



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة العربي التبسي - تبسة -

كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة

قسم : علوم المادة

مذكرة ماستر أكاديمي

المجال: علوم المادة

الميدان: فيزياء

التخصص: فيزياء المواد

الموضوع:



دراسة الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة لثنائي أكسيد  
اليتانيوم المطعم بـ 5% وزني من الألمنيوم و 5%  
وزني من الزنك والمحضرة بطريقة محلول- هلام

من تقديم :

كركوب بثينة

بريك شافية

أمام لجنة المناقشين المكونة من:

بشيري عبد الرشيد أستاذ تعليم العالي جامعة العربي التبسي - تبسة - رئيسا

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

خشبة مراد أستاذ محاضر - أ. - جامعة العربي التبسي - تبسة - مناقشا

تاريخ المناقشة 2021/06/23

### Déclaration sur l'honneur de non-plagiat

(à joindre obligatoirement au mémoire, remplie et signée)

Je soussigné(e),

Nom, Prénom : Brik chaïa / KERKOUR Bouthaina

Régulièrement inscrit(e) en **Master** au département : sciences de la matière

N° de carte d'étudiant : 16.134.025.135 - 16 / 163.027717

Année universitaire : 2020/2021

Domaine : sciences de la matière

Filière : physique

Spécialité : physique des matériaux

Intitulé du mémoire : دراسة العتاشي الحصرية للأغشية الرقيقة  
 لثلاث أسلاك كبريت الليثيوم والمطعم بـ 1.5 وزني من الإليوم  
 و 5.5 أتومرني من الزنك والحصانة بالترافعة كطريقة

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité. Je certifie également que je n'ai 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.

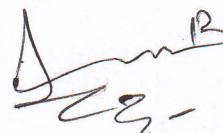
#### Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué 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'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le : 11/07/2021

Signature de l'étudiant(e) :




Université Larbi Tébessi- Tébessa

Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie

Département : *sciences de la matière*

Filière : *Physique*

Spécialité : *physique de matériaux*

Année universitaire 2020/2021



## Formulaire de levée de réserves après soutenance d'un Mémoire de Master

Données d'identification du candidats(es) :

Nom et prénom du candidat : *Brik chafia / KER KOU B Bouthaina*

Intitulé du Sujet : *دراسة الخصائص الميكانيكية للأغشية الرقيقة لثنائي أكسيد التيتانيوم المغطى بـ 1.5٪ وزني من الأليومينوم و 1.5٪ وزني من الزنك والحظيرة بطريقة متخلط خلال*

Données d'identification du membre de jury :

Nom et prénom : *Bechiri Abderrachid*

Grade : *Pr*

Lieu d'exercice : Université Larbi Tébessi- Tébessa

Vu le procès-verbal de soutenance du Mémoire sus citée comportant les réserves suivantes :

*1- تغير في واجهة المذكرة المحال والبيان 12، 13، 14 تغيير العنصر الأول في الأبيات 14 من حيث الكلمات المكتوبة باللغة الأجنبية وإضافة قائمة مراجع استوفى على مطالبات باللغة العربية و المقابل لها باللغة الإنجليزية*

Et après constatation des modifications et corrections suivantes :

*1- تم تغير في واجهة المذكرة 12، 13، 14 تم تغيير العنصر الأول في العنصر الأول في الأبيات 14 تم تعديل الكلمات المكتوبة باللغة الأجنبية وإضافة قائمة مراجع استوفى على مطالبات باللغة العربية و المقابل لها باللغة الإنجليزية*

Je déclare en ma qualité de président de jury de soutenance que le mémoire cité remplit toutes les conditions exigées et permet au candidat de déposer son mémoire en vue de l'obtention de l'attestation de succès.

Le *07/07/2021*

Président de jury de soutenance : (Nom/Prénom et signature)

*r/ Pr. Bechiri Abderrachid*

دراسة الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة لثنائي أكسيد التيتانيوم المطعم بـ 5% وزني من الألمنيوم و 5% وزني من الزنك والمحضرة بطريقة محلول- هلام.

## ملخص:

في هذا العمل، قمنا أساساً بدراسة الخصائص الضوئية للشرائح الرقيقة  $TiO_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al)، (5%wt.Zn)، و (5%wt.Al & 5%wt.Zn) باستعمال تقنية محلول - هلام ، و باعتماد عملية الطرد المركزي على ركائز زجاجية.

الخصائص الضوئية لهذه العينات درست باستخدام مطياف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية و مطيافية الخطوط السوداء.

أثبتت الأشعة فوق البنفسجية المرئية أن شفافية العينات ما بين 65 و 95% في المجال المرئي وعاتمة في المجال فوق البنفسجي. تختلف قيم قرائن الانكسار المحددة من أطيف النفاذية للأفلام المرسبة على الزجاج ، بين 1.945 و 2.079.

قيم فجوة الطاقة حوالي 3.609 إلكترون فولط لأجل  $TiO_2$  غير المطعم، ومن أجل ( $5\%wt.Al : TiO_2$ ) و ( $5\% wt.Zn : TiO_2$ ) في حدود 3.621 و 3.552 إلكترون فولط على التوالي. و مع ذلك، فإن الفجوة البصرية في  $TiO_2$  مزدوج التطعيم هي 3,578 إلكترون فولط، في حين تزداد قيم العشوائية مع التطعيم بالألمنيوم و الزنك.

مطيافية الخطوط السوداء تشير إلى أن الشرائح تتصرف كدالة موجة وحيدة النمط (في الاستقطابين TE و TM).

الكلمات المفتاحية: الطرد المركزي، الطبقات الرقيقة،  $TiO_2$ ، التطعيم، مزدوج التطعيم، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية ، مطيافية الخطوط السوداء.

---

---

**Study of the optical properties of thin films of titanium dioxide, doped with 5% wt. of aluminum and 5% wt. of zinc, prepared by the sol-gel method.**

---

---

***Abstract***

In the present work, we have studied essentially the optical properties of thin films of undoped **TiO<sub>2</sub>**, doped **5% wt. Al** and doped **5% wt. Zn**, as well as the co-doping (**5% wt. Al and doped 5% wt. Zn**) of **TiO<sub>2</sub>**, prepared by *Sol-Gel* method and deposited by *spin-coating* process on glass substrates. The optical properties of the samples were analyzed by **UV-Visible** spectroscopy (UV-vis) and by the optical prism coupler spectroscopies (**m-lines**).

The films obtained have an optical transmission of **65** to **95%** in the visible region and opaque in UV. The optical gap is about **3.609** eV for the undoped **TiO<sub>2</sub>** thin films, and that of **5% wt. Al** doped **TiO<sub>2</sub>** and **5% wt. Zn** doped **TiO<sub>2</sub>** is **3.621** eV and **3.552** eV respectively. The values of the refractive indices, determined from the transmission spectra for the films deposited on glass, vary between **1.945** and **2.079** However, the **TiO<sub>2</sub>** co-doping (**5% wt. Al & 5% wt. Zn**) optical gap is around **3.578** eV. The values of the disorder increase with the doping in aluminium and / or in zinc.

The optical coupling analysis realized by m-lines show that the films are monomode (for both **TE** and **TM** polarizations).

**Keywords:** *spin-coating, Thin films, TiO<sub>2</sub>, doping, co-doping, UV-vis, m-lines.*

---

---

## Etude des propriétés optiques de couches minces de dioxyde de titane, dopées de 5% wt. Al et 5% wt. Zn, préparées par la méthode sol-gel.

---

---

### Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié essentiellement les propriétés optiques de couches minces de  $\text{TiO}_2$  non dopé, dopé 5% wt. Al et dopé 5% wt. Zn, ainsi que le co-dopage (5% wt. Al et dopé 5% wt. Zn) du  $\text{TiO}_2$  élaborés par la méthode Sol-Gel et déposés selon le procédé *spin-coating* sur des substrats en verre. Les propriétés optiques des échantillons ont été analysées par la spectroscopie *UV-Vis*, et par la spectroscopie *M-lines*.

Les couches obtenues ont une transmission optique variant de 65 à 95% dans la région visible et opaque dans l'UV. Les valeurs des indices de réfraction, déterminées à partir des spectres de transmission pour les films déposés sur du verre, varient entre 1.945 et 2.079. Le gap optique est environ 3.609 eV pour le film  $\text{TiO}_2$  non dopé, et celui de  $\text{TiO}_2$  dopé 5% wt. Al et de  $\text{TiO}_2$  dopé 5% wt. Zn, sont de 3.621 eV et de 3.552 eV respectivement. Cependant, le gap optique de co-dopage du  $\text{TiO}_2$  est de l'ordre de 3.578 eV. Les valeurs du désordre augmente avec le dopage en aluminium et/ou en zinc.

Les mesures de couplage optique par prisme (*m-lines*) montrent que les couches sont monomodes (pour les polarisations en *TE* et en *TM*).

**Mots clés :** *spin-coating, couches minces,  $\text{TiO}_2$ , dopage, co-dopage, UV-vis, m-lines.*

## الإهداء

أحمد الله مخرج النور بعد الظلام أحمده ربي رزقني حسن المسير و إتمام المشوار  
كلمات شكر و امتنان لمن كانو لنا مثل الشموع في الليالي المظلمات أهدي تخرجي

إلى من لا يمكن للكلمات أن توفي حقه إلى من علمني أن الأعمال الكبيرة لا تتم إلا  
بالصبر و العزيمة و الإصرار إلى الذي سار معي في كل دربي لأصل إلى طريق النجاح  
والذي الغالي **بريك ساعي** أستاذ تعليم متوسط في مادة علوم الطبيعة و الحياة يا من  
احمل أسمك بكل فخر أطال الله بقائه، وألبسه ثوب الصحة و العافية و متعني ببره و رد  
جميله اهديه ثمرة من ثمار غرسها.

إلى التي جعل الله الجنة تحت أقدامها إلى التي غمرتني بفيض حنانها إلى النور  
الذي أنار دربي إلى من نذرت عمرها في أداء رسالة صنعتها من أورق الصبر و  
طرزتها في ظلام الدهر على سراج الأمل بلا فتور أو كلال إلى التي ربنتي صغيرا  
ونصحتني كبيرا إلى قرتي عيني أمي العزيزة **بريك خضرة** أطال الله في عمرها و  
جعلها خيمة فوق رؤسنا. جزاكما الله خيرا

إلى القلوب الطاهرة الرقيقة و النفوس البريئة إلى ريحان حياتي إلى ذخري وسندي في  
هذه الحياة أختي الطيبة **هنا**

إلى روحي و أنيسة وحدتي أختي الممرضة **عايدة**

إلى كل عائلتي و جيراني و أساتذتي كلا باسمه

إلى رفيقات الدرب و نسومات الفرح و العطاء صديقات العمر "**خولة** ،  
**جيهان، بسمة، أسماء خشبة، شيماء محسن، أية، شيماء بعلوج، أسماء**  
**دبايلية، دنيا، نجلاء، سعاد، مروى، نور، حكيمة، سامية، شمس.**"

إلى التي سارت معي نحو الحلم صديقتي بثينة

ولكل من نسيه قلبي و لم ينساه قلبي.

بريك شافية

## إهداء

الحمد لله الذي أنار لي الطريق وكان خير العون لي

إلى صاحب السيرة العطرة الذي اعتز باسمه وافتخر به  
إلى من كان له الفضل في بلوغي التعليم العالي

" أبي الغالي "

إلى من علمتني ان للصبر ثمرة إلى من كان دعاؤها سر  
نجاحي وحنانها بلسم جراحي " أمي الحبيبة "

إلى من تربطني بهم أوثق الروابط أخي وأختي

" برهومة و ابمان "

إلى كل عائلتي كلا باسمه

اختلطت دموع فرحي بتخارجي وحزني بوداع أصدقائي  
في غمضة عين مرت الأيام وها نحن اليوم نجني قطفنا  
ونودع أحبائنا.

إلى من جمعنتي بهم الحياة الجامعية و اخص بالذكر  
صديقتي وأختي " علي نور اليقين "

إلى كل صديقتي ورفقاء دربي.

إلى من شاركتني هذا العمل صديقتي " بريك شافية "

إلى من تمنى لي التوفيق شكرا.

فأهدي لكم هذا العمل.

كركوب  
بثينة





# شكر و عرفان

بسم الله و كفى، و الصلاة والسلام على النبي المصطفى و على اله وصحبه ومن سار على سيره واتبع هديه واقتفى. فكل الشكر موصول أولاً لله تعالى على فضله في توفيقنا لإتمام انجازنا هذا العمل فله الحمد أولاً و آخراً.

فبالعلم تذلل الصعاب ونحن في معترك حياتنا نود أن ننير حياتنا ونخدم وطننا بما نتعلمه شاكرين فضل من علمنا و أوصلنا إلى بر الأمان في مسارنا الدراسي. فنغتتم الفرصة للتعبير عن مدى فرحتنا بهذا العمل، فكثير هي لحظات الفرح ولعل اسماها فرحة التخرج.

ها نحن نصل إلى خاتمة المشوار ونهاية المطاف يعجز اللسان عن الكلام عند عتبات مسك الختام ولكن الواجب أن نقف وقفة شكر وتقدير واحترام إلى كل من رافقتنا في هذا المطاف والتي جمعتنا بهم الذكريات من أساتذتنا الكرام ورفقاء مشوارنا، ونخص بشكرنا واحترامنا وامتناننا إلى من وقف إلى جانبنا و أعطى الكثير من وقته وحصيلة علمه ونصائحه القيمة وعلمنا معنى الإرادة و إتقان العمل أستاذنا المشرف " فوزي حيني " أستاذ محاضر - أ - بقسم علوم المادة، كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة، جامعة العربي التبسي - تبسة، نسال الله أن يوفقه إلى مبتغاه و جزاه الله خير الجزاء شكرا أستاذنا.

كما نتقدم بالشكر الجزيل و كل التقدير لأساتذتنا الأفاضل أعضاء لجنة المناقشة بقسم علوم المادة، كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة، جامعة العربي التبسي - تبسة: الأستاذ بشيري عبد رشيد " أستاذ التعليم العالي، على قبوله ترأس لجنة المناقشة، و الأستاذ " خشبة مراد " أستاذ محاضر - أ - على قراءة و مناقشة هذه المذكرة.

ويقف قلمنا شكرا و عرفانا إلى جميع أساتذة قسم علوم المادة فننتقدم بالشكر الجزيل إلى طاقمها الإداري دون أن ننسى سلك التقنيين، فنسأل الله أن يوفقهم جميعا لما فيه الخير و أن يحفظهم بحفظه ويرعاهم برعايته.

ونتوجه بجزيل الشكر إلى استاذ التعليم العالي، ورئيس مخبر الشرائح الرقيقة و الحد الفاصل" بوعبلوا عبد الرحمان" بقسم الفيزياء جامعة الاخوة منتوري قسنطينة 1 على تحليل العينات المحضرة.

أخيراً، نشكر بشكر خاص زميلاتي علي نور النياقين و بنسأكتة جيهان و مكاحلية بسمة و محسن شيماء و خشبة اسماء الذين شاركوا معنا الكثير من اللحظات، سواء كانت سعيدة أو صعبة، والذين ساعدونا ودعمونا في هذا العمل: براكيتية ذكرى و الميطة رميسة

جزاكم الله عنا خير الجزاء.



# جدول المحتويات

الجدول المحتويات

# قائمة المحتويات

I	ملخص
IV	الإهداء
VI	شكر وتقدير
VIII	قائمة المحتويات
XII	قائمة الجداول
XIV	قائمة الأشكال
XIX	قائمة الرموز
XXX	قائمة المصطلحات
01	المقدمة

## الفصل الأول: عموميات حول ثنائي أكسيد التيتانيوم $TiO_2$

04	1.1. الطبقات الرقيقة
04	1.1.1. آلية تشكل الطبقات الرقيقة
06	2.1.1. أنماط النمو
06	1.2.1.1. نمط الطبقات
06	2.2.1.1. نمط الجزر
07	3.2.1.1. نمط المختلط
07	3.1.1. تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة
08	2.1. تقنية محلول-هلام
08	1.2.1. نبذة تاريخية
11	2.2.1. تفاعلات Sol-Gel

12	العوامل المؤثرة على تفاعلات محلول	3.I
12	1.3.I. درجة الحرارة	
12	2.3.I. المذيب	
13	3.3.I. الـ PH	
14	4.3.I. المعالجة الحرارية	
14	4.I. طريقة الترسيب بالغمس-السحب	
15	5.I. طريقة الترسيب بطرد المركزي	
17	6.I. محاسن و عيوب طريقة محلول-هلام	
18	7.I. ثنائي أكسيد التيتانيوم	
18	8.I. خصائص ثنائي أكسيد التيتانيوم	
18	1.8.I. الخصائص البنيوية	
21	2.8.I. استقرار الديناميكي الحراري للأطوار البلورية لـ $TiO_2$	
22	3.8.I. الخصائص الإلكترونية	
23	4.8.I. الخصائص البصرية	
24	9.I. تطبيقات ثنائي أكسيد التيتانيوم $TiO_2$	
25	1.9.I. مبدأ التحفيز الضوئي	
26	2.9.I. الكهروضوئية	
28	3.9.I. مستشعرات الغاز	
29	10.I. التطعيم في $TiO_2$	
الفصل الثاني: تحضير العينات و مختلف التقنيات المستعملة		
31	1.II. البروتوكول التجريبي	
31	1.1.II. تنظيف الركائز	
31	2.1.II. تحضير المحلول	
35	3.1.II. تحضير طبقات $TiO_2$ المطعم بـ Zn & Al	

37	2.II	التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية
37	1.2.II	مبدأ عمل جهاز الأشعة فوق البنفسجية والمرئية
38	2.2.II	قياس السمك
40	3.2.II	تحديد معامل الامتصاص
40	4.2.II	تحديد الفجوة البصرية
41	5.2.II	تحديد طاقة أورباخ
43	3.II	التحليل البصري بواسطة مطيافية الخطوط السوداء
43	1.3.II	نمطي الإستقطاب الكهربائي $T_E$ و المغناطيسي $T_M$ في الدليل الموجي المستوي
44	2.3.II	مبدأ عمل مطيافية الخطوط السوداء
46	3.3.II	قياس الضياع البصري
		الفصل الثالث : النتائج التجريبية و المناقشة
49	1.III	دراسة الخصائص البصرية باستعمال مطيافية (UV – VIS)
49	1.1.III	نفاذية الأغشية الرقيقة لـ $TiO_2$ الغير مطعم والمطعم
51	2.1.III	حساب سمك الغشاء الرقيق (d)
55	3.1.III	حساب المسامية الحجمية ( $V_P$ )
57	4.1.III	معامل التخماد $k$
58	5.1.III	حساب الفجوة البصرية $E_g$ والطاقة أورباخ $E_{00}$
63	2.III	مطيافية الخطوط السوداء
63	1.2.III	خصائص التوجيه البصري
66	2.2.III	معامل الانكسار للطبقات المحضرة
68	3.2.III	قياس الضياع البصري ( $\alpha$ dB/cm)

72

الاستنتاجات

75

قائمة المراجع

# قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	جدول رقم :
	الفصل الأول: عموميات حول تحضير الطبقات الرقيقة و ثنائي أكسيد التيتانيوم $TiO_2$	
07	تمثيل تخطيطي لأنماط النمو الرئيسية للثلاثة للطبقات الرقيقة.	الجدول (1.I)
17	محاسن و عيوب طريقة محلول-هلام.	الجدول (2.I)
21	الخصائص الهيكلية والفيزيوكيميائية لأشكال التأصل الرئيسية من $TiO_2$ .	الجدول (3.I)
	الفصل الثاني: تحضير العينات ومختلف تقنيات التحليل المستعملة	
31	المركبات المستعملة في تحضير المحلول الهلامي.	الجدول (1.II)
	الفصل الثالث: النتائج التجريبية والمناقشة	
51	قيم السمك ( $d$ ) لـ $TiO_2$ غير المطعم (Undoped) والمطعم بـ (5%wt.Al)، (5%wt.Zn) و (5%wt.Zn & 5%wt.Al).	الجدول (1.III)
53	قيم كل من $\lambda$ ، $T_M$ ، $T_m$ و $n^{(corr.)}$ و $d^{(corr.)}$ لطيف النفاذية لـ $TiO_2$ غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al)، (5%wt.Zn) و (5%wt.Al & 5%wt.Zn).	الجدول (2.III)
55	القيم المحسوبة لمعامل الانكسار ( $n$ ) والمسامية الحجمية ( $V_p$ ). بدلالة التغير في نوع التطعيم	الجدول (3.III)

## قائمة الجداول

- 60 الجدول (4.III) قيم كل من الفجوة البصرية  $E_g$  وطاقة أورباخ  $E_{00}$  لمختلف العينات المحضرة.
- 67 الجدول (5.III) المعلمات البصرية لأفلام  $TiO_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al) و المطعم بـ (5%wt.Zn)، باستخدام التحليل الطيفي للخط الأسود (M-Linse).
- 70 الجدول (6.III) قيم الضياع البصري للأغشية الرقيقة  $TiO_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al) و المطعم بـ (5%wt.Zn).



## قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	شكل رقم:
	<b>الفصل الأول: عموميات حول ثنائي أكسيد التيتانيوم <math>TiO_2</math></b>	
5	رسم تخطيطي لمرحلة تنوي الطبقات الرقيقة: (a) وصول الذرات إلى الركيزة، (b) مورفولوجيا الركيزة أثناء مرحلة التنوي.	الشكل (1.1)
5	تخطيطي يمثل مرحلة الالتحام.	الشكل (2.1)
6	رسم تخطيطي مرحلة النمو.	الشكل (3.1)
7	طاقة الطبقة المرسبة كدالة لعدد الطبقات.	الشكل (4.1)
11	الأنواع المختلفة لتشكيل المواد التي تم الحصول عليها من خلال عملية محلول-هلام.	الشكل (5.1)
12	رسم تخطيطي لآلية تفاعل التحلل المائي.	الشكل (6.1)
12	رسم بياني تمثيلي لآلية التكثيف.	الشكل (7.1)
13	رسم بياني تمثيلي لآلية التكثيف بالتأكسد.	الشكل (8.1)
14	التجمعات المختلفة الممكنة للمجموعات البوليميرية و الغراونية حسب نوع التحفيز.	الشكل (9.1)
15	رسم تخطيطي لعملية الترسيب بالغمس-السحب. 1: الركيزة مغمورة في محلول المادة المراد ترسيبها ؛ 2: الركيزة تبقى لبضع عشرات من الثواني في المحلول ؛ 3: يتم سحب الركيزة من المحلول بشكل منتظم قدر الإمكان (وفق سرعة سحب منتظمة) ؛ 4: ترسب الطبقة الرقيقة.	الشكل (10.1)
16	رسم تخطيطي لتوازن عملية الترسيب بالسحب.	الشكل (11.1)

## قائمة الأشكال

- الشكل (12.I) مراحل الترسيب بواسطة تقنية الطلاء بالدوران. 16
- الشكل (13.I) (a) روتيل، (b) اناتاز، (c) بروكيت. 18
- الشكل (14.I) البنية البلورية لطور الروتيل. 19
- الشكل (15.I) البنية البلورية لطور اناتاز. 20
- الشكل (16.I) البنية البلورية لطور البروكيت. 20
- الشكل (17.I) تطور المحتوى الحراري للأناتاز (الخط السميك) والروتيل (الخط الرفيع) والبروكيت (الخط المنقط) كدالة لحجم البلورات النانوية. تتوافق الخطوط الرأسية مع انتقال بروكيت-أناتاز بقطر 11 نانومتر ، وانتقال أناتاز-روتيل بقطر 16 نانومتر وانتقال بروكيت الروتيل عند 35 نانومتر. 22
- الشكل (18.I) مخطط البنية الإلكترونية. 22
- الشكل (19.I) بنية نطاق الطاقة لـ: (a) روتيل و (b) أناتاز و (c) بروكيت. 23
- الشكل (20.I) طيف النفاذية لفيلم  $TiO_2$  بقيمه القصوى والدنيا. 24
- الشكل (21.I) امتصاص ثنائي أكسيد التيتانيوم في نطاق الأشعة فوق البنفسجية. 24
- الشكل (22.I) مجالات تطبيق ثاني أكسيد التيتانيوم. 25
- الشكل (23.I) عملية التحفيز الضوئي. 26
- الشكل (24.I) مبدأ تشغيل خلية جراتزل. 27
- الشكل (25.I) التحويلات الإلكترونية في خلية *Grätzel* 28
- الشكل (26.I) مخطط وظيفي لمستشعر الغاز. 29

الفصل الثاني: تحضير العينات ومختلف تقنيات التحليل المستعملة

- 32 الشكل (1.II) يمثل خطوات تحضير المحلول  $TiO_2$ .
- 34 الشكل (2.II) يوضح خطوات تحضير محلول  $TiO_2:5\%wt.Zn\&5\%wt.Al$ .
- 35 الشكل (3.II) صورة فوتوغرافية لجهاز الترسيب بالطرد المركزي لتقنية محلول- هلام لترسيب الطبقات الرقيقة في مخبر الفيزياء التطبيقية و النظرية لجامعة العربي التبسي.
- 36 الشكل (4.II) صورة فوتوغرافية أثناء تجفيف العينات.
- 36 الشكل (5.II) صورة فوتوغرافية لفرن المعالجة الحرارية.
- 36 الشكل (6.II) صورة فوتوغرافية للأغشية الرقيقة المحضرة.
- 37 الشكل (7.II) رسم تخطيطي لمبدأ جهاز طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية .
- 38 الشكل (8.II) رسم تخطيطي يبين الثوابت الفيزيائية لكل من الركيزة والطبقة الرقيقة تنتج هذه التداخلات من الانعكاسات التي تحدث بين السطح السفلي الملامس للركيزة والسطح الحر للطبقة السميكة ينتج عنه طيف إرسال لأطراف التداخل مع الحد الأقصى و الأدنى اعتمادا على الأطوال الموجبة.
- 39 الشكل (9.II) رسم تخطيطي يوضح أهداب التداخل.
- 41 الشكل (10.II) الطريقة البيانية لتحديد الفجوة البصرية  $E_g$ .
- 42 الشكل (11.II) الطريقة البيانية لتحديد طاقة أوريباخ  $E_{00}$ .
- 44 الشكل (12.II) انتشار الموجة الضوئية في الدليل الموجي.
- 45 الشكل (13.II) a. رسم تخطيطي للمعدن البصري لمطيافية الخطوط السوداء.  
b. رسم تخطيطي لاقتران الموشور.
- الفصل الثالث: النتائج التجريبية والمناقشة
- 50 الشكل (1.III) أطياف النفاذية للأغشية الرقيقة من  $TiO_2$  غير المطعم والمطعم

- بـ (5%wt.Al) ، (5%wt.Zn) و(5%wt.Al & 5%wt.Zn).
- 52 الشكل (2.III) تمثيل الغلاف لاطياف النفاذية للأغشية الرقيقة من  $TiO_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al) ، (5%wt.Zn) و (5%wt.Zn) ، بحيث تشير  $m$  إلى الأرقام المقابلة لنقاط التداخل العلوية والسفلية.
- 54 الشكل (3.III) يمثل تغيرات قيم السمك ( $d$ ) للأغشية الرقيقة  $TiO_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al) ، (5%wt.Zn) و (5%wt.Zn & 5%wt.Al).
- 56 الشكل (4.III) تغير قيمة معامل الانكسار ونسبة المسامية الحجمية للطبقات الرقيقة  $TiO_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al) ، (5%wt.Zn) و (5%wt.Zn & 5%wt.Al).
- 57 الشكل (5.III) التغير في معامل التخماد لطبقات الرقيقة من  $TiO_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al) ، (5%wt.Zn) و (5%wt.Zn & 5%wt.Al).
- 59 الشكل (6.III) تحديد الفجوة البصرية  $E_g$  بيانياً للأغشية  $TiO_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al) ، (5%wt.Zn) و (5%wt.Zn & 5%wt.Al) ومعالجة حرارياً عند  $500C^\circ$  لمدة ساعتين.
- 60 الشكل (7.III) تحديد العشوائية  $E_{00}$  للأغشية  $TiO_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al) ، (5%wt.Zn) و (5%wt.Zn & 5%wt.Al) ومعالجة حرارياً عند  $500C^\circ$  لمدة ساعتين.
- 61 الشكل (8.III) يمثل تغيرات كل من الفجوة البصرية  $E_g$  وطاقة أورباخ  $E_{00}$  للأغشية  $TiO_2$  الغير مطعم والمطعم بـ (5%wt.Al) ، (5%wt.Zn) و (5%wt.Zn & 5%wt.Al) ومعالجة حرارياً عند  $500C^\circ$  لمدة ساعتين.

- 64 الأنماط البصرية الموجهة عند TE و TM في للأغشية  $TiO_2$  غير المطعمة محضرة بتقنية محلول-هلام باعتماد طريقة الطرد المركزي و معالجة حراريا عند  $500C^\circ$  لمدة ساعتين. الشكل (9.III)
- 64 الأنماط البصرية الموجهة عند TE و TM في للأغشية  $TiO_2$  المطعمة بـ (5%wt.Al) و المحضرة بتقنية محلول هلام باعتماد طريقة الطرد المركزي و معالجة حراريا عند  $500C^\circ$  لمدة ساعتين. الشكل (10.III)
- 65 الأنماط البصرية الموجهة عند TE و TM في للأغشية  $TiO_2$  الطعمة بـ (5%wt.Zn) و المحضرة بتقنية محلول هلام باعتماد طريقة الطرد المركزي و معالجة حراريا عند  $500C^\circ$  لمدة ساعتين. الشكل (11.III)
- 66 تغيرات عرض نصف القمة  $\Delta\theta_i$  في كلى الاستقطابين (TE و TM) للأغشية  $TiO_2$  غير المطعمة و الطعمة بـ (5%wt.Al) و (5%wt.Zn). الشكل (12.III)
- 69 منحنيات تمثل تغيرات الشدة I بدلالة التغير في المسافة L في للأغشية  $TiO_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al) و (5%wt.Zn) و معالجة حراريا عند  $500C^\circ$  لمدة ساعتين. الشكل (13.III)

# قائمة الرموز

المقدار	المعنى (الوحدة)
$E_g$	طاقة الفجوة البصرية (eV)
$E_{00}$	طاقة أورباخ (eV)
$E_C$	طاقة مستوى النقل (eV)
$E_V$	طاقة مستوى التكافؤ (eV)
$\lambda$	الطول الموجي للأشعة فوق البنفسجية (nm)
$T$	النفذية %
$I_0$	شدة الضوء الساقط %
$I$	شدة الضوء النافذ %
$d$	سمك الغشاء الرقيق (nm)
$h$	ثابت بلانك (J.s)
$\nu$	تردد الموجات الضوئية ( $s^{-1}$ )
$\alpha$	معامل الامتصاص الخطي ( $cm^{-1}$ )
$a_0$	معامل الامتصاص الذي من أجله تكون قيمة الامتصاص دنيا ( $eV.cm^{-2}$ )
$h\nu$	الطاقة الضوئية (eV)
$n$	معامل الانكسار
$n_s$	معامل انكسار الركيزة
$k$	معامل التخامد ( $cm^{-1}$ )
$adB/cm$	الضياح البصري ( $dB.cm^{-1}$ )
$TE$	استقطاب كهربائي مستعرض
$TM$	استقطاب مغناطيسي مستعرض
$N_{eff}$	المؤشر الفعال

---

زاوية سقوط شعاع الليزر المنبعث	$\theta_i$
عرض نصف عمق زاوية السقوط	$\Delta\theta_i$
المسامية الحجمية	$V_p$
معامل إنكسار الموشور	$n_p$
معامل إنكسار الهواء	$n_0$
معامل إنكسار العينة	$n_2$
الطاقة السطحية للركيزة	$\gamma_s$
الطاقة السطحية للطبقة المرسبة	$\gamma_d$
الطاقة السطحية المشتركة بين الطبقة و الركيزة	$\gamma_{sd}$
طاقة الالتصاق	$\beta$

# المصطلحات

الإنجليزية	العربية
UV-Vis	الأشعة فوق البنفسجية و المرئية
Doping	التطعيم
Cell	الخلية
Holes	الفجوات
Donor	مانحة
Acceptor	مستقبلة
M-Lines	مطيافية الخطوط السوداء
Spin-coating	الطرد المركزي
Co-doping	مزدوج التطعيم
Amorphous	العشوائية
Crystal defects	العيوب البلورية
Doping	تطعيم
Lattice	الشبكة
Electrons	الإلكترونات
Energy gap	فجوة الطاقة
Conduction band	حزمة النقل
Valence band	حزمة التكافؤ
Atomic number	العدد الذري
Physical state	الحالة الفيزيائية
Frittage	تلييد



Sol-Gel	محلول-هلام
Crystal structure	البنية البلورية
Rayon ionique	نصف القطر الأيوني
Grains	الحبيبات
Inftrference	التداخل
Thin films	الأغشية الرقيقة
Bulk	حجمية، كمية
Nanoparticles	الجسيمات النانوية
Cluster	عنفود، مجموعة
Thickness	السماك
Optical characteristics	الخصائص الضوئية
Aquagel	اكواجل
Hydrogel	هيدروجال
Visible region	المجال المرئي
Diffraction	إنعراج
Alcogel	أكواجل
Precursor	سلائف
Source	المنبع، المصدر
Detector	الكاشف
Intensity	الشدة
Spectrum	طيف
Bonds	روابط
Structure	بنية
Monochromator	موحد الطول الموجي
Peaks	قمة

---

Transmittance	النفاذية
Indirect electronic transitions	الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة
Urbach energy	طاقة أورباخ
Colloidal	غرواني
Electrolyte	الكتروليت
Undoped	غير المطعم
Spectroscopic Ellipsometry	مطياف الإهليلجي

# مقدمة عامة



لقد شهد العالم في السنوات الأخيرة علما واعدا ما يدعى بإسم النانو تكنولوجيا، إن تركيب المواد على مقياس النانو ( 0D, 1D, 2D ) جذبت اهتمام العديد من الباحثين لما تقدمه من آفاق وتطبيقات جديدة، وتصنف الأغشية الرقيقة (2D) ضمن هذه البنى.

يعتبر ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) احدى الأكاسيد التي تمت دراستها كثيرا على شكل طبقات رقيقة، بسبب خصائصه المثيرة للإهتمام فهو مادة غير سامة، ينصهر عند درجة حرارة عالية جدا 1800 درجة مئوية، غير قابل للذوبان في الماء والأحماض الضعيفة و الكحول، و لكنه قابل للذوبان في حمض الكبريتيك و حمض الهيدروفلوريك أو القواعد المركزة [1].

ويمكن إنتاج أغشية الرقيقة عن طريق تقنيات ترسيب مختلفة مقسمة في الغالب إلى قسمين ( فيزيائية و كيميائية) كل قسم يندرج تحته عدة طرق ترسيب مختلفة. وقد تم اعتماد تقنية محلول-هلام في ترسيب شرائحنا الرقيقة، وذلك نظرا لجملة المزايا التي تتمتع بها هذه التقنية، والتي تعتبر إحدى الطرق الأكثر بساطة والأكثر كفاءة لإنتاج الأغشية الرقيقة على سطوح شاسعة (في التطبيقات الصناعية) من حيث جودة الطبقات و بساطة التجهيز.

أيضا إن استخدام الأغشية الرقيقة يفتح المجال للتقدم التكنولوجي عن طريق استحداث مواد جديدة ذات خصائص فيزيوكيميائية مناسبة للتطبيقات متعددة الاستخدامات والتي تدخل في صناعة الأجهزة الالكترونية الدقيقة كالتحفيز الضوئي، مستشعرات الغاز، الألواح الشمسية والحماية من التآكل.....الخ.

في هذا العمل، قمنا بدراسة تأثير التطعيم بالألمنيوم (Al) و الزنك (Zn) بالإضافة إلى التطعيم المزدوج (Zn & Al) على الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة من ثنائي أكسيد التيتانيوم. ولهذا الغرض قمنا بتحضير أربع عينات: (1)  $TiO_2$  غير المطعم، (2)  $5\%wt.Al:TiO_2$ ، (3)  $5\%wt.Zn:TiO_2$ ، (4)  $5\%wt.Al \& 5\%wt.Zn:TiO_2$  مرسبة على ركائز من الزجاج العادي تحت الظروف الجوية الاعتيادية. العينات التي تم الحصول عليها تكون غير متبلورة، وبالتالي تتطلب معالجة حرارية مرتفعة نسبيا، وقد تمت

المعالجة الحرارية لمدة (min) 120 عند درجة حرارة  $500^{\circ}\text{C}$  (وضع هذا القيد في درجة الحرارة لتجنب تليين ركائز الزجاج العادي).

و لدراسة الخواص البصرية فقد استخدمنا تقنية التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية و مطيافية الخط الأسود.

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

❖ **الفصل الأول:** يعطي نظرة عامة حول الأغشية الرقيقة مع تحليل شبه مفصل لطريقة

الترسيب المعتمدة في عملنا: محلول - هلام، ننتظر بعدها لثنائي أكسيد التيتانيوم من خلال عرض خصائصه البنيوية و الالكتروضوئية، بالإضافة إلى بعض مختلف تطبيقاته في الصناعة؛

❖ **الفصل الثاني:** يتمحور حول العمل التجريبي من خلال عرض مختلف الخطوات

المتبعة لإعداد عيناتنا  $\text{Zn \& Al:TiO}_2$  مع إدراج مختلف الأجهزة الرئيسية و تقنيات التحليل المستخدمة لتحديد الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة التي تم الحصول عليها؛

❖ **الفصل الثالث:** يسلط الضوء حول عرض بيانات التحليل المتحصل عليها للخصائص

البصرية (باستعمال مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية و مطيافية الخطوط السوداء)، للعينات المحضرة ومناقشة مختلف النتائج التي لوحظت خلال هذه الدراسة.



## عموميات حول ثنائي أكسيد التيتانيوم $TiO_2$



**1.I. الطبقات الرقيقة**

الطبقات الرقيقة هي عبارة عن طبقة أو عدة طبقات من الذرات أو الجزيئات، والتي تمتلك خواص فريدة هامة و تكون ذات سمك صغير يتم التعبير عنه في الغالب بالنانومتر، ولأن هذه الطبقات رقيقة وسهلة التشقق ترسب على مواد أخرى تستخدم كركائز، ويؤدي هذا السمك إلى اضطراب في غالبية الخصائص الفيزيائية [2].

يرتبط الاختلاف الأساسي بين المادة في الحالة الحجمية وحالة الطبقات الرقيقة، بحقيقة أنه في الحالة الأولى نتجاهل دور تأثير الأسطح الحدودية على خصائص المادة في حين يؤخذ حجمها بعين الاعتبار، بينما في حالة الطبقات الرقيقة على العكس من ذلك فإن التأثيرات مرتبطة غالبا بالأسطح الحدودية. أيضا من الواضح تمامًا أنه كلما انخفض السمك زاد هذا التأثير، وعندما يزيد سمك العينة و يتجاوز حدا معينًا يصبح تأثيرها مهملا و تستعيد المادة الخصائص المعروفة في حالتها الحجمية [3،4].

و تعتبر الطبقة الرقيقة جزءا لا يتجزأ من الركيزة التي تنمو عليها بغض النظر عن مختلف طرق الترسيب المستخدمة، أي أن للركيزة تأثير قوي جدًا على الخصائص البنوية للطبقة. وبالتالي قد يكون لطبقة رقيقة من نفس المادة، بنفس السمك، خصائص فيزيائية مختلفة بشكل كبير اعتمادًا على نوع الركيزة، ما إذا كانت مترسبة على ركيزة عازلة غير متبلورة مثل الزجاج أو ركيزة أحادية التبلور من السيليكون [3].

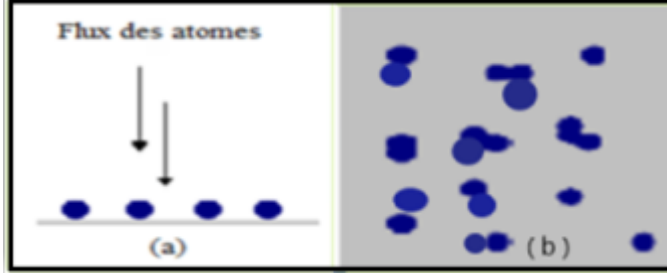
**1.1.I. آلية تشكل الطبقات الرقيقة**

تعد البنية المجهرية للطبقات الرقيقة حساسة للغاية من ناحية الخواص الفيزيائية والكيميائية لمادة معينة خلال نموها، و كذلك بالنسبة لترسيب حسب الشروط الفيزيائية في كل مرحلة من مراحل تطور الطبقات الرقيقة، بحيث تخضع مجمل طرق ترسيب الطبقات الرقيقة إلى ثلاث مراحل وهي [2،5]:

1. إنتاج الأنواع المناسبة (الأيونية، الجزيئية، الذرية) ؛
2. نقل هذه (الايونات أو الجزيئات أو الذرات ) إلى الركيزة؛
3. يتم تكثيف هذه العناصر المنتجة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل الرواسب الصلبة.

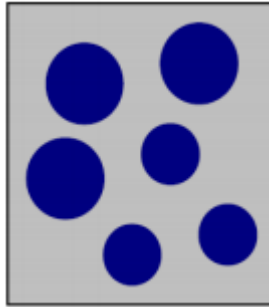
غالبا ما يحدث في هذه الخطوة الأخيرة المراحل الثلاث الآتية وهي:

**(1) مرحلة التنوي:** عندما تصل الأنواع ( الذرات، الجزيئات، الأيونات )، إلى سطح الركيزة تفقد جزئاً من طاقتها و يتم امتصاصها فعلياً على سطح الركيزة و هي ليست في حالة توازن حراري ( الشكل 1.I.a )، نتيجة لذلك تنتشر وتتفاعل لتشكيل العناقيد أو بما يعرف بالجزر (الشكل 1.I.b) [6،2].



الشكل 1.I: رسم تخطيطي لمرحلة تنوي الطبقات الرقيقة: (a) وصول الذرات الى الركيزة، (b) مورفولوجيا الركيزة أثناء مرحلة التنوي [6].

**(2) مرحلة الالتحام:** بعد ذلك تتحد الجزر مع بعضها البعض، ولكن عندما تصل إلى حجم معين تصبح مستقرة من الناحية الديناميكية الحرارية نقول أن عتبة النمو تم تجاوزها، و في هذه المرحلة يتم تكوين جزر مستقرة (الشكل 2.I) [6].



الشكل 2.I: رسم تخطيطي يمثل مرحلة الالتحام [6].

**(3) مرحلة النمو:** تستمر الجزر في النمو من حيث العدد والحجم و لا تترك فجوات صغيرة بينها، في هذه المرحلة تتغير بنية الطبقة من النوع المتقطع إلى النوع المستمر وذلك بإتحاد هذه المجموعات وتغطية السطح بأكمله، و تستمر خطوة الاندماج هذه حتى تصل مرحلة التنوي إلى التشبع (الشكل 3.I) [6،2].





الشكل 3.I: رسم تخطيطي مرحلة النمو [6].

### 2.1.I. أنماط النمو

يأتي الأصل الرئيسي الذي يحدد نمط النمو من الطاقات السطحية للركيزة والمادة ( $\gamma_S$ ) و ( $\gamma_M$ )، و أيضاً من طاقة السطحية بين الركيزة والمادة معاً ( $\gamma_{SM}$ )، وطاقة المشتركة محددة وفقاً لصيغة بييري كما هو موضح في العلاقة [7]:

$$\beta = \gamma_S + \gamma_M - \gamma_{SM} \dots\dots\dots(1.I)$$

حيث  $\beta$  تعرف بطاقة الالتصاق.

#### 1.2.1.I. نمط الطبقات:

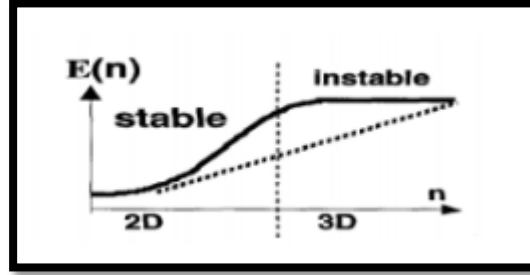
هو نمط ثنائي الأبعاد (2D)، تنمو الطبقات الذرية واحدة تلو الأخرى على سطح واحد من البلورة ويحدث هذا النمو، إذا كانت  $\gamma_S < \gamma_M + \gamma_{SM}$ ، و هو نمط بطيء ينتج عنه سطح مستوي أملس [5].

#### 2.2.1.I. نمط الجزر:

هو نمط ثلاثي الأبعاد (3D)، متكون من عدة طبقات ذرية ويحدث هذا النمو عكس نمط ثنائي الأبعاد (2D). ففي هذا النوع يمكن ربط الطاقات السطحية مع الطاقات البينية (الداخلية) لتشكيل جزر (عناقيد)، و يحدث عندما تميل الذرات أو الجزيئات التي تصل إلى السطح الركيزة بشكل أكبر إلى الارتباط فيما بينها أكثر من ارتباطها بالركيزة خلال التوازن الديناميكي الحراري [5].

### 3.2.1.I. نمط المختلط:

هذا النمو يبدأ مثل نمو (2D)، يمكن نمذجة انتقال نظام النمو بالحصول على المنحنى الذي يعطي طاقة الطبقة المرسبة كدالة لعدد الطبقات أو السمك (الشكل 4.I). عندما يتجاوز النظام نقطة الانعطاف يصبح غير مستقر، و يميل نحو تكوين جزر ثلاثية الأبعاد (3D)، فهذا النمط يعد مزيج بين النمطين [5].



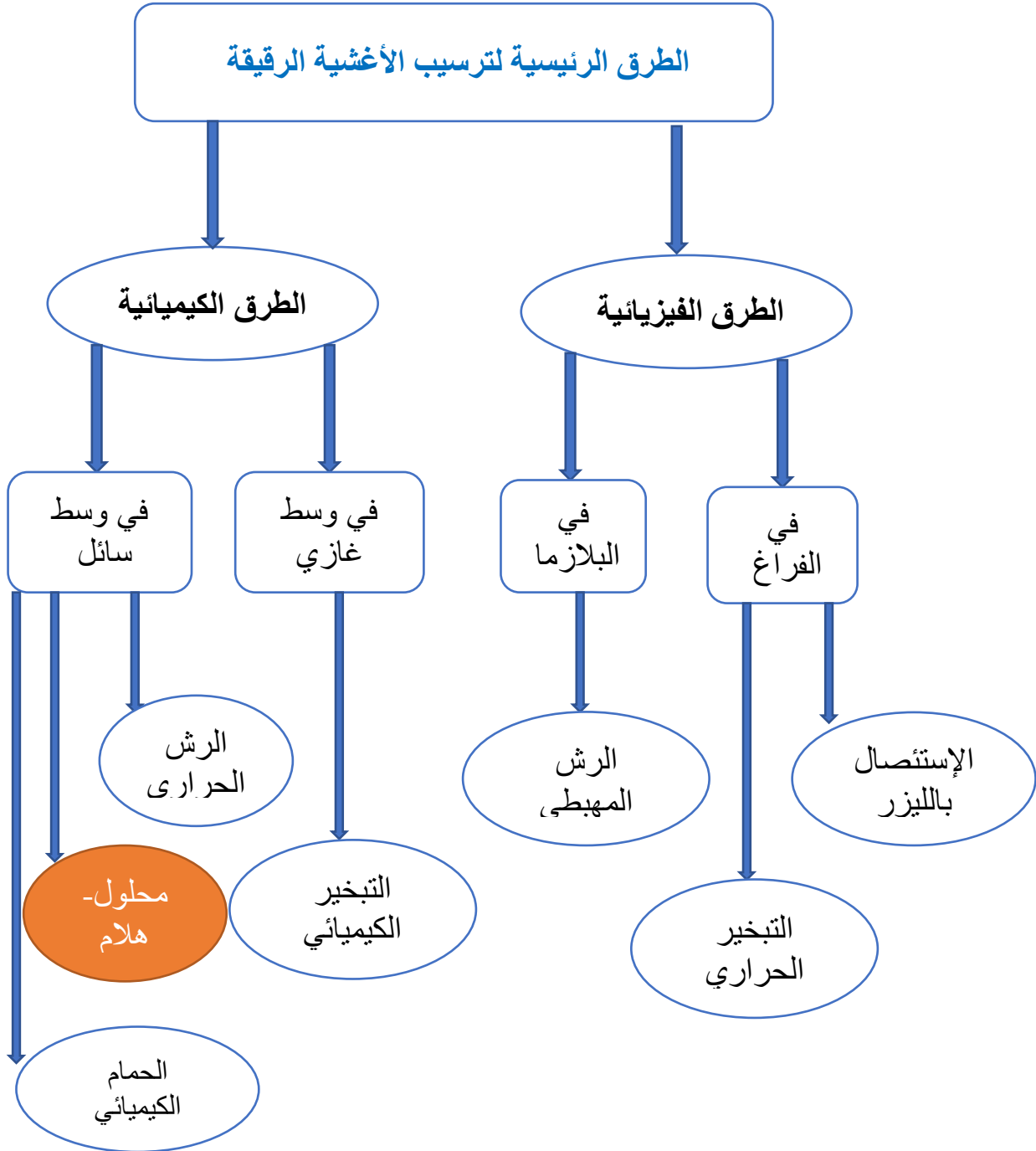
الشكل 4.I: طاقة الطبقة المرسبة كدالة لعدد الطبقات [5].

الجدول 1.I: تمثيل تخطيطي لأنماط النمو الرئيسية الثلاثة للطبقات الرقيقة [8].

النمط المختلط (3D,2D)	نمط الجزر 3D	نمط الطبقات 2D
<p>Mode de croissance Stranski-Krastanov</p>	<p>Mode de croissance de Volmer Weber</p>	<p>Mode de croissance Frank-van der Merwe</p>

### 3.1.I. تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة

تعددت طرائق ترسيب الطبقات الرقيقة نتيجة لتوسع تطبيقاتها واستخداماتها، حيث يعتمد اختيار الطريقة الملائمة على اختلاف طبيعة المواد الأولية المستخدمة من ناحية درجة انصهارها و تبخرها وذوبانها و حدوث تحلل للمادة ونوع الركيزة المرسبة عليها الطبقة. وقد صنفت طرائق تحضير الطبقات الرقيقة بشكل عام إلى طريقتين أساسيتين وهما الطرائق الفيزيائية والطرائق الكيميائية، ويوضح المخطط أدناه أهم طرق ترسيب الطبقات الرقيقة [7]:



المخطط 1.I: عرض لمختلف تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة [3].

2.I. تقنية محلول-هلام

1.2.I. نبذة تاريخية

طريقة محلول-هلام، تم توصيفها من قبل العالم جاك جوزيف إبلمين سنة 1839م، و مع ذلك فقد إستغرق الأمر ما يقرب مئة عام حتى تم تبني هذه الفكرة صناعيا و قدمت على

اثرها أول براءة إختراع عام 1939 م، لإنتاج المرايا بتقنية محلول-هلام من قبل شركة (شوت جلاسويرك) [11،10،9].

هذه العملية التي تطورت بطريقة مهمة على مدى العقود الأربعة الماضية تسمح بتحضير مجموعة متنوعة من الأكاسيد تحت ظروف مختلفة التكوين ( أغشية رقيقة، ألياف و مساحيق)، تقنية التحضير هذه بالسائل تسمى بالكيمياء اللينة لأنها تتمتع بميزة الحصول على مواد مثل الزجاج و السيراميك في درجات الحرارة أقل بكثير من تلك المستخدمة في الأساليب التقليدية أي أنه من الممكن الآن إنتاج المواد مباشرة من ورق في درجة حرارة الغرفة وليس من بوتقة عند  $T=1000\text{ C}^\circ$ . توفر هذه الشروط أيضا إمكانية الجمع بين المركبات العضوية والمعدنية لتشكيل عائلات جديدة من المركبات تختلف في خصائصها الفيزيائية، الكهربائية و الضوئية والمغناطيسية مما يساعد على الاستفادة من هذه التغيرات في تصنيع أجهزة جديدة متعددة الاستخدامات والتطبيقات والتي تدخل في صناعة الأجهزة الالكترونية الدقيقة وأفلام التسجيل المغناطيسية والحساسات الضوئية والخلايا الشمسية وأجهزة الاستشعار عن بعد [11،10].

1. **المحلول:** هو عبارة عن محلول يحوي جسيمات صلبة (معادن) منحلة بواسطة مذيب تسمح الحركة البراونية المستمرة لها ببقائها في السائل وتخضع لقوتين **فان دير فالز** و التفاعل الكهروستاتيكي.

ينقسم المحلول إلى نوعين: محلول حقيقي تكون احد جسيماته في حدود الحجم الحبيبي و محلول غراوني (محلول يتكون من دقائق صلبة صغيرة جدا معلقة في وسط سائل) [12،10].

يكون المحلول مستقرا إذ لم تشكل مجاميع بمرور الوقت، بسبب التفاعلات بين الأنواع المذابة و جزيئات المذيب كونها أكثر أهمية من التفاعلات بين الأنواع و بالتالي تمنع أي تجميع أو ترسيب أو تلبد [10].

2. **الهلام :** يتم تعريفه على أنه نظام من مرحلتين يتم فيه إحتجاز جزيئات المذيب (الماء و الكحول)، في شبكة صلبة ثلاثية الأبعاد مترابطة، عندما يكون السائل عبارة عن ماء فإننا

نتحدث عن أكواجل أو هيدروجال، و إذ كان كحول فإننا نتحدث عن الكوجل، إعتماذًا على ظروف التحضير [10،12].

أيضا هناك نوعان من المواد الهلامية المصنفة وفقا لطبيعة المجموعات الجزيئية:

- مواد هلامية فيزيائية؛

- مواد هلامية كيميائية.

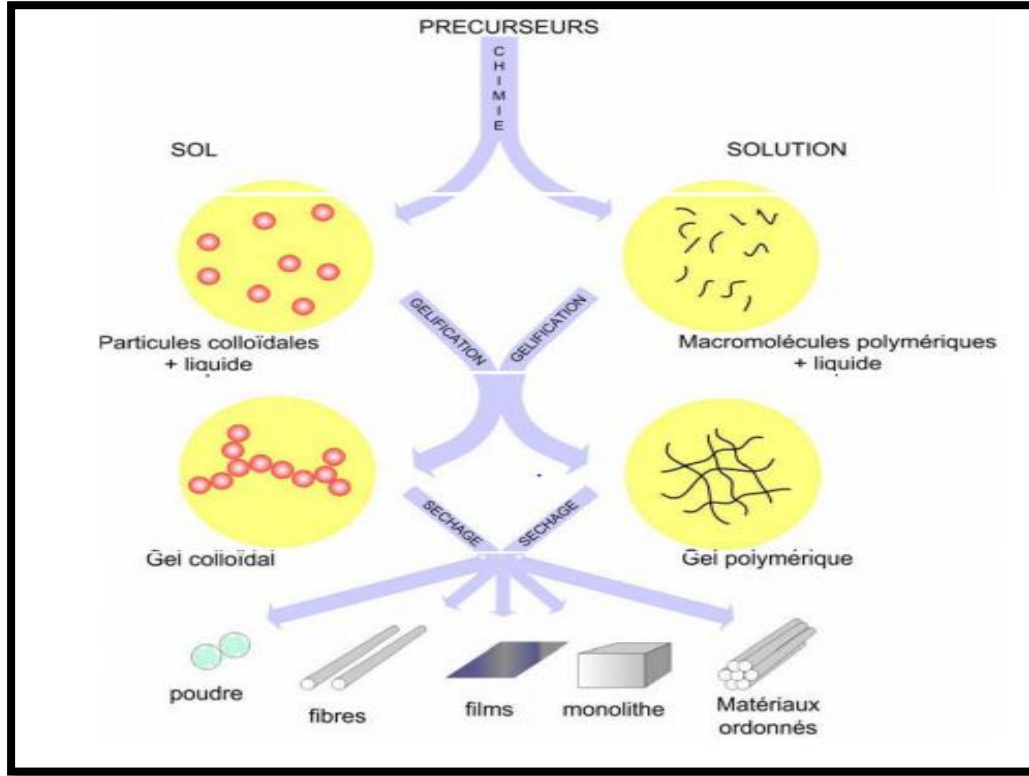
- المواد الهلامية الفيزيائية (المواد الهلامية الغراونية):

عبارة عن شبكة صلبة تتكون من جزيئات غراونية مرتبطة ببعضها البعض بروابط منخفضة الطاقة تتضمن التفاعلات الكهروستاتيكية بين الجسيمات و قوى التماسك من النوع *فان دير فالز*، حيث يتم تجميد النظام عن طريق هذه التفاعلات تحت تأثير الفعل الميكانيكي (التحريض)، في حالة عدم توازن جزيئات المحلول يمكن للجسيمات المجاورة أن تتجمع معًا مما يزيد من لزوجة المحلول الغراوني حتى يتجمد النظام ويتم الحصول على هذا الهلام عن طريق تقليل الفراغات بين الجسيمات [10،12].

- المواد الهلامية الكيميائية (المواد الهلامية البوليميرية):

عبارة عن شبكة بلورية تتكون من جزيئات ضخمة ترتبط ببعضها البعض بروابط عالية الطاقة لأنها تشتمل على روابط كيميائية، تتمتع الشبكة التي تشكلت بعد ذلك في المحلول بإستقرار عالي جدًا، ومن السلانف المستخدمة، ألكوكسيدات المعادن، تم وصف هذه المركبات على نطاق واسع من طرف برادلي صيغتها الكيميائية هي  $M(OR)_n$ ،  $OR$ : هي مجموعة عضوية قابلة للتحلل في الماء؛  $R$ : هي مجموعة ألكيل؛  $M$ : معدن التكافؤ. إنها في شكل سائل قابل للإمتزاج في مذيب عضوي مناسب، تتشكل هذه المواد الهلامية الكيميائية عن طريق تفاعلات التحلل المائي و التكتيف [10].

كما يمثل الشكل 5.I الأنواع المختلفة لتشكيل المواد التي تم الحصول عليها من خلال عملية محلول-هلام [13].



الشكل 5.I: الأنواع المختلفة لتشكيل المواد التي تم الحصول عليها من خلال عملية

محلول-هلام [13].

### 2.2.I. تفاعلات محلول-هلام

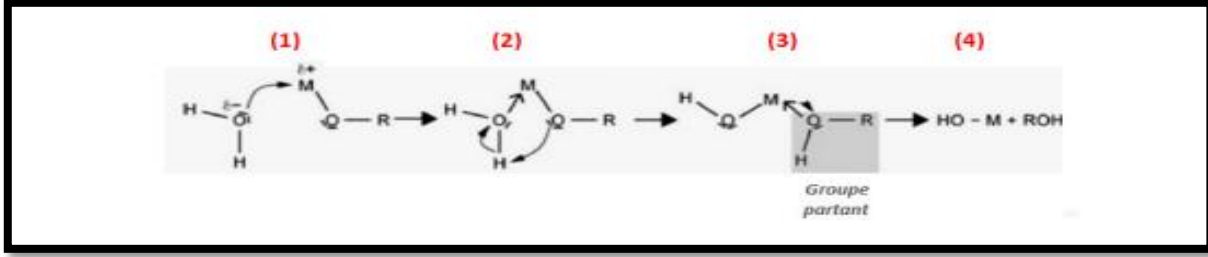
تخفف ألكوكسيدات المعادن أولاً في مذيب عضوي (عادة كحول)، تحدث التفاعلات في محلول-هلام من خلال بلمرة آلية غير عضوية تعتمد على تفاعلين: التحلل المائي و التكثيف [14].

#### 1. التحلل المائي:

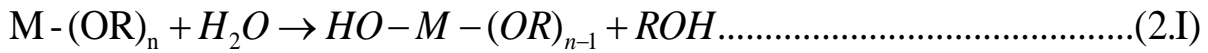
أول تفاعل لعملية محلول-هلام هو تفاعل التحلل المائي ( الشكل 6.I)، و الذي يبدأ عند إضافة ( الماء او كحول) لي تتكثف ألكوكسيدات المعادن في درجة حرارة الغرفة، يجب أن يبدأ التحلل المائي لمجموعة -OR هذه الخطوة ضرورية لتكوين مجموعات هيدروكسيل -OH، ويمكن تفسير هذا التفاعل على النحو التالي [16]:

- (1) الماء ( يعمل كقاعدة لويس ) يتفاعل مع جزيء ألكوكسيد المعادن (حمض لويس)؛
- (2) تفاعل نقل البروتون؛
- (3) إطلاق جزيء كحول؛

(4) يتحلل ألكوكسيد المعدن (M-OH).



الشكل 6.I: رسم تخطيطي لآلية تفاعل التحلل المائي.



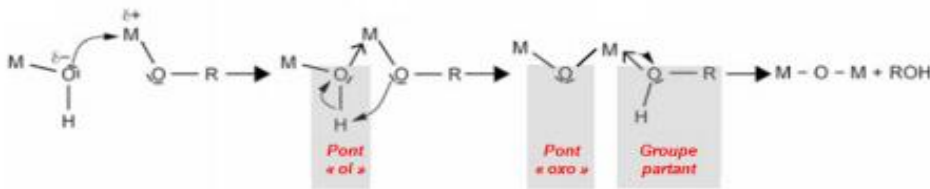
يتأثر تفاعل المعادلة (2.I) بشكل أساسي بالعوامل التالية [14]:

- طبيعة مجموعة ألكيل (R-);
- طبيعة ألكوكسيد المعدن ( طبيعة المذيبات);
- النسبة المولية للماء/ألكوكسيد [15].

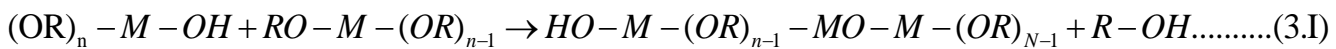
2. التكتيف:

خطوة التحلل المائي متبوعة بتفاعلات التكتيف مما تسبب في إنشاء روابط M-O-M.

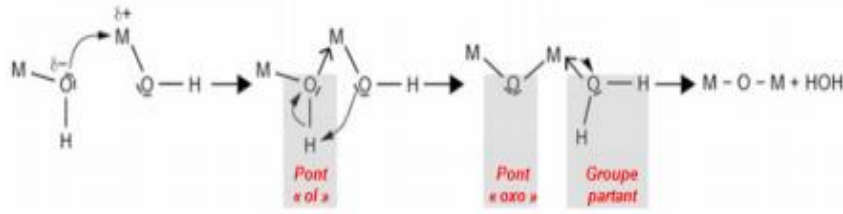
- التكتيف ألكوسولاسيون: جزيء ألكوكسيد معدني (غير متحلل) يتحد مع جزيء ألكوكسيد معدني متحلل بالماء، يتشكل جسر (رابطة) oxo بين المعدنين ويتحرر جزيء كحول (الشكل 7.I) [15].



الشكل 7.I: رسم بياني تمثيلي لآلية التكتيف.



التكتيف عن طريق الأكسدة: يتحد اثنان من ألكوكسيدات معدنية متحللة لتشكيل جسر oxo بين المعادن و في هذه الحالة يتم إطلاق جزيء ماء (الشكل 8.I).



الشكل 8.I: رسم بياني تمثيلي لآلية التكتيف بالتأكسد [15].



### 3.I. العوامل المؤثرة على تفاعلات محلول-هلام

1.3.I. درجة الحرارة: هي العامل الأول الذي يجب مراعاتها في أي تفاعل كيميائي، من الواضح أنه كلما ارتفعت درجة الحرارة زادت سرعة التفاعلات [14].

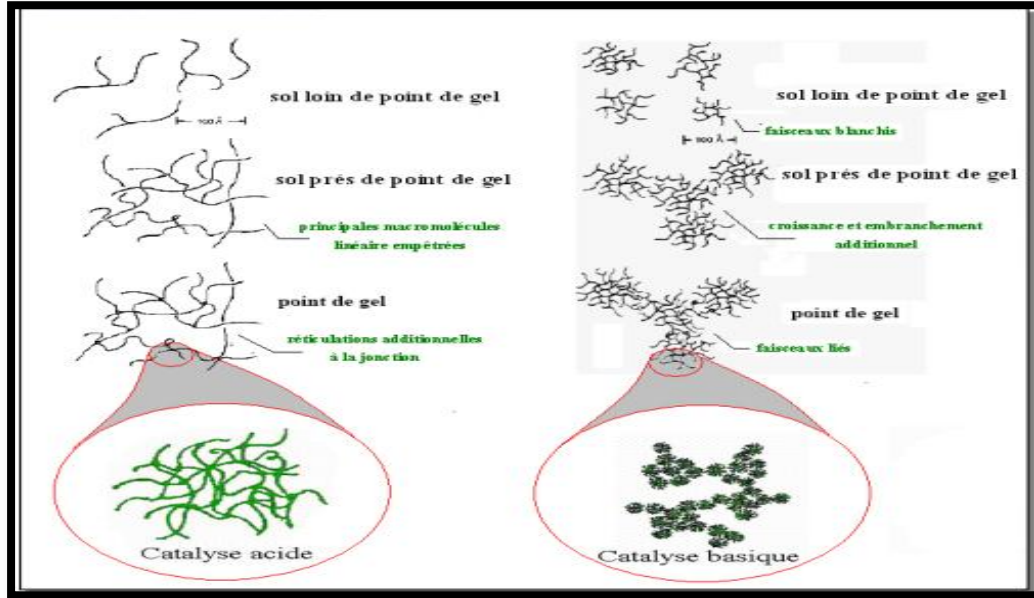
2.3.I. المذيب: الألكوكسيدات المعادن غير قابلة للامتزاج في الماء، لذلك من الضروري خلطها في مذيب مناسب ويضاف إليه عادة محفزات تساعد على تسريع التفاعلات [14].

3.3.I. الـ PH: يلعب PH الوسط دورا مهما في تطور التفاعل في الواقع أن أيونات  $H_3O^+$  و  $OH^-$  ليس لها نفس التأثير على نوع التفاعل: الكاتيون  $H_3O^+$ ، يجذب الأكسجين و يسهل إستبدال مجموعة OR بواسطة OH (التحلل المائي)، في حين أن أيون  $OH^-$  يجذب بواسطة المعدن M، يفضل تكوين رابطة M-O-M (التكتيف) [10].

من هنا يمكن القول أن: الوسط الحمضي يسرع التحلل المائي ويبطئ التكتيف، ويعزز نمو الشبكة و يؤدي إلى تشكيل محلول بوليميري (الشكل 9.I)، وهذا النوع من التحفيز يستخدم في حالة إنتاج الطبقات الرقيقة [13،16].

بينما الوسط القاعدي يسرع التكتيف و يعزز عملية التنوي و يؤدي إلى تكوين محلول غراوني (الشكل 9.I)، و يفضل استخدام هذا النوع من التحفيز في حالة تحضير المساحيق [13،16].





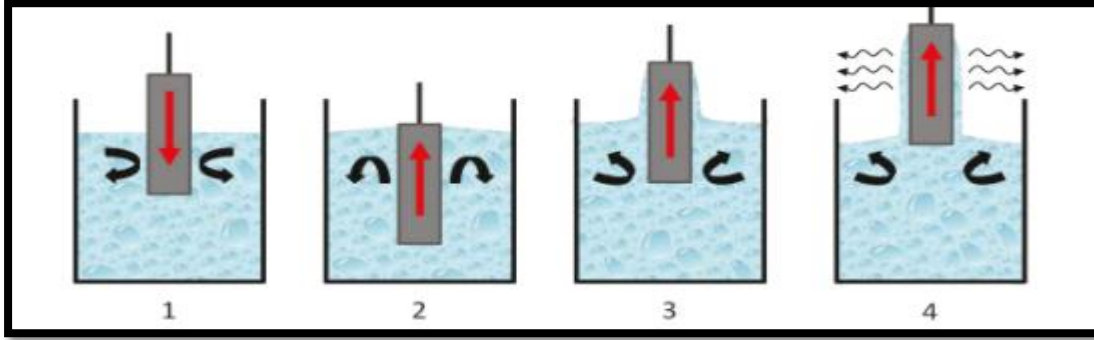
الشكل 9.I: التجمعات المختلفة الممكنة للمجموعات البوليمرية و الغراونية حسب نوع التحفيز [13].

#### 4.3.I. المعالجة الحرارية:

على الرغم من أن عملية تجعل من الممكن الحصول على مواد صلبة في درجة حرارة الغرفة، إلا أنه غالبًا ما يكون من الضروري اللجوء إلى المعالجة الحرارية للطبقات التي تم الحصول عليها من أجل تحسين خصائصها. ستتم هذه المعالجة الحرارية عند درجة حرارة عالية وستؤدي إلى تحولات هيكلية جديدة لشبكة الأكسيد [14].

#### 4.I. طريقة الترسيب بالغمس-السحب

تتم هذه الطريقة من خلال غمس الركيزة في المحلول في أقل من دقيقة ومن ثم سحبها في ظل ظروف الاختيارية لتحضير (سرعة السحب، درجة حرارة الغرفة) للحصول على سمك منتظم. أثناء عملية السحب يتدفق السائل على سطح الركيزة لتغطي في نهاية المطاف بطبقة موحدة ذو مسامية عالية [17]، ويمكن تقسيم العملية إلى خمس مراحل: الغمر وبدء السحب و الترسيب، السحب الكلي و التبخر [2]، (الشكل 10.I) تمثيل تخطيطي لطريقة الترسيب بالغمس – السحب [18،19].



الشكل 10.I: رسم تخطيطي لعملية الترسيب بالغمس-السحب. 1: الركيزة مغمورة في محلول المادة المراد ترسيبها ؛ 2: الركيزة تبقى لبضع عشرات من الثواني في المحلول ؛ 3: يتم سحب الركيزة من المحلول بشكل منتظم قدر الإمكان (وفق سرعة سحب منتظمة) ؛ 4: ترسب الطبقة الرقيقة [18].

- سمك الطبقة:

تنتج عن ستة قوى: لزوجة المحلول، الضغط، قوة السحب، قوة الجاذبية، قوى التوتر السطحي وتدرجه، فمن الممكن ضبط هذه القوى من أجل الحصول على السماكة المطلوبة، عندما تكون لزوجة السائل و سرعة سحب الركيزة عالية يقل الانحناء (الشكل 11.I) [17].

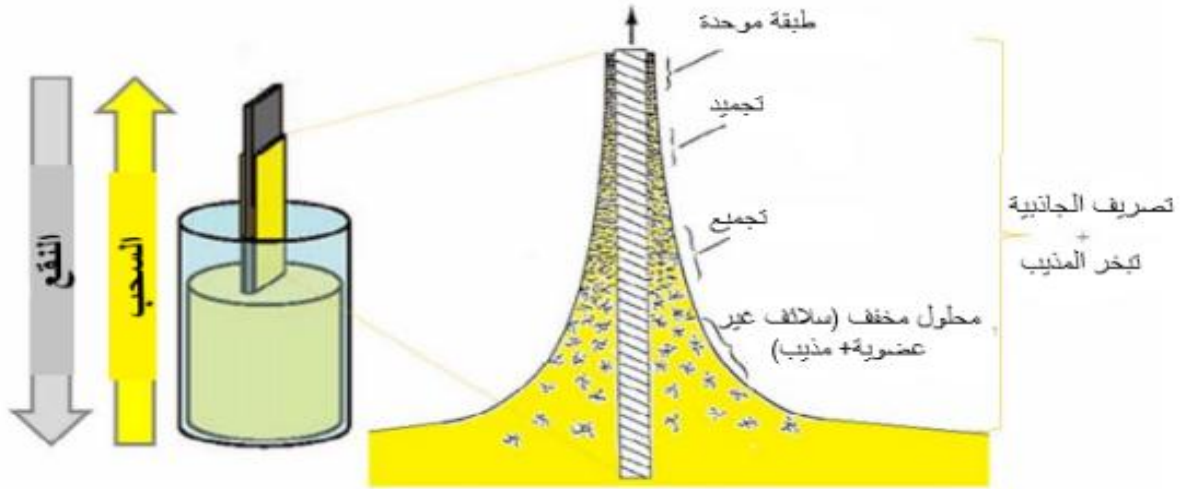
تعطى بالعلاقة :

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

C: ثابت السوائل.

أما في حالة سرعة سحب الركيزة و لزوجة السائل منخفضة وهو ما يحدث في عملية محلول-هلام، يتم تعديل المعادلة السابقة بمراعاة التوتر السطحي:

$$d = 0.94 \frac{(\eta v_0)^{2/3}}{\gamma_{lv}^{1/6} \sqrt{\rho g}} \dots\dots\dots(6.I)$$

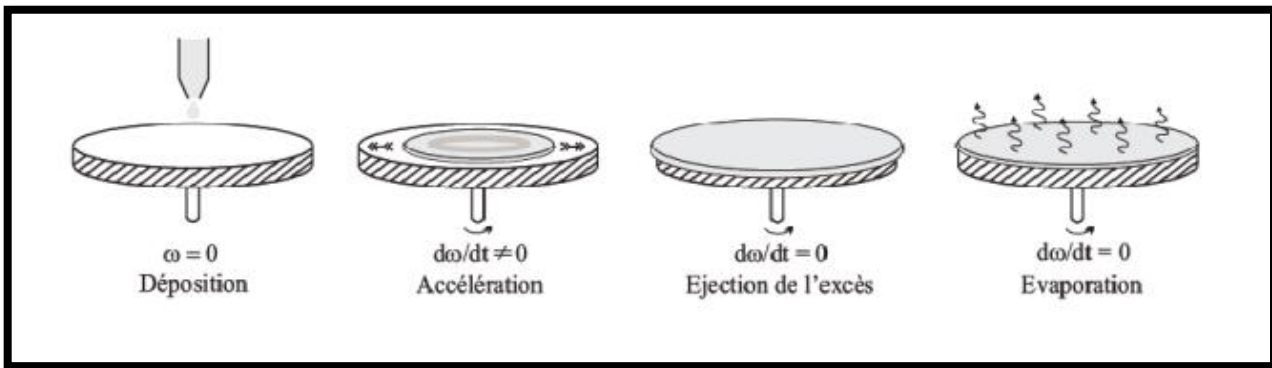


الشكل 11.I: رسم تخطيطي لتوازن عملية الترسيب بالسحب [14].

### 5.I. طريقة الترسيب بطرد المركزي

تسمح هذه التقنية من ترسيب محلول عن طريق الطرد المركزي يتم ترسيبه من خلال أخذ قطرات من المحلول المراد ترسيبه بواسطة ماصة وسكبه على ركيزة والبدء بعملية التدوير، تتميز هذه التقنية بكونها سهلة التنفيذ وتعطي نتائج ممتازة على ركائز مسطحة. يمكن تقسيم طريقة الترسيب هذه إلى أربعة المراحل موضحة في الشكل 12.I أدناه.

- (1) سكب المحلول على الركيزة؛
- (2) بداية الدوران: تؤدي مرحلة التسريع إلى تدفق السائل نحوه خارج الركيزة؛
- (3) سرعة دوران ثابتة تسمح بإخراج السوائل الزائدة على شكل قطرات مما يؤدي إلى توزيع المحلول بتجانس على كامل الركيزة؛
- (4) تبخر المذيبات الأكثر تطايرًا مما يزيد من تقليل سمك الطبقات المرسبة [17، 18].



الشكل 12.I: مراحل الترسيب بواسطة تقنية الطرد المركزي [12].

يتناسب سمك الطبقة عكسياً مع سرعة الدوران ولكنه يعتمد أيضاً على لزوجة المحلول ومدة الدوران. يصف **مايرهوفر** العلاقة بين سمك الطبقة النهائي (d)، و مع السرعة الزاوية للدوران ( $\omega$ ) بـ (rad/s) ومعامل اللزوجة ( $\eta$ ) بـ ( $\text{Kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) ومعدل تبخر المذيب (m) [10]:

$$d = \left( \frac{1 - \rho_A}{\rho_{A0}} \right) \left( \frac{3\eta.m}{2\rho_{A0}.\omega^2} \right)^{\frac{1}{3}}, \dots\dots\dots(7.I)$$

حيث:  $\rho_A$ : كتلة المذيب المتبخر لكل وحدة حجم بـ ( $\text{Kg.m}^{-3}$ ).

$\rho_{A0}$ : الكتلة الأولية للمذيب.

توضح هذه العلاقة أنه من الممكن بالنسبة إلى لزوجة معينة، ضبط سماكة الطبقة عن طريق تثبيت سرعة الدوران [10].

### I. 6. محاسن و عيوب طريقة محلول-هلام:

يمكن في مايلي ذكر بعض المحاسن والعيوب لطريقة محلول –هلام.

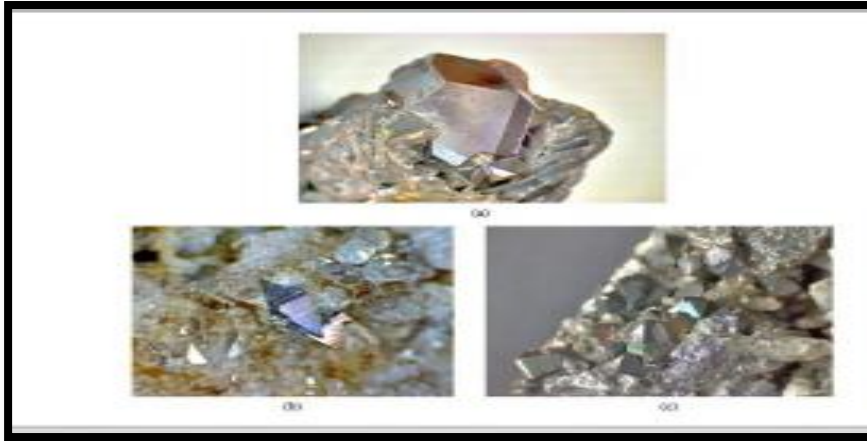
#### الجدول 2.I: محاسن و عيوب طريقة محلول هلام.

• العيوب [2]:	• المحاسن [20]:
1- تكثيف المادة خطوة حساسة يمكن أن تؤدي إلى شقوق .	1- بساطة المعدات وسهولة استخدام المواد
2- السماكة الصغيرة للطبقات، لذلك علينا أن نفعل عدة مراحل من الترسيب والتجفيف من اجل الحصول على سمك عدة مئات من النانومتر.	يسمح بإنتاج المواد مباشرة في أشكال أكثر تنوعاً (طبقات رقيقة و ألياف و مساحيق الدقيقة و أيضاً مواد صلبة).
3- ارتفاع تكلفة السلائف.	2- تعديل خصائص المادة حسب احتياجات الاستخدام عن طريق التحكم في تفاعلات التكثيف.
4- التعامل مع كمية كبيرة من المذيبات.	3- تعطي مواد نقية و متجانسة.
	4- توليد مواد جديدة متعددة المكونات لا يمكن الوصول إليها بطرائق أخرى.
	5- تكلفة منخفضة.

**7.I. ثنائي أكسيد التيتانيوم**

تم اكتشاف  $TiO_2$  في عام 1791 من طرف وليام جريجور في شكله ألمنيت تحت اسم **ميناكيت**. بعد 4 سنوات فقط أطلق عليها **مارتن كلابروث**، الكيميائي الألماني اسم التيتانيوم و قد كان مخطئا، فما وصفه بالتيتانيوم كان في الواقع ثنائي أكسيد التيتانيوم (الشكل 13.I)، تم التصحيح بعد بضع سنوات [21].

لم يتم العثور على التيتانيوم نقياً في الطبيعة أبداً، فهو دائماً ما يتواجد مع عناصر أخرى في الصخور أو الرواسب. و هذا الأكسيد متوفر نسبياً في القشرة الأرضية وغير مكلف، وقد تم استعماله منذ عدة عقود كصبغة بيضاء في الدهانات والأوراق والبلاستيك [10،22].  
شهد هذا المركب اهتماماً متزايداً في العديد من التطبيقات لما يتميز به من خصائص مختلفة. من أهم هذه التطبيقات التحفيز الضوئي، الطلاءات المضادة للانعكاس، مستشعرات الغاز، أجهزة تعتمد على بلورات المعادن مثل الخلايا الضوئية [14].



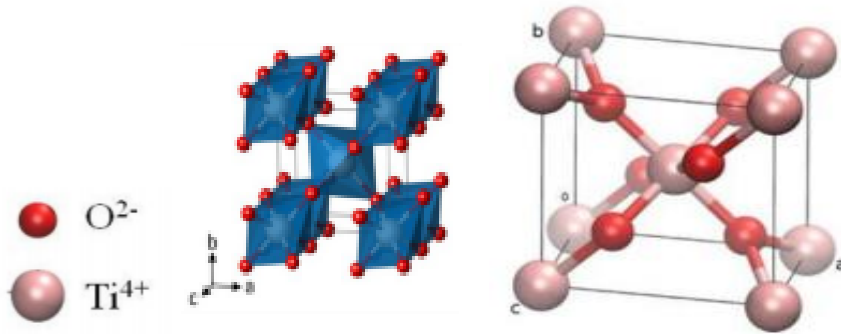
الشكل 13.I: (a) روتيل، (b) اناتاز، (c) بروكيت [21].

**8.I. خصائص ثنائي أكسيد التيتانيوم****1.8.I. الخصائص البنيوية**

يمكن العثور على ثنائي أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  في الطبيعة في ثلاثة أطوار مختلفة روتيل، الأناتاز، البروكيت، تتكون هذه الأطوار من بنية ثماني السطوح ترتبط لتشكل البنية البلورية، يتكون كل مجسم ثماني من أيون  $Ti^{+4}$  محاط بستة أيونات  $O^{-2}$  [23].

## 1. طور الروتيل

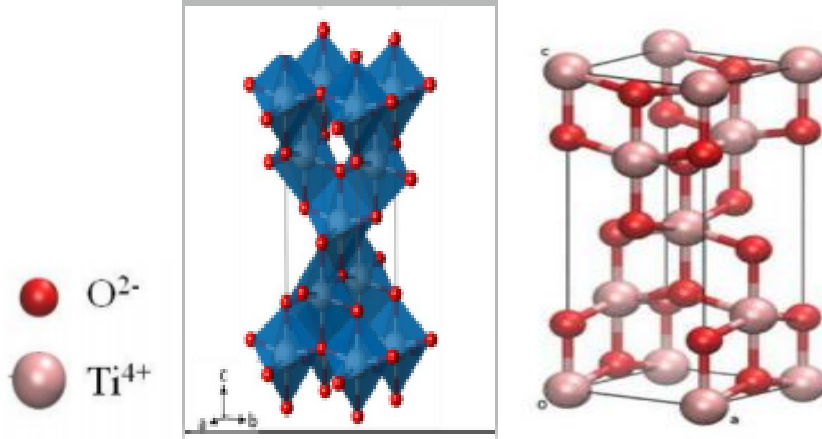
بنيته البلورية ( $R\text{-TiO}_2$ ) من تماثل رباعي تيتراغونال، لاحظ الشكل 14.I بحيث تحتل الكاتيونات  $\text{Ti}^{4+}$  نصف مواضع المجموعة  $\text{TiO}_6$  (المجسم الثماني) التي ترتبط بعضها بالحواف و الرؤوس مما يؤدي إلى إنتاج مكس سداسي مشوه لأيونات  $\text{O}^{2-}$  مع أربع روابط  $\text{Ti-O}$  قصيرة ( $1,945 \text{ \AA}$ ) و اثنان من الروابط طويلة القمم ( $1,979 \text{ \AA}$ ). بالنسبة إلى ذرات الأكسجين، فكلها مرتبطة بثلاث ذرات من التيتانيوم (رابطين قصيرتين وأخرى طويلة). و يعتبر هذا الأخير الطور الأكثر استقرارا لـ  $\text{TiO}_2$  في الحالة الحجمية [23]



الشكل 14.I: البنية البلورية لطور الروتيل [24،25].

## 2. طور الأناز

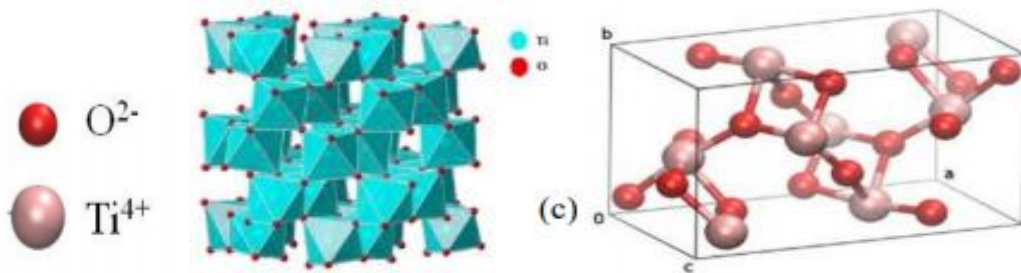
البنية البلورية للأناز ( $A\text{-TiO}_2$ ) هي أيضا من التماثل الرباعي (لاحظ الشكل 15.I) باستثناء أن المسافات بين الذرات في البلورة يتم تقصيرها بشكل طفيف جدا مقارنة بالروتيل: أربع روابط قصيرة ( $1,933 \text{ \AA}$ ) واثنين من الروابط الطويلة ( $1,978 \text{ \AA}$ ) لكل ذرة تيتانيوم. ذرات الأكسجين هي ثلاثية التكافؤ (اثنين من الروابط القصيرة ورابطة طويلة واحدة) مع ذرات التيتانيوم. يتشارك الأناز العديد من الخصائص مع الروتيل، وخاصة الصلابة والكثافة. هيكله يختفي تماما عند درجة حرارة أعلى من  $700\text{C}^\circ$  التحول أناتاز- روتيل (تحول طوري لا عكوس)، لكن يمكن أن يحدث هذا التحول عند درجات حرارة أقل من  $700\text{C}^\circ$  في حالة الأغشية الرقيقة أو في حالة المواد النانوية [24].



الشكل 15.I: البنية البلورية لطور اناتاز [24،25].

### 3. طور بروكيت

البروكيت ( $B\text{-TiO}_2$ ) هو طور غير مستقر نسبياً، لذا من الصعب إعداده مخبرياً ولكن من الممكن العثور عليه كطور ثانوي مع الأناتاز و الروتيل في حالة الأغشية الرقيقة أو في الحالة النانوية لـ  $\text{TiO}_2$ . ينتمي البروكيت (الشكل 16.I)، إلى نظام بلوري معيني مستقيم، لديه بنية أكثر تعقيداً من الطورين السابقين، ويظهر عند درجات الحرارة الأعلى نسبياً من تواجد طور الروتيل و يتحول إليه أنياً عند  $750\text{ C}^\circ$ ، وهو يتشارك مع الروتيل في بعض الخصائص من بينها اللون، الصلابة، الكثافة وطول الرابطة  $\text{Ti-O}$  [24].



الشكل 16.I: البنية البلورية لطور البروكيت [24،25].

فيما يلي الجدول 3.I يلخص بعض خصائص البيانات البلورية لـ  $\text{TiO}_2$

الجدول 3.I: الخصائص الهيكلية و الفيزيوكيميائية لأشكال التآصل الرئيسية من  $TiO_2$ 

[21].

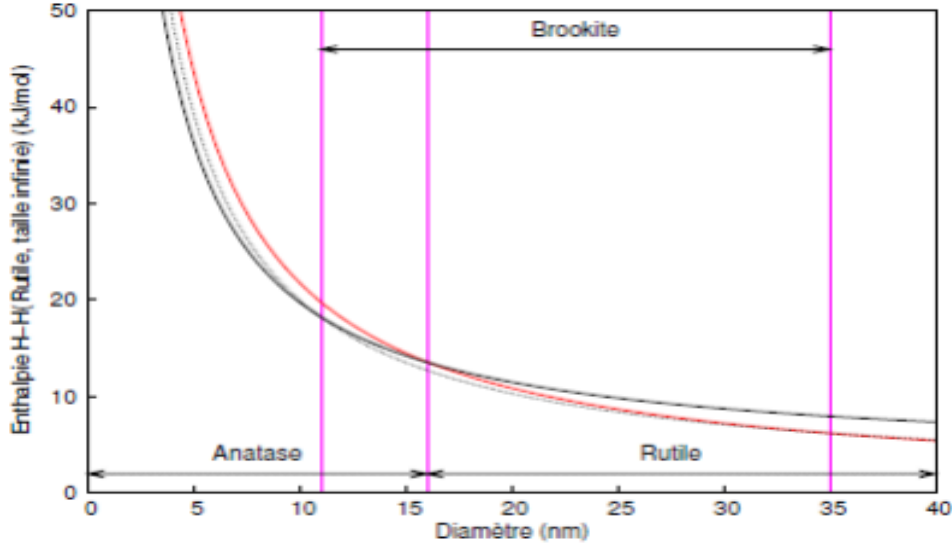
الطور	أناتاز	روتيل	البروكيت
الهيكل	رباعي	رباعي	معيني
عدد الجوار الأقرب	4	2	8
ثوابت شبكة (Å)	a = b = 3,785 c = 9,514	a = b = 4,594 c = 2,958	a = 9,184 , b = 5,447 c = 5,145
نصف القطر الايوني	r(Ti <sup>4+</sup> ) = 0,605 r(O <sup>2-</sup> ) = 1,36	r(Ti <sup>4+</sup> ) = 0,605 r(O <sup>2-</sup> ) = 1,36	r(Ti <sup>4+</sup> ) = 0,605 r(O <sup>2-</sup> ) = 1,36
الكتلة الحجمية (g/cm <sup>3</sup> )	3.89	4.24	4.12
معامل الإنكسار	2.56-2.48	2.61-2.90	2.58-2.70
طاقة الفجوة (eV)	3.20	3.05	3.14

2.8.I. استقرار الديناميكي الحراري للأطوار البلورية لـ  $TiO_2$ :

يعتبر الروتيل الطور الأكثر استقرارا في الحالة الحجمية للمواد و يرجع ذلك إلى تأثير الطاقة الحجمية على خصائصها، بينما يعد طور الأناتاز الأكثر إستقرارا في المواد النانوية و يرجع هذا الانعكاس إلى تأثير الطاقة السطحية على الخصائص. في الواقع أظهرت دراسة تجريبية أهمية تأثير البعد الحبيبي النانوي **D** على استقرار الأطوار: (انظر الشكل 17.I) [24].

- $D \leq 11(\text{nm})$  ← الطور الاكثر استقرارا هو طور **الأناتاز**.
- $11(\text{nm}) < D \leq 35(\text{nm})$  ← الطور الاكثر استقرارا هو طور **البروكيت**.
- $D < 35(\text{nm})$  ← الطور الاكثر استقرارا هو طور **الروتيل**.

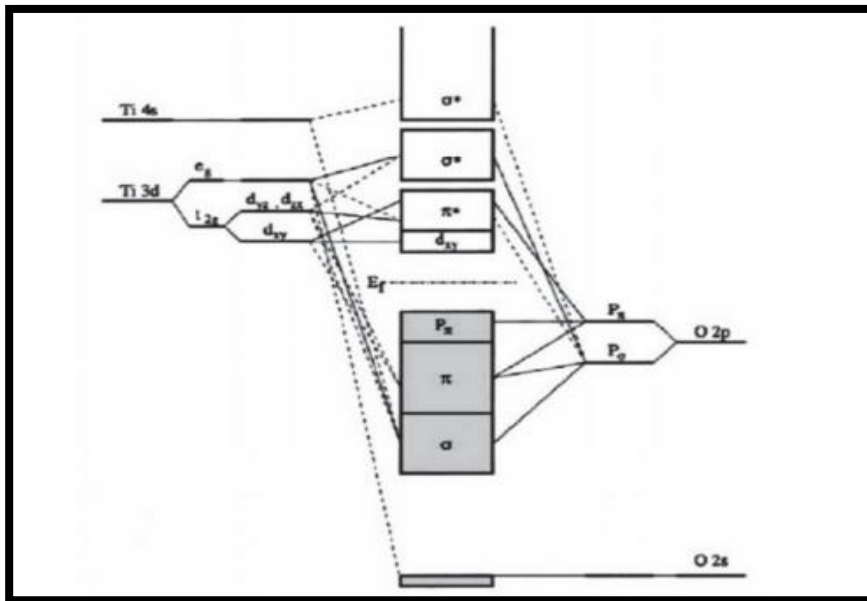




الشكل 17.I: تطور المحتوى الحراري لأناتاز (الخط السميك) والروتيل (الخط الرفيع) والبروكيت (الخط المنقط) كدالة لحجم البلورات النانوية. تتوافق الخطوط الرئيسية مع انتقال بروكيت-أناتاز بقطر 11 نانومتر ، وانتقال أناتاز-روتيل بقطر 16 نانومتر وانتقال بروكيت الروتيل عند 35 نانومتر [24].

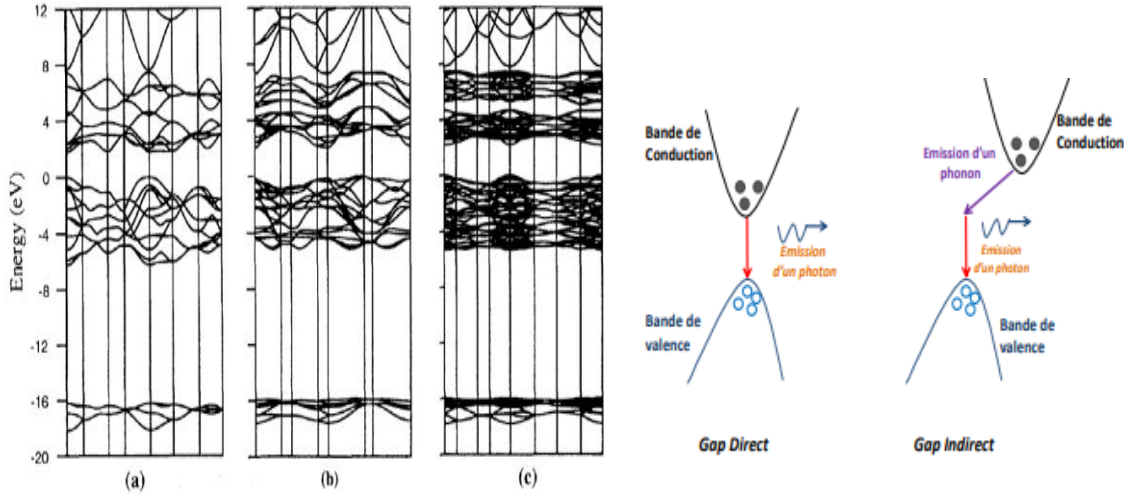
### 3.8.I الخصائص الإلكترونية

تختلف المستويات الإلكترونية لـ  $TiO_2$  باختلاف الشبكة البلورية لكل طور من الأطوار الثلاثة يؤدي تراكب المستويات الطاقوية من نوع (2P) المشغولة بأيونات الأكسجين إلى تشكيل عصابة التكافؤ (BV)، بينما تتشكل عصابة التوصيل (BC) من تراكب جزء كبير من مدارات ثلاثية الأبعاد لأيونات التيتانيوم، كما هو مبين في الشكل 18.I [23].



الشكل 18.I: مخطط البنية الإلكترونية [23].

وهكذا يتم تقديم  $\text{TiO}_2$  كمادة نصف ناقلة ذات فجوة طاقة ممنوعة  $E_g$  كبيرة، وبالتالي فإن فجوات روتيل وهي فجوة مباشرة، والأناتاز هي فجوات غير مباشرة، ولها قيمة  $3.02 \text{ eV}$  ( $411 \text{ nm}$ )،  $3.23 \text{ eV}$  ( $384 \text{ nm}$ ) على التوالي، وترتبط هذه القيم بشدة إمتصاص الأشعة فوق البنفسجية (الشكل 19.I) [26].



الشكل 19.I: بنية نطاق الطاقة لـ: (a) روتيل و (b) أناتاز و (c) بروكيت [26، 27].

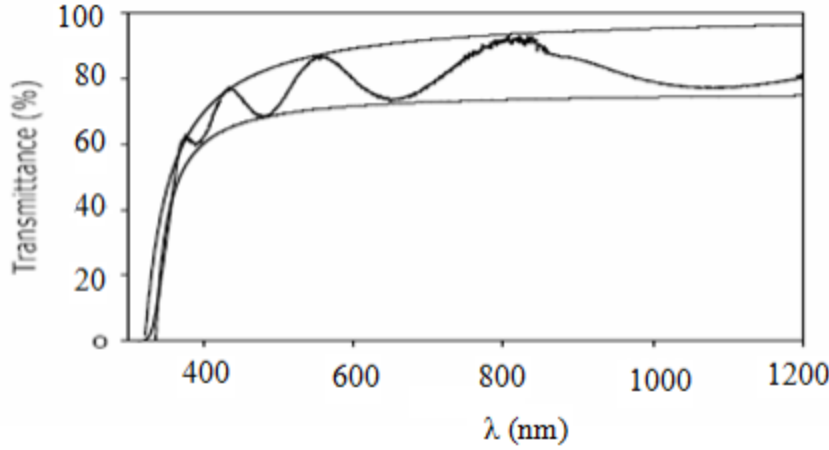
#### 4.8.I الخصائص البصرية

##### 1. معامل انكسار $\text{TiO}_2$

الأنواع المختلفة من ثنائي أكسيد التيتانيوم لها معامل انكسار عالي  $n$  في المجال المرئي. من بين المراحل البلورية الثلاث المستقرة، يحتوي الروتيل على أكبر معامل انكسار ( $n=2.66$ ) أعلى من ذلك الخاص بطور الأناتاز ( $n=2.54$ ) [26].

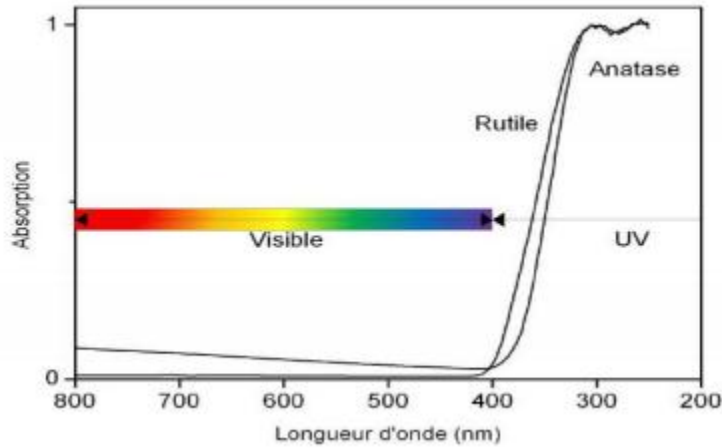
##### 2. النفاذية

في المجال المرئي، تتمتع أفلام  $\text{TiO}_2$  بنفاذية عالية ( $> 60-80\%$ ) كما هو موضح في الشكل 20.I، و يفسر ظهور أهداب التداخل نتيجة للتداخل في الحد الفاصل من واجهات الثنائية الهواء-الطبقة و الطبقة-الركيزة [26].



الشكل 20.I: طيف النفاذية لفيلم  $TiO_2$  بقيمه القصوى والدنيا [26].

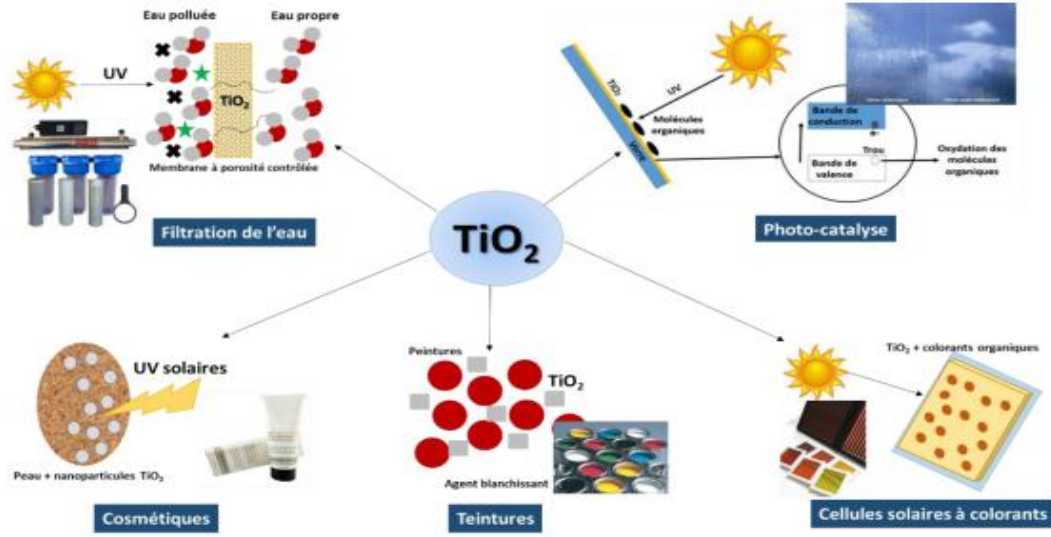
أما بالنسبة للامتصاص يكون في مجال الأشعة فوق البنفسجية، وتحدث هذه الظاهرة بتوافق الشعاع المسلط مع طاقة العصابة الممنوعة أين تحدث الانتقالات الالكترونية بين نطاق التكافؤ ونطاق التوصيل (الشكل 21.I).



الشكل 21.I: امتصاص ثنائي أكسيد التيتانيوم في نطاق الأشعة فوق البنفسجية [26].

## 9.I. تطبيقات ثنائي أكسيد التيتانيوم $TiO_2$

لثنائي أكسيد التيتانيوم العديد من التطبيقات (الشكل 22.I) بسبب الخمول الكيميائي، ويعتبر مادة غير سامة ذو تكلفة منخفضة، ومعامل انكسار عالي. تم إدخاله في الصناعة في أوائل القرن العشرين، ليحل في البداية محل الأصباغ البيضاء. في الواقع يتم استخدامه كصبغة بيضاء في الدهانات الزخرفية أو المعمارية في المباني الخشبية والأثاث وصناعة السيارات، تطبيقاتها متنوعة للغاية كما أنها تستخدم في التحفيز الضوئي، التجميل، الخلايا الشمسية، الموجات الموجهة، الأنظمة الكهربائية و مستشعر غاز... إلخ [28].

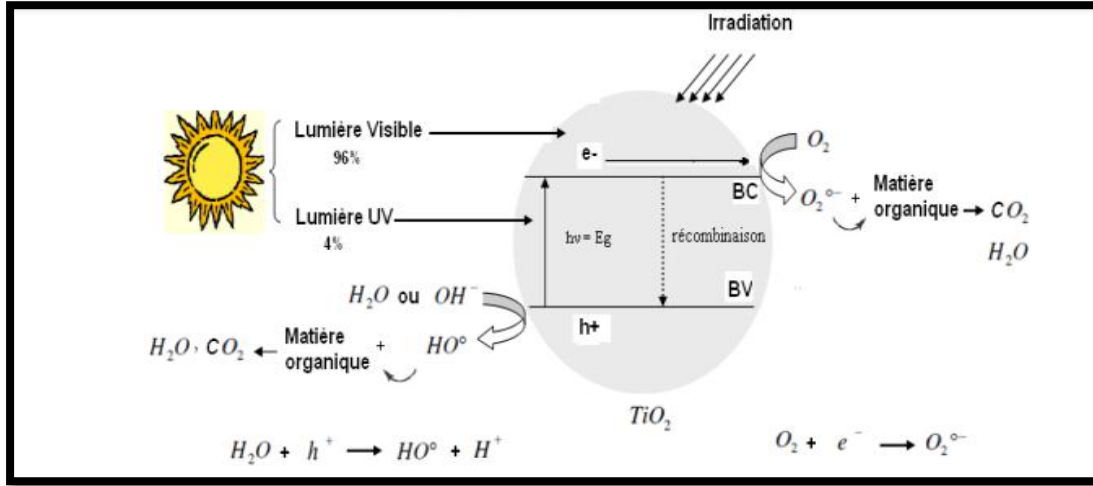


الشكل 22.I: مجالات تطبيق ثاني أكسيد التيتانيوم [29].

### 1.9.I. مبدأ التحفيز الضوئي

المحفز يسرع من معدل التفاعلات الكيميائية من خلال تقليل وقت التفاعل، يقلل المحفز من استهلاك الطاقة المرتبط بتحويل المواد المتفاعلة، تتمثل ميزة المحفز في أنه لا يشارك في التفاعل ولا يستهلك ولا يتحول، ولا يحتاج إلى أن يكون موجودًا بكميات كبيرة ليكون فعالاً. يمكن أن يكون المحفز إنزيمي أو من أصل معدني مثل ثنائي أكسيد التيتانيوم. يعتمد التحفيز الضوئي على مبدأ تنشيط محفز من نوع أنصاف النواقل بواسطة الطاقة الضوئية. الطاقة المطلوبة لهذه الإثارة تتوافق مع طاقة النطاق الممنوع، خلال هذه العملية يتم إنشاء زوج "الثقب – الإلكترون" وسمي بهذا الاسم بسبب هجرة إلكترون المثار نحو نطاق التوصيل الذي يترك فجوة في نطاق التكافؤ [26].

يسمح امتصاص الفوتونات على سطح  $TiO_2$  بإنتاج أنواع مؤكسدة أو تقليلها عن طريق عمليات الالتقاط، إعادة التركيب وتفاعلات الأكسدة والإرجاع، وتولد أنواعًا جذرية من الأكسجين (ROS) يمكن أن تتسبب في تفكيك الجزيئات العضوية (الشكل 23.I) [22].



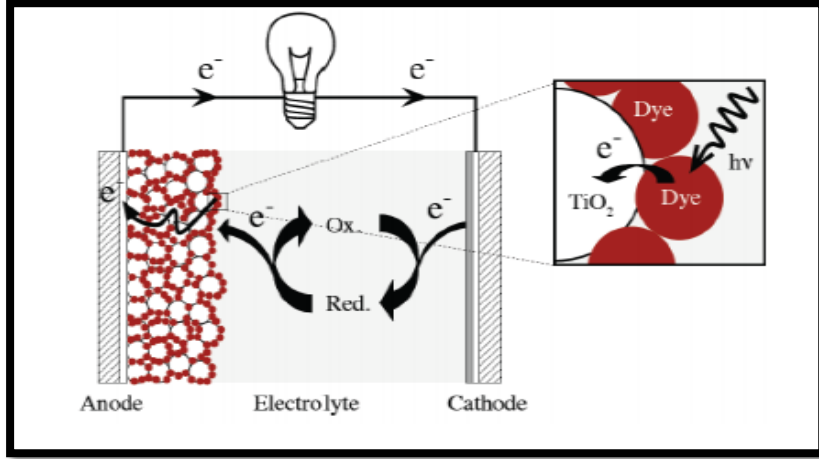
الشكل 23.I: عملية التحفيز الضوئي [30].

## I. 2.9. الكهروضوئية

انطلقت أحد التطبيقات في أوائل التسعينيات، وهو يتعلق بالخلايا الكهروضوئية، تم فتح هذا المجال الجديد من التطبيقات بشكل كبير من خلال اختراع **جراتزل ميكال**. وتدعى الخلايا الشمسية الصبغية الحساسة للضوء بخلايا **جراتزل**، وهي خلايا تنتج الكهرباء عند تعرضها إلى الضوء (الفوتونات) ويعد امتصاص الضوء ونقل الشحنة مهمتين منفصلتين في خلايا **جراتزل** [21].

قد حظيت الخلايا الشمسية الصبغية بالكثير من الاهتمام كبديل منخفضة التكلفة لإعادة التشكيل لأجهزة أنصاف النواقل التقليدية، يتكون (خلية شمسية حساسة للضوء) من فيلم نانوي محضر من طبقة **A-TiO<sub>2</sub>** [31].

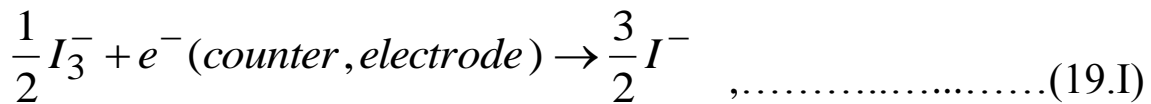
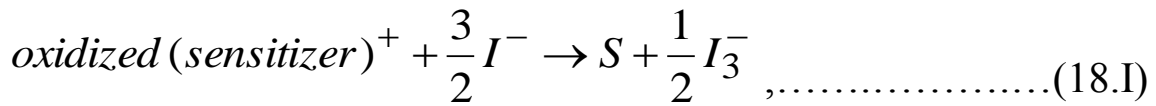
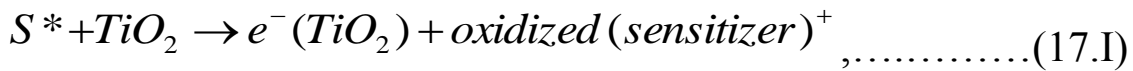
يتم امتصاص الضوء بواسطة صبغة حساسة للضوء، تترسب على سطح جزيئات أكسيد التيتانيوم النانوية هذه الجسيمات النانوية مغمورة في إلكتروليت، عادة ما يكون محلول من أيونات اليود وثلاثي يود ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ )، مما يضمن التوصيل إلى الأقطاب الكهربائية. يوضح الشكل 24.I مبدأ تشغيل الخلية [26].

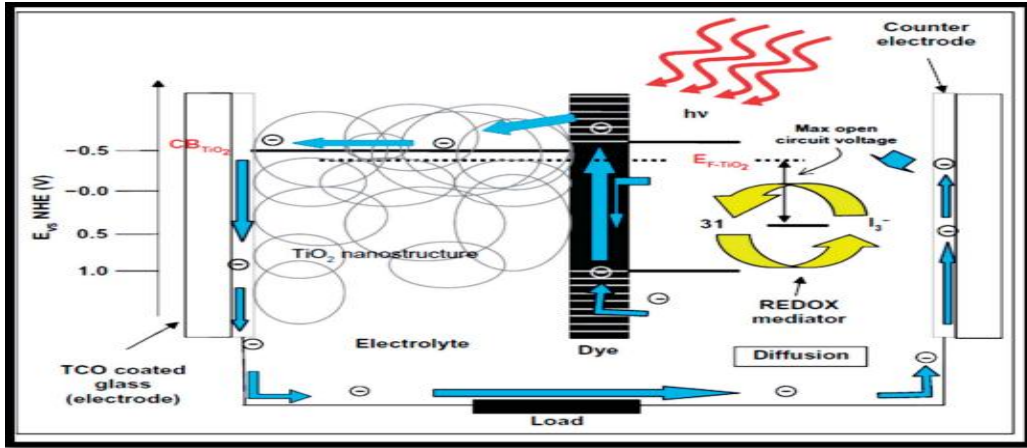


الشكل 24.I: مبدأ تشغيل خلية جراتزل [26].

يعمل الزوجان ( $I^-/IO_3^-$ ) كنوع من الأكسدة والاختزال في إلكتروليت ، ويعيدان جزيئات الصبغة المؤكسدة إلى حالتها الابتدائية، بشكل عام ينتج الجهاز طاقة كهربائية من الضوء. سطح فيلم  $TiO_2$  النانوي يحده كاتيونات أكثر من الإلكترونات. من الآن فصاعدًا يتم قياس آلية نقل الإلكترونات لتكون منتشرة تمامًا، تختلف عملية امتصاص الضوء ونقله في خلايا (خلية شمسية حساسة للضوء) بسبب ظاهرة منفصلة [31].

من خلال المعادلات من (16.I) إلى (19.I) ، يتم وصف العملية:





الشكل 25.I: التحويلات الإلكترونية في خلية جراتزل [31].

من الواضح من خلال المعادلات السابقة أن المحسس الضوئي (S) يمتص الضوء على السطح الخارجي لأنصاف النواقل  $TiO_2$  المعادلة (16.I). ثم تقوم الصبغة المثارة ( $S^*$ ) بتسليم الإلكترونات إلى ثنائي أكسيد التيتانيوم المعادلة (17.I)، أن الأنواع المختزلة وجدت في الإلكتروليت (I) يستعيد الإلكترونات المفقودة في المحسس المعادلة (18.I)، أخيراً بواسطة الوسيط ( $I_3^-$ ) الذي يكتسب الإلكترونات المعادلة (19.I)، والذي يعيد النظام إلى حالته الأولية كل هذا يشكل حلقة مما يجعل من الممكن أن يكون لديك دائرة كهربائية [31]. بدأ ظهور الجيل الثاني من المحفزات الضوئية النشطة في كل من الأشعة فوق البنفسجية (290-380 نانومتر) وفي المرئي (380-700 نانومتر)، وقد أصبح هذا ممكناً بفضل تأثير التطعيم الذي أراح امتصاص  $TiO_2$  باتجاه أطوال موجات الطويلة "الانزياح الأحمر" (الشكل 25.I) [31].

### 3.9.I. مستشعرات الغاز

يعد تلوث الهواء أو بالأحرى الغازات السامة من المشاكل التي تحتاج إلى تطوير مستشعرات الغاز، ففي أوائل الستينيات تم اكتشاف أكاسيد أنصاف النواقل القادرة على اكتشاف الغازات (الشكل I. 26). ويعد  $TiO_2$  هو إحدى هذه الأكاسيد المستخدمة لحساسيته الأفضل للغازات مثل غاز الهيدروجين و الأكسجين وخصوصاً عندما يكون مطعم بشوائب النيوبيوم [32].



الشكل 26.I: مخطط وظيفي لمستشعر الغاز [32].

يعرف مستشعر الغاز بأنه مكون تتغير فيه واحدة على الأقل من خواصه الفيزيائية عند تعرضه لتغيير في البيئة الغازية. بشكل عام يتكون المستشعر من عنصرين رئيسيين: العنصر حساس يمرر التفاعل مع حيز الغاز، والمحول: هو جهاز يسمح بتحويل نتيجة التفاعل بين الغاز والعنصر الحساس إلى إشارة يمكن قياسها بسهولة [32]. يعتمد مبدأ الكشف على تباين التوصيل الكهربائي لأكسيد المعادن عندما يتلامس مع بيئة غازية جديدة [27].

### 10.I. التطعيم في $TiO_2$

تم تخصيص العديد من الدراسات على التطعيم وتأثيره على الخصائص الهيكلية لطبقات ثنائي أكسيد التيتانيوم، ويمكن استخدامه نقياً أو مطعماً بالمعادن أو أكاسيد المعادن. إن التطعيم يؤدي إلى زيادة الفاعلية الضوئية و يحسن خواصها الكهربائية و المغناطيسية و يصاحب تطعيم الأغشية الرقيقة تغيرات مهمة في الهيكل و المورفولوجيا و تعديل هذه الخواص لا يعتمد فقط على التطعيم وإنما هناك تأثيرات أخرى: كطريقة الترسيب، التركيز و طبيعة التطعيم و المعالجات الحرارية [14].

#### 1. التطعيم من النوع n:

يعتبر التطعيم  $TiO_2$  بالمعادن الانتقالية من أكثر المناهج المهمة وتم تنفيذ العديد من الأعمال باستخدام معادن مختلفة من بينها (  $Fe, Ag, Mn$ ..... الخ )، إن هذا النوع من الشوائب المانحة تقلل من عتبة عرض نطاق الطاقة الممنوع  $TiO_2$  و ذلك بخلق مستوى طاقي يكون



تحت عصابة النقل أي اقل منه طاقة، و تؤكد الدراسات أن هذه الشوائب تتسبب في زيادة تركيز الشحنات [14].

### 1. التطعيم من النوع p :

يكون هذا التطعيم مع العناصر الغير معدنية، وقد سجل أول تقرير عن هذه الشوائب (الآخذة) في أوائل التسعينات من طرف ساتو و آخرون باستخدام الننتروجين واستغرق الأمر حتى عام 2001 م، للكشف عن النشاط التحفيز الضوئي في المجال المرئي عند تطعيم  $TiO_2$  بالننتروجين مما حفز على إنتاج جيل جديد من  $TiO_2$  ومدى فاعليته في المنطقة المرئية على غرار المنطقة فوق البنفسجية [14].

# الفصل الثاني

## تُحضير العينات ومختلف تقنيات التحليل المستعملة



## 1.II. البرتوكول التجريبي

### 1.1.II. تنظيف الركائز

تم في هذا العمل إختيار الشرائح الزجاجية العادية، حيث تم قصها بواسطة قاطع زجاج ماسي بمساحة سطح حوالي  $2.5 \times 2.5$  سم<sup>2</sup>. إن نظافة الركيزة شرط ضروري للاتصاق الجيد للمادة المرسبة عليها، و لها تأثير على الخواص الفيزيائية و الكيميائية لها. لذلك يجب علينا تنظيفها بعناية لإزالة جميع آثار مختلف الشوائب.

تم تنظيف الركائز الزجاجية في حاويات زجاجية وفق الخطوات التالية: (i) غسلها في منظف العادي 3 % ثم بالماء المقطر، (ii) ومن ثم إذابة الدهون التي قد تكون متواجدة على سطح الزجاج بواسطة كحول، (iii) أخيرا تغمر الشرائح الزجاجية في ماء المقطر لإزالة آثار أي محلول متبقي ثم تجفف باستعمال الورق الضوئي.

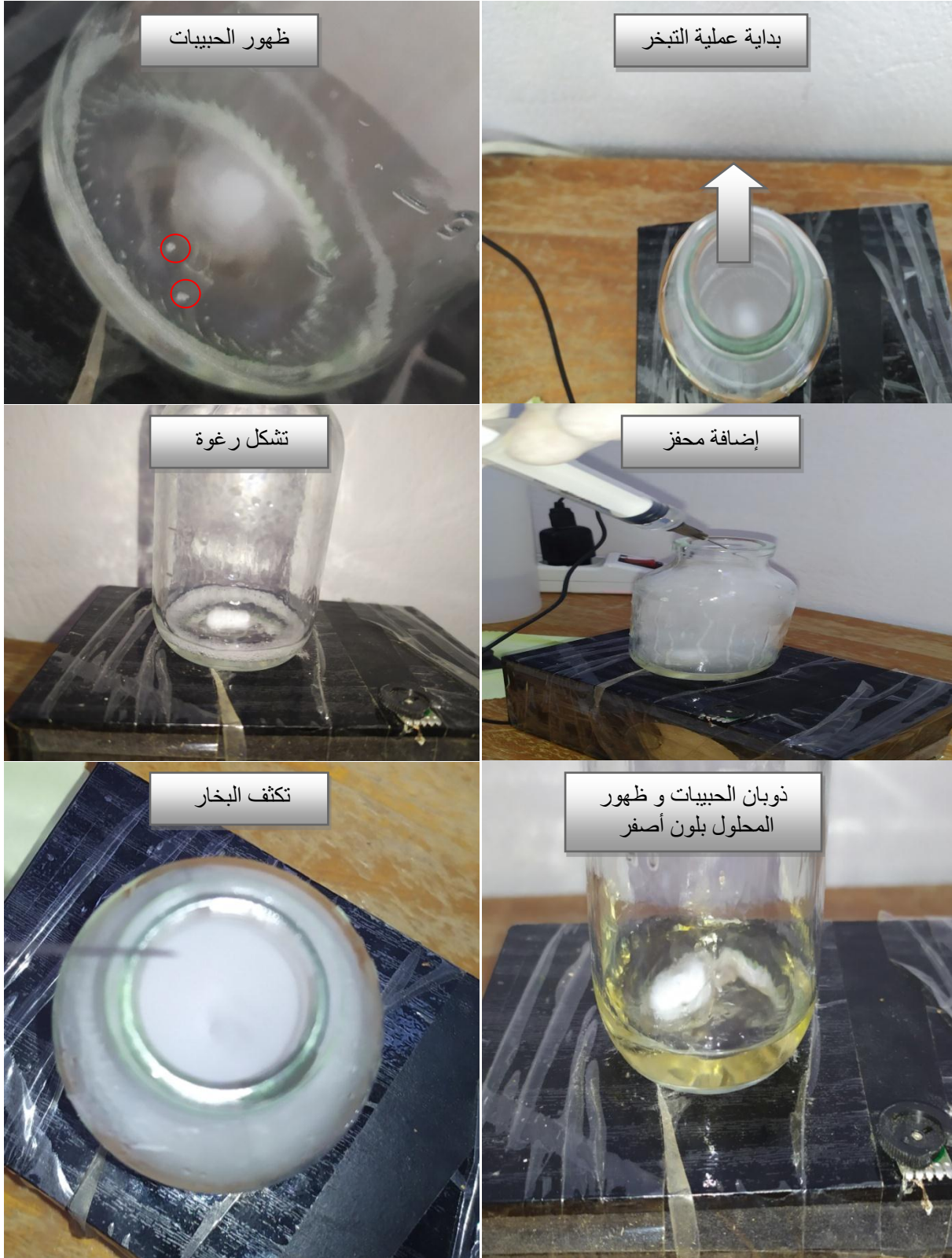
### 2.1.II. تحضير المحلول

المركبات المستعملة في تحضير الأغشية الرقيقة موضحة في الجدول 1.II.

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

العلامة	النقاوة %	الصيغة الكيميائية	المركب
أديرش	97	Ti (OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	إيزوبروكسيد التيتانيوم الرباعي
بيوشام	99,8	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .18H <sub>2</sub> O	كبريتات الألمنيوم أوكتاديك هيرات
بيوشام	99	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Zn.2H <sub>2</sub> O	أسيتات الزنك
برولابو	99.5	CH <sub>3</sub> COOH	حمض الأسيتيك
برولابو	99	CH <sub>3</sub> OH	الميثانول
برولابو	99.8	CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>3</sub>	إيزوبروبانول

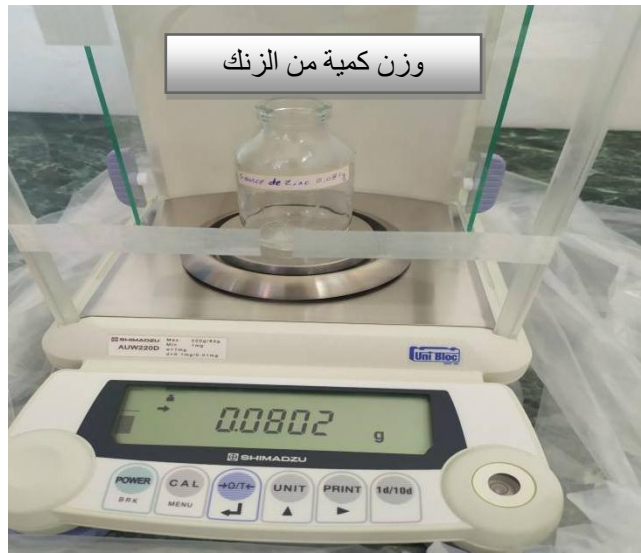
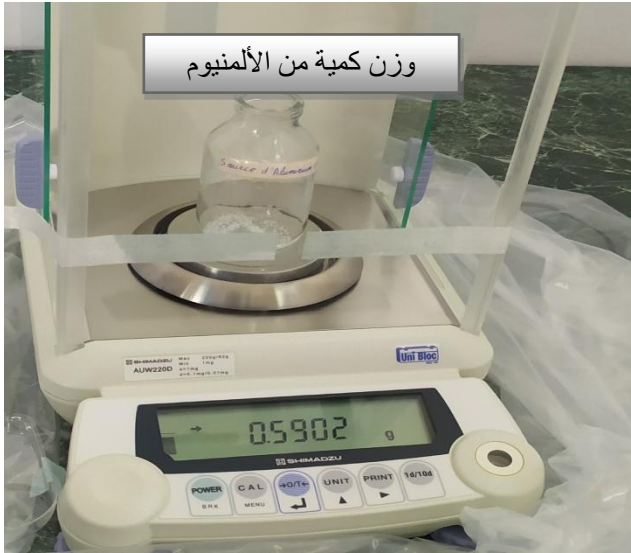
تم تحضير محلول-هلام (الشكل 1.II) للأغشية الرقيقة لثنائي أكسيد التيتانيوم من سلائف ازوبروبوكسيد التيتانيوم، والتي تذاب مباشرة مع الايزوبروبانول في ورق باستعمال خلاط مغناطيسي لمدة 15 دقيقة.



الشكل 1.II: يمثل خطوات تحضير المحلول  $TiO_2$ .

نلاحظ في بداية الخلط ظهور حبيبات بيضاء في قاع القارورة، و مع الاستمرار في عملية الخلط تتحلل تلك الحبيبات مع تشكل رغوة (بما يعرف بعملية التصبن). يضاف حمض الأسيتيك قطرة بقطرة على حواف القارورة المحتوية على المحلول مع الاستمرار في الخلط (لمدة 15 دقيقة) من أجل تسريع التفاعل والذي يؤدي إلى ظهور بخار كثيف مع اصفرار المحلول عند الذوبان التام للحبيبات و الذي يعمل أيضا على تعقيده.

أخيراً، يُسكب الميثانول في المحلول مع الإستمرار في الخلط لمدة 60 دقيقة للحصول على محلول أقل لزوجة، يكون المحلول الذي تم الحصول عليه شفافاً ولونه أصفر ولزجاً قليلاً. يتم التطعيم بنسبة كتلية 5% من عنصر الألمنيوم و 5% من عنصر الزنك باستخدام سلائف مناسبة  $(Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O)$  و  $(C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O)$  على التوالي وأيضا بالتطعيم المزدوج (الشكل 2.ii) بنفس السلائف (5% wt.Al & 5% wt.Zn) والتي تضاف مباشرة مع الميثانول.



الشكل II.2: يوضح خطوات تحضير محلول  $TiO_2:5\%wt.Zn\&5\%wt.Al$

3.1.II. تحضير طبقات  $TiO_2$  المطعمة بـ Zn & Al

تم تحضير الطبقات الرقيقة عند الظروف الاعتيادية من ضغط ودرجة حرارة بتقنية

**محلول-هلام** (بإعتماد جهاز الترسيب بتقنية الطرد المركزي الشكل 3.II).

ولإعداد أغشيتنا الرقيقة نقوم بوضع المحلول المعد سابقا وفق طريقة محلول-هلام في ماصة ومن ثم وضع قطرات متجانسة على سطح الركيزة وذلك بعد تثبيت هذه الأخيرة (الركيزة) 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 أي ترسبات ناجمة عن الوسط الخارجي أثناء الدوران.



الشكل 3.II: صورة فوتوغرافية لجهاز الترسيب بالطرد المركزي لتقنية محلول-هلام لترسيب الطبقات الرقيقة في مخبر الفيزياء التطبيقية و النظرية لجامعة العربي التبسي.

يتم تجفيف العينات مباشرة عند 141.8 درجة مئوية لمدة 10 دقائق (لاحظ الشكل 4.II).



الشكل 4.II: صورة فوتوغرافية أثناء تجفيف العينات.

وأخيرا تمت معالجة جميع العينات المتحصل عليها حراريا في فرن حراري (الشكل

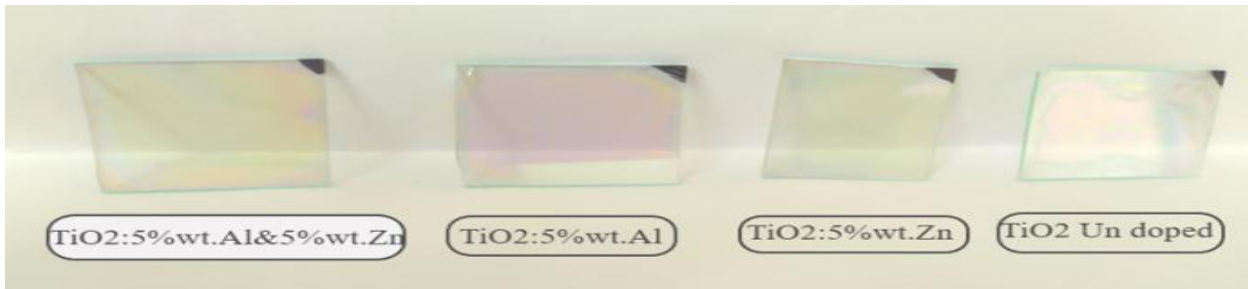
5.II) من نوع: D2804 نابيرثيرم لولينتال / بريمن



الشكل 5.II: صورة فوتوغرافية لفرن المعالجة الحرارية.

يعرض الشكل 6.II صور فوتوغرافية لطبقتنا الرقيقة المحضرة بطريقة محلول-هلام

وفق تقنية الطرد المركزي.



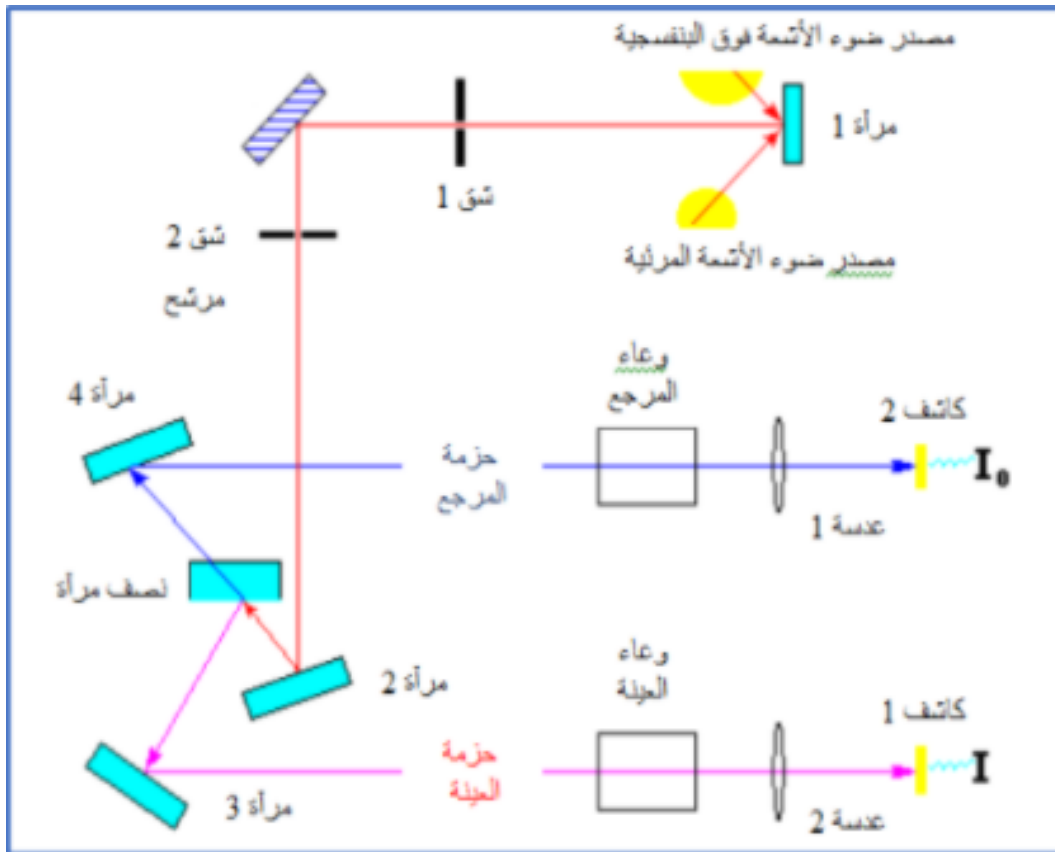
الشكل 6.II: صورة فوتوغرافية للأغشية الرقيقة المحضرة .



## 2.II. التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية

### 1.2.II. مبدأ عمل جهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية

يتكون الجهاز (الشكل 7.II) من مصباحين يسمحان بالانبعاث عبر النطاق الكامل للأطوال الموجية المرئية و فوق البنفسجية إحداهما مصباح من الديتريوم الذي يصدر أطوال موجية من [180-400] نانومتر، والثاني من التنغستان الذي يصدر أطوال الموجية من [400-800] نانومتر، تمر الحزمة الضوئية عبر موحد الطول الموجي الذي يعمل على تشتت الأشعة من أجل معالجتها وتحديد لها لينتج شعاعا من الفوتونات ذات طول موجي محدد تنقسم الأشعة الساقطة تزامنا مع حركية المرايا، تمرر هذه الأخيرة جزء منها عبر العينة إلى الكاشف الأول والجزء الثاني عبر مرجع الكاشف الثاني، يتم تضخيم الإشارة الكهربائية المعطاة من قبل الكاشفين بواسطة مكبر، وأخيرا تحفظ النتائج و يتم الحصول على المنحنيات الإرسال للطبقات الرقيقة من خلال تسجيل الطيف الضوئي *الفوق البنفسجي و المرئي*.

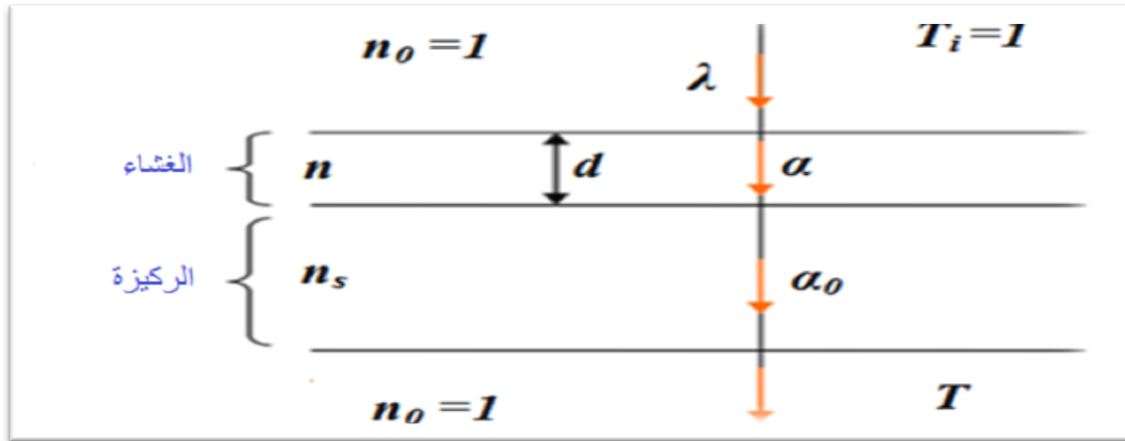


الشكل 7.II: رسم تخطيطي لمبدأ جهاز طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية [36].

تم استخدام جهاز من النوع "الأشعة فوق البنفسجية-3101 شيمادزو" ومن خلال الطيف المسجل يمكننا تقدير كل من سماكة الفيلم (خصوصا عند تشكل أهداب التداخل) وتحديد خصائصه البصرية، عتبة الامتصاص ومعامل الامتصاص وعرض نطاق الطاقة الممنوعة ومعامل الانكسار [35,34].

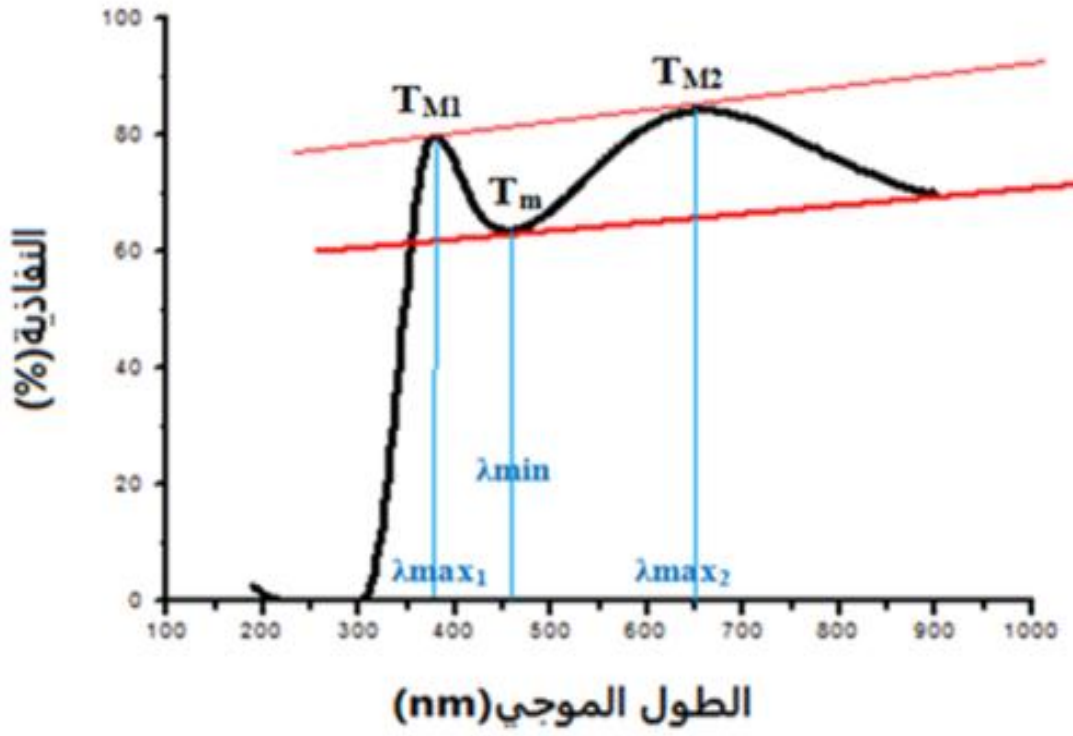
## II.2.2. قياس السمك

يمكن قياس سمك العينة عند وجود وتشكل أهداب التداخل، و تعتمد هذه التقنية على وجود التداخلات في الطيف المرئي والقريبة من الأشعة تحت الحمراء (طريقة سوانبول)، في حين الثوابت الفيزيائية المعتمدة في الحساب مبينة في الشكل 8.II [14].



الشكل 8.II: رسم تخطيطي يبين الثوابت الفيزيائية لكل من الرقيقة والطبقة الرقيقة تنتج هذه التداخلات من الانعكاسات التي تحدث بين السطح السفلي الملامس للرقيقة والسطح الحر للطبقة السميكة ينتج عنه طيف إرسال لأطراف التداخل مع الحد الأقصى و الأدنى اعتمادا على الأطوال الموجبة [14].

حيث:  $\alpha_0$ : معامل إمتصاص الرقيقة،  $n_s$ : قرينة إنكسار الرقيقة،  $n$ : قرينة إنكسار الغشاء الرقيق.  $d$ : سمك الغشاء الرقيق،  $n_0$ : قرينة إنكسار الهواء،  $T$ : النفاذية. يمكننا تحديد سمك الغشاء الرقيق وذلك من خلال النتائج المتحصل عليها في عملنا من طيف النفاذية على النحو التالي:



الشكل 9.II: رسم تخطيطي يوضح أهداب التداخل.

في حالة غشاء سميك وخشن (الشكل 9.II) فإن الانعكاسات المتعددة للضوء ما بين سطح الغشاء السفلي الملتصق بالركيزة والسطح العلوي يؤدي إلى تداخل الأمواج في طيف النفاذية كما نلاحظ أيضا أن القيم الدنيا والعظمى الممثلة في الطيف لها علاقة مباشرة بالأطوال الموجية فإذا كانت  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  الأطوال الموجية الموافقة للقمتين العظمتين المتتاليتين للنفاذية  $T_{Max1}$  و  $T_{Max2}$  وإذا كانت  $T_{min}$  قيمة النفاذية للقمة الدنيا الموجودة بين القمتين العظمتين، فإن السمك  $d$  يعطى بالعلاقة التالية [14]:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \dots \dots \dots (1.II)$$

حيث:  $n_1$  و  $n_2$  هما معاملات انكسار الغشاء من أجل الأطوال الموجية  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$ ، و تعطى عبارة  $n_1$  و  $n_2$  بالعلاقة :

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

كما تعطى عبارة  $N_{1,2}$  بالعلاقة التالية:

$$N = 2n_s \frac{T_M - T_m}{T_M \cdot T_m} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \dots \dots \dots (3.II)$$

### 3.2.II. تحديد معامل الامتصاص

يمكننا من خلال طيف النفاذية تحديد معامل الامتصاص  $\alpha$  وكذلك معامل التخماد  $k$  و ذلك باستخدام علاقة بوجير لامير بير أو ما يسمى بقانون بير والذي يعطى كالاتي [14]:

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

حيث  $\alpha$ : معامل الامتصاص،  $d$ : سمك الغشاء الرقيق،  $T$ : النفاذية، ومن خلال عبارة النفاذية المعطاة في العلاقة (4.II) يمكن إيجاد علاقة معامل الإمتصاص

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

يتم إعطاء هذا المعامل أيضاً بواسطة الصيغة التالية:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \dots \dots \dots (6.II)$$

### 4.2.II. تحديد الفجوة البصرية

إعتمادا على دراسات سابقة وجد أن ثنائي أكسيد التيتانيوم و المحضر بنفس التقنية يتبلور غالبا في بنية الأنازاز، و بتالي فان الفجوة البصرية لطور الأنازاز تكون غير مباشرة. يتم حساب طاقة الفجوة البصرية من خلال العلاقة توك التي تربط بين معامل الإمتصاص  $\alpha$  والفجوة البصرية  $E_g$  [14]:

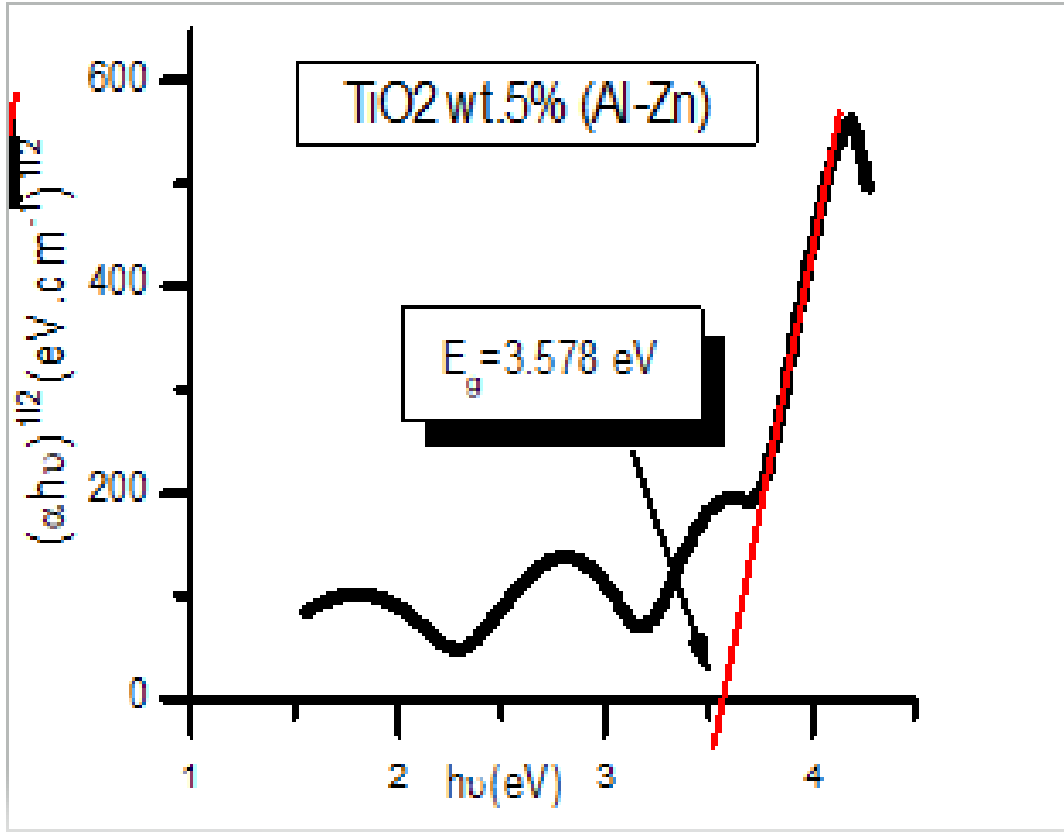
$$(\alpha h \nu)^{1/2} = B(h \nu - E_g) \dots \dots \dots (7.II)$$

حيث :

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

إن معرفة سمك الغشاء الرقيق  $d$  نتيج لنا إمكانية تحديد معامل الإمتصاص  $\alpha$  من أجل كل قيمة من النفاذية التي تتوافق مع طاقة فوتون  $h\nu$  معين وبأخذ جميع قيم الطاقة الموافقة لكافة

الإمتصاصات الحاصلة نتمكن من رسم  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  بدلالة طاقة الفوتون  $h\nu$  كما هو موضح في الشكل 10.II [37].



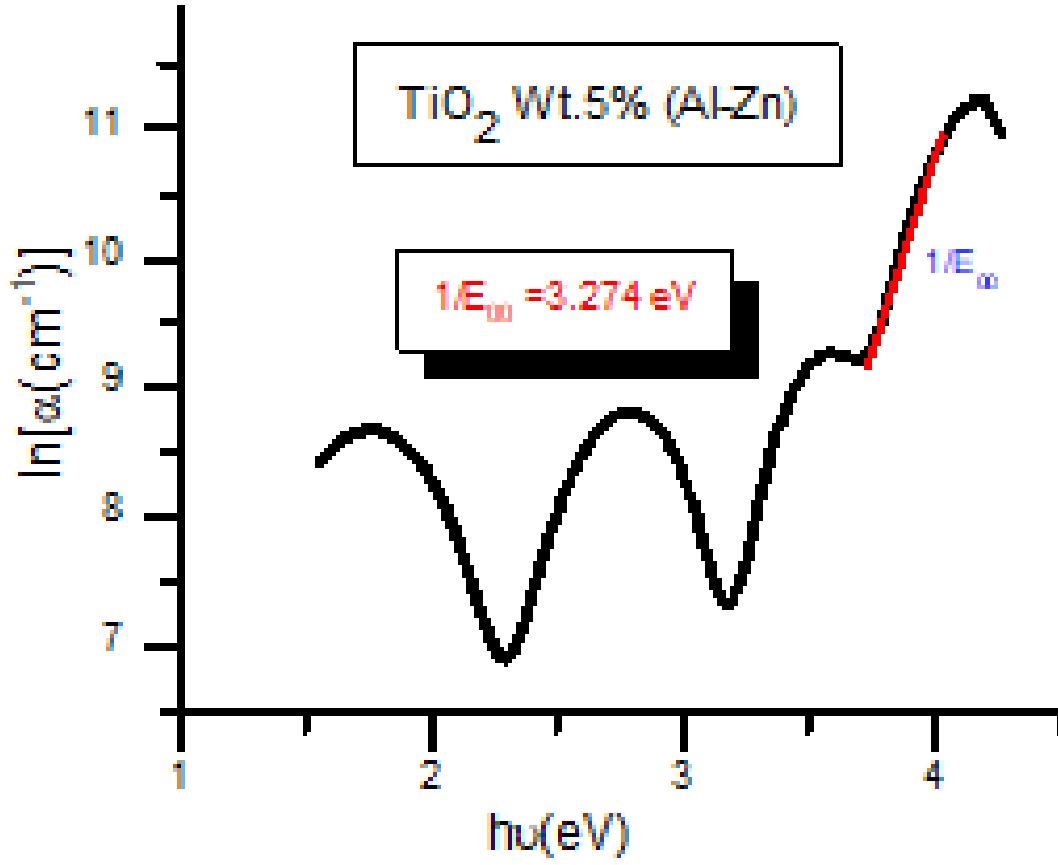
الشكل 10.II: الطريقة البيانية لتحديد الفجوة البصرية  $E_g$ .

تكمن أهمية الشكل 10.II في تحديد الفجوة البصرية للغشاء الرقيق وذلك يتم بأخذ الجزء الخطي من البيان ورسم المماس في ذلك المجال حيث أن نقطة تقاطع المماس مع محور الفواصل عند  $h\nu=0$  تعطي قيمة الفجوة البصرية [14].

### 5.2.II. تحديد طاقة أوريباخ

تعد هذه الطاقة من الثوابت الأساسية والمهمة التي تساعد على تمييز الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة (الشكل 11.II)، وتعطى العلاقة التي تربط بين طاقة أوريباخ ومعامل الامتصاص بالعلاقة التالية [14]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_{00}}\right) \dots\dots\dots (8.II)$$



الشكل 11.II: الطريقة البيانية لتحديد طاقة أوريباخ  $E_{00}$ .

### 3.II. التحليل البصري بواسطة المطيافية الخطوط السوداء

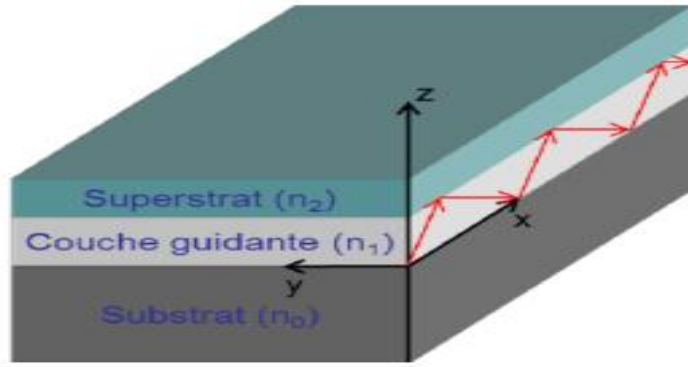
إن تحديد المعلومات البصرية الهندسية للأغشية الرقيقة مثل السماكة ومعامل الانكسار له أهمية قصوى في تصميم وتصنيع المكونات الضوئية المخصصة للتطبيقات التكنولوجية عالية الدقة. لهذا الغرض يتم استخدام العديد من التقنيات للتحليل البصري للأغشية الرقيقة، وأشهرها: قياس القطع الطيفي، مطيافية الإرسال/الانعكاس و التحليل الطيفي للخطوط السوداء، وتظل هذه الطريقة الأخيرة، هي الأكثر استخدامًا بسبب بساطتها وأدائها من حيث الدقة. تمكننا هذه التقنية من تسليط الضوء على مختلف الأوضاع الموجهة و بالتالي يمكن عن طريق المؤشرات الفعالة تحديد مختلف المعلومات البصرية و الهندسية للدليل الموجي و تتيح هذه الطريقة أيضًا تقدير الخسائر البصرية داخل العينات المدروسة [10،34].

### 1.3.II. نمطي الإستقطاب الكهربائي $T_E$ و المغناطيسي $T_M$ في الدليل الموجي المستوي

تندرج الأغشية الرقيقة في عملنا هذا ضمن فئة الأدلة الموجية المستوية، بحيث تكون مكونة من ثلاث طبقات متراكبة على الأقل: (i) ركييزة بمعامل إنكسار  $n_0$ ، (ii) وطبقة من مادة عازلة متجانسة وشفافة بمعامل إنكسار  $n_1$  وسمك  $d$ ، (iii) و ركييزة بمعامل إنكسار  $n_2$  (عادة متكون الهواء) كما هو موضح في الشكل 12.II.

يجب أن تكون الطبقات الثلاث ماصة، بحيث يتم توجيه الموجة من خلال الانعكاسات الداخلية الكلية و يتعلق الشرط الأساسي للتحقق من وجود توجيه بصري للعينات ان يكون معامل إنكسارها  $n_1$  أكبر من معاملات إنكسار الوسطين  $n_0$  ( الركييزة) و  $n_2$  (الهواء)، كالتالي [37,34].

$$n_1 > n_0 > n_2$$



الشكل 12.II: انتشار الموجة الضوئية في الدليل الموجي [34].

### 2.3.II. مبدأ عمل مطيافية الخطوط السوداء

يتمثل مبدأ التحليل الطيفي للخطوط السوداء المستخدم في تحليل عيناتنا من نوع: (نظام متريكون 2010)، في إثارة أنماط الدليل والتي تستند على الإقتران البصري بواسطة موشور .

حيث يتكون الجهاز من مصدر ليزر **He-Ne**، الذي ينبعث منه شعاع ضوئي ذو طول موجي 632.8 نانومتر، يمر هذا الأخير عبر الهدف الذي يعمل على تركيز الحزمة نحو ناشر يقوم بتوسيعها، بعدها تمر عبر العدسة التي تقوم بتوجيهها نحو المستقطب و الذي يجعل من الممكن ضبط إستقطاب موجة الضوء، وتعتبر على الصفيحة الرقيقة الشبه عاكسة، ثم يتم توجيهها نحو الموشور بواسطة العدسة.

يتم إجراء الإقتران عن طريق الضغط على سطح الدليل المراد تحليله و الذي يوضع بالقرب من الموشور المثبت على قرص دوار (الشكل 13.II)، لكي يحدث الانعكاس الكلي يجب أن يكون للموشور معامل انكسار أعلى من معامل انعكاس العينة.

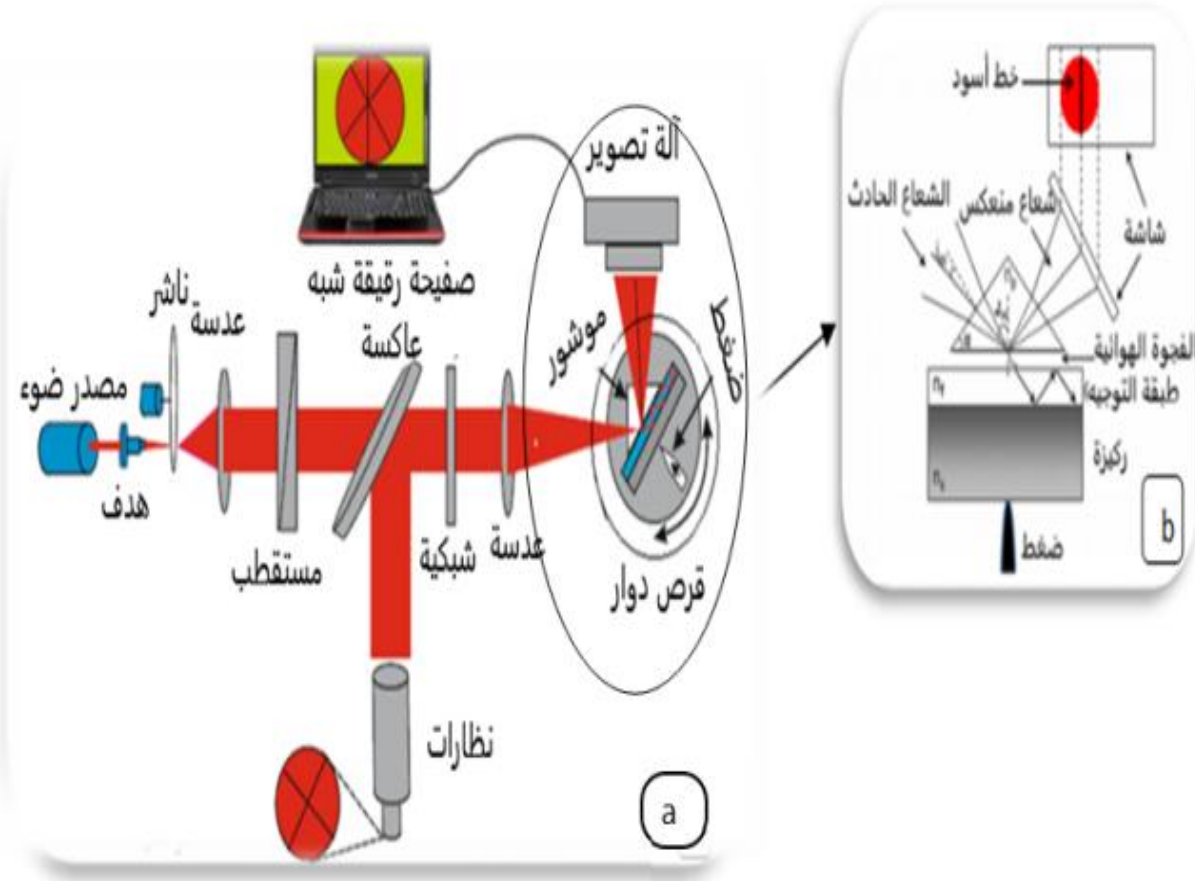
يكون هناك انتقال للطاقة من الموجة الساقطة إلى الدليل بإثارة النمط الموجه يحدث هذا النقل من خلال موجات زائلة تم إنشاؤها في الفجوة الهوائية بين الموشور والدليل الخاضع، يؤدي هذا إلى ظهور خط أسود على الصورة المنعكسة للحزمة الساقطة .

إن قياس زاوية السقوط المقابلة للخط الأسود تجعل من الممكن تحديد المؤشر الفعال للوضع من خلال العلاقة التالية [10,38]:



$$N_{eff} = n_p \sin j = n_p \sin \left[ \alpha + \arcsin \left( \frac{\sin \theta_i}{n_p} \right) \right], \dots \dots \dots (9.II)$$

حيث :  $N_{eff}$  هو المؤشر الفعال عند الوضع  $m$ ،  $n_p$  هو معامل إنكسار موشور و  $\alpha$  هي زاوية رأس الموشور.



الشكل 13.II: a. رسم تخطيطي للمعد البصري لتقنية لمطيافية الخطوط السوداء [10].

b. رسم تخطيطي لاقتزان الموشور [10].

بالإضافة إلى ذلك، تسمح لنا القيم المختلفة للمؤشر الفعال للأنماط الموجهة بحساب المعلومات الضوئية للدليل الموجي، وهي: معامل الانكسار الحقيقي  $n$  وسمكه  $d$  من معادلات التشتت لأدلة الموجات المستوية التي تم الحصول عليها من حل معادلات ماكسويل. بالنسبة لأوضاع الاستقطاب المستعرضة الكهربائية ( $T_E$ )، تُعطى معادلة التشتت (10.II) بالعلاقة التالية:

$$\frac{2\pi d}{\lambda} \sqrt{n^2 - N_{\text{eff}}^2} = m\pi + \tan^{-1} \left( \frac{\sqrt{N_{\text{eff}}^2 - n_0^2}}{\sqrt{n^2 - N_{\text{eff}}^2}} \right) + \tan^{-1} \left( \frac{\sqrt{N_{\text{eff}}^2 - n_2^2}}{\sqrt{n^2 - N_{\text{eff}}^2}} \right), \dots \dots \dots (10.II)$$

بينما بالنسبة لأوضاع الاستقطاب المستعرضة المغناطيسية (TM)، تُعطى معادلة التشتت (11.II) بالعلاقة التالية:

$$\frac{2\pi d}{\lambda} \sqrt{n^2 - N_{\text{eff}}^2} = m\pi + \tan^{-1} \left( \frac{n^2 \sqrt{N_{\text{eff}}^2 - n_0^2}}{n_0^2 \sqrt{n^2 - N_{\text{eff}}^2}} \right) + \frac{n_2^2}{n^2} \tan^{-1} \left( \frac{\sqrt{N_{\text{eff}}^2 - n_2^2}}{\sqrt{n^2 - N_{\text{eff}}^2}} \right), \dots \dots \dots (11.II)$$

حيث d: هي سماكة الفيلم، λ: الطول الموجي لشعاع الليزر المستخدم، n<sub>0</sub>: معامل الانكسار للطبقة الفوقية، n: معامل الانكسار للفيلم، n<sub>2</sub>: معامل الانكسار للركيزة، m: عدد الانماط و N<sub>eff</sub>: الوشر الفعال عند الوضع m ، لاحظ أنه إذا كان الدليل سميكاً بدرجة كافية، فيمكنه دعم وضعين على الأقل [10، 34].

### 3.3.II. قياس الضياع البصري

يمكن أن يتأثر انتشار شعاع الضوء في دليل بالامتصاص، إنبعاث أو تشتت جزء من الضوء المنتشر، حيث يتم النظر في نوعين من الخسائر:

- الخسائر الجوهرية المتعلقة بطبيعة المادة، مثل الامتصاص والإنبعاث ؛
- الضياع الخارجي المرتبط بتشتت الضوء بسبب عيوب في المواد (الشوائب ، التنوي غير المتجانس، خشونة السطوح البينية،... إلخ). كل هذه الخسائر تعتمد على بعضها البعض، يتم قياسها كمياً بمعامل توهين كلي و يعتمد هذا المعامل على الطول الموجي و توزيع المجال الكهربائي او المغناطيسي ويعبر عنه بوحدة dB/Cm<sup>-1</sup>.

يتم قياس الضياع عن طريق تحليل أثر الحزمة الموجهة بواسطة الألياف الضوئية التي تقوم بمسح السطح، وتتناسب شدة الضوء المشتت مع الكثافة الموجهة في نفس الموضع، ويفترض أن يكون التشتت منتظماً، وتحدد العلاقة بين الضوء المشتت والمنتشر على طول العينة بمعامل توهين ' αdB/cm ' [10، 34].

يتم نمذجة اضمحلال الإشارة (أثر الحزمة الموجهة) من خلال تناقص أسي، ومن خلاله

يمكننا استنتاج ' $\alpha_{dB/cm}$ ' كما يلي [ 34,10 ] :

$$\alpha_{dB/cm} = (10/L) \log (\alpha) \dots \dots \dots (12.II)$$

حيث L: مسافة انتشار الإشارة الموجهة و  $\alpha$ : معامل الضياع  $Cm^{-1}$  .

# الفصل الثالث

النتائج التجريبية ومناقشتها



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

تعتبر دراسة الخصائص البصرية للمواد خطوة مهمة في فهم طبيعة هذه المواد فهما عميقا، حيث يتيح لنا قدرة التحقق من الفائدة العملية التطبيقية التي تمكننا من استعمالها في المجال التطبيقي، ومن بين هذه المواد نجد ثنائي أكسيد التيتانيوم وكما ذكرنا في الفصل الأول فإن هذا الأخير يمتلك العديد من الخصائص البصرية المثيرة للاهتمام والمناسبة للعديد من التطبيقات التكنولوجية، ومن بين أهم العوامل المؤثرة على هذه الخصائص البصرية نذكر، نوع طريقة التحضير، سمك الغشاء الرقيق (d)، و شكل السطح الخارجي بالإضافة إلى نوع ونسبة التطعيم....الخ.

ولهذا الغرض نقوم بدراسة الثوابت البصرية الرئيسية: معامل الانكسار (n) و سمك الغشاء (d)، الفجوة البصرية  $E_g$ ، طاقة أورباخ  $E_{00}$ .

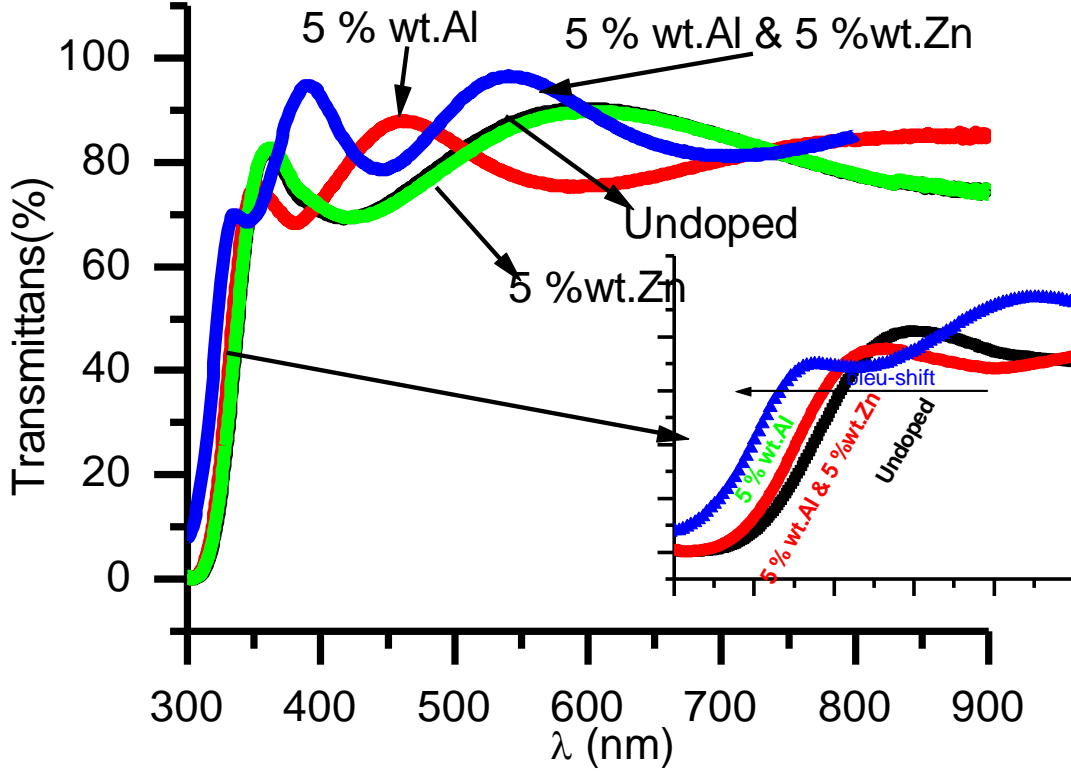
#### 1.1.III. نفاذية الأغشية الرقيقة لـ $TiO_2$ غير المطعم والمطعم

**الشكل 1.III** يوضح قياسات تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي، ضمن مدى الأطوال الموجية (300-900 nm) للأغشية الرقيقة من ثنائي أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al)، (5%wt.Zn)، و (5%wt.Al & 5%wt.Zn)، و المحضرة بتقنية محلول-هلام وبعتماد طريقة الطرد المركزي، على ركائز زجاجية و معالجة حراريا عند  $500C^\circ$  لمدة ساعتين. توضح هذه المنحنيات تأثير نوع التطعيم على الخصائص البصرية لأغشية ثنائي أكسيد التيتانيوم. نجد أن العينات تظهر نفاذية عالية في النطاق المرئي على مدى واسع من الأطوال الموجية، و بصفة عامة المظهر العام للأطياف متطابق تقريباً، بحيث يتكون من منطقتين كما سجل العديد من الدراسات [24]:

1. منطقة تتميز بامتصاص قوي تقع عند  $380 \text{ nm} < \lambda$ ، يرجع هذا الامتصاص إلى الانتقال الإلكتروني بين النطاقات ( $E_v$  &  $E_c$ )؛ مما يبرر استخدامه لتحديد الفجوة البصرية للأغشية،

2. منطقة ذات نفاذية كبيرة، بحيث تتراوح قيمها من 65 إلى 95% لجميع الشرائح على مدى واسع من الأطوال الموجية من (300-900 nm)، تم الإبلاغ عن هذه القيم من

قبل العديد من الباحثين [39,24]. هذه الشفافية العالية هي إحدى الخصائص التي تفسر الاهتمام بالأغشية الرقيقة لـ  $TiO_2$ .



الشكل 1.III: أطياف النفاذية للأغشية الرقيقة من  $TiO_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al)، (5%wt.Zn) و (5%wt.Al & 5%wt.Zn).

أيضاً، التذبذبات المرصودة أي ظهور أهداب التداخل في المنطقة المرئية هي نتيجة التداخل في واجهات الحد الفاصل للثنائية (الهواء - الفيلم) و الثنائية (الفيلم - الركيزة). يعكس وجود مثل هذه الأهداب حقيقة أن طبقاتنا سميكة بدرجة كافية من ناحية ولها مظهر أملس من ناحية أخرى [24].

بالإضافة إلى ذلك، تم تسجيل إزاحة نحو الموجات الصغيرة (bleu-shift) للعينات  $TiO_2$  المطعم بـ (5%wt.Al) وهذا يعكس زيادة في النطاق الممنوع (بمقدار  $\Delta E_g = 0.011 \text{ eV}$ ) ، نفس الملاحظات تسجلها في الأعمال السابقة [40].

**III. 2.1. (d) حساب سمك الغشاء الرقيق**

بادئ البدء، تم حساب السمك (d) للأغشية الرقيقة  $TiO_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al)، (5%wt.Zn) و (5%wt.Al & 5%wt.Zn)، من خلال تحليل النتائج المتحصل عليها من طيف النفاذية (الشكل 1.III) وباعتماد طريقة *سناوبيل* وذلك باستخدام العلاقات (1.II)، (2.II) و (3.II) الموضحة في الفصل الثاني.

نتائج الحسابات المتحصل عليها لقيم السمك (d) للعينات المحضرة، مدرجة في الجدول 1.III.

**الجدول 1.III: قيم السمك (d) لـ  $TiO_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al)، (5%wt.Zn) و (5%wt.Al & 5%wt.Zn).**

سمك الغشاء الرقيق d (nm)	نوع العينة
264	غير المطعم
199	5%wt.Al
241	5%wt.Zn
359	5%wt.Al & 5%wt.Zn

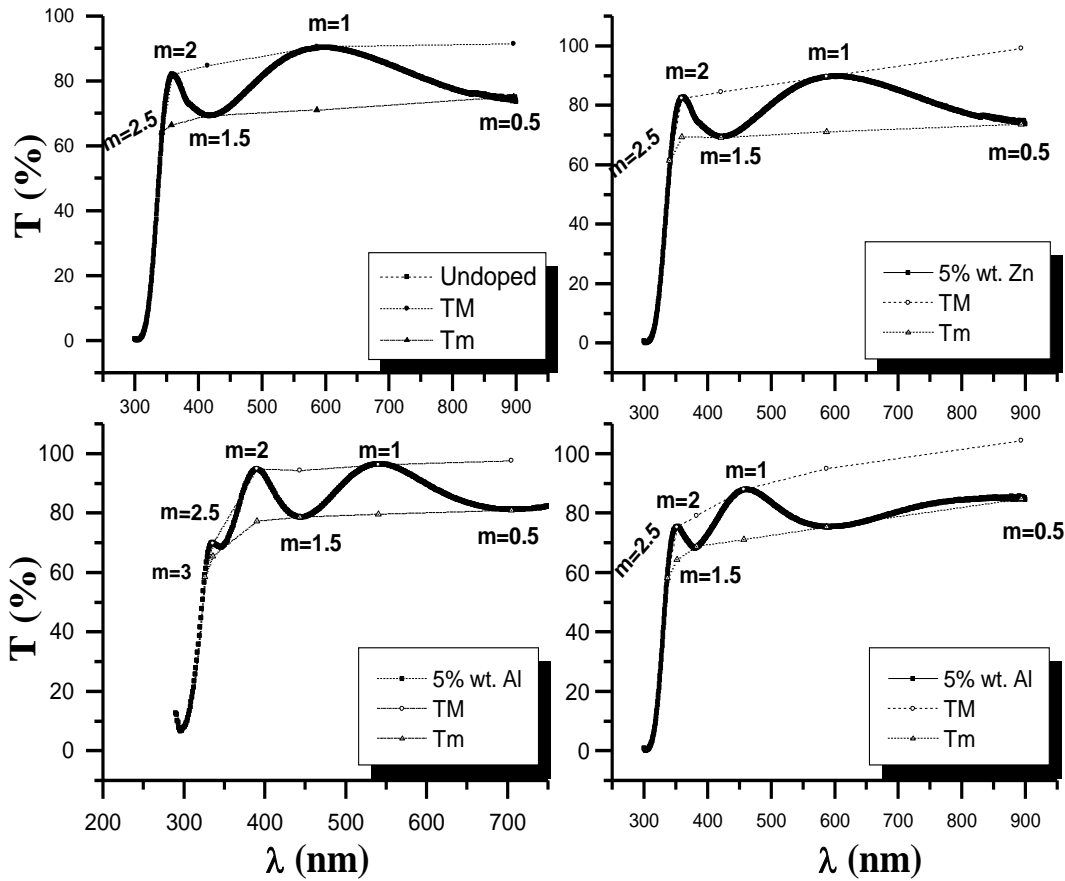
وللحصول على قيم أدق لكل من معاملات الإنكسار و سمك الطبقات الرقيقة، تم اعتماد جزئى تكميلي أو تصحيحي كما يلي [41]:

(i) أولاً، يتم بإنشاء غلاف علوي  $T_M$  و سفلى  $T_m$  محاط بأطياف النفاذية لكل من  $TiO_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al)، (5%wt.Zn) و (5%wt.Al & 5%wt.Zn) كما هو مبين في الشكل 2.III.

(ii) ثانياً، نستخدم القيم السابقة لـ  $d$  مع حساب  $n$  و رقم الرتبة  $m_0$  لكل  $\lambda$  مرتبطة بـ:  $(T_M \& T_m)$  باستخدام المعادلة التالية:

$$2nd = m_0 \lambda \dots\dots\dots(III.1)$$

(iii) يعاد تصحيح قيم العدد  $m_0$ ، بقيم مقابلة صحيحة أو نصف صحيحة المرتبطة بـ  $\lambda$ ، و يُشار إليها بالرمز  $m$ . ثم يعاد بعد ذلك حلها لإيجاد القيم التصحيحية لكل من  $n^{(corr)}$  و  $d^{(corr.)}$  عند كل  $\lambda$ ، وبالتالي يتم الحصول على متوسط القيم النهائية لمعامل الانكسار  $n_{moy}^{(corr.)}$  و السمك  $d_{moy}^{(corr.)}$  كما هو موضح في الجدول (2.III) وتكون هذه القيم أكثر دقة [41].



الشكل 2.III: تمثيل الغلاف لاطياف النفاذية للأغشية الرقيقة من  $TiO_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al) ، (5%wt.Zn) و (5%wt.Al & 5%wt.Zn) ، بحيث تشير إلى الأرقام المقابلة لنقاط التداخل العلوية والسفلية.

تم أيضا حساب معاملات الانكسار ( $n$ ) للأغشية الرقيقة  $TiO_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al) ، (5%wt.Zn) و (5%wt.Al & 5%wt.Zn) ، اعتمادا على تحليل طيف النفاذية حيث يتم حساب هذا الأخير ( $n$ ) باستخدام المعادلات (II.1) و (II.2) من الفصل السابق، و المسجلة في الجدول 2.III .

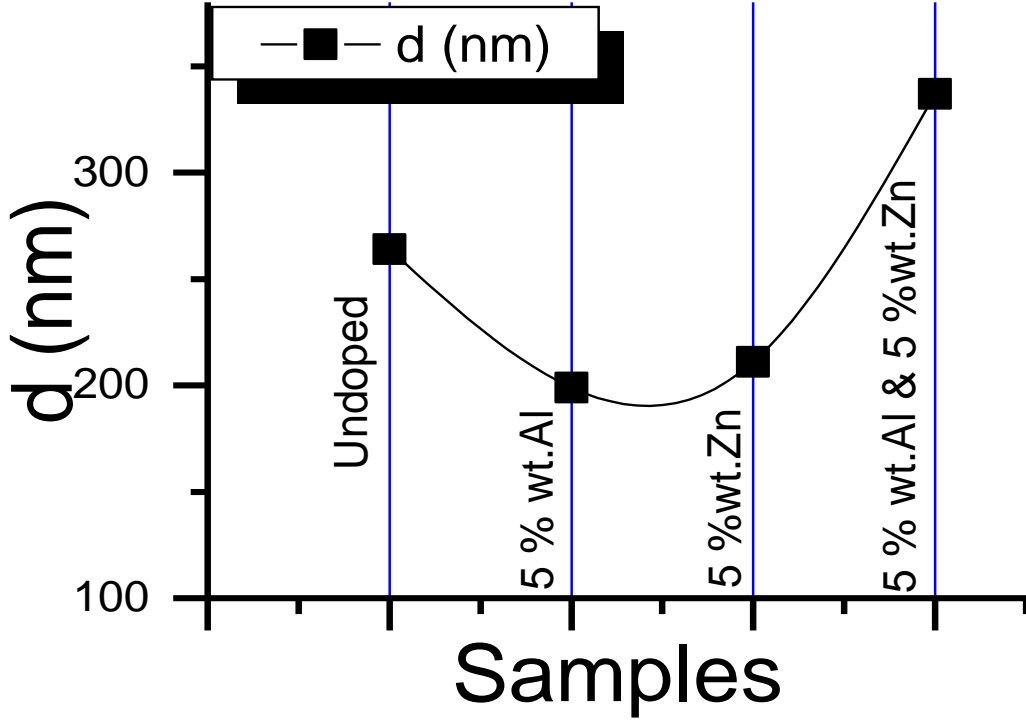


الجدول 2.III: قيم كل من  $\lambda$  ،  $T_M$  ،  $T_m$  و  $n^{(corr.)}$  و  $d^{(corr.)}$  لطيف النفاذية لـ  $TiO_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al) ، (5%wt.Zn) و (5%wt.Zn & 5%wt.Al) [41].

$\lambda(nm)$	$T_{max}$	$T_{min}$	$n$	$d(nm)$	$m_0$	$M$	$d^{(corr.)}$	$n^{(corr.)}$
<b><math>TiO_2</math> غير المطعم</b>								
358	0.821	0.688	2.029	264	3.004	3	264.685	2.042
414	0.847	0.694	2.406		2.651	2.5	249.943	1.968
586	0.906	0.712	2.527		1.932	2	274.385	2.228
$d_{moy}^{(corr.)} = 263$							$n_{moy}^{(corr.)} = 2.079$	
<b>5%wt. Al:TiO<sub>2</sub></b>								
352	0.752	0.677	1.868	199	2.112	2	188.448	2.368
383	0.791	0.689	1.944		2.020	1.5	147.799	1.932
457	0.879	0.712	2.081		1.813	1	109.790	1.537
$d_{moy}^{(corr.)} = 147$							$n_{moy}^{(corr.)} = 1.945$	
<b>5%wt. Zn:TiO<sub>2</sub></b>								
359	0.824	0.694	2.015	241	2.705	2.5	222.717	2.127
421	0.845	0.691	2.076		2.377	2	202.777	1.995
587	0.898	0.712	2.120		1.741	1.5	207.654	2.086
$d_{moy}^{(corr.)} = 211$							$n_{moy}^{(corr.)} = 2.069$	
<b>(5%wt. Al &amp; 5%wt. Zn):TiO<sub>2</sub></b>								
389	0.945	0.779	2.021	359	3.730	3.5	336.871	2.020
445	0.963	0.789	2.027		3.270	3	329.326	1.980
542	0.971	0.816	1.968		2.607	2.5	344.267	2.010
$d_{moy}^{(corr.)} = 337$							$n_{moy}^{(corr.)} = 2.003$	

يمثل الشكل (3.III) تغيرات قيم السمك  $d_{moy}^{(corr.)}$  للأغشية الرقيقة  $TiO_2$  غير

المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al) ، (5%wt.Zn) ، (5%wt.Al & 5%wt.Zn).



الشكل 3.III: يمثل تغيرات قيم السمك (d) للأغشية الرقيقة  $TiO_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al) ، (5%wt.Zn) ، (5%wt.Al & 5%wt.Zn).

نلاحظ من خلال الشكل 3.III، أن تغيرات سمك الأغشية الرقيقة  $d_{moy}^{(corr.)}$  بدلالة

التغير في نوع التطعيم يأخذ شكل دالة غير خطية، بحيث يتناقص عند التطعيم بـ (5%wt.Al) و التطعيم بـ (5%wt.Zn) و يمكن تفسير هذا الانخفاض في السماكة باضطراب التحول ← ترتيب المادة (غير متبلور ← بلوري) [36]، في حين نلاحظ زيادة في سمك الطبقات عند التطعيم بـ (5%wt.Al & 5%wt.Zn)، يمكن تفسير هذه الزيادة من خلال التشوهات أو العشوائية التي تحدث في الشبكة البلورية .

### 3.1.III حساب المسامية الحجمية ( $V_P$ )

يمكن الحصول على قيمة المسامية الحجمية  $V_P$ ، بإستخدام علاقة لورنتز [14].

$$V_P = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{n_b^2 + 2}{n_b^2 - 1}\right) \times 100\% \dots\dots\dots(II.3)$$

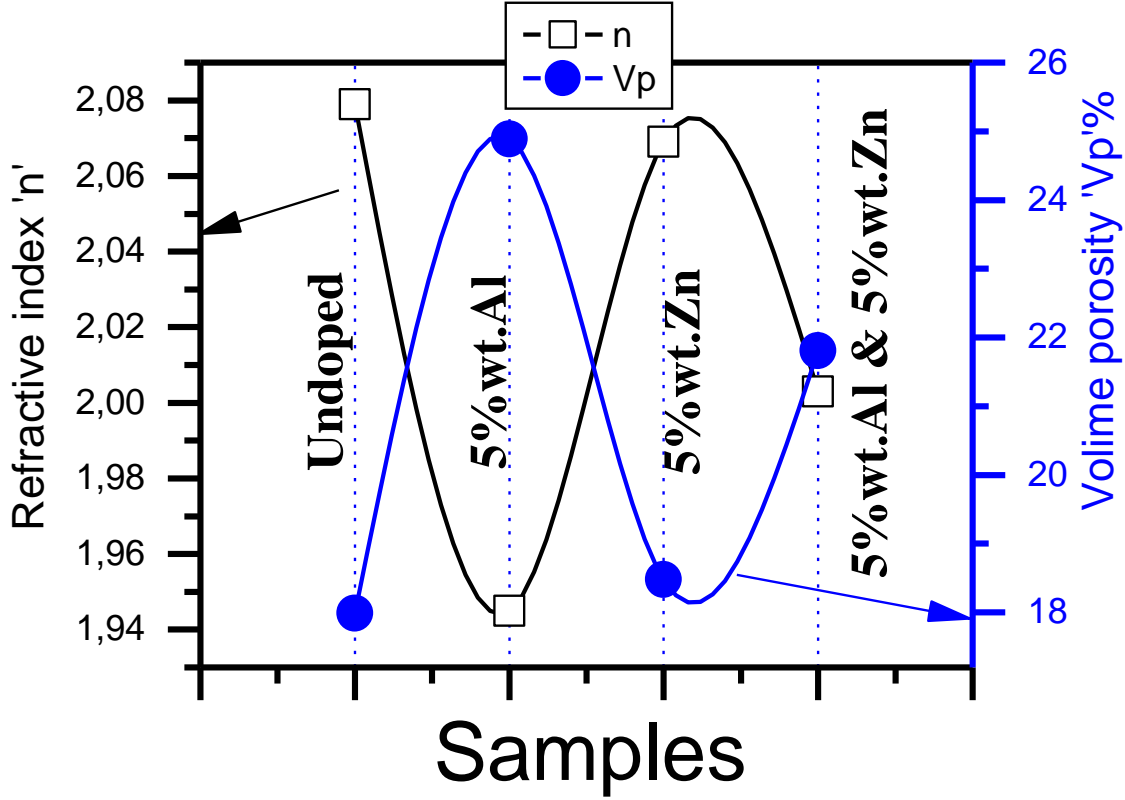
حيث،  $n_b$ : معامل الانكسار  $TiO_2$  لطور **الأناتاز** في الحالة الحجمية ( $n_b=2.52$ )؛

$n$ : معامل الانكسار للأغشية الرقيقة  $n_{moy}^{(corr.)}$  المدرجة في الجدول 3.III.

نلخص كل من قيم معامل الانكسار ( $n$ ) والمسامية الحجمية ( $V_P$ ) في الجدول 3.III.

الجدول 3.III: القيم المحسوبة لمعامل الانكسار ( $n$ ) والمسامية الحجمية ( $V_P$ ) بدلالة التغير في نوع التطعيم.

المسامية ( $V_P$ )	معامل الانكسار ( $n$ )	نوع العينة
17.99	2.079	غير المطعم
24.89	1.945	5%wt.Al
18.48	2.069	5%wt.Zn
21.81	2.003	5%wt.Al & 5%wt.Zn



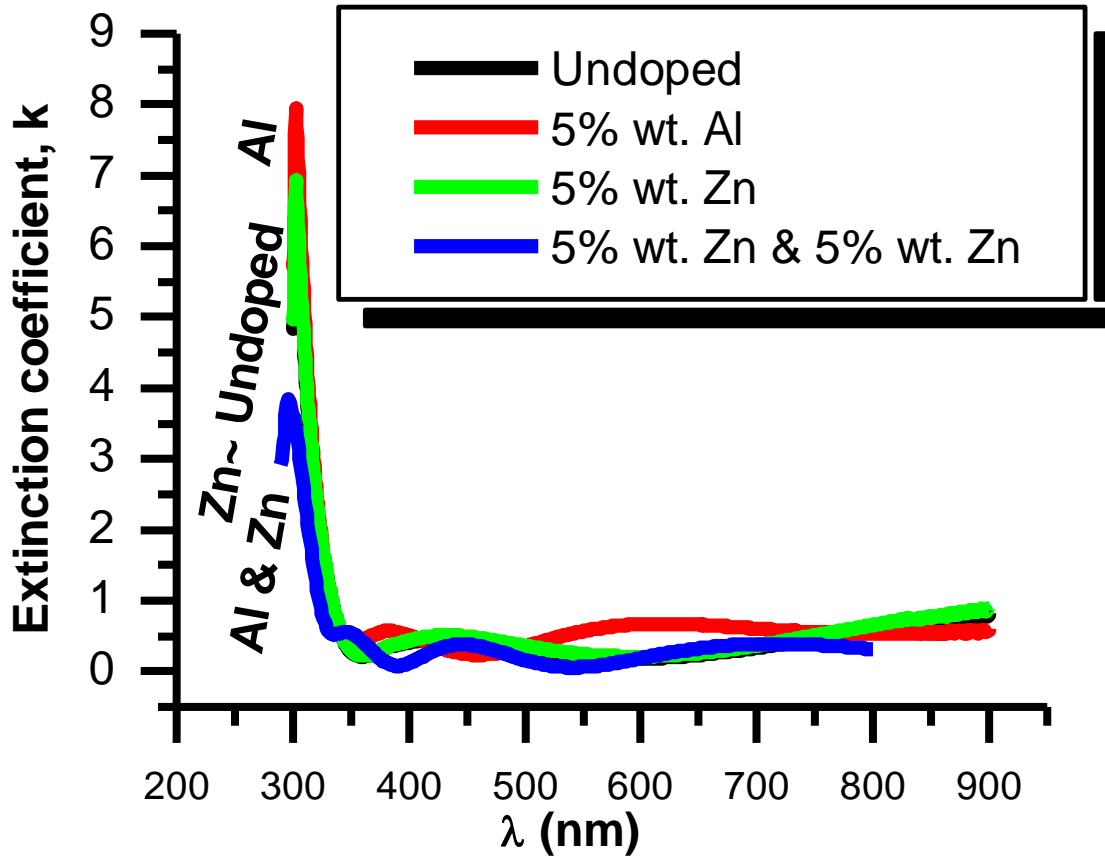
الشكل 4.III: تغير قيمة معامل الانكسار ونسبة المسامية الحجمية للطبقات الرقيقة  $TiO_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al) ، (5%wt.Zn) و (5%wt.Zn & 5%wt.Al).

نلاحظ من خلال الشكل 4.III، أن معامل الانكسار  $n$  يتغير بشكل تناسب عكسي مع المسامية الحجمية  $V_p$  للأغشية الرقيقة المحضرة [14]. حيث تزداد و تنخفض قيمته مع تغير نوع التطعيم، فنلاحظ أنه في حالة الأغشية الرقيقة لـ  $TiO_2$  غير المطعم تكون قيمة معامل الانكسار في حدود 2.079، بينما عند التطعيم بنسبة (5%wt.Al) فإن معامل الانكسار ينخفض حتى يصل إلى 1.945. يمكن تفسير هذا الانخفاض النسبي لمعامل الانكسار إلى انخفاض سمك الطبقة المحضرة (199 نانومتر)، بينما عند التطعيم بنسبة (5%wt.Zn)، فإن معامل الانكسار ينخفض بشكل طفيف 2.069، وهذا مرتبط أيضا بانخفاض سمك الطبقة المحضرة (211 نانومتر)، أما بالنسبة للعينية مزدوجة التطعيم (5%wt.Zn & 5%wt.Al)، على الرغم من زيادة سمك الطبقة هذه الأخيرة (337 نانومتر)، إلا أننا سجلنا إنخفاض في قيمة معامل انكسارها في حدود 2.003، و يمكن تفسير ذلك إلى زيادة في تشوهات الشبكة البلورية.

### 4.1.III. معامل التخماد $k$

تم حساب معامل التخماد  $k$  من معامل الامتصاص للأغشية باستخدام العلاقة (6.II) المذكورة في الفصل الثاني، حيث يعد هذا المعامل؛ معامل الامتصاص و الانكسار للمواد البصرية من معايير التصميم الأساسية للأجهزة البصرية. و يشير هذا المعامل إلى قياسات امتصاص الموجات الكهرومغناطيسية عندما تنتشر عبر المادة، كما أنه يمثل الجزء التخيلي من معامل الانكسار العقدي  $N$ :  $N = n - ik$  [44،43،42].

وبالتالي عند معرفة  $\alpha$  و  $\lambda$  ، يمكننا حساب قيم  $k$  و قد تم تمثيله بيانياً بدلالة الطول موجي للفوتون في الشكل 5.III، لمختلف الطبقات الرقيقة  $TiO_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al) ، (5%wt.Zn) و (5%wt.Al & 5%wt.Zn)



الشكل 5.III: التغير في معامل التخماد لـ طبقات الرقيقة من  $TiO_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al) ، (5%wt.Zn) و (5%wt.Al & 5%wt.Zn).

من خلال الشكل 5.III، يتبين لنا أن سلوك معامل التخماد يشبه نسبيًا سلوك معامل الامتصاص، أي عكس منحنيات النفاذية المسجلة في الشكل 1.III، (يتعاكسان بشكل مباشر مع بعضهما البعض)، أيضا بالمقارنة مع نتائج المطياف الاهليجي أي الاستنتاج المباشر للثوابت البصرية ( $n & k$ ) لأبحاث نشرت في مجالات علمية محكمة [45،46]. تم تسجيل نفس التشابه أو السلوك للقيم  $k$  المستنبطة من مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية.

عموما تحدث التغييرات في معامل التخماد بسبب اختلاف الامتصاصية، حيث يوضح الشكل 5.III، وجود منطقتين بارزتين:

(i) قيم  $k$  تنخفض بشكل ملحوظ عند زيادة الطول الموجي للفوتون في المجال [270-340] (نانومتر)، والذي قد يرجع الى الانتقالات الالكترونية بين عصابات الطاقة مما يسمح بإستخدامها في تحديد الفجوة البصرية، بالإضافة إلى ذلك؛

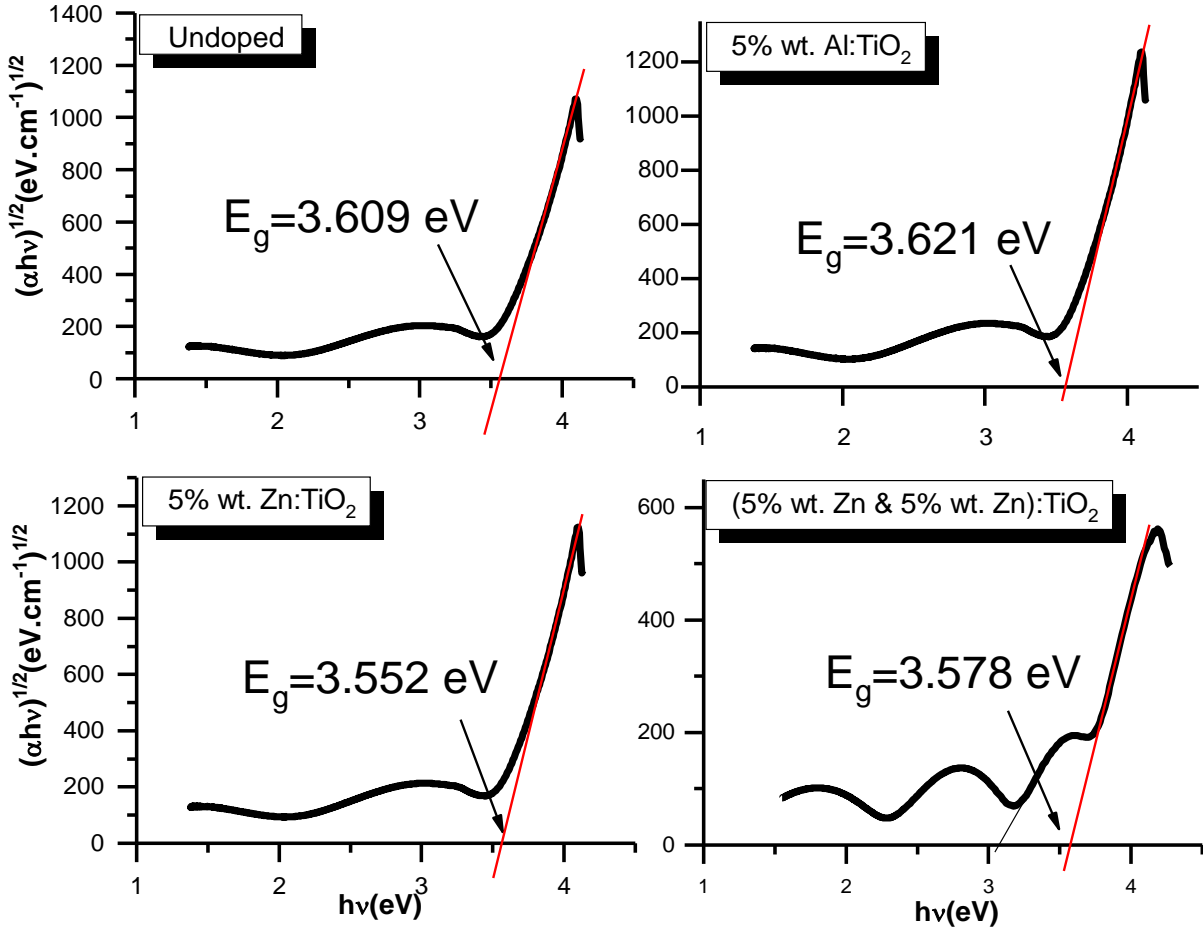
(ii) قيم  $k$  أقل بكثير من واحد في مجال الطول الموجي الأكبر من 350 نانومتر (المجال المرئي) و قد يرجع ذلك الانخفاض في معامل التخماد بسبب امتصاص الضوء عند الحدود الحبيبية، وأيضا قد تعتبر القيم المنخفضة لمعامل التخماد مؤشرا نوعيًا على النعومة الممتازة لسطوح الأغشية الرقيقة [47].

### 5.1.III. حساب الفجوة البصرية $E_g$ والطاقة اورياخ $E_{00}$

انطلاقا من تحليل أطيف النفاذية (الشكل 1.III)، تم أيضا استنتاج الفجوة البصرية  $E_g$  وطاقة اورياخ  $E_{00}$  لمختلف العينات المحضرة.

#### 1) حساب الفجوة البصرية $E_g$

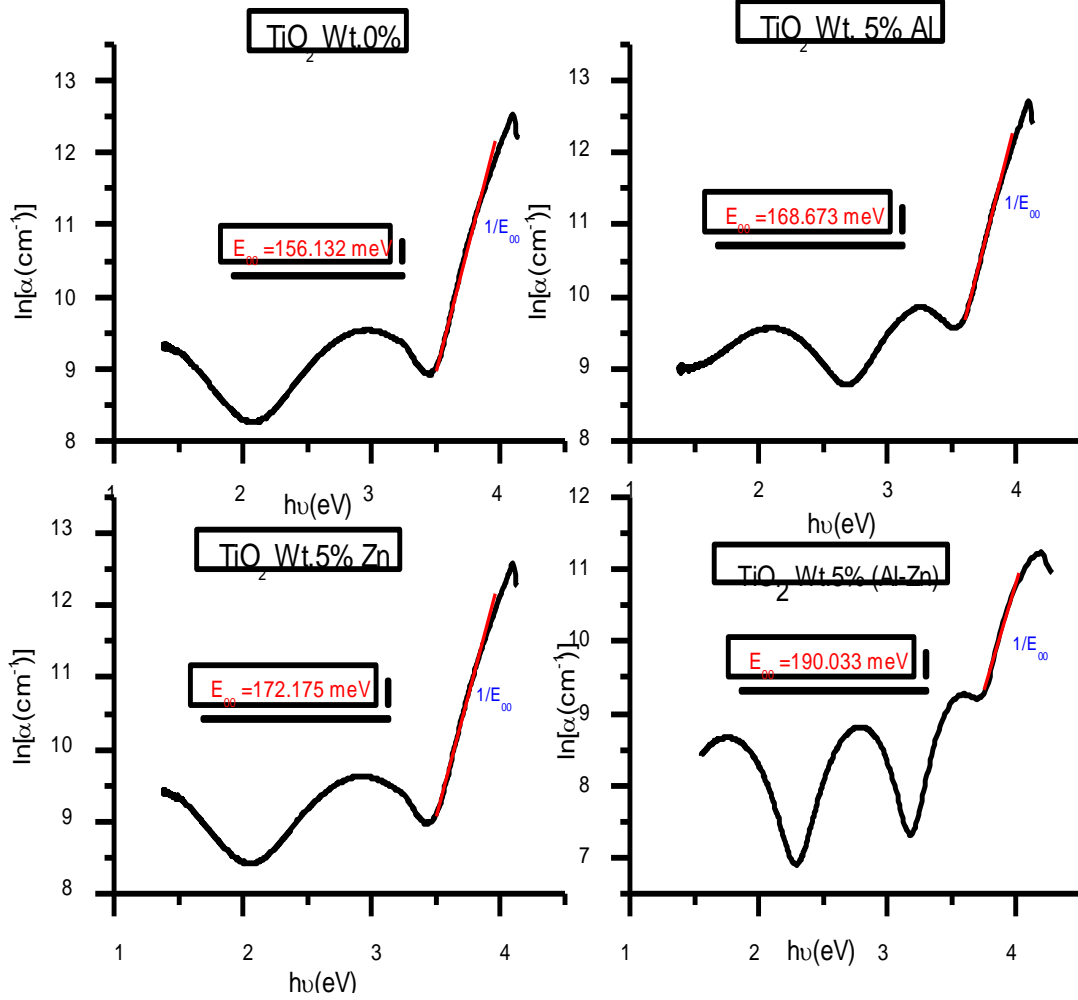
بعد تحديد معامل الامتصاص الخطي  $\alpha$  من طيف النفاذية باستخدام العلاقة (7.II) الموضحة في الفصل السابق، يمكننا انطلاقا من قيمة هذا الأخير  $\alpha$  وبالاعتماد على علاقة  $Tauc$  (9.II)، استنتاج الفجوة البصرية  $E_g$  بيانيا وذلك بالاعتماد على طريقة المماس للمنحنى المعبر عن تغييرات  $(ahv)^{1/2}$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



الشكل 6.III : تحديد الفجوة البصرية  $E_g$  بيانيا للأغشية  $TiO_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al) ، (5%wt.Zn) و (5%wt.Al & 5%wt.Zn) و معالجة حراريا عند  $500C^\circ$  لمدة ساعتين.

## (2) حساب طاقة أوريباخ $E_{00}$

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



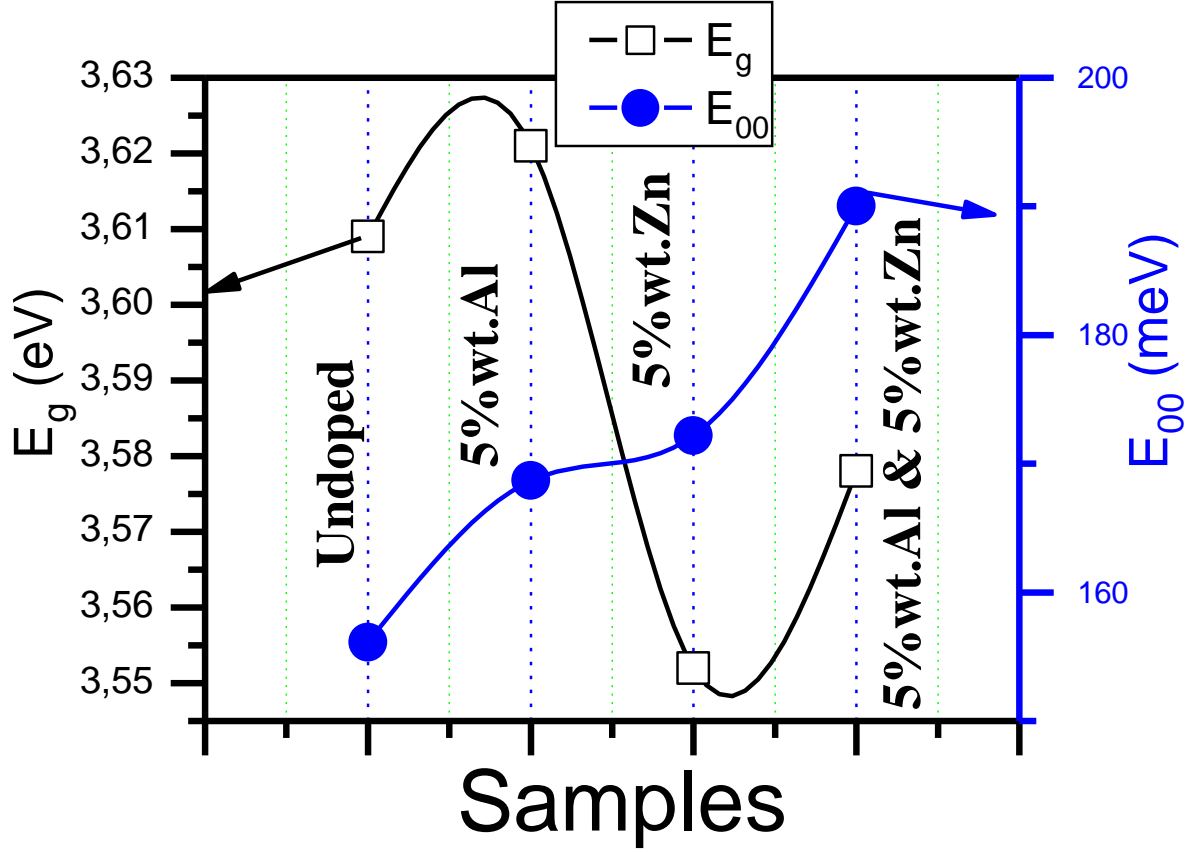
الشكل 7.III: تحديد العشوائية  $E_{00}$  للأغشية  $\text{TiO}_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al) ، (5%wt.Zn) و (5%wt.Al & 5%wt.Zn) والمعالجة حرارياً عند  $500^\circ\text{C}$  لمدة ساعتين.

تم إدراج القيم المحسوبة لكل من الفجوة البصرية  $E_g$  وطاقة أورباخ  $E_{00}$  في الجدول 4.III.

الجدول 4.III: قيم كل من الفجوة البصرية  $E_g$  وطاقة أورباخ  $E_{00}$  لمختلف العينات المحضرة.

نوع العينة	الفجوة البصرية $E_g$ (eV)	طاقة أورباخ $E_{00}$ (m eV)
غير المطعم	3.609	156.132
5%wt.Al	3.621	168.673
5%wt.Zn	3.552	172.175
5%wt.Al & 5%wt.Zn	3.578	190.033





الشكل 8.III: يمثل تغيرات كل من الفجوة البصرية  $E_g$  وطاقة أورباخ  $E_{00}$  للأغشية  $\text{TiO}_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al)، (5%wt.Zn) و (5%wt.Al & 5%wt.Zn) ومعالجة حرارياً عند  $500^\circ\text{C}$  لمدة ساعتين.

يوضح الشكل 8.III تأثير نوع التطعيم على الفجوة البصرية و طاقة أورباخ، حيث نلاحظ أن قيم فجوة الطاقة البصرية تزداد و تنخفض مع التغير في نوع التطعيم. ومن خلال النتائج المبينة في الجدول 4.III و الشكل 8.III، فإن فجوة الطاقة البصرية للأغشية الرقيقة  $\text{TiO}_2$  غير المطعمة تكون في حدود  $3.609 \text{ eV}$ ، بينما عند التطعيم بنسبة (5%wt.Al)، ترتفع نسبياً في حدود  $3.621 \text{ eV}$ ، حيث يمكن تفسير هذه الزيادة في فجوة الطاقة إلى تأثير بروتستين موس، 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، وهذا ما يتوافق مع العمل المسجل في المرجع [40].

أما عند التطعيم المزدوج (5%wt.Al & 5%wt.Zn) و التطعيم بنسبة (5%wt.Zn) نلاحظ انخفاض في الفجوة البصرية عند  $3.587 \text{ (eV)}$  و  $3.522 \text{ (eV)}$

على التوالي، هذه القيم للفجوة البصرية قابلة للمقارنة مع تلك التي وجدها العديد من الباحثين [49،48]، حيث تتراوح بين  $3.62 \text{ (eV)}$  و  $3.52 \text{ (eV)}$ . ويمكن تفسير هذا الإنخفاض من خلال إنشاء مستويات عميقة (مصادد) في النطاق الممنوع، مما يغير في الجهد البلوري ويؤدي إلى انخفاض في طاقة النطاق الممنوع بسبب زيادة عدد الإلكترونات الحرة [50]، و من المعروف جيداً أن حافة نطاق التكافؤ لمادة  $\text{TiO}_2$  تحتوي على  $\text{O (2p)}$ ، وتتكون حافة نطاق التوصيل من  $\text{Ti (3d)}$ . عندما يتم التطعيم بأيونات  $\text{Zn}^{2+}$  في  $\text{TiO}_2$ ، سيتم تشكيل بعض المدارات الجزيئية المشغولة الجديدة الموجودة أسفل نطاق التوصيل لـ  $\text{TiO}_2$ . لذلك من المحتمل أن تؤدي الفجوة البصرية المنخفضة لطبقات  $\text{TiO}_2$  المطعمة بـ  $5\% \text{wt.Zn}$  و مزدوجة التطعيم التي تحتوي أيضاً على أيونات الزنك ( $5\% \text{wt.Al} \& 5\% \text{wt.Zn}$ ) إلى نقل الشحنة من مستوى الطاقة المشبعة  $\text{Zn}^{2+}$  إلى نطاق التوصيل الخاص بـ  $\text{TiO}_2$  أو من  $\text{O (2p)}$  إلى  $\text{Zn (3d)}$  بدلاً من  $\text{Ti (3d)}$ . كما سجل أيضاً على العموم انه يمكن للمعادن الانتقالية إجراء تغييرات كبيرة في التركيب الإلكتروني لمادة بلورية وبالتالي على قيم طاقة الفجوة [49].

كما نلاحظ أيضاً من خلال الشكل 8.III أن قيمة طاقة أورباخ  $E_{00}$  تتغير بدلالة نوع التطعيم، حيث تم تسجيل زيادة في قيمة طاقة أورباخ  $E_{00}$  عند جميع العينات المطعمة من  $156.132 \text{ (meV)}$  لعينة ( $\text{TiO}_2$  غير المطعم) لتستقر عند القيمة  $190.033 \text{ (meV)}$  للعينة ( $\text{TiO}_2 : 5\% \text{wt.Al} \& 5\% \text{wt.Zn}$ )، أين سجلنا عندها أعلى سمك للعينات المحضرة، و يرجع السبب في تزايد العشوائية إلى أن نصف القطر الأيوني لكل من الألمنيوم ( $R(\text{Al}^{3+})=0.68 \text{ \AA}$ ) [40]، والزنك ( $R(\text{Zn}^{2+})=0.74 \text{ \AA}$ ) [39]، أكبر من النصف القطر الأيوني لذرات التيتانيوم ( $R(\text{Ti}^{3+})=0.605 \text{ \AA}$ ) [39]، مما يؤدي إلى إحتلال ذرات الألمنيوم أو الزنك لمواقع ذرات التيتانيوم داخل الشبكة البلورية لثنائي أكسيد التيتانيوم فيخلف بالتالي تشوهات في البنية البلورية.

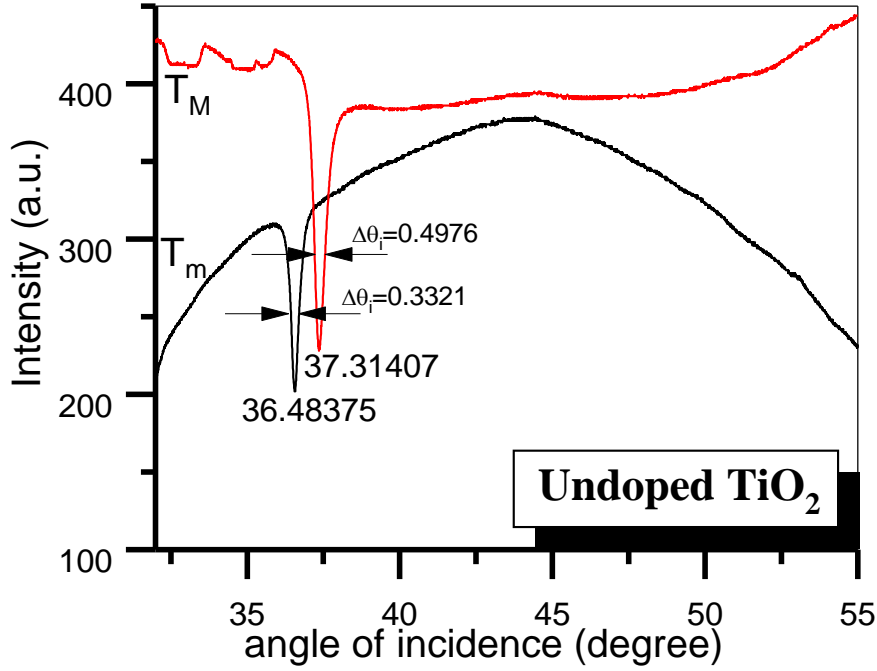
## 2.III. مطيافية الخطوط الأسود

## 1.2.III. خصائص التوجيه البصري

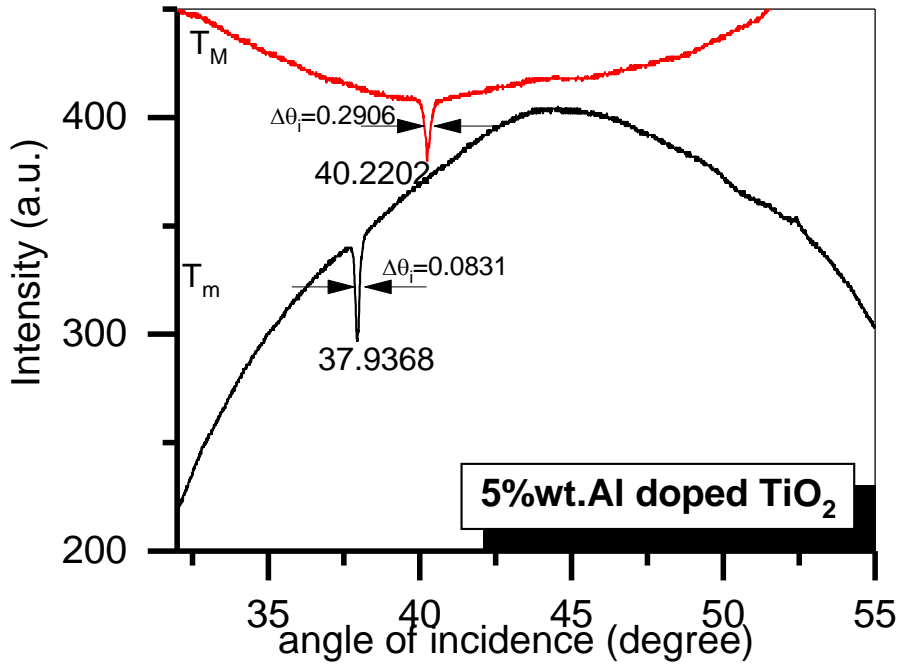
تعتبر المعلومات الضوئية للأغشية الرقيقة  $TiO_2$  مثل السماكة ومعامل الانكسار والضياع البصري عوامل مهمة في تصميم وتصنيع المكونات البصرية المخصصة للتطبيقات التكنولوجية فائقة الدقة. تمت دراسة التوجيه الموجي البصري في الأغشية الرقيقة باستخدام التحليل الطيفي للخطوط السوداء بناء على تقنية الاقتران البصري بواسطة الموشور، باستخدام مصدر ليزر  $He-Ne$  (632.8) نانومتر حيث تم قياس شدة الإشعاع المنكسر (I) على وجه (قاعدة) الموشور بواسطة كاشف كدالة لزاوية السقوط ( $\theta_i$ ) [14،34].

توضح الأشكال 11-9.III النتائج التي تم الحصول عليها في طبقات الرقيقة  $TiO_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al) و بـ (5%wt.Zn)، تعطي هذه الأطياف التباين في شدة الإشعاع المنعكس عند خروجه من الموشور كدالة لزاوية الحزمة الساقطة، حيث أظهرت لنا قياسات الاقتران البصري التي تم إجراؤها على لأغشية الرقيقة المحضرة، وجود انتشار بصري أحادي النمط في كل من الإستقطابين TE و TM.

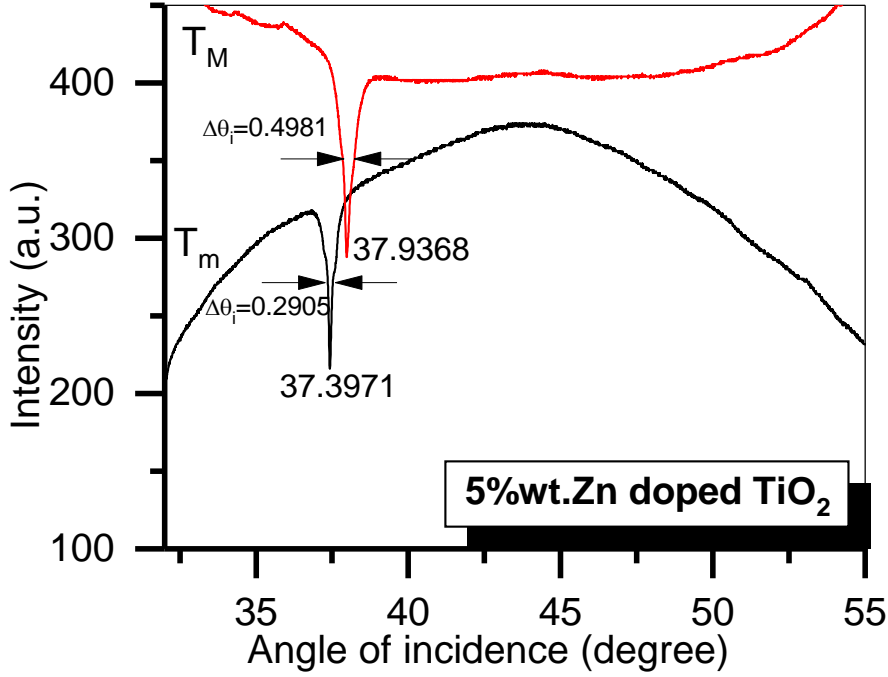
كما نلاحظ أيضا على هذه الأطياف أن مواضع الزاوية  $\theta_i$  للأنماط وكذلك أشكالها تختلف باختلاف كل عينة، وهذا راجع في غالب أن خصائص توجيه الموجة في كل من استقطابات (TE و TM) تعتمد بشدة على الخصائص الهيكلية للأغشية الرقيقة، خشونة السطح، المسامية والحجم الحبيبي و تلعب هذه الخصائص دورًا مهمًا في ظاهرة تشتت الضوء الموجه [14].



الشكل 9.III: الأنماط البصرية الموجهة عند TE و TM في للأغشية  $TiO_2$  غير المطعمة محضرة بتقنية محلول-هلام باعتماد طريقة الطرد المركزي و معالجة حراريا عند  $500C^\circ$  لمدة ساعتين.

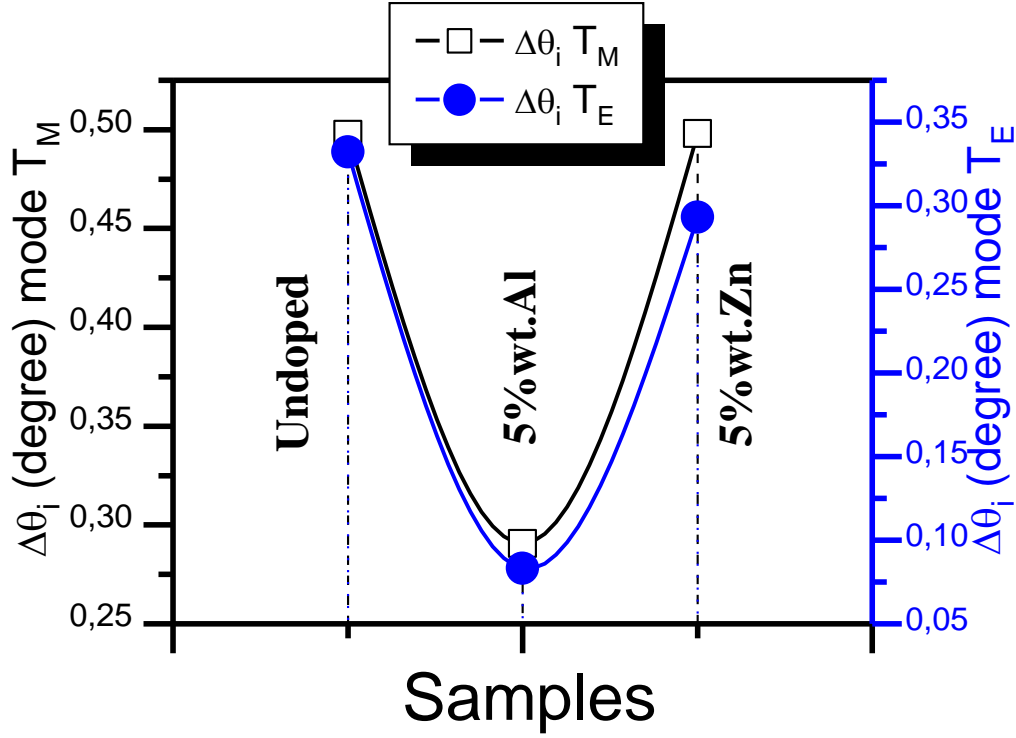


الشكل 10.III: الأنماط البصرية الموجهة عند TE و TM في للأغشية  $TiO_2$  المطعمة بـ (5%wt.Al) و المحضرة بتقنية محلول هلام باعتماد طريقة الطرد المركزي و معالجة حراريا عند  $500C^\circ$  لمدة ساعتين.



الشكل 11.III: الأنماط البصرية الموجهة عند TE و TM في للأغشية  $\text{TiO}_2$  الطعمة بـ (5%wt.Zn) و المحضرة بتقنية محلول هلام باعتماد طريقة الطرد المركزي ومعالجة حراريا عند  $500\text{C}^\circ$  لمدة ساعتين.

أيضا إن ضيق الملامح (عرض نصف العمق)  $\Delta\theta_i$  التي تم الحصول عليها (الشكل 12.III) من الخطوط السوداء (الأنماط الموجهة) مرادف للحصر الجيد للضوء في الفيلم، مما يؤكد أن تقنية محلول-هلام أنها عملية بسيطة ومثيرة للاهتمام لتصنيع الأدلة من الموجات المستندة إلى  $\text{TiO}_2$ .



الشكل 12.III: تغيرات عرض نصف القمة  $\Delta\theta_i$  في كلي الاستقطابين ( $T_M$  و  $T_E$ ) للأغشية  $TiO_2$  غير المطعمة و الطعمة بـ (5%wt.Al) و (5%wt.Zn).

أخيراً، من خلال هذه الأنماط يمكننا تحديد المؤشرات الفعالة و معاملات الانكسار لطبقات الرقيقة المحضرة.

### 2.2.III. معامل الانكسار للطبقات المحضرة

من أجل تحديد  $n(T_M)$  و  $n(T_E)$ ، يجب أولاً حساب المؤشر الفعال  $N_{eff}$  لكل من النمطين  $T_M$  و  $T_E$  باستخدام المعادلة (9.II) و إنطلاق من معرفة الزاويتين  $\theta_i$  المسجلتين في مطيافية الخطوط السوداء للأغشية الرقيقة (الأشكال 9.III-11)، و من الضروري أيضاً معرفة سماكة الطبقة التي قمنا بدراستها. في حالتنا هذه تم الحصول على قيمة السمك

بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية (لا حظ قيم السمك  $d_{moy}^{(corr.)}$ )

المدرجة في الجدول 1.III.

وبعد تحديد قيم كل من  $N_{eff}$  ، يمكننا الآن حساب معاملات الانكسار  $n(T_E)$  و  $n(T_M)$  إنطلاقاً من معادلة التشتت (10.II) في الوضع  $TE$  و معادلة التشتت (11.II) في الوضع  $TM$  المذكورة في الفصل الثاني.

تم تجميع قيم الثوابت البصرية لأفلام  $TiO_2$  الغير مطعم والمطعم بـ (5%wt.Al) و (5%wt.Zn)، المسجلة في الجدول 5.III .

الجدول 5.III: المعلمات البصرية لأفلام  $TiO_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al) و المطعم بـ (5%wt.Zn)، باستخدام التحليل الطيفي للخطوط الأسود.

المعاملات البصرية						العينة
$\Delta n$	$n^{TM}$	$n^{TE}$	$N_{eff}^{TM}$	$N_{eff}^{TE}$	d (nm)	
0,121	1.970	1.849	1.567	1.707	263	غير المطعم
0,226	2.282	2.056	1.670	1.764	147	5%wt.Al
0,156	2.101	1.945	1.589	1.741	211	5%wt.Zn

تتيح مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها استنتاج أن مختلف قرائن الانكسار لطبقاتنا الرقيقة والتي تم استنباطها بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية أو الحساب المباشر من التحليل الطيفي للخطوط السود لها نفس معامل الانكسار عملياً  $n$  (الأشعة فوق البنفسجية و المرئية) : [2.079-1.945] و  $n$  (الخطوط السوداء): [1.849-2.282] مع اختلاف نسبي لا يتجاوز 3%.

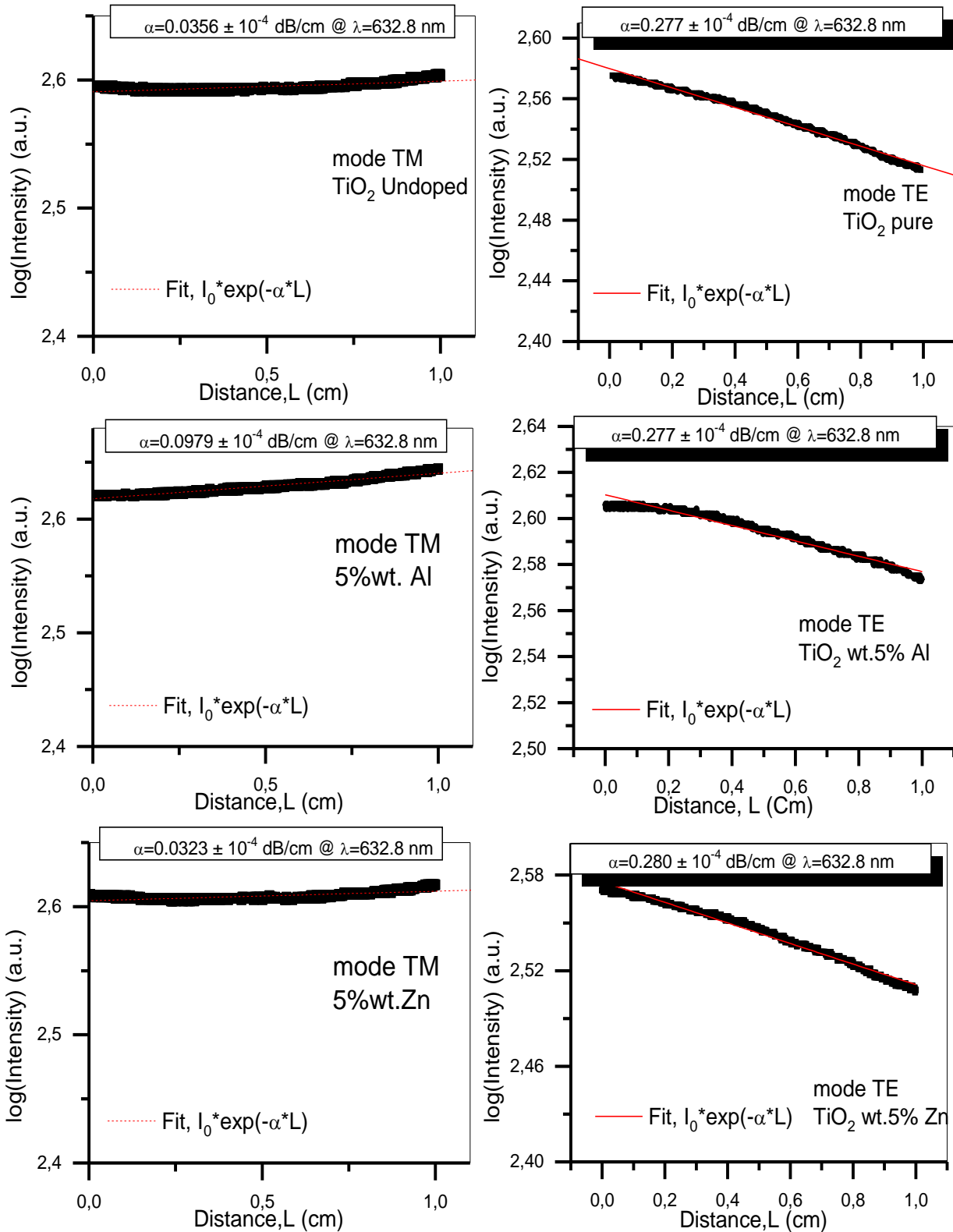
باختصار، تتوافق قياسات الثوابت البصرية بواسطة التحليل الطيفي للخطوط السود بشكل جيد جداً مع تلك التي تم تسجيلها في مراجع سابقة، وبشكل أكثر تحديداً بالنسبة لفيلم  $TiO_2$  غير المطعم [10].

### 3.2.III. قياس الضياع البصري ( $\alpha$ dB/cm)

تم قياس الضياع البصرية باستخدام مطيافية التحليل الطيفي للخطوط السوداء. وذلك بالكشف عن الضوء المتحرك على طول سطح الدليل وقياس شدة الضوء المنتشر كما وصفنا تفاصيل مبدأ القياس في الفصل الثاني، من ثم حساب قيمته باستخدام المعادلة (12.II). نتائج قياس الضياع البصرية المتعلقة بكلى الاستقطابين للأغشية الرقيقة المحضرة من  $\text{TiO}_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al) و (5%wt.Zn)، والمرسبة بتقنية محلول -هلام و معالجة حراريا عند 500 درجة مئوية، موضحة في الشكل 13.III

وتم تلخيص مختلف قيم الضياع البصري في الجدول 6.III، حيث سجلنا توافق جيد مع القيم المسجلة في أبحاث سابقة [10،34،51].





الشكل 13.III: منحنيات تمثل تغيرات الشدة  $I$  بدلالة التغير في المسافة  $L$  في للأغشية  $\text{TiO}_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al) و (5%wt.Zn) ومعالجة حراريا عند  $500\text{C}^\circ$  لمدة ساعتين.

الجدول 6.III: قيم الضياع البصري للأغشية الرقيقة  $\text{TiO}_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al) و المطعم بـ (5%wt.Zn).

العينات	$(\text{dB/cm})^{\text{TM}}_{\alpha}$	$(\text{dB/cm})^{\text{TE}}_{\alpha}$
Undoped	0.0356	0.277
5% wt. Al	0.0979	0.147
5% wt. Zn	0.0323	0.280

توضح هذه القيم (الجدول 6.III) أن الأغشية الرقيقة من  $\text{TiO}_2$  غير المطعم والمطعم بـ (5%wt.Al) و بـ (5%wt.Zn) تتمتع بخصائص بصرية جيدة جدًا، مما يرشحها كإحدى المكونات البصرية المخصصة للتطبيقات التكنولوجية فائقة الدقة.

استنتاجات



# الإستنتاجات

الغاية من هذه الدراسة هي دراسة الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة لثنائي أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  غير المطعم و المطعم بالألمنيوم و المطعم بالزنك و المطعم بالثنائية المنيوم و الزنك، بإستخدام تقنية **محلول-هلام** و بإعتماد طريقة **الطرد المركزي**، لدراسة مدى تأثير نوع كل تطعيم على الخصائص البصرية للأغشية المحضرة.

ولهذا الغرض قمنا بتحضير أربع عينات: (1)  $TiO_2$  غير المطعم، (2)  $5\%wt.Al:TiO_2$ ، (3)  $5\%wt.Zn:TiO_2$ ، (4)  $5\%wt.Al \& 5\%wt.Zn:TiO_2$ ، مرسبة على ركائز من الزجاج ومعالجة حراريا عند  $500C^\circ$  لمدة ساعتين.

ومن أجل المعاينة الجيدة للخصائص البصرية و معرفة العديد من الثوابت المميزة لهذه الطبقات المحضرة تم الاستعانة بجهاز مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية و جهاز مطيافية الخطوط السوداء.

### تسلط دراستنا الضوء على النتائج التالية:

**I** تمتاز نفاذية أغشية ثنائي أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  غير المطعم و المطعم بـ  $(5\%wt.Al)$ ،  $(5\%wt.Zn)$ ،  $(5\%wt.Al \& 5\%wt.Zn)$ . بالشفافية العالية في المجال المرئي مما يسمح بإستخدامها كطبقات في الخلايا الشمسية؛

**II** يتغير معامل الإنكسار  $n$  على شكل تناسب عكسي مع مسامية الحجمية للأغشية الرقيقة، كما يتغير هذا الأخير بتغيير نوع التطعيم بـ  $(5\%wt.Al)$ ،  $(5\%wt.Zn)$  و  $(5\%wt.Al \& 5\%wt.Zn)$ ؛

## الإستنتاجات

**III** سلوك معامل الاخماد ( $k$ ) يشبه نسبياً السلوك العكسي للنفاذية اي انه يوافق الامتصاصية (A)، ومن الجدير بالذكر أيضاً أن قيم  $k$  تنخفض بشكل ملحوظ عند زيادة الطول الموجي للفوتون في المجال [270-340 nm]، الذي قد يكون بسبب الإنتقالات الإلكترونية بين النطاقات؛ بالإضافة إلى ذلك فإن قيم  $k$  أقل بكثير من واحد في مجال الطول الموجي  $(nm) > 300$  ؛

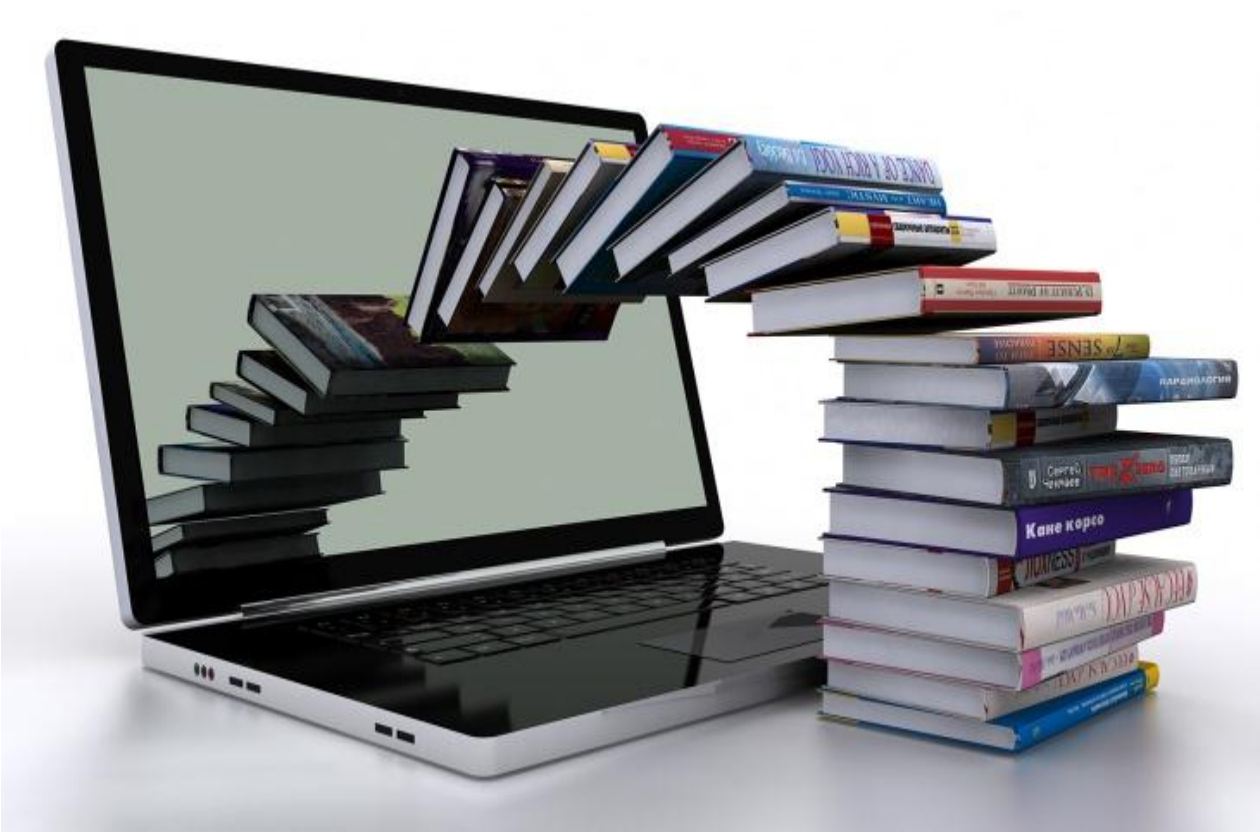
**IV** قيم الفجوة البصرية للأغشية المحضرة تتراوح بين  $(3.55 - 3.62) eV$ ، و أن ذبول أورباخ تزداد بتغير نوع التطعيم وهذا يؤكد نقصان تبلور المادة؛

**V** مطيافية الخطوط السوداء تشير إلى أن شرائح  $TiO_2$  غير المطعم والمطعم بـ  $(5\%wt.Al)$  و  $(5\%wt.Zn)$ ، تتصرف كدالة موجة وحيدة النمط (في الاستقطابين TE و TM). بالإضافة إلى ذلك، سمح لنا التحليل بواسطة (M-Lines) باستخراج قيم معاملات الانكسار ( $nE \& nM$ ) لهذه الطبقات، والتي تقع بين 1.849 و 2.056 لوضع TE ، وبين 1.970 و 2.282 لوضع TM .

في نهاية هذا العمل يبقى الأمل قائماً في إستمرار عملية البحث العلمي الفعال في ميدان الأغشية الرقيقة، وخاصة أغشية  $TiO_2 : (5\%wt.Al \& 5\%wt.Zn)$  من عائلة أكاسيد المعادن الهيدروجينية (والتي لا تخضع للمعالجات الحرارية).

وتسمى باختصار **LDH**: (Layered double hydroxide) تتضمن مجموعة متنوعة من المواد ثنائية التكافؤ و ثلاثية التكافؤ، والتي أصبحت موضوعاً للعديد من الدراسات خلال العقود الثلاثة الماضية، لما لها من خصائص عديدة وتطبيقات مغرية من أجل استغلالها الأمثل في مختلف الأجهزة الإلكترونية والتطبيقات العلمية.

# قائمة المراجع



# قائمة المراجع

- | الرقم | المرجع  |
|-------|---|
| [1]   | <b>YASSINE BOUACHIBA</b> , «Contribution à l'élaboration de l'oxyde de titane par le procédé sol-gel: Effet du dopage et des conditions expérimentales », Thèse de Doctorat, universite constantine 1, faculte des sciences exactes département de physique (2014).   |
| [2]   | <b>KHECHBA MOURAD</b> , «Elaboration et étude des couches minces d'oxyde d'étain », Thèse de Doctorat, universite des freres mentouri constantine 1 en sciences en physique specialite : Sciences des matériaux (2018) .  |
| [3]   | <b>LABIDI HERISSI</b> , « Élaboration par pulvérisation pyrolytique et caractérisation de couches minces semiconductrices et transparentes d'oxyde de zinc : Perfectionnement du système de dépôt», Mémoire de Magister, Université de Larbi ben M'Hidi - oum el bouaghi, institut des sciences exactes departement de physique (2008). |
| [4]   | <b>HAFDALLAH ABDELKADER</b> , « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique », Mémoire de magister, Université de Constantine faculte des sciences exactes departement de physique (2007).   |
| [5]   | <b>LARBAH YOUSSEF</b> , « Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaire de type TCO/ZnS/CIS », Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran « Mohamed boudiaf » faculte des sciences departement de physique ( 2011).                           |
| [6]   | <b>KENZA KAMLI</b> , « Elaboration et caractérisations physicochimique des  |

- couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain » Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, Physique des Semi-conducteurs et Couches minces (2013).
- [7] **NOUA BOUHSSIRA**, « élaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés », These Doctorat, université constantine 1, faculté des sciences exactes département de physique (2013).
- [8] **W. J. LORENZ, G. STAIKOV, W.SCHINDLER, W. WIESBECKA**, The Electrochemical Society Vol 149, no.(12) (2002) 47-59. « The Role of Low-Dimensional Systems in Electrochemical Phase Formation and Dissolution Processes ».
- [9] **TOYBAL BADREDDINE**, « Etude de l'influence de la concentration du cobalt sur les propriétés physico-chimiques des couches minces de TiO<sub>2</sub>, obtenues par voie sol-gel », Mémoire de Magister, université mentouri-constantine, faculté des sciences exactes département de physique (2009).
- [10] **MOHAMED ATOUL**, « Elaboration et caractérisation de couches minces de dioxyde de titane par procédé sol-gel pour des applications en photonique », Thèse Doctorat, université badji mokhtar, Faculté des Sciences Département de Physique (2017).
- [11] **JANYCE FRANC**, « élaboration et mise en forme de couches minces organo-silicates synthétisées par voie solgel : application à l'interconnexion optique ». Matériaux. Université Jean Monnet - Saint-Etienne (2007). Français.
- [12] **HANENE BENSOUYAD**, « Elaboration et caractérisation des couches minces nanostructurées d'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) dopées et nan dopées avec le ZrO<sub>2</sub> et le ZnO, obtenues par voie sol-gel », Thèse de Doctorat, université mentouri constantine, faculté des sciences exactes département de physique (2011).



- [13] **KERMADI SALIM**, « Etude des propriétés optiques et structurales des films minces de  $TiO_2$  et  $SiO_2$  élaborés par voie sol-gel », Thèse Doctorat, Faculté de Chimie : sciences et de la technologie Université Houari Bou Medienne (2016).
- [14] **HANINI FAOUZI**, « Etude des propriétés physiques de couches minces  $TiO_2$  élaborées par différentes techniques », Thèse Doctorat, université constantine 1, faculte des sciences exactes departement de physique (2014).
- [15] **SARA ABOU DARGHAM** « Films piézoélectriques sans plomb par une approche sol gel et applications potentielles dans les MEMS », Thèse Doctorat, l'Université de valenciennes et du hainautcambresis et de l'universite libanaise (2016).
- [16] **QUENTIN HATTE**, « Influence des conditions de mise en œuvre sur les propriétés de revêtements protecteurs : Application à la corrosion sur acier », Thèse présentée et soutenue en vue de l'obtention du grade de Docteur de l'Université de Nantes à Saint-Nazaire le (08/04/2019).
- [17] **SABASTIEN RABASTE**, « Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d' $Eu^{3+}$  et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe. Physique Atomique [physics.atom-ph] ». Université Claude Bernard - Lyon I (2003). Français.
- [18] **ANDREEA CRISBASAN**, « Etude de croissances de nanostructures de  $TiO_2$  en réacteur MOCVD en présence de catalyseurs métalliques. Valorisation des nanostructures de  $TiO_2$  ». Chimie théorique et/ou physique. Université Bourgogne Franche-Comté (2017). Français.
- [19] **MAHROUG ABDELHAFID**, « 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 », Thèse Doctorat, universite freres mentouri-constantine, faculte des sciences exactes departement de physique (2015).

- [20] **HAMAM ABDERRAZAK**, « etude des proprietes physico-chimiques des oxydes de titane obtenus par voie sol-gel », Mémoire de Magister , Université 8 mai 1945 Guelma Faculté Sciences et de la Technologie (2011).
- [21] **LAURA DARAGNES**, « Les nanoparticules de dioxyde de titane, leur place dans l'industrie cosmétique et ses dangers ». universite de bordeaux u.f.r des Sciences pharmaceutiques (2018).
- [22] **MOHAMED HAMDANI KHALED**, « Elaboration par voie chimique de matériaux nanostructurés à base d'oxydes métalliques pour la conversion photovoltaïque », These Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran « Mohamed BOUDIAF » (2020).
- [23] **MARWA HAMANDI**, « Élaboration et caractérisation d'oxydes de Titane de Morphologie Contrôlée : application à la Photodégradation de Polluants Organiques ». Autre. Université de Lyon (2017). Français.
- [24] **KARIMA MADOU**, « étude des propriétés photophysiques de tio<sub>2</sub>-sio<sub>2</sub> en présence d'un colorant et son application », Thèse Doctorat, université ferhat abbas – sétif 1 (2019).
- [25] **ANDREEA CRISBASAN**, « Etude de croissances de nanostructures de TiO<sub>2</sub> en réacteur MOCVD en présence de catalyseurs métalliques. Valorisation des nanostructures de TiO<sub>2</sub> ». Chimie théorique et/ou physique. Université Bourgogne Franche-Comté (2017). Français.
- [26] **FRAOUCENE HENIA**, « Effet de la température (traitement thermique) sur les propriétés optoélectroniques et structurales de TiO<sub>2</sub> nanotube », Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Faculté de Génie Electrique et d'Informatique Département d'Electronique (2014).
- [27] **SARAH BOUHADOUN**, « Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse ». Matériaux. Université Paris Saclay (COMUE) (2015). Français.

- [28] **A. HAJJAJI, M. AMLOUK, M. GAIDI, B. BESSAIS, M. A. EL KHAKANI**, Analytical Chemistry, Vol 5, No.(8) (2014) 1–14 « Chromium Doped TiO<sub>2</sub> Sputtered Thin Films, SpringerBriefs in Manufacturing and Surface Engineering ».
- [29] **LAURÉNE YOUSSEF**, « Développement par procédé plasma de couches minces de type TiO<sub>2</sub> dopé à l'azote pour la production d'hydrogène par photo-électrolyse de l'eau sous lumière solaire ». Autre. Université Montpellier; Université Libanaise. Faculté des Sciences (Beyrouth, Liban) (2018). Français.
- [30] **LUDMILA COJOCARU**, « Films d'oxydes semi-conducteurs nanoporeux et nanocristallins pour dispositifs photovoltaïques hybrides », Thèse Doctorat, l'université de bordeaux 1, École Doctorale des Sciences Chimiques (2011).
- [31] **IMRAN ALI, A. MOHD SUHAIL, ZIED A. ALWARTHANC, ABDULRAHMAN ALOTHMANC**, RSC Advances Vol 8, no.(53), (2018) 30125–30147, « Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO<sub>2</sub> nanostructures ».
- [32] **ABDELHADI GADDARI**, « Nouvelle méthode d'élaboration par voie sol-gel des couches minces de dioxyde d'étain: Applications à la détection à température ambiante d'ozone et d'ammoniac ». Autre. Université de Franche-Comté (2013). Français.
- [33] **KARITI YASMINA**, « Etude et Réalisation de la jonctions PIN : Application photovoltaïque », These Doctorat, Université houari boumedine Faculte physique (23/10/2018) .
- [34] **SEBTI KHODJA**, « Elaboration et caractérisation de couches minces de ZnO pour des applications optoélectroniques », Thèse Doctorat, universite badji mokhtar Annaba Faculté des Sciences Département de Physique (2017).
- [35] **SAID BENRAMACHE**, « Elaboration et caractérisation des couches

minces de ZnO dopées cobalt et indium », Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra Faculté des Sciences exactes et science de la nature et la vie ( 2012).

- [36] **HEIDER DEHDOUH**, « Propriétés physic-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane. Effet de la concentration », Mémoire de Magister, Université Constantine Faculte des Sciences Exactes Departement de Physique (2009).
- [37] **HEIDER DEHDOUH**, « Etude de l'influence de terre rare ( $Er^{3+}$ ) sur les propriétés structurales, optiques et magnétiques des couches minces et xérogels de  $TiO_2$  », Thèse Doctorat, universite des freres mentouri-constantine-1 Faculte des Sciences Exactes Departement de Physique (2019).
- [38] **HOCINI ABDESSELAM**, « etude des guides d'ondes magnéto-optiques sol-gel en couches minces pour l'application en optique intégrée », Thèse Doctorat, Universite Mentouri de Constantine Faculte Des Sciences de l'ingenieur Departement D'electronique (2008) .
- [39] **M. SREEDHARA, I. NEELAKANTA REDDYB, CH. VENKATA REDDYB, JAESOO SHIMB, J. BRIJITTA, Materials Science in Semiconductor Processing. Vol 85, (2018) 113-121. « Highly photostable Zn-doped  $TiO_2$  thin film nanostructures for enhanced dye degradation deposited by sputtering method ».**
- [40] **F. HANINI, Y. BOUACHIBA, F. KERMICHE, A. TAABOUCHE, A. BOUABELLOU, T. KERDJA, K. BOUKHEDDADEN, J. Nanoparticles, Vol 6, no.(2/3), (2013) 132–142. « Characteristics of Al-doped  $TiO_2$  thin films grown by pulsed laser deposition ».**
- [41] **A. EI-DENGLAWEY, Non-Crystalline Solids. Vol 357, no.(7), (1 April 2011) 1757-1763. « Characterization of As–Se–Tl films near infrared region » .**
- [42] **MAGDY EL HAGARY, SAID H. MOUSTAFA, HANY HASHEM,**

- ESSAM R. SHAABAN, MOHAMED EMAM-ISMAIL, American Ceramic Society. Vol 102, no.(8), (2019), 4737-4747. « Influences of Mn doping on the microstructural, semiconducting, and optoelectronic properties of HgO nanostructure films ».
- [43] S. RAJEH, A. BARHOUMI, A. MHAMDI, G. LEROY, B. DUPONCHEL, M. AMLOUK, S. GUERMAZI, Bulletin of Materials Science. Vol 39, no.(1), (2016) 177-186. « Structural, morphological, optical and opto-thermal properties of Nidoped ZnO thin films using spray pyrolysis chemical technique ».
- [44] R. SWANEPOEL, J. Phps. E: Sci. Instrum. Vol 16, (1983) 1214-1222. « Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon».
- [45] MATI HORPRATHUM, PONGPAN CHINDAUDOM, PICHET LIMSUWAN, Chinese Physics Letters, Vol 24, no.(6), (2007) 1505-1508. « Psectroscopic Elipsometry study of TiO<sub>2</sub>, Thin Films prepared by dc Reactive Magnetron Sputtering : Annealing Temperature Effect ». Departement of physics, Faculty of Science, King Mongkut's University of Technology Thonburi.
- [46] D. Li, W. Zhang , A. Gouillet, Modern Physics Letters B, Vol 34, no.(22), (2020) 2050228 (12). « Influence of PECVD-TiO<sub>2</sub> film morphology and topography on the spectroscopic ellipsometry data fitting process ».
- [47] MD SAIFUL ISLAM, CHITRA DAS, MEHNAZ SHARMIN, KAZI M. HUSSAIN, SHAMIMA CHOUDHURY, Bangladesh Academy of Sciences. Vol 40, no.(2), (2016) 179-186. « Effect of Doping Concentration on the Optical Properties of Indium-Doped Gallium Arsenide Thin FILMS ».
- [48] Y. S. TAMGADGEA, G. G. MULEYB, K. U. DESHMUKHB, V. G. PAHURKARB, Optical Materials. Vol 86, (2018) 185-190.

« Synthesis and nonlinear optical properties of Zn doped TiO<sub>2</sub> nano-colloids ».

- [49] **TRINH THI LOAN, VU HOANG HUONH, VU THI THAM , NGUYEN NPOC LONG**, Physica B: Condensed Matter, Vol 532, (2018) 210–215. « Effect of zinc doping on the bandgap and photoluminescence of Zn<sup>2+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanowires » .
- [50] **AHMED REDA KHANTOUL**, « Elaboration des Couches minces du Semiconducteur ZnO dopées au Cobalt et étude de leurs propriétés structurales, optiques et électriques », Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri-Constantine1 faculte des sciences exactes departement de physique (2018).
- [51] **S. KHODJA, T. TOUAM, A. CHELOUCHE, F. BOUDJOUAN, D. DJOUADI, Z. HADJOUR, A. FISCHER, A. BOUDRIOUA**, Superlattices and Microstructures, Vol 75, (2014) 485–495. « Effects of stabilizer ratio on structural, morphological, optical and waveguide properties of ZnO nano-structured thin films by a sol–gel process ».