

كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة

قسم : علوم المادة

مذكرة ماستر أكاديمي

الميدان: علوم المادة

الفرع: فيزياء

التخصص: فيزياء المواد

الموضوع:

دراسة وتحديد خصائص الأغشية الرقيقة لثاني أكسيد
اليتانيوم المطعم بالألمنيوم ($Al:TiO_2$) المحضرة
بطريقة محلول-هلام

من تقديم :

سعدود زينب

سوفي جيهان

أمام لجنة المناقشين المكونة من:

فرح هشام أستاذ محاضر - أ- جامعة العربي التبسي - تبسة - رئيسا

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

فردى عبد الحميد أستاذ محاضر - ب- جامعة العربي التبسي - تبسة - مناقشا

تاريخ المناقشة: 2020/06/15



Déclaration sur l'honneur de non-Plagiat
(À joindre obligatoirement au mémoire; Remplie et signée)

Nous soussignons

Nom, prénom: Soufi Djihene & Saadoud Zineb

N° de carte d'étudiant: (1) 34020194 (2) 34020480

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

Année universitaire: **2019/2020**

Domaine: **Sciences de la matière**

Filière: **Physique**

Spécialité: physique des matériaux

Intitulé du mémoire:

دراسة وتحليل خصائص الاعتبيبة الرقيقة لتنائي أكسيد التيتانيوم
المطعم بالـ (La:TiO₂) المحفزة بطريقة كحول - Pt

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: 12 أكتوبر 2020

Signature des étudiants (es):

(1):

المصادقة على الإمضاء
بتاريخ: 12 أكتوبر 2020

(2):

المصادقة على الإمضاء
بتاريخ: 12 أكتوبر 2020

المصادقة على الإمضاء
بتاريخ: 12 أكتوبر 2020

ملخص:

تم تحضير الشرائح الرقيقة لثاني أكسيد التيتانيوم المطعم بذرات الألمنيوم فوق مساند من الزجاج باستخدام طريقة **محلول-هلام** وباعتماد تقنية **الطرد المركزي**.

بينت أطياف الأشعة السينية أن العينات الغير مطعمة لها بنية بلورية من نوع أناتاز مع نمو تفضيلي وفق الإتجاه (101).

الشرائح الرقيقة للعينات المحضرة تكون شفافة في المجال المرئي في حدود **90 %**. كما توهي الإزاحة المسجلة نحو الأزرق لحافة الإمتصاص لـ **TiO₂** مع زيادة تركيز **Al** إلى زيادة في عرض النطاق البصري الممنوع.

يتراوح النطاق البصري الممنوع للأفلام الغير مطعمة والمطعمة بذرات الألمنيوم من **3,50 eV** إلى **3,67 eV** ، بسبب تأثير **Burstein-Moss**.

قيم قرينة الإنكسار تتناقص مع زيادة التطعيم بالألمنيوم من **0** إلى **7 %** وزني وفي نفس الوقت المسامية تتزايد.

الكلمات المفتاحية :

الشرائح الرقيقة **Al:TiO₂** ، محلول - هلام ، التطعيم ، الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، الفجوة البصرية.

Study and characterization of thin films of titanium dioxide doped with aluminum (Al:TiO₂) obtained by Sol-Gel technique.

Abstract

Undoped and Al-doped TiO₂ (Al:TiO₂) thin films were deposited by sol-gel spin coating technique onto the glass substrates.

XRD spectra show that the undoped sample are polycrystalline of anatase structure with (1 0 1) plan as preferential orientation.

The optical transmittance of samples is about **90%** in the visible region.

A blue shift in the absorption edge of **TiO₂** with increasing **Al** concentration in the film is noteworthy as it leads to increase in the width of the optical transmission.

The determined band gap of undoped and Al doped films varies from **3,50** to **3,67 eV**, which is in accordance to **Burstein-Moss** shift.

The values of refractive index decreases with increasing Al concentration, in parallel the porosity increases.

Keywords: *Thin films Al:TiO₂, Sol-gel, doping, UV-vis, Optical gap .*

Etude et caractérisation des couches minces de dioxyde de titane dopé en aluminium ($\text{TiO}_2:\text{Al}$) obtenues par voie Sol-Gel

Résumé

Des couches minces de TiO_2 non dopé et dopé en aluminium ($\text{Al}:\text{TiO}_2$) ont été préparées par la méthode *Sol-Gel* et déposées selon le procédé *spin-coating* sur des substrats en verre.

La structure de l'échantillon non dopé est celle d'une phase anatase avec une orientation préférentielle suivant l'axe (101).

La transmittance est de l'ordre de **90%** dans le visible .

Un décalage vers le bleu dans le bord d'absorption du TiO_2 avec une concentration croissante en Al dans le film est remarquable car elle conduit à augmenter dans la largeur de la transmission optique.

La largeur de bande déterminée de films non dopé et dopé en Al varie de **3,50 à 3,67 eV**, du à l'effet *Burstein-Moss*.

Les valeurs de l'indice de réfraction diminuent avec l'augmentation du dopage en aluminium et en même temps la porosité volumique augmente.

Mots clés : couches minces $\text{Al}:\text{TiO}_2$, Sol-gel, dopage, UV-vis, gap optique.

إهداء

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة ونصح الأمة..إلى نبي
الرحمة و نور العالمين.. **سيدنا محمد** "صلى الله عليه و
سلم".

إلى ملاكي و بسمتي في الحياة..إلى معنى الحب و الحنان
و التفاني..إلى سر الوجود..إلى سندي وقوتي و ملاذي بعد
الله..إلى من كان دعائها سر نجاحي و حنانها بلسم
جراحي..إلى أغلى الحبايب "**أمي الحنونة**".

إلى الذي ودعته مبكرا لكن روعي لازالت ترافقه أينما كان
"**أبي**".

إلى من أرى التفاؤل بعينها و السعادة في ضحكتها..إلى
الوجه المفعم بالبراءة..إلى القلب الناصع بالبياض "**جدي**".

إلى جميع أفراد أسرتي كبيرا و صغيرا.

إلى توأما روعي ..إلى صاحبين القلب الطيب المدلل
"**أحمد وسيم**" والصغير "**محمد أيوب**".

إلى صديقتي العزيزة..إلى من رافقتني طوال مساري
الدراسي و أتمت معي هذا العمل خطوة بخطوة "**زينوبة**".

إلى أخي الذي لم تلده أمي..إلى من تحلى بالإخاء و تميز
بالوفاء و العطاء..إلى من كان معي على طريق النجاح
"**فارس عليم**".

إلى من جعلهم الله إخوتي بالله "**طلاب قسم علوم المادة**".
إلى كل هؤلاء أهدي ثمرة هذا الجهد المتواضع.

سوفي جيهان

إهداء

الحمد لك اللهم سددت خطاي لخير ديني و دنياي.

أهدي تخرجي إلى معلم البشرية أجمعين الهادي
الأمين.. إلى منارة العلم.. إلى سيد الخلق رسولنا الكريم
سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم.

إلى التي فاق عطاؤها كل بروج الأنانية.. إلى التي جفتي
تحت قدميها.. إلى التي لن يفي شكري حقها.. إلى التي
تستحق جائزة نوبل للعطاء و الحب.. إلى نبع الحنان
"أمي الحبيبة".

إلى الذي شقى لأرتاح.. إلى مرفأ ترسو عليه.. إلى من
إذا اشتدت عواصف الأيام ونابيات الزمان "أبي الغالي"

إلى من كان معي لحظة بلحظة سندي في الحياة
ورافقني بالصعود إلى القمة "زوجي الغالي" دمت سنداً
لي.

إلى براعم أزهرت في نفسي.. إلى من أبتهن وجعي و
نجواي.. إلى من تقاسمت معهن كل تقاسيم الحياة
"إخواني الغاليات".

إلى من شاركتني هذا العمل.. إلى القلب الناصع
بالبياض.. إلى أختي التي لم تنجها أمي.. إلى التي كلما
دب اليأس في نفسي زرعت فيها الأمل "ضجرتي".

إلى رفيق دربنا.. إلى الذي إذا ضاقت بنا وجدناه إلى
جانبا "فارس عليم" حفظك الله أخي.

إلى كل من أتمنى أن أذكرهم و يذكروني "طلاب قسم
علوم المادة".

أهدي لكم هذا العمل.

سعدود زينب

الشكر و التقدير

الحمد لله الذي أثار لنا درب العلم و المعرفة و أعاننا على أداء هذا الواجب ووفقنا على إنجاز هذا العمل.

في مثل هذه اللحظات يتوقف القلم ليفكر قبل أن يخط الحروف ليجمعها في كلمات تمر في الخيال ولا يبقى لنا في نهاية المطاف إلا قليلا من الذكريات تجمعنا بأساتذتنا الكرام و برفاق كانوا إلى جانبنا. فواجب علينا شكرهم ونحن نخطو خطواتنا الأولى في غمار الحياة ونخص بجزيل الشكر و الإمتنان إلى من أشعل شمعة في دروب عملنا ووقف على المنابر و أعطى من حصيلة فكره و نصائحه القيمة لينير دربنا أستاذنا المشرف " فوزي حيني " أستاذ محاضر- أ- بقسم علوم المادة، كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة، جامعة العربي التبسي- تبسة. عذرا أستاذنا فلم نجد في جميع القواميس والمعاجم الكلمات التي تثني مجهوداتك الجبارة لأنك مدرسة كاملة تعلمنا فيها الأخلاق والعلم والمثابرة وإتقان العمل. نسأل الله أن يثيبك خير الثواب.

كما نتقدم بالشكر والتقدير والإحترام للسادة الأفاضل في لجنة المناقشة بقسم علوم المادة، كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة، جامعة العربي التبسي- تبسة: الأستاذ " فرح هشام " أستاذ محاضرة- أ- و الأستاذ " فردي عبد الحميد " أستاذ محاضر- ب-. لقبولهم مناقشة هذه المذكرة، وإفادتنا بملاحظات قيمة بما يثري هذه المذكرة. وأنه لمن دواعي الشرف و السرور أن نتقدم بوافر الشكر والعرفان إلى جميع أساتذة قسم علوم المادة. ولا ننسى في هذا المقام أن نتقدم بالشكر الجزيل لإدارة القسم: أساتذة ، إدارين وعمال على حسن توفيرهم و تسهيلهم الخدمات للطلاب، فنسأل الله أن يوفقهم جميعا لما فيه الخير وأن يحفظهم بحفظه.

كما نتوجه بخالص الشكر لطالبة الدكتوراه " درار خولة " لما قدمت لنا من مساعدة، جزاها الله عنا كل خير.

وكذلك نتقدم بالشكر الكبير إلى من قدموا لنا المساعدات و الأفكار ربما دون أن يشعروا بدورهم و نخص منهم " فارس عليم " " رجب شروق " " بوديار مريم " " طالبى أنور " ولكل أفراد دفعتنا نتمنى لهم التوفيق .

وفي الختام نتقدم بخالص الشكر والتقدير والعرفان لكل من مد لنا يد العون أو أسدى لنا معروفا، أو كان له إسهاما صغيرا أو كبيرا في إخراج هذه الدراسة إلى النور.

جزاكم الله عنا خير الجزاء.



قائمة المحتويات

I	ملخص
II	Abstract
III	Résumé
IV	الإهداء
VI	شكر وتقدير
VIII	قائمة المحتويات
XII	قائمة الجداول
XIII	قائمة الأشكال
XVII	قائمة الرموز
XVIII	قائمة المصطلحات
1	المقدمة

الفصل الأول: عموميات حول ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2

3	1. I تعريف الأغشية الرقيقة
3	2. I مراحل تشكل الأغشية الرقيقة
3	1.2.I . التنوي
4	2.2.I . الإلتحام
4	3.2.I . النمو
5	3. I تصنيف أنماط النمو
6	4. I ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2)
8	5. I البنية البلورية لـ TiO_2
8	1.5.I طور الأناتاز (Anatase)
8	2.5.I طور الروتيل (Rutile)

9	I. 3.5. طور البروكيت (Brookite)
11	I. 6. استقرار الأطوار البلورية لـ TiO_2
13	I. 7. خصائص TiO_2
13	I. 1.7. الخصائص الإلكترونية
13	I. 2.7. الخصائص الصبغية
14	I. 3.7. الخصائص الضوئية
15	I. 4.7. الخصائص الكهربائية
15	I. 8. طرق تحضير الأغشية الرقيقة
16	I. 1.8. طريقة محلول - هلام
17	I. 1.1.8. مبدأ عمل طريقة محلول-هلام
18	I. 2.1.8. آليات التفاعل لطريقة محلول - هلام
18	I. 3.1.8. أنواع طريقة محلول-هلام
18	I. 1.3.1.8. تقنية الترسيب بالغمس-سحب
20	I. 2.3.1.8. تقنية الطرد المركزي
21	I. 4.1.8. التجفيف والمعالجة الحرارية
21	I. 5.1.8. مزايا و عيوب طريقة محلول - هلام
22	I. 9. التطعيم في TiO_2
22	I. 1.9. التطعيم من نوع n
23	I. 2.9. التطعيم من نوع p
24	I. 10. تطبيقات ثاني أكسيد التيتانيوم
24	I. 1.10. مستشعرات الغاز
25	I. 2.10. التحفيز الضوئي
27	I. 3.10. الخلايا الشمسية
28	I. 4.10. ظواهر "محبة للماء"

الفصل الثاني: تحضير العينات ومختلف تقنيات التحليل المستعملة

30	2.II تحضير المحلول
33	3.II الترسيب بواسطة طريقة محلول - هلام
35	4.II تقنيات تحليل الأغشية الرقيقة
35	1.4.II تقنية التحليل البنيوي
35	1.1.4.II حيود الأشعة السينية (XRD)
36	1.1.1.4.II مبدأ إنعراج الأشعة السينية
36	2.1.1.4.II قانون براغ
37	3.1.1.4.II مبدأ عمل جهاز إنعراج الأشعة السينية
38	4.1.1.4.II الجهاز المستعمل في إنعراج الأشعة السينية
39	5.1.1.4.II كيفية تحديد ثوابت الشبكة
39	6.1.1.4.II تحديد الحجم الحبيبي
40	2.4.II تقنية التحليل البصري
40	1.2.4.II التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS)
41	1.1.2.4.II مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية
42	2.1.2.4.II طريقة قياس السمك d
44	3.1.2.4.II تحديد معامل الإمتصاص
45	4.1.2.4.II تحديد الفجوة البصرية
46	5.1.2.4.II تحديد طاقة أورباخ

الفصل الثالث: النتائج التجريبية والمناقشة

48	1.III دراسة الخصائص البنيوية باستعمال مطيافية إنعراج الأشعة السينية
48	1.1. III دراسة الخصائص البنيوية للأغشية الرقيقة TiO_2 الغير مطعمة بـ Al
49	1.1.1. III المسافة بين المستويات البلورية d_{hkl} و ثوابت الشبكة
50	2.1.1. III الحجم الحبيبي (nm) D
50	2.III دراسة الخصائص البصرية باستعمال مطيافية (UV-VIS)

51 III. 1.2. نفاذية الأغشية الرقيقة لـ TiO_2 المطعم بـ Al

53 III. 2.2. حساب سمك الغشاء الرقيق (d)

55 III. 3.2. حساب معامل الإنكسار (n) والمسامية (P)

57 III. 4.2. حساب الفجوة البصرية E_g والطاقة اورياخ E_{00}

62 الاستنتاجات

64 قائمة المراجع

قائمة الجداول

جدول رقم : العنوان الصفحة

الفصل الأول: عموميات حول ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2

- الجدول (1.I) مقارنة بعض الخصائص لمختلف الهياكل البلورية لـ TiO_2 10
- الجدول (2.I) إستقرار الأطوار البلورية لـ TiO_2 كدالة لحجم البلورات النانوية 12
- الجدول (3.I) مقارنة معاملات إنكسار TiO_2 بالألماس و ZnO و $CaCo_3$ 15

الفصل الثالث: النتائج التجريبية و المناقشة

- الجدول (1.III) القيم المحسوبة من خلال تحليل منحى إنعراج الأشعة السينية 50
- الجدول (2.III) القيم المحسوبة لسماك الأغشية الرقيقة (d) بدلالة نسب التطعيم 54
- الجدول (3.III) قيم كل من قرائن الإنكسار (n) والمسامية (p) بدلالة نسبة التطعيم للأغشية الرقيقة $Al:6-TiO_2$ 55
- الجدول (4.III) قيم كل من الفجوة البصرية E_g و طاقة أورباخ E_{00} بدلالة نسبة التطعيم 60

قائمة الأشكال

الصفحة

العنوان

شكل رقم:

الفصل الأول: عموميات حول ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2

- | | | |
|----|--|--------------|
| 4 | رسم تخطيطي لمرحلة تنوي الأغشية الرقيقة | الشكل (1.1) |
| 4 | رسم تخطيطي لمرحلة إلتحام النوى | الشكل (2.1) |
| 5 | مرحلة نمو الأغشية الرقيقة | الشكل (3.1) |
| 6 | الأنماط الثلاثة لنمو الأغشية الرقيقة | الشكل (4.1) |
| 7 | الأشكال المعدنية لـ TiO_2 في الطبيعة: (أ) الأاناتاز؛ (ب) الروتيل؛ (ج) البروكيت | الشكل (5.1) |
| 7 | مسحوق ثاني أكسيد التيتانيوم | الشكل (6.1) |
| 8 | البنية البلورية لطور الأاناتاز | الشكل (7.1) |
| 9 | البنية البلورية لطور الروتيل | الشكل (8.1) |
| 10 | البنية البلورية لطور البروكيت | الشكل (9.1) |
| 11 | تطور المحتوى الحراري كدالة لحجم البلورات النانوية | الشكل (10.1) |
| 13 | تمثيل تخطيطي لبنية المدارات الإلكترونية لـ TiO_2 | الشكل (11.1) |
| 14 | تغيرات الانعكاس لمختلف الأطوار البلورية لـ TiO_2 كدالة لطول الموجي | الشكل (12.1) |
| 16 | مخطط يبين الطرق الرئيسية لترسيب الأغشية الرقيقة | الشكل (13.1) |
| 19 | مراحل ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الغمس | الشكل (14.1) |
| 20 | مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الطرد المركزي | الشكل (15.1) |
| 21 | تأثير التجفيف و المعالجة الحرارية على مسامية الأغشية | الشكل (16.1) |

الرقيقة

23 **الشكل (17.I)** توضح الرسوم البيانية التالية أمثلة عن تطعيم مادة السيليكون بواسطة الفوسفور (تطعيم نوع n) و بالألمنيوم (تطعيم نوع p)

25 **الشكل (18.I)** مبدأ تشغيل مستشعر الغاز

26 **الشكل (19.I)** آلية عملية التحفيز الضوئي في جزيء TiO_2

28 **الشكل (20.I)** مبدأ تشغيل الخلية الشمسية

الفصل الثاني: تحضير العينات ومختلف تقنيات التحليل المستعملة

29 **الشكل (1.II)** صورة فوتوغرافية لنوع الركيزة المستخدمة في هذا العمل

30 **الشكل (2.II)** مراحل تنظيف الركائز

31 **الشكل (3.II)** محلول محضر بواسطة طريقة محلول - هلام للحصول على

أغشية رقيقة من TiO_2 المطعم بنسب كتلية 5،3،0 و 7% من

ذرات Al

32 **الشكل (4.II)** بروتوكول تحضير شرائح TiO_2 المطعم بـ Al

33 **الشكل (5.II)** صورة فوتوغرافية لجهاز الترسيب بالطرد المركزي لطريقة

محلول- هلام لترسيب الأغشية الرقيقة $Al:TiO_2$

34 **الشكل (6.II)** صورة فوتوغرافية للجهاز المستعمل في تجفيف الأغشية

المحضرة

34 **الشكل (7.II)** صورة فوتوغرافية لفرن المعالجة الحرارية

35 **الشكل (8.II)** تغيرات درجة الحرارة كدالة لزمان المعالجة الحرارية

35 **الشكل (9.II)** صورة فوتوغرافية للأغشية الرقيقة المطعمة والغير مطعمة

بذرات الألمنيوم

37 **الشكل (10.II)** المستويات الذرية لقانون براغ

- 38 الشكل (11.II) رسم تخطيطي يوضح مسار الأشعة في جهاز قياس إنعراج الأشعة السينية
- 39 الشكل (12.II) صورة فوتوغرافية لجهاز إنعراج الأشعة السينية
- 40 الشكل (13.II) كيفية تحديد عرض نصف القمة من منحني حيود الأشعة السينية
- 41 الشكل (14.II) صورة فوتوغرافية للجهاز المستعمل في التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية
- 43 الشكل (15.II) رسم تخطيطي لمبدأ تشغيل جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية
- 43 الشكل (16.II) رسم تخطيطي يوضح الثوابت الفيزيائية الخاصة بطريقة قياس السمك
- 43 الشكل (17.II) رسم تخطيطي يوضح أهداف التداخل
- 46 الشكل (18.II) الطريقة البيانية لتحديد الفجوة البصرية E_g
- 47 الشكل (19.II) الطريقة البيانية لتحديد طاقة أورباخ E_{00}

الفصل الثالث: النتائج التجريبية والمناقشة

- 49 الشكل (1.III) أطياف حيود الأشعة السينية للأغشية الرقيقة (TiO_2) غير المطعمة بـ Al
- 52 الشكل (2.III) أطياف النفاذية للأغشية الرقيقة أحادية الطبقة من $1-TiO_2$ المطعمة بنسب كتلية (0، 3، 5، و 7) % من Al والمعالجة حرارياً عند 500 C° لمدة ساعة ونصف
- 53 الشكل (3.III) أطياف النفاذية للأغشية الرقيقة سداسية الطبقات من $6-TiO_2$ المطعمة بنسب كتلية (0، 3، 5، و 7) % من Al والمعالجة حرارياً عند 500 C° لمدة ساعة ونصف
- 54 الشكل (4.III) تغيرات السمك (d) للأغشية الرقيقة TiO_2 غير المطعمة و

- المطعمة بذرات Al (3، 5، 7%) والمعالجة حراريا عند 500 C° لمدة ساعة ونصف بدلالة نسبة التطعيم
- الشكل (5.III) تغيرات معامل الإنكسار (n) والمسامية (p) للأغشية الرقيقة TiO_2 المطعمة بذرات Al والمعالجة حراريا عند 500 C° لمدة ساعة ونصف بدلالة نسبة التطعيم
- الشكل (6.III) تحديد الفجوة البصرية E_g بيانيا للأغشية الرقيقة TiO_2 المطعمة بذرات Al بنسب كتلية مختلفة (0، 3، 5، 7%) والمعالجة حراريا عند 500 C° لمدة ساعة ونصف
- الشكل (7.III) تحديد طاقة أوريباخ E_{00} بيانيا للأغشية الرقيقة TiO_2 المطعمة بذرات Al ذات نسب كتلية مختلفة (0، 3، 5، 7%) والمعالجة حراريا عند 500 C° لمدة ساعة ونصف
- الشكل (8.III) تغيرات كل من الفجوة البصرية E_g وطاقة أوريباخ E_{00} للأغشية الرقيقة TiO_2 المطعمة بذرات Al والمعالجة حراريا عند 500 C° لمدة ساعة ونصف بدلالة نسبة التطعيم

قائمة الرموز

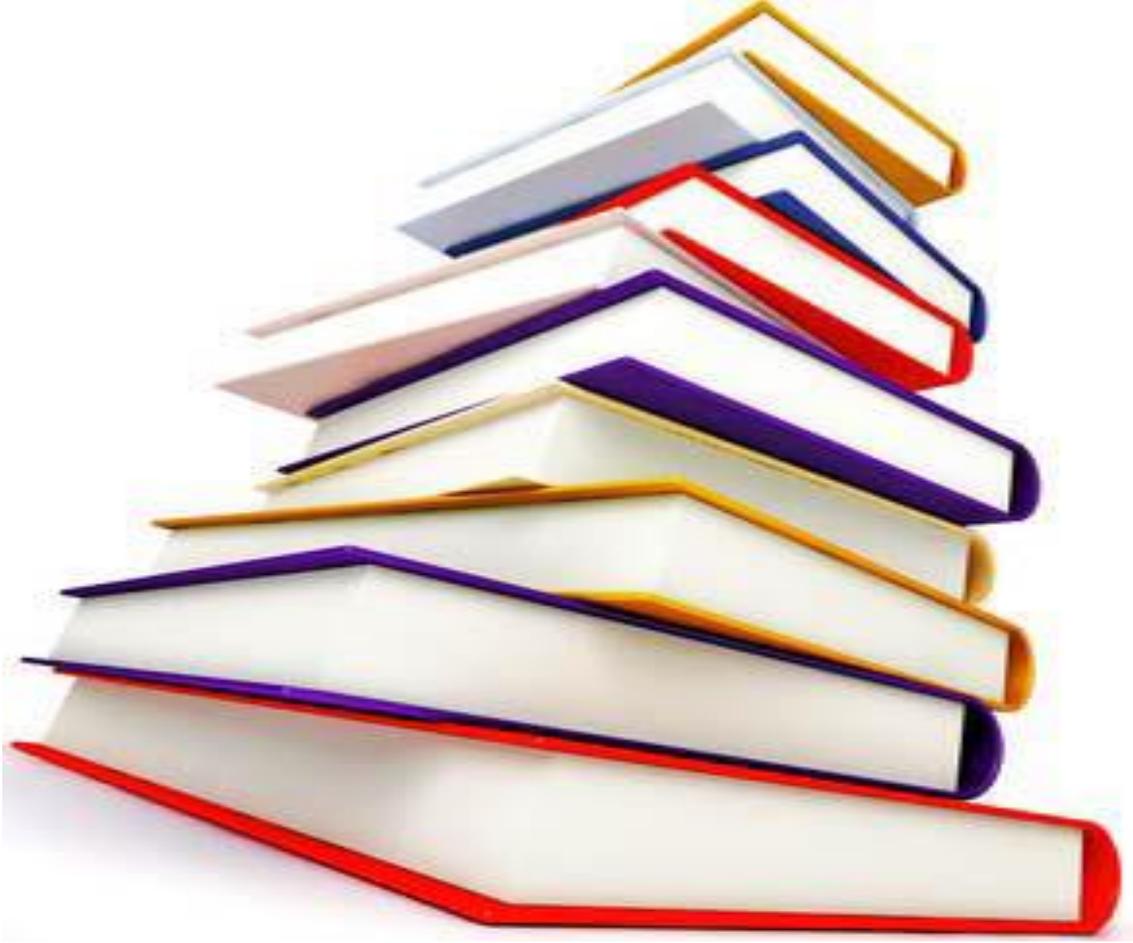
المعنى (الوحدة)	الرمز
جذور الهيدروكسيل	OH^*
أيونات فائقة الأكسدة	O^{2*}
المسافة البينية بين المستويات البلورية (Å)	d_{hkl}
زاوية إنعراج الأشعة السينية (زاوية براغ) (°)	θ
معاملات ميلر	hkl
الطول الموجي لحزمة الأشعة السينية (Å)	λ
عرض المنحنى عند منتصف القمة (rad)	β
الحجم الحبيبي (nm)	D
النفاذية (%)	T
معامل إمتصاص الأغشية الرقيقة (cm^{-1})	A
معامل إمتصاص الركيزة ($eV cm^{-2}$)	a_0
معامل الإنكسار	n
قرينة إنكسار الركيزة	n_s
ثابت بلانك (J.s)	h
تردد الموجات الضوئية (s^{-1})	ν
طاقة الفوتون (eV)	$h\nu$
أكاسيد موصلة شفافة	TCO
المسامية (%)	P
حزمة النقل	B_c
حزمة التكافؤ	B_v
طاقة الفجوة البصرية (eV)	E_g
طاقة أورباخ (eV)	E_{00}

المصطلحات

الإنجليزية	العربية
Thin films	الأغشية الرقيقة
Semi-conducteurs	أنصاف النواقل
Crystal structure	البنية البلورية
Optical characteristics	الخصائص البصرية
Structural properties	الخواص الهيكلية
Doping	التطعيم
Electrons	الإلكترونات
Donor	مانحة
Acceptor	مستقبلة
Bonds	روابط
Cluster	مجموعة
X-rays	الأشعة السينية
Diffraction	إنعراج
Single crystalline	أحادية البلورة
Polycrystalline	متعددة البلورات
Lattice	الشبكة
Crystalline Levels	المستويات البلورية
interplanar spacing	المسافة بين المستويات البلورية
Crystal defects	العيوب البلورية
Lattice constants	ثوابت الشبكة
Intensity	الشدة

Visible region	المجال المرئي
Ground Condition	الحالة الأرضية
Excited State	الحالة المثارة
Molecules	جزيئات
Thickness	السك
Source	المصدر
Monochromator	موحد الطول الموجي
Impurities	الشوائب
Blocked gang with	عرض العصابة الممنوعة
Interference	التداخل
Peaks	قمة
Transmittance	النفاذية
Energy gap	فجوة الطاقة
Urbach energy	طاقة أورباخ
Solvent	المذيبات
Grains	الحبيبات
Granular border	الحدود الحبيبية
Bulk	حجمية
Holes	الفجوات
Amorphous	العشوائية
Ionic radius	نصف القطر الأيوني
Substitutional placements	المواضع الإحلالية
Spectrum	طيف
Conduction band	حزمة النقل

مقدمة عامة



يرتكز هذا العمل على تحضير ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) في صيغة شرائح رقيقة بواسطة طريقة **محلول-هلام** وباعتماد تقنية **الطرد المركزي**. ولقد قمنا بدراسة تأثير التطعيم بالألمنيوم على الخصائص البصرية للشرائح الرقيقة لـ TiO_2 .

يعتبر ثاني أكسيد التيتانيوم من الأوكاسيد المستقرة كيميائياً، والمتوفر في الطبيعة بكثرة مما يمكن الحصول عليه بأقل كلفة. إلى جانب استخدامه في عدة تطبيقات مختلفة مثل: التحفيز الضوئي [1]، مستشعر الغاز [2]، ظواهر محبة للماء [1]، و كطبقات مضادة للانعكاس في التحويل الكهروضوئي [2].... الخ.

تعد دراسة الشرائح الرقيقة من أهم الدراسات التي أثارت إهتماماً كبيراً لدى الباحثين في المجال العلمي، و التي يمكن إنتاجها سواء في مواد ناقلة، عازلة أو نصف ناقلة، بحيث يتراوح عادة سمك مختلف الشرائح الرقيقة المرسبة على الركائز المناسبة، من عدة نانومترات وصولاً إلى بضع ميكرومترات.

يمكن الحصول على أغشية TiO_2 عن طريق استخدام العديد من طرق الترسيب المختلفة سواء طرق فيزيائية أو كيميائية: الرش بالأموح فوق صوتية، الإستئصال الليزري، التريذ بالتيار المتناوب و **محلول-هلام**... إلخ. ومن بين طرق الترسيب المعروفة والبسيطة، تم اعتماد طريقة **محلول-هلام** في ترسيب أغشيتنا الرقيقة وذلك نظراً لما تمتلكه من مزايا متنوعة، إذ يمكن اعتبارها من الطرق البسيطة و الغير مكلفة، فهي تجعل من الممكن تطوير مواد مختلفة ذات تجانس جيد في أشكال مختلفة (شرائح رقيقة، مواد هلامية، مساحيق....).

تتعلق الدراسة التي أجريت في إطار هذه المذكرة بدراسة تأثير التطعيم بالألمنيوم (Al) على الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة من ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 ، ولهذا قمنا بتحضير عينات من TiO_2 و المطعمة بـ Al و المرسبة على ركائز من الزجاج العادي تحت الظروف الإعتيادية.

تم الحصول على عينات ($wt.0, 3, 5, 7 \% Al:TiO_2$) بواسطة طريقة **محلول-هلام** وباعتماد تقنية **الطرد المركزي**. العينات المتحصل عليها تكون غير متبلورة، وبالتالي تتطلب

مقدمة عامة

معالجة حرارية عند درجات الحرارة العالية لتحسين خصائصها البلورية [3]، ومن أجل هذا تمت المعالجة الحرارية لمدة ساعة ونصف عند درجة حرارة 500°C . ولمعرفة تأثير التطعيم بالألمنيوم على أغشية TiO_2 التي تم الحصول عليها، قمنا باستخدام تقنية "التحليل الطيفي لحيود الأشعة السينية" (XRD) لتحديد الخصائص البنيوية، أما بالنسبة للخصائص البصرية فقد تم استعمال تقنية "التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية" (UV-Visible).

وعلى ضوء هذه الأهداف تم تقسيم هذه المذكرة إلى ثلاث فصول بالإضافة إلى المقدمة والخاتمة وكذلك قائمة المراجع.

الفصل الأول

خصص هذا الفصل للدراسة البليوغرافية لثاني أكسيد التيتانيوم وذلك من خلال عرض مختلف خصائصه البنيوية، الإلكترونية والكهربائية بالإضافة إلى عرض بعض تطبيقاته التكنولوجية، كما تم عرض مختلف طرق ترسيب الأغشية الرقيقة بإيجاز، في حين تم وصف الطريقة المعتمدة في عملنا هذا (**محلول-هلام**) بشيء من الإسهاب.

الفصل الثاني

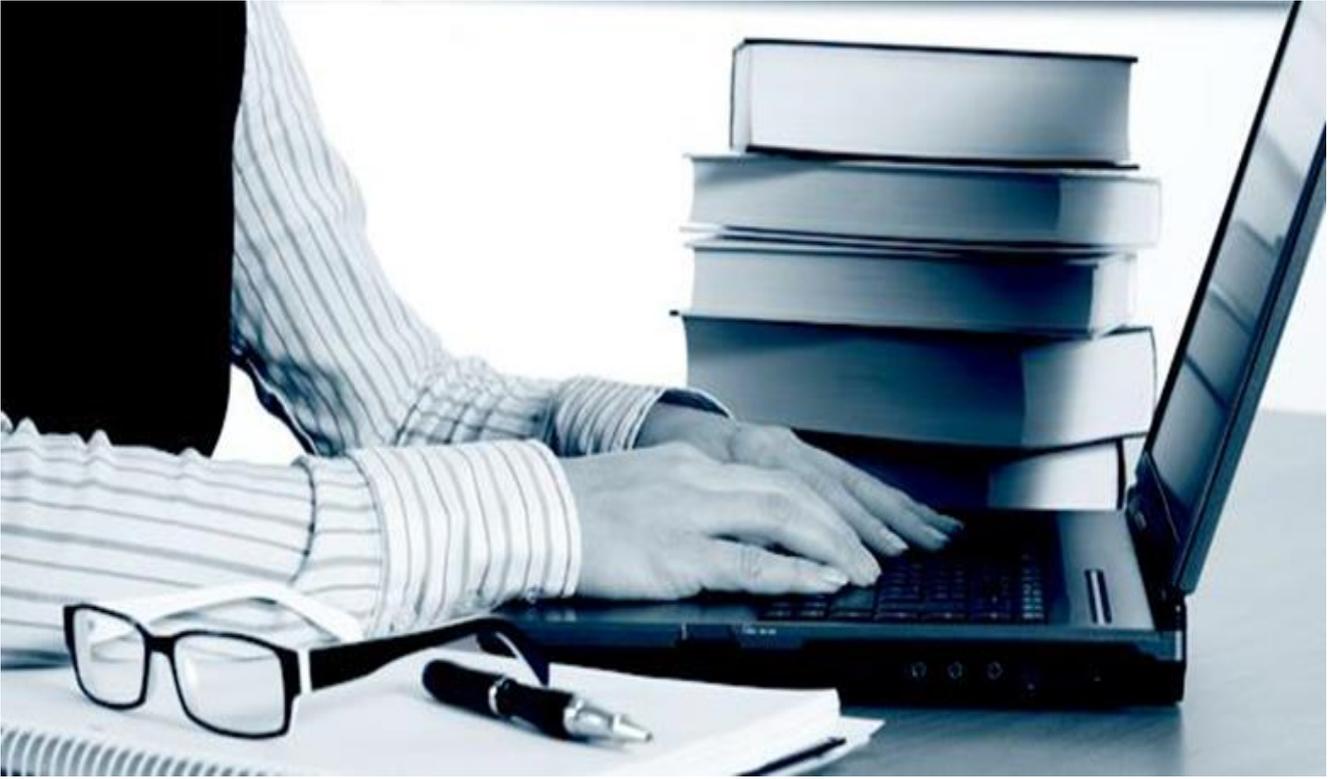
يتمثل في العمل التجريبي من خلال توضيح مختلف مراحل تحضير الأغشية الرقيقة Al:TiO_2 ، والأجهزة المستعملة في هذا العمل، بالإضافة إلى عرض مختلف تقنيات التحليل المستخدمة لتمييز الخصائص البنيوية و البصرية للعينات المحضرة التي تم الحصول عليها.

الفصل الثالث

النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها هي موضوع الفصل الثالث، حيث تتعلق بتقديم بيانات التحليل المتحصل عليه للخصائص البنيوية بواسطة إستخدام (XRD) والخصائص البصرية بإستعمال (UV-Visible) للعينات الناتجة Al:TiO_2 .

الفصل الأول

عموميات حول ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2



I.1. تعريف الأغشية الرقيقة

الأغشية الرقيقة هي المادة المرسبة على ركيزة ما [4] والتي يكون سمكها 'd' صغير جدا مقارنة بالبعدين الآخرين، هذا الأخير يسبب إضطرابا كبيرا في الخواص الفيزيائية و الكيميائية للمادة المتحصل عليها في هذه الصيغة الجديدة مقارنة بخواصها الثابتة وهي في حالتها الحجمية، ولهذا السبب تلعب الشرائح الرقيقة دورا متزايدا الأهمية في تكنولوجيا النانو. ففي الوقت الحاضر، يتم إستخدام مجموعة واسعة من المواد لإنتاج طبقات رقيقة كل حسب تطبيقاتها فمنها الشرائح الرقيقة المستنبطة من: المعادن، السبائك المعدنية والمركبات المقاومة للحرارة (الأكاسيد، النتريتيدات والكربيدات ...) والمركبات بين المعادن و البوليميرات [5].

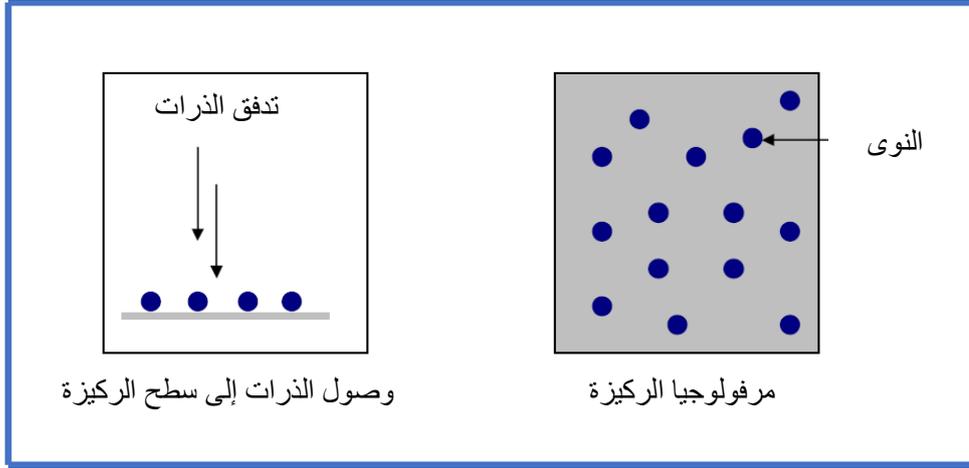
I.2. مراحل تشكل الأغشية الرقيقة

يعد ترسيب الأغشية الرقيقة خطوة أساسية في جميع مجالات تصنيع التكنولوجيا الحديثة للمواد التي يمكن أن تكون أنصاف نواقل أو عوازل أو معادن أو أكاسيد [6]، تتم جميع عمليات تشكيل الأغشية الرقيقة عبر ثلاث مراحل أساسية [7]:

1. إنتاج الأنواع المناسبة (الأيونية، الجزيئية، الذرية)؛
2. نقل هذه الأنواع إلى الركيزة؛
3. يتم تكثيف العناصر المنتجة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو من خلال تفاعل كيميائي أو كهروكيميائي لتكوين رواسب صلبة، غالبا ما تمر هذه الخطوة بثلاث مراحل: التنوي، الإلتحام و النمو.

I.2.1. التنوي

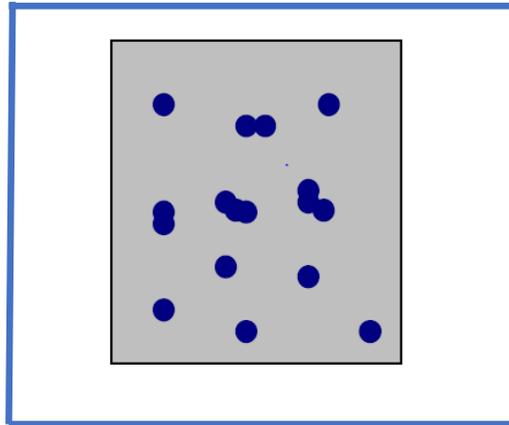
عندما تصل الأنواع (الذرات أو الجزيئات أو الأيونات) إلى سطح الركيزة، فإنها يمكن أن تتكاثف هناك، و بالتالي يتم ظهور مجموعة من الذرات المكثفة على سطح الركيزة أو مايعرف بالجزر (الشكل (I.1)). حيث أن السمك في هذه الحالة يكون أقل من 5 نانومتر [6، 8].



الشكل (1.1): رسم تخطيطي لمرحلة تنوي الأغشية الرقيقة [7].

2.2.1. الإلتحام

تتزايد النوى أو بالأحرى الجزر المعزولة في الحجم و أيضا في العدد حتى تصل إلى أقصى كثافة لها [7]. وتتمثل آلية التنوي أو الإلتحام في أن الذرة القادمة إلى سطح الركيزة تنتقل أو تفقد جزءا من طاقتها إلى الشبكة البلورية وما تبقى من طاقتها يسبب هجرة الذرات أو إنتشارها على سطح الركيزة (الشكل 2.1). في هذه الحالة يكون السمك بين 10 و 14 نانومتر [8].

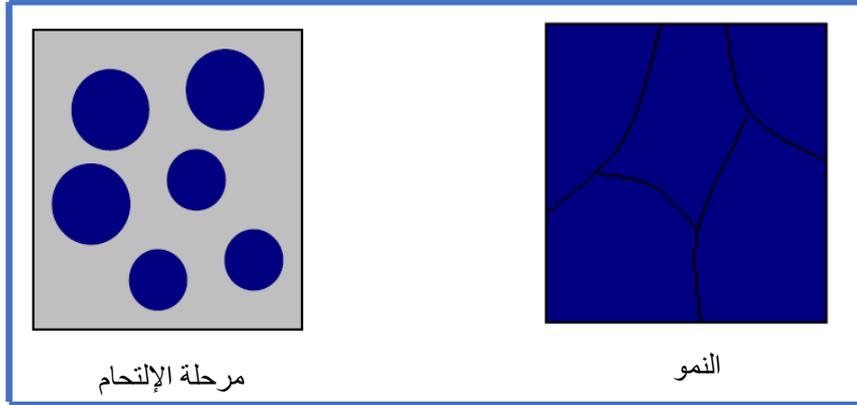


الشكل (2.1): رسم تخطيطي لمرحلة إلتحام النوى [7].

3.2.1. النمو

تعرف هذه المرحلة بالخطوة الأخيرة في عملية إنتاج الشرائح الرقيقة، والتي تبدأ فيها الجزر بالتجميع حتى الوصول إلى سمك معين (من الممكن تحديده مسبقا حسب الطرق المعتمدة). يكون السمك في عملية النمو أكبر من 20 نانومتر [7، 8].

يمكننا إذن تلخيص عملية نمو الطبقة الرقيقة على أنها تسلسل إحصائي للنوي (seed) يتبعها نمو من خلال الإنتشار السطحي و تكوين جزر ذات أبعاد أكبر لتشكل طبقة مستمرة عن طريق إلتحام هذه الجزر وصولاً لمرحلة النمو (الشكل 3.I) [9].

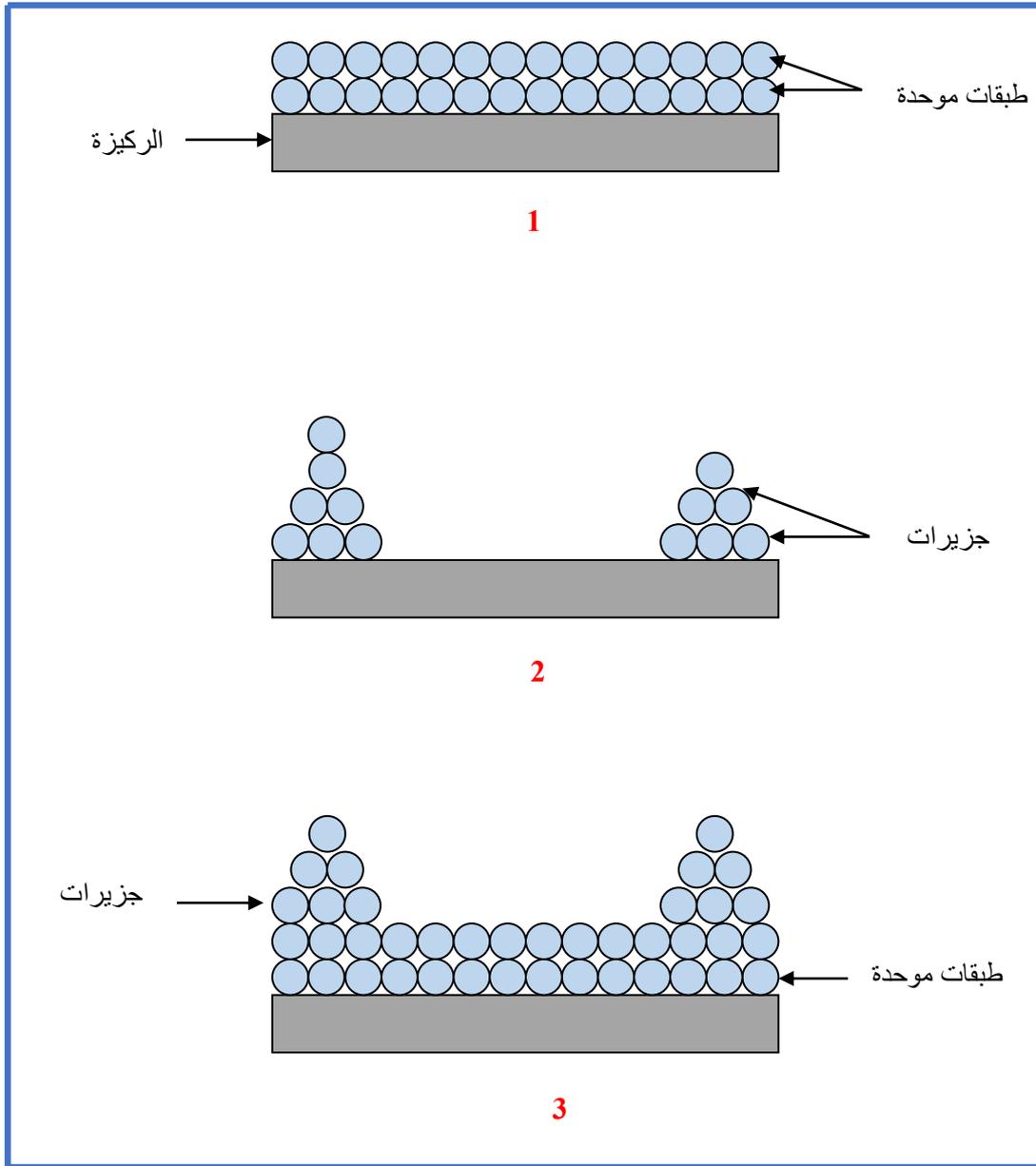


الشكل (3.I): مرحلة نمو الأغشية الرقيقة [7].

I. 3. تصنيف أنماط النمو

في مقارنة بسيطة، نقوم بتصنيف نمو الأغشية الرقيقة على الركيزة بثلاث أنماط موضحة بشكل تخطيطي (1، 2، 3) (الشكل 4.I) [6]:

1. نمط النمو المتجانس ويكون ثنائي البعد والذي يسمى بـ **Frank-VandMerwe**؛
2. نمط النمو الأحادي ويكون في اتجاه واحد فقط المسمى بـ **Volmer-Waber**؛
3. نمط النمو المختلط والذي يدعى بـ **Stranki-Krastanov**.



الشكل (4.I): الأنماط الثلاثة لنمو الأغشية الرقيقة [6، 7].

4.I. ثاني أكسيد التيتانيوم

يعتبر ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) من المواد التي تصنف ضمن أكاسيد المعادن الانتقالية، حيث تم إكتشافه من طرف البريطاني **William Gregor** (ويليام جريجور) سنة 1791 بعد فصل المعادن الموجودة في الشواطئ التي تتراكم بها الرمال السوداء (الأمينيت: $FeTiO_3$) باستخدام المغناطيس. تبين عند المعالجة بحمض الهيدروكلوريك بقاء أكسيد غير قابل للذوبان وبالتالي كان أول نجس لـ TiO_2 [8، 10، 11]. كما أن عام 1795 تم تأكيده من طرف الألماني **Martin Heinrich Klaprot** (مارتن هاينريش كلاپروت) من خلال إكتشافه لنفس الأكسيد في خام الروتيل (الشكل (5.I)) [8، 10].



الشكل (5.1): الأشكال المعدنية لـ TiO_2 في الطبيعة: (أ) الأناز؛ (ب) الروتيل؛ (ج) البروكيت [8].

يعد TiO_2 من أنصاف النواقل ذات النوع n والذي يتميز بفجوة نطاق ممنوع تكون في حدود $3,2 \text{ eV}$ [7، 12]. كما يستخدم هذا الأخير في عدة تطبيقات، كصباغ (الدهانات) بسبب معامل إنكساره العالي الذي يتراوح بين $2,57$ و $2,70$ حسب نوع التركيب البلوري [1، 11].

لقد شهد TiO_2 إهتماما كبيرا لدى الباحثين نظرا لمميزاته العديدة التي يمكن إيجازها كما

يلي [11، 13]:

- ليس سام كيميائيا؛
- شفاف في المجال المرئي (حالة الأغشية الرقيقة)؛
- مسحوق ذو لون أبيض **(الشكل (6.1)).**



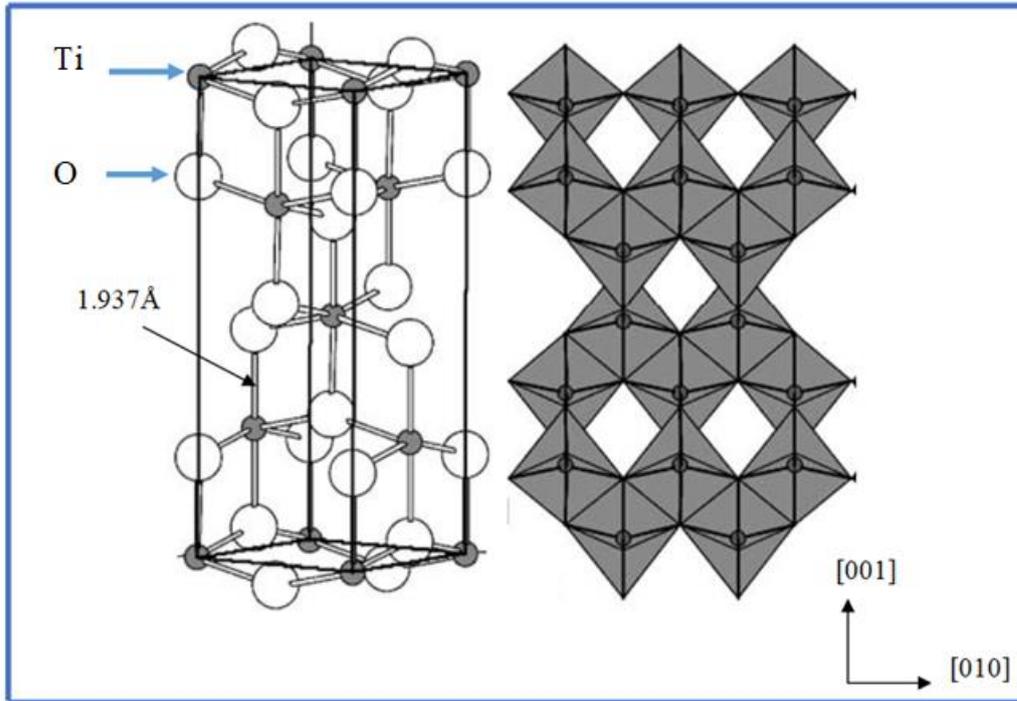
الشكل (6.1): مسحوق ثاني أكسيد التيتانيوم (المصدر: ويكيبيديا).

I. 5. البنية البلورية لـ TiO_2

يتواجد ثاني أكسيد التيتانيوم في ثلاث أشكال بلورية مختلفة هي: **الأناتاز** و **الروتيل** و **البروكيت**، ومن أكثرها شيوعاً الطورين **الأناتاز** و **الروتيل** والتي تحظى بإستعمالات عديدة خصوصاً في التطبيقات التكنولوجية [8، 14].

I. 1.5. طور الأناتاز (Anatase)

يمتلك الأناتاز ($A-TiO_2$) بنية بلورية على شكل رباعي السطوح (Tetragonal) **(الشكل 7.1)**، تحاط كل ذرة من التيتانيوم بست ذرات من الأكسجين التي ترتبط بثلاث ذرات من التيتانيوم مشكلة مكعب مشوه (أقصى تشوه) فتكون المسافة بين الرابطة $Ti-O$ في حدود (1.93\AA)، يمكن عند درجات الحرارة الأعلى من **700** درجة مئوية أن ينتقل إلى الروتيل [8، 14].

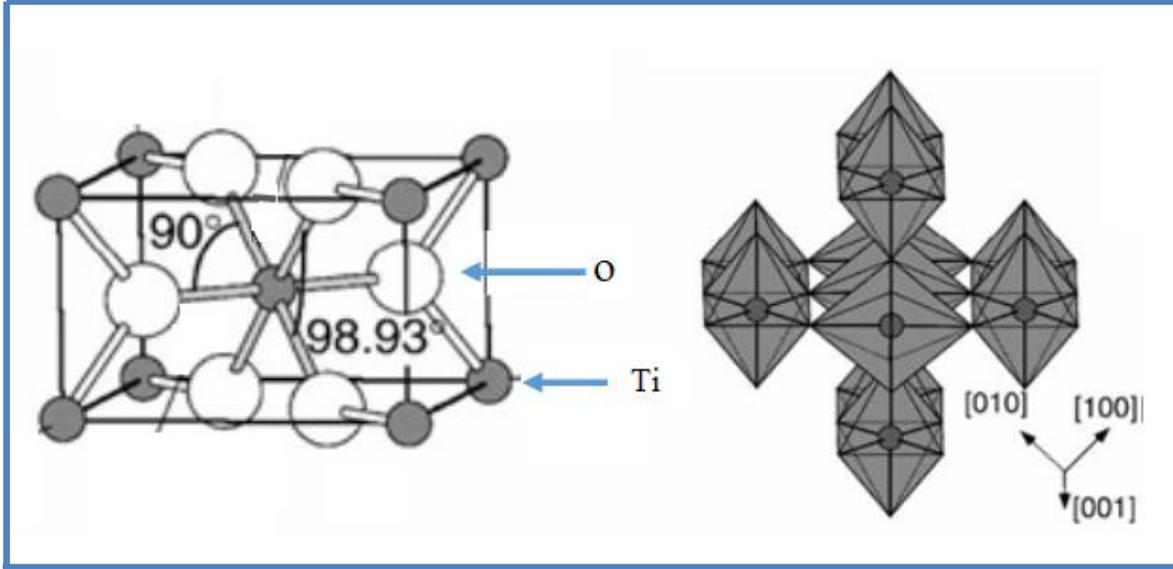


الشكل (7.1): البنية البلورية لطور الأناتاز [16].

I. 2.5. طور الروتيل (Rutile)

يعتبر الروتيل ($R-TiO_2$) من أكثر الأطوار إستقراراً، إذ يتم الحصول عليه عند درجات الحرارة المرتفعة [15]. يحتوي أيضاً على شكل رباعي السطوح **(الشكل 8.1)**،

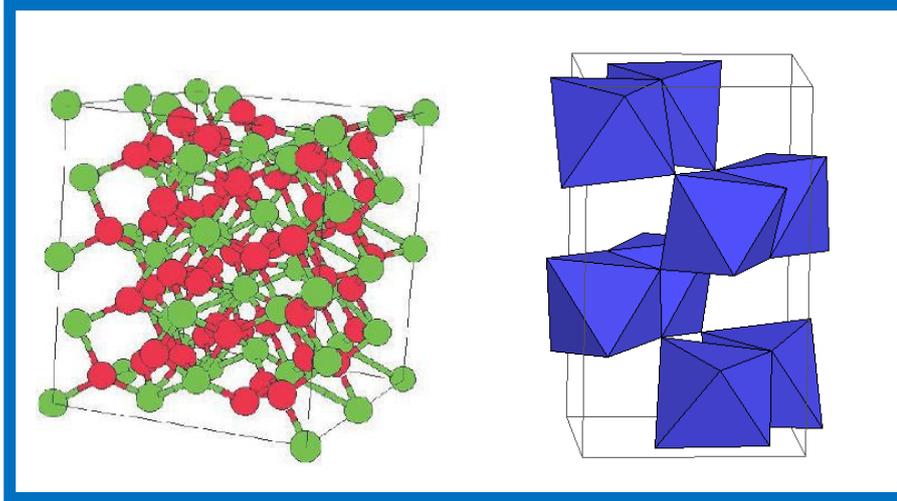
بحيث تحتل الكاتيونات Ti^{4+} نصف مواضع المجموعة TiO_6 (octahedre) التي ترتبط مع بعضها بالحواف و الرؤوس مما يؤدي إلى إنتاج مكعب سداسي مشوه لأيونات O^{2-} (تشوه صغير)، تبلغ طول المسافة المتوسطة لـ $Ti-O$ (1.969Å) [8، 14].



الشكل (I.8): البنية البلورية لطور الروتيل [16].

I.3.5. طور البروكيت (Brookite)

يحظى البروكيت ($B-TiO_2$) بإهتمام أقل في المجال العلمي نتيجة عدم توفره بكثرة فهو يعتبر من أصعب الأطوار تحضيراً في المختبرات [1، 8]، إذ يحتوي على نظام بلوري معيني مستقيم (orthorhombique) ذو بنية أكثر تعقيداً (الشكل I.9)، يمكن الحصول عليه عادة في المختبرات مع طور الأناز عند درجات الحرارة الأقل من درجة حرارة الروتيل، والذي يتحول إليه عند 750 درجة مئوية، يتشابه هذا الأخير مع الروتيل في بعض الخصائص أهمها مايلي [1، 10، 14]: اللون؛ الصلابة؛ الكثافة و مسافة الرابطة $Ti-O$ (الجدول I.1).



الشكل (9.1): البنية البلورية لطور البروكيت [2، 8].

جدول (1.1): مقارنة بعض الخصائص لمختلف الهياكل البلورية لـ TiO_2 [2، 14].

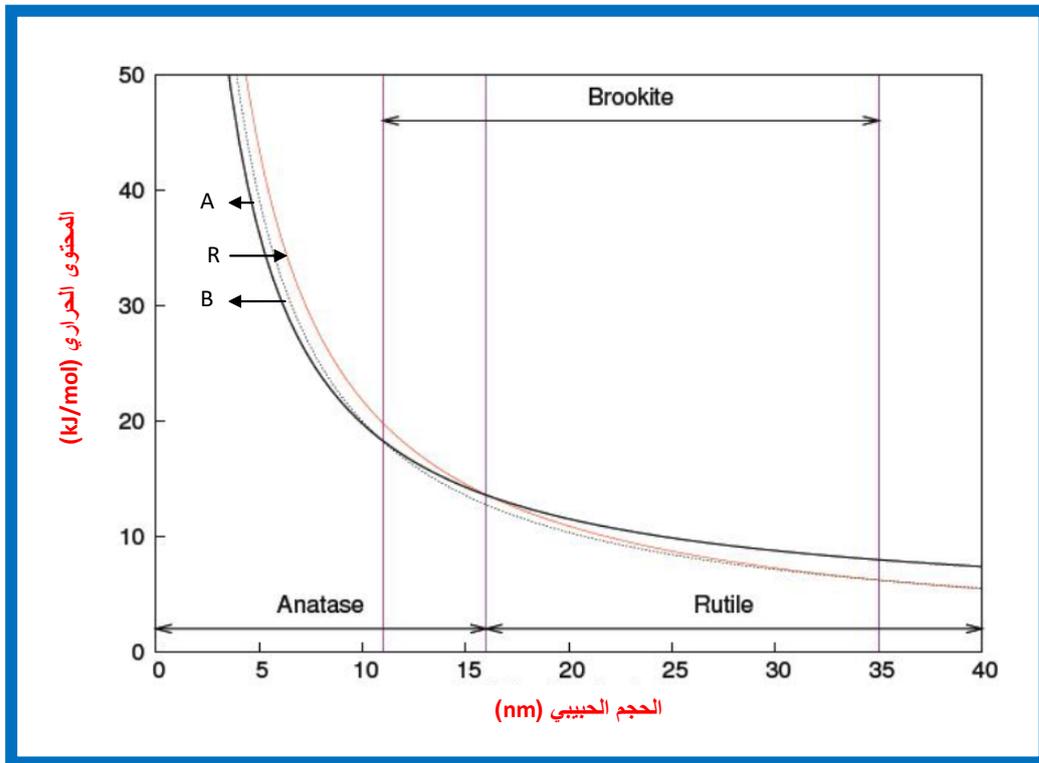
ثاني أكسيد التيتانيوم (تيتانيا)			الإسم
TiO_2			الصيغة الكيميائية
البروكيت	الروتيل	الأناتاز	الطور البلوري
معيني مستقيم	رباعي السطوح	رباعي السطوح	نوع البنية
a = 9,182	a = b = 4,5933	a = b = 3,785	ثوابت الشبكة (Å)
b = 5,456	c = 2,9592	c = 9,514	
c = 5,143			
4,12	4,24	3,89	الكثافة (g/cm ³)
32,2	34,1	31	حجم الفضاء
-	3,02	3,2	فجوة النطاق (eV)
8	2	4	العدد الذري
0.655	0.705	0.645	كثافة التعبئة
2,58-2,70	2,61-2,89	2,48-2,56	معامل الإنكسار

I. 6 . استقرار الأطوار البلورية لـ TiO_2

من ناحية الديناميك الحرارية يمكن إعتبار طور الروتيل الأكثر إستقرارا لـ TiO_2 في الحالة الحجمية، ولكن في الصيغ النانوية يعتمد أساسا على حجم البلورات النانوية **D(الجدول 2.I)** [14] الذي يعطى بالعلاقة التالية [2]:

$$D = \frac{192.55 D_a}{5.67 D_a - 165.01} \dots\dots\dots(I.1)$$

حيث: D_a هو الحجم البلوري لطور الأناتاز.



الشكل (10.I): تطور المحتوى الحراري لطور الأناتاز يمثله المنحنى (A) ، أما المنحنى (R) فهو يخص طور الروتيل وبالنسبة لطور البروكيت فهو يوافق المنحنى (B) كدالة لحجم البلورات النانوية [1].

الجدول (2.1): إستقرار الأطوار البلورية لـ TiO_2 كدالة لحجم البلورات النانوية [1، 2].

إستقرار الأطوار البلورية لـ TiO_2			
الأطوار			
الأشكال المتعددة لـ TiO_2	الأناتاز	البروكيت	الروتيل
حجم البلورات النانوية $D_{nm}(nm)$	$D_{nm} \leq 11$	$11 \leq D_{nm} \leq 35$	$D_{nm} \geq 35$
التحولات الطورية المعادلة (I.1)	$D = D_b$ يتحول الأناتاز والبروكيت مباشرة إلى الروتيل . $D < D_b$ يتحول الأناتاز إلى البروكيت الذي يتحول بعد ذلك للروتيل. يتحول الأناتاز مباشرة إلى الروتيل. $D > D_b$ يتحول البروكيت إلى الأناتاز الذي يتحول بعد ذلك للروتيل. يتحول البروكيت مباشرة إلى الروتيل.		
الشكل (I.10)	تحول الأناتاز إلى البروكيت عند نقطة تحول 11nm . تحول الأناتاز إلى الروتيل عند نقطة تحول 16nm . تحول البروكيت إلى الروتيل عند نقطة تحول 36nm .		

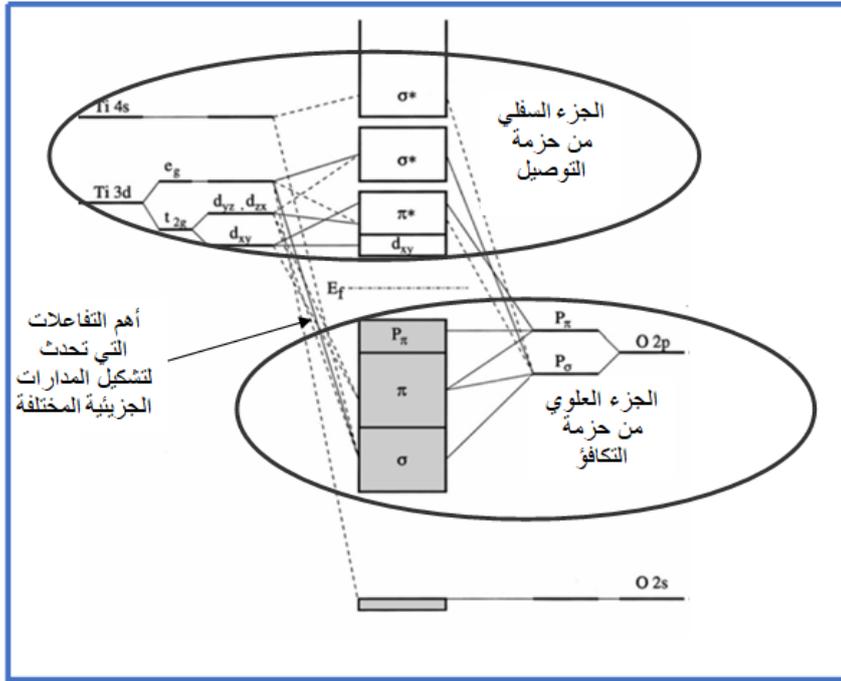
حيث: D_b هو الحجم البلوري لطور البروكيت.

I.7. خصائص TiO_2

يحتوي ثاني أكسيد التيتانيوم على العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية المثيرة للإهتمام، والتي جعلته يكتسب مكانا مميزا في شتى المجالات التطبيقية نذكر من بينها مايلي:

I.1.7. الخصائص الإلكترونية

يعتبر ثاني أكسيد التيتانيوم من أنصاف النواقل التي تتميز بمستويات طاقة تكون في الجزء العلوي من حزمة التكافؤ و غالبا ما تحتوي على مدارات 2p من ذرات الأكسجين أما بالنسبة للجزء السفلي من حزمة التوصيل فهو يتكون من مدارات ثلاثية الأبعاد 3d لذرات التيتانيوم (الشكل(11.I)) [7].



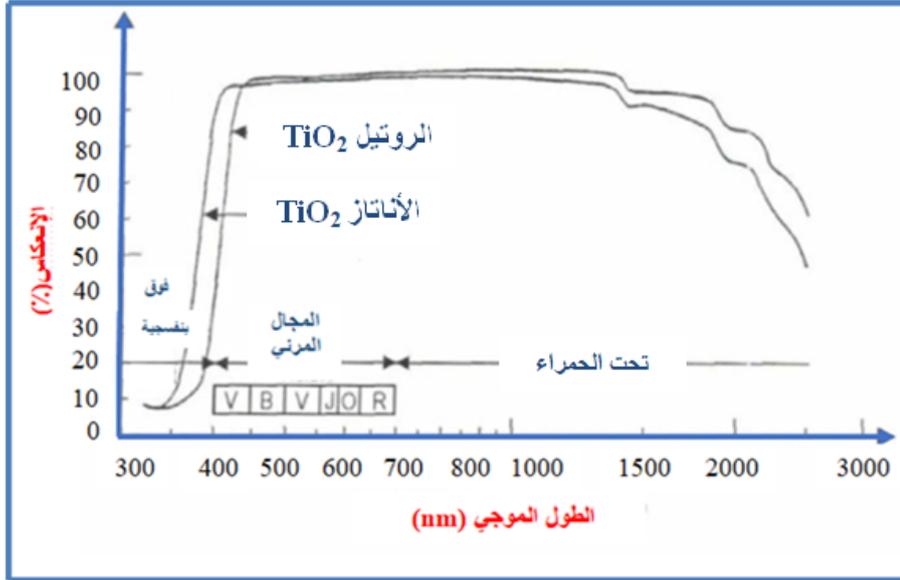
الشكل(11.I): تمثيل تخطيطي لبنية المدارات الإلكترونية لـ TiO_2 [16].

I.2.7. الخصائص الصبغية

يعود الاستخدام الواسع لـ TiO_2 تحت الإسم التجاري التيتانيوم الأبيض إلى خصائصه الصبغية، حيث أن مساحيقه تعكس الضوء المرئي بنسبة تزيد عن 96% (الشكل(12.I))، وبالتالي تأخذ العين المجردة إنطباع عن اللون الأبيض. فهي تستعمل بشكل كبير كملون مثالي في الصناعات البلاستيكية و الدهانات و الأحبار و المطاط، كما أن الخمول الكيميائي و درجة

النقاوة العالية تجعلها تستعمل أيضا في تغليف المواد الغذائية والصيدلانية ومستحضرات التجميل [16].

يتم الحصول على إنعكاس أعظمي للضوء و تلوين مناسب عندما يكون متوسط قطر جزيئات TiO_2 تتراوح قيمته بين 0,15 و 0,30 ميكرومتر [16].



الشكل (12I): تغيرات الإنعكاس لمختلف الأطوار البلورية لـ TiO_2 كدالة لطول الموجي [16].

I. 3.7. الخصائص الضوئية

يتمتع TiO_2 بالعديد من الخصائص الضوئية بما في ذلك معامل إنكساره العالي و شفافيته الجيدة في المجال المرئي إضافة إلى كثافته المرتفعة و تبلوره المنخفض ، كما أنه يسمح بامتصاص الأشعة فوق البنفسجية القريبة [2، 17].

هذا الأخير مثير للإهتمام للغاية في جميع التطبيقات الضوئية ، حيث يوجد عند درجات الحرارة المنخفضة على شكل أغشية رقيقة سواء كانت مضادة للإنعكاس أو محفز ضوئي [2].

ومن بين الأطوار البلورية الثلاثة لـ TiO_2 نجد أن الروتيل يتمتع بمعامل إنكسار عالي مقارنة بالطورين الآخرين (الجدول (3.I)) [17].

الجدول (3.1): مقارنة معاملات إنكسار TiO_2 بالألماس، ZnO و $CaCO_3$ [15، 1]

المادة	معامل الإنكسار
الأناتاز ($A-TiO_2$)	2,48-2,56
الروتيل ($R-TiO_2$)	2,61-2,89
البروكيت ($B-TiO_2$)	2,58-2,70
الألماس	2,45
أكسيد الزنك (ZnO)	2,02
كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$)	1,57

I. 4.7. الخصائص الكهربائية

يحتوي ثاني أكسيد التيتانيوم $A-TiO_2$ و $R-TiO_2$ على خصائص كهربائية مميزة لأنصاف النواقل جعلته ذات أهمية إلكترونية [18].

إن النقص الكبير في الأكسجين (Ti_nO_{2n-1}) يؤدي إلى الزيادة في الناقلية الكهربائية التي تعتمد أساسا على محتواه من خلال خلق عيوب هيكلية مثل: شواغر الأكسجين و أيونات Ti^{3+} ، والتي تنتج فائض من الإلكترونات في حزمة التوصيل. تنخفض الناقلية الكهربائية عندما يرتفع ضغط الأكسجين (عازل) بينما تحدث الظاهرة المعاكسة في أنصاف النواقل عندما ينخفض ضغطه [18].

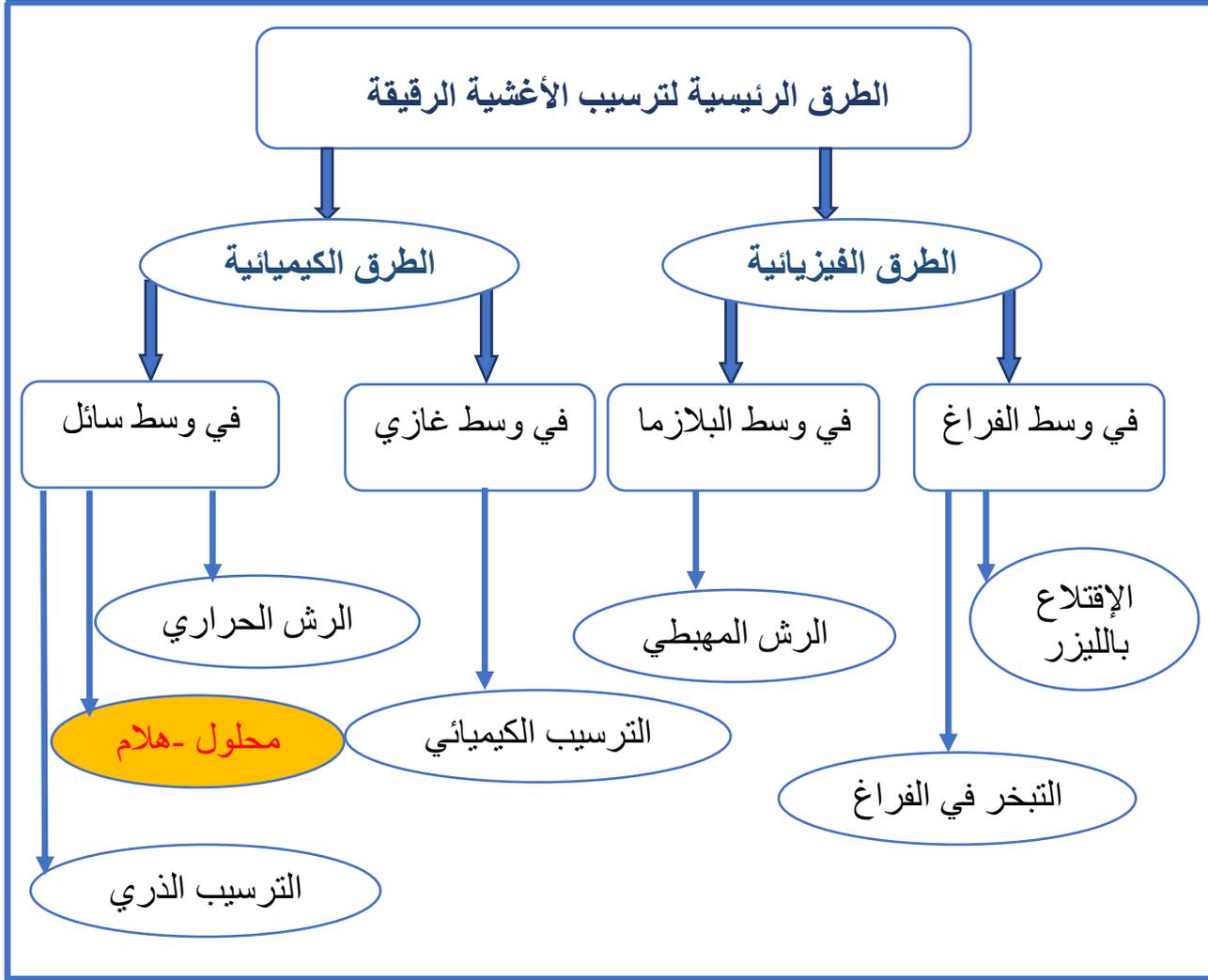
تؤثر البنية البلورية أساسا على خصائص الناقلية الكهربائية حيث أن ناقلية طور الأناتاز تقدر بـ $(cm^{-2}v^{-1}s^{-1})$ 100 مقارنة بطور الروتيل التي تبلغ $(cm^{-2}v^{-1}s^{-1})$ 0.3 [8].

I. 8. طرق ترسيب الأغشية الرقيقة

تعد طريقة ترسيب الأغشية الرقيقة أمر بالغ الأهمية في حياتنا اليومية [5]، نظرا لما تمتلكه من تأثيرات على الخواص الفيزيائية للغشاء الناتج، لذلك فإن خطوة إختيار أفضل الطرق تعتمد على نوع التطبيق المرغوب و إمكانية التحكم في ظروف العمل [19].

هناك عدة طرق للترسيب تصنف بشكل عام إلى فئتين رئيسيتين هما: الطرق الفيزيائية و

الطرق الكيميائية [19] (الشكل (I.13)).



الشكل (13.1): مخطط يبين الطرق الرئيسية لترسيب الأغشية الرقيقة [6].

على غرار هذه الطرق المذكور سابقا ، تم إختيار طريقة محلول -هلام لدراستنا و إعتدنا بشكل خاص على تقنية الطرد المركزي التي تمتاز بإنخفاض تكلفة إعدادها ، فيما يلي سيتم بطريقة مفصلة تقديم هذه التقنية [2، 20].

I. 1.8. طريقة محلول-هلام

تعتبر طريقة محلول-هلام واحدة من أكثر الطرق المستخدمة في ترسيب الأغشية الرقيقة من خلال أجهزة بسيطة [4]، فهي تعتبر طريقة مثالية و مناسبة بشكل خاص لإنتاج الشرائح الرقيقة و المواد الخزفية إضافة إلى المساحيق [21]، هذا التنوع الكبير جعلها تشهد تطورا كبيرا في العديد من التطبيقات مثل: البصريات و المواد الحيوية [3] وأجهزة الإستشعار [20].

قبل التطرق إلى أهم تفاصيل طريقة محلول-هلام، يمكن تعريف بعض المصطلحات:

1 المحلول

يمكن تعريفه على أنه محلول مستقر يحتوي على مركبات جزيئية تكون إما أملاح معدنية أو ألكوكسيدات مذابة في محلول مائي يؤدي تفككها إلى إنشاء روابط معدنية مع الأكسجين [3].

2 الهلام

هو عبارة عن شبكة ثلاثية الأبعاد مستقرة، يتم الحصول عليها نتيجة تجميع المركبات مما يؤدي إلى الزيادة في لزوجة المحلول، وبالتالي تشكل شبكة تسمى الهلام [3، 20].

1.1.8.I. مبدأ عمل طريقة محلول-هلام

تعتمد طريقة محلول-هلام على استخدام مركبات كيميائية مذابة في محلول مناسب [4] من أجل الحصول على شبكة من الأكاسيد [5]، والتي تظهر كمادة صلبة فضفاضة [3]، نتيجة حدوث مجموعة من التفاعلات الكيميائية، غالبا ما تكون عند درجة حرارة منخفضة [4]، وفق آليات مختلفة، والتي بدورها يمكن تجفيفها عند درجة حرارة تبلغ 100 درجة مئوية، تليها المعالجة الحرارية لإزالة الشوائب وتشكيل مادة تكون في النهاية غير عضوية [5].

حيث تتم هذه الطريقة في أربعة مراحل هما [5]:

- المرحلة الفيزيائية والكيميائية: يتم في هذه المرحلة تحضير المحلول المراد ترسيبه؛
- مرحلة الترسيب: ترسيب المحلول على الركيزة؛
- مرحلة التجفيف: في هذه المرحلة تتشكل طبقة رقيقة غير متبلورة؛
- مرحلة التكتيف: حيث تلعب فيها المعالجة الحرارية دورا أساسيا في تحسين الخواص البلورية للغشاء المرسب.

2.1.8.I. آليات التفاعل لطريقة محلول - هلام

تنقسم آلية التفاعل لطريقة محلول-هلام إلى مرحلتين هما:

① الإماهة

تمثل هذه المرحلة الخطوة الأولى في طريقة محلول-هلام التي يتم خلالها تفاعل جزيء الماء و ألكوكسيد ، مما يؤدي إلى ظهور جزيء الكحول، ويمكن كتابة معادلة التفاعل على النحو التالي [20]:



يحدث هذا التفاعل عن طريق إضافة الماء المقطر إلى ألكوكسيد معدني $M(OR)_n$ [20].

② التكثيف

تختفي المجموعات $M-OH$ الناتجة عن الإماهة أثناء عملية التكثيف نتيجة إرتباطها مع بعضها البعض لتشكل جسور معدنية $M-O-M$ [20].
يتم هذا الإرتباط وفق المعادلات التالية [20]:



وفي نهاية هذه التفاعلات، يتم الحصول على هلام عن طريق تحول المحلول إلى مادة صلبة بوليميرية [20].

3.1.8.I. أنواع طريقة محلول-هلام

تحتوي طريقة محلول-هلام على عمليتين من أجل الترسيب و هما:

1.3.1.8.I. تقنية الترسيب بالغمس-سحب

الفكرة الأساسية لهذه التقنية تكمن في غمس الركيزة في المحلول و سحبها بسرعة ثابتة حيث تتم في درجة حرارة الغرفة [19]، وبالتالي الحصول على متعدد الطبقات نتيجة ترسب المحلول في كلا الجانبين (الشكل (14.I)) [4].

يتم تنفيذ هذه التقنية خلال خمسة خطوات [6]:

1. غمس الركيزة في المحلول؛

2. بداية سحب الركيزة؛

3. ترسب المحلول على الركيزة؛

4. الصرف؛

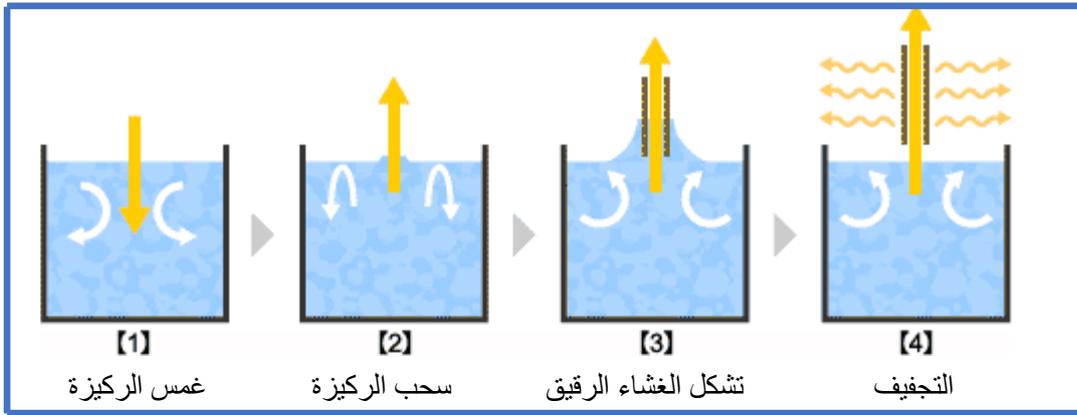
5. تبخر المذيبات (التجفيف).

تتميز هذه التقنية بإمكانية الحصول على طبقات، يمكن التحكم في سمكها من خلال سرعة السحب، تركيز المحلول، و أيضا زمن الغمس، إضافة إلى لزوجة المحلول التي بزيادتها يزداد سمك الغشاء المرسب [22].

يمكن حساب سمك الطبقة بالعلاقة التالية [6]:

$$C = d \sqrt{\frac{\eta v_0}{\rho g}} \dots \dots \dots (I.5)$$

d: سمك الطبقة؛ η : لزوجة المحلول؛ v_0 : سرعة السحب؛ g: قوة الجاذبية؛ P: كثافة المحلول؛ C: ثابت يساوي 0.8 في حالة السوائل.



الشكل (14.1): مراحل ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الغمس [6].

أما عندما تكون سرعة السحب بطيئة يمكن حساب سمك هذا الغشاء بالعلاقة التالية [6]:

$$d = 0.94 \frac{(h \eta_0)^{2/3}}{\gamma^{1/6} (\rho \cdot g)^{1/2}} \dots \dots \dots (I.6)$$

يتم الحصول على سمك الطبقة الرقيقة ، نتيجة القوى التالية [6]:
 قوة السحب؛

❖ قوة الجاذبية؛

❖ قوى التوتر السطحي؛

❖ تدرج التوتر السطحي.

2.3.1.8.I. تقنية الطرد المركزي

تتميز هذه التقنية بسهولة الإستخدام، إذ أنها تعطي نتائج مميزة [5] عن طريق أخذ قطرات من المحلول المراد ترسيبه و سكبه على ركيزة دوارة [23] بسرعة تصل إلى 3000 دورة/الدقيقة خلال 30s (الشكل I. 15) [24]، مع إمكانية التحكم في سمك هذه الأغشية عن طريق سرعة الدوران [20].

توصف هذه التقنية في أربعة خطوات مهمة [5]:

❖ الخطوة الأولى:

سكب المحلول على الركيزة؛

❖ الخطوة الثانية:

تسمى ببداية الدوران:

يتم من خلالها توزيع المحلول على كامل الركيزة؛

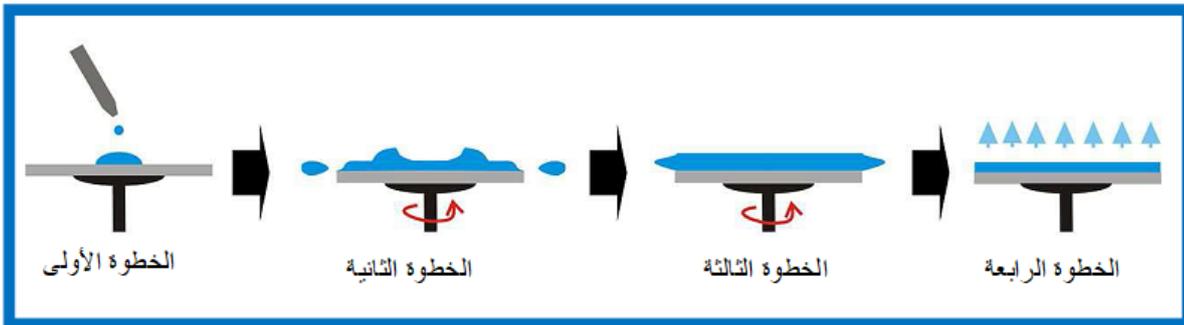
❖ الخطوة الثالثة:

الدوران بسرعة ثابتة نتيجة الوصول إلى سرعة قصوى مما يؤدي إلى تجانس توزيع

المحلول على كامل الركيزة؛

❖ الخطوة الرابعة:

تبخر المذيبات، مما يسمح بتكوين طبقات ذات سمك صغير.



الشكل (I.15): مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة بتقنية الطرد المركزي [6].

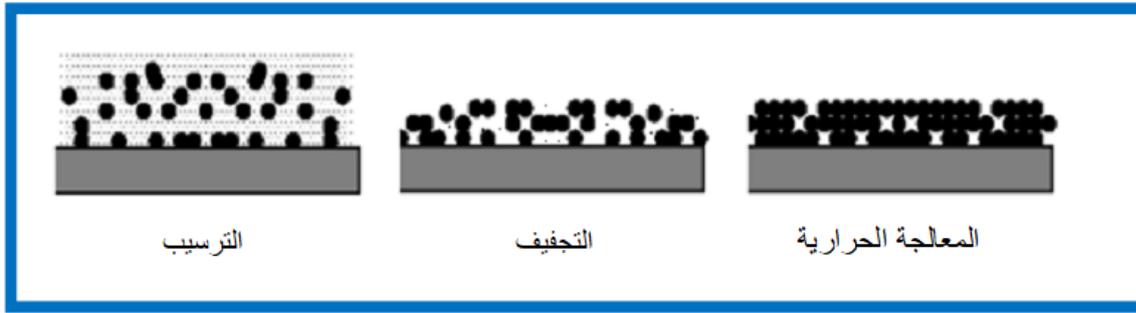
I. 4.1.8. التجفيف والمعالجة الحرارية

يحدث بعد مرحلة الترسيب مرحلتين مهمتين للحصول على أغشية رقيقة ذات نوعية جيدة، تتمثلان في التجفيف و المعالجة الحرارية [3، 5]:

يعتبر التجفيف من أهم المراحل التي يتم من خلالها الحصول على مواد ذات جودة نتيجة التخلص من المذيبات المتبقية، حيث تحدث هذه المرحلة عند درجة حرارة منخفضة (100 درجة مئوية) لمدة 15 دقيقة.

بعد ذلك يخضع هذا الأخير إلى ما يعرف بالمعالجة الحرارية لإزالة المجموعات العضوية (OR) وبلورة هذه الأغشية من أجل الحصول على أفضل الخواص الهيكلية (الشكل (16.I)) [3].

تم هذه المعالجة عند درجات الحرارة بين 300 درجة مئوية و 700 درجة مئوية [3].



الشكل (16.I): تأثير التجفيف و المعالجة الحرارية على مسامية الأغشية الرقيقة [4].

I. 5.1.8. مزايا و عيوب طريقة محلول - هلام

تعتبر طريقة محلول-هلام من أكثر الطرق إستخداما مقارنة بالطرق التقليدية ، نظرا لما تمتلك من مميزات جذابة تتمثل في [3، 5، 20]:

- ✓ الحصول على طبقات متجانسة ، مع نقاوة عالية عند درجة حرارة منخفضة؛
- ✓ سهولة التحكم في المطعومات مهما كانت الكمية؛
- ✓ الحصول على طبقة تحتوي على العديد من المركبات خلال عملية واحدة؛
- ✓ طريقة غير مكلفة لبساطة الأجهزة.

العيوب

على الرغم من أنها تحتوي على العديد من المزايا إلا أنها لا تخلو من العيوب و أهمها مايلي [3]:

- ✓ تكلفة عالية للمركبات الكيميائية المستعملة؛
- ✓ استعمال كميات كبيرة من المذيبات؛
- ✓ سمك الطبقة صغير جدا، مما يضاعف إمكانية حدوث تشققات.

9.1. التطعيم في TiO_2

تم التطرق إلى العديد من الدراسات لمعرفة تأثير التطعيم على خصائص بنية الأغشية الرقيقة لـ TiO_2 التي تم تحضيرها بطرق مختلفة. حيث تعتمد هذه الخصائص بشكل كبير على نوع التطعيم و تركيزه [1].

يمكن استخدام TiO_2 في عدة أشكال إما نقياً أو مطعماً ومرتبطة مع بعض المعادن أو أكاسيدها ، وقد تبين أن التطعيم يؤدي إلى ارتفاع النشاط الضوئي إضافة إلى تحسين بعض الخصائص مثل: الكهربائية والمغناطيسية [1].

يحتوي TiO_2 المطعم على عدة خصائص يمكن التأثير عليها بعدة عوامل نذكر منها [1]:

- ✚ طريقة الترسيب؛
- ✚ نسبة أو كمية التطعيم؛
- ✚ طبيعة العنصر أو المادة المستعملة للتطعيم؛
- ✚ المعالجة الحرارية.

كما يرافق هذا التطعيم حدوث تغيرات على مستوى البنية البلورية للأغشية الرقيقة لـ TiO_2 كتحول بنية الأناتاز إلى بنية الروتيل و بنية البروكيت إلى بنية الروتيل [1]. هناك نوعان من التطعيم:

I. 1.9. التطعيم من نوع n

تسمى أنصاف النواقل من النوع n بأنصاف النواقل الخارجية. الغرض من التطعيم بالنوع n هو إنتاج فائض من الإلكترونات في أنصاف النواقل ، ومن أجل فهم كيفية حدوث التطعيم ، دعونا نفكر في حالة السيليكون (Si) . تحتوي ذرات Si على أربعة إلكترونات تكافؤ، يرتبط كل منها بذرة Si مجاورة لها بواسطة رابطة تساهمية . إذ يتم إدخال ذرات خماسية

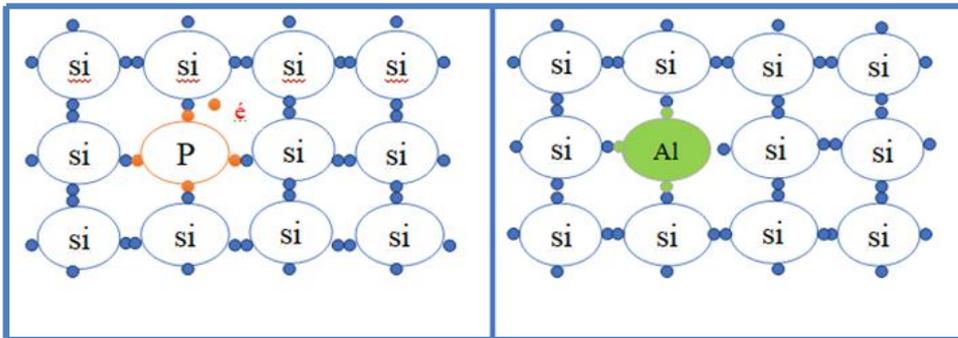
التكافؤ والتي تدعى بالذرات المانحة، مثل تلك الموجودة في المجموعة (V(VA)) من الجدول الدوري (على سبيل المثال : الفوسفور (P) ، الزرنيخ (As) و الانتيومون (Sb))، في مصفوفة الـ Si بحيث تقدم أربع روابط تساهمية و إلكترون حر واحد. هذا الإلكترون يرتبط إرتباطا ضعيفا فقط بالذرة و يمكن تحريكه بسهولة نحو نطاق التوصيل (الشكل 17.I) [9، 25].

تختلف ناقلية المادة (الناقلية الخارجية) حسب معدل التطعيم. ففي درجات الحرارة العادية فإن هذه الإلكترونات لا تؤدي إلى تكوين ثقب في هذا النوع من المواد، وبالتالي فإن عدد الإلكترونات يتجاوز بكثير عدد الثقوب ، بحيث تكون الإلكترونات حاملات الأغلبية (سالبة الشحنة) و الثقوب حاملات الأقلية (موجبة الشحنة)، لهذا السبب تم تسمية هذه المواد بأنصاف النواقل ذات النوع n [9، 25].

I. 2.9. التطعيم من نوع p

أنصاف النواقل من النوع p هي أيضا أنصاف نواقل خارجية. الغرض من التطعيم بالنوع p هو خلق فائض من الثقوب، ففي هذه الحالة يتم إستبدال ذرة السيليكون بذرة ثلاثية التكافؤ مثل: البورون B، الألمنيوم Al، الجاليوم Ga، الأنديموم In في الشبكة البلورية. و نتيجة لذلك يفقد الإلكترون واحدة من الروابط التساهمية الأربعة لذرات السيليكون المجاورة، ويمكن للذرة قبول إلكترون لإكمال هذه الرابطة الرابعة، وبالتالي تشكيل ثقب. عندما يكون معدل التطعيم كافي، يتجاوز عدد الثقوب عدد الالكترونات بكثير. تكون الثقوب بعد ذلك حاملات الأغلبية و تسمى الإلكترونات ناقلات الأقلية (الشكل 17.I) [9، 25].

التطعيم من النوع p يكون فيه عدد الثقوب معتبر و نقص في الإلكترونات، وبذلك تعتبر مشحونة إيجابا [9، 25].



الشكل 17.I): توضح الرسوم البيانية التالية أمثلة عن تطعيم مادة السيليكون بواسطة الفوسفور

(تطعيم نوع n) و بالألمنيوم (تطعيم نوع p) [9].

I. 10. تطبيقات ثاني أكسيد التيتانيوم

لقد كان ثاني أكسيد التيتانيوم موضوع الكثير من الدراسات البحثية تبعا لخصائصه الضوئية والإلكترونية، حيث يحتوي على تطبيقات متنوعة جدا خصوصا في مجالات البيئة. وبالتالي يمكن استخدامه على شكل أغشية رقيقة في: أنظمة التحفيز الضوئي، ظواهر "محنة للماء"، مستشعرات الغاز، النظم الكهربائية [1، 2].

I. 1.10. مستشعرات الغاز

يعتبر تلوث الهواء من المشكلات التي تستوجب تطوير كاشف الغازات خصوصا في البلدان الصناعية [12].

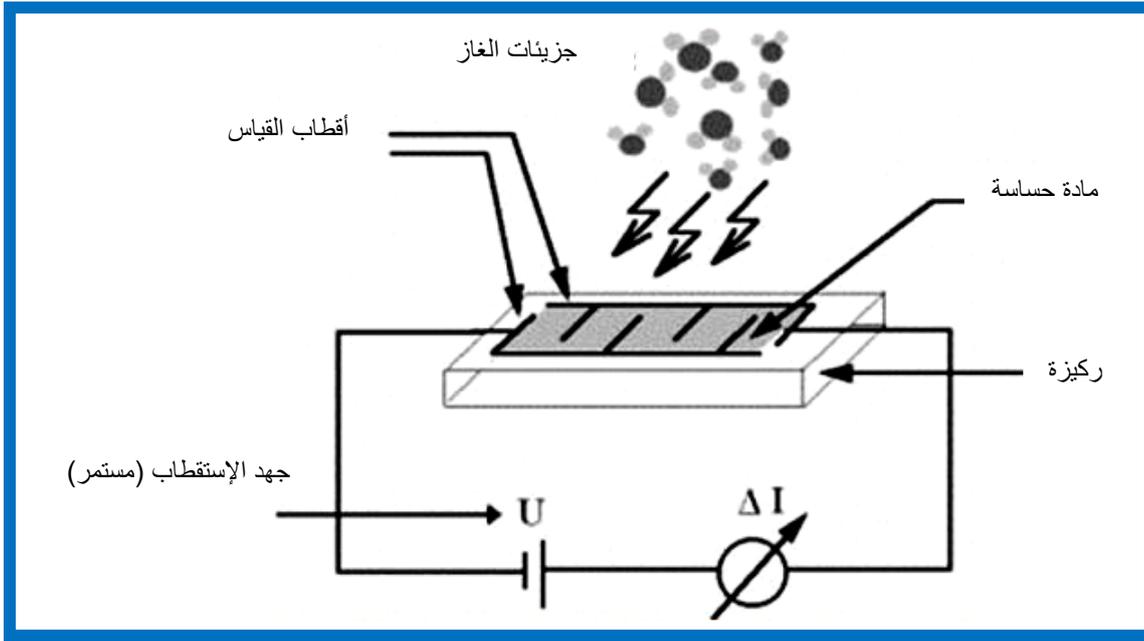
ففي أول الستينات، تم التوصل إلى أكاسيد أنصاف النواقل التي تستخدم للكشف عن الغازات [12].

يعد ثاني أكسيد التيتانيوم أحد الأكاسيد الحساسة للبيئة الغازية، والذي يمكن استعماله ككاشف الأكسجين أو كعامل مساعد للقضاء على أكسيد النيتروجين خصوصا عندما يكون مطعم بالشوائب مثل: النيوبيوم (Nb) [1، 12].

يمكن تعريف مستشعر الغاز على أنه مركب يحتوي على عنصرين رئيسيين يتمثلان في (الشكل 18.I) [12]:

- ① **العنصر الحساس:** الذي يتفاعل مع مساحة الغاز؛
- ② **جهاز محول الطاقة:** الذي يقوم بتحويل التفاعل بين الغاز والعنصر الحساس على شكل إشارة يتم قياسها بسهولة.

كما تتغير الخصائص الفيزيائية لهذا الأخير عندما تتعرض البيئة الغازية لبعض التغيرات، ويعتمد مبدأ الكشف على اختلاف الناقلية الكهربائية للأكاسيد عند ملامسته لبيئة غازية جديدة [12].

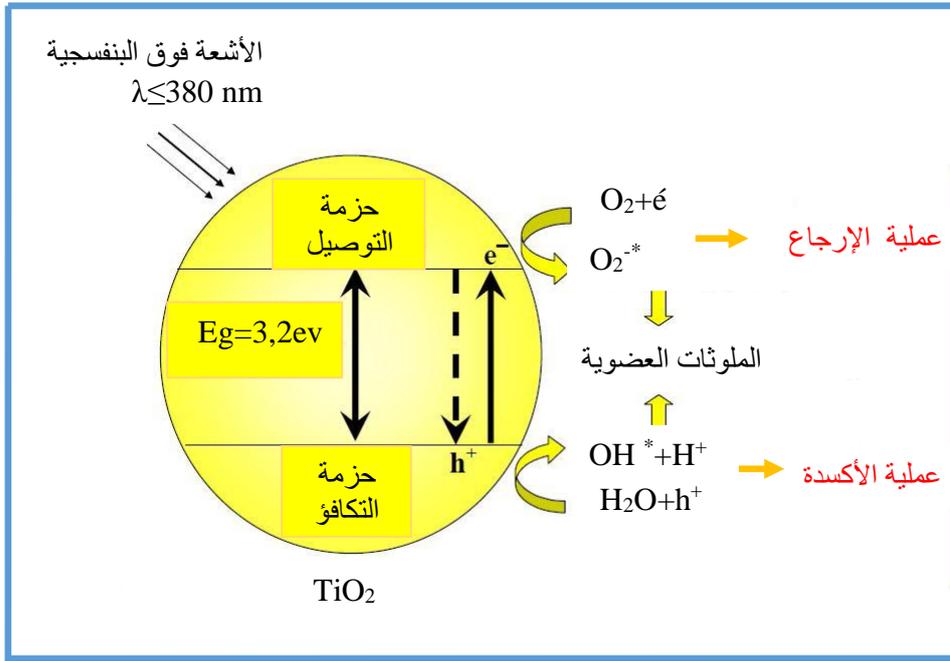


الشكل (18.1): مبدأ تشغيل مستشعر الغاز [19].

2.10.I. التحفيز الضوئي

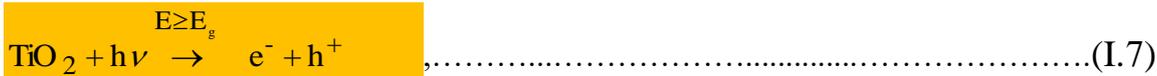
لقد كان إختيار أنصاف النواقل كمحفز ضوئي موضوع العديد من التطبيقات ، حيث إكتشف هذا الأخير عام 1970 من قبل **هوندا و فوجيشيما (Handa & Fujishima)** الذين إستعملو $A-TiO_2$ ($E_g=3,2eV$) المشع بأشعة الشمس لتفكيك الماء، بعد ذلك قام كل من **فريمس و الآخرين (Grimes et al.)** بتسليط الأشعة فوق البنفسجية على أنابيب نانوية لثاني أكسيد التيتانيوم ذات درجة نقاوة عالية [12].

عملية التحفيز الضوئي هي عبارة عن عملية إلكترونية تحدث على مستوى سطح المحفز (TiO_2) عن طريق تسليط أشعة فوق بنفسجية (**UV**) ذو طاقة مساوية أو أكبر من الفجوة البصرية لـ TiO_2 والتي توافق طول موجي أقل من **380nm (الشكل 19.I)** [1، 12].



الشكل (19.1): آلية عملية التحفيز الضوئي في جزيء TiO_2 [1].

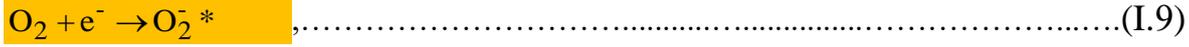
عندما يمتص TiO_2 هذه الأشعة فإنه يكتسب طاقة تمكنه من إنتقال الإلكترون من حزمة التكافؤ (BV) إلى حزمة التوصيل (BC) تاركا وراءه ثقب موجب (h^+) في حزمة التكافؤ ، ويتم هذا التفاعل وفق المعادلة التالية [12]:



تتفاعل هذه الثقوب مع جزيء الماء لتشكيل جذور الهيدروكسيل عن طريق عملية الأكسدة البسيطة (لاحظ المعادلة (8.I)) [1]:



كما تتفاعل الإلكترونات مع الأكسجين لتشكيل أيونات قوية التأكسد (لاحظ المعادلة (9.I)) [1]:



تلعب هذه المؤكسدات (جذور الهيدروكسيل) دورا مهما في القضاء على الملوثات العضوية الموجودة على سطح TiO_2 وفقا للمعادلة التالية [12]:

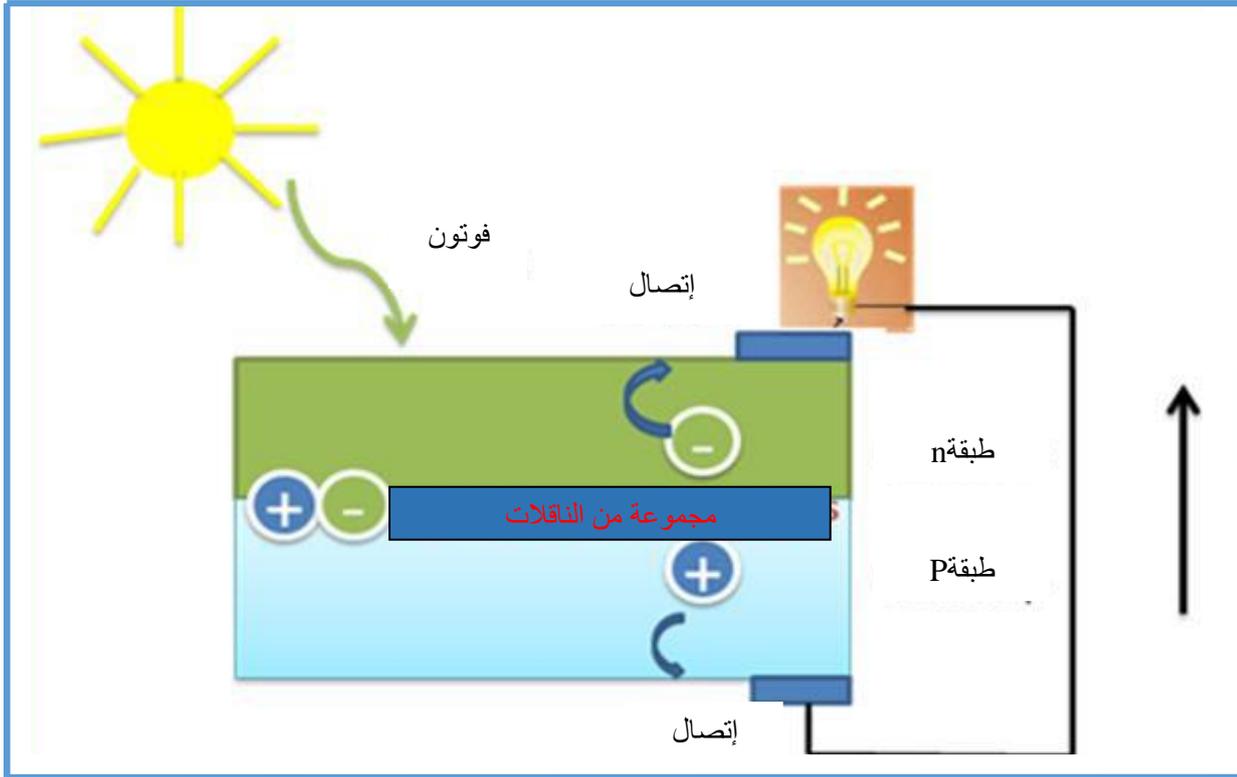


من بين أنصاف النواقل الأكثر إستخداما كمحفز ضوئي $A-TiO_2$ و $R-TiO_2$ التي تحظى بخصائص إلكترونية مميزة (الفجوة البصرية و موقع حزمة التكافؤ) تسمح بالحصول على أكسدة سهلة للعناصر الممتصة [12].

I. 3.10. الخلايا الشمسية

تعتبر الخلايا الشمسية التقليدية من الأجهزة القريبة لترانزستورات أو الدوائر المتكاملة التي تحول الضوء إلى كهرباء من خلال إستغلال التأثير الكهروضوئي الذي يظهر عند أنصاف النواقل، حيث تعمل هذه الأخيرة على أداء وظيفتين: إمتصاص الضوء وفصل الشحنات الكهربائية الناتجة (الإلكترونات و الثقوب) (الشكل I.20) [7].

و من أجل فصل الإلكترونات و الثقوب الناتجة ثم تجميعها، يجب أن تكون المادة ذات نقاوة عالية، و خالية من العيوب، وبالتالي فإن تكوين هذا النوع من الخلايا يكون مكلفا، ولذلك فهي لا تستعمل في إنتاج الكهرباء [7].



الشكل (20.1): مبدأ تشغيل الخلية الشمسية [19].

يتم إمتصاص الضوء من خلال طبقة أحادية لجزيئات المادة الصبغية (عادة ما تكون عبارة عن مركب معدني إنتقالي) الموجودة على سطح TiO_2 ، فتكتسب هذه المادة طاقة كافية لإثارة مجموعة من الإلكترونات التي تنتقل لـ TiO_2 [7]. عند مرور التيار الكهربائي في TiO_2 فإن هذا الإلكترون يتم إستخراجه. فتنتقل الشحنة الموجبة من الصبغية إلى الأكسيد ومن ثم إلى القطب المعاكس [7].

4.10.I. ظواهر "محببة للماء"

هي ظاهرة تحدث بواسطة تسليط الضوء على TiO_2 عندما تكون زاوية تلامسه مع الماء معدومة تقريبا، وبالتالي فإن سطح المادة لا يحتفظ بالطابع المحبب للماء لمدة زمنية طويلة. أما عند تسليط أشعة فوق بنفسجية على السطح فإن زاوية التلامس تتخفض تدريجيا، ويصبح السطح "محب للماء" بعد تعرضه لضوء خلال فترة زمنية طويلة، هذه الظاهرة يمكن الحصول عليها في ظرف يوم أو يومين [1].

الفصل الثاني

تحضير العينات ومختلف تقنيات التحليل المستعملة



سنتطرق في هذا الجزء من العمل التجريبي الخاص بموضوع الدراسة، إلى مختلف المواد المستخدمة و طريقة الترسيب المعتمدة في إنتاج الأغشية الرقيقة **محلول-هلام** بالإضافة إلى وصف مختلف الأجهزة المستعملة في تحليل هذه الأغشية ($Al : TiO_2$)، والتي تم ترسيبها في درجة حرارة الغرفة بإعتماد طريقة **الطرد المركزي** وفق البروتوكولات التالية:

1.II. تنظيف الركائز

تم في هذا العمل إختيار الشرائح الزجاجية العادية (**الشكل 1.II**) ذات قرينة إنكسار 1,531 الموافق لطول الموجي 632,8 نانومتر، حيث تم قصها بمساحة سطح حوالي $2 \times 2,4$ سم².



الشكل 1.II): صورة فوتوغرافية لنوع الركيزة المستخدمة في هذا العمل.

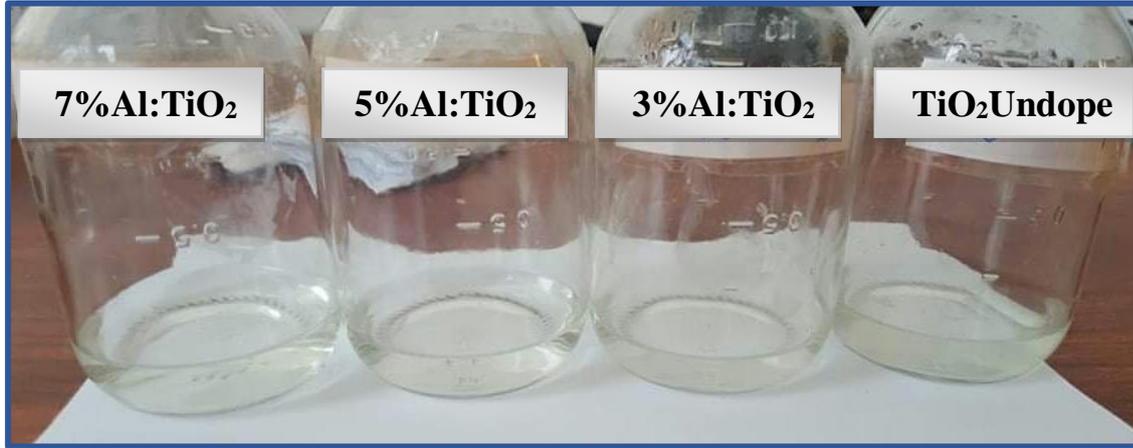
تعتمد جودة الأغشية المرسبة على السطح على جودة نظافة الركيزة، لذلك يعد تنظيفها خطوة مهمة للغاية، لإزالة جميع آثار مختلف الشوائب، والتحقق من عدم وجود أي خدوش على وجه الركيزة و أيضا خلوها من عيوب التسطیح، هذه الشروط ضرورية للإلتصاق الجيد على الركيزة حيث تمر عملية التنظيف بالخطوات التالية (**لاحظ الشكل 2.II**) : غسلها بالماء المقطر ثم يتم تجفيفها، ثم توضع في محلول الأسيتون لمدة 15 دقيقة وذلك لإزالة آثار الشحوم و الشوائب العالقة على سطح الركيزة و أخيرا تجفيفها بالورق الضوئي.



الشكل (2.11): مراحل تنظيف الركائز.

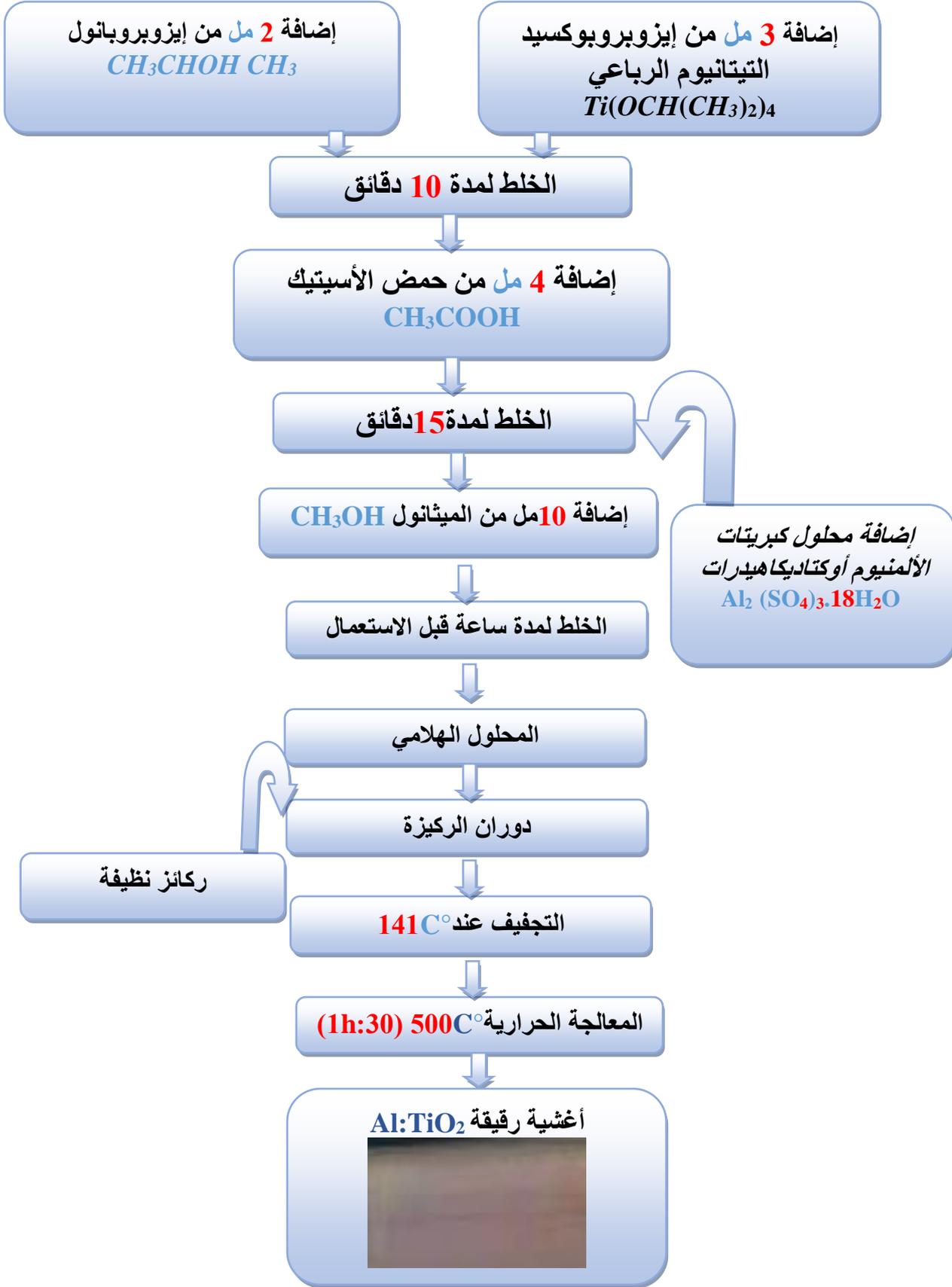
2.11. تحضير المحلول

تم تحضير الشرائح الرقيقة من ثاني أكسيد التيتانيوم المطعم بذرات الألمنيوم بنسب كتلية مختلفة (0،3،5،7) % إنطلاقاً من استخدام مركب إيزوبروبوكسيد التيتانيوم الرباعي كمولد يعمل على استقرار التيتانيوم ذو الصيغة الكيميائية $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ (النقاوة 97%) والذي يكون إختصاره **TTIP** ثم أضيف إليه الإيزوبروبانول كمذيب صيغته الكيميائية $CH_3CHOHCH_3$ (النقاوة 99.8%) والذي يكون إختصاره **IPA** أما بالنسبة للمحفز فقد تم استعمال حمض الأسيتيك CH_3COOH (النقاوة 99.5%) الذي يكون إختصاره **AcOH** ليتم سكب مركب كبريتات الألمنيوم أوكتايدكا هيدرات $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ وأخيراً يتم إضافة الميثانول ذو الصيغة الكيميائية CH_3OH (النقاوة 99%) وإختصاره هو **MeOH** في المحلول مع التحريك عند درجة حرارة الغرفة لمدة ساعة واحدة ويتم الحصول على محلول شفاف ولزج قليلاً (الشكل (3.11)).



الشكل (3.II): محلول محضر بواسطة طريقة محلول - هلام للحصول على أغشية رقيقة من TiO_2 المطعم بنسب كتلية 5،3،0 و 7% من ذرات Al .

تم تحضير المحلول المناسب لإعداد شرائح TiO_2 المطعم بـ Al وفق البروتوكول الموضح في **(الشكل 4.II)** (أنظر الصفحة الموالية).



الشكل (4.II): بروتوكول تحضير شرائح TiO_2 المطعم بـ Al .

3.II. الترسيب بواسطة طريقة محلول-هلام

تم ترسيب الأغشية الرقيقة لـ TiO_2 المطعم بذرات Al باستخدام طريقة محلول-هلام و بإعتماد جهاز الترسيب بتقنية الطرد المركزي (الشكل 5.II) لإعداد أغشية رقيقة موحدة من خلال وضع المحلول المعد سابقا وفق طريقة محلول-هلام في قرورات تقطير ومن ثم وضع قطرات متجانسة على سطح الركيزة وذلك بعد تثبيت هذه الأخيرة على حامل متحرك بجهاز الطرد المركزي ومن خلال دوران هذا الأخير بسرعة عالية تصل إلى 2000 دورة في الدقيقة تنتشر القطرة بشكل موحد عبر سطح الركيزة بالكامل بسبب قوة الطرد المركزي كما يمكننا تغيير سمك الغشاء عن طريق تغيير سرعة الدوران (كلما كانت السرعة أعلى كلما كان الغشاء رقيق). أيضا كانت عملية الترسيب بالطرد المركزي معزولة عن الوسط الخارجي بحيث تم تغطية حامل الركيزة تقاديا لأي ترسبات ناجمة عن الوسط الخارجي أثناء الدوران.



الشكل (5.II): صورة فوتوغرافية لجهاز الترسيب بالطرد المركزي لطريقة محلول-هلام

لترسيب الأغشية الرقيقة $Al:TiO_2$

يتم تجفيف العينات مباشرة عند 141 درجة مئوية لمدة 10 دقائق (الشكل 6.II).

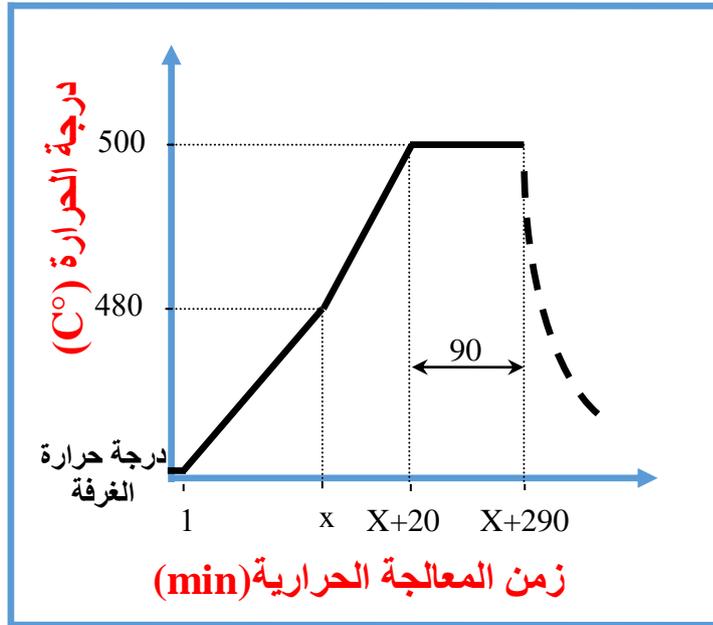


الشكل (6.II): صورة فوتوغرافية للجهاز المستعمل في تجفيف الأغشية المحضرة.

وأخيرا تمت معالجة جميع العينات المتحصل عليها حراريا في فرن من نوع: D2804 Nabertherm LiLienthal /Bremen ، (الشكل (7.II)) وفق مخطط الدورة الحرارية الموضحة في (الشكل (8.II)).

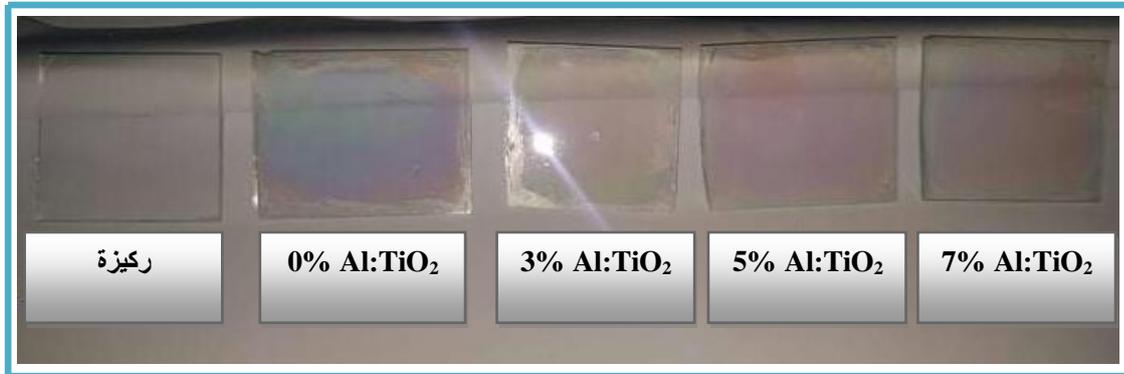


الشكل (7.II): صورة فوتوغرافية لفرن المعالجة الحرارية.



الشكل (8.II): تغيرات درجة الحرارة كدالة لزمن المعالجة الحرارية.

(الشكل (9.II)) يعرض صورة فوتوغرافية للأغشية الرقيقة المطعمة والغير مطعمة بذرات الألمنيوم والمتحصل عليها بطريقة محلول-هلام وفق تقنية الطرد المركزي.



الشكل (9.II): صورة فوتوغرافية للأغشية الرقيقة المطعمة والغير مطعمة بذرات الألمنيوم.

4.II. تقنيات تحليل الأغشية الرقيقة لـ TiO_2

1.4.II. تقنية التحليل البنوي

1.1.4.II. حيود الأشعة السينية (XRD)

الأشعة السينية هي عبارة عن أشعة كهرومغناطيسية ذات طبيعة موجية لها طول موجي بين 0,01 نانومتر و 5 نانومتر [30,29]. تنتج هذه الأشعة عن طريق إصطدام الإلكترونات

المسرعة بالمصعد المعدني (موجب الشحنة) ، والتي تكون بنسبة 1% من الطاقة الكهربائية المستخدمة و الباقي يكون على شكل حرارة [29].

1.1.1.4.II. مبدأ إنعراج الأشعة السينية

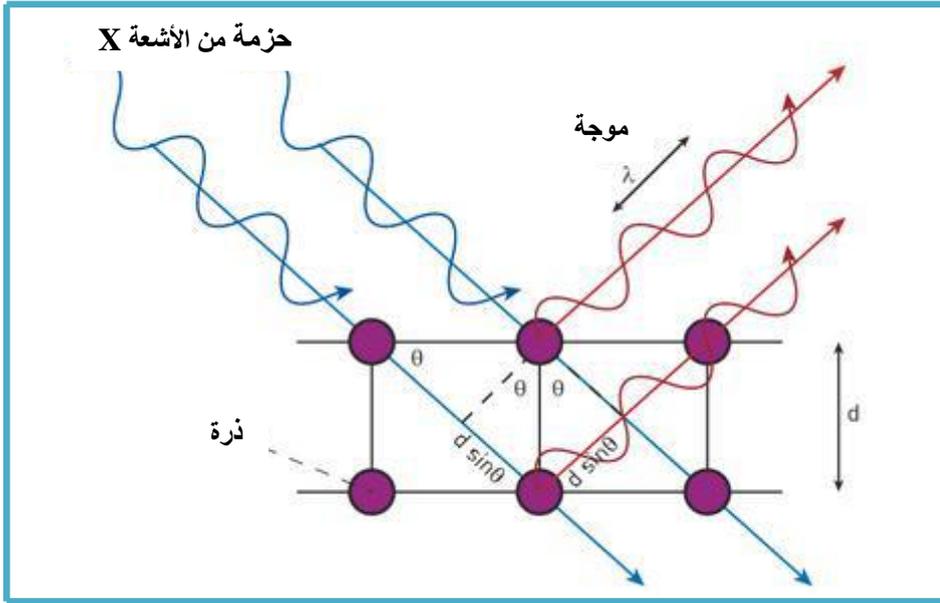
تعتبر تقنية حيود الأشعة السينية من أهم التقنيات الغير هدامة للعينات [29] وأكثرها شيوعا في مختبرات تحليل المواد [31]، والتي تنطبق أساسا على المواد المتبلورة (المساحيق ، أحادية البلورة و متعددة البلورات)، فهي تسمح بتحديد بنية المواد [3] و المسافات بين الذرات و ترتيبها في الشبكات البلورية بالإضافة إلى معرفة الإتجاهات المفضلة للأغشية الرقيقة [16، 30].

تعتمد هذه التقنية على البنية البلورية للأغشية المدروسة و كذلك على طول الموجة للأشعة المستخدمة [2]، فعندما يتم تسليط أشعة سينية أحادية اللون على مادة صلبة [1]، يتم إنتشارها من خلال الذرات المستهدفة لتتداخل هذه الأشعة مع بعضها البعض فإذا كانت الذرات مرتبة بانتظام كما في البلورات، فإن تداخل هذه الأشعة يكون بناءا في إتجاهات معينة و مدمرة في الإتجاهات الأخرى ليشكل هذا التداخل ظاهرة الإنعراج [32].

يعطى شرط حدوث الحيود لمجموعة من المستويات البلورية المتباعدة بمسافة d بقانون براغ [2].

1.1.1.4.II. قانون براغ

لقد كان العالمان هنري براغ (Henry Bragg) وإبنة لورنس براغ (Laurence Bragg) أول من توصلوا إلى صياغة الشروط الهندسية التي يحدث عندها حيود الأشعة السينية الساقطة على بلورات المادة المدروسة [8، 33]، حيث تحدث هذه الظاهرة عندما تنعكس الموجات من بعض بلورات المستويات الذرية [34] التي تفصل بينهما مسافة d [2]. وعندما تتداخل الموجات المنعكسة تداخلا بناءا [34] (الشكل 10.II)، يكون مسار الأشعة المنعكسة يساوي عدد صحيح من الأطوال الموجية، والذي يعطى بموجب قانون براغ [2] الذي يربط بين الطول الموجي للأشعة السينية و المسافة الفاصلة بين المستويات البلورية d_{hkl} [27]، بالإضافة إلى زاوية الورود θ [8، 20]:



الشكل (10.II): المستويات الذرية لقانون براغ [3].

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

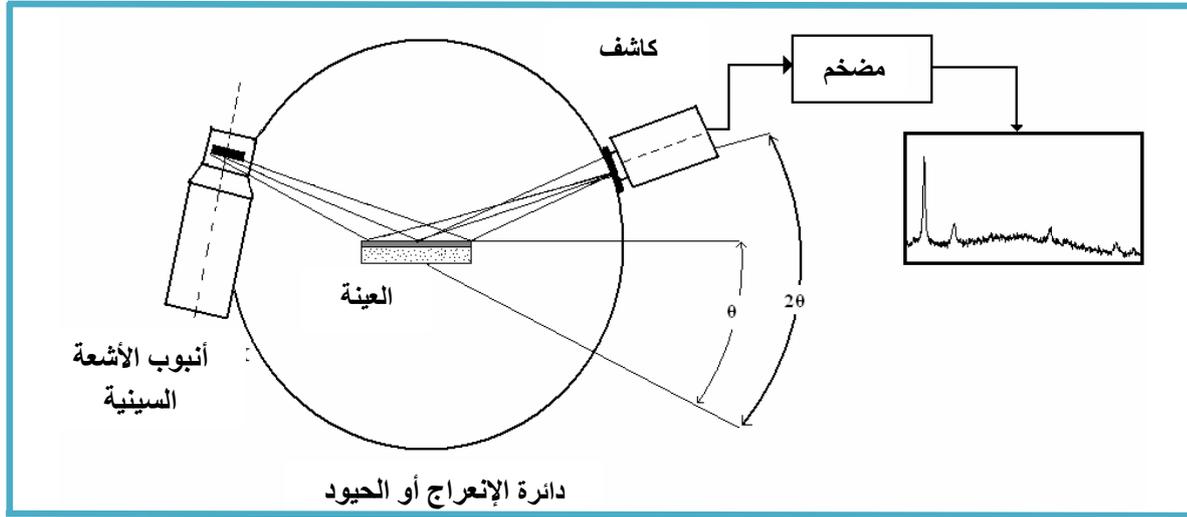
حيث :

- d_{hkl}**: المسافة الفاصلة بين المستويات البلورية ذات القرائن (hkl)؛
- θ**: زاوية سقوط الأشعة السينية على سطح المادة (زاوية براغ) ؛
- n**: ترتيب الإنعراج (عدد صحيح) ؛
- λ**: الطول الموجي لحزمة الأشعة السينية.

3.1.1.4.II. مبدأ عمل جهاز إنعراج الأشعة السينية

أثناء التحليل بواسطة هذه التقنية يتم تثبيت العينة الموجودة حول محور مقياس الإنعراج [3] أفقياً على سطح الحامل [8]، ترسل الأشعة السينية المنبعثة من المصدر إلى العينة المراد تحليلها ، ثم تشتت من خلالها لتشكل حزمة من الأشعة المشتتة التي يلتقطها الكاشف [3] و يحولها إلى إشارة قابلة للقياس في تصوير إنعراج الأشعة السينية [30]، ثم يتم تضخيمها بنظام إلكتروني لترسل إلى جهاز الكمبيوتر [19]. تتغير زاوية الورود بين السطح و المصدر الثابت ليتم تسجيل شدة الإشعاع بدلالة زاوية الإنعراج θ، عندما يتم التحقق من شرط براغ يتم الحصول على قمة الإنعراج [3] (الشكل (11.II)).

يسمح هذا النوع من الجهاز من خلال المقارنة مع المعطيات الموجودة في ملفات (JCPDS) من تحديد العديد من ثوابت الشبكة البلورية [8] وإكتشاف العيوب التي تكون مستوياتها موازية لسطح العينة [3]، إضافة إلى حجم البلورات [33].



الشكل (11.II): رسم تخطيطي يوضح مسار الأشعة في جهاز قياس إنعراج الأشعة السينية [31].

4.1.1.4.II. الجهاز المستعمل في إنعراج الأشعة السينية

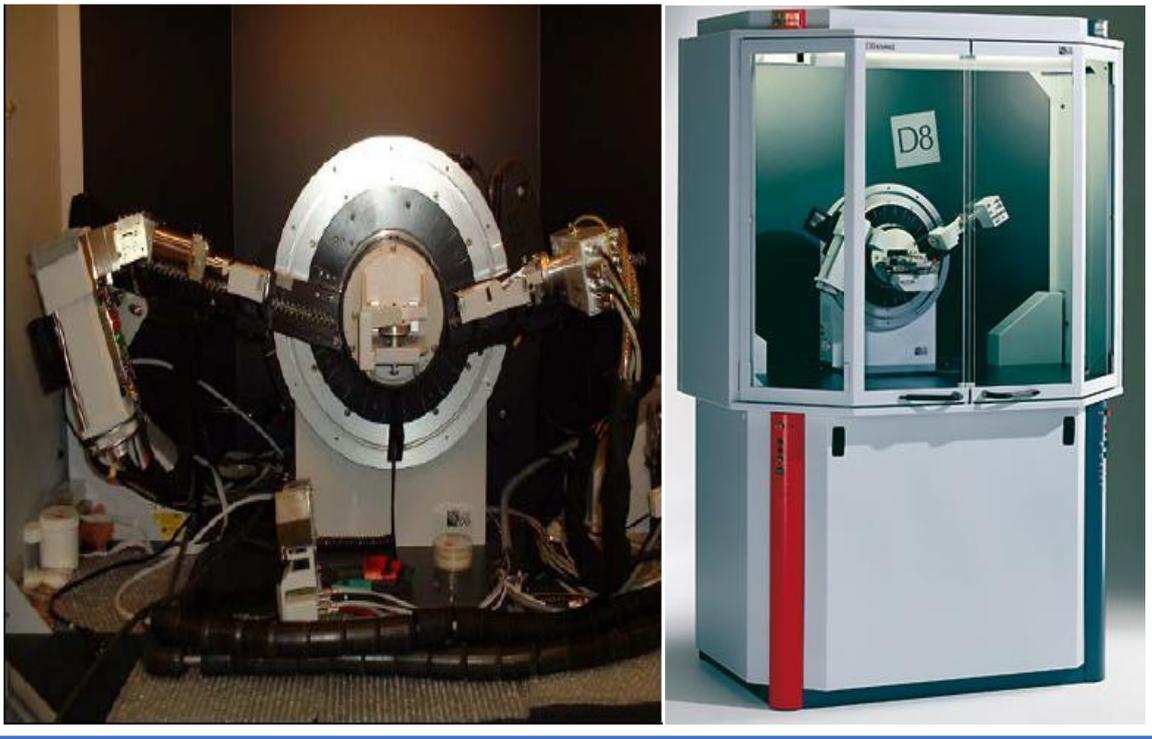
في سياق عملنا هذا ومن أجل تحليل عيناتنا إستخدمنا جهاز حيود الأشعة من نوع **BRUKER D8 ADVANCE** من تصنيع شركة **Beuker-Simant** والذي يتكون أساسا من ثلاث عناصر رئيسية :

✓ مصدر الأشعة السينية؛

✓ كاشف لإلتقاط الأشعة السينية؛

✓ حامل للعينة المدروسة.

تم إستخدام أشعة سينية ذات طول موجي 1.5418 \AA وجهد إنبعاش قيمته 30KV مع تيار قيمته 40mA (الشكل (12.II)).



الشكل (12.II): صورة فوتوغرافية لجهاز إنعراج الأشعة السينية.

5.1.1.4.II. كيفية تحديد ثوابت الشبكة

يتم تحديد المسافات الفاصلة بين عائلات المستويات البلورية المحددة بقرائن ميلر (hkl) بواسطة علاقة براغ [8] وبمقارنة تأشير خطوط الإنعراج و ترتيبها حسب تزايد شدتها مع بطاقات (ASTM) لمعرفة هذا العنصر [28]، نجد أنه من الممكن حساب ثوابت الشبكة . ففي حالة TiO_2 ، تعطى العلاقة التي تربط المسافات الفاصلة بين المستويات (hkl) والثوابت البلورية كما يلي [8]:

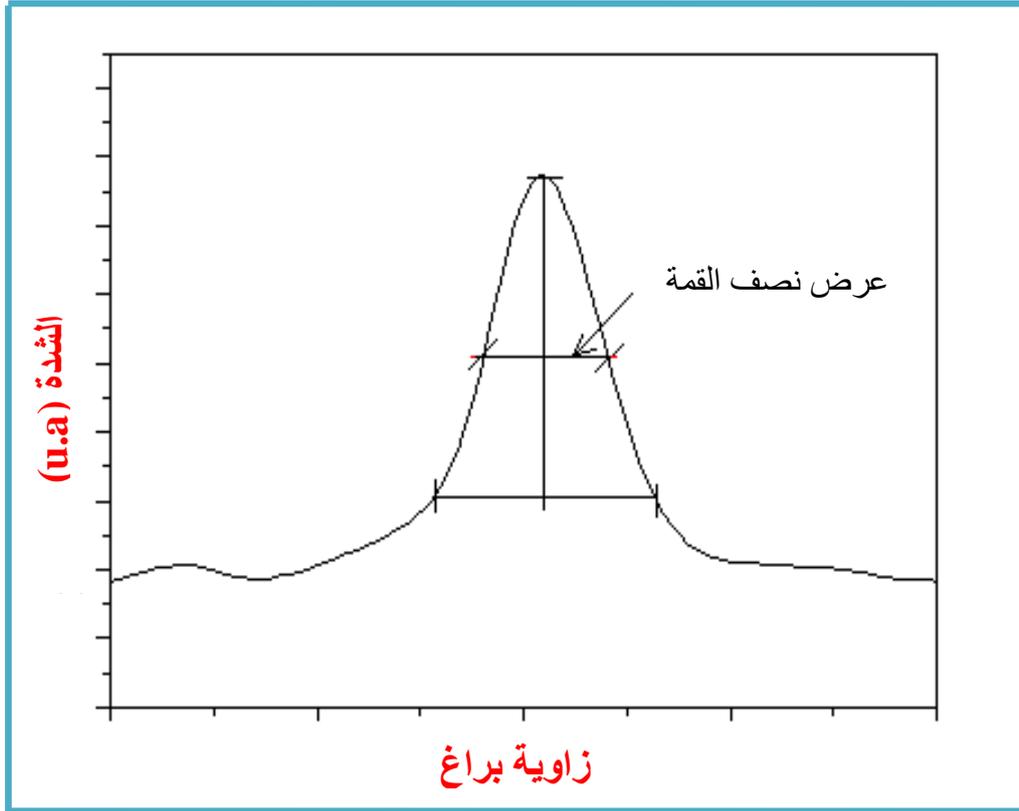
$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{ac}{\sqrt{a^2 l^2 + c^2 (h^2 + k^2)}} \dots \dots \dots (2.II)$$

6.1.1.4.II. تحديد الحجم الحبيبي

يمكن حساب الحجم الحبيبي من خلال حساب عرض القمة عند منتصف الإرتفاع [33] في بيان الإنعراج (شدة الإشعاع كدالة لزاوية براغ θ) [28] والذي يعطى بموجب علاقة شيرر (Sherre) [6]:

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

حيث: $D_{(nm)}$: الحجم الحبيبي بـ nm ؛ λ : الطول الموجي لحزمة الأشعة السينية؛ β : عرض منتصف إرتفاع خط الإنعراج للزاوية θ والمعبر عنها بالراديان و يتم تحدها وفق الطريقة الموضحة في (الشكل 13.II)؛ θ : زاوية الإنعراج.



الشكل (13.II): كيفية تحديد عرض نصف القمة من منحنى حيود الأشعة السينية [9].

2.4.II. تقنية التحليل البصري

1.2.4.II. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS)

بهدف تحديد و دراسة الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة مثل : معامل الإمتصاص [7،8، 20، 29]، عرض الفجوة الطاقية و تقدير سمك الطبقة [8] تم إستخدام تقنية التحليل الطيفي في مجال الأشعة فوق البنفسجية و المرئية [26] حيث تعتبر هذه الأخيرة من الطرق الغير مدمرة للعينات ، إذ يعتمد مبدئها على أنه عند تسليط ضوء أحادي اللون على العينة المراد تحليلها، فإن جزء من الإشعاع الساقط يمتص و الآخر ينفذ عبرها [4]. عندما تمتص المادة إشعاعات مختلفة ذات أطوال موجية معينة في نطاق الأشعة فوق البنفسجية و المرئية [3، 4]

فإن الطاقة الممتصة تسبب إضطرابات في البنية الإلكترونية للذرات أو الأيونات أو الجزيئات [3]، وذلك من خلال إثارة الإلكترونات بموجة كهرومغناطيسية تحفزها للانتقال من مستوى طاقي منخفض (الحالة الأرضية) إلى مستوى طاقي أعلى (حالة مثارة) [3، 34].

1.1.2.4.II.1. مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية

يتكون جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية من مصدر للأشعة يحتوي على مصباحين يسمحان بإستمرارية إنبعثات حزمة من الأشعة ذات أطوال موجية مختلفة ، تمر هذه الحزمة عبر موحد الطول الموجي من أجل تحديد أطوالها لمسح النطاق الطيفي [1]. تنتج حزمة فوتونات تنعكس عند طول موجي محدد بواسطة مرآة [34] ، واحدة تمر عبر العينة والأخرى تمر عبر المرجع ، بعد ذلك توجه الحزمتان نحو المكبر لمقارنة الكثافة المرسله مع كثافة الإنبعثات من طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية والذي يؤدي إلى معرفة قيمة عرض العصابة الممنوعة و سمك الطبقة [9، 34].

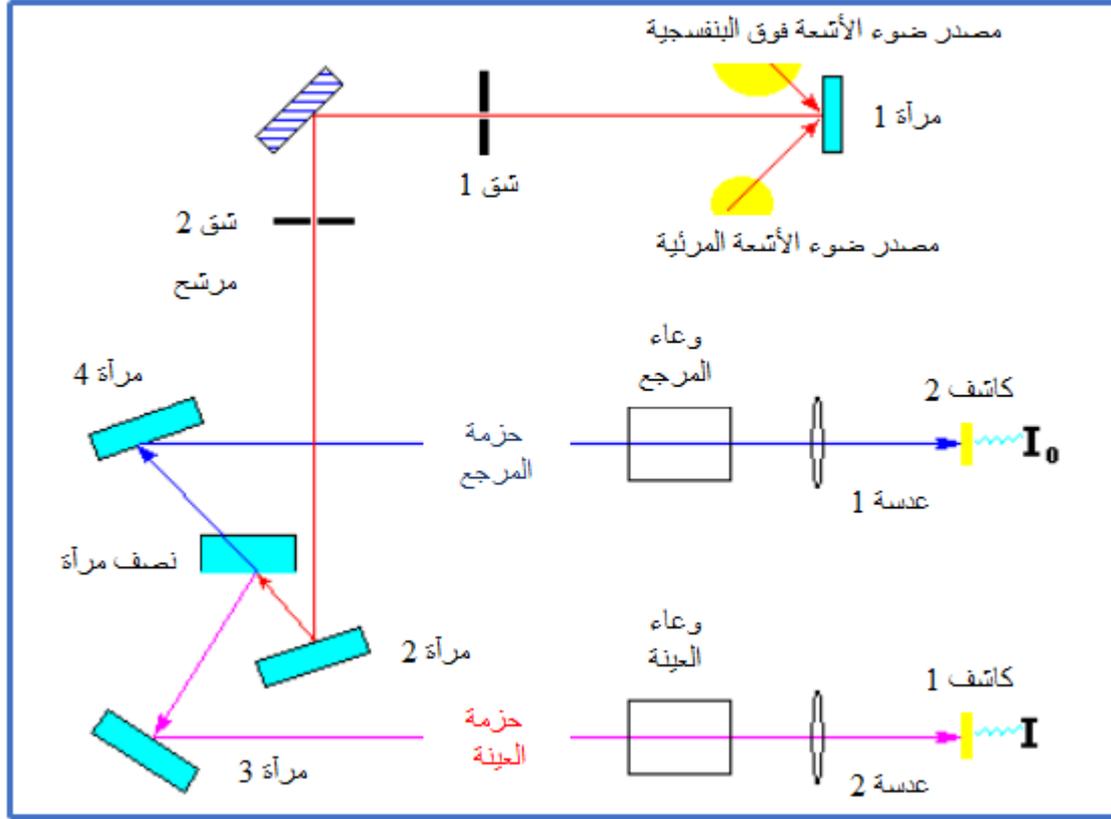
تم إستعمال جهاز قياس الطيف الضوئي مزدوج الحزمة له المواصفات التالية:

النوع Spectrophotometer-Jasco-V750؛ مجال الطول الموجي 200 إلى 900 نانومتر (الشكل (14.II)).



الشكل (14.II): صورة فوتوغرافية للجهاز المستعمل في التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية.

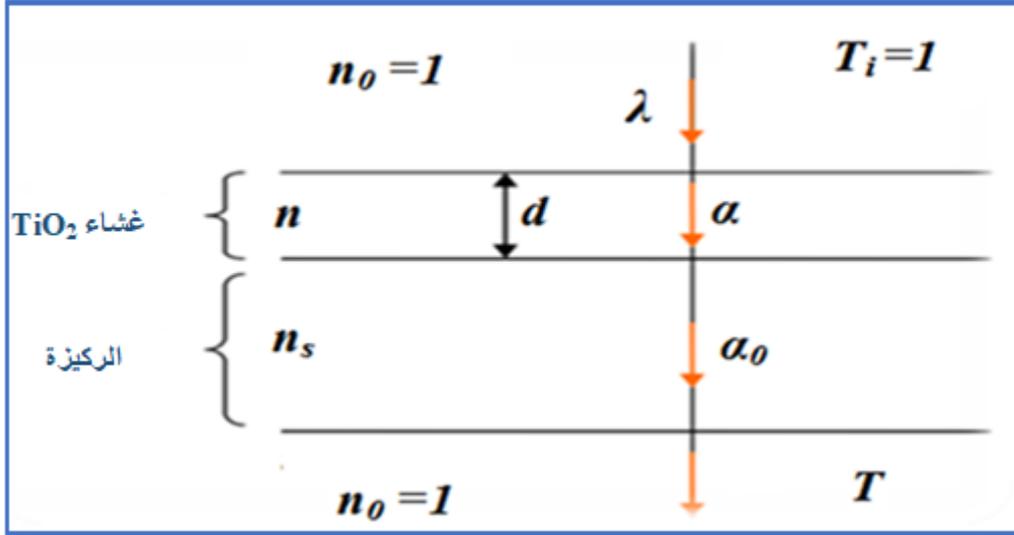
والذي يمكننا من الحصول على منحنيات تغير النفاذية وفقا لطول الموجي في المجال فوق البنفسجي و المرئي ، و يبين (الشكل (15.II)) رسم تخطيطي لمبدأ تشغيله، إذ يمكن التحكم فيه عن طريق الكمبيوتر ليتم معالجته بإستخدام برنامج UVPC [8، 9].



الشكل (II.15): رسم تخطيطي لمبدأ تشغيل جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية [8].

II.1.2.4.2. طريقة قياس السمك d

تعد طريقة أهداب التداخل أحد الطرق المستخدمة في قياس سمك الأغشية الرقيقة والتي تعتمد على نمو التداخلات في الأطياف المرئية و القريبة من إنتقالات الأشعة تحت الحمراء، تم تعريف الثوابت الفيزيائية المستخدمة في طريقة القياس في (الشكل II.16) [8، 9].

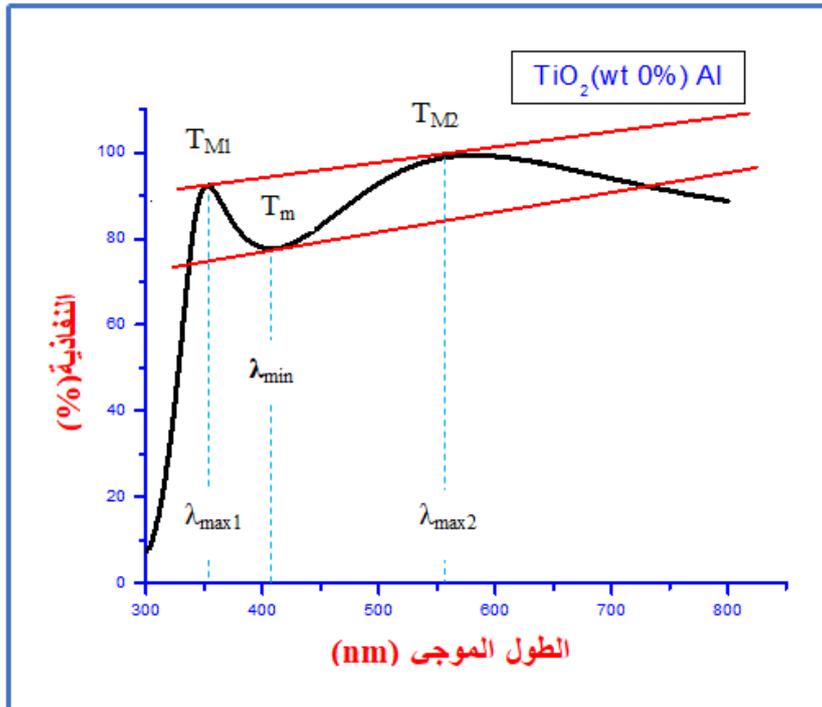


الشكل (16.II): رسم تخطيطي يوضح الثوابت الفيزيائية الخاصة بطريقة قياس السمك [8].

حيث:

T: النفاذية؛ **α:** معامل إمتصاص الأغشية الرقيقة؛ **λ:** الطول الموجي للإشعاع الساقط؛ **n:** قرينة إنكسار الغشاء الرقيق؛ **nₛ:** قرينة إنكسار الركيزة؛ **α₀:** معامل إمتصاص الركيزة؛ **d:** سمك الغشاء الرقيق.

باستخدام المعلمات المادية المحددة في **(الشكل 17.II)** والتي تم الحصول عليها من خلال نتائج عملنا، يمكننا تحديد سمك الأغشية الرقيقة على النحو التالي.



الشكل (17.II): رسم تخطيطي يوضح أهداب التداخل.

في حالة أغشية رقيقة سميكة و ناعمة، يكون هناك إنعكاسات متعددة للضوء بين السطح السفلي المتصل بالركيزة و السطح الحر للطبقة والذي يؤدي إلى أهداب التداخل في طيف النفاذية [8]، كما أن الحد الأدنى و الحد الأقصى في طيف النفاذية يعتمد على الطول الموجي [9]. فإذا كانت λ_1 و λ_2 الأطوال الموجية الموافقة للقيمتين الحديتين القصوتين و المتتاليتين للنفاذية T_{Max1} و T_{Max2} و T_{min} القيمة الموافقة للحد الأدنى و الموجودة بين الحد الأقصى (الشكل 17.II)، فإن سمك الطبقة d يمكن تحديده بالعلاقة التالية [8]:

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

حيث: n_1 و n_2 هما معاملات إنكسار الغشاء الموافقة للأطوال الموجية λ_1 و λ_2 .
تعطى عبارة n_1 و n_2 بالعلاقة التالية [8]:

$$n = \sqrt{N_{1,2} + \sqrt{N_{1,2}^2 - n_s^2}}, \dots \dots \dots (5.II)$$

كما تعطى عبارة $N_{1,2}$ بموجب العلاقة [8]:

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

حيث: n_s قرينة انكسار الركيزة.

3.1.2.4.II. تحديد معامل الإمتصاص

من خلال طيف النفاذية للغشاء، يتم تحديد معامل الإمتصاص α في المواد و ذلك بإستخدام علاقة **Bouguer-Lambert-Beer** أو التي تسمى بقانون **Beer** و يعطى بالعلاقة الآتية [6]:

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

حيث: **T**: النفاذية؛ **α** : معامل الإمتصاص؛ **d**: سمك الغشاء الرقيق.

أما من خلال معرفة سمك الغشاء **d**، يمكن إعطاء معامل الإمتصاص بالعلاقة [8]:

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

إن العلاقة (8.II) توافق العملية الحسابية (1-T) والتي تمثل إمتصاص الغشاء الرقيق. فعندما تسقط حزمة ضوئية عليه فإن جزءا منها ينعكس و جزء سينفذ و الجزء المتبقي سيمتص من طرف مادة الغشاء وبالتالي تعد العلاقة (8.II) تقريبا صحيحا فقط للأغشية الرقيقة جدا [6]. يمكن تقسيم التغير في معامل الإمتصاص إلى ثلاث مناطق [8]:

- ✓ منطقة الإمتصاص العالي $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ، ويكون لها $\lambda = 375 \text{ nm}$ ؛
- ✓ منطقة التغير في الإمتصاص $1 \text{ cm}^{-1} < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ؛
- ✓ منطقة الإمتصاص المنخفض $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$ والتي تتأثر بوجود العيوب و الشوائب في الغشاء الرقيق .

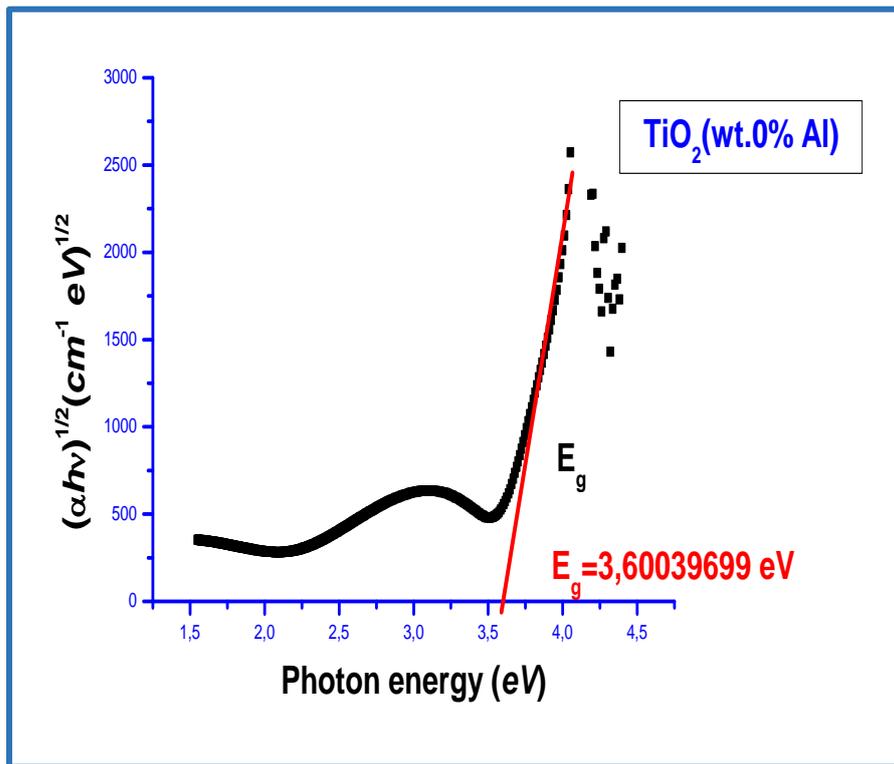
4.1.2.4.II. تحديد الفجوة البصرية

في مجال الإمتصاص العالي ، وبالنسبة لـ TiO_2 يرتبط إختلاف معامل الإمتصاص بالفجوة البصرية غير المباشرة للمادة [8] والتي يمكن تحديدها بإستخدام إحدى النماذج التي إقترحها T_{auc} التي هي عبارة عن معادلة بسيطة تربط بين معامل الإمتصاص α و الفجوة البصرية E_g [6] وفق العلاقة التالية [8]:

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

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

من الناحية الرسومية يمكن الحصول على قيمة الفجوة البصرية عن طريق رسم العلاقة البيانية $(\alpha h\nu)^{1/2}$ بدلالة طاقة الفوتون $h\nu$ [17] وبأخذ الجزء الخطي للمنحنى الناتج و رسم مماس يقطع محور طاقة الفوتون $h\nu$ وذلك عند النقطة $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ والذي يعطي قيمة الفجوة البصرية من نقطة تقاطع المماس مع محور الفواصل (الشكل (18.II)) [8].



الشكل (18.II): الطريقة البيانية لتحديد الفجوة البصرية E_g .

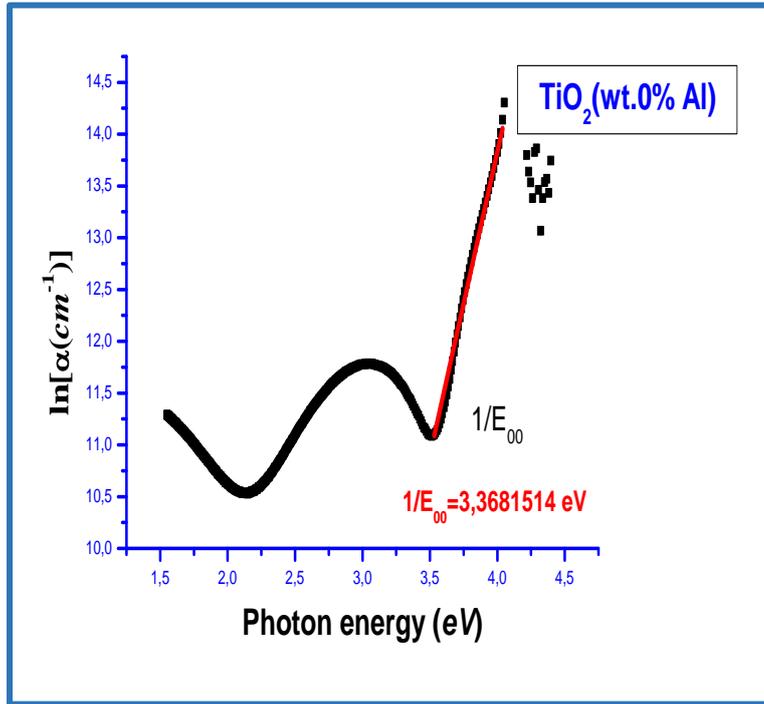
5.1.2.4.II. تحديد طاقة أورباخ

تمثل طاقة أورباخ أحد الثوابت المهمة والتي تميز الإضطرابات الحاصلة في المواد، حيث أن العلاقة الموائية تعبر عن إرتباط هذه الطاقة بمعامل الإمتصاص والتي تعرف بقانون Urbach [8]:

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

أما بيانيا يمكن تحديد قيمة طاقة أورباخ إنطلاقا من رسم منحنى تغيرات $\ln \alpha$ بدلالة طاقة الفوتون $h\nu$ (الشكل (19.II)) وبإعتماد العلاقة التالية [8]:

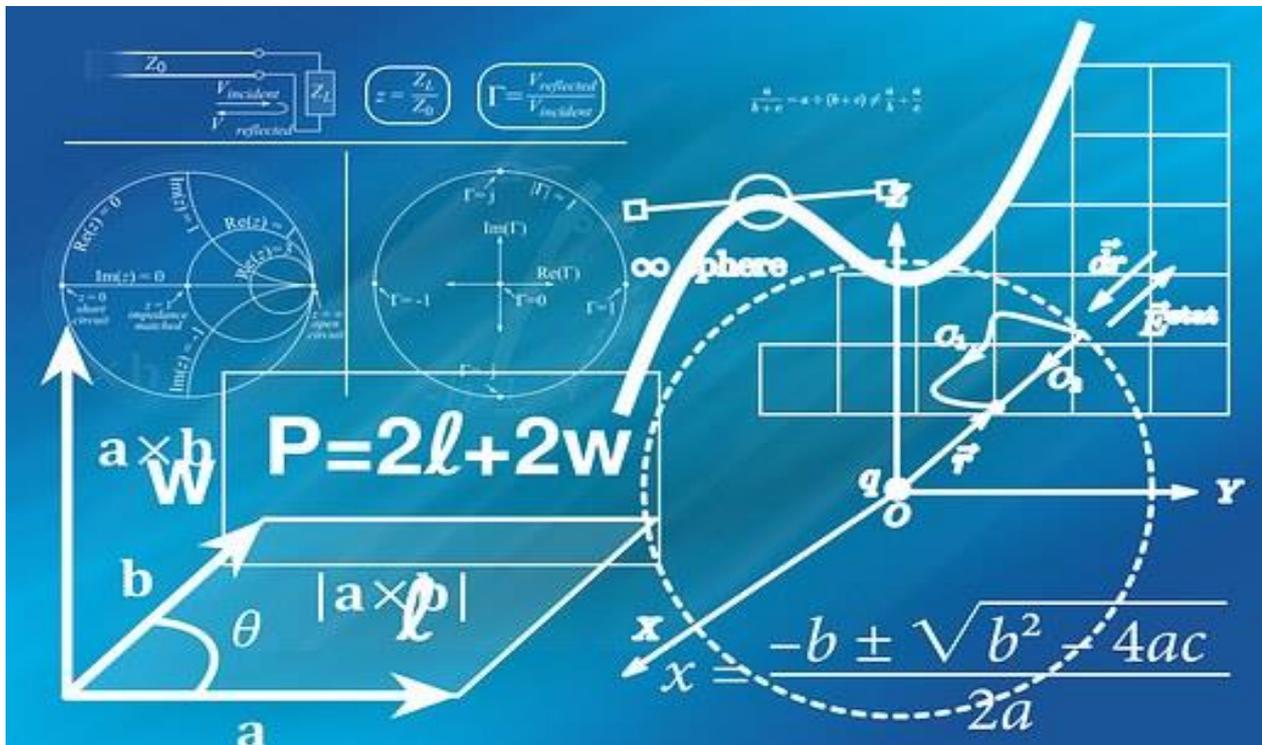
$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_{00}}, \dots \dots \dots (11.II)$$



الشكل (19.11): الطريقة البيانية لتحديد طاقة أوريباخ E_{00} .

الفصل الثالث

النتائج التجريبية والمناقشة



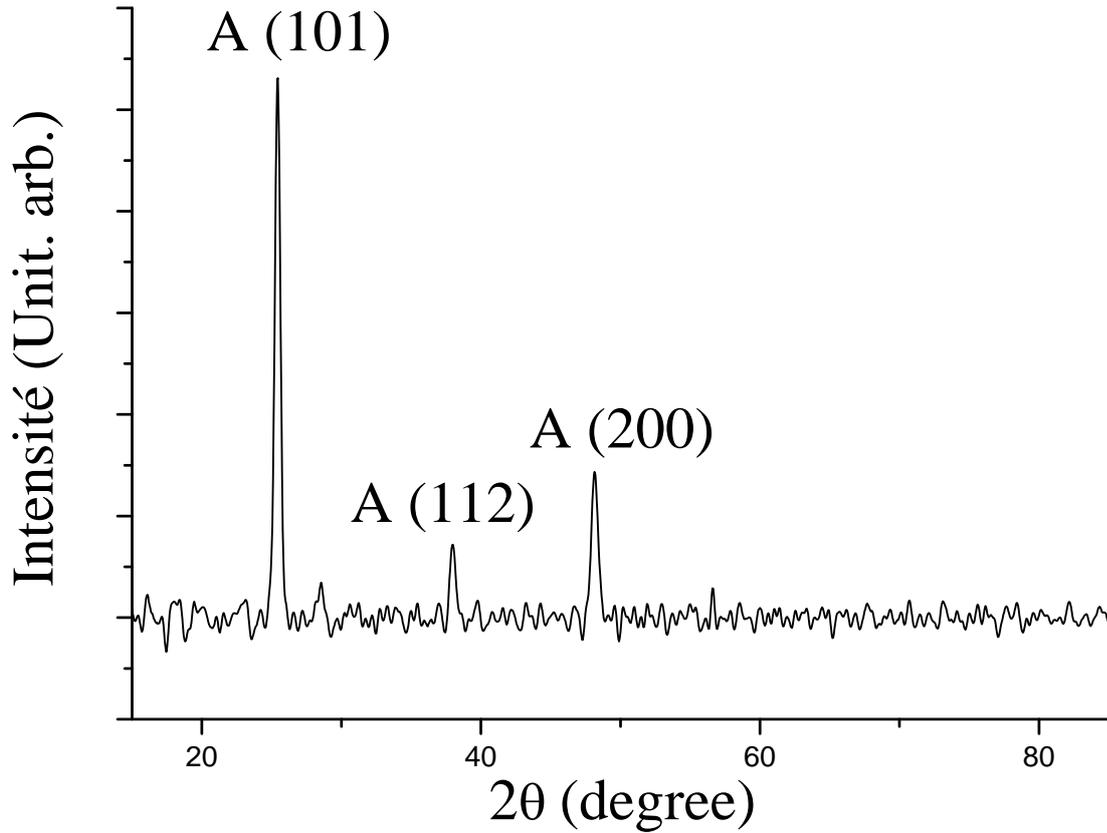
III.1. دراسة الخصائص البنيوية بإستعمال مطيافية إنعراج الأشعة السينية

III.1.1. دراسة الخصائص البنيوية للأغشية الرقيقة TiO_2 الغير مطعمة بـ Al

يمثل **الشكل (1.III)** منحني حيود الأشعة السينية للأغشية الغير مطعمة TiO_2 -7 و المحضرة بطريقة **محلول-هلام**، بتقنية **الطرد المركزي** والمعالجة حراريا عند 500 درجة مئوية لمدة 90 دقيقة. ومن خلال تحليل هذا المنحني (**الشكل (1.III)**) تم تحديد مواضع القمم (**Peaks**) التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزمة من الأشعة السينية، وبمقارنة قمم طيف الإنعراج الذي تم الحصول عليه مع البطاقة المرجعية **JCPDS** في بنك المعلومات لثاني أكسيد التيتانيوم للأطوار الثلاثة: **أناتاز، روتيل و بروكيت** ذات الأرقام التسلسلية على التوالي: (Anatase: 21-1272)؛ (Rutile: 21-1276)؛ (Brookite: 29-1360) .

من **الشكل (1.III)** تم تسجيل وجود ثلاث قمم عند الزوايا 2θ : **25.32°**، **38.04°** و **48.13°**، والتي تتوافق مع المستويات البلورية على التوالي: **(101)** و **(112)** و **(200)** مما بينت أن الأغشية المتحصل عليها تعود إلى طور **الأناتاز** ذات بنية رباعية السطوح (**Tetragonal**) و ذو تركيب متعدد التبلور (**Polycrystalline**) والإتجاه السائد للنمو هو **(101)** وهذه النتيجة مشابهة لنتيجة الباحثين [24،35،36،39].

غير أنه وإستنادا لأعمال سابقة وجد أن تبلور الأغشية الرقيقة لـ **Al:TiO₂** يتناقص تدريجيا مع الزيادة في نسبة التطعيم [24،37].



الشكل (1.III): أطياف حيود الأشعة السينية للأغشية الرقيقة TiO_2 غير المطعمة بـ Al

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

من خلال تحليل طيف الأشعة السينية (الشكل (1.III))، تم حساب المسافة بين المستويات البلورية للأغشية الرقيقة لثاني أكسيد التيتانيوم الغير مطعم بذرات الألمنيوم إنطلاقاً من علاقة براغ وذلك بالإعتماد على العلاقة (1.II) (لاحظ الفصل الثاني). في حين تم حساب ثوابت الشبكة البلورية باستخدام العلاقة (2.II).

يلخص **الجدول (1.III)** أهم النتائج المتحصل عليها من أطياف إنعراج الأشعة السينية (الشكل (1.III)) : ثوابت الشبكة ، المسافة البلورية بالإضافة إلى عرض منتصف القمة (β) و كذلك الحجم الحبيبي.

الجدول (1.III): القيم المحسوبة من خلال تحليل منحني إنعراج الأشعة السينية.

$D(nm)$	العرض عند منتصف القمة (rad)	ثوابت الشبكة (Å)	$d_{hkl}(Å)$	(hkl)	$2\theta(^\circ)$	التطعيم Al (wt.%)
17.612	0.0083	$a=3.7779$ $c=9.3866$	$d_{101}=3.5137$	A-(101)	25.3266	0
	--		$d_{112}=2.3632$	A-(112)	38.0456	
	--		$d_{200}=1.8889$	A-(200)	48.1300	

من خلال النتائج التي تم الحصول عليها في **الجدول (1.III)** وجد أن قيم ثوابت الشبكة والمسافة بين المستويات البلورية تتفق تقريبا مع البطاقة المرجعية (JCPDS: 21-1272) و تتفق أيضا مع نتائج أبحاث سابقة [38,35,24].

III. 2.1.1. الحجم الحبيبي D (nm)

تم حساب الحجم الحبيبي $D(nm)$ للأغشية الرقيقة لثاني أكسيد التيتانيوم غير المطعمة باستخدام العلاقة (3.II) (المذكورة في الفصل السابق) للإتجاه السائد (101) لطور الأناز، وقد وُجد أن قيم هذا الأخير تكون في حدود **17.612nm** (**الجدول (1.III)**) وهو ما يتفق مع نتائج أبحاث سابقة للأغشية الرقيقة لثاني أكسيد التيتانيوم غير المطعم [39].

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

تعد دراسة الخصائص البصرية للشرائح الرقيقة جزءا هاما في معرفة طبيعة هذه المواد والتي تسمح لنا بإستخدامها في العديد من التطبيقات، ومن أجل ذلك تم ترسيب شرائح رقيقة من ثاني أكسيد التيتانيوم، وكما ذكرنا في الفصل الأول فإن هذه المادة تحتوي على العديد من الخصائص المثيرة للإهتمام والتي جعلتها تكتسب مكانا مميزا في المجال التكنولوجي .

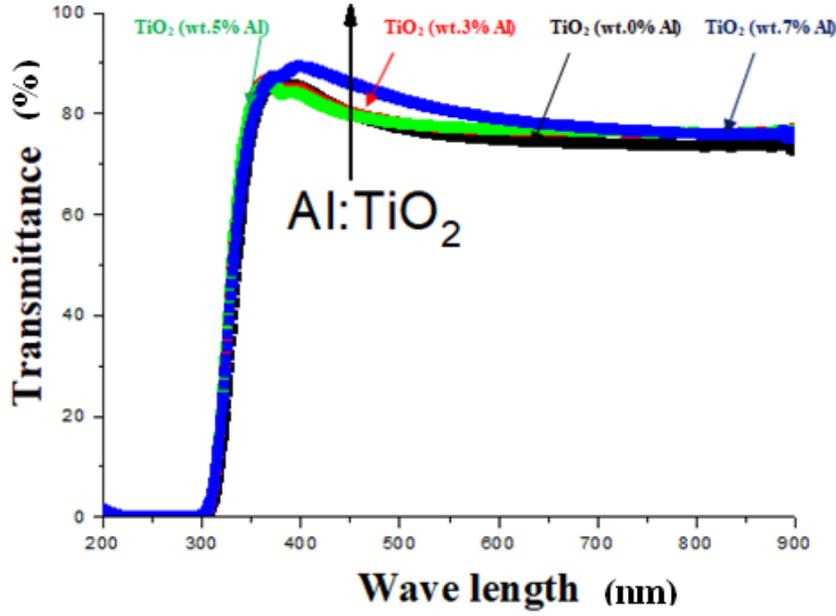
ولفهم تأثير التطعيم بواسطة ذرات الألمنيوم على الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة TiO_2 ، تم إجراء هذه الدراسة بإستخدام قياس النفاذية البصرية بدلالة الطول الموجي في المجال المرئي و الأشعة فوق البنفسجية ضمن مدى الأطوال الموجية nm (200-900) و التي

سمحت لنا بالوصول إلى معرفة سمك هذه الأغشية الرقيقة (**d**)، معامل الانكسار (**n**) ، الفجوة البصرية E_g و طاقة أورباخ E_{00} .

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

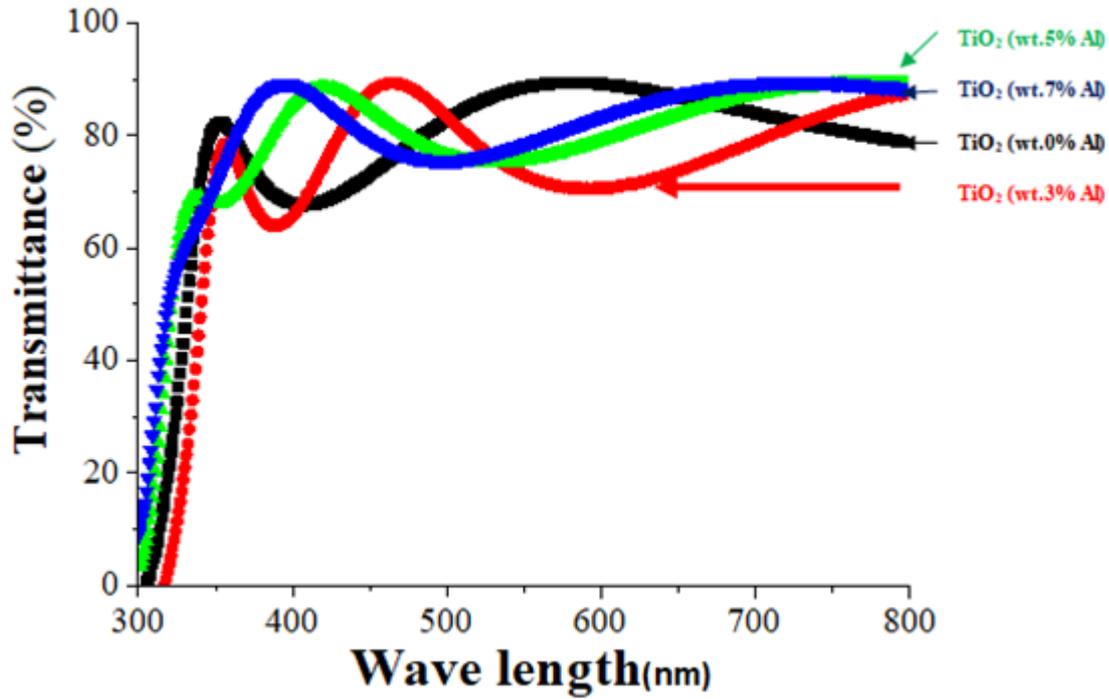
الأشكال (2.III و 3) تبين أطيف النفاذية للأغشية الرقيقة لـ $Al:TiO_2$ أحادية الطبقة و المشكلة من ست طبقات على التوالي والمحضرة على ركائز زجاجية بطريقة **محلول-هلام** بالإعتماد على تقنية **الطرد المركزي** والتي تم معالجتها حرارياً لمدة ساعة ونصف عند **500 درجة مئوية**، حيث يمكن بصفة عامة ملاحظة تشابه سلوك منحى أطيف النفاذية لجميع الأغشية المحضرة سواء أحادية الطبقة أو المشكلة من ست طبقات.

من الشكل (2.III) نلاحظ أن نفاذية الأغشية الرقيقة لـ $Al:1-TiO_2$ تكون أقل ما يمكن عند حافة الإمتصاص الأساسية (**300 nm**) وتزداد مع زيادة الطول الموجي إلى أن تبلغ القيمة **90 %** عند الطول الموجي (**350 nm**) ثم تبدي تناقص صغير إلى أن تثبت تقريباً عند الطول الموجي **600 nm**. أما عند التطعيم فإن النفاذية تزداد مع زيادة نسب التطعيم وتكون أعلى قيمة لها هي **90 %** عند نسبة التطعيم (**7%**). وبالتالي تدرج الشرائح الرقيقة المتحصل $Al:1-TiO_2$ عليها ضمن أكاسيد التوصيل الشفافة (TCOs). وبسبب تكافؤ الألمنيوم الثلاثي (Al^{+3}) يصبح هذا الأخير قادر على إقتناص الإلكترونات ، وبالتالي فإن التطعيم يؤدي إلى التقليل من المستويات الموضعية ضمن فجوة الطاقة مما ينجر عنها تقليل الإمتصاص وزيادة النفاذية.



الشكل (2.III): أطيف النفاذية للأغشية الرقيقة أحادية الطبقة من TiO_2 -1 المطعمة بنسب كتلية (0، 3، 5، و 7) % من Al والمعالجة حرارياً عند 500 C° لمدة ساعة ونصف.

يبين **الشكل (3.III)** تغير طيف النفاذية كدالة للطول الموجي للأغشية الرقيقة لـ $Al:TiO_2$ إذ أن جُلّ النفاذية للأغشية الرقيقة تكون أعظم ما يمكن بين (70% - 90%) عند الأطوال الموجية الأكبر من 350 nm في المنطقة المرئية من الطيف بحيث تتراوح قيم النفاذية المسجلة حسب الأطوال الموجية المدرجة في **(الشكل 2.III)** وبذلك يمكن استخدام هذه الأغشية كمواد في تطبيقات الخلايا الشمسية، ويعزى ذلك إلى أن الفوتونات الساقطة لا تستطيع إثارة الإلكترونات ونقلها من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل لأن طاقة الفوتون الساقط أقل من قيمة فجوة الطاقة لأنصاف النواقل ولهذا فإن الإمتصاصية تقل بزيادة الطول الموجي [40]. في حين تكون أقل ما يمكن عند حافة الإمتصاص الأساسية (الأطوال الموجية القصيرة) والسبب في ذلك يعود إلى مساهمة الفوتونات أثناء الانتقال الإلكتروني بين النطاقات [42]، أي إثارة إلكترون من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل، والذي يتجلى من خلالها الزيادة في الإمتصاصية [38] و إنخفاض في النفاذية [42].



الشكل (3.III): أطيف النفاذية للأغشية الرقيقة سداسية الطبقات من 6-TiO_2 المطعمة بنسب كتلية (0، 3، 5، و 7) % من Al والمعالجة حرارياً عند 500 C° لمدة ساعة ونصف.

بالإضافة إلى ملاحظة وجود أهداب التداخل في منطقة الشفافية العالية [8]، نتيجة حدوث إنعكاسات متعددة للإشعاع الساقط على جانبي الأغشية الرقيقة [38]. كما أنها تشير أيضاً إلى أن طبقتنا المحضرة سميكة من ناحية و ناعمة من ناحية أخرى [8].

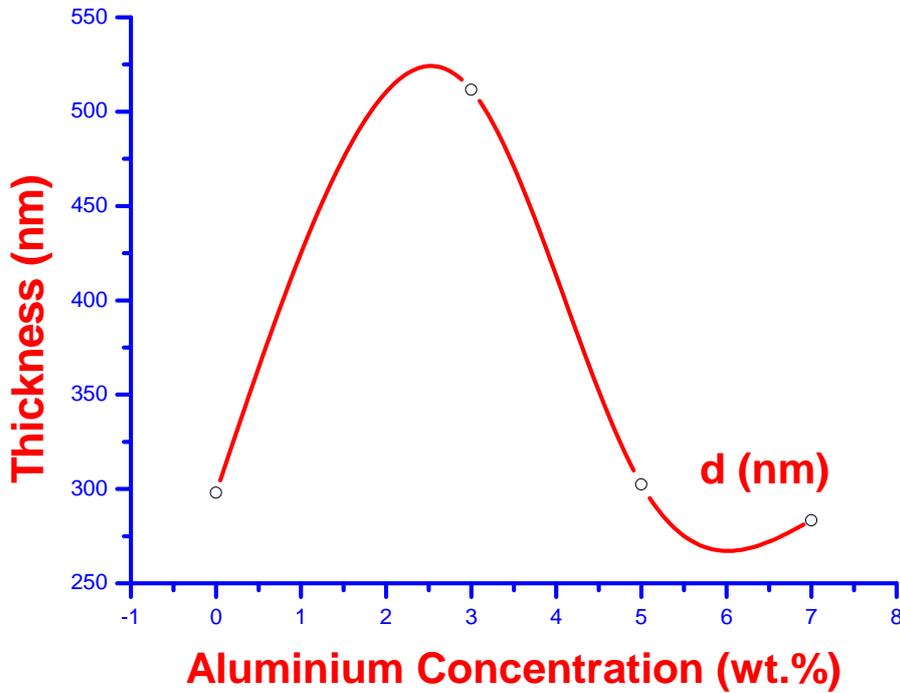
III. 2.2. حساب سمك الغشاء الرقيق (d)

تم حساب السمك (d) للأغشية الرقيقة 6-TiO_2 غير المطعمة والمطعمة بذررات الألمنيوم و المعالجة حرارياً عند 500 درجة مئوية لمدة ساعة ونصف، اعتماداً على تحليل طيف النفاذية (الشكل 3.III)، حيث تم حساب هذا الأخير باستخدام العلاقات (II.4)، (II.5) و (II.6) المندرجات في الفصل الثاني. نتائج الحسابات المتحصل عليها لقيم السمك (d) ملخصة في الجدول (2.III).

الجدول (2.III): القيم المحسوبة لسماك الأغشية الرقيقة (d) بدلالة نسب التطعيم.

'wt. %' نسبة التطعيم الكلي بـ Al	'd' سمك الغشاء الرقيق (nm)
0	297,99
3	511,64
5	302,32
7	283,30

الشكل (4.III): يمثل تغيرات قيم السمك (d) للأغشية الرقيقة TiO_2 غير المطعمة والمطعمة بنسب كتلية مختلفة (3، 5، 7%) بدلالة تغيرات نسبة التطعيم لذرات الألمنيوم.



الشكل (4.III): تغيرات السمك (d) للأغشية الرقيقة TiO_2 غير المطعمة و المطعمة بذرات Al (3، 5، 7%) والمعالجة حرارياً عند $500\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعة ونصف بدلالة نسبة التطعيم.

نلاحظ من خلال (الشكل 4.III) أن سمك الأغشية الرقيقة (d) يزداد بزيادة نسب التطعيم لتصل إلى (511,64nm) عند (wt.3%Al)، بينما يقل عند نسبة التطعيم الأعلى لتستقر في حدود (283,30nm) عند (wt.7%Al)، وهذا يدل على حدوث إضطرابات على

مستوى ترتيب المادة نتيجة تأثير التطعيم [41]. ومن ناحية أخرى يعزى هذا التغير إلى معدل التكتيف للطبقة الرقيقة المحضرة [8].

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

تم حساب قرينة الإنكسار (n) للأغشية الرقيقة TiO_2 - 6:Al غير المطعمة والمطعمة بنسب كتلية مختلفة من ذرات الألمنيوم، من خلال تحليل النتائج المقاسة من طيف النفاذية وذلك بالإعتماد على المعادلات (II.5) و (II.6)، التي أدرجت مسبقاً في الفصل الثاني .

أما مسامية الأغشية الرقيقة TiO_2 - 6:Al، فيمكن حسابها اعتماداً على العلاقة التالية [16]:

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

حيث:

P: المسامية؛

n : معامل الإنكسار للأغشية الرقيقة المحضرة ؛

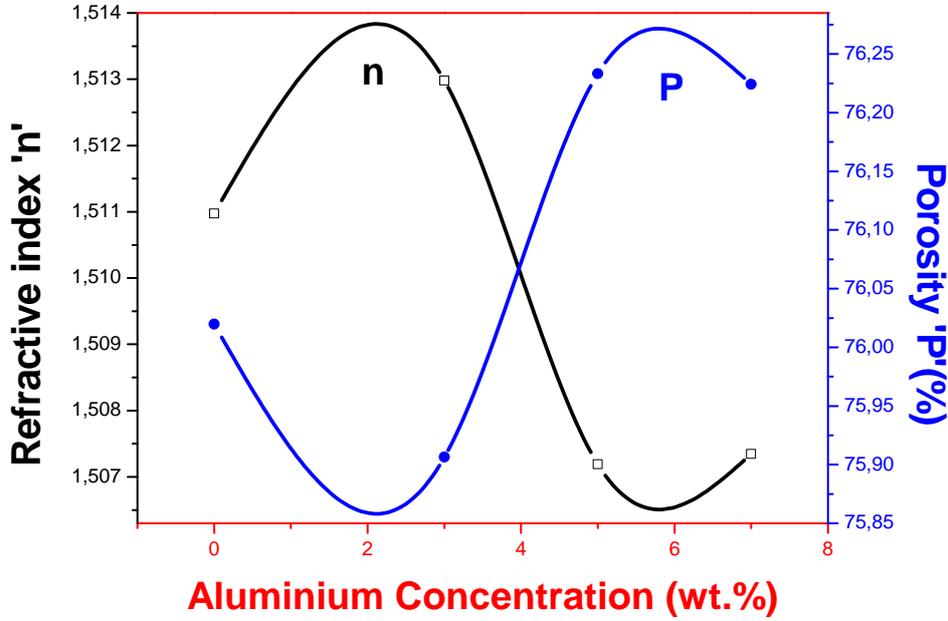
nd : معامل إنكسار TiO_2 اللامسامي (nd=2,52) .

نتائج الحسابات المتحصل عليها لقيم قرائن الإنكسار (n) و المسامية (p) للأغشية الرقيقة TiO_2 - 6:Al ممثلة في الجدول (3.III).

الجدول (3.III): قيم كل من قرائن الإنكسار (n) و المسامية (p) بدلالة نسبة التطعيم للأغشية الرقيقة TiO_2 - 6:Al.

المسامية (p)	معامل الإنكسار (n)	'wt. %' نسبة التطعيم الكتلي بـ Al
76,01976	1,51097	0
75,90640	1,51297	3
76,23315	1,50718	5
76,22422	1,50734	7

يوضح الشكل (5.III) تغيرات كل من قيم معامل الانكسار (n) والمسامية (P) للأغشية الرقيقة $Al-6-TiO_2$ المحضرة كدالة لتغيرات نسبة التطعيم.



الشكل (5.III): تغيرات معامل الانكسار (n) والمسامية (p) للأغشية الرقيقة TiO_2 المطعمة بذرات Al والمعالجة حرارياً عند $500 C^\circ$ لمدة ساعة ونصف بدلالة نسبة التطعيم.

نلاحظ من خلال (الشكل 5.III) أن معامل الانكسار (n) يتغير على شكل تناسب عكسي مع مسامية الأغشية الرقيقة (p) [8]، وبزيادة نسبة المطعومات تنخفض قيم هذا الأخير، حيث أنه في حالة الأغشية الرقيقة لـ TiO_2 غير المطعمة تكون قيمة معامل الانكسار في حدود **1,51097**، بينما عند نسبة التطعيم (**wt.3%Al**) فإن معامل الانكسار يرتفع ليبلغ أعلى قيمة وهي **1,51297**. يمكن تفسير هذا الارتفاع النسبي لمعامل الانكسار إلى ارتفاع سمك الغشاء المحضر (**511,64nm**) و بالتالي القضاء على المسامات عن طريق تكثيف و تبلور الأغشية الرقيقة [38]، أما عند نسبة التطعيم الأعلى (**wt.7%Al**) ينخفض هذا الأخير نسبياً ليستقر في حدود **1,50734**.

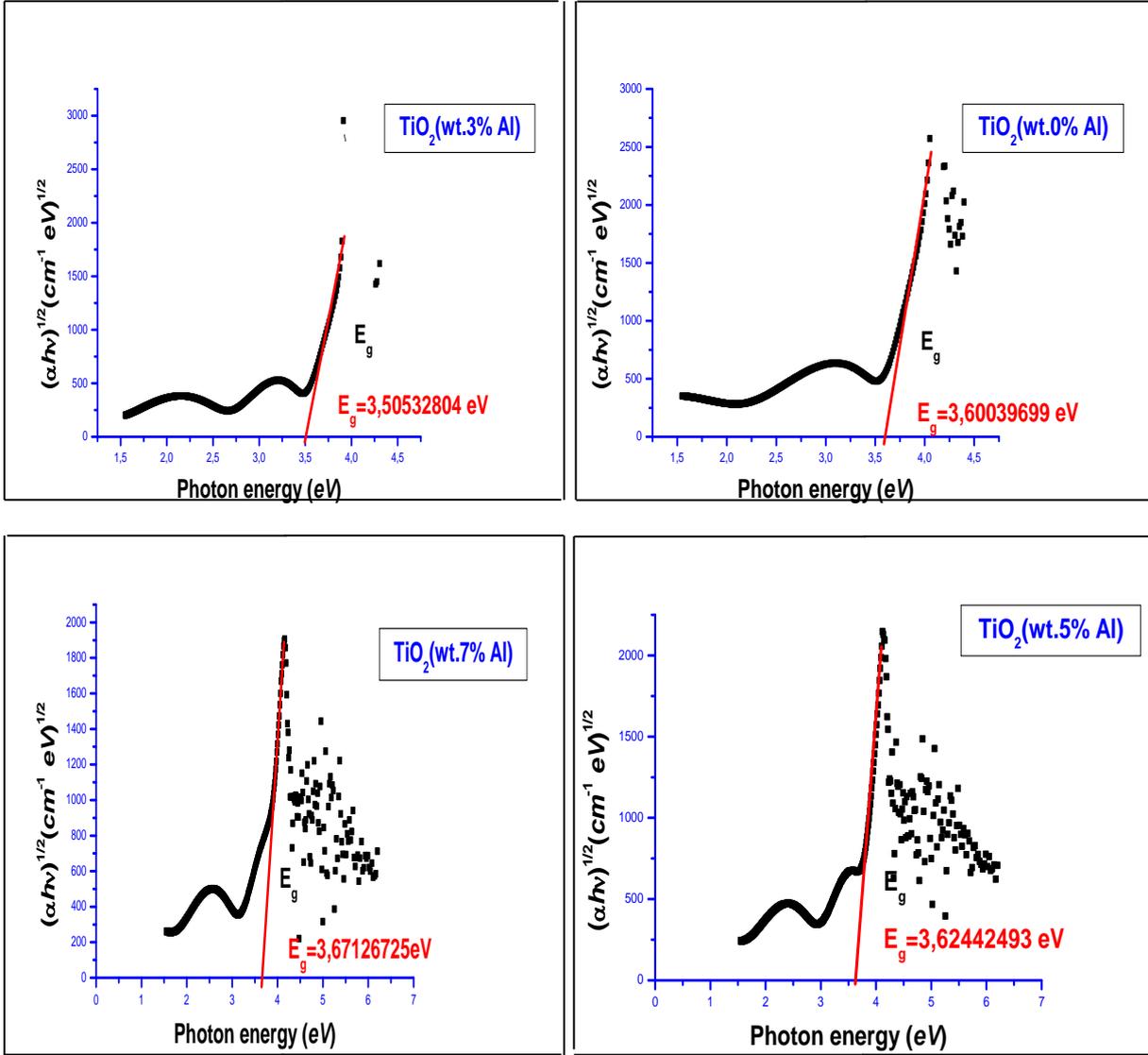
من الواضح أن النتائج التي تم الحصول عليها و المدرجة في **الجدول (3.III)** توضح التنافس الحقيقي بين عملية التكثيف و التبلور التي تحدث أثناء عملية التطعيم بذرات الألمنيوم [8].

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

من خلال تحليل أطياف النفاذية ، يتم إستنتاج الفجوة البصرية E_g وطاقة أورباخ E_{00} للأغشية الرقيقة TiO_2 المطعمة بنسب كتلية مختلفة من ذرات الألمنيوم .

✚ تحديد الفجوة البصرية E_g

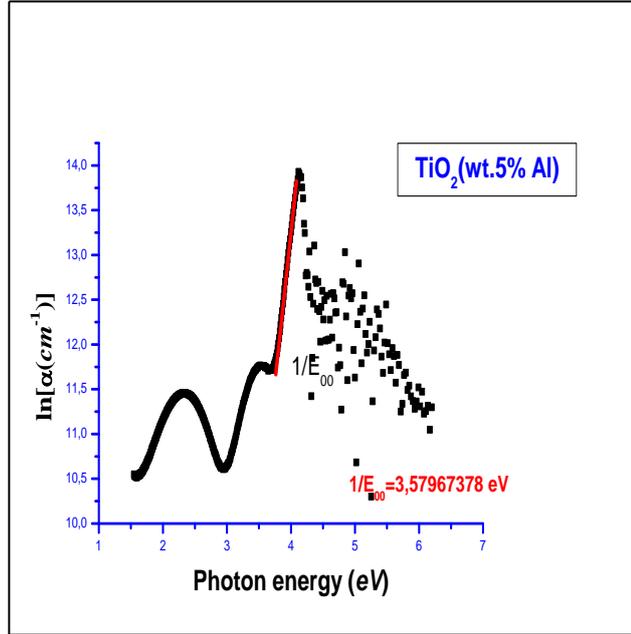
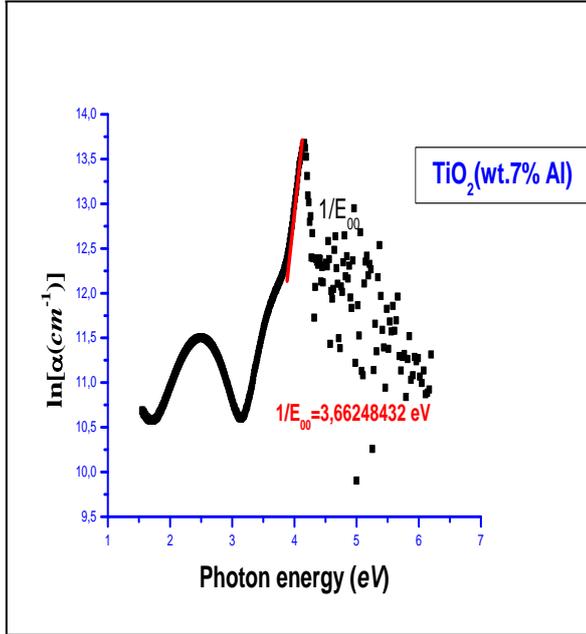
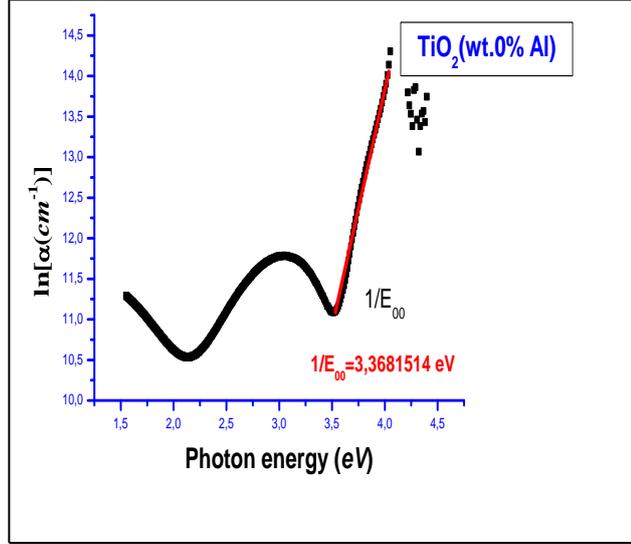
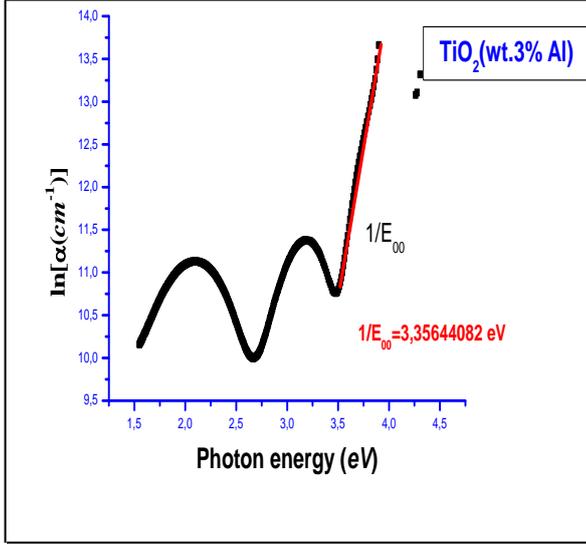
يتم تحديد الفجوة البصرية إنطلاقا من حساب معامل الإمتصاص α وذلك بإستخدام العلاقة **(7.II)** (لاحظ الفصل الثاني)، إذ يمكننا إنطلاقا من قيم α رسم منحنى تغيرات $(ah\nu)^{1/2}$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$ وبتأبع الطريقة الموضحة في الفصل السابق والإعتماد على علاقة **Tauc (9.II)** يتم إستنتاج قيم الفجوة البصرية E_g للأغشية TiO_2 - 6: Al بيانيا **(الشكل (6.III))**.



الشكل (6.III): تحديد الفجوة البصرية E_g بيانيا للأغشية الرقيقة TiO_2 المطعمة بذرات Al بنسب كتلية مختلفة (0، 3، 5، 7%) والمعالجة حراريا عند 500 C° لمدة ساعة ونصف.

تحديد طاقة أورباخ E_{00}

يتم تحديد طاقة أورباخ E_{00} بيانيا إنطلاقا من رسم منحني تغيرات $\ln \alpha$ بدلالة $h\nu$ وبالإعتماد على العلاقة (10. II) الموضحة في الفصل السابق (الشكل (7.III)).



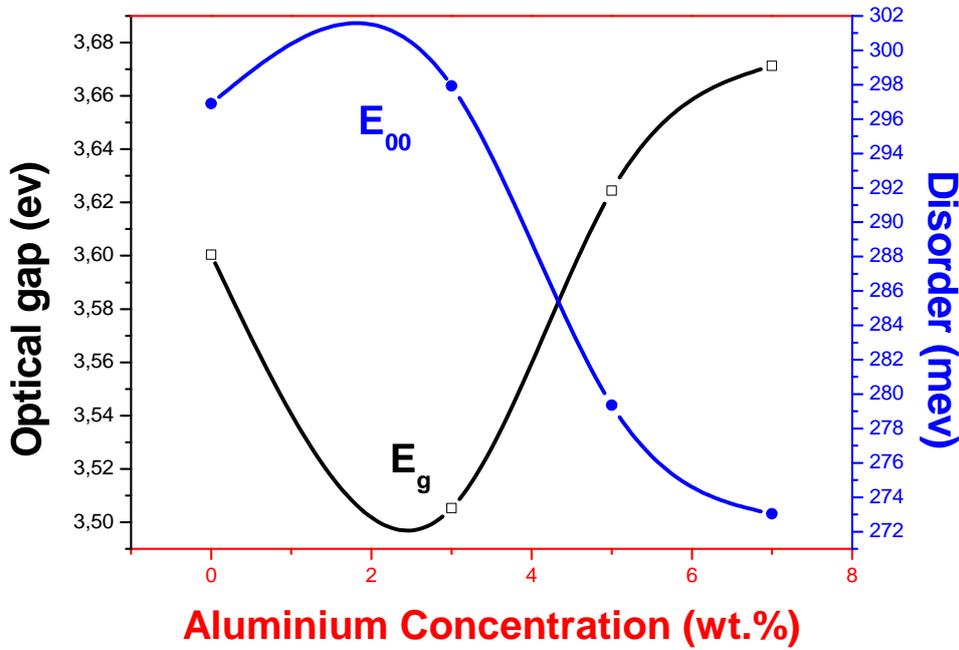
الشكل (7.III): تحديد طاقة أوريباخ E_{00} بيانيا للأغشية الرقيقة TiO_2 المطعمة بذرات Al ذات نسب كتلية مختلفة (0، 3، 5، و 7 %) والمعالجة حراريا عند 500 C° لمدة ساعة ونصف.

القيم المحسوبة لكل من الفجوة البصرية E_g وطاقة أوريباخ E_{00} ملخصة في **الجدول (4.III)**.

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

نسبة التطعيم (%)	الفجوة البصرية E_g (eV)	طاقة أورباخ E_{00} (meV)
0	3,60039	296,89
3	3,50532	297,93
5	3,62442	279,35
7	3,67126	273,03

يمثل الشكل (8.III) تغيرات كل من الفجوة البصرية E_g وطاقة أورباخ E_{00} للأغشية الرقيقة TiO_2 التي تم الحصول عليها بتراكيز مختلفة من Al تبعا لنسبة التطعيم.



الشكل (8.III): تغيرات كل من الفجوة البصرية E_g وطاقة أورباخ E_{00} للأغشية الرقيقة TiO_2 المطعمة بذرات Al والمعالجة حرارياً عند $500\text{ }^\circ\text{C}$ لمدة ساعة ونصف بدلالة نسبة التطعيم.

يوضح الشكل (8.III) تأثير التطعيم على الفجوة البصرية و طاقة أورباخ، حيث نلاحظ أن قيم فجوة الطاقة البصرية تزداد بزيادة نسبة التطعيم. ومن خلال النتائج المبينة في الجدول (4.III) و الشكل (8.III) فإن فجوة الطاقة البصرية للأغشية الرقيقة TiO_2 غير المطعمة تكون قيمتها تساوي $3,60eV$ ، بينما عند التطعيم بنسبة (wt.3%Al) تنخفض نسبياً عند القيمة $3,50 eV$ ، وقد يعزى هذا النقصان في قيمة فجوة الطاقة إلى ارتفاع سمك الغشاء المحضر مقارنة بالأغشية الأخرى (لاحظ الشكل (4.III))، وعند نسبة التطعيم (wt.5%Al) تصبح قيمتها $3,62 eV$ ، لترتفع نسبياً عند نسبة التطعيم الأعلى و تستقر في حدود $3,67eV$ عند (wt.7%Al). يمكن تفسير هذه الزيادة في فجوة الطاقة إلى تأثير (Burstein-Moss(BM)) (إذ أن المستويات البلورية للمادة تعاني من الحصر الكمي و بالتالي فإن الإلكترونات و الثقوب لا يتم نقلها كما هو متوقع فتبدو هذه الأخيرة محصورة مما يؤدي إلى الزيادة في الفجوة البصرية [43] وهذا يتوافق مع العمل [37]).

كما نلاحظ أيضاً من خلال (الشكل (8.III)) أن قيم الفجوة البصرية E_g تتغير على تعاكس مع قيمة طاقة أورباخ E_{00} بدلالة نسبة التطعيم، حيث تم تسجيل تناقص في قيم طاقة أورباخ E_{00} بزيادة نسبة التطعيم. إلا أنه عند بداية التطعيم (wt.3% Al) تزداد قيم هذه الأخيرة وذلك نتيجة ظهور فجوات في عرض الإتصال، والتي تؤدي إلى إمكانية إختفاء حدود حزمة التوصيل و التكافؤ التي تولد تشكيل مستويات تقع في ذيل الشريط عند حدود النطاق المحظور (تضييق النطاق المحظور) [9,33] وبالتالي يزداد عرض ذيل شريط أورباخ مما يؤدي إلى نقص فجوة الطاقة البصرية، هذا السلوك في التغيرات تبعاً لنسب التطعيم لفجوة الطاقة البصرية و طاقة أورباخ هو بالتأكيد نتيجة مباشرة للتصرف البصري لقيم ذيل شريط أورباخ المعاكس للتصرف البصري المتمثل في قيم فجوة الطاقة البصرية [6]. ومن ناحية أخرى يرجع السبب في تزايد العشوائية إلى أن نصف القطر الأيوني لذرات الألمنيوم $R(Al^{3+})=0.68\text{Å}$ [37] أكبر من نصف القطر الأيوني لذرات التيتانيوم $R(Ti^{4+})= 0.605\text{Å}$ [2] مما يؤدي إلى إحتلال ذرات الألمنيوم لمواقع ذرات التيتانيوم (المواقع الإحلالية) داخل الشبكة البلورية لثاني أكسيد التيتانيوم مما يسبب تشوه في البنية البلورية [38].



الإستنتاجات

الغاية من هذه الدراسة هو تحضير الأغشية الرقيقة لثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 بإستخدام طريقة **محلول-هلام** وبإعتماد تقنية **الطرد المركزي**، على ركائز من الزجاج العادي لإستخدامها في تطبيقات متعددة.

تم في هذا العمل دراسة مدى تأثير نسبة التطعيم بالألمنيوم على الخصائص البصرية للأغشية المحضرة (Al:6-TiO_2). ومن أجل ذلك تم الإستعانة بجهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية، لتحديد مختلف الخصائص البصرية لجميع الأغشية.

تسلط دراستنا الضوء على النتائج التالية:

- i.** الأغشية المحضرة من ثاني أكسيد التيتانيوم غير المطعمة بالألمنيوم والمرسبة على ركائز زجاجية بطريقة **محلول-هلام** وبإستخدام تقنية **الطرد المركزي** هي ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع (**Tetragonal**) والطور السائد للنمو هو (**101**)؛
- ii.** تزداد قيم نفاذية أغشية ثاني أكسيد التيتانيوم غير المطعمة و المطعمة بالألمنيوم مع الزيادة في نسبة التطعيم من **3** إلى **wt.7% Al**، كما أنها تمتاز بالشفافية العالية في المجال المرئي بمعدل $T_{\text{avg}} = 90\%$ مما يسمح بإستخدامها كطبقات في الخلايا الشمسية؛
- iii.** يتغير معامل الإنكسار n على شكل تناسب عكسي مع مسامية الأغشية الرقيقة، كما تزداد هذه الأخيرة بزيادة نسبة التطعيم بالألمنيوم من **3** إلى **7 %** وزني؛
- iv.** وجد أن قيم الفجوة البصرية للأغشية الرقيقة المحضرة (Al:6-TiO_2) تتراوح بين **(3,50 - 3,67) eV**؛

v. كما سمحت هذه الدراسة بتوضيح التغيرات التي طرأت على الفجوة البصرية E_g ، حيث تم تسجيل تزايد في قيم هذه الأخيرة تبعا لزيادة في نسبة التطعيم، أما في ما يخص طاقة أورباخ E_{00} فكانت العكس.

من خلال النتائج التي تحصلنا عليها للخواص البصرية للأغشية الرقيقة لثاني أكسيد التيتانيوم ($Al:6-TiO_2$) بإستخدام طريقة **محلول-هلام** وتطابقها مع نتائج بحوث ودراسات عديدة، نستنتج أن المنظومة التي تم بناءها لتحضير الأغشية الرقيقة للمواد الصلبة بإستخدام طريقة **محلول-هلام** وبإعتماد تقنية **الطرد المركزي** مفيدة وناجحة ومعتمدة لتحضير أغشية رقيقة لأغراض البحوث والدراسات الموجهة لإستخدامها في تطبيقات متعددة.

المشاريع المستقبلية:

✚ دراسة تأثير تغير السمك على الخصائص البنيوية والبصرية للأغشية الرقيقة لثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2 المحضرة بإستخدام طريقة **محلول-هلام**.

✚ دراسة الخصائص البنيوية، والكهربائية للأغشية الرقيقة لثاني أكسيد التيتانيوم المطعم بالألمنيوم و المحضر بإستخدام طريقة **محلول-هلام** وبالضبط تقنية **الطرد المركزي**.

✚ دراسة خصائص القياسات البصرية الموجهة لأغشية ثاني أكسيد التيتانيوم المطعم بالألمنيوم و المحضر بطريقة **محلول-هلام** و بإستخدام تقنية **الطرد المركزي**.

المراجع المكتبية

المكتبة



قائمة المراجع

- | الرقم | المرجع |
|-------|---|
| [1] | Y. Bouachiba , « <i>Contribution à l'élaboration de l'oxyde de titane par le procédé sol-gel: Effet du dopage et des conditions expérimentales</i> »,Thèse de Doctorat ,Universté Constantine1, (Algérie),2014. |
| [2] | O. Bousoum , « <i>Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellule solaire au Silicium</i> », Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (Algérie), 2011. |
| [3] | A. Mahroug , « <i>Etude des couches minces d'Oxyde de Zinc dopé Aluminium et Cobalt élaborées par la technique sol gel-spin coating. Application à la photodétection et au photocourant</i> », Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri - Constantine, (Algérie), 2015. |
| [4] | M. Maache , « <i>Elaboration de films minces d'oxydes semiconducteurs par voie Sol-Gel</i> », Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider - Biskra, (Algérie), 2014. |
| [5] | M. Attallah , « <i>Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel</i> », Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, (Algérie), 2010. |
| [6] | M. Khechba , « <i>Elaboration et étude des couches minces</i> |

- d'oxyde d'étain*», Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri- Constantine 1, (Algérie), 2018.
- [7] **M. Aounallah**, « *Étude des propriétés physiques de couches minces de TiO₂ élaborée par voie sol- gel*», Mémoire de Master, Université Larbi Tebessi-Tébessa,(Algérie),2016.
- [8] **F. Hanini**, « *Etude des propriétés physiques de couches minces TiO₂ élaborées par différentes techniques* »,Thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine, (Algérie), 2014.
- [9] **A. Hafdallah**, «*Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique*», Mémoire de Magister, Université Mentouri -Constantine (Algérie), 2007.
- [10] **B. Gueridi**, « *EFFET DU TRAITEMENT THERMIQUE ET L'ÉPAISSEUR SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET PHYSIQUES DU COMPOSITE POLYSTYRENE PIGMENTÉ PAR LE DIOXYDE DE TITANE*», Mémoire de Magister, Université de Ferhat Abbas-Setif (Algérie),2011.
- [11] **T. Goudjil**, « *Etude de l'oxyde de titane en couches minces en hétérojonction avec le silicium , application photovoltaïque* », Mémoire de Magister , Université Mouloude Mammeri de Tizi - Ouzou ,(Algérie),2013.
- [12] **H. Fraouence**, « *Effet de la température (traitement thermique) sur les propriétés optoélectroniques et structurales de Tio₂ nanotube*», Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou ,(Algérie)....
- [13] **Ulrike. D**, 2003 « *The surface science of titanium dioxide*», USA, *Surface Science Reports*, Vol .48,53-229 .

- [14] **S. Benkara**, «*Etude des propriétés électroniques et photonique des couches minces à base d'oxyde nanostructurés*», Thèse de Doctorat, Université du 20 Août 1955 Skikda, (Algérie), 2014.
- [15] **B. Gilbert, H. Zhang, F. Huang, M. P .Finnegan, G .A . Wagchunas and J .F .Banfield**, «*Special phase transformation and crystal growth pathways observed in nanoparticles* », *Geochimical transactions* 4(2003)20-27.
- [16] **Z. Daas**, «*Contribution à l'étude des propriétés de films TiO_2* », Mémoire de Magister, Université de frères Mentouri-Constantine (Algérie), 2010.
- [17] **S. Bouhadoun**, «*Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse*», Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, (2015).
- [18] **N. Sbaï, J. Perrière, B. Gallas, E. Millon, w. Seiler ,and M. C . Bernard**, «*Structural, optical, and electrical properties of epitaxial titanium oxide thin films on $LaAlO_3$ substrate*», *Journal of Applied Physics* 104,033529 (2008).
- [19] **H. Benelmadjat**, «*Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés*», Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantin ,(Algérie), 2011.
- [20] **A. Bazine**, «*Elaboration par sol-gel et caractérisation d'oxyde métallique (TYPE: $\alpha-Fe_2O_3$)AUX, propriétés photocatalytique* », Mémoire de Magister, Université des Frères Mentouri-Constantine1 (Algérie), 2017.
- [21] **K. Daoudi**, «*ÉLABORATION ET CARACTERISATION DE FILMS MINCES D'OXYDE D'INDIUM DOPE A L'ETAIN*

- OBTENUS PAR VOIE SOL-GEL Potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux», Thèse de Doctorat, Université Claude Bernad-Lyon1, (2003).*
- [22] **C. M. Ghimbeu**, «*Préparation et caractérisation de couches minces d'oxides métalliques semiconducteurs pour la détection de gaz polluants atmosphériques*», Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine de Metz, (2007).
- [23] **A. Hafdallah**, «*Dépôt et caractérisation des electrodes en couches minces transparentes et conductrice*», Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri - Constantine, (Algérie),2016.
- [24] رياض سامي عنتر، رافع عبد الله منيف ، فارس صالح عطاالله «*دراسة التأثير المولاري على الخصائص التركيبية لأوكسيد التيتانيوم TiO_2 المحضر بطريقة Sol-Gel*» ، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، (2)، 21 ، (ISSN) ، 1662-1813 (2016).
- [25] **H. Belkhalfa**, «*Etude de l'effet du recuit à haute temperature sur les proprietes des couches minces de ZnO deposees par spray pyrolyse pour application photovoltaïque*», Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara – Bumerde, (Algérie), 2010.
- [26] **S. Mahmoudi**, «*Etude de nanoparticules de dioxyde de titane élaborées par voies chimiques*», Thèse de Doctorat , Université Constantine 1 , (Algérie),2014.
- [27] **B. Loundja Chibane**, «*Etude et élaboration du bisulfure de molybdène et du trioxyde de molybdène en couches minces en vue d'application photovoltaïque* Thèse de Doctorat ,Université

- Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou,(Algérie),2017.
- [28] سعاد. قصراني « دراسة الخصائص الفيزيائية للبورسلان المحضر إنطلاقا من مواد أولية محلية » ، أطروحة دكتوراه ، جامعة الإخوة منتوري قسنطينة 1، 2017.
- [29] M. Yakoubi, «*Effet des petites déformations par compression sur le comportement à la corrosion de l'alliage d'aluminium de fonderie Al 4% cu*», Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi - Ouzou ,(Algérie) ,2015.
- [30] Y. Ghalmi, «*Etude du comportement électrochimique et optique de couches minces d'oxyde de nickel (NiO);application en photovoltaïque*», Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas –Setif 1,(Algérie),2019.
- [31] T. Kacel, «*Couches minces de SnO₂ nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations*», Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif , (Algérie),2007.
- [32] C. H. Djennas, «*synthèse et modification post- synthétique de TiO₂ mésoporeux : application à la dégradation de polluants organiques*»,Thèse de Doctorat ,Université de Tlemcen, (Algérie),2015-2016.
- [33] A. Saâd , «*Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxyde complexes pour application photoniques*», Thèse de Doctorat , Université Ferhat Abbas Sétif 1, (Algérie),2015.
- [34] F. Medjaldi, «*Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane (TiO₂) et du couple d'oxydes (TiO₂/SnO₂) »* , Mémoire de Magister, Université Mentouri

- Constantine, (Algérie),2012.
- [35] د.زكريا ظلام ، د. ناصر سعد الدين ، أميرة العكام «تأثير التلدين على البنية البلورية للأفلام الرقيقة من TiO_2 » ، مجلة جامعة البعث – المجلد 36 – العدد 1 -2014.
- [36] **F. Hanini, A. Bouabellou, Y. Bouachiba, F. Kermiche, A. Taabouche, M. Hemissi, and D. Lakhdari,** «*Structural, optical and electrical properties of TiO_2 thin films synthesized by sol–gel technique*», **IOSR Journal of Engineering (IOSRJEN)**,3,(2013) 21-28.
- [37] **F. Hanini, Y .Bouachiba, F. Kermiche, A. Taabouche, A. Bouabellou, T. Kerdja, and K .Boukhedden,** «*Characteristics of Al-doped TiO_2 thin films grown by pulsed laser deposition*», **Int .J. Nanoparticles**, 6, (2013) 132-142.
- [38] **A. Kharoubi, A. Bouaza, B. Benrabah, A. Ammari, and A. khiali,**«*Characterization of Ni-doped Tio_2 thin films deposited by dip-coating technique*» ,The European physical Journal Applied Physics,(2015) 72:30301.
- [39] **A. 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 TiO_2 thin films synthesized by the sol–gel method and deposited on $Al/TiO_2/SiO_2/p-Si$* », 2015, **Microsyst Technol**, 1-11.
- [40] **ردينة صديق عبد الستار الدليمي،** «*دراسة الخصائص التركيبية والبصرية المحضرة لأغشية $Ni(1-X)Znx O$ بطريقة التحلل الكيميائي الحراري*»رسالة ماجستير ، جامعة ديالى، العراق (2013) .
- [41] **H. Dehdouh,** «*Propriétés physic-chimiques des couchess*

minces de l'oxyde de titane. Effet de la concentration»,
Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine,
(Algérie),2009.

[42] **O. Daranfad**, « *Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique*»,
Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine,
(Algérie),....

[43] **H. Lin, C. P. Huang, W. Li, C. Ni, S. Ismat Shah, Yao-Husan Tseng**, « *Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol*», Applied Catalysis B :Environmental 68, (2006) 1-11.