $1\mu m$ ، ولأنها رقيقة وهشة (سهلة الكسر) ترسب على ركائز مختلفة (حسب طبيعة الاستعمال). تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص ومميزات لا تكون متوفرة في تراكيب المواد الأخرى، فحقيقة سمكها المتناهي في الصغر وكبر نسبة السطح إلى الحجم منحتهما تركيباً فيزيائياً فريداً يضاهاي تركيب أحادية البلورة أحياناً ويفوقها أحياناً أخرى، وتتمتع الأغشية الرقيقة بخصائص فيزيائية تختلف عن خصائص المواد المكونة لها وهي في حالتها الحجمية **(Bulk) [5]**.

I.2. آلية ترسب الغشاء الرقيق

بشكل عام الشرائح الرقيقة تستخدم في التطبيقات العملية على هيئة متعددة المتبلورات. طبقاتها تكون شبه مستقرة أي خارج حالة التوازن، ومن وجهة النظر المجهرية تتألف هذه الطبقات من حبيبات متبلورة مصحوبة بالعيوب، وغالبا تكون أحجام هذه الحبيبات المتبلورة من نفس رتبة سمك الطبقة الرقيقة **[6]**.

الحالة المجهرية للأغشية الرقيقة حساسة للغاية من ناحية الخواص الكيميائية والفيزيائية للمواد المساهمة في نموها، فضلا عن الظروف الفيزيوكيميائية للترسب في كل مراحل تطور أو نمو الشريحة الرقيقة **[6]**.

أيضا على وجه الخصوص، خصائص الأغشية الرقيقة حساسة جدا لطبيعة الركيزة التي يتم ترسيبها عليها. وهذا ما يفسر على سبيل المثال، حقيقة أن طبقات رقيقة من نفس المادة وبنفس السمك قد يكون لها خواص فيزيائية وكيميائية مختلفة على ركائز من طبيعة أخرى **[6]**.

I.3. مراحل تشكل الأغشية الرقيقة

تعد البنية المجهرية للطبقات الرقيقة حساسة للغاية لطرق التحضير سواء طرق **CVD** أو طرق **PVD** (والتي سنذكرها لاحقا في هذا الفصل) و أيضا جل طرق الترسيب تمر عادة إلى ثلاث مراحل **[7]** :

1. تحضير المواد المناسبة للترسيب حسب نوع طريقة التحضير؛

2. نقل المواد المراد ترسيبها إلى الركيزة؛

3. تكثيف هذه المواد على الركيزة (وهذه الخطوة الأخيرة تتم وفق لثلاث مراحل : التتوي
الالتحام و النمو كما هو موضح في الجدول (1.I)).

الجدول (1.I): شكل الغشاء الرقيق وبنيته البلورية في مراحل تشكل الغشاء الرقيق [8].

المرحلة	العملية	السماك d
التتوي	تظهر على سطح الركيزة مجموعة صغيرة من الذرات المكثفة و المنعزلة (شبيهة بجزر في بحر الركيزة).	$d > 5 \text{ nm}$
الالتحام	نمو مجموعة الجزر المعزولة، لتشكل شبكة عينية مستمرة وذلك عن طريق الالتحام. الآلية: عند وصول الذرة إلى سطح الركيزة تنقل جزء من الطاقة إلى الشبكة البلورية، وبقية الطاقة تعمل على تحريض أو انتشار الذرات على السطح.	$10-14 \text{ nm}$
النمو	عندما تتجمع الجزر نصل لسماك تشكيل شبكة عينية مستمرة، و الطبقة الرقيقة تصبح مستمرة و يختلف (سمكها) أساسا وفقا لطبيعة المواد، ومعدل الترسيب ودرجة حرارة الركيزة، وتماسك السطح.	$d > 20 \text{ nm}$

I. 1.3. تصنيف أنماط النمو

لوحظ تجريبيا ظهور ثلاث أنماط لنمو الطبقات الرقيقة وهي [9]:

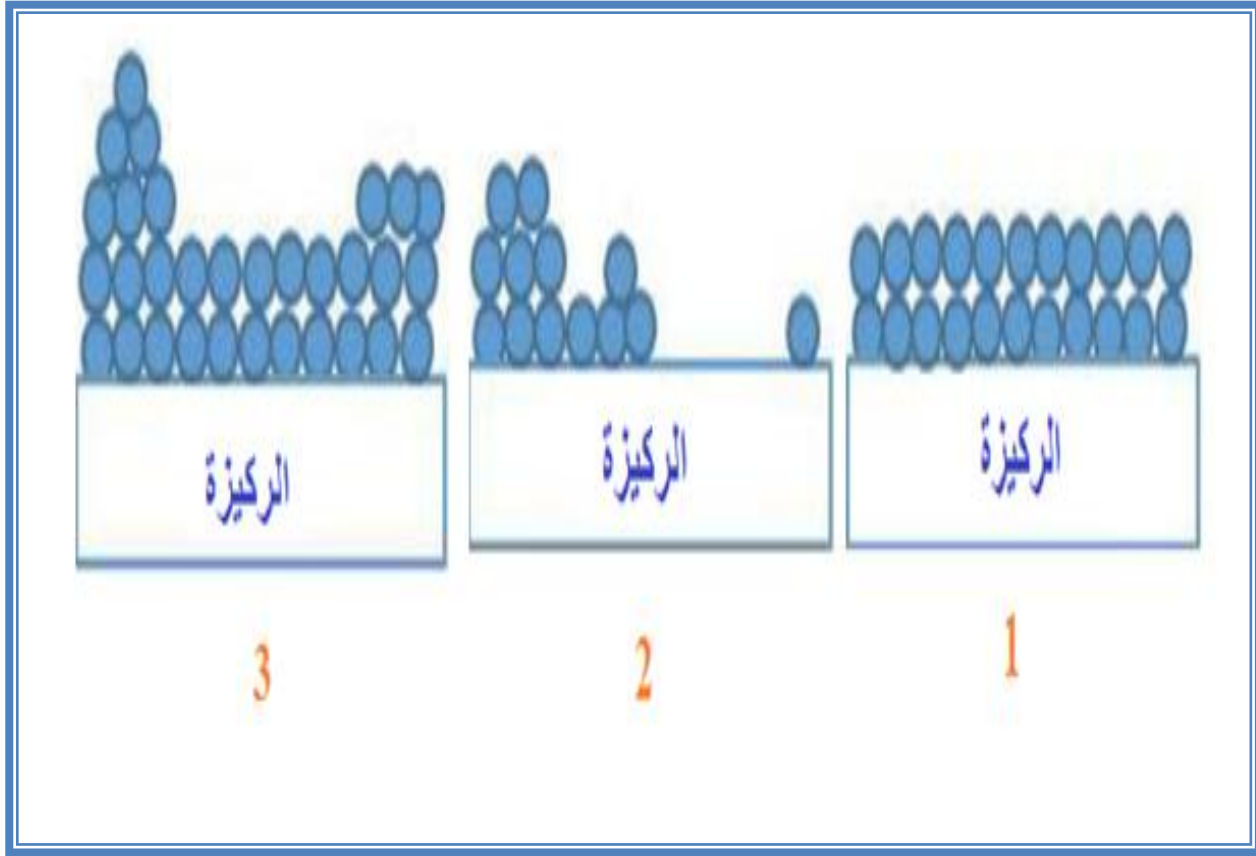
1. نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D) يتم فيه ترسيب الذرات طبقة فوق أخرى على الركيزة

ويدعى عادة بنمط (Frank-van der Merwe)؛

2. نمط نمو ثلاثي الأبعاد (3D) وفيه تنمو الطبقات الرقيقة عموديا فوق سطح الركيزة على

شكل مجموعات ويسمى نمط (Volmer-Weber)؛

3. نمط مختلط ويسمى عادة نمط (Stranski-Krastanov)، وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين و توضح كل هذه الأنماط في الشكل (1.I).



الشكل (1.I): مختلف أنواع أنماط نمو الأغشية الرقيقة [10].

4. I. ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2)

يعد TiO_2 أحد أصلب المعادن الموجودة في الطبيعة حيث له معامل انكسار يقدر بـ 2.7 أي أعلى من معامل انكسار الألماس (2.4) إلا أنه أقل صلابة منه ويمكن تحضير هذا المعدن صناعياً بتفاعل التيتانيوم مع الأكسجين، وهو مسحوق أبيض اللون، عديم الرائحة، غير قابل للاشتعال و لا يذوب في الماء (الشكل (2.I)). وعندما يكون شديد النقاء خالي من الشوائب يصبح شديد اللمعان والبياض [11].

وهذا الأخير (خصوصاً على شكل شرائح رقيقة) يعتبر نصف ناقل من النوع n ويتميز بفجوة بصرية عرضها يتراوح بين $3.46 \text{ eV} - 3.04 \text{ eV}$ كما لديه مقاومة نوعية عالية في حدود $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ تحت الظروف الاعتيادية من الضغط ودرجة الحرارة [11].

I.5. البنية البلورية لـ TiO_2

تحت الظروف الاعتيادية من الضغط ودرجة الحرارة يوجد TiO_2 في ثلاث أشكال بلورية رئيسية هي : الروتيل، الأناز، والبروكيت (الشكل (2.1))، في حين قد تم تسجيل أربعة أشكال أخرى ولكن عند ضغوط مرتفعة جدا (Columbite, Baddeleyite, Fluorite) إلا أن الأشكال الثلاثة الأولى هي الأكثر شيوعا، خصوصا طورى الأناز و الروتيل التي تحظى باستعمالات واسعة في التطبيقات الصناعية [12].



الأناز

❖ اللون

أسمر أو أسود
أو أصفر أو
أزرق



الروتيل

❖ اللون

أسود أو أسمر
محمراً أو أصفر
ذهبي أو أصفر
صدئ



البروكيت

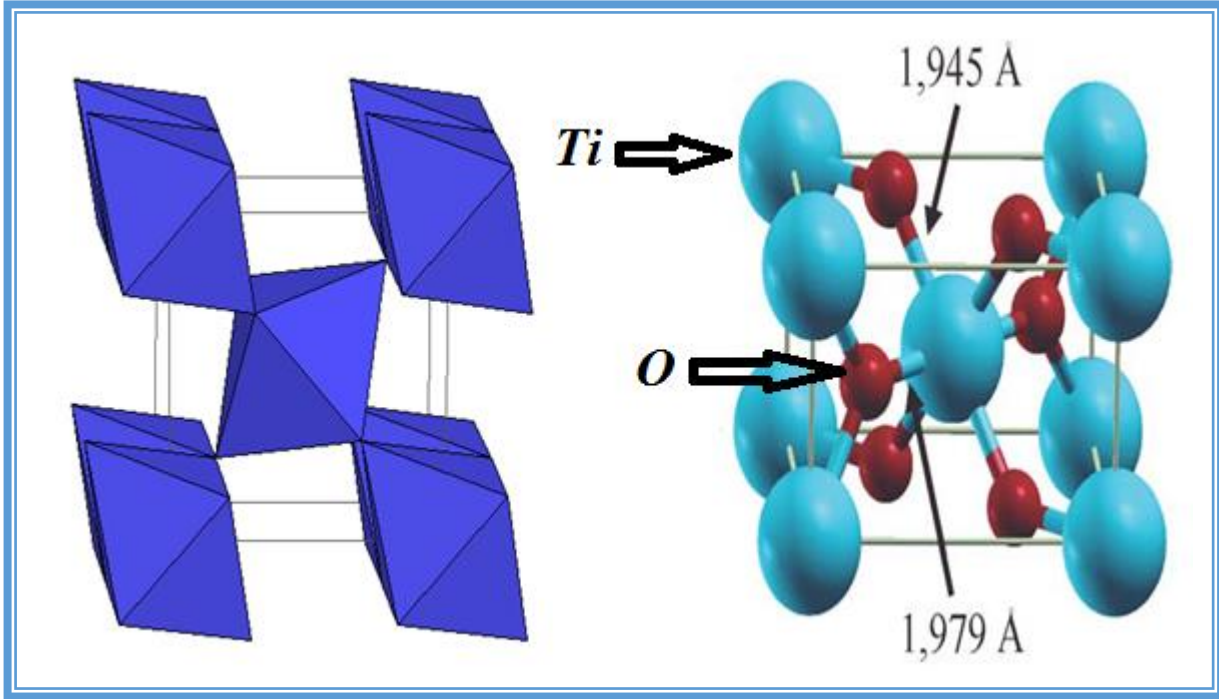
❖ اللون

أسمر قاتم أو
أسود مخضر

الشكل (2.1): الشكل العام المعدني لـ TiO_2 في الطبيعة [13، 14].

I.5.1. طور الروتيل (Rutile)

بنيته البلورية هي تماثل رباعي (tetragonal)، لاحظ الشكل (3.1) حيث تكون ذرة التيتانيوم في مركز مجسم مشوه قليلا (octahedron) من ذرات الأكسجين مع أربع روابط $Ti-O$ قصيرة ($1,945 \text{ \AA}$) واثنان من الروابط طويلة القمم ($1,979 \text{ \AA}$). بالنسبة إلى ذرات الأكسجين، فكلها مرتبطة بثلاث ذرات من التيتانيوم (رابطتين قصيرتين و أخرى طويلة). و يعتبر هذا الأخير الطور الأكثر استقرارا لـ TiO_2 في الحالة الحجمية [15].

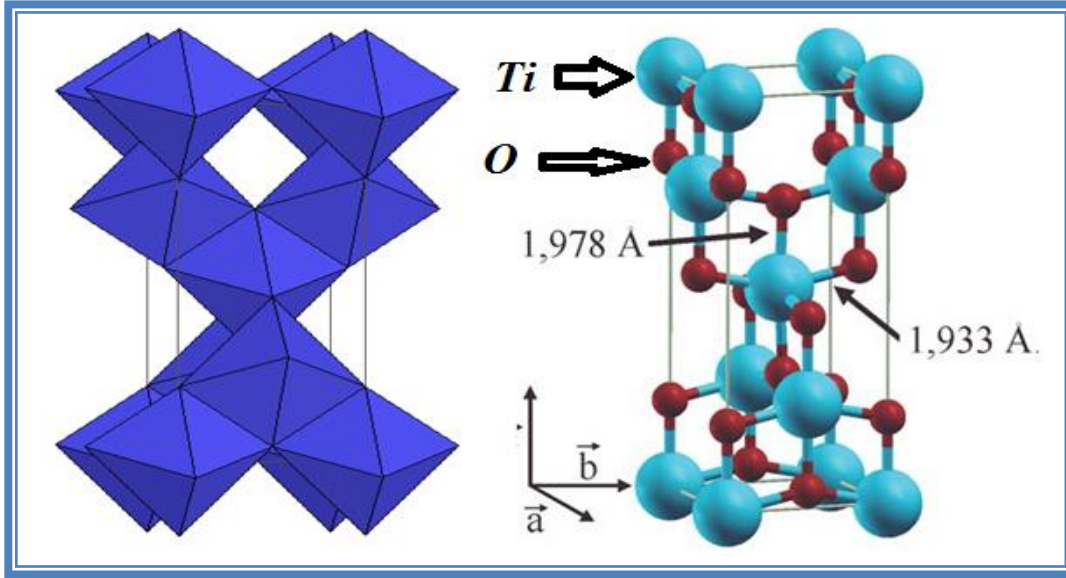


الشكل (3.1): البنية البلورية لطور الروتيل [6].

I. 2.5. طور الأناتاز (Anatase)

البنية البلورية للأناتاز ($A-TiO_2$) هي أيضا من التماثل الرباعي (لاحظ الشكل (4.I)) باستثناء أن المسافات بين الذرات في البلورة يتم تقصيرها بشكل طفيف جدا مقارنة بالروتيل: أربع روابط قصيرة (1.933\AA) واثنين من الروابط الطويلة (1.978\AA) لكل ذرة تيتانيوم. ذرات الأكسجين هي ثلاثية التكافؤ (اثنين من الروابط القصيرة ورابطة طويلة واحدة) مع ذرات التيتانيوم [12].

يتشارك الأناتاز العديد من الخصائص مع الروتيل، وخاصة الصلابة والكثافة. هيكله يختفي تماما عند درجة حرارة أعلى من 700 C° التحول أناتاز-روتيل (تحول طوري لا عكوس)، لكن يمكن أن يحدث هذا التحول عند درجات حرارة أقل من 700 C° في حالة الأغشية الرقيقة أو في حالة المواد النانوية [4].

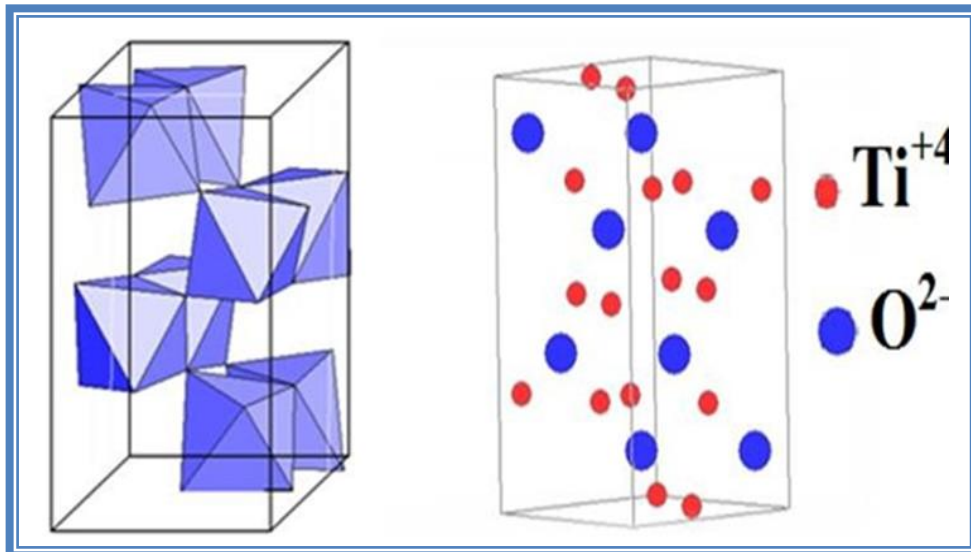


الشكل (4.1): البنية البلورية لطور أناتاز [6].

I. 3.5. طور البروكيت (Brookite)

البروكيت ($B-TiO_2$) هو طور غير مستقر نسبياً، لذا من الصعب إعداده مخبرياً ولكن من الممكن العثور عليه كطور ثانوي مع الأناتاز و الروتيل في حالة الأغشية الرقيقة أو في الحالة النانوية لـ TiO_2 [4].

ينتمي البروكيت (الشكل (5.1)) إلى نظام بلوري معيني مستقيم، لديه بنية أكثر تعقيداً من الطورين السابقين، ويظهر عند درجات الحرارة الأعلى نسبياً من تواجد طور الروتيل ويتحول إليه آنياً عند $750\text{ }^\circ\text{C}$ ، وهو يتشارك مع الروتيل في بعض الخصائص (من بينها اللون، الصلابة، الكثافة وطول الرابطة $Ti-O$ ، لاحظ الجدول (2.1)) [4].



الشكل (5.1): البنية البلورية لطور البروكيت [16].

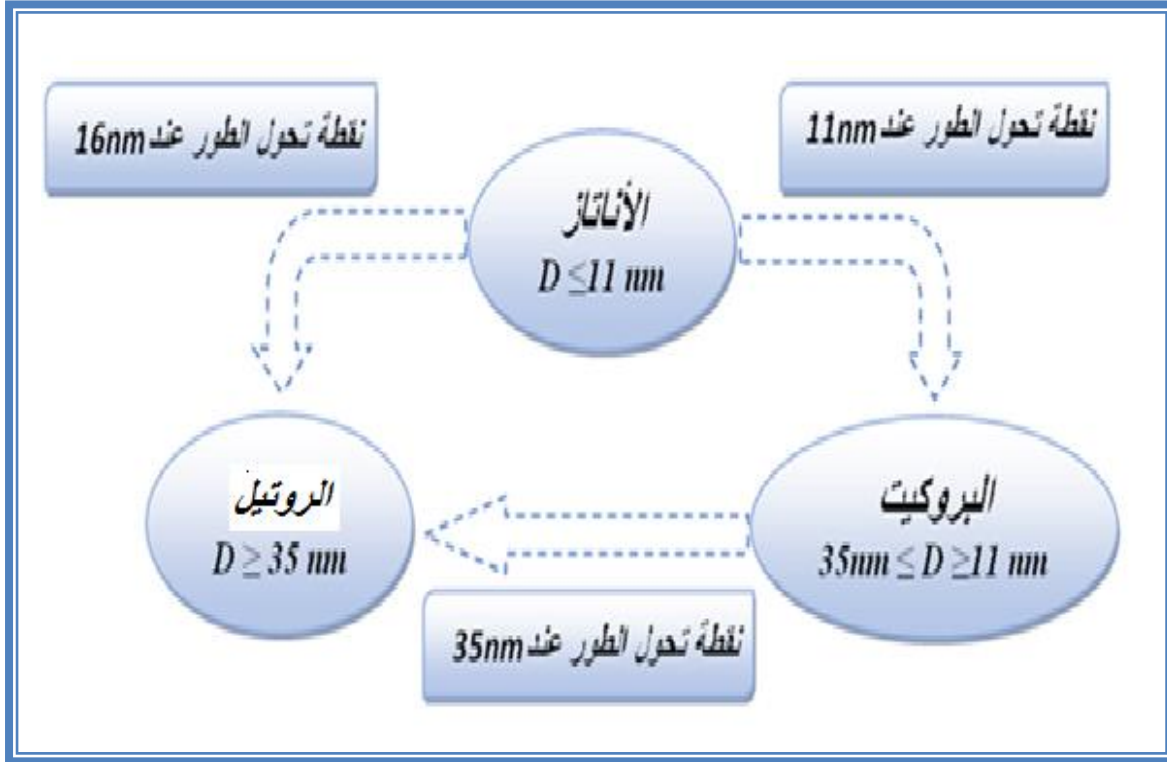
الجدول (2.1): مقارنة الخصائص الفيزيائية لمختلف الأطوار البلورية لـ TiO_2 [17، 18].

الطور البلوري	أناتاز	الروتيل	البروكيت
نوع البنية	تماثل الرباعي مستطيل في C	تماثل الرباعي	معين مستقيم
ثوابت الشبكة (Å)	a = b = 3.784 c = 9.514	a = b = 4.549 c = 2.959	a = 9.184 b = 5.447 c = 5.145
طول الرابطة (Å) Ti-O	1.917	1.959	1.9
الكثافة (g/cm ³)	3.84	4.26	4.17
قرينة الانكسار	2.57	2.75	2.58
الفجوة البصرية (eV)	3.23	3.02	3.14
كثافة التعبئة	0.645	0.705	0.655

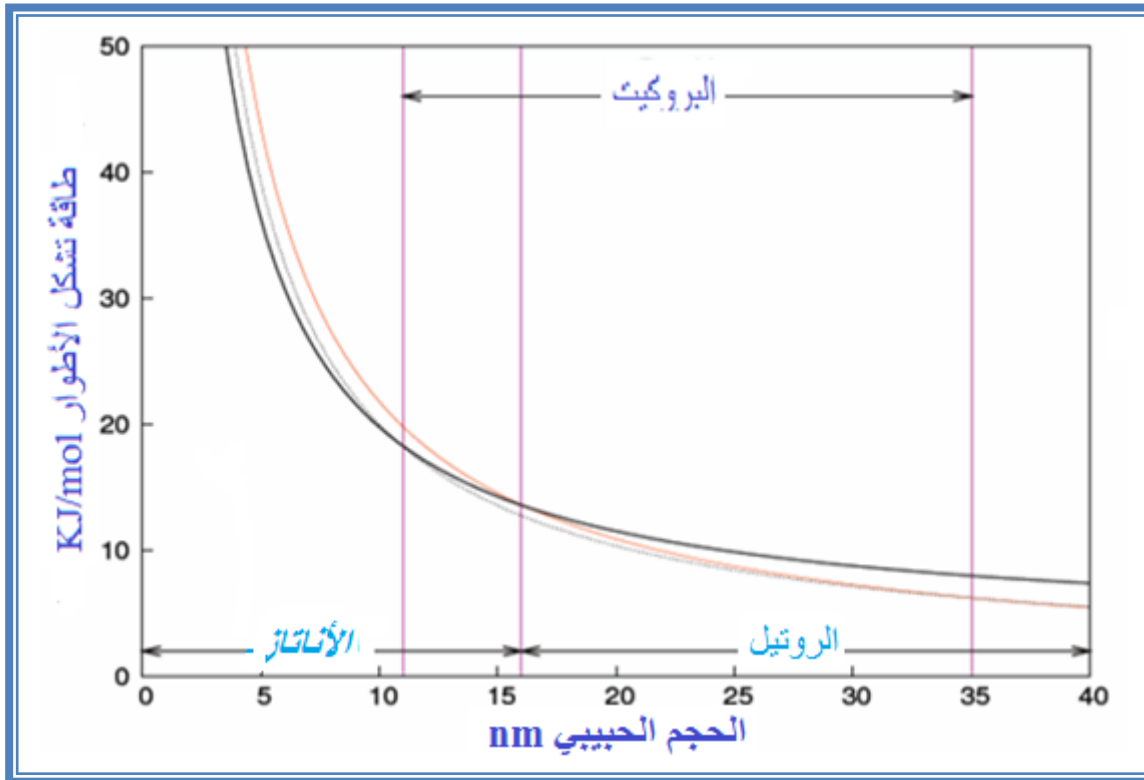
I. 6. استقرار الأطوار البلورية لـ TiO_2

من وجهة نظر الديناميكية الحرارية فإن الروتيل هو الشكل الأكثر إستقراراً لـ TiO_2 . إلا أنه في البعد النانومتري يمكن إعتبار أن إستقرار الأطوار دالة في البعد الحبيبي النانوي D مع الأخذ بعين الإعتبار نقاط التحولات الطورية التالية (لاحظ الشكلين) [19]:

- $D \leq 11 \text{ nm}$ ← الأناتاز
- $11 \text{ nm} \leq D \leq 35 \text{ nm}$ ← البروكيت
- $D \geq 35 \text{ nm}$ ← الروتيل



الشكل (6.1): مخطط استقرار الأطوار البلورية لـ TiO_2 في بعدها النانوي [6].



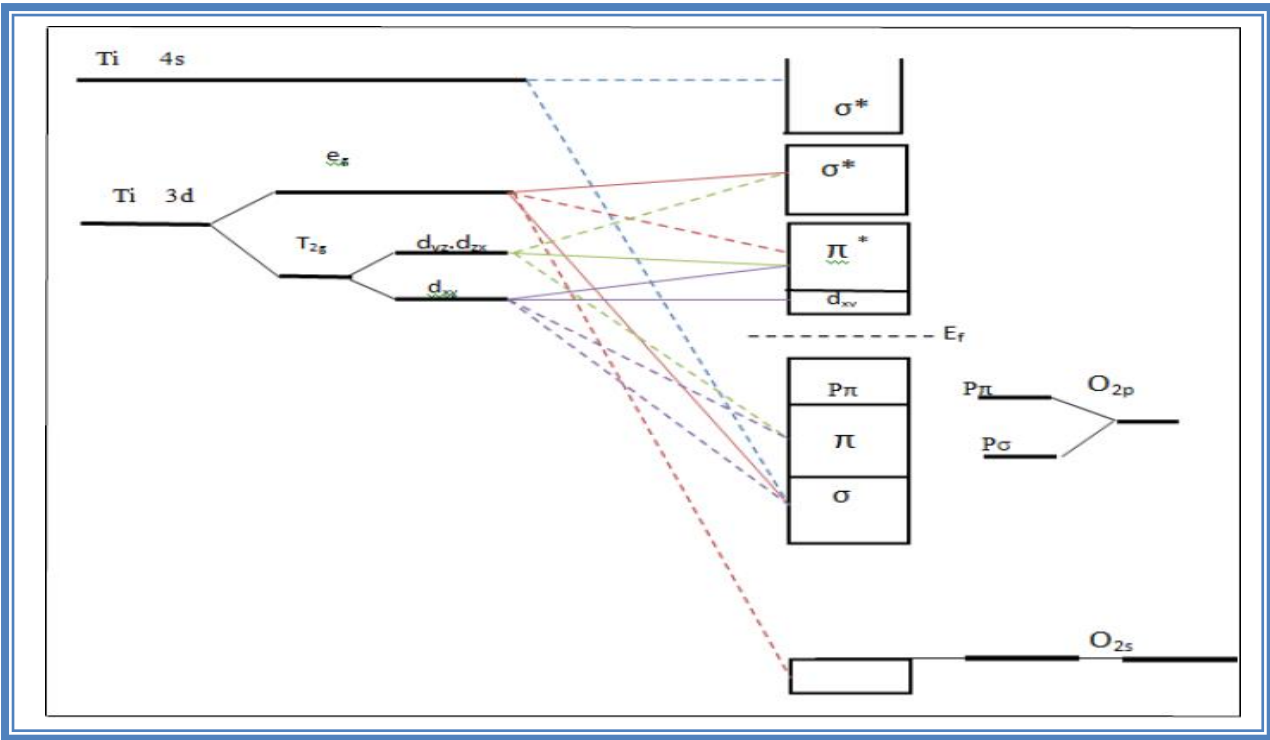
الشكل (7.1): مخطط استقرار الأطوار البلورية لـ TiO_2 في بعدها النانوي [19].

7. I. خصائص TiO_2

يملك TiO_2 العديد من الخصائص الفيزيائية، الكيميائية، الإلكترونية والضوئية المميزة نذكر منها

1.7. I. الخصائص الإلكترونية

ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) هو مادة صلبة ذات طبيعة أيونية يتكون من أيونات Ti^{+4} و O^{-2} :



الشكل (8.I): مخطط البنية الإلكترونية لـ TiO_2 [20].

ويؤدي تراكب المستويات $2p$ المشغولة بالكامل بأيونات الأكسجين إلى تشكيل نطاق التكافؤ في حين أن التراكب المداري ثلاثي الأبعاد لأيونات التيتانيوم يؤدي إلى تشكيل نطاق التوصيل للمادة الصلبة (الشكل 8.I). و من وجهة النظر المجهرية فإنه يتوافق الامتصاص الداخلي للضوء بواسطة هذه المادة الصلبة مع عملية الانتقال التالية [21]:



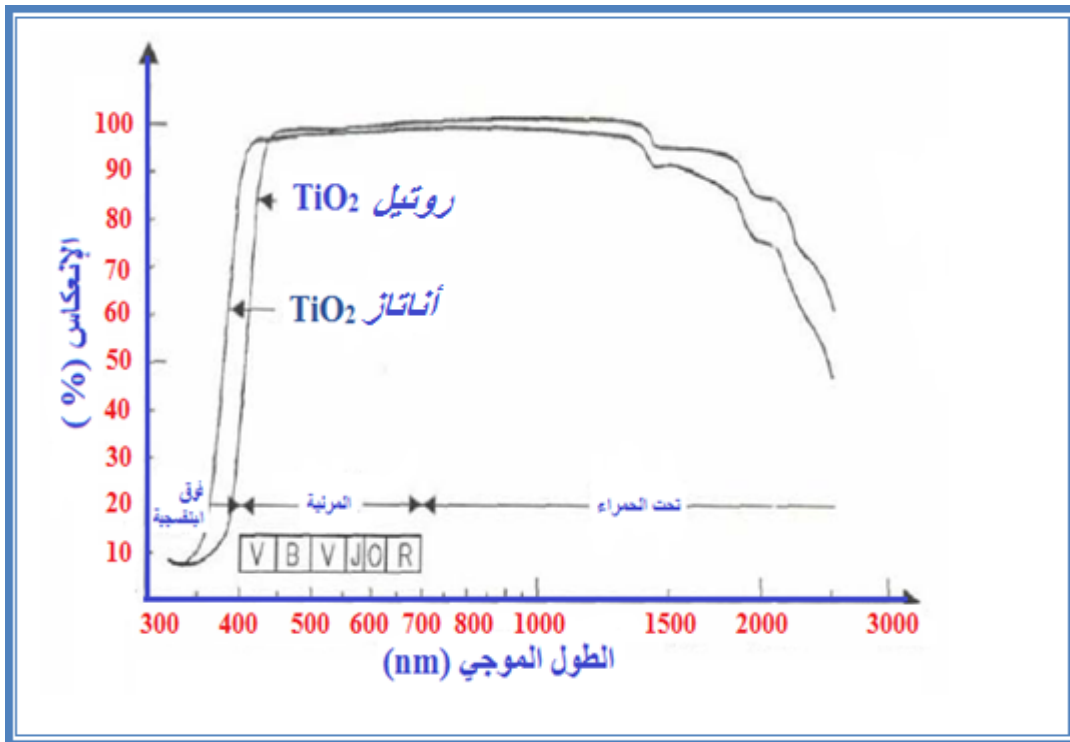
I. 2.7. الخصائص الضوئية

يصنف TiO_2 ضمن عائلة أكاسيد المعادن الانتقالية. يتم إنتاجه صناعياً منذ القرن العشرين كصبغة للدهانات البيضاء لتحل محل أكاسيد الرصاص عالية السمية. أيضاً فجوة نطاقه الواسعة تؤدي إلى امتصاص قوي للأشعة فوق البنفسجية وبالتالي تعطي حماية ممتازة ضد الأشعة فوق البنفسجية البعيدة والقريبة وهو المكون الأساسي للواقيات الشمسية المستخدمة حالياً [21].

ومن بين الأشكال البلورية الثلاثة لـ TiO_2 نجد أن للروتيل معامل انكسار أكبر من الطورين الأخرين (الجدول 3.1)، بالإضافة إلى قدرته الكبيرة على التغليف مما يجعله صبغة اختيارية مستخدمة بكثرة في صناعة الطلاء [22].

الجدول (3.1): معامل انكسار TiO_2 مقارنة بالألماس و ZnO [21].

ZnO	الألماس	TiO_2			معامل الانكسار
		أناتاز	بروكيت	روتيل	
2.2	2.45	2.56-2.48	2.70-2.58	2.89-2.61	



الشكل (9.1): تغيرات الانعكاس لـ TiO_2 بدلالة الطول الموجي [22].

إن الاستخدام الرئيسي لـ TiO_2 يرجع إلى خواصه الصبغية حيث إن مساحيقه تعكس أكثر من 96% من الضوء المرئي (الشكل 9.I)، والذي يعطي العين البشرية الانطباع عن اللون الأبيض، وبالتالي فهي تستخدم أساساً في الدهانات والأحبار والبلاستيك وأغطية الأرضيات والمطاط تحت الاسم التجاري التيتانيوم الأبيض، إن خمودها الكيميائي ونقاوتها العالية تجعلها تستخدم أيضاً في تغليف المواد الغذائية والصيدلانية وصناعة مستحضرات التجميل [23].

I. 3.7. الخصائص المغناطيسية

يتم حالياً دراسة الأفلام الرقيقة من TiO_2 مع المعادن الانتقالية مثل الحديد والكوبالت من أجل البحث عن الخصائص المغناطيسية للمواد المسماة "أنصاف النواقل المخففة" [24]. وقد استحوذت أنصاف النواقل المغناطيسية المخففة القائمة على TiO_2 المطعم بالمعادن الانتقالية اهتماماً خاصاً بسبب ظهور الخواص المغناطيسية الحديدية في درجة حرارة الغرفة بالإضافة إلى ذلك، يسمح لـ TiO_2 المطعم بنسب مناسبة من الحديد والنيروجين أن يعزز تحفيزه الضوئي بشكل ملحوظ ضمن المجال المرئي [23].

على الرغم من أن TiO_2 النقي في الحالة الحجمية يكون ذو مغناطيسية ضعيفة (ديامغناطيسي) إلا أن العديد من الدراسات التجريبية أثبتت وجود الخواص المغناطيسية الحديدية لـ TiO_2 في الحالة النانوية، وذلك بسبب وجود مواقع الأكسجين الشاغرة على الأسطح الخارجية والبيئية للعينات، وهذا راجع إلى دمج العناصر المعدنية الانتقالية (Fe^{+3} ، Co^{+2} ، Ni^{+3} ، Cr^{+3}) في مصفوفة TiO_2 لتحتل مواقع أيونات Ti^{+4} وبالتالي يولد عدداً كبيراً من شواغر الأكسجين [23].

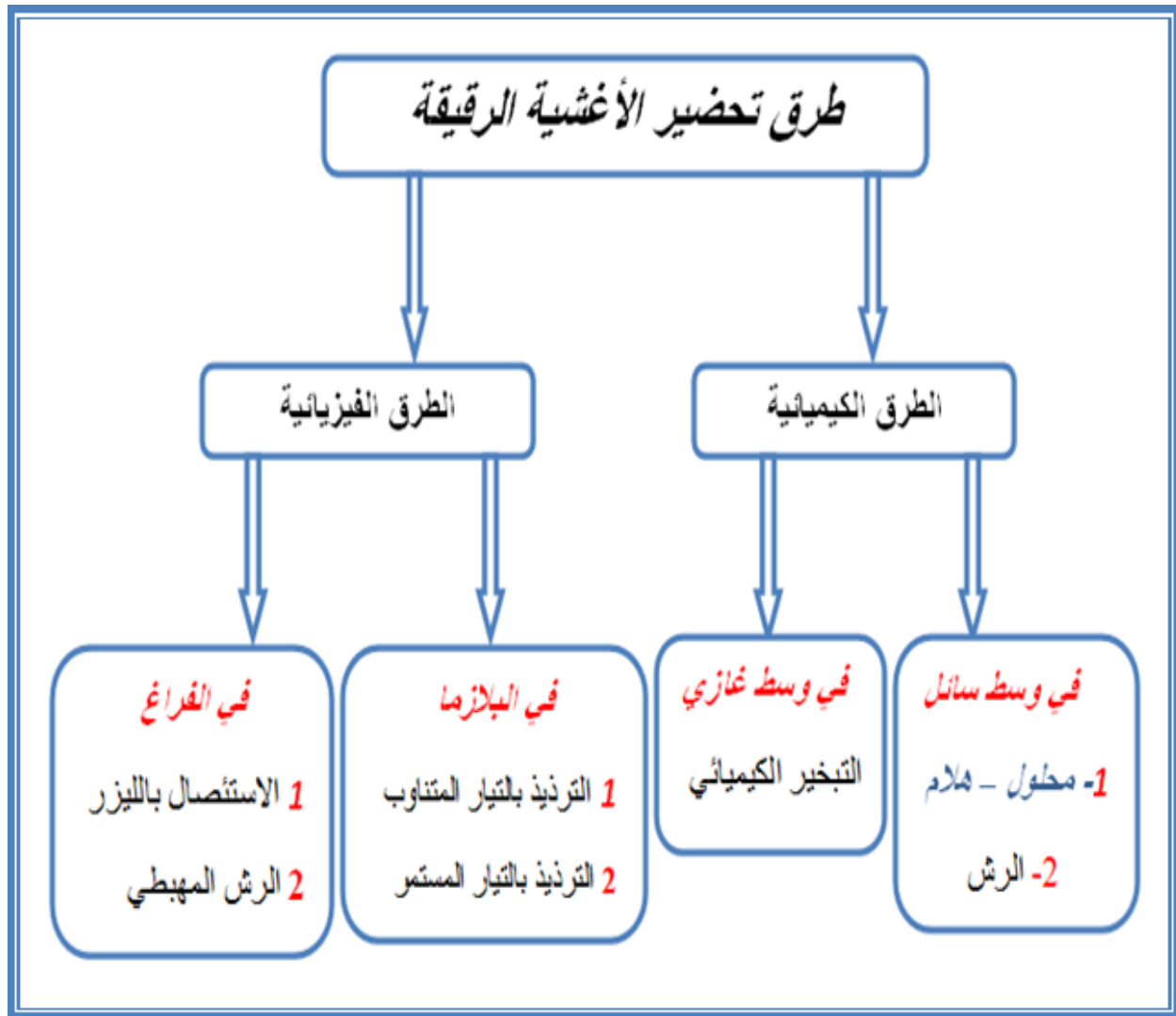
I. 8. طرق تحضير الأغشية الرقيقة

إن لطريقة تحضير الأغشية الرقيقة أهمية كبيرة، وذلك لما تمتلكه من تأثيرات كبيرة على الصفات الفيزيائية للغشاء (سمك الغشاء، الحجم الحبيبي، تضاريس السطح.....)، وعلى مر السنين طور الباحثون طرق عديدة ومختلفة لتحضير الأغشية الرقيقة، حيث لكل طريقة مميزات وخواص تنفرد بها عن نظيراتها [25].

أيضا إن اعتماد أي طريقة لتحضير الأغشية الرقيقة تكون مبنية على خواص عدة منها طبيعة التطبيق، نوعه، كلفة التحضير، سهولته وسرعته بالإضافة إلى نوع المواد المستخدمة في التحضير [25].

هناك طرق كثيرة للترسيب تدرج تحت عنوانين بارزين هما: **الطرق الفيزيائية والطرق الكيميائية**، حيث تتجه الأنظار دوما إلى الطرق البسيطة وغير المكلفة، والتي يمكن أن تجرى في الظروف العادية من الضغط ودرجة الحرارة، وتعطي بنفس الوقت نتائج ذات دقة عالية مقارنة مع طرق أخرى أكثر تعقيدا تستخدم فيها أجهزة ذات تقنيات حديثة وباهظة الثمن [25].

يوضح **الشكل (10.I)**، مخططا لبعض تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة بنوعها الطرق الفيزيائية والكيميائية .



الشكل (10.I): مخطط يبين مختلف أنواع طرق ترسيب الشرائح الرقيقة.

على غرار كل هذه الطرق المصنفة في محورها الكيميائي والفيزيائي (الشكل 10.I)، استعملنا طريقة **محلول - هلام** واعتمدنا على طريقة **الغمس والسحب** حيث تعد هذه التقنيات من بين التقنيات المفضلة لأنها تتميز بكلفتها المنخفضة وانخفاض الضياعات في المادة المترسبة وملائمتها للسطوح الواسعة، وفي ما يلي سنتطرق بإسهاب لهذه التقنية [25].

I. 1.8.1. طريقة محلول- هلام

عملية **محلول- هلام** كما يوحي اسمها تنطوي على محلول يتحول إلى هلام ثم يترسب على سطح ركيزة ما. مادة البدء أو ما يعرف بالمولدات في حالة ترسيب أكاسيد المعادن تكون غالبا إما من **الكوكسيدات المعادن أو أملاح لا عضوية أو كلوريدات المعادن** مذابة في الماء المقطر أو مذيب مناسب [2].

بحيث تؤدي إضافة القليل من الماء المقطر (أو المذيب المناسب) إلى تحلل المادة بحيث تتشكل مادة بوليمرية، ويساعد ذلك عادةً عن طريق جعل المحلول حمضياً قليلاً. وتكون المواد الناتجة عبارة عن هلام فضفاض مع مسام مليئة بالسائل (المذيبات) يمكن ترسيبها على السطوح (الركائز) المختلفة عن طريق الغمس أو الدوران أو التدفق ويتم تكثيف هذه المواد وإزالة كل المذيبات والعناصر الخفيفة عن طريق المعالجة الحرارية حيث كلما ارتفعت درجة حرارة المعالجة زادت كثافة الفيلم الناتج دون درجة حرارة الانصهار للركيزة، يمكن استخدام درجات حرارة تبلغ 600 C° ، وأحياناً حتى 1000 C° إذا تطلب الأمر تكثيفاً كاملاً. ومع ذلك يتم استخدام درجات حرارة منخفضة (لا تتجاوز 500 C°) في كثير من الأحيان للحفاظ على بعض البنى الأولية في حين يكون معامل انكسارها منخفض نسبياً [2].

I. 1.1.8. آليات التفاعل لطريقة محلول - هلام

تنقسم الآلية الكيميائية للتحويل **محلول- هلام** في ترسيب أكاسيد المعادن إلى مرحلتين هما:

① الإماهة

تتمثل هذه العملية في التفاعل الحاصل بين جزيء الماء و أكوكسيد ، مما يسمح بظهور جزيء كحولي (لاحظ المعادلة الصفحة الموالية)



يبدأ هذا التفاعل إما عن طريق إضافة الماء أو مذيب (كحول) إلى ألكوكسيد معدني

. [24] $M(OR)_n$

2 التكثيف

المجموعات OH ($HO-M(OR)_{n-1}$) الناتجة أثناء الإماهة تختفي مباشرة خلال

عملية التكثيف، مما يؤدي إلى إنشاء جسور $M-O-M$ ($(OR)_{n-1}$) $M-O-M$ ($(OR)_{n-1}$)

[26].

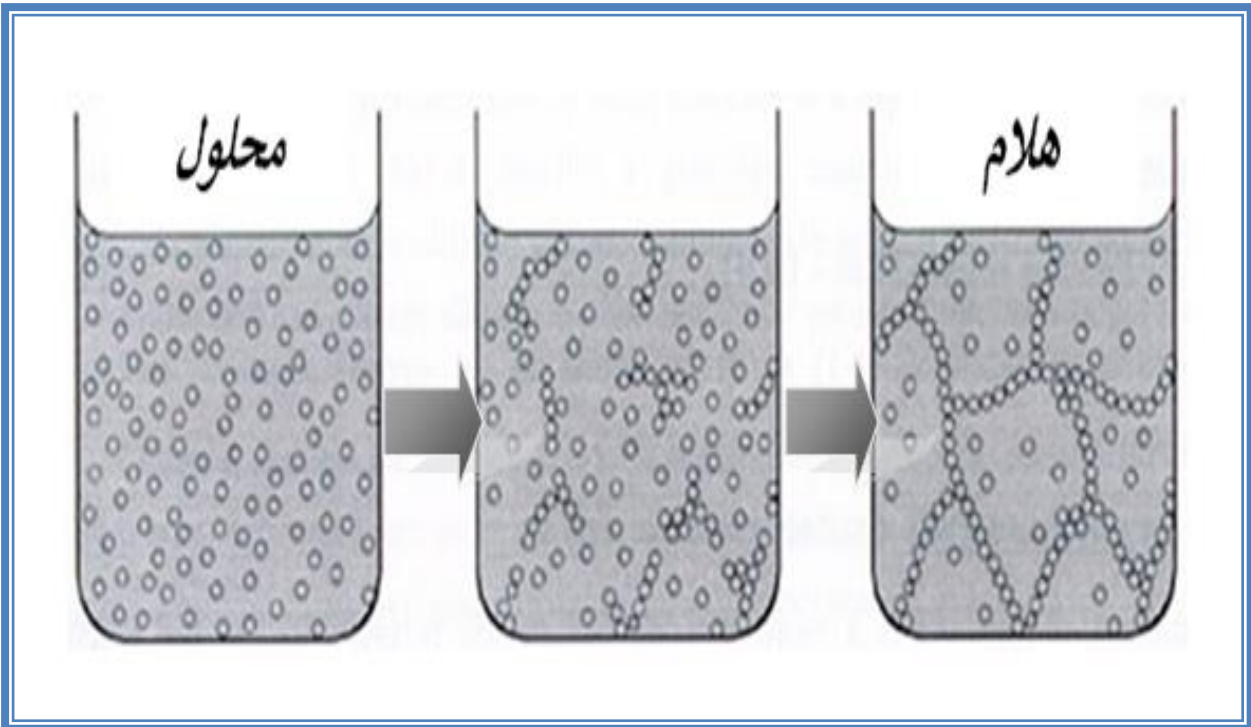
تتفاعل المجموعات $M-OH$ مع بعضها البعض على النحو التالي (لاحظ المعادلتين):



في نهاية العملية ، تصبح كل ذرة أكسجين جسرا يربط بين ذرتين معدنيتين وشكل

شبكي أكسيدي تمامًا مثل الإماهة وعند اكتمال هذين التفاعلين يتم الحصول على الهلام كما

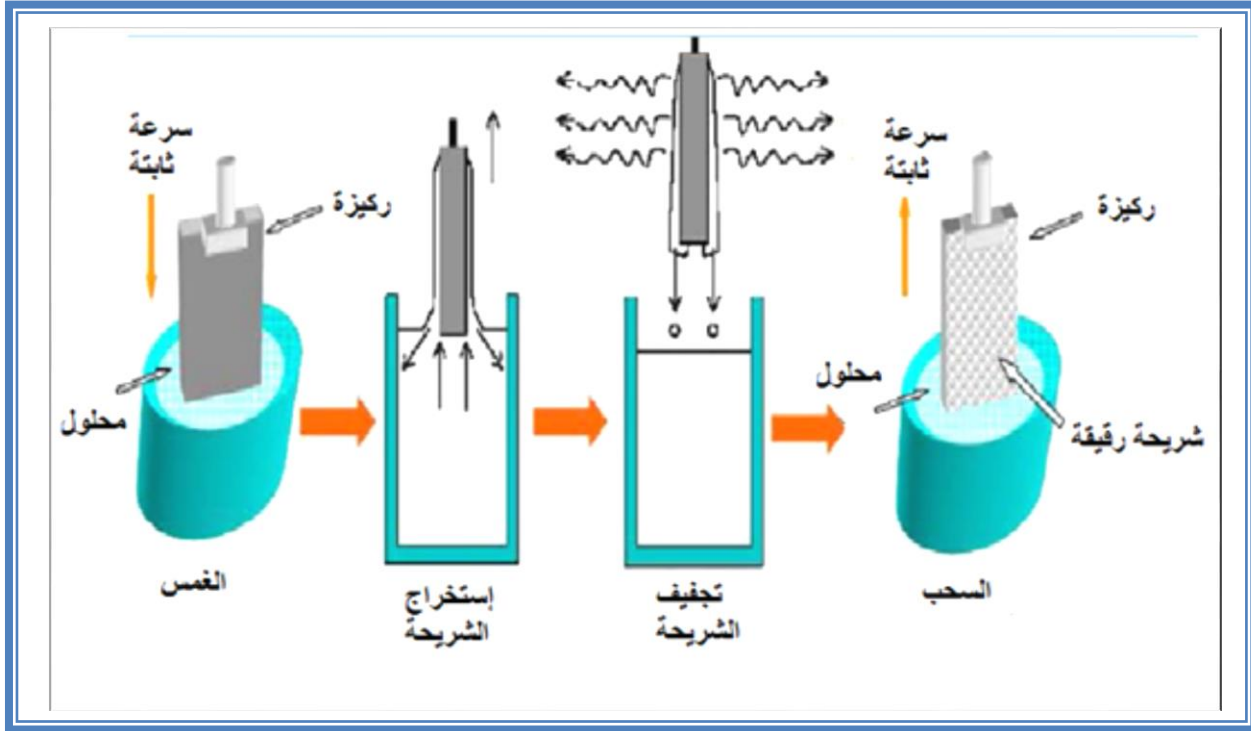
يوضح الشكل (11.I) [26].



الشكل (11.I): مراحل تشكل المحلول الهلامي [27].

I. 2.1.8. طريقة الترسيب بالغمس- سحب

مبدأ هذه العملية هو غمس الركيزة في المحلول في درجة حرارة الغرفة ثم سحبها بسرعة ثابتة وبدون أي اهتزاز كما أن هذا النظام يسمح بالحصول على طبقات ذات جودة عالية كما يوضحه الشكل (12.I) [28].



الشكل (12.I): مبدأ تحضير الأغشية الرقيقة بطريقة الترسيب بالغمر [29].

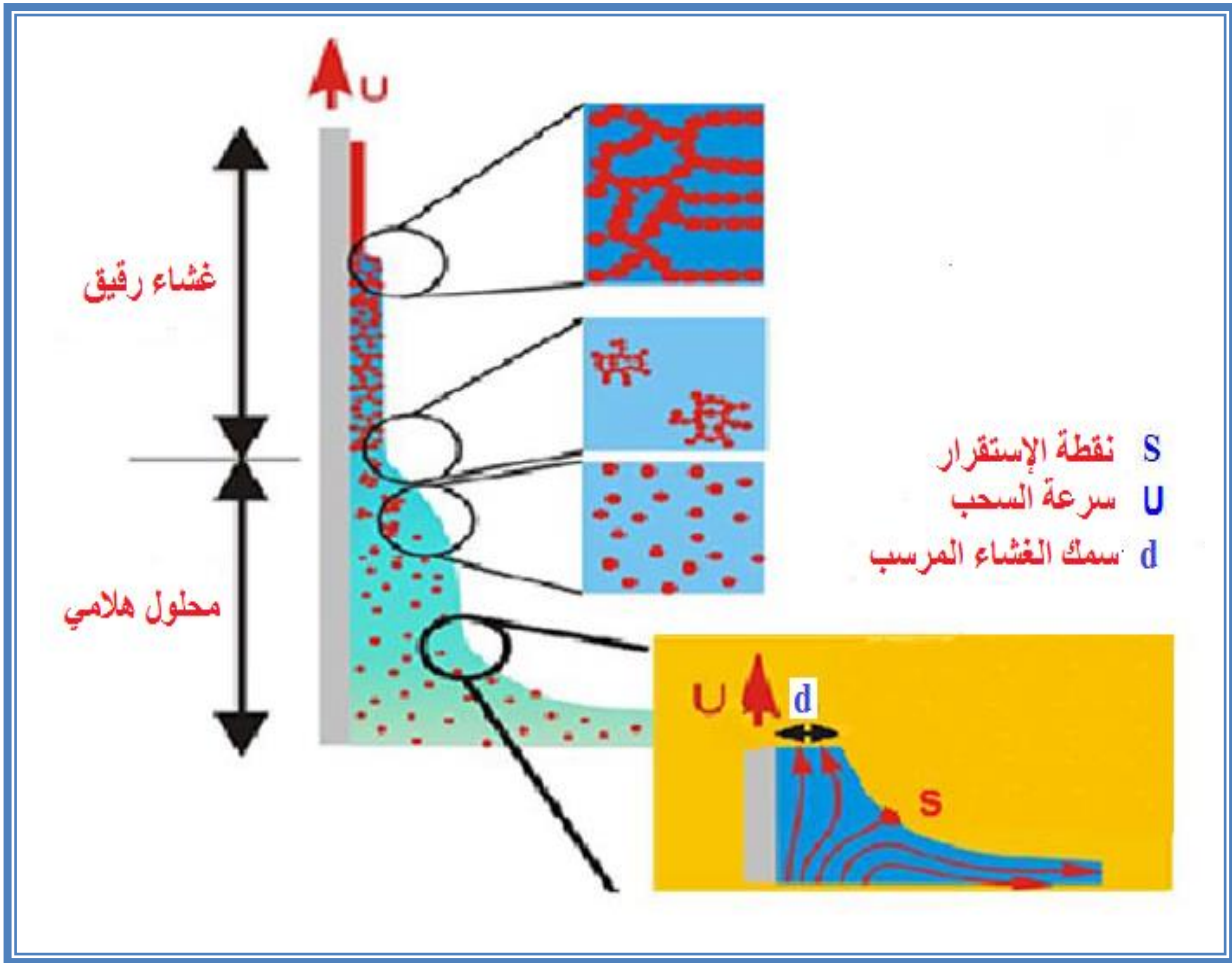
يتحدد سمك وتجانس الطبقة المرسبة بسرعة السحب ودرجة الاهتزاز، كما أن للزوجة المحلول دوراً مهماً في تحديد الخواص الشكلية وكذا سمك الطبقة ولهذا الطريقة ثلاثة خطوات أساسية [28]:

1. غمس الركيزة (وتركها بضع دقائق في المحلول المحضر)؛
2. سحب الركيزة (بسرعة مناسبة حسب نوع كل تطبيق)؛
3. تجفيف عند 100 C° .

و سمك الأغشية الرقيقة المتحصل عليها يتحدد وفق العوامل التالية (الشكل (13.I) [28]:

1. لزوجة المحلول؛
2. سرعة السحب؛

3. التوتر السطحي، تدرج التوتر السطحي.



الشكل (13.1): آلية تشكل الغشاء الرقيق في تقنية محلول - هلام [30].

➔ في حالة لزوجة السائل وسرعة السحب كبيرتين يعطى السمك بالعلاقة التالية [28]:

$$e = \sqrt{\frac{\eta V}{\rho g}} \dots \dots \dots (4.I)$$

e: سمك الطبقة المرسبة؛

η : لزوجة سائل الترسيب؛

P: كثافة السائل؛

V: سرعة السحب؛

g: ثابت الجاذبية.

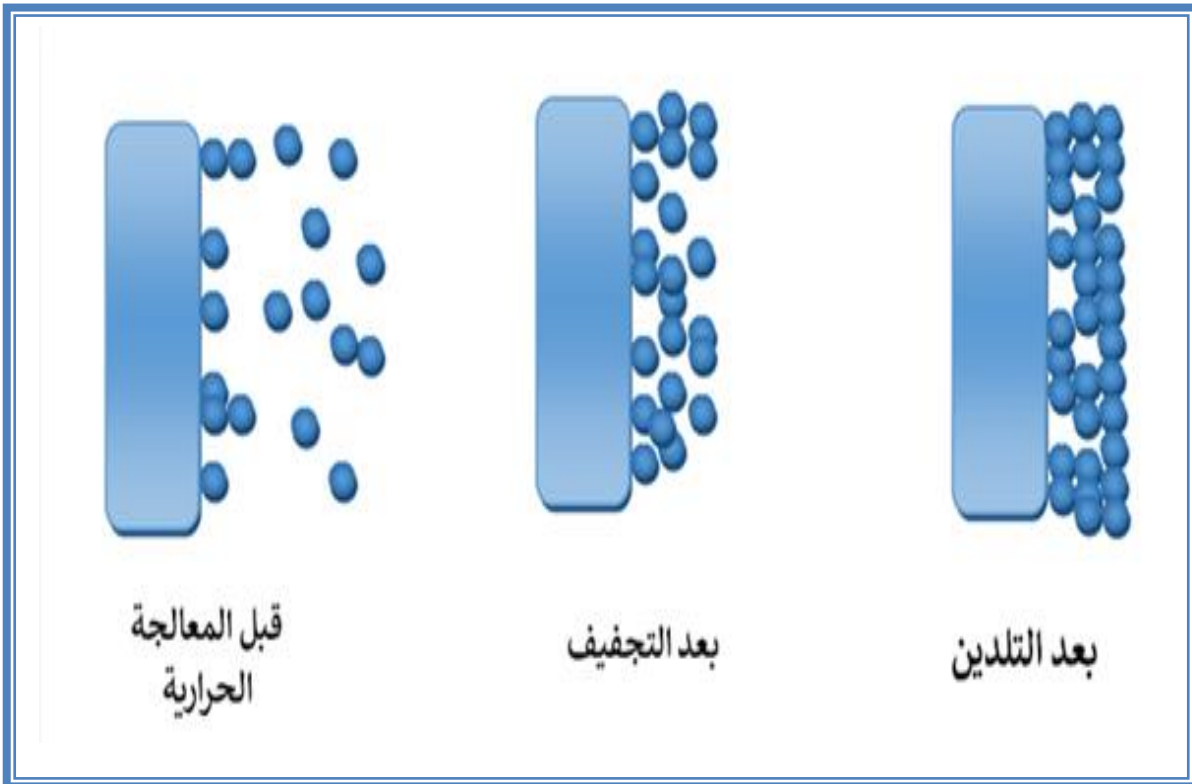
➔ أما عندما تكون سرعة السحب ولزوجة المحلول صغيرين فإنه يتم تعديل المعادلة السابقة لتصبح على النحو التالي [28]:

$$e = 0.94 \times \frac{(\eta v)}{\gamma / 6 \sqrt{p \cdot g}} \dots \dots \dots (5.I)$$

المعادلة أعلاه نجدها كافية لتعديل معدل السحب و/أو اللزوجة، وهذا يعني زيادة تركيز المحلول وتعديل سرعة السحب للتحكم في سمك الطبقة الرقيقة .

I. 3.1.8. المعالجة الحرارية

بعد توضع الغشاء الرقيق على الركيزة يمر بعمليتين أساسيتين هما التجفيف والتلدين، يتم التجفيف عند $100\text{ }^\circ\text{C}$ ويهدف إلى التخلص من كل المذيبات (خصوصا الماء). ثم يخضع هذا الأخير للمعالجة الحرارية (وتكون في الغالب في درجات الحرارة $\leq 350\text{ }^\circ\text{C}$) من أجل تحسين تجانسها والتخلص من أغلب المذيبات المتغلغلة داخل مصفوفة TiO_2 (بما يعرف بالعناصر الخفيفة أو العناصر الطيارة) وكذا تحسين بنيته البلورية (الشكل (14.I)) [31].



الشكل (14.I): تأثير المعالجة الحرارية على مسامية الطبقات الرقيقة [31].

I.4.1.8. إيجابيات وسلبيات تقنية محلول - هلام

نلخص إيجابيات وسلبيات تقنية محلول - هلام في **الجدول (4.I)**:

الجدول (4.I): سلبيات وإيجابيات تقنية محلول - هلام [28].

إيجابياتها	<ul style="list-style-type: none"> ✓ الحصول على طبقة رقيقة ومتجانسة وذات نقاوة عالية؛ ✓ تطبيق العمل في درجات حرارة منخفضة؛ ✓ إمكانية السيطرة على تجانس الغشاء الرقيق؛ ✓ إمكانية كبيرة في التحكم في نسبة التطعيم.
سلبياتها	<ul style="list-style-type: none"> ✓ ثمن المواد الأولية الألوكسيدية مرتفع؛ ✓ مشاكل تكمن في الكميات الكبيرة المحضرة من المذيبات العضوية.

I.9. التطعيم في TiO_2

تم تخصيص العديد من الدراسات لمعرفة تأثير التطعيم على الخصائص الهيكلية للأغشية الرقيقة لـ TiO_2 التي تم الحصول عليها بطرق مختلفة. و تعديل هذه الخصائص لا يعتمد فقط على نوع التطعيم بل يعتمد أيضاً على تركيزه، وتوزيعه في الشبكة البلورية، والتقنية المستعملة وظروف التحضير [6].

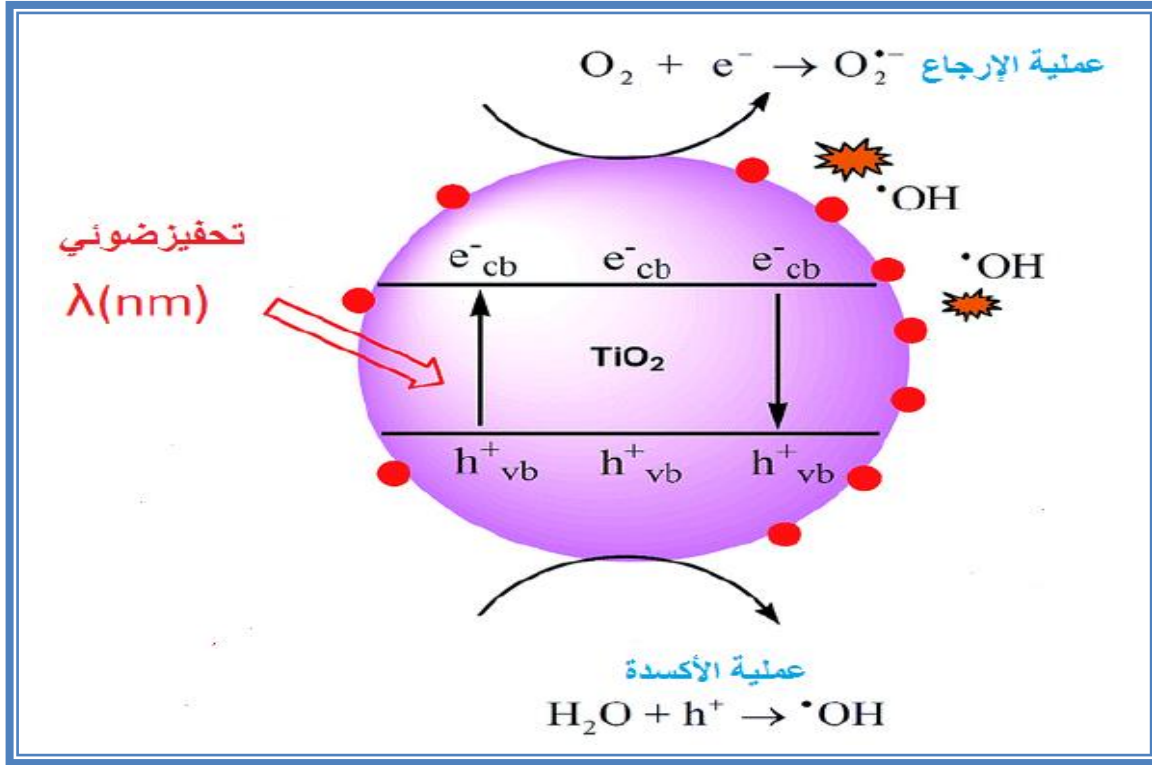
يمكن استخدام TiO_2 نقياً، مطعم أو أيضاً على شكل أزواج مع أكاسيد معدنية أخرى (على سبيل المثال: TiO_2/SnO_2 ، TiO_2/Fe_2O_3)، وقد تبين أن التطعيم أو ازدواجيته مع بعض الأكاسيد المعدنية يؤدي إلى زيادة النشاط الضوئي ويحسن كل من الخصائص الكهربائية والمغناطيسية [6].

ومن بين أبرز العوامل التي يمكن أن تؤثر على خصائص المواد المطعمة نذكر [6]:

- ✓ طريقة التصنيع؛
- ✓ نسبة التطعيم؛
- ✓ نوع التطعيم؛
- ✓ المعالجة الحرارية.

I. 1.10. التحفيز الضوئي

عملية التحفيز الضوئي هي عبارة عن تفاعل كيميائي يستخدم فيه الضوء كمنشط للمادة التي سوف تعمل على زيادة معدل التفاعل عن طريق تقليل طاقة التنشيط اللازمة له بدون أن تتأثر هذه المادة أو تستنزف (الشكل (16.I)) [1].



الشكل (16.I): تأثير الضوء على الإلكترونات في عصابات الطاقة [32].

من بين مواد أنصاف النواقل (Fe_2O_3 , SnO_2 , ZnO , TiO_2 الخ) الأكثر استخداما كمحفز ضوئي هو $A-TiO_2$ و الذي له فجوة بصرية $E_g \sim 3.2\text{eV}$ وهذه الطاقة تعادل طاقة فوتون له طول موجي يساوي 388nm أي في مدى الأشعة فوق البنفسجية [1].

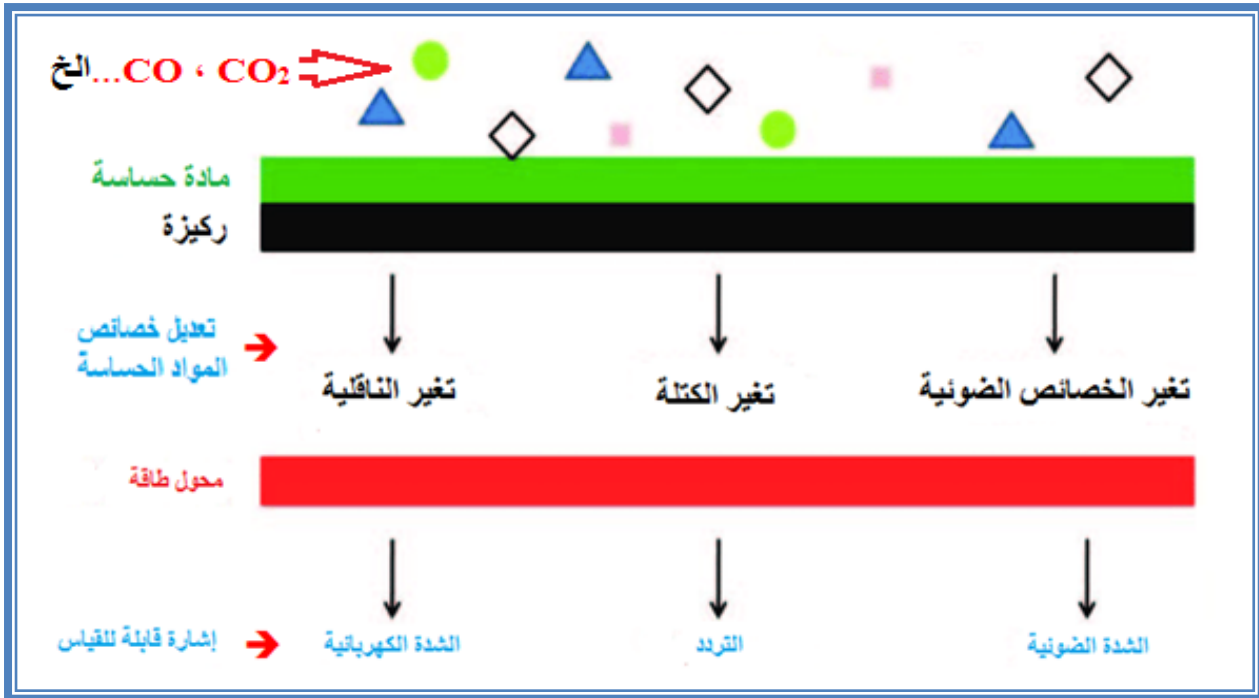
عندما يمتص TiO_2 الأشعة فوق البنفسجية UV من أشعة الشمس أو من أي مصدر ضوئي آخر فإن هذه الطاقة كافية لتحرير إلكترون وتترك فجوة موجبة. يصبح إلكترون e^- حزمة التكافؤ في TiO_2 مثارا وينتقل إلى حزمة التوصيل تاركا خلفه فجوة موجبة h^+ في حزمة التكافؤ. الفجوة الموجبة في TiO_2 تعمل على تحويل جزيء الماء إلى هيدروجين وهيدروكسيل. ويتفاعل الإلكترون e^- مع جزيء الأكسجين ويعطي أنيون مؤكسد قوي جدا O^{*-} ، تستمر هذه العملية طالما هناك أشعة UV [1].

I. 2.10. مستشعرات الغاز

تلوث الهواء هو أحد المشاكل التي تحتاج إلى تطوير كاشف الغازات ، وخاصة في المدن الصناعية [1].

في أوائل الستينات، كان هناك اكتشاف لأكاسيد أنصاف النواقل القادرة على استشعار الغازات و ثنائي أكسيد التيتانيوم هو أحد أنصاف النواقل المستخدمة لتحسين حساسية المستشعرات الغازية مثل استشعار غاز الأوكسجين عندما يكون مطعما بالشوائب مثل النيوبيوم [1] Nb.

يتم تعريف مستشعر الغاز كمركب تتغير على الأقل أحد خصائصه الفيزيائية عند حدوث أي تغير في بيئته الغازية (الشكل (17.I)) [1].



الشكل (17.I): مبدأ عمل مستشعر الغاز [33].

بشكل عام ، يتكون المستشعر من عنصرين رئيسيين:

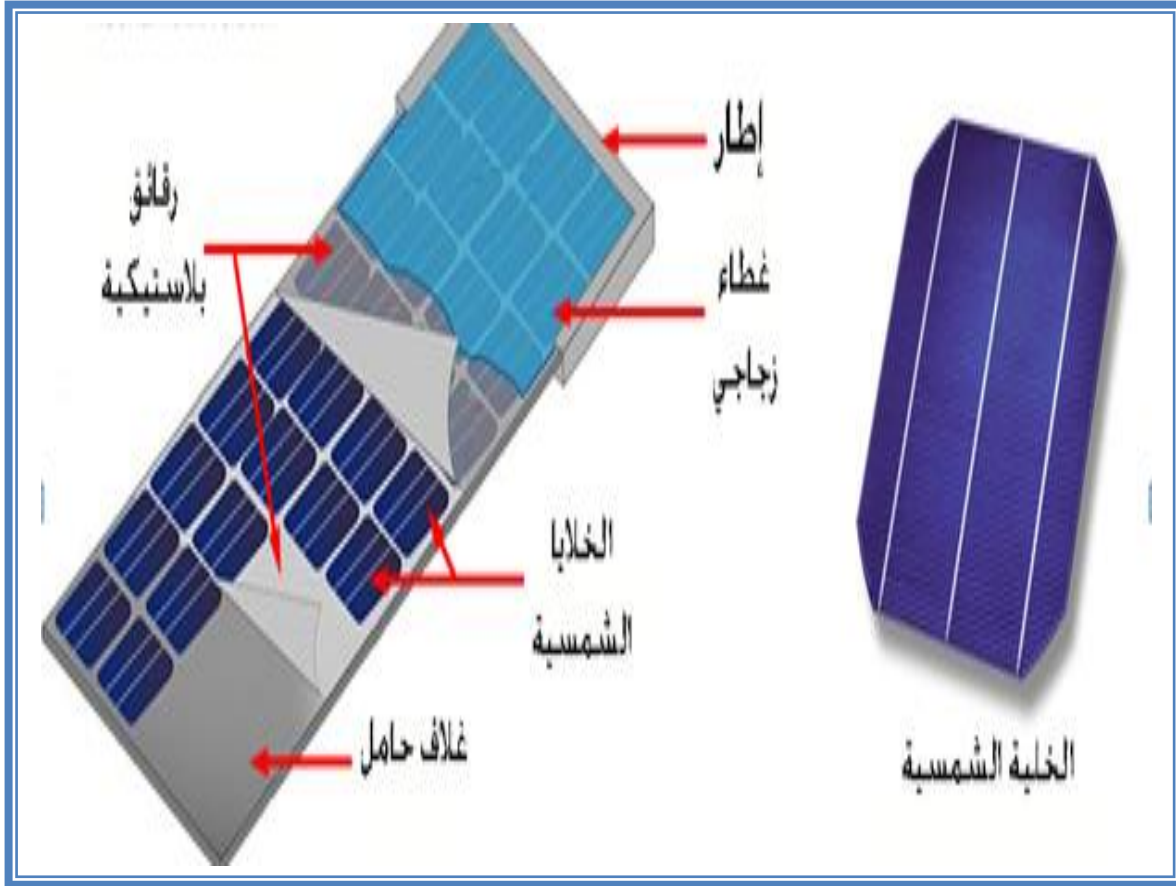
- **العنصر الحساس:** هو الأداة التي تتفاعل مع الوسط الغازي؛
- **المحول:** وهو عبارة عن جهاز يسمح بتحويل نتيجة التفاعل بين الغاز والعنصر الحساس إلى إشارة يمكن قياسها بسهولة [1].

يستند مبدأ الاستشعار على تغير الناقلية الكهربائية للأكسيد المعدني المستخدم عندما يتم

تلامسه مع وسط غازي جديد [1].

I. 3.10. الخلايا الشمسية

تحول الخلايا الشمسية التقليدية الضوء إلى كهرباء باستغلال التأثير الكهروضوئي الذي يظهر في وصلات أنصاف النواقل، حيث تقوم هذه الأخيرة في آن واحد بأداء وظائف امتصاص الضوء وفصل الشحنات الكهربائية الناتجة (الإلكترونات والثقوب) (الشكل (18.I)). [2].



الشكل (18.I): مكونات الألواح الشمسية [34].

يجب أن تكون المادة ذات درجة عالية من نقاوة، خالية من العيوب، وإلا فإن الإلكترونات والثقوب الناتجة سيعاد تجميعها قبل فصلها، ولذلك فإن تصنيع هذا النوع من الخلايا يكون مكلفا [2].

يعمل TiO_2 عمل منصة لحمل جزيئات المادة الصبغية الحساسة للضوء حيث تمتص جزيئات المادة الصبغية المتموضعة على طبقة TiO_2 الضوء الوارد عليها و تكتسب طاقة كافية لإثارة عدد من إلكتروناتها وانتقالهم إلى الأكسيد، هذه الحركة المتشكلة داخل الدارة تنتج لنا التيار الكهربائي [2].

الفصل الثاني

تحضير العينات ومختلف تقنيات التحليل المستخدمة



II. 1. تنظيف الركائز

الركائز المستعملة هي ركائز من الزجاج العادي تم تنظيفها بعناية، لأن وجود الشوائب على سطح الركيزة يؤثر سلبا على جودة الغشاء المرسب، وللتخلص من هذه الشوائب قمنا باستخدام الخطوات التالية (لاحظ الشكل (1.II)) :

غسل الركائز بالماء المقطر ثم يتم تجفيفها، بعدها مباشرة توضع في محلول الأسيتون وذلك لإزالة الدهون العالقة والشوائب المتبقية على سطح الركيزة وأخيرا يتم تجفيفها باستعمال الورق الضوئي.



الشكل (1.II): مراحل تنظيف الركائز.

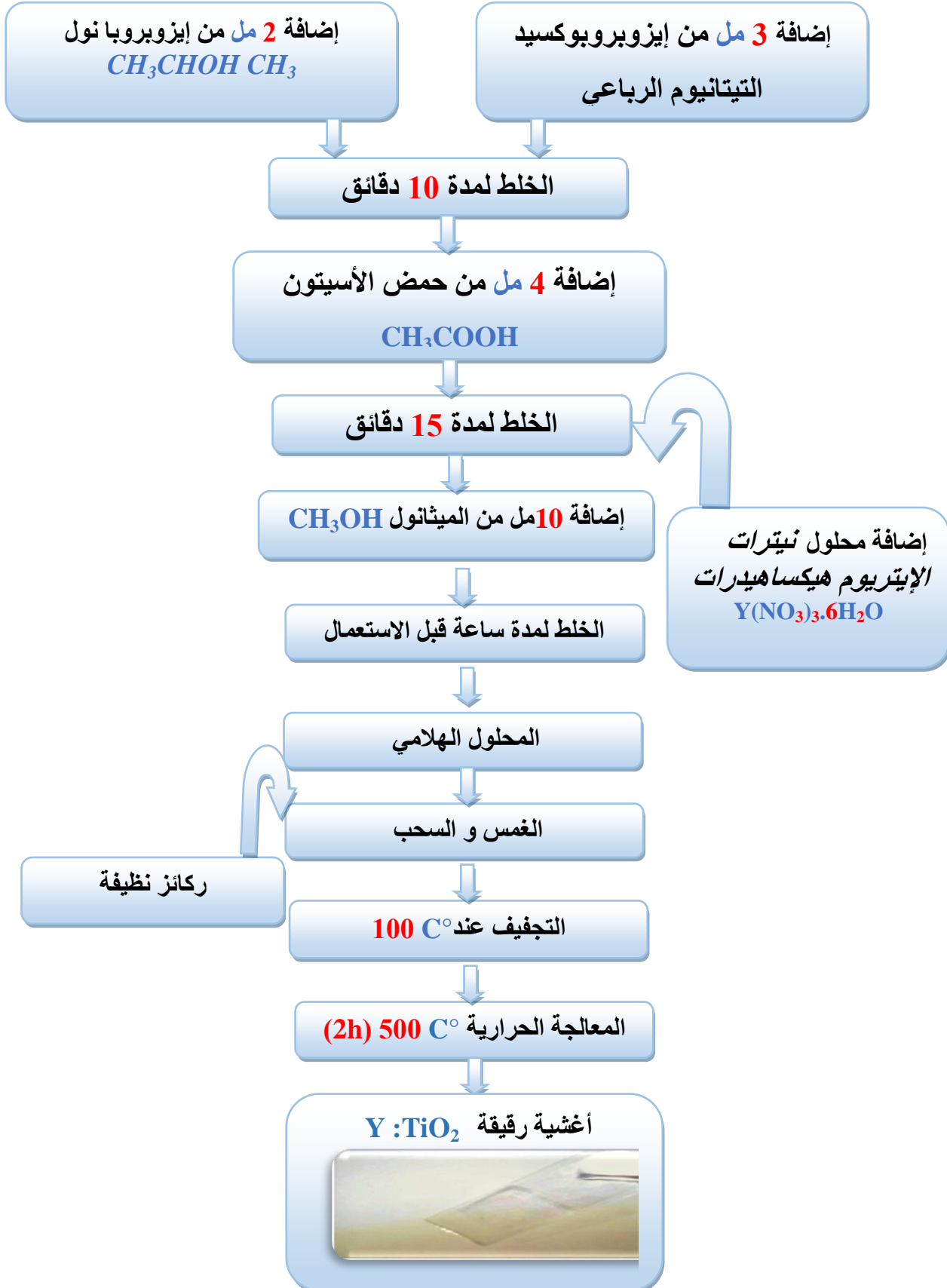
II. 2. تحضير المحلول

المركبات المستعملة في تحضير الأغشية الرقيقة لـ $Y:TiO_2$ موضحة في الجدول (1.II).

الجدول (1.II): المركبات المستعملة في تحضير المحلول الهلامي.

النقاوة %	الصيغة الكيميائية	المركب
+97	$Ti(OCH(CH_3)_2)_4$	إيزوبروكسيد التيتانيوم الرباعي
99,8	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	نترات الإيتريوم هيكساهيدرات
99,8	$CH_3CHOHCH_3$	إيزوبروبانول
99,5	CH_3COOH	حمض الأسيتيك
99	CH_3OH	الميثانول

تم تحضير شرائح TiO_2 المطعم بـ Y عند الظروف الاعتيادية من ضغط ودرجة حرارة وفق البروتوكول الموضح في الشكل (2.II).



الشكل (2.II): بروتوكول TiO_2 المطعم بـ Y

II. 3. الترسيب بواسطة تقنية محلول - هلام

تم ترسيب الأغشية الرقيقة لـ TiO_2 المطعم بـ Y بواسطة طريقة محلول- هلام باستعمال جهاز الترسيب بالغمس والسحب (الشكل II. 3).

بعد تنظيف الركائز، يتم وصلها بعناية في ذراع الغمس المكون للجهاز ثم يتم غمس العينة في المحلول الموجود في الحاوية (دورق)، بسرعة ثابتة ($V = 2\text{cm/s}$) يتم إختيارها عن طريق الضبط المناسب.

بمجرد غمس الركيزة يُسمح للسائل بالإستقرار على سطح الركيزة لمدة 3 دقائق (إستقرار السطح ضروري لتشكل غشاء مستمر وأكثر تجانسا) ثم يتم رفعها بسرعة ثابتة أيضا (نفس سرعة الغمس).



الشكل (II.3): صورة فوتوغرافية لجهاز الترسيب بالغمس لتقنية محلول- هلام لترسيب

الأغشية الرقيقة $Y:TiO_2$.

تكون عملية الترسيب بالغمس و السحب معزولة عن الوسط الخارجي، حيث تتم داخل صندوق زجاجي تقاديا لتلوث العينة أثناء الترسيب.

العينات المتحصل عليها ذات طبقة أحادية يتم تجفيفها مباشرة عند 100 C° لمدة 10

دقائق (الشكل II.4).

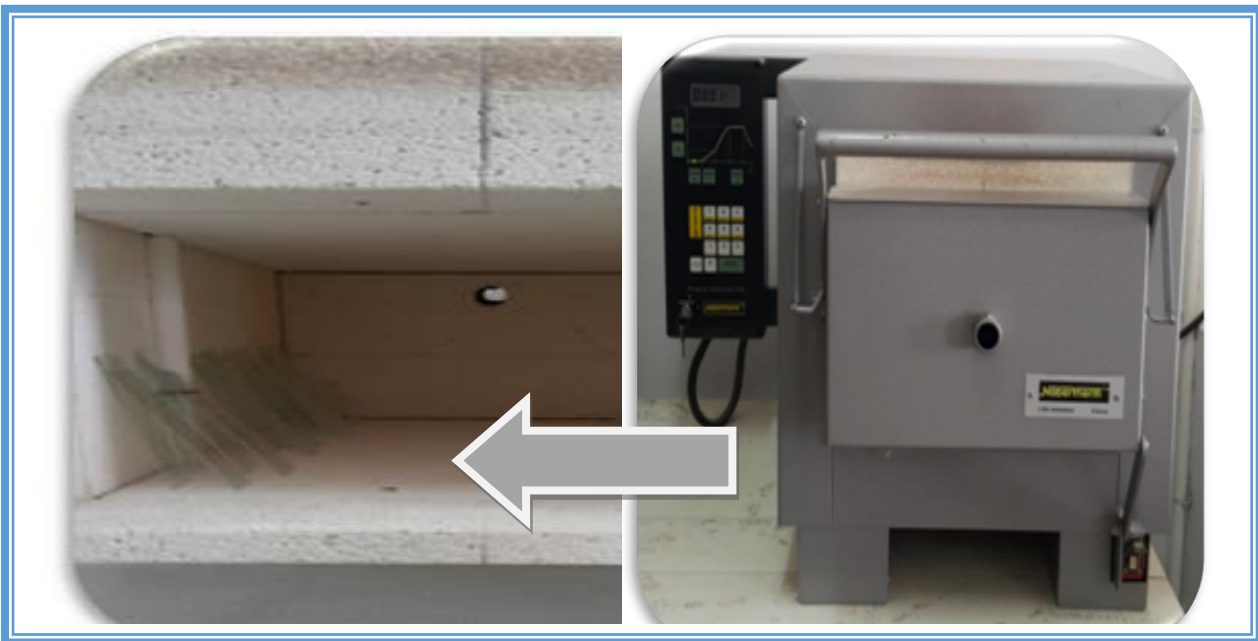


الشكل II.4: تجفيف الأغشية الرقيقة بعد عملية السحب.

وأخيرا تمت معالجة جميع العينات المتحصل عليها حراريا عند درجة حرارة 500 C°

لمدة ساعتين في فرن من نوع (الشكل II.5):

D-2804 Nabertherm Lilienthal/Bremen .



الشكل II.5: صورة فوتوغرافية لفرن المعالجة الحرارية.

II. 4. دراسة الخصائص البلورية باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD)

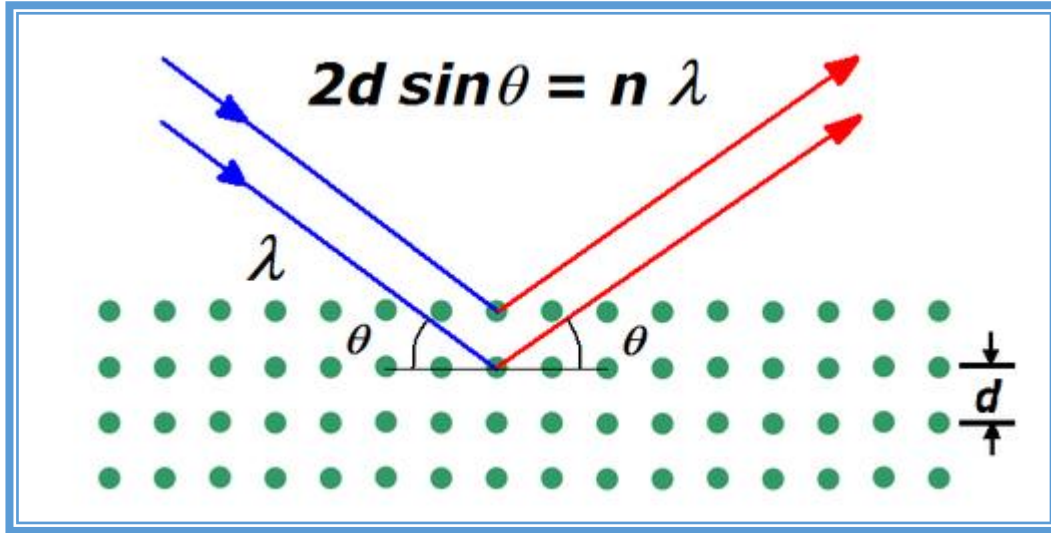
بنيت فكرة الاستخدامات العديدة للأشعة السينية في دراسة البنى الذرية للمواد الصلبة على حقيقة أنه يحدث للفوتونات حيود عند تفاعلها مع ذرات الشبكة البلورية التي تكون مرتبة بشكل منتظم ومتكرر وبينها مسافات تتناسب مع الطول الموجي للأشعة السينية والتي تكون من رتبة **الإنغستروم [35]**.

II. 1.4. مبدأ انعراج الأشعة السينية

تعتبر تقنية حيود الأشعة السينية من أهم التقنيات التي تدرس البنية البلورية وهي غير مدمرة للعينات، فهي تمكننا من التعرف على المستويات البلورية الرئيسية والاتجاهات المفضلة للأغشية المحضرة بالإضافة إلى دراسة ترتيبها الذري، يعتمد مبدأ انعراج الأشعة السينية بشكل أساسي على البنية البلورية للعينات المدروسة وكذا الطول الموجي للأشعة المستخدمة لذلك فإن هذه التقنية تستعمل الأطول الموجية المحصورة بين **(0,5Å – 2,5Å)** من طيف الأشعة السينية وهو الطول الموجي الذي يتناسب مع البعد الذري للمواد، كما أن هذه التقنية تمكننا من التمييز بين البنية البلورية الأحادية والمتعددة والبنية العشوائية **[36]**.

II. 2.4. قانون براغ

كان العالم براغ (**Bragg**) أول من وضع الشروط الهندسية التي يجب أن تتحقق حتى يحدث حيود للأشعة السينية أحادية الطول الموجي الساقطة على الشبكة البلورية، ويعتمد مبدأ تقنية حيود الأشعة السينية على الجزء المنعكس للحزمة من قبل المستويات الذرية للعيينة، فمن خلال هذا القانون وجد أنه يمكن تبيان موضع الحزمة المنعرجة للأشعة السينية من خلال العينة بنموذج بسيط يفرض فيه أن الأشعة السينية تنعكس بانتظام من المستويات المختلفة للذرات داخل البلورة، ووجد أن الأشعة المنعرجة توجد فقط في مواضع تتداخل فيها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تداخلا بناء **(الشكل II. 6)** **[37]**.



الشكل (6.II): المستويات الذرية لقانون براغ [38].

الشرط اللازم لحدوث هذا التداخل البناء يتمثل في علاقة براغ وهي عبارة عن معادلة بسيطة تربط بين الطول الموجي للأشعة السينية وبين المسافة الفاصلة بين المستويات الذرية المتتالية المكونة للمادة d_{hkl} ، بالإضافة إلى زاوية ورود θ للأشعة السينية على المستويات الذرية للعينة.

$$2d \sin \theta = n\lambda \dots\dots\dots (1.II)$$

حيث :

- d_{hkl} : المسافة الفاصلة بين عائلة المستويات الذرية المحدد بقرائن ميلر (hkl) ؛
- θ : زاوية سقوط الأشعة ؛
- n : عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس ؛
- λ : الطول الموجي للأشعة السينية.

II 3.4. مبدأ عمل جهاز إنعراج الأشعة السينية

تثبت العينة على قاعدة الحامل التي يمكن لها أن تدور حول محور عمودي، تصدر الأشعة السينية من المنبع ثم تنعرج من خلال العينة لتشكل أشعة منعرجة، ثم تركز عند فتحة الكاشف الذي يقوم بتحويلها إلى إشارة كهربائية ويرسلها إلى العداد. تتغير زاوية الورود أثناء القياس خطوة بخطوة، وفي كل خطوة تسجل الشدة الفعلية للشعاع المنعرج بواسطة العداد و عندما يتحقق شرط براغ تظهر قمة لشدة الشعاع المنعرج [25].

يمكن هذا جهاز من تسجيل شدة انعراج الأشعة السينية بدلالة الزاوية 2θ ، وبمساعدة الجدول الموجود في بنك المعطيات (**بطاقة JCPDS**) تسمح مخططات الانعراج هذه بدراسة عدد كبير من المعلومات حول الخصائص البنيوية و المجهرية للعينة منها بنية البلورات وحجمها... الخ، كما تتيح لنا المواضع الزاوية لخطوط الانعراج بتحديد ثوابت الشبكة البلورية [25].

II. 4.4. الجهاز المستعمل في إنعراج الأشعة السينية

يوجد العديد من التصميمات الهندسية لجهاز الأشعة السينية، وذلك تبعا للشركات المنتجة وكذا الفترة التي ظهرت فيها تلك الأجهزة وعموما يتكون الجهاز من ثلاث عناصر رئيسية وهي [25]:

- مصدر الأشعة السينية، كاشف لالتقاط الأشعة السينية المنعرجة و حامل للعينات المراد دراستها.

وفي إطار عملنا هذا استخدمنا جهاز من نوع **BRUKERS ADVANCE D8** . وقد تم استخدام أشعة سينية لها طول موجة قيمته **1.5405Å** وجهد تسريع قيمته **30KV** وتيار قيمته **40mA** (الشكل II. 7).



الشكل (7.II): صورة ضوئية لجهاز انعراج الأشعة السينية [39].

II. 5.4. كيفية تحديد ثوابت الشبكة

يتم حساب المسافات البينية لعائلات المستويات المختلفة d_{hkl} بالاعتماد على علاقة براغ و بمقارنة نتائج حيود الأشعة السينية مع البطاقات (JCPDS)، نجد أنه من الممكن تحديد ثوابت الشبكة. ففي حالة TiO_2 (شبكة من التماثل الرباعي للأنتاز والروتيل)، تكون العلاقة بين المسافات البينية للمستويات (hkl) والمعاملات البلورية على النحو التالي [6]:

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

II. 6.4. تحديد الحجم الحبيبي

من خلال حساب عرض نصف القمة في بيان حيود الأشعة السينية يمكن إيجاد الحجم الحبيبي باستعمال علاقة Sherrer [26].

$$D_{nm} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots (3.II)$$

حيث

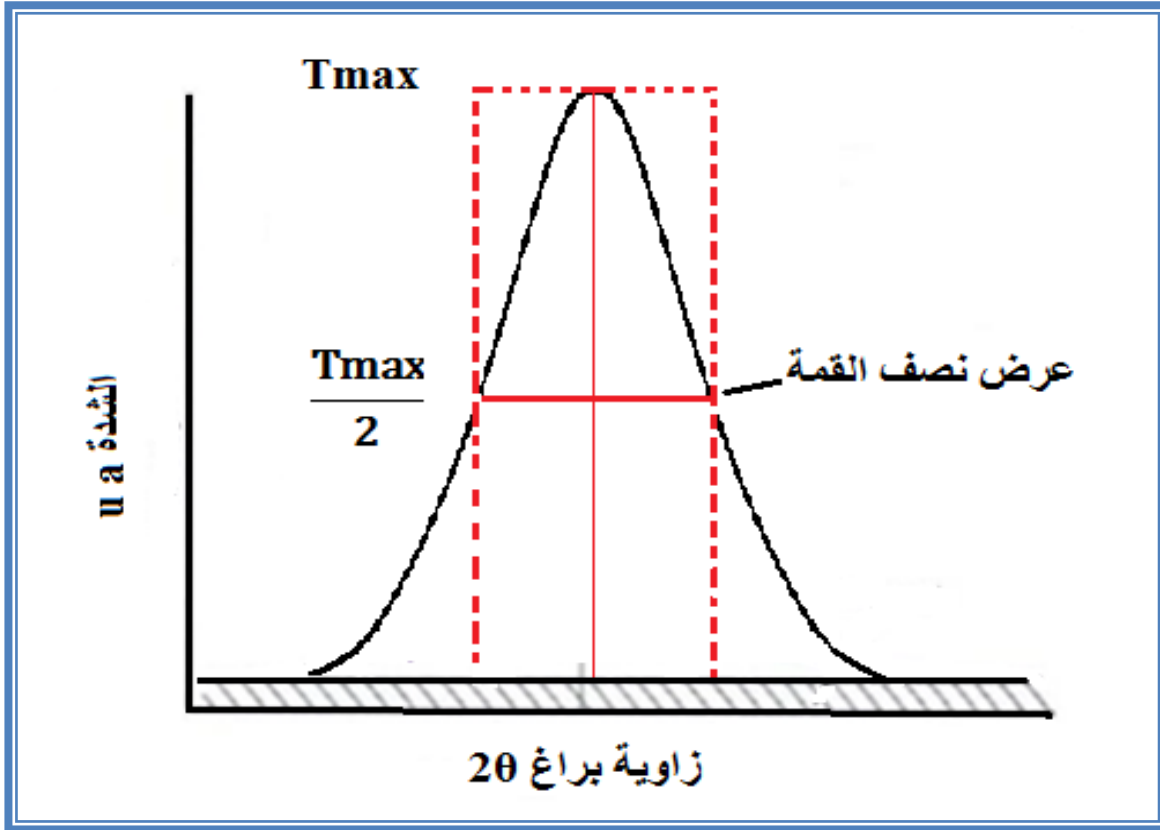
$D_{(nm)}$: الحجم الحبيبي بـ Å ؛

θ : الزاوية الموافقة للقمة؛

λ : الطول الموجي للأشعة المستعملة؛

β : عرض نصف القمة بالراديان و تحدد وفق الطريقة الممثلة في الشكل (8.II) أنظر

الصفحة الموالية.



الشكل (8.11): كيفية تحديد عرض نصف القمة.

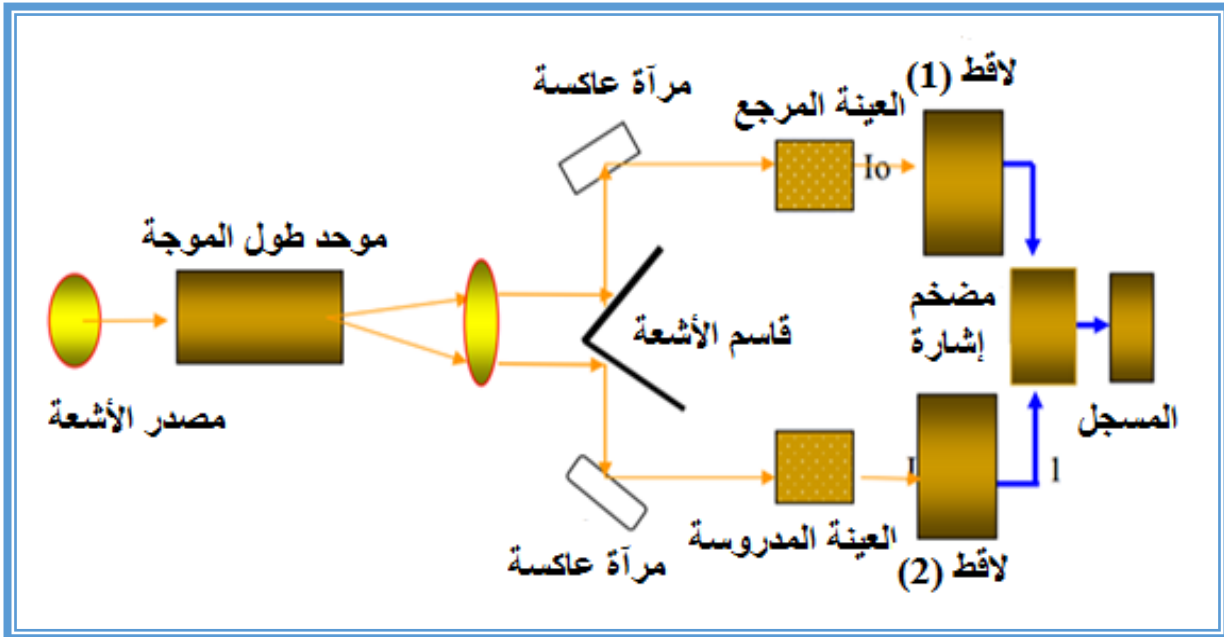
II. 5. دراسة الخصائص البصرية باستعمال التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS)

يوجد العديد من الطرق التحليلية وهي تتميز عموماً حسب نطاق الطول الموجي المعتمد في القياس ومن بين هذه التقنيات نجد تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة UV-VIS هذه الأخيرة تعتبر تقنية غير مدمرة للعينات تساعد في دراسة الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة وتحديد سمكها، ويعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينات المراد تحليلها وتهتم بالجزء الممتص من الطيف. عندما تمتص العينة الضوء في مجال UV-VIS فإن الطاقة الممتصة تؤثر على البنية الإلكترونية للغشاء الرقيق من خلال تحفيز الإلكترونات على مغادرة مداراتها الرئيسية ذات الطاقة الدنيا والانتقال إلى مدارات أخرى ذات طاقة أعلى و بالاعتماد على هذه الانتقالات الإلكترونية يمكن دراسة خصائص المادة الضوئية [40].

II. 1.5. مبدأ عمل جهاز UV-VIS

تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد الطول الموجي من أجل معالجتها وتحديدتها لتنتج لنا حزمة من الفوتونات في كل مرة لها طول موجي معين ثم تقسم هذه الأشعة الساقطة بواسطة قاسم الأشعة (مرآة على شكل حرف V) إلى حزمتين متساويتي الشدة، حيث تمر إحداها من خلال العينة المرجع إلى الكاشف الأول والثانية تعبر من خلال العينة المراد دراستها إلى الكاشف الثاني، يعطي الكاشفين إشارة كهربائية يتم تضخيمها بواسطة المكبر قبل وصولها للمسجل الذي يقوم بحفظ النتائج ورسمها كما هو مبين في الشكل (9.II)، حيث يعطي المنحنى نتائج تغيرات طيف النفاذية تبعاً للطول الموجي [41].

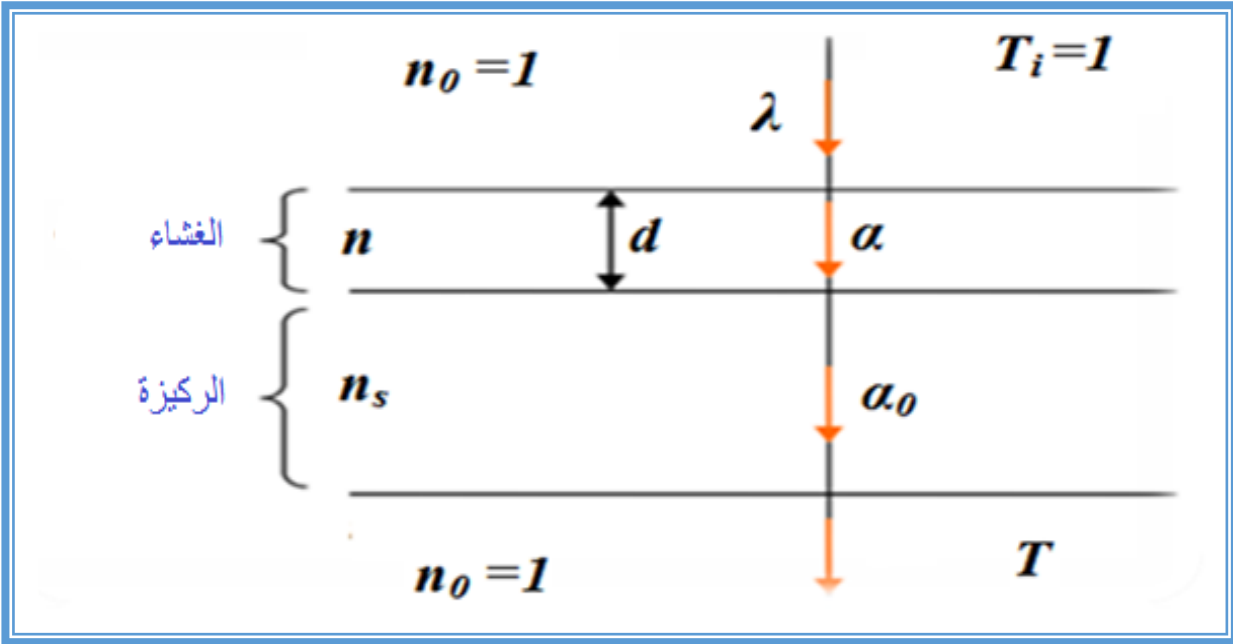
يمكن اعتبار أن جزء الأشعة المفقودة عن طريق الانعكاس من على العينتين يكون متساوي وبالتالي فإن الفرق بين شدتي الحزمتين يعبر عن امتصاص المادة المراد دراستها.



الشكل (9.II): رسم تخطيطي لجهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية [41].

II. 2.5. طريقة قياس السمك d

تعتبر طريقة تداخل الأمواج أحد الطرق العديدة المستعملة في قياس سمك الشرائح الرقيقة وهي تعرف أيضاً باسم طريقة Swanepoel نسبتاً إلى العالم الذي اكتشفها، تعتمد هذه الطريقة على وجود تداخل طيف النفاذية في المجال المرئي، وتستخدم العديد من الثوابت الفيزيائية المعروفة في الشكل (10.II) أنظر الصفحة الموالية [42].

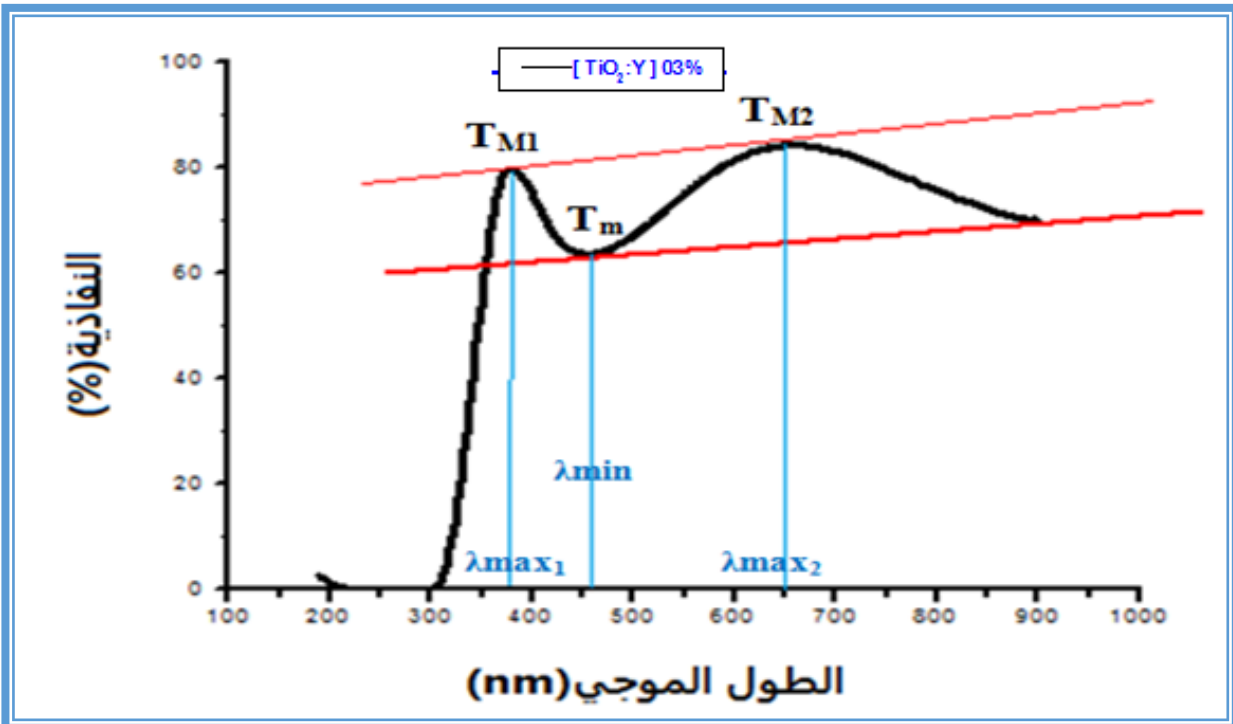


الشكل (10.11): رسم تخطيطي يوضح الثوابت الفيزيائية الخاصة بالغشاء الرقيق و الركيزة.

حيث :

α_s : معامل إمتصاص الركيزة، n_s : قرينة إنكسار الركيزة، n : قرينة إنكسار الغشاء الرقيق ؛
 d : سمك الغشاء الرقيق، n_0 : قرينة إنكسار الهواء ، T : النفاذية.

يمكننا تحديد سمك الغشاء الرقيق وذلك من خلال النتائج المتحصل عليها في عملنا من طيف النفاذية على النحو التالي (الشكل (11.11)).



الشكل (11.11): رسم تخطيطي يوضح أهداف التداخل.

في حالة غشاء سميك وخشن فإن الإنعكاسات المتعددة للضوء ما بين سطح الغشاء السفلي الملتصق بالركيزة والسطح العلوي يؤدي إلى تداخل الأمواج في طيف النفاذية كما لوحظ بالفعل أن القيم الدنيا والعظمى الممتلئة في الطيف لها علاقة مباشرة بالأطوال الموجية فإذا كانت λ_1 و λ_2 الأطوال الموجية الموافقة للقمتين العليتين المتتاليتين للنفاذية T_{Max1} و T_{Max2} وإذا كانت T_{min} قيمة النفاذية للقمة الدنيا الموجود بين القمتين العليتين، فإن السمك d يعطى بالعلاقة التالية [43].

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \dots \dots \dots (4.II)$$

حيث:

n_1 و n_2 هما معاملات انكسار الغشاء من أجل الأطوال الموجية λ_1 و λ_2 .
تعطى عبارة n_1 و n_2 بالعلاقة :

$$n = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - n_s^2}} \dots \dots \dots (5.II)$$

كما تعطى عبارة N_{12} بالعلاقة التالية:

$$N = 2n_s \frac{T_M - T_m}{T_M \cdot T_m} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \dots \dots \dots (6.II)$$

حيث: n_s قرينة انكسار الركيزة

3.5. II. تحديد معامل الامتصاص

يمكننا من خلال طيف النفاذية تحديد معامل الامتصاص α وكذلك معامل الإخماد κ وذلك باستخدام علاقة Bouguer-Lambert-Beer أو ما يسمى بقانون Beer والذي يعطى كالآتي [43]:

$$T = e^{-\alpha d} \dots \dots \dots (7.II)$$

حيث: α : معامل الامتصاص، d : سمك الغشاء الرقيق، T : النفاذية.

ومن خلال عبارة النفاذية المعطاة في العلاقة (7.II) يمكن إيجاد علاقة معامل الإمتصاص

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T(\%)} \dots \dots \dots (8.II)$$

إن العلاقة (8.II) تكافئ العملية الحسابية (1-T) والتي تمثل معامل إمتصاص الغشاء الرقيق إلا أن الضوء الوارد لا يمتص كلياً بل جزء منه ينعكس وجزء آخر ينفذ وبالتالي فإن العلاقة (8.II) هي عبارة عن تقريب صالح فقط في حالة غشاء رقيق جداً [6].

II. 4. 5. تحديد الفجوة البصرية

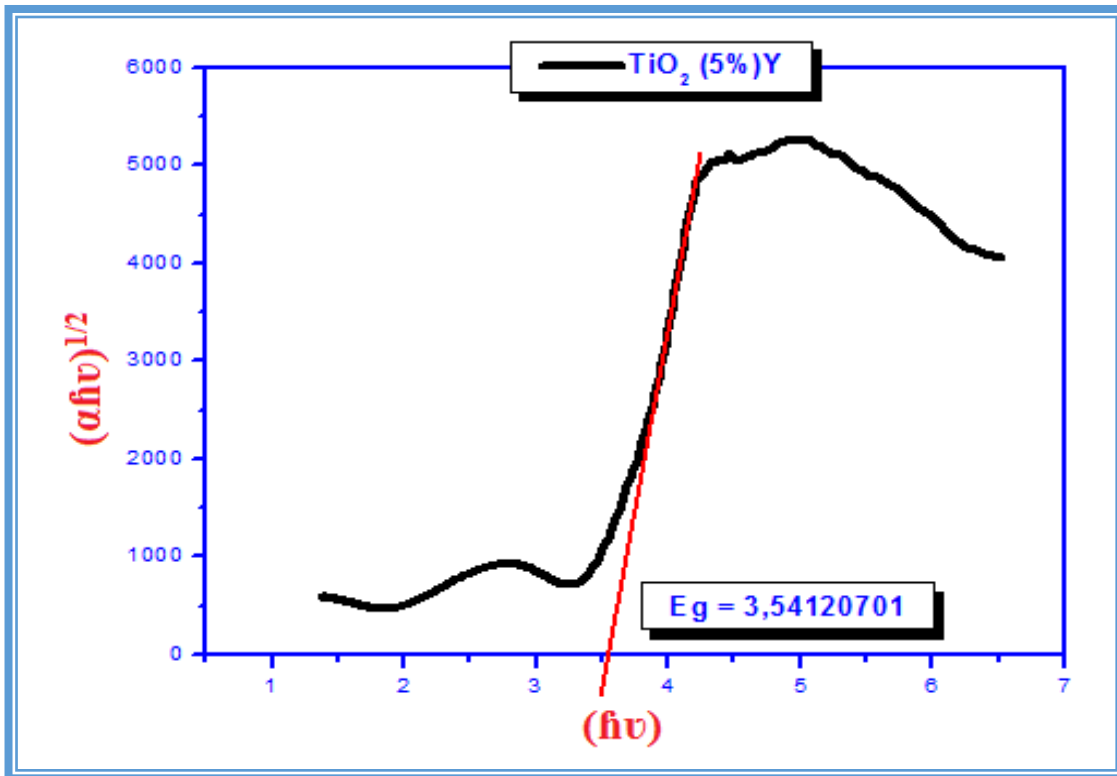
في مجال إمتصاص عالي ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) مع وجود فجوة بصرية غير مباشرة فإن العلاقة التي تربط بين معامل الإمتصاص α والفجوة البصرية E_g تعطى بعلاقة α كالتالي [6]:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g) \dots \dots \dots (9.II)$$

حيث :

B : ثابت، E_g : الفجوة البصرية (eV)، $h\nu$: طاقة الفوتون (eV).

إن معرفة سمك الغشاء الرقيق d تتيح لنا إمكانية تحديد معامل الإمتصاص α من أجل كل قيمة من النفاذية التي تتوافق مع طاقة فوتون $h\nu$ معين وبأخذ جميع قيم الطاقة الموافقة لكافة الإمتصاصات الحاصلة نتمكن من رسم $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بدلالة طاقة الفوتون $h\nu$ كما هو موضح في الشكل (12.II) [6].



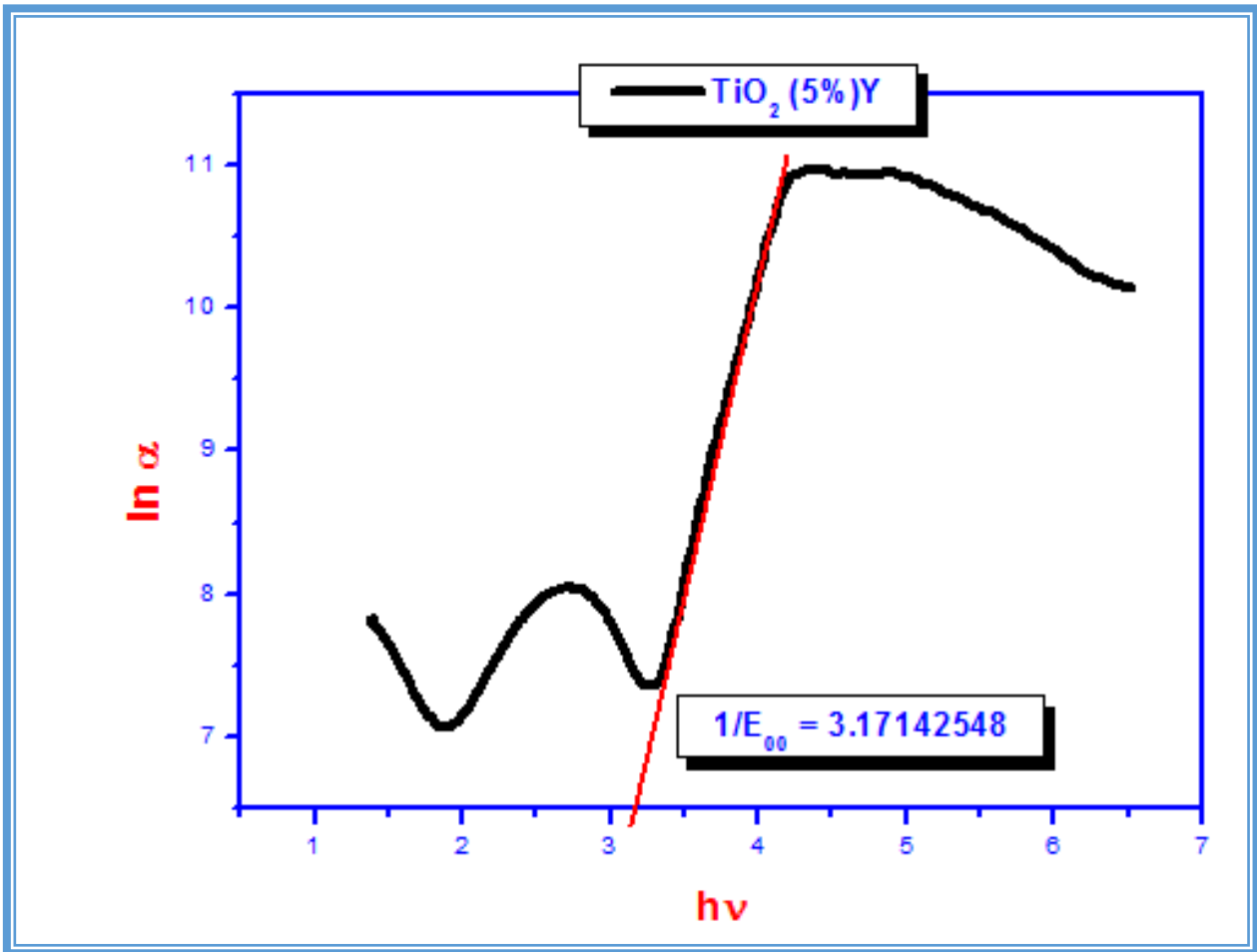
الشكل (12.II): الطريقة البيانية لتحديد الفجوة البصرية E_g .

تكمُن أهمية الشكل (12.II) في تحديد الفجوة البصرية للغشاء الرقيق وذلك يتم بأخذ الجزء الخطي من البيان ورسم المماس في ذلك المجال حيث أن نقطة تقاطع المماس مع محور الفواصل تعطي قيمة الفجوة البصرية [6].

II. 5.5. تحديد طاقة أورباخ

تعد هذه الطاقة من الثوابت الأساسية والمهمة التي تساعد على تمييز الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة، وتعطي العلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ ومعامل الامتصاص بالعلاقة التالية (الشكل (13.II)) [6]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \dots\dots\dots (10.II)$$



الشكل (13.II): الطريقة البيانية لتحديد طاقة أورباخ E_{00} .

الفصل الثالث

النتائج التجريبية ومناقشتها



63	73 583	62	1852	63
440	429	3 054	110	455
2 670	133	93 293	75 262	3 494
83 318	..	542	..	138
..	..	570	..	95 153
..	720	..
..	12 251	..
..	338	..
..	46	..
..	16	..

III. 1. دراسة الخصائص البنيوية باستعمال مطيافية انعراج الأشعة السينية

تتمثل دراسة الخصائص البنيوية للأغشية الرقيقة في معرفة مختلف المقادير البنيوية لها (المسافات البينية بين المستويات البلورية، أبعاد الشبكة و حجم البلورات النانوية ... الخ)، بالإضافة إلى مقادير أخرى كالإجهادات و النمو المفضل،.... وذلك بالاعتماد على إحدى أقوى الوسائل المستخدمة (XRD) لمعرفة وتحديد طبيعة العينات المتحصل عليها (نوع النسق البلوري إن وجد)، كما تعطي الكثير من النتائج المتباينة التي ترافق تغير في الخواص الفيزيائية (الضوئية، الكهربائية..... الخ) للغشاء الرقيق تبعاً لتغير ظروف التحضير، نوع و نسب التطعيم..... الخ.

III. 1.1. دراسة الخصائص البنيوية للأغشية الرقيقة TiO_2 المطعمة بـ Y

يبين الشكل (1.III) منحنيات حيود الأشعة السينية لكافة الأغشية المحضرة، ومن خلال تحليل هذه المنحنيات تم معرفة مواقع القمم (Peaks) ، بالمقارنة مع نتائج البطاقات المرجعية JCPDS: (Joint Committee of Powder Diffraction Standards)، للأطوار الثلاثة أناتاز، روتيل و بروكيت تحت الأرقام التسلسلية على التوالي:

1. Anatase (JCPDS : 21-1272) ؛

2. Rutile (JCPDS : 21-1276) ؛

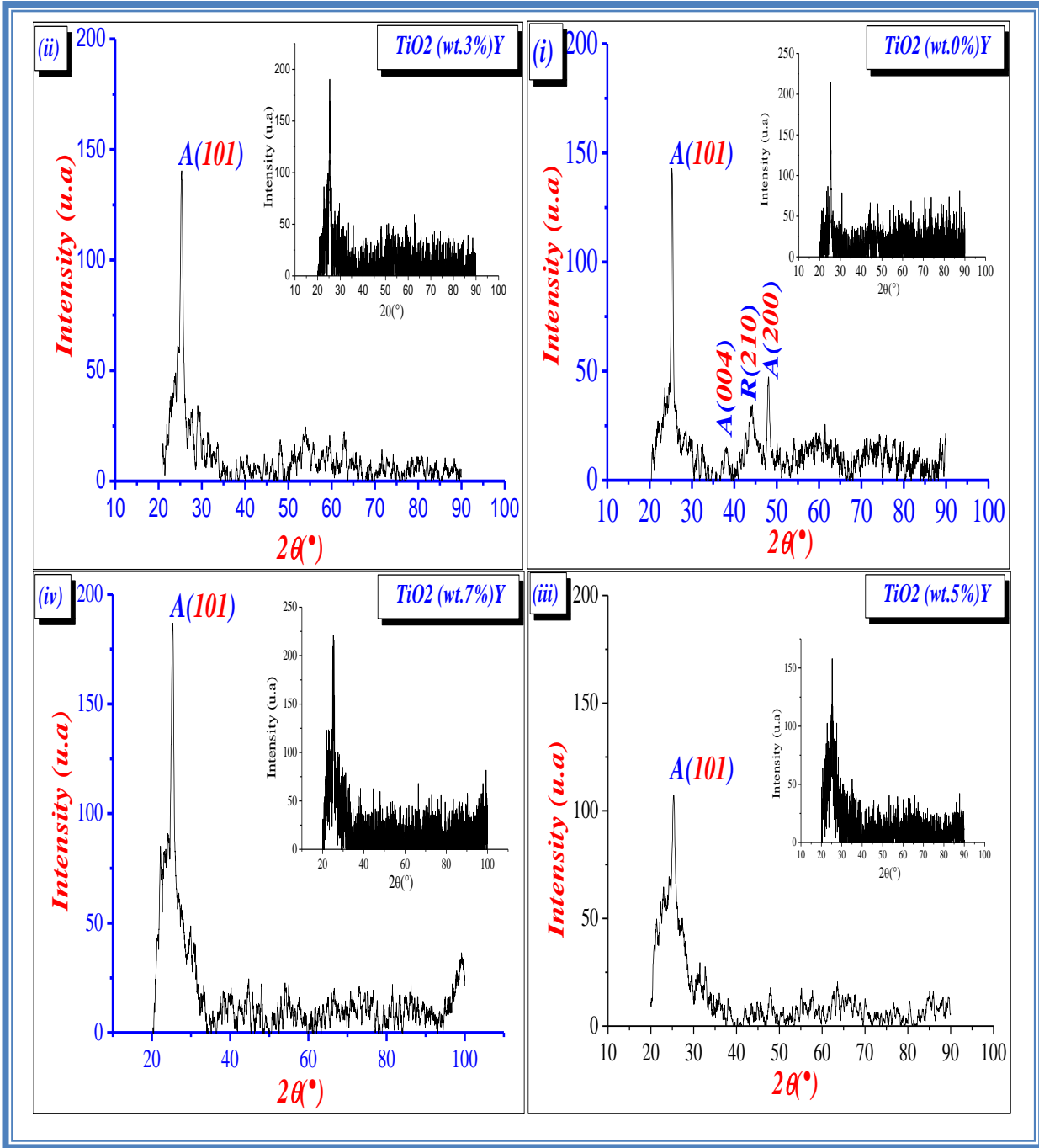
3. Brookite (JCPDS : 29-1360).

نلاحظ من خلال الشكل (1.III i) وجود قمم حيود عند $2\theta: 25.29$ و 37.95 و 48.05° . وتُعزى هذه الخطوط إلى المستويات البلورية: (101) و (004) و (200) من طور الأناتاز متعدد البلورات ومستوي واحد (210) لطور الروتيل عند 44.09 . ونلاحظ أن الاتجاه السائد للنمو هو (101) .

مع ارتفاع نسبة التطعيم من 3 إلى 7% (الشكل 1.III (ii)-(iv)) يصبح التبلور جزئياً فقط وممثل بمستوى أحادي (101) لطور الأناتاز، بينما يزداد عرض نصف القمة (101) مع ارتفاع نسبة التطعيم (الجدول 1.III). هذا بسبب زيادة كمية TiO_2 غير المتبلورة مع ارتفاع نسبة التطعيم على حساب كتلة TiO_2 المتبلورة (طور الأناتاز)، كما أن تزايد FWHM يعكس حقيقة أن الحجم الحبيبي في تناقص (لاحظ الجدول 1.III). بالإضافة إلى

ذلك، لا وجود لأي ذروة تتعلق بـ Y أو Y_2O_3 على أطيف XRD . هذا يعني أن أفلام $(Y:TiO_2)$ تتكون فقط من طور الأنازاز.

وبذلك فإن النتائج بصورة عامة تبين أن التركيب البلوري لأغشية TiO_2 قد تأثر بعملية التطعيم مع محافظة كافة الأغشية المطعمة على تركيبها (**Tetragonal**) والاتجاه السائد للنمو هو **(101)**.



الشكل (1.III): اطيف حيود الأشعة السينية للأغشية الرقيقة TiO_2 غير المطعمة والمطعمة بـ Y .

تجدر الإشارة هنا أيضا أن الطور السائد عادة باستعمال مطيافية رامان من خلال المنشورات السابقة لأغشية TiO_2 غير المطعمة والمطعمة على حد سواء والمحضرة ضمن نفس الشروط، هو طور الأناتاز [44،23،14] وهذا ما يؤكد فعليا أن الطور الأكثر استقرار في حالة المواد النانوية هو طور الأناتاز.

وبذلك فإن النتائج بصورة عامة تبين أن التركيب البلوري للأغشية قد تأثر بعملية التطعيم، وقد تم حساب مايلي:

III. 1.1.1. المسافة بين المستويات البلورية d_{hkl} و ثوابت الشبكة

تم حساب المسافة بين المستويات البلورية للأغشية الرقيقة TiO_2 غير المطعمة والمطعمة بـ Y باستعمال علاقة براغ (العلاقة (2.II)، المذكورة في الفصل الثاني).

كما تم أيضا حساب ثوابت الشبكة البلورية باستعمال العلاقة (2.II) انطلاقا من تحليل منحنيات XRD .

يلخص **الجدول (1.III)** القيم المحسوبة لثوابت الشبكة والقيم المستنتجة لـ d_{hkl} من خلال تحليل نتائج حيود الأشعة السينية للأغشية الرقيقة TiO_2 غير المطعمة والمطعمة بـ Y .

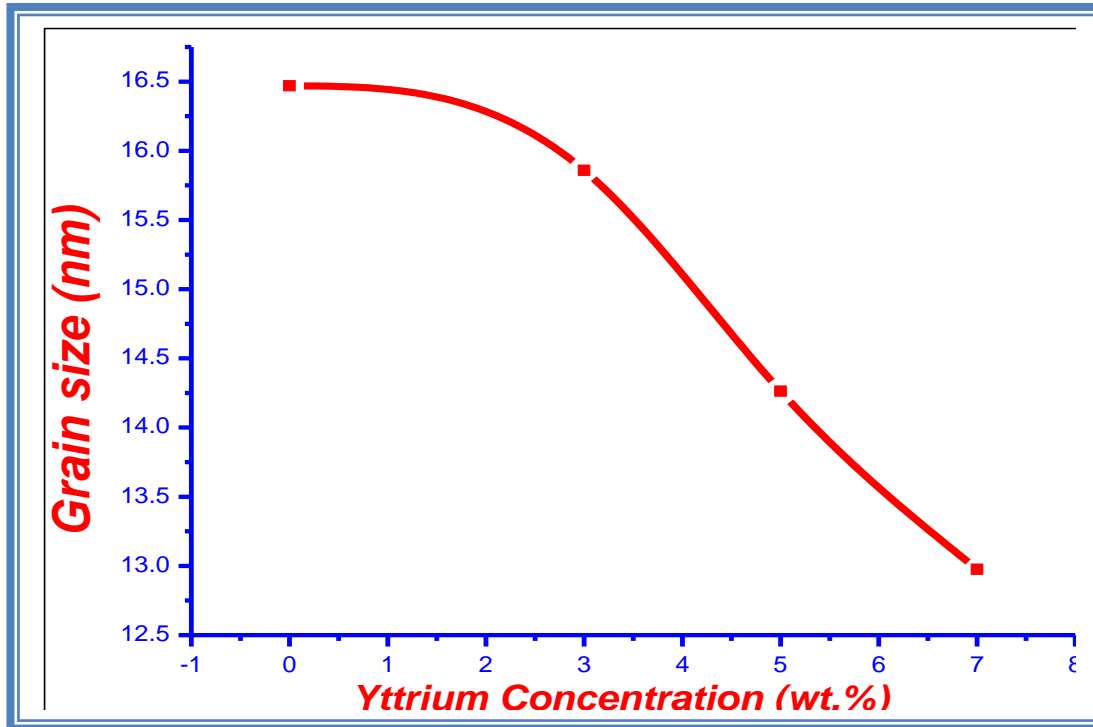
الجدول (1.III): القيم المتحصل عليها من خلال تحليل منحنيات انعراج الأشعة السينية.

$D(nm)$	$FWHM$ (rad)	ثوابت الشبكة (Å)	d_{hkl} (Å)	(hkl)	2θ (°)	التطعيم Y (wt.%)
17.84	0.008	$a=3.787$ $c=9.4836$	$d_{101}=3.5215$	A-(101)	25.2914	0
	--		$d_{004}=2.3709$	A-(004)	37.9511	
	--		$d_{200}=1.8935$	A-(200)	48.0525	
--	--	--	$d_{210}=2.0537$	R-(210)	44.0962	--
15.27	0.0093	--	$d_{101}=3.5114$	A-(101)	25.344	3
14.35	0.0099	--	$d_{101}=3.5282$	A-(101)	25.2213	5
12.57	0.0113	--	$d_{101}=3.5124$	A-(101)	25.3582	7

من خلال المقارنة (**الجدول(1.III)**) بين قيم ثوابت الشبكة و المسافة بين المستويات البلورية المحسوبة بالقيم المدرجة في البطاقات المرجعية نجد أن القيم متفقة تقريبا مع قيم البطاقة (**JCPDS : 21-1272**). أيضا من خلال تحليل أنماط حيود الأشعة السينية (**الجدول(1.III)**) نلاحظ أن قمم الحيود عند الاتجاه (**101**) تنحرف باتجاه الزوايا الكبيرة مما يسبب انضغاط في وحدة الخلية .

III. 2.1.1. الحجم الحبيبي (nm) D

تم حساب الحجم الحبيبي (nm) D للأغشية الرقيقة ($Y:TiO_2$) باستعمال: **Scherrer formula (II. 3)** (الموضحة في الفصل السابق) للاتجاه السائد (**101**) الممثل بطور **الأنتاز**، وقد وُجد أنه يتراوح ضمن المدى **(17.84-12.57)nm**(**الجدول(1.III)**) وهو ما يتفق مع بعض القيم المدرجة في المنشور السابق لشرائح الرقيقة من TiO_2 المطعمة و غير المطعمة [45].



الشكل(2.III): تغيرات الحجم الحبيبي (nm) D للأغشية الرقيقة TiO_2 غير المطعمة والمطعمة بالنسب الكتلية (0، 3، 5، 7%) من Y.

نلاحظ من خلال الشكل (2.III) أن الحجم الحبيبي (nm) D يتناقص مع ارتفاع نسبة التطعيم، وبالتالي نخلص إلى أن العينات TiO_2 المطعمة بالإيتريوم تعيق أو تثبط نمو الحجم الحبيبي (nm) D . تم الإبلاغ عن نفس الاستنتاج من قبل مؤلفين آخرين [47،46].

2. III. دراسة الخصائص البصرية باستعمال مطيافية (UV – VIS)

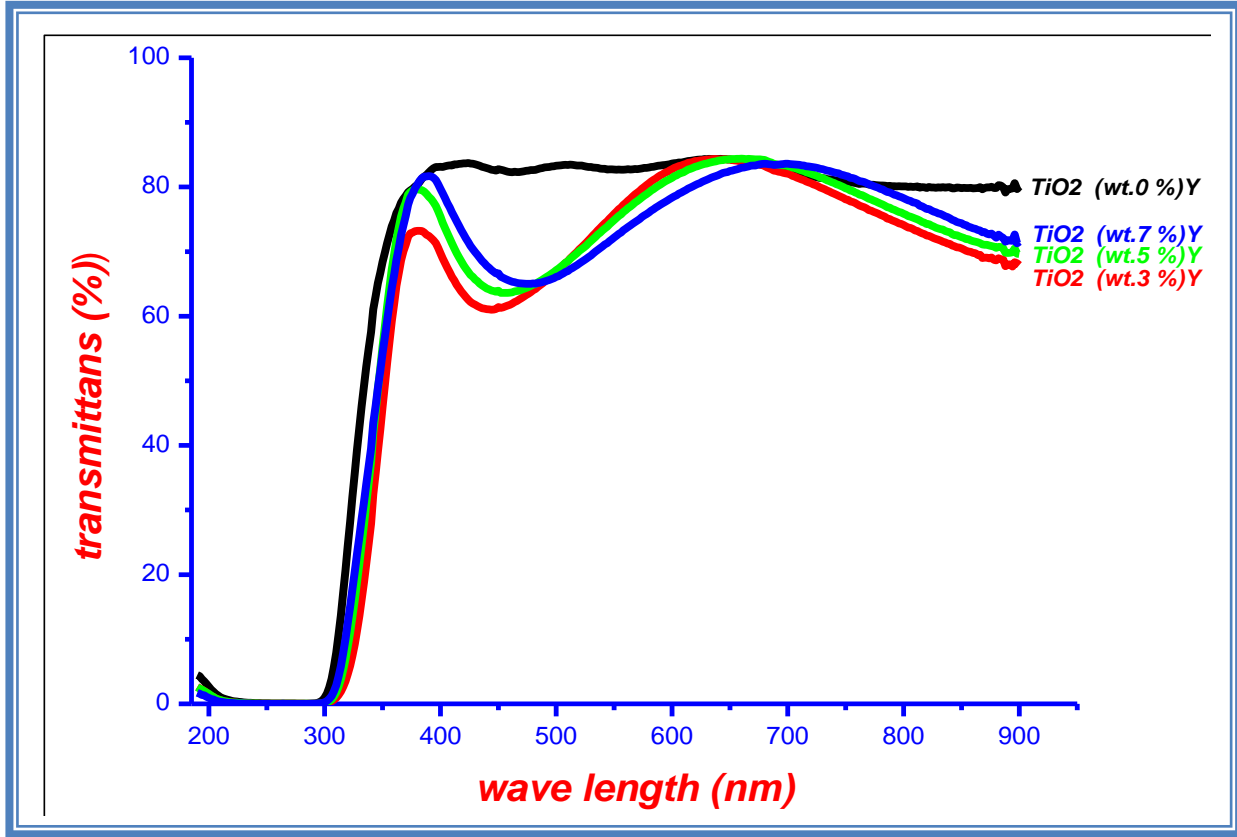
تشكل دراسة الخصائص البصرية للمادة محورا أساسيا في فهم هذه المواد فهما عميقا يتيح لنا القدرة على استخدامها في المجال التطبيقي، ومن بين هذه المواد نجد ثنائي أكسيد التيتانيوم وكما ذكرنا في الفصل الأول فإن هذا الأخير يمتلك العديد من الخصائص البصرية المثيرة للاهتمام والمناسبة للعديد من التطبيقات التكنولوجية، ومن بين أهم العوامل المؤثرة على هذه الخصائص البصرية نذكر سمك الغشاء الرقيق (d)، الحجم الحبيبي النانوي و شكل السطح الخارجي بالإضافة إلى نوع ونسبة التطعيم.

ولهذا الغرض نذكر أن الثوابت الضوئية الرئيسية المدروسة هي: الفجوة البصرية E_g طاقة أورباخ E_{00} ، معامل الانكسار (n) و سمك الغشاء (d).

1.2. III. نفاذية الأغشية الرقيقة لـ TiO_2 المطعم بـ Y

تم إجراء قياسات تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي، ضمن مدى الأطوال الموجية nm (200-900) للأغشية الرقيقة من ثنائي أكسيد التيتانيوم غير المطعمة والمطعمة بالإيتريوم بنسب كتلية (3،5،7)% والمحضرة بتقنية محلول-هلام على ركائز زجاجية والمعالجة حراريا عند 500 C° لمدة ساعتين، و الشكل (3.III) يبين أن النفاذية تكون منعمة أو أقل ما يمكن عند حافة الامتصاص الأساسية، وتزداد مع زيادة الطول الموجي ثم تبدي زيادة مفاجئة وقوية إلى أن تثبت بعد الطول الموجي nm (400) في المنطقة المرئية (هذه الشفافية العالية هي أحد أهم الخصائص الرئيسية التي تستعمل في التطبيقات العملية [14])، ومن الملاحظ أيضا أن النفاذية تقل بشكل طفيف بين 83 إلى 60% بزيادة نسب التطعيم المضافة (تم الإبلاغ عن هذه القيم من قبل العديد من المؤلفين [14،48]) وتتراوح قيمها حسب قيم الأطوال الموجية لأن نسب التطعيم قليلة، وتمتلك نفاذية أقل من نفاذية أغشية TiO_2 النقية، وقد

يرجع السبب في ذلك إلى تكون مستويات ناشئة عن التطعيم بالإيتريوم داخل فجوة الطاقة لـ TiO_2 التي تؤدي إلى زيادة الامتصاصية وبالتالي نقصان النفاذية [14].



الشكل (3.III): أطياف النفاذية للأغشية الرقيقة من TiO_2 المطعمة بنسب (0، 3، 5 و 7 %) من Y والمعالجة حرارياً عند $500 C^\circ$ لمدة ساعتين.

كما نلاحظ أيضاً ظهور أهداب التداخل في منطقة الشفافية العالية (منطقة الطيف المرئي) يعكس هذا الوجود حقيقة أن طبقاتنا سميكة من ناحية وخشنة من ناحية أخرى [49] كما أنها تمكنا من تحديد سمك الشرائح الرقيقة المحضرة [14].

III. 2.2. حساب سمك الغشاء الرقيق (d)

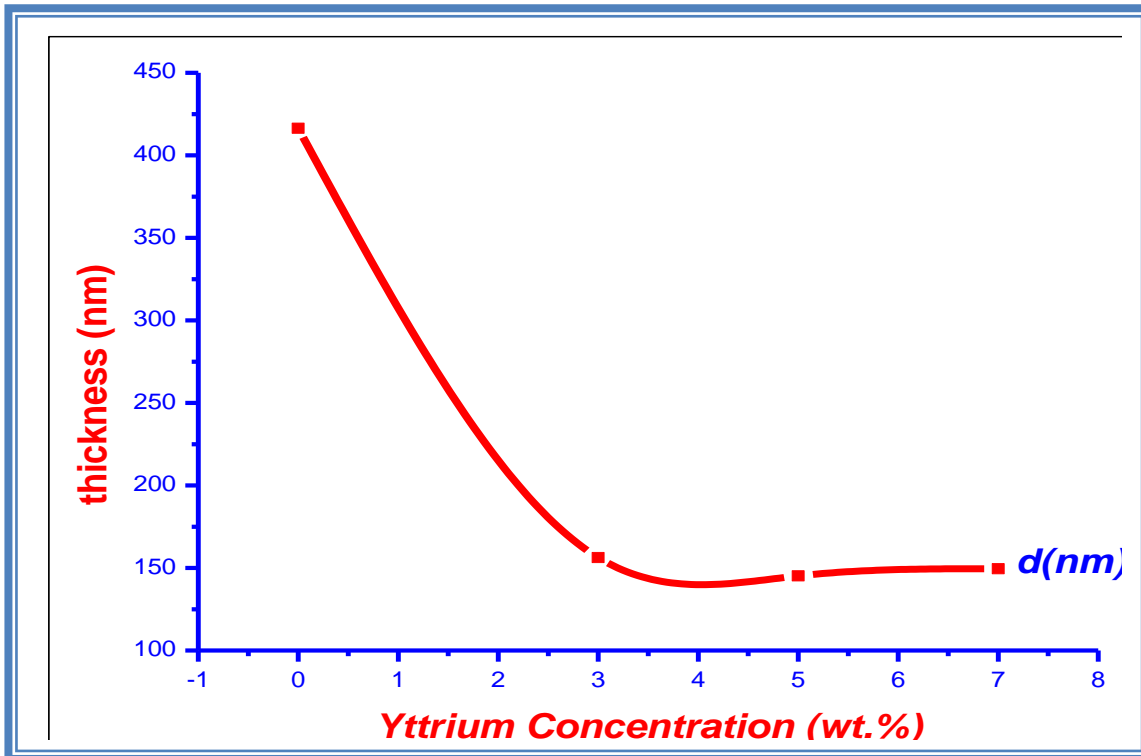
تم حساب السمك (d) للأغشية الرقيقة TiO_2 المطعمة بذرات Y من خلال تحليل النتائج المتحصل عليها من طيف النفاذية (الشكل 3.III) على طريقة Swanepoel وذلك بالاعتماد على كل من العلاقات (II.4)، (II.5) و (II.6) الموضحات في الفصل الثاني.

نتائج الحسابات المتحصل عليها لقيم السمك (d) مدرجة في الجدول (2.III).

الجدول (2.III): قيم السمك (d) لـ $(Y : TiO_2)$ بدلالة نسب التطعيم .

السمك الغشاء الرقيق d (nm)	نسبة التطعيم %
416.37	0
156.32	3
145.20	5
149.52	7

الشكل (4.III) يمثل تغيرات قيم السمك (d) للأغشية الرقيقة TiO_2 غير المطعمة والمطعمة بالنسب (0wt، 3، 5، 7%) من Y تبعا لتغيرات نسبة التطعيم .



الشكل (4.III): تغيرات السمك (d) للأغشية الرقيقة TiO_2 المطعمة بذرات Y والمعالجة حراريا عند $500\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعتين بدلالة نسبة التطعيم .

نلاحظ من خلال (الشكل 4.III) أن تغيرات سمك الغشاء الرقيق (d) بدلالة نسب التطعيم يأخذ شكل دالة غير خطية حيث يتناقص تبعا للزيادة في نسب التطعيم ابتداءً من القيمة (416.4 nm) الموافقة للحالة الذاتية للغشاء ثم تتناقص قيمته مباشرة نحو (156.3 nm).

يعزى انخفاض السمك إلى تأثير التطعيم بحيث يؤدي إلى ضغوط ميكانيكية على السطح الذي قد يكون دوره هو إرخاء السطح [2،14].

III. 3.2. حساب معامل الانكسار (n) والمسامية (P)

تم حساب معاملات الانكسار (n) للأغشية الرقيقة TiO_2 المطعمة بتركيزات مختلفة من Y اعتماداً على تحليل طيف النفاذية، حيث يتم حساب هذا الأخير (n) باستخدام المعادلات (II.4) و (II.5) (لاحظ الفصل الثاني).

أما مسامية الأغشية الرقيقة TiO_2 أحادية الطبقة المطعمة بذرات Y فقد تم حسابها من خلال المعادلة التالية:

$$P = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{nd^2 - 1}\right) * 100\% \dots\dots\dots (1.III)$$

حيث

n_d : معامل الانكسار TiO_2 الغير المسامي [25] ؛

n : معامل الانكسار للأغشية الرقيقة ($Y : TiO_2$) ؛

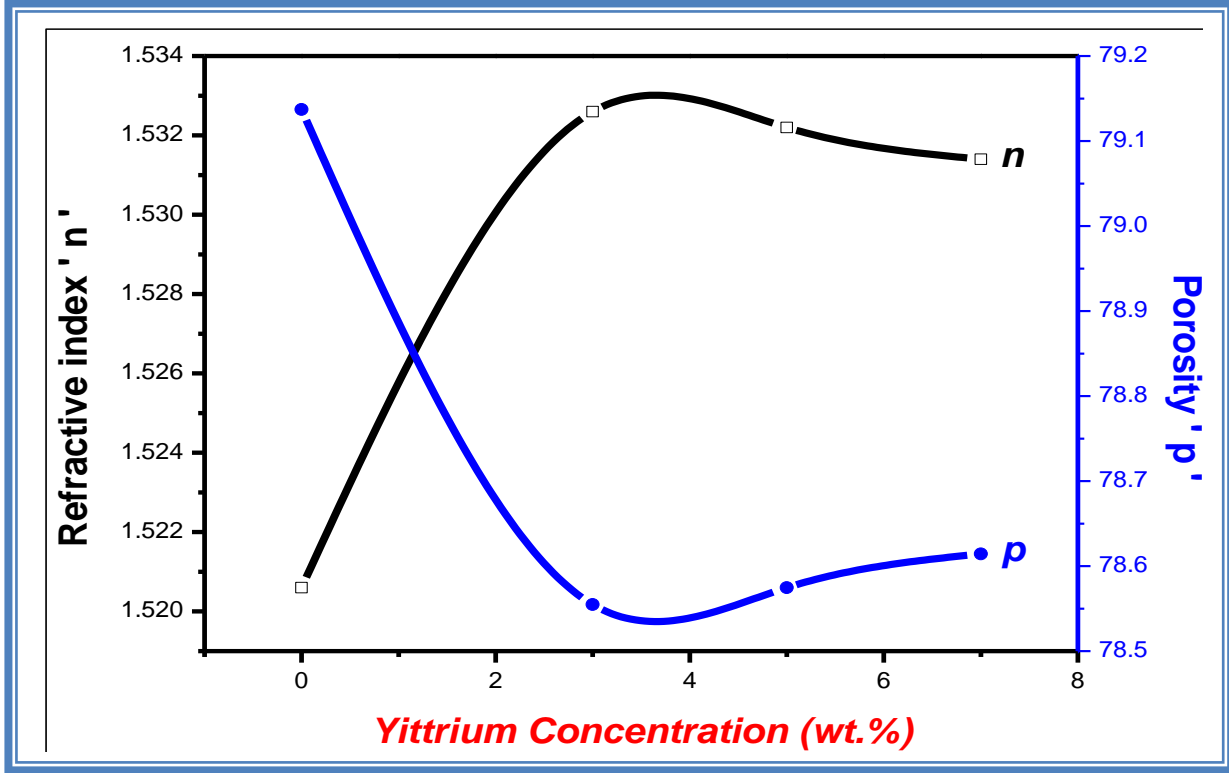
P : المسامية.

نلخص كل من قيم معامل الانكسار (n) والمسامية (p) في الجدول (3.III).

الجدول (3.III): القيم المحسوبة لمعامل الانكسار (n) والمسامية (p) بدلالة نسبة التطعيم.

المسامية (p)	معامل الانكسار (n)	نسبة التطعيم %
79.1371	1.5206	0
78.5548	1.5326	3
78.5746	1.5322	5
78.6144	1.5314	7

يمثل الشكل (5.III) تغيرات كل من قيم معامل الانكسار (n) والمسامية (p) للأغشية الرقيقة TiO_2 التي تم الحصول عليها بتركيز Y المختلفة والمعالجة الحرارية عند 500 C° لمدة ساعتين تبعاً لتغيرات نسبة التطعيم؛



الشكل (5.III): تغيرات معامل الانكسار (n) والمسامية (p) للأغشية الرقيقة TiO_2 المطعمة بذرات Y والمعالجة حرارياً عند 500 C° لمدة ساعتين بدلالة نسبة التطعيم.

نلاحظ من خلال الشكل (5.III) تغيرات معامل الانكسار (n) والمسامية (p) بدلالة نسبة التطعيم، هذا السلوك في التغيرات تبعاً لنسب التطعيم للمسامية وقرينة الانكسار هو بالتأكيد نتيجة مباشرة للتغير الهيكلي الذي حدث تحت تأثير التطعيم. لذلك، وجد أن معامل الانكسار يختلف بطريقة تتناسب عكسياً مع مسامية الشرائح الرقيقة، وهذا الاختلاف في قيم معامل الانكسار يعكس تبايناً كبيراً في درجة تكثيف مختلف الشرائح الرقيقة لـ $(Y : TiO_2)$ [14] (يكون تكثيف الطبقات المطعمة بشكل أفضل من الطبقات التي لم يتم تطعيمها [22]).

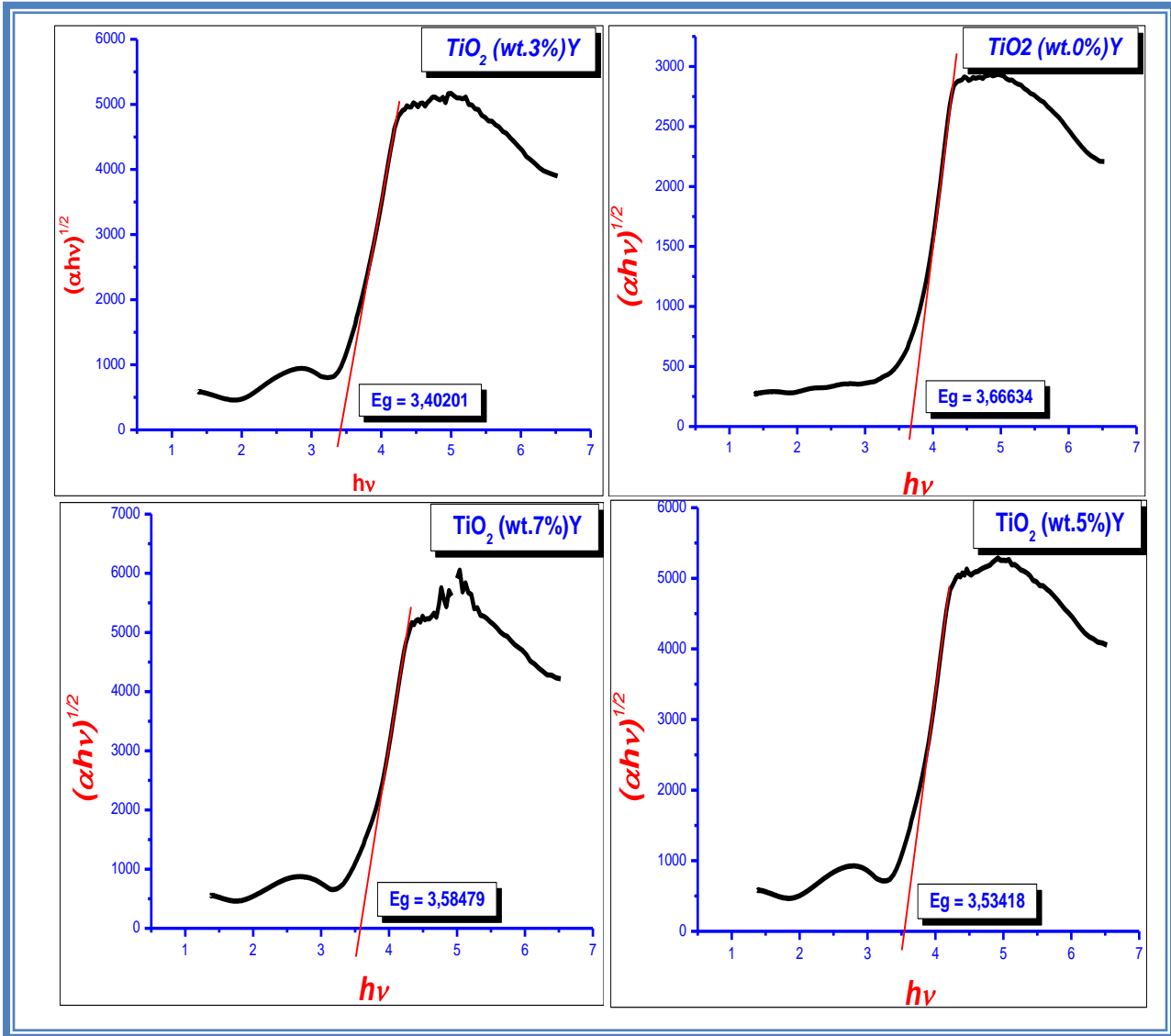
من الواضح أن القياسات التي تم الحصول عليها لمختلف درجات التطعيم توضح أثر عملية التطعيم خلال عملية التكثيف والتبلور التي تحدث.

III. 2. 4 حساب الفجوة البصرية E_g والطاقة اوريباخ E_{00}

انطلاقاً من تحليل أطياف النفاذية، تم أيضاً استنتاج الفجوة البصرية E_g وطاقة أوريباخ E_{00} لمختلف حالات التطعيم المدروسة.

حساب الفجوة البصرية E_g

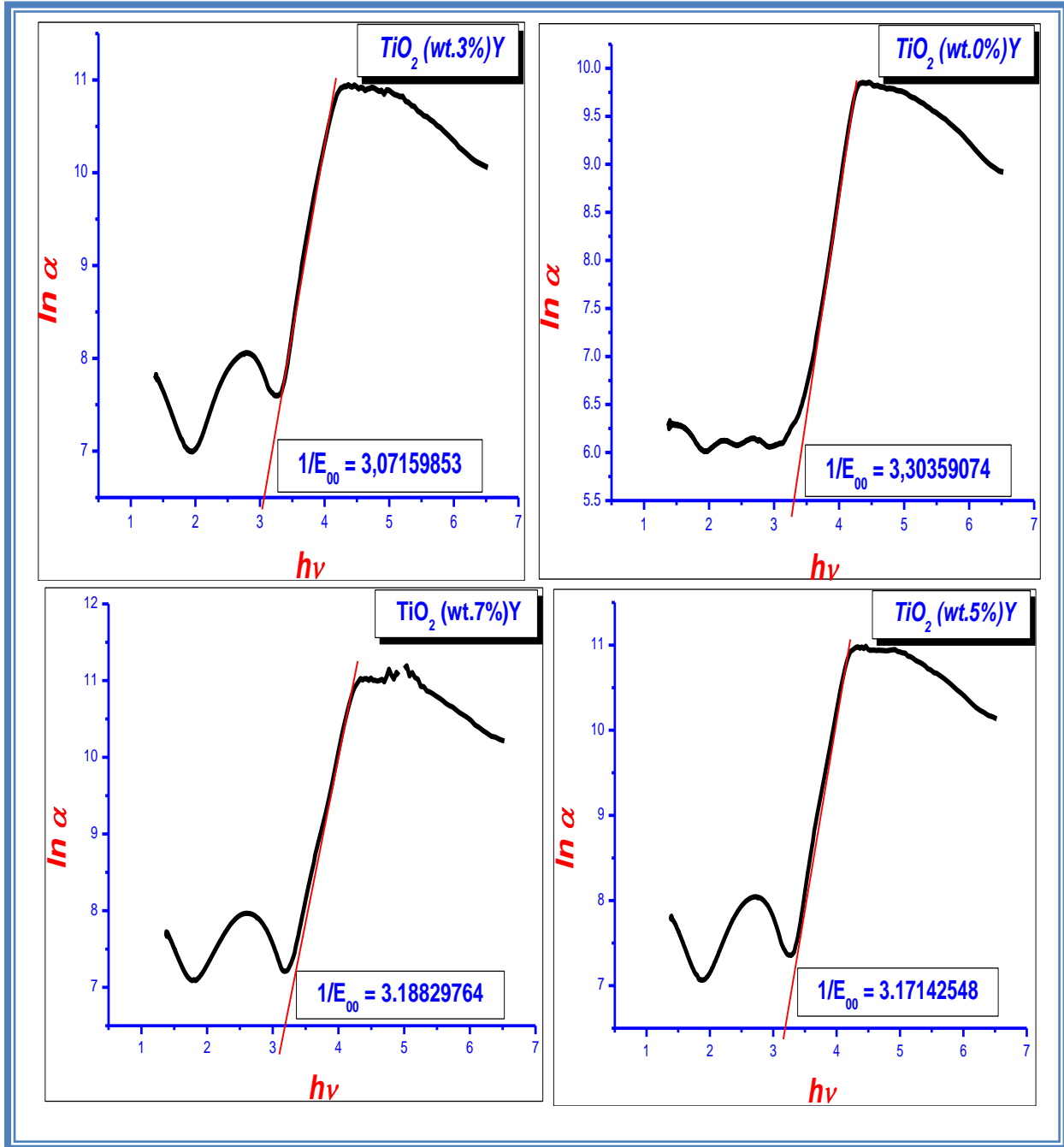
بعد تحديد معامل الامتصاص الخطي α من طيف النفاذية باستخدام العلاقة (7. II) الموضحة في الفصل السابق، يمكننا انطلاقاً من قيمة هذا الأخير α وبالاعتماد على علاقة $Tauc$ (9. II) استنتاج الفجوة البصرية E_g بيانياً وذلك بالاعتماد على طريقة المماس للمنحنى المعبر عن تغيرات $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بدلالة $h\nu$ (الشكل (6. III)).



الشكل (6. III): تحديد الفجوة البصرية E_g بيانياً للأغشية الرقيقة TiO_2 المطعم بالنسب (0wt، 3، 5، و 7%) من ذرات Y والمعالجة حرارياً عند $500\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعتين.

حساب طاقة أورباخ E_{00}

فيما يخص طاقة أورباخ E_{00} فقد تم تحديدها بيانيا (العلاقة (10. II)) بالاعتماد على طريقة المماس وذلك انطلاقا من منحى تغيرات $\ln \alpha$ بدلالة $h\nu$ (الشكل (7.III)).



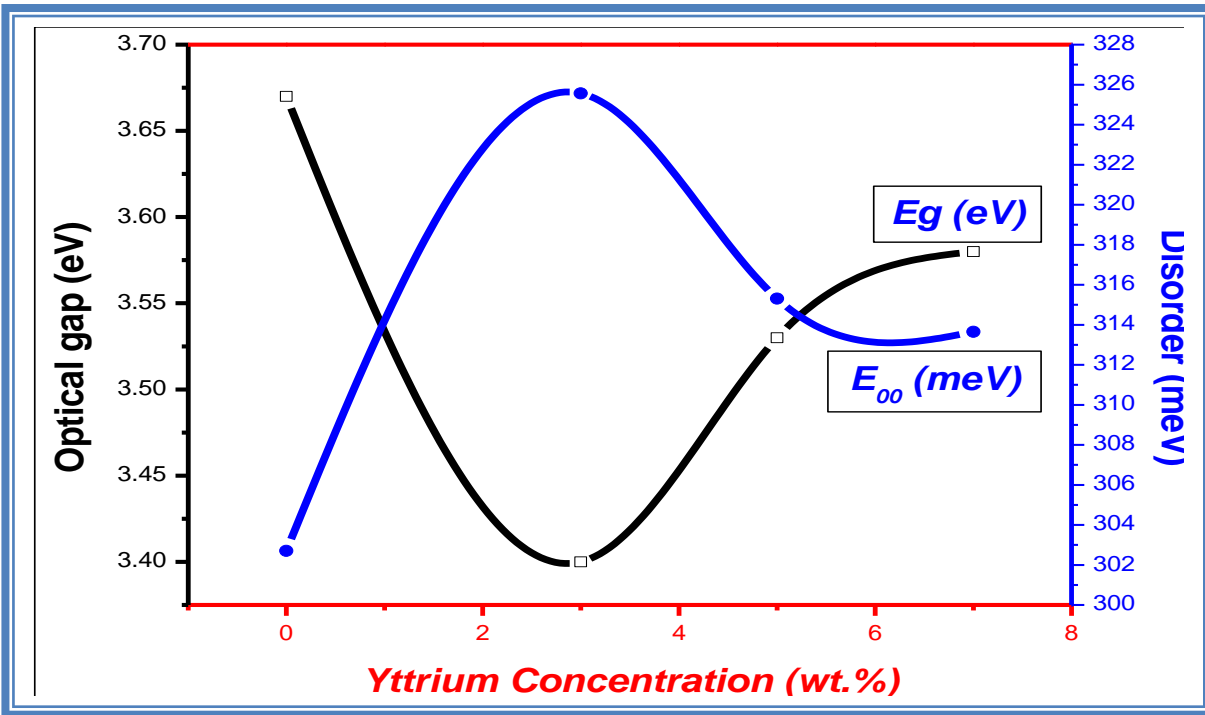
الشكل (7.III) : تحديد طاقة أورباخ E_{00} بيانيا للأغشية الرقيقة TiO_2 المطعم بالنسب (0، 3، 5، 7%) من ذرات Y والمعالجة حراريا عند $C^\circ 500$ لمدة ساعتين.

نلخص القيم المحسوبة لكل من الفجوة البصرية E_g وطاقة أورباخ E_{00} في الجدول (4.III).

الجدول (4.III): قيم كل من الفجوة البصرية E_g وطاقة أورباخ E_{00} بدلالة نسب التطعيم.

نسبة التطعيم (%)	الفجوة البصرية E_g (eV)	طاقة أورباخ E_{00} (m eV)
0	3.66	302.70
3	3.40	325.56
5	3.53	315.31
7	3.58	313.65

يمثل الشكل (8.III) تغيرات كل من الفجوة البصرية E_g وطاقة أورباخ E_{00} للأغشية الرقيقة ($Y : TiO_2$) تبعا لنسبة التطعيم.



الشكل (8.III): تغيرات كل من الفجوة البصرية E_g وطاقة أورباخ E_{00} للأغشية الرقيقة TiO_2 المطعمة بذرات Y والمعالجة حرارياً عند 500 C° لمدة ساعتين بدلالة نسبة التطعيم.

يوضح الشكل (8.III) أن هناك نقصاناً واضحاً في قيمة فجوة الطاقة مع زيادة نسبة التطعيم المضافة، وقد يعزى هذا النقصان في قيم فجوة الطاقة إلى تكون مستويات ناشئة عن التطعيم بـ Y داخل فجوة الطاقة ويزداد عرض هذه المستويات بزيادة نسب التطعيم خصوصاً

عند النسبة (wt.3%Y) مما يؤدي إلى تناقص عرض الفجوة، حيث انه في حالة الأغشية الرقيقة لـ TiO_2 غير المطعمة تكون قيمة فجوة الطاقة البصرية في حدود 3.66 eV ، بينما عند نسبة التطعيم (wt.3%Y) فجوة الطاقة تساوي 3.40 eV ، وعند نسبة التطعيم الأعلى ترتفع نسبيا وتستقر في حدود 3.58 eV عند (wt.7%Y). يمكن تفسير هذا الارتفاع النسبي لفجوة الطاقة، بوصفها نتيجة لما يسمى بإزاحة (Burstein-Moss Shift) (إذ أن المستويات القريبة من حزمة التوصيل تكون ممتلئة بالإلكترونات لذلك فإن هذه الأخيرة تحتاج لطاقة أكبر للانتقال فيبدو وكأن الفجوة البصرية تزداد) [51،50].

أيضا تُعد أغشية TiO_2 من أنصاف النواقل ذات فجوة طاقة غير مباشرة واسعة بحدود 3.23 eV (الأناتاز)، نلاحظ هنا أن قيمة الفجوة البصرية لأغشية TiO_2 غير المطعمة مرتفعة نسبيا (3.66 eV) على ما هو عليه في الحالة الحجمية التي تكون في حدود (3.23 eV) ويعزى سبب هذا الارتفاع إلى أن الأغشية التي حصلنا عليها هي أغشية نانوية التركيب و لأن فجوة الطاقة البصرية في هذه المواد يمكن أن تعطى وفقا للعلاقة الآتية [4]:

$$E_g = E_g^0 + \frac{h^2 \pi^2}{MR^2} \dots \dots \dots (2.III)$$

$$M = (m_e^* + m_h^*)$$

حيث: ' E_g ' الفجوة البصرية المحسوبة ، 'R' هو نصف قطر الجسيمات النانوية ، ' m_e^* ' الكتلة الفعالة للإلكترون ، ' m_h^* ' الكتلة الفعالة للثقب و ' E_g^0 ' فجوة الطاقة البصرية في الحالة الحجمية " (E_g^0 مضروبة في 1.12 في حالة $E_g > E_g^0$ ، وتكون مضروبة في 0.97 في حالة $E_g < E_g^0$).

$$m_e^* = 0.34m_0 , m_h^* = 0.24m_0 / (m_0 = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg})$$

m_0 : كتلة الإلكترون وهو ساكن ، ' \hbar ': ثابت بلانك المختصر.

أي أن القيم المرتفعة للفجوة البصرية تحدث بسبب التأثير الحجم الكمي (الجدول (4.III)).

الجدول (5.III) : قطر الجسيمات النانوية $2R$ (nm) للأغشية الرقيقة ($Y : TiO_2$) بدلالة نسبة التطعيم و المستنبطة من العلاقة (2.III).

<i>UV-Visible</i>				
[7%wt.Y : TiO ₂]	[5%wt.Y : TiO ₂]	[3%wt.Y : TiO ₂]	[0%wt.Y : TiO ₂]	العينة
18.162	10.292	5.3851	8.006	2R (nm)

نلاحظ أيضا من خلال (الشكل 8.III)) أن تغيرات قيمة الفجوة البصرية E_g وقيمة طاقة أورباخ E_{00} يتغيران على التعاكس بدلالة نسبة التطعيم كما نلاحظ أيضا أن تغيرات قيمة طاقة أورباخ E_{00} تزداد بزيادة نسبة التطعيم وذلك لان عدد مستويات الطاقة الموضعية في فجوة الطاقة البصرية تزداد وبذلك تزداد ذبول أورباخ وهذا يؤدي إلى نقصان فجوة الطاقة البصرية، وهذا يعني أن السلوك البصري لقيمة طاقة ذبول أورباخ يكون معاكسا للسلوك البصري المتمثل في قيمة فجوة الطاقة البصرية. ومن جهة أخرى يعزى تزايد العشوائية إلى كون نصف قطر أيون الإيتريوم $R(Y^{+3}) = 0.89 \text{ \AA}$ أكبر من نصف القطر الأيوني لعنصر التيتانيوم $R(T^{+4}) = 0.60 \text{ \AA}$ مما يؤدي بدخول الإيتريوم في المواضع الاحلالية (الاستبدالية) ضمن النسق البلوري لثنائي أكسيد التيتانيوم مما يسبب تشوه في البنية البلورية وهذا ما يتفق مع نتائج XRD .

استنتاجات



الاستنتاجات

بينت الدراسة بأن طريقة **محلول-هلام** باستخدام تقنية الغمس والسحب على بساطتها وقلة تكاليفها أنها تقنية ناجحة في تحضير أغشية رقيقة لثنائي أكسيد التيتانيوم المطعم بالإيتريوم ($\text{TiO}_2: \text{Y}$) ذات مواصفات تركيبية وبصرية جيدة لمختلف التطبيقات.

أظهرت نتائج دراسة الخصائص البنيوية باستخدام حيود الأشعة السينية **XRD** ودراسة الخصائص البصرية باستخدام مطيافية **UV-VIS** ما يلي:

I أن أغشية ثنائي أكسيد التيتانيوم غير المطعمة والمطعمة بالإيتريوم والمرسبة على ركائز زجاجية والمحضرة بطريقة **محلول-هلام** باستخدام تقنية الغمس و السحب هي ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع (**Tetragonal**) والطور السائد للنمو هو (**101**)؛

II أن زيادة التطعيم أدت إلى نقصان درجة التبلور بنسبة قليلة مع محافظة الأغشية المطعمة على الطور السائد للنمو (**101**) ولكافة نسب التطعيم؛

III بينت النتائج أن أغشية ثنائي أكسيد التيتانيوم غير المطعمة والمطعمة بالإيتريوم ذات نفاذية ثابتة في المنطقة المرئية حيث تصل إلى (**83%**) ولذلك يمكن استخدام هذه الأغشية كموافذ في الخلايا الشمسية؛

IV تزداد قيم قرينة الانكسار و العشوائية مع الزيادة في نسبة التطعيم بالإيتريوم من **3** إلى **7** % وزني وفي نفس الوقت المسامية تتناقص؛

V وجد أن قيم الفجوة البصرية للأغشية المحضرة تتراوح بين **eV (3.4 - 3.66)**، و أن ذبول أورباخ تزداد بزيادة نسب التطعيم وهذا يؤكد نقصان تبلور المادة؛

في الختام يظهر العمل المنجز في هذه المذكرة أنه من الممكن تعديل خصائص الأغشية الرقيقة لـ TiO_2 المحضرة بتقنية **محلول - هلام** عن طريق التطعيم؛

المشاريع المستقبلية: دراسة الخصائص الكهربائية والقياسات البصرية الموجهة لأغشية ثنائي أكسيد التيتانيوم المطعمة بالإيتريوم والمحضرة بطريقة **محلول-هلام** باستخدام تقنية الغمس و السحب.

المراجع المكتبية

المراجع المكتبية



قائمة المراجع

- | الرقم | المرجع |
|-------|--|
| [1] | H.Fraoucene , Mémoire de Magister, Université de Tizi-Ouzou. |
| [2] | Flory, Françoisa and Piegari, Angela « <i>Wood head Publishing Series in Electronic and Optical Materials Ser</i> »,Optical Thin Films and Coatings 2e _ From Materials to Applications.- Elsevier Science & Technology |
| [3] | J.P. Bearinger, C.A. Orme and J.L. Gilbert , 2001, surface science, 491, 370-387, |
| [4] | Taibi Marwa & Mabrouk Hadjer « <i>Elaboration et caractérisation de multicouches de TiO₂/SnO₂ obtenues par voie Sol-gel</i> » Mémoire De Master, Université Larbi Tbessi-Tébessa (2017) |
| [5] | محمدي عبد القادر « دراسة الطبقات الرقيقة ذات الخاصية المغناطيسية » مذكرة ماستر 2017 |
| [6] | Hanini Faouzi , « <i>Etude des propriétés physiques de couches mincesTiO₂ élaborées par différentes techniques</i> » Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, (Algérie) |
| [7] | Necmeddin Yazici, O. Mustafa , ztas- MetinBed'ır, 2003, Journal of Luminescence, 104-115. |
| [8] | S. Ismat Shah, D. Glocker , « <i>Handbook of Thin Film Process Technology</i> » Institute of Physics Publishing Bristol & Philadelphia, (1995). |

- [9] **L. Paawlowski.** « *techniques microstructures et propriétés Presse polytechniques* » Dépôts physiques, universitaires romandes, (2003).
- [10] **J. Arvia, R.C. Salvarezza, J. Braz. Chem.** 1997, Soc, 8,91-100
- [11] **زانو إيمان** « *دراسة الخصائص البنيوية والضوئية للأفلام الرقيقة لـ TiO_2 المحضرة بطريقة الـ SOL-GEL* » مذكرة ماستر أكاديمي جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2016
- [12] **Y.Bouchiba,** « *Synthèse de films TiO_2 et étude structurale et optique* », Mémoire de Magister, Université de Mentouri Constantine ,(Algérie), 2010.
- [13] **B.Toubal,** « *Etudes et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructures dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux* », Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine (2014).
- [14] **assai Daoudi & Zina sahraoui** « *Synthèse et Caractérisation des Couches Minces TiO_2 Dope Ag Obtenues par Voie Sol-Gel* »
Mémoire de Master , Université Larbi Tebessi –Tébessa
- [15] **T.Goudjil,** Mémoire de Magister, Université de Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou, (Algérie), 2013.
- [16] **H.Dehdouh,** Mémoire de Magister, Université de Mentouri Constantine, (Algérie), 2009.
- [17] **Jan Frederik Suyver,** « *Synthesis, Spectroscopy and Simulation of doped Nanocrystals* », To be published as a chapter in the book « *Spectroscopy of systems with spatially on fined*

structures » edited by B. Di Bartolo,2003.

- [18] **S.Benkara**, Thèse de Doctorat, Université de Skikda, (Algérie) 2014.
- [19] **O.Boussoum**, « *Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium* », Mémoire de magister, Université Tizi-Ouzou (Algérie) ,2011.
- [20] **V. Jouenne**, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, (France), 2013.
- [21] **Anouar Hajjaji, Mosbah Amlouk, Mounir Gaidi, Brahim Bessais and My Ali El Khakani** « *Chromium Doped TiO₂ Sputtered Thin Films Synthesis, Physical Investigations and Applications* »,Synthesis, Physical Investigations and Applications
- [22] **Z.Daas** «*Contribution A L'étude Des Propriétés De Films Tio₂*» Mémoire De Magister, Université Mentouri-Constantine (2010).
- [23] **Brahmi Roumaissa & Belaide Nadia** « *Synthèse et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopé Fe obtenues par voie Sol-gel*» Mémoire De Master, Université Larbi Tbessi-Tébessa (2017).
- [24] **D. Adnane**, Mémoire de magister, Université des Frères Mentouri-Constantine, (Algérie), 2005.
- [25] **وردة بن علي ، صبرين بوشول**«*تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكادميوم (CdS)المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي (CBD)* » مذكرة ماستر أكاديمي جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي 2018.
- [26] **G. Francisco et al**, «*Silicon solar cells using low cost TiO₂*

- thin layers prepared by Chemical Spray Pyrolysis*», 2005, 41, 444-446.
- [27] **Certechasbl**, «*Centre de Ressources Technologiques en Chimie*» Cahier technologique Sol-Gel.
- [28] **Robabeh Bashiri, Norani Muti Mohamed and Chong Fai Kait** «*Advancement of Sol-Gel-Prepared TiO₂ Photo catalyst*».
- [29] **Y.Bouchiba** «*Contribution A L'élaboration De L'oxyde De Titane Par Le Procédé Sol-Gel: Effet Du Dopage Et Des Conditions Expérimentales*», Thèse De Doctorat, Université Des Frères Mentouri-Constantine 1 (2014).
- [30] **M. C. Benachour**, Mémoire de Magister, Université des Frères Mentouri-Constantine,(Algérie), 2011.
- [31] **سماحي إيمان** «تأثير المعالجة الحرارية على طبقات رقيقة من TiO_2 المرسبة على مساند من زجاج» مذكرة ماستر أكاديمي جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2014 .
- [32] **S. Chakma and V. S. Moholkar**, 2015, Rsc Advances, 66, 53529-53542.
- [33] **Pamela Yoboue** «*Etude technologique pour l'amélioration des performances d'un capteur de gaz à oxyde métallique: développement d'une plateforme chauffante haute température et intégration de couche sensible nanostructure*», 2010.
- [34] **لؤي يوسف خضر** «*تحضير خلية شمسية صبغية بوليميرية وتوصيفها*» مذكرة الماجستير في علوم وهندسة المواد الجمهورية العربية السورية المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا.
- [35] **ن. ع. أحمد وم. أ. سليمان**, «*علم البلورات والأشعة السينية*», 2005, مطبعة دار

الفكر العربي مصر، (91-100) .

- [36] **B. Mattes, L. Kazmarsk**, «*Polycrystalline and Amorphous Thin Film Device*», 2nd Ed, Academic Press (1980).
- [37] **Yosry Moustafa** «*حيود الأشعة السينية في البلورات 5-*» Umm Al-Qura University & Mansoura University 2015
- [38] https://ar.wikipedia.org/wiki/%D9%85%D9%84%D9%81:Bragg%27s_Law.PNG
- [39] http://iramis.cea.fr/Phoce/Vie_des_labos/Ast/ast_sstechnique.php?id_ast=1877
- [40] **A.S. Hassanien, A. A. Akl**, «*Influence of composition on optical and dispersion parameters of thermally evaporated non-crystalline Cd50S50_xSex thin films* »,2015 , Journal of Alloys and Compounds (Elsevier), 648, 280-290.
- [41] كتاب تقنية مختبرات كيميائية «*طرق التحليل الطيفي " 262كيم*» المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني العربية السعودية .
- [42] **N.M. Sivasankar Reddy, A. Figueiredo, Cavaleiro**, «*Pulsed direct curent magnétron sputtered nanocrystalline in oxide films*», 2012, Applied Surface Science, 258, 8902-8907.
- [43] **M. Hemissi**, thèse de doctorat en science, Département de physique, Faculté des Sciences, Université Farhet Abbas –Setif (2008-2009).
- [44] **MENASRI Karima**, «*Synthèse et caractérisation des propriétés physiques de TiO2 en couches mincesmémoire*» master, Université Larbi Tébessa-Tébessa (2015).
- [45] **K. M. Muaz, U. Hashim, Fatimah Ibrahim, K. L. Thong, Mas S. Mohktar and Wei-Wen Liu**, «*Effect of annealing*

- temperatures on the morphology, optical and electrical properties of TiO₂ thin films synthesized by the sol–gel method and deposited on Al/TiO₂/SiO₂/p-Si», 2016, Microsyst Technol, 4, 1-11.*
- [46] **A.A.Dakhel, H.Hamad** «*The structural, electrical, and optical of hydrogen chromium-doped CdO films*», 2013, Journal of solid state chemistry, 208, 14-19.
- [47] **Yuankun Zhu, Rueben J. Mendelsberg , Jiaqi Zhu, Jieca Han, Andre Anders** «*Transparent and conductive indium doped cadmium oxide thin films prepared by pulsed filtered cathodic arc deposition*», (2013) Applied Surface Science. 265, 738– 744.
- [48] **J. E. Lee, S. M. Oh, and D. W. Park**, *Thin Solid Films*, 2004 (457) (1) 230–234.
- [49] **L. Elsellami, F. Dappozze, A. Houas, C. Guillard** «*Superlattices and Microstructures*», (2017).
- [50] **R. Ferro and J. A. Rodriguez**, « *Study of some optical properties of CdO:F thin film* » 2002 Phys State Sol, 220, 299.
- [51] **M. K. Hudait, P. Modak, and S. B. Krupanidhi**, «*Si incorporation and Burstein–Moss shift in n-type GaAs*», 1999 Materials Science and Engineering, 56, 1-11.