

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة 20 أوت 1955 - سكيكدة  
كلية العلوم  
قسم الفيزياء



رقم: D02P202021M

## مذكرة ماستر

الشعبة : الفيزياء  
تخصص: فيزياء المواد

### العنوان

ظهور فجوتين صادتين (stopbands) في المجال المرئي  
لعاكسات براغ ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ) تحت تأثير تطعيم ثنائي  
أكسيد التيتانيوم ( $\text{TiO}_2$ ) بعنصر الكاديوم (Cd)

مقدم من طرف:  
حنان بوالفول

نوقشت يوم : 04 جويلية 2022  
أمام لجنة المناقشة المكونة من :

د. سليم بولخصايم	جامعة سكيكدة	أستاذ محاضر	رئيسا
د. هشام سدراقي	جامعة سكيكدة	أستاذ محاضر	مؤطرا
د. رضوان دايرة	جامعة سكيكدة	أستاذ محاضر	ممتحنا

السنة الجامعية : 2022/2021

# الإهداء

إلى نبض الحياة ونعمة ربي \*\*\* "أمي الحبيبة"

إلى سراج الضياء في دربي \*\*\* "أبي الغالي"

إلى ذكري وسندي في هذه الحياة \*\*\* "وأخي إياد وموسى وحسان"

إلى روحي وأنيسة وحدتي \*\*\* "أخواتي حورية وعزيزة وحياة وسهام وشادية"

إلى الوجوه النيرة وفرحة عمري " \*\*\* إلى جدتي وعمتي "

إلى اللذين ودعتهم مبكرا لكن أرواحهم لازالت ترافقني أينما كنت ... "رحمة الله عليهم"

إلى سعادي، متعتي وراحتي \*\*\* " \*\*\* هاجر، ومريم، وسندس، وإسراء، وحفصة، و وئام، و  
ليان، وإيلاف، و تسنيم "

.....إلى كل من تأثرت بهم، ألهموني وإستفدت منهم...

إلى كل الأهل، الأقارب، الجيران، الأساتذة والزملاء، وإلى كل من يعرفني، ساعدني ودعا لي

أهدي لكم هذا العمل

# شكر وثناء

أشكر الله عزوجل وأحمد الله الذي يسر أمرنا ووفقنا في عملنا وحقق أمانينا، والصلاة والسلام على نبي الرحمة محمد وآله وصحبه أجمعين

نتقدم بالشكر الجزيل والعرفان الجميل إلى أستاذنا المشرف الدكتور "سدراي هشام" لما قدمه لنا من متابعة ونصح وتوجيه ولم يدخر معنا جهداً أو عملاً طيلة مدة البحث كما نتوجه بالشكر الجزيل إلى أساتذتنا الكرام لجنة المناقشة:

الدكتور سليم بولخصايم

والدكتور رضوان دايرة

لقبولهما مناقشة هذه المذكرة وإفادتنا بتصحيحاتهم وإثرائنا بتوجيهاتهم القيمة

كما نتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى كل من مد لنا يد العون والمساعدة من أساتذة ومخبريين وطلبة، وخاصة "لأنسى بدون ذكر أسمائهم الأصدقاء والأقارب بهذا الجهد ودعم الذي قدموه لي"

حنان ♥

# الفهرس

# الفهرس

إهداء

الشكر والعرفان

الفهرس

قائمة الأشكال

قائمة الجداول

2

المقدمة العامة

4

مراجع المقدمة العامة

## الفصل الأول : الطبقات الرقيقة

5

ف.1.1. مفهوم طبقة الرقيقة (Thin film Concept)

5

ف.2.1. مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة (principle of thin films deposition)

6

ف.3.1. آلية نمو الطبقات الرقيقة (Mechanisms growth of thin films)

6

ف.1.3.1. مرحلة الترسيب (Depositionstage)

7

ف.2.3.1. مرحلة الإلتحام (Coalescence step)

7

ف.3.3.1. مرحلة النمو (Growthstep)

8

ف.4.1. تطبيقات الطبقة الرقيقة (Applications of thin films)

8

ف.1.4.1. التطبيقات الإلكترونية (Electronic applications)

8

ف.2.4.1. التطبيقات البصرية (Optical applications)

9

ف.3.4.1. التطبيقات المغناطيسية (Magnetic applications)

9

ف.5.1. عاكسات براغ (Bragg reflectors)

10

ف.6.1. تطبيقات عاكسات براغ

- 10 ف.1.6. طريقة السائل-هلام (Sol-gel process)
- 10 ف.1.7. محاسن وعيوب طريقة سائل-هلام
- 10 ف.1.7.1. المحاسن (Advantages)
- 11 ف.2.7.1. العيوب (Inconvenience)
- 11 ف.8.1. تقنيات الإكساء (techniques of deposition)
- 11 ف.1.8.1. الإكساء بالبخ (Spray coating)
- 12 ف.2.8.1. الإكساء بالدوران (Spin coating)
- 13 ف.3.8.1. الإكساء بالغمس (Dip coating)
- 15 أ-محاسن تقنية الإكساء بالغمس (Dip coating advantages)
- 15 ب-العيوب تقنية الإكساء بالغمس (Dip coating Inconvenience)
- 17 مراجع الفصل الأول

## الفصل الثاني : طرق التحضير والمواد المستعملة والتجريب

- 20 ف.1.2. ثنائي أكسيد السيليسيوم ( $\text{SiO}_2$ )
- 21 ف.2.2. البنية البلورية لثنائي أكسيد السيليسيوم ( $\text{SiO}_2$ )
- 21 ف.3.2. خصائص ثنائي أكسيد السيليسيوم ( $\text{SiO}_2$ )
- 22 ف.4.2. تحضير محلول ثنائي أكسيد السيليسيوم ( $\text{SiO}_2$ )
- 22 ف.5.2. ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $\text{TiO}_2$ )
- 23 ف.6.2. أهم خصائص ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $\text{TiO}_2$ )
- 24 ف.7.2. تحضير ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $\text{TiO}_2$ )
- 24 ف.8.2. الخصائص وأطوار الثنائي أكسيد التيتانيوم ( $\text{TiO}_2$ )
- 25 ف.9.2. أطوار ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $\text{TiO}_2$ )
- 25 ف.1.9.2. طور الروتيل (Rutile)

25	ف2.9.2. طور الأنزاز (Anatase)
26	ف3.9.2. طور البروكيت (Brookite)
27	ف10.2. تطبيقات شرائح ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ )
27	ف11.2. تعريف التطعيم
27	ف12.2. لمحة تاريخية: الكاديوم (Cadmium)
28	ف13.2. عنصر الكاديوم
29	ف14.2. خصائص الكاديوم
30	ف15.2. إختيار المساند
30	ف16.2. تنظيف المساند
30	ف17.2. طريقة العمل والانتاج
32	مراجع الفصل الثاني

### الفصل الثالث : النتائج والمناقشة

36	ف1.3. المحور الأول : إختيار المعاملات التجريبية (the choise of experimental para.)
38	ف2.3. المحور الثاني :تأثير التطعيم واختيار نسبته (the effect of doping)
40	ف3.3. المحور الثالث:تأثير التطعيم بالمعادن (the effect of doping with metals)
42	ف4.3. المحور الرابع :التطعيم بالكاديوم (Cadmium Doping)
43	ف1.4.3. مطيافية رامان (Raman Spectroscopy)
44	ف2.4.3. مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis Spectroscopy)
46	مراجع الفصل الثالث
48	الخلاصة العامة
	الملخصات

# قائمة الجداول والأشكال

## قائمة الجداول

- 8 الجدول ف1.2. الخصائص الفيزيائية والكيميائية والبلورية لمختلف أطوار السيلسيوم ( $\text{SiO}_2$ )
- 10 الجدول ف2.2. الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأطوار ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $\text{TiO}_2$ )
- 14 الجدول ف3.2. الخصائص الكيميائية والفيزيائية لكل من ألكوكسيد ( $\text{SiO}_2$ ) و ( $\text{TiO}_2$ )
- 16 الجدول ف3.3. خواص عنصر الكادميوم ( $\text{Cd}$ )

## قائمة الأشكال

- 6 الشكل ف1.1. مخطط يوضح مختلف خطوات تحضير الطبقات الرقيقة
- 7 الشكل ف2.1. رسم تخطيطي يوضح مراحل لتشكيل الطبقات
- 8 الشكل ف3.1. أنماط النمو الطبقات الرقيقة
- 9 الشكل ف4.1. رسم تخطيطي لعكسات براغ
- 12 الشكل ف5.1. إكساء الطبقات الرقيقة بواسطة تقنية الإكساء بالبخ
- 12 الشكل ف6.1. إكساء الطبقات الرقيقة بالدوران
- 13 الشكل ف7.1. إكساء الطبقات الرقيقة بطريقة الغمس
- 14 الشكل ف8.1. رسم تخطيطي يوضح كيفية تشكيل الطبقات الرقيقة بواسطة الإكساء بالغمس
- 15 الشكل ف9.1. الجانب الفيزيائي لإكساء الطبقة الرقيقة بواسطة الإكساء بالغمس
- 15 الشكل ف10.1. مخطط يبين بعض طرق الإكساء
- 7 الشكل ف1.2. التمثيل المستوي لشبكة السيليسيوم : (أ) بلوري و (ب) لا بلوري و (ج) زجاجي
- 8 الشكل ف2.2. البنية البلورية لثنائي أكسيد السيليسيوم ( $\text{SiO}_2$ )
- 9 الشكل ف3.2. مخطط يوضح كيفية تحضير ( $\text{SiO}_2$ )
- 11 الشكل ف4.2. مخطط يوضح كيفية تحضير ( $\text{TiO}_2$ )
- 12 الشكل ف5.2. التمثيل البلوري لطور الروتيل
- 13 الشكل ف6.2. التمثيل البلوري لطور الأنتاز
- 13 الشكل ف7.2. التمثيل البلوري للبروكيت
- 15 الشكل ف8.2. فريدريك سترومبر وعنصر الكاديوم ( $\text{Cd}$ )
- 15 الشكل ف9.2. إستخلاص الكاديوم من تعدين الزنك وتكريره
- 16 الشكل ف10.2. مخطط يوضح مختلف مراحل تحضير محلول التطعيم

- 18 الشكل ف11.2. جهاز الإكساء بالغمس
- 24 الشكل ف 1.3. أطيايف النفاذية (T%) لعاكسات براغ (SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>)
- 25 الشكل 2.3. تغير لزوجة ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO<sub>2</sub>) مع نسبة تركيز النيكل
- 26 الشكل 3.3. أطيايف النفاذية لعاكسات براغ (SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) غير المطعمة والمطعمة بالنيكل
- 28 الشكل 4.3. أطيايف النفاذية لعاكسات براغ (SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) غير المطعمة والمطعمة بالمعادن الانتقالية (Cr و Co و Ni و Cu)
- 30 الشكل ف5.3. أطيايف إنزياح رامان لعاكسات براغ (SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) غير المطعمة والمطعمة بالكادميوم (Cd)
- 32 الشكل ف 6.3. أطيايف النفاذية (T%) لعاكسات براغ (SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) غير المطعمة والمطعمة بالكادميوم (Cd)

# المقدمة العامّة

لقد جذبت تقنية سائل-هلام اهتماما كبيرا وذلك لخواصها الفريدة من نوعها واتساع مجالات تطبيقها قد تم تطوير هذه الطريقة بشكل طبي على مدى العقود الثلاثة الماضية حيث تعطي نتائج ممتازة كما أنها سهلة التطبيق [1].

عرفت العقود الثلاثة الأخيرة توسعا كبيرا في استخدام الطبقات الرقيقة، مما جعل العلماء يتنافسون حول استحداث طرق سهلة وغير مكلفة في تحضيرها، إذ يعتبر كل من ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) وثنائي أكسيد السيليسيوم ( $SiO_2$ ) من الأكاسيد المعدنية التي تتميز بخصائص فريدة من حيث مجالات تطبيقاتها متعددة. تكمن أهميتها في كونها مواد ذات حزمة طاقة ممنوعة كبيرة تمكنها من أن تستعمل في مختلف التطبيقات كالمحسسات الكيميائية والكواشف الضوئية والمحفزات [2،3].

وقد قمنا باستعمال هذه الأكاسيد نظرا لكونها سامة وزهيدة الثمن ومقاومة للتآكل ويستخدم بكثرة بسبب قرينة انكساره وثابت عزله الكهربائي المرتفع [3]. يؤدي إدراج المعادن في مصفوفة ثنائي أكسيد التيتانيوم إلى تحسين أدائه وخلق مستويات طاقة بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل. كما أنّ كلا من ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) وثنائي أكسيد السيليسيوم ( $SiO_2$ ) استعملا كمزيج ( $SiO_2:TiO_2$ ) في مجال الطبقات المضادة للانعكاس (antireflective coating) والتحفيز الضوئي (photocatalysis) [4]. بالمقابل استخدم الأكاسيدان في إنجاز الطبقات الرقيقة الثنائية ( $SiO_2/TiO_2$ ) أو ما يسمى بعاكسات براغ (Bragg reflectors) تتكون هذه الأخيرة من تناوب طبقتين رقيقتين احدهما لثاني أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) له قرينة انكسار كبيرة ( $n_H$ ) والأخرى لثنائي أكسيد السيليسيوم ( $SiO_2$ ) قرينة انكساره أصغر ( $n_L$ ). يقوم مبدأ عمل هذه المرايا على شرطين أساسيين وهما الفرق في قرينة الانكسار ( $\Delta n > 1$ ) وعدد الطبقات الثنائية [4].

هذه الميزة جعلت مرايا براغ ( $SiO_2/TiO_2$ ) تستعمل في العديد من التطبيقات كطبقات عاكسة في أنظمة الخلايا الشمسية (reflective coating) والتوجيه الموجي (wave guide) والمرشحات البصرية (Optical filters) [5]. من أجل دراسة تأثير التطعيم على خصائص الطبقات الثنائية قمنا بتحضير محاليل من ثنائي أكسيد التيتانيوم مطعمة بالكادميوم (Cd) ولمعرفة خواص العينات التي حصلنا عليها استخدمنا تقنيات التحليل المختلفة المتمثلة في مطيافية رامان (Spectroscopie Raman) والذي يمكننا من معرفة طبيعة الأطوار وتطور حجم الحبيبات (D) واستعملنا كذلك مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis spectrometry).

ويكمن الهدف من عملنا هذا هو دراسة تأثير الكاديوم (Cd) على الخواص البنيوية والبصرية لعاكسات براغ ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ) ذات عدد خمس طبقات ثنائية (5 bilayers) المكسوة بتقنية الغمس عند سرعة السحب 4.35 سم.دق<sup>-1</sup> ومعالجة عند درجة حرارة التلدين 550°م لمدة 20 دقيقة.

قُسمت هذه المذكرة إلى ثلاث فصول بالإضافة إلى المقدمة العامة والخلاصة العامة والملخصات. أما الفصل الأول فكان بعنوان "عموميات حول طريقة السائل-هلام" تناولت فيه دراسة عامة حول طريقة السائل-هلام وبعض تطبيقاتها.

الفصل الثاني فكان بعنوان "التحضير والإجراء التجريبي والمواد المستعملة" تطرقنا فيه إلى:

✚ خصائص وأطوار ومجال تطبيقات كل من ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $\text{TiO}_2$ ) وثنائي أكسيد السيليسيوم ( $\text{SiO}_2$ ) ؛

✚ كيفية تحضير محلولي ( $\text{TiO}_2$ ) و ( $\text{SiO}_2$ ) ومحلول التطعيم بالكاديوم (Cd) ؛

✚ طريقة تحضير الطبقات الرقيقة الثنائية باستعمال تقنية الغمس.

الفصل الثالث فقد اشتمل على دراسة ومناقشة نتائج تأثير التطعيم بالكاديوم (Cd) على الخصائص البصرية للطبقات الثنائية لعاكسات براغ ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ). لأجل ذلك أُرِيع محاور كانت ضرورية لدراستنا، أولها هو المحور الأول وفيه تطرقنا إلى اختيار أحسن المعاملات التجريبية والتمثلة في سرعة السحب (4.35م.دق<sup>-1</sup>) وعدد الطبقات الثنائية (خمس طبقات) ودرجة حرارة التلدين (550°م) وزمن التلدين (20 دقيقة). أما المحور الثاني فكان موضوعه حول تأثير تطعيم عاكسات براغ ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ) بالنيكل (Ni) بينما المحور الثالث كان تعميما للتطعيم بعناصر أخرى وهي النحاس (Cu) والنيكل (Ni) والكوبالت (Co) والكروم (Cr). يبقى المحور الرابع وهو موضوع دراستنا ويُعنى بدراسة تأثير تطعيم عاكسات براغ بنسبة 2 ذري% على الخصائص البنيوية والبصرية. لتحقيق هذا الهدف استعملنا تقنيتي تحليل وهما مطيافية رامان ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية.

- M. Subramanian, S. Vijayalakshmi, S. Venkataraj and R. Jayavel, Thin Solid Films 516 (12) (2008) 3776–3782 01
- G. Wu, J. Wang, J. Shen, T. Yang, Q. Zhang, B. Zhou, Z. Deng, B. Fan, D. Zhou and F. Zhang, Mater. Res. Bull. 36 (12) (2001) 2127–2139 02
- Y. Jiang, M.J. Keevers, P. Pearce, N. Ekins-Daukes and M.A. Green, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 193 (2019) 259–269 03
- A. Antonello, M. Guglielmi, V. Bello, G. Mattei, A. Chiasera, M. Ferrari and A. Martucci, J. Phys. Chem. C 114 (43) (2010) 18423–18428 04
- Y. Jr Hung, Y.C. Liang, C.W. Huang, J.F. Shih, S. Hu, T.H. Yen, C.W. Kao and C.H. Chen, Opt. Lett. 42 (22) (2017) 4768–4771 05

# الفصل الأول الطبقات الرقيقة

تعد الفيزياء الطبقات الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة والتي تبلورت عنها وأصبحت فرعاً قائماً بحد ذاته [1]، حيث أسهمت الطبقات الرقيقة إسهاماً كبيراً في الدراسة أشباه الموصلات التي بدأ الاهتمام فيها منذ أوائل القرن التاسع عشر. أعطت فيزياء الطبقات الرقيقة فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية والكيميائية التي تختلف عن خواص المواد المكونة لها وهي في حالتها الحجمية (Bulk) [2]. تعرف هذه الأنظمة بأنها مواد تحضر على شكل طبقة أو عدة طبقات رقيقة بالترسيب المسيطر عليه للجزيئات أو الذرات أو الأيونات على ركيزة صلبة (Substrate) بحيث يشترط ألا يتجاوز السمك المايكرون الواحد ( $1 \mu\text{m}$ ) [3]. في حنايا هذا الفصل سنتطرق إلى التعرف على الطبقات الرقيقة ومفهومها ومبدأ وطرق ترسيبها وآليات نموها إضافة إلى تطبيقاتها. ونركز أيضاً على عاكسات براغ وتقنيات المختلفة من تقنيات الأكسدة وسنتعرف على تقنية سائل-هلام .

### ف1.1 مفهوم طبقة الرقيقة (Thin film Concept)

المبدأ الذي يركز عليه تكوين الطبقة الرقيقة لمادة معينة هي تركيب لعناصر هذه المادة في بعدين حيث البعد الثالث صغير جداً الذي يعرف بالسمك (thickness) ويستخدم مصطلح الطبقات الرقيقة لوصف يعبر عنه برتبة النانومتر (nm). إن تراكم طبقات عديدة من ذرات المادة لا يجب أن يتعدى سمكها واحد ميكرومتر ( $\mu\text{m}$ ) أو عدة نانومترات (nm).

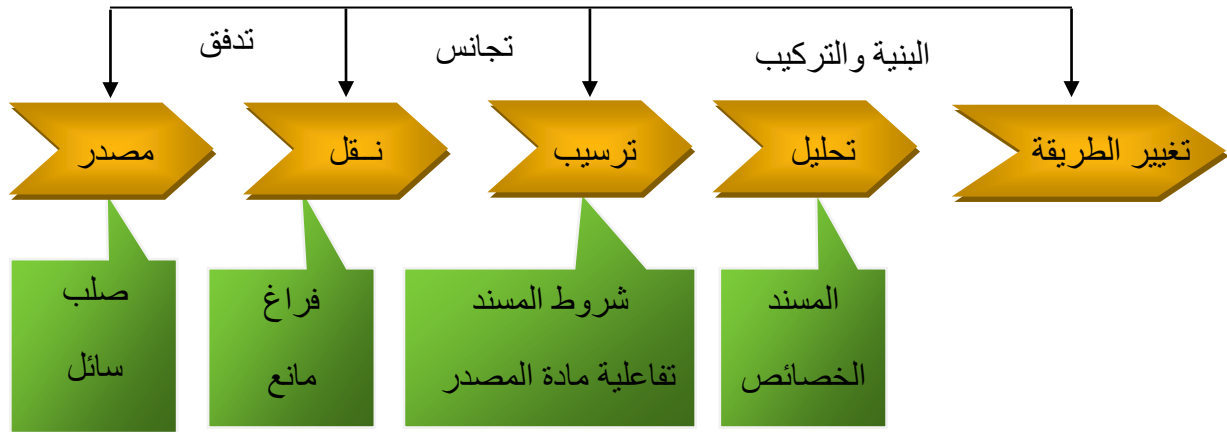
الميزة الأساسية الثانية لطبقة الرقيقة كونها تترسب على المسند (support)، وبناء على ذلك يجب أن نأخذ أهمية تركيب المسند الذي يؤثر على الخصائص البنيوية للطبقة [4].

### ف2.1 مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة (principle of thin films deposition)

لترسيب شريحة الرقيقة على سطح الركيزة الصلبة يجب أن تمرّ جسيمات المادة عبر وسط ناقل بحيث يكون في اتصال مباشر مع الركيزة. وبفضل قوى فاندار فالز (Van der Waals) تتماسك جسيمات هذه المادة على الركيزة أو تتفاعل معها كيميائياً [5] حيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات وقد تكون ذرات. أما بالنسبة لوسط النقل فقد يكون سائلاً أو غازاً أو فراغاً.

✚ حالة وسط النقل السائل (The state of the liquid transport environment) ؛ وهي طريقة شائعة الاستعمال لسهولة نسبية وانخفاض تكاليفها، مثل طريقة السائل-هلام (sol-gel) [6]، وطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD) [7].

✚ حالة وسط النقل غاز أو فراغ (The state of gas or vacuum transport environment) ؛ إذ يعتبر هذا الوسط الأكثر استخداماً في مختلف طرق الترسيب مثل الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD). كما يكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات [8]. ومن المثير للاهتمام أن نلاحظ أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة وغالباً ما يكون إعداد المسند خطوة مهمة جداً لترسيب طبقة الرقيقة للحصول على التصاق جيد وتستخدم عدة أساليب لتحقيق هذه الأغراض. الشكل الموالي (الشكل ف1.1). يوضح مختلف خطوات تحضير الطبقات الرقيقة [9].



الشكل ف1.1. مخطط يوضح مختلف خطوات تحضير الطبقات الرقيقة [9]

### ف3.1. آلية نمو الطبقات الرقيقة (Mechanisms growth of thin films)

مختلف طرق الترسيب المستخدمة في إنتاج شرائح أو طبقات رقيقة تتضمن عموماً ثلاث مراحل

أساسية:

✚ إنتاج المواد المرسبة (أيونات؛ جزيئات .....):

✚ نقل المواد المرسبة للركيزة وتكثيف المواد المرسبة على الركيزة لتشكيل شرائح صلبة.

#### ف1.3.1. مرحلة الترسيب (Deposition stage)

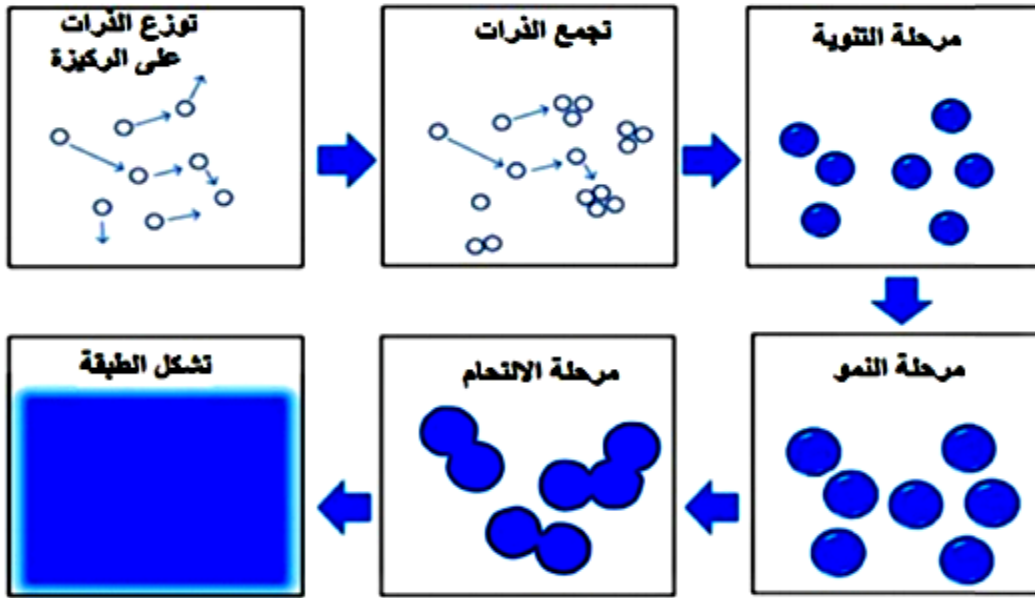
يظهر في هذه المرحلة على المسند، سواء كان الإكساء (coating) على سطح أو على السطحين، تجمعات عناصر صغيرة من المادة المرسبة. ترافق مرحلة الترسيب التغيرات التي تطرأ على حالة المادة وتتمثل في نقطة التحول التي تطور بنية المادة إلى بنية فيزيائية وكيميائية جديدة في شكل طبقة رقيقة [10].

## ف2.3.1. مرحلة الإلتحام (Coalescence step)

عند زيادة حجم النوى المشكلة في المرحلة السابقة تتكثف فيما بينها وتتقارب من بعضها تدريجيا مشكلة جزر على سطح الركيزة؛ بحيث تتميز هذه المرحلة بالتحام المجموعات فيما بينها لتشكل طبقة تغطي الركيزة [10]

## ف3.3.1. مرحلة النمو (Growth step)

مرحلة النمو هي المرحلة الأخيرة في تشكل الطبقات الرقيقة حيث يزداد حجم الجزر لتقترب من بعضها البعض لتصل إلى مرحلة الالتحام مشكلة حبيبات التي بدورها تشكل الطبقة الرقيقة على السطح الركيزة ويفصل بين الجزر ما يسمى بحدود الحبيبات. كما يبين الشكل ف2.1. مراحل النمو:



الشكل ف2.1. رسم تخطيطي يوضح مراحل تشكّل الطبقات [11]

فقد لوحظ تجريب ظهور ثلاث أنماط لنمو طبقات الرقيقة وهي:

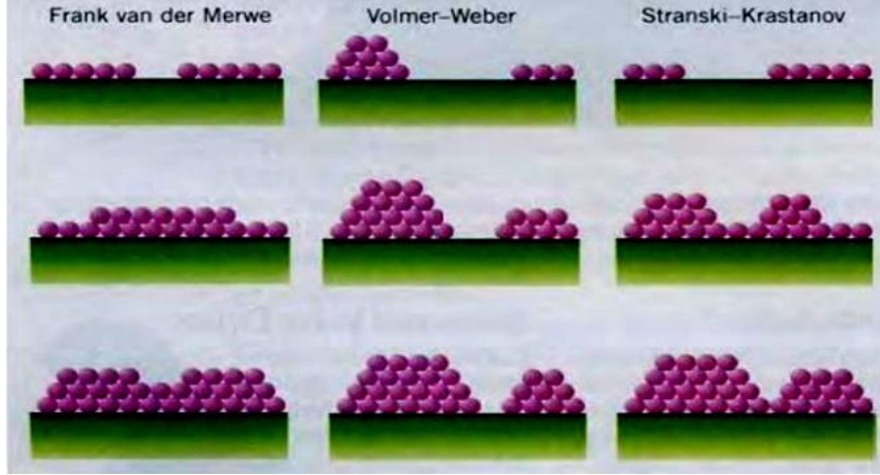
➤ نمط نمو ثنائي الأبعاد (D2)؛ أين يتم فيه ترسيب الذرات طبقة على طبقة الركيزة ويدعى عادة بنمط

(Frank- Van der Merwe) [12] ؛

➤ نمط ثلاثي الأبعاد (3D) ؛ وفيه تنمو الطبقات الرقيقة عموديا على سطح الركيزة على شكل مجموعات

و يسمى نمط (volmer\_webr) ؛

✚ نمط المختلط ويسمى عادة نمط (Stanski-krastanv) وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين [12]. يوضح الشكل ف.3.1. أنماط النمو:



الشكل ف.3.1. أنماط نمو الطبقات الرقيقة [13]

#### ف.4.1. تطبيقات الطبقة الرقيقة (Applications of thin films)

استخدمت الطبقات الرقيقة (Thin layers) في المجالات العلمية والتقنية وكانت لهذه التطبيقات العملية المختلفة أثرا واضحا في العديد من ميادين البحث؛ ومن هذه التطبيقات [14]:

##### ف.1.4.1. التطبيقات الإلكترونية (Electronic applications)

تم استبدال أجزاء كثيرة من الدارات الإلكترونية بالأقلام الرقيقة التي تعطي نفس الميزات وبكفاءة أعلى كالمكثفات والترانزستورات والمقومات المتغيرة ومحولات الطاقة الكهروضغطية وأجهزة الموجات الصوتية السطحية [15].

##### ف.2.4.1. التطبيقات البصرية (Optical applications)

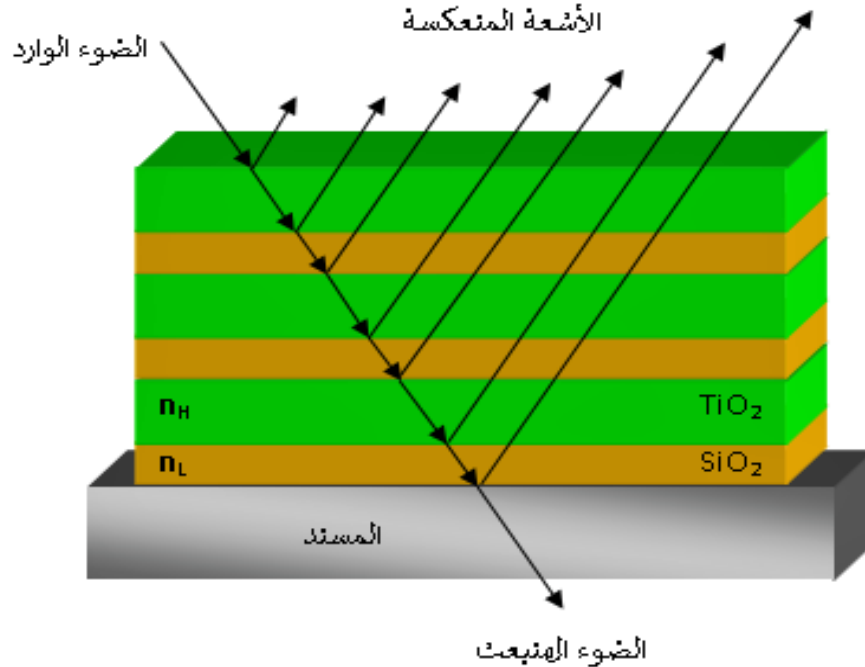
تم استعمال الطبقة الرقيقة في صناعة الخلايا الشمسية (Solar cells) وصناعة الألياف البصرية (Optical fibers) المستخدمة في نقل المعلومات والاتصالات وصناعة المرشحات البصرية (Optical filters) والظلاء المضادة للانعكاس (Antireflective coating) لتقليل الخسائر المصاحبة لانعكاس الضوء وصناعة الكواشف الضوئية (Optical detectors).

## ف.3.4.1. التطبيقات المغناطيسية (Magnetic applications)

تمّ توظيف الأغشية الرقيقة في صناعة نبائط (Devices) تخزين البيانات في الحاسبات الألكترونية ؛ من المعروف أن أوساط التخزين هذه قد بلغت ساعاتها التخزينية قيما كبيرة من المعلومات ضمن أحجام صغيرة للنبائط المصنعة. كما تم استعمال الأغشية الرقيقة في صناعة الأقراص الليزرية المدمجة (Compact laser-discs).

## ف.5.1. عاكسات براغ (Bragg reflectors)

في نفس السياق، تعتبر عاكسات براغ طبقات رقيقة تعتمد في عملها على التناوب بين مادتين مختلفان في قرينة الإنكسار ( $n$ ). تترسب المادتان بشكل متناوب يحقق الترتيب مادة ضعيفة قرينة الإنكسار ( $n_L$ ) تتبعتها المادة ذات قرينة الإنكسار الكبيرة ( $n_H$ ). يشترط لتحقيق مبدأ عملها كون الفارق بين قرينتي الانكسار أكبر من الواحد ( $1 \leq \Delta n$ ). في الكثير من الحالات يستعمل ثنائي أكسيد السيلسيوم ( $\text{SiO}_2$ ) ذو قرينة الإنكسار  $n=1.51$  وثنائي أكسيد التيتانيوم ( $\text{TiO}_2$ ) ذو قرينة الإنكسار  $n=2.56$  (أنظر الشكل ف.4.1).



الشكل ف.4.1. رسم تخطيطي لعاكسات براغ

## ف.1.6. تطبيقات عاكسات براغ

تعتبر عاكسات براغ عنصر فعال في الاتصالات الضوئية حيث يمكن ان نستعملها في تطبيقات عديدة ومنها:

✚ كاشف ضوئي لقياس بعض المقادير الفيزيائية والكيميائية كالضغط و درجة الحرارة....الخ [16]؛

✚ مرشح ذو انتقائية عالية للطول الموجي [17]؛

✚ تجويف رنين ليزر [18]؛

✚ ألياف الضوئية.

تحتاج عاكسات براغ إلى دقة وتكنولوجيا عالية لصناعتها؛ ومع كل هذا تعد عديدة ومتنوعة في إستعمالاتها وهو ما يميزها على أن أهميتها كبيرة جدا في الضوء. وتحضر عاكسات براغ منها فيزيائية منها وكيميائية ونخص بذكر طريقة سائل هلام (Sol-gel process).

## ف.1.6. طريقة السائل-هلام (Sol-gel process)

تعتبر هذه الطريقة من أكثر الطرق شيوعا واقتصادا في إنتاج الطبقات الرقيقة. بحيث يشكل محلول مكون من المتفاعلات مذابة في كحول؛ قد يكون المذيب مادة محفزة -حمض أو قاعدة- مع الماء [19]. وبما أنها تهدف إلى تحضير سائل قد يتحول مع مرور الوقت إلى هلام ثم إلى أشكال أخرى كالمساحيق مثلا للحصول على سائل وجب إلتقاء الألكوكسيد مصدر المعدن ومذيب كحول ولتسريع التفاعل نضيف لما سبق حمض+ماء أو قاعدة +ماء. في حالة دراستنا نستعمل الالكوكسيدات التيتانيوم والسليسيوم للحصول على أكسيدي السيليوم ( $SiO_2$ ) والتيتانيوم ( $TiO_2$ ).

## ف.1.7. محاسن و عيوب طريقة سائل-هلام

مثل كل التقنيات التي تختص في صناعة الطبقات الرقيقة فإن تقنية سائل-هلام لها محاسن و عيوب، نذكر منها :

## ف.1.7.1. المحاسن (Advantages)

✚ الحصول على مواد ذات درجة النقاوة عالية مع إمكانية مراقبة تكوين المنية المجهرية للمادة المصنوعة في التقنيات المختلفة، كما أنّ الطبقات التي نحصل عليها تكون لديها تجانس كيميائي وتكون مطلوبة جدا ؛

- ✚ تقنية سائل هلام تمنح إمكانية إدخال مواد جديدة في شكل مواد قابلة للذوبان ؛
- ✚ درجات الحرارة المستخدمة في هذه العملية عموما تكون أقل من تلك المستخدمة في العمليات الأخرى ؛
- ✚ تطبق على أشكال وأحجام مختلفة و هي بسيطة وتسمح بترسيب المحلول و تكوين سمك مختلف وأنواع مختلفة من الطبقات.

### ف.2.7.1. العيوب (Inconvenience)

- ✚ مواد البدء الأول مكلفة بعض الشيء ؛
- ✚ مع استخدام كمية كبيرة من المحلول مع إمكانية تعرض العينة للرطوبة ؛
- ✚ وقت العملية غالبا ما يكون طويلا وتستخدم فيه كمية كبيرة من المحلول ؛
- ✚ وجود مشاكل في مرحلة التجفيف مثل التشقق و الالتواء.

في المرحلة الثانية التالية وللحصول على طبقات رقيقة من ألكوكسيدات تستعمل عدة تقنيات لإكساء مساند مختلفة. وعلى سبيل المثال لا الحصر نذكر تقنيات منها:

✚ الإكساء بالبخ (Spray coating)؛

✚ الإكساء الدوران (Spin coating)؛

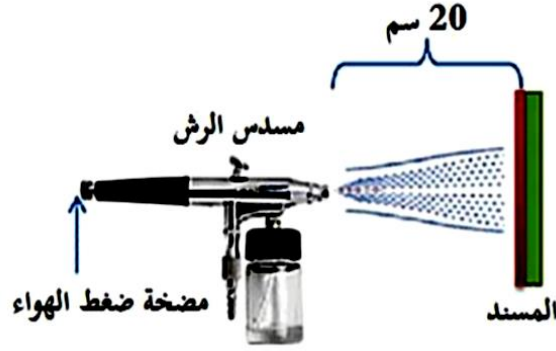
✚ الإكساء الغمس (Dip coating).

### ف.8.1. تقنيات الإكساء (techniques of deposition)

تسمح لنا طريقة السائل-هلام بتحضير طبقات نانومترية رقيقة، حيث مكنت من تطوير عدة طرق لترسيب هذه الطبقات. وضعت العديد من الطرق لترسيب الطبقات الرقيقة على مساند مع واختيار طريقة ترسيب معينة تعتمد على خصائص المساند. الطرق المذكورة أدناه هي الأكثر استعمالا صناعيا ومخبريا.

#### ف.1.8.1. الإكساء بالبخ (Spray coating)

تحضر الطبقات الرقيقة بهذه الطريقة من خلال رش المحلول أملاح المادة المراد تحضير الطبقة منها على قواعد ساخنة وبدرجة حرارة معينة حيث تعتمد على نوع المادة المستعملة. تتضمن هذه الطريقة توليد ضباب من المحلول حتى يصل إلى الطبقة حيث يتم كسوتها (أنظر الشكل ف.5.1).



الشكل ف5.1. إكساء الطبقات الرقيقة بواسطة تقنية الإكساء بالبخ [20]

### ف.2.8.1. الإكساء بالدوران (Spin coating)

يعتمد مبدأ هذه الطريقة على وضع المحلول بشكل منتظم فوق الرقيقة (في المركز) ومن ثم يتوزع على كامل سطح الرقيقة بفعل قوة الطرد المركزي [22.21]. حيث تمكن طريقة الإكساء بالدوران من الحصول على وجه واحد مرسب. تتم عملية الترسيب وفق عدة مراحل :

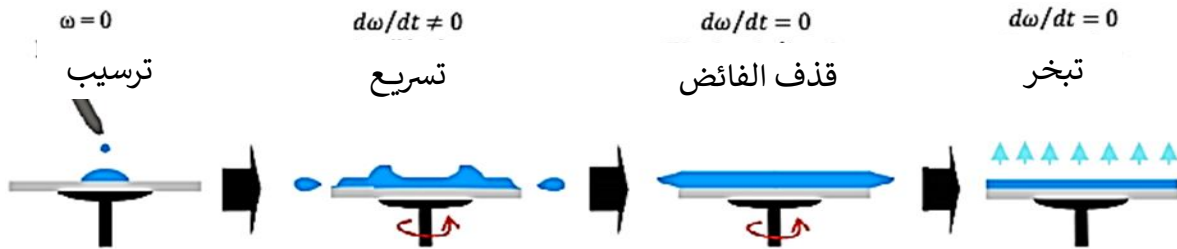
أ. وضع المحلول و توزيعه على سطح المسند ؛

ب. بداية الدوران : بفعل التسارع يتدفق السائل نحو الخارج، حيث تؤدي قوة الطرد المركزي إلى تجانس توزيع المحلول ؛

ج. تسمح سرعة الدوران الثابتة بطرد السوائل الزائدة في شكل قطرات والحد من سمك الطبقة بشكل منتظم؛

د. تبخير المذيب وذلك للحصول على طبقة ذات سمك منخفض، وفي هذه الخطوة تتحول المادة إلى جيلاتين و يكون سمك الطبقة متناسبا عكسيا مع الجذر التربيعي لسرعة الدوران. ونوضح هذا في الشكل

ف.6.1.



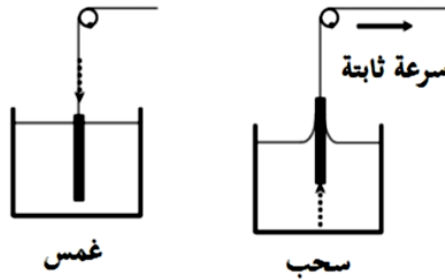
الشكل ف6.1. إكساء الطبقات الرقيقة بالدوران [23]

يتعلق سمك الطبقة الرقيقة الناتجة بالسرعة الزاوية والتسارع وقت العملية وكمية المحلول (عادة نستعمل قطرة أو قطرات) وتركيز الأنواع في المذيب والكتلة المولية واللزوجة. درجة الحرارة غرفة التحضير والظروف المحيطة لها أيضا تأثيرا كبيرا على جودة الطبقات المرسبة. فمن خلال السيطرة على معالم دوران العينة فإنه يمكننا حساب سمك الطبقة من المعادلة التالية [24].

$$h = c. \left( \frac{3\eta e}{2\rho\omega^2} \right)^{1/3} \quad (\text{م.ف.1.1.})$$

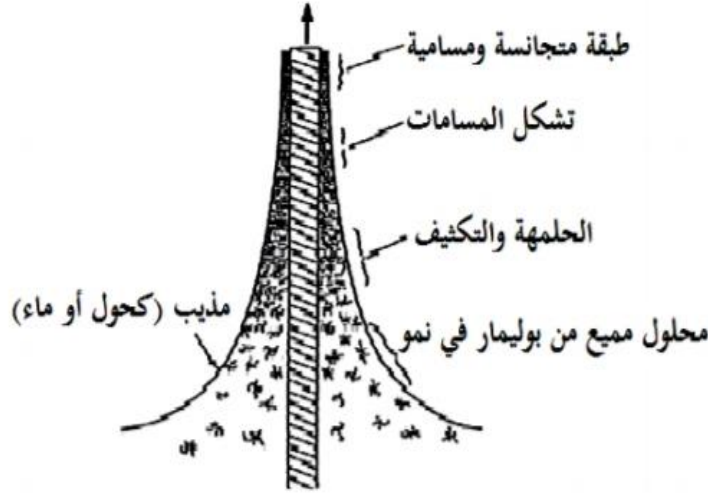
### 3.8.1. الإكساء بالغمس (Dip coating)

يتم في هذه العملية غمر المسند في المحلول ثم إخراجها تحت ظروف محكمة بحيث تؤثر سرعة غمر وإخراج المسند على سمك الطبقة المتكوّنة، ينتشر السائل على المسند فتتشكل طبقة مسامية متجانسة ملتصقة به [25]. مبدأ عمل هذه الطريقة هو غمر المسند في المحلول ثم السحب بسرعة ثابتة دون اهتزاز وفي درجات حرارة محددة [26.27]. تعتبر سرعة السحب ولزوجة السائل عاملان يساعدان في تحديد سمك و تجانس الطبقة المرسبة [24]. ولهذه التقنية ثلاثة خطوات تلخص في غمر المسند وسحبه ومن ثمّ تتم عملية تبخر المركبات المتطايرة. هذا مانبينه في هذا الشكل (ف.7.1).



الشكل ف.7.1. إكساء الطبقات الرقيقة بطريقة الغمس [28]

يتأثر سمك الطبقة الرقيقة عليها بوجود عوامل أساسية تتمثل في لزوجة المحلول والضغط وقوة السحب وقوة الجاذبية والتوتر السطحي والتدرج في التوتر السطحي [28]. الشكل (ف.8.1). يبين التغيرات الهيكلية للطبقة المتشكلة انطلاقا من تبخير المذيبات والتكثيف والقوات الداخلة كل هذه الظواهر الفيزيائية والكيميائية تحدث في آن واحد.



الشكل ف.8.1. رسم تخطيطي يوضح كيفية تشكل الطبقات الرقيقة بواسطة الأكساء بالغمس [24]

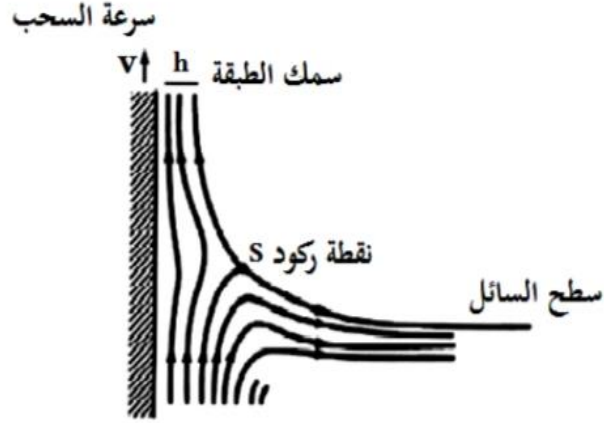
من أجل الحصول على سمك معين بإمكاننا ضبط بعض الإعدادات كالتحكم في لزوجة السائل وفي سرعة سحب الطبقة ويمكن حساب السمك انطلاقاً من المعادلة (م.ف.2.1.) [24]:

$$h = 0.8 \sqrt{\frac{\eta v_0}{\rho g}} \quad (\text{م.ف.2.1.})$$

عندما تكون عملية الطلاء سريعة مع وجود لزوجة منخفضة كما هو الحال في عملية سائل هلام، فإنه في كثير من الأحيان نأخذ بعين الاعتبار شد السطح وبحسب السمك وفقاً للمعادلة (م.ف.3.1.) [30]:

$$h = 0.94 \cdot \frac{(\eta v_0)^{2/3}}{\gamma_{lv}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (\text{م.ف.3.1.})$$

عندما تنقص سرعة السحب فإننا نحصل على طبقة ذات سمك أقل؛ هذا الاختلاف في السرعة يمكن أن يقترن اختبارياً بتخفيف المحلول لأجل إنقاص التركيز ومن ثم التقليل من كمية المادة التي يحتويها السائل [30] ونوضح هذا في الشكل (ف.9.1.).



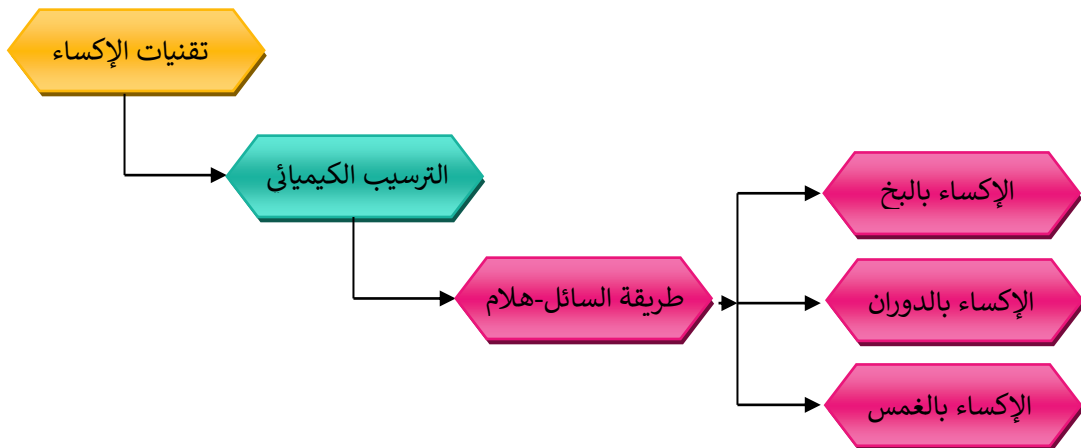
الشكل ف 9.1. الجانب الفيزيائي لإكساء الطبقة الرقيقة بواسطة الإكساء بالغمس [24]

#### أ- محاسن تقنية الاكساء بالغمس (Dip coating advantages)

- ✚ درجة الحرارة المنخفضة والتجانس و النقاوة العالية للطبقات الرقيقة ؛
- ✚ التحكم في ستوكيومترية الطبقات الرقيقة وإمكانية التحكم في نسبة التطعيم.

#### ب- العيوب تقنية الإكساء بالغمس (Dip coating Inconvenience)

- ✚ ارتفاع أسعار المواد الألكوكسيدية الأولية؛
- ✚ الكميات الكبيرة المحفزة في المذيبات العضوية والمشاكل التي تسببها. ونوضح هذا في الشكل (ف.10.1).



الشكل ف 10.1. مخطط يبين بعض طرق الإكساء [28]

من خلال هذا الفصل تعرفنا على طرق الترسيب الطبقات الرقيقة وكذلك آليات نموها، حيث أنّ استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها نوع المادة المستخدمة وتعرفنا أيضا عاكسات براغ واستعمالاتها ولا ننسى أيضا تقنيات سائل هلام وتقنية الإكساء.

- G .HASS and R .E.THUN ,’’Physics of thin films’’, Academic press, New York, [1]  
(1966).
- K. L. CHOPRA, "Thin film phenomena", Mc Graw-Hill Book Co, New York , [2]  
(1969).
- K.L.Chopra and I.Kaur, "Thin Film Devices Applications", Plenum Press New [3]  
York,(1983).
- F.J.Yusta,M.L.Hitchman and S.H.Shamlia,J.Mater.chem,7(1997). [4]
- A. Rahal, thèse de magister, Université d’El oued, Algeria, (2013). [5]
- S. SAKKA, "Handbook of sol-gel science and technology", kluwer academic [6]  
publishers, New York, USA, (1995
- A. Beggas, B. Benhaoua, A. Attaf and M. S. Aida, Elsevier Optik, 127, P. 8423- [7]  
8430 (2016).
- H. FREY and H. R. KHAN, "Handbook of thin-filmtechnology", Springer [8]  
Germany, P. 225-251, (2015).
- N. Attaf, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1.Algeria.(2003). [9]
- A. NecmeddinYazici, O. Mustafa, ztas- MetinBed’ir, Journal of Luminescence [10]  
104(2003) 115stantine1, Algeria, (2003)
- O.Darafad.Elaboration et Caractérisation des couches Minces de Sulfure de [11]  
Zinc Préparées par Spray Ultasonique .thèse de magister.unviersité de  
constantine.2010
- L. Paawlowski. Dépôts physiques, techniques microstructures et propriétés [12]
- A. NecmeddinYazici, O. Mustafa, ztas- MetinBed’ir, Journal of Luminescence [13]  
104(2003) 115
- A. S. Jabbar , university of technology Iraq, thesis M.Sc, (2006)Presse [14]  
polytechniques, universitaires romandes, (2003).
- J. R. SON, "Thin film Technologies", 2nd ed, (1986). [15]
- G.J Veldhuist and all," An Intergrated Optical Bragg Reflector Used as a [16]  
Chemo-Optical Sensor ", Appl.Opt .7.I23-I26,1998

- Thomas E Murphy , " Design Fabrication and Measurement Integrated Bragg Grating Optical Filters-Doctor of Philosophy ", Rice University February 2001 [17]
- Tomas.E.Murphy," Integrated optical Grating-Based Matched Filters For Fiber Optic Communications " ,Thesis Mater 1996 [18]
- A. Moustaghfir, Thèse de doctorat, Université BLAISE PASCAL (2004). [19]
- D. Meyerhofer, J. of Appl. Phys, 49 (1978) 3993 [20]
- <http://www.clean.cise.columbia.edu/process/spintheory.pdf> [21]
- K. R.Murali, S. Kumaresan, Chalcogenide Lettres 6-1 (2009) 17- 22 [22]
- R. Mechiakh, Bensaha and R. Gheriani, Proceedings Fourth Arab Congress on Materials Science ACMS–IV.Tripoli, Libyep 298 (2005). [23]
- C. J. Brinker ,A.J. Hurd ,K. J. Ward and Mackenzie ,Fundamentals of solgel thin films formation ,Wiley ,New York ,(1988) [24]
- R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua, Optical Material. 30(4) (2007) 645-651 [25]
- D. Adnane, Thèse de Magister, Université de Constantine (2005). [26]
- F. Cesbron, P. Lebrun, J. M. Le Cléach and J. Deville, Quartz et autres minéraux de la silice, Minéraux et fossiles, Hors-série 11p100 (2000) [27]
- عبد الصمد رحيم، ماستر كيمياء المواد، جامعة سكيكدة (2017) [28]
- D. E. Bornside, C. W. Macosko and L.E. Scriven, J. Imaging Technol, 13 (1987) 122 [29]
- R. Mechiakh, Bensaha and R. Gheriani, Proceedings Fourth Arab Congress on Materials Science ACMS–IV.Tripoli, Libyep 298 (2005). [30]

## الفصل الثاني

طرق التحضير والمواد

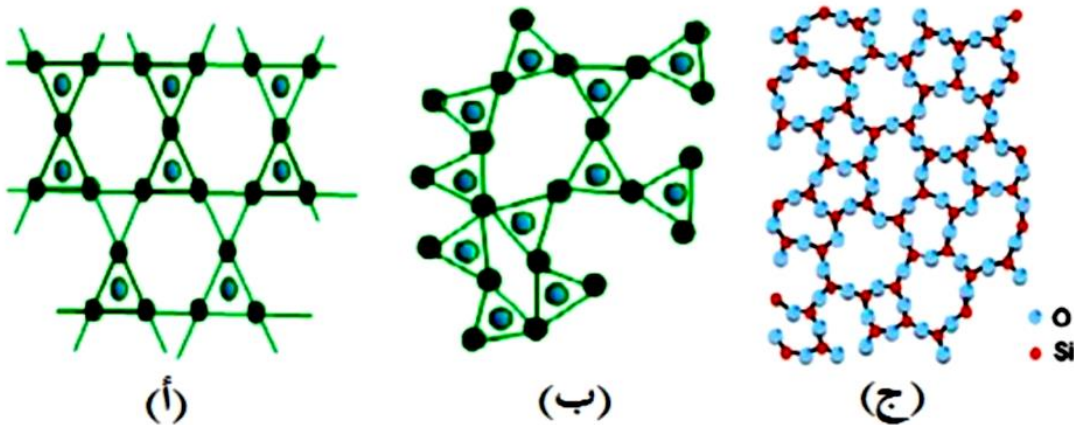
المستعملة و التجريب

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 من هذا الفصل أو الباب الثاني فخصص للمادة تحت معرفة طرق التحضير والمواد المستعملة من ثنائي أكسيد السيليسيوم كما إخترا ثنائي أكسيد التيتانيوم للمزايا العديدة له وتوفره في شكل نقي أو ضمن مركبات أخرى حيث كثر استخدامه في مجالات عديدة في الآونة الأخيرة وسنتطرق فيه إلى معرفة تطبيقاته وخصائصه، مع ذكر التطعيم وأنواعه وأيضا عنصر الكاديوم وكيف نطعم به

### ف1.2. ثنائي أكسيد السيليسيوم ( $\text{SiO}_2$ )

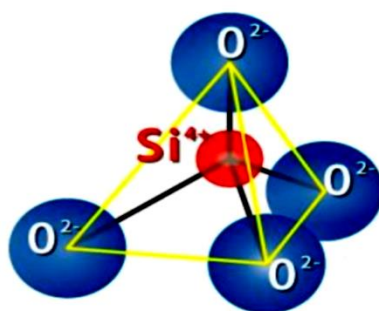
ثنائي أكسيد السيليسيوم ( $\text{SiO}_2$ )، هذه المادة العجيبة التي استطاعت مركباتها أن تكتسح جميع مجالات الحياة في عالمنا المعاصر، وخاصة المجالات الصناعية المتعددة ذات الطابع التقني المتقدم، ابتداء من تحسين ومعالجة التربة وانتهاء بأبحاث الفضاء. ثنائي أكسيد السيليسيوم يتواجد في رمل الكوارتز الذي يغطي العديد من المساحات الشاسعة من الكرة الأرضية. رمال السيليكا (الكوارتز) هي صخور رملية تحتوي على نسبة عالية من ( $\text{SiO}_2$ ) على شكل حبيبات معدن الكوارتز مع نسبة ضئيلة من الشوائب وأكاسيد المعادن. يعتبر ثنائي أكسيد السيليسيوم المصدر الأساسي لصناعة الزجاج العادي والبلوري كما انه يتميز باستقراره الكيميائي وانه عازل فعال جدا وهو يوجد تحت أصناف مختلفة بلورية وزجاجية وبلورية [1]. الشكل (ف1.2) يبين المستوي البنيوي لثنائي أكسيد السيليسيوم ( $\text{SiO}_2$ ).



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

### ف2.2. البنية البلورية لثنائي أكسيد السيليسيوم (SiO<sub>2</sub>)

طبيعيا السيليسيوم يظهر في حوالي 13 تركيب مختلف ذاتخواص مختلفة، فهو يمتاز بالشكل البلوري المعتاد الأولى (O) وهو الذي يكون مستقرا عند درجات الحرارة دون 37°م والضغط الجوي العادي ويتحول إلى نوع (B) عند تسخينه إلىدرجات حرارة أعلى وهو كذلك مستقر و نيته البلورية رباعية الأوجه ذات صيغة كيميائية SiO<sub>4</sub> فالبلورة مكونة من أربع ذرات من الأكسجين وذرة من السيليسيوم كما الشكل (ف2.2).



الشكل ف2.2. البنية البلورية لثنائي أكسيد السيليسيوم (SiO<sub>2</sub>) [3]

### ف3.2. خصائص ثنائي أكسيد السيليسيوم (SiO<sub>2</sub>)

الجدول ف1.2. الخصائص الفيزيائية والكيميائية والبلورية لمختلف أطوار السيليسيوم (SiO<sub>2</sub>) [4]

البنية		الكريستوباليت (Cristobalite)		الكوارتز (Quartz)		الخصائص	
التريديميت (Tridymite)		ألفا (α)	بيتا (β)	ألفا (α)	بيتا (β)		
بيتا (β)	ألفا (α)	ليس له لون	ليس له لون	ليس له لون	ليس له لون	اللون	الفيزيائية
2.35	2.35	2.33	2.33	2.65	2.65	الكثافة	
2.183	2.265	2.205	2.333	2.533	2.648	الكتلة الحجمية (g/cm <sup>3</sup> )	
-1.469	-1.471	1.479	-1.485	1.54-1.53	-1.544	قرينة الانكسار	الكيميائية
1.473	1.488	1.487	1.487	1.553	1.553	الصيغة	
SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	الإستقرارية	
غير مستقر	شبه مستقر	غير مستقر	شبه مستقر	غير مستقر	مستقر	مسافة الرابطة Si-O (nm)	البلورية
-0.153	-0.154	0.151	-0.158	0.162	0.161	الزاوية Si-O-Si (°)	
0.155	0.171	0.169	0.169	153°	144°	البنية البلورية	
سداسية	معيني قائم	مكعبة	مربعة	سداسية	مثلثية	المعاملات البلورية (Å)	
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 السيليسيوم ( $\text{SiO}_2$ )

يتم تحضير محلول ثاني أكسيد السيليسيوم ( $\text{SiO}_2$ ) انطلاقا من مزج المواد الأولية التالية:

✚ ألكوكسيد السيليسيوم (tetraethyl-orthosilicate) ذي الصيغة الكيميائية  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$  ؛

؛ (TEOS ; 98.0% (GC) Fluka-Chemica)

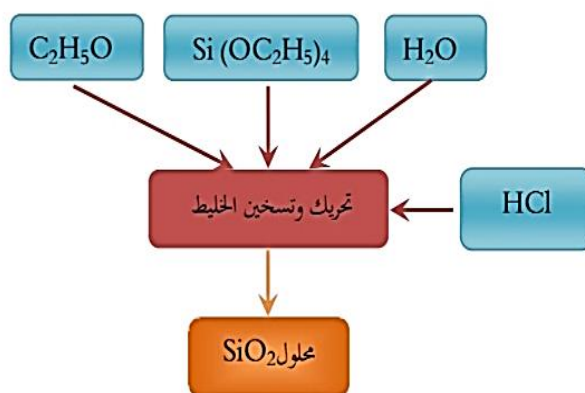
✚ الإيثانول (Ethanol) يستعمل كمذيب صيغته الكيميائية  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ ؛

✚ نضيف بضع قطرات من حمض الهيدروكلوريك (AcideChlohydrique) والذي يستعمل كمحفز

وصيغته الكيميائية  $(\text{HCl})$ ؛

✚ الماء المقطر  $(\text{H}_2\text{O})$ .

فإذا علمنا أن ذوبان الكوكسيد السيليكا (TEOS) في الماء صعب وبطيء، فإن عملية تسخينه تبدو ذات أهمية لذلكنمزجه مع الماء المقطر  $(\text{H}_2\text{O})$  والإيثانول  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$  عند درجة حرارة لا تتعدى درجة تبخر الإيثانول. حسب المخطط، نضيف الحمض  $(\text{HCl})$  لتحفيز التفاعل مع التسخين والتحرك المستمر. المحلول المحصل عليه شفافونقي[4]. يبين المخطط التالي (الشكل ف3.2) كيفية تحضير محلول ثاني أكسيد السيليسيوم  $(\text{SiO}_2)$ .



الشكل ف3.2. مخطط يوضح كيفية تحضير  $(\text{SiO}_2)$ [5]

#### ف5.2. ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $\text{TiO}_2$ )

ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $\text{TiO}_2$ ) أو أكسيد التيتانيوم الرباعي هو أكسيد يتكون طبيعيا للتيتانيوم وله الصيغة الكيميائية  $(\text{TiO}_2)$ . عندما يستخدم كخضاب فإنه يسمى التيتانيوم الأبيض أو الأبيض الصلب (pigment white 6) وهو مشهور بسبب استخداماته الكثيرة بدءا من الدهان وواق من الشمس إلى استخدامه في تلوين الطعام. شهد ثاني أكسيد التيتانيوم اهتماما كبيرا في مخابر البحوث العالمية نظرا لامتيازه بخصائص عديدة يمكن ايجازها كما يلي:

✚ خصائص ميكانيكية قوية [6]؛

✚ استقرار كيميائي [7]؛

✚ شبه موصل مثالي [8]؛

✚ غير سام [7].

ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) هو نصف ناقل من نوع السالب (N-Type) ويتميز بنطاق ممنوع ( $E_g$ ) عرضه يتراوح بين 3.46 و 3.04 إلكترون-فولط. كما لديه مقاومة نوعية تقدر بـ  $10^{12}$  أوم-سم ( $\Omega.cm$ ) عند درجة حرارة 25°م. كما له شفافية عالية في المجال المرئي. يستعمل كدهان في كل أنواع الطلاء بسبب قرنية انكساره العالية والتي تؤدي إلى لمعان الطلاء حيث يتراوح بين 2.82 و 2.84 حسب نوع التركيب.

يستخدم في شكله النقي كإضافة غذائية إلى المواد الصيدلانية. مركب ( $TiO_2$ ) هو الأكثر تحرياً من ناحية الدراسة السطحية للأكاسيد المعدنية [9].

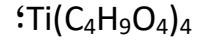
**ف6.2. أهم خصائص ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ )** بعض خصائص الفيزيائية والكيميائية لأطوار ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) ونبين هذا في الجدول أدناه (ف2.2) [10].

البروكيت (Brookite)	الأناتاز (Anatase)	الروتيل (Rutile)	الخصائص	
معين مستقيم	رباعية الأضلاع	رباعية الأضلاع	الثنى البلورية	
9.184	3.784	4.549	a	المعاملا
5.447	3.784	4.549	b	ت
5.145	9.514	4.959	c	البلورية (A)
4.17	3.84	4.26	الكتلة الحجمية ( $g/cm^3$ )	
2.59	2.57	2.75	معامل الانكسار	
–	3.23	3.02	الفجوة (eV)	
–	1825	1850	درجة حرارة الانصهار (°م)	
–	8	10	معامل التمدد الحراري ( $k^{-1} \times 10^{-1}$ )	
–	80	100	ثابت العزل الكهربائي	
79.890	97.890	79.890	الكتلة المولية (g/mol)	
–	2.5	5	الناقلية الكهربائية عند 20°م ( $w.m^{-1}.k^{-1}$ )	
8	4	2	Z	
غير قابل للذوبان	غير قابل للذوبان	غير قابل للذوبان	الماء	الذوبانية
غير قابل للذوبان	غير قابل للذوبان	غير قابل للذوبان	أكسيد آخر	
–	–	2.96	مسافة الرابطة Ti–Ti ( $Å$ )	
1.95	1.917	1.959	مسافة الرابطة Ti–O ( $Å$ )	

ف7.2. تحضير ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ )

يحضر ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) من نوع مجموعة مواد أولية وهي [10]:

✚ (Tétrabutly- Orthotianate ;TBOT 99 ,5% Reindel\_de Haen) وصيغته الكيميائية

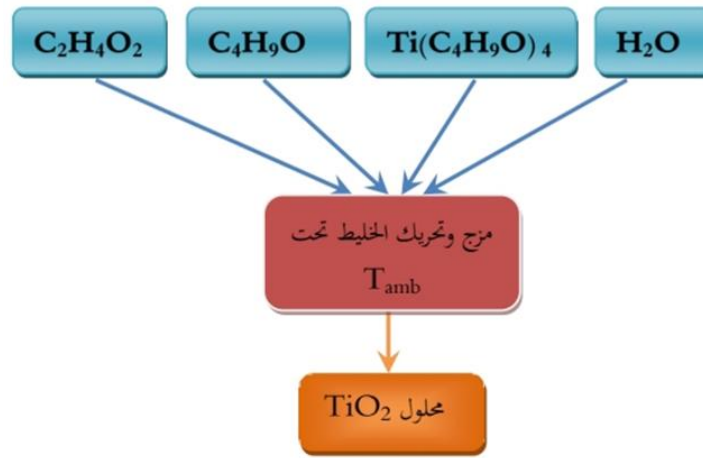


✚ المذيب وهو (Butanol) و صيغته الكيميائية ( $C_4H_9OH$ ):

✚ المحفز: وهو حمض الخليك (acide acétique) و صيغته الكيميائية ( $C_2H_4O_2$ ).

✚ الماء المقطر ( $H_2O$ ).

نقوم بخلط هذه المكونات بطريقة دقيقة. كما هو مبين في الشكل أدناه؛ نقوم بتحريك المزيج؛ المتكون من البيثانول (Butanol) وألكوكسيد التيتانيوم (TBOT) و حمض الخليك (acide acétique) مع الماء المقطر ( $H_2O$ )؛ عند درجة الحرارة الغرفة. المزيج المحصل عليه مصفر صاف [4]. الشكل ف4.2. يوضح خطوات تحضير ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) [10].



الشكل ف4.2. مخطط يوضح كيفية تحضير ( $TiO_2$ ) [10]

ف8.2. الخصائص وأطوار الثنائي أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ )

هو عبارة عن نصف ناقل، يوجد بعدة أشكال بلورية مختلفة أناتاز (Anatase) و روتيل (Rutile) و بروكيت (Brookite) [11]. وهذا متعلق بالشروط النظامية (درجة الحرارة والمحيط و الضغط) [12]. إن مركب ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) ذو البنية وحيدة البلورة (monocrystalline) الأكثر استعمالاً من ناحية الدراسة السطحية للأكاسيد المعدنية في تركيب الأناتاز والروتيل، حيث التموضع الأساسي يتكون من ذرة التيتانيوم محاطة بستة ذرات من الأكسجين [13].

وعليه فإن البعد البلوري لثاني أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) يحسب انطلاقا من علاقة دباي شرر (Debey Scherrer)، الموضحة في المعادلة (م.ف.1.2) [15.14]:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{م.ف.1.2})$$

(D) تعبر عن حجم الحبيبات وحدتها هي النانومتر (nm)؛

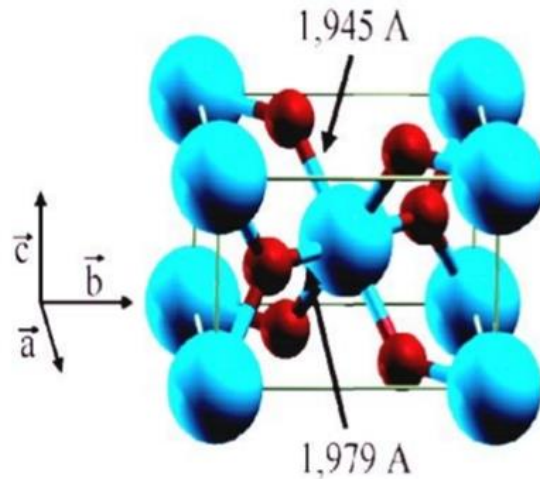
( $\beta$ ) ويعبر عن العرض عند منتصف الارتفاع (Full width at half maximum)؛

( $\lambda$ ) فهي طول موجة الاشعاع المستعمل و (K) ثابت.

ف.9.2 أطوار ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ )

ف.1.9.2 طور الروتيل (Rutile)

يعتبر الروتيل من العوازل يتميز ببنية رباعية الأوجه ذو شكل موشوري، حيث يمثل أكثر صور ثنائي أكسيد التيتانيوم النقاوة وانتشارا في الطبيعة. ويوضح هذا الشكل تمثيله (ف.5.2) [17.16].

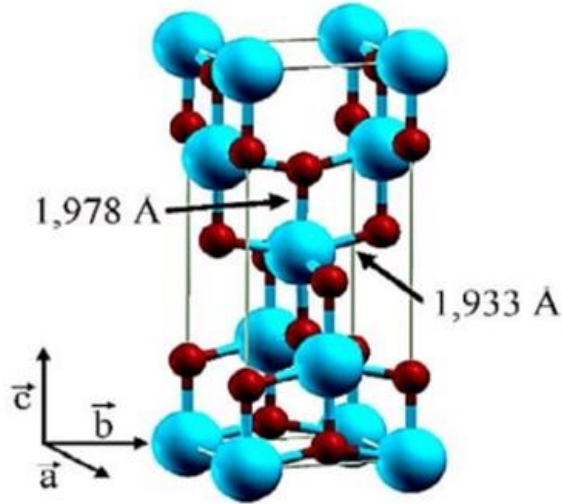


الشكل ف.5.2. التمثيل البلوري لطور الروتيل [17.16]

ف.2.9.2. طور الأنتاز (Anatase)

يعتبر طور الأنتاز أكثر تعقيدا من طور الروتيل، يتميز ببنية بلورية ثمانية الأوجه يشترك مع الروتيل في العديد من الصفات مثل الكثافة والقساوة واللمعان، بينما يختلف عنه في الشكل البلوري حيث يعد التركيب الأكثر شيوعا من الناحية التجارية بالرغم من وجوده النادر في شكله الخام. يتشكل الأنتاز عند درجات حرارة جد منخفضة ويتحول إلى الروتيل عند درجات حرارة عالية. يتميز الأنتاز ببنية رباعية

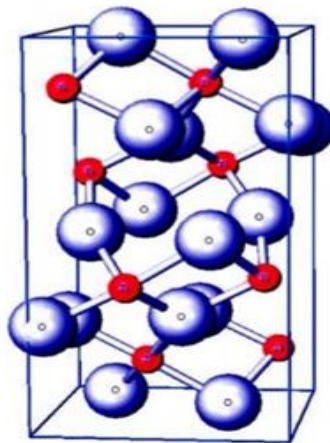
الأضلاع طويلة في المحور (C) إذ أن المسافة المتوسطة للارتباط O-Ti هي  $1.917\text{\AA}$ . حيث يوضح هذا في الشكل المقابل (ف6.2) [17.16].



الشكل ف6.2. التمثيل البلوري لطور الأنتاز [17.16]

### ف3.9.2. طور البروكيت (Brookite)

للبروكيت بنيته البلورية أكثر تعقيدا من بنية طور الروتيل والأنتاز وهو نادر الوجود ولهذا فلما يستعمل بشكل تجاري. تعتبر خصائص البروكيت الميكانيكية جد مشابهة لخصائص الروتيل لذلك فهو يتحول آنيا إلى الروتيل عند درجة حرارة  $750^{\circ}\text{C}$ . يتبلور البروكيت وفق النظام البلوري المعيني القائم. ونرى هذا في شكل المقابل (ف7.2) [17.16].



الشكل ف7.2. التمثيل البلوري للبروكيت [17.16]

الجدول ف3.2. يوضح الخصائص الكيميائية والفيزيائية لكل من ألكوكسيد ( $TiO_2$ ) و ( $SiO_2$ ) [18]

ثاني أكسيد السيليسيوم	ثاني أكسيد التيتانيوم	
$Si(C_2H_5O)_4$	$Ti(C_4H_9O)_4$	الصيغة الكيميائية
<i>Tetraethyl-orthosilicate</i>	<i>Tetrabutyl-orthotitanate</i>	التسمية
<i>TEOS</i>	<i>TBOT</i>	التسمية المختصرة
280.33	340.32	الكتلة المولية ( g/mol )
1.382	1.491	قرينة الانكسار
سائل	سائل	الشكل
0.93	1.00	الكثافة عند 20°م ( g/ml )
168	206	درجة حرارة الغليان
%98.0	%97.0	النقاوة

### ف10.2. تطبيقات شرائح ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ )

يستعمل ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) في مجالات عديدة وواسعة التطبيقات وهي:

✚ كاشف للغازات التالية: غاز أحادي أكسيد الكربون CO وغاز الإيثانول و  $H_2$  و O [20.19]؛

✚ يستعمل في صناعة صمامات القلب الاصطناعي [21]؛

✚ شباه النواقل اذ يستعمل في مكثفات الذاكرات العشوائية الديناميكية. كما أنه يعتبر من أحسن

المحفزات ويستعمل في الطلاءات والطبقات الواسعة النطاق [22]؛

### ف11.2. تعريف التطعيم

يمكن التطعيم ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) بعدد كبير من المعادن الانتقالية، حيث اخترنا في هذا

العمل عصر الكاديوم، وذلك قصد تحسين الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد التيتانيوم وتنشيط

عمله [23].

### ف12.2. لمحة تاريخية: الكاديوم (Cadmium)

الكاديوم (Cadmium) إسمه اللاتيني كادمية (Cadmia) واليوناني كالامين

(Calamine) كاربونات الزنك، إكتشفه العالم فريدريك سترومير (F.Stromeyer)، في ألمانيا عام 1817.

حيث وجد سترومير العنصر الجديد كشائبة في كاربونات الزنك. حيث لاحظ سترومير في أثناء دراسته لهذا

المعدن أن بعض العينات المشوبة من الكالامين تغير لونها عند التسخين، في حين أن الكالامين الخالي من

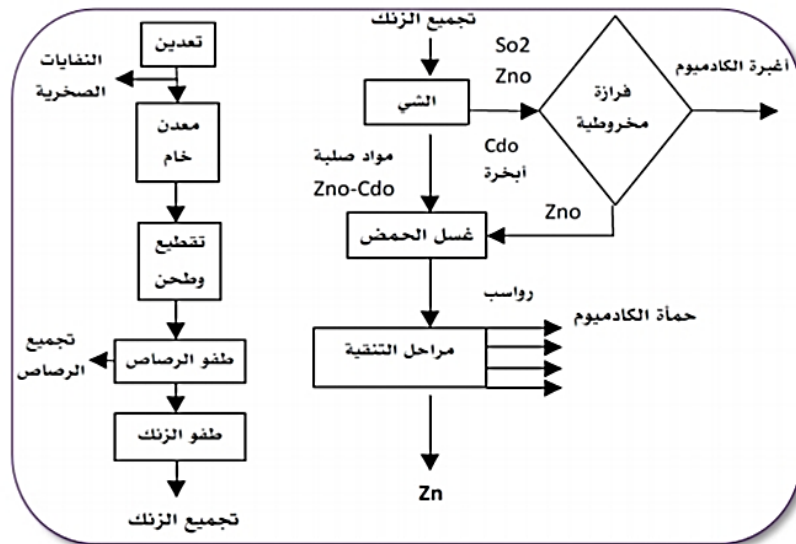
الشوائب لا يتغير لونه. واستمر في دراسة هذه النتائج إلى أن عزل الكاديوم (cd) حيث يمثل الشكل (ف.2.8) [24].



الشكل ف.2.8. فريدريك سترومير وعنصر الكاديوم (Cd) [24]

### ف.13.2. عنصر الكاديوم

يعتبر الكاديوم معدنا نادرا نسبيا، إذ لا يتواجد وحيدا، ويتواجد بتركيز منخفضة في القشرة الأرضية، إذ لا يتواجد وحيدا في الطبيعة وإنما مع خامات معدنية أخرى. كما يعد الكاديوم منتجا ثانويا لعمليات صهر العديد من المعادن الخام الرئيسية (كالحاس، الزنك، الرصاص والذهب)، حيث يشرح الشكل التالي (ف.9.2) طريقة استخلاص الكاديوم من تعدين الزنك وتكريره [24].



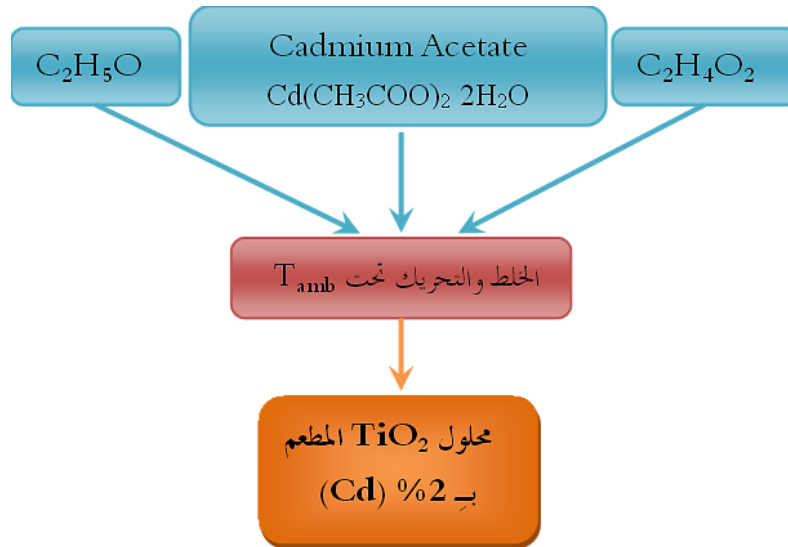
الشكل ف.9.2. إستخلاص الكاديوم من تعدين الزنك وتكريره [24]

14.2. خصائص الكاديوم

وتتلخص بعض أهم خواص هذا العنصر في الجدول الموالي (ف4.2) [25].

الخاصية	القيمة
العدد الذري	48
الحالة الفيزيائية والمظهر	عبارة عن كتل معدنية طرية
اللون	أبيض مائل للزرقة أو رمادي
الكتلة الحجمية	8.6 g/cm <sup>3</sup>
الكتلة المولية	112.41 g/mole
الذوبان	غير قابل للذوبان في الماء الساخن أو البارد
درجة الغليان	765 C°
درجة الانصهار	321C°
البنية البلورية	سداسية
نصف القطر الذري	[34] 2.89 A°

في هذا العمل سوف نقوم باختيار الكاديوم (Cd) كعنصر التطعيم. يوجد الكاديوم (Cd) ضمن عدة صيغ كيميائية تسمى الأملاح منها الأسيتات (Acetates). ينصب عملنا هذا على استعمال الأسيتات (Acétates) يعني سوف نستعمل أسيتات الكاديوم ((Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>2(H<sub>2</sub>O)). بما أن هذه الأملاح المستعملة سهلة الذوبان سواء في الماء أو في الكحولات فإننا نستعمل بروتوكولا لتحضير محلول التطعيم بالنسبة 2 ذري % حيث موضح هذا في الشكل (ف10.2).



الشكل ف 10.2. مخطط يوضح مختلف مراحل تحضير محلول التطعيم

## ف15.2. إختيار المساند

يعد إختيار نوعية المسند من بين إهم العوامل التي تساهم في نجاح عملية الترسيب، حيث اعتمدنا في دراستنا على استخدام قواعد زجاجية معامل انكسارها 1.51 والهدف من هذا العمل هو تحضير طبقات ثنائية ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ) ويجب أن تكون هذه المساند لها نفس طبيعة طبقات ثنائي أكسيد السيليسيوم ( $\text{SiO}_2$ ) كما أنها تتوافق جيدا مع الخصائص البصرية لهذه الطبقات [26].

## ف16.2. تنظيف المساند

تتم عملية تنظيف المساند وفق الخطوات التالية:

- ✚ نقوم بغسلها بواسطة منظم ؛
- ✚ نغسلها بالماء المقطر جيدا ؛
- ✚ نضع المساند في وعاء يحتوي على الايثانول ونتركها مدة زمنية ؛
- ✚ نمسكها بلاقط ونقوم بتجفيفها بواسطة تيار هوائي ساخن ؛
- ✚ نلف المساند بالورق البصري ونحفظها في مكان مهياً للاستعمال وقت الحاجة [19].

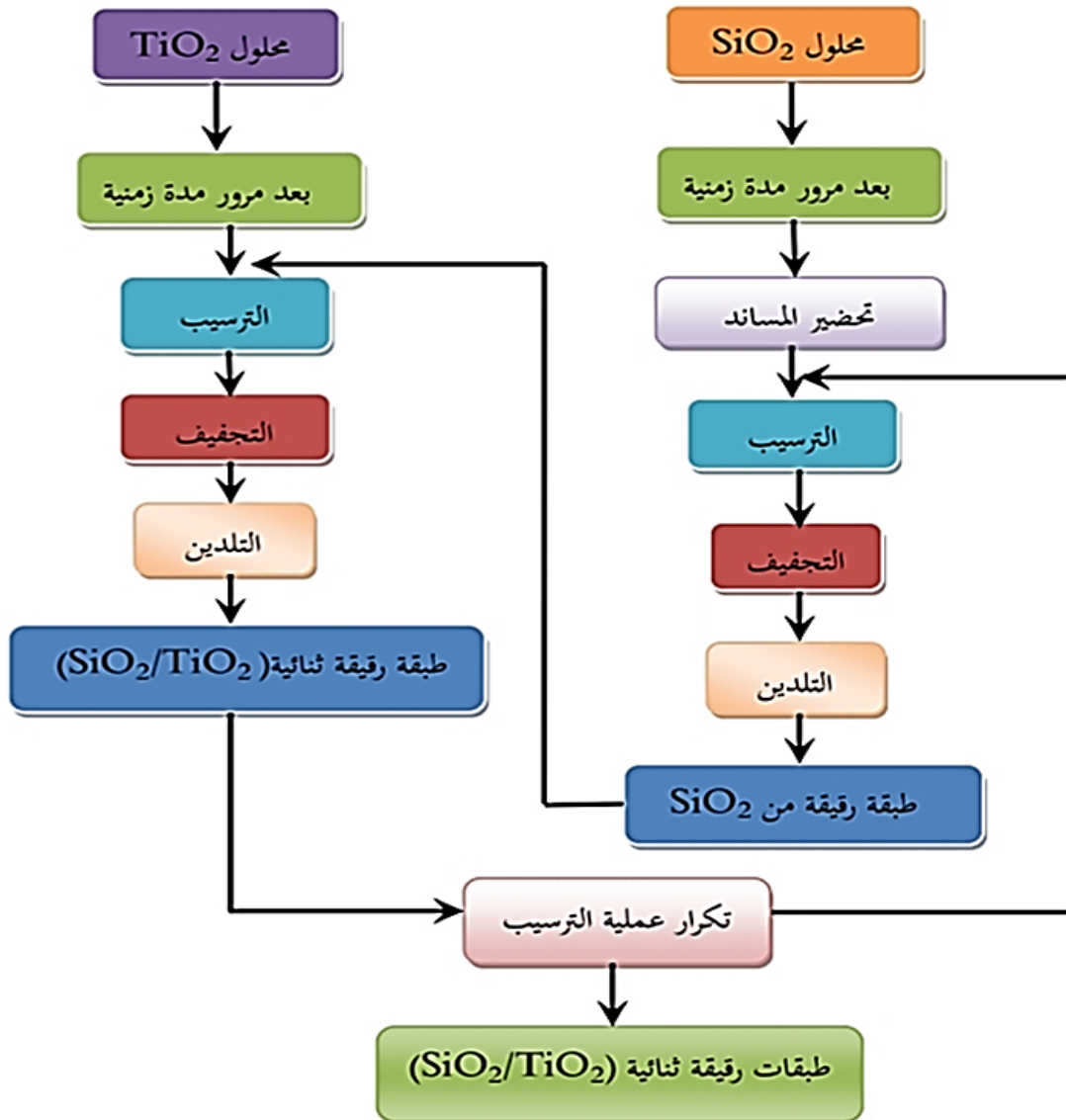
## ف17.2. طريقة العمل والانتاج

عموما تمر عملية تحضير الطبقات الرقيقة باستعمال طريقة السائل-هلام (طريقة الغمس) بثلاث مراحل أساسية تبدأ بترسيب المحلول على السطح المسند، تليها عملية التجفيف لتنتهي بالمعالجة الحرارية (التلدين). في هذا العمل قمنا بتحضير أفلام مكونة من عدة طبقات رقيقة (طبقات ثنائية)، حيث تتم العملية وفق المراحل التالية:

- ✚ نأخذ المساند المحضرة سابقا ونقوم بإزالة الغبار والشوائب العالقة بها ؛
- ✚ نأخذ المحلول الأول المحضر سابقا ( $\text{SiO}_2$ ) ونقوم بتصفيته بورق الترشيح ثم نضعه في وعاء من التيفلون (téflon) ؛
- ✚ نضع المحلول داخل جهاز الإكساء بالغمس (الشكل ف10.2) ؛
- ✚ نقوم بغلق الجهاز بعدها نغمر المسند في المحلول لمدة دقيقتين، يجب أن يكون المحلول مستقرا لتجنب ظهور تموجات على سطح الطبقة ؛
- ✚ نقوم بسحب المسند حيث تكون السرعة ثابتة ومساوية لسرعة الغمس مع تفادي اهتزاز الجهاز وذلك للحصول على طبقة متجانسة السطح ؛

✚ نخضع العينة لعملية التجفيف لمدة خمس دقائق بحيث نضبط الفرن عند درجة حرارة 100°م ؛  
✚ وأخيرا نقوم بعملية التلدين.

بعد الانتهاء من هذه العملية نأخذ الطبقة المتحصل عليها وهي طبقة السيليسيوم ( $SiO_2$ ) ونقوم بالترسيب مرة أخرى باستعمال محلول ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) بعدها نقوم بنفس خطوات العملية السابقة (الشكل ف11.2) [10]. الشكل (ف12.2) يوضح مراحل تحضير الطبقات الرقيقة [10].



الشكل ف11.2. مراحل تحضير الطبقات الثنائية ( $SiO_2/TiO_2$ ) [10]

## مراجع الفصل الثاني

- 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 [1]
- H. Perron, Thèse de Doctorat, Université Paris 11, Orsay (2007) [2]
- <http://phytomedica.co.uk/acne-treatment-silicosan-composition.htm> [3]
- بعداش فاطمة الزهراء، مذكرة ماستر فيزياء المواد، جامعة سكيكدة (2018) [4]
- J. Szczyrbowski, G. Brâuer, M. Ruske, J. Bartella, J. Schroeder and A. Zmely, Surface and coatings technology, 112 (1999) 261-266 [5]
- عبد الصمد رحيم، مذكرة ماستر كيمياء المواد، جامعة سكيكدة (2017) [6]
- I. Alessandri, Sensors and Actuators B 128 (2007) 312 [7]
- Xiu-Tian Zhaoa, Microélectroniques Journal 36 (2005) 549 [8]
- Ulrike diebd, Surface Science reports 48 (2003) 53\_229 [9]
- حياة بونزور، مذكرة ماستر فيزياء المواد، جامعة سكيكدة (2016) [10]
- Xiu-Tian Zhaoa, Microélectroniques Journal 36 (2005)249 [11]
- Ulrike diebd, Surface Science reports 48 (2003) 53\_229 [12]
- V. Stengl, et al, Materials Chemistry and Physics 105 (2007) 38 [13]
- A.Ibrahim Mater.et al, Res .Soc.Symp.Proc.Vol.848 (2005) 20 [14]
- Martienssen and hans, Springer handbook of condensed matter and materialsdata, Werner Warlimont, Springer Berlin Heidelberg (2005) [15]
- Z. Yang, D. Choi, S. Kerisit, K. M. Rosso, D. Wang, J. Zhang, G. Graff andJ. Liu, Journal of Power Sources 192 (2009) 588–598 [16]
- Hadrien PERRON, Thèse de doctorat, Université Paris 11, Orsay(2007) [17]
- شعيبين خديجة، مذكرة ماستر فيزياء المواد، جامعة 20 أوت 1955 سكيكدة (2018) [18]
- Xiu-Tian Zhaoa, Microélectroniques Journal, 36 (2005) 549 [19]
- Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, H. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshikara and H. Koimuma, Science291 (2001) 854 [20]
- Hanene Bensmira, Magister, Université Mentouri, Constantine (2004) [21]
- I.Alessandri et al, Sensors and Actuators B, 128 (2007) 312 [22]

- [23] وردة بن علي و صبرين بوشلول، مذكرة ماستر جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي (2018)
- [24] منظمة العمل العربية، " التسممات المهنية الناتجة عن الكاديوم ومركباته، " المعهد العربي للصحة والسلامة المهنية، سوريا، ص. 9-11، 23-39، (2019).
- [25] S.HARIECH, Thèse de Doctorat, Université Constantine 1 (2009)



# الفصل الثالث

## النتائج والمناقشة

نُخصّص هذا الفصل لمناقشة النتائج المحصل عليها من خلال دراسة الخصائص البنيوية والبصرية للطبقات الثنائية ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ) المعروفة تحت مسمى عاكسات براغ (Bragg reflectors) المحصل عليها بطريقة السائل-هلام (sol-gel).

نقسم هذا الفصل إلى أربع محاور، الثلاثة الأولى تمهّد إلى فهم وتفسير تأثير المعاملات التجريبية المحسنة على نوعية عاكسات براغ والتي هي سرعة السحب وعدد الطبقات الثنائية ودرجة حرارة التلدين وكذا زمن التلدين (المحور الأول). المحور الثاني خصص لدراسة تأثير التطعيم بالنيكل (Ni) في حين نحاول في المحور الثالث فهم تأثير التطعيم بالمعادن الانتقالية (Cr و Co و Ni و Cu) على الخصائص البصرية لعاكسات براغ ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ). أمّا المحور الذي يعدّ حلقة مكملة لكل ما سبقه من المحاور هو موضوع دراستنا الحالية، في هذا المحور نحاول فهم تأثير التطعيم بالكاديوم (Cd) على الخواص البصرية لعاكسات براغ ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ). في هذا الجزء من العمل استعملنا التحليل بمطيافية رامان (Spectroscopie Raman) ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis).

### ف1.3. المحور الأول : إختيار المعاملات التجريبية (the choice of experimental para.)

فهم مضمون دراسة تأثير عنصر الكاديوم (Cd) على الخواص البصرية لعاكسات براغ ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ) يتوجب علينا أن نعرج إلى أهمّ المحاور التي ساعدتنا في عملنا. المعاملات التجريبية المقصودة، في هذا الجزء من الفصل، هي سرعة السحب (withdrawing speed) وعدد الطبقات الثنائية (bilayers number) ودرجة حرارة التلدين (annealing temperature) وزمن التلدين (annealing duration).

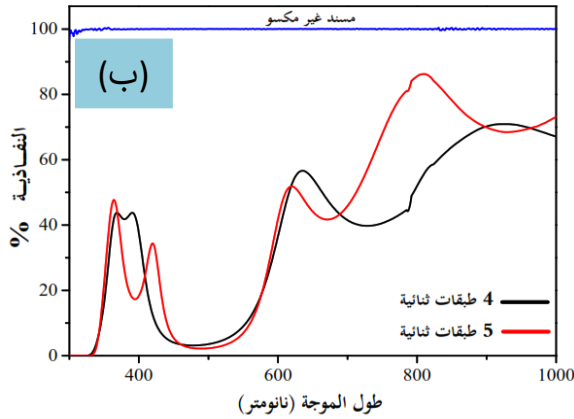
إختيار أحسن المعاملات التجريبية عمل قامت به الطالبة "شعيبين خديجة" من جامعة سكيكدة سنة 2018 لنيل شهادة ماستر في فيزياء المواد. تركزت دراستها في بحث تأثير سرعة السحب وعدد الطبقات الثنائية ودرجة حرارة تلدين وزمن التلدين على خصائص البنيوية والبصرية لعاكسات براغ ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ) [1].

في دراستها لخصائص البنيوية وجدت أن كل عينات عاكسات براغ ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ) المنجزة تتبلور وفق طور الأنتاز (anatse) فقط، مهما كانت سرعة السحب وعدد الطبقات الثنائية ودرجة حرارة التلدين وزمن التلدين. هذه النتائج أكدتها مطيافية رامان (Raman spectroscopy).

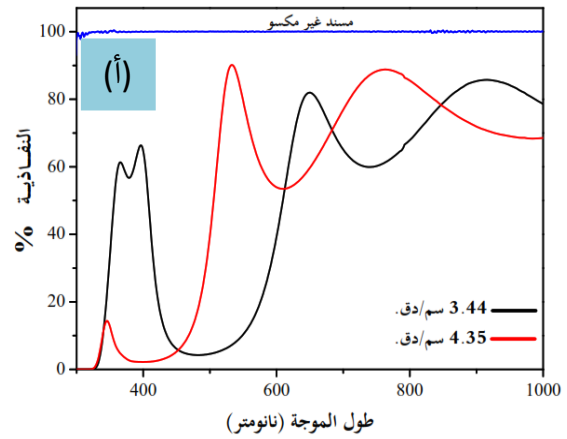
نقول عن عاكسات براغ أنها ذات نوعية إذا كان معامل نفاذيتها (T%) أصغر ما يمكن ؛ لأنها تكافئ قيمة عالية من معامل الانعكاس (R%) إضافة إلى عرض فجوتها الصادة (stop band) ووضعيته ضمن المجال الطيفي (spectral range). توفر عاكسات براغ بمعامل نفاذية (T%) أصغر من الواحد

( $T < 1\%$ ) وفجوة صادة تشغل أوسع مجال طيفي ممكن يعني انتقائية عالية لأطوال موجة معينة أو ما يسمى بالترشيح البصري (optical filters). نتائج الخواص البصرية المحصلة من طرف الطالبة "شعيب خديجة" فيما يخص اختيار أحسن المعاملات التجريبية موضحة في الشكل ف1.3. خلصت هذه الدراسة إلى أنّ أحسن سرعة سحب هي 4,35 سم/دق وأن أفضل عدد من الطبقات الثنائية هو خمسة (5) بينما أحسن درجة حرارة وزمن تليدين، هما على التوالي  $550^\circ\text{C}$  و 20 دقيقة. هذه النتائج ارتكزت على قيم معامل النفاذية ( $T\%$ ) المحصورة بين 1.18 و 2.65 وعرض الفجوة الصادة بين 163 و 149 نانومتر [1].

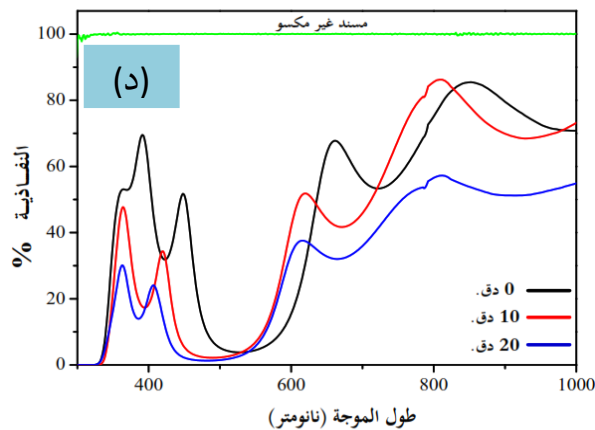
إختيار عدد الطبقات الثنائية



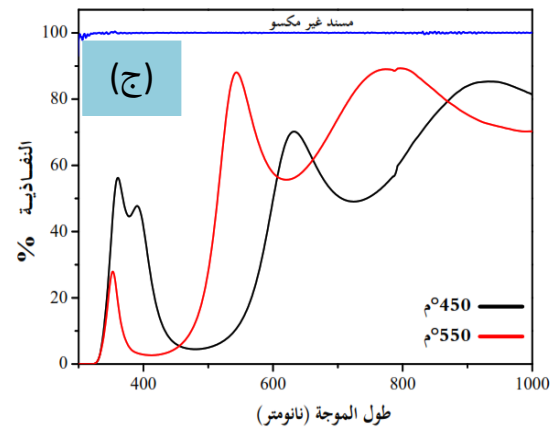
إختيار سرعة السحب



إختيار زمن التليدين



إختيار درجة حرارة التليدين



الشكل ف1.3. أطيايف النفاذية ( $T\%$ ) لعاكسات براغ ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ )

(أ) إختيار سرعة السحب ؛ (ب) إختيار عدد الطبقات الثنائية ؛ (ج) إختيار درجة حرارة التليدين ؛ (د) إختيار زمن التليدين [1]

### ف2.3. المحور الثاني : تأثير التطعيم واختيار نسبته (the effect of doping)

في هذا المحور نتطرق إلى تأثير التطعيم واختيار أحسن نسبة ممكن تحسن أو تعدّل في الخصائص البصرية لعاكسات براغ. هذا الجزء هو موضوع دراسة قام بها سدراتي وآخرون [2] حول تأثير التطعيم بالنيكل (Ni) بنسب 2 ذري% و 5 ذري% على الخصائص البصرية لعاكسات براغ ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ). الفريق وجد أن التطعيم بالنيكل أن الهدف من الدراسة هو الحصول على عاكسات براغ فعالة بمعامل انعكاس كبير (%R) وعدد طبقات ثنائية أقل كما تجدر الإشارة إلى أن كلما كانت الطبقة سميكة (thick) كلما كانت فعالة العينة أفضل وهذا ماحققناه عند استخدامنا عنصر النيكل (Ni) كمطعم (dopant).

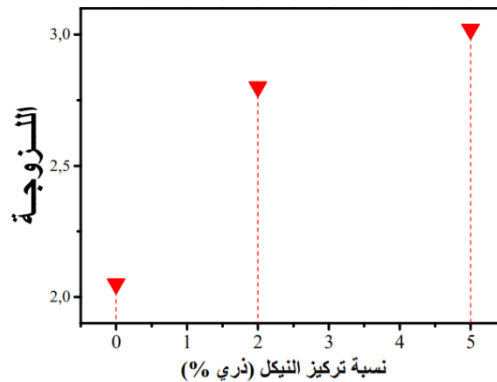
من خلال هذه الدراسة اتضح أنّ السبب الدافع لاستعمال عنصر النيكل (Ni) كمطعم (dopant) كون إقحام أيونات المعادن الانتقالية، عموماً، ومن بينها عنصر النيكل في مصفوفة ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $\text{TiO}_2$ ) :

➤ يؤدي إلى تناقص حجم الحبيبات (grain size)؛

➤ يزيد في عرض الفجوة الصادة (stop-band)؛

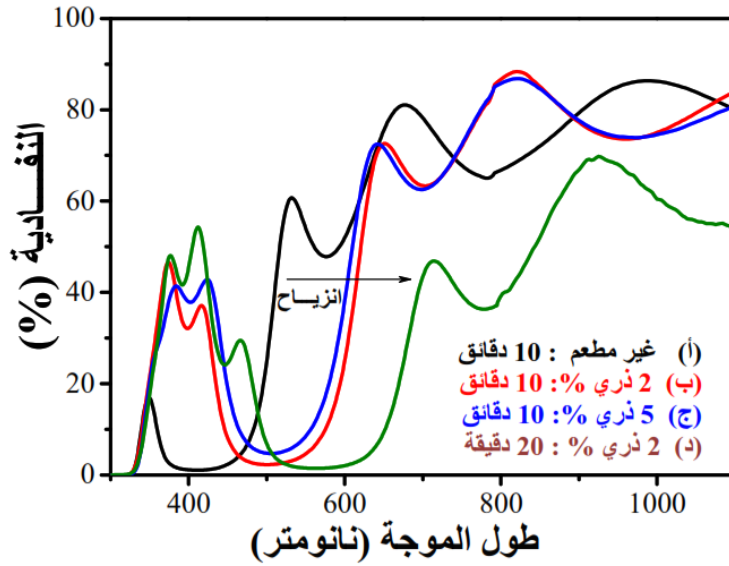
➤ يغير موضع الفجوة الصادة ويزيحها نحو طول موجة اللون الأحمر (red-shift).

كما أن الدراسة بيّنت العلاقة بين نسبة التطعيم بالنيكل (Ni) واللزوجة (viscosity)، وبما أن الأخيرة تتناسب طردياً مع سمك الطبقة (layer thickness) فإنّ لها تأثيراً على الخصائص البنيوية والبصرية لعاكسات براغ المحضرة. الشكل (ف2.3) يوضح هذا التناسب الطردي للعلاقة بين لزوجة ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $\text{TiO}_2$ ) ونسبة تركيز عنصر النيكل (Ni). ما نلاحظه هو الزيادة المطرودة للزوج سائل ( $\text{TiO}_2$ ) مع نسبة النيكل ولهذا يمكن القول بأن سمك طبقة يزيد وبالتالي تحسن في معامل الانعكاس.



الشكل ف2.3. تغير لزوجة ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $\text{TiO}_2$ ) مع نسبة تركيز النيكل [2]

مثل المحور السابق، النتيجة المستخلصة من هذه الدراسة توصلت إلى أنّ كل العينات تتبلور وفق طور الأنتاز (anatase) فقط مهما تكن معاملات التأثير المدروسة كزمن التلدين (annealing duration) ونسبة التطعيم بالنيكل (Ni). النتيجة أكدت مطيافية رامان (Raman spectroscopy). يوضح الشكل ف.3.3. أطيايف النفاذية لعاكسات براغ ( ) غير المطعمة والمطعمة بالنيكل (Ni) بتركيزين مختلفين هما 2% ذري و 5% ذري والتي تمت معالجتها حراريا عند 550°م لزمن تلدين مدته 10 و 20 دقيقة.



الشكل ف.3.3. أطيايف النفاذية لعاكسات براغ ( $SiO_2/TiO_2$ ) غير المطعمة والمطعمة بالنيكل [2]

وفقاً لهذا الشكل عندما يكون زمن التلدين 10 دقائق، يرتفع معامل النفاذية (T%) من 1.06% إلى 2.26%، ويزيد عرض الفجوة الصادة (stop band) من 144.00 إلى 172.10 نانومتر وتنزاح نحو أطوال الموجة الكبيرة من 412 إلى 500 نانومتر (red-shift)، الموافق إلى العينة غير المطعمة (ف.3.3.أ.) والعينة المطعمة بـ 2 ذري% (الشكل ف.3.3.أ.). على التوالي. من ناحية أخرى، بارتفاع نسبة التطعيم بالنيكل من 2% ذري (الشكل ف.3.3.ب.) إلى 5% ذري (الشكل ف.3.3.ج.) يزيد معامل النفاذية (T%) من 2.26% إلى 4.70%، ويقلل من عرض الفجوة الصادة من 172.10 إلى 145.14 نانومتر وتنزاح نحو أطوال الموجة الكبيرة من 500 إلى 506 نانومتر.

كما يمكن أن نلاحظ أنّ الزيادة في زمن التلدين من 10 دقائق (الشكل ف.3.3.ب.) إلى 20 دقيقة (الشكل ف.3.3.د.) بالنسبة لحالة التطعيم 2 ذري%، تخفّض معامل النفاذية من 2.26% إلى 1.46%، وتوسّع عرض الفجوة الصادة من 172.10 إلى 185.30 نانومتر ويزيحها من 500 إلى 560 نانومتر (red-shift).

أشارت الدراسة إلى أنّ اتساع الفجوة الصّادة (stop band) أو تضيقها عند ارتفاع زمن التلدين إلى 20 دقيقة يرجعان، على التوالي إلى الزيادة أو الانخفاض في حجم الحبيبات (grain size ; D) بغض النظر عن درجة حرارة التلدين ونسبة النيكل (Ni). نفس التعليل يمكن ربطه بزيادة أو انخفاض معامل نفاذية (%T) [2].

خُلصت الدراسة أنّ معاملات تجريبية متمثلة في 4.35 سم.دق<sup>-1</sup> كسرعة السحب و5 طبقات ثنائية و550م° كدرجة حرارة تلدين و20 دقيقة كزمن تلدين و2% ذري كنسبة تطعيم بالنيكل (Ni) يمكن أن تكون أساس دراسة جديدة مستقبلية. دراسة نقوم فيها بتطعيم ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO<sub>2</sub>) بعناصر أخرى تنتمي إلى عائلة المعادن الانتقالية (transition metals) لاستعمالها في عاكسات براغ (SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>)، وهو موضوع المحور الثالث.

### ف3.3. المحور الثالث : تأثير التطعيم بالمعادن ( The effect of doping with metals )

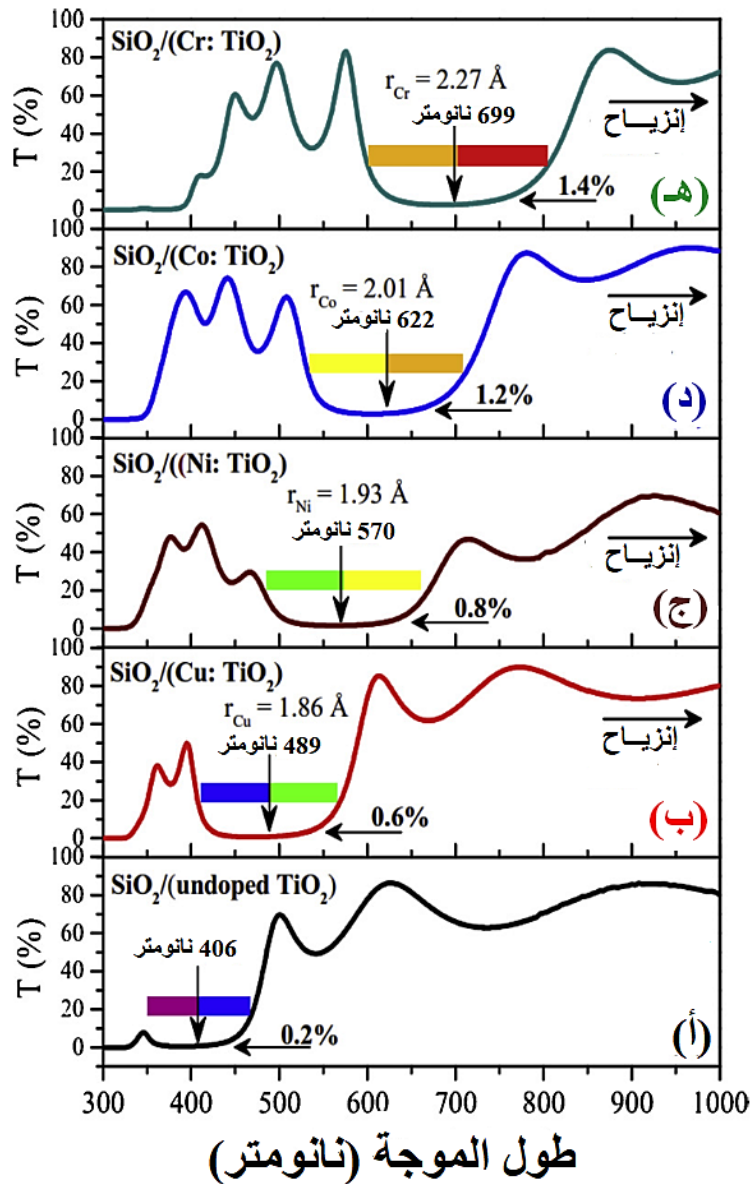
المحور الثالث من الدراسة تأثير يتعرض لتأثير تطعيم ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO<sub>2</sub>) بالمعادن الانتقالية على الخواص البصرية لعاكسات براغ (SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>). الهدف من الدراسة هو التحكم في موضع الفجوة الصّادة (stop band) لتغطية المجال المرئي (visible range) تبعا للأقطار الذرية (r(Å)) لعناصر التطعيم ؛ النحاس (Cu ; r<sub>Cu</sub>=1.86) والنيكل (Ni; r<sub>Ni</sub>=1.93) والكوبالت (Co ; r<sub>Co</sub>=2.01) والكروم (Cr ; r<sub>Cr</sub>=2.27).

أظهرت نتائج هذه الدراسة أنّ كل عينات عاكسات براغ المحضّرة سواء غير المطعّمة أو المطعّمة بالمعادن الانتقالية (Ni و Cu و Co و Cr) تتبلور وفق طور الأنتاز (anatase) وذلك مهما كان عنصر التطعيم. النتيجة أكدتها مطيافية رامان (Raman spectroscopy).

يوضّح الشكل ف4.3. أطيايف النفاذية لعاكسات براغ (Bragg reflectors) غير المطعّمة والمطعّمة بالمعادن الإنتقالية (Cu و Ni و Co و Cr). يشير الشكل ف4.3. إلى وجود ثلاث مناطق؛ الأولى منطقة الامتصاص الحادّ (sharp absorption band) والثانية منطقة الفجوة الصّادة (stop band) والثالثة منطقة ذات بنية متموجّة (wavy structure).

مقارنة بالعينة غير المطعّمة [SiO<sub>2</sub>/(undoped TiO<sub>2</sub>)]، فإنّ أطيايف النفاذية للعينات المطعّمة بالمعادن الإنتقالية [SiO<sub>2</sub>/(metal doped TiO<sub>2</sub>)] تنزاح نحو أطوال الموجات الطويلة (red-shift). هذا الانزياح يمكن ربطه بتناقص حجم حبيبات طور الأنتاز (anatase) تحت تأثير الزيادة في نسبة تطعيم ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO<sub>2</sub>) بالمعادن الانتقالي، الموسومة بالتطور في قيمة نصف القطر الذري (r<sub>Cr</sub> > r<sub>Co</sub> > r<sub>Ni</sub> > r<sub>Cu</sub>).

بالنظر إلى موقع الفجوة الصّادة (stop band position) للعينة غير المطعّمة المحدّد عند طول الموجة 406 نانومتر (الشكل ف.4.3.أ)، فإن مواضع الفجوة الصّادة ( $\lambda$  نانومتر)) للعينات الموافقة لتطعيم ثنائي أكسيد التيتانيوم بالنحاس (الشكل ف.4.3.ب.) والنيكل (الشكل ف.4.3.ج.) والكوبالت (الشكل ف.4.3.د.) والكروم (الشكل ف.4.3.هـ.) هي 489 و 570 و 622 و 699 نانومتر، على التوالي. هذا يعني أن الفجوة الصّادة (stop band) تغير موضعها وفقاً لقيمة نصف القطر الذري (( $r$  Å) (انظر الشكل ف.4.3.).



الشكل ف.4.3. أطيايف النفاذية لعاكسات براغ ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ) غير المطعّمة والمطعّمة بالمعادن الانتقالية (Ni و Cu و Co و Cr) [3]

إضافة إلى ذلك، قيم عرض الفجوة الصّادة (w) هي 155 و 218 و 248 و 273 و 299 نانومتر وهي موافقة إلى عينات عاكسات براغ غير المطعمة  $[SiO_2/(undoped TiO_2)]$  والمطعمة بالمعادن الانتقالية  $[SiO_2/(Cu :TiO_2)]$  و  $[SiO_2/(Ni :TiO_2)]$  و  $[SiO_2/(Co:TiO_2)]$  و  $[SiO_2/(Cr :TiO_2)]$ ، على التوالي.

من المحتمل أن يكون الإتساع الحاصل في الفجوة الصّادة نتيجة التطعيم بالنحاس والنيكل والكوبالت والكروم راجعا إلى التزايد في نصف القطر الذري ( $r_{Cr} > r_{Co} > r_{Ni} > r_{Cu}$ ). هذا الأخير يتسبب في تناقص حجم حبيبات طور الأنزاز (anatase)، يعمل على خلق مستوى طاقة داخل فجوة النطاق (band gap)، فيكون قريبا من حزمة التوصيل (conduction band) أو من حزمة التكافؤ (valence band) ثم يؤدي إلى انخفاض فجوة النطاق [2،4].

ما يمكن استنتاجه من الشكل ف4.3، كونه وضعية الفجوات الصّادة الناتجة عن كل العينات، غير المطعمة  $[SiO_2/(undoped TiO_2)]$  والمطعمة بالمعادن الانتقالية  $[SiO_2/(metal:TiO_2)]$ ، تغطي إجمالي المجال الطيفي المرئي وتؤدي إلى ظهور أحياس انتقائية (selective ranges) تعمل عمل المرشحات (filters) وتمنع الضوء من النفاذ.

بالإضافة إلى ذلك، توضح الألوان الميمنة في الفجوات الصّادة، الموضحة في الشكل ف4.3، أن أحياس أطوال موجاتها (wavelength ranges) سيتم صدها أو عكسها، مما يجعل هذه العينات قابلة للتطبيق في مجال المرشحات الضوئية (optical filters) أو في مجال الطاقة الشمسية كطبقات ذات معامل انعكاس عال [3].

#### ف4.3.4. المحور الرابع : التطعيم بالكاديوم (Cadmium Doping)

المحاور الثلاثة الأولى، والتي تطرقت في موضعها إلى اختيار أحسن المعاملات التجريبية (المحور الأول) وتأثير التطعيم بالنيكل (المحور الثاني) وتأثير التطعيم بالمعادن الانتقالية (المحور الثالث)، لم تكن إلا تمهيدا لدراسة تأثير عنصر الكاديوم (Cd) على الخصائص البصرية لعاكسات براغ  $(SiO_2/TiO_2)$ . يعتبر المحور الرابع المعنون "تأثير تطعيم بالكاديوم" حلقة مكملة لدراسة تأثير عائلة المعادن الانتقالية (transition metals) على السلوك الانتقائي الضوئي لعاكسات براغ في المجال المرئي.

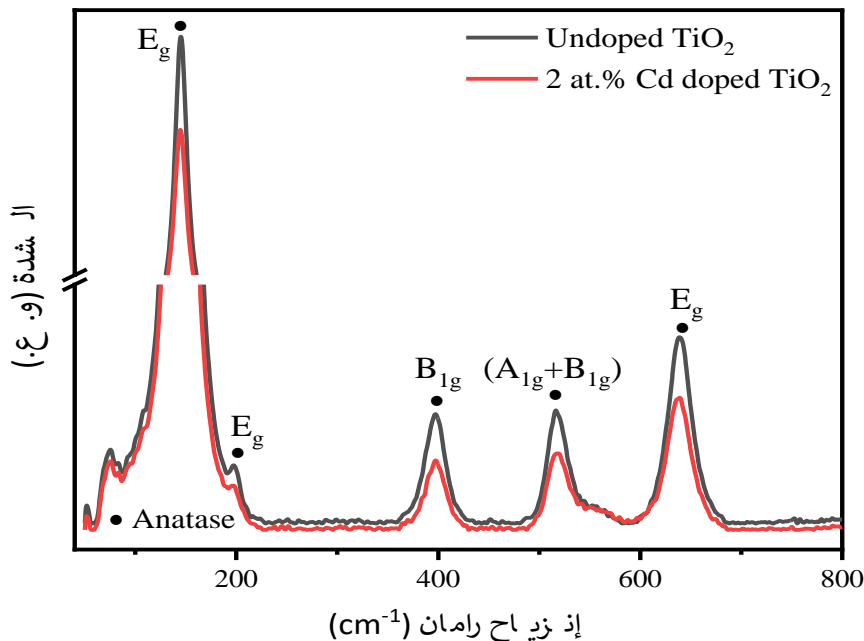
العينتين المحضرتين تتكون من خمس طبقات ثنائية (5 bilayers) منجزة عند سرعة السحب 4.35 سم/دق ومعالجتين حراريا عند درجة حرارة التلدين 550°م لمدة 20 دقيقة في حين كانت نسبة التطعيم بالكاديوم (Cadmium acetate) 2 ذري%.

## ف1.4.3. مطيافية رامان (Raman spectroscopy)

استطعنا من خلال النتائج المتحصل عليها من مطيافية رامان (Raman spectroscopie) أن نعرف أن كل عينات عاكسات براغ المحضرة لهذه الدراسة سواء غير المطعمة أو المطعمة بالكاديوم (Cd) تتبلور وفق طور الأنتاز (anatase) وذلك مهما كان عنصر التطعيم (الشكل ف5.3).

بالنسبة لجميع العينات، تُظهر أطياف الشكل ف5.3. أنماط اهتزاز متناظرة ( $A_{1g}+2B_{1g}+3E_g$ ) لطور الأنتاز (anatase) وهي واقعة في حدود 145 سم<sup>-1</sup> ( $E_g$ ) و 198 سم<sup>-1</sup> ( $E_g$ ) و 397 سم<sup>-1</sup> ( $B_{1g}$ ) و 516 سم<sup>-1</sup> ( $A_{1g}+B_{1g}$ ) و 637 سم<sup>-1</sup> ( $E_g$ ) [10]. حزمة الاهتزاز، ذات الشدة العظمى، الموجود عند العدد الموجي 145 سم<sup>-1</sup> ( $E_g$ ) ترجع إلى الرابطة O-Ti-O المتوافقة مع طور الأنتاز (anatase) الخاص بثنائي أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) [6,5].

يمكن الإشارة إلى أن شدة حُزم رامان المبينة في الشكل ف5.3. تتضاءل بشكل كبير مع إقحام الكاديوم (Cd) في مصفوفة ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ )، ولا سيما الحزمة ذات الشدة العظمى المتمركزة عند العدد الموجي 145 سم<sup>-1</sup> ( $E_g$ ). من الواضح، أن تضائل شدة الحزمة ( $E_g$ ) المتمركزة في حدود العدد الموجي 145 سم<sup>-1</sup> للعينات المطعمة الكاديوم (Cd) [ $SiO_2/(Cd:TiO_2)$ ] يرجع بشكل رئيسي إلى تأخر التبلور [7].



الشكل ف5.3. أطياف إنزياح رامان لعاكسات براغ ( $SiO_2/TiO_2$ ) غير المطعمة والمطعمة بالكاديوم (Cd)

يرتبط هذا التضاؤل بحقيقة أنّ إقحام الكاديوم (Cd) في مصفوفة ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO<sub>2</sub>) يمكن أن يؤدي إلى أن يشغل العنصر المضاف موقع شبكي منتظم لأكسيد التيتانيوم (TiO<sub>2</sub>) ومن المحتمل أن يعمل على تشويه البنية البلورية للمركب المضيف [7]. كما يمكن إرجاع تضاؤل الحزمة (E<sub>g</sub>) المحددة بجوار العدد الموجي 145 سم<sup>-1</sup> إلى تناقص معدّل التبلور [7].

بالإضافة إلى ذلك، نلاحظ انزياح طفيف للحزمة E<sub>g</sub> (145 سم<sup>-1</sup>) نحو الأعداد الموجية الكبيرة بحيث تبلغ العدد الموجي 147 سم<sup>-1</sup> في حالة التطعيم بالكاديوم (Cd). هذا الانزياح يمكن ربطه بانخفاض حجم الحبوب [8]. علاوة على ذلك، لا توضح أطياف رامان أي أنماط ظاهرة متعلقة بالشوائب في العينات المطعّمة.

وقصد تقييم الفروق بين أطياف رامان بشكل أوضح، ولتفسير الانزياح المذكور أعلاه، قمنا بحساب قيم العرض عند منتصف الارتفاع (full width at half maximum ; FWHM) للحزمة ذات الشدة العظمى (E<sub>g</sub>) المتواجدة بجوار العدد الموجي 145 سم<sup>-1</sup>.

نلاحظ أنّ قيم العرض عند منتصف الارتفاع (FWHM) ترتفع من 17.96 سم<sup>-1</sup> للعيينة غير المطعّمة ([SiO<sub>2</sub>/(undoped TiO<sub>2</sub>))] إلى 23.23 سم<sup>-1</sup> للعيينة المطعّمة بالكاديوم ([SiO<sub>2</sub>/(Cd:TiO<sub>2</sub>)]؛ ما يعني انخفاضا في حجم الحبيبات (D).

أمّا العلاقة العكسية بين (FWHM) وحجم الحبوب (D) فتعبر عنها معادلة ماثيوز (Mathews) الموضحة أدناه (م.ف.1.3). [4]:

$$FWHM = A_1 \cdot e^{-\left(\frac{D-x_0}{t_1}\right)} + y_0 \quad (\text{م.ف.1.3})$$

من خلال علاقة ماثيوز (م.ف.1.3) نلاحظ التناسب العكسي بين قيمة العرض عند منتصف الارتفاع (FWHM) وحجم الحبيبات (D). على هذا الأساس، يمكن إرجاع تناقص حجم حبيبات الأنتاز (D) بسبب تطعيم (TiO<sub>2</sub>) بالكاديوم (Cd) إلى ارتفاع الإجهاد داخل بنية ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO<sub>2</sub>) الناتج عن زيادة نصف إقحام الكاديوم (Cd) [9].

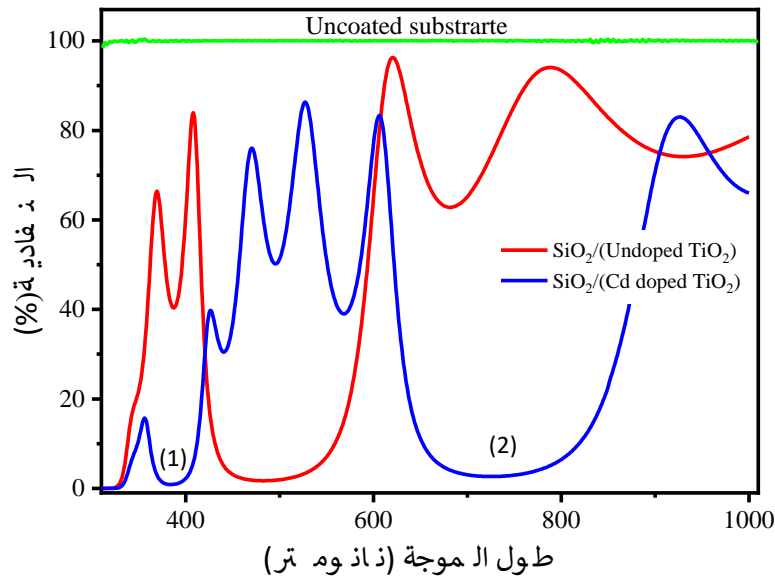
### 2.4.3. مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis spectroscopy)

يوضّح الشكل ف.6.3 أطياف النفاذية لعاكسات براغ غير المطعّمة [SiO<sub>2</sub>/(undoped)] و [TiO<sub>2</sub>] والمطعّمة بالكاديوم (Cd) [SiO<sub>2</sub>/(Cd:TiO<sub>2</sub>)] في مجال الطيف 300-1000 نانومتر. يشير الشكل ف.6.3 إلى وجود ثلاث مناطق؛ الأولى منطقة الامتصاص الحادّ (sharp absorption)

(band) والثانية منطقة الفجوة الصّادة (stop band) والثالثة منطقة ذات بنية متموجة (wavy structure).

مقارنة بالعينة غير المطعّمة  $[SiO_2/(undoped TiO_2)]$  المتموضعة عند طول الموجة 406 نانومتر، فإنّ طيف النفاذية للعينة المطعّمة بالكاديوم (Cd)  $[SiO_2/(Cd:TiO_2)]$  تنزاح نحو أطوال الموجات الطويلة (red-shift) لتبلغ الموضع 723 نانومتر كما تظهر فجوة صادة ثانية في حدود 384 نانومتر. هذا الانزياح يمكن ربطه بتناقص حجم حبيبات طور الأنزاز (anatase) تحت تأثير الزيادة في تطعيم ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) بالكاديوم (Cd).

إضافة إلى ذلك، فإن عرض الفجوة الصّادة (w نانومتر) هي بالتقريب 155 نانومتر بالنسبة لعينات عاكسات براغ غير المطعّمة  $[SiO_2/(undoped TiO_2)]$  و 322 نانومتر بالنسبة للفجوة الصادة (1) للعينة المطعّمة بالكاديوم  $[SiO_2/(Cd:TiO_2)]$  و 71 نانومتر بالنسبة للفجوة الصادة (2) المتمركزتين، على التوالي، عند 723 نانومتر و 384 نانومتر.



**الشكل 6.3.** أطياف النفاذية (T%) لعاكسات براغ  $(SiO_2/TiO_2)$  غير المطعّمة والمطعّمة بالكاديوم (Cd)

من المحتمل أن يكون الإتساع الحاصل في الفجوة الصّادة نتيجة التطعيم بكاديوم (Cd) الذي يتسبب في تناقص حجم حبيبات طور الأنزاز (anatase)، يعمل على خلق مستوى طاقة داخل فجوة النطاق (band gap)، فيكون قريباً من حزمة التوصيل (conduction band) أو من حزمة التكافؤ (valence band) ثمّ يؤدي إلى انخفاض فجوة النطاق [4،2].

ما يمكن استنتاجه من الشكل ف6.4، كَوْنُ وضعية الفجوتين الصّادّتين (1 و 2) الناتجة عن التطعيم بالكادميوم (Cd) متمركزتين عند بداية مجال الطيف المرئي ونهايته، مقارنة بالعينة غير المطعّمة، يعني احتمالية كون عاكسات براغ المطعّمة بالكادميوم  $[SiO_2/(Cd:TiO_2)]$  تعمل عمل على ظهور أحياز انتقائية (selective ranges) تعمل عمل المرشحات (filters) وتمنع الضوء الأزرق والأحمر من النفاد.

## مراجع الفصل الثالث

- 01 شعيبين خديجة، ماستر علوم المواد، جامعة سكيكدة (2018)
- 02 H. Sedrati, R. Bensaha, H. Bensouyad, P. Miska, S. Robert, Materials Research Bulletin 57 (2014) 287–292
- 03 H. Sedrati, M.C. Benachour, H. Dehdouh, R. Bensaha, Optik 208 (2020) 164098
- 04 N.R. Mathews, E.R. Morales, M.A. Cortes-Jacome and J.A.T. Antonio, Sol. Energy 83 (9) (2009) 1499–1508
- 05 R.P. Antony, T. Mathews, A. Dasgupta, S. Dash, A.K. Tyagi and B. Raj, J. Solid State Chem. 184 (3) (2011) 624–632
- 06 M. Z. Hu, P. Lai, M.S. Bhuiya, C. Tsouris, B. Gu. M. Paranthaman, J. Gabitto, and L. Harrison, J. Mater. Sci. 44 (11) (2009) 2820–2827
- 07 Z. Li, B. Hou, Y. Xu, D. Wu and Y. Sun, J. Mater. Sci. 40 (2005) 3939–394
- 08 M. Pal, U. Pal, J.M.G.Y. Jiménez and F. Pérez-Rodríguez, Nanoscale Res. Lett. 7 (1) (2012) 1–12
- 09 G. Sauthoff, J. Phys. IV Colloque 6 (1996) C1/87-97

# الخلاصة العامّة

قمنا في عملنا هذا بدراسة تأثير تطعيم ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) بالكادميوم (Cd)، المستعمل كطبقة ذات قرينة انكسار كبيرة ( $n_H$ ) في عاكسات براغ ( $SiO_2/TiO_2$ ) بنسبة 2 ذري % ، على الخصائص البنيوية والبصرية. الدراسة تمت على عينات ذات خمس طبقات ثنائية (5 bilayers) بسرعة سحب 4.35 سم/دق ومعالجة حرارية 550 م° لمدة 20 دقيقة.

من خلال دراستنا البنيوية باستعمال مطيافية رامان (Raman spectroscopy) وجدنا أن كل العينات تتبلور وفق طور الأنتاز (Anatse) وحجم الحبيبات ينخفض بعد إقحام ذرات الكادميوم (Cd) في مصفوفة ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ). كما لاحظنا تناقصا لشدة الحزمة المتموضعة عند 145 سم<sup>-1</sup> بسبب التطعيم وذلك راجع على الأرجح إلى تأخر التبلور.

أما الدراسة البصرية وجدنا أن تطعيم ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) بالكادميوم (Cd) يؤدي إلى ظهور فجوتين صادتين (stop bands) تتمركزان ضمن مجال الطيف المرئي عند طول الموجة 723 نانومتر و384 نانومتر في حين تقع الفجوة الصادة للعينه غير المطعمة عند 406 نانومتر. أما عرض الفجوة الصادة بالنسبة للعينه غير المطعمة كان 155 نانومتر في حين ارتفع بالنسبة للعينه المطعمة بالكادميوم لتكون 322 نانومتر للفجوة الصادة (1) (عند 723 نانومتر) و 71 نانومتر للفجوة الصادة (2) (عند 384 نانومتر).

# الملخصات

## ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة تأثير تطعيم طبقات ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) بالكاديوم ( $Cd$ )، بنسبة 2 ذري% على الخصائص البصرية لعاكسات براغ ( $SiO_2/TiO_2$ ) باستعمال طريقة سائل هلام (Sol-gel) بتطبيق تقنية الإكساء بالغمس (Dip Coating). العينتين المحضرتين تتكون من خمس طبقات ثنائية (5 bilayers) منجزة عند سرعة السحب 4.35 سم/دق ومعالجتين حرارياً للتلدين  $550^\circ\text{C}$  لمدة 20 دقيقة. نتائج مطيافية رامان (Raman Spectroscopy) بينت أنّ كل عينات عاكسات براغ المحضرة لهذه الدراسة سواء غير المطعمة أو المطعمة بالكاديوم ( $Cd$ ) تتبلور وفق طور الأنتاز (anatase) فقط. وجدنا بأنّ التطعيم بالكاديوم ( $Cd$ ) يخفّف حجم حبيبات الأنتاز (D) بسبب إرتفاع الإجهاد داخل بنية ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ). أمّا نتائج مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) أظهرت وجود فجوتين صادتين (stop bands) بسبب تطعيم ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) بالكاديوم ( $Cd$ )، الأولى عند 384 نانومتر والثانية متمركزة عند 723 نانومتر. إضافة إلى ما سبق، التطعيم أدّى إلى اتساع عرض الفجوة الصادّة من 155 نانومتر بالنسبة للعينة غير المطعمة إلى 322 نانومتر في حالة العينة المطعمة. ظهور فجوتين صادتين بسبب التطعيم يعني حصولنا على عاكسات براغ (Bragg reflectors) تملك منطقتي انتقاء وبالتالي من الممكن تطويرها لتكون مرشح ضوئي (optical filters).

**كلمات المفتاحية:** السائل-هلام ؛ أنتاز ؛ تطعيم ؛ كاديوم ( $Cd$ ) ؛  $TiO_2$  ؛ مرشح ضوئي

## **The appearance of two stopbands in the visible range of (SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) Bragg reflectors under the effect of doping TiO<sub>2</sub> with cadmium (Cd)**

### **Abstract**

In this work, we have studied the effect of cadmium (Cd) doped titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) on the optical properties of Bragg reflectors (SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) using a sol-gel method by using dip coating technique. The prepared samples consist of five bilayers realized at 4.35 cm/min and annealed at 550°C for 20 minutes. The results of Raman spectroscopy showed that all samples of Bragg reflectors prepared for this study, whether undoped or doped with cadmium (Cd), crystallize according to the anatase phase only. We found that doping with cadmium (Cd) reduces the grain size of anatase phase (D) due to the increase of the internal stresses inside the titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) structure. Results obtained via UV-Vis spectrometry showed the presence of two stopbands as a consequence to the insert of cadmium (Cd) inside titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>). Further, the first stopband is situated around 384 nm and the second is centered at 723 nm. The doping leads also to a widening of the stopband from 155 nm, corresponding to undoped sample, to 322 nm in the case of the doped sample. The appearance of two stopbands, due to doping, means that our Bragg reflectors have two selection regions and thus can be developed as optical filters.

**Keywords** : sol-gel ; anatase ; doping ; cadmium (Cd) ; TiO<sub>2</sub> ; optical filter

## **L'apparition de deux bandes d'arrêt dans le visible des réflecteurs de Bragg (SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) sous l'effet du dopage du TiO<sub>2</sub> au cadmium (Cd)**

### **Résumé**

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) dopé au cadmium (Cd) sur les propriétés optiques des réflecteurs de Bragg (SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) préparés par le procédé sol-gel en utilisant la technique trempage-tirage. Les échantillons préparés sont constitués de cinq bicouches réalisées à 4,35 cm/min et recuites à 550°C pendant 20 minutes. Les résultats de la spectroscopie Raman ont montré que tous les échantillons de réflecteurs de Bragg, préparés pour cette étude, qu'ils soient non dopés ou dopés au cadmium (Cd) cristallisent selon la phase anatase uniquement. Nous avons constaté que le dopage au cadmium (Cd) réduit la taille des grains de la phase anatase (D) en raison de l'augmentation des contraintes internes à l'intérieur de la structure du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>). Les résultats obtenus par spectrométrie UV-Vis ont montré la présence de deux bandes d'arrêt en conséquence de l'insertion de cadmium (Cd) à l'intérieur du dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>). De plus, la première bande d'arrêt est située autour de 384 nm et la seconde est centrée à 723 nm. Le dopage conduit également à un élargissement de la bande d'arrêt de 155 nm, correspondant à l'échantillon non dopé, à 322 nm dans le cas de l'échantillon dopé. L'apparition de deux bandes d'arrêt, due au dopage, signifie que nos réflecteurs de Bragg ont deux régions de sélection et peuvent donc être développés en filtres optiques.

**Mots de pass** : sol-gel ; anatase ; dopage ; cadmium (Cd) ; TiO<sub>2</sub> ; filtre optique