



جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رئاسة جامعة بغداد

عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن الهيثم

تحضير اغشية ثاني اوكسيد التيتانيوم المطعمة بأيونات المعادن ودراسة خصائصها التركيبية والبصرية

رسالة قدمها

الى مجلس عمادة كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن الهيثم / جامعة بغداد
كاستكمال جزئي من متطلبات نيل درجة ماجستير في علوم الفيزياء

الطالب

عبدالناصر حسن حمزه الزرفي

بكالوريوس فيزياء / جامعة بغداد 1991

بإشراف

م . د عبدالكريم عبدالحسين كريم الخفاجي

1439 هجري

2018 ميلادي

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

لَا يُكَلِّفُ اللَّهُ نَفْسًا إِلَّا وُسْعَهَا لَهَا مَا كَسَبَتْ وَعَلَيْهَا
مَا اكْتَسَبَتْ رَبَّنَا لَا تُؤَاخِذْنَا إِنْ نَسِينَا أَوْ أَخْطَأْنَا رَبَّنَا وَلَا
تَحْمِلْ عَلَيْنَا إِصْرًا كَمَا حَمَلْتَهُ عَلَى الَّذِينَ مِنْ قَبْلِنَا رَبَّنَا
وَلَا تُحَمِّلْنَا مَا لَا طَاقَةَ لَنَا بِهِ وَاعْفُ عَنَّا وَارْحَمْنَا
أَنْتَ مَوْلَانَا فَانصُرْنَا عَلَى الْقَوْمِ الْكَافِرِينَ

صَدَقَ اللَّهُ الْعَلِيَّ الْعَظِيمُ

(سورة البقرة - الآية 286)

قال النبي الأكرم صلى الله عليه واله وسلم:

(ما تصدق الناس بصدقة مثل علم ينشر)

صدق رسول الله صلى الله عليه واله وسلم

اقرار المشرف على الرسالة

اقر ان هذه الرسالة الموسومة بـ (

تأثير تطعيم مادة ثاني اوكسيد التيتانيوم النانوية بالمعادن على خصائصه
البصرية)

لطالب: (عبدالناصر حسن حمزه الزرفي) قد جرت بإشرافي في قسم الفيزياء /
كلية التربية للعلوم الصرفة - ابن الهيثم / جامعة بغداد لنيل درجة ماجستير تربية /
علوم فيزياء .

التوقيع /

الاسم / د. عبد الكريم عبد الحزن زرفي
PDF Reducer Demo

المرتبة العلمية / دكتور

العنوان / كلية التربية للعلوم الصرفة - ابن الهيثم / جامعة بغداد

لتاريخ / / / 2018/

توصية رئيس قسم الفيزياء

جاءا على التوصيات المتوفرة ارشح هذه الرسالة للمناقشة

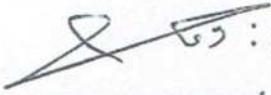
التوقيع /

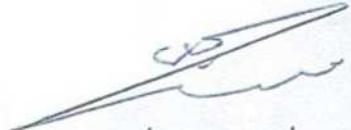
الاسم / د. د. حميد عطا بك

المرتبة العلمية / أستاذ

اقرار لجنة المناقشه

نحن اعضاء لجنة المناقشه نشهد اننا اطلعنا على الرسالة الموسومة (تحضير اغشية ثاني اوكسيد التيتانيوم المطعم بأيونات المعادن و دراسة خصائصها التركيبية و البصرية) المقدمة من الطالب (عبدالناصر حسن حمزه الزرفي) الى مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن الهيثم - جامعة بغداد قسم الفيزياء و هي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الفيزياء و قد ناقشنا الطالب في محتوياتها وفيما له علاقه بها , ووجدناها انها جديره بالقبول وبتقدير (جيد جداً) لنيل شهادت الماجستير في علوم الفيزياء

التوقيع: 
الاسم: أ.م.د. وفاء عبدالخالق حسين
عضو
٢٠١٨/٦/٢٥

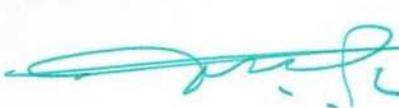
التوقيع: 
الاسم: أ.م.د. وداد حمدي جاسم
رئيس اللجنة
٢٠١٨/٦/٢٥

التوقيع: 
الاسم: م.د. عبدالكريم عبدالحسين كريم
عضوا مشرفا

PDF Reducer Demo

التوقيع: 
الاسم: م.د. عادل اسماعيل كاظم
عضو
٢٠١٨/٦/٢٥

صدقنا الرسالة من قبل عميد كلية التربية للعلوم الصرفة/ابن الهيثم- جامعة بغداد.

التوقيع: 
الاسم: أ.م.د. حسن أحمد حسن

ع / عميد كلية التربية / ابن الهيثم - جامعة بغداد

التاريخ:

الاهداء

الله جل جلاله

الى سيدي ومولاي ومعتدي وثقتي ورجائي والحمد له

امي العزيزة

الى من الجنة تحت قدميها وكرمني ربي بوجودها ووفقتي بدعائها

والدي الغالي

الى من نوره نور دربي و جاور ربه شهيدا

(زوجتي العزيزتان)

الى من صبرن وعانين من اجلي الكثير اللتان لولاهما لما اكملت المسير

اولادي

الى فلذات كبدي الى من ارى الحياة اجمل بوجودهم

اساتذتي الافاضل

الى الشموع المضيئة بنور العلم والفضل الدائم عطره

الى كل القلوب المخلصة من الزملاء والاصدقاء التي امدتني لي بالنجاح والتوفيق

اهدي لهم ثمرة هذا الجهد المتواضع.

عبدالناصر

شكر وتقدير

الحمد لله الذي منّ عليّ بنعمه ورحمته والصلاة والسلام على نبي الرحمة محمد صلى الله عليه وعلى اله الطيبين الطاهرين وصحبه المنتجبين الاخيار ... وبعد

لا بد لي وانا على نهاية ابواب رحلة طويلة لم تكن سهلة لولا ما امدني الله عز وجل من رعاية وصبر الا ان اتوجه بأسمى آيات الشكر والتقدير الى كل الايادي التي امتدت لتقديم العون لي خلال مدة الدراسة والبحث ولاسيما :

المشرف الدكتور عبدالكريم عبدالحسين كريم لاقتراحه موضوع البحث وتوجيهاته العلمية القيمة لي طوال هذه المدة ،كما اتقدم بالشكر والامتنان للدكتور طارق عبد الرضا لما لزراعته روح الامل والتصميم في نفسي وجزيل الشكر والامتنان للدكتورة تغريد مسلم مريوش لتذليل الصعوبات التي واجهتني خلال مدة البحث وجزاهما الله عني خير جزاء المحسنين في الدنيا والاخرة.

وكل الشكر لرئيس قسم الفيزياء د. كريم علي والاساتذة الاجلاء المحترمين.

والشكر لزملائي الاعزاء الذين لم يبخلوا علي بالدعاء او المساعدة وشد ازري وهم بسام ثعبان ورضوان شوبان وعلي سعد ورسلا علاء وسراب سعدي وابراهيم خليل ومحمد عبدالله ورحاب نصر ، واسال الله سبحانه وتعالى ان يوفقهم لما فيه خير الدنيا والاخرة.

والشكر موصول الى الدكتور عدنان الاعرجي / قسم الفيزياء / كلية العلوم / جامعة بابل لتذليل الصعوبات امام السير بالبحث .والحمد لله رب العالمين والصلاة الدائمة على محمد واله المنتجبين .

عبدالناصر

الخلاصة

تم تحضير عدة نماذج من ثاني اوكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوي المطعم بأيونات الكوبلت (Co^{+2}) بالأوزان (0.05 ، 0.10 ، 0.15 ، 0.2 ، 0.25) gm. كما حضرت نماذج من ثاني اوكسيد التيتانيوم TiO_2 النانوي المطعم بأيونات السيريوم (Ce^{+3}) و بالأوزان (0.02 ، 0.05 ، 0.07 ، 0.2) gm ، وقد تم تحضيرها من خلال تقنية المحلول الجيلاتيني (Sol-Gel technique). من هذه النماذج تم الحصول على اغشية رقيقة باستعمال طريقة الطلاء بالغطس ومن ثم تلدينها في فرن تحت درجة حرارة $550^{\circ}C$. الاغشية تم فحصها بمطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis. Spectroscopy)، وحيود الأشعة السينية XRD و مجهر القوة الذرية AFM. النتائج بينت ان هناك ازاحة حمراء لكل النماذج المطعمة بالكوبلت وتلك المطعمة بالسيريوم. كما اظهرت النتائج ان التطعيم بالكوبلت قد زاد الحجم البلوري حيث كان التناسب طرديا بين نسبة التطعيم والحجم البلوري ما كانت العلاقة عكسية حيث تناقص الحجم البلوري مع زيادة نسبة التطعيم بالسيريوم. النماذج بعد الفحص قد استجابت بعد التطعيم للجزء المرئي من الطيف بدلا من منطقة فوق البنفسجية . وتم التوصل الى ان هناك تباين في الخصائص ، كما ظهر طور الانتاس بعد التطعيم .

الوحدة	الرمز	المصطلح
eV	E_g^{opt}	طاقة الفجوة البصرية.
$eV/m^2.s$	I_o	شدة الشعاع الساقط.
$eV/m^2.s$	I	شدة الشعاع النافذ.
nm	t	سمك الغشاء.
cm^2	S	مساحة سطح الغشاء.
eV	$h\nu$	طاقة الفوتون.
eV	E_p	طاقة الفونون.
eV	E_v	طاقة حزمة التكافؤ.
eV	E_c	طاقة حزمة التوصيل.
-	A	الامتصاصية.
-	T	النفذية.
cm^{-1}	α	معامل الامتصاص.
A°	d_{hkl}	المسافة بين المستويات البلورية.
-	hkl	معاملات ميلر.
cm^{-1}	k	المتجه الموجي.
cm^{-1}	q	متجه الموجة للفونون.
K	T_a	درجة حرارة التلدين.
nm	λ	الطول الموجي للأشعة الساقطة.
g/cm^3	D	كثافة مادة الغشاء.
Deg	2θ	زاوية الحيود.
Deg	θ_B	زاوية براك.
nm	$G.S$	معدل الحجم الحبيبي.
Rad	β	عرض المنحني عند منتصف القمة.
-	r	معامل أسي يحدد نوع الانتقال.
$cm^{-1} eV^{-1}$	B_o	ثابت يعتمد على نوع المادة في الانتقالات الإلكترونية المباشرة.
$cm^{-1} eV^{-1}$	B_1	ثابت يعتمد على نوع المادة في الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة.
mol/L	M	التركيز المولاري.
m	V	حجم الماء المقطر.

رقم الصفحة	العنوان	الفقرة
	المقدمة والدراسات السابقة	الفصل الاول
1	مقدمة	1-1
4-1	الدراسات السابقة	2-1
5	الهدف من البحث	3-1
	الجزء النظري	الفصل الثاني
6	تقنية النانو: (Nanotechnology)	1-2
7	المواد المستعملة	2-2
10-6	ثاني اوكسيد التيتانيوم (TiO_2)	1-2-2
10	خواص ثاني اوكسيد التيتانيوم (TiO_2)	2-2-2
11	نترات الكوبالت $Co(NO_3)_2$	3-2-2
11	نترات السيريوم $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	4-2-2
11	طرنق تحضير الدقائق النانوية	3-2
11	تحضير الاغشية	1-3-2
12-11	تقنية المحلول الجيلاتيني (Sol-Gel)	2-3-2
12	فوائد تقنية المحلول الجيلاتيني (Sol-Gel)	3-3-2
13-12	مساوى تقنية المحلول الجيلاتيني (Sol - Gel)	4-3-2
14-13	تحضير المحلول preparation of Sol	4-2
	الدبق والتعتيق Gelation and Aging	1-4-2
	التجفيف Drying	2-4-2
	التلدين بالكلسنة Annealing By Calcination	3-4-2
15-14	العوامل المؤثرة في المحلول الجيلاتيني Sol-gel	5-2
	المذيب Solvent	1-5-2
	درجة الحرارة Temperature	2-5-2
	الزمن Time	3-5-2
	التهيج Agitation	4-5-2
16-15	العوامل المؤثرة بطريقة الطلاء بالغطس Dip coating	6-2
16	الايجابيات في عملية الطلاء بالغطس	7-2
17	السلبيات في عملية الطلاء بالغطس	8-2
18-17	أشباه الموصلات المطعمة	9-2

	: تركيب حزم الطاقة في اشباه الموصلات البلورية	10-2
21-18	الخواص البصرية لأشباه الموصلات	11-2
19	Absorbance الامتصاصية	1-11-2
21-20	معامل الامتصاص	2-11-2
21	Transmittance النفاذية	3-11-2
21	High Absorption Region منطقة الامتصاص العالي	12-2
22	High Absorption Region المنطقة الاسية	13-2
23-22	منطقة الامتصاص الضعيف	14-2
23	Direct Transition الانتقالات المباشرة	15-2
23	Direct Allowed Transition الانتقال المباشر المسموح	1-15-2
23	Direct Forbidden Transition الانتقال المباشر الممنوع	2-15-2
23	Indirect transition الانتقالات غير المباشرة	16-2
23	Indirect Allowed Transition الانتقال غير المباشر المسموح	1-16-2
26-25	Indirect Forbidden Transition الانتقال غير المباشر الممنوع	2-16-2
26-25	The Optical Constants الثوابت البصرية	17-2
	Extinction Coefficient t (K) معامل الخمود	1-17-2
	Refractive Index (n) معامل الانكسار	2-17-2
26	Dielectric Constant ثابت العزل الكهربائي	3-17-2
26	Optical conductivity التوصيلية البصرية	4-17-2
27	Structural Properties الخواص التركيبية	18-2
28	Structure Parameters المعلمات التركيبية	19-2
28	Lattices Constant ثابت الشبكة	20-2
29	Crystal size حساب معدل الحجم الحبيبي	21-2
	الفصل الثالث	
39-30	Experimental part الجزء العملي	3
30	Introduction مقدمة	1-3
30	المواد الاولية	2-3
33-30	الاجهزة المستخدمة	3-3
30	A sensitive electronic balance ميزان الكتروني حساس	1-3-3
30	Magnetic stirrer الخلاط المغناطيسي	2-3-3

31	Ultrasonic Device	جهاز الموجات فوق الصوتية	3-3-3
31	Dip-coating Device	جهاز الطلاء بالغطس	4-3-3
31	Laboratory oven	فرن مختبري	5-3-3
32	UV-Vis. Spectroscopy	مطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية	6-3-3
32	X-Ray Diffraction Measurements	جهاز حيود الأشعة السينية	7-3-3
32	Atomic Force Microscope Measurements AFM	مجهر القوة الذرية	8-3-3
33		خطوات العمل	4-3
34		طريقة تحضير TiO_2 النانوية بتقنية المحلول الجيلاتيني	1-4-3
34	Coating slides (Sol-Gel)	طلاء الشرائح بالمحلول الجيلاتيني	2-4-3
34		التلدين calcine	3-4-3
36		طريقة التطعيم	5-3
36		التطعيم بالكوبلت	1-5-3
38		التطعيم بالسيريوم	2-5-3
62-40		الفصل الرابع	
40	Structural Properties	الخواص التركيبية	4
40	Introduction	المقدمة	1-4
40	X-Ray Diffraction	حيود الأشعة السينية	2-4
40		حيود الأشعة السينية لأغشية TiO_2 المطعمة بالكوبالت	1-2-4
42		حيود الأشعة السينية لأغشية TiO_2 المطعمة بالسيريوم	2-2-4
		فحص AFM	3-4
44		AFM للغشاء المطعم بالكوبالت	1-3-4
45		AFM للغشاء المطعم بالسيريوم	2-3-4
47		البيانات الخاصة لفحص AFM للعينات الشوبة بالكوبلت	3-3-4
	Optical Measurements Results	نتائج القياسات البصرية	4-4
5048-		الامتصاصية والنفاذية للكوبلت	1-4-4
52-50		الامتصاصية والنفاذية للسيريوم	2-4-4
5453-		فجوة الطاقة البصرية ل TiO_2 المطعم بالكوبلت	3-4-4
57-55		فجوة الطاقة البصرية ل TiO_2 المطعم بالسيريوم	4-4-4
57		حساب معامل الانكسار (n) ل TiO_2 المطعم بالكوبلت	5-4-4

	(Refractive Index)	
58	المطعم بالسيريوم TiO_2 ل (n) معامل الانكسار	6-4-4
61	الاستنتاجات Conclusions	6-4
62	المشاريع المستقبلية	10-4

الفصل الاول

المقدمة

والدراسات السابقة

1-1 مقدمة

:Introduction

في السنوات الاخيرة تزايد الاهتمام في تحضير الأغشية الرقيقة بتقنية المحلول الجيلاتيني (Sol-gel) واستعملت مركبات واكاسيد المعادن المتعددة وفي تطبيقات كثيرة وبتكلفة اقل من الطرائق الاخرى ذات الجزيئات النانوية التي زادت اتساعا في مختلف المجالات مثل المجالات الالكترونية والمجالات البصرية والتحفيز الضوئي واجهزة الاستشعار وذلك لما لها من مستقبل مرموق في التطبيقات للمواد النانوية [1]

2-1الدراسات السابقة

: Previous studies

- قام الباحث (F.B. Li) واخرون عام 2005 باعتماد تقنية المحلول الجيلاتيني (Sol-gel) بالتطعيم بأيون السيريوم واستعملوا فحوصات حيود الاشعة السينية xrd كما تم استعمال طريقة browner- ameter وطريقة Teller واستعملوا جهاز XPS وجهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-Vis. Spectroscopy) فوجدوا ان الفعالية الضوئية ل $(\text{Ce}^{3+}-\text{TiO}_2)$ هي افضل سعة وكفاءة في الامتصاص وطاقة فصل (الكثرون - فجوة) كما توصلوا الى ان ثابت الامتصاص وكمية الامتصاص يزداد مع زيادة نسبة التطعيم بالسيريوم وبالعكس وقد حصلوا بهذا التطعيم على امتصاص ضوئي في المنطقة المرئية لان الالكثرون تهيج في منطقة حزمة التكافؤ وانتقل الى حزمة التوصيل بالاعتماد على طاقة فصل زوج (الكثرون –فجوة) [2].
- قام الباحث (Qing-Zhi Yana) واخرون عام 2006 بتحضير TiO_2 نوع الانتاس المطعم بالسيريوم وبالشكل المباشر بجزيئات نانوية بالصيغة $\text{TiO}(\text{NO}_3)-\text{Ce}(\text{NO}_3)_2-\text{NH}_4\text{NO}_3-$ وحامض الستريك المعقد (citric acid complex) وبنظام الاحتراق التلقائي ومعالجة مركبه . وقد تم تطعيم ال TiO_2 بالسيريوم وتوصلوا الى ان التطعيم تزداد كميته في طور الانتاس عنه مما في الروتايل حيث ييدا امتصاص ضوئي يزحف الى اعلى الاطوال الموجية . والامتصاص من منطقة (UV- light) والامتصاص في المنطقة المرئية (400-500)nm visible-light region ظهر التطعيم بالسيريوم بوضوح في طيف انعكاس الضوء [3] .
- قام الباحث (Yue-Hua Xu) مع اخرون عام 2006 باستعمال تقنية المحلول الجيلاتيني (Sol-gel) لسلسلة $\text{Ce}-\text{TiO}_2$ واستعمال مواد خام هي :

(tetra-n-butyl titanium و ammonium cerium(IV) nitrate) وبعد تحضير العينات تم استعمال الفحص (XRD و TEM و DRS و XPS) وقد تبين لهم انهم هناك قمم عند المستوي (101) اذا ما قورن ب TiO_2 النقي وقد وجدوا ان السيريوم $\text{Ce}^{3+/4+}$ يتغير من هذه الحالة الى حالة $\text{Ce}-\text{TiO}_2$ بعد

التلدين وقد استجاب الى اكبر ازاحة للأحمر مقارنة ب TiO_2 النقي . كما ظهر ان الانعكاس يزيد في المنطقة المرئية بعد التطعيم بالسيريوم وان الانعكاسية في اعلى تحفيز ضوئي . حيث ظهر ان السيريوم يحسن التحفيز الضوئي ل $CeTiO_2$ بواسطة طاقة جمع (الكترن - فجوة) حيث يقتنص الكترن ويتحول الى Ce^{4+} [4].

• قام الباحث (Marcelo M. Viana) واخرون عام 2006 وجماعته بتحضير TiO_2 النانوي على الواح زجاجية من جير الصودا وتمت المعالجة بتقنية المحلول الجيلاتيني (Sol-gel) والطلاء بالغطس (Dip coating) واستعمل الكحول المحتوي على (tetra isopropyl) و orthotitanate و chloride acid وبعد ذلك تمت عملية الطلاء بالغطس وحددت بعوامل متعددة كالتراكيز الكيميائية واللزوجة ونوع التحفيز وسرعة السحب والشفافية والبلورية ومقدار لزوجة الطلاء ثم تمت المعالجة الحرارية ب $400C^{\circ}$ ثم اجريت فحوص AFM و XRD و Uv- visible على الطبقات المرسبة وقد تم التوصل الى ان الحجم البلوري هو اكثر سمكا وكثافة ومقاومة للماء حيث انخفض قياس الحجم الحبيبي عندما زادت المسامية. مع زيادة المعالجة الحرارية ازداد التبلور وازدادت كثافة الغشاء . [5]

• قام الباحث (Amita Verma) واخرون عام 2009 بتحضير TiO_2 النانوي وتطعيمه ب CeO_2 بتقنية المحلول الجيلاتيني (Sol-gel) وبعد الفحص ب XRD واطهرت الدراسة ان هناك اختلاف في نسبة (Ce^{4+} / Ce^{3+}) تزداد هذه النسبة مع زيادة تركيز التطعيم ل TiO_2 ومع اعظم كمية من CeO_2 التي تبلغ 50% تظهر نانوية عن طريق الفحص ب كما XRD اظهرت الدراسة ان هناك تباينا او اختلافا في نسبة Ce^{4+} / Ce^{3+} مع زيادة تركيز TiO_2 كما اتضح ان الاغشية التي تحتوي تركيز اعلى من CeO_2 ذات مسامية أعلى وان نسبة للمعان الضوئي في الاغشية ناتجة من التبلور ب Ce^{3+} في خلط نظام الاكاسيد الشفافة في الاغشية فيظهر ان هناك علاقة عكسية تتعلق بالمعان الضوئي والشفافية وان هناك افضل نسبة تستعمل في التحفيز الضوئي تحصل من خلاله استجابة ضوئية تستعمل في التحفيز الضوئي الفعال [6] .

• قام الباحث (S. Mahshida) واخرون في العام نفسه بتحضير TiO_2 ثنائي الطور بتقنية المحلول الجيلاتيني (Sol-gel) (الماء /النسبة المولارية TiO_2) والتي تستعمل للسيطرة على التحلل المائي , (hydrolysis) والتركيز (condensation) في محلول ينتج التيتانيوم مع اختلاف سلسلتي البلمرة فوجد ان تأثير عامل الحجم الحبيبي تأثير في تحفيز TiO_2 كما تم فحص العينات للمسحوق بفحوصات XRD, SEM, TEM فلو حظ ان هناك تحول في طور ونمو بلوري ل TiO_2 . وقد توصلوا ان معدل نمو الطور في الحجم البلوري تم رسمه كدالة للنسبة المولارية التي توصلوا اليها هي 23% [7] .

• حضر الباحث (Ningning Yan) وآخرون عام 2012 TiO_2 وتم تطعيمه بأيونات السيريوم بتقنية السول-جل وبتراكيز مختلفة وبعد إجراء فحوصات PL, XRD, XPS, TEM, UV-Vis ، للكشف عن التحفيز الضوئي واستعملت صبغة (methylene blue) MB تحت الأشعاع المؤين وان النتائج أشارت الى ان اتحاد ايون السيريوم في شبكة TiO_2 زاد في الحجم الحبيبي الذي زاد في منطقة الامتصاص البصري للضوء المرئي والذي يمنع إعادة التركيب فيتولد زوج فوتون (الكثرون- فجوة) فضلا عن قدرة عالية على تحليل و تحسين الفعالية الضوئية ل $Ce-TiO_2$ في تأثيره بالصبغة الزرقاء (MB) [8].

• قام الباحث (T. Mari Muthu) وآخرون عام 2014 بتحضير TiO_2 النقي وتطعيمه ب Ce المطعم ب TiO_2 ومن ثم ترسيبه على شكل غشاء رقيق على الواح زجاجية المحلول الجيلاتيني (Sol-gel) اذ استعملت في مجال تصنيع الخلايا الشمسية بعد ذلك تم فحص العينات الناتجة بحيود الأشعة السينية (XRD) للتعرف على الاطوار واتضح من الفحص ان الغشاء في طور الانتاس كما اتضح ان تطعيم TiO_2 ب Ce ذو تركيب بلوري جيد مقارنة بالمادة النقية TiO_2 وتم فحص ودراسة السطح بالمجهر الالكتروني وتم دراسة خصائص الانبعاث والشواغر الذرية للأغشية الرقيقة المرسبة و الملدنة ب $500C^0$ لمدة 3 ساعات بواسطة التحليل الطيفي الضوئي ثم تمت الدراسة لهذه الاغشية بتسجيل النفاذية للأغشية النقية والمطعمة باستعمال جهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis.) Spectroscopy وسجل الطول الموجي ارتفاعا أي حقق ازاحة طيفية اعلى مما هي في المادة النقية من TiO_2 [9].

• قام الباحث (S. Mugundan) وآخرون في العا نفسه 2014 بتحضير ودراسة TiO_2 النقي وتطعيمه بالكوبلت و بدرجة حرارة $80C^0$ 5 h واستعملت تقنية المحلول الجيلاتيني (Sol-gel) باستعمال ((tetra iso propoxide titanium)) و كحول بروبونال (propanol) وبتراكيز مختلفة (4, 8, 12 and 16 %) والمنتج تم تلدينه بدرجة حرارة $500 C^0$ و $800 C^0$. وباستعمال تقنيات الفحص (SEM), (EDX), (FTIR), (XRD), (DRS), (SAED) وجهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis. Spectroscop) فحصلوا على الاطوار الثلاثة الانتاس والروتايل والبروكايت . ومن خلال النتائج حصلوا على حجم بلوري كروي منتظم لجسيمات ل TiO_2 للعينات النقية والمشوبة كما حصلوا على فجوة طاقة جيدة عند العينات المشوبة والنقية ل TiO_2 وعن الاطوال الموجية المنشطة او الفعالة [10].

• قام (R. Renugadevi) وآخرون عام 2016 بدراسة الهيكل البنائي وخصائص التحفيز الضوئي وتطعيم الاغشية. كما ودرسوا استعمال مختلف التقنيات اذ تم تحضير غشاء TiO_2 ومن ثم تطعيمه بالكوبلت. واستعملت اجهزة فحص XRD و تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة Energy

(EDAX) x-ray analysis (dispersive) كما وتمت دراسة الامتصاص البصري والوصول الى فجوة طاقة مقدارها 3.4eV للأغشية المطعمة بالكوبلت كما وجدوا ان هناك مخلفات كربونية وكلوريد وكبريتات مختلفة التراكيز زادت من عملية التحفيز الضوئي [11].

• قامت الباحثتان (Fatemeh Mostaghni والباحثة Yasaman Abed) في العام نفسه بتحضير المركب النانوي Co/TiO₂ بطريقة السول-جل بشكل متراكب نانوي (nanocomposite) والذي له خواص بصرية تمكنه من الاستخدام في هذا المجال وباستعمال حيود الاشعة السينية xrd وخاصة الانتشار بالانعكاس باستخدام مطياف UV-VIS. واتضح من فحص XRD ان Co/TiO₂ هو رباعي في طور الانتاس وان الحجم البلوري متراكب نانوي وذا تحفيز ضوئي ممتاز وقد تبين قدرته للتحلل الضوئي ببرتقالي المثل تحت الضوء المرئي او فوق البنفسجي [12].

• قام الباحث (رياض سامي عنتر) واخرون في العام نفسه بدراسة التأثير المولاري على الخصائص التركيبية على اغشية TiO₂ حيث حضرت هذه الاغشية على شرائح زجاجية باستعمال المحلول الجيلاتيني (السول) رسبت بطريقة الطلاء (Spin_ Coating) وقد تم تحضير العينات وبكميات مولارية ضمت مادة اوكسيد التيتانيوم المائي Ti[O(CH₂)₃CH₃]₄ و C₄H₁₁NO₂ كمثبت والايثانول كمذيب (C₃H₈O₂) وقد اجريت فحوصات (XRD AFM,SEM) وقد بينت نتائج فحص XRD ان طور الانتاس يكون عند التركيزين (0.05, 0.1) مولاري وعند الزيادة التدريجية للتركيز يتحول الى طور الروتايل عند التركيز 0.2 مولاري. وقد بينت فحوصات (SEM) ان للغشاء طبوغرافية جيدة وان شكل الحبيبات يكون معيني ثم بزيادة التركيز يتحول الى عنقودي ومن خلال فحص AFM تبين انه ذو حجم نانوي ناعم وذا اكساء جيد [13].

3-1 الهدف من البحث

The goal of the research

تحضير اغشية رقيقة من ثاني اوكسيد التيتانيوم المطعم بالكوبلت (Co) وتلك المطعمة بأحد عناصر الاتربة النادرة السيريوم (Ce) وذلك للحصول على نماذج تتحسس بالضوء المرئي حيث ان ثاني اوكسيد التيتانيوم النقي يتحسس بالأشعة فوق بنفسجية فقط ودراسة الخواص التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة و لكلا النوعين (الأغشية النقية والمشوبة). و لمعرفة الصفات الفيزيائية لمادة الغشاء (TiO_2) (بهيئتها الرقيقة ، ومدى تأثير هذه الصفات بنسب التطعيم المذكورة في البحث والذي يؤمل من خلاله الحصول على غشاء رقيق من المادة يعمل بمواصفات فيزيائية جيدة لاسيما في المنطقة المرئية لما لهذه المنطقة من تطبيقات عديدة علمية وعملية كالتنظيف الذاتي self-cleaning – وتنظيف الهواء الملوث Air cleaning ، و ضد البكتريا Anti-bacterial، و ضد الضباب Anti-fogging، وتنقية الماء الملوث Water treatment ، والخلايا الشمسية.

الفصل الثاني

الجانب النظري

Theoretical Part

الجزء النظري

يحتوي هذا الفصل على مقدمة مبسطة في علم النانو تكنولوجي (تقنية النانو) ويتم تناول المواد الداخلة و بالبحث وعملية الحصول على غشاء نانوي بإحدى طرائق الطلاء، وبتقنية (السول – جل) وهذا الغشاء مطعم بأحد العناصر الانتقالية (الكوبالت) واحد عناصر الاتربة النادرة (السيريوم) ثم تناولنا الثوابت والقوانين والعلاقات البصرية والاشارة لبعض التطبيقات الخاصة بهذا التطعيم

1-2 تقنية النانو (Nanotechnology) :

علم النانو: هنالك تفاوت بالتعريف الدقيق ولكن بالعموم هو يدل على الفهم والعمل على مسألة القياس النانوي (Nano-scale) والنانو مصطلح اغريقي يدل على شيء صغير جداً. بصورة عامة معظم طرائق انتاج الدقائق النانوية تصنف الى اسلوبين او تقنيتين:

1- أعلى أسفل Top down

2- أسفل أعلى Bottom up

تبدأ تقنية اعلى اسفل Top down Technique بمادة كبيرة اي غير مجهرية (macroscopic) ، واحسن مثال لهذه التقنية هي تقنية الليثوغرافيا الضوئية (photolithography) المستعملة في صناعة اشباه الموصلات لإنتاج الدوائر المتكاملة. من جهة اخرى تبدأ تقنية اسفل اعلى Bottom up Technique بتصميم و تحضير جزيئات لها القابلية ان تنتظم ذاتيا الى ترتيب متوسط النطاق وتركيب بمقاس كبير [14].

النانو تكنولوجي مصطلح مشتق من اللغة اليونانية القديمة وتعني قزم (dwarf) وفي مجال العلوم يعني النانو جزءاً من مليار (10^{-9} m). يستعمل النانو متر كوحدة لقياس اطوال الاشياء الصغيرة جدا التي لا ترى الا تحت المجهر الالكتروني، وتستعمل هذه الوحدة للتعبير عن ابعاد اقطار ومقاييس جزيئات المواد وذراتها والجسيمات المجهرية مثل البكتريا والفايروسات. وللمقارنة فأن النانو متر الواحد يعادل قياس طول صف مكون من (31) ذرة من ذرات غاز الهيدروجين إذا ما تخيلنا انها وضعت متراسة بعضها بجانب البعض، كما ان حجم خلية الدم الحمراء يصل الى (2000)nm ، ويعد عالم النانو الحد الفاصل بين عالم الذرات والجزيئات وبين عالم المايكرو [15].

2-2 المواد المستعملة:

1-2-2 ثاني اوكسيد التيتانيوم (TiO_2):

هي مادة تعود الى عائلة (اوكسيدات المعادن الانتقالية) وتدعى تجاريا (تيتانيا) وتستعمل كصبغة بيضاء في الاصباغ والدائن والورق والتي تمثل أهم استعمالاته في القطاع الصناعي، وبسبب كون (TiO_2) رخيص الثمن ومستقر كيميائياً وفضلا عن كونه غير ضار فانه يستحق أكبر قدر من الاهتمام في البحث ومجال الصناعة [16].

عرف ثاني أكسيد التيتانيوم منذ زمن بعيد اذ استعمل كمبيض في تطبيقات مختلفة وقد تم مؤخراً استعمال تقنيات مختلفة في تصنيع بلورات نانوية لثاني أكسيد التيتانيوم على هيئة شريحة رقيقة (Thin film) اذ يتم التحكم بحجمها بتغير عدد من المتغيرات خلال عملية التحضير حيث تزداد المساحة السطحية المستعملة لغشاء ثاني أكسيد التيتانيوم بتصغير حجم البلورة النانوية وتبعاً لذلك تزداد صلابة الشريحة، ان زيادة المساحة السطحية وزيادة الصلابة تمثلان ميزتان تجعلان الفلم المكون من بلورات (TiO_2) أكثر ملائمة لتطبيقات حديثة ، أهمها استعمال مواد محفزة ضوئياً لغرض التطوير بمجالات مختلفة مثل تنقية الماء والهواء ، سطوح مضادة للبكتيريا، وسطوح التنظيف الذاتي وغيرها [17].

اكتشف التيتانيوم (Ti) في المملكة المتحدة في عام (1791 م) بواسطة (R.W. Georgey) من خلال دراسته للمعادن المصقولة، وقد ميز وجود عنصر جديد في وادي مينيكان وتعمق في تحليل الرمل الأسود بواسطة جدول ولاحظ انجذابه بواسطة المغناطيس وادرك انه مركب من مادتين معدنيتين هما أكسيد الحديد ومعدن اوكسيدي ابيض غير معروف فصله وسماه (ماكنتك) وفي نفس هذه السنة اكتشف هذا الاوكسيد بشكل مستقل من قبل العالم الروسي الكيميائي (M. H. Klaproth) الذي اسماه بدوره باسم (titanium) نسبة الى علم الاساطير الاغريقية [18].

يعد التيتانيوم معدن فضي رمادي قوي وعالي المقاومة الى التاكل عندما يقارن مع أي معدن آخر، وهو دائماً مصاحب ومعتمد مع المعادن الأخرى في الطبيعة لأنه قوي التجاذب مع الأوكسجين، وبعد أكثر من 100 عام تمكن (M. A. Hunter) في المعهد الأمريكي عام 1910 من الحصول على النقاوة للتيتانيوم [19]. كما انه رابع أشهر عنصر وفير في قشرة الأرض حيث يشكل حوالي 0.632% من كتلة الارض [20].

ثاني اوكسيد التيتانيوم له ثلاث حالات للتاكسد هي (+2, +3, +4) والأكثر شيوعاً هي حالة الأوكسدة (+4) وغالباً ما يتكون بالأشكال الاتية: روتائل (Rutile)، البروكايت (Brookite) والانتاس (Anatase) [21].

وان اكبر منتج لـ Ti هي استراليا وجنوب أفريقيا بينما شمال افريقيا وأوروبا هما أكبر مستهلكي التيتانيوم في العالم يبلغ % 50 من الاستهلاك العالمي.

		
Brookite البروكايت	Rutile الروتايل	Anatase الانتاس

شكل (1-2) تمثل TiO_2 البلوري الانتاس والروتايل والبروكايت [22]

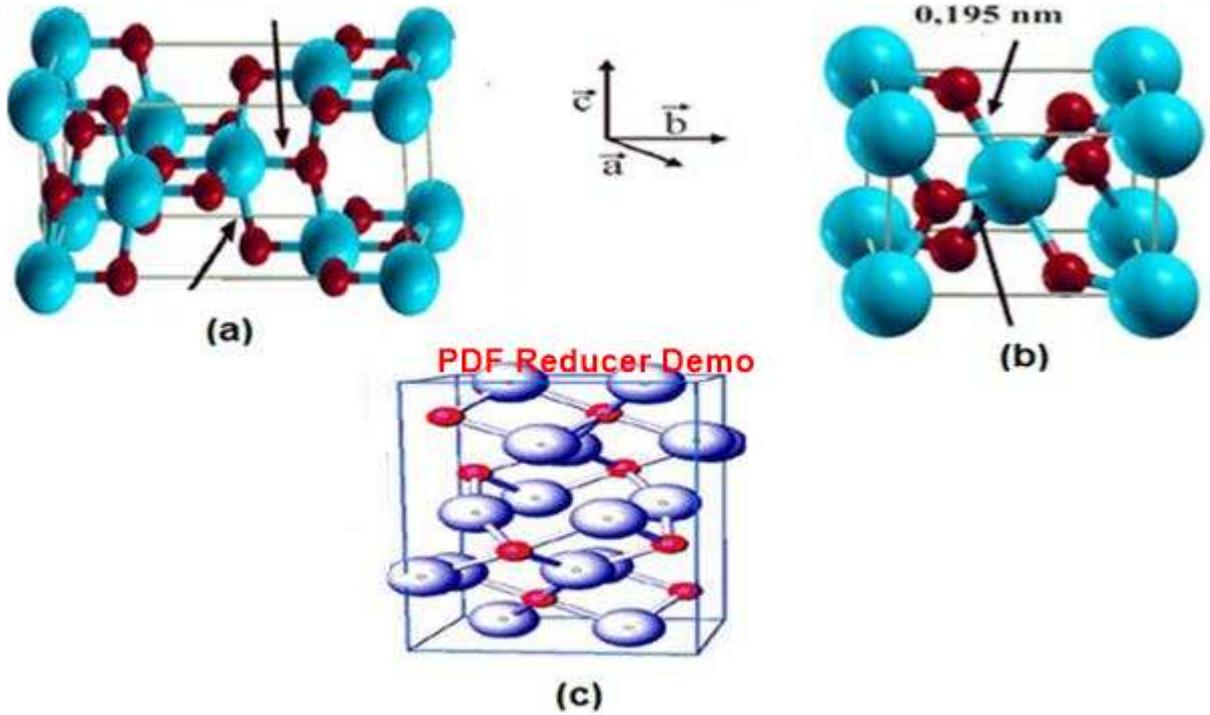
الانتاس Anatase: هو عادة يوجد بشكل صغير ومعزول ونجده بشكل بلوري (Cristal) وله اربع حافات تشترك بالمجسم الثماني ولا يشترك بزوايا الاوكسجين لل TiO_2 ويدعى أناتاس وقد حددت من قبل العالم (R. J. Hony) في عام 1801 م ، وانتاس كلمة تنسب الى العالم الاغريقي انتاس والذي يعني الامتداد و التشابه والسبب يعود الى طول المحور السيني اذا ما قورن بالروتايل. الانتاس غير مستقر حرارياً في درجات الحرارة العالية يتحول الى الروتايل [22].

والروتايل (Rutile): يتكون بدرجات الحرارة العالية من ($1000^{\circ}C - 550^{\circ}C$) معتمداً على المعالجة الحراري [24,23].

ان (TiO_2) يعد جيد في التحفيز الضوئي (Photocatalytic) لأن نسبة التهجين الالكتروني والانبعاث الالكتروني المحفز والفجوات الموجبة بطيئة مقارنة بالتحفيز الضوئي للمعادن الأخرى. اما الروتايل (rutile) له فجوات طاقة أقل من الانتاس ولذلك معدل الامتصاص أوسع للأطوال الموجية. حيث ان الانتاس بالتحفيز الضوئي (Photocatalytic) يحصل باقل نسبة تطعيم [25]. والجدول ادناه يمثل الخواص الفيزيائية والتركيبية للانتاس والروتايل.

جدول (1-2): الخواص الفيزيائية والتركيبية للاناتاس والروتايل [26]

Property	Anatase	Rutile
Molecular Weight (g/mol)	79.88	79.88
Melting point (°C)	1825	1825
Boiling Point (°C)	2500 ~ 3000	2500 ~ 3000
Specific gravity	3.9	4.0
Light absorption (nm)	< 390	< 415
Mohr's Hardness	5.5	6.5 – 7.0
Refractive index	2.55	2.75
Dielectric constant	31	114
Crystal structure	Tetragonal	Tetragonal
Lattice constants (Å)	a = 3.78	a = 4.59
	c = 9.52	c = 2.96
Density (g/cm ³)	3.79	4.13
Ti–O bond length (Å)	1.94 (4)	1.95 (4)
	1.97 (2)	1.98 (2)



شكل (2-2): a- اناتاس b- روتائل c- بروكايت [27]

وفي مجال المقارنة بمعامل الانكسار وفجوة الطاقة وجد ان ل الاناتاس فجوة طاقة حوالي (3.2 eV) مع معامل انكسار حوالي (n=2.52) [28] ، بينما الروتائل له فجوة طاقة حوالي (3.0 eV) ومعامل انكسار حوالي (n=2.76) و (3.1eV) ومعامل انكسار (n =2.8) في حالة البروكايت [30,29].

2-2-2 خواص TiO₂ Properties of TiO₂

ثاني اوكسيد التيتانيوم يمتلك خواص مميزة مثل المرونة، المطاوعة الميكانيكية ومقاومة التآكل بالنسبة للحوامض. TiO₂ فريد من نوعه في الحالة التي يأخذ بها معامل انكسار أعلى ما يمكن مع اعلى درجة حرارة، وشفاف في المنطقة المرئية من الطيف و بصبغة طلاء معتم فضي أبيض و طلاء بصيغة غشاء رقيق. وهذه المواصفات تتبع الاستعمال لهذا المعدن في أغراض متعددة منها الأغراض الصناعية (الأطراف الصناعية للطب الحيوي) والتطبيقات المعمارية [31].

وهناك اختلاف كبير بين التيتانيوم الأوكسيدي ومعدن التيتانيوم بالشكل والمواصفات على سبيل المقارنة. اي ان (TiO₂) لجزيئاته الميكروية البيضاء ذات استطارة ضوئية عالية لذلك استعملت كصبغة بيضاء والتي تمنح بعض المواد خصائص فيزيائية وخواص كيميائية تنتج عندما يكون شفاف بحجم جزيئات تصبح صغيرة واصغر (نانومتر). [32].

2-2-3 نترات الكوبالت $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$:

نترات الكوبالت الثنائي مركب كيميائي له الصيغة $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ، ويكون على شكل مسحوق أحمر باهت وذلك في الشكل اللامائي منه، أما الشكل المائي $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (سداسي الهيدرات) فهو عبارة عن بلورات حمراء، وله حالة أكسدة (+2) ينحل كلا الشكلين المائي واللامائي بشكل جيد في الماء والإيثانول . [33].

2-2-4 نترات السيريوم:

نترات السيريوم من عائلة النترات في حالة الأكسدة ثلاثية أو رباعية التأكسد . في كثير من الأحيان تحتوي هذه المركبات على الماء، هيدروكسيد، أو أيونات الهيدرونيوم فضلا عن السيريوم والنترات المزدوجة من السيريوم أيضا. سيريوم نترات هيكساهيدرات، مع الصيغة $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ هو نترات الأكثر شيوعا من السيريوم [34].

2-3 طرائق تحضير الدقائق النانوية :

هناك عدة طرق لتحضير الدقائق النانوية مثل طريقة التبخير وطريقة الانتشار وطريقة المحاليل (الهايرو-حراري) وطريقة التبخير والطريقة الميكروية وطريقة الأكسدة المباشرة وطريقة تقنية المحلول الجيلاتيني (Sol-gel) [35].

2-3-1 تحضير الأغشية:

هناك بعض الطرق والتقنيات التي تحضر بها الأغشية الرقيقة:

1. تقنية المحلول الجيلاتيني (Sol-gel Technique).

2. طريقة الترسيب الكيميائي (chemical vapor deposition).

3. رش المحلول الجيلاتيني (Supray sol-gel).

4. تقنية الرذرة (Magnetron sputtering).

وسوف نركز على تقنية المحلول الجيلاتيني لأنها هي التقنية التي استخدمت في البحث [36].

2-3-2 تقنية المحلول الجيلاتيني (Sol-Gel Technique):

ان تقنية المحلول الجيلاتيني هي طريقة ينتقل بها النظام من الطور السائل الغروي الى طور الجيلاتيني الصلب. يشكل أولاً المادة الاولية (precursor) مع كحول او ماء وبواسطة طريقة التفاعل و التكثيف (Hydrolysis و Condensation) يتكون المحلول ثم يتم طلاءه بطريقة الطلاء بالغطس (dip coating) على شرائح زجاجية وذلك للحصول على غشاء متجانس [37].

المحلول (Sol): هي عملية تفريق الجزيئات الصلبة في سائل حيث يؤدي الى تعلق الجزيئات فيه، ويمكن القول بانه عبارة عن محلول غروي (Colloidal).

الجيلاتين (Gel): مادة صلبة جيلاتينية تتراوح خصائصها من الطراوة والضعف الى القساوة والمتانة وهي الحالة التي يكون فيها كل من السائل والصلب منفرداً ويمكن القول بانها شبكة صلبة مستمرة ثلاثية الابعاد مسامية تحيط بالطور السائل المستمر أي انه عبارة عن مركب هلامي [38].

3-3-2 فوائد تقنية المحلول الجيلاتيني (Sol-Gel):

هناك عدة فوائد لاستعمال هذه التقنية :

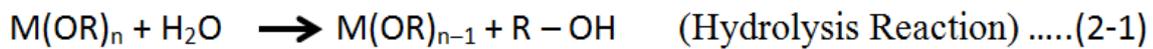
1. الاستعمال الذي يتميز عن مختلف المنظومات بالتحكم الأسهل بالشكل الهندسي المعقد في حالة الهلام.
2. سهولة الطلاء لسطح أوسع.
3. قابلية التشكيل بأوجه مختلفة و مواد متنوعة.
4. تجانس أفضل.
5. سمك أقل.
6. نوعية بصرية عالية.
7. لا يحتاج الى تفرغ الهواء بالمعالجة.
8. معالجة حرارية منخفضة.
9. عالي النقاوة. [39]

4-3-2 مساوئ تقنية المحلول الجيلاتيني (Sol – Gel):

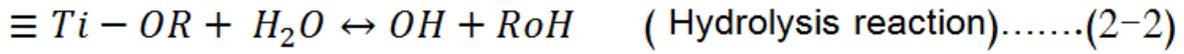
- هناك عدة مساوئ باستعمال تقنية المحلول الجيلاتيني (Sol – Gel):
- 1-كلفة عالية في الحصول على المواد المستعملة.
 - 2-طول الفترة الزمنية في التحضير.
 - 3- يصعب التعامل مع المادة الناتجة بعد تكتلها .
 - 4-لتفاعلات الكيميائية تشهد صعوبة وخاصة بنمو الحبيبات. [41,40]

4-2 تحضير المحلول (preparation of Sol) :

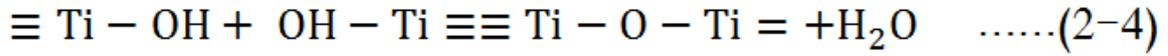
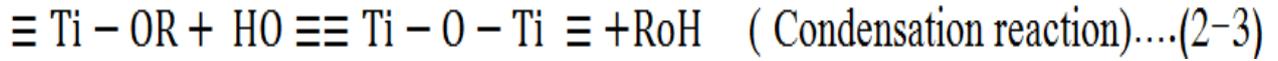
في هذه الخطوة يتم خلط الكحول مع المادة الاولية (Precursor) بنسب مناسبة، كما يتم إضافة ماء أو حامض) كعامل مساعد عندما تبدأ عملية التحليل المائي (Hydrolysis Process)، وعملية التفاعل (Hydrolysis reaction) تتضمن استبدال مجموعة الكوكسيد (alkoxide) OR مع مجموعة OH، وان الصيغة العامة لتفاعل التحلل المائي [43,42]:



اذ ان n هو عدد مجموعة الكوكسيد والتي تعتمد على ذرة مركزية. وفي هذه الحالة فان معدن (Ti) يتحلل، طبقاً للمعادلة الاتية:



ومن التفاعل ينتج (Ti-O-Ti) باصرة موجبة وينتج الكحول + ماء



1-4-2 الدبق و التعتيق (Gelation and Aging) :

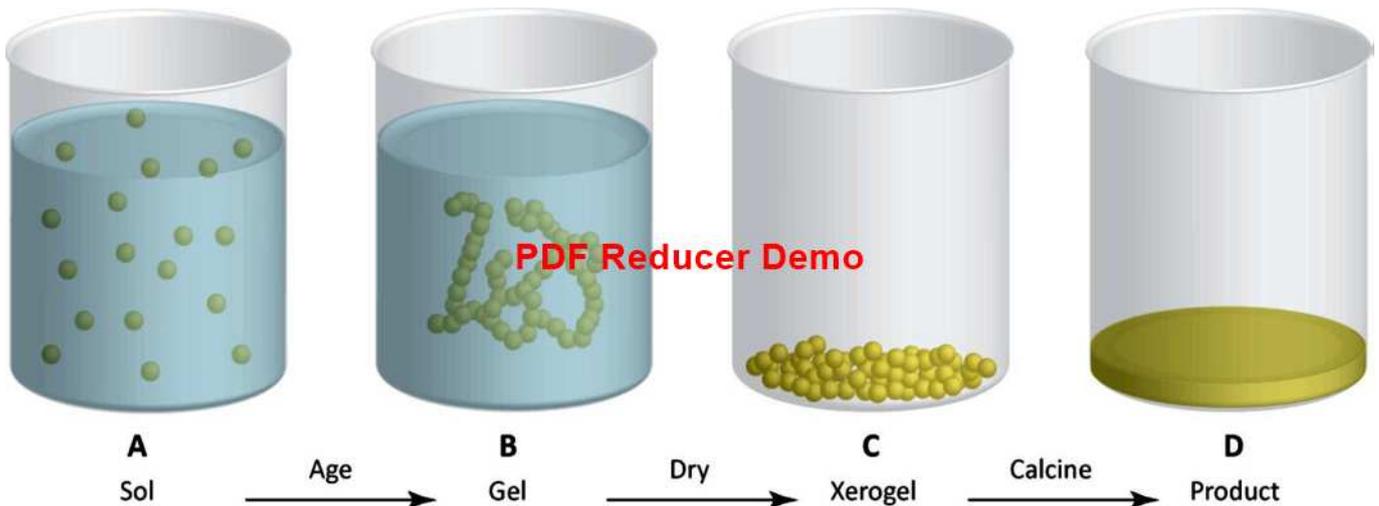
في هذه الخطوة نماذج (TiO₂) المكثف تستمر لتتجمع معا مشكلة تشكيل مفكك (غير مترابط) على شكل شبكة ثلاثية الابعاد وعندما تترك هذه الشبكة لمدة من الزمن (التعتيق) تتكثف . ففي هذه المرحلة ان الشبكة مع مذيب الماء والكحول يزال خلال التفاعل كما في الشكل (2-3 B).

2-4-2 التجفيف :Drying

ان عمر السول يسمح له بالجفاف وإزالة الرطوبة ويزال أغلب الكحول والماء وان الماء يعلق بال قالب (المنظومة). النتائج للمواد تعرف بـ Xerogel أو (الهلامية الجافة)، أو الجل الصفري، وهي كلمة اغريقية تعني جاف [44] .

3-4-2 التلدين بالاحتراق : Annealing By Calcination

ان الجيلاتين الصفري (Xerogel) ذا متانة ميكانيكية ضعيفة وغير بلوري وللوصول الى ترتيب بلوري [45]. يتكثف (densify) ويلدن في درجات حرارة عالية بعملية تدعى الكلسنة وعادة حول درجة الحرارة (500°C) لينتج مادة متبلورة ومكثفة كما في الشكل (2-3 D) [46].



الشكل (2-3): تمثيل عملية السول-جل [47]

5-2 العوامل المؤثرة في المحلول الجيلاتيني (Sol-gel):

5-2-1. المذيب (Solvent)

يمكن ان تتجمع الجزيئات معاً لتتشكيل جسيمات نانوية مع المذيب لتكون قادرة على ان تبقى عالقة بحيث لا تترسب اسفل السائل كما يمكن للمذيب ان يؤدي دوراً في مساعدة الجسيمات النانوية للاتصال معاً ، ونتيجة لذلك فان المذيب يحدث فرقاً كبيراً في ضمان ان تتشكل شبكة الهلام.

5-2-2. درجة الحرارة (Temperature)

ان حركة التفاعلات الكيميائية المختلفة المشاركة في تشكيل الجسيمات النانوية وتجميعها في شبكة هلام تتسارع بازياد درجة الحرارة وهذا يعني ان وقت تشكيل الهلام يتأثر بدرجة الحرارة واذا كانت درجة الحرارة منخفضة جداً فقد يستغرق اسابيع او اشهر اما اذا كانت درجة الحرارة مرتفعة بشكل مناسب فالتفاعلات التي تنظم الجسيمات النانوية معاً في شبكة هلام تحدث بسرعة . وليست جميع المواد النانوية تحتاج الى رفع درجة الحرارة فهناك قسم من التفاعلات تحدث عند درجات حرارة منخفضة اي يتم وضع المادة خلال التفاعل في حمام ثلجي [48].

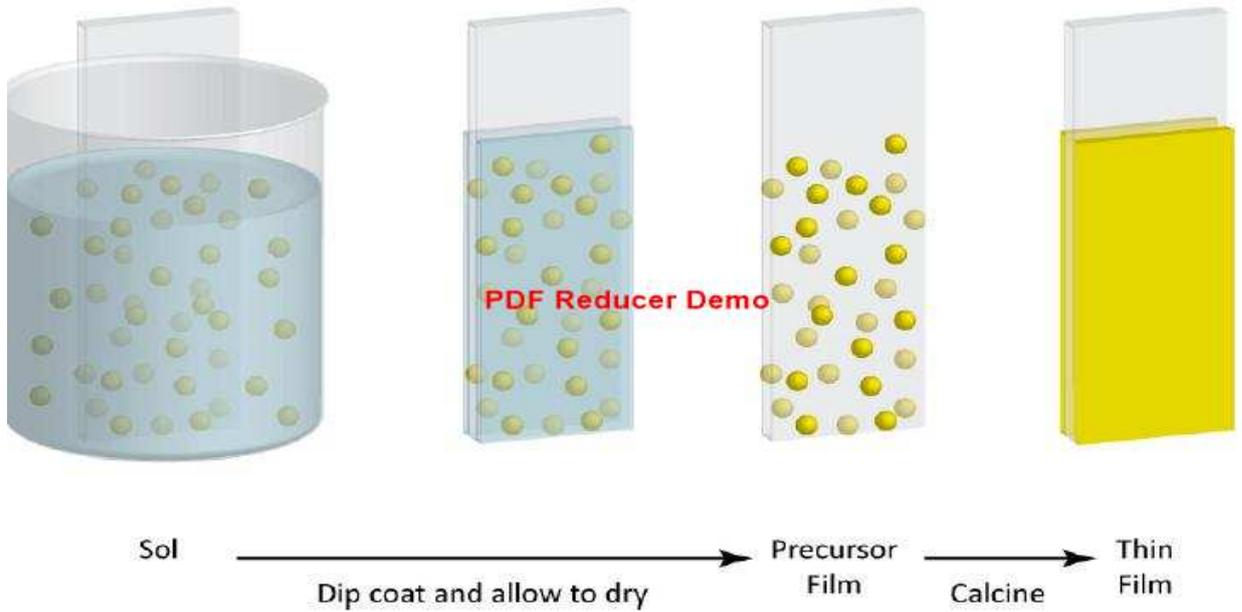
5-2-3. الزمن (Time)

يعتمد الزمن على نوع الهلام المراد تصنيعه ، وبشكل عام التباطؤ هو افضل المحلول الجيلاتيني فاذا ما سمح للهلام ليتشكل ببطيء فانه عادة ما يكون له هيكل اكثر انتظاما وهذا يعني في كثير من الاحيان تكوين هلاماً قوياً

5-2-4. التهيج (Agitation)

المهم في المواد الهلامية التأكد من ان التفاعلات الكيميائية في المحلول تحدث بشكل موحد ومنتظم عن طريق خلط السول ، اذ تأخذ جميع الجزيئات امدادات كافية من المواد الكيميائية التي تحتاجها للتفاعل للمضي قدماً بشكل صحيح [49].

6-2 العوامل المؤثرة بطريقة الطلاء بالغطس (Dip coating) :



الشكل (4-2): تمثيل طريقة تحضير غشاء رقيق بطريقة الطلاء بالغطس [50]

ان عملية المحلول الجيلاتيني (Sol-gel) تعطي مسحوق صلب بدلاً من غشاء رقيق ومن أجل الحصول على غشاء رقيق بواسطة المحلول الجيلاتيني (Sol-gel) فقد تم وضع السائل على شرائح زجاجية ثم تجفف ثم توضع بالفرن بدرجة حرارة 500°C كما هي موضحة بالشكل (4-2) .
ان متغيرات الطلاء تبينها المعادلة التي تعرف بمعادلة (Landau and Levich) ولغرض الحصول على سمك غشاء منتظم d يتوجب ان يكون السائل ذا مواصفات فيزيائية وكيميائية معينة وبظروف ترسيب مناسبة مثل درجة الحرارة والسرعة.

$$d = 0.94 \frac{(\mu v)^{\frac{2}{3}}}{\gamma^{\frac{1}{6}} (\rho g)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{----- (2-5)}$$

اذ ان: d سمك الغشاء الرقيق

μ : لزوجة السول $N \cdot sec/m^2$

v : سرعة السحب للشريحة m/sec

ρ : كثافة المحلول kg/m^3

γ : الشد السطحي (N/m)

[51]

g : ثابت الجاذبية $N(m/kg)^2$

ومن خلال العلاقة يلاحظ انه يمكن التحكم بسمك الغشاء عن طريق سرعة السحب ولزوجة السائل ثم

تأتي خطوة التلدين للتخلص من الشوائب العضوية بين درجة C° (1000-200) من الاغشية المحضرة .

7-2 الايجابيات في عملية الطلاء بالغطس:

- 1) الحصول على طبقة رقيقة ومتجانسة وذات نقاوة عالية .
- 2) تطبيق العمل في درجات حرارة منخفضة .
- 3) امكانية السيطرة على الطبقة الرقيقة .
- 4) سهولة التحكم في نسبة التطعيم .

8-2 السلبيات في عملية الطلاء بالغطس :

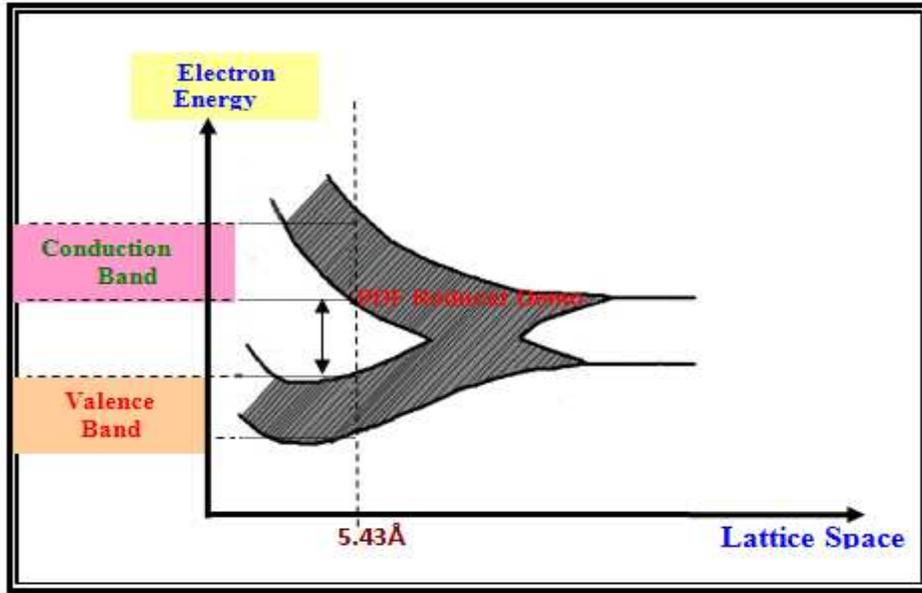
- 1) ثمن المواد الكوكسيدية مرتفع جدا .
- 2) مشاكل تكمن في الكميات الكبيرة المحضرة من المذيبات العضوية [52] .

9-2 أشباه الموصلات المطعمة :

بالنظر لكون التحكم في توصيلية أشباه الموصلات النقية عن طريق رفع درجة حرارتها يعد أمراً غير مرغوب فيه من الناحية العملية ولكتير من التطبيقات العلمية ، لما لذلك من صعوبة التحكم في مثل هذه الخواص في هكذا مواد وبهذه الطريقة، لذا يتم اللجوء إلى طريقة الأشابة المتعمدة (Intentional Doping) والتي تُعد ذات فاعلية أكثر في تحسين خاصية التوصيل في أشباه الموصلات النقية وذلك بإضافة نسب قليلة ومحدودة من الشوائب اليها (Impurities) ، إذ تعمل هذه الشوائب على خلق مستويات طاقة موضعية جديدة ضمن الفجوة المحظورة لشبه الموصل النقي، أما تكون ذات موقع أقرب الى حزمة التكافؤ منها إلى حزمة التوصيل عند الاشابة بذرات ذات تكافؤ ثلاثي لتكون ما يسمى بالمستوى القابل (Acceptor level) والذي يُعد الصفة المميزة لأشباه الموصلات ذات النوع الموجب (p-type) والذي على أثره ينخفض مستوى فيرمي ليصبح بالقرب من حزمة التكافؤ ، أو تكون هذه المستويات ذات موقع أقرب إلى حزمة التوصيل منها إلى حزمة التكافؤ عند الاشابة بذرات ذات تكافؤ خماسي لتكون ما يسمى بالمستوى المانح (Donor Level) والذي يُعد الصفة المميزة لأشباه الموصلات ذات النوع السالب (n-type) والذي على أثره سيرتفع مستوى فيرمي ليصبح بالقرب من حزمة التوصيل. أما أشباه الموصلات الناتجة من هذه العملية فتدعى بـ " أشباه الموصلات المطعمة أو المشوبة " والتي تمتاز عن نظيرتها النقية (Pure Semiconductor) بأن التوصيل فيها يكون ناتجاً من مشاركة نوع واحد فقط من حاملات الشحنة (ذات الوفرة الأغلبية) في نقل التيار المتولد فيها ، وهي إما أن تكون حاملات الشحنة السالبة (Electrons) وتكون في شبه الموصل نوع (n-type) ، أو تكون حاملات الشحنة الموجبة (Holes) وتكون في شبه الموصل نوع (p-type) [53].

10-2 تركيب حزم الطاقة في أشباه الموصلات البلورية:

بالإمكان تحديد الخواص البصرية والكهربائية لأية مادة صلبة في ضوء تركيب حزم طاقتها ومدى انشغالها بالإلكترونات استناداً إلى نظرية الحزم في المواد الصلبة، وباعتماد ميكانيك الكم بالإمكان حساب بنية حزم الطاقة للمواد البلورية للإلكترونات في الذرة المنفردة . مستويات الطاقة يحددها عدد الكم الأساسي (n) وكل مستوى يمكن أن يستوعب إلكترونين فحسب، لكل منهما برم معاكس للآخر بحسب قاعدة بأوليبي للاستثناء . [54]. عندما تتجمع (N) من الذرات في البلورة الواحدة يؤدي التفاعل بين هذه الذرات إلى انشطار مستوى الواحد إلى (N) من المستويات المنفصلة والمتقاربة جداً، إذ تمثل في ما بينها حزم متواصلة من مستويات الطاقة. وبازدياد هذا التقارب بين الذرات تفقد حزمة ناشئة هويتها نتيجة التداخل والالتحام فتكون حزمة واحدة [55]. وإذا كانت المسافة كل بين ذرات المادة مساوية لثابت الشبيكة (Lattice constant) فإن الحزمة هذه سوف تنشطر مرة ثانية إلى حزمتين بينهما فجوة فاصلة ب (فجوة طاقة الممنوعة) (E_g) (Forbidden Energy Gap)، وتسمى الحزمة التي تعلو الفجوة الممنوعة حزمة التوصيل (Conduction Band) والتي تقع أسفلها حزمة التكافؤ (Valence Band) [56]. كما في الشكل (5-2) .



الشكل (5-2) حزم الطاقة لأشباه الموصل [57]

(11-2) الخواص البصرية لأشباه الموصلات Optical Properties of Semiconductors

تعد دراسة الخواص البصرية لأشباه الموصلات ذات أهمية كبيرة لأنها تزودنا بالكثير من المعلومات عن نوعية الانتقالات الإلكترونية التي تحدث في المادة وعن قيمة فجوة الطاقة البصرية حيث تعد فجوة الطاقة من أهم الثوابت البصرية في فيزياء أشباه الموصلات، إذ يعتمد استعمال المواد شبه الموصلة في التطبيقات البصرية كالألواح الشمسية، والخلايا الضوئية، والكواشف، والثنائيات الضوئية، وطلاء المجمعات الشمسية على تحديد هذا الثابت، إذ تم اختيار مواد ذات فجوة طاقة تقارب طاقة الفوتونات ضمن جزء من الطيف الكهرومغناطيسي

وبحسب الحاجة للسيطرة والتحكم بمقدار ما يمتص أو ما ينفذ أو ما ينعكس من الفوتونات الساقطة على العينة [58]. كما تم الاهتمام أيضاً بقيم الثوابت البصرية الأخرى، إذ تشترك جميع أشباه الموصلات بسمة مميزة وهي الزيادة السريعة في الامتصاص عندما تصبح طاقة الإشعاع الممتص ($h\nu$) مساوية تقريباً إلى فجوة الطاقة (E_g) التي تفصل حزمة التكافؤ عن حزمة التوصيل، التي تدعى بحافة الامتصاص الأساسية (Fundamental absorption edge) [59].

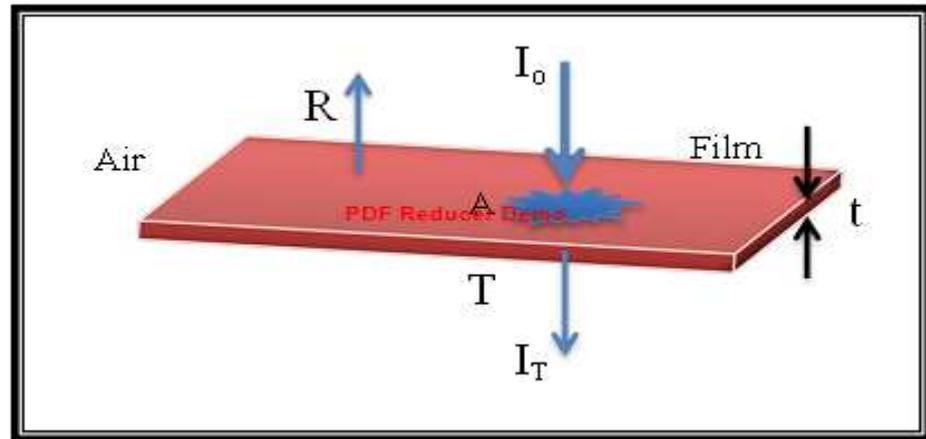
وحافة الامتصاص الأساسية هي فرق الطاقة بين أوطأ مستوى طاقة في حزمة التوصيل وأعلى مستوى طاقة في حزمة التكافؤ، وهي المنطقة التي يحصل فيها انتقال الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل عند سقوط فوتونات لها طاقة أكبر أو تساوي فجوة الطاقة المحظورة. وهذه الطاقة كافية لتهييج الإلكترون وجعله ينتقل من حزمة التكافؤ المملوءة إلى حزمة التوصيل الفارغة [60].

1-11-2 الامتصاصية Absorbance :

عند سقوط شعاع من ضوء أحادي اللون عمودياً على مقطع من سطح شبه موصل فإن جزءاً من هذا الشعاع سينعكس وينفذ الجزء المتبقي، وهذا النافذ قد يواجه عملية امتصاص أيضاً (ظاهرة الامتصاص البصري) بحيث يبقى المجموع الجبري لهذه الأجزاء مساوياً لقيمة الواحد، كما موضح بالشكل (2-6) [61] :

$$R+T+A = 1 \quad (2-6)$$

A الامتصاصية ، T النفاذية ، R الانعكاسية



الشكل (2-6) ظاهرة الامتصاص البصري [62].

ان نسبة امتصاص الضوء تتناسب طردياً مع شدة الضوء الساقط في الطول الموجي المعين وهذه الظاهرة الفيزيائية حدوثها شائع والتي تؤدي الى تلاشي في شدة الضوء اسيا عند مروره خلال شبه موصل ويعبر عنه رياضياً على النحو الآتي [63] :

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (2-7)$$

حيث ان: I_0 تمثل (I₀) ، (I) : شدة الإشعاع الساقط والنافذ من الغشاء على التوالي
 (α) : معامل الامتصاص
 (t) : سمك الغشاء

جميع المواد شبه الموصلة تشترك بصفة مشتركة بان طيفها يمتلك زيادة سريعة تحصل بالامتصاص عندما تصبح طاقة الاشعاع الممتص يساوي تقريبا الى فجوة الطاقة التي هي الفاصلة بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل والتي تسمى حافة الامتصاص الاساسية (fundamental)[64].

2-11-2 معامل الامتصاص Absorption Coefficient

يعرف معامل الامتصاص (α) بأنه نسبة التناقص في فيض طاقة الإشعاع الساقط بالنسبة الى وحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط، يعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتون (hv) وخصائص شبه الموصل في ما يخص فجوة الطاقة لشبه الموصل ونوع الانتقالات الإلكترونية إذا كانت شدة الضوء الساقط (I₀) على مادة سمكها (t) ومعامل امتصاصها (α) فإن شدة الضوء بعد حل المعادلة اعلاه نحصل على:

$$\alpha t = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (2-8)$$

إذ إن المقدار $\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = 2.303 A$ ويمثل (A) امتصاصية الغشاء الرقيق. و تتناقص شدة الأشعة الساقطة بنحو أسّي (e^{-αt}) خلال المادة، و يمثل معامل الامتصاص (α) نسبة التناقص في طاقة الاشعاع خلال المادة [65].

إذ يمكن حساب معامل الامتصاص كالآتي:

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \quad (2-9)$$

وان t تمثل السمك لغشاء الملدن . وإن علاقة النفاذية (T) مع الامتصاصية (A) كالآتي :

$$A = \ln\left(\frac{1}{T}\right)/2.303 \quad (2-10)$$

$$T = e^{-2.303A} \quad (2-11)$$

[66].

Transmittance: 3-11-2 النفاذية

تعرف النفاذية (T) بأنها النسبة بين شدة الإشعاع النافذ عبر الغشاء (I) إلى الشدة الأصلية للإشعاع الساقط عليه (I_0)، وهي كمية خالية من الوحدات ، وتعطى بالعلاقتين [67]:

$$T= I / I_0 \quad (2-12)$$

$$T=10^{-A} \quad (2-13)$$

وتعتمد النفاذية على سمك الغشاء المحضر، وهو ما يهمننا في هذا البحث إذ إن السمك يؤدي دوراً كبيراً وفعالاً ؛ إذ بزيادة سمك الأغشية تقل نفاذية الغشاء، ويرجع السبب في ذلك إلى أن السمك الكبير يؤدي إلى حصول ظاهرة الامتصاص البصري، وبذلك زيادة توهين جزء كبير من الإشعاع الساقط على الغشاء، وايضا أن زيادة نسبة التشويب تؤدي إلى نقصان حاد في قيمة النفاذية[68].

(12-2) منطقة الامتصاص العالي High Absorption Region

ما يحدث من الامتصاص عند الطاقات العليا ، ناتج من انتقال حاملات الشحنة ما بين المستويات التي تمتد من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل . وتتميز هذه المنطقة بمعامل امتصاص تكون قيمته ($\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$) وهذه القيمة عالية لارتباطه مع طاقة الفوتون في هذه المنطقة [69] :

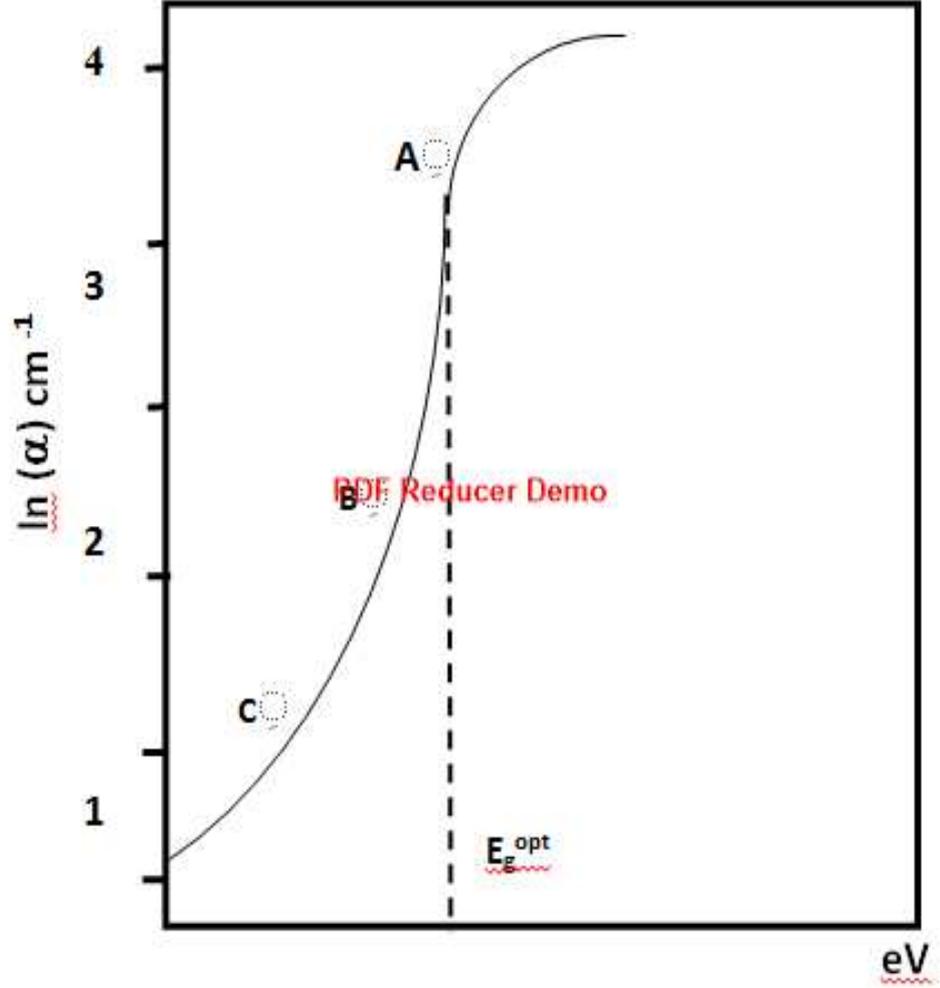
$$\alpha \text{ hv} =B (\text{ hv} -E_g^{\text{opt}})^m \quad (2-14)$$

اذ ان : B : ثابت يعتمد على طبيعة المادة ،

hv : طاقة الفوتون بوحدات (eV) ،

E_g^{opt} : فجوة الطاقة البصرية بوحدات (eV).

m: معامل اسي يأخذ القيم (2,3,1/2,3/2) اعتماداً على نوع المادة ونوع الانتقال الالكتروني وكما بالجزء (A) من الشكل(7-2) [70].



Photon Energy

الشكل (7-2) مناطق الامتصاص [71]

(13-2) المنطقة الاسية Exponential Region

وهي منطقة الانتقال من المستويات التي تمتد من حزمة التكافؤ حتى المستويات الموضعية في قعر حزمة التوصيل ، ومن المستويات الموضعية في قمة حزمة التكافؤ الى المستويات التي تمتد الى حزمة التوصيل [72] وتتراوح قيمة معامل الامتصاص (α) بين $(1 < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1})$ ويعبر عن معامل الامتصاص في هذه المنطقة بالعلاقة الآتية [73] :

$$\alpha = B e^{(h\nu / E_t)} \quad (2-15)$$

حيث ان :

E_t : تمثل عرض الذيل للمستوي الموضعي في منطقة الفجوات المحصورة وهي مساوية الى مقلوب الميل الناتج من رسم العلاقة البيانية بين $(h\nu)$ و $(\ln\alpha)$ كما بالجزء B من الشكل (7-2).

14-2 منطقة الامتصاص الضعيف Low Absorption Region

تتمثل هذه المنطقة بالانتقالات الالكترونية ما بين الذبول داخل فجوة الطاقة ، اذ هناك ذيل امتصاص ضعيف جدا ويكون مقدار معامل الامتصاص صغيراً جداً ($\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$) [74].
يتبين من دراسة الخواص البصرية بالإمكان التمييز بين نوعين من الانتقالات الالكترونية:

15-2 الانتقالات المباشرة (Direct Transition):

سميت اشباه الموصلات المباشرة بهذه التسمية لحدوث عملية الانتقال المباشر لان الإلكترون ينتقل عموديا في فضاء متجه الموجة ($\Delta k=0$) و يتحقق قانونا حفظ الزخم والطاقة [75].
وهناك نوعان من الانتقال المباشر المسموح والانتقال المباشر الممنوع :

1-15-2 الانتقال المباشر المسموح Direct Allowed Transition

انه الانتقال الذي يحدث مباشرة من اعلى نقطة في قمة حزمة التكافؤ الى اوطأ نقطة في قعر حزمة التوصيل دون ان يحدث تغيير ملحوظ في الزخم (الزخم محفوظ) و بنفس متجه الموجة (k) وكما موضح في الشكل (a-8-2) ، ويمثل معامل الامتصاص بالعلاقة الاتية [76]:

$$(\alpha \text{ hv}) = B(\text{hv} - E_g^{\text{opt}})^{1/2} \quad (2-16)$$

2-15-2 الانتقال المباشر الممنوع Direct Forbidden Transition

الانتقال العمودي من جوار المناطق لأعلى نقطة في حزمة التكافؤ الى النقاط المجاورة في حزمة التوصيل وانه انتقال يحدث عندما ($\Delta k \neq 0$) وكما موضح في الشكل (b-8-2) ويعطى معامل الامتصاص بالعلاقة الاتية [77].

$$(\alpha \text{ hv}) = B(\text{hv} - E_g^{\text{opt}})^{3/2} \quad (2-17)$$

16-2 الانتقالات غير المباشرة Indirect transition

في هذا الانتقال يكون قعر حزمة التوصيل وقمة حزمة التكافؤ فضاء مختلف (k) وهنا ينتج تغير في زخم البلورة لتغير زخم الالكترون المنتقل بين الحزمتين واختلاف موضعي الطاقة في فضاء الموجة وهذه العملية تحدث للإلكترون بمساعدة الفونون (phonon) لحفظ الزخم (Conservation of Momentum) . اذ يعطي الفونون الذي يمتلك E_p طاقة الزخم اللازم للنظام اذ تتم عملية الانتقال هذه اما بامتصاص فونون او انبعاث فونون [78].

وهي على نوعين الانتقال غير المباشر المسموح والانتقال غير المباشر الممنوع.

2-15-4 الانتقال غير المباشر المسموح Indirect Allowed Transition

الانتقال يحدث من أعلى نقطة في قمة حزمة التكافؤ الى اوطاً نقطة في قعر حزمة التوصيل وهذا الانتقال غير عمودي وتتغير قيمة متجه الموجة اي ان $(\Delta k \neq 0)$ وكما يوضحه الشكل ((C-8-2) يعطي معامل الامتصاص هذا النوع من الانتقالات بالعلاقة الآتية [79].

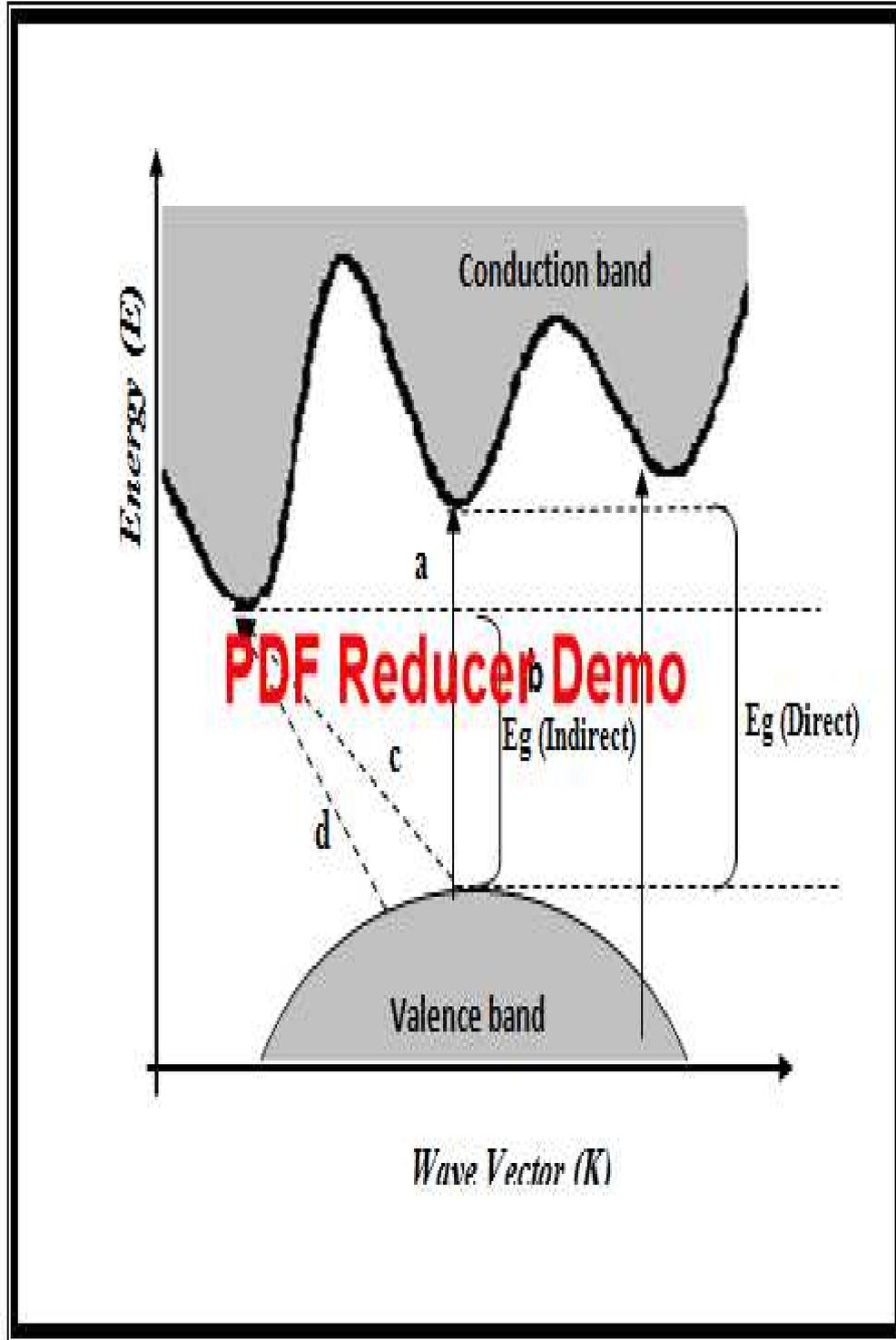
$$(\alpha_{hv}) = B(hv - E_g^{OPT})^2 \quad (2-18)$$

2-15-5 الانتقال غير المباشر الممنوع Indirect Forbidden Transition

الانتقال الذي يحدث من النقاط المجاورة لأعلى نقطة في حزمة التكافؤ الى النقاط المجاورة لأوطاً نقطة في حزمة التوصيل وهذا الانتقال غير عمودي ويكون مع تغير متجه الموجة وكما يوضحه الشكل ((8-2) (d). ويعطي معامل الامتصاص لهذا النوع من الانتقالات بالعلاقة الآتية [80].

$$(\alpha_{hv}) = B(hv - E_g^{OPT})^3 \quad (2-19)$$

والشكل (2-8) يبين انواع الانتقالات اعلاه.



الشكل (8-2) أنواع الانتقالات الإلكترونية.

a- انتقال مباشر مسموح b- انتقال مباشر ممنوع

c- انتقال غير المباشر المسموح d- انتقال غير المباشر ممنوع [81]

يمكن تلخيص قيم الانتقالات في الجدول (2-2).

الجدول (2-2): قيم m للانتقالات

m	نوع الانتقال
$\frac{1}{2}$	مباشر مسموح
$\frac{3}{2}$	مباشر ممنوع
2	غير مباشر مسموح
3	غير مباشر ممنوع

17-2 الثوابت البصرية The Optical Constants

الخصائص البصرية من أطيف الامتصاصية والنفذية والانعكاسية تدرس بدلالة الثوابت البصرية من معامل الامتصاص (α) ومعامل الانكسار (n) ومعامل الخمود (K) وهناك عدد من الطرائق لا يجاد هذه الثوابت [82]

1-16-2 Extinction Coefficient (K) معامل الخمود

يمثل الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة كمية ما تمتصه الكثرونات المادة من طاقة الفوتونات الساقطة اي فقدان من الطاقة بسبب التفاعل بين الموجة والمادة وغيرها من العوامل التي تسبب فقدان في طاقة الموجة [83].

ويمثل معامل الخمود الجزء الخيالي من معامل الانكسار . ويمكن حسابه من العلاقة الاتية [84]:

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (2-20)$$

اذن ان :

α :معامل الامتصاص

λ : طول الموجة للأشعة الساقطة

2-17-2 معامل الانكسار (n) Refractive Index

يمثل معامل الانكسار النسبة بين سرعة الموجة في الفراغ الى سرعتها في الوسط المادي ويعطى كالآتي [86,85]:

$$n = c/v \quad (2-21)$$

$$n = \left\{ \frac{(1+R)^2}{(1-R)^2} - (K^2 + 1) \right\}^{1/2} + (1+R)/(1-R) \quad (2-22)$$

اذ ان: c : سرعة الموجة بالفراغ ، v : سرعة الموجة في المادة ، R : الانعكاسية
كما ترتبط الامتصاصية (A) بالنفاذية (T) بالعلاقة (2-6) السابقة ويعطى معامل الانكسار العقدي (n*)
بالعلاقة الآتية [87]:

$$n^* = n - iK \quad (2-23)$$

اذ ان :

n* : معامل الانكسار العقدي

n : معامل الانكسار الحقيقي.

K : معامل الخمود

2-16-3 ثابت العزل الكهربائي Dielectric Constant

عملية فقدان الطاقة بسبب التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط وما ينتج عنه من استقطاب لشحنات ذلك الوسط وهذا الاستقطاب يوصف عادة بثابت العزل الكهربائي المعقد للوسط الذي يعبر عنه بالعلاقة الآتية [88]:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i \epsilon_2 \quad (2-24)$$

إذ يمثل (ϵ_1) : الجزء الحقيقي من ثابت العزل الكهربائي

(ϵ_2) : الجزء الخيالي من ثابت العزل الكهربائي وهو مقياس لما تمتصه ذرات المادة من طاقة

الإشعاع الكهرومغناطيسي الساقط عليها.

ويرتبط ثابت العزل الكهربائي بالعلاقة الآتية [89]:

$$n^* = \sqrt{\epsilon} \quad (2-25)$$

ومن المعادلة (2-22) و (2-23) ينتج [90]:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (2-26)$$

$$\epsilon_2 = 2n \cdot k \quad (2-27)$$

اذ ان n_0 معامل الانكسار الوسط.

4-16-2 التوصيلية البصرية Optical conductivity

التوصيلية البصرية لها ترابط مع معامل الانكسار ومعامل الخمود وفقا للمعادلة التالية [91]:

$$\sigma = 2n_0k_0\omega\epsilon_0 \quad (2-28)$$

اذ ان:

ω : التردد الزاوي

n_0 معامل الانكسار داخل الوسط

k_0 معامل الخمود داخل الوسط

ϵ_0 : سماحية الفراغ

و بالإمكان استعمال صيغة أخرى للمعادلة (2-28) يمكن من خلالها تحسب قيم التوصيلية البصرية كما يأتي [92].

$$\sigma = \alpha n_0c/4\pi \quad (2-29)$$

اذ ان c تمثل سرعة الضوء في الفراغ

α معامل الامتصاص الوسط

17-2 الخواص التركيبية : Structural Properties

ان استعمال تقنية حيود الإشعاع السيني (x-ray) هو التعرف الى التركيب والطور البلوري والاتجاهات البلورية السائدة للغشاء الذي تم تحضيره وذلك يمكن التعرف على المعالم التركيبية (Structure Parameters) مثلا الحجم البلوري (Crysta size) وعرض المنحنى في منتصف القمة (FWHM) [93].

وتظهر قمم حيود الاشعاع السيني (Peaks) بسبب التداخل البناء (Constructive interference) للأشعة الاحادية اللون والمنعكسة من أي موقع من المستويات الخاصة بالشبيكة [94].

كما ويمكن ان نحسب المسافة البينية ما بين المستويات من خلال زاوية الحيود والطول لموجي للإشعاع

السيني (λ_{X-Ray}) ومرتبة الحيود (n) بالاستعانة بقانون براك (Bragg's Law) [95]:

$$n \lambda = 2d \sin \theta_B \quad \dots\dots\dots (2-30)$$

اذ إن:

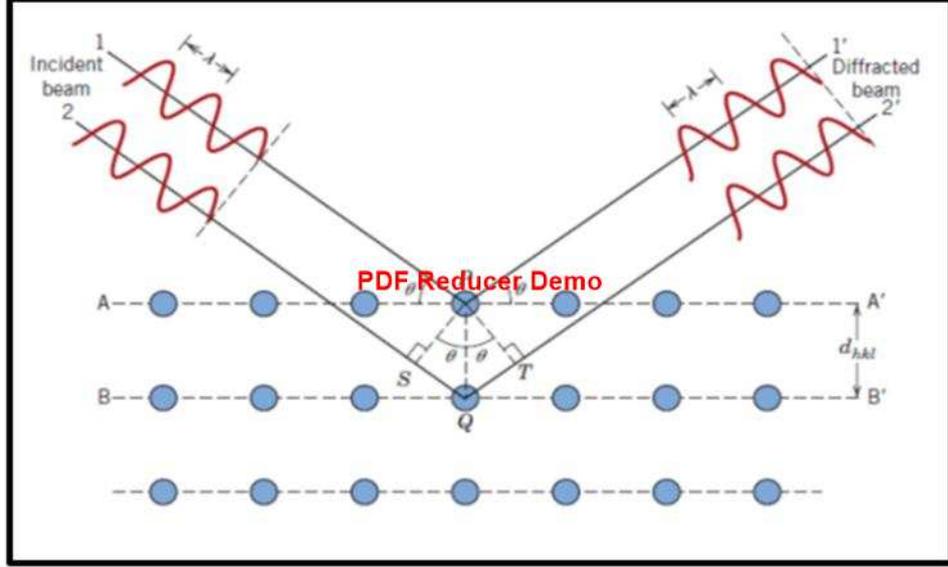
n : عدد صحيح يمثل مرتبة التداخل $n=1,2,3,\dots\dots\dots$

λ : الطول الموجي للأشعة السينية (1.54 \AA)

d : المسافة البينية.

θ_B : زاوية براك (زاوية الحيود).

يمكن ان يحدث انعكاس براك عندما يكون الطول الموجي (λ) المستعمل للحصول على انعكاس من مستوي الذي يمتلك معاملات ميلر (hkl) يكون اصغر او مساوٍ لضعف المسافة البينية (d_{hkl}) بين أي مستويين متعاقبين في أي بلورة وهذا ما يسمى بشرط براك : $\lambda \leq 2 d_{hkl}$ والشكل (9-2) يبين المستويات البلورية ومعادلة براك [96].



الشكل (9-2) يمثل المستويات البلورية وقانون براك [97]

18-2 المعلمات التركيبية Structure Parameters

ان التعرف الى المعلمات التركيبية لأية مادة عند استعمال طيف حيود الاشعة السينية يعد مهما في تحليل كثير من الخواص الفيزيائية ومنها :

1-18-2 ثابت الشبكة Lattices Constant

ثابت الشبكة يشير الى المسافة الثابتة بين نقاط الشبكة ويمكن حساب ثوابت الشبكة لأي نظام بلوري بصيغة رياضية يرتبط فيها بين ($dhkl$) و($\sin\theta$) فالنظام الرباعي يمكن حساب المسافة البينية ($dhkl$) من خلال العلاقة الاتية [98] :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{l^2}{c^2} + \frac{(h^2+k^2)}{a^2} \quad (2-31) \text{ معادلة النظام الرباعي}$$

ومن قانون براك لمرتبة الحيود الأولى بالاستفادة من معادلة (2-30)

يمكن حساب ثابت [98] .

الشبكة هما a, c

(hkl) : معاملات ميلر

2-18-2 حساب معدل الحجم البلوري (Crystal size) :

و يمكن ان يحسب من معادلة ديبياي شرر (Debye – Scherer) [99] :

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta \quad (2-32)$$

اذ ان :

D : معدل الحجم البلوري (nm) .

β : اقصى عرض عند منتصف الشدة (Full Width at Half Maximum) (FWHM) ويحول من درجة الى (Rad) .

Θ : تمثل زاوية حيود براك بالدرجة.

K : ثابت يتراوح مقداره بين (0.89- 0.9) وهو ثابت عديم الوحدات يدعى عامل الشكل للجسيم (Particle shape factor) .

الفصل الثالث

الجانب العملي

Experimental part

3- الجزء العلمي

Introduction

(1-3) المقدمة

يتضمن هذا الفصل المواد الاساسية والأجهزة التي استعملت في عمليات التحضير ، كما يتضمن طريقة التحضير واشكال العينات المحضرة وجداول بكميات المواد الكيماوية التي تم استعمالها لتحضير العينات فضلا عن وصف عام للأجهزة المستعملة في جميع القياسات .

(2-3) المواد الأولية

الجدول (1-3) وصف لخصائص المواد الكيماوية المستعملة

Materials	Chemical formula	Molar mass g/mol	Purity %	Country Product
Titanium TetraIso-Propoxide (TTIP)	$Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$	46.07	99.9%	Japan/TCI
Deionized water (DW)	H_2O	98.8	99.9%	United kingdom
Nitric acid	HNO_3	63.012	99.9%	European
Ethyl Alcohol	C_2H_5OH	46.07	99.9%	European
cobalt nitrate	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	182.943	99.9%	Fluka/Switzerland
Cerium nitrate	$Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	34.23	99.9%	Merck/ England

(3-3) الأجهزة المستعملة

A sensitive electronic balance

1-3-3 ميزان الكتروني حساس

- ان استعماله ضروري جدا لتحديد اوزان الكميات المطلوبة والمحددة مسبقا عند القيام بإجراءات التحضير.
- مجهز بعداد رقمي يشير الى النتيجة (الوزن) بشكل مباشر بشاشة رقمية.
 - له الامكانية العالية على تحديد الأوزان بشكل دقيق جدا يصل الى اربع مراتب عشرية .
 - الجهاز المستعمل صيني الصنع موديل US 200 .

Magnetic stirre

2-3-3- الخلاط المغناطيسي

- يعمل على خلط المكونات المعدة للتحضير

صيني الصنع يعمل بالفولتية المتناوبة AC وبتردد (50 Hz)

3-3-3 جهاز الموجات فوق الصوتية Ultrasonic Device

من الاجهزة التي استخدمت في تنظيف الشرائح الزجاجية قبل عملية الطلاء والذي يعمل بالامواج فوق الصوتية والتي بدورها تعمل في مجالات عديدة .

والجهاز المستعمل نوع (VGT – 1740 QT) صيني الصنع يعمل بالفولتية المتناوبة AC وبتردد (50 Hz) ، ويبلغ تردد الموجات فوق السمعية الناتجة عن الجهاز (40 KHz).

4-3-3 جهاز الطلاء بالغطس : Dip-coating Device



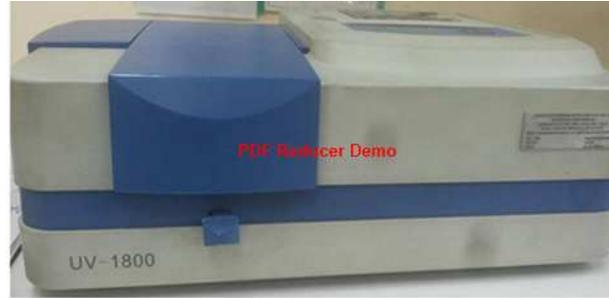
جهاز الطلاء بالغطس Dip-coating Device

وهو جهاز كهربائي يحتوي على حاسوب يحدد سرعة الغطس ومقياس لدرجة الحرارة من خلال شاشة ضوئية رقمية للفرن كما يحتوي على جزء به ماسكه تمسك الشريحة الزجاجية التي تغطس بصوره عمودية في بيكر زجاجي يحتوي على المادة المراد طلاؤها للشريحة وحساب سرعة الشريحة وزمن الغطس . وبعد الطلاء تصعد للاعلى للتجفيف بفرن وبدرجة حرارة معينة يتم تحديدها مسبقا ويمكن.

5-3-3 فرن مختبري Laboratory oven

استخدم فرن كهربائي حراري يعمل بالفولتية (220 – 240)V وبتردد (50 Hz) ذو درجات حرارية عالية جدا تصل الى 1200 °C اذ يمكن الاستفادة منه في تجفيف العينات بدرجة 70 °C كما تم استخدامه لدرجة 500 °C . وقد استعمل جهازان احدهما محلي الصنع والاخر بريطاني الصنع (carbolite).

6-3-3 مطياف الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis. Spectroscopy) :



جهاز UV-Vis. Spectroscopy

صمم الجهاز على اساس امتصاص طيف الأشعة فوق البنفسجية أو الطيف المرئي ، وقد سمي بهذا الاسم ، لأن الأشعة الممتصة في هاتين المنطقتين تؤدي الى إثارة او تنشيط الإلكترونات في جزئها الذي يمتص تلك الأشعة ، ويستخدم هذا الجهاز لفحص المواد المرسبة على شرائح زجاجية على شكل غشاء رقيق او طبقة رقيقة رسبت بإحدى طرائق الطلاء .وقد تم انجاز القياسات البصرية لجميع الاغشية المحضرة بقياس النفاذية (Transmittance) وحساب طيف الامتصاصية (Absorbance) لعدد من الاطوال الموجية ضمن المدى (250-750) nm وباستعمال المطياف (UV-1800). اذ وضع الغشاء في المكان المخصص داخل الجهاز حيث يسقط الشعاع بصورة عمودية على الغشاء . كما وضعت شريحة زجاجية من نفس النوع باعتبارها مرجعا للعينة داخل الجهاز لتفسير الجهاز .ويتم حساب الثوابت البصرية من قياس النفاذية وحساب الامتصاصية.

7-3-3 جهاز حيود الأشعة السينية X-Ray Diffraction Measurements

لأجل معرفة طبيعة ونوع الأغشية المشوبة وغير المشوبة استعمل جهاز الأشعة السينية من النوع (Shimadzu XRD- 6000) ومواصفات الجهاز :

Cu – K α 1	نوع الهدف
30 mA	التيار
40 kv	فرق الجهد
0.15405 nm	الطول الموجي

هذا الجهاز له القدرة على التعرف على التراكيب البلورية للمواد واعطاء البيانات على شكل جدول يحدد فيه بدقة عالية زاوية الحيود والمسافة بين المستويات البلورية، مع الشدات النسبية لكل ذروة، وكذلك أقصى

عرض لمنتصف القمة (FWHM) ، والجهاز المستعمل في هذه الدراسة والذي يعمل ضمن المواصفات اعلاه.

8-3-3 مجهر القوة الذرية Atomic Force Microscope Measurements (AFM)



جهاز الـ (AFM)

(SPMAA 3000 Angstrom Advanced Inc ; USA 2008 AFM Contact Mode)

هو احد مجاهر المجس الماسح (SPM) ويتميز هذا المجهر بقدرة كفاءة تحليلية عالية مقدارها $0.1 - 1 \text{ nm}$ ، وقوة تكبير عالية تقدر بـ $(10^2 - 10^8) \times 5$ مع إمكانية تشغيله ضمن الضغط الجوي الاعتيادي ودون الحاجة الى تفريغ عال كما في المجاهر الالكترونية .ويستعمل مجهر (AFM) عادة لقياس سطوح العوازل والموصلات كذلك يزودنا بمعلومات في غاية الدقة عن خشونة السطح ومعدلها وكذلك احجام الحبيبات واعدادها [69].

ايجاد سمك الغشاء:

ومن خلال جهاز الموجات فوق الصوتية Digital Coating Thickness Gauge TT 260 ، وهذا الجهاز مكون من مجس يوضع على الشريحة قبل الترسيب لقياس سمكها، ثم يوضع المجس على العينة المرسب عليها الغشاء ويقاس السمك، فيكون الفرق بين السمكين الذي يمثل سمك الغشاء.

4-3 خطوات العمل:

A- قبل العمل بالتحضير يجب تنظيف الشرائح لاعدادها للطلاء وهذه تتضمن عدة خطوات:

- 1- رقمت الشرائح الزجاجية بقلم من الماس.
- 2- وضعت الشرائح في بيكر مملوء بالماء ومنظف ثم وضعت بعد ذلك في جهاز (ultrasonic) لمدة (15min.) بعد ذلك نظفت الشرائح بالماء لبضعة دقائق.
- 3- تم اعادة الخطوة الثانية مع الاسيتون بدل المنظف.

4- تم اعادة الخطوة الثانية مع محلول مكون من (0.1ml HCl مذاب في الايثانول).
5- في النهاية وضعت الشرائح في فرن بدرجة حرارة (400 °C) لمدة (15 min.) من اجل ازالة الملوثات العضوية.

B- حضرت مادة TiO_2 النانوية.

C- تم التأكد من تحضير هذه المادة بفحص UV – Visible spectrophotometer

D- عمل غشاء من TiO_2 على عدة شرائح زجاجية (بعد تنظيفها) باستخدام طريقة (Dip-Coating).

E- تم فحص الشرائح ب(XRD) للتأكد من حصولنا على مادة TiO_2 .

F- التطعيم Doping: وتم تطعيم TiO_2 ب(عنصر الكوبالت وعنصر السيريوم) وبتركيز مختلفة .

اجريت الفحوصات اعلاه لكل تركيز للتأكد في اختيار افضل النتائج للوصول الى الهدف من المشروع.

1-4-3 طريقة تحضير TiO_2 النانوية بتقنية المحلول الجيلاتيني(sol – gel):

Preparation of TiO_2 nanoparticles by sol – gel technique:

هناك العديد من الطرائق التي استعملت لتحضير TiO_2 النانوية بتقنية المحلول الجيلاتيني (Sol-Gel) والتي يمكن أن توصف تبعاً للمواد المستخدمة في عملية التحضير. ان المادة الاساسية في التحضير هي

.Titanium Tetra Iso Propoxide (TTIP) $Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$

اذ اضيفت قطرة بعد قطرة من (3.5ml) من(TTIP) الى (40ml) الماء اللايوني (Deionized water) ثم تضاف بعد ذلك قطرات تدريجيا من (0.2-0.3) ml من HNO_3 كعامل مساعد مع المحافظة على قيمة pH ثابتة بالمقدار 1.85 . والمحلول او المذاب من البداية وحتى النهاية موضوع على السترر للتحريك المستمر لمدة 24 h وفي نهاية العملية نحصل على محلول شفاف تقريبا يمثل TiO_2 نانوي . اما خطوة التطعيم يبدأ بها بعد 6 ساعات من التحضير أي قبل ان يصل المحلول الى 24 ساعة حيث تضاف مادة التطعيم بعد ان حضرت مادة التطعيم وذلك باذابة الكمية المطلوبة من نترات الكوبلت اونترات السيريوم ب (5ml) من كحول الايثانول . وتمثل الجداول (2-3) (3-3) كميات التطعيم من الكوبلت والسيريوم كما ويمثل المخطط (1-3) و (2-3) و(3-3) طريقة تحضير TiO_2 النانوي والتطعيم بتقنية المحلول الجيلاتيني (Sol-Gel).

2-4-3 طلاء الشرائح بالمحلول الجيلاتيني : Coating slides (Sol-Gel)

تمت عملية الطلاء للشرائح التي تم اعدادها سابقا بجهاز الطلاء حيث تمت هذه العملية بالاعتماد على معادلة (2-5) وتمت بسرعة 9cm/min وزمن غطس(1 min) وزمن 4S لتجفيف الشرائح المطلوبة ب $70C^0$.

3-4-3 التلدين (calcine): تمت عملية التلدين للعينات بدرجة $550C^0$ لمدة 3 ساعات وبمعدل 10دقائق.



مخطط (1-3) طريقة تحضير TiO_2 النانوي بتقنية المحلول الجيلاتيني (Sol-Gel)

5-3 طريقة التطعيم :

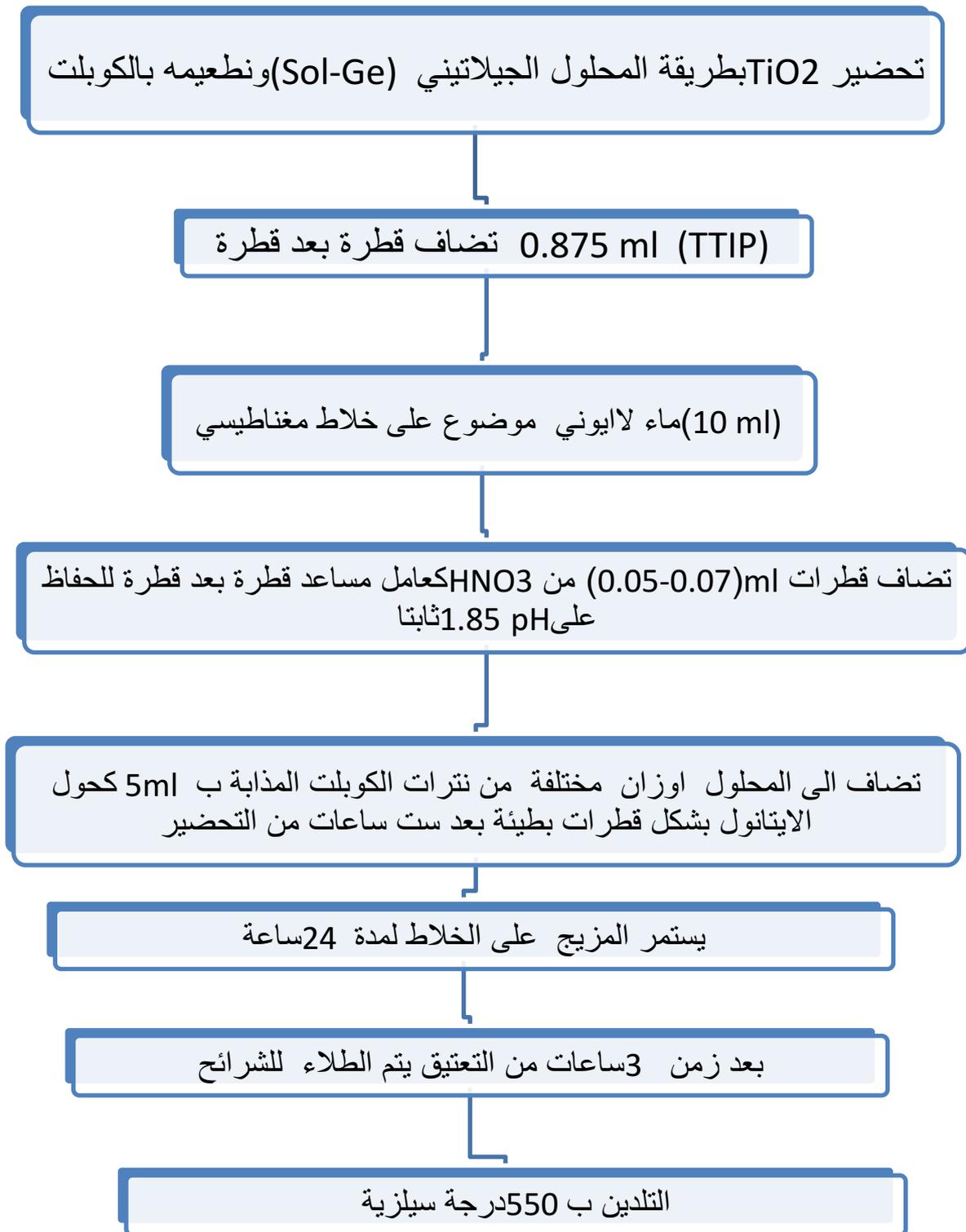
تمت عملية التطعيم اثناء تحضير TiO_2 اي بعد 3 ساعات من التحضير ويترك على الستر لمدة 24 ساعة وقد تم تحضير وتطعيم عينات TiO_2 المطعم بتركيزات الكوبالت وباوزان مختلفة وكذلك تم تحضير وتطعيم TiO_2 بتركيزات السيريوم وباوزان مختلفة ايضا :

1-5-3 التطعيم بالكوبالت:

يبين الجدول (2-3) كميات المواد المستعملة لتحضير العينات (A,B,C,D) المطعمة بالكوبالت

الجدول (2-3) : كميات المواد المستعملة لتحضير العينات (A,B,C,D) المطعمة بالكوبالت

Sample	Volume of TTIP ml	Mass of $Co(NO_3)_3 \cdot H_2O$ gm	Volume of deionised water ml	Volume of Ethanol ml	Volume of HNO_3 ml
A	0.875	0.05	10	5	0.05-0.07
B	0.875	0.10	10	5	0.05-0.07
C	0.875	0.15	10	5	0.05-0.07
D	0.875	0.20	10	5	0.05-0.07

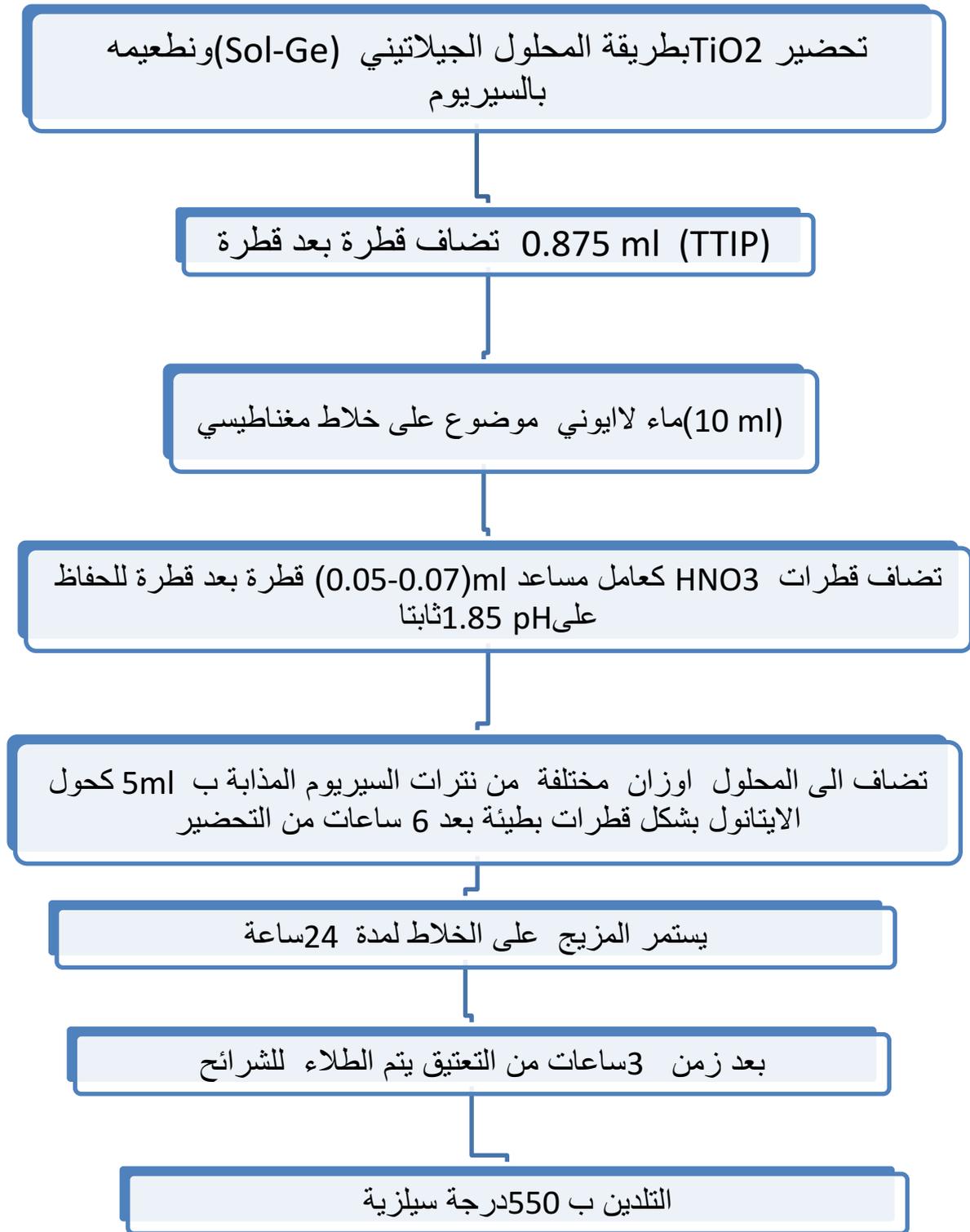


يمثل المخطط (2-3) طريقة تحضير TiO_2 ونطعمه بنترات الكوبالت.

يبين الجدول (3-3) كميات المواد المستعملة لتحضير العينات (A,B,C,D) المطعمة السيريوم.

الجدول (3-3): كميات المواد المستعملة لتحضير العينات (A,B,C,D) المطعمة السيريوم

Sample	Volume of TTIP ml	Mass of $Ce(NO_3)_3 \cdot H_2O$ gm	Volume of deionised water ml	Volume of Ethanol ml	Volume of HNO_3 ml
A	0.875	0.02	10	5	0.05-0.07
B	0.875	0.05	10	5	0.05-0.07
C	0.875	0.07	10	5	0.05-0.07
D	0.875	0.20	10	5	0.05-0.07



يمثل المخطط (3-3) طريقة تحضير TiO_2 المطعم بنترات السيريوم

الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

4 الخواص التركيبية

Structural Properties

1-4 المقدمة

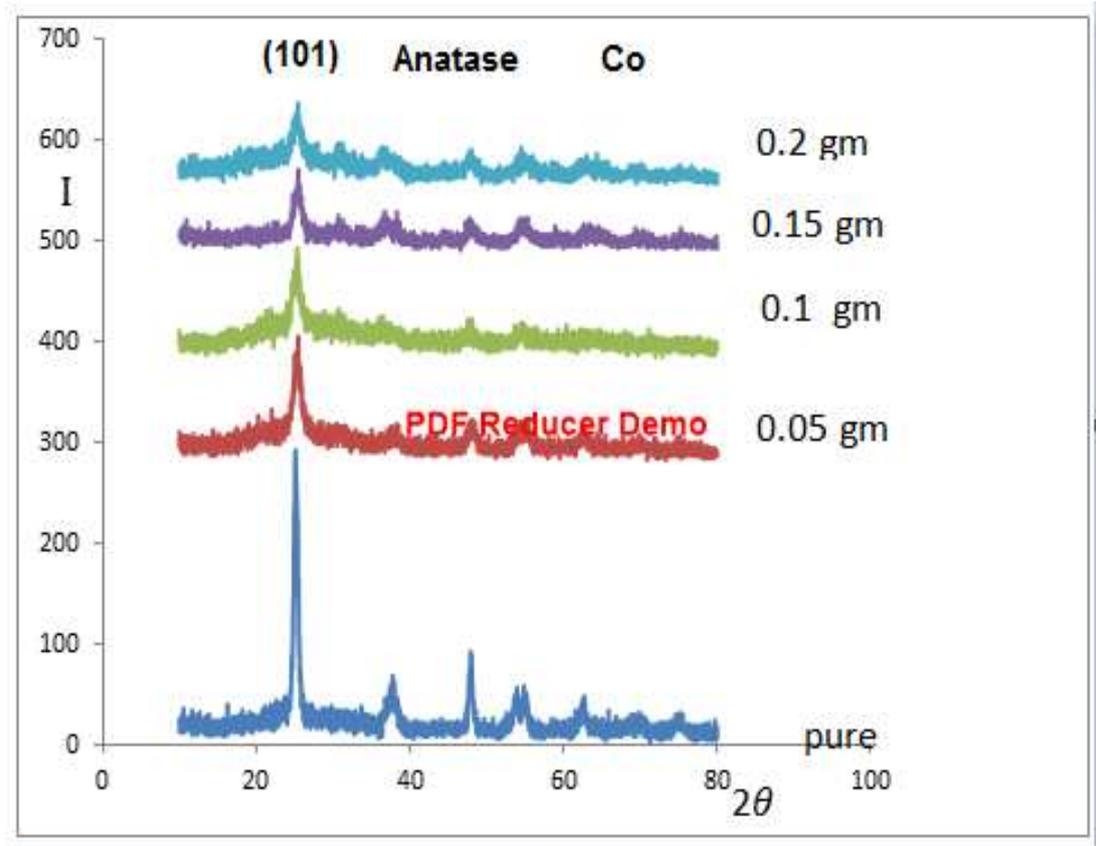
Introduction

يتضمن هذا الفصل عرض ومناقشة النتائج التي تم التوصل إليها من خلال تحضير ودراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية TiO_2 النقية والمشوبة بالكوبلت مرة ومشوبة بالسيريوم مرة أخرى وحسب التراكيز الوزنية المينه بالجدولين (2-3) و (3-3) وبسمك غشاء (325nm) وهنا استعراض لأهم النتائج والاستنتاجات كما تم الحصول على قياسات XRD و AFM و (UV-Visible Spectroscopy).

2-4 حيود الأشعة السينية (XRD) X-Ray Diffraction

تم التعرف على التركيب البلوري لغشاء TiO_2 النقي و الغشاءين الآخرين المطعمين بالكوبلت والسيريوم بواسطة استعمال حيود الأشعة السينية (XRD) ، وأوضحت النتائج ان الأغشية المحضرة ذات تركيب بلوري (crystalline). تم حساب الحجم البلوري بتعويض القيم التي تم الحصول عليها من نتائج حيود الأشعة السينية في (2-31) معادلة ديبي-شرر. ان نموذج الحيود موضح بالشكل (4-1) حيث نلاحظ ان نموذج الحيود لل TiO_2 النقي والمطعم بالكوبالت مكون من طور الانتاس والممثل بالقمة الأكبر مع وجود قمم ضعيفة، كما نلاحظ ان قمم الحيود للنماذج كافة تحدث عند الدرجة $2\theta = 25^\circ$ تقريبا والمقابلة للمستوي (101). كما نلاحظ ان الحجم البلوري يزداد بزيادة التركيز للكوبلت ويعزى ذلك لاختلاف القطر الايوني حيث انه لا يون الكوبلت Co^{2+} يساوي (0.74 \AA) والذي هو أكبر من القطر الايوني ل Ti^{4+} والذي يساوي (0.6 \AA) بالتالي فان ايون الكوبلت سيكون على السطح، أي بعبارة أخرى ان الحجم البلوري يكبر [100].

كما نلاحظ أن هناك ازاحة قليلة للمستويات نحو قيم الأعلى ل 2θ مع نقصان في قيم أقصى عرض عند منتصف الشدة (FWHM) كما يرافقها نقصان في شدة الذروات مما يبين زيادة الحجم البلوري [101].



الشكل (4-1) حيود الاشعة السينية للاغشية النقية ل TiO_2 والمشوبة بعدة اوزان من الكوبلت

وتم حساب هذه القيم بالاعتماد على معادلة براك (2-29) ومعادلة ديبيي شرر (2-31) ويبين الجدول (4-1) قيم زاوية الحيود والحجم البلوري والطور بالإضافة الى المستوي للعينات ل TiO_2 النقي وللمطعم بالأوزان المختلفة بالكوبلت.

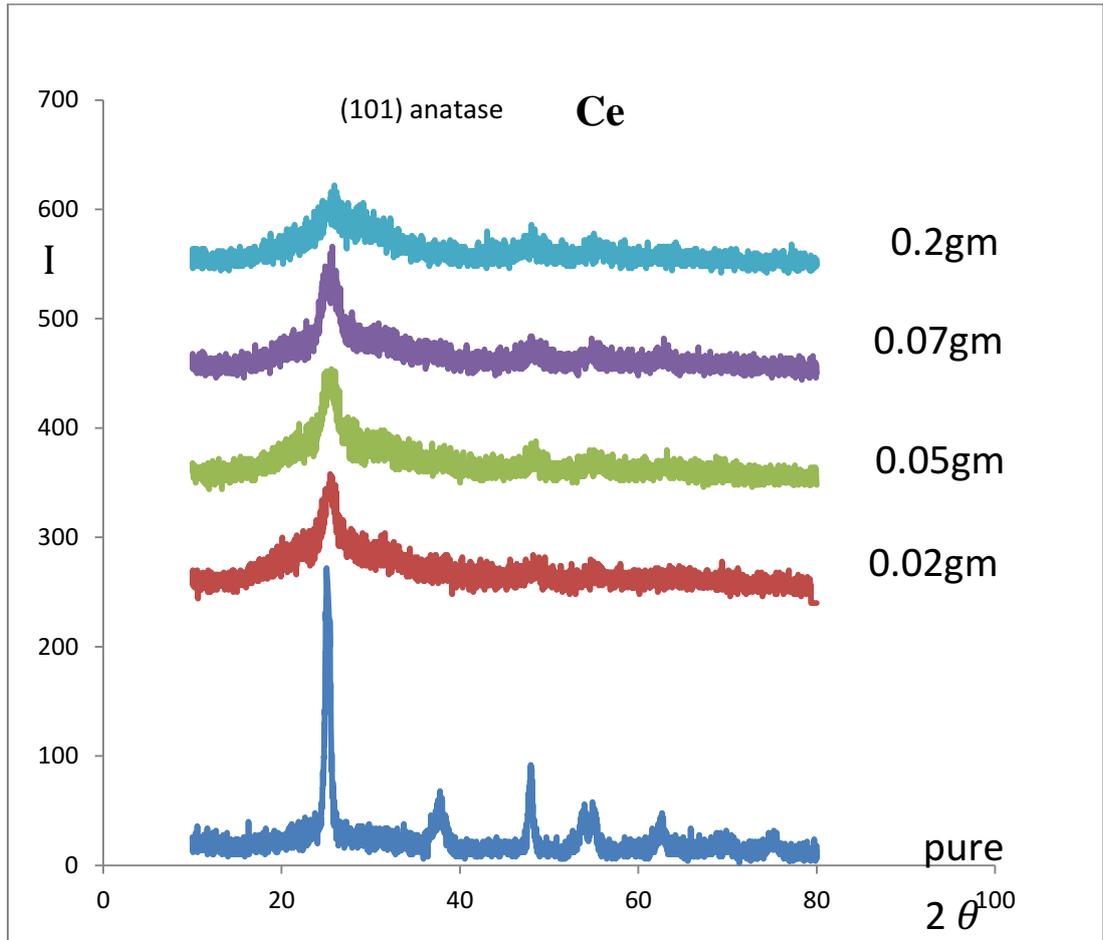
الجدول (4-8): قيم زاوية الحيود والحجم البلوري والطور بالإضافة الى المستوي للعينات ل TiO_2 النقي وللمطعم بالأوزان المختلفة بالكوبلت.

الجدول (4-1) حيود الأشعة السينية للأغشية النقية لـ TiO_2 والمشوبة بالكوبلت بعدة اوزان

نوع الغشاء	2θ degree	FWHM degree	crystalline size nm	d nm	phase	plane
pure TiO_2	25.38	1.06	13.4	12.49	Anatas	101
$TiO_2 + 0.05gm Co$	25.34	1.12	12.6	14.89	Anatase	101
$TiO_2 + 0.1gm Co$	25.23	1.08	13.1	31.69	Anatase	101
$TiO_2 + 0.15gm Co$	25.39	1.04	13.6	12.00	Anatase	101
$TiO_2 + 0.2gm Co$	25.27	1.03	13.9	22.46	Anatase	101

2-2-4 حيود الأشعة السينية لأغشية TiO_2 المطعمة بالسيريوم

نموذج الحيود موضح بالشكل (4-2) حيث نلاحظ ان نموذج الحيود للـ TiO_2 النقي والمطعم بالسيريوم مكون من طور الانتاس والممثل بالقمة الاكبر مع وجود قمم ضعيفة، كما نلاحظ ان قمم الحيود للنماذج كافة تحدث عند الدرجة $2\theta = 25^\circ$ تقريبا والمقابلة للمستوي (101). كما نلاحظ ان الحجم البلوري يقل مع زيادة التركيز للسيريوم ان التطعيم بالسيريوم يمنع نمو بلورة الـ TiO_2 ويعزى ذلك لاختلاف القطر الايوني نتائج الـ XRD تشير الى انه عند التطعيم بالسيريوم يتشكل طور الانتاس فقط.



الشكل (4-2) حيود الاشعة السينية للاغشية النقية ل TiO_2 والمشوبة بعدة اوزان من السيريوم

ويبين الجدول (4-2) قيم زاوية الحيود والحجم البلوري والطور بالإضافة الى المستوي للعينات ل TiO_2 النقي وللمطعم بالأوزان المختلفة بالسيريوم.

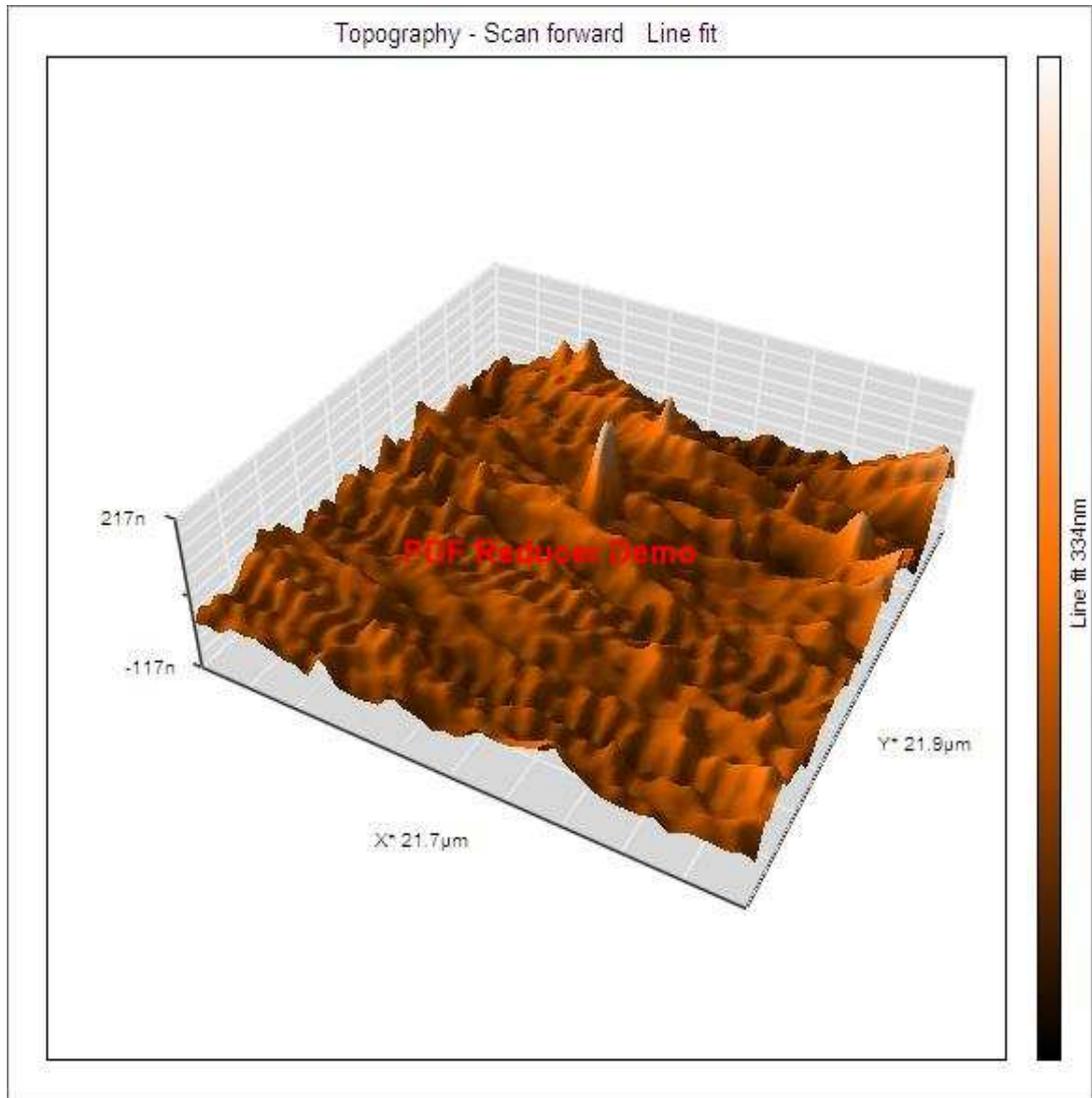
الجدول (4-2) يبين مواقع حيود براك والعرض عند المنتصف المحسوبة والحجوم البلورية للسيريوم

نوع الغشاء	2θ degree	FWHM degree	d nm	crystalline size nm	phase
TiO_2	25.38	1.06	12.49	13.4	Anatase
$TiO_2 + 0.02gm Ce$	25.27	1.29	21.60	12.9	Anatase
$TiO_2 + 0.05gm Ce$	25.28	1.5	20.87	9.5	Anatase
$TiO_2 + 0.07 gm Ce$	25.31	1.63	16.58	9.5	Anatase
$TiO_2 + 0.2gm Ce$	25.40	1.49	11.33	8.6	Anatase

3-4 مجهر القوة الذرية (AFM) Atomic force microscope measurements

1-3-4 AFM للغشاء المطعم بالكوبالت

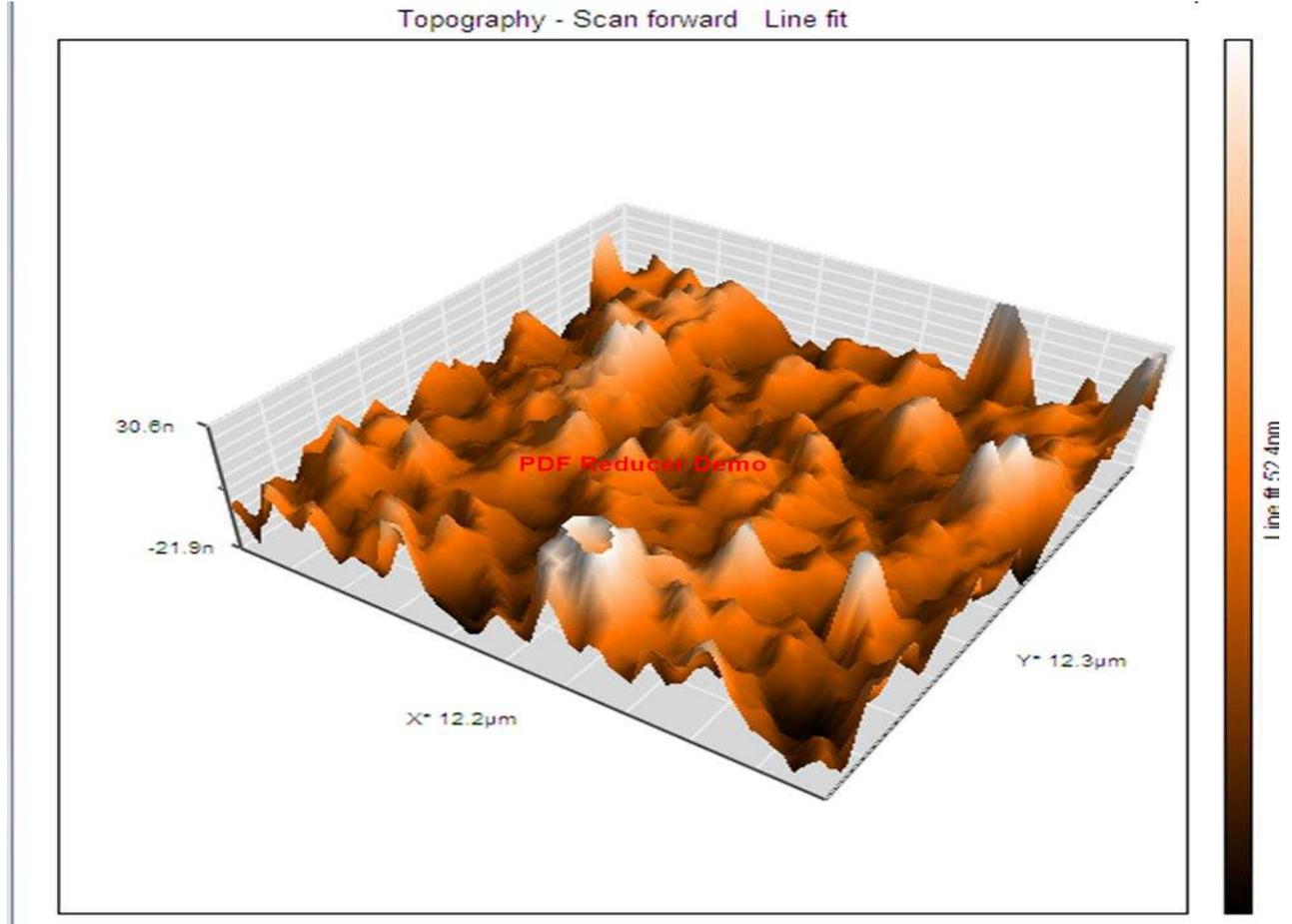
تم فحص سطح الغشاء المطعم بوزن 0.2gm من الكوبلت بواسطة المجهر AFM وكما واضح بالشكل (4-3) وتم ملاحظة وجود حبيبات بلورية صغيرة مع فراغات وبسبب التطعيم فان جسيمات واضحة ومتميزة قد تشكلت وهذا يقود الى ظهور حبيبات سطحية والذي يجعل الاغشية تمتلك خشونة سطحية اعلى [102].



الشكل (4-3): طوبوغرافية الغشاء المطعم بوزن 0.2 gm من الكوبلت

2-3-4 AFM للغشاء المطعم بالسيريوم

الشكل (4-4) يبين الصورة التحليلية الطبوغرافية لخشونة السطح ونتائج (AFM) عند درجة حرارة 550 c^0 للعينات المشوبة بالسيريوم. نلاحظ من الشكل (4-4) ان الغشاء يحتوي على حبيبات نانوية كروية موزعة بصورة متجانسة .



الشكل (4-4) التحليلية الطبوغرافية لخشونة السطح بثلاث ابعاد للعينات الشوبة بالسيريوم

3-3-4 البيانات الخاصة لفحص AFM للعينات الشوابة بالكوبلت

Parameter:

-- Area Roughness --	X-Pos = 0 m	Measurement environment= Air
Area = 2.496nm ²	Y-Pos = 0 m	Operating mode = Static Force
Sa = 40.626nm	Z-Plane = 0 m	Cantilever type = CONTR
Sq = 57.732nm	Overscan = 5 %	Scan head = 59-13-010.hed
Sy = 748.09nm	Const.Height-Mode = Disabled	Laser working point = 0.0%
Sp = 377.14nm	Date = 30-08-2017	Deflection offset = 0.0%
Sv = -370.95nm	Time = 02:05:13	Software ver. = 2.1.1.10
Sm = -26.715fm	-- Feedback group --	Firmware ver. = 3.1.3.16
-- Scan group --	Setpoint = 20nN	Controller S/N = 059-13-010
Image size = 50µm	P-Gain = 10000	-- Module --
Scan direction = Idle	I-Gain = 1000	Controller Board = 2
Time/Line = 1 s	D-Gain = 0	AFM Basic Module = 3
Points = 256	Tip voltage = 0nV	AFM Dynamic Module = 2
Lines = 256	Feedback mode = Free running	AFM Extension Module = 1
X-Slope = 0 °	Feedback algo. = Adaptive PID	USB Module = 4
Y-Slope = 0 °	Error range = 20 V	
Rotation = 0 °	-- Global --	

4 - 4 نتائج القياسات البصرية Optical Measurements Results

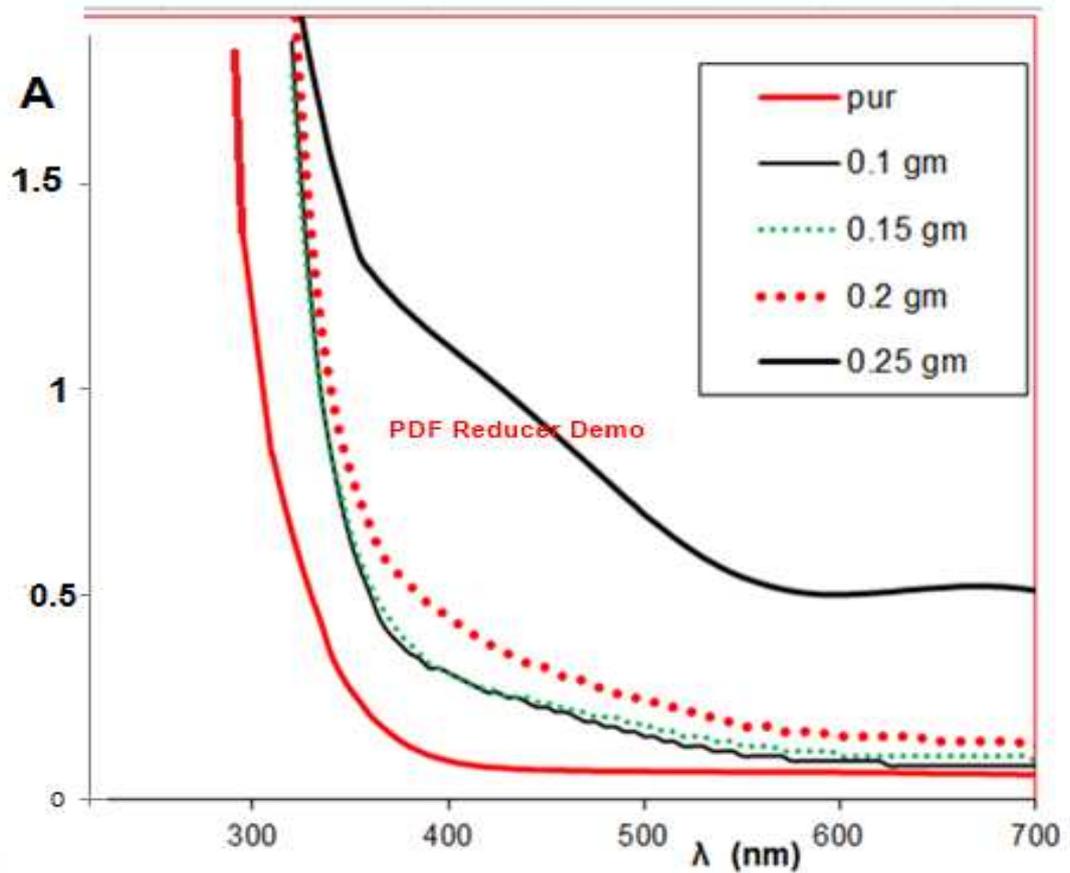
4-4-1 الامتصاصية والنفاذية للكوبلت Absorbance and transmission

تعتمد قيمة وسلوكية الامتصاصية في الاغشية الرقيقة عدد من العوامل كالمسك وطول موجة الاشعاع الساقط ونوع المادة [103]. ومن خلال الشكل (4-5) و(4-6) الذي يمثل كل من منحنى طيف الامتصاصية ومنحنى النفاذية كدالة للطول الموجي بالنسبة للغشاء TiO₂ النقي المحضر والاعشية المطعمة بأوزان مختلفة من الكوبلت وبدرجة حرارة (550 °C) تبين ان منحنى النفاذية معاكس للامتصاصية، حيث تكون الامتصاصية اعظم عند الاطوال الموجية القصيرة التي تكون بحدود (300)nm وتأخذ بالانخفاض مع زيادة الطول الموجي اي أن الفوتون الساقط لا يمكنه أن يهيج الإلكترون وينقله من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل، لأن طاقة الفوتون الساقط أقل من قيمة فجوة الطاقة لشبه الموصل

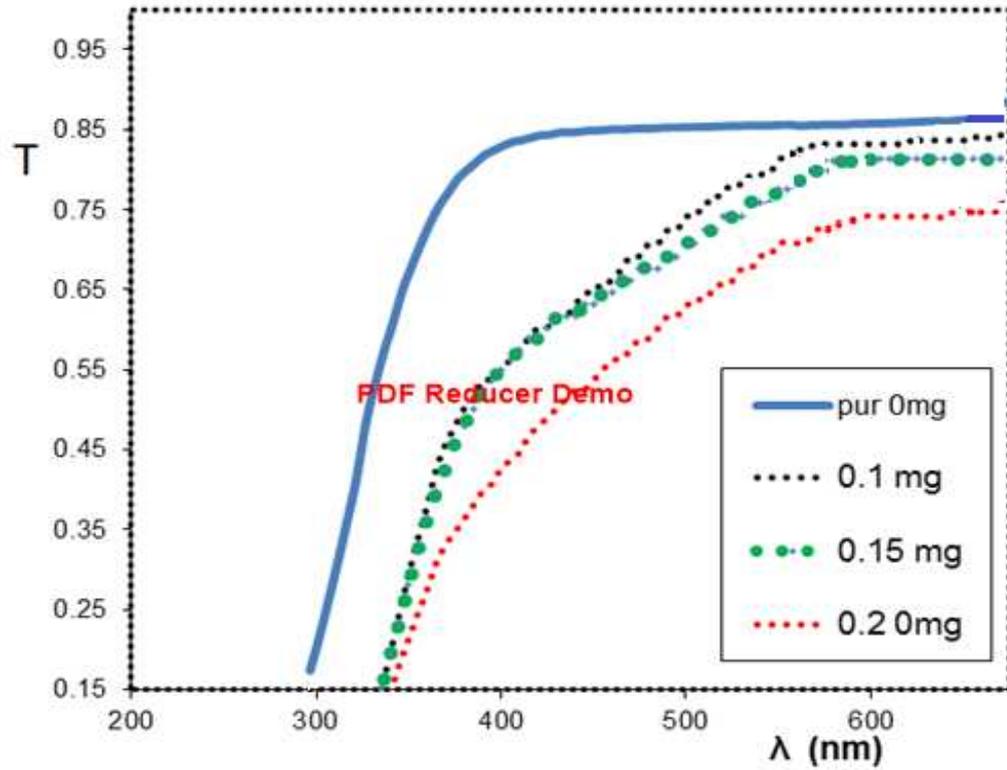
[104]، ولهذا أصبحت الامتصاصية تقل بزيادة الطول الموجي ، ونجد من الشكل (4-6) ان نفاذية الاغشية المطعمة هي اقل من نفاذية الغشاء النقي وتقل ايضا بزيادة التركيز لمادة التطعيم وان زيادة نسبة التطعيم يؤدي إلى ظهور مستويات موضعية جديدة تحت حزمة التوصيل والمستويات هذه تكون مهيئة لاستقبال الإلكترونات وتوليد ذبول في فجوة الطاقة البصرية و بالتالي تعمل على تقليل فجوة الطاقة [105] .

ان ايونات الكوبلت (Co^{+2}) تستبدل (Ti^{+4}) بالموقع وتترك شواغر اضافية للاوكسجين في وحدة خلية TiO_2 [106]. اي ان هناك ست الكترونات في المستوي (d) من ذرات الاوكسجين المدارية في خلية TiO_2 من الكوبلت تستبدل بالكترونات من أيون الكوبالت Co^{+2} ، وبعبارة اخرى ان ذرات المادة المشوبة قد دخلت في التركيب البلوري للعينات المحضرة و خلاصة القول ان العينات المطعمة بالكوبلت قد استجابت للأطوال الموجية ضمن المنطقة المرئية أي انه قد حصلت هناك ازاحة طيفية (red-shift) نحو المنطقة المرئية من الطيف، كما هو واضح في الشكل (4-5).

ان الامتصاصية في الجزء المرئي بعد التطعيم بالكوبلت تعود الى الانتقال الالكتروني (d-d) لايونات الكوبلت (Co^{+2}).



الشكل (4-5) يمثل طيف الامتصاصية لـ TiO_2 النقي و للأغشية المطعمة بنسب وزنية مختلفة من الكوبلت



الشكل (4-6) يمثل طيف النفاذية لـ TiO_2 النقي وللأغشية المطعمة بنسب وزنية مختلفة من الكوبلت.

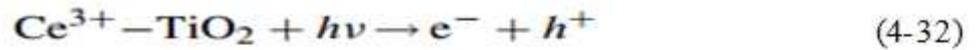
نلاحظ انه مع زيادة وزن التطعيم تحصل ازاحة اكبر للطول الموجي وتبقى ضمن المنطقة المرئية وكذلك نلاحظ ان تصرف المنحنيات للاوزان (0.1,0.15,0.2) gm تقريبا متشابه ولكن عند زيادة الوزن الى 0.25 gm حصل تغيير في تصرف المنحني وان النفاذية قد قلت بشكل ملحوظ. ويبين الجدول (4-3) قيم اعلى قيمة للاطوال الموجية المقابلة لكل وزن من الكوبلت حيث يمكن الاستفادة في تطبيق النوافذ الذكية والطلاء لمختلف السطوح .

الجدول (4-3) الطول الموجي المقابل لكل وزن من التطعيم بالكوبلت

العينة	λ (nm)	A	T
Pure TiO ₂	385	0.135	0.73
TiO ₂ +0.1 gm Co	550	0.097	0.81
TiO ₂ +0.15 gm Co	575	0.10	0.79
TiO ₂ +0.20 gm Co	595	0.130	0.74

2-4-4 الامتصاصية والنفاذية للسيريوم Absorbance and Transmittance

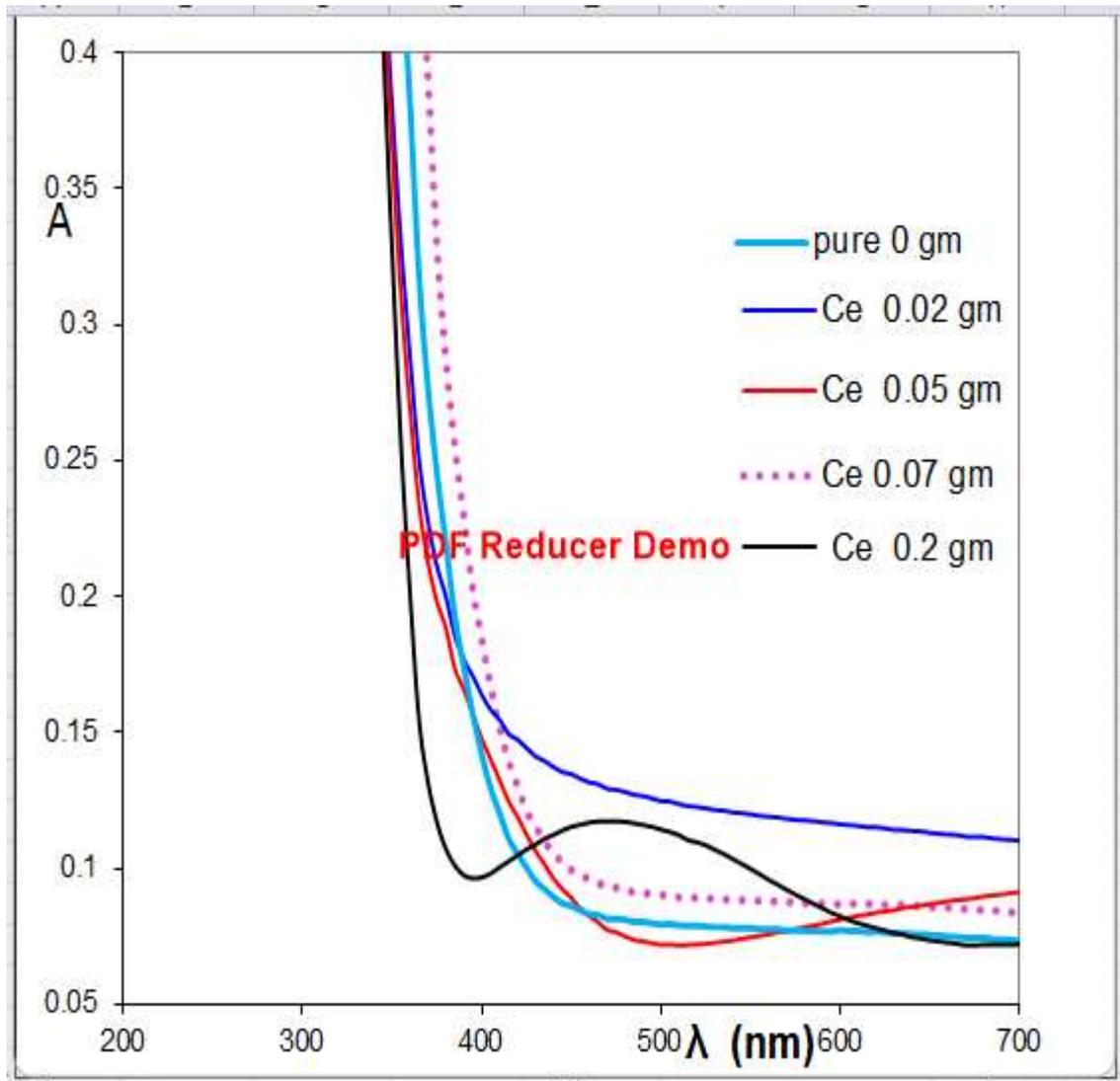
تم ملاحظة ان التطعيم بالسيريوم يؤدي الى ازاحة حمراء (red shift) نحو الاطوال الموجية ضمن المنطقة المرئية (400-700)nm، وكلما زادت كمية التطعيم تزداد الازاحة نحو الاطوال الموجية الاكبر ضمن المنطقة المرئية. كما تمت ملاحظة انه عند الوزن (0.2gm) يتصرف المنحني بشكل مختلف عن بقية الاوزان وتكون القمة للطول الموجي قريبة من نهاية حافة الجزء المرئي كما مبين بالشكل (4-7). ان الازاحة الحمراء لحافة الامتصاص لل TiO₂ المطعم بالسيريوم يمكن التعبير عنها من خلال المعادلتين [101]:



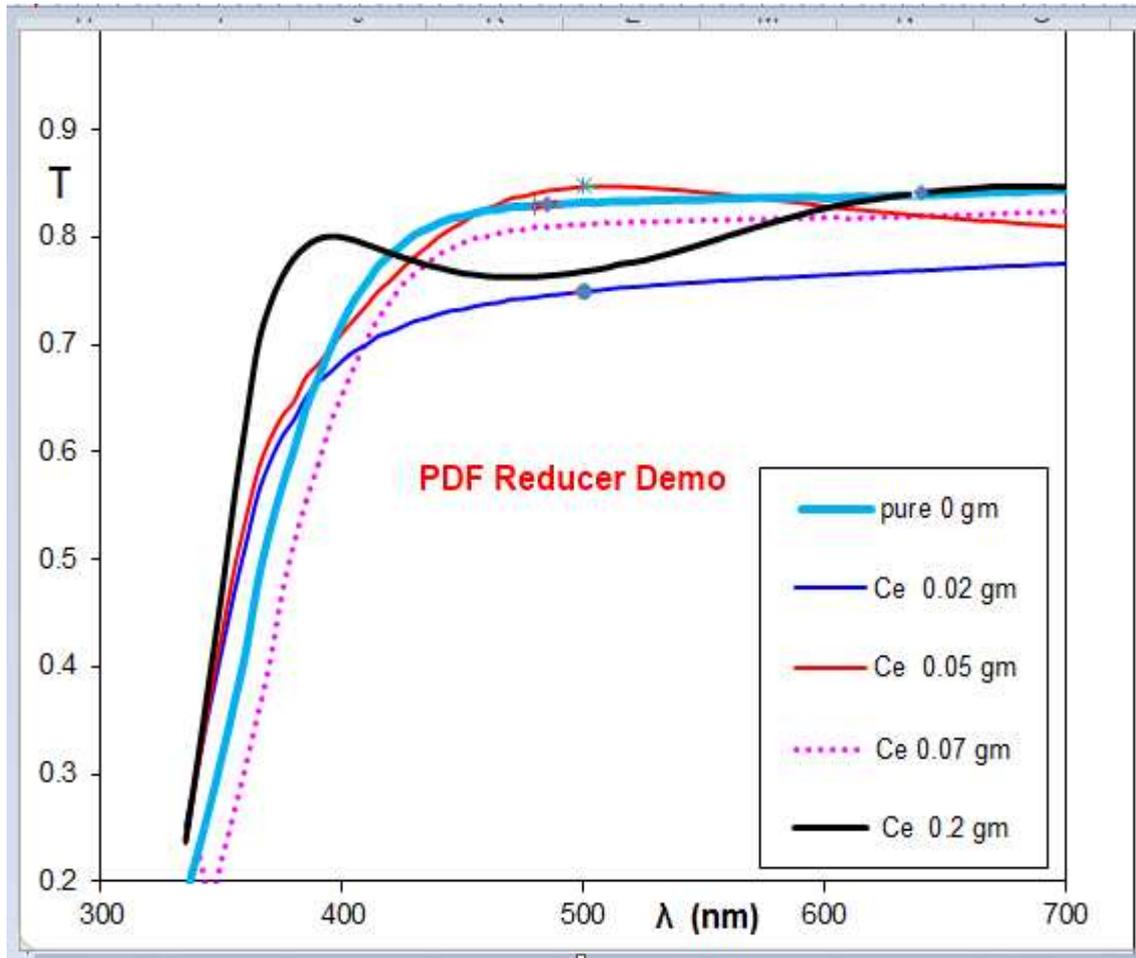
تم ملاحظة ان الامتصاصية تزداد مع زيادة كمية المادة المطعمة من السيريوم.

من المعتقد ان الازاحة الحمراء تسببت بواسطة مستوي طاقة جديد داخل فجوة الطاقة ، وان الازاحات الحمراء لطيف الامتصاصية يعود الى نقل الشحنة بين حزمة التوصيل او التكافؤ ل TiO₂ ومستوي 4f لأيون السيريوم. ان الازاحة الحمراء يمكن ان تعزى للأسباب التالية:

- ١- ان مستويات $Ce\ 4f$ قد تلعب دور مهم بتوليد زوج فجوة- الكترون تحت الانارة بالضوء المرئي .
- ٢- ان لون نماذج $Ce - TiO_2$ يتغير من اللون الاصفر الباهت الى الاصفر مع زيادة كمية التطعيم بالسيريوم والذي يجعل النماذج تمتص الضوء المرئي بصورة اكثر.
- ٣- ان فجوة الطاقة للنماذج المطعمة بالسيريوم تقل [107].



الشكل (4-7) يمثل منحنى اطياف الامتصاصية للسيريوم



الشكل (4-8) منحنى النفاذية للعينة النقية TiO_2 والعينات المطعمة بالسيريوم

ويبين الجدول (4-5) قيم الامتصاصية والنفاذية للأوزان المختلفة من قيم التطعيم بالسيريوم.

الجدول (4-5) يبين قيمة الطول الموجي وكل من قيمتي الامتصاصية والنفاذية للسيريوم

العينة	λ (nm)	A	T
Pure TiO_2	385	0.13	0.72
$TiO_2 + 0.02$ gm Ce	445	0.13	0.73
$TiO_2 + 0.05$ gm Ce	480	0.07	0.84
$TiO_2 + 0.07$ gm Ce	455	0.08	0.82
$TiO_2 + 0.2$ gm Ce	640	0.07	0.84

3-4-4 فجوة الطاقة البصرية ل TiO_2 المطعم بالكوبلتThe Optical Energy Gap (E_g)

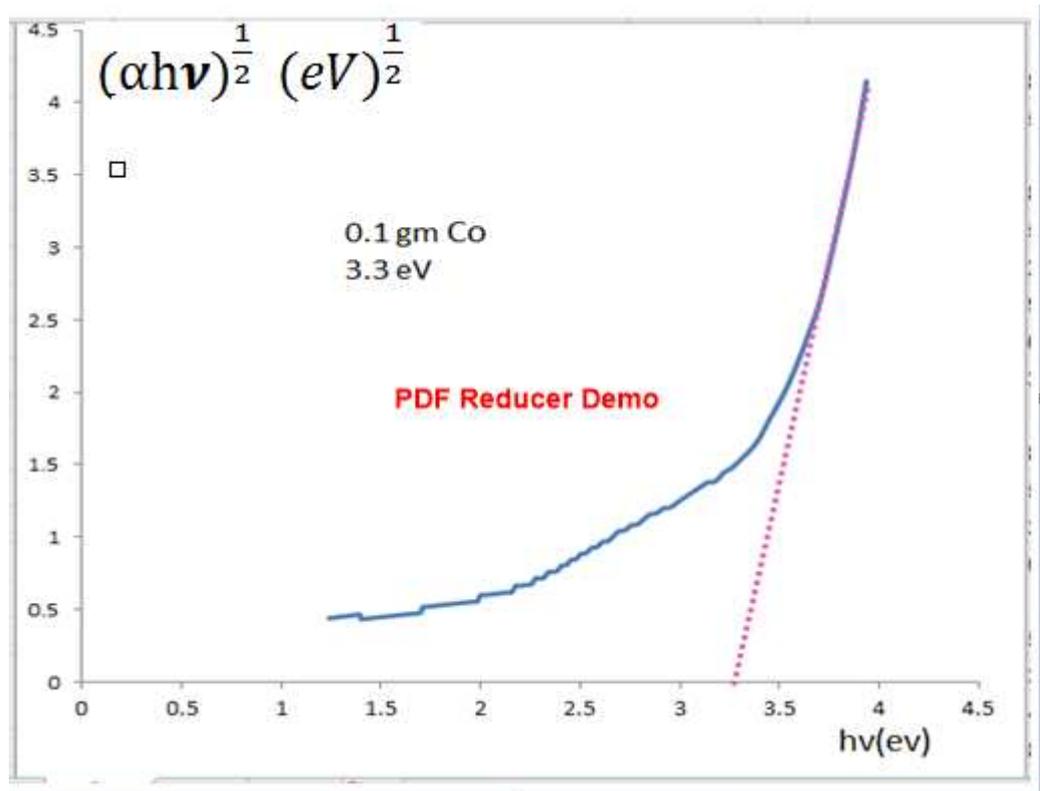
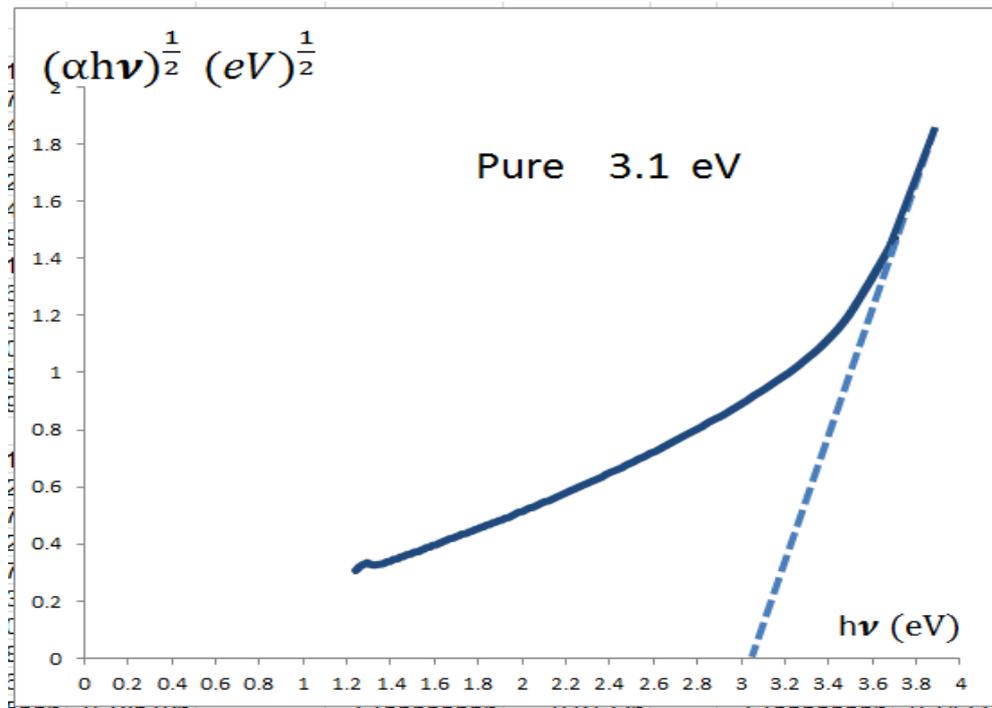
تم حساب فجوة الطاقة للعينات النقية والمشوبة بالكوبلت للانتقالات الالكترونية الغير المباشرة

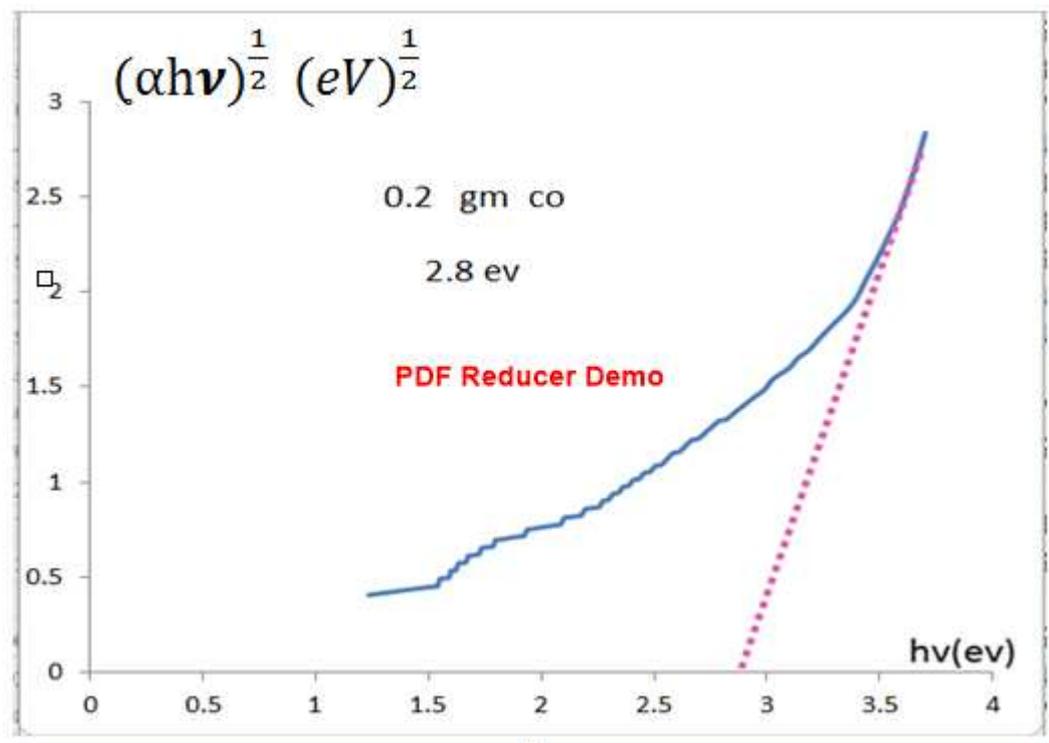
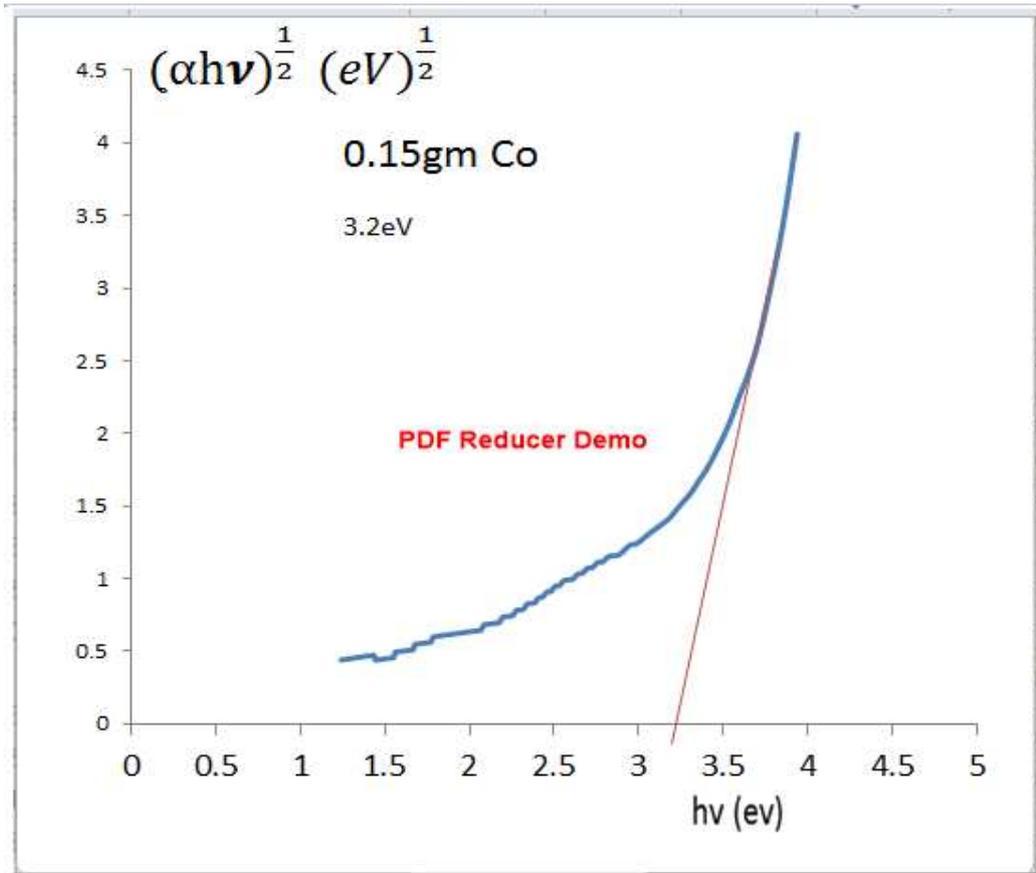
المسموحة من خلال المعادلة (2-17) والمعادلة

$$\text{Energy} = h\nu \text{ (eV)} = 1240/\lambda(\text{nm}) \dots\dots\dots(2-33)$$

ولايجاد قيمة فجوة الطاقة (E_g) يتم رسم $(\alpha h\nu)^{1/2}$ على المحور الصادي بينما يكون $h\nu$ على المحور السيني ، ومن خلال الرسم البياني تم الحصول على منحنى، والمماس للمنحنى يقطع $h\nu$ وهذه القيمة على المحور السيني تمثل الطاقة البصرية للأغشية، كما في الاشكال(4-9).

يمكن ان يلاحظ ان قيمة فجوة الطاقة تقل عند زيادة التطعيم والذي يمكن تفسيره بأن الشوائب أدت إلى تكوين مستويات موضعية داخل فجوة الطاقة بالقرب من حزمة التوصيل مما أدى الى امتصاص الفوتونات ذات الطاقة الواطئة وكذلك قد يكون بسبب تراكم الايونات الانتقالية في مستوى الطاقة المانح ضمن فجوة الطاقة الفعلية لمادة TiO_2 [98] . ويبين الجدول(4-5) قيم فجوة الطاقة الناشئة من التطعيم بالكوبلت حيث تبين ان العلاقة عكسية بين التطعيم وفجوة الطاقة. وان النقصان في قيمة فجوات الطاقة بزيادة تشويب المادة يتفق مع ما توصل اليه اخرون [108] . باستخدامهم مواد اخرى قادت الى استنتاج مشابه.





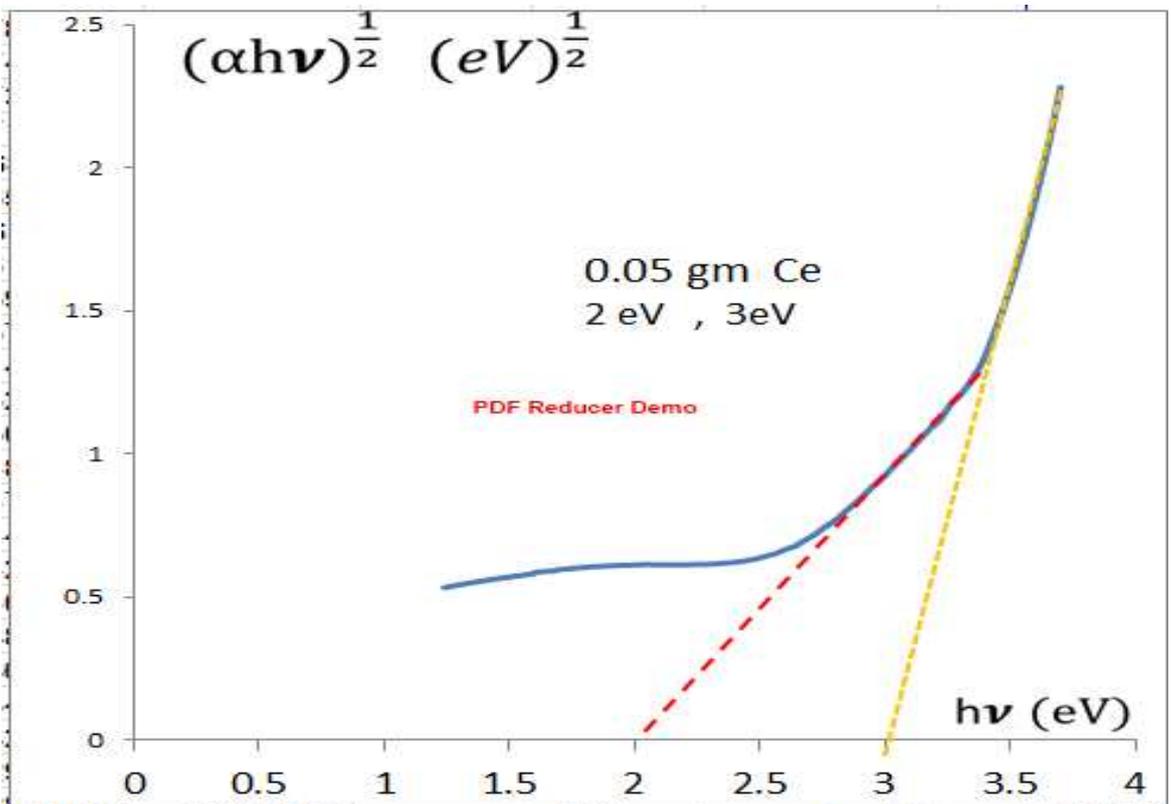
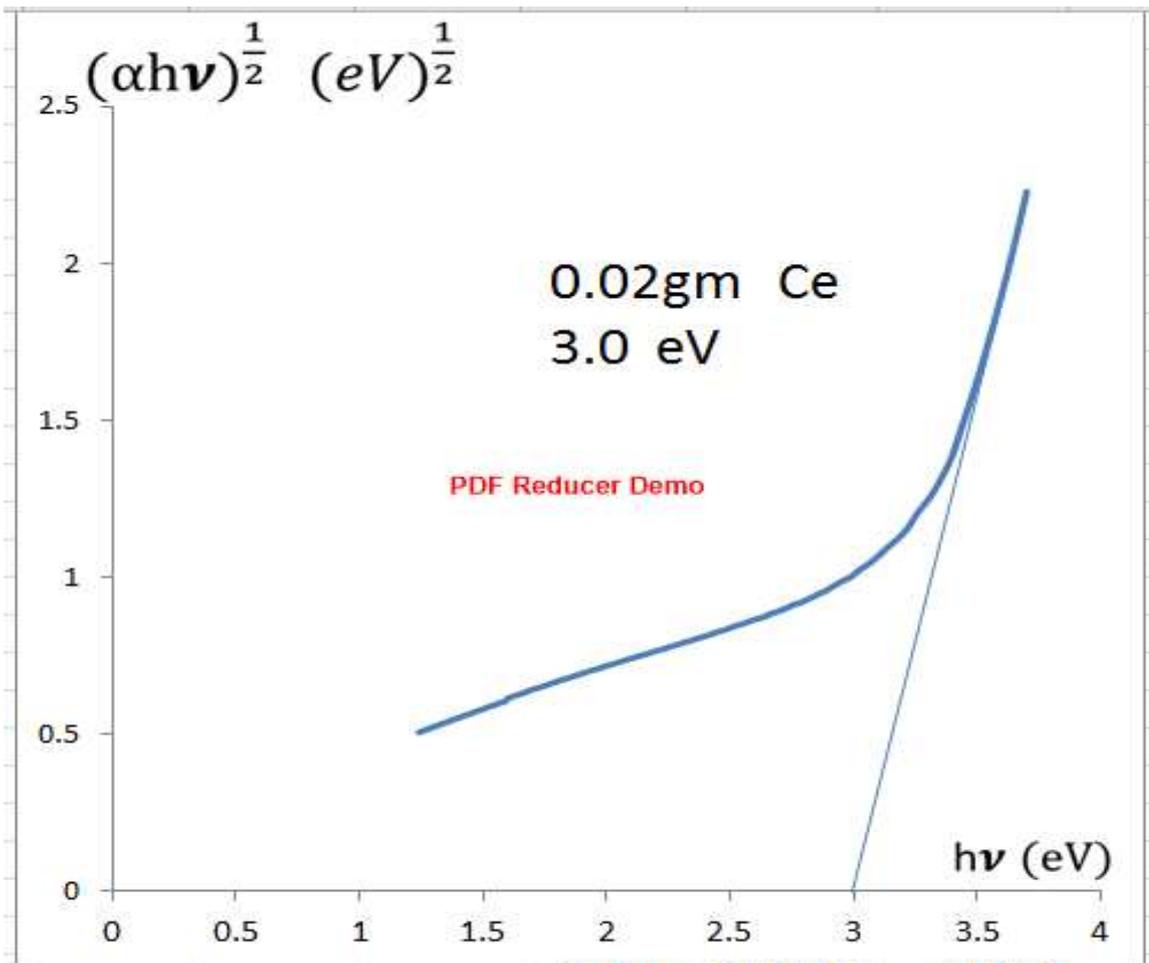
الاشكال(4-9) فجوة الطاقة للاوزان المختلفة من تطعيم TiO_2 بالكوبالت

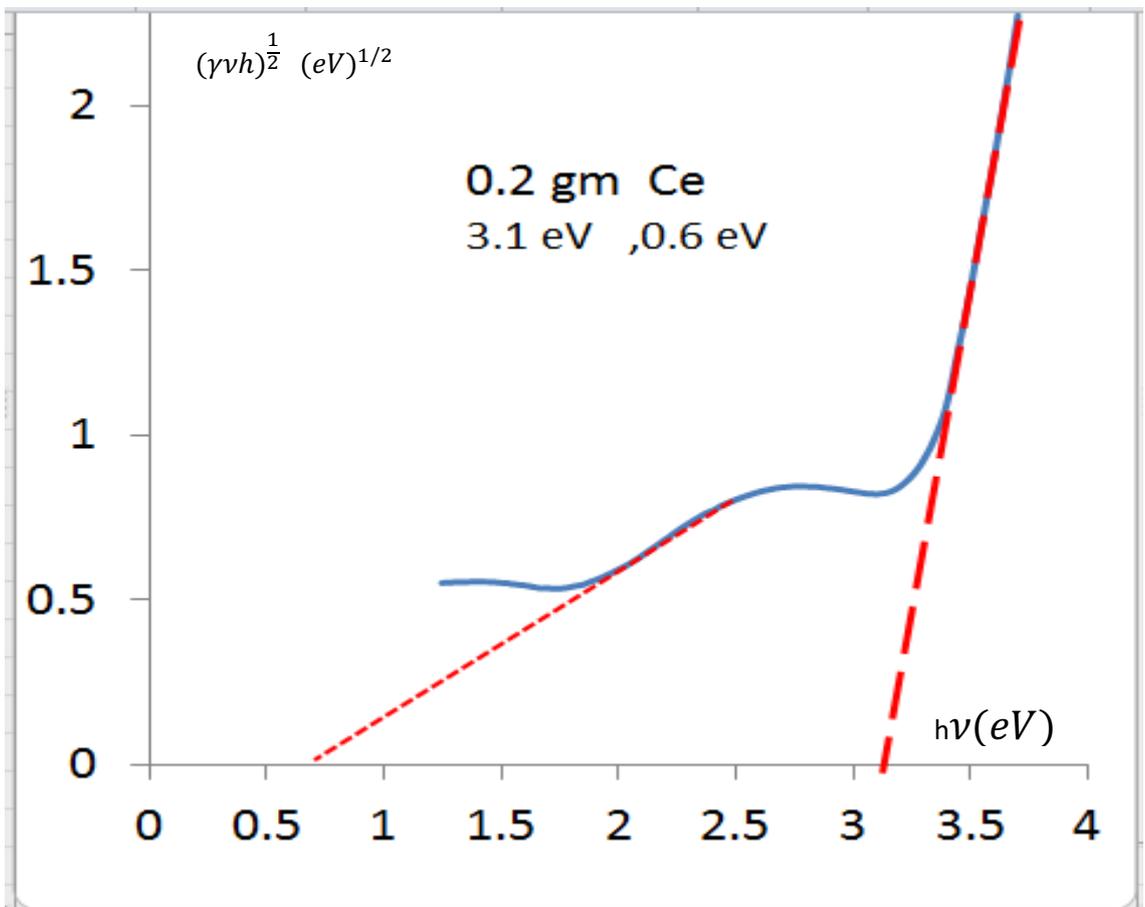
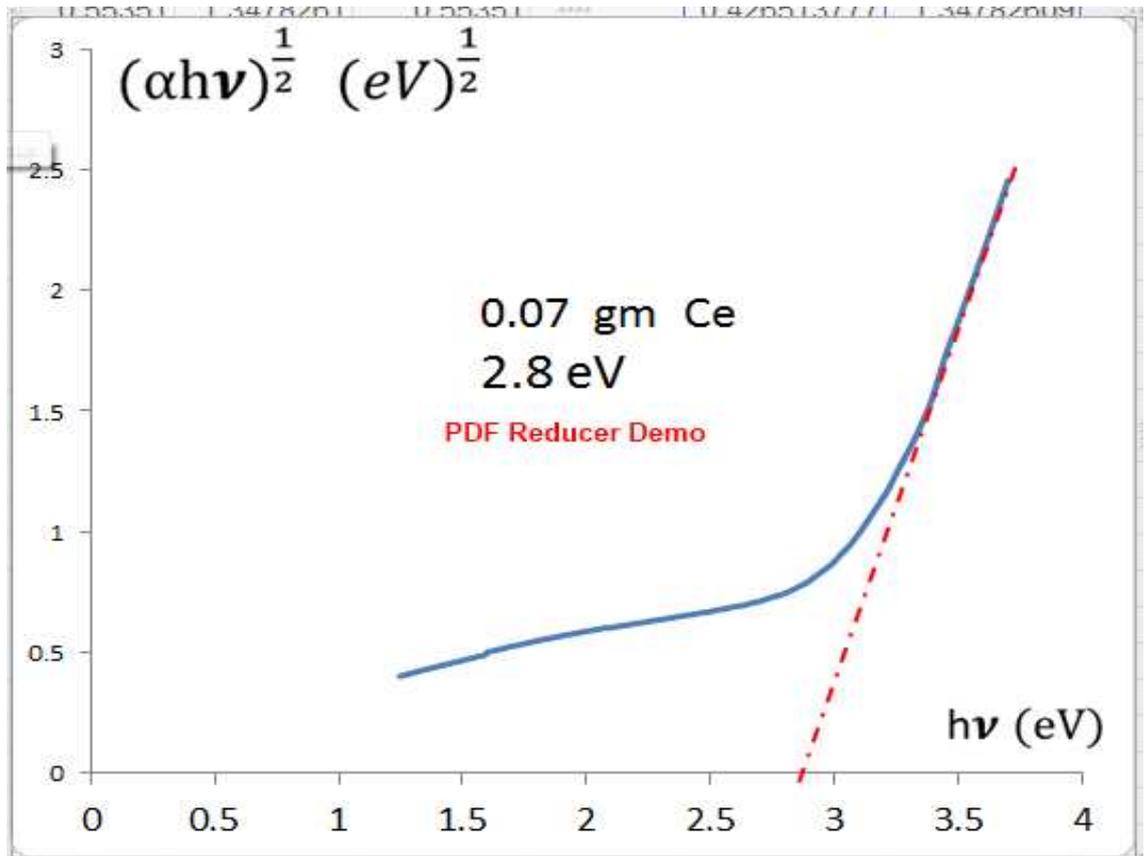
الجدول (4-5) قيم التطعيم بالكوبلت و ما يقابلها من فجوة الطاقة

العينات النقية والمشوبة	λ (nm)	Energy gap(ev) =1240/ λ
Pure TiO ₂	385	3.1
TiO ₂ +0.1gm Co	550	3.3
TiO ₂ +0.15gm Co	575	3.2
TiO ₂ +0.2gm Co	595	2.8

4-4 -4 فجوة الطاقة البصرية للسيريوم (E_g) The Optical Energy Gap

قد تم حساب فجوة الطاقة للعينات النقية والمشوبة للإنتقالات الالكترونية الغير المباشرة المسموحة كما تم في حالة الكوبالت وكما هو موضح بالشكل (4-10) ، وكانت فجوة الطاقة المحسوبة بالنسبة للمادة النقية والمشوبة بالسيريوم كما موضح بالجدول (4-6).





الشكل (4-10) يمثل القيم لفجوة الطاقة للعينات المحضرة

الجدول (4-6) قيم التطعيم بالسيريوم بالأوزان المختلفة و ما يقابلها من فجوة الطاقة

العينة	λ (nm)	Energy gap(eV) =1240/ λ
Pure TiO ₂	385	3.13
TiO ₂ + 0.02 gm Ce	445	3.0
TiO ₂ + 0.05 gm Ce	480	2.58
TiO ₂ + 0.07 gm Ce	455	2.72
TiO ₂ + 0. 2 gm Ce	640	2.0

4-4- 5- حساب معامل الانكسار n (Refractive Index) للعينات المطعمة بالكوبلت :

تم حساب معامل الانكسار n باستخدام المعادلة (2-22) من وحساب الانعكاسية R

باستخدام معادلة (2-23) وحساب النفاذية من المعادلة (2-13) كما تم حساب معامل الامتصاصية

α من (2-9) و معامل الخمود k ويمكن حسابه من معادلة (2-20) .

وكان غشاء (TiO₂) والمملدن عند درجة حرارة (550°C) وعند اعظم طول موجي لكل عينة إذ لوحظ ان معامل الانكسار يزداد مع زيادة التركيز للكوبلت ويعود السبب في ذلك الى زيادة كثافة الغشاء [102]. ويبين الجدول (4-7) قيم معامل الانكسار مقابل قيم التطعيم بالكوبلت.

جدول (4-7) يوضح قيم العينات والطول الموجي ومعامل الانكسار والنفاذية للكوبلت

العينة	λ (nm)	T	n
Pure TiO ₂	385	0.73	1.91
TiO ₂ + 0.1gm Co	550	0.81	1.64
TiO ₂ + 0.15 gm Co	575	0.79	1.70
TiO ₂ + 0.20 gm Co	595	0.74	1.82

6-4-4 معامل الانكسار للعينات المطعمة بالسيريوم : Refractive Index (n)

تم حساب معامل الانكسار للعينات المطعمة بالسيريوم بنفس طريقة حساب العينات المطعمة بالكوبلت وتم الحصول على النتائج الموضحة بالجدول (4-8):

الجدول (4-8) : قيم العينات والطول الموجي ونفاذية هذه الاغشية ومعامل انكسار للسيريوم

العينه	λ (nm)	T	n
Pure TiO ₂	385	0.72	1.93
TiO ₂ +0.02 gm Ce	445	0.73	1.91
TiO ₂ +0.05 gm Ce	480	0.84	1.54
TiO ₂ +0.07 gm Ce	455	0.82	1.61
TiO ₂ +0.2 gm Ce	640	0.84	1.54

ويمكن اجمال ما تم التوصل اليه من نتائج في الجدول (4-9):

الجدول(4-9) يمثل اعظم امتصاصية ونفاذية وانعكاسية ومعامل الانكسار عند الطول الموجي المرئي وفجوة الطاقة للكوبلت

العينه	λ (nm)	A	T	R	\square Cm ⁻¹	k	n	Energy gap (eV)
Pure TiO ₂	385	0.135	0.73	0.132	6873.56	0.03009	1.91	3.1
TiO ₂ +0.1 gm Co	550	0.097	0.799	0.103	6377.53	0.63	1.69 0	3.3
TiO ₂ +0.15 gm Co	575	0.10	0.79	0.105	7086.15	0.032	1.70	3.2
TiO ₂ +0.20 gm Co	595	0.130	0.74	0.128	9212	0.043	1.82	2.08

الجدول (4-10) اجمالي للنتائج التي تم التوصل اليها للسيريوم

العينة	λ (nm)	A	T	R	$\alpha \text{ cm}^{-1}$	K	n	Energy gap (eV)
Pure TiO ₂	385	0.13	0.72	0.13	9000.85	0.030	1.93	3.13
TiO ₂ + 0.02 gm Ce	445	0.13	0.73	0.13	9605.15	0.034	1.91	3.0
TiO ₂ +0.05 gm Ce	480	0.07	0.84	0.08	5321.75	0.02	1.54	2.58
TiO ₂ + 0.07 gm Ce	455	0.08	0.82	0.09	6002.37	0.021	1.61	2.72
TiO ₂ + 0. 2 gm Ce	640	0.07	0.84	0.08	5296.15	0.02	1.54	2.0

Conclusions

6-5 الاستنتاجات

يمكن ان نستنتج عدة نقاط من خلال هذا البحث:

1- تم الحصول على اغشية رقيقة تتحفز بالجزء المرئي وتم ذلك من خلال تطعيم ثاني اوكسيد التيتانيوم بأحد العناصر الانتقالية (الكوبالت) وكذلك بأحد عناصر الاتربة النادرة (السيريوم)، تم الحصول على اغشية رقيقة لغرض موائمتها لمدى واسع من تطبيقات عديدة علمية وعملية كالتنظيف الذاتي self-cleaning وتنظيف الهواء الملوث Air cleaning، وضد البكتريا Anti-bacterial، وضد الضباب Anti-fogging، وتنقية الماء الملوث Water treatment، والخلايا الشمسية وغيرها ..

(10-4) المشاريع المستقبلية

نظرا لأهمية مادة ثاني اوكسيد التيتانيوم (TiO_2) النانوية والتي تعتبر مادة تفيد في انجازات تضاف تطبيقاتها في التكنولوجيا الحديثة ومنها السطوح الذكية لذلك نقترح عدة مشاريع مستقبلية ممكن ان تكون مشاريع بحثية لطلبة الماجستير او الدكتوراه:

١. تحضير مادة ثاني اوكسيد التيتانيوم (TiO_2) النانوية بعدة طرق اخرى بالإضافة الى الطريقة التي استخدمت في هذا البحث.

٢. تطعيم هذه المادة بتطعيم مزدوج (Co-doping) من العناصر الانتقالية .

٣. تطعيمها بعناصر اخرى من عناصر الاتربة النادرة (Rare earth) للحصول على تطبيقات جديدة.

المصادر

References

- [1] P. Baudry, A.C.M. Rodrigues and M.A. Aegerter, " Dip-Coated TiO₂-CeO₂ Films as Transparent Counter-Electrode for Transmissive Electrochromic Devices" Journal of Non-Crystalline North-Holland Solids 121 (1990).
- [2] F.B. Li, X.Z. Li, M.F. Hou, K.W. Cheah, W.C.H. Choy "Enhanced photocatalytic activity of Ce⁺³-TiO₂ for 2-mercaptobenzothiazole degradation in aqueous suspension for our control "Applied Catalysis A, General 285 (2006) 181–189.
- [3] Qing-Zhi Yana, Xin-Tai Su, Zhen-Ying Huang, Chang-Chun Ge "Sol-gel auto-igniting synthesis and structural property of cerium-doped titanium dioxide Nano sized powders "Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 915–921.
- [4] Yue-hua Xu, Huo -rong Chen, Zhuo-xian Zeng, Bo Lei "Investigation on mechanism of photocatalytic activity enhancement of nanometer cerium-doped titania "Applied Surface Science (2006) 8565–8570.
- [5] M. M. Viana, Tarik D. S. Mohallem, Gabriel L. T. Nascimento , and Nelcy D. S. Mohallem "Nanocrystalline Titanium Oxide thin Films Prepared by Sol-Gel Process "Brazilian Journal of Physics, vol. 36, no. 3B, September, (2006).
- [6] A. Verma & A. G Joshi "Structural, optical, photoluminescence and photocatalytic characteristics of sol-gel derived CeO₂-TiO₂ films" Electronic Materials Division, National Physical Laboratory, pp. 161-167(2009).
- [7] S. Mahshida , M. Askaria, M. Sasani Ghamsarib, N. Afsharc, S. Lahutic " Mixed-phase TiO₂ nanoparticles preparation using sol-gel method " Eng., Sharif University of Technology Solid State Lasers

Research Group, North Karega Materials Characterization 478 586–589 (2009).

[8] Ningning Yan, Zhongqi Zhu, Jin Zhang, Zongyan Zhao, Qingju Liu "Preparation and properties of ce-doped TiO₂ photocatalyst " Technology, Yunnan University, Kunming, School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming,(2012).

[9] S. Mugundan • B. Rajamannan • G. Viruthagir, N. Shanmugam • R. Gobi • P. PraveenN. Shanmugam • R. Gobi • P. Praveen "Synthesis and characterization of undoped and cobalt-doped TiO₂ nanoparticles via sol–gel "technique,(2014).

[10] T. Marimuthu , N. Anandhan , S.Rajendrat M . Mummoorthy , M.Vidhya "Studies on pure and Ce doped TiO₂ thin films prepared by sol-gel technique "University, Karaikudi, India (2014).

[11] R. Renugadevi¹, T. Venkatachalam, R. Narayanasamy S.Prabahar³, and P. Krishna murthi, " Structural optical and photocatalytic activity studies of cobalt doped TiO₂ nano thin films" Coimbatore, (Tamilnadu), India, Coimbatore India (2016).

[12] F. Mostaghnia, Y. Abedb " Structural, Optical and Photocatalytic Properties of Co-TiO₂ Prepared by Sol-Gel Technique Noor University Iran (2016).

[13] رياض سامي عنتر ، رافع عبد الله منيف ، فارس صالح عطالله "دراسة التأثير المولاري [13] على الخصائص التركيبية لأوكسيد التيتانيوم المحضر بطريقة Sol Gel " -قسم الفيزياء ، كلية العلوم ، جامعة تكريت ، العراق(2016) .

[14]G.A .Silva," Introduction to Nanotechnology and Its Application to Medicine ",Applying Nanotechnology to Medicine, 61(2004)216-220. K.

[15] A. qaddoori" Preparation SnO₂ nanoparticles and Study the Effect of Doping on Structure and Optical Properties" Baghdad University (2013).

- [16] A. A. Al-Khafaji, "Photocatalysis of Sol-Gel Derived (TiO_2 For Anti-Dust Properties" University of Baghdad (2013).
- [17] Janusz Nowotny , " Oxide Semiconductors for Solar Energy Conversion: Titanium Dioxide" CRC Press, Enrico (2016) P 424 .
- [18] G.B.Goffredo, "Smartsurface for architectural heritage: self-cleaning titanium dioxide Nano-coating on travertine " PHD. Thesis, University Politecnica Delle Marche , 3(2013) 111.
- [19]L. Woodruff and G. Bedinger , "Titanium-light strong and white" USGS, Science for Changing World, U.S Geological,3059(2013)1-2.
- [20]C. Huisman , O. Carp and A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide " Solid State Chemistry, 32(2004)33-177.
- [21]M. Kurtoglu , "Effect of doping on the photocatalytic ,electronic and mechanical properties of sol-gel titanium dioxide films. Thesis PHD, Drexel University, Materials (2011).
- [22]S. Neill, I. Parkin , R. Clark, A. Mills and N .Elliott, "Atmospheric pressure chemical vapour deposition of gel titanium dioxide coating on glass ,"J. Mater .Chem , 13,1(2002)56-60.
- [23]Y. Yun ,J. Chung , S. kim,S Hahn and E.Kim, "Low-temperature coating of sol-gel anatase thin films, "Materials Letters 58,29 (2004)3703-3706.
- [24]A. Linsebigler ,G.LU and J.Yates, "Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles ,Mechanisms ,and Selected Resulets "Chamical Reviews,95,3(1995)735-758.
- [25]S. Darzi , A.R. Mahjoub and S . Sarfi , "visible-light-active nitrogen doped TiO_2 nanoparticles prepared by Sol-Gel acid catalyzes reaction" Iranian Journal of Materials Science& Engineering 9.3(2012)17-23.

- [26] N. T. Nolan, Sol-Gel Synthesis and Characterization of Novel metal Oxide Nano-materials for Photocatalytic Applications, Ph.D. thesis, Dublin Institute of Technology, Ireland, (2010).
- [27] K. Fu, J. Huang, N. Yao, Xijin Xu, and M. W. "Enhanced Photocatalytic Activity Based on Composite Structure with Down conversion Material and Graphene" *Ind. Eng. Chem. Res* 6(2016)1559-1565.
- [28] K. Marois, S. Abdullah, M. Rusop, "Synthetization of nanostructured titanium dioxide at low molarity of sol-gel process" *Materials Science and Engineering*, 46(2013)1-5.
- [29] K. Yasuda, "titanium dioxide nanomaterials" *titanium dioxide nanomaterials*, 7, 26(2011)
- [30] S. Paul & A. Choudhury, "Investigation of the optical property and photocatalytic activity of mixed phase nanocrystalline titania". *APPL NANOSCI*, 4(2014)839-847.
- [31] M. Gaye, F.B. Tamboura, A.S. Sall, "Spectroscopic studies of some Lanthanide III nitrate complexes synthesized from new ligand 2,6-BIS" *Bull. Chem. Soc. Ethiop*, 171(2003) 27-34.
- [32] .Chen and S. Mao, titanium dioxide nanomaterials "synthesis properties, modifications, and applications". *Chemical Reviews*, 107, 7(2007)2891-2959.
- [33] "Solvent-Dependent Structures of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ with 1,2-Bis(4-pyridyl) ethylene. Interconversion of Molecular Ladders versus Mononuclear Complexes". 1998, 37(22) pp5781-5785.
- [34] J.P. Garner, P.S.J. Heppell. Heppell "Cerium nitrate in the management of burns" Pages 539–547(2005)
- [35] A. Pierre, "Introduction to sol-gel processing", Kluwer Academic Publishers, London, 1(1998)2-9.

- [36] D. Uhlmann , T. Suratwala , k. Davidson , j. Boulton and G. Teowee , "Crystalline solids" 218(1997)113..
- [37] K. David Burgess, " Self-Cleaning Titania-Polyurethane Composites ", M.Sc. thesis, The University of Western Ontario, Canada, (2007).
- [38] Y. Huang, "Advances in sol- gel technology" Ceramic Industry, 86(2001)17-20.
- [39] Luay Jafer Keder Al-Saady , "Synthesis Nano-powder by Sol-gel method and study its structure properties" / Baghdad University (2014).
- [40] Y. Sun, Y. Xia, " Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles " 298, 2176-2179 (2002) .
- [41] C. A. Milea C. Bogatu A. Duta "The Influence of Parameters in Silica Sol – Gel Process" Bulletin of the Transylvania University of Brasov , 4 (53) (2011).
- [42] سماحي ايمان ورفلة "تأثير المعالجة الحرارية لثاني اوكسيد التيتانيوم على الطبقات المرسبة على مساند من الزجاج "-جامعة قاصدي رباح 2014.
- [43] Wesam Abed Ali Mohamed Twej, " Preparation and study of dye laser film matrices by using sol-gel technique" Ph.D. thesis, University of Baghdad, (2006).
- [44] Hoffmann, M. R. and S. T. Martin, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis." Chemical Reviews 95, 1(1995) 69-96.
- [45] V.Torma, H.Peterlik, U.Bauer, W.Rupp, N.Husiuy and S.Bernstorff "Mixed silica titania materials prepared from a single-source sol-gel precursor study of the gelation, aging, drying, calcination process", Chem.Mater, 17, 12(2005)3146-3153.
- [46] K. Page, Photocatalytic thin films their characterization and antimicrobial properties, Ph.D. thesis, University College London, United Kingdom, (2009).

- [47] P. Ivan.p.parken," Photocatalytic thin films their characterization and antimicrobial properties" Ph.D. thesis, University College London, United Kingdom, (2009).
- [48]Brinker, C.J. and Scherer, G.W., Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, (Academic Press,(1990)
- [49] N. Rosa-Fox, M. Pinero ; L. Esquivias , "Organic-Inorganic Hybrid Materials from Sonogels" (2002).
- [50] G.A.Landis, Mars Dust Removal Technology, NASA Lewis Research centre, IEEE, Energy Conversion Engineering Conference, vol.1, pp. 764-767, (1997).
- [51] M. Kurtoglu, Effect of doping on the photocatalytic, electronic and mechanical properties of sol-gel titanium dioxide films, Ph.D. thesis, Drexel University, USA, (2011).
- C.A.Milea C.Bogatu A.Duta"TheInfluence Of parameters insilica Sol-Gel Process"
- [52] C.A.Milea C.Bogatu A.Duta"TheInfluence Of parameters insilica Sol-Gel Process" Bulletin of the Transilvania University of Braşov Engineering Sciences 4 (53) No1 –(2011).
- [53] Tahir H. Mahmoud." Study of structural and Optical Properties of CdO Then film Doped with Sn by Thermal Evaporation under Vacum Technique" B. Sc (2006).
- [54]. M. Ali. Omar “Elementary Solid State Physics” Addison-Wesley Publishing Company, First Printing,(1975).
- [55] علي فؤاد الامين "الخواص البصرية لاغشية Cds و pbs ومزيجهما" رسالة ماجستير كلية التربية / ابن الهيثم ، جامعة بغداد(1966).
- [56] - C.Hamaguchi, “Basic Semiconductor Physics” , Book, Second Edition, Springer, Vol. 120, P423,(2001).

- [57] - M.E.Elangovan, K.Ramesh, K.Ramamurthi, "Solid State Comm." , Vol. 130, P. 523,(2004).
- [58] S. Mugundan B. Rajamannan G. Viruthagiri N. Shanmugam R. Gobi P. Praveen" Synthesis and characterization of undoped and cobalt-doped TiO₂ nanoparticles via sol–gel technique"(2014).
- [59] . 1991 صبحي سعيد الراوي، شاكر جابر، يوسف مولود " فيزياء الحالة الصلبة "جامعة الموصل 1991 .
- [60] A.D.A. Buba, J.S.A. Adelabu "Optical and Electrical Properties of Chemically Deposited ZnO Thin Films" The Pacific Journal of Science and Technology, Vol: 11 , No: 2 , p 429-434 , (2010).
- [61] 1 Y. Sirotin ,Y. M. Shaskolskaya , "Fundamentals of crystal physics " , Mir Publishers , Moscow, (1982).
- [62] A. Dakhal, "Structural and optical properties of evaporated Zn Oxide, Ti oxide and Zn-Ti oxide films ", J. Appl. Phys. A, Vol. 77, P.677, (2003).(55s)
- [63] M.CAGLAR, Y.CAGLAR and S.ILCAN " The determination of the thickness and optical constants of the ZnO Ceystalline thin film by using envlope method" J.Optoelectronics and Advanced Materals ,Vol .8, No.4, pp.(1410- 1413), 2006.
- [64] S .Christoulakis , M. Sucheas ,E .Koudoumas , M.Katharakis ,N.Katsarakis and G.Kiriakidis "Thickness influence on Surface and ozone sensing properties of nanostructured ZnO transparent thin films grown by PLD"J .Applied surface science , Vol.252 , pp.(535-538) .,2006 .
- [65] E. Bacaksiz, S. Aksu, B. M.Basol, M. Altunbas, M. Parlak and E. Yanmaz, "Structural, Optical and magnetic properties of Zn_{1-x}Co_xO thin films prepared by spray pyrolysis" ,thin films, No. 516, P. 7899-7902, (2008).
- [66] J. M. Lin, Y. Z. Zhang, Z. Z. Ye, X. Q. Cu, X. H. Pan, Y. F. Yang, J. G. Lu, H. P. He and B. H. Zhao, "Nb-doped ZnO transparent conducting films fabrication by pulsed laser deposition " , Applied Surface Science No. 255, Pp.6460-6463, (2009).

- [67] Adawiya J. Haider, Zainab N. Jameel" Synthesis and Characterization of TiO₂ Nanoparticles via Sol-Gel Method by Pulse Laser Ablation" The 5th International scientific Conference on Nanotechnology & Advanced Materials Their Applications (ICNAMA 2015) 3-4 Nov, 2015
- [68] Generalized Gradient Approximation Made Simple John P. Perdew, Kieron Burke, Matthias Ernzerh of Department of Physics and Quantum Theory Group, Tulane University, New Orleans, Louisiana 70118 (21 May 1996).
- [69] نادر فاضل حبوبي ، خضير عباس مشجل و عبد الكريم حسين داغر ، " تأثير شائبة الكلور على الانتقالات الالكترونية لأغشية اوكسيد النحاس المحضر بطريقة الرش الكيميائي الحراري " مجلة كلية التربية، العدد الرابع ، الجامعة المستنصرية (1993).
- [70] I. H. Khdayer, " Fabrication and studying the Photoconducting Characteristics of in sb Junction with silicon as Asignle Crystal Semiconductor " Ph. D Thesis, Baghdad University, (2005).
- [71] سامي سلمان جواد " الخصائص البصرية والتركيبية لأغشية (SnO₂) المشوبة بالفلور والمشعة بأشعة كاما" ، رسالة ماجستير – جامعة بغداد (2005) .
- [72] N. F. Mott and E. A. Davis "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials" ,(Glarendon Press, Oxford), (1979).
- [73] - K. Arshak, "Gamma Radiation Dosimetry Using Tellurium Dioxide Thin Film structures" (2002), 2, 347-355.
- [74] P. Rajaram, Y. Goswami, S.Rajagopalan, V. Gupta, Materials Letter 54 (2002) 158 .
- [75] بشرى كاظم حسون الميالي اطروحة دكتوراه - جامعة بغداد " دراسة تأثير التلدين و التشويب بالهالوجينات على الخواص البصرية والكهربائية لأغشية Co₃O₄,Fe₂O₃ ومزجتهما" (2007) .
- [76] A. Arshok, " γ - radiation Sensor Using Optical and Electrical Properties of Manganese Phthalocyanine (MnPc) Thick film (2002).

- [77] - P. Rajaram, Y. Goswami, S.Rajagopalan, V. Gupta, Materials Letter 54 (2002) 158 .
- [78] صلاح طه محمد، " دراسة الخصائص البصرية والكهربائية متعددة الطبقات لأغشية ZnS ,PbS المرسبة بطريقة الرش الكيميائي الحراري " رسالة ماجستير – الجامعة المستنصرية (2009) .
- [79] أسيل صبحي جاسم الحسني ، " تحضير دراسة بعض خواص أغشية Te & Cd المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري "، رسالة ماجستير – الجامعة التكنولوجية (2004) .
- [80] لقاء غالب صبحي مصطفى " دراسة اثر التلدين على الخواص التركيبية والبصرية لأغشية ZnS المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري " رسالة ماجستير – الجامعة المستنصرية (2009) .
- [81] A. N. Donald, "Semiconductors Physics and Devices", Mexico University, (1992).
- [82] S.O. Kasap, "Principles of Electronic Materials and Devices" , Snd Ed, Mc Graw- Hill, New York,(2002).
- [83] - William D.Callister, J "Materials Science and Engineering Introduction" ,6th edition , John wiley & Sons, Inc.(2003).
- [84] ايناس سليمان المزبان " دراسة الخواص البصرية والكهربائية لأغشية أكسيد الكروم Cr_2O_3 وأكسيد الكوبلت Co_3O_4 الرقيقة ومزجها " رسالة ماجستير، جامعة بغداد (2010).
- [85] مصطفى عامر حسن " تأثير عمليتي الأشابة والتلدين في بعض الخصائص الفيزيائية لغشاء Cu_2S المحضر بطريقة الرش الكيميائي " رسالة ماجستير الجامعة التكنولوجية 2010.
- [86] J.Singh "Optical properties of Condensed matter and Applications" Book ,(2006).
- [87] H.U.Lgwe ,O,E.Ekpe and E.I.Ugwu "Eeffect of thermal Annealing on the optical properties of Titanium oxide thin films prepared by chemical Bath Deposition Techique" J.Applid science ,Engineering and technology ,Vol .2 , No.5,pp.(447 – 451) ,(2010).
- [88] M. A. Kaid, and A. Ashour, "Preparation of ZnO-doped AL films by spray pyrolysis technique" , Applied Surface Science ,253,pp.3029-3033,(2007).

- [89] A. AL-Ahmadi, "Fabrication and characterization of ZnO film by spray pyrolysis and ZnO polycrystalline sintered pellets Doped with Rear Earth Ions", M.Sc. Thesis, College of Engineering and Technology, Ohio University,(2003).
- [90] M. G. Yousif, "Soild state physics" ,Vol.1,(Baghdad University) (1989).
- [91] A.B.Pinto, "Novel ferromagnetic semiconductors: Preparation and characterization of bulk-and thin film samples of Cu-doped ZnO" PhD.Dissertation, Bayerische Akademie,p.p.16-17,(2007).
- [92] S. Hussain "Investigation of Structural and Optical Properties of Nanocrystalline ZnO" PhD. Dissertation, Linkopings Universitet,p.p.90-93, (2008).
- [93] W. D. Callister "Materials Science and Engineering: An Introduction", John Wiley & Sons, Inc, New York (2007).
- [94] B.D. Cullity, S.R. Stock, "Elements of X-Ray Diffraction" 3rd ed., Prentice Hall, New York,(2001) .
- [95] H. K. Al-Attabi "Effect of Gamma Ray for Structural and Optical Properties of (Cr₂O₃) Thin Films" University of Baghdad , (2009).
- [96] بشرى حسون ونصر عبدالله "تأثير التشويب بالالمنيوم على الخواص التركيبية والبصرية لأغشية Bi₂O₃ الرقيقة " جامعة بغداد (2016).
- [97] K. S. Siddha Para; D. V. Shah "Structural, Optical and Magnetic Properties of Nanocrystalline Cobalt doped TiO₂ Prepared by Sol-Gel Route " Sardar Valla Bhai National Institute of Technology, Surat-395007, India(2013).
- [98] H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid and F. Lövy" Photoluminescence in TiO₂ in Anatase single crystals " Laboratories de Microanalyses, University 6 de Lausanne(1993).
- [99] عباس حيدر حسين ، دراسة الخواص التركيبية و البصرية لأغشية CdSeAl الرقيقة كدالة لنسب التشويب ودرجة حرارة التلدين " جامعة بغداد ابن الهيثم (1989) .

- [100] Sariya D. Al-Algawi, Rashed T. Rasheed², Zeena R. Rhoomi "Structural and Optical Properties of Annealed TiO₂ Powder Synthesized by Hydrothermal Method" Structural and Optical Properties of Annealed TiO₂ Powder Synthesized by Hydrothermal Method" University of Technology, Baghdad, Iraq(2011).
- [101] R. Mariappan, V .Ponnuswamy n, P.Suresh, R.Suresh, M .Ragavendar, C. Sankar "Deposition and characterization of pure and Cd doped SnO₂ thin films by the nebulizer spray pyrolysis (NSP) technique" Department of Physics Sri Ramakrishna Mission Vidalia College of Artsand Science ,Coimbatore 641020,India b Materials (2008).
- [102] Bagheri Khatibani, A., Rozati S, M. and Bargbidi, Z." Preparation, Study and Nanoscale Growth of indium oxide thin films "Physics Department, University of Guilin, **122**, Rasht 41335(2012).
- [103] H.M. Smith and A.F. Turner "Pulse Laser Deposition -Versatile Thin Film. Technique" Appl. Optic. Vol. 4 p. 147 (1965)
- [104]] X. Liu, S. Chen, Ming Li, X. Wang "Synthesis and characterization ferromagnetic cobalt-doped tin dioxide thin films" Thin Solid Films, (2007).
- [105] B. Choudhury, A. Choudhury" Luminescence characteristics of cobalt doped TiO₂ nanoparticles "Journal of Luminescence 132 (2012) 178–184.
- [106] M. Subramanian, S. Vijayalakshmi, S. Venkataraj, R. Jayavel "Effect of cobalt doping on the structural and optical properties of TiO₂ films prepared by sol–gel process" Centre for Nanoscience and Technology, Anna University, Chennai India (2007).
- [107] F.K. Shan, Y.S. Yu"Optical properties of pure and Al doped ZnO thin films fabricated with plasma produced by excimer laser"Research Center for Electronic Ceramics, DongEui University, Busan 614-714, South Kore(2003).

[108] S. Vadivel • G. Rajarajan"Effect of Mg doping on structural, optical and photocatalytic activity of SnO₂ nanostructure thin films"Journal of: Materials in Electronics, p3155-3162(2015)..

Abstract

Several samples had been prepared from Nano TiO₂ doped with Cobalt ions (Co⁺²) and with the weights of (0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25) gm , and several samples had been prepared from Nano TiO₂ doped with Cerium ions (Ce⁺³) with different weights (0.02, 0.05, 0.07, 0.2) gm. All the samples have been prepared via Sol-Gel technique. Thin films had been achieved from the samples prepared using (dip coating) method, and calcined in a furnace at temperature of 550°C. Thin films were tested by: UV-Vis. Spectroscopy, XRD, and AFM. The results showed that there was a red shift for the both samples doped with Cobalt ions and Cerium ions also that the crystalline size increased for the samples doped with Cobalt ions while the crystalline size decreased for the samples doped with Cerium ions. The samples were responded to visible region after doping rather than UV region for pure TiO₂. The results showed that the samples were in anatase phase after doping.

Republic of Iraq

Ministry of Higher Education and Scientific Research

University of Baghdad

Education for Pure science (Ibn Al-Haitham)



**Synthesis of TiO₂ thin films doped with metals
ions and studies the structure and optical
properties**

Submitted to physics Department / College of Education
for Pure science (Ibn Al-Haitham) / Baghdad University
in Partial Fulfilments of the Requirements for the Degree
of master of Sciences in Physics

BY

Abdulnaser Hasan Hamza

supervisor

Dr. Abdul Kareem Abdul Hussein Kareem

2018 A.D

1439 A.H