

جامعة 20 أوت 1955- سكيكدة-

كلية العلوم

قسم الفيزياء

رقم: DP202303ME

مذكرة ماستر

شعبة: الفيزياء

تخصص: فيزياء المواد

تحت عنوان

دراسة تأثير عدد الطبقات على خواص طبقات
(SiO₂:ZrO₂) الرقيقة المطعمة بذرات الفضة (Ag⁺)
والمحصّل عليها بطريقة السائل-هلام (Sol-gel)

مقدمة من طرف الطالبة:
زطوط ريان

نوقشت يوم 2024/06/30 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	أ. د.	جامعة 20 أوت 1955-سكيكدة-	خنفايس كمال
مقررا	د.	جامعة 20 أوت 1955-سكيكدة-	سدراقي هشام
ممتحنا	د.	جامعة 20 أوت 1955-سكيكدة-	بولخصايم سليم

السنة الجامعية: 2024/2023

الإهداء

أهدي ثمرة جهدي إلى من تعبت وضحت وسهرت

وربت

إلى من رافقتني دعواتها الطاهرة النقية دوما

أمي أطال الله عمرها وحفظها من كل مرض

إلى تاج رأسي ومصدر فخري واعتزازي أخي العزيز ياسين

وأختي الغالية سارة

كما اهديتها إلى صديقتي اللواتي تميزن بالوفاء وتحلين

بالإخاء وكن رمز الحب والعطاء كل واحدة باسمها.

الشكر والعرفان

إلى كل من عرفتهم وعرفوني وأحببتهم وأحبوني.

الشكر الجزيل وكل احترام وتقدير لمن كان له الفضل الكبير بعد رب العالمين في

خروج هذا العمل إلى النور،

أذكر الأستاذ المشرف الدكتور سدراتي هشام الذي قدم لي كل التسهيلات للعمل

وأفادني بأفكاره ومساعداته.

فكم أخطأت فقومني بحسن أسلوب

وكم أحسنت فكان لي مشجعا

وكم أتقنت فكان لي محفزا وناصحا

وأتقدم بالشكر الجزيل إلى السيد الأستاذ الدكتور خنفايس كمال لقبوله ترأس

لجنة المناقشة والدكتور بولخصايم سليم مناقشا والذين تكرما بقراءة هذه

المذكرة ومناقشتها.

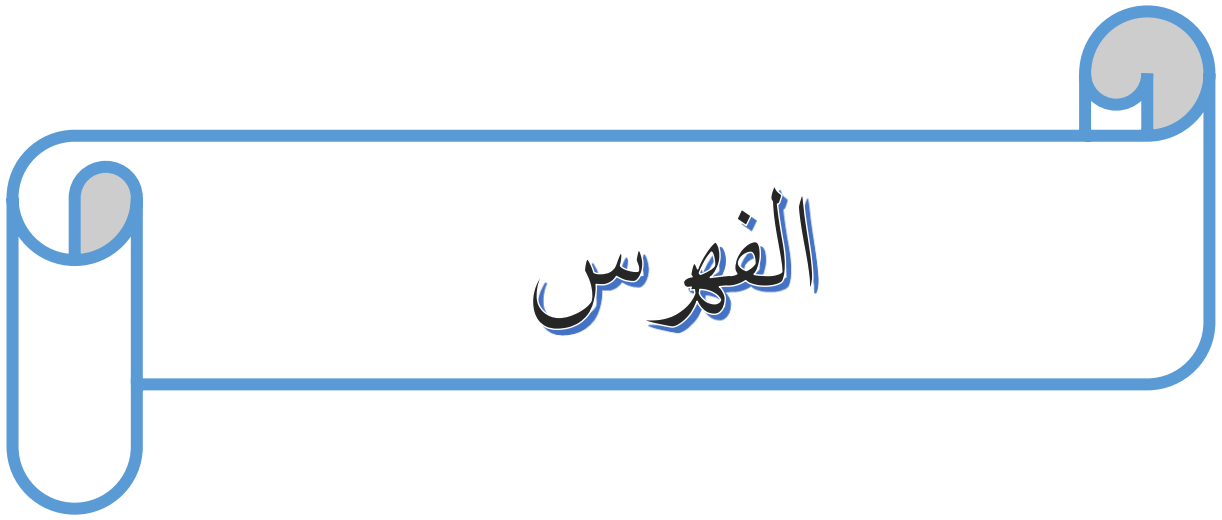
كما أوجه تحية عظيمة لسادة أساتذة قسم الفيزياء الذين لم يخلوا علي وأخص

بالذكر الأستاذان دايرة رضوان وهادف زكرياء والأستاذة خنشول من قسم

الكيمياء.

ولا أنسى ذكر كل الأساتذة الذين عرفتهم في مشواري الدراسي،

والذين ساهموا في تكويني ووصولي إلى هنا.



الفهرس

إهداء

الشكر والعرفان

الفهرس

قائمة الأشكال

قائمة الجداول

2 المقدمة العامة

3 مراجع المقدمة العامة

الفصل الأول: دراسة ببليوغرافية

5 ف.1.1. عموميات حول الطبقات الرقيقة

5 ف.1.1.1. تعريف الطبقات الرقيقة

6 ف.2.1.1. لمحة تاريخية

6 ف.3.1.1. آلية تشكيل الطبقات الرقيقة

7 ف.4.1.1. تقنية ترسيب الطبقات الرقيقة

7 ف.1.4.1.1. الأكساء بالغمس

9 ف.2.4.1.1. الأكساء بالدوران

10 ف.3.4.1.1. الأكساء بالرش

11 ف.5.1.1. تطبيقات الطبقات الرقيقة

11 أ. التطبيقات الإلكترونية

12 ب. التطبيقات الضوئية

12 ج. التطبيقات الكيميائية

12 د. التطبيقات المغناطيسية

12 هـ. التطبيقات في المجالات الحرارية

- 13 ي. التطبيقات البيولوجية
- 13 ف.2.1. عموميات حول طريقة السائل-هلام
- 13 ف.1.2.1. مفهوم تقنية السائل-هلام
- 13 ف.4.2.1. محاسن وعيوب طريقة السائل-هلام
- 15 قائمة مراجع الفصل الأول

الفصل الثاني: إجراءات تجريبية وتحضير العينات

- 17 ف.1.2. ثنائي أكسيد السليسيوم (SiO_2)
- 17 ف.2.1.2. التعرف على ثنائي أكسيد السليسيوم (SiO_2)
- 17 ف.2.1.2. البنية البلورية لثنائي أكسيد السليسيوم (SiO_2)
- 18 ف.3.2. خصائص ثنائي أكسيد السليسيوم (SiO_2)
- 18 ف.4.2. تحضير محلول ثنائي أكسيد السليسيوم (SiO_2)
- 19 ف.2.2. ثنائي أكسيد الزركونيوم (ZrO_2)
- 19 ف.1.2.2. التعرف على ثنائي أكسيد الزركونيوم (ZrO_2)
- 20 ف.2.2.2. خصائص أكسيد الزركونيوم
- 20 أ. الخصائص الفيزيائية والميكانيكية والحرارية
- 20 ب. خصائص بلورية
- 21 ت. الخصائص الضوئية
- 21 ث. الخواص الكهربائية
- 22 ف.3.2.2. تحضير محلول ثنائي أكسيد الزركونيوم
- 22 ف.4.2.2. تطبيقات أكسيد الزركونيوم
- 23 ف.3.2. التطعيم
- 23 ف.1.3.2. لمحة تاريخية عن عنصر الفضة
- 24 ف.2.3.2. عنصر الفضة وخصائصه (Silver: Ag)

24	ف1.4.2. اختيار المساند
24	ف2.4.2. تنظيف المساند
25	ف3.4.2. العمل والتجريب
26	ف5.2. تقنيات التحليل
26	ف1.5.2. حيود الأشعة السينية (XRD)
27	ف2.5.2. تقنية التحليل بقوة الذرية المجهرية (AFM)
27	ف3.5.2. مطيافية رامان (Raman)
28	ف4.5.2. مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FRR)
28	ف5.5.2. المجهر الالكتروني الماسح (SEM)
30	قائمة مراجع الفصل الثاني

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

33	ف1.3. حيود الأشعة السينية (X-Ray diffraction)
35	ف2.3. التحليل الطيفي رامان (Raman)
37	ف3.3. مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)
38	ف4.3. مجهر المسح الالكتروني (SEM)
39	ف5.3. مجهر القوة الذرية (AFM)
42	قائمة مراجع الفصل الثالث
45	الخلاصة العامة
47	الملخصات

قائمة الجداول والأشكال

قائمة الجداول

ص18	الجدول ف1.2. يمثل الخصائص الفيزيائية والكيميائية والبلورية لمختلف أطوار السليسيوم (SiO_2)
ص20	الجدول ف2.2. الخصائص الفيزيائية والميكانيكية والحرارية لأكسيد الزركونيوم
ص23	الجدول ف3.2. يمثل الخصائص الفيزيائية والكيميائية لكل من ZrO_2 و SiO_2
ص24	الجدول ف4.2. الخصائص الكيميائية والفيزيائية لعنصر الفضة
ص35	الجدول ف1.3. قيم حجم حبيبات (D) للبنيتين البلوريتين t-ZrO_2 و Ag_2O بدلالة التغير في عدد الطبقات
ص36	الجدول ف2.3. يبين الأوضاع المحتملة للاهتزازات المرتبطة بذرات رامن عند الأرقام الموجية المحددة
ص38	الجدول ف3.3. الروابط الكيميائية ونوع الاهتزاز وفق الأعداد الموجية المسجلة

قائمة الأشكال

ص 7	الشكل ف 1.1. تقنية ترسيب الطبقات الرقيقة.
ص 8	الشكل ف 2.1. طلاء الطبقات الرقيقة بطريقة الغمس.
ص 8	الشكل ف 3.1. رسم تخطيطي يوضح كيفية تشكل الطبقات الرقيقة بواسطة الطلاء بالغمس.
ص 9	الشكل ف 4.1. الجانب الفيزيائي لإكساء الطبقة الرقيقة بواسطة الإكساء بالغمس.
ص 11	الشكل ف 5.1. طلاء الطبقات الرقيقة بواسطة الطلاء بالدوران: المراحل الأربعة للطلاء (w) تمثل سرعة دوران المسند).
ص 11	الشكل ف 6.1. طلاء الطبقات الرقيقة بواسطة تقنية الطلاق بالبخ.
ص 17	الشكل ف 1.2. التمثيل المستوي لشبكة السليسيوم: (أ) بلوري و (ب) لا بلوري و (ج) زجاجي.
ص 18	الشكل ف 2.2. البنية البلورية لثنائي أكسيد السليسيوم (SiO_2).
ص 19	الشكل ف 3.2. مخطط يوضح كيفية تحضير (SiO_2).
ص 21	الشكل ف 4.2. التحولات التآصلية لبلورات أكسيد الزركونيوم (202).
ص 22	الشكل ف 5.2. يوضح خطوات تحضير ثنائي أكسيد الزركونيوم.
ص 25	الشكل ف 6.2. يوضح مراحل تحضير الطبقات الرقيقة.
ص 26	الشكل ف 7.2. مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية.
ص 27	الشكل ف 8.2. مجهر القوة الذرية (AFM).
ص 28	الشكل ف 9.2. تمثيل انتشار رايلي ورامان.
ص 28	الشكل ف 10.2. يمثل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء.
ص 29	الشكل ف 11.2. يمثل مجهر المسح الكتروني.
ص 33	الشكل ف 1.3. حيود الأشعة السينية للطبقات الرقيقة ($3\% Ag:(SiO_2:ZrO_2)$) المعالجة عند $1000^\circ C$ لمدة ساعتي (2h) الخاصة بـ: طبقتين (اللون الأسود) و 4 طبقات (اللون الأحمر) و 6 طبقات (اللون الأخضر)
ص 36	الشكل ف 2.3. طيف رامان للطبقات الرقيقة لـ ($3\% Ag:(ZrO_2:SiO_2)$) المعالجة عند $1000^\circ C$ لمدة ساعتين (2h) الخاصة بـ: طبقتين (اللون الأسود) و 4 طبقات (اللون الأحمر) و 6 طبقات (اللون الأخضر)

ص 37	الشكل ف.3.3. طيف الأشعة تحت الحمراء لـ (($Ag:(SiO_2-ZrO_2)$ 3%)) المعالجة عند $1000^{\circ}C$ لمدة ساعتين (2h) الخاصة بـ: طبقتين (اللون الأسود) و 4 طبقات (اللون الأحمر) و 6 طبقات (اللون الأخضر)
ص 39	الشكل ف.4.3. صور مجهر الإلكتروني (SEM) للطبقات الرقيقة لـ (3%) ($Ag^+:(SiO_2:ZrO_2)$) المعالجة عند درجة حرارة تليدين $1000^{\circ}C$ لمدة ساعتين (2h) الخاصة بـ: طبقتين و 4 و 6 طبقات
ص 40	الشكل ف.5.3. صور ثنائية وثلاثية البعد (2D و 3D) لمجهر القوة الذرية (AFM) للطبقات الرقيقة لـ (($Ag^+:(SiO_2:ZrO_2)$ 3%)) المعالجة عند درجة حرارة تليدين $1000^{\circ}C$ لمدة ساعتين (2h) الخاصة بـ: طبقتين و 4 و 6 طبقات

المقدمة العامّة

يعرف المجتمع العلمي طبقات الرقيقة على أنها طبقات ذات سماكة تتراوح من بضعة أجزاء من النانومتر إلى بضعة ميكرومترات. تُعتبر تقنية الطبقات الرقيقة عنصرًا أساسيًا في تطوير المواد الجديدة التي تتميز بخصائص غير متاحة ومختلفة عن تلك الخاصة بالمواد الضخمة (massive). تلعب علوم وتقنيات الطبقات الرقيقة دورًا حيويًا في تطوير العديد من التطبيقات اليومية [1]. تشمل بعض الأمثلة على استخداماتها وفقًا لوظائفها مثل: الزخرفة (طلاء السطوح بالمعدن)، الكهربائية (عوازل، أشباه الموصلات)، الميكانيكية (مقاومة الاحتكاك والتآكل)، الكيميائية (الحماية من الهجمات الحمضية)، البصرية (الاتصالات، مضادات الانعكاس، الخلايا الشمسية) وغيرها. في الواقع، تُعد هذه التقنية حلاً يساهم في تقليل الاستخدام المفرط للمواد السامة نظرًا لأن الكمية المترسبة تقتصر فقط على سطح الركيزة وتوفر بشكل عام استهلاك الطاقة اللازمة لإنتاجها [2].

ظهرت عملية السائل - هلام كطريقة مفضلة لتحضير السيراميك [3]، وشهدت هذه التقنية تطورًا كبيرًا خلال العقد الماضي. تُعد هذه الطريقة تقنية تخليق كيميائية للمواد عن طريق نهج لطيف. مقارنةً بالطرق التقليدية، تتم هذه الطريقة عند درجة حرارة منخفضة، في الطور السائل (مما يضمن تجانسًا جيدًا)، وتؤدي إلى مواد نقية جدًا. تعتمد على مواد أولية جزيئية من نوع الألكوكسيدات أو الأملاح المعدنية. تتيح هذه العملية أيضًا تعديل المسامية والحصول عليها في شكل طبقات رقيقة. في الواقع، تم تطبيق عملية السائل - هلام بشكل متزايد في تصنيع مستشعرات الألياف البصرية، وأعطت نتائج مرضية [2].

تُعد الطبقات الرقيقة من الزركونيا ذات أهمية كبيرة نظرًا لخصائصها الخاصة للتطبيقات الصناعية. من بينها يمكن ذكر الموصلية الكهربائية المنخفضة [1] والخمول الكيميائي الجيد [2] والنفاذية الممتازة [3] والمقاومة الجيدة للصدمات الحرارية [4] وأفضل توافق حيوي [5].

يمكن إجراء ترسيب الطبقات الرقيقة باستخدام مجموعة متنوعة من التقنيات. مع العلم أن بعض الخصائص والاستخدامات للأفلام مثل تجانس الترسيب، التصاق الترسيب بالركيزة، وسرعة الترسيب العالية لا تتاح جميعها لبعض تقنيات الترسيب [1].

يكمن الهدف من عملنا هذا دراسة تأثير عدد الطبقات على خواص طبقات (SiO₂ - ZrO₂) الرقيقة المطعمة بذرات الفضة (Ag⁺) و المحضرة بطريقة السائل هلام. نستخدم طريقة تسمى "الإكساء بالغمس" (Dip-coating) لترسيب الطبقات الرقيقة بمعدل 2 و 4 و 6 طبقات وذلك بمعالجة حرارية عند درجة حرارة التلدين 1000°م.

قسّمت هذه المذكرة إلى ثلاثة فصول بالإضافة إلى مقدمة عامة وخاتمة عامة وملخصات. في الفصل الأول، الذي كان بعنوان "دراسة بيبلوغرافية"، تم تناول دراسة شاملة حول الطبقات الرقيقة وتطبيقاتها، مرورًا بتقنية السائل-هلام وتطبيقاتها.

الفصل الثاني فكان بعنوان "إجراءات تجريبية وتحضير العينات" تطرقنا فيه إلى خصائص كل من ثنائي أكسيد السليسيوم (SiO_2) وثنائي أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) وكيفية تحضير الطبقات الرقيقة باستخدام تقنية الأكساء بالغمس (Dip-coating) وأخيرًا قدمنا التقنيات المختلفة المستخدمة للتحليل.

أما الفصل الثالث خصصناه لعرض النتائج المتحصل عليها من تقنيات حيود الأشعة السينية (XRD) ومطيافية رمان (Raman) ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) والتصوير بمجهر المسح الإلكتروني (SEM)، والتي من خلالها نتعرف على سلامة الطبقات من أي تصدعات، مختتمين دراستنا بدراسة مرفولوجية أسطح العينات وذلك باستعمال تقنية القوة الذرية المجهرية (AFM).

مراجع المقدمة العامة

- Fouquier R, « Pourquoi je m'accroche à la zircone », *Tech Dent*, no 260 - 261 (2008) 115-122. [1]
- M. Levichkova, V. Mankov, N. Starbov, D. Karashanova, B. Mednikarov, ET K. Starbova, « Structure and properties of nanosized electron beam deposited zirconia thin films », *Surf. Coat. Technol.*, 1(141) (2001) 70 -77. [2]
- Laborde G, Margossian P, Restorations céramocéramiques », *EMC Elsevier Masson SAS Paris*, vol. Odontologie, C-15 (2007) 23-273. [3]
- S. Ogawa, A. Takeda, M. Oguchi, K. Tanaka, T. Inomata and M. Kogoma, Zirconia coating on amorphous magnetic powder by atmospheric pressure glow plasma, *Thin Solid Films*, 238(6) (2001) 213 -216. [4]
- R. Rampon, Elaboration et optimisation d'électrolytes pour piles à combustible de type SOFC, PhD Thesis, Thèse, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (2007). [5]

الفصل الأول:

دراسة بيئية جغرافية

فيزياء الطبقات الرقيقة هي تخصص ضمن فيزياء المادة المكثفة، يركز على دراسة طبقات المواد التي تكون رقيقة للغاية، حيث تتراوح سماكتها من عدة نانومترات إلى بضعة ميكرومترات [1]. هذا المجال له دور حيوي في فهم خصائص المواد على مستويات الذرات والجزيئات، ويستخدم في تطبيقات تكنولوجية وصناعية متنوعة [2].

تمنحنا دراسة فيزياء الطبقات الرقيقة القدرة على التحكم بدقة في خصائص المواد، ما يؤدي إلى ابتكارات وتطورات تكنولوجية جديدة. بالإضافة إلى ذلك، فإن التحديات التي يطرحها هذا المجال تفتح آفاقاً جديدة للأبحاث والاكتشافات، والتي يمكن أن تقود إلى تطبيقات فريدة ومبتكرة في المستقبل [1،3]. طرق تحضير الطبقات الرقيقة تطورت بشكل كبير لدرجة تتيح الوصول إلى مستويات عالية من الدقة. يتم اختيار طريقة التحضير المثلى بناءً على العديد من العوامل، مثل الشروط التجريبية ونوع المادة وطبيعتها والاحتياجات الخاصة بمجال التطبيق إضافة إلى التكلفة والوسائل المتاحة [3]. تتضمن هذه الطرق تقنيات مثل الترسيب الفيزيائي للبخار والترسيب الكيميائي للبخار والطلاء بالتبخير، وغيرها حيث يوفر كل منها مزايا معينة حسب التطبيق المطلوب. يساعد الاختيار الدقيق للطريقة المناسبة في ضمان الحصول على طبقات رقيقة ذات جودة عالية ودقة في السمك والخصائص [4].

تقنية السائل-هلام (sol-gel) هي واحدة من التقنيات المثالية لترسيب الطبقات الرقيقة. تم تطويرها منذ أكثر من 150 سنة، وتقوم على تحويل السائل (Sol)، وهو سائل يحتوي على جسيمات معلقة، إلى هلام (Gel)، وهو حالة شبه صلبة. تمثل هذه العملية طريقة فعالة لترسيب طبقات رقيقة على أسطح مختلفة (مساند)، حيث تتيح تقنية السائل-هلام تشكيل طبقات رقيقة بدقة عالية ويمكن أن تُستخدم مع مجموعة متنوعة من المواد، مثل الزجاج والسيراميك والمعادن [5]. لها تطبيقات متعددة في العديد من الصناعات وبما في ذلك الزجاج البصري والطلاءات الواقية والموصلات الفائقة، كما تستعمل في مجال تصنيع أجهزة استشعار مختلفة. سنتطرق في هذا الفصل إلى مفاهيم بيبليوغرافية حول الطبقات الرقيقة وتقنية السائل-هلام [6].

ف1.1. عموميات حول الطبقات الرقيقة

ف1.1.1. تعريف الطبقات الرقيقة

يطلق مصطلح الطبقات الرقيقة على شرائح صغيرة من مادة معينة يتم وضعها على مادة أخرى تُعرف باسم "الركيزة" وهي عبارة عن زجاج، سليكون الألمنيوم أو الكوارتز... الخ، الهدف من هذه الطبقة هو تزويد سطح الركيزة بخصائص محددة مع الاستفادة من خصائص المادة الضخمة حيث من الواضح أنه كلما كانت الطبقة الرقيقة أقل سماكة، زادت أهمية تأثيرات الحدود السطحية. ومع ذلك، عندما تتجاوز

سماكة الطبقة الرقيقة حداً معيناً، فإن تأثير السماكة يصبح غير ملحوظ وتبدأ المادة في اكتساب خصائص المادة الضخمة المعروفة [1،5]، هناك نوعان من الطلاءات بالطبقات الرقيقة:

☞ **الطلاءات الواقية:** وهي تُستخدم لحماية الركيزة. وتتضمن الأفلام المقاومة للتآكل أو التهتك أو الأكسدة، بالإضافة إلى الطبقات الرقيقة ذات الغرض الزخرفي.

☞ **الطلاءات الوظيفية:** وهي تُستخدم لأغراض حرارية أو بصرية أو كهربائية أو ميكرو إلكترونية أو مغناطيسية محددة [7].

ف2.1.1. لمحة تاريخية

منذ أواخر القرن السابع عشر، بدأ الفيزيائيون في دراسة خصائص المادة عندما تكون على شكل طبقات رقيقة، حيث أجروا العديد من الأبحاث المهمة في هذا المجال. في بداية القرن التاسع عشر، تطورت دراسة الجانب العملي للطبقات الرقيقة، وتم استخدام مجموعة متنوعة من أنصاف النواقل في تحضيرها، مثل السلينيوم والسيلكون. في عام 1852، تمكن كل من بنزن وكروف (Bunsen and Grove) من تحضير طبقات معدنية رقيقة باستخدام تقنية التفاعل الكيميائي وتقنية التريذ بالتفريغ التوهجي. وفي عام 1857، نجح العالم فاراداي (Faraday) في استخدام التبخير الحراري لإنتاج أغشية رقيقة. وفي عام 1876، قام العالم آدامز (Adams) بتحضير طبقات رقيقة من السيلينيوم المرسب على البلاطين، بينما في عام 1887، تم استخدام تقنية التبخير في الفراغ من قبل العالم كينت (Kentt) لتبخير المعادن [3].

شهدت دراسة الطبقات الرقيقة تطوراً كبيراً من خلال مساهمات باحثين مثل فيزو (Fizeau)، وكوينك (Quink)، وجامين (Jamin). ومن الناحية النظرية، بدأ العالم درود (Drude) دراسة الخصائص الفيزيائية لطبقات الرقيقة في بداية القرن العشرين. وقد أدى هذا إلى تقدم كبير في فهم هذه الخصائص وتطوير تقنيات جديدة لتحضير الطبقات، كل منها بميزات خاصة تلائم مجموعة متنوعة من التطبيقات العلمية [8].

ف3.1.1. آلية تشكيل الطبقات الرقيقة

تتضمن آلية تشكيل الطبقة الرقيقة ثلاث مراحل أساسية:

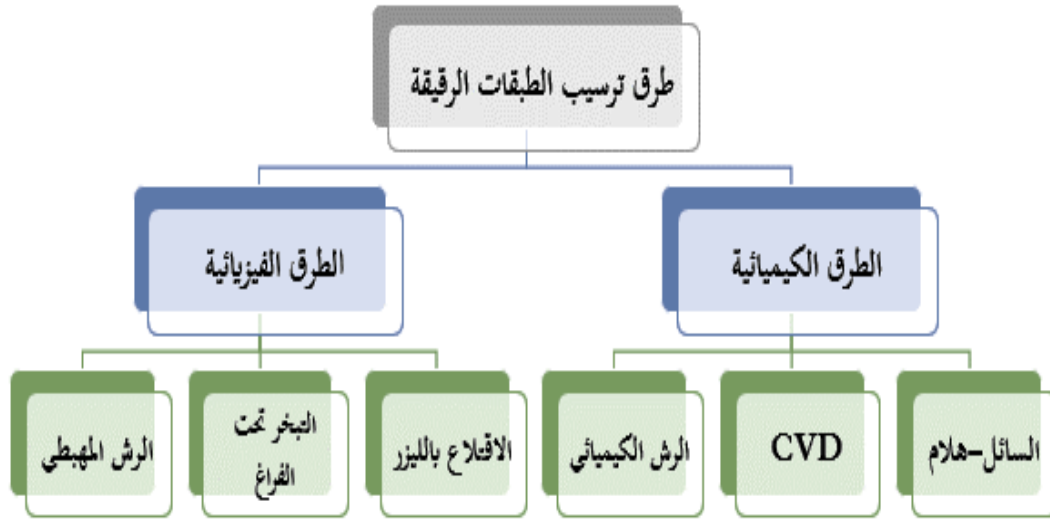
☞ **المرحلة الأولى:** يتم إنتاج أنواع مختلفة من الجسيمات، مثل الأيونات أو الجزيئات أو الذرات، التي ستشكل المادة المترسبة.

☞ **المرحلة الثانية:** يتم نقل هذه أنواع مختلفة من الجسيمات إلى سطح الركيزة.

✎ **المرحلة الثالثة:** يحدث الترسيب على الركيزة، إما مباشرة أو من خلال تفاعلات كيميائية أو كهروكيميائية [9].

ف4.1.1. تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة

تنقسم طرق ترسيب الطبقات الرقيقة إلى مجموعتين رئيسيتين بناءً على طبيعة العملية المستخدمة: الطريقة الأولى فيزيائية أو الطريقة الثانية كيميائية، وفقاً للشكل ف1.1.



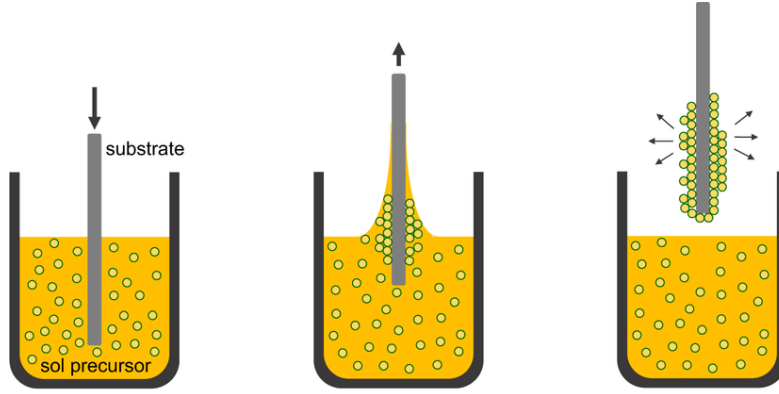
الشكل ف1.1. تقنية ترسيب الطبقات الرقيقة [9]

✎ **الطريقة الأولى:** شمل الطرق الفيزيائية الترسيب الفيزيائي في الحالة البخارية، المعروف اختصاراً بـ "PVD" (Physical Vapor Deposition)، والذي يشمل عمليات مثل استئصال الليزر، والتبخير الحراري، والرش المهبطي.

✎ **الطريقة الثانية:** الطرق الكيميائية فتتضمن عمليات الترسيب في الحالة الغازية والحالة السائلة، من بين الأساليب الغازية نجد الترسيب بالبخار الكيميائي والإيتباتكسي بالطبقة الذرية، أما الأساليب السائلة فتشمل الرش الحراري وطريقة السائل-هلام [9].

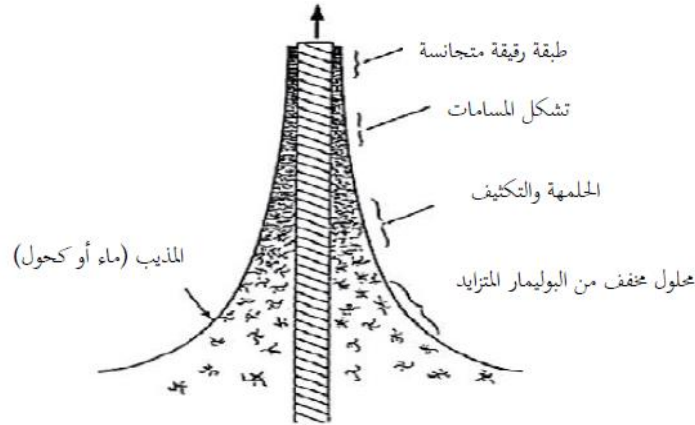
ف1.4.1.1. الأكساء بالغمس

هذه الطريقة تتضمن غمر المسند في المحلول ثم سحبه تحت ظروف محكمة التأثير سمك الطبقة المتكونة، وتتأثر سمك الطبقة وتجانسها بسرعة السحب ولزوجة السائل. تتضمن هذه التقنية ثلاثة خطوات أساسية هي غمر المسند، سحب المسند، وتبخير المركبات المتطايرة. ولهذه التقنية ثلاثة خطوات أساسية متمثلة في غمر المسند فسحبه بسرعة ثابتة ثم تركه يرتاح لتسهيل تبخر المركبات المتطايرة (الشكل ف2.1):



الشكل ف2.1. طلاء الطبقات الرقيقة بطريقة الغمس [7].

الشكل التالي يبين التغيرات الهيكلية للطبقة المتشكلة انطلاقاً من تبخير المذيبات والتكثيف والقوات الداخلية كل هذه الظواهر الفيزيائية والكيميائية تحدث في آن واحد [8].



الشكل ف3.1. رسم تخطيطي يوضح كيفية تشكل الطبقات الرقيقة بواسطة الأكساء بالغمس [8].

من أجل الحصول على سمك معين بإمكاننا ضبط بعض الإعدادات كالتحكم في لزوجة السائل وفي سرعة سحب الطبقة ويمكن حساب السمك انطلاقاً من المعادلة التالية:

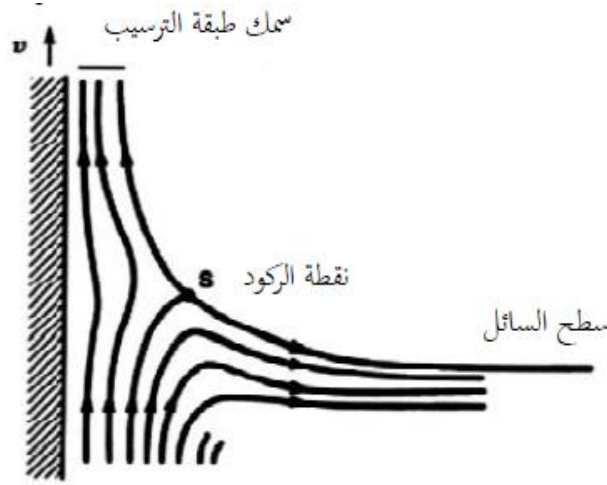
$$h = 0.8 \sqrt{\frac{\eta v_0}{\rho g}} \quad (\text{مع 1.1})$$

حيث ρ تمثل كثافة المحلول أما g تعبر عن ثابت الجاذبية.

عندما تكون عملية الأكساء سريعة مع وجود لزوجة منخفضة كما هو الحال في عملية السائل-هلام، فإنه في كثير من الأحيان تأخذ بعين الاعتبار شد السطح ويحسب السمك وفقاً للمعادلة التالية:

$$h = 0.94 \frac{(\eta v_0)^{2/3}}{(\rho g)^{1/2} \gamma_{lv}^{1/6}} \quad (\text{مع 2.1})$$

عندما ننقص سرعة السحب فإننا نحصل على طبقة ذات سمك أقل هذا الاختلاف في السرعة يمكن أن يقترن اختياريًا بتخفيف المحلول لأجل إنقاص التركيز ومن ثم التقليل من كمية المادة التي يحتويها السائل.



الشكل ف4.1. الجانب الفيزيائي لإكساء الطبقة الرقيقة بواسطة الإكساء بالغمس [7]

• محاسن تقنية الاكساء بالغمس

- درجة الحرارة المنخفضة والتجانس والنقاوة العالية للطبقات الرقيقة.
- التحكم في ستوكيومترية الطبقات الرقيقة وإمكانية التحكم في نسبة التطعيم.

• عيوب تقنية الاكساء بالغمس

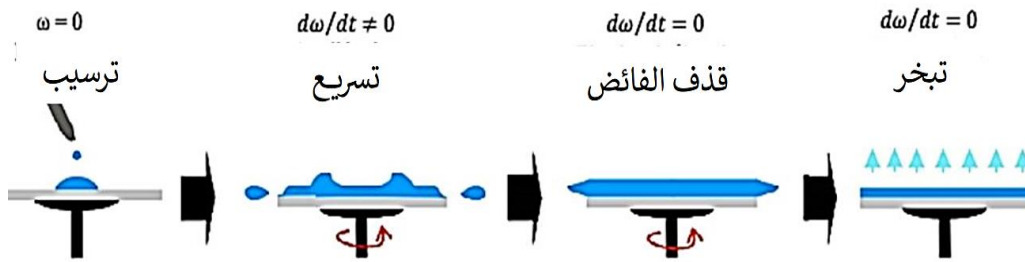
- الاكساء على سطحي العينة.
- ارتفاع أسعار المواد الألكوكسيدية الأولية [7].

ف2.4.1.1. الاكساء بالدوران

يعتمد على وضع المحلول بشكل منتظم فوق الركيزة وتوزيعه بفعل قوة الطرد المركزي، مما يسمح بالحصول على وجه واحد مرسب. وتتضمن عملية الترسيب عدة مراحل، بدءًا من وضع المحلول وتوزيعه على سطح المسند، وانتهاءً بتبخير المذيب للحصول على طبقة رقيقة (أنظر الشكل ف5.1). تتم عملية الترسيب وفق عدة مراحل:

- وضع المحلول وتوزيعه على سطح المسند.
- بداية الدوران: بفعل التسارع يتدفق السائل نحو الخارج، حيث تؤدي قوة الطرد المركزي إلى تجانس توزيع المحلول.
- تسمح سرعة الدوران الثابتة بطرد السوائل الزائدة في شكل قطرات والحد من سمك الطبقة بشكل منتظم.

- تبخير المذيب وذلك للحصول على طبقة ذات سمك منخفض، وفي هذه الخطوة تتحول المادة إلى جيلاتين ويكون سمك الطبقة متناسبا عكسيا مع الجذر التربيعي لسرعة الدوران.
- يعتمد سمك الطبقة الرقيقة على عدة عوامل تؤثر تأثيرا كبيرا على جودة الطبقات المرسبة نذكر منها:
 - السرعة الزاوية والتسارع.
 - زمن الدوران والظروف المحيطة كدرجة حرارة الغرفة ونسبة الرطوبة.
 - خصائص المذيب وكتلته المولية ولزوجته وكمية المحلول.



الشكل ف5.1. طلاء الطبقات الرقيقة بواسطة الاكساء بالدوران: المراحل الأربعة للطلاء (ω) تمثل سرعة دوران المسند [9].

من خلال السيطرة على معالم دوران العينة فإنه يمكننا حساب سمك الطبقة من المعادلة التالية:

$$h = c \cdot \left(\frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{1/3} \quad (\text{مع 3.1})$$

حيث "e" هو معامل التبخير و "ω" تعتبر لزوجة المحلول و "ρ" هي كثافة المحلول.

• محاسن تقنية الاكساء بالدوران

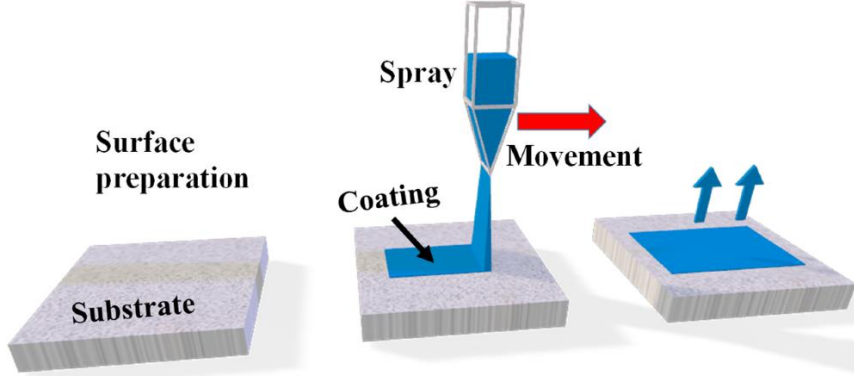
- استخدام كمية قليلة من سائل الترسيب وآلية عمل الترسيب تكون سريعة.
- ترسيب طبقات مختلفة على نفس المسند مع سهولة الحصول على المعدات اللازمة.

• عيوب تقنية الاكساء بالدوران

- تقتصر على المساند الدائرية فقط ووجود توفر خواص معينة للمذيب.
- صعوبة الحصول على طبقات نقية وعدم انتظام السمك في المساند الكبيرة [9].

ف3.4.1.1 الاكساء بالرش

يتم تحضير الطبقات الرقيقة من خلال رش محلول أملاح المادة المراد تحضير الطبقة منها على قواعد ساخنة بدرجة حرارة معينة، وتتضمن هذه الطريقة توليد ضباب من المحلول حتى يصل إلى الطبقة ويتم كسوتها (الشكل ف 6.1).



الشكل ف.6.1. طلاء الطبقات الرقيقة بواسطة تقنية الطلاق بالبخ [8]

• محاسن تقنية الاكساء بالرش

- إمكانية تحضير طبقات رقيقة للمركبات ذات درجة انصهار عالية.
- مفيدة جدا لطلاء الأسطح المعقدة ويمكن تحضير طبقات رقيقة بمساحات أكبر مما توفره الطبقات الأخرى.
- يمكن تحضير طبقات من مزج مادتين أو أكثر لها درجة انصهار مختلفة.
- الأغشية المحضرة بهذه الطريقة لها استقراره عالية في صفاتها الفيزيائية مع مرور الزمن.

• عيوب تقنية الاكساء بالبخ

- الطلاء على جانبي الطبقة كما أنها تحتاج إلى كمية كبيرة من المحلول.
- الكميات الكبيرة المحضرة في المذيبات العضوية والمشاكل التي تسببها [8].

ف.5.1.1. تطبيقات الطبقات الرقيقة

تتم عملية ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة السول-جيل من أجل التغيير في خواصها [1] كمقاومة التآكل والملائمة البيولوجية وتحسين خواص العزل الكهربائي [5] والتي كانت موضوع دراسة العديد من الباحثين وطبقت في العديد من المجالات [9].

أ. التطبيقات الإلكترونية:

استخدمت الأغشية الرقيقة في صناعة الثنائيات الباعثة للضوء (LEDs)، بالإضافة إلى صناعة المكثفات (Capacitors) والصمامات الثنائية (Diodes)، وتم الاستعانة بها في الوصلة (PN) [10].



ب. التطبيقات الضوئية:

استخدمت الأغشية الرقيقة في طلاء مضاد للانعكاس للعدسات، والخلايا الكهروضوئية، طلاء المرايا.

**ج. التطبيقات الكيميائية**

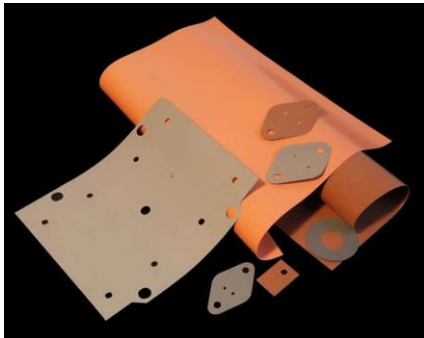
تستعمل في الطلاء للحماية من التآكل [8].

**د. التطبيقات المغناطيسية**

تم توظيف الأغشية الرقيقة في صناعة أجهزة الذاكرة المغناطيسية Magnetic memory Devices والكواشف Detectors والمضخمات Amplifiers بالإضافة إلى أنه تم استعمال الأغشية في صناعة الأقراص الليزرية المدمجة [2].

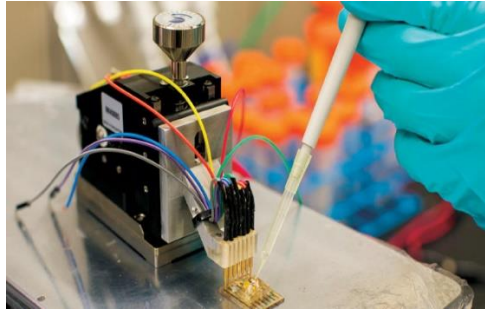
**هـ. التطبيقات في المجالات الحرارية**

استخدمت الأغشية الرقيقة في عدة مجالات من بينها المجال الحراري، حيث ظهرت في المفاعلات الحرارية، وذلك باستخدام طبقة أو حاجز ليققل من التبادل الحراري بين الوسط الداخلي والخارجي، وبالتالي تحسين أداء المفاعلات (زيادة درجة الحرارة الداخلية) [3].



ي. التطبيقات البيولوجية:

أجهزة الاستشعار البيولوجية الدقيقة الرقائق الحيوية المواد المتوافقة حيويًا (biocompatible) يمتاز أكسيد الزركونيوم (z) بخصائص ممتازة مثل الاستقرار العالي المستوى كيميائي وحراري وكهربائي والموصلية المضبوطة ومعامل الانكسار العالي، مما يجعله مناسب للأداء العالي في الطب الحيوي والاستشعار والعديد من التطبيقات الأخرى الأهم من كل ذلك. يمتاز بثابت عزل عالي مما يجعله بديلاً جيداً للعوازل الكهربائي في البوابة التقليدية في الترانزستورات وفي مكثفات التخزين، وللمستقبل في التقنيات الإلكترونية [9].

**ف2.1.2. عموميات حول طريقة السائل-هلام**

تقنية السائل-هلام (Sol-Gel) ظهرت قبل نحو 200 سنة، ولكن اكتسبت اهتماماً أكبر في ستينيات القرن الماضي. تمثل هذه التقنية بديلاً مبتكراً للطرق التقليدية، خاصة الحرارية، مما قدم فوائد جديدة للصناعة في مختلف المجالات. تقوم هذه التقنية على تشكيل مركب هلامي من خلال المواد المعلقة، مما يضيف عليها نطاقاً واسعاً من التطبيقات الصناعية [2].

ف1.2.1. مفهوم تقنية السائل-هلام

عملية السائل-هلام تعتمد على تكوين هياكل هلامية من الأكاسيد اللاعضوية الموجهة، وتحويلها إلى بني زجاجية صلبة عند درجات حرارة منخفضة، تهدف هذه الطريقة إلى الحصول على مواد تتمتع بخصائص متجانسة ومطلوبة تطبيقياً، مثل النفوذية الضوئية والاستقرار الكيميائي والقساوة الميكانيكية والمسامية بأبعاد محددة يمكن التحكم فيها [1].

ف2.2.1. محاسن وعيوب طريقة السائل-هلام**• المحاسن**

- يُمكن الحصول على مواد ذات درجة نقاوة عالية مع إمكانية مراقبة تكوين البنية المجهرية.
- تكون الطبقات التي تحصل عليها لديها تجانس كيميائي وتكون مطلوبة جداً باستخدام درجة حرارة أقل.

- تمنح تقنية السائل-هلام إمكانية إدخال مواد جديدة في شكل مواد قابلة للذوبان.
- تُسمح بترسيب المحلول وتكوين سمك مختلف وأنواع مختلفة من الطبقات.
- تطبق على أشكال وأحجام مختلفة وهي بسيطة.
- يحدث مزج المكونات على المستوى الجزيئي خلال التفاعلات الكيميائية.

• العيوب

- قد تتعرض العينة للرطوبة.
- يكون وقت العملية غالبًا ما طويلًا ومواد البدء الأولية نسبيًا مكلفة وتستخدم فيه كمية كبيرة من المحلول.
- يمكن أن تحدث مشاكل في مرحلة التخفيف مثل التشقق والالتواء والانكماش [10].

قائمة مراجع الفصل الأول

- G. HASS and R. E. THUN, « Physics of thin Films », Academic Press, New York, (1966). [1]
- K. L. CHOPRA, « Thin film phenomena », Mc Graw-Hill Book Co, New York, (1969). [2]
- A. F. AL-Ameen, « Optical prosperities of (CdS) and (PbS) Thin Films and their mixtures », M. Sc. Thesis, University of Baghdad, Iraq. (1996). [3]
- K. SEGGER, « Semiconductors Physics », 2nd ed, New York, USA, (1980). [4]
- <http://arabian-chemistry.com/-sol-gel-process/> [5]
- J. I. Ponkove. « Optical Processes in Semiconductors » 1sted. Prentice-Hall, Inc, (1971) [6]
- https://www.researchgate.net/figure/Sequential-stages-of-the-dip-coating-process-a-dipping-b-withdrawal-and-c_fig1_35572742 (2024) [7]
- <https://www.mdpi.com/2079-6412/12/8/1115> [8]
- Y. Kagaruma. B. Phys. Rev, 38 (14) (1988) 9797. [9]
- <http://www.clean.cise.columbia.edu/process/spintheory.pdf> [10]

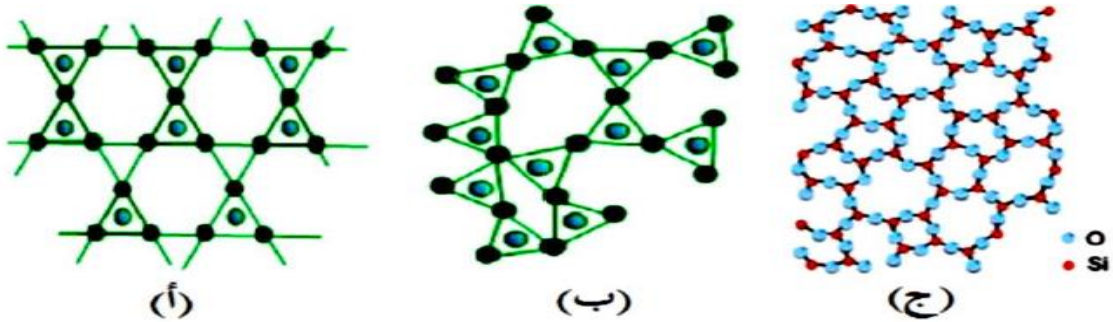
الفصل الثاني: إجراءات تجريبية وتخصير

من خلال الفصل الأول عرفنا أن المواد المرسبة بشكل الطبقات الرقيقة تعد اليوم إحدى الطرق المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية التي يصعب الحصول على خواصها بشكل طبيعي، ولذلك أصبح من المهم التحكم في عملية تحضيرها، بالإضافة إلى التحكم في تأثير مختلف المتغيرات التي تميز خصائص المواد. أما في هذا الفصل الثاني سنتطرق لدراسة تطبيقية وذلك لمعرفة طرق التحضير الطبقات الرقيقة لنظام ($\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$) المطعمة بنسبة 3% من ذرات (Ag^+) التي تم الحصول عليها لـ 2 و 4 و 6 طبقات ومعالجتها عند 1000°C لمدة ساعتين (2h).

ف1.2. ثنائي أكسيد السليسيوم (SiO_2)

ف2.1.2. التعرف على ثنائي أكسيد السليسيوم (SiO_2)

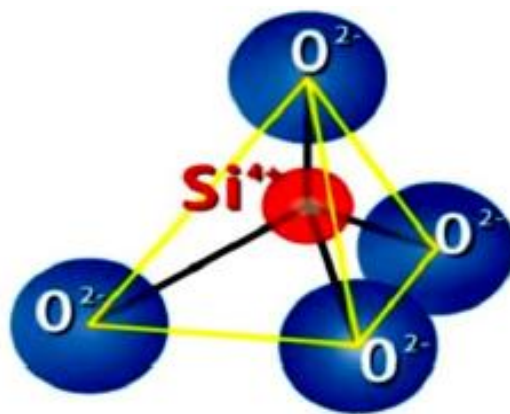
ثنائي أكسيد السليسيوم (SiO_2)، هذه المادة العجيبة التي استطاعت مركباتها أن تكتسح جميع مجالات الحياة في عالمنا المعاصر، وخاصة المجالات الصناعية المتعددة ذات الطابع التقني المتقدم ابتداء من تحسين ومعالجة التربة وانتهاء بأبحاث الفضاء. ثنائي أكسيد السليسيوم يتواجد في رمل الكوارتز الذي يغطي العديد من المساحات الشاسعة من الكرة الأرضية رمال السيليكيا (الكوارتز) هي صخور رملية تحتوي على نسبة عالية من (SiO_2) على شكل حبيبات معدن الكوارتز مع نسبة ضئيلة من الشوائب وأكاسيد المعادن. يعتبر ثنائي أكسيد السليسيوم المصدر الأساسي لصناعة الزجاج العادي والبلوري كما انه يتميز باستقراره الكيميائي وانه عازل فعال جدا وهو يوجد تحت أصناف مختلفة بلورية وزجاجية ولابلورية [1] الشكل (ف.1.2). يبين المستوي البنوي لثنائي أكسيد السليسيوم (SiO_2).



الشكل ف1.2. التمثيل المستوي لشبكة السليسيوم: (أ) بلوري و (ب) لا بلوري و (ج) زجاجي [2]

ف2.1.2. البنية البلورية لثنائي أكسيد السليسيوم (SiO_2)

طبيعيا السليسيوم يظهر في حوالي 13 تركيبة ذات خواص مختلفة، فهو يمتاز بالشكل البلوري المعتاد الأولى (0) وهو الذي يكون مستقرا عند درجات الحرارة دون 37°C والضغط الجوي العادي ويتحول إلى نوع (B) عند تسخينه إلى درجات حرارة أعلى وهو كذلك مستقر وبنيته البلورية رباعية الأوجه ذات صيغة كيميائية SiO_4 فالبلورة مكونة من أربع ذرات من الأكسجين وذرة من السليسيوم كما الشكل (ف.2.2).



الشكل ف2.2. البنية البلورية لثنائي أكسيد السليسيوم (SiO_2) [3]

ف3.2. خصائص ثنائي أكسيد السليسيوم (SiO_2)

الجدول ف1.2. يمثل الخصائص الفيزيائية والكيميائية والبلورية لمختلف أطوار السليسيوم (SiO_2) [4]

البنية						الخصائص	
التريديميت (Tridymite)		الكريستوباليت (Cristobalite)		الكوارتز (Quartz)			
بيتا (β)	ألفا (α)	بيتا (β)	ألفا (α)	بيتا (β)	ألفا (α)	اللون	الفيزيائية
ليس له لون	ليس له لون	ليس له لون	ليس له لون	ليس له لون	ليس له لون	الكثافة	
2.35	2.35	2.33	2.33	2.65	2.65	الكتلة الحجمية (g/cm^3)	
2.183	2.265	2.205	2.333	2.533	2.648	قرينة الانكسار	
-1.469	-1.471	1.479	-1.485	1.54-1.53	-1.544	الصلابة	
1.473	1.488		1.487		1.553	الإستقرارية	
SiO_2	SiO_2	SiO_2	SiO_2	SiO_2	SiO_2	مسافة الرابطة Si-O (nm)	الكيميائية
غير مستقر	شبه مستقر	غير مستقر	شبه مستقر	غير مستقر	مستقر	Si-O-Si الزاوية ($^\circ$)	
-0.153	-0.154	0.151	-0.158	0.162	0.161	البنية البلورية	
0.155	0.171		0.169			المعاملات البلورية (Å)	البلورية
180°	140°	151°	147°	153°	144°		
سداسية	معيني قائم	مكعبة	مربعة	سداسية	مثلثية		
a=5.05 b=8.28	a=8.73 b=5.05 c=8.28	a=7.126	a=4.969 c=6.926	a=4.9977 c=7.55	a=4.9133 c=5.4053		

ف4.2. تحضير محلول ثنائي أكسيد السليسيوم (SiO_2)

يتم تحضير محلول ثنائي أكسيد السليسيوم (SiO_2) انطلاقاً من مزج المواد الأولية التالية:

☞ ألكوكسيد السليسيوم (tetraethyl-orthosilicate) ذي الصيغة الكيميائية $(C_2H_5O)_4Si$ ،

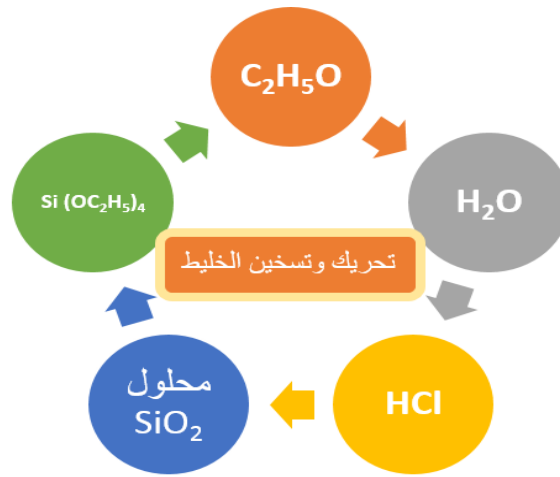
(TEOS ; 98.0% (GC) Fluka-Chemica).

☞ الإيثانول (Ethanol) يستعمل كمذيب صيغته الكيميائية (C_2H_5OH) .

نضيف بضع قطرات من حمض الهيدروكلوريك (Acide Chlorhydrique) والذي يستعمل كمحفز وصيغته الكيميائية (HCl).

الماء المقطر (H₂O).

فإذا علمنا أن ذوبان الكوكسيد السيليكا (TEOS) في الماء صعب وبطيء، فإن عملية تسخينه تبدو ذات أهمية لذلك نمزجه مع الماء المقطر (H₂O) والإيثانول (CHOH) عند درجة حرارة لا تتعدى درجة تبخر الإيثانول حسب المخطط، نضيف الحمض (HCl) لتحفيز التفاعل مع التسخين والتحرك المستمر المحلول المحصل عليه شفاف ونقي [4]. يبين المخطط التالي الشكل 3.11. كيفية تحضير محلول ثاني أكسيد السليسيوم (SiO₂).



الشكل ف3.2. مخطط يوضح كيفية تحضير (SiO₂) [5]

ف2.2. ثنائي أكسيد الزركونيوم (ZrO₂)

ف1.2.2. التعرف على ثنائي أكسيد الزركونيوم (ZrO₂)

يعد أكسيد الزركونيوم أكثر المواد الخزفية التي جرت عليها الأبحاث، وهو مسحوق ثقيل أبيض اللون عديم الرائحة، وهو مادة حرارية، يستخدم في الطب وفي مستحضرات التجميل كمزيل للرائحة ومثبتا حرارية، ويستخدم كذلك في تركيب الطلاءات الزجاجية وأنواع خاصة من الزجاج، يوجد في الطبيعة كفلز على شكل بلورات من سيليكات الزركونيا (ZrSiO₄) والذي يتم إرجاعه للحصول على أكسيد الزركونيوم، ويعود أصل كلمة الزركونيوم الى zargon ذهبي اللون الذي اشتق من كلمتين فارستين Zar ذهب و gun لون، وتم اكتشاف ثاني أكسيد الزركون (الزركونيا) من قبل الكيميائي الألماني Martin Heinrich Kalproth عام 1989 [5]. بالإضافة إلى أنه مادة ذات مقاومة عالية لانتشار التشققات. يحتوي سيراميك أكسيد الزركونيوم أيضا على تمدد حراري مرتفع للغاية، مما يجعله أحد المواد المختارة لربط السيراميك والفولاذ.

ف.2.2.2. خصائص أكسيد الزركونيوم

أ. الخصائص الفيزيائية والميكانيكية والحرارية

يعتبر أكسيد الزركونيوم من أهم المواد الحرارية حيث تتجاوز درجة حرارة ذوبانه 2680 °م ويتميز أيضا بصلابته العالية ومقاومته للشد التي تتجاوز 150 ميغا باسكال (150 MPa) معامل تمدده الحراري مرتفع يتزايد بارتفاع درجة الحرارة وناقليته الحرارية ضعيفة حيث يمثل الجدول ف.2.2. التالي كل من الخصائص الفيزيائية والميكانيكية والحرارية لأكسيد الزركونيوم.

الجدول ف.2.2. الخصائص الفيزيائية والميكانيكية والحرارية لأكسيد الزركونيوم [6].

الخصائص	القيمة
الكتلة المولية (g/mol)	123.218
الكثافة (g/cm ³)	5.68
درجة الإنصهار (°C)	2715
درجة التبخر (°C)	4300
الذوبانية في الماء	مهملة
الذوبانية	يذوب في HCl و H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , HF
حرارته (nd)	2.13
معامل أنتالبي (DH°298)(Kj/mol)	-1080
معامل أنتروبي (S°298) (Kj/mol)	50.3
الكتلة الحجمية النظرية (kg/m ³)	5560

ب. خصائص بلورية

ينتمي أكسيد الزركونيوم إلى عائلة الأكاسيد ذات المعادن الانتقالية في الجدول الدوري، صيغته الكيميائية من الشكل ZrO₂ حيث تكون بنيته أحادية الميل (monoclinic) تحت درجة الحرارة ألف درجة مئوية و الشكل الرباعي يتكون (Tetragonal) فوق درجة الحرارة 1170°م ثم يتحول إلى الشكل المكعب (cubic) عند درجة الحرارة 2370°م [7] يحدث تحول في البنية إلى النظام البلوري الرباعي وإلى النظام المكعب عند رفع درجة الحرارة بالمقابل فإن توسع الحجم الناتج عن التحول من النظام المكعب إلى النظام الرباعي ثم إلى النظام أحادي الميل عند التبريد يؤدي إلى حدوث إجهاد كبير على البلورة مما يسبب التشقق [8].

نظام أحادي الميل (monoclinic):

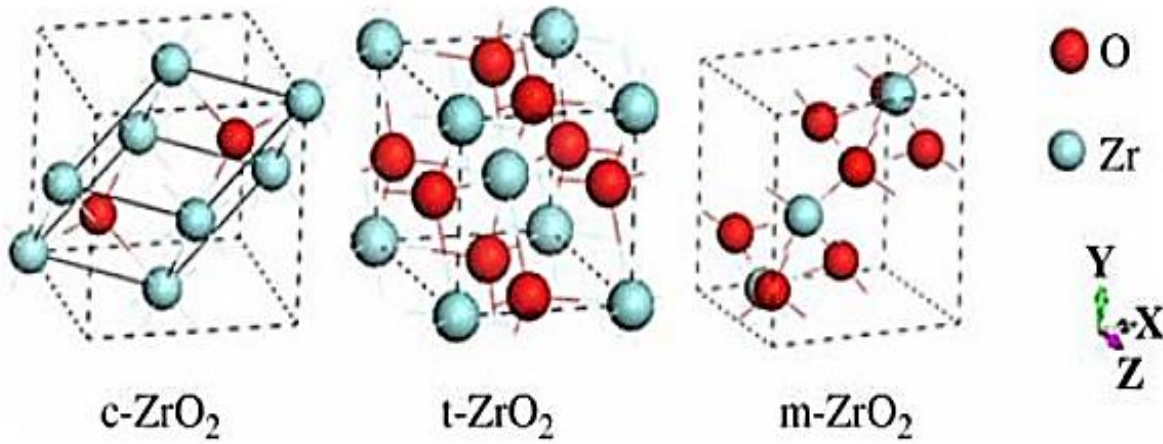
يتم تنسيق أيونات - 2 بواسطة 7 أيونات من الأكسجين مع هيكل تقريبا رباعي السطوح.

النظام الرباعي (Tetragonal):

أيونات الزركونيوم لها تنسيق ثمانية أربعة من الأيونات تشكل الأكسجين رباعي السطوح المفلطح وتقع من الأربعة الآخرون يبعد الأكسجين 2.065 Å عن الزركونيوم ويشكل رباعي السطوح الملتوي الممدود 90 درجة إلى الأول.

النظام المكعب (cubic):

له هيكل يشبه الفلوريت (CaF₂، وجوه مكعبة تتمحور). كل 4 أيون محاط بـ 8 أيونات أكسجين مكونة رباعي السطوح عادي [9].



الشكل ف4.2. التحولات البلورية أكسيد الزركونيوم (202) [17]

في الظروف العادية المحيطة يوجد أكسيد الزركونيوم في البنية أحادية الميل (monoclinic)

ت. الخصائص الضوئية

ثاني أكسيد الزركونيوم هو مادة شفافة، في مجال الأشعة فوق بنفسجية والمرئية والأشعة تحت الحمراء القريبة له خصائص بصرية ممتازة يكون معامل انكسارها يساوي 2.18 قريب من معامل الماس وفجوة نطاق واسعة 5-7 إلكترون فولط [7].

ث. الخواص الكهربائية

في مجال الإلكترونيات الدقيقة، الزركونيا (ZrO₂) هي المادة المرشحة للتطبيقات عالية بسبب أن لديها ثابت عزل عالي وعرضه الترددي الكبير (فجوة النطاق على سبيل المثال أكبر من 5 فولت). يمتلك زركونيا مكعب مخدر بأكاسيد مثل CaO بالإضافة إلى ثابت عزل [9] (ZrO₂). هي مادة تستخدم في العديد من التطبيقات ذات درجات الحرارة المرتفعة بسبب الموصلية الأيونية العالية للغاية في درجات حرارة عالية تعتمد موصلية ZrO₂ رباعي الزوايا وأحادي الميل على ضغط الأكسجين والزركونيا وتختلف باختلاف درجة الحرارة وضغط الأكسجين [10].

ف3.2.2. تحضير محلول ثنائي أكسيد الزركونيوم

يحضر ثنائي أكسيد الزركونيوم (ZrO_2) من مجموعة مواد أولية وهي [15]:

☞ زيركونيوم أوكسيكلوريد زركول ($ZrO_2 \cdot H_2O$).

☞ الإيثانول (Ethanol) يستعمل كمذيب صيغته الكيميائية (C_2H_5OH).

☞ الماء المقطر (H_2O).

نقوم بخلط هذه المكونات بطريقة دقيقة، كما هو مبين في الشكل أدناه؛ نقوم بتحريك المزيج؛ المتكون من الإيثانول (Ethanol) وزيركونيوم أوكسيكلوريد زركول ($ZrO_2 \cdot H_2O$) والماء المقطر (H_2O) عند درجة الحرارة الغرفة المزيج المحصل عليه مصفر صاف.



الشكل ف 5.2. يوضح خطوات تحضير ثنائي أكسيد الزركونيوم.

ف4.2.2. تطبيقات أكسيد الزركونيوم

☐ بسبب معامل انكساره العالي وشفافيته العالية، أكسيد الزركونيوم هو العنصر الأساسي التصميم المرايا في الليزر.

☐ يعتبر أكسيد الزركونيوم مادة جيدة للعزل الكهربائي، وتشارك في تصنيع ترانزستورات CMOS أشباه الموصلات المكونة من أكسيد فلز.

☐ له أهمية كبيرة في صناعات الطيران والنووية وكذلك في مجال الإلكترونيات الدقيقة.

☐ لأكسيد الزركونيوم خاصية العزل لذلك يستخدم كمادة حاجبة للحرارة وفي مجال العزل الحراري.

☐ يمتلك أكسيد الزركونيوم صلابة عالية فهو يستخدم في صناعة سكاكين السيراميك.

☐ يستخدم أكسيد الزركونيوم في مجال تعويضات الأسنان من أجل بناء هياكل التيجان والجسور، والتي تغطي فيما بعد بالخزف ويعطي لون أبيض لامع للأسنان.

- من الاستخدامات الحديثة لأكسيد الزركونيوم هو أنه يستخدم كجوهرة عندما يكون قطعة شفافة.
- يستخدم الزركونيوم في صورة معدن في تغليف أعمدة وقود المفاعلات النووية وحمايتها من حرارة التفاعلات النووية العالية [13].

الجدول ف3.2. يمثل الخصائص الفيزيائية والكيميائية لكل من ZrO_2 و SiO_2 [16].

ثنائي أكسيد الزركونيوم	ثنائي أكسيد السليسيوم	
ZrO_2	SiO_2	الصبغة الجزيئية
123.22	280.33	الكتلة المولية g/mol
5.89	0.93	الكثافة g/cm ³
2700	1650	درجة الانصهار °C
غير منحل في الماء	0.012 غ/100 مل	الذوبانية في الماء

ف3.2. التطعيم

التطعيم بذرات الفضة هو عملية إدخال ذرات الفضة (Ag^+) إلى مادة أساسية (SiO_2-ZrO_2) بهدف تحسين أو تعديل خصائصها الفيزيائية والكيميائية والبصرية. يمكن تحقيق ذلك من خلال عدة طرق، بما في ذلك الأكساء بالغمس.

ف1.3.2 لمحة تاريخية عن عنصر الفضة

اكتُشفت الفضة واستخدمت في الحلي والزخارف منذ حوالي 3000 قبل الميلاد، واستُخرجت من معادن مثل الأرجنتيت (Ag_2S) والسيراجيريت ($AgCl$) في مصر القديمة، كانت الفضة تُعتبر أكثر قيمة من الذهب واستخدمت في صنع الحلي والأواني الفاخرة وكذلك في الأدوات الطبية. في العصور الكلاسيكية، استخدم الإغريق والرومان الفضة في صناعة النقود، وطور الرومان تقنيات لاستخراج وتنقية الفضة. خلال العصور الوسطى، لعبت الفضة دورًا مهمًا في الاقتصاد الأوروبي بفضل العملات الفضية والتجارة، وشهدت مناطق مثل ألمانيا تطورًا في تقنيات التعدين. في العصر الاستعماري، اكتُشفت مناجم فضة ضخمة في أمريكا الجنوبية مثل منجم بوتوسي في بوليفيا، مما أدى إلى تدفق كبير للفضة إلى أوروبا ومول عصر الاستكشاف. خلال العصر الصناعي، استمر استخدام الفضة في العملات حتى القرن العشرين، ثم توسع استخدامها في التصوير الفوتوغرافي والإلكترونيات.

حاليًا، تلعب الفضة دورًا حيويًا في التقنيات الحديثة بفضل خصائصها الفريدة مثل التوصيلية الكهربائية والحرارية العالية. تُستخدم الفضة في الصناعات الإلكترونية، الطاقة الشمسية، المستحضرات الطبية، وفي صناعة المرايا والطلاءات العاكسة. تُعتبر الفضة من أفضل المواد الموصلة للكهرباء والحرارة، وهي تعكس الضوء بشكل ممتاز، ومقاومة للتآكل وتُستخدم في التطبيقات الطبية بفضل خصائصها المضادة للبكتيريا [8].

ف2.3.2 عنصر الفضة وخصائصه (Silver: Ag)

الفضة هي عنصر كيميائي يرمز له بالرمز (Ag) ويقع في الجدول الدوري في المجموعة 11 والدور 5. يعتبر الفضة معدنًا نقيًا يتميز بلونه الأبيض اللامع وخصائصه الفيزيائية والكيميائية الفريدة. في الجدول ف2.4 توجد أهم خصائص الفضة.

الجدول ف2.4 الخصائص الكيميائية والفيزيائية لعنصر الفضة [5].

الخاصية	القيمة
العدد الذري	47
اللون	أبيض لامع
الكتلة الذرية	107.87 غ/مول
الكثافة	9.32 غ/سم ³
نقطة الانصهار	961.78 درجة مئوية
نقطة الغليان	2162 درجة مئوية
الناقلية	ناقل حراري وكهربائي جيد
البنية البلورية	بنية مكعبة

ف1.4.2 اختيار المساند

يُعد المسند عنصراً مهماً نظراً لتأثيره المحتمل على بنية وخصائص الطبقات الرقيقة، فمن الأمل أن تُجرى كافة القياسات باستخدام نفس نوع المساند لضمان تحقيق نتائج دقيقة؛ ومع ذلك، قد يكون هذا الأمر غير ممكن في بعض الحالات [17،18]. في دراستنا استخدمنا رقائق السليسيوم Si (100) كمساند.

ف2.4.2 تنظيف المساند

تعتمد جودة ترسيب العينة على نظافة وحالة سطح المسند. يعتبر تنظيف المساند خطوة مهمة للغاية تتم في مكان نظيف وشروط ملائمة، لأن هذه الخطوة تحدد صفات الالتصاق وتجانس الطبقات المترسبة. يتم وصف العملية المستخدمة لتنظيف المساند وفق الخطوات التالية:

👉 التنظيف الأولي لسطح المساند عن طريق غسلها بالماء والصابون لإزالة الشوائب.

✍ غسل المسند (Substrate) جيدا بالماء المقطر.

✍ التنظيف بحمض الفلوريدريك (HF) لمدة دقيقة واحدة ومثلها بعدها بالماء المقطر.

✍ التنظيف بالكحول لمدة 5 دقائق، ثم التجفيف بواسطة تيار هوائي ساخن ثم نلفها بالورق البصري ونحفظها في مكان مهياً للاستعمال وقت الحاجة.

ف3.4.2. العمل والتجريب

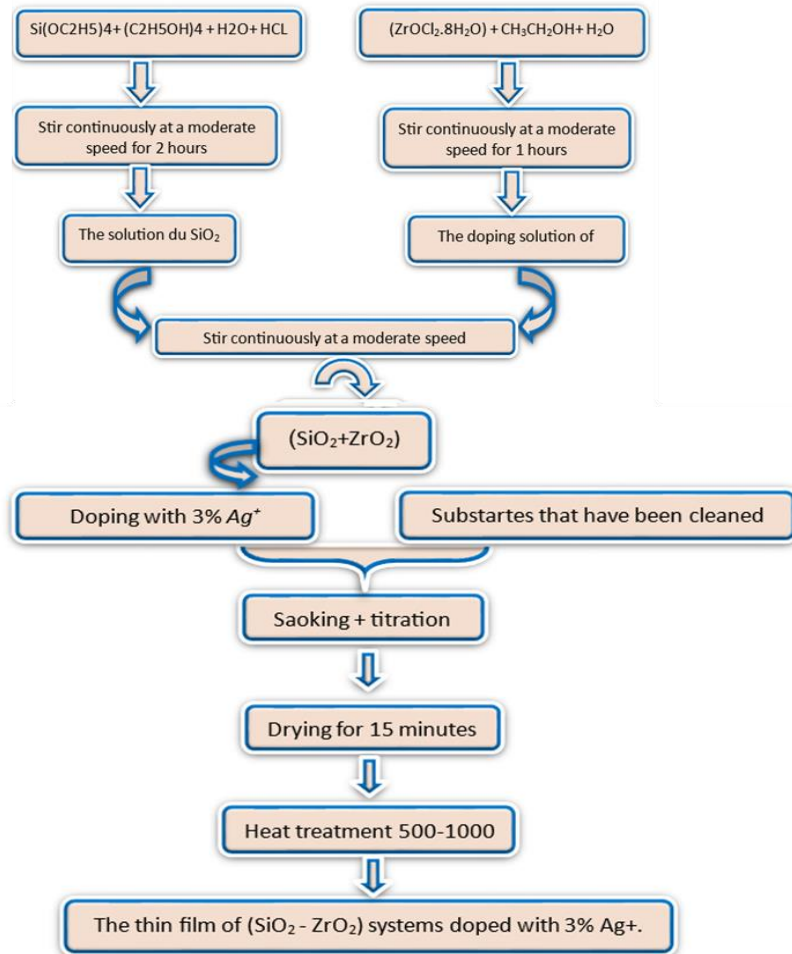
عملية تحضير الطبقات الرقيقة باستخدام طريقة السائل-هلام (تقنية الاكساء بالغمس) تمر بثلاث مراحل أساسية نذكرها:

1. البدء بترسيب المحلول على السطح المستهدف (استعملنا في دراستنا مساند من السليسيوم (Si)).

2. التجفيف عند درجة حرارة 100°م لمدة 15 دقيقة.

3. المعالجة الحرارية (التلدين) عند 1000°م لمدة زمنية تقدر بـ 2 ساعة.

في المخطط أدناه (الشكل ف5.2) وصف لعملية تحضير عينات من ($Ag^+:(SiO_2:ZrO_2)$) المتكونة من 2 و 4 و 6 طبقات.



الشكل ف6.2. يوضح مراحل تحضير الطبقات الرقيقة.

وفيما يلي شرح للمخطط أعلاه وتوضيح لسير عملية تحضير العينات في المخبر التي تمر وفق الخطوات التالية:

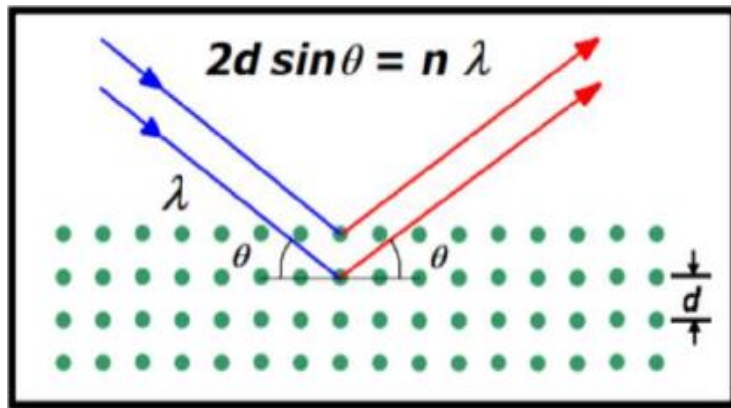
- ☞ تنظيف السطوح المستهدفة من الغبار والشوائب العالقة.
- ☞ تصفية المحلول الأولي (SiO_2) باستخدام ورق الترشيح ثم وضعه في وعاء تيفلون.
- ☞ استخدام جهاز الطلاء بالغمس لغمر السطح في المحلول لمدة دقيقتين، مع الحرص على استقرار المحلول لمنع تكون التموجات على السطح.
- ☞ سحب السطح بسرعة ثابتة مطابقة لسرعة الغمس، مع تجنب اهتزاز الجهاز لضمان حصول سطح متجانس.
- ☞ تجفيف العينة لمدة خمس دقائق في فرن مضبوط على درجة حرارة 100 درجة مئوية.
- ☞ إجراء المعالجة الحرارية (التلدين) عند 1000°م لمدة ساعتين.

ف5.2. تقنيات التحليل

تكن أهمية تقنيات التحليل في تحديد خصائص المواد ومعرفة العديد من الثوابت المميزة لها، لذلك سنتطرق إلى ذكر التقنيات المستخدمة في عملنا لتحديد الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة [19].

ف1.5.2. حيود الأشعة السينية (XRD)

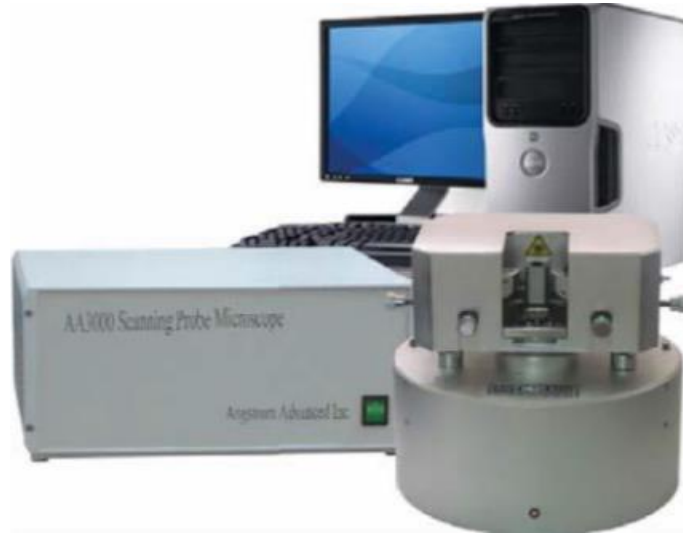
تعتمد هذه التقنية على تعريض العينة إلى أشعة سينية احادية الطول الموجي، جزء من هذه الأشعة ينعكس عن طريق المستويات الذرية للبلورات في اتجاهات معينة وبشدة مختلفة، وهذا تبعاً لتوجيه المستويات وعددها، فسيتم تسجيل الأشعة المنعكسة بدلالة زاوية الانحراف (2θ) للشعاع كما هو موضح في الشكل ف5.2 [20]. يستخدم في الدراسة البنيوية جهاز حيود الأشعة السينية كالذي موضح في الشكل ف7.2 [19].



الشكل ف7.2. مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية [20].

ف2.5.2. تقنية التحليل بمجهر القوة الذرية (AFM)

نستعمل هذه التقنية باستخدام الجهاز في الشكل ف.8.2. لفحص طبيعة سطح الأغشية المحضرة ومدى صلاحها لدراسة خواصها ويزودنا بصور ثنائية وثلاثية الأبعاد وبمعلومات في غاية الدقة عن خشونة السطح ومعدلها (RMS) وكذلك عدد الحبيبات ضمن مساحة محددة وكذلك احجام الحبيبات (Grains Size).



الشكل ف8.2. مجهر القوة الذرية (AFM) [19].

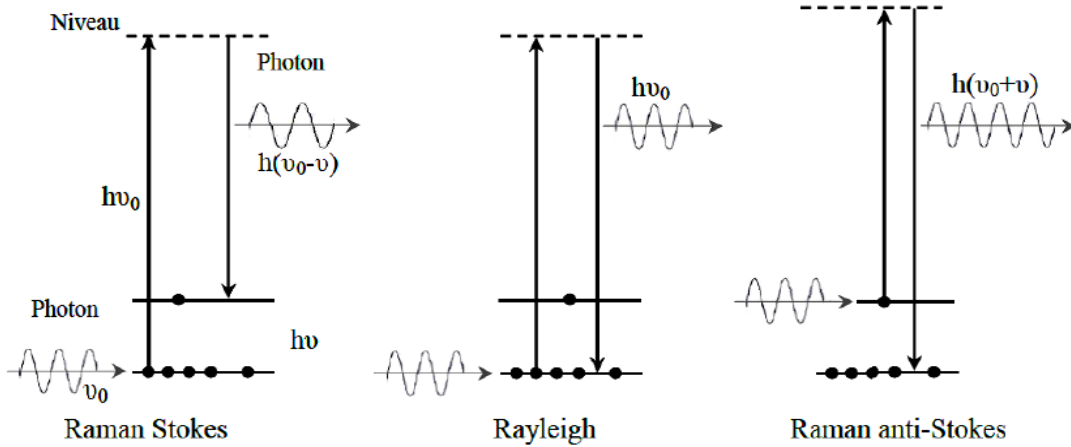
ف3.5.2. مطيافية رامان (Raman spectroscopy)

يعتمد طيف رامان على ظاهرة الانتشار الغير مرن للضوء، عندما يتعرض جزيء للإشعاع الكهرومغناطيسي بتوتر ν_0 فإنه يمتص جزء من الضوء والجزء الآخر يقوم بنشره. إذا كان التوتر الوارد هو نفس توتر الإشعاع الصادر فهو حالة من حالات انتشار رايلي (Rayleigh) أو الانتشار المرن. أما إذا كان التوتر الوارد مختلف عن الصادر فهو انتشار رامان أو الانتشار الغير مرن مطياف رامان الذي استعملناه في تحليل الحالات المختلفة للمادة وهو (Raman SENTERRA R200L) وهو يسمح بالحصول على معلومات موسعة وهي:

👉 تحديد الأطوار والمكونات الكيميائية للمادة ونوع الروابط.

👉 تعيين حواص المادة وتحديد البنية الجزيئية مع إمكانية دراسة النظام البلوري والغير بلوري.

الشكل ف9.2. آليتين من الانتشار من اجل مستويين طاقيين مختلفين مفصولين بطاقة الفوتون $h\nu$. إذا كان توتر الفوتون الوارد أقل من توتر الفوتون الصادر نسميه انتشار Stokes. أما إذا كان توتر الفوتون الوارد أكبر من توتر الفوتون الصادر فإننا نسميه انتشار Anti Stokes.



الشكل ف9.2. تمثيل انتشار رايلي ورامان [19].

ف4.5.2. مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FRR)

تستعمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء للتعرف على الأطوار البلورية ولابلورية بإعطاء معلومات عن الجسيمات الخاصة بمختلف الأطوار الموجودة في العينة كما أنها تمكننا من التعرف على بنية هذه العينة دون التأثير على خصائصها حيث ينحصر مجال الأشعة بين 5.5 وهو ما يعرف بالمجال المتوسط [21]. يعتمد عمل هذه المطيافية على ارسال حزمة من الأشعة تحت الحمراء على العينة المدروسة لتسقط بعد ذلك على الكاشف والذي يحولها إلى إشارة كهربائية والتي يتم تحويلها بواسطة عملية رياضية فنحصل على طيف انعراج يمثل عدد الأمواج بدلالة الامتصاص، وقد تم وضع جداول خاصة لمعرفة الماهية الكيميائية.



الشكل ف10.2. يمثل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء [21].

ف5.5.2. مجهر المسح الإلكتروني (SEM)

تقوم هذه التقنية على مبدأ التفاعل بين الإلكترون والمادة والتي يمكن من خلالها الحصول على صورة بتحليل عالي الدقة لسطح العينة، فعند قذف سطح العينة بحزمة الكترونات أولية ينتج عن ذلك انبعثات مجموعة من الأشعة التي يتم تحليلها بواسطة كواشف مختلفة مما يسمح بتكوين صورة ثلاثية الابعاد

للسطح [22]، فإذا كانت العينة المدروسة عازلة كهربائياً فإنه يتم بتغطيتها بطبقة رقيقة من الذهب أو الفضة وذلك لإكسابها ناقلية تسمح بالحصول على الصورة المطلوبة.



الشكل ف10.2. يمثل مجهر المسح الكتروني [22].

قائمة مراجع الفصل الثاني

- [1] Z. Yang, D. Choi, S. Kerisit, K. M. Rosso, D. Wang, J. Zhang, G. Graff and J. Liu, J. of Power Sources 588-598 (2009) 192
- [2] H. Perron, Thèse de Doctorat, Université Paris 11, Orsay (2007)
- [3] <http://phytomedica.co.uk/acne-treatment-silicosan-composition.htm>
- [4] بعداش فاطمة الزهراء ، ماستر فيزياء المواد، جامعة سكيكدة (2018).
- [5] J. Szczyrbowski, G. Bräuer, M. Ruske, J. Bartella, J. Schroeder and A. Zmely, Surface and coatings technology, 112 (1999) 261-266
- [6] QUNBO Fan, FUCHI Wang, HUILING Zhang, Study of ZrO₂ phase structure and electronic properties. Molecular Simulation, 2008, vol. 34, no 10-15, p. 1099-1103.447x
- [7] أ. بورويس تحضير ودراسة مرشحات خزفية إنطلاقاً من الكاولان، مذكرة ماستر اكايمي، جامعة محمد الصديق بن يحي جيجل .
- [8] أ. بن عبود تحضير ودراسة المواد الحرارية المشكلة أساساً من الميليت والزيركونيا (ZrSiO₄) و (3A1203.212) ، مذكرة ماستر أكاديمي ، جامعة العربي بن مهدي أم البواقي (الجزائر) 2012/6/20.
- [9] ر. جردير ، تحضير أغشية خزفية ودراسة بعض تطبيقاتها، مذكرة ماستر اكايمي ، جامعة محمد الصديق بن يحي جيجل.
- [10] Naboulsi, Synthèse et caractérisation d'oxyde de titane et de zirconium mésoporeux applications en catalyse, Matériaux, Université de Lorraine, France (2017)
- [11] عبد الصمد رحيم مذكرة ماستر، جامعة 20 أوت 1955 – سكيكدة (2017).
- [12] سميحة عويشات، مذكرة ماستر فيزياء اشعاعية، جامعة قاصدي مرباح ورقلة (2020).
- [13] أ. بورويس، تحضير ودراسة مرشحات خزفية إنطلاقاً من الكاولان ، مذكرة ماستر اكايمي، جامعة محمد الصديق بن يحي جيجل
- [14] زينو إيمان ، مذكرة ماستر فيزياء إشعاعية، جامعة قاصدي مرباح ورقلة (2016).
- [15] خديجة شعيبين مذكرة ماستر فيزياء المواد. جامعة سكيكدة (2018).
- [16] عباس حيدر حسين ماجستير فيزياء، جامعة بغداد العراق (1998).
- [17] وردة بن علوش وصبرين بوشول، مذكرة ماستر فيزياء تطبيقية إشعاعات و طاقة، جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي (2018).

- [18] ملوكي ماريا مذكرة، ماستر تخصص فيزياء المواد، جامعة محمد بوضياف مسيلة (2018).
- [19] حياة بونزور، مذكرة ماستر فيزياء المواد، جامعة سكيكدة (2016).
- [20] M. Lakshmi, Doctorate thesis Cochin University of science and technology, Ressearchgate (2022).
- [21] سعد قيس حسين وعلي عبد الحسين طه، درجة البكالوريا في العلوم البيئية، جامعة القادسية العراق (2018).
- [22] مناهل بوبكر وإيناس محمد صالح ورقية حامد بشير، قسم الفيزياء جامعة السودان والتكنولوجيا (2016).

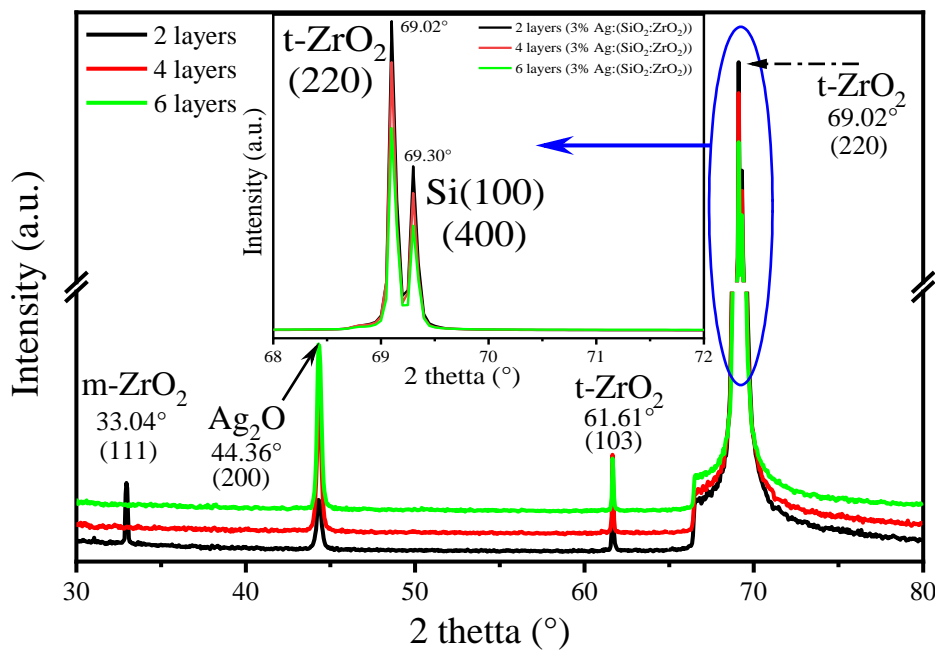
الفصل الثالث:

التناجُح والمنافسة

نخصص هذا الفصل لمناقشة النتائج المحصل عليها من خلال دراسة تأثير عدد الطبقات على خواص طبقات ($\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$) الرقيقة المطعمة بذرات الفضة (Ag^+) والمحضرة بطريقة السائل هلام. نستخدم طريقة تسمى "الإكساء بالغمس" (Dip-coating) لترسيب الطبقات الرقيقة بمعدل 2 و 4 و 6 طبقات وذلك بمعالجة حرارية عند درجة حرارة التلدين 1000°C . للحصول على العينات استعملنا رقائق السيليسيوم ($\text{Si}(100)$ wafer) كمساند (substrate). إستعنا في هذه الدراسة بتقنيات تحليل مختلفة كحيود الأشعة السينية (DRX) ومطيافية رامان (Raman) ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) والمجهر الإلكتروني الماسح (MEB) وتقنية التحليل بقوة الذرية المجهرية (AFM).

ف.1.3. حيود الأشعة السينية (X-ray diffraction)

يوضح الشكل ف.1.3. تطور أطيف الأشعة السينية للطبقات الرقيقة من الأنظمة ($\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$) المطعمة بنسبة 3% (Ag^+) التي تم الحصول عليها لـ 2 و 4 و 6 طبقات ومعالجتها عند 1000°C لمدة ساعتين (2h).



الشكل ف.1.3. حيود الأشعة السينية للطبقات الرقيقة من الأنظمة ($3\% \text{Ag} : (\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2)$) المعالجة عند 1000°C لمدة ساعتين (2h) الخاصة بـ: طبقتين (اللون الأسود) و 4 طبقات (اللون الأحمر) و 6 طبقات (اللون الأخضر)

ما يمكن ملاحظته هو ظهور أربع ذروات أساسية عند 44.36° وهي توافق بنية أكسيد الفضة (Ag_2O) ذي مستوي الحيود (200) الخاص بالبنية المكعبة مركزية الوجوه (Cubic (FCC)) [1] وكذلك بنية ثنائي أكسيد الزركونيوم (t-ZrO_2) المتبلور وفق البنية الرباعية (Tetragonal) عند كل من الزاويتين 61.61° (103) و 69.02° (220) [2]. أما الذروة المتمركزة عند زاوية الحيود 69.30° فمن المحتمل أن

تكون موافقة لمستوي الحيود (400) الخاص برقاقة السيليسيوم (Si(100) wafer) المستعملة في دراستنا كمسند [3]. أما بالنسبة للعينة ذات طبقتين، الممثلة باللون الأسود، توجد ذورة عند زاوية الحيود 33.04° وهي موافقة لثنائي أكسيد الزركونيوم ($m\text{-ZrO}_2$) المتبلور وفق البنية أحادية الميل (monoclinic) ذات مستوي الحيود (111) [2].

ما يمكن ملاحظته عند مقارنة العينتين 4 (اللون الأحمر) و 6 طبقات (اللون الأخضر) بالعينة ذات الطبقتين (اللون الأسود) هو اختفاء المستوي (111)، الموجود عند الذورة المتمركزة عند الزاوية 33.04° ، الخاص ببنية ثنائي الزركونيوم ($m\text{-ZrO}_2$) أحادي الميل (monoclinic). هذا الاختفاء يمكن إيعازه إلى التحول الطوري، من البنية أحادية الميل (monoclinic) إلى البنية الرباعية (tetragonal) لثنائي أكسيد الزركونيوم (ZrO_2)، الذي يتأثر بزيادة عدد الطبقات والذي بدوره يؤثر على التوصيل الحراري أو توزيع الحرارة أو حتى التفاعلات الكيميائية على سطح الطبقات أو حتى داخلها ما قد يعزز التحولات الطورية أو إعاقتها [4].

كل الذروات في كل العينات تتزايد شداتها كلما زدنا في عدد الطبقات، ما عدا الذروة المختفية (111) عند 33.04° الخاصة ببنية ثنائي أكسيد الزركونيوم أحادي الميل ($m\text{-ZrO}_2$: monoclinic). زيادة عدد الطبقات قد تؤدي إلى تحسين نسبة تبلور المادة (material crystallinity). المواد المتبلورة تُظهر ذروات حادة وأكثر شدة في حيود الأشعة السينية (XRD) مقارنة بالمواد ذات البلورية الضعيفة أو غير المتبلورة. لذلك، يمكن أن تساهم الطبقات الإضافية في تعزيز الترتيب والنمو للمجالات البلورية، مما ينتج عنه زيادة في شدة الذروات. إضافة إلى هذا قد تُسهل الطبقات الإضافية توجيهها مفضلاً (preferred orientation) أكثر للبلورات. في حيود الأشعة السينية (XRD)، يشير التوجيه المفضل إلى محاذاة المستويات البلورية في اتجاه معين بالنسبة لسطح العينة. يمكن أن يؤدي التوجيه المحسن إلى ذروات حيود أقوى بسبب زيادة التشتت (scattering) في الاتجاه المفضل [5].

من الممكن كذلك تعليل الزيادة والتحسين في النسبة التبلور إلى كون الطاقة الحرارية الناتجة عن المعالجة الحرارية عند 1000°C كافية للتأثير بشكل كبير على خصائص عيناتنا، إذ يمكن أن تؤثر الزيادة في عدد الطبقات على التوصيل الحراري (thermal conductivity) أو توزيع الحرارة (heat distribution) داخل العينة، مما يؤثر على نمو البلورات وتجاورها [5].

وعلى العكس تماماً، عدد طبقات أقل يعني ذروات أقل شدة، وهذا ما يمكن ربطه على الأرجح بأحجام صغيرة للحبيبات. وعليه، فإن احتمال أن تتناسب الزيادة في عدد الطبقات وشدة الذروات مع نمو حبيبات أكبر وارد جداً [5].

للتطرق إلى النقطة الأخيرة، سنلجأ إلى حساب حجم الحبيبات (D) وذلك بالاستعانة بمعادلة شيرر (Sherrer's equation) [6]:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

حيث:

- ✓ D : حجم الحبيبات (نانومتر)
- ✓ K : ثابت له علاقة بعنصر الإشعاع المستعمل حيث (K=0.94)
- ✓ λ : طول موجة الإشعاع الخاصة بعنصر النحاس حيث ($\lambda=1.542\text{\AA}$)
- ✓ β : العرض عند منتصف الارتفاع (Full width at half maximum)
- ✓ θ : زاوية الحيود

استعمال هذه المعادلة لحساب حجم حبيبات الذروة القصوى المتمركزة عند زاوية الحيود 69.02° الخاصة بالبنية البلورية الرباعية الخاصة بثنائي أكسيد الزركونيوم ($t\text{-ZrO}_2$) ذات مستوي الحيود (220) وكذلك حجم حبيبات أكسيد الفضة (Ag_2O) ذي البنية المكعبة مركزية الوجوه (FCC) المتواجد عند 44.36° ، أفضى إلى النتائج المسجلة في الجدول ف1.3.

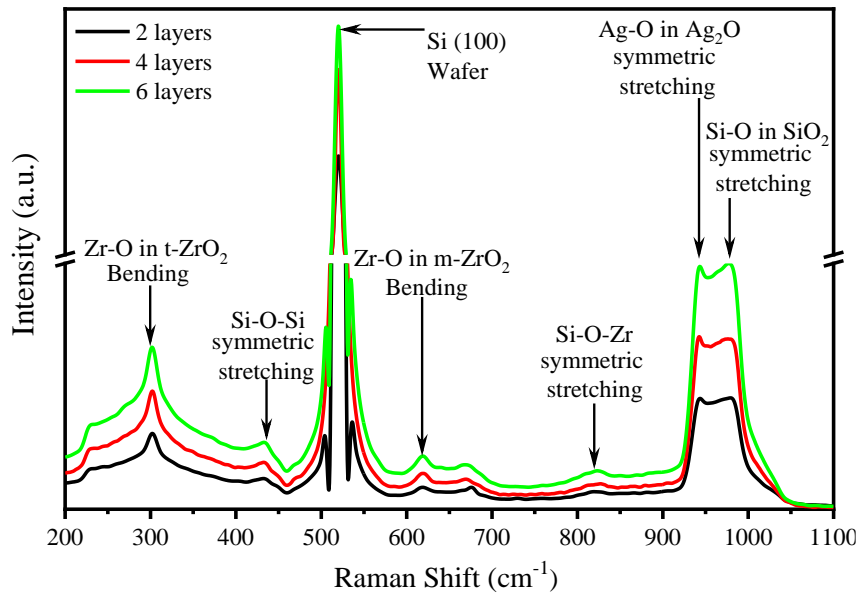
الجدول ف1.3. قيم حجم حبيبات (D) للبنيتين البلوريتين $t\text{-ZrO}_2$ و Ag_2O بدلالة التغير في عدد الطبقات

		عدد الطبقات				
مستوي الحيود	2θ (°)	6	4	2	البنية البلورية	
(220)	69.02	155.28	147.20	139.19	t-ZrO ₂	D
(200)	44.36	30.14	28.68	26.09	Ag ₂ O	(نانومتر)

النتائج المسجلة في الجدول أعلاه تثبت علاقة الزيادة في عدد الطبقات وحجم الحبيبات بالزيادة في نسبة تبلور المادة المعبر عنها بالزيادة في شدة الذروات. حيث زاد حجم حبيبات بنية ($t\text{-ZrO}_2$)، المتموضع عند 69.02° وبمستوي حيود (220)، من 139.19 نانومتر إلى 155.28 نانومتر. أما زيادة حجم بنية (Ag_2O) المتمركز عند 44.36° فيمكن تعليقه بتجمع حبيبات الفضة (Ag^+) كلما زاد عدد الطبقات.

ف.2.3. التحليل الطيفي رامان (Raman)

الشكل ف.2.3. يمثل تحليل مطيافية رامان (Raman spectroscopy) على طبقات رقيقة من نظام ($3\% \text{Ag}^+(\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2)$) التي تم الحصول عليها لـ 2 (لون أسود) و 4 (لون أحمر) و 6 (لون أخضر) طبقات ومعالجتها عند درجة حرارة تليدين 1000°C لمدة ساعتين (2h).



الشكل ف.2.3. طيف رامان للطبقات الرقيقة لـ (3% Ag: (SiO₂-ZrO₂)) المعالجة عند 1000°C لمدة ساعتين (2h) الخاصة بـ: طبقتين (اللون الأسود) و 4 طبقات (اللون الأحمر) و 6 طبقات (اللون الأخضر)

الشكل ف.2.3. يظهر ذروات عند الأعداد الموجية 301 و 433 و 617 و 824 و 943 و 979 سم⁻¹ الموافقة، على الترتيب، لحزم الاهتزاز لـ Zr-O (t-ZrO₂) و Si-O-Si (SiO₂) و Zr-O (m-ZrO₂) و Si-O-Zr الناتجة عن التفاعل بين SiO₂ و ZrO₂ و Ag-O لـ (Ag₂O) و Si-O لـ (SiO₂) [8،7]. أما الحزمة التي تظهر عند العدد الذري 520 سم⁻¹ فهي موافقة لرقاقة السيليسيوم (Si(100) wafer) المستعملة كمسند [9]. في الجدول ف.1.3. نُجمل كل هذه الحالات وذلك بربط كل حالة مع البنية المحتملة.

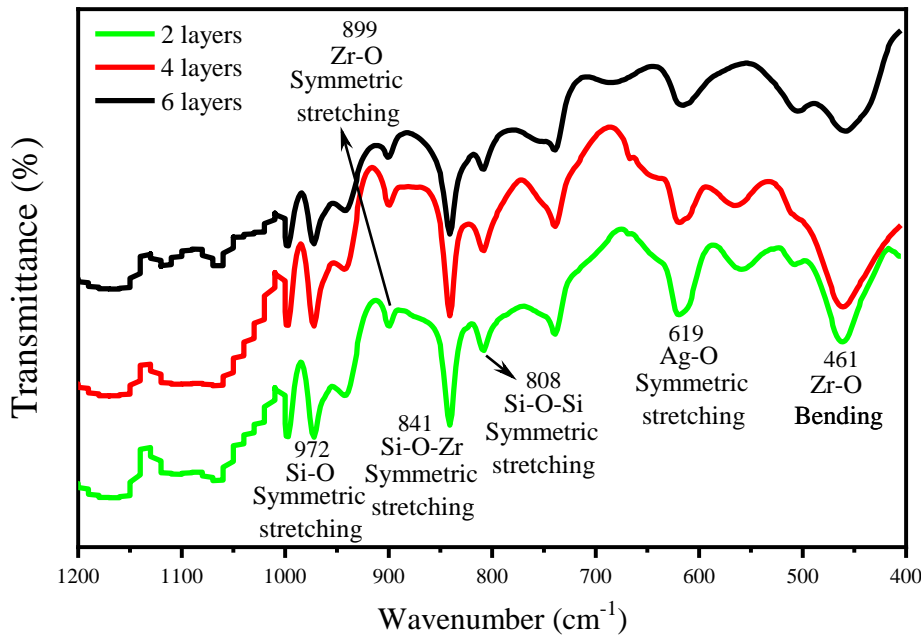
الجدول ف.2.3. يبين الأوضاع المحتملة للاهتزازات المرتبطة بذروات رامان عند الأرقام الموجية المحددة [9]

البنية	نوع الاهتزاز	الرابطة	الطول الموجي (سم ⁻¹)
t-ZrO ₂	الانحناء (bending)	Zr-O	301
SiO ₂	التمدد المتماثل (symmetric stretching)	Si-O-Si	433
/	/	Si(100) wafer	520
m-ZrO ₂	الانحناء (bending)	Zr-O	617
SiO ₂ :ZrO ₂	التمدد المتماثل (symmetric stretching)	Si-O-Zr	824
Ag ₂ O (FCC)	التمدد المتماثل (symmetric stretching)	Ag-O	943
SiO ₂	التمدد المتماثل (symmetric stretching)	Si-O	979

من الشكل ف.3.2. تأكدنا أنّ النتائج المحصّل عليها من مطيافية رامان (Raman spectroscopy) متوافقة مع تلك المحصّل عليها من تقنية حيود الأشعة السينية (X-Ray Diffraction). وعليه نلاحظ أنّه مع زيادة عدد الطبقات، تزداد كمية المادة التي تتفاعل مع شعاع الليزر وهذا يؤدي بشكل عام إلى إشارات رامان أقوى (ذروات أشدّ)، حيث تتوفر المزيد من الروابط الكيميائية وبالتالي المزيد من التحسّن في التبلور [10].

ف.3.3. مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)

الشكل ف.3.3. يبيّن أطيف الأشعة تحت الحمراء (FTIR) لـ 2 (لون أسود) و 4 (لون أحمر) و 6 طبقات (لون أخضر) للنظام ((3% Ag⁺:(SiO₂:ZrO₂)) التي تمّت معالجتها عند درجة حرارة تلدين 1000°م لمدة ساعتين (2h). يمثل المحور الرأسي النفاذية المئوية (Transmittance %) والمحور الأفقي يعبر عن العدد الموجي (سم⁻¹).



الشكل ف.3.3. طيف الأشعة تحت الحمراء لـ ((3% Ag:(SiO₂:ZrO₂)) المعالجة عند 1000°C لمدة ساعتين (2h) الخاصة بـ: طبقتين (اللون الأسود) و 4 طبقات (اللون الأحمر) و 6 طبقات (اللون الأخضر)

يُظهر الشكل ف.3.3. أنّه في حالة العينة ذات طبقتين (اللون الأسود) وجود حزم اهتزاز عند الأعداد الموجية 461 و 619 و 808 و 841 و 899 و 972 سم⁻¹ وهي موافقة للروابط Zr-O (اهتزاز انحناء) و Ag-O (تمدّد متماثل) و Si-O-Si (تمدّد متماثل) و Si-O-Zr (تمدّد متماثل) و Zr-O (تمدّد متماثل) و Si-O (تمدّد متماثل) و O (تمدّد متماثل) (أنظر الجدول ف.3.3). هذه النتيجة تؤكد ما تحصلنا عليه بمطيافية رامان (Raman spectroscopy) ثمّ بحيود الأشعة السينية (X-Ray Diffraction) [11،12].

الجدول ف.3.3. الروابط الكيميائية ونوع الاهتزاز وفق الأعداد الموجية المسجلة [11،12].

نوع الاهتزاز	الرابط	الأرقام الموجية بـسم ¹
الانحناء Bending	Zr-O	461
التمدد المتماثل Symmetric stretching	Ag-O	619
التمدد المتماثل Symmetric stretching	Si-O-Si	808
التمدد المتماثل Symmetric stretching	Si-O-Zr	841
التمدد المتماثل Symmetric stretching	Zr-O	899
التمدد المتماثل Symmetric stretching	Si-O	972

وبمجرد أن نزيد في عدد الطبقات من 4 (اللون الأحمر) إلى 6 (اللون الأخضر) نلاحظ زيادة شدة كل حزم الاهتزاز

ف.4.3. مجهر المسح الإلكتروني (SEM)

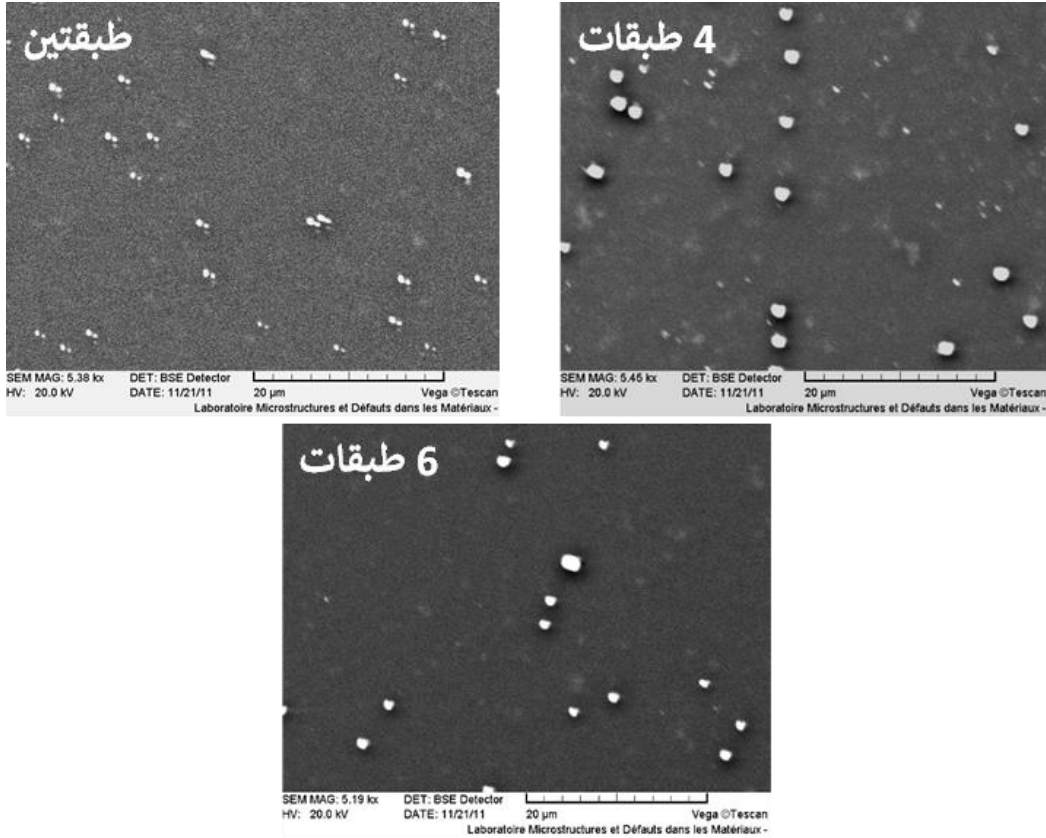
الشكل ف.3.3. يمثل صور طبقات النظام ($3\% \text{Ag}^+(\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2)$) المحصل عليها من مجهر المسح الإلكتروني (SEM) التي تم الحصول عليها لـ طبقتين و 4 طبقات و 6 طبقات والتي تمت معالجتها عند درجة حرارة التلدين 1000°C لمدة ساعتين (2h).

الصور تظهر أنّ عيناتنا خالية من أي عيوب مجهرية كالصدوع والتشققات وبذلك يمكن اعتبارها ذات نوعيه جيدة. كما يبدو أنّ عناك حبيبات مضيئة قد تكون جسيمات نانوية من شوارد الفضة (Ag^+) أو حبيبات بلورية مضمنة داخل مصفوفة ($\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2$).

الصورة 1: هذه الصورة الميكروسكوبية على الأرجح تتعلق بنظام مكون من طبقتين. الحبيبات أو الجزيئات الساطعة منتشرة على خلفية داكنة، والتي قد تمثل الركيزة الأساسية أو الطبقة الأولى من الطلاء. الحبيبات الساطعة قد تكون جسيمات نانوية من شوارد الفضة (Ag^+) أو حبيبات بلورية مضمنة داخل مصفوفة ($\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2$).

الصورة 2: هذه الصورة تظهر لنا نظاما مكونا من 4 طبقات. الحبيبات أو الجزيئات الساطعة تبدو أكثر كثافة وتوزيغًا عبر السطح، مما يشير إلى إضافة طبقة أو طبقات إضافية من مادة ($\text{Ag}^+(\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2)$) فوق الطبقات الأولية. يمكن أيضًا ملاحظة وجود تجمعات أكبر من الجزيئات.

الصورة 3: هذه الصورة تمثل العينة الخاصة بـ 6 طبقات من $(\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2)$ ($3\% \text{Ag}^+$). الحبيبات أو الجزيئات الساطعة تبدو موزعة بشكل أكثر انتظامًا ومتراصة عبر السطح، مما يدل على عدد أكبر من الطبقات المترسبة. يمكن أيضًا ملاحظة وجود تجمعات أكبر من الجزيئات، مشابهة للنظام المكون من 4 طبقات.



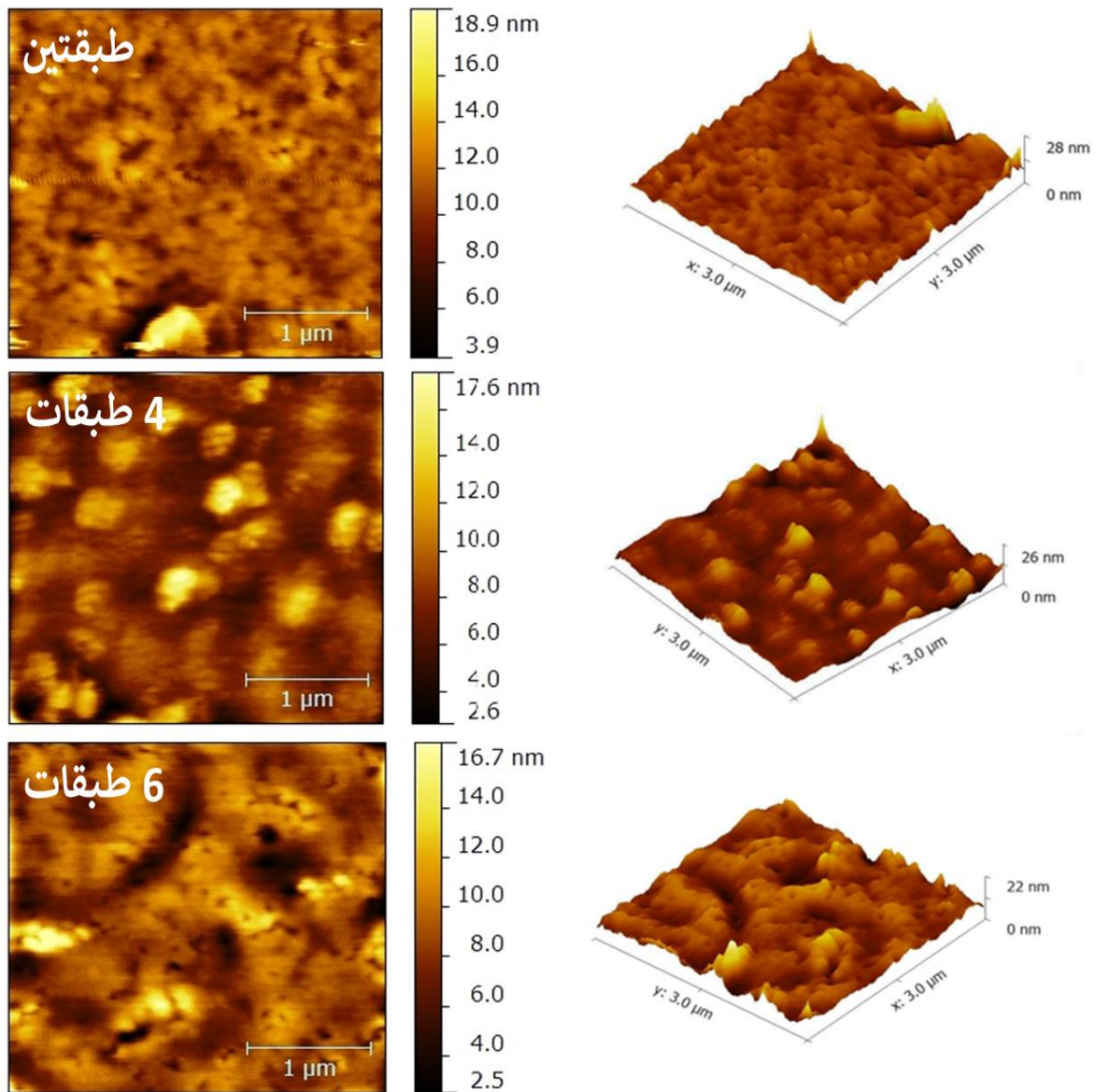
الشكل ف.4.3. صور مجهر الإلكتروني (SEM) للطبقات الرقيقة لـ $(\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2)$ ($3\% \text{Ag}^+$) المعالجة عند درجة حرارة تليدين 1000°C لمدة ساعتين (2h) الخاصة بـ 4 و 6 طبقات

نستنتج إذن أنّ عدد تلك الجسيمات يتناقص عددها وتكبر مع زيادة عدد الطبقات. هذا السلوك يمكن تفسيره بتجمع هذه الجسيمات النانوية لتشكّل تجمعا أكبر يُعبّر عنه تزايد حجمها وبالتالي تتأكد النتيجة المحصّل عليها من خلال حساب حجم الحبيبات (D) بمعادلة شيرر (Scherrer's equation). **ملاحظة:** من المهم ملاحظة أن هذه التفسيرات تعتمد فقط على مورفولوجية العينات وتفترض أن عدد الطبقات يتناسب مع الشدّة المتزايدة وتوزيع الحبيبات أو الجزيئات الساطعة على السطح.

ف.5.3. مجهر القوة الذرية (AFM)

الشكل ف.5.3. يمثل صور طبقات النظام $(\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2)$ ($3\% \text{Ag}^+$) المحصّل عليها من مجهر القوة الذرية (AFM) التي تم الحصول عليها لـ طبقتين و 4 طبقات و 6 طبقات والتي تمّت معالجتها عند درجة حرارة التليدين 1000°C لمدة ساعتين (2h).

من المعروف أن النتائج المحصّل عليها من مجهر القوة الذرية (AFM) والصور المستخرجة منها تسمح بمعرفة معلومات عن حالة أو هيئة أو طوبوغرافية سطوح العينات (Morphology) من حيث نسبة خشونة أسطح العينات المحضرة (Roughness). اصطلح في هذا التخصص على أنّ هناك علاقة وطيدة بين حجم الحبيبات (D) و متوسط خشونة السطح (Roughness Mean Square : RMS) [13، 14]. إستنادًا إلى صور الشكل ف.5.3. الخاصة بمجهر القوة الذرية (AFM) لعينات النظام $(3\% \text{Ag}^+:(\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2))$ نلاحظ تغير طوبوغرافية سطوح العينات المدروسة لتصبح أكثر خشونة مع زيادة عدد الطبقات



الشكل ف.5.3. صور ثنائية وثلاثية البعد (2D و 3D) لمجهر القوة الذرية (AFM) للطبقات الرقيقة لـ $(3\% \text{Ag}^+:(\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2))$ المعالجة عند درجة حرارة تلدين 1000°C لمدة ساعتين (2h) الخاصة بـ: طبقتين و 4 و 6 طبقات

من الشكل ف5.3. نلاحظ مايلي:

طبقتان: يظهر السطح ناعماً نسبياً مع بعض النتوءات الحبيبية الصغيرة المنتشرة. يشير مقياس الارتفاع إلى أن التغيرات السطحية تتراوح ضمن حوالي 18 نانومتر. هذا يشير إلى أن الطوبوغرافيا السطحية مسطحة نسبياً (ملساء) مع خشونة طفيفة أو بروزات على عينة الطبقتين.

4 طبقات: تُظهر الصورة سطحاً أكثر خشونة مع نتوءات حبيبية أكبر مقارنة بعينة الطبقتين. يتراوح مقياس الارتفاع، في هذه الحالة، حوالي 17.6 نانومتر، مما يشير إلى زيادة في خشونة السطح ووجود بروزات أو تجمعات أكثر وضوحاً. تبدو النتوءات أكثر كثافة عبر السطح.

6 طبقات: تعرض عينة الست طبقات مورفولوجية سطحية خشنة وغير منتظمة للغاية. تُظهر الصورة عددًا كبيرًا من النتوءات البارزة وتوزيع ارتفاع أوسع بكثير، حيث يصل المقياس إلى 16.7 نانومتر. في حالة العينة ذات 6 طبقات، يبدو السطح مكوناً من هياكل حبيبية أو تجمعات مكتظة بكثافة، مما يؤدي إلى زيادة كبيرة في الخشونة مقارنة بعينات الطبقتين والأربع طبقات.

يمكن القول إنه مع زيادة عدد الطبقات من طبقتين إلى 4 إلى 6 طبقات، تشير الصور المجهرية بالقوة الذرية إلى زيادة تدريجية في خشونة السطح وحجم النتوءات وعدم انتظام طوبوغرافية العينات عامة. هذه الاتجاهات تشير إلى أن عملية الترسيب أو النمو لطبقات ($(\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2)$: 3% Ag^+) تؤدي إلى زيادة في خشونة السطح وتكوين هياكل حبيبية أو تجمعات أكبر مع إضافة المزيد من الطبقات.

نستنتج إذن أنّ زيادة عدد الطبقات يؤثر على مورفولوجية أسطح العينات فيجعلها أكثر خشونة، وبما أنّ الأخيرة تتناسب طردياً مع حجم الحبيبات (D) فتزيد أيضاً فإنّ نتائج مجهر القوة الذرية () تتوافق من جهة مع نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) ومن جهة أخرى تؤكد التطابق مع مطيافية رامان (Raman).

مراجع الفصل الثالث

- <https://legacy.materialsproject.org/materials/mp-353/> [1]
- N C Horti, M D Kamatagi, S K Nataraj, M N Wari and S R Inamdar, Structural and optical properties of zirconium oxide (ZrO_2) nanoparticles: effect of calcination temperature, Nano Express 1 (2020) 010022 [2]
- https://www.researchgate.net/post/XRD_for_Si_100 [3]
- L. Wang, X.Zhu and Y. Zheng, Phase transformation in ZrO_2 - Y_2O_3 thin films on Si(100) at various annealing temperatures, Materials Letters, 61(16) (2007) 3471-3474. [4]
- B. D. Cullity and S.R. Stock, Elements of X-ray Diffraction, 3rd Edition, Pearson Education Limited 2014. [5]
- B. D. Cullity Elements of X-Ray Diffraction, 2nd edition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978) 102. [6]
- M. Finsel, M. Hemme, S. Doring, J. S. V. Ruter, G. T. Dahl, T. Krekeler, A. Kornowski, M. Ritter, H. Weller and T. Vossmeier, Synthesis and thermal stability of $ZrO_2@SiO_2$ core-shell submicron particles, RSC Advances, 9 (2019) 26902 [7]
- S. W. Lee and R. A. Condrate Sr, The infrared and Raman spectra of ZrO_2 - SiO_2 glasses prepared by a sol-gel process, J. of Materials science 23 (1988) 2951-2959 [8]
- Paul A. Temple and C. E. Hathaway, Multiphonon Raman Spectrum of Silicon, Physics Review B 7(1972) 3685 [9]
- Masatomo Yashima, Haruo Arashi, Masato Kakihana and Masahiro Yoshimora, Raman Scattering Study of Cubic-Tetragonal Phase Transition in $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ Solid Solution, Journal of the American Ceramic Society 77(4) (1994) 1067-1071 [10]
- C. T. Kirk, Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica, physical review b 2(38) (1988) 1255-1273 [11]
- G. Lucovsky Microscopic model for enhanced dielectric constants in low concentration SiO_2 -rich noncrystalline Zr and Hf silicate alloys, Applied physics letters 18(77) (2000) 2912-2914 [12]

L. Znaidi, T. Touam, D. Vrel, N. Souded, S. Ben Yahia, O. Brinza, A. Fischer and A. Boudrioua, Coatings 3 (2013) 126-139 [13]

T. Touam , L. Znaidi ,D. Vrel, I. Ninova-Kuznetsova, O. Brinza, A. Fischer and A. Boudrioua, Coatings 3 (2013) 49-58 [14]

الخلاصة العامة

تمّ تخصيص هذا العمل لدراسة تأثير عدد الطبقات على خواص طبقات (SiO₂ - ZrO₂) الرقيقة المطعّمة بذرّات الفضة (Ag⁺) و المحضّرة بطريقة السائل هلام. نستخدم طريقة تسمى "الإكساء بالغمس" (Dip-coating) لترسيب الطبقات الرقيقة بمعدل 2 و 4 و 6 طبقات وذلك بمعالجة حرارية عند درجة حرارة التلدين 1000 م. في هذا العمل، استخدمنا تقنيات تحليل عينات ((SiO₂:ZrO₂):3%Ag⁺) كتقنية حيود الأشعة السينية (DRX) ومطيافية رامان (Raman) ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) ومجهر المسح الإلكتروني (MEB) ومجهر القوة الذرية (AFM). مهما يكن عدد الطبقات فإنّ أربع ذرات أساسية تظهر عند 44.36° وهي توافق بنية أكسيد الفضة (Ag₂O) ذي مستوي الحيود (200) الخاص بالبنية المكعبة مركزية الوجوه (Cubic (FCC)) وكذلك بنية ثنائي أكسيد الزركونيوم (t-ZrO₂) المتبلور وفق البنية الرباعية (Tetragonal) عند كل من الزاويتين 61.61° (103) و 69.02° (220). الزيادة في عدد الطبقات تؤدّي إلى اختفاء المستوي (111)، الموجود عند الذورة المتمركزة عند الزاوية 33.04°، الخاص ببنية ثنائي الزركونيوم (m-ZrO₂) أحادي الميل (monoclinic). هذه النتائج أكدتها مطيافية رامان (Raman spectroscopy). الزيادة في عدد الطبقات أدّت إلى زيادة نسبة التبلور وزيادة حجم الحبيبات (D) من 139.19 إلى 155.28 نانومتر بالنسبة للبنية t-ZrO₂ ومن 26.09 إلى 30.14 نانومتر بالنسبة للبنية Ag₂O. هذه الزيادة أكدتها كل من النتائج المحصّلة عليها بواسطة مجهر المسح الإلكتروني (SEM) ومجهر القوة لذرية (AFM). نستنتج إذن أن عدد زيادة طبقات ((SiO₂:ZrO₂):3%Ag⁺) أدّى إلى تحسين التبلور وزيادة حجم الحبيبات (D). نستنتج أن العينة ذات 6 طبقات هي العينة مفضلة بحكم الخصائص التي أظهرتها مختلف تقنيات التحليل حيث تميزت هذه العينة بأحسن نسبة تبلور وأكبر حجم حبيبات.



المختصات

دراسة تأثير عدد الطبقات على خواص طبقات (SiO₂:ZrO₂) الرقيقة المطعمة بذرات الفضة (Ag⁺) والمحصّل عليها بطريقة السائل-هلام (Sol-gel)

الملخص

يتمحور الهدف الرئيسي في هذه العمل حول دراسة تأثير عدد الطبقات على خواص طبقات (SiO₂:ZrO₂) الرقيقة المطعمة بذرات الفضة (Ag⁺) و المحصّرة بطريقة السائل هلام. قمنا بتحضير الطبقات الرقيقة من الأنظمة ((3% Ag:(SiO₂:ZrO₂)) المعالجة عند 1000°C لمدة ساعتي (2h) الخاصة بـ: طبقتين و 4 طبقات و 6 طبقات المحصّل عليها بتقنية الإكساء بالغمس (dip-coating) فوق رقائق السليسيوم (Si(100) wafer). مهما يكن عدد الطبقات فإن أربع ذرات أساسية تظهر عند 44.36° وهي توافق بنية أكسيد الفضة (Ag₂O) ذي مستوي الحيود (200) الخاص بالبنية المكعبة مركزية الوجوه ((FCC)) وكذلك بنية ثنائي أكسيد الزركونيوم (t-ZrO₂) المتبلور وفق البنية الرباعية (Tetragonal) عند كل من الزاويتين 61.61° (103) و 69.02° (220). الزيادة في عدد الطبقات تؤدي إلى اختفاء المستوي (111)، الموجود عند الذرة المتمركزة عند الزاوية 33.04°، الخاص ببنية ثنائي الزركونيوم (m-ZrO₂) أحادي الميل (monoclinic). هذا ما أكده تحليل طيف رامان (Raman) لطبقات الرقيقة، حيث أظهرت الذرات توافقًا مع الأوضاع الاهتزازية للمركبات المكونة، تزداد شدة الذرات مع زيادة عدد الطبقات. أما مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) فقد بينت وجود أطراف مختلفة النفاذية بين الطبقات المختلفة، تحليل الأنماط الاهتزازية أظهر توافقًا مع الروابط Si-O و Zr-O ووجود الروابط Si-O-Zr. كما كشفت الصور مجهر المسح الإلكتروني (SEM) البنية الدقيقة والمورفولوجية للطبقات. كذلك، أظهرت الصور مجهر القوة الذرية (AFM) زيادة تدريجية في خشونة السطح وحجم النتوءات مع زيادة عدد الطبقات. التغيرات السطحية تراوحت ضمن حوالي 16.7 نانومتر للطبقات الست. تؤكد النتائج أن التطعيم بالفضة (Ag⁺) والتلدين عند 1000°C وعدد الطبقات يؤثران بشكل كبير على خصائص الطبقات الرقيقة (SiO₂:ZrO₂)، مما يتيح تحسينات محتملة في التطبيقات المختلفة لهذه المواد. كانت العينة ذات 6 طبقات هي الأحسن لأنها أظهرت أحسن نسبة تبلور وأكبر حجم حبيبات.

Study of the effect of the number of layers on the properties of thin (SiO₂:ZrO₂) layers doped with silver (Ag⁺) atoms and obtained by the sol-gel method

Abstract

The main objective of this work revolves around studying the effect of the number of layers on the properties of (SiO₂:ZrO₂) thin films doped with silver ions (3% Ag⁺) and prepared using the sol-gel method. We prepared thin layers of the system (3% Ag:(SiO₂:ZrO₂)) treated at 1000°C for 2 hours, consisting of 2, 4, and 6 layers dip-coated on silicon wafers (Si(100)). Regardless of the number of layers, four main peaks appear at 44.36°, corresponding to the cubic face-centered cubic (FCC) structure of silver oxide (Ag₂O) at the (200) plane, and the tetragonal structure of zirconium dioxide (t-ZrO₂) at 61.61° (103) and 69.02° (220). Increasing the number of layers leads to the disappearance of the (111) plane at 33.04°, which corresponds to the monoclinic structure of zirconium dioxide (m-ZrO₂). Raman spectroscopy analysis of the thin layers showed peaks corresponding to the vibrational modes of the constituent compounds, with peak intensity increasing with the number of layers. FTIR spectroscopy revealed different transmittance spectra among the different layers, showing vibrational modes corresponding to Si-O and Zr-O bonds, as well as the presence of Si-O-Zr bonds. SEM images revealed the microstructure and morphology of the layers. AFM images showed a gradual increase in surface roughness and protrusion size with the number of layers, with surface variations within approximately 16.7 nm for the six layers. The results confirm that silver doping (Ag⁺) and annealing at 1000°C, along with the number of layers, significantly influence the properties of (SiO₂) thin layers, allowing for potential improvements in various applications of these materials. The sample with 6 layers was the best because it showed the best crystallization ratio and the largest grain size.

Étude de l'effet du nombre de trempage sur les propriétés des couches minces ($\text{SiO}_2\text{:ZrO}_2$) dopées avec des atomes d'argent (Ag^+) et obtenues par la méthode sol-gel

Résumé

L'objectif principal de cette étude est d'investiguer l'influence du nombre de couches sur les propriétés des couches minces de ($\text{SiO}_2\text{:ZrO}_2$) dopées à l'argent ($3\% \text{Ag}^+$) et élaborer en utilisant la méthode sol-gel. Nous avons préparé des couches minces du système ($3\% \text{Ag}:(\text{SiO}_2\text{:ZrO}_2)$) traitées à 1000°C pendant 2 heures, comprenant 2, 4 et 6 couches, en utilisant la technique de revêtement trempage-tirage sur des wafers de silicium ($\text{Si}(100)$). Quel que soit le nombre de couches, quatre pics principaux apparaissent à $44,36^\circ$, correspondant à la structure cubique centrée sur les faces (FCC) de l'oxyde d'argent (Ag_2O) au plan (200), et à la structure tétragonale du dioxyde de zirconium ($t\text{-ZrO}_2$) à $61,61^\circ$ (103) et $69,02^\circ$ (220). L'augmentation du nombre de couches conduit à la disparition du plan (111) à $33,04^\circ$, correspondant à la structure monoclinique du dioxyde de zirconium ($m\text{-ZrO}_2$). L'analyse par spectroscopie Raman des couches minces a montré des pics correspondant aux modes vibratoires des composés constitutifs, avec une intensité de pic augmentant avec le nombre de couches. La spectroscopie FTIR a révélé différents spectres de transmittance parmi les différentes couches, montrant des modes vibratoires correspondant aux liaisons Si-O et Zr-O, ainsi que la présence de liaisons Si-O-Zr. Les images MEB ont révélé la microstructure et la morphologie des couches. Les images AFM ont montré une augmentation progressive de la rugosité de la surface et de la taille des protrusions avec le nombre de couches, avec des variations de surface d'environ $16,7 \text{ nm}$ pour les six couches. Les résultats confirment que le dopage à l'argent (Ag^+) et le recuit à 1000°C , ainsi que le nombre de couches, influencent de manière significative les propriétés des couches minces (SiO_2), permettant des améliorations potentielles dans diverses applications de ces matériaux. L'échantillon avec 6 couches était le meilleur car il a montré le meilleur rapport de cristallisation et la plus grande taille de grains