

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة 20 أوت 1955 - سكيكدة
كلية العلوم
قسم الفيزياء



رقم: D02P202020M

مذكرة ماستر

الشعبة : الفيزياء
تخصص: فيزياء المواد

العنوان

دراسة تأثير جزيئات (Alq₃) على الخصائص البنيوية
والبصرية لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO₂) المحصل عليه
بطريقة السائل-هلام باستعمال تقنية الإكساء بالغمس

مقدم من طرف:
شخار رحمة

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

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

السنة الجامعية : 2022/2021

الإهداء

إلى من ساهم في تربيتي وزرع في نفسي الطموح والمثابرة

إلى الذي أفتخر وأعتز به : أبي الغالي

إلى رمز الحنان والعطاء : أمي الغالية

حفظهما الله ورعاهما

إلى من شاركوني ذكريات طفولتي وشبابي : أجنحتي إخوتي وأخواتي

الشكر والعرفان

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات بداية نشكر الله سبحانه وتعالى
على توفيقه لي لإتمام عملي...

والصلاة والسلام على نبي الرحمة محمد وعلى آله وصحبه أجمعين

أتقدم بالشكر الجزيل والإمتنان إلى الأستاذ الدكتور سدراتي هشام
أستاذ محاضر بجامعة سكيكدة

لما قدمه لي من متابعة ونصح وتوجيه طيلة عملي في هذه المذكرة...

كما اتوجه بالشكر للدكتور حيدر دحدوح أستاذ باحث في مركز ابحاث
في تكنولوجيات الصناعية الشراكة - الجزائر العاصمة

أسأل الله له دوام الصحة والعافية وأن يحفظه في خدمة العلم...

كما أتقدم بالشكر الجزيل إلى لجنة المناقشة الأستاذيين الفاضلين
الدكتور بولخصايم سليم

والدكتور دايرة رضوان لقبولهما مناقشة المذكرة وتقييم عملنا هذا....

وفي نهاية هذا العمل لا يسعنا إلا أن نشكر كل أساتذة المشوار الدامعي
وإلى كل من أفادوني بأرائهم القيمة...

الفهرس

الفهرس

إهداء

الشكر والعرفان

الفهرس

قائمة الأشكال

قائمة الجداول

2 المقدمة العامة

4 مراجع المقدمة العامة

الفصل الأول: الطبقات الرقيقة وطريقة سائل-الهلام

6 ف.1.1. مفهوم الطبقات الرقيقة (Thin film concept)

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

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

8 ف.4.1. مراحل نمو الأغشية الرقيقة

8 ف.1.4.1. مرحلة التنوي (توضع الذرات)(Nucleation)

8 ف.2.4.1. مرحلة الإلتحام (Coalescence)

9 ف.3.4.1. مرحلة النمو (Growth)

9 أ-نمو الطبقة (Merwe Frank-vander)

9 ب-نمو الجزر (Weber-Volmer)

9 ج- نمو مختلط (Stanski-Krantanov)

10 ف.5.1. طرق ترسيب الأغشية الرقيقة

10 ف.6.1. تطبيقات الطبقة الرقيقة (Application of thin films)

11 ف.1.6.1. التطبيقات الإلكترونية (Electronic Application)

11 ف.2.6.1. التطبيقات البصرية (Optical Application)

11 ف.3.6.1. التطبيقات المغناطسية (Magnetic Application)

11 ف.7.1. طريقة سائل-هلام (Sol-gel process)

12 ف.1.7.1. التفاعلات الأساسية في اصطناع سائل-الهلام

12 أ-المرحلة الفيزيائية الكيميائية

- 12 ب-خطوة ترسيب الطبقات الرقيقة
- 12 ج-مرحلة التجفيف
- 12 د-مرحلة التكتيف
- 12 ف 8.1. الوسائط التي تؤثر على حركية التفاعل
- 12 أ. نوع وتركيز المتفاعلات
- 12 ب. المذيب
- 13 ج. درجة حموضة السائل
- 13 د. درجة الحرارة
- 13 ف.9.1. محاسن وعيوب طريقة سائل هلام
- 13 ف.1.9.1. المحاسن
- 13 ف.2.9.1. العيوب
- 14 ف.10.1. الإكساء بالرش (spray coating)
- 14 ف 11.1. الإكساء بالدوران (spin coating)
- 15 ف 12.1. الإكساء بالغمس (dip coating)
- 16 أ- محاسن تقنية الإكساء الغمس
- 16 ب - عيوب تقنية الاكساء بالغمس
- 17 مراجع الفصل الأول

الفصل الثاني : المواد المستعملة والإجراءات التجريبية وتقنيات التحليل

- 20 ف.1.2. تعريف ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2)
- 20 ف.2.2. الخصائص البنيوية لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2)
- 21 ف.3.2. تطبيقات ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2)
- 22 ف.4.2. التطعيم (Doping)
- 22 ف.5.2. طريقة تحضير محاليل التطعيم
- 22 ف.1.5.2. تحضير محلول ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2)
- 24 ف.2.5.2. تحضير محلول التطعيم (Alq_3)
- 26 ف.3.5.2. أنواع التطعيم
- 26 أ-التطعيم الكاتيوني (Cation doping)

26	ب-التطعيم الأنيوني (Anionic doping)
26	ف.6.2. تعريف ثلاثي (8-هيدروكسي كينوناتو) الألمنيوم (Alq_3)
26	ف.1.6.2. تطبيقات (Alq_3)
27	ف.7.2. تقنيات التحليل
27	ف.1.7.2. الخصائص البنيوية (Structural properties)
27	أ- حيود الأشعة السينية (XRD)
28	ب- تقنية التحليل بالقوة الذرية المجهرية (AFM)
29	ف.2.6.2. الخواص البصرية (Optical properties)
29	أ- مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (m-lines)
30	ب- مطيافية الخطوط السوداء (m-lines)
31	مراجع الفصل الثاني
	الفصل الثالث : النتائج والمناقشة
33	ف.1.3. الخصائص البنيوية (Structural characterization)
33	ف.1.1.3. حيود الأشعة السينية (X-Ray Diffraction)
34	ف.2.1.3. العلاقة بين حجم الحبيبات والعرض عند المنتصف (FWHM)
35	ف.3.1.3. الفحص بمجهر القوة الذرية (AFM)
37	ف.2.3. الخواص البصرية (Optical characterization)
37	ف.1.2.3. النفاذية (Transmittance)
39	ف.2.2.3. تحديد الخصائص البصرية الهندسية
39	أ- حساب السمك (d)
39	ب- حساب قرينة الإنكسار (n)
40	ف.3.2.3. مطيافية الخطوط السوداء (m-lines spectroscopy)
42	مراجع الفصل الثالث
44	الخلاصة العامة
	الملخصات

قائمة الجداول والأشكال

قائمة الجداول

- 21 جدول ف.1.2. يمثل الخصائص البنيوية والكيميائية الأنتاز والبروكيت والروتيل
- 23 جدول ف.2.2. يمثل الخصائص الفيزيائية لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2)
- 35 جدول ف.1.3. يوضح قيم الزاوية (2θ) والعرض عند منتصف الإرتفاع (β) وحجم الحبيبات (D) والإجهاد ومتوسط خشونة السطح (RMS) لعينات ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) غير المطعم والمطعم
- 40 جدول ف.2.3. يوضح قرينة الإنكسار (n) وسمك الطبقة الرقيقة (d) ونسبة النفاذية ($T\%$) وحزمة الإمتصاص لعينات ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) غير المطعم والمطعم

قائمة الأشكال

- 7 الشكل ف.1.1. مخطط يوضح خطوات تشكل الأغشية الرقيقة
- 8 الشكل ف.2.1. مخطط يوضح مرحلة توضع الذرات
- 8 الشكل ف.3.1. مخطط يوضح مرحلة الإلتحام بين النوى
- 9 الشكل ف.4.1. أنماط نمو الطبقات الرقيقة
- 10 الشكل ف.5.1. رسم تخطيطي يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة
- 14 الشكل ف.6.1. رسم يوضح كريقة إكساء الطبقات الرقيقة بواسطة تقنية الإكساء بالرش
- 15 الشكل ف.7.1. إكساء الطبقات الرقيقة بواسطة الإكساء بالدوران
- 15 الشكل ف.8.1. رسم تخطيطي يوضح طريقة التغطية بالغمس
- 20 الشكل ف.1.2. الأطوار الثلاثة لعنصر ثنائي أكسيد التيتانيوم الأنتازوالبروكيت والروتيل
- 23 الشكل ف.2.2. خطوات تحضير طبقا (TiO_2)
- 24 الشكل ف.3.2. مخطط تحضير محلول التطعيم (Alq_3)
- 24 الشكل ف.4.2. مخطط تحضير سائل ثنائي أكسي التيتانيوم المطعم ($Alq_3:TiO_2$)
- 25 الشكل ف.5.2. يمثل مخطط يوضح خطوات إنتاج طبقات رقيقة من ثنائي أكسيد التيتانيوم غير المطعم (TiO_2) والمطعم (Alq_3)
- 27 الشكل ف.6.2. مخطط يوضح إنعراج الأشعة السينية (DRX)
- 28 الشكل ف.7.2. جهاز حيود الأشعة السينية (DRX)
- 28 الشكل ف.8.2. جهاز القوة الذرية (AFM)
- 29 الشكل ف.9.2. رسم تخطيطي لمطياف (UV-Vis)
- 30 الشكل ف.10.2. رسم توضيحي لاقتران فيلم المنشور لقياسات (m-lines)
- 33 الشكل ف.1.3. حيود طيف الأشعة السينية لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) غير المطعم (أ) والمطعم بـ Alq_3 بنسبة 0.1 ذري% (ب) و 0.5 ذري% (ج)
- 36 الشكل ف.2.3. صور ثلاثية الأبعاد لسطح طبقات (TiO_2) غير المطعم (أ) والمطعم بـ Alq_3 بنسبة 0.1 ذري% (ب) و 0.5 ذري% (ج)
- 38 الشكل ف.3.3. منحنى تغيرات طيف النفاذية لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) غير المطعم (الصورة داخل المنحنى) والمطعم بـ Alq_3 بنسبة 0.1 ذري% (خط أسود) و 0.5 ذري% (خط أحمر)
- 40 الشكل ف.3.4. أطياف الخطوط السوداء لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) غير المطعم (أ) والمطعم بـ Alq_3 بنسبة 0.1 ذري% (ب) و 0.5 ذري% (ج)

المقدمة العامّة

تعد دراسة المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة أهم إحدى الوسائل المناسبة لمعرفة وتحديد خصائصها الفيزيائية وكذا الكيمائية والتي يصعب الحصول على خواصها وهي على هيئتها الطبيعية [1]. تعرف الأغشية على أنها مواد تحضر على شكل طبقة أو عدة طبقات من ذرات المادة لا يتعدى سمكها الميكرومتر الواحد ($1\mu\text{m}$) [2،1].

لقد عرفت العقود الثلاثة الأخيرة توسعا كبيرا في استخدام الأكاسيد الشفافة كالطبقات الرقيقة دفعت الباحثين إلى استحداث طرق تحضير فيها الأجهزة أقل تعقيدا وكلفة تحضير منخفضة [3]. من بين طرق التحضير التي أثبتت نجاحها في المجال طريقة سائل الهلام (Sol-gel) باستخدام تقنية الإكساء بالغمس وقد إختارنا هذه الأخيرة لإنتاج طبقات رقيقة من ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) غير المطعم والمطعم بنسب مختلفة من جزيئات (Alq_3)، إذ تُعدّ هذه الطريقة الأقلّ تكلفة والأسرع في عمليات تحضير الطبقات الرقيقة.

أصبح ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) المحضر بطريقة سائل-الهلام خلال السنوات الأخيرة من أهمّ المواد المستخدمة في الكثير من التطبيقات العلمية والتكنولوجية وخاصة الإلكترونيات الدقيقة والحماية من التآكل والخلايا الشمسية والأنظمة الكهربائية. حيث كانت هناك دراسة سابقة تتناول تأثير سرعة السحب وعدد الطبقات ودرجة الحرارة وزمن التلدين على الخواص البنيوية والبصرية لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2)، حيث توصلت إلى أنّ الزيادة في سرعة السحب وعدد الطبقات يزيد من قيم العرض عند المنتصف الإرتفاع (FWHM) وبالتالي تناقص حجم الحبيبات هذه النتيجة دعمها تناقص في خشونة السطح (RMS) [4]. هذه النتائج تعني أنّ متوسط خشونة السطح له علاقة بحجم الحبيبات وهو ما توصلنا إليه في دراستنا.

قمنا في هذا العمل بتحضير عينات بعد إكساء مساند زجاجية (glass substrate) بأربع طبقات رقيقة من ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) المطعم بجزيئات (Alq_3) بالنسب 0.1 ذري% و 0.5 ذري%. الطبقات المنجزة تحصلنا عليها عند سرعة السحب المقدرة بـ 0.86 سم/دق ومعالجة حراريا عند 450°C لمدة ساعة واحدة. لأجل دراسة تأثير التطعيم على الخصائص البنيوية والبصرية للطبقات المحضرة من طريقة السائل-هلام باستعمال تقنية الإكساء بالغمس (Dip-Coating).

لمعرفة خواص العينات التي تحصلنا عليها قمنا باستخدام مختلف تقنيات التحليل المختلفة لجأنا لإستخدام :

✚ حيود الأشعة السينية (X-Ray Diffraction) التي تعطينا لمحة عن الأطوار المتكونة لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) كما تمكننا من معرفة حجم الحبيبات (D) ؛

مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis Spectroscopy) تمكننا من معرفة قرينة اللانكسار (n) وسمك الطبقات (d) ؛

القوة الذرية المجهرية (Atomic force microscopy) تمكننا من معرفة هيئة أسطح العينات المنجزة وتحديد متوسط خشونة السطح (RMS) التي تعطينا لمحة عن حجم الحبيبات ؛

مطيافية الخطوط السوداء (m-lines) التي تسمح لنا بمعرفة إن كانت عيناتنا تصلح أن تكون كموجه موجي (waveguide).

بالإضافة إلى المقدمة العامة والخلاصة العامة والملخصات، قُسم هذا العمل إلى ثلاث

فصول :

الفصل الأول بعنوان "الطبقات الرقيقة وطريقة سائل-الهلام" وفيه استعرضنا مفهوم الطبقات الرقيقة ومبدأ وطرق ترسيبها والتطبيقات التي استعملت فيها وكذا تطرقنا إلى تعريف طريقة السائل-هلام (Sol-gel) ومفهومها كما تعرضنا إلى تقنية الإكساء بالغمس (Dip-Coating) المستخدمة في عملنا.

أما الفصل الثاني المعنون "المواد المستعملة والإجراءات التجريبية وتقنيات التحليل" قمنا بالتطرق إلى كيفية تحضير محلول وطبقات ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) وح أهم تقنيات التحليل المستعملة في عملنا والفصل الثالث تمت فيه دراسة ومناقشة النتائج المحصل عليها.

تطرقنا في هذا الفصل إلى كيفية تحضير ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) وجزيئات (Alq_3) وذكر خصائصهما وأهم تطبيقاتهما. كما استعرضنا أهم تقنيات التحليل المستعملة والمتمثلة في حيود الأشعة السينية (XRD) ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis) إضافة إلى مجهر القوة الذرية المجهرية (AFM) انتهاء بمطيافية الخطوط السوداء (m-lines).

أنهينا العمل بفصل ثالث تضمن دراسة ومناقشة النتائج المحصل عليها من خلال عرض المنحنيات الطيفية ودراسة الخصائص البنيوية والبصرية لطبقات ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) الغير مطعم والمطعم بجزيئات (Alq_3) بنسب مختلفة 0.1 ذري% و 0.5 ذري%.

مراجع المقدمة العامّة

- R. Ueda and J. B. Millin, Crystal Growth and characterization, 1
Mc Graw-Hill (1975)
- O. S. Heavens, "The Film physics", Methuen Young Co. Ltd., (1970) 2
- طيب أرفيس، مذكرة ماستر تخصص فيزياء تطبيقية، جامعة محمد بوضياف مسيلة 3
(2018)
- حياة بونزور. مذكرة ماستر تخصص فيزياء المواد، جامعة سكيكدة (2016) 4

الفصل الأول
الطبقات الرقيقة وطريقة
السائل- هلام

تعد فيزياء الطبقات الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة والتي تبلورت عنها وأصبحت فرعاً قائماً بحد ذاته ؛ حيث أسهمت تقنية الطبقات الرقيقة إسهاماً كبيراً في الدراسة أشباه الموصلات التي بدأ الاهتمام فيها منذ أوائل القرن التاسع عشر؛ وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية والكيميائية التي تختلف عن خواص المواد المكونة لها وهي في حالتها الحجمية (Bulk) [1].

فالأغشية تعرف على أنها المواد تحضر على شكل طبقة أو عدة طبقات رقيقة بالترسيب المسيطر عليه للجزيئات أو الذرات أو الأيونات على ركيزة صلبة (Substrate) ويشترط ألا يتجاوز السمك المايكرون الواحد ($1 \mu\text{m}$) [2]. في حنايا هذا الفصل نتطرق إلى التعرف على الطبقات الرقيقة ومفهومها ومبدأ وطرق ترسيبها وآليات نموها وإضافة إلى تطبيقاتها.

كما نركز أيضاً على تطبيق الطبقات الرقيقة في مجال التوجيه الموجي (waveguide) وتقنيات المختلفة من تقنيات الإكساء وسنتعرف على طريقة 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 يعرف بالسمك. ويستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها واحد ميكرومتر (μm) أو عدة نانومترات (nm).

ويوجد الفرق بين المادة في الحالة الصلبة وحالة الطبقات الرقيقة انه في الحالة الصلبة عموماً نهمل دور الحدود في الخصائص ويكون تأثير السطح هو الغالب. الميزة الأساسية الثانية لطبقة الرقيقة تترسب على المسند (support)، وبناءً على ذلك يجب أن نأخذ أهمية تركيب المسند الذي يؤثر على الخصائص البنيوية للطبقة [3].

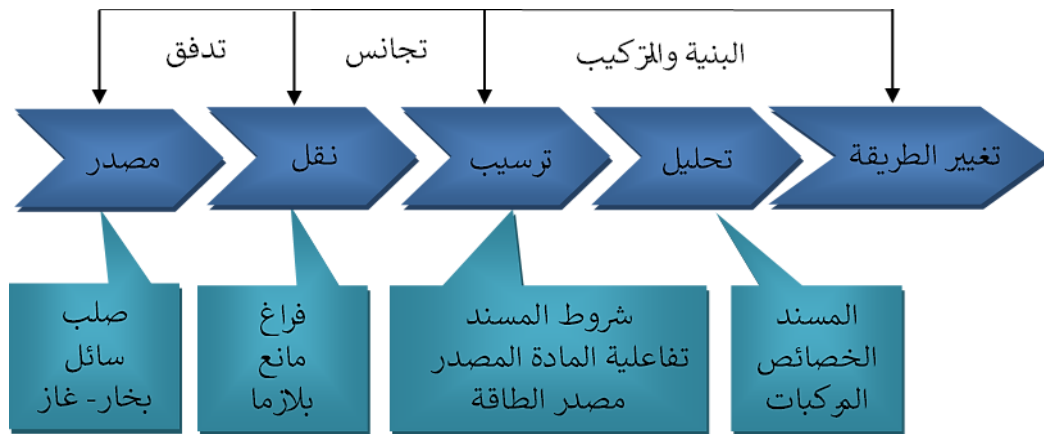
ف2.1 مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة (principle of thin films deposition)

لترسيب شريحة الرقيقة على سطح الركيزة الصلبة يجب أن تمرّ جسيمات المادة عبر وسط ناقل بحيث يكون في اتصال مباشر مع المسند. وبفضل قوى فاندار فالز (Van der Waals) تتماسك جسيمات هذه المادة على المسند أو تتفاعل معها كيميائياً حيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات وقد تكون ذرات. أما بالنسبة لوسط النقل فقد يكون سائلاً أو غازاً أو فراغاً [4].

✚ حالة وسط النقل السائل (The state of the liquid transport milieu)

تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبياً ؛ لتنوع طرق ترسيبها كطريقة سائل-الهلام (Sol-gel) [5] ✚ حالة وسط النقل غاز أو فراغ (The state of the gaz or vacuum transport milieu)؛ يعتبر هذا الوسط الأكثر استخداماً في مختلف طرق الترسيب ؛ مثل الترسيب الكيميائي للأبخرة ويمكن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات .

ومن المثير للاهتمام أن نلاحظ أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة وغالباً ما يكون إعداد الركيزة خطوة مهمة جداً لترسيب طبقة الرقيقة للحصول على شرائح جيدة، وتستخدم عدة تقنيات وأساليب لتحقيق هذه الأغراض [6]. والشكل التالي يوضح خطوات الطبقات الرقيقة (الشكل ف.1.1).



الشكل ف.1.1. مخطط يوضح خطوات الأغشية الرقيقة [7]

ف.3.1. 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)؛

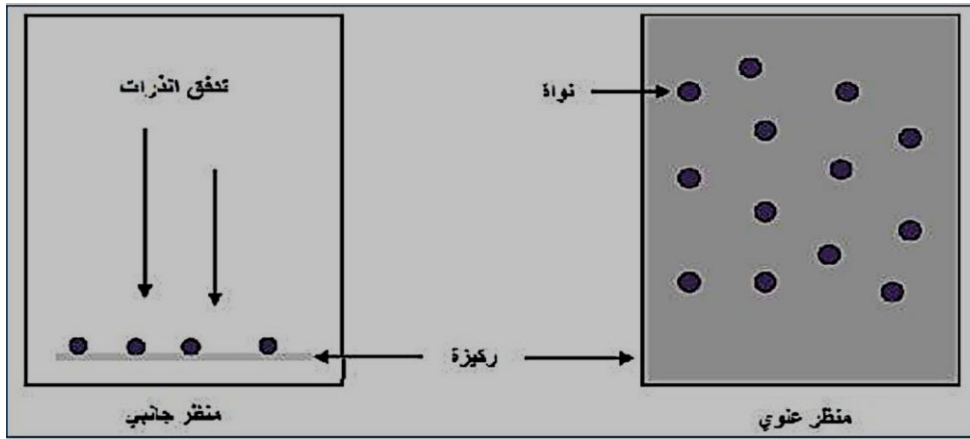
✚ نقل المواد المرسبة المسند؛

✚ تكثيف المواد المرسبة على المسند لتشكيل شرائح صلبة [8].

ف4.1. مراحل نمو الأغشية الرقيقة

ف1.4.1. مرحلة التنوي (توضع الذرات) (Nucleation)

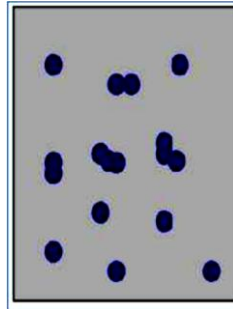
ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة وتتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية وكيميائية جديدة. تحول هذه المواد إلى رذاذ وترش على المسند تشكل تجمعات تسمى نوى غير مستقرة وتكون نقاط لتجمع الذرات الأخرى لبداية نمو الطبقة؛ كما هو موضح في الشكل (ف.2.1) [9].



الشكل ف2.1. مخطط يوضح مرحلة توضع الذرات [10]

ف2.4.1. مرحلة الالتحام (Coalescence)

في هذه المرحلة تبدأ المجموعات في الالتحام فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجياً الركيزة (أنظر الشكل ف3.1).



الشكل ف3.1. مخطط يوضح مرحلة الالتحام بين النوى [10]

ف3.4.1. مرحلة النمو (Growth)

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 المسند. ويفصل بين الجزر ما يسمى بحدود الحبيبات ؛ فقد لوحظ تجريبيا ظهور ثلاث أنماط لنمو لطبقات الرقيقة وهي:

أ- نمو للطبقة (Merwe Frank-Vander)

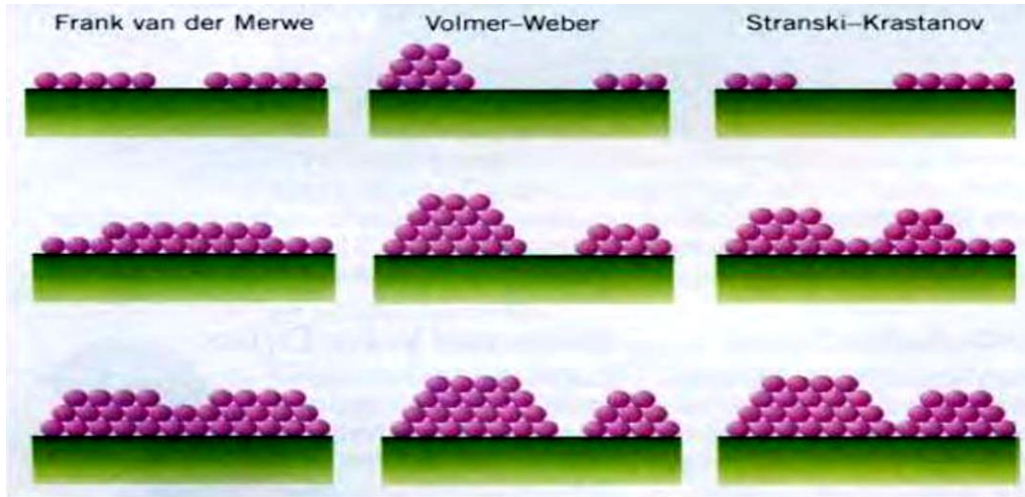
نمو ثنائي الأبعاد (2D) يتم فيه ترسيب للذرات طبقة بعد طبقة على المسند يحدث هذا النمو عندما تكون طاقة الربط بين الذرات المتوضعة أقل من أو تساوي طاقة الربط بين الطبقة الرقيقة والمسند [11]

ب- نمو للجزر (Weber-Volmer)

نمو ثلاثي الأبعاد (3D) في هذا النمط تنمو الأغشية الرقيقة على شكل مجموعات [11]

ج- نمو مختلط (Stranski-Krastanov)

هذا النمط من النمو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين تتشكل طبقة أو عدة طبقات من النمط ثنائي الأبعاد ولكن بعد إنخفاض طاقة التفاعل بين ذرات المتوضعة على سطح المسند يميل إلى أن يصبح ثلاثي الأبعاد لتشكيل جزر [11].



الشكل ف4.1. أنماط نمو الطبقات الرقيقة [11]

ف.5.1. طرق ترسيب الأغشية الرقيقة

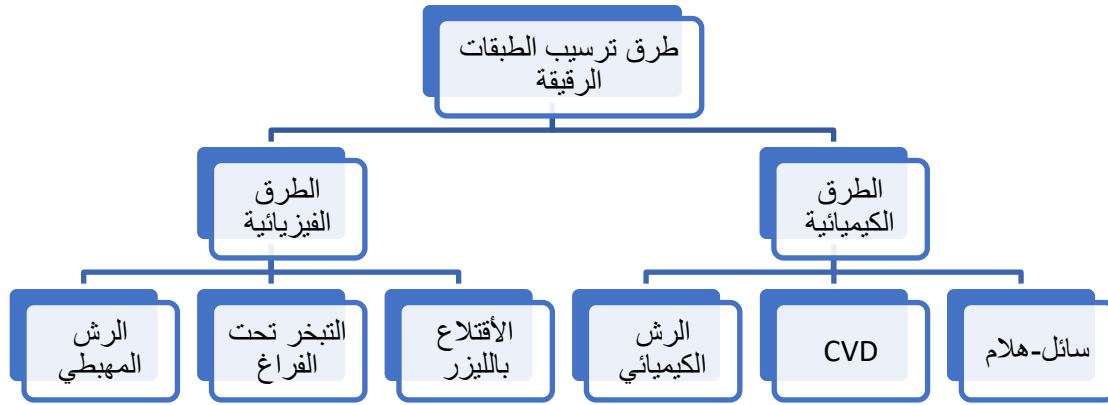
إنّ التطبيقات الواسعة والمهمة في مجال الأغشية الرقيقة دفعت الباحثين إلى استحداث مختلف التحضيرات ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت الطرائق تحضير الأغشية وأصبحت على درجة عالية من دقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه. إنّ اختيار الطريقة المناسبة واستخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عدة عوامل أهمها:

✚ نوع المادة المستخدمة ؛

✚ مجال استخدام الأغشية المحضرة؛

✚ كلفة التحضير.

حيث تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة استعمال وبعضها الأخر يكون معقداً أو أقل توفراً. المخطط التالي يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [12].



الشكل ف.5.1. رسم تخطيطي يوضح طرق ترسيب الطبقات الرقيقة [13]

ف.6.1. تطبيقات الطبقة الرقيقة (Applications of thin films)

وقد استخدمت الطبقة الرقيقة في المجالات العلمية والتقنية وكانت للتطبيقات العملية المختلفة

أثراً واضحاً، ومن هذه التطبيقات (4):

ف1.6.1. التطبيقات الإلكترونية (Electronic Applications)

تم استثمار الأغشية الرقيقة في صناعة المتسعات (Capacitors) والثنائيات (Diodes) و الدوائر المتكاملة المقاومات وأقطاب التوصيل والترنستورات. كما استخدمت الأغشية في صناعة الثنائيات الباعثة للضوء (LED) ولوحات العرض البلازمية بالإضافة إلى الحاسبات الرقمية (Digital computers) [14].

ف2.6.1. التطبيقات البصرية (Optical Application)

تم استعمال الأغشية الرقيقة في صناعة الخلايا الشمسية [] وصناعة الألياف البصرية المستخدمة في نقل المعلومات (data transfer) والإتصالات (communication) وصناعة المرشحات البصرية (optical filters) والطلاءات المضادة للإنعكاس (anti-reflective coating) لتقليل الخسائر المصاحبة لإنعكاس الضوء من سطوح هذه الخلايا. كما تم استعمالها في صناعة الكواشف الضوئية (optical detectors) فضلا عن ذلك استعمالها في بصريات الليزر كطلاءات فلزية عاكسة لها قابلية على تحمل شدات عالية من الإشعاع [14].

ف3.6.1. التطبيقات المغناطيسية (Magnetic Application)

عن توظيف الأغشية الرقيقة في صناعة نبائط (devies) خزن البيانات في الحاسبات الإلكترونية. من المعروف أن أوساط الخزن هذه قد بلغت ساعاتها التخزينية قيما كبيرة من المعلومات ضمن أحجام صغيرة للنبائط المصنعة. كما تم استعمال الأغشية في صناعة الأقراص الليزرية المدمجة [14].

ف7.1. طريقة سائل-هلام (Sol-gel process)

لطريقة السائل-هلام مسار يعتمد على تشكيل الأكاسيد اللاعضوية الموجهة ذات البني الهلامية والتي يتم تحويلها إلى بني زجاجية (لابلورية) صلبة عند درجات حرارة منخفضة إذ يمكن وصفها من وجهة نظر تيرموديناميكية على أنها تنطلق من الطور السائل لتنتهي بتشكيل طور صلب مستقر نسبيا عند درجة حرارة معينة [15].

وهي طريقة مثالية للحصول الأنابيب النانومترية المواد الخزفية المساحيق الألياف الشرائح الرقيقة انطلاقا من المحاليل ألكوكسيدية (alcoxyde). وللحصول على السائل نذيب ألكوكسيد في الكحول (solvent) ولتسريع التفاعل نضيف لما سبق حمض وماء (أو قاعدة + ماء). وفي حالة دراستنا نستعمل

ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) غير المطعم والمطعم بجزيئات (Alq_3) قصد تحسين الخصائص البنيوية والبصرية للتيتانيوم في شكل طبقات رقيقة.

ف1.7.1. التفاعلات الأساسية في اصطناع سائل-الهلام

عملية سائل-الهلام (Sol-gel) تؤدي إلى تشكيل مواد هلامية (gel) من خليط سائل في درجة حرارة الغرفة وتتم عملية التحضير بالعريد من الخطوات :

أ-المرحلة الفيزيائية الكيميائية: هي المرحلة التي تتغير فيها المتغيرات الكيميائية وهي خطوة من خطوات إعداد محلول الترسيب

ب-خطوة ترسيب الطبقات الرقيقة: حيث تؤثر المتغيرات الفيزيائية والكيميائية تلعب دورا هاما في هذه المرحلة تشكل طبقة رقيقة من الهلام (gel) [16].

ج-مرحلة التجفيف: درجة الحرارة تلعب دورا مهما في هذه المرحلة في في هذه الخطوة تتشكل طبقة رقيقة من Xerogel غير متبلور [16].

د-مرحلة التكتيف: حيث تؤثر المتغيرات الفيزيائية والكيميائية إلى حد كبير على أداء الطبقة النهائية وفيها تتم المعالجة الحرارية وتشكل المواد البلورية واكتساب الخصائص النهائية [16].

وقد لاحظ الباحثون أن هذه التغيرات تأثيرا كبيرا على الخواص الأساسية للمواد المحضرة بتقنية سائل-الهلام (sol-gel) كدرجة التجانس والمسامية ومعامل الانكسار والسطح الحر والخواص الحرارية والميكانيكية [16].

ف 8.1. الوسائط التي تؤثر على حركية التفاعل

أ. نوع وتركيز المتفاعلات

يتركز التفاعل على الأكسيدات ونوع العينة المستعملة فمن أجل عدم تباطؤ التفاعل من الضروري أن يكون تركيز ألكوكسيد في السائل قليل لتكون الجزيئات بعيدة عن بعضها البعض [17].

ب. المذيب

الأكسيدات ضرورية في المحاليل المحفزة وذلك لتجنب أي تفاعلات محتملة بين المكونات المختلفة حيث يساعد في تعديل حركية المذيب [15].

ج. درجة حموضة السائل

عندما تزداد قيمة ال PH لحمام التفاعل، يصبح المركب المعدني عادة أكثر استقرارا مما يقلل من توفر أيونات معدنية حرة وبالتالي معدل التفاعل يقل مما يؤدي إلى زيادة سمك الغشاء [18].

د. درجة الحرارة

درجة حرارة الترسيب هو عامل آخر يؤثر على معدل التفاعل مع زيادة درجة الحرارة يزيد تفكك المعقد كما تزداد الطاقة الحركية لجزيئاته مما يؤدي إلى تفاعل أكبر بين الأيونات سيؤدي ذلك إلى زيادة أو نقصان سمك الأغشية اعتمادا على مدي التشبع الفائق للمحلول [19].

ف.1.9. محاسن و عيوب طريقة سائل هلام

مثل كل التقنيات التي تختصّ في صناعة الطبقات الرقيقة فإن تقنية سائل هلام لها محاسن و

عيوب :

ف.1.9.1. المحاسن

✚ الحصول على مواد ذات درجة النقاوة عالية مع إمكانية مراقبة تكوين البنية المجهرية للمادة المصنوعة في التقنيات المختلفة ؛

✚ الطبقات التي نحصل عليها تكون لديها تجانس كيميائي و تكون 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 و أحجام مختلفة و هي بسيطة؛

✚ تسمح بترسيب المحلول و تكوين سمك مختلف و أنواع مختلفة من الطبقات ؛

✚ مزج المكونات على المستوى الجزيئي خلال التفاعلات الكيميائية.

ف.2.9.1. العيوب

✚ مواد البدء الأول مكلفة بعض الشيء مع استخدام كمية كبيرة من المحلول؛

✚ من الممكن تعرض العينة للرطوبة؛

✚ وقت العملية غالبا ما يكون طويلا و تستخدم فيه كمية كبيرة من المحلول ؛

✚ وجود مشاكل في مرحلة التجفيف مثل التشقق والالتواء و الانكماش.

وفي المرحلة التالية وللحصول على الطبقات الرقيقة الأكسدين تستعمل عدة تقنيات للإكساء

مساند مختلفة وعلى سبيل المثال لا الحصر نذكر تقنيات منها:

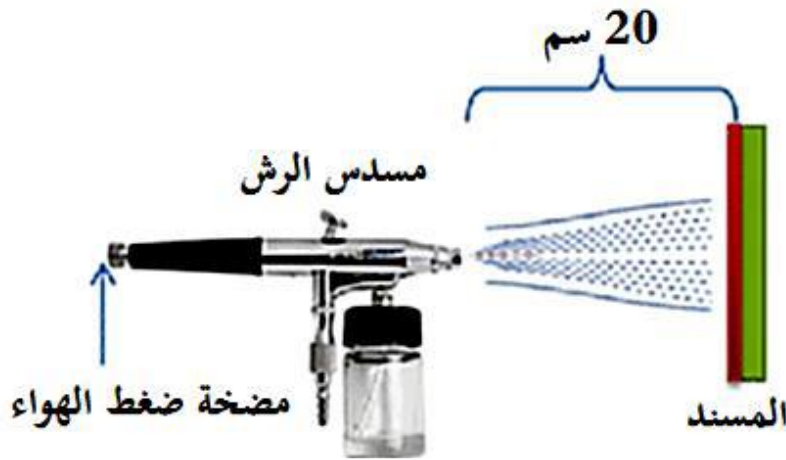
ف.10.1. الإكساء بالرش (spray coating)

تحضر الطبقات الرقيقة بطريقة الرش من خلال رش محلول المادة المراد تحضير الطبقة منها على

مساند ساخنة وبدرجة حرارة معينة حيث تعتمد على نوع المادة المستعملة تتضمن هذه الطريقة توليد

ضباب من المحلول حتى يصل إلى الطبقة حيث يتم كسوتها والرسم التالي يمثل طريق تقنية الإكساء

بالرش (الشكل ف.6.1).



الشكل ف.6.1. رسم يوضح طريقة إكساء الطبقات الرقيقة بواسطة تقنية الإكساء بالرش [21]

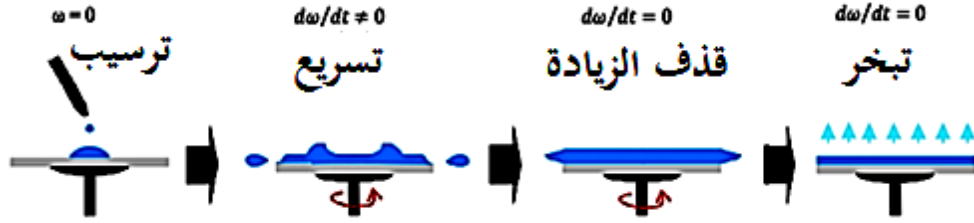
ف.11.1. الإكساء بالدوران

في هذه العملية يتم وضع المسند على محور متعامد مع مساحة التغطية ويتم تدوير المحرك

بسرعات عالية ثم نقوم بعملية تنقيط للمحلول على الركيزة فيشكل غشاء رقيق يتميز بسماك أقل من

الأغشية المحضرة بطرق أخرى والشكل التالي في الأسفل يمثل مراحل عملية الإكساء بالدوران (الشكل

ف.7.1).

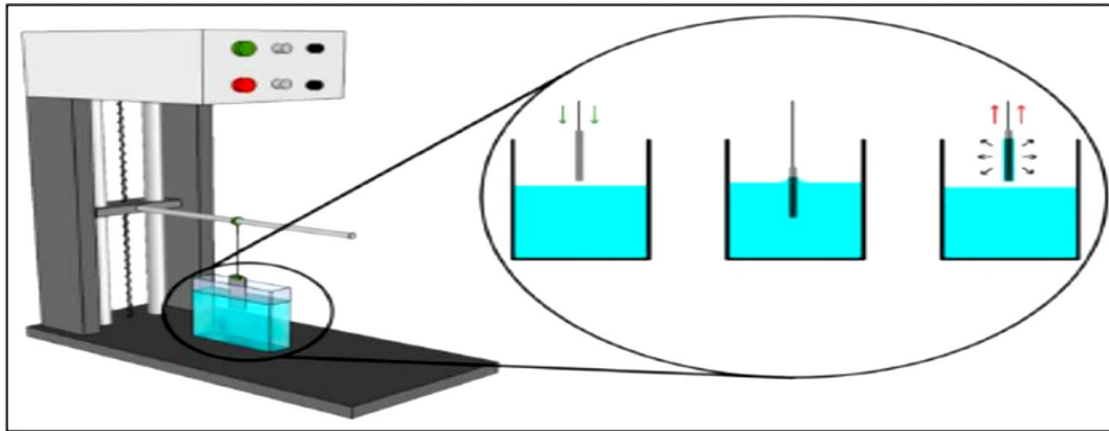


الشكل ف.7.1. إكساء الطبقات الرقيقة بواسطة الإكساء بالدوران [20]

ف 12.1. الإكساء بالغمس

وهي الطريقة المتبعة في دراستنا الحالية تعتمد على غمس المسند في المحلول الهلامي وسحبها بسرعة ثابتة ثم يجف المسند فنحصل على طبقة ذات طبيعة هلامية. يتأثر سمك الطبقة الرقيقة بالسرعة العمودية للغمس وأخيرا تخضع لعملية المعالجة الحرارية لإعطاء طبقة صلبة ذات نوعية جيدة. الشكل ف.9.1. يشرح هذه الطريقة في ثلاث خطوات أساسية هي :

- ✚ غمر المسند ؛
- ✚ سحب المسند بسرعة ؛
- ✚ تبخر المركبات المتطايرة.



الشكل 8.1. رسم تخطيطي يوضح طريقة التغطية بالغمس [21]

أ-محاسن تقنية الإكساء الغمس

✚ درجة الحرارة المنخفضة ؛

✚ التجانس و النقاوة العالية للطبقات الرقيقة ؛

✚ التحكم في ستوكيومترية الطبقات الرقيقة ؛

✚ إمكانية التحكم في نسبة التطعيم.

ب-عيوب تقنية الاكساء بالغمس

✚ ارتفاع أسعار المواد الألكوكسيديية الأولية ؛

✚ الكميات الكبيرة المحفزة في المذيبات العضوية والمشاكل التي تسببها.

من خلال هذا الفصل تعرفنا على طرق الترسيب الطبقات الرقيقة وكذلك آليات نموها ؛ حيث أن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها نوع المادة المستخدمة وتعرفنا أيضا على طريقة سائل-هلام ومختلف تقنيات الإكساء.

مراجع الفصل الأول

- G. Hass and R. E. Thun, "Physics of thin Films", Academic Press, New York 1
(1966)
- K.L.Chopra and I.Kaur, "Thin Film Devices Applications", Plenum Press 2
NewYork (1983).
- قادري يسرى وحريز عبد القادر زينب، مذكرة ماستر فيزياء تطبيقية، جامعة الشهيد حمّة لخضر 3
الوادي (2018)
- A. Rahal, mémoire de magister, Université d'El oued, Algerie (2013). 4
- S. SAKKA, "Handbook of sol-gel science and technology", kluwer academic 5
publishers, New York, USA, (1995
- H. FREY and H. R. KHAN, "Handbook of thin-filmtechnology", Springer, 6
Germany, P. 225-251, (2015
- N. Attaf, Thèse de Doctorat, Université de Constantine1, Algeria (2003) 7
- منال بلقاسم حريز، مذكرة ماستر جامعة الوادي. 2012. 8
- دروج شيماء و خدري سمية، مذكرة ماستر فيزياء الطاقة والطاقات المتجددة، جامعة محمد خيضر 9
بسكرة (2020)
- Http//Pero.Wanadoo.Fr/Michel.Hubin /Physique/ Couches/Chap_Cm1 10
(2022)
- A. Douayar , these deDoctorat.Universite mohammed V -Agdal.(2013) 11
- Père Roca Cabarrocas ،These de Doctorat .paris V11(1998) 12
- سميحة عويشات، مذكرة ماستر فيزياء اشعاعية، جامعة قاصدي مرباح ورقلة (2020) 13
- عباس حيدر حسين، ماجستير فيزياء، جامعة بغداد العراق(1998) 14
- بعداش فاطمة الزهراء، ماستر فيزياء المواد، جامعة سكيكدة (2018) 15
- زينو إيمان، مذكرة ماستر فيزياء إشعاعية، جامعة قاصدي مرباح ورقلة (2016) 16
- وردة بن علوش و صبرين بوشول، مذكرة ماستر فيزياء تطبيقية إشعاعات وطاقة، جامعة الشهيد 17
حمه لخضر الوادي(2018)
- M. Lakshmi, Doctorate thesis Cochin University of science and technology, 18

Cochin- 682 022, India, (2001)

D. Meyerhofer, J. of Appl. Phys, 49 (1978) 3993 19

R. Mechiakh, R. Bensaha and R. Gheriani, Proceedings Fourth Arab Congress on Materials Science, ACMS–IV.Tripoli, Libye 298 (2005) 20

الفصل الثاني

المواد المستعملة والإجراءات التجريبية وتقنيات التحليل

حظيت الأكاسيد الناقلة الشفافة باهتمام الباحثين منذ بداية القرن التاسع عشر، نظرا لأهميتها من حيث التنوع والوفرة والبنية البلورية، وأيضا نظرا لصفاتها المميزة لما تحويه من خصائص فيزيائية البصرية البنيوية تميزها عن غيرها من المواد خاصة بعد تطعيمها بعناصر ملائمة لها. ففي فصلنا هذا سنتطرق إلى دراسة (TiO₂) ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO₂) وخصائصه الفيزيائية والكيميائية والبلورية.

ف1.2. تعريف ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO₂)

ثنائي أكسيد التيتانيوم، أو ما يعرف اختصارا من صيغته الكيميائية (TiO₂) هو مسحوق أبيض رفيع جدا يوجد في الطبيعة بشكل خام. يعرف ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO₂) بمقاومته للتآكل كما يستخدم في العديد من المجالات الهامة مثل صناعة الطيران والفضاء والصناعات الكيميائية والعسكرية وفي المجال الطبي وزراعة العظام [1]..... إلخ. يولي العلماء ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO₂) إهتماما كبيرا لما له من خصائص مميزة والتي يمكن ايجازها فيما يلي :

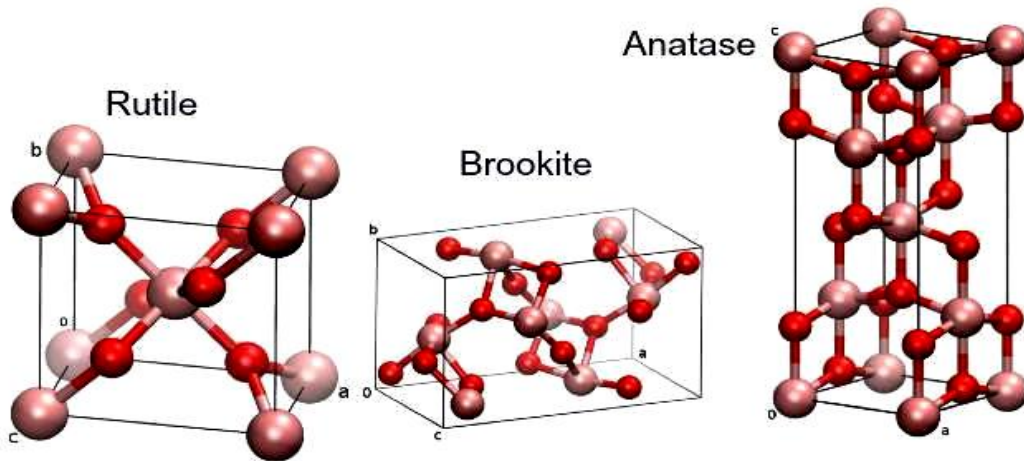
✚ ثابت عازلية مرتفع ويعتبر نصف ناقل مثالي ؛

✚ إستقرار كيميائي وغير سام [2].

ويعتبر ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO₂) شبه ناقل من نوع السالب (type-N) يتميز بنطاق ممنوع يتراوح عرضه بين 3.46 و 3.04 إلكترون فولط ومقاومه عالية. يستعمل هذا الأخير كدهان في كل أنواع الطلاء نظرا لقرينة إنكساره العالية التي تؤدي إلى لمعان الطلاء والتي تتراوح بين 2.48 و 2.89 حسب نوعية التركيب [3].

ف2.2. الخصائص البنيوية لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO₂)

يوجد ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO₂) تحت أشكال بلورية مختلفة من بينها الأنتاز (Anatase) والبروكيت (Brookite) والروتيل (Rutile) وهذا تحت شروط نظامية كالحرارة والضغط.



الشكل ف1.2. الأطوار الثلاثة لعنصر ثنائي أكسيد التيتانيوم: الأنتاز والبروكيت و الروتيل [4]

يتميز الروتيل (Rutile) ببنية رباعية الأضلاع وهو الطور الأكثر إستقرارا وشيوعا في الطبيعة ويظهر في درجات حرارة عالية ويتميز بفجوة (Eg) تساوي 3 إلكترون فولط (3 eV) [5]. أما طور الأناتاز (Anatase) فيتميز برباعية الأضلاع الطويلة مسافة الإرتباط TiO_2 هي 1.917\AA ويعد الأكثر انتشارا من الناحية التجارية بالرغم من أنه نادرا ما يوجد في الشكل الخام [6]. كما يعتبر طور البروكيت (Brookite) الطور الأكثر تعقيدا، حجم خليته أكبر من طور الروتيل (Rutile) [8]. وهو طور نادر الظهور يتحول إلى روتيل عند درجة حرارة 750°C ويتكون من ثماني وحدات خلية بصيغة وحافة تقاسم مضلع بثمان أسطح على غرار طور الروتيل كما هو مبين في الشكل ف.1.2.

جدول ف.1.2. جدول يمثل الخصائص البنيوية والكيميائية للأنتار والبروكيت والروتيل [5]

الخصائص	الروتيل	الأناتاز	البروكيت
البني البلورية	رباعية الأضلاع	رباعية الأضلاع	معين مستقيم
المعاملات البلورية (Å)	a	b	c
	4.549	4.549	9.184
	4.549	3.784	5.447
	4.959	9.514	5.145
الكتلة الحجمية (g/cm^3)	4.26	3.84	4.17
معامل الانكسار n	2.75	2.57	2.59
الفجوة (eg)	3.02	3.23	
درجة الحرارة الأنصهار	1850	1825	
معامل التمدد الحراري (°C)	10	8	
ثابت العزل الكهربائي	100	80	
الكتلة المولية (g/mol)	79.890	97.890	79.890
الناقلية الكهربائية عند 20°C	5	2.5	
Z	2	4	8
الدوبانية الماء	غير للدوبان	قابل للدوبان	غير قابل للدوبان
أكسيد آخر	غير للدوبان	قابل للدوبان	غير قابل للدوبان
مسافة الرابطة (Ti-Ti) (Å°)	2.96	—	—
مسافة الرابطة (Ti-O) (Å°)	1.959	1.917	1.95

ف.3.2. تطبيقات ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2)

ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) هو أيضا فعال في شكل مسحوق حيث يتم استخدامه كصبغة لتوفير البياض والشفافية والأدوية مثل الحبوب والأقراص. غالبا ما يطلق عليه "الأبيض المثالي" الأكثر بياضا يستخدم كملون طعام أبيض وله رقم EE171 وغالبا ما يستخدم ثاني أكسيد التيتانيوم لتبييض

الحليب منزوع الدسم حيث تعمل على زيادة استساغة الحليب منزوع الدسم [7]. ويستخدم أيضا في الكثير من المجالات نختصرها فيما يلي:

✚ كاشف للغازات لثنائي الهيدروجين ثنائي الأوكسجين أحادي أكسيد الكربون الأيثانول ؛

✚ تخزين المكثفات في الداكرات العشوائية الدينامكية ؛

✚ مساعد الموجات ؛

✚ الدوائر التكاملية [8].

ف.4.2. التطعيم (Doping)

عندما تضاف نسبة قليلة ومحدودة من الشوائب إلى بلورة نصف ناقلة تدعى العملية بالتطعيم وتعرف كمية الشوائب المضافة بمنسوب التطعيم تعمل هذه الشوائب على تكوين مستويات الطاقة جديدة تقع في الفاصل الطاقى بين حزمتي التوصيل والتكافئ ولذلك تم تصنيف المطعم إلى قسمين :

✚ التطعيم بالشوارد الموجبة ؛

✚ التطعيم بالشوارد السالبة.

في كثير من الأعمال البحثية تم تطعيم ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) بعناصر كيميائية عديدة بقصد زيادة في سرعة النشاط وتحسين الخواص الكهربائية والمغناطيسية. ويوافق تطعيم ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) تغيرات بنيوية ومرفولوجية هامة مثل تحول من طور الأنتاز إلى طور الروتيل والتحول من طور البروكيت إلى طور الروتيل وظهور أطوار جديدة.

قامت الطالبة زنو إيمان (سنة 2016) بتشكيل ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) بواسطة سائل-هلام (sol-gel) وطريقة الاستئصال الليزري حيث تم تحضير الشرائح الرقيقة من ثنائي أكسيد التيتانيوم مطعم بذرات من النحاس فوق مساند من الزجاج. في هذا البحث تم دراسة الخصائص البنيوية الضوئية والكهربائية من خلال تغيير التطعيم بذرات النحاس من 0 إلى 7% وزن ذري. بينت أطياف الأشعة السينية أن العينات لها بنية بلورية من نوع تفضيلي وفق الاتجاه (101). العينات تكون شفافة في المجال المرئي في حدود 75% وطاقة النطاق الممنوع (Eg) يتناقص من 3.3 حتى 2.97 إلكترون-فولط مع زيادة التطعيم بالنحاس من 0 إلى 7% وزن ذري [6].

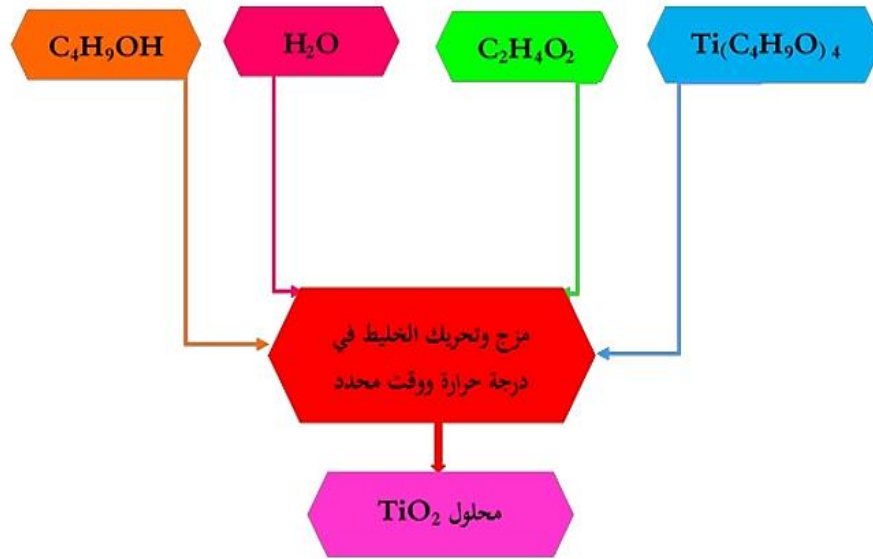
ف.5.2. طريقة تحضير محاليل التطعيم

ف.1.5.2. تحضير محلول لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2)

لتحضير المحلول المستخدم في تحضير الطبقات الرقيقة لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) يتم مزج مجموعة مواد أولية وهي:

- 1- Tétrabutyl-Orthotitanate (TBOT 99.5% Reidel –de Haen) وصيغته $(C_4H_9O_4)_4Ti$ ؛
- 2- المذيب وهو البيتانول (Butanol) وصيغته الكيميائية C_4H_9OH ؛
- 3- حمض ألكليك (acide acétique) الذي يستعمل كمحفز وصيغته الكيميائية $C_2H_4O_2$ والماء المقطر H_2O .

نقوم بخلط هذه المكونات بطريقة دقيقة يبرزها الشكل بحيث بعد خلطها نقوم بتحريك المزيج، المتكون من البيتانول (Butanol) وألكوكسيد التيتانيوم (TBOT) وحمض ألكليك (acide acétique) مع الماء المقطر (H_2O)، عند درجة حرارة الغرفة. المزيج المحصل عليه مصفر صاف.



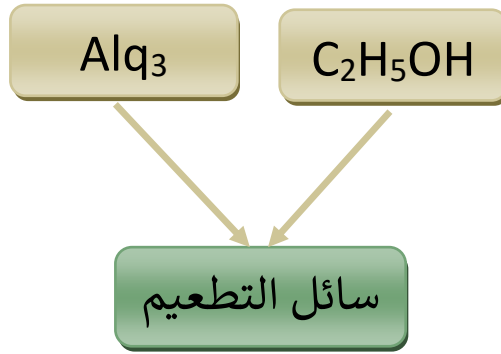
الشكل ف2.2 يمثل خطوات تحضير طبقات TiO_2 [3]

الجدول ف.2.2. يمثل الخصائص الفيزيائية والكيميائية لألكوكسيد ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2)

ثاني أكسيد التيتانيوم	
$Ti(C_4H_9O)_4$	الصيغة الكيميائية
Tetrabutyl-orthotitanate	التسمية
TBOT	التسمية المختصرة
340.32	الكتلة المولية (g/mol)
1.491	قربنة الانكسار
سائل	الشكل
1.00	الكثافة عند 20°م (g/ml)
206	درجة حرارة الغليان
%97.0	النقاوة

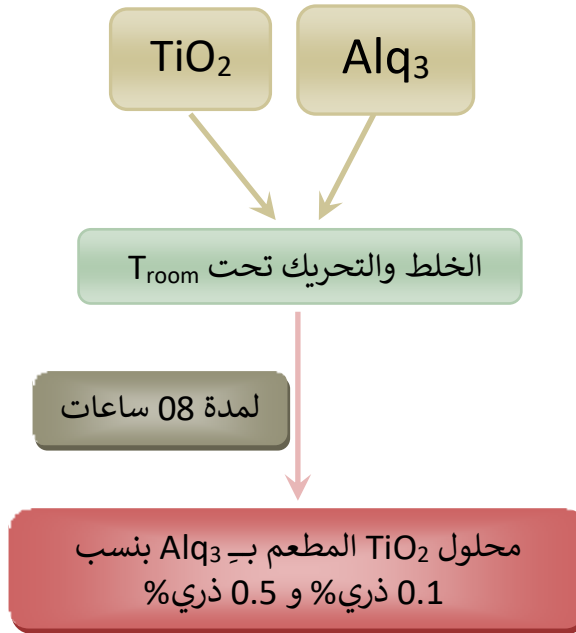
ف. 2.5.2. تحضير محلول التطعيم Alq_3

لتحضير المحلول المستخدم في تحضير طبقات ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2)، نمزج جزيئات (Alq_3) مع الإيثانول (C_2H_5OH). الشكل ف.3.2. يوضح تحضير محلول التطعيم ($Alq_3 : TiO_2$).



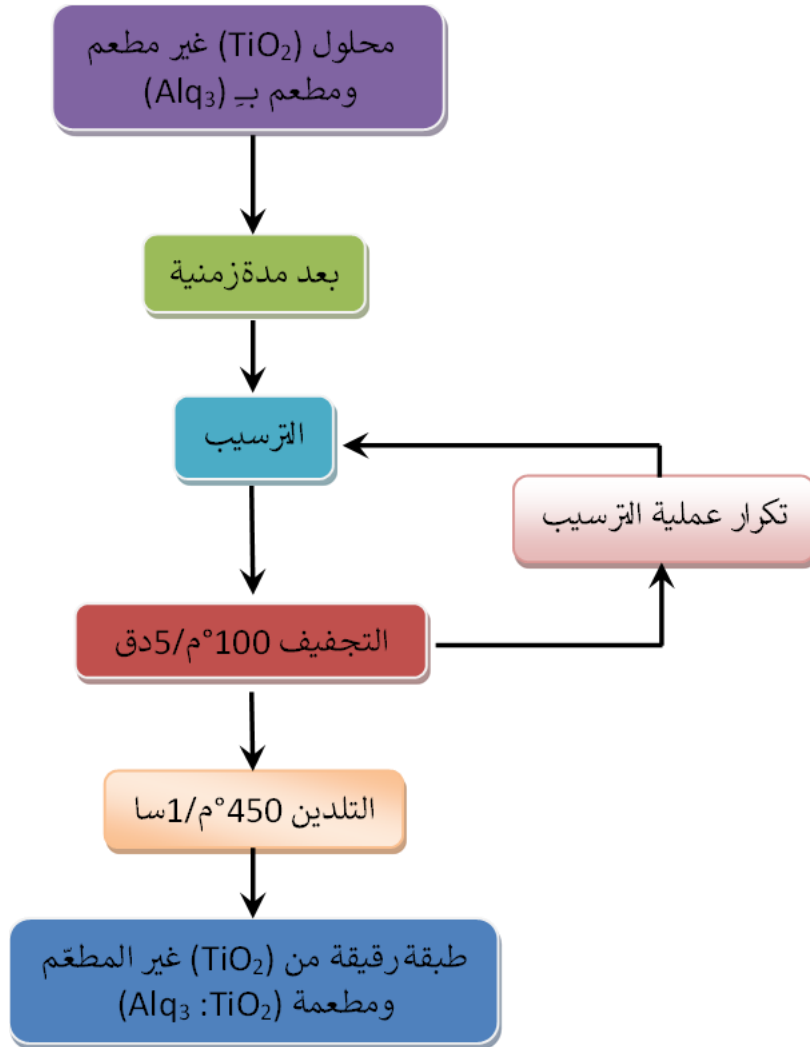
الشكل ف.3.2. مخطط تحضير محلول التطعيم (Alq_3)

في هذا العمل نقوم باستخدام جزيئات (Alq_3) كعنصر تطعيم بنسب مختلفة وهي 0.1 ذري% و 0.5 ذري% ومن ثم نحضر محلول التطعيم بخلطه مع ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2). الشكل ف.4.2 مخطط يوضح خطوات التحضير.



الشكل ف.4.2. مخطط تحضير سائل ثنائي أكسيد التيتانيوم المطعم ($Alq_3 : TiO_2$)

المخطط الموضح في الشكل ف.5.2. يبين الخطوات المتبعة للحصول على الطبقات ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) سواء كان غير مطعم أو مطعم بجزيئات (Alq_3) الرقيقة. بعد تحضير سائل ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) نترك المحلول يرتاح لمدة يوم كامل ثم نلجأ إلى إكساء المساند الزجاجية بتقنية الغمس (dip-coating). بعد الغمس نذهب بالعينة إلى التجفيف لمدة 5 دقائق عند درجة حرارة $100^\circ C$. بعد كل عملية تجفيف نعيد الكرة بغمس المسند ثانية وثالثة ورابعة وبالتالي نكون قد حصلنا على عينة بأربعة طبقات. بعد الانتهاء من التجفيف الرابع نعالج العينة حرارياً عند درجة حرارة التلدين المقدرة بـ $450^\circ C$ لمدة ساعة واحدة. نفس العملية تتكرر مع العينة الخاصة بثنائي أكسيد التيتانيوم المطعم ($Alq_3 : TiO_2$).



الشكل ف.5.2. يمثل مخطط يوضح خطوات إنتاج طبقات رقيقة من ثنائي أكسيد التيتانيوم غير المطعم (TiO_2) والمطعم (Alq_3)

ف.3.5.2. أنواع التطعيم

أ-التطعيم الكاتيوني (Cationic doping)

يتميز هذا النوع من التطعيم باستبدال أيون Ti^{4+} ويتم باستعمال العناصر التالية (الكروم و المنغنيز والحديد والنيكل والنحاس وعنصر الزركون والقصدير...). في التطعيم الكاتيوني يساعد نوع المطعم وتركيزه على:

✚ التغيير في معدل إعادة التركيب وحجم البلورات ؛

✚ تشكيل مستوى إلكتروني ممتلئ ضمن الحزمة الممنوعة لثاني أكسيد التيتانيوم ؛

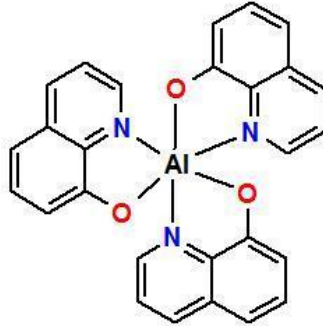
✚ تحول لون الفجوة نحو اللون الأحمر في عتبة الامتصاص ظهور حزمة امتصاص جديدة في المنطقة المرئية، ويرجع ذلك إلى تشكيل مستوى طاقي جديد.

ب. التطعيم الأنيوني (Anionic doping)

كان أول تقرير عن التطعيم الأنيوني باستخدام الأزوت عام 1990، يتم هذا النوع من التطعيم باستبدال الأيون O^{2-} حيث تستعمل العناصر التالية كمطعمات (الكربون والأزوت والأكسجين.....) [3]

ف.6.2. تعريف ثلاثي (8-هيدروكسي كينوناتو) الألمنيوم (Alq_3)

هو مركب ألمنيوم $(C_9H_6NO)_3$ ، ويرمز له Alq_3 [9] وهو مركب يحتوي على رابطة واحدة على الأقل بين ذرة الكربون لمركب عضوي ومعدن تبلغ كثافته 459.43 g/mol [10،11].



الشكل ف.5.2. التمثيل البلوري لـ Alq_3 [12]

ف.1.6.2. تطبيقات Alq_3

وفي التطبيقات Alq_3 يستعمل في التطبيقات التكنولوجية:

✚ الثنائيات العضوية الباعثة للضوء (Emitting Diodeorganic light) [13] ؛

✚ الخلايا الشمسية كشبه ناقل من النوع السالب (type-N) ؛

✚ الترونسيستورات العضوية (organicfield –effect transistor) [14] ؛

كما أستعمل كمواضع مضيئة للعديد من الأصباغ لضبط لون الإنبعث من الأخضر إلى الأحمر [15] ؛
كما أستعمل حديثا في عاكسات براغ (Bragg Reflectors) [16].

كما يستخدم كمطعم للعديد من الأكسيدات اللاعضوية (inorganic oxysde) ومنها ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO₂). وعليه قمنا في هذا العمل بتطعيم ثنائي أكسيد التيتانيوم () المحصل عليه من طريقة سائل الهلام (sol-gel) لتحسين خصائصه البصرية.

ف 7.2. تقنيات التحليل

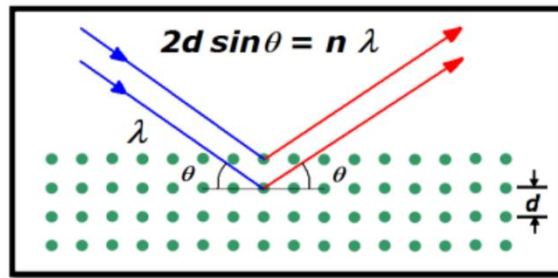
تكمّن أهمية تقنيات التحليل في تحديد خصائص المواد ومعرفة العديد من الثوابت المميزة لها، لذلك سنتطرق إلى ذكر التقنيات المستخدمة في عملنا لتحديد الخصائص البنيوية والضوئية للطبقات الرقيقة

ف 1.7.2. الخصائص البنيوية (Structural properties)

تساهم دراسة الخواص البنيوية والتركيبية في تحديد هوية الأغشية المتحصلة عليها، وتساعد على تفسير النتائج المتباينة والكثيرة للأغشية وفقا لظروف التحضير وغيرها من المؤثرات الأخرى، وعادة ما نعين التركيب البنيوي للمادة المتبلورة بواسطة إحدى التقنيات المختلفة للحيود الأشعة السينية.

أ- 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 تبعا لتوجيه المستويات وعددها، فسيتم تسجيل الأشعة المنعكسة بدلالة زاوية الانحراف (2θ) للشعاع، كما هو موضح في الشكل ف.5.2. [17]. يستخدم في الدراسة البنيوية جهاز حيود الأشعة السينية كالذي موضح في الشكل (ف.7.2).



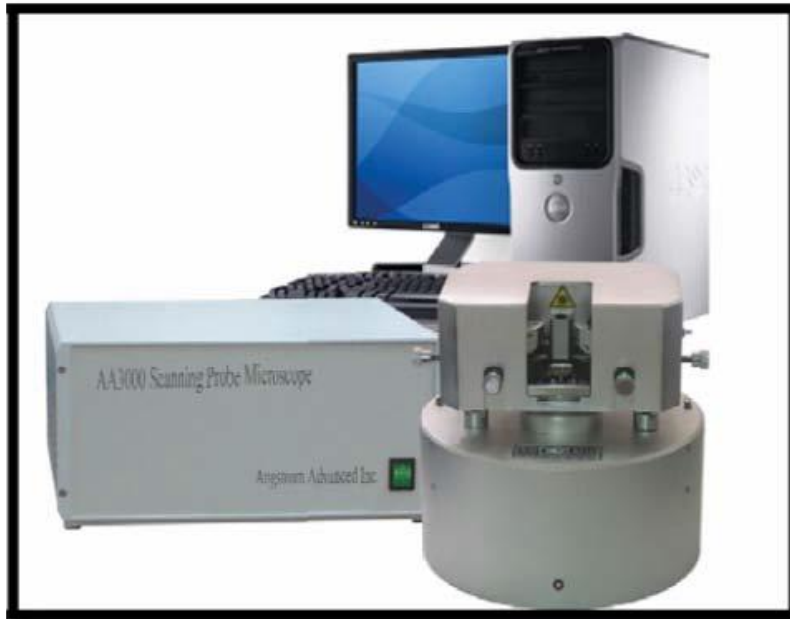
الشكل ف.6.2. مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية [17]



الشكل ف.7.2. جهاز حيود الأشعة السينية (DRX) [18]

ب- تقنية التحليل بقوة الذرية المجهرية (AFM)

نستعمل هذه التقنية باستخدام الجهاز في الشكل (ف.9.2) لفحص طبيعة سطح الأغشية المحضرة ومدى صلاحها لدراسة خواصها وليزودنا 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 ف.8.2. يمثل جهاز القوة الذرية (AFM) [19]

ف 2.6.2. الخواص البصرية (Optical properties)

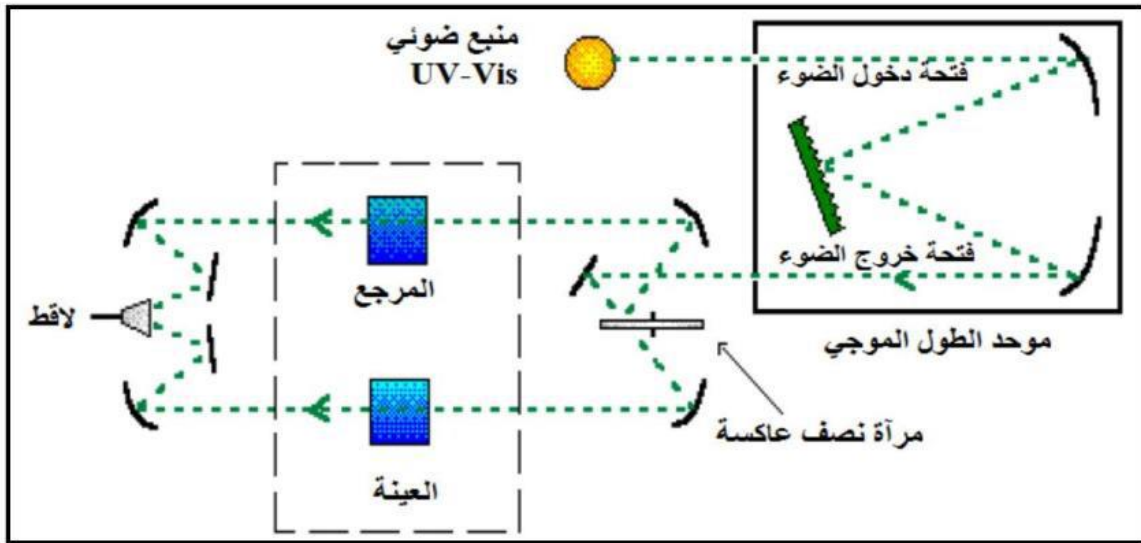
تم دراسة الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة عن طريق التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية وهذه الأخيرة تسمح لنا بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة.

أ- التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis)

يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها بحيث جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقالات الإلكترونات من مستوى طاقة أقل إلى مستوى طاقة أعلى، هذه التحولات الإلكترونية تقع في المجال المرئي من 400 إلى 800 نانومتر والأشعة فوق البنفسجية من 180 إلى 400 نانومتر (مبدأ هذه التقنية موضح في الشكل ف.9.2). يتكون مطياف (UV-Vis) من مصدر ضوء مكون من مصباحين:

✚ مصباح الديتريوم، فوق البنفسجي، الذي ينبعث منه أطوال موجية من 180 إلى 400 نانومتر؛

✚ مصباح التنغستين، مرئي، الذي يسمح بتحديد موجات من 400 إلى 800 نانومتر

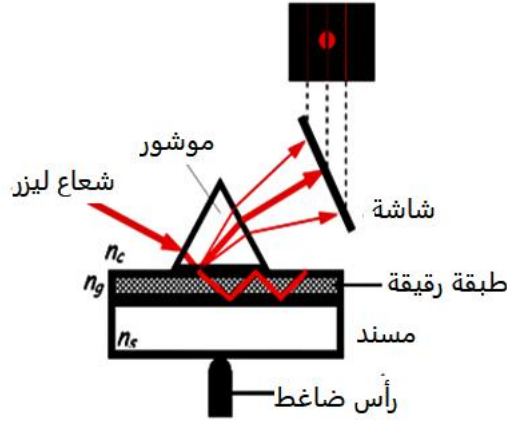


الشكل ف.9.2. رسم تخطيطي لمطياف UV-Vis [20]

تمرّ حزمة الضوء الناتجة عبر موحد الطول الموجي الذي يقوم بمعالجة هذه الموجة فننتج عنها في كل مرة حزمة من الفوتونات التي لها طول موجي معين فتوجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة والأخرى تمر عبر المرجع وبعد ذلك توجه الحزمتان لضوء الكاشف لمقارنة النتائج [19].

ب- مطياف الخطوط السوداء (M-Line)

يمكن استخدام التحليل الطيفي للخط الأسود، مطيافية الخطوط السوداء، لتوصيف البصريات الجيومترية للأغشية التوجيهية؛ يسمح بتعريف العنصرين المميزين للطبقة الرقيقة، معتبراً إياها دليل موجي مستوي (plan wave guide)، معامل انكسارها وسمكها. تعتمد تقنية (m-lines) على الاقتران البصري بين منشور ذي معامل الانكسار العالي والطبقة الرقيقة المراد تحليلها. بالنسبة لهذا النوع من الاقتران، يتم استخدام منشور معامل انكساره (n) أكبر من معامل انكسار الكيكة الرقيقة (n_f). عندما يتم إرسال شعاع ليزر فإنه ينعكس على واجهات مختلفة. بالنسبة لزوايا معينة من الوقوع (θ_i)، هناك انتقال للطاقة من الموجة الواردة إلى الطبقة، عبر موجات زائلة تم إنشاؤها في الفجوة الواقعة بين المنشور والفيلم (أنظر الشكل 10.2).



الشكل ف.10.2. رسم توضيحي تخطيطي لاقتران فيلم المنشور لقياسات (m-lines) [21]

مراجع الفصل الثاني

- 1 ملوكي ماريا مذكرة، ماجستير تخصص فيزياء المواد، جامعة محمد بوضياف مسيلة (2018)
- 2 بعداش فاطمة الزهراء، مذكرة ماجستير فيزياء المواد، جامعة سكيكدة (2018)
- 3 خديجة شعيبين، مذكرة ماجستير فيزياء المواد. جامعة سكيكدة (2018)
- 4 Rescearchgate.net2022
- 5 حياة بونزور، مذكرة ماجستير فيزياء المواد، جامعة سكيكدة (2016)
- 6 زينو إيمان، مذكرة ماجستير فيزياء الإشعاعات، جامعة قاصدي مرباح ورقلة (2016)
- 7 سعد قيس حسين وعلي عبد الحسين طه، درجة البكالوريا في العلوم البيئية، جامعة القادسية العراق (2018)
- 8 مناهل بوبكر و إيناس محمد صالح ورقية حامد بشير، قسم الفيزياء جامعة السودان والتكنولوجيا (2016)
- 9 Wikipedia.orgAr.m.
- 10 D. J. Williams, "Organic Electroluminescent Diodes", Photonics (2003) 116-120
- 11 J. Majer, M. Reade, Chemical Communications, 1 (1970) 58-59
- 12 A. Curioni and W. Andreoni, Applied Physics Letters, 72(13) (1998) 1575-1577
- 13 M. M. Nahass, A. M. Farid and A. A. Atta, Journal of Alloys and Compounds, 507(1) (2010) 112-119
- 14 R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J.H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, A. Brédas, J. L. Lögdlund and W. R. Salaneck, Nature, 397(6715) (1999) 121-128
- 15 G. E. Jabbour, B. Kippelen, N. R. Armstrong and N. Peyghambarian, Application Physics Letters, 73(9) (1998) 1185-1187
- 16 L. Ajith DeSilva, Sarahn Nazaret, A. G. U. Perara and T. M .W. J. Bandara Matrial Resach Society Advances ; 4(2019)661-666
- 17 طيب أرفيس، مذكرة ماجستير فيزياء تطبيقية، جامعة مسيلة (2018)
- 18 دروج شيماء و خدري سمية مذكرة ماجستير فيزياء الطاقة والطاقات المتجددة (2020)
- 19 عباس حيدر، مذكرة ماجستير فيزياء، جامعة بغداد (1998)
- 20 قادري يسرى و حريز عبد القادر زينب، مذكرة ماجستير فيزياء تطبيقية، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي (2018)
- 21 هشام سدراتي، دكتوراه فيزياء العلوم، جامعة قسنطينة 1 (2014)

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

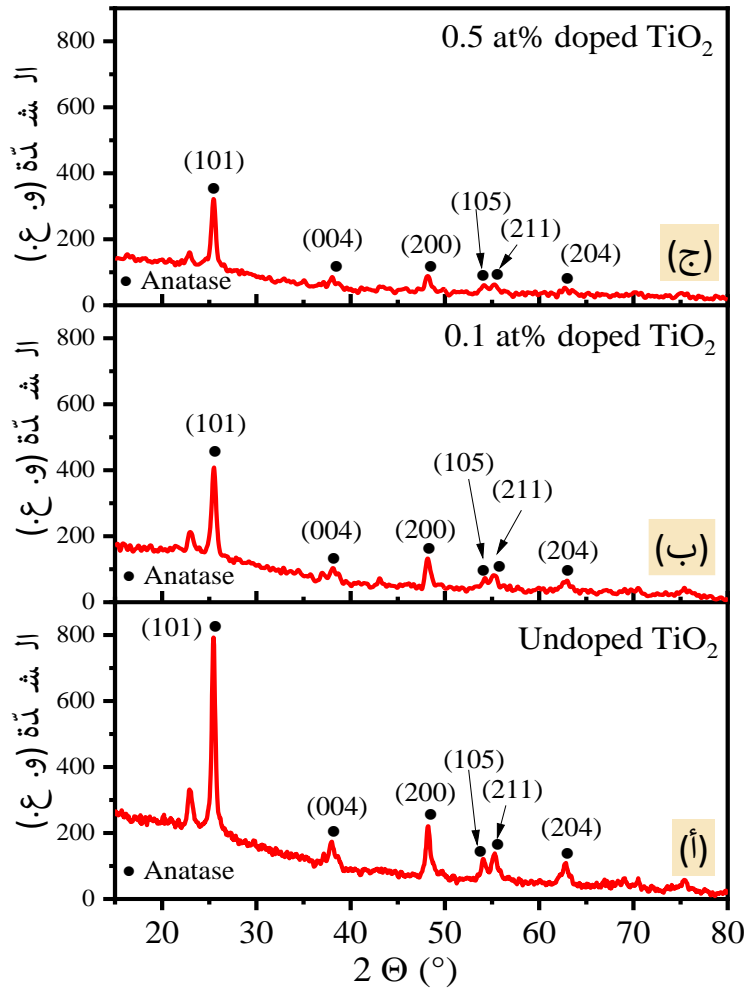
نستعرض في هذا الفصل نتيجة الدراسة البنيوية والضوئية لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) النقي والمطعم بـ Alq_3 بنسب تطعيم مختلفة على مساند زجاجية بطريقة الترسيب بالسائل-الهلام (sol-gel) وباستعمال تقنية الإكساء بالغمس (Dip-Coating) نحصل على أغشية رقيقة ذات خصائص مميزة التي تم التطرق إليها في الفصل السابق. في هذا الفصل نقوم بدراسة ومناقشة النتائج المستخلصة من استعمال تقنيات تحليل كحيود الأشعة السينية (DRX) والقوة الذرية المجهرية (AFM) ومطيافية فوق بنفسجي-مرئي (UV-Vis) ومطيافية الخطوط السوداء (M-Lines)

ف 1.3. الخواص البنيوية (Structural characterization)

ف 1.1.3. حيود الأشعة السينية (X-Ray Diffraction)

يمثل الشكل ف.1.3. أطياف الأشعة السينية (XRD) لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) غير

المطعم والمطعم بجزئيات (Alq_3) بنسب 0.1 ذري% و 0.5 ذري%.



الشكل ف 1.3. حيود طيف الأشعة السينية لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) غير المطعم (أ) والمطعم بـ Alq_3 بنسبة 0.1 ذري% (ب) و 0.5 ذري% (ج)

تبين منحنيات حيود الأشعة السينية الموضحة في الشكل ف1.3. أنّ عينات ثاني أكسيد التيتانيوم (غير المطعم والمطعم) تتبلور وفق طور الأنتاز فقط. ما نلاحظه هو ظهور ذروات موافقة لمستويات الانعراج (101) و (004) و (200) و (105) و (211) و (204) الخاصة بطور الأنتاز (anatase)؛ وهذا ما يتفق مع نتائج أعمال سابقة [1،2]. ما يمكن ملاحظته أيضاً من نتائج حيود أشعة (X)، مقارنةً بعينة ثاني أكسيد التيتانيوم الغير المطعم (الشكل ف1.3.أ.)، كون التطعيم بجزئيات (Alq₃) (الشكل ف1.3.ب. و ج) يؤثر في تبلور طور الأنتاز (Anatase) فتخفف من شدة الذروات وبالتالي تؤدي إلى تناقص درجة التبلور [3].

سوف نركز اهتمامنا، فيما هو آت من هذه الدراسة، بالذروة الأعظمية المتموضعة عند الزاوية 25.513° (المستوي (101)) إذ نلاحظ بوضوح أنّ شدتها الموافقة لعينة ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO₂) غير المطعم (الشكل ف1.3.أ.) تتناقص لما طعمنا هذا الأخير بجزئيات (Alq₃). هذا التناقص أو الاضمحلال (Quenching) في الشدة يبدأ في حالة التطعيم (0.1 ذري % Alq₃) (الشكل ف1.3.ب.) ثم يزيد في تناقصه في حالة (0.5 ذري % Alq₃) (الشكل ف1.3.ج.). أما بالنسبة لمستويات الحيود الأخرى فإننا نلاحظ بجلاء أن الزيادة في نسبة التطعيم تعمل على تناقص الذروات مؤدية إلى اختفاء بعضها ولا تفسير لذلك، على الأرجح، إلا تعطيل التبلور الحاصل من إقحام جزئيات (Alq₃).

ف2.1.3. العلاقة بين حجم الحبيبات والعرض عند منتصف الإرتفاع (FWHM)

في تحليل الأشعة السينية X استعملنا إشعاع النحاس K_{αCu} (λ_{Cu} = 1.54056 أنغستروم). تمكننا علاقة دباي شرر (م1.3.) من حساب حجم حبيبات (D) طور الأنتاز لمختلف العينات. هذه المعادلة تبين التناسب العكسي بين حجم الحبيبات والعرض عند منتصف الإرتفاع (β) (Full Width at Half Maximum) [4]:

$$D = \frac{0,94 \times \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (م1.3.)$$

حيث (D) هو حجم البلورة (بالنانومتر) و β_x (°) يمثل العرض عند منتصف الإرتفاع مقاس عند نصف الشدة العظمى (101) و أما (λ) فهو طول موجة إشعاع النحاس (λ_{Cu} = 1.54056 أنغستروم). تظهر النتائج المدونة في الجدول ف1.3. بأنّ العرض عند منتصف الإرتفاع (β) يتناقص من جوار 0.65° إلى 0.50° تقريباً بزيادة بالمقارنة بين العينة غير المطعمة وتلك التي كانت نسبة التطعيم فيها 0,1 ذري % وهو ما يدل على تزايد حجم الحبيبات (D) من 13.08 إلى 16.88 نانومتر. أيضاً نلاحظ أنه بزيادة

نسبة التطعيم بجزئيات (Alq_3) من 0.1 ذري% إلى 0.5 ذري% فإنّ العرض عند منتصف الارتفاع (β) يتزايد من جوار 0.50° إلى 0.85° تقريبا وهو ما يشير إلى التناقص الملاحظ في حجم الحبيبات (D) من 16.88 إلى 9.93 نانومتر (أنظر الجدول ف1.3). وفي سياق ذي صلة، يعرف الإجهاد (ϵ) داخل البنية البلورية بأنه يتناسب عكسا مع نمو البلورات المعادلة (م2.3). وهو ما يجعلنا نفسر بأن الزيادة أو النقصان في حجم بلورات طور الأنتاز (*Anatase*) يمكن إرجاعه إلى انخفاض أو تزايد الإجهاد (ϵ) على التوالي (النتائج مسجلة في الجدول ف1.3). [6،5].

$$\epsilon = \frac{\beta \times \cos\theta}{4} \quad (م2.3)$$

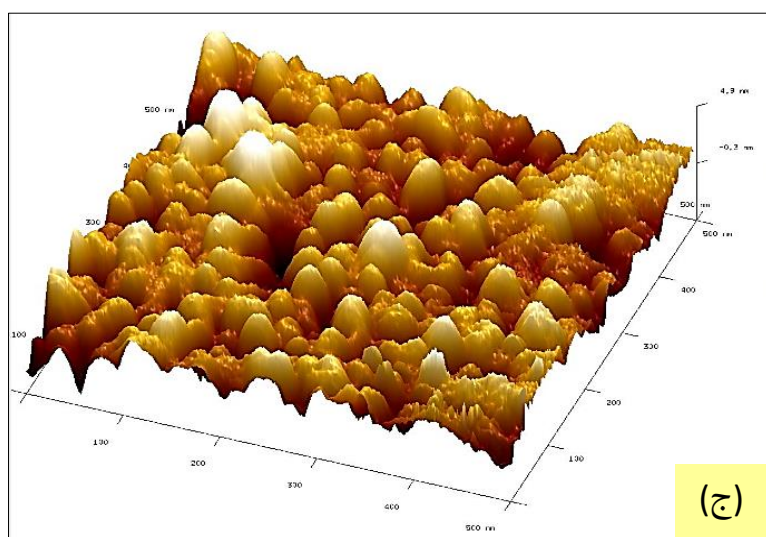
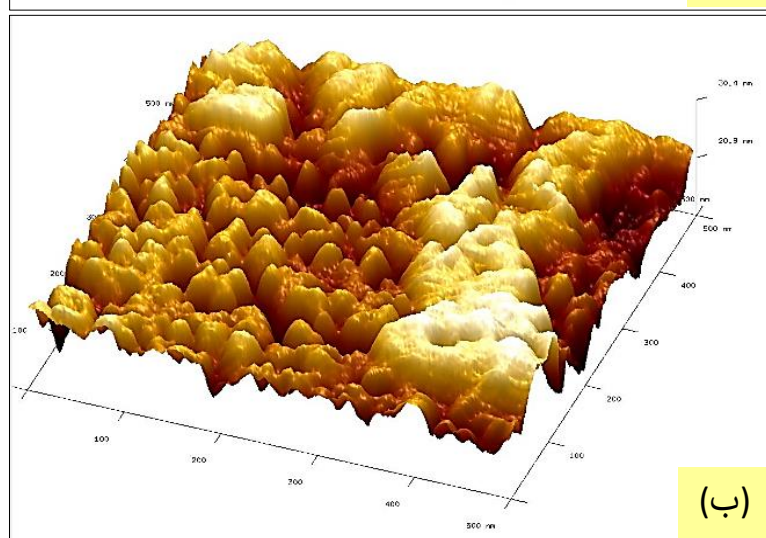
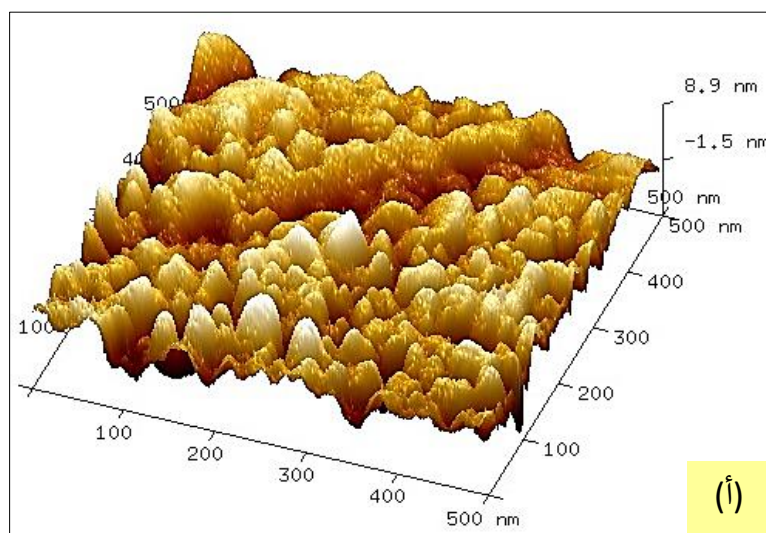
الجدول ف1.3. جدول يوضح قيم الزاوية (2θ) و العرض عند منتصف الارتفاع (β) وحجم الحبيبات (D) والإجهاد (ϵ) ومتوسط خشونة السطح (RMS) لعينات ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) غير المطعم والمطعم

AFM		XRD			العينات
RMS (nm)	D (nm)	الإجهاد (ϵ)	β ($^\circ$)	2θ ($^\circ$)	
0.994	13.08	0.158	0.65024	25.513	TiO_2 غير مطعم
2.573	16.88	0.123	0.50392	25.513	TiO_2 مطعم 0.1 ذري% Alq_3
1.232	9.93	0.209	0.85629	25.513	TiO_2 مطعم 0.5 ذري% Alq_3

ف2.1.3. الفحص بمجهر القوة الذرية (AFM)

تمت دراسة التضاريس سطوح الأغشية المحضرة ومدى تأثير نسبة التطعيم باستخدام مجهر القوة الذرية (AFM) وما يمتلكه من قدرة تصوير وتحليل هذه السطوح وإعطاء قيم احصائية في غاية الدقة عن قيم خشونة السطح (Roughness) اعتمادا على قيم متوسط خشونة السطح (RMS). حيث بينت صور ونتائج قياسات (AFM) تأثير التطعيم على سطح عينات ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) غير المطعمة (الشكل ف2.3.أ.) والمطعمة بجزئيات (Alq_3) بنسبة 0.1 ذري% (الشكل ف2.3.ب.) وبنسبة 0.5 ذري% (الشكل ف2.3.ج.).

بمقارنة الصور الموضحة في الشكل (الشكل ف2.3.) وبالاعتماد على قيم متوسط خشونة السطح (RMS) المسجلة في الجدول ف1.3. نلاحظ أن قيمة (RMS) ترتفع من القيمة 0.994 إلى 2.573 الموافقة لعينة ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) غير المطعم (الشكل ف2.3.أ.) والعينة المطعمة بجزئيات (Alq_3) بنسبة 0.1 ذري% (الشكل ف2.3.ب.)، على التوالي. هذا يعني أنّ مورفولوجية السطح تكون أكثر خشونة في حالة التطعيم مقارنة بالعينة غير المطعمة من ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2).



الشكل ف.2.3. صور ثلاثية الأبعاد لسطح طبقات (TiO_2) غير المطعم (أ) والمطعم بـ AlQ_3 بنسبة 0.1 ذري% (ب) و 0.5 ذري% (ج)

حسب دراسات سابقة [7،8] ترتبط خشونة السطح (RMS) بحجم الحبيبات (D) بكون الأولى تزيد بزيادة الثانية، والعكس صحيح، وهذا ما يدل على أنّ ارتفاع (RMS) في حالة المقارنة المذكورة أعلاه. بالمقابل تتناقص خشونة السطح (RMS) من 2.573 إلى 1.232 الموافقة لتزايد نسبة تطعيم ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) بجزيئات (Alq_3) من 0.1 ذري % (الشكل ف.2.3.ب.) إلى 0.5 ذري % (الشكل ف.2.3.ج.)، على التوالي. هذه النتيجة توافق التناقص في حجم الحبيبات (D) وبالتالي تشير إلى كون سطح العينة 0.5 ذري % أملس مقارنة بحالة العينة 0.1 ذري %. من خلال نتائج مجهر القوة الذرية (AFM) نستطيع القول أنّ هناك توافقاً مع نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) من حيث حجم الحبيبات (D).

ف.2.3. الخواص البصرية (Optical characterization)

ف.1.2.3. النفاذية (Transmittance)

النفاذية (transmittance) تعرف على أنها معامل النسبة (%T) بين الشدة الضوئية النافذة (I_t) على الشدة الواردة (I_0) أما المنحنيات التي ترسم بدالاتها تسمى أطياف النفاذية. تسمح هذه المنحنيات بالحصول على معلومات عن سمك الطبقات (d) وقريبة الانكسار (n) وطاقة الفجوة (E_g). تتغير نفاذية الطبقات الرقيقة بتغير طول الموجة (λ) بالنانومتر وتتأثر بدرجة الحرارة (annealing) وزمن التلدين (annealing duration) وعدد الطبقات (layers count) وسرعة الغمس (withdrawing speed) وأيضاً نسبة التطعيم (doping content).

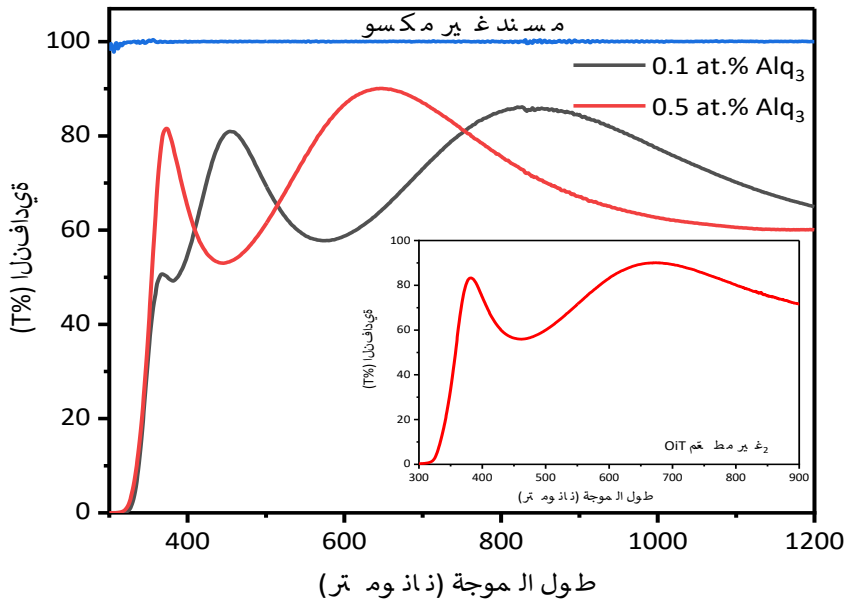
يمثل الشكل ف.3.3. تراكب أطياف النفاذية (%T) لعينات لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) غير المطعم الصورة داخل الشكل والمطعم بجزيئات (Alq_3) بنسب 0.1 ذري % (الخط الأسود) و 0.5 ذري % (الخط الأحمر). حضرنا هذه العينات ذات الأربع طبقات (4 layers) عند سرعة السحب المقدرة بـ 0.86 سم/دق مع تعرضها لدرجة حرارة التلدين 450°م لمدة ساعة واحدة.

الملاحظ من خلال مقارنة أطياف النفاذية هو تغير موضع حزمة الامتصاص (λ_{ab}) من 380 إلى 465 نانومتر أي انزياح نحو الأطوال الموجة الكبيرة بالنسبة للعينتين غير المطعمتين (الصورة داخل الشكل ف.3.3). والعينة المطعم بـ 0.1 ذري % (الخط الأسود)، على التوالي.

هذا الانزياح يمكن تعليقه بالزيادة في حجم الحبيبات (D) الذي يتغير من 13.08 إلى 16.88 نانومتر (أنظر الجدول ف.1.3). كما نلاحظ من خلال هذه المقارنة أنّ قريبة الانكسار (n) تتناقص من 2.55 إلى 2.43 في حين أنّ سمك الطبقة الرقيقة يرتفع ليبلغ 341.92 نانومتر (أنظر الجدول ف.2.3).

هذه النتيجة يمكن ربطها بتناقص نسبة النفاذية من 90.77% إلى 86.65%، كما توضحه النتائج المسجلة في الجدول ف2.3.

بالمقابل، نرى أنّ زيادة نسبة التطعيم من 0.1 ذري% (الخط الأسود) و 0.5 ذري% (الخط الأحمر) تؤدي إلى انزياح عكسي ليصبح باتجاه أطوال الموجة الصغيرة من 465.92 إلى 388.12 نانومتر وهو ما يرجح ارتباطه بالتناقص الحاصل في حجم الحبيبات التي تتغير من 16.88 إلى 9.93 نانومتر، على التوالي (أنظر الجدول ف1.3). من جهة أخرى، زيادة نسبة التطعيم من 0.1 إلى 0.5 ذري% تؤدي إلى زيادة قرينة الانكسار (من 2.43 إلى 2.64) وتناقص سمك الطبقة الرقيقة (من 341.92 إلى 235.58 نانومتر). من الأجدر ذكر الزيادة في نسبة النفاذية (T%) كذلك، فهي ترتفع لتنتقل من 86.65% إلى 90.29% (أنظر الجدول ف2.3)، وهذا إن دلّ على شيء فهو يدلّ على شفافية الطبقة وارتباطها بالتناقص الحاصل في حجم الحبيبات.



الشكل ف3.3. منحنى تغيرات طيف النفاذية لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) غير المطعم (الصورة داخل المنحنى) والمطعم بـ AlQ_3 بنسبة 0.1 ذري% (خط أسود) و 0.5 ذري% (خط أحمر)

من خلال منحنيات النفاذية الممثلة في الشكل ف3.3، يبدو أنّ أهداب التداخل (interference fringes) تظهر في منطقة المجال المرئي ذي النفاذية العظمى. هذه الأهداب هي نتاج الانعكاسات المتكررة على مستوى السطوح البينية طبقة/مسند وطبقة/هواء [9]. وجود هذه الأهداب يعتبر دليلاً على الطبقات المحضرة سميكة بما فيه الكفاية وأنها ترجع إلى تداخل الألوان [10، 11]. كذلك الطبقات المحضرة شفافة في مجال الطيف المرئي وعاتمة في مجال الطيف فوق البنفسجي.

ف2.2.3. تحديد الخصائص البصرية الهندسية

أ- حساب السمك

يحسب السمك انطلاقاً من تحليل منحني أطيايف النفاذية ويحدد من مقارنة العينة المحضرة مع مسند غير مكسو يحسب إنطلاقاً من المعادلة (م3.3) [9]:

$$e = \lambda_1 \lambda_2 / 2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1) \quad (3.3م)$$

حيث (λ_1) و (λ_2) هما طولاً الموجة للقيم العظمى (T_M) و (T_m) أما (n_1) و (n_2) فهما عبارة عن قرينتي الإنكسار الموافقتين لطول الموجتين (λ_1) و (λ_2) وتحددان من المعادلة (م4.3) [9]:

$$n_{1,2} = 2S[N + (N^2 - S^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (4.3م)$$

تمثل (S) قرينة انكسار المسند غير المكسو (uncoated substrate) أما (N_{21}) فتحسب وفقاً للمعادلة (م5.3) [10]:

$$N_{1,2} = 2S \cdot \left[\frac{(T_M - T_m)}{T_M T_m} \right] + \left[\frac{S^2 + 1}{2} \right] \quad (5.3م)$$

ب- حساب قرينة الإنكسار

ثاني أكسيد التيتانيوم هو عبارة عن مادة شفافة، قرينة انكساره في شكله الكتلي يساوي 2.75 في طور الروتيل و2.57 في طور الأنتاز و2.59 في طور البروكيت ويتغير بدلالة الشروط التجريبية وقرينة الانكسار تحسب انطلاقاً من المعادلة (م6.3) والمعادلة (م7.3) [9]:

$$n(\lambda) = \sqrt{S + \sqrt{S^2 - n_0^2(\lambda)n_s^2(\lambda)}} \quad (6.3م)$$

$$S = \frac{1}{2}(n_0^2(\lambda) + n_s^2(\lambda)) + 2n_0 n_s \frac{T_{\max}(\lambda) - T_{\min}(\lambda)}{T_{\max}(\lambda) \times T_{\min}(\lambda)} \quad (7.3م)$$

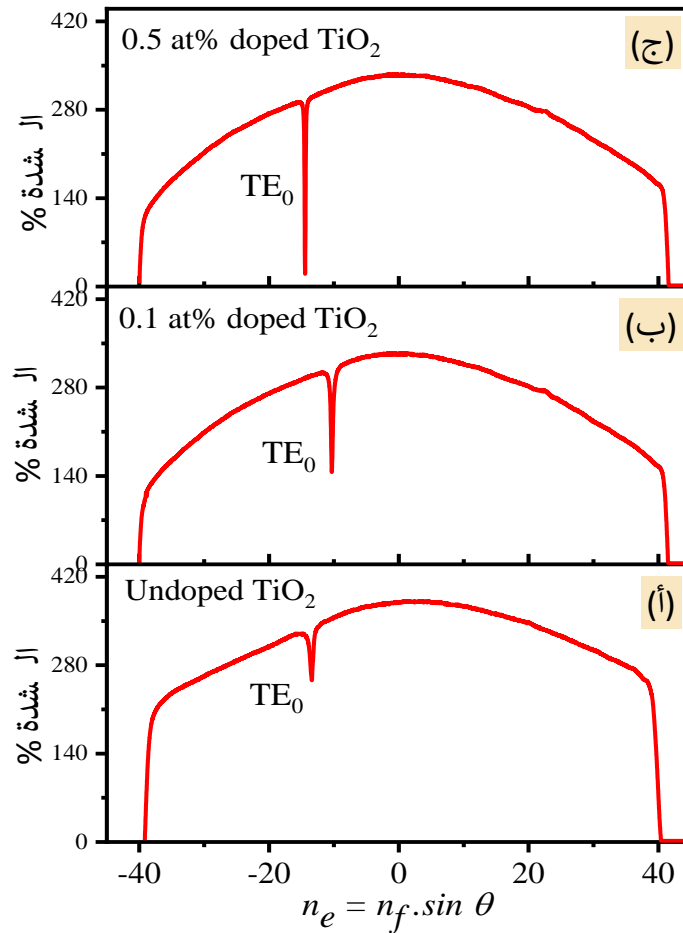
حيث n_0 يمثل قرينة انكسار الهواء و T_{\max} و T_{\min} هما معاملان النفاذية، العظمى والصغرى بالترتيب. أما النتائج المحصّل عليها فهي مسجلة في الجدول ف2.3.

الجدول ف2.3. جدول يوضح قرينة الانكسار (n) وسمك الطبقة الرقيقة (d) ونسبة النفاذية ($T\%$) وحزمة الامتصاص ($\lambda_{ab}(nm)$) لعينات ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) غير المطعم والمطعم

m-lines		UV-Vis				العينات
$d_f(nm)$	n_f	$\lambda_{ab}(nm)$	T%	d (nm)	n	
165.7	2.096	381	90.77	251.46	2.55	TiO_2 غير مطعم
210.8	2.040	465	86.65	341.92	2.43	TiO_2 مطعم 0.1 ذري % Alq_3
162.0	2.12	368	90.29	235.58	2.64	TiO_2 مطعم 0.5 ذري % Alq_3

ف3.2.3. مطيافية الخطوط السوداء (m-lines spectroscopy)

الشكل (ف.4.3) يوضح أطياف الخطوط السوداء (m-lines spectroscopy) الخاصة بعينات ثنائي أكسيد التيتانيوم غير المطعم والمطعم، ذات أربع طبقات، المحصل عليها عند سرعة السحب 0,86 سم/دق ومعالجة حرارياً عند 450°م لمدة ساعة واحدة.



الشكل ف 4.3. أطياف الخطوط السوداء لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) غير المطعم (أ) والمطعم بـ Alq_3 بنسبة 0.1 ذري % (ب) و 0.5 ذري % (ج)

الهدف من تطبيق تقنية مطيافية الخطوط السوداء (m-lines spectroscopy) على عينات ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) غير المطعم (الشكل 4.3.أ) والمطعمة بجزيئات (Alq_3) وفق النسب الذرية 0.1 ذري% (الشكل 4.3.ب) و 0.5 ذري% (الشكل 4.3.ج) حتى نرى إن كان بالإمكان استخدامها كدليل موجي (waveguide).

من خلال الشكل 4.3. نلاحظ ظهور نمط استقطاب كهربائي (TE_0) وحيد لكل عينات ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) غير المطعم أو المطعم بجزيئات (Alq_3). من الواضح أن قيم معامل قرينة انكسار الطبقة الرقيقة (n_f) وسمكها (d_f) المسجلة في الجدول ف2.3. تؤكّد إلى حدّ بعيد القيم المحسوبة من أطيايف النفاذية (%T). قد لا نأخذ بعين الاعتبار التقارب في القيم العددية بقدر ما نركّز على السلوك الذي يصف الزيادة أو النقصان في القيم. هذا السلوك الذي يُبرز تناقص ثم زيادة قرينة الانكسار من جهة، ومن جهة ثانية الزيادة ثمّ التناقص المسجل في قيم السمك (أنظر الجدول ف2.3).

ما تجدر الإشارة إليه هو التغير الجلي في شدة استقطاب النمط الكهربائي (TE_0) الذي يظهر في الشكل (ف4.2). بمقارنة هذا النمط في حالة العينة غير المطعمة (الشكل 4.3.أ) مع العينة المطعمة بـ 0.1 ذري% (الشكل 4.3.ب) نرى تضيق (narrowing) في النمط (TE_0) مصحوب بزيادة في شدته؛ ما يعني تحسن في الاستقطاب الكهربائي. بالمقابل وبزيادة نسبة التطعيم من 0.1 ذري% (الشكل 4.3.ب) إلى 0.5 ذري% (الشكل 4.3.ج) نجد أنّ النمط (TE_0) يضيق أكثر ويصبح أعظم شدة وهذا ما يمكن تفسيره بتحسّن خصائص التوجيه الموجي لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2). هذا السلوك يمكن ربطه بحجم الحبيبات (D) كذلك لأنه في حالة التطعيم بنسبة 0.5 ذري% سجلنا أصغر قيمة لحجم الحبيبات مقارنة مع الحالتين الأخرين. وكما هو معلوم أنّ الحبيبات صغيرة الحجم يكون ضياع الطاقة فيها صغيرا جدا وبالتالي يكون هناك ربح يمكن ربطه بالتحسن الظاهر في مطيافية الخطوط السوداء.

نستخلص أن حالة التطعيم الموسومة بـ 0.5 ذري% هي أحسن عينة بحكم التحسين الذي أدخله التطعيم بجزيئات (Alq_3) على ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2).

مراجع الفصل الثالث

- X. Z. Ding and X. H. Liu, Journal Mater. Res. 13 (1998) 2556 [1]
- P.G. Wahlbeck and P.W. Gilles, Journal of the American Ceramic Society 49 (1966) 180 [2]
- Werner Martienssen and Hans Warlimont Handboc of Condensed Matter and Materials Data, Springer Berlin Heidelberg (2005) [3]
- B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, 2nd edition, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978) 102 [4]
- N. R. Mathews, R. Erik Morales, M. A. Cortes-Jacome, J. A. Toledo Antonio, solar energy 83 (2009) 1499-1508 [5]
- S. Prabahar, M. Dhanam, Journal of Crysalgrowth 285 (2005) 41 [6]
- L. Znaidi, T. Touam, D. Vrel, N. Souded, S. Ben Yahia, O. Brinza, AFischer and A. Boudrioua, Coatings 3 (2013) 126-139 [7]
- T. Touam , L. Znaidi ,D. Vrel, I. Ninova-Kuznetsova, O. Brinza, A. Fischer and A. Boudrioua, Coatings 3 (2013) 49-58 [8]
- R. Mechiakh, Doctorat en science, Université Constatine 1 (2007) [9]
- S. h. Oh, D. J. Kim, S. H. Hahn, E. J. Kim, Mater. Lett. 57 (2003) 4115 [10]
- D. J. Kim, S. H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim, J. Mater. Lett. 57 (2002) 355 [11]

الخلاصة العامّة

قمنا في عملنا هذا بدراسة تأثير تطعيم ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) غير مطعم والمطعم بجزيئات (Alq_3) بنسب مختلفة هي 0.1 ذري% و 0.5 ذري%. الدراسة تمّت على عينات ذات أربع طبقات (4 layers) بسرعة سحب 0.86 سم/دق ومعالجة حرارية 450م لمدة ساعة واحدة. من خلال دراستنا البنيوية وجدنا أن كل العينات تتبلور وفق طور الأنتاز (*Anatse*) وحجم الحبيبات يزداد من 13.08 إلى 16.88 نانومتر بمقارنة عينة ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) الغير مطعم مع المطعم بجزيئات Alq_3 بنسبة 0.1 ذري%. كما لاحظنا تناقصها من 16.88 إلى 9.93 نانومتر مع الزيادة في نسبة التطعيم من 0.1 ذري% و 0.5 ذري%. هذه النتيجة أكدتها قيم متوسط خشونة السطح (RMS).

أمّا الدراسة البصرية وجدنا أن قرينة الانكسار (n) تتناقص من 2.55 إلى 2.43 الموافقة إلى العينتين غير المطعم والمطعمة بجزيئات (Alq_3) بنسبة 0.1 ذري%، في حين يزداد السمك (d) من 251.46 إلى 341.92 نانومتر. بالمقابل، نرى سلوكا عكسيا لكل من قرينة الانكسار والسمك في حالة زيادة نسبة التطعيم من 1 ذري% إلى 0.5 ذري%، حيث سجلنا تغيرا في قرينة الانكسار من 2.43 إلى 2.64 ونقصانا في السمك من 341.92 إلى 235.58 نانومتر. هذا السلوك أكدته نتائج مطيافية الخطوط السوداء (m -lines). كما استنتجنا من تحليل نتائج مطيافية الخطوط السوداء أنّ التطعيم 0.5 ذري% يعد أفضل نسبة تطعيم بالنظر إلى التحسن الذي أدخله التطعيم بجزيئات (Alq_3) على ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2).

الملخصات

ملخص

في هذا العمل قمنا بتحضير طبقات رقيقة من ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) غير مطعم والمطعم بجزيئات (Alq_3) بنسب مختلفة 0.1 ذري% و 0.5 ذري% باستعمال طريقة سائل-هلام (Sol-gel) بتطبيق تقنية الإكساء بالغمس. كل عينة تتكون من أربعة طبقات مكسوة بسرعة سحب 0.86 سم/دق ومعالجة عند درجة حرارة التلدين المقدره بـ 450°م لمدة ساعة واحدة. إن الاختلاف في نسب التطعيم يؤثر على الخواص البنيوية والبصرية لهذه الطبقات، فمن خلال حيود الأشعة السينية (XRD) وجدنا أن كل العينات تتبلور وفق طور الأنتاز (anatase) فقط. فبربط نتائج حيود لأشعة السينية (XRD) ونتائج مجهر القوة الذرية المجهرية (AFM) وجدنا بمقارنة عينات ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) غير المطعم والمطعم بنسبة 0.1 ذري% يؤدي إلى الزيادة في حجم الحبيبات (D) وزيادة متوسط خشونة السطح (RMS). أما الزيادة في نسبة التطعيم من 0.1 ذري% إلى 0.5 ذري% يؤدي إلى تناقص في حجم الحبيبات (D) وتناقص متوسط خشونة السطح (RMS). في نفس السياق النتائج المتحصل عليها من تحليل طيف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis) ومطيافية الأشعة السوداء (M-lines) للعينات أثبتت أن قرينة الإنكسار تتناقص (n) وسمك الطبقات (d) يزيد في حالة عينات ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) غير المطعمة والمطعمة بنسبة 0.1 ذري%. أما في حالة زيادة نسبة التطعيم من 0.1 ذري% إلى 0.5 ذري% نلاحظ زيادة في نسبة قرينة الإنكسار (n) وتناقص في السمك (d). هذا السلوك أكدته مطيافية الخطوط السوداء (m-lines). ومن خلال النتائج المتحصل عليها نستنتج أن في حالة التطعيم بنسبة 0.5 ذري% من جزيئات (Alq_3) تحسن من الخصائص البنيوية والبصرية لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2)، ناهيك عن تحسن نمط الاستقطاب الكهربائي (TE_0).

الكلمات المفتاحية: السائل-هلام ؛ أنتاز ؛ Alq_3 ؛ TiO_2 ؛ مطيافية الخطوط السوداء (m-lines)

Study of the effect of Alq₃ molecules on the structural and optical properties of titanium dioxide (TiO₂) processed by sol-gel method using dip-coating technique

Abstract

In this work, we prepared thin layers of undoped titanium dioxide (TiO₂) and doped with (Alq₃) molecules in different content 0.1 at.% and 0.5 at.% using sol-gel method by applying the dip coating technique. Each sample is consisted of four layers coated with a drawing speed of 0.86 cm/min and annealed at 450°C for one hour. The difference in doping content affects the structural and optical properties of these layers. Through X-ray diffraction (XRD), we found that all samples crystallize according to the anatase phase only. By correlating the results of X-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM) results, we found that the comparison between undoped TiO₂ and 0.1 at.% Alq₃:TiO₂ leads to the augmentation in both grain size (D) and roughness mean surface (RMS). Further, the elevation of doping content from 0.1 at.% to 0.5 at.% diminishes the grain size (D) and roughness mean surface (RMS). In the same context, the results obtained by using UV-Vis and M-lines spectroscopy techniques have illustrated the decrease of the refractive index (n) and the increase of the layer thickness (d) comparing undoped (TiO₂) and 0.1 at.% Alq₃:TiO₂. As far as the content of (Alq₃) increases from 0.1 at.% to 0.5 at.%, refractive index (n) increases and the thickness (d) decreases. This behavior was confirmed by m-lines spectroscopy. Through the obtained results, we conclude that in the case of 0.5 at.% Alq₃:TiO₂ improves the structural and optical properties of titanium dioxide (TiO₂). It is worthy to mention that 0.5 at.% Alq₃:TiO₂ enhances the electric polarization mode (TE₀).

Key words : So-gel ; Anatase ; Alq₃ ; TiO₂ ; m-lines

Etude de l'effet des molécules Alq_3 sur les propriétés structurales et optiques du dioxyde de titane (TiO_2) obtenu par la méthode sol-gel en utilisant la technique trempage-tirage

Résumé

Dans ce travail, nous avons préparé des couches minces de dioxyde de titane non dopé (TiO_2) et dopé avec des molécules (Alq_3) à différents taux 0.1 at.% et 0.5 at.% en utilisant la méthode sol-gel en appliquant la technique trempage-tirage. Chaque échantillon est constitué de quatre couches revêtues avec une vitesse d'étirage de 0.86 cm/min et recuites à 450°C pendant une heure. La différence du taux de dopage affecte les propriétés structurales et optiques de ces couches. Grâce à la diffraction des rayons-X (DRX), nous avons constaté que tous les échantillons cristallisent selon la phase anatase uniquement. En corrélant les résultats de la diffraction des rayons X (XRD) et des résultats de la microscopie à force atomique (AFM), nous avons constaté que la comparaison entre le TiO_2 non dopé et le TiO_2 dopé à 0.1 at.% Alq_3 conduit à l'augmentation de la taille des grains (D) et de la rugosité moyenne de surface (RMS). En outre, l'élévation du taux de dopage de 0.1 at.% à 0.5 at.% diminue la taille de grain (D) et la rugosité moyenne de surface (RMS). Dans le même contexte, les résultats obtenus en utilisant les techniques de spectroscopie UV-Vis et m-lines ont illustré la diminution de l'indice de réfraction (n) et l'augmentation de l'épaisseur des couches (d) en comparant les échantillons (TiO_2) non dopé et 0.1 at.% $\text{Alq}_3:\text{TiO}_2$. Tant que le taux de dopage en (Alq_3) augmente de 0.1 at.% à 0.5 at.%, l'indice de réfraction (n) augmente et l'épaisseur (d) diminue. Ce comportement a été confirmé par la spectroscopie des lignes noires (m-lines). Grâce aux résultats obtenus, nous concluons que le cas de 0.5 at.% $\text{Alq}_3:\text{TiO}_2$ améliore les propriétés structurales et optiques du dioxyde de titane (TiO_2). Il convient de mentionner que le dopage à 0.5 at.% $\text{Alq}_3:\text{TiO}_2$ améliore le mode de polarisation électrique (TE_0).

Mots clés : o-gel ; Anatase ; Alq_3 ; TiO_2 ; m-lines