



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي -

كلية العلوم الدقيقة

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

شعبة الفيزياء

فيزياء تطبيقية: طاقة وإشعاع

من إعداد: كروش محمد صلاح الدين

الموضوع

دراسة خصائص أكسيد الحديد الثلاثي ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) المطعم  
بالكوبالت (Co)

لجنة المناقشة

الأستاذ تيوه بالخير      أستاذ مساعد قسم أ      جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي      رئيس  
الأستاذة عيادي مريم      أستاذ مساعدة قسم أ      جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي      مناقش  
الأستاذ بكار الضاوية      أستاذ مساعد قسم ب      جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي      مؤطر

الموسم الجامعي: 2018/2017

# الإهداء

إلى :

كل من ولا تزال دعواتها تملأ الكون نورا ويضيء لي طريق الحياة صاحبة  
القلب الكبير

الذي يفيض حبا وحنانا مدرسة الحب والإخلاص

.....أمي الحنونة.....

أطال الله في عمرها.

إلى من دفع بي إلى منبرج العلم والمعرفة وكافح من أجل تربيتي وتعليمي

.....أبي العزيز.....

أطال الله عمره.

إلى كل من شجعني إلى مواصلة منبرج العلم والمعرفة

إلى إخوتي : يحي و أمجد و علاء الدين و منى و سمية

إلى برعمنا الصغير محمود طه

أطال الله عمرهم.

إلى جنتي بالدنيا

خطيبتي نريمان

أطال الله عمرها.

محمد صلاح الدين كروش

# شكر وتقدير

قال الله تعالى: ﴿لَنْ نَشْكُرَكَ لَأَزِيدَنَّكُمْ﴾

الحمد لله الذي أنار لي درب العلم والمعرفة وأعانني على أداء هذا الواجب  
ووفقني إلى إنجاز هذا العمل

أتوجه بخزير الشكر والامشان إلى كل من ساعدني من قريب أو بعيد على  
إنجاز هذا العمل وفي تذليل ما واجهته من صعوبات، وأخص بالذكر الأساتذة  
المشرفة بكار الضاوية التي لم تبخل عليا بنوجيهاتها ونصائحها القيمة التي كانت  
عوناً لي في إتمام هذه المدركة.

كما أشكر أعضاء اللجنة المنكوته من الأساتذة تيوة بالخير وعبادي مريم، على  
قبولهم مناقشة وتقييم هذا العمل.

كما لا يسعني أن أنسى كل من وقف بجانبني ولم يدخلوا عليا بيد العون  
وبالأخص الأساتذة مفتاح يوسف والى الأساتذة تقودي نريمان وكل إلى كل أفراد  
عائلي وإلى مسؤولي مخبر (VTRS) بجامعة الشهيد حمة لخص والى الأساتذة طليبة  
على مسؤول مخبر الكيمياء

والى كل من سقط من قلبي سهوا

وفي الأخير لا أنسى أساتذة قسم الفيزياء فلهم جزير الشكر على كل ما بذلوه من  
جهود خلال مشوارنا الجامعي.

## الفهرس

الصفحة	العنوان
IV	قائمة الأشكال.....
V	قائمة الجداول.....
VI	قائمة الرموز.....
01	المقدمة العامة.....
	<b>الفصل الأول : أكاسيد الحديد</b>
06	تمهيد.....
06	1.I الأكاسيد المعدنية.....
06	2.I أكسيد الحديد.....
07	3.I أطوار أكاسيد الحديد.....
07	أ.3.I المغنتيت ( $Fe_3O_4$ ).....
08	ب.3.I الماغميت ( $\gamma-Fe_2O_3$ ).....
08	ج.3.I الهيماتيت ( $\alpha-Fe_2O_3$ ).....
10	4. I البنية البلورية للهيماتيت ( $\alpha-Fe_2O_3$ ).....
11	5. I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للهيماتيت ( $\alpha-Fe_2O_3$ ).....
11	6. I الخصائص الضوئية للهيماتيت ( $\alpha-Fe_2O_3$ ).....
12	7. I الخصائص المغناطيسية للهيماتيت ( $\alpha-Fe_2O_3$ ).....
12	8. I استعمالات أكسيد الحديد.....
14	9. I تطعيم الأكاسيد المعدنية.....
14	1.9.I التطعيم من نوع (n).....
14	2.9.I التطعيم من نوع (p).....
16	10. I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت (Co).....
	الخلاصة
18	مراجع الفصل الأول.....
	<b>الفصل الثاني : طرق ترسيب ومعاينة الأغشية الرقيقة</b>
21	تمهيد.....
21	1.II الأغشية الرقيقة.....
21	1.1.II مفهوم الأغشية الرقيقة.....
22	2.1.II مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة.....
22	3.1.II آلية نمو الأغشية الرقيقة.....
22	4.1.II مراحل نمو الأغشية الرقيقة.....
24	5.1.II أنماط نمو الأغشية الرقيقة.....
25	2.II طرق ترسيب الأغشية الرقيقة.....

25	.....	1.2.II الطرق الفيزيائية
25	.....	1.1.2.II الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD)
28	.....	2.1.2.II طريقة الرش بالأموح فوق الصوتية
28	.....	2.2.II الطرق الكيميائية
28	.....	1.2.2.II الترسيب الكيميائي للبخر (CVD)
30	.....	2.2.2.II تقنية هلام - سائل (Sol-Gel)
31	.....	3.2.2.II طريقة الرش بالانحلال الحراري
32	.....	3.II معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة
32	.....	4.II طرق معاينة الأغشية الرقيقة
33	.....	1.4.II انحراف الأشعة السينية (XRD)
35	.....	2.4.II التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية- المرئية (UV-Vis)
37	.....	2.4.II أ: تحديد معامل الامتصاص ( $\alpha$ )
37	.....	2.4.II ب: تحديد عرض الفاصل الطاقى
37	.....	2.4.II ج: تحديد طاقة اورياخ
38	.....	3.4.II الأشعة تحت الحمراء
38	.....	3.4.II أ: مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء
39	.....	3.4.II ب: كيفية عمل الجهاز
		الخلاصة
41	.....	مراجع الفصل الثاني

### الفصل الثالث : النتائج والمناقشة

44	.....	تمهيد
44	.....	1.III منظومة التحلل الكيميائي الحراري
44	.....	1.1. III ترسيب أغشية بتقنية الرش بالانحلال الحراري
44	.....	2.1. III التركيب التجريبي للرش بالانحلال الحراري
45	.....	3.1. III وظيفه العناصر الرئيسية لتقنية الرش بالانحلال الحراري
45	.....	4.1.III الشروط التجريبية لتحضير شرائح أكسيد الحديد الثلاثى النقي والمطعم بالكوبالت
45	.....	5.1.III العوامل المؤثرة على تحضير الأغشية الرقيقة
46	.....	2.III تحضير الأغشية الرقيقة
46	.....	1.2.III تحضير القواعد الزجاجية
47	.....	2.2.III تحضير المحلول للعينات غير المطعمة
48	.....	3.2.III تحضير المحلول للعينات المطعمة
49	.....	4.2.III الإجراءات المتبعة لترسيب شريحة من أكسيد الحديد المطعم بالكوبالت
49	.....	5.2.III المعالجة الحرارية
50	.....	6. III تحديد خصائص الأغشية المحضرة
50	.....	1.6.III الخواص البنيوية
50	.....	1.1.6.III طيف الأشعة السينية (XRD)
51	.....	2.1.6.III طريقة تحديد ثوابت الشبكة للبنية المدروسة
52	.....	3.1.6.III حساب الحجم الحبيبي
53	.....	4.1.6.III حساب طاقة اورياخ
54	.....	2.6.III الخواص الضوئية
54	.....	1.2.6.III النفاذية (Transmittance)
56	.....	2.2.6.III الفاصل الطاقى

57	.....	3.2.6.III تحديد السمك
57	.....	3.6.III الأشعة تحت الحمراء
58	.....	7.III استعمال اكسيد الحديد المطعم بالكوبالت كمضاد للبكتيريا
58	.....	1.7.III العمل التجريبي
58	.....	1.1.7.III زراعة البكتيريا
59	.....	2.1.7.III اذابة مسحوق اكسيد الحديد في DMSO
59	.....	3.1.7.III تحضير علب بتري للاختبار
59	.....	4.1.7.III تحضير الاقراص الماصة
59	.....	2.7.III قراءة النتائج وتحليلها
		الخلاصة
62	.....	مراجع الفصل الثالث
63	.....	الخاتمة العامة

## قائمة الأشكال والصور

الصفحة	العنوان	الشكل
	<b>الفصل الأول : أكاسيد الحديد</b>	
07	..... عينة من المغنتيت	الشكل (1 . I)
08	..... عينة من الماغميت	الشكل (2 . I)
08	..... عينة من الهمايت	الشكل (3 . I)
10	..... خلية أساسية لمركب الهيماتيت	الشكل (4 . I)
12	..... منحني النفاذية لأكسيد الحديد	الشكل (5 . I)
13	..... رسم تخطيطي يوضح جهاز تحسس غاز ثنائي اكسيد الكربون CO <sub>2</sub> يعتمد على الاغشية الرقيقة لأكسيد الحديد الثلاثي (α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	الشكل (6 . I)
15	..... تمثيل تخطيطي لبنية العصابة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b)..	الشكل (7 . I)
16	..... عينة من معدن الكوبالت	الشكل (8 . I)
	<b>الفصل الثاني : ترسيب ومعاينة الأغشية الرقيقة</b>	
23	..... رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات للطبقات الرقيقة. (أ) : تدفق الذرات على الركيزة. (ب): تشكل الذرات على الركيزة	الشكل (1 . II)
23	..... مخطط يوضح مرحلة الالتحام بين النوى	الشكل (2 . II)
24	..... رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة. (أ) الخطوة الأخيرة للالتحام. (ب) نمو الطبقة الرقيقة	الشكل (3 . II)
24	..... مخطط لمختلف أنماط نمو الطبقات الرقيقة.	الشكل (4 . II)
26	..... رسم يوضح طريقة الترسيب عن طريق التبخير في الفراغ.	الشكل (5 . II)
27	..... رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل الانتزاع المهبلي.	الشكل (6 . II)
27	..... رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر.	الشكل (7 . II)
28	..... رسم تخطيطي يوضح تقنية الرش بالموجات الفوق صوتية.	الشكل (8 . II)
29	..... رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي.	الشكل (9 . II)
30	..... مخطط لتقنية هلام – سائل (طريقة الغمس و طريقة الدوران).	الشكل (10 . II)
31	..... مخطط لجهاز الرذاذ بالانحلال الحراري.	الشكل (11 . II)
33	..... رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات البلورية في شروط براغ.....	الشكل (12 . II)
34	..... رسم تخطيطي يظهر انعراج الأشعة السينية (XRD)	الشكل (13 . II)
34	..... رسم تخطيطي بين كيفية تحديد العرض β عند منتصف الشدة العظمى....	الشكل (14 . II)
35	..... جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD)	الشكل (15 . II)
36	..... رسم تخطيطي لجهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة.	الشكل (16 . II)
36	..... جهاز تحليلي طيفي (UV-VIS).	الشكل (17 . II)
39	..... امتصاص الأشعة تحت الحمراء.....	الشكل (18 . II)
39	..... جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء و لواقه.	الشكل (19 . II)
40	..... مخطط مطياف الاشعة تحت الحمراء وكيفية التحكم في الطول الموجي....	الشكل (10 . II)
	<b>الفصل الثالث : النتائج والمناقشة</b>	
44	..... التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة " تقنية التحلل الكيميائي الحراري".	الشكل (1 . III)
46	..... الركائز الزجاجية المستخدمة.	الشكل (2 . III)

- 47 ..... الشكل (III . 3) مادة كلوريد الحديد ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) المستعملة في العمل التجريبي. ...
- 48 ..... الشكل (III . 4) رسم توضحي بين المحلول المستخدم على اليسار و على اليمين.....  
كيفية وضع المحلول فوق الخلاط المغناطيسي.
- 48 ..... الشكل (III . 5) مادة كلوريد الكوبالت ( $CoCl_2$ ) .....
- 49 ..... الشكل (III . 6) رسم توضحي بين جهاز المعالجة الحرارية(صنع محلي) .....
- 51 ..... الشكل (III . 7) رسم توضحي بين مختلف الأطياف التابعة لأكسيد الحديد بدلالة التطعيم..
- 52 ..... الشكل (III . 8) تغيرات قيم ثوابت الشبكة لبنية أكسيد الحديد الثلاثي بدلالة نسب التطعيم..
- 53 ..... الشكل (III . 9) تغيرات قيم طاقة أورباخ للأغشية أكسيد الحديد الثلاثي بدلالة نسب التطعيم
- 53 ..... الشكل (III . 10) تغيرات الحجم الحبيبي وطاقة أورباخ بدلالة نسب التطعيم.....
- 55 ..... الشكل (III . 11) منحنى تغيرات طيف النفاذية بدلالة نسب التطعيم.....
- 55 ..... الشكل (III . 12) عينات من شرائح مرسبة بأكسيد الحديد الثلاثي المطعم بالكوبالت.....
- 56 ..... الشكل (III . 13) تغيرات قيم فجوة الطاقة للأغشية أكسيد الحديد الثلاثي بدلالة نسب التطعيم.
- 58 ..... الشكل (III . 14) رسم توضحي بين مختلف الأطياف التابعة لأكسيد الحديد بدلالة نسب التطعيم.....
- 60 ..... الشكل (III . 15) صور علب بيتري بعد مرور 24 ساعة من الاختبار(النتائج المتحصل).

## قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
	<b>الفصل الأول : أكاسيد الحديد</b>	
07	أهم أكاسيد وهيدروكسيدات الحديد	الجدول (1 . I)
09	بعض الخصائص لأطوار لأكاسيد الحديد	الجدول (2 . I)
11	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للهيماتيت	الجدول (3 . I)
17	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت (Co)	الجدول (4 . I)
	<b>الفصل الثاني : ترسيب ومعاينة الأغشية الرقيقة</b>	
32	مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة	الجدول (1 . II)
	<b>الفصل الثالث : النتائج والمناقشة</b>	
45	جدول يبين الشروط المستعملة في العمل التجريبي	الجدول (1 . III)
49	النسب الوزنية للكوبالت (Co)	الجدول (2 . III)
54	النتائج المتحصل عليها من أطياف انعراج الأشعة السينية XRD	الجدول (3 . III)
56	تغيرات القيم فجوة الطاقة للأغشية أكسيد الحديد الثاني بدلالة نسب التطعيم	الجدول (4 . III)
57	تغيرات القيم سمك أغشية أكسيد الحديد الثاني بدلالة نسبة التطعيم	الجدول (5 . III)

## قائمة الرموز والحروف

الوحدة	المعنى	الرمز
		الحروف اللاتينية
J.s	ثابت بلانك	h
nm	سمك الطبقة	D
/	معامل الاخماد	K
%	النفاذية	T
nm	الحجم الحبيبي	D
/	نوع موجب	نوع p
/	نوع سالب	نوع n
eV	عرض الفاصل الطاقى – فجوة الطاقة الممنوعة	$E_g$
eV	الفاصل الطاقى الأصلي (يوافق المادة غير المطعمة)	$E_g^0$
eV	التغير أو مقدار الازاحة في الفاصل الطاقى	$\Delta E_g$
Å	ثوابت الشبكة البلورية	a , b , c
Å	المسافة بين المستويات البلورية	$d_{hkl}$
/	قرائن ميلر	h , k , l
$cm^{-3}$	كثافة حاملات الشحن	$n_v$
$cm^{-3}$	تركيز الإلكترونات الحرة	$n_e$
/	ثابت يعتمد على نوع الانتقال	N
C	الشحنة الكهربائية العنصرية للإلكترون	Q
eV	طاقة الفتون	h $\nu$
eV	طاقة اورياخ	$E_u$
eV	طاقة مستوى التوصيل	$E_c$
eV	طاقة مستوى التكافؤ	$E_v$
Kg	الكتلة الفعالة للإلكترون	$m_c^*$
/	العدد الذري – عدد الإلكترونات	Z
/	ثنائي الأبعاد	2D
/	ثلاثي الأبعاد	3D
		الحروف الرومانية
Å	الطول الموجي	$\lambda$
nm	الطول الموجي للبلازما	$\lambda_P$
Hz	التردد	$\nu$
$cm^{-1}$	معامل الامتصاص	$\alpha$
/	ثابت رياضي قيمته بالتقريب 3.14	$\pi$
		$\omega$
rad	زاوية الإنعراج	$\theta$
/	عرض المنحنى عند نصف الشدة العظمى (FWHM)	$\beta$
		الاختصارات

/	الترسيب الكيميائي للأبخرة	<b>CVD</b>
/	الترسيب الفيزيائي للأبخرة	<b>PVD</b>
/	الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما	<b>PACVD</b>
/	الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض	<b>LPCVD</b>
/	هلام - سائل	<b>(sol-gel)</b>
/	عصابة التكافؤ	<b>BV</b>
/	عصابة النقل	<b>BC</b>
/	انعراج الأشعة السينية	<b>XRD</b>
/	فوق البنفسجية	<b>UV</b>
/	المرئية	<b>Vis</b>

# المقدمة العامة

## المقدمة العامة

تعتبر أكاسيد وهيدروكسيدات الحديد من بين أكاسيد المعادن الأكثر شهرة ووفرة في الطبيعة، إذ يمكن تحضيرها بسهولة في المخابِر. هناك ستة عشر نوعاً من أكاسيد الحديد المعروفة إلى يومنا هذا، هذه الفئة من المركبات لديها عدة تشكيلات لنسب الحديد إلى الأكسجين فضلاً عن العديد من الأطوار المختلفة لكل تكوين [1]. لأكاسيد الحديد فوائد ومجالات متنوعة من التطبيقات العلمية، وعموماً فهي تستخدم في المحفزات [2]، علاج التربة [3,4,5]، التطبيقات الطبية والبيولوجية إذ تستخدم كمضادات للبكتيريا [6,7,8]؛ وأظهرت الدراسات السابقة أن الرمال المغلفة بأكاسيد الحديد لديها كفاءة عالية لإزالة الملوثات المختلفة من المياه كميّاه الصرف الصحي [9,10,11]. إن الاستقرار الذي تتمتع به أكاسيد الحديد في الطبيعة جعلها مناسبة لعدة استخدامات صناعية كالطلاء [12,13] والأصباغ [14]. أكاسيد الحديد الثلاثة الأكثر شيوعاً في الطبيعة هي المغنيتيت ( $Fe_3O_4$ )، الماغميت ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) والهيماتيت ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) والتي تعتبر مهمة جداً من الناحية التكنولوجية، وخاصة تلك ذات البنية النانومترية إذ اكتسبت مؤخراً مزيداً من الاهتمام في استخداماتها البيئية العلاجية بسبب أحجامها الصغيرة، مساحة سطوحها الفعالة الكبيرة وخصائصها المغناطيسية [15,16]. هناك العديد من الطرق التي تستخدم في إنتاج المواد النانومترية لأكسيد الحديد وذلك عبر ترسيبها على ركائز مختلفة -كالزجاج مثلاً- على هيئة شرائح رقيقة؛ ويمكن تصنيفها عموماً إلى طرق فيزيائية وكيميائية. الطرق الفيزيائية تنبثق ليومنا هذا تعاني من عدم القدرة على التحكم في حجم الجسيمات في النطاق النانومتري [17]. يمكن ترسيب شرائح رقيقة من أكسيد الحديد الثلاثي  $Fe_2O_3$  عبر عدة طرق فيزيائية من أهمها: التبخير بالليزر [18]، والترسيب الفيزيائي للأبخرة [19] ... الخ. أما الطرق الكيميائية فهي بسيطة وذات كفاءة عالية، حيث يمكن التحكم بحجم وتركيب، وحتى شكل الجسيمات النانومترية [20]، إذ يعتمد كل ذلك على نوع الملح المستخدم في عملية الترسيب (على سبيل المثال الكلوريدات [21] والكبريتات [22] والنترات [23] و... الخ) وكذا درجة الحموضة [17]. من بين الطرق الكيميائية هناك طريقة هلام -سائل [24]، طريقة الترسيب الكهربائي [25]، وطريقة الرش بالانحلال الحراري [29-26].

وكما ذكر أعلاه لا تزال الطرق الفيزيائية تعاني من عدم القدرة على التحكم في حجم الجسيمات في النطاق النانومتري نلجأ في هذه الدراسة إلى استخدام إحدى الطرق الكيميائية في ترسيب شرائح من أكسيد الحديد الثلاثي وهي طريقة الرش بالانحلال الحراري مع إضافة عامل جديد على تلك الطريقة الكلاسيكية المعروفة إذ تعاني تلك الأخيرة من طول وقت الترسيب لعينة واحدة - الذي يتجاوز الساعة - ففي محاولة لتجنب هذا، يستخدم رش مع فوهة تتحرك لاختزال زمن الترسيب وللحفاظ على حرارة ثابتة للركيزة.

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص الفيزيائية لأغشية رقيقة من أكسيد الحديد الثلاثي وبشكل خاص الطور الفا ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) المرسبة بالطريقة المذكورة أعلاه وكذا تأثير تطعيمها بنسب متفاوتة بعنصر الكوبالت (Co) على خصائصها؛ ثم إجراء تطبيق تمثّل في استعمال

مسحوق اكسيد الحديد المطعم بالكوبالت كمضاد للبكتيريا. تم انجاز هذا العمل على مستوى مخبر تنمية وتكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS) وكذا مخبر البيولوجيا الحيوية بجامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي.

تنقسم هذه الدراسة الى ثلاثة فصول:

**الفصل 1 :** يقدم مفاهيم عامة حول الأكاسيد المعدنية و أكاسيد الحديد واهم خصائص الهمايتيت الذي هو محل الدراسة. وكذا التعرّيج على تطعيم الأكاسيد واهم خصائص عنصر الكوبالت.

**الفصل 2 :** تم الاهتمام فيه بذكر مختلف تقنيات الترسيب وذلك انطلاقا من مفهوم الطبقات الرقيقة يليها مبدأ ترسيبها وآلية تشكلها؛ ركزت الدراسة على تقنية التحلل الكيميائي الحراري والمبدأ العام لهذه التقنية التي ستعتمد في العمل التجريبي. كذلك تم شرح أهم الطرق والأساليب المتبعة لدراسة خواص الشرائح المحضرة سواء البنيوية والضوئية. ومن بين هذه الطرق المتبعة المعاينة بالأشعة X ، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وكذا المطيافية تحت الحمراء.

**الفصل 3 :** حيث قمنا فيه أولا بوصف مبسط للتركيب التجريبي المستخدم على مستوى مخبر (VTRS)؛ تليها الدراسة التجريبية التي شملت تحضير طبقات رقيقة من أكسيد الحديد النقية والمطعمة بالكوبالت بنسب متفاوتة (2 - 5 - 10 - 20) % ومن ثم تحديد الخصائص العامة للشرائح المحضرة؛ اخيرا تم اجراء تطبيق تمثّل في استخدام مسحوق اكسيد الحديد المطعم بالكوبالت كمادة مضادة للبكتيريا.

## مراجع المقدمة العامة

- [1] Wei Wu, Zhaohui Wu, Taekyung Yu, Changzhong Jiang & Woo-Sik Kim, " Recent Progress On Magnetic Iron Oxide Nano Particles: Synthesis, Surface Functional Strategies And Biomedical Applications ", Science And Technology Of Advanced Materials, (2015).
- [2] Grigory Zelmanov, Raphael Semiat," Iron(3) Oxide-Based Nanoparticles As Catalysts In Advanced Organic Aqueous Oxidation ", Science Direct, Vol.42, Pp.492 - 498, (2008).
- [3] Shiyong He Et Al, " Different Responses Of Soil Microbial Metabolic Activity To Silver And Iron Oxide Nanoparticles ", Science Direct, Vol.147, Pp.195-202 , (2016).
- [4] Shiyong He, Youzhi Feng, Hongxuan Ren, Yu Zhang, Ning Gu, Xiangui Lin," The Impact Of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles On The Soil Bacterial Community", J Soils Sediments, Vol.11, Pp.1408 - 1417, (2011).
- [5] Heather J. Shipley • Karen E. Engates • Allison M. Guettner" Study Of Iron Oxide Nanoparticles In Soil For Remediation Of Arsenic " , J Nanopart Res, Vol.13, Pp.2387 -2397, (2011).
- [6] A.U. Ubale, M.R. Belkhedkar, " Size Dependent Physical Properties Of Nanostructured A-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films Grown By Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction Method For Antibacterial Application ", Science Direct, Vol.31, Pp.1- 9, (2015).
- [7] Yicheng Cheng Et Al, " Antibacterial Activity And Biological Performance Of A Novel Antibacterial Coating Containing A Halogenated Furanone Compound Loaded Poly(L-Lactic Acid) Nanoparticles On Microarc-Oxidized Titanium ", International Journal Of Nanomedicine, Vol.10, Pp.727- 737, (2015).
- [8] C. L. Popa, A. M. Prodan, P. Chapon, C.Turculet And D. Predoi, " Inhibitory Effect Evaluation Of Glycerol-Iron Oxide Thin Films On Methicillin-Resistant Staphylococcus Aureus ", Journal Of Nanomaterials, Vol.10, Article ID 465034, 8 Pages, (2015).
- [9] Hooshang Parham, Behroz Zargar, Monir Rezazadeh, " Removal, Preconcentration And Spectrophotometric Determination Of Picric Acid In Water Samples Using Modified Magnetic Iron Oxide Nanoparticles As An Efficient Adsorbent ", Materials Science And Engineering C, Vol.32, Pp.2109 - 2114, (2012).
- [10] G. Zelmanov, R. Semiat, "Iron (Fe<sup>+3</sup>) Oxide/Hydroxide Nanoparticles-Based Agglomerates Suspension As Adsorbent For Chromium (Cr<sup>+6</sup>) Removal From Water And Recovery ", Separation And Purification Technology,

- Vol.80, Pp.330 - 337, (2011).
- [11] A.S.AL-Hobaib, Kh.M.AL-Sheetan, L.El Mir "Effect Of Iron Oxide Nanoparticles On The Performance Of Polyamide Membrane For Ground Water Purification", Materials Science In Semiconductor Processing, (2011).
- [12] Sebastian Schwarz Et Al, "Polyelectrolyte Coating Of Iron Oxide Nanoparticles For MRI-Based Cell Tracking", Nanotechnology, Biology, And Medicine, Vol.8 , Pp.682- 691, (2012).
- [13] Do Kyung Kim, Maria Mikhaylova, Yu Zhang, Mamoun Med, "Protective Coating Of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles, Vol. 15, Pp.1617-1627, (2003).
- [14] M. FONDELL, " Synthesis And Characterisation Of Ultra Thin Film Oxides For Energy Applications", Science And Technology, Pp.1186, (2014).
- [15] K.Woo Et Al, " Easy Synthesis And Magnetic Properties Of Iron Oxide Nanoparticles", Science And Technology, Vol. 16, Pp.2814 - 2018, (2004).
- [16] Bashar Issa Et Al, " Magnetic Nanoparticles: Surface Effects And Properties Related To Biomedicine Applications, International Journal Of Molecular Sciences, Vol.14, Pp.21226 - 21305, (2013).
- [17] Attarad Ali, Hira Zafar, Muhammad Zia Ihsan Ul Haq, Abdul Rehman Phull, Joham Sarfraz Ali, Altaf Hussain, "Synthesis, Characterization, Applications, And Iron Oxide Nanoparticles",Nanotechnology,Science And Applications, Vol.9, Pp.49 - 67, (2016).
- [18] D. Yokoyam, K. Namiki, H. Fukasaw J. Miyazaki, K. Nomura, Y.Yamada, "Mössbauer Study Of Films Produced By Laser Deposition Of Iron Oxides", Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemisty, Vol.272, Pp.631 - 638, (2007).
- [19] Aaron M. Jubb And Heather C. Allen , " Vibrational Spectroscopic Characterization Of Hematite, Maghemite, And Magnetite Thinfilms Produced By Vapor Deposition ", Applied Materials Interfaces, Vol.2, Pp.2804 - 2812, (2010).
- [20] Sophie Laurent Et Al, "Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization,Physicochemical Characterizations, And Biological Applications", Chemical Reviews,Vol.108, Pp.2064 - 2110, (2008).
- [21] R.V. Todorovska, St. Groudeva-Zotova, D.S. Todorovsky, "Spray Pyrolysis Deposition Of A-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films Using Iron (III)Citric Complexes", Materials Letters,Vol.56, Pp.770 - 774, (2002).
- [22] S.S. Kulkarni, C.D. Lokhande, "Structural, Optical, Electrical And Dielectrical Properties Of Electrosynthesized Nanocrystalline Iron Oxide Thin Films", Materials Chemistry And Physics,Vol.82, Pp.151 - 156, (2003).
- [23] Alaa A. Akl, "Microstructure And Electrical Properties Of Iron Oxide Thin

- Films Deposited By Spray Pyrolysis", Applied Surface Science, Vol.221, Pp.319 - 329, (2004).
- [24] Josef Krysa, Martin Zlamal, Stepan Kment, Michaela Brunclikova, Zdenek Hubicka, "TiO<sub>2</sub> And Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films For Photoelectrochemical Water Splitting", Molecules, Vol.20, Pp.1046 - 1058, (2015).
- [25] Ricardo Schrebler Et Al, "An Electrochemical Deposition Route For Obtaining  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films", The Electrochemical Society, Vol.7, Pp.110 - 113, (2006).
- [26] S. S. Shinde, R. A. Bansode, C. H. Bhosale, And K. Y. Rajpure, " Physical Properties Of Hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films: Application To Photoelectrochemical Solar Cells", Journal Of Semiconductors, Vol.32, Pp.1-8, (2012).
- [27] Beril K.Ozcelika, Celaletdin Ergun, " Synthesis And Characterization Of Iron Oxide Particles Using Spray Pyrolysis Technique", Science Direct, Vol.41, Pp.1994 - 2005, (2015).
- [28] T. Mari~No-Otero Et Al, " Effect Of Thickness In Hematite Films Produced By Spray Pyrolysis Towards Water Photo-Oxidation In Neutral Media", Science Direct, Vol.40, Pp.5831 - 5836, (2015).
- [29] Abhijit A. Yadav, T.B. Deshmukh, R.V. Deshmukh, D.D. Patil, U.J. Chavan, "Electrochemical Supercapacitive Performance Of Hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films Prepared By Spray Pyrolysis From Non-Aqueous Medium", Science Direct, Vol.606, Pp.351 – 358, (2016).

# الفصل الأول:

أكاسيد الحديد.

## تمهيد

الفصل يحوي مقدمة مختصرة لأهم سيمات أكسيد الحديد كالشكل، التركيب البلوري، الخصائص الهامة، طرق تشكل هذا المركب وأهميته البيئية والصناعية، وأهم اطواره الثلاث وسنركز في دراستنا على الطور الفا لأكسيد الحديد ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) والذي يدعى الهيماتيت لانتشاره الواسع وتوفره في الطبيعة ويعد محور موضوع المذكرة من خلال دراسة بنيته البلورية وخصائصه العامة التي تميزه عن بقية الأكاسيد وسنتناول أيضا تقديم فكرة حول التطعيم وأهم خصائص عنصر الكوبالت (Co) المستعمل في هذه العملية.

إذا فما هي الأكاسيد المعدنية وماهي اطوار وخصائص واهم استعمالات أكسيد الحديد؟

## 1.I الأكاسيد المعدنية :

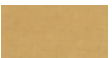

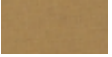





الأكاسيد المعدنية هي مركبات شائعة ومنتشرة بكثرة في الطبيعة ويمكن توليفها بسهولة في المختبر وتصنف هذه المركبات الى عوازل وأشباه نواقل ونواقل وذلك حسب تنوع وتعدد توزيع الإلكترونات في بنيتها<sup>[1]</sup>. ولهذه المركبات أهمية بالغة منذ اكتشافها بسبب خصائصها الأساسية والتطبيقات التكنولوجية الهامة. فقد كانت تستخدم قديما في صنع الفخاريات الخزفية وبظهور وتطور تقنية النانو تطورت وتعددت معها الخصائص الفيزيائية والكيميائية والبيولوجية فزادت الحاجة إليها فهي تستخدم في الصناعات كصنع الدوائر الإلكترونية الدقيقة وبطاريات الليثيوم وأنظمة البصريات غير الخطية والترنستورات والثنائيات الباعثة للضوء وأجهزة الاستشعار وفي الطاقة الشمسية ... وفي الطب أيضا كعامل أساسي في علاج السرطان وكمضادات للجراثيم والميكروبات؛ وتستخدم أيضا كمحفزات ومكافحة التلوث وكواشف للغازات وغيرها من الاستخدامات الكثيرة الهامة والمتنوعة<sup>[3,2]</sup>. وقد تعددت البحوث التي أجريت مؤخرا متضمنة تطوير منهجيات مراقبة البنية المجهرية النانومترية للأكاسيد المعدنية<sup>[4]</sup>. الأكاسيد المعدنية كثيرة ومتنوعة في الطبيعة أهمها: ثاني أكسيد التيتانيوم ( $\text{TiO}_2$ )، أكسيد الزنك ( $\text{ZnO}$ )، أكسيد البزموت ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )، أكسيد النحاس الثنائي ( $\text{CuO}$ )، و أكسيد الحديد الثلاثي ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )<sup>[5,3]</sup>.

## 2.I أكسيد الحديد :

أكاسيد الحديد هي مركبات طبيعية مشتركة شائعة ومنتشرة على نطاق واسع في الطبيعة وجدت في القشرة الأرضية (الصخور، الركاز، الماء) وفي الكائنات الحية البيولوجية (جسم الإنسان، الحيوانات، النباتات)<sup>[6]</sup>، وسبب انتشارها الواسع هو وفرة عنصر الحديد (Fe) الذي يحتل المركز الرابع بعد الاوكسجين والسيلكون والألمنيوم ويمثل 5 % من وزن القشرة الأرضية و غالبا ما نجده في حالته ثنائية التكافؤ<sup>[7]</sup>. والميزة المهمة لهذا العنصر التي تكون أكاسيد الحديد هي نشاطه كيميائيا فلا يمكن ان نجده بشكل حر فهو

يتحد مع العناصر من حوله مثلا اتحاده مع عنصر الأوكسجين (O) مشكلا بذلك مركبات تدعى أكاسيد الحديد، ويتميز في حالته النقية بلون ابيض ذو بريق رمادي وهو ناقل جيد للحرارة والكهرباء ويتميز بخواص مغناطيسية قوية، وبسبب تفاعلاته السريعة مع الماء والأوكسجين غالبا ما يتواجد في شكل أكسيد حديد على هيئات مختلفة. هناك ستة عشر نوعا من أكاسيد الحديد المعروفة إلى يومنا هذا بما فيها من أكاسيد وهيدروكسيدات، أكثرها أهمية مبينة في الجدول (1.I) تتألف الأكاسيد من عنصر الحديد (Fe) والأوكسجين (O) والهيدروكسيدات من عنصر الحديد ومجموعة الهيدروكسيل (OH) لكن تختلف من حيث التركيب والتكوين وفي تكافؤ عنصر الحديد وخصوصا في البنية البلورية<sup>[8]</sup>. تتمتع هذه الأكاسيد بخواص كهربائية ومغناطيسية نتيجة التوزيع الالكتروني لعنصر الحديد:  $[Ar]3d^64s^2$  وكذا لتتعدد البنية البلورية لمختلف أنواعها، وبغض النظر عن الحديد النقي الذي هو من المعادن (الانتقالية) الموصلة، فان مختلف أكاسيد الحديد إما شبه موصلة تزداد ناقليةهم بزيادة درجة الحرارة أو عازلة. يعتبر الهيماتيت ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) الأكثر استقرارا في الطبيعة عند الظروف الطبيعية من درجة حرارة وضغط<sup>[3]</sup>. وهو ما دعانا إلى دراسته بشكل خاص.

الجدول (1.I): أهم أكاسيد وهيدروكسيدات الحديد.<sup>[9]</sup>

الهيدروكسيدات (OH)			الأكاسيد (O)		
العنصر	الصيغة الكيميائية	اللون	العنصر	الصيغة الكيميائية	اللون
Goethite	$\alpha - \text{FeOOH}$		Ferrihydrite	$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
Akaganeite	$\beta - \text{FeOOH}$		Hematite	$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$	
Lepidocrocite	$\gamma - \text{FeOOH}$		Maghemite	$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$	
Feroxyhyte	$\delta' - \text{FeOOH}$		Magnetite	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	

### 3.I أطوار اكسيد الحديد :

لأكسيد الحديد العديد من الاطوار (16 نوع) وأهمها ما يلي:

#### 3.I. أ المغنتيت ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) :

هو معدن أكسيد الحديد الشائع ومصدر رئيسي للحديد وعضو في مجموعة الاسبنيل التي تشترك في نفس البنية ولكنها تختلف في التركيب الكيميائي و كما هو موضح في الشكل (1-I).



الشكل (1 - I) : عينة من المغنتيت<sup>[11]</sup>.

من المهم أن ندرك أن المغنيتيت ليس مزيجا بالمعنى الدقيق هو عبارة عن مادة صلبة متبلورة يتم فيها دمج ذرات الحديد المختلفة كيميائيا مع ذرات الأوكسجين. فان المغنيتيت ( $Fe_3O_4$ ) له بنية مكعبة ذات الأوجه المتمركزة<sup>[10]</sup>، وهو يختلف عن أغلب الأكاسيد الأخرى من حيث أنه يحتوي كل من الحديد الثنائي التكافؤ والثلاثي التكافؤ. ويمكن للحديد الثنائي أن يستبدل جزئيا أو كليا بشوارد ثنائية التكافؤ (Co, Mn , Zn) وهكذا فان المغنيتيت يمكن أن يكون شبه موصل نوع n، أو شبه موصل نوع p<sup>[3]</sup>. ويعد المثال النموذجي للمركب المغناطيسي القوي جدا، لديه مغنطة التشبع  $(92-90)A.m^2/kg$ <sup>[12]</sup>. يمكن ان يتأكسد المغنيتيت إلى ماغميت أو الى هيماتيت حيث بهجرة (Fe) داخل البنية وإضافة ذرات (O) ليتغير من ( $Fe_3O_4$ ) الى ( $Fe_2O_3$ )<sup>[7]</sup>.

ويستخدم صناعيا كمادة وسيطة في تصنيع مواد أخرى حاملة للحديد وقد استخدم لصنع الخرسانة عالية الكثافة للمفاعلات النووية وفي الاصباغ<sup>[11]</sup>.

- لأكسيد الحديد  $Fe_2O_3$  عدة أطوار منها:

### 3.I ب. الماغميت ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) :



يظهر من خلال الشكل (I. 2) له بنية مماثلة لبنية المغنيتيت ويختلف عنه في أن معظم ذرات الحديد فيه ثلاثية التكافؤ له هيكل مكعب يتميز بفجوات في مواقع الأوكتاهدرا، يمكن الحصول عليه عن طريق المعالجات الحرارية لأنواع أخرى من أكاسيد الحديد<sup>[13]</sup>.

الشكل (I - 2) : عينة من الماغميت<sup>[9]</sup>

للماغميت خواص مغناطيسية جيدة جعلت منه مادة كثيرة الاستعمال في الطب الحيوي<sup>[3]</sup>. وكما استخدم في التطبيقات الطبية الحيوية حيث هذه التطبيقات ثبات الجسيمات في الماء عند الأس الهيدروجيني قريبة من الظروف الفسيولوجية. لديه مغنطة التشبع  $(80-70)A.m^2/kg$ <sup>[12]</sup>. ينتشر الماغميت بشكل واسع في تربة المناطق المدارية وشبه الاستوائية<sup>[7]</sup>.

### 3.I ج. الهيماتيت ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) :



هو معدن أكسيد الحديد أو أكسيد الحديدك واسع الانتشار في الطبيعة خاصة في البيئات الرسوبية أحد خامات الحديد الرئيسية (70% من الحديد)، يعتبر الهيماتيت المركب الأكثر استقرارا من بين مختلف أنواع أكاسيد الحديد من الناحية الديناميكية الحرارية تحت

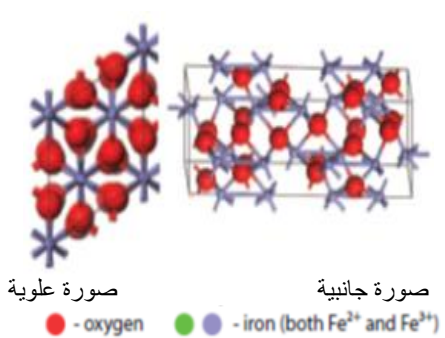

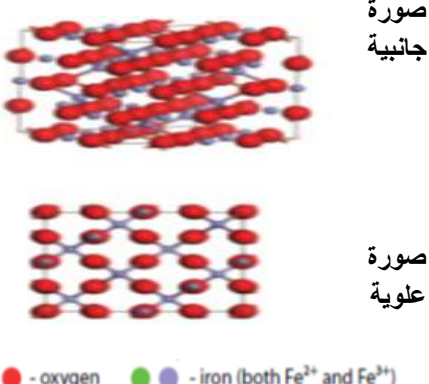
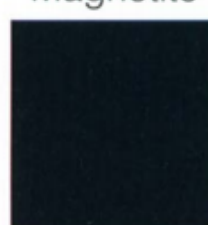
الظروف العادية لدرجة الحرارة والضغط وقد يكون مغناطيسا الشكل (I - 3) : عينة من الهيماتيت<sup>[14]</sup>

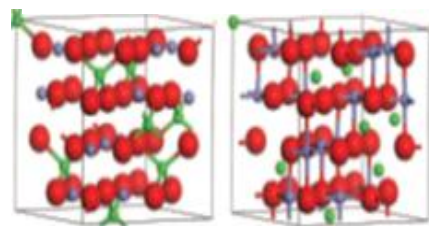
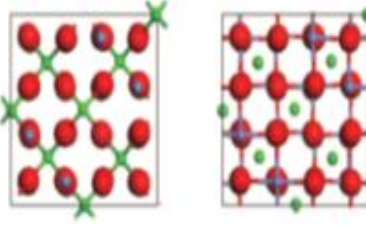

ضعيفا حيث تصل مغنطة التشبع له ب  $0.4 A.m^2/kg$  اي 0.5% من مغنطة المغنيتيت<sup>[13,12]</sup>، ولكنه عادة لا يتفاعل مع مغناطيس اليد على الاطلاق ، له خصائص أشباه الموصلات افضل ميزه تشخيصية هي اللون

وهو صديق للبيئة (غير سام) [14.10] قد لا يكون مصطلح الهيماتيت مألوفا للجميع فأصل الكلمة لاتيني يونانية (αματιπηζ) وتعني هيماتيت (haematites) وهي بحد ذاتها من أصل إغريقي مشتقة من كلمة (αμα) والتي تعني "الدم" وهذا راجع للون الأحمر الدموي لمسحوق الهيماتيت فهو أحمر داكن في الحبيبات الدقيقة لكنه يحتوي على لمعان فضي عند البلورة هذه الألوان تظهر في الشكل (3.I). له بنية شبيهة لبنية الكروندوم ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [15.14.12] ويتألف من كاتيونات ( $\text{Fe}^{3+}$ ) وايونات ( $\text{O}^{2-}$ ) لهذا المركب أهمية بالغة فهو يستعمل على نطاق واسع في التحفيز، تصفية المياه من المواد الملونة وأجهزة استشعار الغازات؛ وذلك راجع الى انخفاض تكلفته ومقاومته العالية للتآكل. ومن المعالجة الحرارية للماغيت والمغنيت نستطيع تشكل الهيماتيت يمكن أيضا أن يستعمل كمادة أولية لتكوين الماغنتيت والماغيت [3].

تلخص اهم الاختلافات في الخصائص بين هذه الاطوار في الجدول التالي:

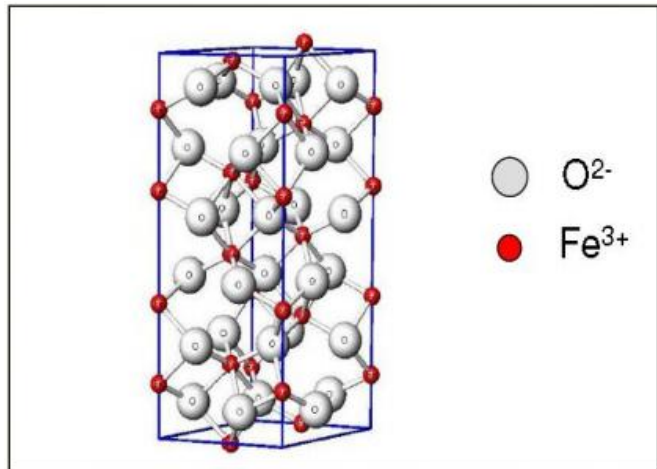
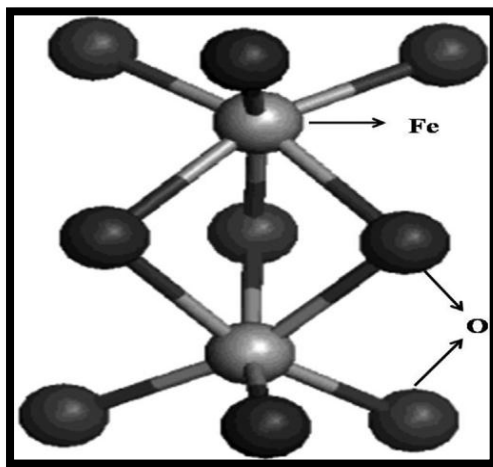
الجدول ( 2. I ) : بعض الخصائص لأطوار أكاسيد الحديد [12.3].

الخصائص الإلكترونية	هيكل البلورة	الصيغة الكيميائية	الاسم
نصف ناقل من نوع n Gap = 2.2 eV	 <p>صورة جانبية صورة علوية ● - oxygen ● - iron (both Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup>)</p>	hcp سداسي الشكل (سداسي منتظم) R3c (أكسيد الالمنيوم) في مواقع ثماني السطوح (الاوكتاهدرا)	Haematite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
نصف ناقل من نوع n أو p Gap = 0.1 eV (demimétal)	 <p>صورة جانبية صورة علوية ● - oxygen ● - iron (both Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup>)</p>	CCP مكعب Fd 3m (الاسبنيل المعكوس) مواقع تيتراهدرا ( $\text{Fe}^{3+}$ ) وثمانى السطوح ( $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}$ )	Magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

نصف ناقل من نوع n Gap = 2.01eV	صورة جانبية  صورة علوية  ● - oxygen    ● - iron (both Fe <sup>2+</sup> and Fe <sup>3+</sup> )	مكعب أو رباعي الزوايا Fd3m (Fe <sup>3+</sup> ) في مواقع ثماني السطوح والرباعي	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Maghemite 
---	---	---	--------------------------------	--

#### 4.I البنية البلورية للهيماتيت ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) :

للهماتيت نفس البنية البلورية لأكسيد الألمنيوم ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) الذي يتبلور في النظام المعين يتكون الهيكل من كومة صغيرة من الأنيونات حيث تشغل ( $\text{Fe}^{3+}$ ) في مواقع ثماني السطوح (الاوكتاهدرا) كل كاتيون ( $\text{Fe}^{3+}$ ) يحيط به ستة من الأنيون ( $\text{O}^{2-}$ )<sup>[16, 12]</sup> والتي تترايط بالتقاسم أي تقاسم الوجه ويتم تكديسها بالتوازي مع اتجاه c<sup>[7]</sup>. وهو شبه موصل من نوع n يملك فاصل طاقي حوالي 2eV<sup>[17]</sup>. البنية البلورية لخلية أساسية للهيماتيت مبينة في الشكل (4 - I). ولقد حددت مواقع الذرات من ثم معاملات الشبكة البلورية بشكل دقيق من قبل R.L. Blake خلال عام 1966 حيث: (c=13.772 Å و a=b=5.038Å)<sup>[18,3]</sup>.



الشكل (4 - I) : خلية أساسية لمركب الهيماتيت<sup>[17, 15, 10]</sup>.

### 5.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للهيماتيت ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) :

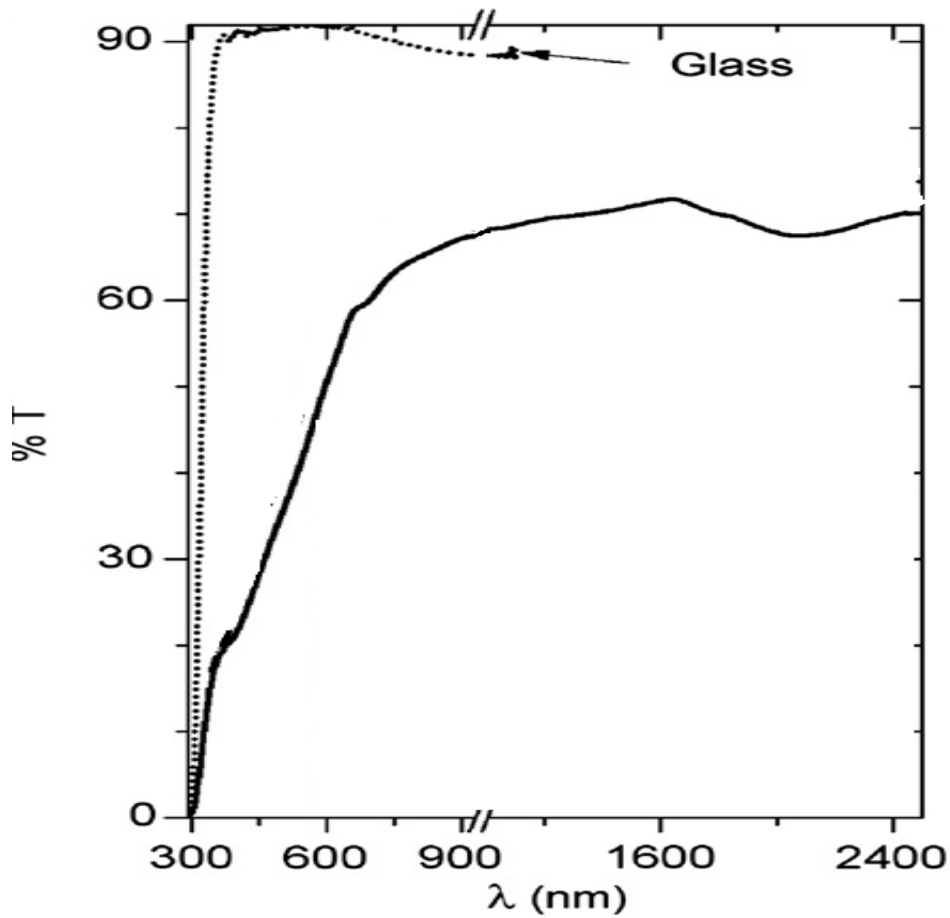
الهيماتيت أحد مركبات الحديد الأكثر استقراراً قاعدياً أساساً ولو أنه يظهر سلوكاً امفوتيري بدرجة ضئيلة، وخصائص بارامغناطيسية عالية، يمكن تلخيص أهم خواصه الفيزيائية والكيميائية في الجدول (3.I).

الجدول (3.I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للهيماتيت<sup>[19,18]</sup>:

خصائص الهيماتيت ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )	
حجر الحديد	الاسم المعدني
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	الصيغة الكيميائية
سداسية	البنية البلورية
$R\bar{3}C$	الزمرة الفضائية
$a=b=5.038\text{\AA}$ . $c=13.772\text{\AA}$	ثوابت الشبكة البلورية
159.79 g/mol	الكتلة المولية
صلب بلوري	المظهر
بني محمر	اللون
1565°C	درجة الانصهار
غير منحل في الماء	الذوبانية
2ev	الفصل الطاقى
5.242 g/cm <sup>3</sup>	الكثافة
من رتبة ( $10^{11} \Omega$ )	المقاومة الكهربائية

### 6.I الخصائص الضوئية للهيماتيت ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) :

يتميز أكسيد الحديد (الهيماتيت) بامتصاص عالٍ في المجال فوق البنفسجي مما يدل على أن الانتقالات الإلكترونية هي انتقالات مباشرة<sup>[21,20]</sup>. إضافة إلى ذلك فهو يتميز بنفاذية عالية في المجال المرئي والأشعة تحت الحمراء القريبة تصل إلى حوالي 70% الشكل (5.I) يمثل منحنيات النفاذ لشريحة من أكسيد الحديد (الهيماتيت) ولشريحة زجاجية اتخذت كمرجع<sup>[21,16]</sup>.



الشكل (5 - I) : منحنى النفاذية لأكسيد الحديد [22.21].

## 7.I الخصائص المغناطيسية للهيماتيت ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) :

يتركب الهيماتيت من وجهة نظر الكترونية من الشاردين ( $\text{Fe}^{3+}$ ) و ( $\text{O}^{2-}$ ) ، تملك الشاردة ( $\text{Fe}^{3+}$ ) التشكيل الإلكتروني:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ ، إن الكترونات التكافؤ  $3d$  هي مصدر الخصائص الإلكترونية المغناطيسية وكذا بعض الخصائص الطيفية. يملك الهيماتيت خاصية فيرو مغناطيسية ضعيفة في درجة حرارة الغرفة مقارنة بكل من المغنتيت و الماغميت، تجدر الإشارة إلى أن معظم الخصائص بما فيها المغناطيسية تتغير حسب الهيئة التي تتواجد عليها المادة من حيث شكل وحجم جسيماتها المشكلة لها [22.21].

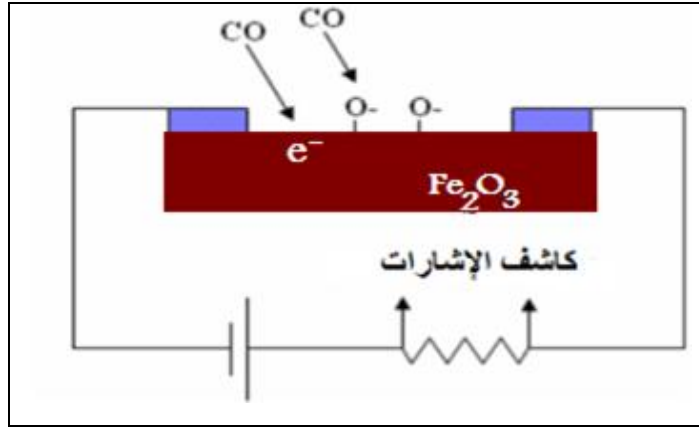
تم تحديد البنية المغناطيسية للهيماتيت بواسطة Shull et al عام 1951م [10].

## 8.I استعمالات أكسيد الحديد:

يستعمل أكسيد الحديد في عدة مجالات إما أن يكون على شكل مساحيق أو على شكل شرائح رقيقة فيمكن استخدامه في ما يلي أهمها :

✓ **الكشف عن الغاز** [7]: وهي واحدة من أكثر الاستخدامات اتساعا في مجال رصد ومراقبة تلوث الهواء والكشف عن الغازات السامة ، من المعروف ان الموصلية الكهربائية لأكاسيد المعادن في درجة

الحرارة العالية جدا يعتمد بقوة على تركيز الغازات القابلة للاشتعال و بالإضافة الى الخصائص الحساسة كسرعة الاستجابة والاستقرار على المدى الطويل وايضا لبنية اكاسيد الحديد التي هي من نوع الاسبينيل اي المرغوب والاكثر حساسية في هذا المجال والضرورية لاستجابة سريعة بما فيه الكفاية حيث تمتاز الأفلام الرقيقة من ( $Fe_2O_3$ ) بالزيادة في الموصلية الكهربائية عند اتصالها مع الغازات والابخرة وهذه الميزة تنسب الى اشباه الموصلات من نوع (n) جعل منها مواد مرغوبه في هذا المجال<sup>[23]</sup>.



الشكل ( I - 6 ) : رسم تخطيطي يوضح جهاز تحسس غاز ثنائي اكسيد الكربون  $CO_2$  يعتمد على

الاعشية الرقيقة لأكسيد الحديد الثنائي ( $\alpha-Fe_2O_3$ )<sup>[24]</sup>.

✓ **التحفيز الضوئي** : هي طريقة بديلة لمعالجة الملوثات العضوية في الماء<sup>[10]</sup>. ويعتبر اكسيد الحديد احد الأدوات التي تستعمل في التحفيز من خلال اثاره اشباه الموصلات بواسطة اشعاع خفيف ذو طول موجي اقل من (385nm) المقابل لطاقة أكبر او تساوي عرض الفاصل الطاقي والذي يوافق انتقال الكتروني من عصابة التكافؤ (BV) إلى نطاق التوصيل (BC) مما يساهم في تحفيز الخواص الكهربائية<sup>[25]</sup>.

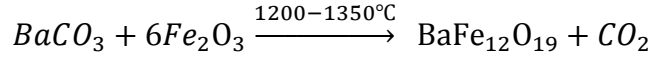
✓ **بطاريات الليثيوم** : استخدامات بطاريات الليثيوم لوقت طويل بفضل قدرة التخزين العالية .

✓ **علاج السرطان**: تستخدم اكاسيد الحديد على نطاق واسع في البيولوجيا الحيوية<sup>[25]</sup>. وكعوامل مضادة للجراثيم والبكتيريا<sup>[10-8]</sup>.

✓ **معالجة المياه من التلوث** <sup>[27, 26]</sup> : أظهرت الدراسات السابقة أن الرمال المغلفة بأكاسيد الحديد لديها كفاءة عالية لإزالة الملوثات المختلفة من المياه / مياه الصرف الصحي <sup>[29, 28, 27]</sup>.

✓ **الأصباغ**: تملك أكاسيد الحديد صفات محبوبة للغاية، فهي تبدي مجالا من الألوان الفريدة والجذابة والمستقرة كاللون الأحمر للهماتيت إلى اللون البني والاسود للمغنتيت <sup>[30]</sup> إذ أنها مضادة للشحوب وكذا عالية المقاومة للأحماض مما يجعلها قابلة للاستخدام كأصباغ للأبواب الخارجية والداخلية <sup>[23]</sup>.

✓ إنتاج المركبات الحديدية: تستعمل الأكاسيد وهيدروكسيدات الحديد كمادة أولية في إنتاج المركبات الحديدية. فمثلا حديد الباريوم الصلب  $BaFe_{12}O_{19}$  ينتج من خلال أكسيد الحديد وفق التفاعل التالي :



و حديد الباريوم ذو مظهر بني وذو خصائص مغناطيسية منتظمة تجعل منه مادة متعددة الاستخدامات؛ فهو يستعمل كمركبات مضادة للتزوير في الأشرطة المغناطيسية على بطاقات التعريف والصكوك البريدية. هنالك أيضا العديد من التطبيقات البيئية والحيوية لأكاسيد الحديد كتحسين التربة الزراعية (الطين الأحمر) وتطوير أطعمة الحيوانات وإنتاج المخصبات [23].

## 9.I تطعيم الأكاسيد المعدنية :

هي إضافة نسبة قليلة ومحدودة من الشوائب (Impurities) إلى بلورة شبه الموصل وتدعى هذه العملية بالتطعيم (التشويب) (Doping) وتعرف كمية الشوائب المضافة بنسبة التطعيم.

إن إضافة ذرات شائبة إلى أشباه الموصلات النقية بنسب قليلة تعمل على زيادة التوصيلية لهذه المواد وكذلك تعطينا إمكانية التحكم في كثافة الإلكترونات الحرة الموجودة في شبه الموصل، أو كثافة الفجوات فيه وبصورة مستقلة أي ظهور نوع واحد من حاملات الشحنة وتضائل أو اختفاء النوع الآخر لهذا فإن شبه الموصل المطعم يصنف إلى نوعين رئيسيين هما شبه الموصل من النوع السالب (n-type) وشبه الموصل من النوع الموجب (p-type) ، أما عند زيادة التطعيم بأعلى من الحد المقرر عندها ستعمل الذرات الشائبة على إعاقة حركة حاملات الشحنة ومن ثم تقليل التوصيلية الكهربائية [31].

إن الأكاسيد المعدنية عموما تكون نصف ناقلة و تمتلك فاصل طاقي عريض ، ويمكن أن يرمز لها بالرمز (MO) حيث تمثل M الذرة المعدنية و O ذرة الأكسجين. تم أول تطعيم للأكاسيد المعدنية (من نوع n) في 1947 من طرف العالم J.M.Mochel [24] ، حيث عمد إلى تطعيم أكسيد القصدير ( $SnO_2$ ) بالأنتموان (Sb) تلتها في السنوات الأخيرة عدة دراسات حول التطعيم من (نوع p).

### 1.9.I التطعيم من نوع n :

يعتمد هذا النوع من التطعيم على استبدال ذرات المعدن بذرات تفوقها في عدد الكترونات التكافؤ، ويعتمد ذلك على حجم التطعيم ومدى انحلاله وذوبانه في شبكة الأكاسيد المعدنية . كما وأنه يمكن تطعيم أكاسيد الحديد بالعناصر التالية : الفلور (F)، الأنتموان (Sb)، النيوبيوم (Nb)، التنتالوم (Ta)، وكذلك بعض المعادن والمتمثلة في: النحاس (Cu)، الكوبالت (Co) والنيكل (Ni). حتى أكسيد الزنك الذي يطعم عموما بالألمنيوم (Al) يمكن أن يطعم كذلك بالغالسيوم (Ga) والأندنيوم (In) [31].

### 2.9.I التطعيم من نوع p

تكون الأكاسيد المعدنية في حالتها الأساسية من نوع (n) وبالتالي فإن تطعيم من نوع (p) للأكاسيد المعدنية بقي محل البحث والدراسة خلال السنوات الأخيرة. ويعتبر أكسيد الزنك (ZnO) المطعم بنوع (p) هو الشائع

والأكثر دراسة ويتم الحصول عليه باستبدال الأكسجين بواسطة ألنيوم الأزوت (Al -N) وكذلك الأزوت (N) [31].

الشكل (5.I) يبين البنية الموافقة لعصابات الأكاسيد المعدنية النقية والمطعمة فالجزء الرمادي يمثل الحالة المشغولة، أين تكون ( $E_g^0$ ) تمثل الفاصل الطاقي للمادة الأساسية و ( $E_g$ ) تمثل قيمة الفاصل الطاقي بعد التطعيم [32].

$$E_v^0(k) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_v^*} \quad (1.I)$$

$$E_c^0(k) = E_{g0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*} \quad (2.I)$$

حيث :  $\hbar$  : يمثل قيمة ثابت بلانك المختزلة ( $\hbar = 2\pi\hbar$ )،  $m^*$  : الكتلة الفعالة للإلكترون

إن التغير في الفاصل الطاقي ناجم عن التطعيم، فالزيادة في قيمة الفاصل الطاقي نتيجة لتركيز حاملات الشحنة كما يتوضح من خلال المعادلة التالية :

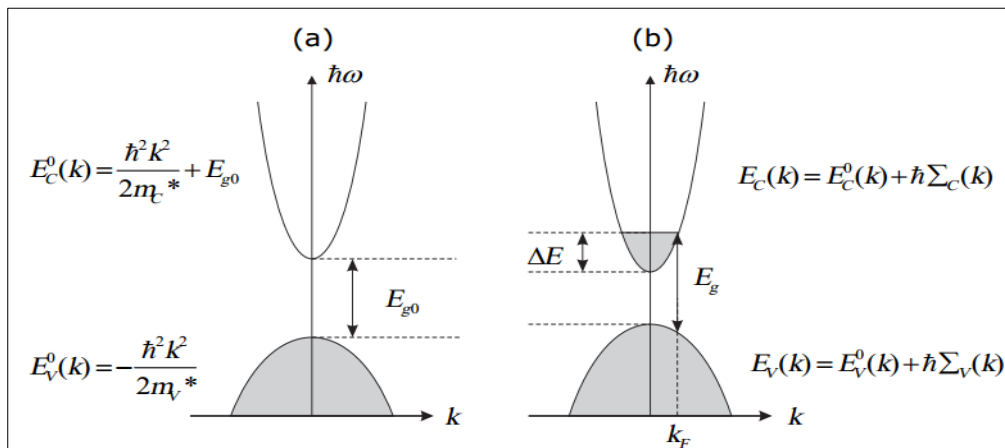
$$\Delta E_g = E_g - E_g^0 \quad (3.I)$$

$E_g^0$  : الفاصل الطاقي الأصلي (يوافق المادة غير المطعمة).

$\Delta E_g$  : مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقي (مقدار موجب) ناتج عن فعل Burstein-Moss [32].

وتعطى قيمة  $\Delta E_g$  وفقا لنظرية Burstein-Moss كالتالي [32] :

$$\Delta E_g = \Delta E = \frac{\hbar^2}{(2m_{vc}^*)(3n_e\pi^2)^{-2/3}} \quad (4.I)$$



الشكل (7 - I) : تمثيل تخطيطي لبنية العصابة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b) [33].

## 5.I الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت (Co):



يعد الكوبالت أحد العناصر الكيميائية الانتقالية المهمة في الطبيعة يصنف في زمرة الحديد التي تشمل اضافة الى الكوبالت في هذه الزمرة : الحديد Fe (Z =26) والنيكل Ni (Z =28). يتميز بصلابته العالية ولمعانه وارتفاع درجة انصهاره وغلبيانه وله الكثير من الخصائص المشابهة للحديد والنيكل ويعد مادة مغناطسية بامتياز وقد اكتشفه الكيميائي السويدي كيوركبرانت G.Brandt في عام 1735م واستخلصه من خاماته.

من الصعب تحديد المعلومات الخاصة بالكوبالت فالكوبالت الصلب يتبلور في بنية سداسية مدمجة مع معلومات حجم الشبكة  $a=2.51\text{\AA}$  يكوّن الكوبالت 0.00023% وزناً من القشرة الأرضية ويأتي ترتيبه الثلاثين من حيث الانتشار ويعد المصدر الأساسي للنيكل و هذه الخامات توجد في كندا، و جمهورية الكونغو الديمقراطية (سابقاً زائير) وزامبيا<sup>[34]</sup>.

الشكل ( I - 8 ) : عينة من معدن الكوبالت<sup>[34]</sup>.

يستخدم الكوبالت في نطاق واسع في الصناعة والعلاج الإشعاعي فسبائكه المقاومة حرارياً تستخدم في محركات التوربينات الغازية للطائرات، والمحركات النفاثة وغيرها من المعدات الثقيلة التي تتعرض لحرارة عالية، اما السبيكة مع الفولاذ والمعروفة باسم فولاذ الكوبالت تستعمل لصنع المغناطيس الدائمة المستعملة في أجهزة الراديو والتلفاز، ونضراً لصلابته له العديد من الاستخدامات كالقطع والثقب وايضا في إنتاج الاحبار والاصباغ ومجففات الطلاء والسيراميك وكمحفز للتفاعلات، وحديثاً استخدمت مركبات الكوبالت في صناعة بطاريات الهواتف الذكية والأجهزة الإلكترونية المحمولة والسيارات الكهربائية كما استعملت في اللوحات الرقمية وغيرها<sup>[35,34]</sup>.

الجدول ( I - 4 ) : الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت <sup>[34]</sup>(Co).

خصائص معدن الكوبالت Co	
الكوبالت - $^{27}\text{Co}$ - ( Z=27 )	الاسم الكيميائي - الرمز الكيميائي - العدد الذري
$[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$	التوزيع الإلكتروني
فلزي انتقالي	تصنيف العنصر
نظام بلوري سداسي	البنية البلورية
رمادي فلزي	اللون
58.933195 g/mol	الكتلة المولية
125 pm	نصف القطر الذري
صلب بلوري	المظهر
1495°C	درجة الانصهار
غير منحل في الماء	الذوبانية
( عند $T = 20^\circ\text{C}$ ) 62.4 nΩ.m	المقاومة الكهربائية
8.90 g/cm <sup>3</sup>	الكثافة ( عند درجة حرارة الغرفة )
24.81 J/mol. K	السعة الحرارية المولية ( عند $T = 25^\circ\text{C}$ )

تطرقنا في هذا الفصل إلى أهم أكاسيد الحديد المتوفرة بكثرة في الطبيعة، وذلك بالتعرف على مختلف خصائصها ثم عرجنا إلى أكثر هذه الأنواع استقراراً وهو الهيماتيت من خلال دراسة خصائصه الفيزيائية المميزة وأهم تطبيقاته. وإيضاً قدمنا فكرة حوله التطعيم وأهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية لعنصر الكوبالت. في الفصل الموالي سنسلط الضوء على مختلف أساليب تشكل الطبقات الرقيقة وأهم التقنيات المتبعة في ترسيب ومعاينة الأغشية الرقيقة لهذه الأكاسيد.

## قائمة مراجع الفصل الأول:

- [1] Tariq Jan, Javed Iqbal, Muhammadismail, Noor Badshah, Qaisar Mansoor, Aqsa Arshad, Qazim .Ahkam , "Synthesis, Physical Properties And Antibacterial Activity Of Metal Oxides Nanostructures ", Materials Science In Semiconductor Processing, Vol. 21,Pp. 154–160,2014
- [2] Attarad Ali· Hira Zafar·Muhammad Zia·Ihsanul Haq' Abdul Rehman Phull'Joham Sarfraz Ali'Altaf Hussain," Synthesis, Characterization, Applications, And Challenges Of Iron Oxide Nanoparticles", Nanotechnology, Science And Applications, Vol. 9,Pp. 49–67,(2016).
- [3] Odile Bezencenet " Propriétés Et Couplage D'échange Dans Le Système Modèle :Co/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) ", Thèse Docteur En Science De L'université Paris-Vi, Discipline Science Des Matériaux, 10 Septembre (2008).
- [4] Noor Al- Huda H. Abd Al-Husain, " Effect Of Thickness On Some Optical Properties Of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films Prepared By Chemical Spray Pyrolysis Technique", University Of Baghdad, (2013).
- [5] Laurent Puech "Elaboration Et Caractérisations De Couches Minces De Magnétite Pour Des Applications Micro Bolométriques ",Thèse Doctorat De L'université De Toulouse, 3 Décembre 2009
- [6] Souad Kendouli , Préparation Et Fonctionnalisation De Quelques Préparation Et Fonctionnalisation De Quelques Nanostructures Sous Forme Nanostructures Sous Formede Nanofibres De Nanofibres De Nanofibres , Universite Mentouri De Constantine (2012).
- [7] Manoranjan Arakha , Devyani Samantarrai, Tapan Kumar Panigrahi, Bairagi C Mallick"Antimicrobial Activity Of Iron Oxide Nano Particle Upon Modulation Of Nanoparticlebacteria Interface", Scientific Reports,(2015).
- [8] L. Dghoughi, B. Elidrissi, C. Bernède, M. Addou,M. Alaoui Lamrani, M. Reagraui, H. Erguig, ," Physico-Chemical, Optical And Electrochemical Properties Of Ironoxidethin Films Prepared By Spray Pyrolysis", Science Vol.253,Pp. 1823–1829,(2006).
- [9] Deer, W. A., Howie, R. A. &Zussman, J. (1996). An Introduction To The Rock-Formingminerals, 2nd Edition. Prentice Hall.
- [10] Bazine Abdelmadjid. Elaboration Par Sol-Gel Et Caracterisation D'oxyde Metallique (Type :  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Aux Propries Photocatalytiques. Universite Des Freres Mentouri – Constantine1 (2017).
- [11] K. A. Al-Saad, M. A. Amr, D. T. Hadi, R. S. Arar, M. M. Al-Sulaiti, T. A. Abdulmalik, N. M. Alsahamary, J. C. Kwak, "Iron Oxide Nanoparticles: Applicability For Heavy Metal Removal From Contaminated Water", Arab Journal Of Nuclear Sciences And Applications, Vol.45,Pp. 335–346, (2012).
- [12] [Http://Fr.Wikipedia.Org/W/Index.Php?Title=Oxyde\\_De\\_Fer%28iii%29&Oldid=90384978](http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Oxyde_de_Fer%28iii%29&oldid=90384978)
- [13] R. M. Comell, U. Schwertmann,"The Ironoxides ",Tecnische Universita Munchen Institut Bodenkunde 85354 Freising Germany, 2003
- [14] Odile Bezencenet. Propriétés Et Couplage D'échange Dans Le Système Modèle : Co/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Matière Condensée [Cond-Mat]. Université Pierre Et Marie Curie - Paris Vi, 2008. Français.
- [15] O. Bezencenet, «Propriétés Et Couplage D'échange Dans Le Système Modèle: Co/  $\alpha$  -

- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)», Thèse De Doctorat, Université Paris-Vi, (2008).
- [16] Gnanaprakash Et Al. (2006) ,Belin Et Al. (2007).
- [17] L. Truffault, «Synthèse Et Caractérisation De Nanoparticules A Base D'oxydes De Cérium Et De Fer Pour La Filtration Des Uv Dans Les Produits Solaires», Thèse De Doctorat, Université D'orléans. (2010).
- [18] Maneeshamishra, Doo-Man Chun" A-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> As A Photocatalyticmaterial: A Review", Sciencedirect, Vol.498 ,Pp. 126–141,(2015).
- [19] A. R. West, "Basic Solid State Chemistry ", John Wiley And Sons, (1999).
- [20] Mme Nadour Epouse Hamidouche Hassina," Synthèse Par Co-Précipitations Dun Oxyde Mixte De Fer Et De Chrome Et Caractérisation Physico-Chimique", Université Mouloud Mammeri De Tizo-Ouzou,(2012).
- [21] Bruno Mauvernay," Nanocomposites D'oxydes De Fer En Couches Minces.Etudes De Leur Elaboration Et De Leurs Propriétés Envues De Leur Utilisation Comme Matériaux Sensibles Pour La Détection Thermique", Thèse Doctorat De L'université De Toulouse, Science Et Génie Des Matériaux (2007).
- [22] Wei Wu, Zhaohui Wu, Taekyung Yu, Changzhong Jian Gand Woo-Sik Kim," Recent Progress On Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Surface Functional Strategies And Biomedical Applications ",Science And Technology Of Advanced Materials, Vol. 16, (2015).
- [23] Marimuthu Margabandhu, Sechassalom Sendhlnathan, S. Maragathavalli, V. Karthikeyan& B. Annadura, "Synthesis Characterization And Antibacterial Activity Of Iron Oxide Nanoparticles",Global Journal Of Bio-Science And Biotechnology, Vol. 4,Pp. 335–341, (2015).
- [24] A .Bally , "Electronic Propriétés Of Nano-Crystalline Titanium Dioxide Thin Films ",Thèse Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale De Lausanne,(1999).
- [25] P. K-J. Robertson, Semi-Conductor Photo Catalysis: An Environmentally Acceptable Alternative Production Technique And Effluent Treatment Process. J. Cleaner Prod. 4 (N° 3-4) (1996) 203 – 212
- [26] Dhermendr K .Tiwari, J. Behari And Prasenjit Sen," Application Of Nanoparticles In Waste Water Treatment", World Applied Sciences Journal, Vol.3 ,Pp. 417–433, (2008).
- [27] Hooshang Parham, Behroz Zargar, Monir Rezazadeh, " Removal, Pre Concentration And Spectro Photo Metric Determination Of Picric Acid In Water Samples Using Modified Magnetic Iron Oxide Nanoparticles As An Efficient Adsorbent ", Materials Science And Engineering C, Vol.32, Pp.2109 - 2114, (2012).
- [28] G. Zelmanov, R. Semiat, "Iron (Fe<sup>+3</sup>) Oxide/Hydroxide Nanoparticles-Based Agglomerates Suspension As Adsorbent For Chromium (Cr<sup>+6</sup>) Removal From Water And Recovery ", Separation And Purification Technology, Vol.80, Pp.330 - 337, (2011).
- [29] A.S.AL-Hobaib, Kh.M.AL-Sheetan, L.El Mir "Effect Of Iron Oxide Nanoparticles On The Performance Of Polyamide Membrane For Ground Water Purification", Materials Science In Semi-Conductor Processing, (2011).
- [30] U.T. Lam, R. Mammucari, K. Suzuki, N.R. Foster, Industrial& Engineering Chemistry Research. 47 (3) (2008) 599.
- [31] A. RAHAL, " Elaboration Des Verres Conducteurs Par Déposition De Zno Sur Des Verres Ordinaires ", UNIVERSITE D'ELOUED, (2013).
- [32] O.Boussoum , "Etude De L'effet D'une Couche Mince De Tio<sub>2</sub> Sur Les Paramètres D'une Cellule Solaire Au Silicium ".Thèse De Magister ,Université Mouloud Mammeri De Tizi-

- Ouzou, (2011).
- [33] J.M. Dekkers , "Transparent Conductingoxides On Polymericsubstrates By Pulsed Laser Deposition", Ph.D. Thesisuniversity Of Twente, Enschede, The Netherlands, (2007).
- [34] <https://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt>.02/04/2018.
- [35] Greenwood ،Norman N.،Earnshaw ،Alan (1997). Chemistry Of The Elements ( الطبعة الثانية). Butterworth-Heinemann. 1119–1117 صفحات. Isbn 0-08-037941-9.

# الفصل الثاني:

طرق الترسيب و المعاينة.

## تمهيد:

في الفصل الأول تناولنا بعض التعريفات والخصائص للأكاسيد المعدنية ومن بينها أكسيد الحديد الثلاثي بشكل عام، وفي هذا الفصل سنعرض على عنصر هام في هذه المذكرة وهو الأغشية (الطبقات) الرقيقة. تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص ومميزات لا تكون متوفرة في تراكيب المواد الأخرى كما إن التطور الكبير الذي يشهده مجال الأغشية الرقيقة أدى إلى تنوع البحوث الخاصة بدراسة الخواص الفيزيائية لها بهدف تحضير أغشية رقيقة ذات مواصفات و خصائص على درجة كبيرة من النقاوة و الدقة. يعرض هذا الفصل مفهوم الطبقات الرقيقة و طرق نموها ومبدأ ترسيبها وكذا أهم الطرق الفيزيائية و الكيميائية المستعملة في صناعة أغشية رقيقة من أكسيد الحديد الثلاثي.

## 1.II الأغشية الرقيقة:

### 1.1.II مفهوم الأغشية الرقيقة :

يعد ترسيب المواد بشكل أغشية رقيقة (على هيئة طبقة واحدة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكرونا واحدا ) أحد الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية و الكيميائية؛ إذ تعتبر فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة و الذي تبلور عنها و أصبح فرعاً بحد ذاته. فمن حيث المبدأ الطبقة الرقيقة لمادة معينة هي ترتيب لعناصر المادة في بعدين (مستوي ) بحيث يكون البعد الثالث صغيراً جداً، يعرف هذا البعد بالسمك، و يكون هذا الأخير صغيراً و يعبر عنه من رتبة النانومتر، هذا السمك يتغير من مادة لأخرى وفي الغالب يكون تبعاً للخواص الفيزيائية لهذه المواد، الفرق الجوهرى بين المادة في الحالة الصلبة و حالة الطبقات الرقيقة يتمثل في أنه في حالة المادة الصلبة عموماً نهمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص، و لكن في حالة الطبقات الرقيقة على العكس من ذلك فإن تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب؛ حيث كلما زاد انخفاض السمك زاد تأثير السطوح في الخصائص العامة للمادة<sup>[1]</sup>. إن الشرائح الرقيقة تمكن من توفير خواص الحجم على سطوح رقيقة بالتالي تمكن من الاقتصاد في استخدام مواد مقابل الحفاظ على الخواص الفيزيائية التي يوفرها الحجم.

الميزة الثانية الأساسية للطبقات الرقيقة هي الآلية المتبعة في تصنيعها، بحيث ترسب الطبقات الرقيقة دائماً على ركيزة تستند إليها، ووفقاً لهذا يجب الأخذ بعين الاعتبار هذه الحقيقة أثناء تصميم الطبقة وهي أن طبيعة الركيزة لها أثر كبير على الخصائص البنيوية للطبقة الرقيقة المرسبة عليها<sup>[3,2]</sup>.

## 2.1.II مبدأ ترسيب الاغشية الرقيقة :

لترسيب شريحة رقيقة من مادة معينة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة؛ بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى "Van der Waals" أو تتفاعل كيميائياً معها؛ حيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات و قد تكون ذرات<sup>[4]</sup>، أما بالنسبة لوسط النقل فقد يكون سائل أو غاز أو الفراغ :

✓ **حالة وسط النقل سائل:** تمتاز هذه الطريقة بسهولة استخدامها، ويرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة و كمثال على هذا نذكر طريقة "هلام سائل" (sol-gel).

✓ **حالة وسط النقل الغازي أو الفراغ:** يعتبر هذا الوسط الأكثر استخداماً في مختلف طرق الترسيب مثل الترسيب الكيميائي للأبخرة، و يختلف الوسط الغازي عن وسط الفراغ في قيمة متوسط المسار الحر للجزيئات (المسار بين التصادمين).

تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة، فكل طريقة ميزات معينة واختيار الطريقة ناجم عن عدة حيثيات؛ إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على شرائح جيدة<sup>[2]</sup>.

## 3.1.II آلية نمو الأغشية الرقيقة :

رغم اختلاف طرق الترسيب المستخدمة في تشكيل الطبقات الرقيقة إلا أنها تشترك في أنها تتضمن عموماً ثلاث مراحل أساسية:

✓ إنتاج المواد المرسبة ( أيونات، جزيئات ...).

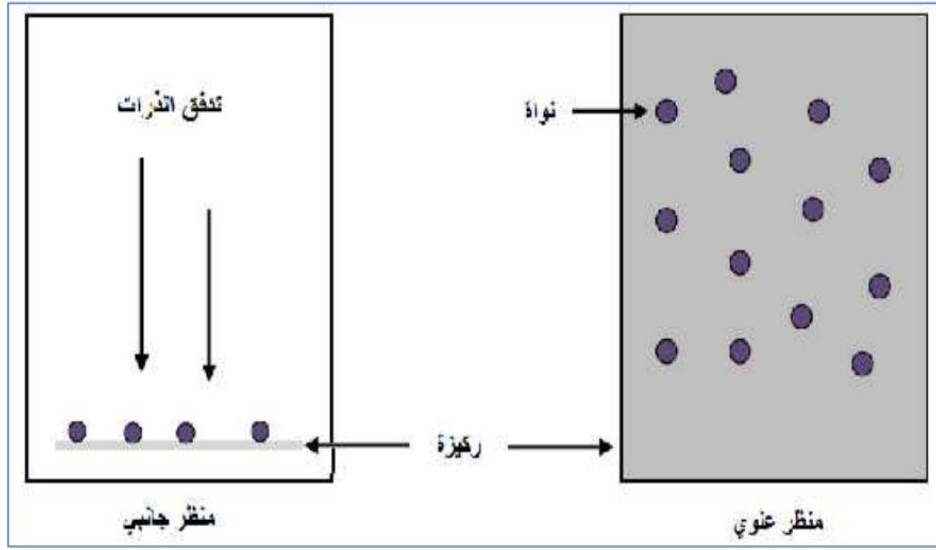
✓ نقل المواد المرسبة للركيزة

✓ تكثيف المواد المرسبة على الركيزة، لتشكيل شرائح صلبة<sup>[5]</sup>.

## 4.1.II مراحل نمو الأغشية الرقيقة :

### ♣ مرحلة التنوي ( La nucléation ):

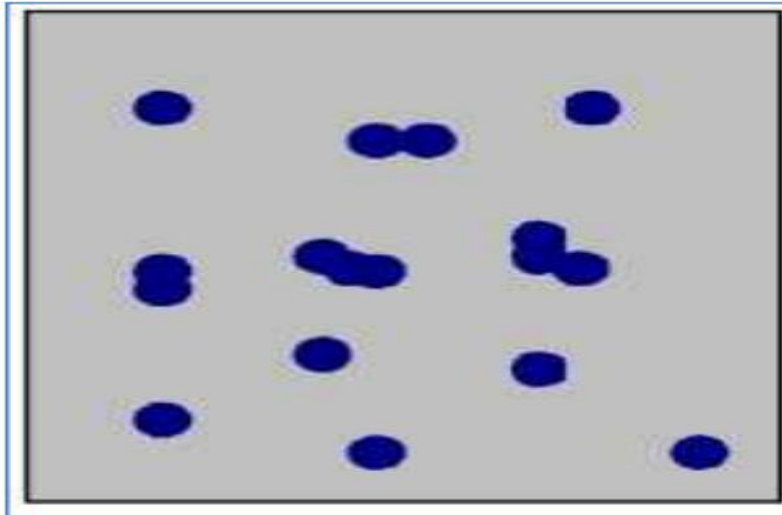
في هذه المرحلة يظهر على الواجهة العلوية للركيزة تجمعات عناصر صغيرة من المادة المترسبة ترافق هذه الظاهرة أو هذه المرحلة تغيرات تطراً على حالة المادة؛ بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة وتشكل ما يسمى بالتجمعات وتسمى أيضاً بالأنوية المنشأة<sup>[3,2]</sup>. كما هو موضح في الشكل (1.II) :



الشكل ( II-1 ) : رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات للطبقات الرقيقة. (أ) : تدفق الذرات على الركيزة. (ب) : تشكل الذرات على الركيزة<sup>[3]</sup>.

#### ♣ مرحلة الالتحام (La coalescence) :

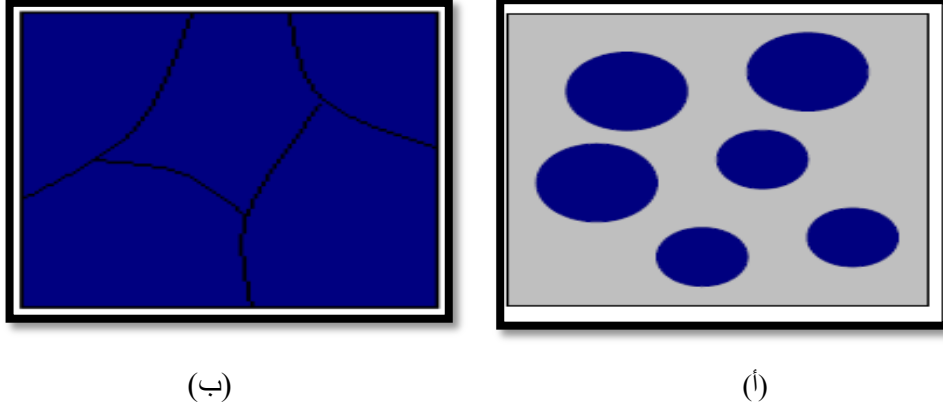
عند زيادة حجم النوى في المرحلة السابقة تلتحم فيما بينها وتقترب من بعضها لتشكل طبقة تغطي تدريجيا الركيزة<sup>[6]</sup>. يوضح الشكل (II.2) هذه المرحلة.



الشكل ( II - 2 ) : مخطط يوضح مرحلة الالتحام بين النوى<sup>[3]</sup>.

## ♣ مرحلة النمو : ( La croissance ) :

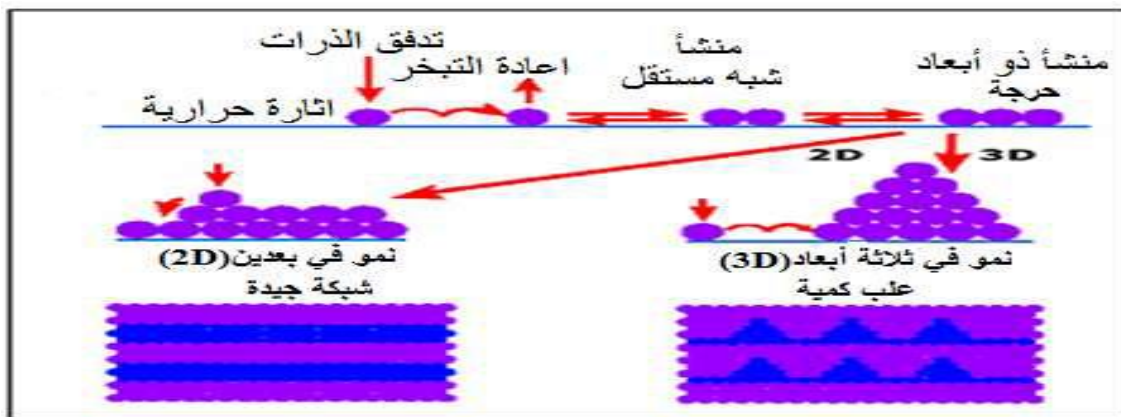
مرحلة النمو هي الخطوة الأخيرة في تشكل الطبقة حيث يزيد حجم الطبقة التي تغطي الشريحة و يزداد اقترابها من بعضها لتلتحم وتملأ الفجوات عن طريق الزيادة في درجة حرارة الركيزة<sup>[7]</sup> والشكل (3.II) يوضح مرحلة النمو



الشكل (II - 3): رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة. (أ) الخطوة الأخيرة للالتحام. (ب) نمو الطبقة الرقيقة<sup>[3]</sup>.

## 5.1.II أنماط نمو الأغشية الرقيقة :

لوحظ تجريبيا وجود ثلاثة أنماط لنمو الطبقات الرقيقة : نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D) حيث تنمو الطبقة بالتوازي مع الشريحة، إذ يتم ترسيب الذرات على شكل طبقة على الركيزة و يدعى عادة بنمط (Frank-Vander-Merwe) ثم يليه نمط نمو ثلاثي الأبعاد (3D) و فيه تنمو الطبقات الرقيقة عموديا على سطح الركيزة و هذا على شكل مجموعات و يسمى نمط (Stransk- Krastanov) و هو عبارة عن مزيج من النمطين السابقين<sup>[8,9]</sup>. كما يوضح الشكل (4.II).



الشكل (II - 4): مخطط لمختلف أنماط نمو الطبقات الرقيقة<sup>[2]</sup>.

## 2.II طرق ترسيب الأغشية الرقيقة :

لقد ساهمت التطبيقات المهمة و الرائدة في مجال الأغشية الرقيقة بتوسيع دائرة البحث و الدراسة و دفع الباحثين إلى ابتكار طرائق مختلفة لتحضير هذه الأغشية، و نتيجة للتطور العلمي فقد تطورت الطرائق بدورها و أصبحت على درجة عالية من الدقة و التحكم.

إن اختيار الطريقة المناسبة و استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عدة عوامل أهمها :

- ✓ نوع المادة المستخدمة.
- ✓ مجال استخدام الأغشية المحضرة.
- ✓ كلفة التحضير.

حيث تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة و غير مناسبة لمواد أخرى و بعضها تكون سهلة الاستعمال و بعضها الآخر يكون معقداً أو أقل توفراً<sup>[10]</sup>.

يمكن تصنيف هذه الطرق إلى صنفين أساسيين و هذا حسب طريقة الترسيب و هي طرق فيزيائية و طرق كيميائية كالتالي:

### 1.2.II الطرق الفيزيائية : هذه الطرق متعددة و مختلفة نذكر منها:

#### 1.1.2.II الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD) : (Physical Vapor Deposition)

تعتمد تقنية الترسيب الفيزيائي للأبخرة على عملية التبخر الحراري للمواد تحت ضغط منخفض كما تمتاز بعدة مميزات مقارنة بطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD) ، فهي تعد من التقنيات غير ملوثة كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة و سهلة المراقبة. من بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استعمالاً نجد طريقة التبخر تحت الفراغ، الرش المهبطي و الاقتلاع (التفتيت) بالليزر<sup>[5]</sup>.

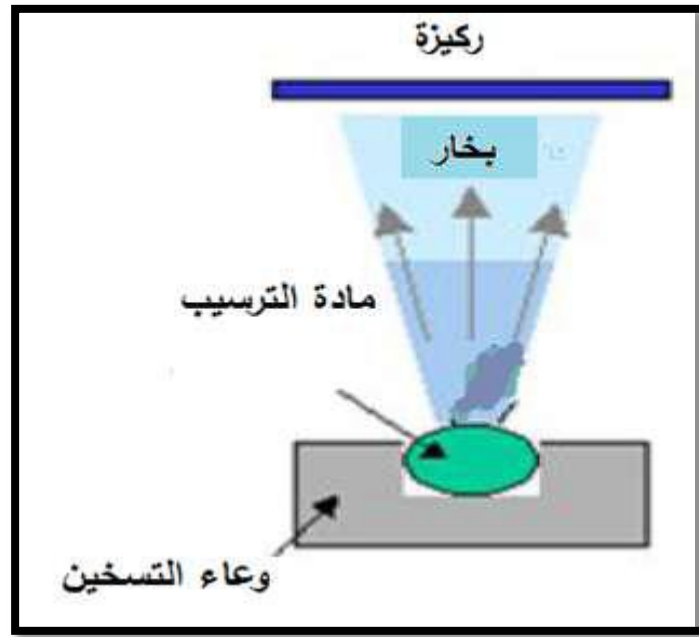
#### أ- التبخر تحت الفراغ :

هذه التقنية تعتمد على تبخير أو تسامي المادة المراد ترسيبها وذلك بتسخينها تحت درجات حرارة عالية، الشكل (5.II) و تتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء، المواد التي تبخرت تترسب على سطح الركيزة عن طريق عملية التكثيف، بحيث تختلف طرق التسخين منها التسخين باستخدام حزمة الكترونات مكثفة عالية الطاقة أو باستخدام فعل جول، حيث الطريقة الأولى تستخدم المواد المقاومة للحرارة أما الطريقة الثانية تستخدم مواد سهلة الذوبان. عندما يكون الضغط ليس منخفضاً فإن الترسيب يكون قليل التماسك. أفضل

النتائج يتم التحصل عليها عندما يكون السطح عمودي على تدفق البخار وعموما تعتمد سرعة الترسيب على درجة حرارة المصدر و المسافة بين المادة المبخرة والركيزة. [4] لهذه التقنية عدة مشاكل منها:

- تفكك الأكسيد بسبب درجة الحرارة العالية للتبخير.
- التفاعلات الجانبية للمواد المبخرة التي تكون على اتصال فيما بينها.

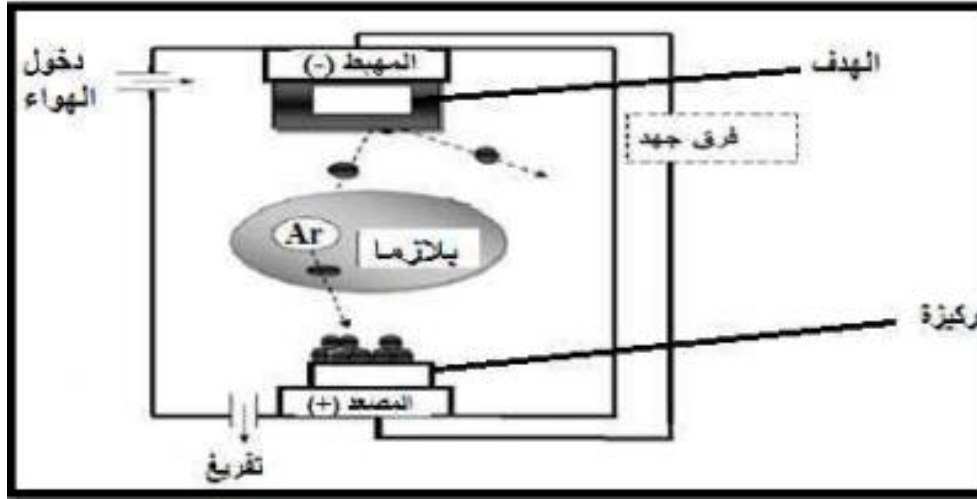
لكن تبقى تقنية التبخير التقنية المميزة والمفضلة خاصة في تطوير مواد عالية النقاوة [11.7].



الشكل (II - 5): رسم يوضح طريقة الترسيب عن طريق التبخير في الفراغ [12].

### ب- الانتزاع المهبطي :

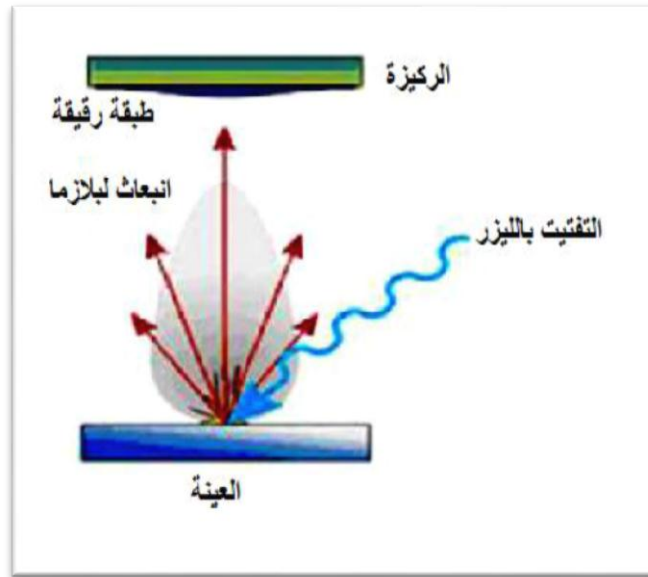
توضع الركيزة في هذه الطريقة داخل غرفة تحوي على غاز (عموما يكون غاز الأرجون) تحت ضغط منخفض، هذا الضغط المنخفض يسبب تفريغ شحني، هذا التفريغ يلعب دورا هاما في تأين ذرات الغاز، الأيونات الناتجة تسرع بفرق جهد لتصطدم بالكاثود بطاقة كبيرة (الكاثود يكون مكون من المادة المراد ترسيبها) [13]. تحت تأثير أيونات الغاز المسرعة المصطدمة بالكاثود تقتلع منه ذرات و تتوضع على سطح الركيزة، في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة للأرجون بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة لتشكل معها مركبات مرغوبة و تتوضع على الركيزة [15.14].



الشكل (II - 6) : رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل الانتزاع المهبطي [13].

### ج- الاقتلاع بالليزر :

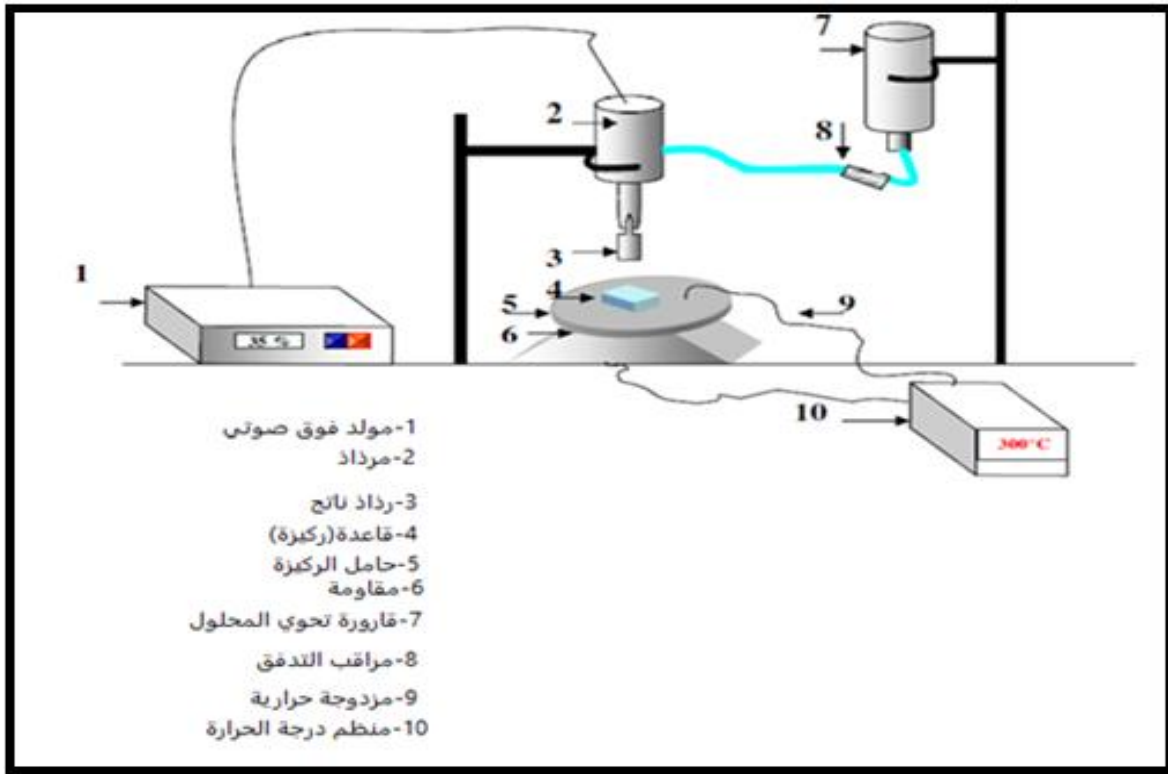
وهي تقنية تتمثل في إرسال حزمة ليزر مكثفة على هدف كبير بالنسبة للحزمة (بحيث يتم ترسيبها) و تكون استطاعتها عالية بما فيه الكفاية لإخراج كمية من مادة الهدف التي تكون عمودية على سطح الركيزة لتشكيل سحابة من المادة المقتلعة التي تترسب على الركيزة الساخنة؛ و هذا من أجل توفير الطاقة اللازمة لتحفيز تبلور الطبقة الرقيقة بحيث هذه الأخيرة تكون موضوعة على التوازي مع الهدف [17,16] كما هو مبين في الشكل (7.II) .



الشكل (II - 7) : رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر [12].

### 2.1.2.II طريقة الرش بالأمواج فوق الصوتية :

هذه التقنية تعتمد على رش المحلول المكون من العناصر المتفاعلة على شكل رذاذ باستغلال طاقة الأمواج فوق الصوتية عن طريق مولد لموجات فوق صوتية عالية التردد (40 KHZ) وهذا بهدف تحويل المحلول الابتدائي إلى حبيبات رذاذ صغيرة (قطرات متناهية الصغر) يتراوح قطرها حوالي: 40µm على ركيزة ساخنة بحيث توفر درجة الحرارة طاقة التنشيط للتفاعل الكيميائي بين المركبات. كما يمكن تحقيق هذه التقنية في الهواء (الضغط الجوي) وكذلك تحقيقها في غرفة مفرغة [18]. كما يوضح الشكل (8.II).



الشكل (II - 8): رسم تخطيطي يوضح تقنية الرش بالموجات فوق صوتية [19].

### 2.2.II الطرق الكيميائية :

#### 1.2.2.II الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD) : (Chemical Vapor Deposition)

تستخدم طريقة (CVD) في عدد كبير من المجالات، بحيث تمكن هذه الطريقة من تشكيل طبقة رقيقة صلبة على سطح الركيزة المسخنة والتي تنتج عن تفاعل الغازات كيميائياً مع سطح الركيزة تحت درجة حرارة أكبر من 500° م إذ توفر هذه الأخيرة طاقة التنشيط اللازمة لبدأ عملية التفاعل؛ إن المادة المرسبة تعتمد على طبيعة ودرجة حرارة الركيزة [20,21].

تتطلب طريقة (CVD) درجة حرارة عالية لتلبية احتياجات التفاعل لطاقة التنشيط، بينما الاحتياجات الصناعية تفضل درجات الحرارة المنخفضة. لهذا تعاني هذه الطريقة من تحسينات لتخفيض درجة الحرارة نذكر منها:

#### أ- الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (Plasma Assisted CVD (PACVD):

تستخدم في هذه الطريقة البلازما لضمان تنشيط التفاعل الكيميائي و هذا يسمح بتوفر درجات حرارة منخفضة نسبيا ( أقل من 300°م) و بالتالي تنقص العيوب البلورية الناتجة عن التبريد. من عيوب هذه الطريقة هو إمكانية تفاعل البلازما مع الركيزة و بالتالي الحصول على شريحة غير متجانسة على طول الركيزة<sup>[22]</sup>.

#### ب- الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (Low Pressure CVD(LPCVD):

في هذه الحالة تجرى التفاعلات الكيميائية تحت ضغط منخفض ( $10^{-3}$ - $10$ ) باسكال<sup>[23-22]</sup>. الإيجابيات الرئيسية لهذه التقنيات هي :

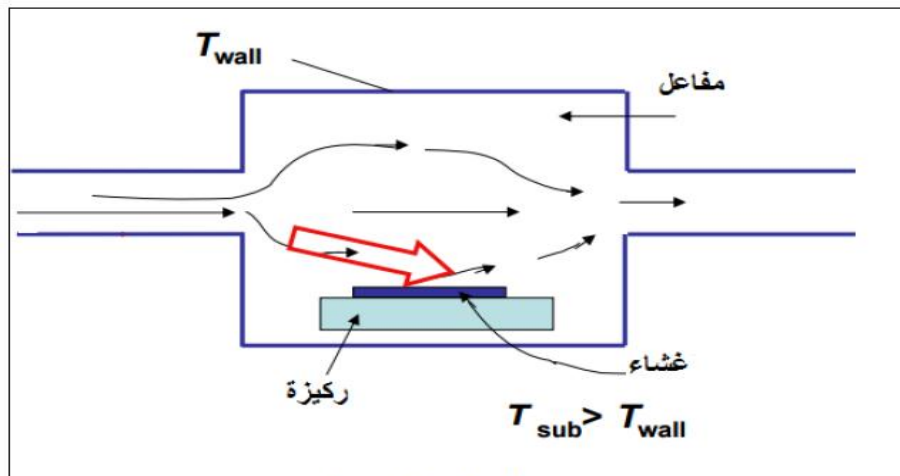
- تمكين تبلور الشرائح دون اللجوء لعملية التلدين (المعالجة الحرارية).

- القدرة على التحكم في التركيبة المرسبة خلال عملية الترسيب.

ومع ذلك هذه التقنيات لها سلبيات نذكر منها:

- إعطاء شرائح غير نقية بصفة كبيرة و هذا نتيجة وجود بقايا من الغازات المتفاعلة للشرائح السابقة.

- غالبا ما تكون درجة حرارة تنشيط التفاعل عالية<sup>[24]</sup>.



الشكل (II – 9): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD)<sup>[25]</sup>.

## II.2.2.2 تقنية هلام- محلول سائل (Sol-Gel) :

تعتبر هذه الطريقة من أكثر الطرق شيوعا و اقتصادا في إنتاج الأغشية الرقيقة؛ بحيث يشكل محلول مكون من المتفاعلات المذابة في كحول (في أغلب الأحيان) او مادة محفزة (حمض أو قاعدة ) مع الماء. انطلاقا من هذا المحلول المحتوي على المتفاعلات يمكن تشكيل الشرائح الرقيقة بطريقتين كما هو موضح في الشكل (10.II).

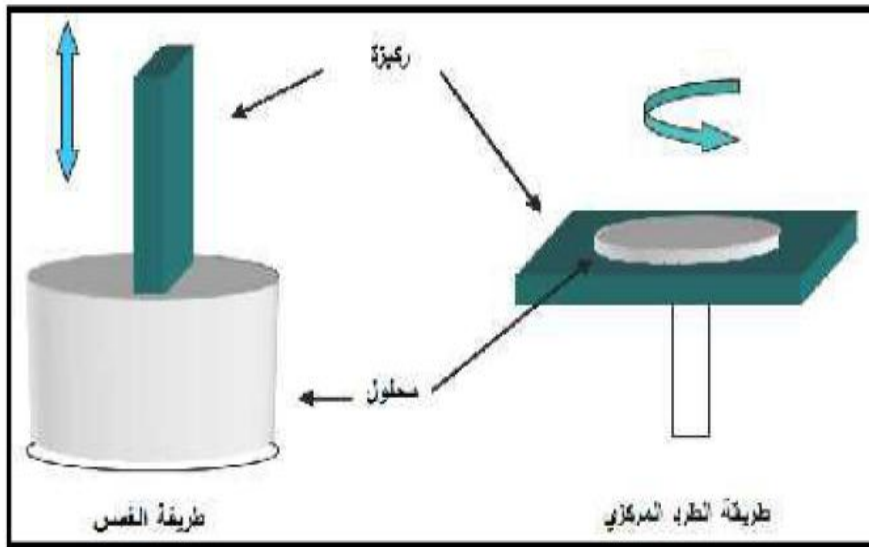
أ- **طريقة الغمس** : بحيث نغمس الركيزة في المحلول لترك طبقة رقيقة على سطح الركيزة بحيث سرعة غمس و إخراج الركيزة في المحلول تؤثر على سمك الشريحة المتكونة<sup>[26]</sup>.

ب- **طريقة الطرد المركزي**: يوضع المحلول فوق الركيزة (في المركز) فتترسب شريحة على سطح الركيزة نتيجة للتحكم في سرعة الدوران.

في كل من الطريقتين وبعد تحضير الشريحة تترك ليتبخر المذيب بسرعة؛ ثم تخضع للمعالجة الحرارية للتخلص الكلي من المذيب. لهذه التقنية عدة مزايا وهي:

- انخفاض درجة الحرارة تحضير الطبقة الرقيقة.
- التحكم بدقة في العناصر المتفاعلة.
- نقاء الطبقة الرقيقة المتحصل عليها .

كما لها عيب وهو انها تعد تقنية معقدة كيميائيا نوعا ما<sup>[26]</sup>.

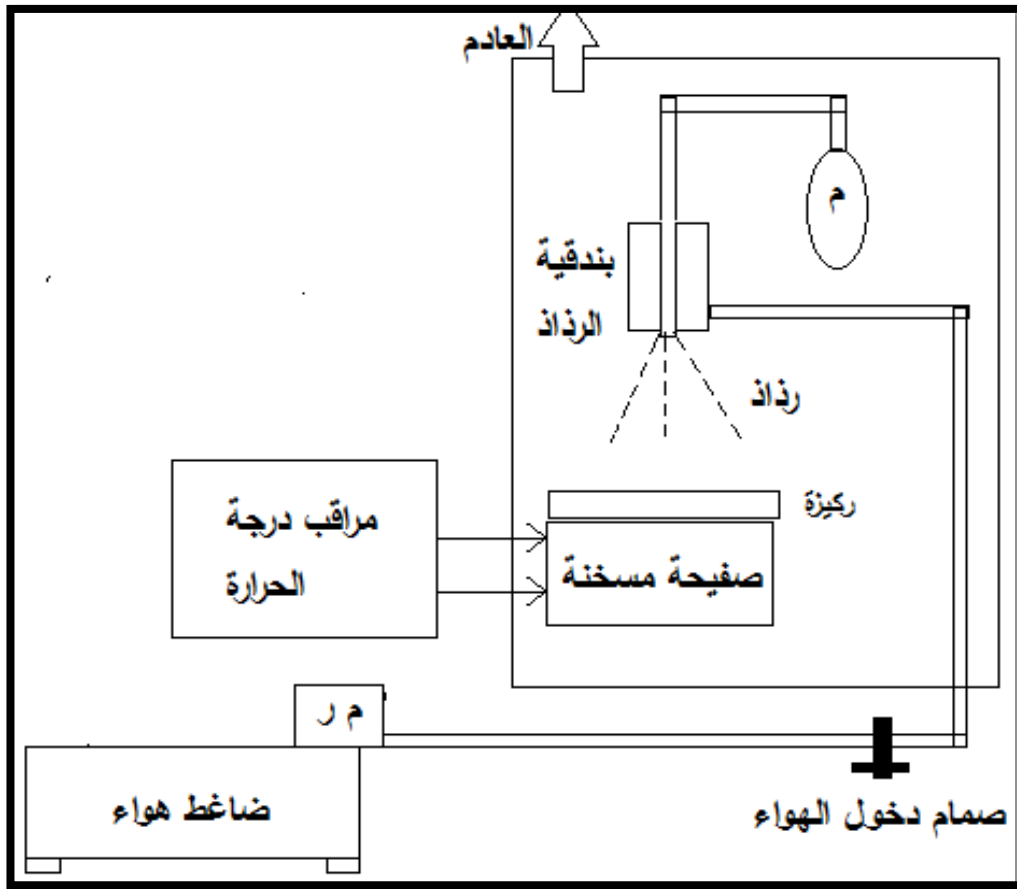


الشكل (II - 10) : مخطط لتقنية هلام -سائل (طريقة الغمس و طريقة الدوران).<sup>[22]</sup>

## 3.2.2.II طريقة الرش بالانحلال الحراري:

هي تقنية تعتمد على رش المحلول الذي يحوي ذرات المادة المراد ترسيبها على هيئة طبقة رقيقة - بالاستعانة بضغط الهواء- على شكل رذاذ بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة صلبة على سطح الركيزة الساخنة. الطبقة المتحصل عليها بواسطة هذه الطريقة يمكن أن تكون عشوائية البنية، او متعددة أو أحادية التبلور و هذا يعتمد على الخصائص التالية:

- الضغط: ويساهم في سرعة ومقدار تدفق المحلول المستخدم.
  - الركيزة: نوعيتها الكيميائية، المعالجة التي خضعت لها قبل الترسيب لها أثر كبير على تطور عملية الترسيب.
  - درجة الحرارة المستعملة أثناء عملية التحضير.
- تستخدم هذه التقنية لمعالجة السطوح وتستخدم أيضا في البحوث العلمية من أجل تحضير طبقات رقيقة متفاوتة السمك. وهي أيضا تمثل طريقة إنتاجية بسيطة و غير مكلفة<sup>[24]</sup>.



الشكل(II – 11): مخطط لجهاز الرذاذ بالانحلال الحراري.<sup>[27]</sup>

### 3.II معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة :

اعتمدت الدراسة في الآونة الأخيرة بشكل واسع على استخدام عدة تقنيات لترسيب أغشية رقيقة من الأكاسيد المعدنية؛ فآلية النمو والتطور تلعب دورا مهما في التأثير على الخصائص المختلفة للأغشية الرقيقة وذلك لأن الترسيب لنفس المادة بتقنيتين مختلفتين يقدم نتائج مختلفة وعادة ما تكون مختلفة الخصائص الفيزيائية . ويعود ذلك حقيقة الى كون الخصائص العامة لهذه الأغشية الرقيقة تعتمد بشكل كبير على البنية البلورية وكذلك طبيعة الشوائب الموجودة؛ وهو ما يعني انه يجب إجراء دراسة شاملة ومفصلة عن العلاقة القائمة بين خصائص الأغشية وتقنيات الترسيب المختلفة<sup>[28]</sup>.

انطلاقا من معايير الترسيب المختلفة و الخصائص التي تتمتع بها الأغشية الرقيقة للأكاسيد المعدنية تم تقديم مقارنة بين مختلف تقنيات الترسيب كما هو موضح في الجدول (1.II).

الجدول (1.II):مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة<sup>[29]</sup>.

تقنيات الترسيب	CVD	الرش (Spray)	الترسيب الكهربائي (Plating)	التبخير (Evaporation)
درجة حرارة الركيزة	مرتفعة	مرتفعة	حرارة الغرفة	مرتفعة
معدل النمو	مرتفع	مرتفع	منخفض	مرتفع
الانتظام	مرتفع	ضعيف	ممتاز	معتدل
التكرار	مرتفع	معتدل	ممتاز	معتدل
التكلفة	معتدلة	منخفضة	مرتفعة	معتدلة
الناقلية الكهربائية	معتدلة-ممتازة	معتدلة-ممتازة	ممتازة	معتدلة-ممتازة
النفذية	معتدلة-ممتازة	معتدلة-ممتازة	ممتازة	معتدلة

### 4.II طرق معاينة الأغشية الرقيقة:

الهدف من هذا الجزء هو التعرف على التقنيات المستخدمة في تحديد الخواص البنيوية و الضوئية للشرائح المرسبة، ولهذا الغرض وضعت مجموعة مختلفة من الطرق لتحديد هذه الخصائص

## 4.1.II انعراج الأشعة السينية (XRD): X-Ray Diffraction

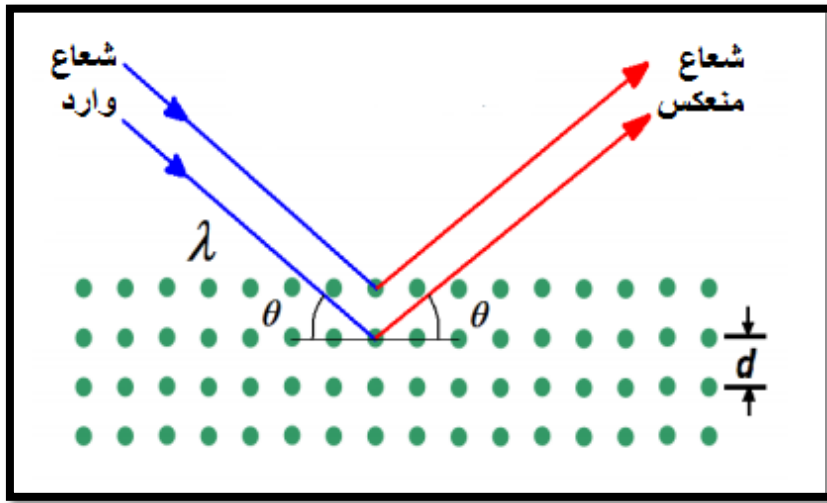
تستخدم تقنية انعراج الأشعة السينية بشكل واسع في تحديد خواص الأجسام الصلبة كونها طريقة غير مدمرة للعينة؛ بحيث تتيح الحصول على معلومات حول البنية فعندما تتفاعل الأشعة السينية مع المادة البلورية النقية نحصل على نمط الانعراج الذي يمثل بصمة مميزة للمادة. عند تسليط أشعة سينية وحيدة الطول الموجي لمدى من الزوايا على سطح الغشاء الرقيق سوف تظهر قمم نتيجة لانعكاسات براغ عن سطوح البلورة المتوازية، اذ تهدف طريقة الانعراج للحصول على معلومات حول البنية مثل دراسة الإجهاد المطبق على الشرائح بالإضافة إلى البنية المجهرية مثل اتجاهات النمو البلوري للطبقة الرقيقة، قياس ثوابت الشبكة وتحديد الحجم الحبيبي للبلورة. وذلك من خلال علاقة براغ المعطاة بالشكل التالي<sup>[30]</sup>.

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (1. II)$$

$\lambda$ : الطول الموجي للأشعة السينية.

$\theta$ : زاوية انعراج الأشعة السينية.

$d_{hkl}$ : المسافة بين عائلات مستويات الشبكة البلورية التي تحدها قرائن ميلر (h, k, l).



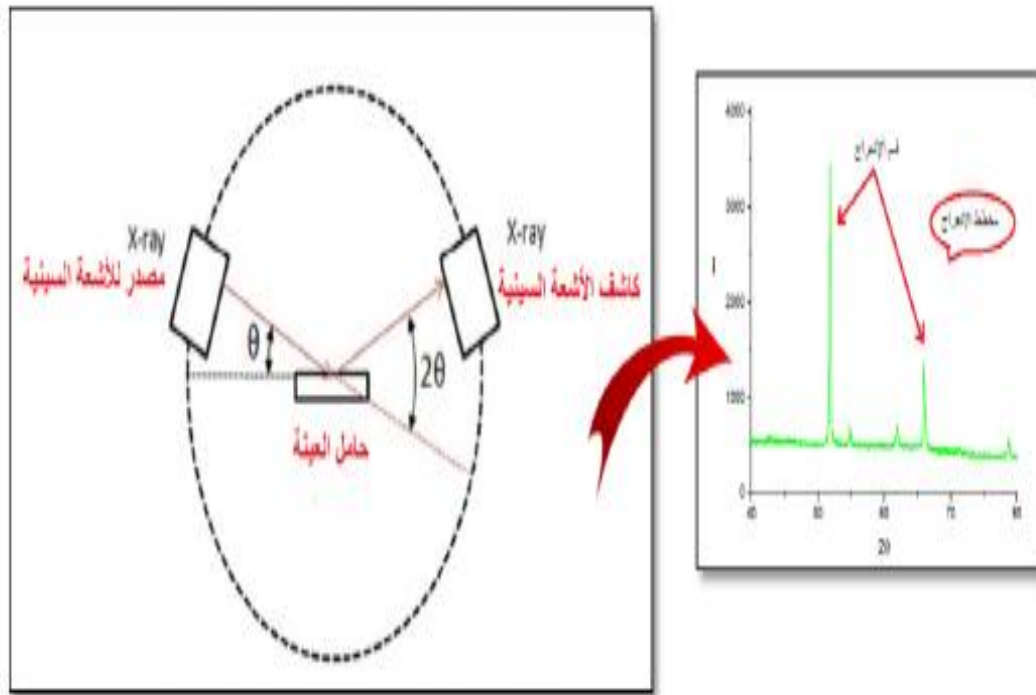
الشكل (II - 12): رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات البلورية في شروط براغ<sup>[31]</sup>.

إن الحجم الحبيبي للأغشية والذي يتعلق بكل من الخواص البنيوية والميكانيكية للمادة يعبر عنه باستخدام عبارة شيرر التالية<sup>[32]</sup>.

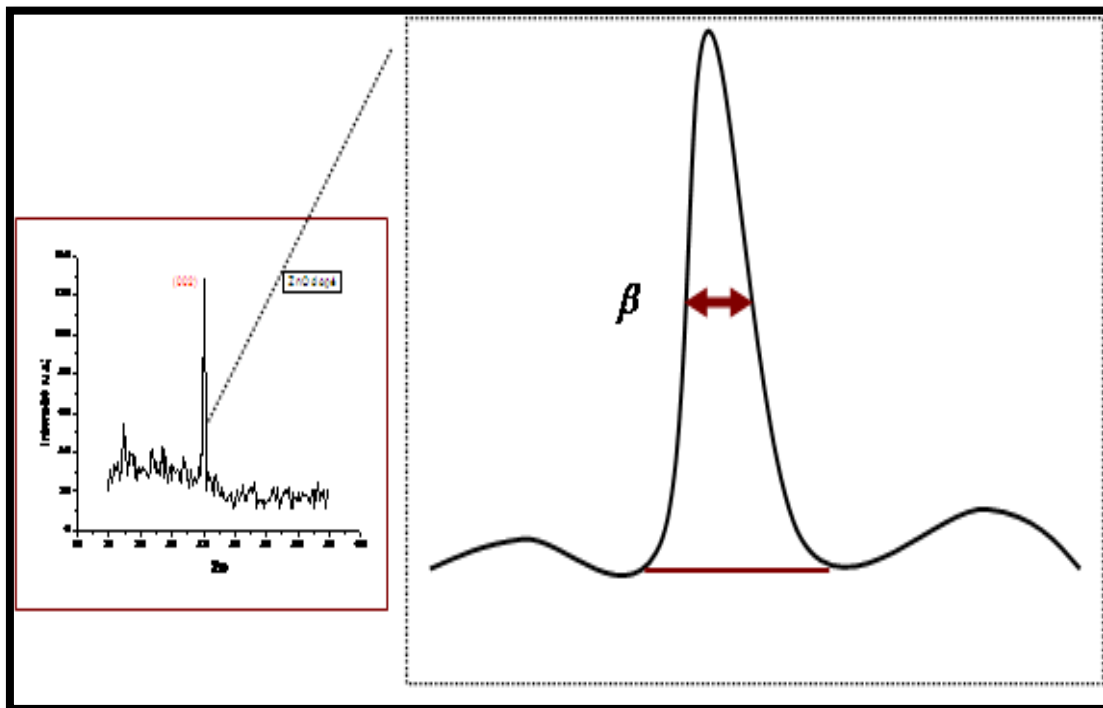
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.II)$$

يأخذ  $k$  كثابت قيمته 0.9

$\beta$ : العرض عند نصف الشدة العظمى FWHM



الشكل (II - 13): رسم تخطيطي يظهر انعراج الأشعة السينية [32]. (XRD).



الشكل (II - 14): رسم تخطيطي يبين كيفية تحديد العرض  $\beta$  عند منتصف الشدة العظمى.



الشكل (II – 15): جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD)<sup>[33]</sup>.

## II.4.2 التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية – المرئية :

يقسم الطيف الضوئي لمجالات تبعا لأطوال الأمواج؛ وفي هذه الدراسة نستخدم تقنية القياس في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي، بحيث تعتبر هذه التقنية أداة لتحديد الخصائص الضوئية مثل الامتصاص، النفاذية الضوئية، تقدير عرض الفاصل الطاقى و سمك الشرائح.

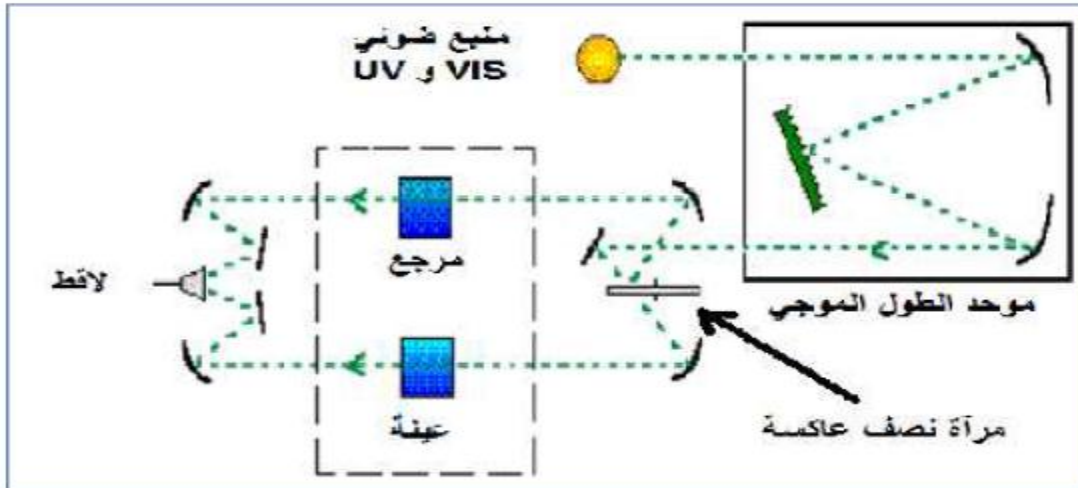
لهذه التقنية عدة ايجابيات نذكر منها:

- غير مدمرة للمادة ( العينة ).

- يمكن أن تعمل على كميات صغيرة للمادة.

مبدأ هذه التقنية يعتمد على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها جزء من الاشعاع يمتص والجزء الآخر ينفذ عبر العينة ، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية (200-350 نانومتر) و المرئية (350-800 نانومتر)، فان الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الالكترونية للذرات، أو الأيونات أو الجزيئات، يمتص عدد من الالكترونات هذه الطاقة للقفز من مستوى الطاقة الأقل إلى مستوى الطاقة الأعلى<sup>[35-34]</sup>. تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد للطول الموجي لتتم عملية معالجة الموجة فتنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي معين، توجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة والأخرى تمر عبر مرجع يكون عادة من الزجاج، بعد ذلك توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها كما هو موضح في الشكل(II.16) حيث يقدم رسم تخطيطي لهذا الجهاز<sup>[37,36]</sup>.

لهذا الغرض نستخدم جهاز مطياف ضوئي (spectrophotometer) مزدوج الحزمة نوع UV-1800 الشكل(II.17) الذي يمكننا من رسم منحنيات تغير النفاذية وفقا لطول الموجة في المجال فوق البنفسجي والمرئي<sup>[37]</sup>.



الشكل(II – 16):رسم تخطيطي لجهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة<sup>[38]</sup>.



الشكل(II – 17): جهاز تحليلي طيفي (UV-VIS).

2.4.II. أ تحديد معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) :

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الامتصاص  $\alpha$  وكذلك معامل الإخماد  $K$  للطبقة الرقيقة و ذلك باستخدام علاقة Bouguer-Lambert-Beer أو ما يطلق عليه بقانون Beer و الذي يكتب كالتالي<sup>[37]</sup> :

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (3.II)$$

$d$ : سمك الطبقة الرقيقة .

أما معامل الإخماد يعطى بالعلاقة التالية :

$$K = (\alpha \cdot \lambda) / 4\pi \quad (4.II)$$

و بموجب عبارة النفاذية فان معامل الامتصاص يكون بالعلاقة التالية<sup>[37]</sup>:

$$\alpha (cm^{-1}) = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{(T (\%))} \quad (5.II)$$

## 2.4.II. ب تحديد عرض الفاصل الطاقى :

تعد فجوة الطاقة الممنوعة واحدة من أهم الثوابت الفيزيائية التي يعتمد عليها في صناعة المركبات الالكترونية. فمن خلال طيف النفاذية و الذي يوافق قيم  $(h\nu)$  عبر كامل الطول الموجي للجهاز عندها نستطيع رسم تغيرات  $(\alpha h\nu)^2$  بدلالة طاقة الفوتون الساقط فنحصل على منحنى يمكن من حساب قيمة الفاصل الطاقى من خلال العلاقة التالية<sup>[37]</sup>:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (6.II)$$

$h\nu$ : طاقة الفوتون الساقط.

$E_g$ : فجوة الطاقة الممنوعة.

$B$ : ثابت يعتمد على طبيعة المادة ونوع الانتقال

## 2.4.II. ج تحديد طاقة أورباخ (Urbach) :

تعد طاقة Urbach من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية للطبقة الرقيقة و بموجب قانونه فان العلاقة التي تربط بين علاقة أورباخ و معامل الامتصاص يعبر عليها بالعلاقة التالية<sup>[39.2]</sup>:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (7.II)$$

كما يمكن أيضا التعبير عن طاقة أورباخ وفقا لمعامل الامتصاص بالعلاقة التالية :

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + \left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (8.II)$$

و يمكننا ايجاد طاقة أورباخ بأخذ مقلوب الميل من المعادلة السابقة .

### 3.4.II الأشعة تحت الحمراء :

الأشعة تحت الحمراء هي أشعة حرارية تنبعث من كافة الأشياء من حولنا أو من الاحتكاك أو تسخين أي جسم، و هي الأشعة التي تصلنا من الشمس. طاقة الأشعة تحت الحمراء لا تكفي لإحداث إثارة الكترونية في معظم المواد؛ إلا أنها كافية لإحداث اهتزازات مطاوية و انتشاءات في الروابط داخل البلورات. جميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لتحث فيها اهتزاز لذلك تمتص في منطقة تحت الحمراء بشرط أن يؤدي الامتصاص الى تغير في العزم القطبي، وهذه الاهتزازات مكممة و حدوثها يعني أن المركب يمتص طاقة تحت الحمراء في جزء معين من الطيف. وينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق وهي :

1/ الأشعة تحت الحمراء القريبة : من  $14000-4000 \text{ cm}^{-1}$

2/ الأشعة تحت الحمراء المتوسطة:  $4000-650 \text{ cm}^{-1}$

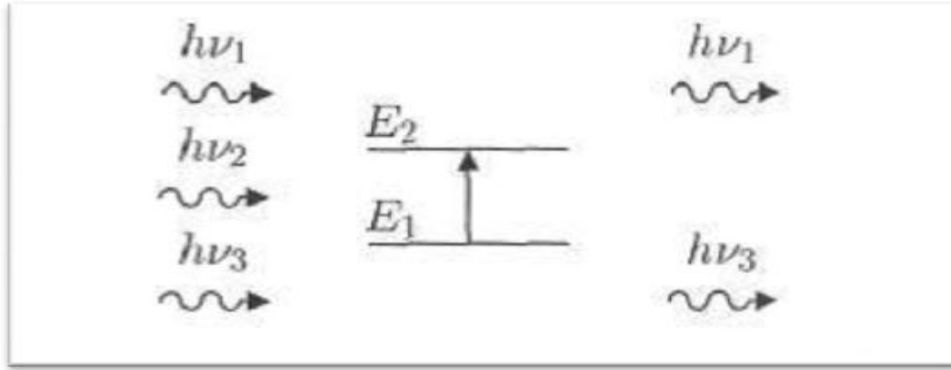
3/ الأشعة تحت الحمراء البعيدة:  $650-20 \text{ cm}^{-1}$

حيث أن أغلب التحليلات تجرى في المنطقة تحت الحمراء الوسطى، لأن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الاهتزازات الجزيئية و الباحث يجد فيها كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة<sup>[40]</sup>.

### 3.4.II أ. مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

تهتز الجزيئات طبيعيا تبعا لجميع أنماط اهتزازها، و لكن بسعات ضعيفة جدا؛ مع ذلك يملك الفوتون مركبة كهربائية جيبيية، اذا كان تواتر الفوتون يوافق تواتر اهتزاز الأنماط العادية للجزيء سوف يدخل في الرنين عندئذ بسعات كبيرة. بعبارة أخرى الفوتون الذي تكون طاقته مساوية للطاقة الضرورية للجزيء حتى يمر من حالة طاقة منخفضة إلى حالة مثارة يمتص و يحول طاقته إلى طاقة اهتزاز (الشكل في الأسفل

$$\text{يمثل مخطط هذه الظاهرة؛ حيث: } E_2 - E_1 = h\nu_2$$



الشكل (II - 18): امتصاص الأشعة تحت الحمراء<sup>[41]</sup>.

فقط الفوتون الذي طاقته مساوية لطاقة الانتقال  $E_2 - E_1$  هو الذي يمتص؛ وبالتالي الفوتون الممتص يحدث خلافاً في الإشعاع المنبعث. يؤدي امتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى خطوط توافق الفوتونات التي لم يتم انبعاثها في منحنى طيف ما تحت الحمراء للجزيء. يميز هذا الامتصاص الروابط بين الذرات، بما أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء يوجد إذا توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص و بنية الجزيء<sup>[41]</sup>.

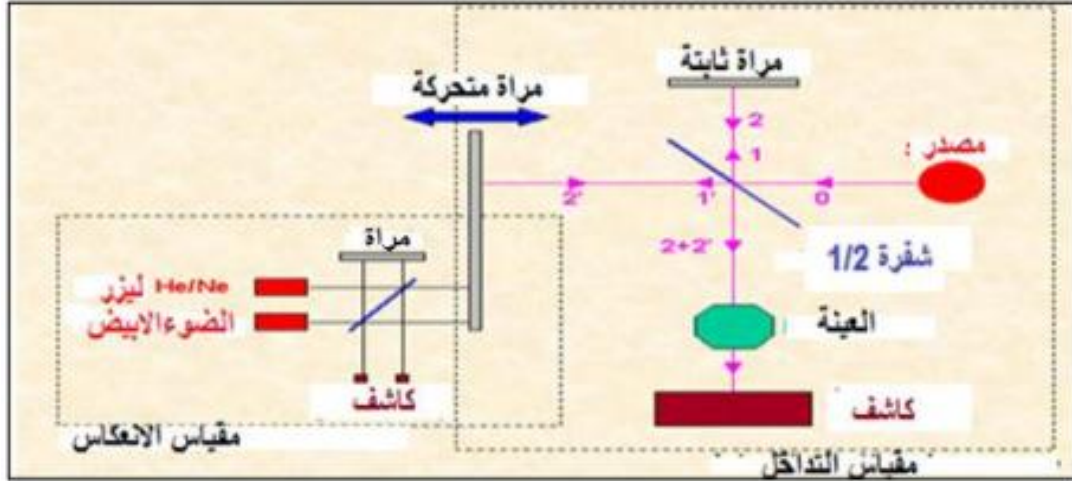
### II.3.4. ب كيفية عمل الجهاز :

يستعمل جهاز المطياف من أجل الحصول على طيف خاص بالعينة المدروسة وهو موضح بالشكل (II.19).

يحتوي الجهاز على مصدر للضوء متعدد الألوان، تقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين وتوجه كل حزمة باستخدام مرآة عاكسة، يمكن لوحد من بين المرآة أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على المنحنى أي وجود فرق مسير الحزمة الضوئية. كذلك يحوي الجهاز كاشف (عادة يكون حرارياً) يقوم بقياس شدة انتقال المرآة فنتحصل على إشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فوري للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء<sup>[41]</sup>.



الشكل (II - 19): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء و لواقه.



الشكل (II – 20): مخطط مطياف الأشعة تحت الحمراء وكيفية التحكم في الطول الموجي [42].

لقد اشتمل هذا الفصل على أهم تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة بأنواعها الفيزيائية و الكيميائية، مميزات و أهمية كل تقنية إضافة إلى تقديم عرض لطرق معاينة الأغشية الرقيقة المحضرة من الأشعة السينية DRX وكذلك UV-VIS و التي تمكن من اكتشاف الخواص البنيوية والضوئية على التوالي .

## قائمة مراجع الفصل الثاني :

- [1] O. Darafad, "Elaboration Et Caracterisation Des Couches Minces De Sulfure De Zinc Preparees Par Spray Ultrasonique, These De Magister", Universite De Onstantine,(2010).
- [2] A. Rahal, "Elaboration Des Verres Conducteurs Par Deposition De Zno Sur Des Verres Ordinaires". Universite D'el Oued. (2013).
- [3] Technologie Des Couches Minces«Http//Pero.Wanadoo.Fr/Michel.Hubin /Physique/Couches/Chap\_Cm1 »
- [4] A. Benzagouta, These De Doctorat, Effet De La Stoechiometrie Sur Les Proprietes Structurelles, Dynamiques Et Electroniques Des Systemessi-C, Etude Par La Dynamique Moleculaire . Universite De Constantine, (2004).
- [5] Soumiabelhamri, These De Magister ,"Elaboration Et Caracterisation Structurale De Couches Minces Su Tioxyde D'tain Sno2",Ecole Normale Superieure De L'enseignement Technologique D'oran,2011.
- [6] حريز بلقاسم منال "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتواضع بتقنية الامواج فوق الصوتية "مذكرة ماستر، فرع فيزياء، جامعة الوادي.
- [7] H.J. Mathieu, E. Bergmann, R. Gras, "Traite Des Materiaux 4. Analyse Et Technologie Des Surfaces, Presses Polytechniques Et Universitaires Romandes". Lausanne 1ere Edition, (2003).
- [8] T. Gungor, H. Tolunay. Drift Mobility Measurements In A-Sinx:H .Journal Of Noncrystalline Solids.Vol 282, 197-202, 2001.
- [9] M. Guth," Proprietes De Transport De Jonction Tunnels Magnetique Utilisant Un Compose Ivi De Zns Comme Barriere Tunnel ", These De Doctorat, Universite Louis Pasteur De Strasbourg,( 2003).
- [10] Pere Roca I Cabarrocas, Thèse De Doctorat, Paris V11 (1988).
- [11] J. Jacquibessot, S. Audisio," Techniques De L'ingenieur; Traitement De Surface M5,4",P.1655-1660, (1989).
- [12] I. Guesmi, "Depot De Couches Minces De Cuivre Sur Substrats Polymere De Formes Complexes Par Pulverisation Cathodique Magnetron Avec Ionisation De La Vapeur", These De Doctorat,Universite Paris Sud – Xi, (2003).  
Universite Blaise Pascal. Novembre, (2004).
- [13] عبيد،سعدية ،"دراسة ثلاثية الأبعاد للمقادير الكهربائية في جهاز الرش المهبطي المغنطروني باستعمال طريقة الحجوم المنتهية ". مذكرة ماجستير ،جامعة قاصدي مرياح ورقلة،2012.
- [14] B. J. Lokhande, P.S. Patil, M.D, Uplane, Deposition Of Highly Oriented Zno Films By Spray Pyrolysis And Their Structural, Optical And Electrical Characterization , Materials Letters, Hydrogene .Thèse De Doctorat, Paris 7 (1988). Vol.57, P573-579.(2002).
- [15] Yan-Mei Jiang, These De Doctorat, Pulverisation Cathodique Assistee Par Ordinateur, These De Doctorat, Universite De Paris-Sud (1992).
- [16] F. Khenatcha , Etude Des Couches Minces Du Trioxyde De Bismuth Bi2o3 Elaborees Par La Technique De Pulverisation Chimique . Ecole Normale Superieure De L'enseignement Technologique D'oran, 2011
- [17] S. Tricot « Comparaison Des Procèdes D'ablation Par Faisceau Laser Et Par Faisceau

- D'electrons Pour La Croissance De Couches Minces », These De Doctorat, Universite D'orleans, (2008).
- [18] L. Baghriche, "Elaboration Et Caracterisation Des Couches Minces D'oxyde De Zinc Obtenues Par Pulverisation reactive Et Spray Ultrasonique", Memoire De Magister, Universite De Constantine, (2006).
- [19] M. Bouhenni, "Structural And Opto-Electrical Study Of Zno Thin Films Elaborated By Spray Pyrolysis (Home Made)", Mémoire De Master, University Of Echahidhammalakhdar- El-Oued, (2015).
- [20] A. Moustaghfir, "Elaboration Et Caracterisation De Couches Minces D'oxyde De Zinc".
- [21] A. Hafdallah, "Etude Du Dopage Des Couches Minces De Zno Elaborées Par Sprayultrasonique", Theme De Magister, Universite De Constantine, (2007).
- [22] S. Menakh , " Ontribution A L'etude Des Proprietes De Films Zno", These De Magister,Universite De Constantine, (2010).
- [23] L. B. Freund, S. Suresh. Thin Film Matériaux: Stess, Defect Formation And Surface Evolution Cambridge University, 2003.
- [24] E. Charef," Determinaton Des Caracteristiques Optiques Des Couches Minces Du Znoelaborees Par Spray Ultrasonique ". Centre Universitaire d'el- Oued, (2012).
- [25] E. Chen," Thin Film Deposition", Applied Physics 298r , Harvard University, (2004).
- [26] J. Garnier, "Elaboration De Couches Minces D'oxydes Transparents Et Conducteurs Par Spray Cvd Assiste Par Radiation Infrarouge Pour Applications Photovoltaïques", These De Doctorat, L'ecole Nationale Superieure D'arts Et Metiers, (2009).
- [27] M. Youcef, " Elaboration De L'oxide De Fer Et Determinaton Spectroscopique Des Ses Grandeur Physiques " These De Doctorat , Universiteel'oued , (2016).
- [28] Fayssalyineb , " Contribution A L'elaboration De Couches Minces D'oxydes Transparents Conducteurs (Tco)", Presente Pour Obtenir Le Diplome De Magister En Physique, Universitementouri Constantine, (2010).
- [29] T. Maruyama, And T. Kanagawa, " Electrochromic Properties Of Niobiu Oxide Thin Films Prepared By Chemical Vapor Deposition", Journal Of The Electrochemical Society, Vol. 141, No. 10, Pp. 2868, (1994).
- [30] Poojadhiman , " Synthesis And Characterization Of Fe And Fe-Ni Co-Doped Zno Diluted Magnetic Semiconductor", Department Of Physics , Himachal Pradesh University, Shimla-171005 ,(2012).
- [31] Salah Yahiaoui , " L'effet De La Molarite Des Differentes Sources D'étain Sur Les Proprietesdescouches Minces D'oxyde D'étain Sno2 Elaborées Par Sprayultrasonique", Memoire Pour Obtenir Le Diplome De Magister , Universite Mohamed Khider – Biskra ,2014.
- [32] Cullity B.D," Elements Of X-Raf Diffraction", Second Edition, Addition Wesley, London, 1978.
- [33] Brouker Advanced X-Ray Solutions," Diffraction Solutions D8advance", Brukeraxs, (2006).
- [34] H. Villavicencio Garcia, M. Hernandez Vélez , O. Sanchez Garrido , J. M. Martinez Duart , J.Jiménez, " Cds Doped-Mor Type Zeolite Characterization, Solid State Electronics", Vol. 43,N.6,P. 1171-1175, (1999).
- [35] G. Huertas, "Etude De Nouveaux Materiaux D'électrode Positive Et D'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme De Couches Minces Pour Des Couches Minces Micro Batteries Au Lithium", These De Doctorat, Universite De Bordeaux, (2006).
- [36] Frank A. Settle, Prentice Hall, "Handbook Of Instrumental Techniques For

- Analyticalchemistry ", U.S.A, (1997).
- [37] R. Jurgen, Meyer-Arendt, "Introduction To Classical And Modern Optics, Fourthedition", Published By Prentice-Hall Inc, (1995).
- [38] F. Hadjersi , "Investigation Des Proprietes Structurales, Optiques Et Electriques Des Films Ito Elabores Par Pulverisation Cathodique Rf; Effet Du Recuit", Universite Ferhat Abbas De Setif,(2011).
- [39] A. Taabouch, Contribution A L'étude Structurale Et Microstructurale De Films Zno Obtenus Par Ablation Laser, Thèse Magister Université, Mentouri Constantine, 2010.
- [40] سميحة بوضياف ، " دراسة التركيب الجزئي لرمل كثبان منطقة ورقلة باستخدام ميطيافية الامتصاص ما تحت الحمراء الحمراء وحيدود الأشعة السينية "، جامعة قاصدي مرباح ورقلة كلية العلوم التكنولوجيا وعلوم المادة قسم علوم المادة ، (2011/2012) .
- [41] Vincent Maget, " Developpement De Methodes De Traitement De Signaux Spectroscopiques: Estimation De Linge De Base Et Du Spectre De Raie", Univ Henri Poicre, (2005).
- [42] J. B. Chevrier, Thèse De Doctorat, Univ.Paris (1993).

# الفصل الثالث:

التركيب التجريبي وتحليل  
النتائج.

## تمهيد

يتضمن هذا الفصل العمل التجريبي المتمثل في ترسيب أغشية رقيقة من أكسيد الحديد الثلاثي ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) النقي والمطعم بالكوبالت (Co) بنسب مختلفة (2%, 5%, 10%, 20%) بطريقة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري؛ إذ تم التطرق إلى وصف التجربة وأهم المراحل والتفاصيل التي تمر بها العملية حتى الحصول على أغشية رقيقة ذات خصائص مميزة تم تحديدها بطرق المعاينة المختلفة والمشروحة في الفصل السابق. إن الخصائص التي تتمتع بها العينات المطعمة تساهم بشكل كبير في طرح تطبيقات و استخدامات جديدة، نرجع على إحداها في هذا العمل من خلال استخدام أكسيد الحديد المطعم بالكوبالت كمضاد للبكتيريا.

## 1.III منظومة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري (chemical Spray Pyrolyses)

## 1.1.III ترسيب أغشية بتقنية الرش بالانحلال الحراري:

يتم ترسيب أغشية رقيقة لأكسيد الحديد الثلاثي النقي والمطعم بالكوبالت على ركائز زجاجية باستخدام منظومة الرش بالانحلال الحراري، حيث نستعمل كلوريد الحديد كمصدر للحديد، وكلوريد الكوبالت كمصدر للكوبالت. إن الآلية التي تستند عليها هذه الطريقة لتشكيل الأغشية الرقيقة على سطح القاعدة الزجاجية هي ارتباط كل من شوارد الحديد والكوبالت مع شوارد الأوكسجين الموجودة في الهواء لتترسب على سطح الركيزة المسخنة مسبقا عند درجة حرارة ملائمة لهذه العملية.

## 2.1.III التركيب التجريبي للرش بالانحلال الحراري :

تم ترسيب الشرائح بواسطة منظومة الرش بالانحلال الحراري على مستوى مخبر تنمية وتكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS) بجامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي - حيث تتكون هذه المنظومة من عدة أجهزة مصنوعة محليا. كما هو موضح من خلال الشكل (1. III).



الشكل(III- 1) : التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة " تقنية التحلل الكيميائي الحراري".

**3.1.III وظيفة العناصر الرئيسية لتقنية الرش بالانحلال الحراري:**

✓ حامل الركيزة (Holder of substrate): وهي عبارة عن صفيحة قطرها 8cm يتم تسخينها بفعل جول اذ يمكن التحكم بدرجة الحرارة من خلال منظم درجة الحرارة المتصل بالمزدوجة الحرارية، الجدير بالذكر ان القاعدة الزجاجية يجب أن توضع على حامل الركيزة قبل تسخينه، إذ ان وضع القاعدة الزجاجية على حامل الركيزة وهو ساخن يؤدي إلى كسرها، ويعود السبب في ذلك إلى الفرق بين درجات الحرارة لكل من حامل الركيزة والقاعدة الزجاجية.

✓ مخزن المحلول (solution reservoir): يحوي المحلول المراد ترسيبه على الركيزة .

✓ مضخة الهواء (Air Compressor): يعمل على جعل قطرات المحلول المتدفق من الأنبوب بشكل رذاذ (قطيرات قطرها في حدود 5µm).

✓ حامل جهاز الرش (Spray device holder): يستخدم الحامل المعدني لتثبيت جهاز الرش بواسطة ماسك قابل الحركة صعودا ونزولا وكذلك يمينا ويسارا، والذي يساعد على وضع جهاز الرش بصورة عمودية وبارتفاع معين عن السطح الحامل للركيزة.

**4.1.III الشروط التجريبية لتحضير شرائح أكسيد الحديد النقي والمطعم بالكوبالت:**

تعتمد نوعية وجودة الشرائح على الشروط التجريبية للتجربة ولقد اعتمدنا في هذا العمل على الشروط التالية:

الجدول (1-III): جدول يبين الشروط المستعملة في العمل التجريبي.

4mm/s	سرعة الفوهة
5 cm	المسافة بين الركيزة والفوهة
0,7 ml / min	تدفق المحلول على الركيزة المسخنة
500 °C	درجة حرارة الترسيب
8 min	مدة الترسيب
23.5 mm	قطر الفوهة
0.5 M	تركيز المحلول الابتدائي
%(0,2,5,10,20)	نسبة التطعيم

**5.1.III العوامل المؤثرة على تحضير الأغشية الرقيقة :**

هناك عدة عوامل يجب مراعاتها أثناء تحضير الأغشية هي:

✓ درجة حرارة القاعدة Substrate Température

تعد درجة الحرارة من العوامل المهمة التي لها الأثر الكبير في تحديد آلية التفاعل الكيميائي ومن ثم تحديد نوع نواتج التفاعل وكمياتها؛ كما تؤثر في تجانس الأغشية المحضرة و التصاقيتها بالقواعد الزجاجية لذلك يراعى في درجة الحرارة أن تبقى ثابتة تقريبا طوال مدة الترسيب من دون محاولة تقليلها أو زيادتها لان ذلك يؤدي إلى تشوه الغشاء فضلا عن عدم اكتمال التفاعل الكيميائي بين المواد الأولية المكونة لمادة الغشاء<sup>[1]</sup>

✓ **معدل الرش Spray Rate**

يؤثر معدل الرش في تجانس الغشاء لذلك يجب أن يكون ثابتا طوال مدة الترسيب لان الزيادة أو النقصان في المعدل يؤدي إلى تشوه الغشاء المتكون، ويتم التحكم بهذا المعدل عن طريق الصمام الموجود في جهاز الرش إذ يحسب معدل الرش بانسياب حجم معين من المحلول خلال دقيقة واحدة، لذ فان هذا العامل يؤثر تأثيرا كبيرا في طبيعة بناء الأغشية وسرعة تكوينها<sup>[1]</sup>.

✓ **مدة الرش Period of Spray**

تعتبر مدة الرش من العوامل الأساسية في عملية ترسيب الأغشية من ناحية وفرة الجزئيات من قلتها.

✓ **المسافة العمودية Vertical Distance**

للحصول على أفضل النتائج المطلوبة للأغشية يكون الارتفاع العمودي بين القاعدة الزجاجية الموضوعه على سطح المسخن الكهربائي ونهاية الأنبوبة الشعرية في جهاز الرش على مسافة مدروسة، إذ أن زيادة المسافة تسبب تطاير رذاذ المحلول بعيدا عن القاعدة الزجاجية وتؤدي الى تبخر السائل ومن ثم ترسب الأغشية على سطح القاعدة بشكل كتل وهذا يؤثر في التصاقه الأغشية وتجانسها، أما نقصان المسافة فيسبب الحصول على كثافة رش عالية ضمن منطقة صغيرة مما يؤدي إلى تبريد القواعد بشكل كبير والابتعاد عن درجة حرارة الترسيب المناسبة وتوزيع الرش بشكل غير متجانس ومن ثم التباين في سمك الغشاء المحضر من منطقة إلى أخرى<sup>[1]</sup>.

✓ **ضغط الهواء Air Pressure**

يجب أن يكون الهواء المضغوط داخل الغرفة الزجاجية بشكل يجعل المحلول يخرج من الأنبوبة الشعرية على شكل رذاذ دقيق حتى لا يتسبب في برودة القاعدة الزجاجية وتكسرها. فضلا عن ذلك فان معدل الانسياب الحجمي للهواء يجب أن يكون ثابتا خلال عملية الرش لأنه يؤثر في تجانس الأغشية المحضرة والذي يقصد به معدل جريان حجم معين من الهواء خلال دقيقة واحدة<sup>[1]</sup>.

**2.III تحضير الأغشية الرقيقة :****1.2.III تحضير القواعد الزجاجية :**

استعملت قواعد زجاجية من نوع (R217102 Microscopic Glass Slide)، الشكل (III- 2) أبعادها (75×25×1.1mm<sup>3</sup>). الجدير بالذكر ضرورة الانتباه عند تحضير الركائز الزجاجية من خلال تنظيفها من الشوائب، لان وجود الشوائب على سطح القاعدة يؤثر سلبا على جودة الغشاء الذي تم ترسيبه<sup>[1]</sup>.



الشكل (2.III): الركائز الزجاجية المستخدمة.

## 2.2.III تحضير المحلول للعينات غير المطعمة :

تم تحضير أغشية رقيقة من أكسيد الحديد ( $Fe_2O_3$ ) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، وذلك انطلاقاً من استخدام كلوريد الحديد الثلاثي ( $FeCl_3$ ) كمادة أولية وهو مركب ذو لون اسود إذا كان جافاً تماماً الشكل (3.III)، وبرتقالي عند ذوبانه في الماء. وزنه الجزيئي  $162,2g/mol$ .

لتحضير محلول بتركيز مولي ( $C_M = 0.5mol/l$ ) تتم إذابة كمية من مادة كلوريد الحديد ( $FeCl_3$ ) في مزيج من الميثانول  $CH_3 - OH$  والماء المقطر بنسبة متساوية. حجمه ( $V = 20ml$ ) يتم تقسيمه بالشكل الآتي:

$$V = (10ml)_{H_2O} + (10ml)_{CH_3-OH} \quad (1. III)$$

وتحسب كتلة كلوريد الحديد ( $FeCl_3$ ) اللازمة للحصول على هذا التركيز انطلاقاً من العلاقة الآتية :

$$m_{FeCl_3} = M_{FeCl_3} \cdot C_M \cdot V \quad (2. III)$$

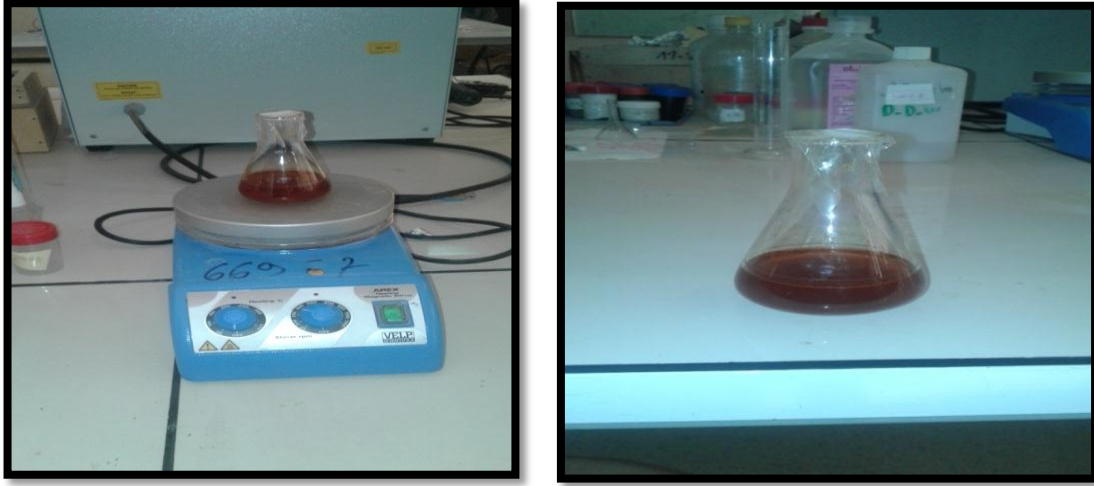
وبعد التعويض بالثوابت الموضوعية في التجربة في العلاقة السابقة نجد :

$$m_{FeCl_3} = 1.62g$$

وبهذه الطريقة نحصل على محلول شاردي ولضمان الذوبان التام يستخدم خلاط مغناطيسي لخلط المحلول لمدة يوم كامل للتأكد من عدم وجود رواسب ومن ثم نحصل على المحلول المطلوب.



الشكل (III-3): مادة كلوريد الحديد ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) المستعملة في العمل التجريبي.



الشكل (III-4): رسم توضيحي يبين المحلول المستخدم على اليسار و على اليمين كيفية وضع المحلول فوق الخلاط المغناطيسي.

### III.2.3 تحضير المحلول للعينات المطعمة :

تتعدد الذرات المستخدمة في تطعيم أكسيد الحديد الثلاثي ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) والتي من بينها الكوبالت (Co) والنيكل (Ni) حيث ساهمت في تقديم مجموعة من التحسينات في العديد من الخصائص وخاصة الكهربائية منها وهو الأمر الذي دفع إلى استعمال الكوبالت (Co) كمادة مطعمة لمعرفة التأثير الذي يحدثه على أغشية أكسيد الحديد الثلاثي ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).



الشكل (III-5): مادة كلوريد الكوبالت ( $\text{CoCl}_2$ )

نعتمد في تحديد النسب الوزنية اللازمة من الكوبالت على العلاقة التالية:

$$\frac{m_{Co}}{m_{Fe}} = wt \% \quad (3. \text{III})$$

يمكن ايجاد كتلة كلور الكوبالت ( $\text{CoCl}_2$ ) اللازمة من خلال العلاقة :

$$\frac{m_{Co}}{M_{Co}} = \frac{m_{CoCl_2}}{M_{CoCl_2}} \quad (4. \text{III})$$

يلخص الجدول مختلف نسب التطعيم الكتلية من الكوبالت % (0,2,5,10,20):

الجدول (III-2): النسب الوزنية للكوبالت (Co).

20	10	5	2	(Co/Fe)%
0.450926	0.225463	0.112731	0.045093	m (CoCl <sub>2</sub> )
0.11169	0.055845	0.027923	0.11169	m(g) (Co)

### 4.2.III الإجراءات المتبعة لترسيب شريحة من أكسيد الحديد المطعم بالكوبالت :

أولا نضع القاعدة الزجاجية المراد ترسيب المحلول عليها فوق الصفيحة التي يتم تسخينها بواسطة فعل جول وبواسطة منظم حراري يمكننا ضبط قيمة درجة الحرارة عند 500°م؛ ثم نقوم بوضع المحلول الذي تم تحضيره سابقا في خزان جهاز الرش وبفعل ضغط الهواء الذي يمر عبر الغرفة الزجاجية يتدفق المحلول بسرعة ليتحول إلى رذاذ، وعند سقوطه على القاعدة الزجاجية يتبخر الماء ويترسب أكسيد الحديد على الركائز الزجاجية فيعطيها لون بني محمر ذو قوة التصاق عالية، وبعد انتهاء عملية الرش يغلق السخان الكهربائي وتترك القواعد الزجاجية فوقه حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة للسماح للأغشية المحضرة إكمال عملية الأكسدة والنمو البلوري وعدم تكسر القواعد الزجاجية بسبب اختلاف درجة الحرارة<sup>[2]</sup>.

### 5.2.III المعالجة الحرارية :

نظر لكون درجة الحرارة لها تأثير كبير كما ذكرنا سابقا، قمنا في هذا العمل بعملية تليدين الشرائح المحضرة بواسطة فرن خاص صنع محليا كما يوضح الشكل (III-6) حيث كانت درجة حرارة التليدين 550 °م، تمت هذه العملية في أزمان مختلفة تتراوح بين ساعة إلى غاية ساعتان. حيث وضعت عينة كمرجع. الهدف الرئيسي من عملية المعالجة الحرارية هو الحصول على بنية بلورية منتظمة ومتماسكة<sup>[3-1]</sup>.



الشكل (III-6): رسم توضيحي يبين جهاز المعالجة الحرارية (صنع محلي).

## III.6 تحديد خصائص الأغشية المحضرة :

## III.6.1 الخصائص البنيوية :

## III.6.1.1 طيف الأشعة السينية (XRD) :

تم استخدام جهاز انعراج الأشعة السينية:

Proto Axred Benchtop Powder diffraction

والذي يتميز بالخصائص التالية:  $\lambda = 1.5412 \text{ \AA}$ ,  $I = 20 \text{ mA}$ ,  $V = 30 \text{ kv}$  لمعرفة طبيعة البنية البلورية لهذه الشرائح من خلال ثوابت الشبكة البلورية وأيضا تعيين الاتجاهات المفضلة للبلور من خلال قمم الانعراج في طيف الأشعة السينية و عددها. يمثل الشكل (III.7) طيف الأشعة السينية للعينات المرسبة حسب نسب التطعيم المختلفة .

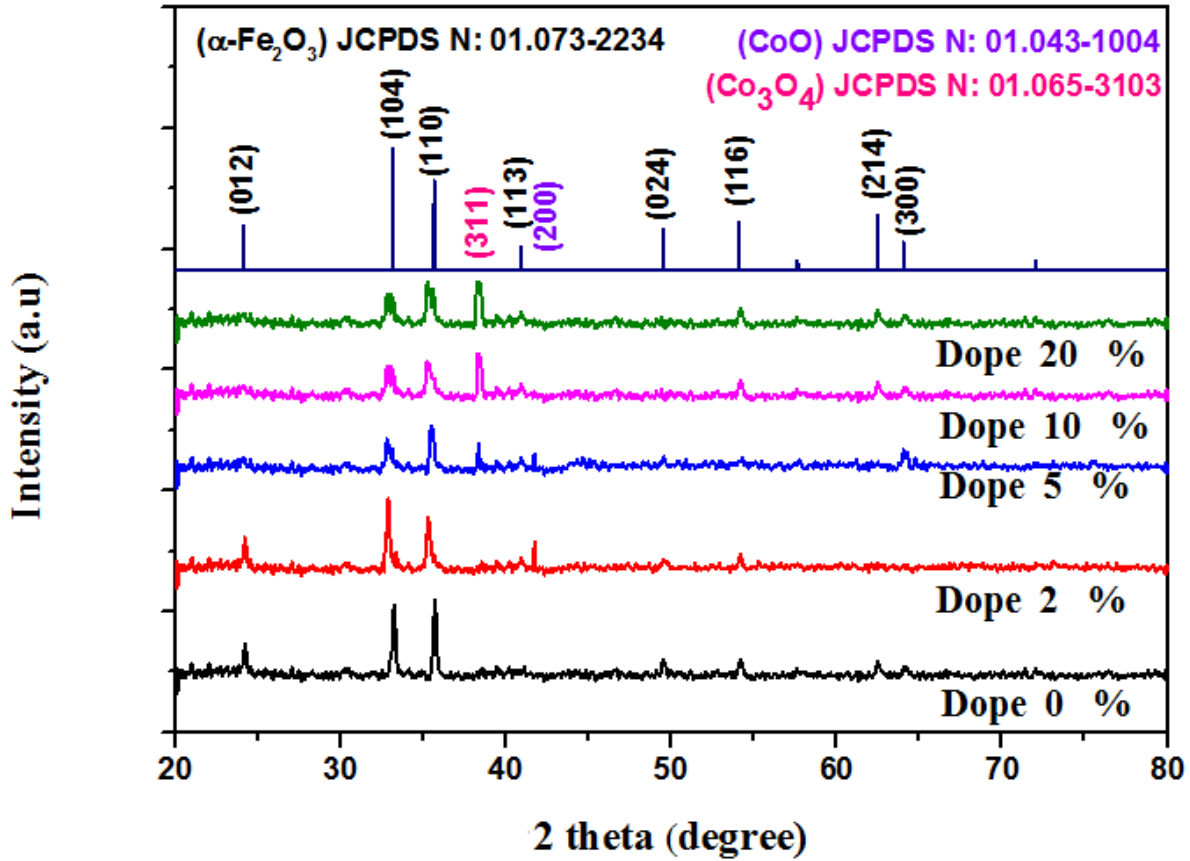
من خلال تحليل المنحنيات تم تحديد مواقع القمم التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من الأشعة السينية بزوايا مختلفة على الأغشية بحيث يتاح لها بأن تتداخل تداخلاً بناءً عند توفر شرط براغ  $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$  بالنسبة للشرائح الغير مطعمة أو النقية تظهر القمم عند الزوايا  $2\theta$ : 24.23°، 33.24°، 35.70°، 40.95°، 49.54°، 54.18°، 62.50° و 64.17° وهي موافقة للمستويات البلورية (012)، (104)، (110)، (113)، (024)، (116)، (214)، (300) على الترتيب. هذه القمم تؤكد أن هذه الشرائح لها بنية بلورية rhombohedral (معين متوازي السطوح) وهو ما يوافق نتائج اللجنة الدولية للبيود الخاصة بمساحيق المركبات:

(JCPDS No: 01.073-2234 :Joint committee of Powder Diffraction System)

والتي تؤكد أن الشرائح المحضرة هي شرائح أكسيد الحديد الثلاثي ذو الطور ألفا ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) أو الهيماتيت.

يظهر من خلال الطيف ان هناك ازاحة للقمم السابقة نحو الزوايا الادنى مع بداية التطعيم هذا راجع الى استبدال ايونات الحديد في الخلية الاساسية بأيونات الكوبالت.

عند تطعيم الشرائح بنسبة 2% تظهر قمة جديدة تابعة للمستوي البلوري (200)، اذ تتناقص شدتها بزيادة نسبة التطعيم حتى تختفي عند النسبة 10% ؛ مما يدل على ظهور جزيئات اكسيد الكوبالت CoO حسب الملف: JCPDS No: 01.043-1004 . كذلك وعند ارتفاع نسبة التطعيم ابتداء من 5% تظهر قمة جديدة تابعة للمستوي البلوري (311) تزداد شدة وعرض هذه القمة مع ارتفاع نسبة التطعيم وهو يدل على وجود جزيئات جديدة من اكسيد الكوبالت الثلاثي  $\text{Co}_3\text{O}_4$  حسب الملف: JCPDS No: 01.065-3103. يمكن تفسير وجود المركب CoO في بداية التطعيم ثم اختفاؤه وظهور المركب  $\text{Co}_3\text{O}_4$  عند نسب التطعيم الاعلى؛ الى الزيادة في كمية الكوبالت والتي تتفاعل بدورها مع الاكسجين لتشكل هذه الاكاسيد ولكن حسب وفرتها اثناء عملية الترسيب. الجدير بالملاحظ من خلال طيف الاشعة السينية ان شدة القمم الخاصة بالطور ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) تتناقص تدريجيا مع ارتفاع نسبة التطعيم مما يدل على ان الكوبالت اصبح ينافس الحديد في الشبكة البلورية وهذا راجع الى ارتفاع نسبة التطعيم. ان نتائج طيف الاشعة السينية توافق ما قدمته النشرة<sup>[4]</sup>.



الشكل (III-7): طيف الاشعة X للشرائح الرقيقة بدلالة نسب التطعيم

### III.2.1.6 طريقة تحديد ثوابت الشبكة للبنية المدروسة :

اعتمدنا في تحديد ثوابت الشبكة (c) و (a) لبنية أكسيد الحديد الثلاثي المطعم بالكوبلت بنسب مختلفة على العلاقة الآتية<sup>[3]</sup>:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2} \quad (5. III)$$

تحسب ثوابت الشبكة البلورية (a=b,c) لهذه الشرائح من خلال علاقة براغ (1. II) وكذا العلاقة (5. III): القيم مدونة على الجدول (3. III).

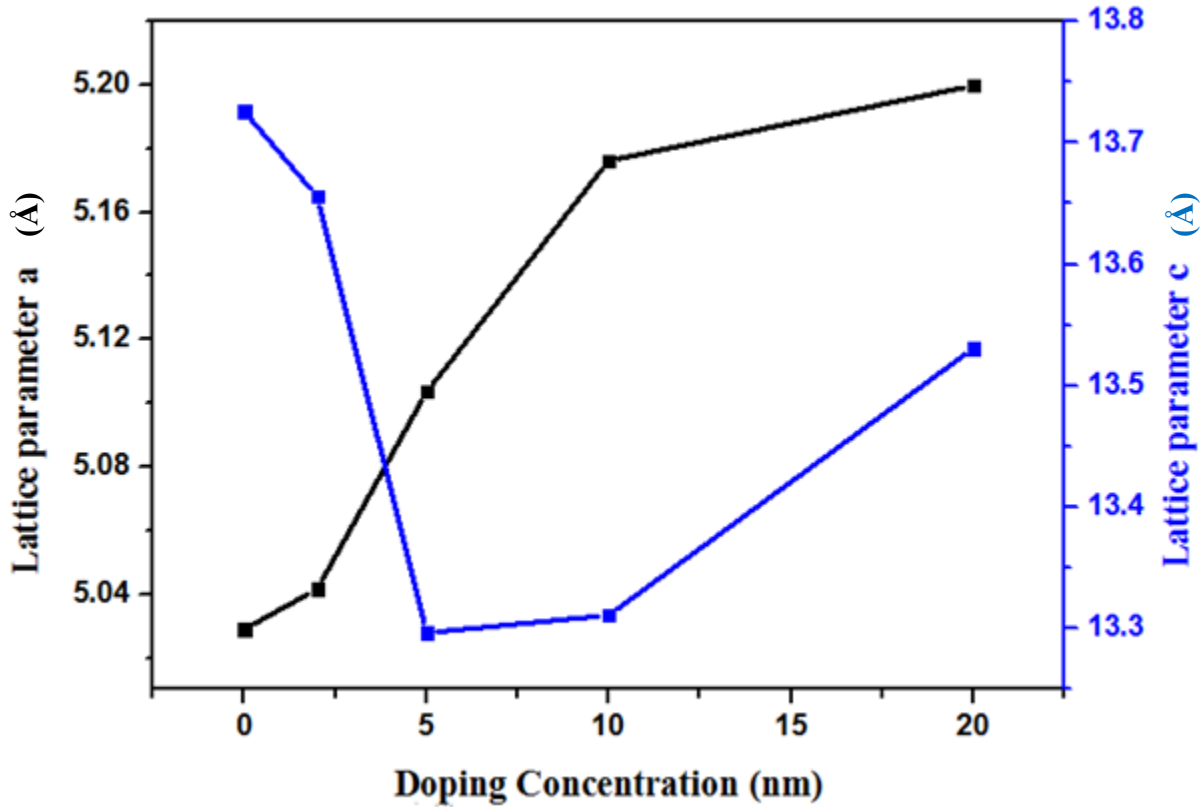
الجدير بالذكر أن القيم القريبة من قيم الملف القياسي:

$$\text{JCPDS}(a = b = 5.0325 \text{ \AA}, c = 13.7404 \text{ \AA})$$

هي القيم التابعة للشرائح الغير مطعمة :

$$(a = b = 5.02896 \text{ \AA}, c = 13.7255 \text{ \AA})$$

والشكل (III. 8) يبين تغيير قيم ثوابت الشبكة لأغشية المحضرة بدلالة نسب التطعيم.



الشكل (III-8): تغيرات قيم ثوابت الشبكة البلورية للعينات بدلالة نسب التطعيم.

يظهر من خلال الشكل اعلاه ان قيم ثوابت الشبكة تتغير عند التطعيم عن القيم النظرية؛ اذ تزداد قيمة  $a$  زيادة طفيفة بزيادة التطعيم ، أما قيمة  $c$  فتتناقص عند بداية التطعيم ثم تتزايد تدريجيا مع زيادة نسبة التطعيم، هذه التغيرات تدل على ان عنصر الكوبالت يؤثر في طبيعة تبلور المادة عندما تتوضع شوارده مكان شوارد الحديد في بداية التطعيم وذلك نتيجة اختلاف الاقطار الايونية لكلا الشاردين (  $Fe^{3+} = 0.69 \text{ \AA}$  ،  $Co^{2+} = 0.88 \text{ \AA}$  )، كذلك عند تشكل اكسيد الكوبالت بنوعيه الثنائي والثلاثي يزيد ذلك من حجم الخلية الأساسية (بسبب الزيادة في قيم ثوابت الشبكة) في البلور.

### III.1.6.3 حساب الحجم الحبيبي :

يمكن حساب الحجم الحبيبي للعينات المدروسة بالعلاقة الآتية<sup>[1]</sup>:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6. III)$$

يأخذ  $k$  كتابت قيمته 0.9.

$\lambda$ : الطول الموجي للأشعة السينية.  $\lambda = 1.5412 \text{ \AA}$

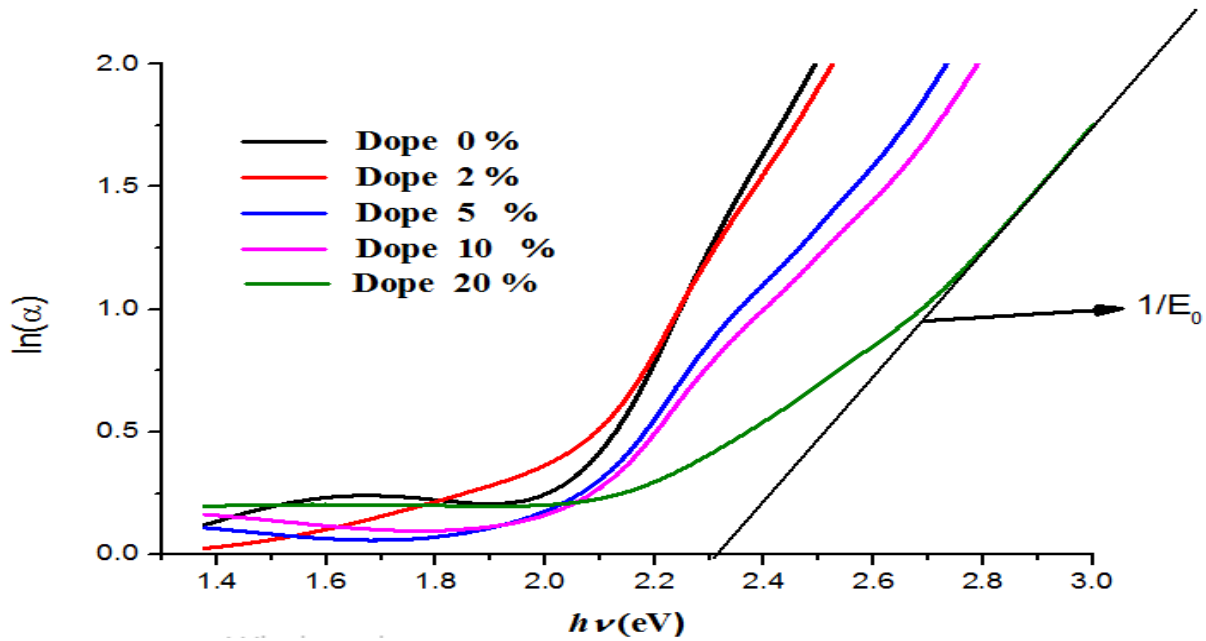
$\beta$ : قيمة عرض منتصف أعلى قمة FWHM ويحسب بالراديان.

بالأخذ بعين الاعتبار أن الزاوية  $\theta$  أيضا تؤخذ بالراديان فإن قيم الحجم موضحة في الجدول (III.3).

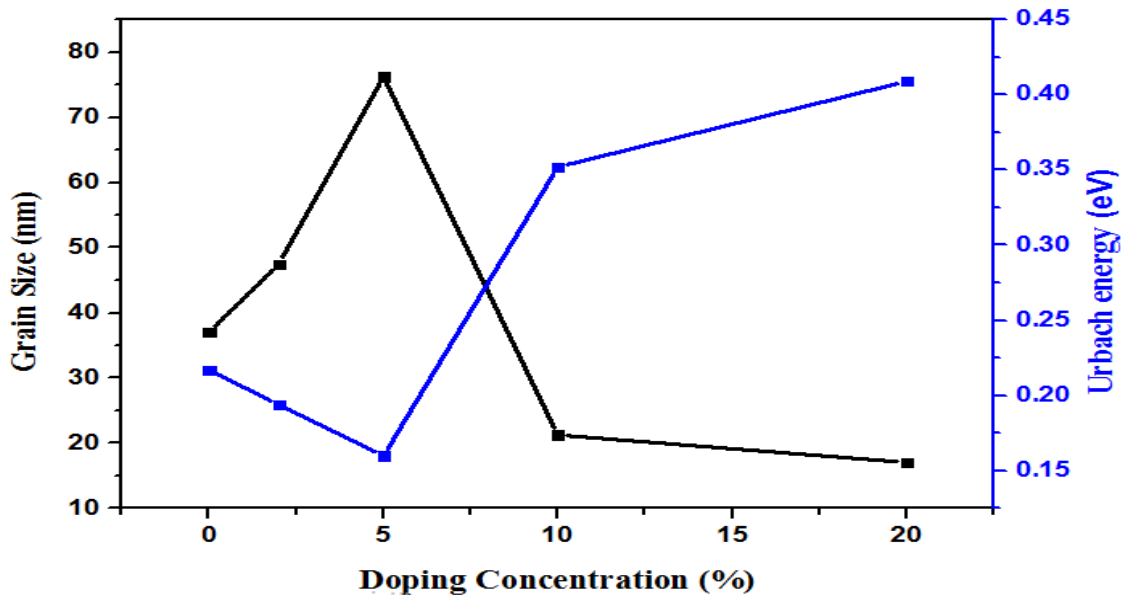
نلاحظ ان الحجم الحبيبي يزداد بزيادة التطعيم الى غاية 5% ثم يتناقص تدريجيا مع زيادة التطعيم، ان هذا النقصان في قيمة الحجم الحبيبي يرافقه زيادة في مساحة سطح التفاعل للعينة مع الوسط الخارجي وهو ما يتوافق مع نتائج اختبار مضاد البكتيريا.

### 4.1.6.III حساب طاقة اورباخ :

تم حساب طاقة اورباخ اعتمادا على العلاقة (II - 8)، يقدم الشكل (III - 9) تغيرات طاقة اورباخ بدلالة نسب التطعيم.



الشكل (III-9): تغيرات قيم طاقة اورباخ للأغشية أكسيد الحديد الثلاثي بدلالة نسب التطعيم.



الشكل (III-10): تغيرات الحجم الحبيبي وطاقة أورباخ بدلالة نسب التطعيم

يبين الشكل تغيرات طاقة اوريباخ مع الحجم الحبيبي اذ يبدو انهما يتغيران بشكل متعاكس. الجدير بالملاحظ ان اقصى قيمة للحجم الحبيبي توافق ادنى قيمة لطاقة اوريباخ وذلك عند التطعيم 5 % ، يمكن القول ان هذه النسبة للتطعيم هي الأفضل ذلك لأن ادنى قيمة لطاقة اوريباخ توافق ادنى نسبة من العيوب البلورية.

الجدول (III - 3): النتائج المتحصل عليها من أطيف انعراج الأشعة السينية XRD:

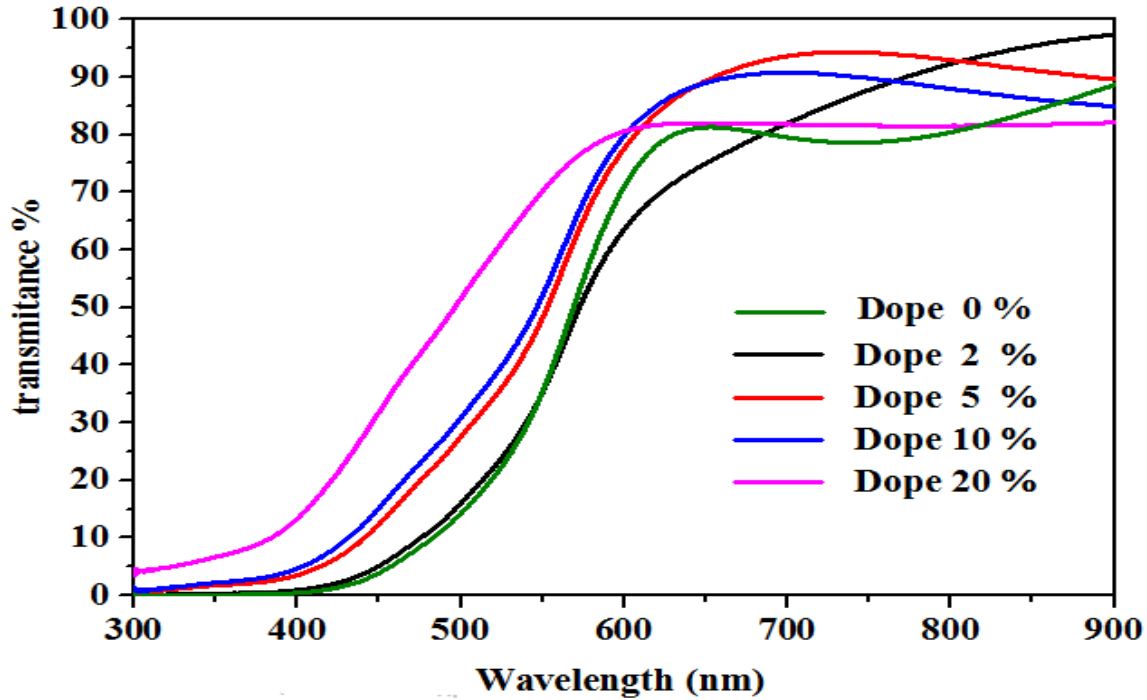
20%	10%	5%	2%	0%	العينات المقادير
Co/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co/ $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> النقي	
38.33	38.327	38.339	32.87	33.239	<b>2<math>\theta</math> (°)</b>
(311)	(311)	(311)	(104)	(104)	<b>(h k l)</b>
0.46553	0.39597	0.11042	0.17457	0.17884	<b>FWHM<math>\beta</math></b> <b>(A<sup>0</sup>)</b>
18.07	21.25	76.20	47.48	37.08	<b>D(A<sup>0</sup>)</b>
$d_{110} = 2.5997$ $d_{104} = 2.7046$	$d_{110} = 2.5881$ $d_{104} = 2.6720$	$d_{110} = 2.5518$ $d_{104} = 2.6895$	$d_{110} = 2.5208$ $d_{104} = 2.6895$	$d_{110} = 2.5144$ $d_{104} = 2.6953$	<b>d<sub>hkl</sub>(A<sup>0</sup>)</b>
5.1998	5.1762	5.1036	5.0416	5.0289	<b>a (A<sup>0</sup>)</b>
13.53082	13.31116	13.29644	13.65577	13.7259	<b>c (A<sup>0</sup>)</b>
0.409	0.352	0.160	0.194	0.217	<b>Eu (eV)</b>

### 2.6.III الخواص الضوئية :

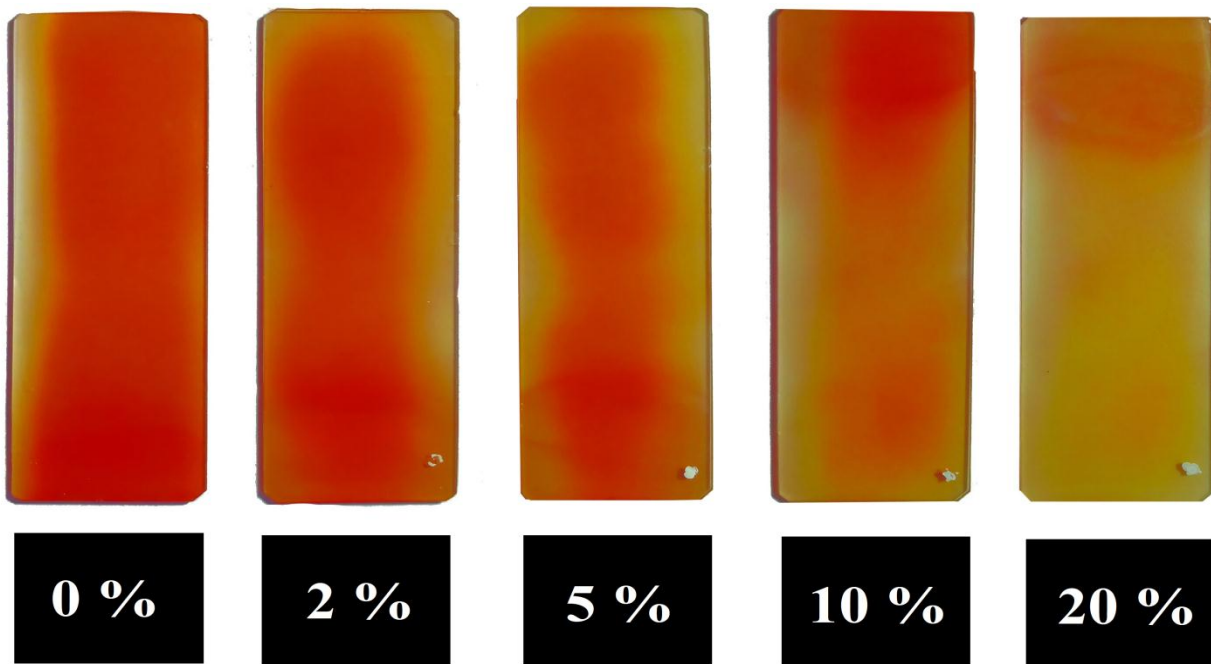
#### 1.2.6.III النفاذية (Transmittance) :

خضعت الشرائح المرسبة إلى معالجة ضوئية بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية نتج عنها طيف النفاذية الموضح في الشكل (11.III) ضمن المجال (300-900 nm) لأغشية أكسيد الحديد النقي والمطعم بالكوبالت. يظهر من خلاله ان أكسيد الحديد النقي يمتلك نفاذية عالية تصل قيمتها في المجال المرئي إلى 65% تتناقص هذه النسبة عند التطعيم ب 2% الى حوالي 60%؛ يرجع هذا النقص الى نقص الفاصل الطاقي بسبب مساهمة أيون الكوبالت Co<sup>2+</sup> بتقديم شحنات الى عصابة النقل او التكافؤ لأكسيد الحديد Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[5]</sup>، ثم تتزايد النفاذية بزيادة نسب التطعيم حتى تفوق 80%، هذه الازاحة في اتجاه المجال المرئي

راجعة الى اتساع الفاصل الطاقى في البنية البلورية للعينات المطعمة بالنسب % (5,10,20). وهذا ما يتضح ويتفق مع صور العينات الموضحة في الشكل (12.III) الذي نرى من خلاله زيادة شفافية العينات مع زيادة نسبة التطعيم.



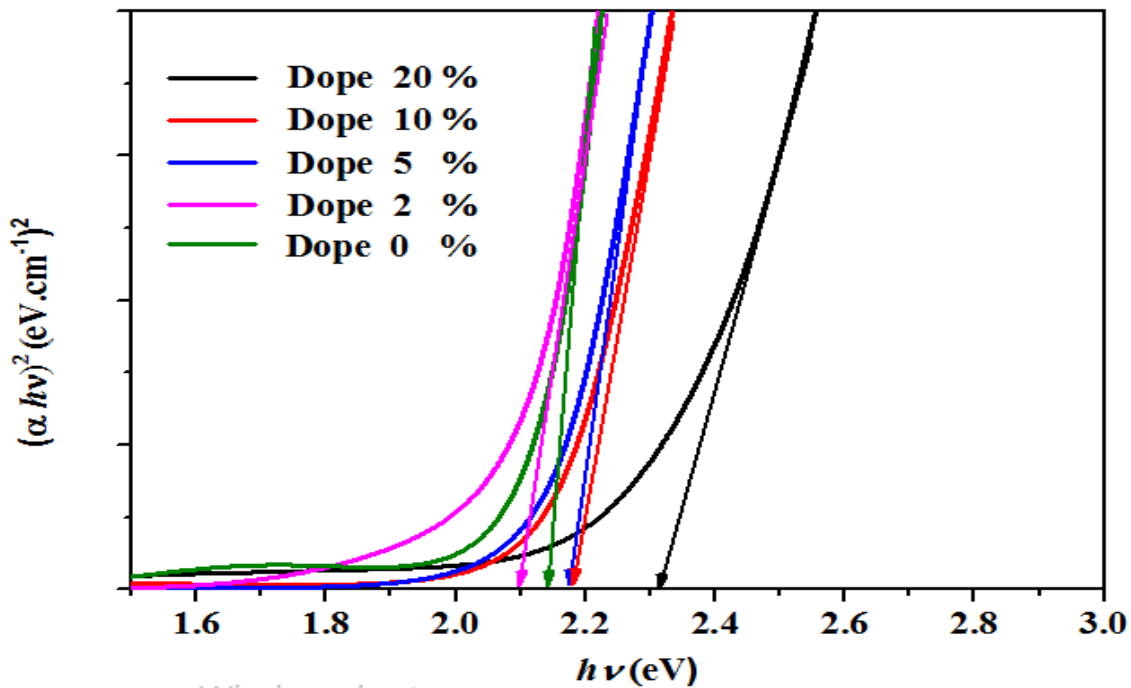
الشكل(III-11):منحنى تغيرات طيف النفاذية بدلالة نسب التطعيم .



الشكل(III-12): عينات الشرائح المرسبة لأكسيد الحديد النقي والمطعم بالكوبالت.

## 2.2.6.III الفاصل الطاقى :

تحدد قيمة الفاصل الطاقى أو العصابة الممنوعة من خلال العلاقة (6.II) وبالاعتماد على بيانات منحني طيف الامتصاص في الشكل (13.III) فان القيم المتحصل عليها مدونة في الجدول (III-4). يظهر من طيف النفاذية أن لأغشية أكسيد الحديد النقي فاصل طاقي قيمته 2.14eV تتناقص هذه القيمة الى 2.1eV عند التطعيم بنسبة 2%؛ هذه النتيجة توافق ما تم ايجاده في عدة بحوث علمية سابقة<sup>[7,6]</sup>. تأخذ قيمة الفاصل الطاقى اتجاها معاكسا فتتزايد خطيا بزيادة نسب التطعيم وتأخذ القيم: ( 2.320 -2.178 -2.172 ) eV للنسب (5% ,10% ,20%) على التوالي، هذه النتيجة على توافق مع ما توصل اليه المرجع<sup>[5]</sup>.



الشكل (III-13): تغيرات قيم فجوة الطاقة لأغشية أكسيد الحديد بدلالة نسب التطعيم.

الجدول (III-4): تغيرات القيم فجوة الطاقة للأغشية أكسيد الحديد الثلاثي بدلالة نسب التطعيم.

الفاصل الطاقى (eV)	نسبة التطعيم
2.140	%0
2.100	%2
2.172	%5
2.178	%10
2.320	%20

**3.2.6.III تحديد السمك :**

إن الطرق والتقنيات المستعملة في تحديد سمك الشرائح الرقيقة متعددة وتعتمد أساسا على نوع الشرائح. تم حساب سمك الشرائح الرقيقة المرسبة على قواعد زجاجية بواسطة برنامج محاكاة ( Hebal Optics ) انطلاقا من معامل النفاذية لكل عينة. ان النتائج المتحصل عليها و الموضحة في الجدول (5.III) موافقة لطيف النفاذية؛ اذ يتناقص سمك الشرائح بزيادة نسبة التطعيم وهو ما تبدو عليه الشرائح عند معاينتها بالعين المجردة (زيادة شفافية العينات كلما زادت نسبة التطعيم).

الجدول(III-5): تغيرات القيم سمك أغشية أكسيد الحديد الثلاثي بدلالة نسبة التطعيم .

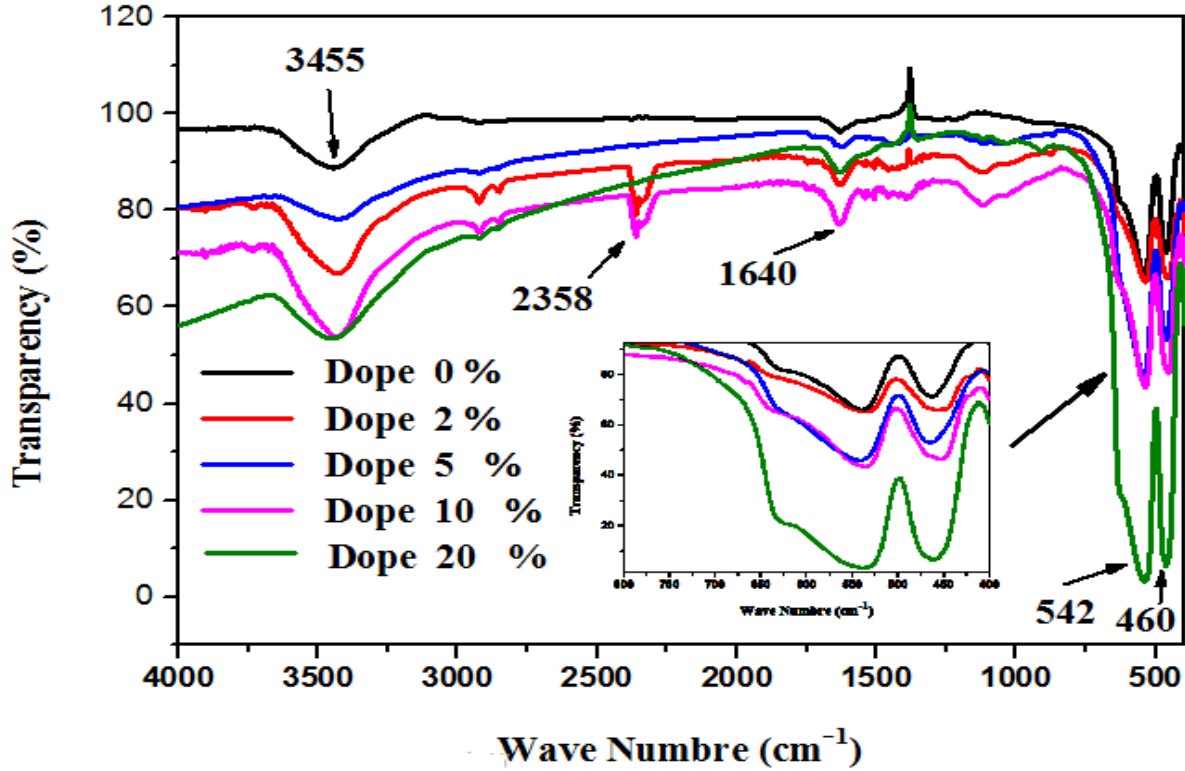
نسبة التطعيم	سمك الشريحة (nm)
%0	274.4
%2	225.6
%5	201.0
%10	183.17
%20	164.24

**3.6.III مطيافية الأشعة تحت الحمراء :**

تم مسح مجال الترددات ( $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ) بفضل جهاز ( SHIMADZU Model IR Affinity1 ) وهذا في مخبر(VTRS) بجامعة الوادي. يتم تحديد الروابط الكيميائية من خلال مواقع اهتزازها في طيف الأشعة تحت الحمراء.

يظهر الشكل(14.III) طيف الأشعة تحت الحمراء للعينات من اكسيد الحديد النقي والمطعم بنسب متفاوتة من الكوبالت؛ اذ يظهر جليا الاختلاف في شدة قمم الامتصاص من عينة الى اخرى وهذا يشير إلى النتيجة التي ذكرها كل من Rendon و Serna عام 1981 وكذا ما أقره Serna وآخرون عام 1982 وهي أن طيف الأشعة تحت الحمراء لمسحوق الهيماتيت يعتمد على شكل الجسيمات وهي نتيجة توافق ما تم ايجاده بهذه الدراسة. القمم المتواجدة في المجال  $460-563 \text{ سم}^{-1}$  ترجع كلها الى روابط تمدد بين الحديد والاكسجين وكذا الكوبالت والاكسجين<sup>[6]</sup>. القمة عند  $3455 \text{ سم}^{-1}$  ترجع للرابطة O-H اما القمة الملاحظة عند  $2358 \text{ سم}^{-1}$  فترجع الى وجود جزيئات غاز ثاني اكسيد الكربون وهو ما قد تلتقطه العينات من الغلاف الجوي عند عملية المعالجة بالأشعة الحمراء<sup>[8]</sup>.

الجدير بالملاحظ انه ومع زيادة نسبة التطعيم فوق 5 % تزداد شدة الامتصاص مما يدل على كثرة الروابط المعنية (Fe-O ,Co-O) وهذا ما دلت عليه مطيافية الأشعة X . ان النتائج التي قدمها طيف الأشعة تحت الحمراء تؤكد وبشكل واضح بنية الشرائح وكذا تفند كل ما تم مناقشته سابقا.



الشكل (III-14): رسم توضيحي بين مختلف الأطياف التابعة لأكسيد الحديد بدلالة نسب التطعيم

### 7.III استعمال اكسيد الحديد المطعم بالكوبالت كمضاد للبكتيريا

#### 1.7.III العمل التجريبي :

تم اجراء هذا العمل في مخبر البيولوجيا الحيوية بجامعة الشهيد حمة لخضر – الوادي. يجب الاشارة الى ضرورة اخذ الحيطة اثناء التعامل مع الاوساط البكتيرية من خلال التزام معايير السلامة داخل المخبر؛ لبس القفازات والكمادات والتعقيم الدائم للأدوات المستعملة لتجنب تلوث العينات. ان الالتزام بهذه الشروط يعطي العمل المنجز مصداقية ونتائج مرضية.

#### 1.1.7.III زراعة البكتيريا :

تتم زراعة البكتيريا في اوساط زراعية خاصة وفي هذا العمل نستعمل الوسط الزراعي gélose nutritive؛ لأربع أنواع من البكتيريا وهي:

(E.C) Esherichia Coli, ATCC25922\*

(Lis) Listeria innocua, CLIP 74915\*

(P.S) Pseudo monas aeruginosa, ATCC 27853 \*

(SLM) SaLMonella entérinant, CIP 81-3\*

بعد عملية زرع البكتيريا في علب بيتري والتأشير عليها توضع في الحاضنة (37°م) مدة 24 ساعة للتكاثر.

**III.2.1.7. اذابة مسحوق اكسيد الحديد في DMSO :**

بعد ترسيب اكسيد الحديد على الشرائح الزجاجية يتم كحتها للحصول على مسحوق لأكسيد الحديد التقني والمطعم؛ تتم اذابة هذه المساحيق في كمية صغيرة جدا (1مل) من المذيب DMSO وهو ثنائي ميثيل السلفوكسيد، وترك المحاليل مدة 24 ساعة لضمان الذوبان. تجدر الاشارة الى استعمال ادوات زجاجية لهذا الغرض.

**III.3.1.7. تحضير علب بيتري للاختبار:**

بعد مرور 24 ساعة من زراعة البكتيريا، تحضر علب بيتري للاختبار بوضع كمية من الوسط الزراعي السائل (Miller Hinton) بسمك 2مم تقريبا ثم تركه ليجمد. سيجرى الاختبار على اربعة انواع من البكتيريا وهناك خمسة محاليل وتكرر العملية ثلاث مرات فيصبح لدينا 12 علبه بيتري. تعلم هذه العلب حسب انواع البكتيريا وتخصص اماكن وضع الاقراص الماصة كل حسب المحلول المستعمل. يتم اخذ عينة صغيرة جدا من جميع انواع البكتيريا التي تكاثرت ووضعتها في انبوب اختبار يحوي كمية 2ملل من محلول فيزيولوجي كل على حدى؛ مع الرج حتى الحصول على محلول متجانس ( يكون لون المحلول الفيزيولوجي قبل وضع البكتيريا شفافا وبعد وضعها يصبح لونه متعكرا) فيصبح لدينا اربعة انابيب اختبار ذات محاليل بكتيرية. نأخذ ساق بها نهاية قطنية ونغمسها في محلول بكتيري معين ثم نقوم بعملية تمشيط لعلب بيتري الثلاث (التكرار) مع مراعاة ان نمسح كامل المساحة لضمان توزيع البكتيريا في كامل النقاط، ونقوم بنفس العملية لكل نوع بكتيري. هكذا تتم عملية تحضير علب بيتري للاختبار. تتم هذه العملية في وسط تعقيم حراري (لهب البنزان)

**III.4.1.7. تحضير الاقراص الماصة :**

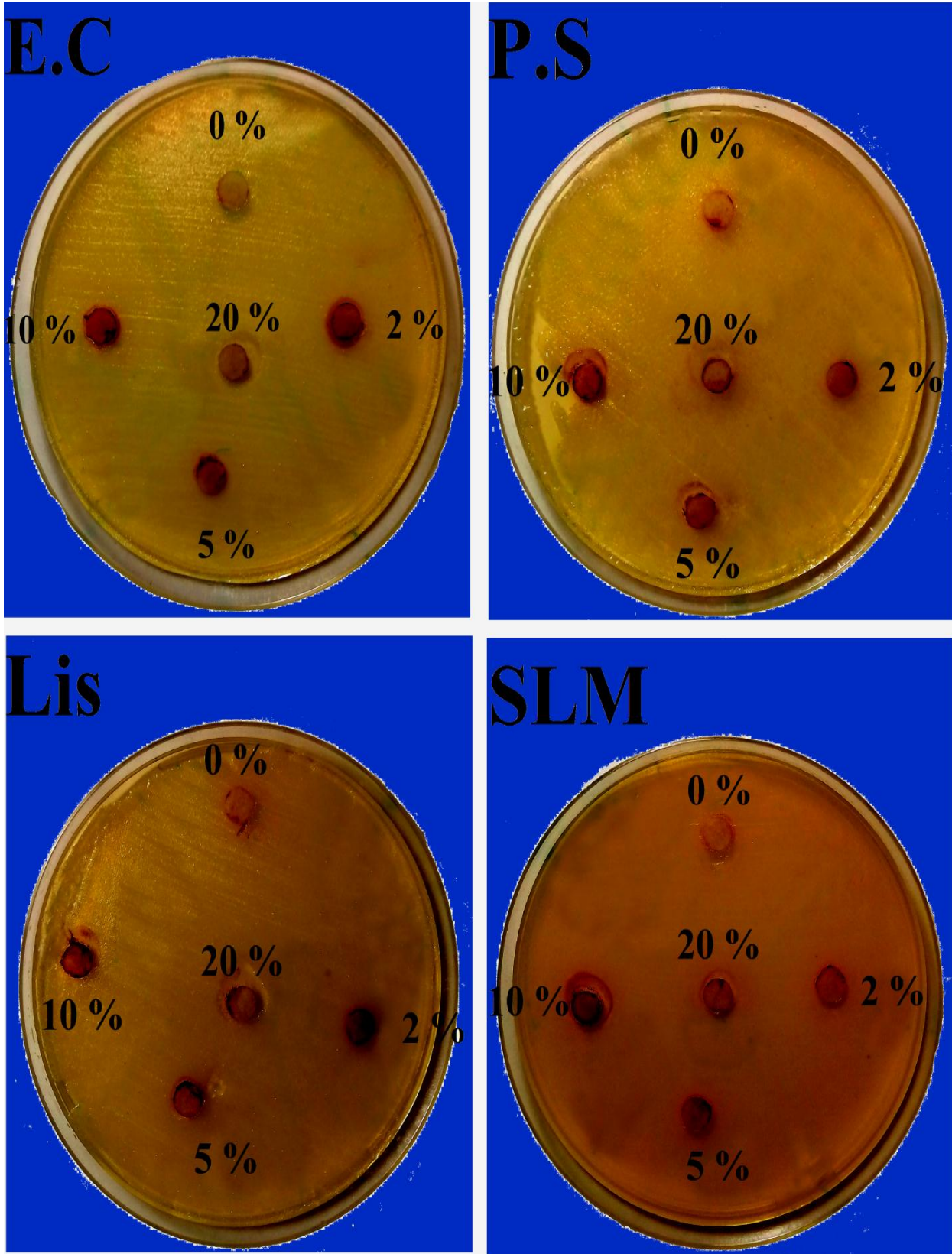
نحضر ورق ماص خاص ونقص اقراص قطرها 6مم لهذا الورق خاصية امتصاص قوية. تعقم هذه الاقراص في جهاز التعقيم مدة نصف ساعة. نغمس الورق في محلول اكسيد حديد معين وتركه حتى يتشرب جيدا ثم نضعه في مكانه المخصص على علبه بيتري ونقوم بالعملية لجميع المحاليل ومن اجل جميع علب بيتري. بعد اكمال هذه العملية ، يتم وضع جميع العينات في الحاضنة مدة 24 ساعة لقراءة النتائج.

**III.2.7. قراءة النتائج وتحليلها:**

بعد مرور 24 ساعة تحصلنا على الصور الموضحة في الشكل (III-15). إذا أبدى القرص سحابة حوله خالية من البكتيريا فهذا يدل على ان المحلول الذي غمنا به القرص الماص له تأثير مضاد للبكتيريا. يظهر جليا ان هناك اختلاف في تأثير التطعيم على الوسط البكتيري؛ اذ يلاحظ ان جميع العينات لجميع انواع البكتيريا اعطت اثرا مضادا للبكتيريا فقط عند التطعيم 5% من اجل البكتيريا: P.S

والتطعيم 10% للبكتيريا: P.S ,SLM ,Lis

والتطعيم 20% لجميع انواع البكتيريا.



الشكل (III-15) : صور علب بيتري بعد مرور 24 ساعة من الاختبار (النتائج المتحصل )

هذا يدل على ان لعملية التطعيم تأثير جيد في تحسين نوعية اكسيد الحديد من اجل استعماله كمضاد للبكتيريا؛ وهو ما جعل منه عنصرا هاما ومجال بحث واسع يستنبط منه العديد من المعلومات التي لها الأثر البالغ في تحسين نوعية الحياة الانسانية .

## نتائج عامة

- 1/- نقصان الفاصل الطاقى عند التطعيم 2% هي نتيجة جيدة من أجل تحسين الخواص الكهربائية وهو ما يشجع على دراسة التطعيم في مجالات صغيرة أقل من 4%.
- 2/- نقصان الحجم الحبيبي يزيد في مساحة سطح التفاعل مع الوسط الخارجي وهي نتيجة مهمة بالنسبة لعدة استخدامات (مضادات البكتيريا وتنقية المياه).
- 3/- زيادة نفاذية العينات في المجال المرئي مع زيادة مساحة سطح التفاعل يعطي أفق واسعة لاستعمال هذه الشرائح كنوافذ ذكية.
- 4/- ان اكسيد الحديد المطعم بالكوبالت بنسب معتبرة يمكن استعماله كمادة مضادة للبكتيريا.

في هذا الفصل قمنا أولاً بالتعرف على التركيب التجريبي والشروط المناسبة لتحضير شرائح من أكسيد الحديد النقي والمطعم؛ ثم تحديد الخصائص البنيوية والضوئية ومعرفة مدى توافقها مع البحوث السابقة. ومن ثم عرّجنا على تطبيق هام لأكسيد الحديد المطعم في استخدامه كمادة مضادة للبكتيريا.

## قائمة مراجع الفصل الرابع :

- [1] Atmanebenhaoua , Achourrahal ,Boubakerbenhaoua ,Mouhamedjalaci,"Effect Of Fluorine Doping On The Structural,Optical And Electrical Properties Of Sno2 Thin Films Prepared By Spray Ultrasonic ",*Superlattices And Microstructures* 70 (2014)61-69.
- [2] A. Rahal, " Elaboration Des Verres Conducteurs Par Déposition De Zno Sur Des Verres Ordinaries ", Mémoier De Magister , University d'Eloued, (2013).
- [3] Soumia Belhamri," Elaboration Et Caractérisation Structurale De Couches Minces Su Trioxyde D'étain Sno2",Mémoire De MAGISTER,Ecole Normale Supérieure De L'enseignement Technologique d'Oran,2011
- [4] Safia Anjum, Rabia Tufail, Khalid Rashid, Rehana Zia, S. Riaz, Effect Of Cobalt Doping On Crystallinity, Stability, Magnetic And Optical Properties Of Magnetic Iron Oxide Nano-Particles, *Journal Of Magnetism And Magnetic Materials,Magma* 62460
- [5] Eman Alzahrani, Abeer Sharfalddin, Mohamad Alamodi, Microwave-Hydrothermal Synthesis Of Ferric Oxide Doped With Cobalt, *Advances In Nanoparticles*, 2015, 4, 53-60
- [6] R. Satheesh A,1, K. Vignesh B,1, A. Suganthi C,\* , M. Rajarajan ,Visible Light Responsive Photocatalytic Applications Of Transition Metal (M = Cu, Ni And Co) Doped A-Fe2o3 Nanoparticles , *Journal Of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014) 1956–1968
- [7] R. Suresh Et Al. Facile Synthesis Of Cobalt Doped Hematite Nanospheres: Magnetic And Their Electrochemical Sensing Properties, *Materials Chemistry And Physics* 134 (2012) 590-596
- [8] Beril K.Ozcelik, Celaletdin Ergun, Synthesis And Characterization Of Iron Oxide Particles Using Spray Pyrolysis Technique, *Ceramicsinternational*41(2015)1994–2005.

# الخاتمة العامة

## الخاتمة العامة

تم في هذا العمل تحضير شرائح من اكسيد الحديد الثلاثي (الهيماتيت-  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) المطعم بعنصر الكوبالت (Co) بواسطة تقنية الرش بالتحلل الكيميائي الحراري عند درجة حرارة الترسيب  $500^\circ\text{C}$  وتركيز 0.5 مول ثم معالجتها حراريا تحت حرارة  $550^\circ\text{C}$  ، وبعد معاينتها بواسطة مطيافية الاشعة المرئية وفوق البنفسجية والحمراء وكذا الاشعة السينية (XDR) خلصنا الى جملة من النتائج نلخصها في الفقرات الموالية.

بينت نتائج الاشعة السينية الحصول على الطور الفا لأكسيد الحديد الثلاثي (الهيماتيت) بالنسبة للشرائح النقية. الشرائح المطعمة بعنصر الكوبالت ابدت اختلافا في طيف الاشعة X عن نظيرتها النقية؛ اذ ظهرت قمم جديدة خاصة بتشكل اكسيد الكوبالت في تلك العينات بنسب متفاوتة اذ تؤدي الزيادة في نسبة التطعيم فوق 10% الى وجود المركب  $\text{Co}_3\text{O}_4$  بصورة وفيرة الأمر الذي تأكد من خلال المطيافية تحت الحمراء.

ان تأثير التطعيم بعنصر الكوبالت على الخصائص الضوئية لأغشية اكسيد الحديد كان واضحا من خلال شكل الشرائح اذ ابدت هذه الأخيرة شفافية متزايدة مع زيادة نسبة التطعيم؛ ظهر ذلك جليا خلال المطيافية فوق البنفسجية والمرئية UV-VIS. اذ زادت النفاذية بصورة كبيرة جهة الاشعة المرئية مما ادى الى زيادة في قيمة الفاصل الطاقى كلما زادت نسبة التطعيم.

ان لعنصر الكوبالت تأثير جيد على خصائص اكسيد الحديد؛ ظهر ذلك من خلال التطبيق الذي عرض في هذه المذكرة، اذ ابدى محلول اكسيد الحديد المطعم بنسب تفوق 5% نشاطا ايجابيا ضد البكتيريا مما يفتح مجالا واسعا أمام الباحثين للتعلم والدراسة بشكل أوفر في هذا المجال الحيوي.

## المخلص:

تم في هذا العمل، تحضير شرائح رقيقة من أكسيد الحديد الثلاثي (الهيماتيت)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  النقي والمطعم بالكوبالت (Co) بطريقة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري عند درجة حرارة (500°م) بتركيز 0.5 مولاري. الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير التطعيم بعنصر الكوبالت (Co) على الخصائص الضوئية والبنوية لشرائح أكسيد الحديد، وذلك لتحسين نوعية هذه الشرائح بهدف استخدامها كمادة مضادة للبكتيريا. أظهرت نتائج التحليل الضوئي أن النفاذية ازدادت بزيادة نسبة التطعيم حيث انزاح منحنى النفاذية الى جهة المجال المرئي أما الفاصل الطاقى ف لوحظ ان قيمته تزداد ايضا بزيادة التطعيم بنسب أكبر من 2%. مطيافية الأشعة السينية بينت تشكل الطور الفأ لأكسيد الحديد الثلاثي  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  في الحالة النقية مع ظهور قمم جديدة في الطيف عند التطعيم خاصة بتشكيل مركبات جديدة من أكسيد الكوبالت. أكد فحص مضادات البكتيريا للعينات المحضرة ان أكسيد الحديد المطعم بالكوبالت يعطي نتيجة ايجابية مما يدعو للقول ان لعنصر الكوبالت الأثر البالغ في تحسين أداء أكسيد الحديد في مجال المعالجة الحيوية.

الكلمات المفتاحية: الرش بالانحلال الكيميائي، الأغشية الرقيقة، أكسيد الحديد، الكوبالت، مضادات البكتيريا.

## Abstract

In this work, pure and doped (with cobalt Co) iron trioxide (hematite- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) thin films were prepared with spray pyrolysis technique at 500 ° C with concentration of 0.5 molar. The aim of this work is to study the effect of doping with Cobalt element on the optical and structural properties of iron oxide samples for the reason to be use as an antibacterial material. The optical analysis showed that the transmittance increased with doping concentration, as curve shifted toward visible range for doping more than 2%. The X-ray spectrum confirm the formation of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in the pure state with the appearance of new peaks in the spectrum after doping, this new peaks referred to new compounds of cobalt oxide. The antibacterial examination of the prepared samples showed that cobalt doped iron oxide gives a positive result, this means that Cobalt improve the performance of iron oxide in the field of bioremediation.

Key words: spray Pyrolysis, thin films, iron oxides, cobalt. Antibacterial