

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رقم الترتيب:  
رقم التسلسل:



جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي  
كلية العلوم الدقيقة  
قسم الفيزياء  
مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة



## ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة  
تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاعات و طاقة

من إعداد:

رزيق أمال

الموضوع

دراسة تأثير أكسيد الحديد المطعم بالكوبالت في  
معالجة المياه الملوثة

نوقشت يوم: 2019/06/22

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا

مناقشا

مؤطرا

استاذ مساعد أ

أستاذ محاضر ب

أستاذ مساعد أ

لعجيلية فاروق

بن حوة عثمان

بكار الظاوية

## الإهداء

إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك ولا يطيب النهار إلا بطاعتك ..... ولا تطيب اللحظات إلا

بذكرك ..... ولا تطيب الآخرة إلا بعفوك ..... ولا تطيب الجنة إلا برويتك الله جل جلاله إلى من بلغ

الرسالة وأدى الأمانة ..... ونصح الأمة ... إلى النبي الرحمة ونور العالمين .... سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم.

أهدي هذا العمل المتواضع:

إلى من كلله الله بالهبة والوقار .... إلى من علمني العطاء بدون انتظار ..... إلى من أحمل اسمه بكل

افتخار ..... أرجو من الله أن يمد في عمرك لتري ثمارا قد حان قطافها بعد طول انتظار وستبقى كلماتك

نجوم أهتدي بها اليوم وفي الغد وإلى الأبد ..... (والدي العزيز) عبد الوهاب .

إلى ملاكي في الحياة ..... إلى معنى الحب والحنان والتفاني ..... إلى بسملة الحياة وسر الوجود

إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جروحي إلى أغلى أحبائي ..... (والدتي الغالية) مامة .

إلى من رزقني الله به إلى أجمل وأروع نعمة أعطاها الله لي إلى من صبر وزرع التفاؤل في طريقي

بغية إتمام هذا العمل (زوجي الحنون) عبد القادر رزيق .

إلى من يحملون في عيونهم ذكريات طفولتي وشبابي إلى من كانوا ملاذي ملجئي ... عبد القادر

إبتسام راضية سارة بشرى عبد الرحمان .

إلى من تذوقت معهم أجمل لحظات إلى من جعلهم الله إخوتي بالله ..... ومن أحببتهم بالله عمي بشير وحماتي

رزيق زهرة عائشة مفيدة سمية فاطنة نجوى سليمان .....

إلى التي قدمت لي الكثير بأذلة بذلك جهود كبيرة في بناء جيل الغد لتبعث الأمة من جديد :

(أستاذتي) بكار الظاوية .

إلى الذين كانوا عوناً لنا في بحثنا هذا ونورا يضيء الظلمة التي كانت تقف أحيانا في طريقنا .

إلى جنتي بالدنيا (حبوبتي الغالية) نور سين .

إلى كتاكيت سيرين قاسم ملاك

رزيق امال



## شكر و تقدير

قال الله تعالى << لئن شكرتم لأزيدنكم >>

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

أتوجه بديل الشكر والإمتنان إلى كل من ساعدني من قريب أو من بعيد على إنجاز هذا العمل وفي تذليل ما واجهته من صعوبات. وأخص بالذكر الأستاذة المشرفة بكار الضاوية التي لم تبخل علي بتوجيهاتها ونصائحها القيمة التي كانت عوناً لي في إتمام هذه المذكرة.

كما أشكر أعضاء اللجنة المتكونة من الأساتذة: لعابلية فاروق و بن حوة عثمان على قبولهم مناقشة وتقييم عملي هذا.

كما لا يسعني أن أنسى كل من وقف بجانبني ولم يبخلوا بمديد العون كل من الأساتذة مفتاح يوسف، كمرشو عماد، جدبجي نسرين، رزيق عبد الوهاب.

وإلى الدكتورة رزيق نور سين

وإلى كل من سقط من قلبي سهوا

وفي الأخير لا أنسى أستاذة كلية علوم المادة و الرياضيات قسم الفيزياء إشعاعية فلهم جزيل الشكر على كل ما بذلوه من جهود خلال مشوارنا الجامعي.

# الفهرس

III..... فهرس الأشكال

III..... فهرس الجداول

X..... فهرس الرموز

12..... المقدمة العامة

14..... مراجع المقدمة العامة

## الفصل الأول: أكاسيد الحديد

17..... I. 1. الأكاسيد المعدنية

17..... I. 2. أكسيد الحديد

18..... I-3 أنواع أكاسيد الحديد

18..... I-3-1 المغنتيت  $Fe_3O_4$

18..... I-3-2 الماغميت  $\gamma-Fe_2O_3$

19..... I-3-3 الهيماتيت  $\alpha-Fe_2O_3$

20..... I-3-4 طور  $\beta-Fe_2O_3$

20..... I-3-5 طور  $\delta-Fe_2O_3$

21..... I-4 الخصائص البنوية لأكاسيد الحديد

21..... I-4-1 البنية البلورية للماغميت والمغنتيت

22..... I-4-2 البنية البلورية للهيماتيت

22..... I-5 الخصائص الكهربائية والبصرية لأكاسيد الحديد

23..... I-6 الخصائص المغناطيسية للهيماتيت

23..... I-7 الخصائص الفيزيوكيميائية للهيماتيت ( $\alpha-Fe_2O_3$ )

24..... I-8 الخصائص الضوئية للهيماتيت ( $\alpha-Fe_2O_3$ )

24..... I-9 تطعيم الأكاسيد المعدنية

25..... I-9-1 التطعيم من نوع n

25	2-9-I التطعيم من نوع p
26	10- I تطعيم الهيماتيت بعنصر الكوبالت (Co).
27	11-I طرق تشكل أكاسيد الحديد
28	12- I أهم استعمالات أكاسيد الحديد
30	مراجع الفصل الأول

## الفصل الثاني: الطبقات الرقيقة وطرق الترسيب

34	1- II الأغشية الرقيقة
34	1-1-II مفهوم الأغشية الرقيقة
34	2-1-II مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة
35	3-1-II معايير اختيار تقنيات الترسيب
36	4-1-II آلية نمو الأغشية الرقيقة
37	5-1-II مراحل نمو الأغشية الرقيقة
38	6-1-II أنماط نمو الأغشية الرقيقة
39	2-II طرق ترسيب الأغشية الرقيقة
40	1-2-II الطرق الفيزيائية للترسيب
40	1-2-II الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD)
43	2-1-2-II طريقة الرش بالأمواج فوق الصوتية
44	2-2-II الطرق الكيميائية
44	1-2-2- II الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)
45	2-2-2-II تقنية هلام- محلول سائل (Sol-Gel)
47	3-2-2- II طريقة الرش بالانحلال الحراري Spray Pyrolyse
48	3-II طرق معاينة الأغشية الرقيقة
48	1-3- II الخصائص البنيوية
48	1-1-3-II حيود الأشعة السينية
49	2-1-3-II مبدأ إنعراج الأشعة السينية X-Ray Diffraction (XRD)
49	3-1-3-II المستويات الشبكية
49	4-1-3-II أهم طرق التحليل باستعمال الأشعة X
51	5-1-3- II جهاز إنعراج الأشعة السينية

52	6-1-3-II المعاملات البنوية
53	7-1-3-II الأشعة تحت الحمراء
53	8-1-3-II مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء
55	9-1-3-II كيفية عمل الجهاز
56	2-3-II الخصائص الضوئية
56	1-2-3-II التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية – المرئية
58	2-2-3-II تحديد معامل الامتصاص ( $\alpha$ )
58	3-2-3-II تحديد عرض الفاصل الطاقى
59	4-2-3-II تحديد طاقة أورباخ (Urbach)
59	5-2-3-II تحديد سمك d
61	مراجع الفصل الثانى

### الفصل الثالث: التركيب التجريبي وتحليل النتائج

65	1.III منظومة الرش بالانحلال الكيمائى الحرارى
65	1. 1.III ترسيب أغشية بتقنية الرش بالانحلال الحرارى
65	2. 1.III التركيب التجريبي للرش بالانحلال الحرارى
66	3. 1.III وصف ودور العناصر التركيب التجريبي
67	4.1.III الشروط التجريبية لتحضير شرائح أكسيد الحديد النقى والمطعم بالكوبالت
67	5.1.III العوامل المؤثرة على تحضير الأغشية الرقيقة
68	2.III تحضير الأغشية الرقيقة
68	1.2.III تحضير القواعد الزجاجية
69	2. 2.III تحضير المحلول الابتدائى
70	3.2.III تحضير المحلول للعينات المطعمة
71	4.2.III الإجراءات المتبعة لترسيب شريحة من أكسيد الحديد المطعم بالكوبالت
71	5.2.III المعالجة الحرارية
72	3.III تحديد خصائص الأغشية المحضرة
72	1. 3.III الخصائص البنوية
72	1.1.3.III طيف الأشعة السينية (XRD)
73	2.1.3.III طريقة تحديد ثوابت الشبكة للبنية المدروسة

74.....	III.3.1.3 حساب الحجم الحبيبي
74.....	III.3.1.4 حساب طاقة اورياخ
75.....	III.2.3 الخواص الضوئية
75.....	III.1.2.3 النفاذية (Transmittance)
76 .....	III.2.2.3 الفاصل الطاقى
77.....	III.3.3 مطيافية الأشعة تحت الحمراء
78.....	III.4 استعمال اكسيد الحديد المطعم بالكوبالت لتصفية الماء الملوث التجريبي
78.....	III.1.4 العمل التجريبي
80.....	مراجع الفصل الثالث

## فهرس الاشكال

### الفصل الأول: أكاسيد الحديد

- 18..... عينة من المغنتيت ..... الشكل (1 - I)
- 18..... عينة من الماغميت ..... الشكل (2 - I)
- 19..... عينة من الهمايت ..... الشكل (3 - I)
- 21..... البنية البلورية للمغنتيت (a) والماغميت (b) ..... الشكل (4 - I)
- 22..... خلية أساسية لمركب الهيماتيت ..... الشكل (5 - I)
- 24..... منحى النفاذية لأكسيد الحديد ..... الشكل (6- I)
- 25..... تمثيل تخطيطي لبنية العصابة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b) ..... الشكل (7 - I)
- 26..... عينة من معدن الكوبالت ..... الشكل (8 -I)
- 27..... مخطط لأهم أطوار وتحولات أكاسيد الحديد ..... الشكل (9 -I)
- الشكل (10-I) رسم تخطيطي يوضح جهاز تحسس غاز ثنائي اكسيد الكربون CO<sub>2</sub> يعتمد على الأغشية الرقيقة لأكسيد الحديد الثنائي ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) ..... 28.

### الفصل الثاني: ترسيب ومعاينة الأغشية الرقيقة

- 37..... رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات للطبقات الرقيقة ..... الشكل (1 - II)
- 37..... مخطط يوضح مرحلة الالتحام بين النوى ..... الشكل (2 - II)
- 38..... رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة ..... الشكل (3 - II)
- 38..... مخطط لمختلف أنماط نمو الطبقات الرقيقة ..... الشكل (4 - II)
- 40..... يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة ..... الشكل (5 - II)
- 41..... رسم يوضح طريقة الترسيب عن طريق التبخير في الفراغ ..... الشكل (6 - II)
- 42..... رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل الانتزاع المهبطي ..... الشكل (7 - II)
- 43..... رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتلاع بالليزر ..... الشكل (8 - II)
- 43..... رسم تخطيطي يوضح تقنية الرش بالموجات الفوق صوتية ..... الشكل (9 - II)
- 45..... رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD) ..... الشكل (10 - II)
- 46..... المراحل الأساسية لتقنية Sol-Gel ..... الشكل (11 - II)
- 47..... مخطط لتقنية هلام -سائل (-أ- طريقة الغمس و -ب- طريقة الدوران) ..... الشكل (12 - II)
- 48..... رسم تخطيطي لمنظومة الرش المستعملة ..... الشكل (13 - II)
- 49..... رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية ..... الشكل (14 - II)

50.....	رسم توضيحي لقانون براغ يوضح المسافة بين مستويين متعاقبين	الشكل (II – 15)
51.....	رسم تخطيطي يظهر انعراج الأشعة السينية (XRD)	الشكل (II – 16)
52.....	جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD)	الشكل (II – 17)
53.....	رسم تخطيطي بين كيفية تحديد العرض $\beta$ عند منتصف الشدة العظمى	الشكل (II – 18)
54.....	امتصاص الأشعة تحت الحمراء	الشكل (II – 19)
55.....	جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء و لواحقه	الشكل (II – 20)
55.....	مخطط مطياف الأشعة تحت الحمراء وكيفية التحكم في الطول الموجي	الشكل (II – 21)
56.....	جهاز تحليلي طيفي (UV-VIS)	الشكل (II – 22)
57.....	رسم تخطيطي لجهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة	الشكل (II – 23)

### الفصل الثالث: التركيب التجريبي وتحليل النتائج

65.....	التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة " تقنية التحلل الكيميائي الحراري "....	الشكل (III - 1)
68.....	الركائز الزجاجية المستخدمة	الشكل (III - 2)
69.....	مادة كلوريد الحديد ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) المستعملة في العمل التجريبي	الشكل (III - 3)
70.....	رسم توضحي بين المحلول المستخدم	الشكل (III - 4)
70.....	مادة كلوريد الكوبالت ( $CoCl_2$ )	الشكل (III - 5)
71.....	رسم توضحي بين جهاز المعالجة الحرارية (صنع محلي)	الشكل (III - 6)
72.....	طيف الأشعة X للشرائح الرقيقة بدلالة نسب التطعيم	الشكل (III - 7)
73.....	تغيرات قيم ثوابت الشبكة البلورية للعينات بدلالة نسب التطعيم	الشكل (III - 8)
74.....	تغيرات الحجم الحبيبي وطاقة أور باخ بدلالة نسب التطعيم	الشكل (III - 9)
76.....	منحنى تغيرات طيف النفاذية بدلالة نسب التطعيم	الشكل (III - 10)
77.....	تغيرات قيم فجوة الطاقة لأغشية أكسيد الحديد بدلالة نسب التطعيم	الشكل (III - 11)
78.....	رسم توضحي بين مختلف الأطياف التابعة لأكسيد الحديد بدلالة نسب التطعيم	الشكل (III - 12)
79.....	طيف امتصاص أزرق الميثيلين بوجود أكسيد الحديد المطعم	الشكل (III - 13)

## فهرس الجداول

### الفصل الأول : أكاسيد الحديد

18.....	أهم أكاسيد وهيدروكسيدات الحديد	الجدول (1.I)
20.....	الشكل العام لأطوار أكاسيد الحديد	الجدول (2. I)
21.....	الخصائص الفيزيوكيميائية لأهم أكاسيد الحديد	الجدول (3-I)
13.....	الخصائص الفيزيوكيميائية للهيماتيت	الجدول (4.I)
26.....	الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت (Co)	الجدول (5- I)

### الفصل الثاني: طرق الترسيب ومعاينة الأغشية الرقيقة

36.....	مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة	الجدول (1.II)
---------	---	---------------

### الفصل الثالث: التركيب التجريبي وتحليل النتائج

66.....	جدول يحوي تسميات عناصر الشكل (1- III)	الجدول (1-III)
67.....	جدول يبين الشروط المستعملة في العمل التجريبي	الجدول (2 -III)
75....	النتائج المتحصل عليها من أطيف انعراج الأشعة السينية XRD	الجدول (3- III)

## قائمة الرموز والحروف اللاتينية

(nm)	سمك الطبقة	d
(%)	النفاذية	T
(nm)	الحجم الحبيبي	D
(eV)	عرض الفاصل الطاقى-فجوة الطاقة الممنوعة	E <sub>g</sub>
(eV)	التغير أو مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقى	ΔE <sub>g</sub>
(A°)	ثوابت الشبكة البلورية	a , b ,c
(A°)	المسافة بين المستويات البلورية	d <sub>hkl</sub>
(/)	قرائن ميلر	h ,k,k
(eV)	طاقة الفتون	hν
(eV)	طاقة مستوي التكافؤ	E <sub>v</sub>
(eV)	طاقة مستوى التوصيل	E <sub>c</sub>
(eV)	طاقة أورباخ	E <sub>o</sub>
(A°)	الطول الموجي	λ
(HZ)	التردد	ν
(cm <sup>-1</sup> )	معامل الامتصاص	α
rad	زاوية الإنعراج	θ
(/)	عرض المنحنى عند نصف الشدة العظمى	β

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

# المقدمة العامة

## المقدمة العامة

منذ تخطى الإنسان العصور الحجرية دخل في عصر الحديد، ولم يزل به الى يومنا هذا. ولقد ذكر الحديد في القرآن الكريم نظرا لأهميته وعلو شأنه ومنافعه للناس فقال تعالى في سورة الحديد : <<وأَنْزَلْنَا الْحَدِيدَ فِيهِ بَأْسٌ شَدِيدٌ وَمَنَافِعٌ لِلنَّاسِ وَلِيَعْلَمَ اللَّهُ مَن يَنْصُرُهُ وَرَسُولَهُ بِالْغَيْبِ إِنَّ اللَّهَ قَوِيٌّ عَزِيزٌ >> ، وبالرغم من وجود بدائل للحديد إلا أن هذه البدائل تستعمل في محيط محدود ، فلقد عرف الإنسان الحديد قبل النحاس، إلا انه لم يستخدمه إلا بعد فترة طويلة من اكتشاف النحاس وسبائكه، وهذا راجع لكون الحديد النقي طري جدا لدرجة أنه لا يمكن استخدامه كأدوات للإنسان لذلك تم استخدام مواد أكثر صلابة منه، ولكن الحديد اليوم وبالأمس وغدا هو سيد المعادن، وسيظل كذلك ما بقي الإنسان على الأرض [1.2].

يتواجد عنصر الحديد بكثرة في الطبيعة ويتأكسد بمجرد تلامسه مع الهواء، وتعتبر أكاسيد وهيدروكسيدات الحديد من بين أكاسيد المعادن الأكثر شهرة ووفرة في الطبيعة، إذ يمكن تحضيرها بسهولة في المخابرة. هناك ستة عشر نوعا من أكاسيد الحديد المعروفة الى يومنا هذا، هذه الفئة من المركبات لديها عدة تشكيلات لنسب الحديد الى الاكسجين فضلا عن العديد من الاطوار المختلفة لكل تكوين [3]. لأكاسيد الحديد فوائد ومجالات متنوعة من التطبيقات العلمية، وعموما فهي تستخدم في المحفزات [4]، علاج التربة [5]، التطبيقات الطبية والبيولوجية إذ تستخدم كمضادات للبكتيريا [6.7]؛ كذلك فإن الاستقرار الذي تتمتع به أكاسيد الحديد في الطبيعة جعلها مناسبة لعدة استخدامات صناعية كالطلاء [8.9]. وأظهرت الدراسات السابقة أن الرمال المغلفة بأكاسيد الحديد لديها كفاءة عالية لإزالة الملوثات المختلفة من المياه/ مياه الصرف الصحي [10.11].

أكاسيد الحديد الثلاثة الأكثر شيوعا في الطبيعة هي المغنيتيت ( $Fe_3O_4$ )، الماغميت ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) والهيماتيت ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) والتي تعتبر مهمة جدا من الناحية التكنولوجية. هناك العديد من الطرق التي تستخدم في إنتاج المواد النانومترية لأكسيد الحديد وذلك عبر ترسيبها على ركائز مختلفة -كالزجاج مثلا- على هيئة شرائح رقيقة؛ ويمكن تصنيفها عموما الى طرق فيزيائية وكيميائية. الطرق الفيزيائية تبقى ليومنا هذا تعاني من عدم القدرة على التحكم في حجم الجسيمات في النطاق النانومتري [12]. ويمكن ترسيب شرائح رقيقة من أكسيد الحديد الثلاثي  $Fe_2O_3$  عبر عدة طرق فيزيائية من أهمها: التبخير بالليزر [13] ، والترسيب الفيزيائي للأبخرة [14] ... الخ. اما الطرق الكيميائية فهي بسيطة وذات كفاءة عالية، حيث يمكن التحكم بحجم وتركيب، وحتى شكل الجسيمات النانومترية [15]، إذ يعتمد كل ذلك على نوع الملح المستخدم في عملية الترسيب (على سبيل المثال الكلوريدات [16] والكبريتات [17]). من بين الطرق الكيميائية هناك طريقة هلام -سائل [18]، طريقة الترسيب الكهربائي [19] ، وطريقة الرش بالانحلال الحراري [20].

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 لاخترال 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 أو مايسمى بالهيماتيت ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) المرسبة بالطريقة المذكورة أعلاه. وكذا تأثير تطعيمها بنسب متفاوتة بعنصر الكوبالت (Co) على خصائصها؛ ثم إجراء تطبيق يتمثل في استعمال شرائح أكسيد الحديد المطعم بالكوبالت كعامل لتصفية الماء من أحد الملوثات والذي يتمثل في ازرق الميثيلين. تم انجاز هذا العمل على مستوى مخبر تنمية وتكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS) بجامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي -

تنقسم هذه الدراسة الى ثلاثة فصول

**الفصل 1:** حيث يقدم مفاهيم عامة حول الأكاسيد المعدنية، وأكاسيد الحديد وأهم خصائص الهيماتيت الذي هو محل الدراسة.

**أما بالنسبة للفصل 2:** فسنتهم فيه بذكر مختلف تقنيات الترسيب وذلك انطلاقا من مفهوم الطبقات الرقيقة يليها مبدأ ترسيبها وآلية تشكلها؛ وركزت الدراسة على تقنية التحلل الكيميائي الحراري والمبدأ العام لهذه التقنية التي سنعتمدها في العمل التجريبي. وكذلك تم شرح أهم الطرق والأساليب المتبعة لدارسة الخواص البنيوية والضوئية للشرائح المحضرة. ومن بين هذه الطرق المتبعة المعاينة بالأشعة X ، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية وكذا المطيافية تحت الحمراء.

**الفصل 3:** أولا سيقدم وصف مبسط للتركيب التجريبي المستخدم على مستوى مخبر (VTRS) تليها الدراسة التجريبية التي شملت تحضير طبقات رقيقة من أكسيد الحديد المطعم بالكوبالت بنسب متفاوتة (0.25, 1, 1.5) % ومعالجتها حراريا لمدة ساعتين ، ومن ثم استنباط اهم المقادير الفيزيائية المميزة لهذه الشرائح ومقارنتها بما قدمته الوثائق المرجعية ثم نخرج الى استعمال افضل العينات المحضرة كأداة لتصفية الماء الملوث من خلال دراسة طيف امتصاص الاشعة فوق البنفسجية.

## مراجع المقدمة العامة

- [1] د.محمد فتحي عوض لله، "كتاب الإنسان والثروات المعدنية"، الكويت\_المجلس الوطني للثقافة والفنون والآداب،(1980).
- [2] محمد رضا محرم، "كتاب الثروة المعدنية العربية"، مركز دراسات الوحدة العربية، (1984).
- [3] 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).
- [4] Grigory Zelmanov, Raphael Semiat, " Iron(3) oxide-based nanoparticles as catalysts in advanced organic aqueous oxidation ", Science Direct, vol.42, pp.492 - 498, (2008).
- [5] 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).
- [6] A.U. Ubale, M.R. Belkhedkar, " Size Dependent Physical Properties of Nanostructured  $\alpha$ -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] Do Kyung Kim, Maria Mikhaylova, Yu Zhang, Mamoun Med, "Protective Coating of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles, vol. 15, pp.1617- 1627, (2003).
- [9] 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).
- [10] G. Zelmanov, R. Semiat, "Iron (Fe+3) oxide/hydroxide nanoparticles-based agglomerates suspension as adsorbent for chromium (Cr+6) removal from water and recovery ", Separation and Purification Technology, vol.80, pp.330 - 337, (2011).
- [11] 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).
- [12] 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).
- [13] 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 Chemistry*, vol.272, pp.631 - 638, (2007).
- [14] Aaron M. Jubb and Heather C. Allen , " Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition ", *applied materials interfaces*, vol.2, pp.2804 - 2812, (2010).
- [15] Sophie Laurent et al, "Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications", *Chemical Reviews*, vol.108, pp.2064 - 2110, (2008).
- [16] R.V. Todorovska, St. Groudeva-Zotova, D.S. Todorovsky, "Spray pyrolysis deposition of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films using iron (III)citric complexes", *Materials Letters*, vol.56, pp.770 - 774, (2002).
- [17] 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).
- [18] 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).
- [19] 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).
- [20] 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).

# الفصل الأول: أكاسيد الحديد

**تمهيد:**

علم المعادن هو الركيزة الأساسية والمتطلب الأول لدراسة علوم المادة بكل فروعها وتخصصاتها والمكون الأساسي للصخور ومن ثم الأرض بكل طاقتها ويعتبر الحديد المعدن الوحيد الذي لم يتوصل العلم حتى الآن لاكتشاف مثل خصائصه, كما يرجع أصله إلى مخلفات الشهب والنيازك, ويعد الحديد من العناصر الأكثر انتشارا في الطبيعة فهو يشكل 4.2% من القشرة الأرضية وزنا ويتواجد في الطبيعة على شكل أكاسيد. في هذا الفصل سنتطرق إلى تقديم أهم ملامح أكسيد الحديد، كالشكل، التركيب البلوري، الخصائص الهامة، طرق تشكل هذا المركب وأهميته البيئية والصناعية، وسنسلط الضوء على الطور ألفا لأكسيد الحديد الثلاثي ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) والذي يدعى الهيماتيت من خلال دراسة بنيته البلورية وخصائصه العامة التي تميزه عن بقية الأكاسيد.

إذا فما هي الأكاسيد المعدنية وكيف نميز أنواع وخصائص وكذا أهم استعمالات أكسيد الحديد؟

**I-1 الأكاسيد المعدنية:**

إن العناصر المعدنية في الطبيعة قادرة على تشكيل روابط كيميائية مع الأكسجين لتكوين مركبات مؤكسدة تسمى الأكاسيد المعدنية، يمكن لهذه المركبات أن تملك عدة هندسات بنيوية مختلفة التوزيع الإلكتروني مما يولد منها النواقل وأشباه النواقل وكذا العوازل<sup>[1]</sup>. لهذه المواد دور هام منذ اكتشافها إذ كانت تستخدم لصنع الدوائر الإلكترونية الدقيقة، أجهزة الاستشعار، خلايا الوقود والمواد المحفزة؛ ومع تطور تكنولوجيا النانو زاد الطلب على هذه المواد بسبب تعزيز العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية وكذلك ظهور عدة ظواهر مرتبطة بها ذات أهمية بالغة في الحياة الصناعية، كاستخدامها في بطاريات الليثيوم، الترانزستورات، الثنائيات الباعثة للضوء، الطاقة الشمسية ومكافحة التلوث والخلايا السرطانية<sup>[2,3]</sup>. وقد تعددت البحوث التي أجريت مؤخرا متضمنة تطوير منهجيات مراقبة البنية المجهرية النانومترية للأكاسيد المعدنية<sup>[4]</sup>. من أهم هذه الأكاسيد في الطبيعة: ثاني أكسيد التيتانيوم ( $\text{TiO}_2$ )، أكسيد الزنك ( $\text{ZnO}$ )، أكسيد البزموت ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )، أكسيد النحاس الثنائي ( $\text{CuO}$ )، أكسيد الحديد الأسود ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) و أكسيد الحديد الثلاثي  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ <sup>[3,5]</sup>.

**I-2 أكسيد الحديد:**

يتواجد الأكسجين بكثرة في القشرة الأرضية حيث يشكل 46.4% بالوزن و94% بالحجم يتفاعل الأكسجين كيميائيا بسرعة ويرتبط بعدة معادن من بينها عنصر الحديد<sup>[6]</sup>، يظهر هذا الأخير في حالته النقية بلون أبيض ذو بريق رمادي وهو ناقل جيد للحرارة والكهرباء ويتميز بخواص مغناطيسية قوية، وبسبب تفاعلاته السريعة مع الماء والأكسجين غالبا ما يتواجد في شكل أكسيد حديد على هياكل مختلفة. هناك ستة عشر نوعا من أكاسيد الحديد المعروفة إلى يومنا هذا ضمن نوعين اثنين هما الأكاسيد والهيدروكسيدات أكثرها أهمية مبينة في الجدول (I.I). كل أكاسيد الحديد وهيدروكسيدات الحديد تتكون من عنصر الحديد Fe و الأكسجين (O أو OH)، وهي تختلف فيما بينها من حيث تكوينها، تكافؤ عنصر الحديد فيها وقبل كل شيء في التركيب البلوري<sup>[6]</sup>.

ويلعب دورا مهما في صناعة مستحضرات التجميل ويعتبر من أهم المواد التي يعتمد عليها الباحثون لتحسين الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية لبعض الأجهزة<sup>[7]</sup> تتمتع هذه الأكاسيد بخواص كهربائية

ومغناطيسية نتيجة التوزيع الالكتروني لعنصر الحديد: ( $[Ar]3d^64s^2$ ) وكذا البنية البلورية لمختلف أطوارها، وبصرف النظر عن أطوار الحديد النقي التي هي من المعادن الموصلة، فإن مختلف أكاسيد الحديد إما شبه موصلة تزداد ناقلية بزيادة درجة الحرارة أو عازلة. يعتبر الطور  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  أو ما يسمى الهيماتيت عند ضغط الغلاف الجوي الطور الأكثر استقرارا في الطبيعة<sup>[3]</sup>. وهو ما دعانا إلى دراسته بشكل خاص.

الجدول (1.I): أهم أكاسيد وهيدروكسيدات الحديد<sup>[8]</sup>

العنصر	الصيغة الكيميائية	اللون	العنصر	الصيغة الكيميائية	اللون
Ferrihydrite	$Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$	داكن	Goethite	$\alpha - FeOOH$	بني
Hematite	$\alpha - Fe_2O_3$	أحمر	Akaganeite	$\beta - FeOOH$	بني
Maghemite	$\gamma - Fe_2O_3$	داكن	Lepidocrocite	$\gamma - FeOOH$	بني
Magnetite	$Fe_3O_4$	أسود	Feroxyhyte	$\delta' - FeOOH$	داكن

### I-3 أنواع أكاسيد الحديد:

لأكسيد الحديد العديد من الأنواع (16 نوع) وأهمها مايلي:

#### I-3-1 أكسيد الحديد الأسود (المغنتيت $Fe_3O_4$ ):

هو أكسيد الحديد الشائع ومصدر

رئيسي للحديد وعضو في مجموعة الاسبينيل التي تشترك في نفس البنية ولكنها تختلف في التركيب الكيميائي<sup>[9]</sup>، كما انه يتبلور في النظام المكعبي وغالبا ما يكون في شكل بنية بلورية ذات ثمانية أوجه<sup>[6]</sup> وكما هو موضح في الشكل (I-1).



الشكل (I - 1) عينة من المغنتيت<sup>[12]</sup>

وهو يختلف عن أغلب الأكاسيد الأخرى من حيث أنه يحتوي كل من حديد ثنائي التكافؤ وثلاثي التكافؤ. ويمكن للحديد الثنائي أن يستبدل جزئيا أو كليا بشوارد ثنائية التكافؤ (Co, Mn, Zn) وهكذا فإن المغنتيت يمكن أن يكون شبه موصل نوع n، أو شبه موصل نوع p<sup>[10]</sup>. ويعد المثال النموذجي للمركب المغناطيسي القوي جدا، لديه مغنطة التشبع  $(92-90)A \cdot m^2/kg$ <sup>[7]</sup>. يمكن أن يتأكسد المغنتيت إلى ماغميت أو إلى هيماتيت حيث بهجرة Fe داخل البنية وإضافة ذرات O ليتغير من  $Fe_3O_4$  إلى  $Fe_2O_3$ <sup>[11-12]</sup>.

#### I-3-2 الماغميت: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

الماغميت:  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  له نفس البنية البلورية للمغنتيت، ويعتبر الأكثر أكسدة من أكاسيد الحديد الأخرى ولكنه غير مستقر في درجات الحرارة التي تتجاوز  $250^\circ C$  أين يتحول إلى الهيماتيت ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )<sup>[13]</sup>. للماغميت خواص مغناطيسية جيدة جعلت منه مادة كثيرة الاستعمال في الطب



الشكل (I - 2) عينة من الماغميت<sup>[12]</sup>

الحيوي<sup>[3]</sup>. ولديه مغنطة التشبع  $(80-70)A.m^2/kg$ <sup>[7]</sup>.

### I-3-3 أكسيد الحديد الأحمر الهيماتيت ( $\alpha-Fe_2O_3$ ):

مصطلح الهيماتيت قد لا يكون مألوفاً للجميع فأصل الكلمة لاتيني  $\alpha\mu\alpha\tau\iota\tau\eta$  وتعني هيماتيت (haematites) وهي بحد ذاتها من أصل إغريقي مشتقة من كلمة ( $\alpha\mu\alpha$ ) 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 (I-3). للهيماتيت بنية شبيهة لبنية الكروندوم







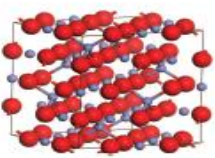
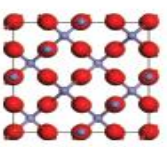
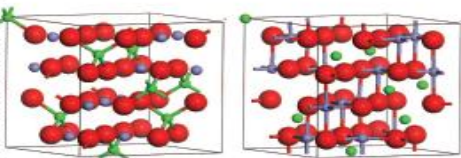
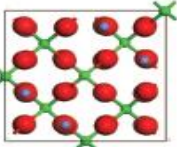
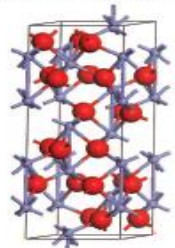
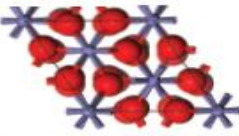
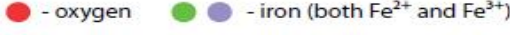
( $\alpha-Al_2O_3$ )<sup>[7,14]</sup>، ويعد أهم أنواع خامات الحديد ويحتوي على 70% من الفلز<sup>[15]</sup> تتراوح نسبة الحديد فيها 45% إلى 65% بينما تكون نسبة

الشكل (I - 3): عينة من الهيماتيت<sup>[12]</sup> كالكبريت والفسفور؛ ما يجعل استخراج الحديد منه أقل كلفة مقارنة باستخراجه من الخامات الأخرى<sup>[10]</sup>. ويوجد الهيماتيت بألوان مختلفة مثل الرمادي والبيج والبرتقالي<sup>[17]</sup> يعتبر الهيماتيت المركب الأكثر استقراراً من بين مختلف أنواع أكاسيد الحديد من الناحية الديناميكية الحرارية تحت الظروف العادية لدرجة الحرارة و الضغط<sup>[18]</sup>.

كما يتميز هذا المعدن بمغناطيسية حديدية ضعيفة يفقدها عند درجة حرارة  $675C^\circ$ <sup>[15]</sup>. حيث تصل مغنطة التشبع له بـ  $0.4 A.m^2/kg$  أي 0.5% من مغنطة المغنتيت<sup>[18]</sup>. ولكنه عادة لا يتفاعل مع مغناطيس اليد على الإطلاق، للهيماتيت خصائص أشباه الموصلات وأفضل ميزه له هي لونه الفريد كما انه صديق للبيئة (غير سام)<sup>[9,19]</sup>.

يتواجد معدن الهيماتيت في الطبيعة على شكل بلورات ذات صفائح سميكة وفي بعض الأحيان يوجد على شكل كتل مركبة من لوحات متراسة، وتسمى عندئذ بأكسيد الحديد الأحمر وغالبا ما يوجد الهيماتيت على شكل مسحوق مميح أو كتل أرضية مكونة من حبيبات ناعمة. يعتبر الهيماتيت أكثر مصادر الحديد شيوعاً ولكن تواجده في الصخور النارية نادر، حيث أنه يتكون نتيجة لتحلل المعادن الحاملة للحديد خاصة السيليكاتية، لذا فهو يوجد بصورة رئيسية في الصخور الرسوبية والمتحولة، ويوجد كذلك في التربة نتيجة لعوامل التعرية وتحلل الصخور<sup>[15]</sup>. كما يعتبر الهيماتيت من أهم مصادر الحديد المستخدمة في صناعة الحديد الصلب، وقد استخدم أيضاً كصبغة للتلوين منذ العهود القديمة<sup>[6]</sup>. لهذا المركب أهمية بالغة فهو يستعمل على نطاق واسع في التحفيز، تصفية المياه من المواد الملونة، وأجهزة استشعار الغازات؛ وذلك راجع إلى انخفاض تكلفته ومقاومته العالية للتآكل. ومن المعالجة الحرارية للماغيت و المغنتيت نستطيع تشكيل الهيماتيت يمكن أيضاً أن يستعمل كمادة أولية لتكوين المغنتيت و الماغيت<sup>[3]</sup>.  
الجدول (I. 2) يلخص مختلف الخصائص لهذه الأطوار الثلاثة.

الجدول (2. I): الشكل العام لأطوار أكاسيد الحديد [8].

	Magnetite $Fe_3O_4$	Maghemite $\gamma - Fe_2O_3$	Hematite $\alpha - Fe_2O_3$
Mineral			
Thin Film			
Crystal structure	<p>Side view</p>  <p>Top view</p> 	<p>Side view</p>  <p>Top view</p> 	<p>Side view</p>  <p>Top view</p> 
			

### 4-3-I الطور $\beta - Fe_2O_3$

هذا الطور شبه مستقر وله بنية مكعبة ممركرة الوجه، ويتحول إلى الطور ( $\alpha - Fe_2O_3$ ) عند درجات حرارة تتجاوز  $500C^\circ$  [16].

### 5-3-I الطور $\delta - Fe_2O_3$

بنية هذا الطور شبه مستقر ويتحول إلى الطور ( $\alpha - Fe_2O_3$ ) عند درجات الحرارة بين  $500C^\circ$  إلى  $750C^\circ$  من بين خصائص هذا الطور إنه يتوسط الطور  $\alpha - Fe_2O_3$  و  $\gamma - Fe_2O_3$  ويمكن الحصول عليه بالمعالجة الحرارية انطلاقاً من أنواع أخرى من أكاسيد الحديد [16] الجدول (3-I) يلخص جميع الخصائص الفيزيوكيميائية لأكسيد الحديد.

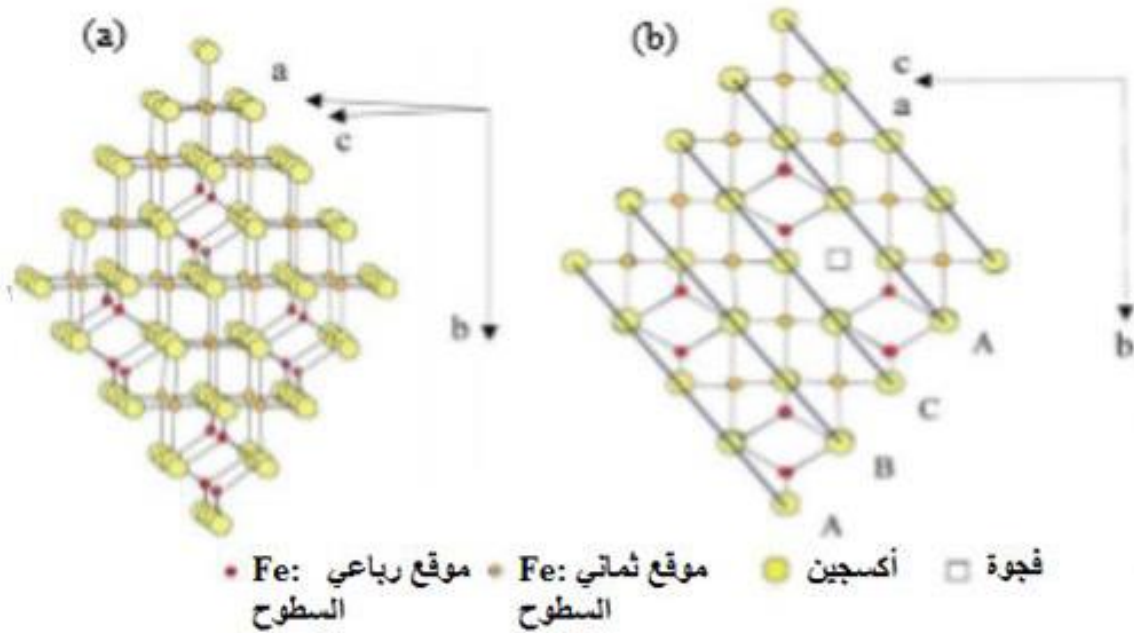
الجدول (3-I): الخصائص الفيزيوكيميائية لأهم أكاسيد الحديد [20]

أكاسيد الحديد	الكتلة الحجمية Kg.m <sup>-3</sup>	درجة الإنصهار (C°)	الكتلة المولية (g/mol)	اللون
الهيماتيت	5260	1350	160	احمر إلى اسود
المغنيتيت	5180	1583-1597	232	اسود
الماغميت	4870	-	160	بني

#### 4-I الخصائص البنيوية لأكاسيد الحديد

##### 1-4-I البنية البلورية للماغميت والمغنيتيت :

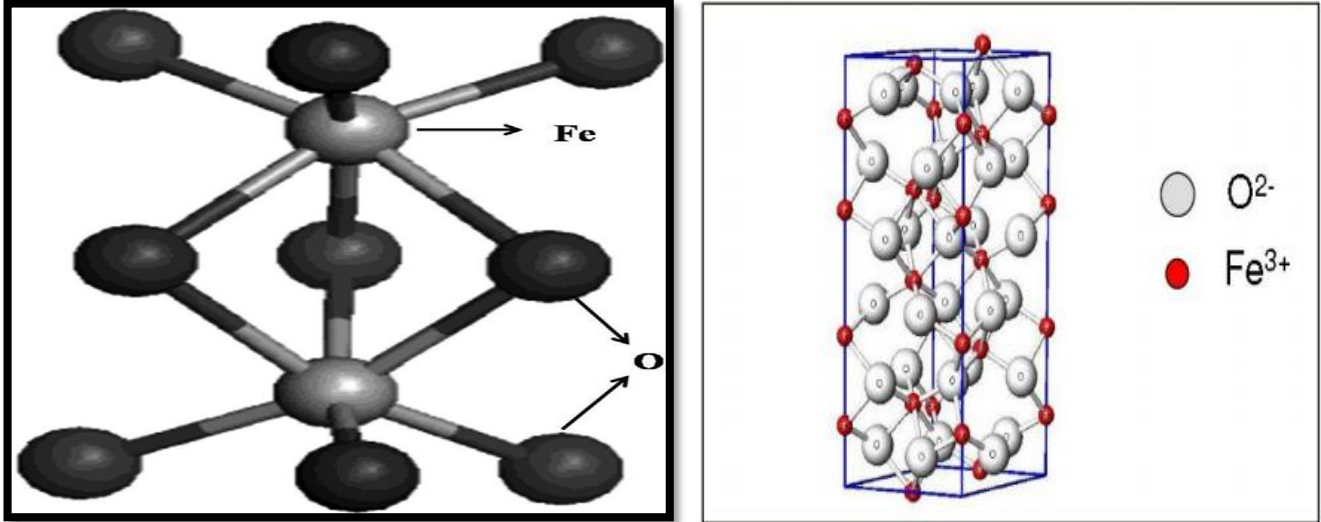
يوضح الشكل (4-I) البنية البلورية للمغنيتيت (a) و الماغميت (b). للمغنيتيت بنية الإسبينيل مع توزع أيونات  $Fe^{+3}$  عشوائياً بين مواقع ثماني السطوح ومواقع رباعي السطوح؛ إما أيونات  $Fe^{+2}$  تحتل مواقع ثماني السطوح [21] فقط. يتمتع الماغميت ببنية الإسبينيل المشابهة لهيكل المغنيتيت، لكن هي تختلف في وجود الوظائف الشاغرة أو الفجوات الموزعة في الشبكة الفرعية لمواقع ثماني السطوح [22].



الشكل (4-I): البنية البلورية للمغنيتيت (a) و الماغميت (b) [20]

**I - 4-2 البنية البلورية للهيماتيت:**

لهيماتيت نفس البنية البلورية لأكسيد الألمنيوم، وهو شبه موصل من نوع n يملك فاصل طاقي حوالي 2eV [14]. البنية البلورية لخلية أساسية للهيماتيت مبينة في الشكل (I-5). ولقد حددت مواقع الذرات ومن ثم معاملات الشبكة البلورية بشكل دقيق من قبل R.L. Blake خلال عام 1966 حيث:  $(a=b=5.038\text{Å})$  و  $(c=13.772\text{Å})$  [10].



الشكل (I-5): خلية أساسية لمركب الهيماتيت [24.23.7]

**I-5 الخصائص الكهربائية والبصرية لأكاسيد الحديد:**

يمكن تصنيف المواد الصلبة إلى ثلاثة أصناف وهي مواد موصلة، عازلة ومواد شبه موصلة. ولقد اعتمد هذا التصنيف على أساس نظرية العصابات وعلى مقدار عصابة الطاقة الممنوعة (gap energy :  $E_g$ ) التي تفصل بين عصابة التوصيل (conduction band) وعصابة التكافؤ (valence band). الفرق بين المواد شبه الموصلة والمواد العازلة يكمن في قيمة عصابة الطاقة الممنوعة التي تكون كبيرة في المواد العازلة (تتراوح من 3 إلى 10 إلكترون فولت) وقل منها في المواد شبه موصلة. إن التوصيل الكهربائي يتطلب انتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ المملوءة بالإلكترونات إلى عصابة التوصيل الفارغة من الإلكترونات عبر الفاصل الطاقي (العصابة الممنوعة) بينهما أي أنه يجب على الإلكترون أن يكتسب طاقة لكي يتمكن من الانتقال من حزمة إلى حزمة. تعد أشباه الموصلات مواد عازلة عند درجات الحرارة المنخفضة لكنها تصبح جيدة التوصيل الكهربائي عند رفع درجة حرارتها، ذلك ان الحرارة تقدم طاقة كافية للإلكترونات الموجودة في عصابة التكافؤ حتى تجتاز العصابة الممنوعة لتصل إلى عصابة النقل؛ فالحرارة إذن عامل مهم يساهم في زيادة الناقلية في هذه المواد [25]. ترتبط الخصائص البصرية لأشباه الموصلات، في المدى المرئي أو فوق البنفسجي أو الأشعة تحت الحمراء بمدى العصابة الممنوعة، ولإثارة أشباه الموصلات بصريا يتم تعريضها لإشعاع ضوئي حيث تكون طاقة الفوتون أكبر من العصابة الممنوعة؛ مما يؤدي إلى ظهور ظاهرة امتصاص الطاقة الساقطة.

يعتبر كل من الهيماتيت والماغميت والمغنيتيت أشباه موصلات، بفواصل طاقي مقدر بـ: 2.2، 2.03 و 0.1 الكتروفولط على التوالي. يمتص الهيماتيت والماغميت في المدى المرئي بينما يمتص المغنيتيت في نطاق الأشعة تحت الحمراء [20].

### I - 6- الخصائص المغناطيسية للهيماتيت:

يتتركب الهيماتيت من وجهة نظر الكترونية من الشاردين  $Fe^{3+}$  و  $O^{2-}$ , تملك الشاردة  $Fe^{3+}$  التشكيل الالكتروني:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ , إن الكترونات التكافؤ  $3d$  هي مصدر الخصائص الالكترونية، المغناطيسية وكذا بعض الخصائص الطيفية. يملك الهيماتيت خاصية فيرو مغناطيسية ضعيفة في درجة حرارة الغرفة مقارنة بكل من الماغنتيت والماغميت, تجدر الإشارة إلى أن معظم الخصائص بما فيها المغناطيسية تتغير حسب الهيئة التي تتواجد عليها المادة من حيث شكل وحجم جسيماتها المشكلة لها [18.14].

### I - 7- الخصائص الفيزيوكيميائية للهيماتيت ( $\alpha-Fe_2O_3$ ):

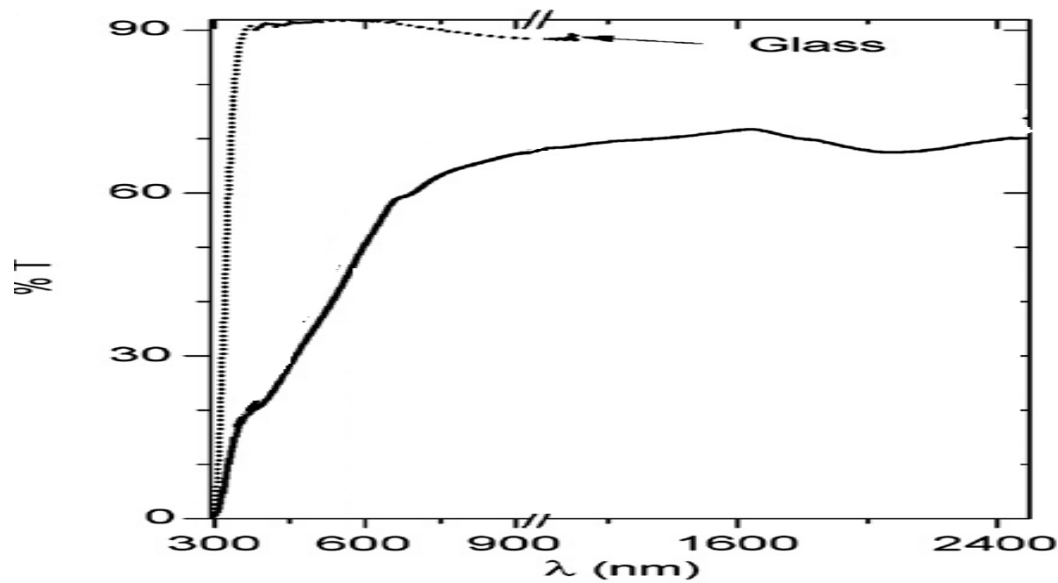
الهيماتيت أحد مركبات الحديد الأكثر استقرارا وهو قاعدي أساسا، يملك صفات بارامغناطيسية عالية. يمكن تلخيص أهم خواصه الفيزيوكيميائية في الجدول (4.I)

الجدول (4.I): الخصائص الفيزيوكيميائية للهيماتيت [27.26]:

خصائص الهيماتيت ( $\alpha-Fe_2O_3$ )	
الاسم المعدني	حجر الحديد
الصيغة الكيميائية	$\alpha-Fe_2O_3$
البنية البلورية	سداسية
الزمرة الفضائية	$R\bar{3}C$
ثوابت الشبكة البلورية	$a=b=5.038A^\circ$ . $c=13.772A^\circ$
الكتلة المولية	159.79 g/mol
المظهر	صلب بلوري
اللون	بني محمر
درجة الانصهار	$1565^\circ C$
الذوبانية	غير منحل في الماء
الفاصل الطاقي	$\sim 2eV$
الكثافة	$5.242 g/cm^3$
المقاومة الكهربائية	من رتبة ( $10^{11} \Omega$ )

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

يتميز الهيماتيت بامتصاص عالي في المجال فوق البنفسجي مما يدل على أن الانتقالات الإلكترونية هي انتقالات مباشرة<sup>[28]</sup>. إضافة إلى ذلك فهو يتميز بنفاذية عالية في المجال المرئي والأشعة تحت الحمراء القريبة تصل حوالي 70%. الشكل (3-I) يمثل منحنيات النفاذ لشريحة من أكسيد الحديد (الهيماتيت) ولشريحة زجاجية اتخذت كمرجع<sup>[23]</sup>.



الشكل (6.I): منحنى النفاذية لأكسيد الحديد<sup>[14]</sup>

### 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 الناقلية 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 وتضالول 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<sup>[10,9]</sup>.

إن الأكاسيد المعدنية عموماً تكون شبه ناقلة و تمتلك فاصل طاقي عريض، ويمكن أن يرمز لها بالرمز (MO) حيث تمثل M الذرة المعدنية و O ذرة الأكسجين<sup>[3]</sup>. تم أول تطعيم للأكاسيد المعدنية (من نوع n) في 1947 من طرف العالم J.M.Mochel<sup>[12]</sup>، حيث عمد إلى تطعيم أكسيد القصدير ( $\text{SnO}_2$ ) 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 إستبدال ذرات المعدن بذرات تفوقها في عدد الكترونات التكافؤ، ويعتمد ذلك على حجم التطعيم ومدى إنحلاله وذوبانه في شبكة الأكاسيد المعدنية . كما وأنه يمكن تطعيم أكاسيد الحديد بالعناصر التالية: الفلور (F)، الأنتيموان (Sb)، النيوبيوم (Nb)، التنتالوم (Ta)، وكذلك بعض المعادن والمتمثلة في: النحاس (Cu)، الحديد (Fe)، الكوبالت (Co) والنيكل (Ni). حتى أكسيد الزنك الذي يطعم عموماً بالألمنيوم (Al) يمكن أن يطعم كذلك بالغالسيوم (Ga) والأنديوم (In) [10].

**2-9-I التطعيم من نوع p:**

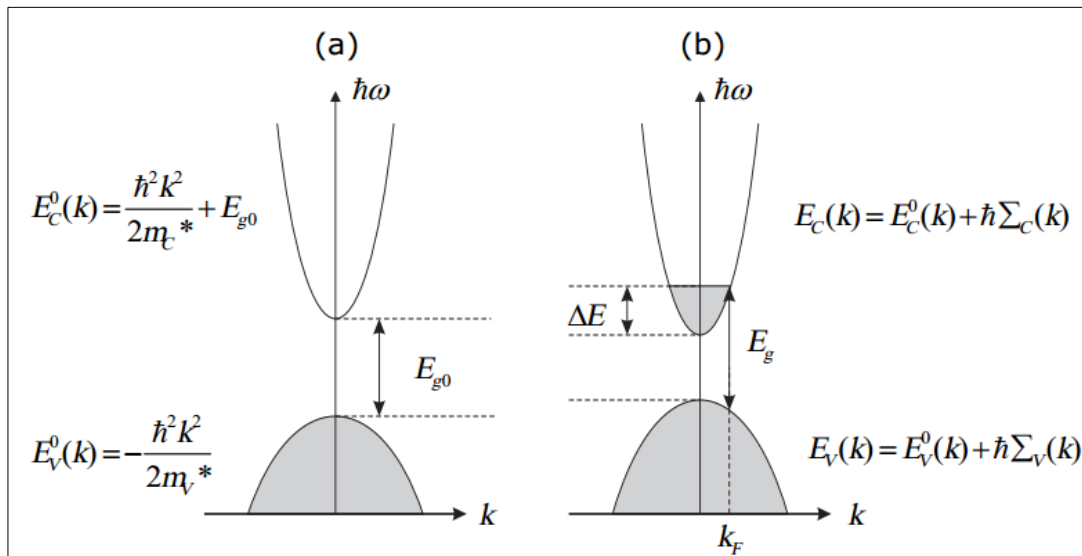
تكون الأكاسيد المعدنية في حالتها الأساسية من نوع (n) وبالتالي فإن تطعيم من نوع (p) للأكاسيد المعدنية بقي محل البحث والدراسة خلال السنوات الأخيرة. ويعتبر أكسيد الزنك (ZnO) المطعم بنوع (p) هو الشائع والأكثر دراسة. ويتم الحصول عليه بإستبدال الأكسجين بواسطة ألمنيوم الأزوت (Al-N) وكذلك الأزوت (N) [10].

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

$$\Delta E_g = E_g - E_g^0$$

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

$\Delta E_g$ : مقدار الإزاحة في الفاصل الطاقي (مقدار موجب).



الشكل (7 - I): تمثيل تخطيطي لبنية العصابة في الحالة النقية (a) والحالة المطعمة (b) [8].



## I- 10 تطعيم الهيماتيت بعنصر الكوبالت (Co):

يعد الكوبالت أحد العناصر الكيميائية الانتقالية المهمة في الطبيعة . وهو في زمرة الحديد التي تشمل إضافة الى الكوبالت في هذه الزمرة: الحديد (Fe (Z=26) والنيكل (Ni (Z=28). يتميز بصلابته العالية ولمعانه وارتفاع درجة انصهاره وغلثانه 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 الشكل (I - 8): عينة من معدن الكوبالت [28].  
حجم الشبكة  $a=2.51A^\circ$

يكون 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 [28].

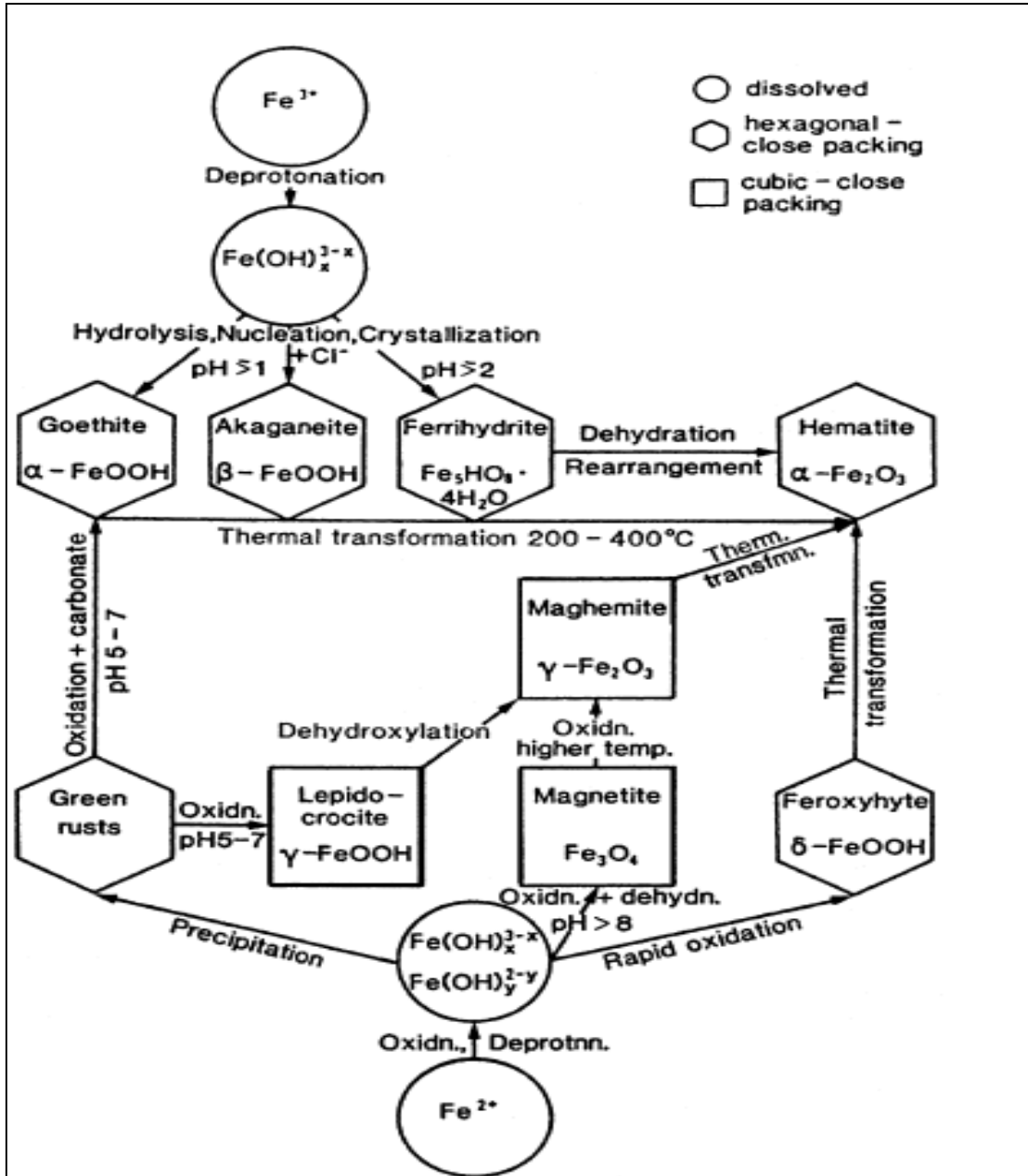
يستخدم الكوبالت في نطاق واسع في الصناعة والعلاج الإشعاعي فسيانكه المقاومة حرارياً تستخدم في محركات التوربينات الغازية للطائرات، والمحركات النفاثة وغيرها من المعدات الثقيلة التي تتعرض لحرارة عالية، أما السبيكة مع الفولاذ والمعروفة باسم فولاذ الكوبالت تستعمل لصنع المغناطيس الدائمة المستعملة في أجهزة الراديو والتلفاز، ونضراً لصلابته له العديد من الاستخدامات كالقطع والثقب وأيضاً في إنتاج الأحبار والإصبغ 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 [29,28].

## الجدول (I - 5): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكوبالت (Co) [28].

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

**11-I - طرق تشكل أكاسيد الحديد:**

يستند تشكيل وتحويل أكسيد الحديد من طور إلى آخر على العديد من العوامل والظروف الفيزيائية المحيطة كدرجة الحرارة والضغط والحموضة<sup>[8]</sup>. نبين في الشكل (8-I) ظروف تشكل أكاسيد الحديد وطرق الانتقال بين أطوارها.

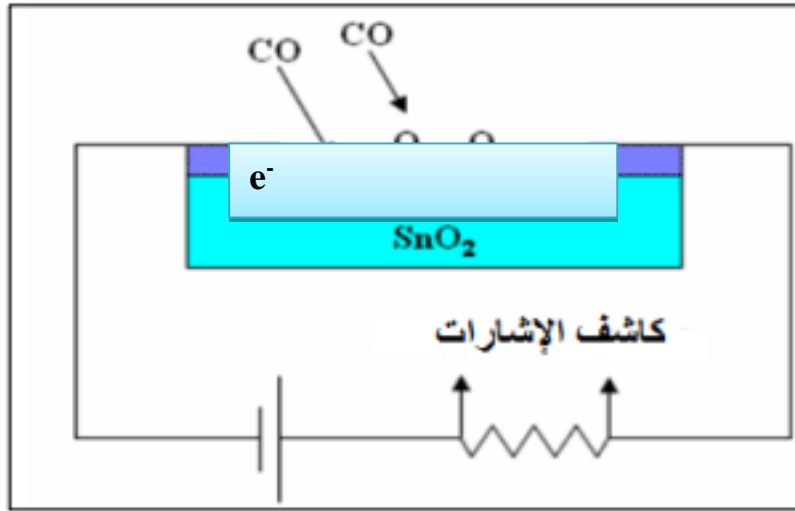


الشكل (9 - I): مخطط لأهم أطوار وتحولات أكاسيد الحديد [30].

## I-12- أهم استعمالات أكاسيد الحديد:

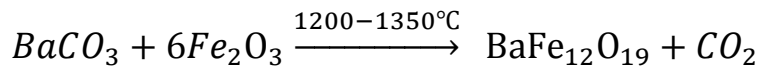
يستعمل أكسيد الحديد في عدة مجالات أهمها:

- **الكشف عن الغاز:** [12] وهي واحدة من أكثر الاستخدامات اتساعا في مجال رصد ومراقبة تلوث الهواء والكشف عن الغازات السامة. إن الناقلية الكهربائية للأفلام الرقيقة من أكسيد الحديد  $Fe_2O_3$  تعتمد على تركيز الغازات القابلة للاشتعال؛ إذ تزداد الناقلية عند اتصالها مع الغازات والأبخرة وهذه الميزة تنسب إلى أشباه الموصلات من نوع n مما جعل منها مواد مرغوبة في هذا المجال [31]



الشكل (I - 10) رسم تخطيطي يوضح جهاز تحسس غاز ثنائي اكسيد الكربون  $CO_2$  يعتمد على الأغشية الرقيقة لأكسيد الحديد الثنائي  $(\alpha-Fe_2O_3)$  [32].

- **التحفيز الضوئي:** هي طريقة بديلة لمعالجة الملوثات العضوية في الماء [7]. ويعتبر أكسيد الحديد احد الأدوات التي تستعمل في التحفيز من خلال إثارة أشباه الموصلات بواسطة إشعاع خفيف ذو طول موجي اقل من 385nm المقابل لطاقة أكبر أو تساوي عرض الفاصل الطاقوي والذي يوافق انتقال الكتروني من عصابة التكافؤ (BV) إلى نطاق التوصيل (BC) مما يساهم في تحفيز الخواص الكهربائية [33].
- **بطاريات الليثيوم:** استخدامات بطاريات الليثيوم لوقت طويل بفضل قدرة التخزين العالية .
- **علاج السرطان:** تستخدم اكاسيد الحديد على نطاق واسع في البيولوجيا الحيوية [34]. وكعوامل مضادة للجراثيم والبكتيريا [7].
- **معالجة المياه من التلوث** [35]
- **الأصباغ:** تملك أكاسيد الحديد صفات محبوبة للغاية، فهي تبدي مجالا من الألوان الفريدة والجذابة والمستقرة كاللون الأحمر للهماتيت إلى اللون البني والأسود للمغنتيت [36] إذ أنها مضادة للشحوب وكذا عالية المقاومة للأحماض مما يجعلها قابلة للاستخدام كأصباغ للأبواب الخارجية والداخلية [35].
- **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 [32].

### الخلاصة:

في هذا الفصل تم التطرق إلى أهم أكاسيد الحديد المتوفرة بكثرة في الطبيعة، وذلك بالتعرف على مختلف خصائصها ومن ثم التعرّيج إلى أكثر هذه الأنواع استقرارا وهو الهيماتيت الذي يعتبر محل دراسة هذه المذكرة- من خلال دراسة خصائصها الفيزيائية والكهربائية وأهم تطبيقاته وأيضاً قدمت فكرة عن التطعيم وأهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية لعنصر الكوبالت. في الفصل الموالي سيسلط الضوء على مختلف أساليب تشكل الطبقات الرقيقة وأهم التقنيات المتبعة في ترسيب ومعاينة الأغشية الرقيقة للهيماتيت.

## مراجع الفصل الأول:

- [1] Tariqjan, Javed Iqbal, Muhammadismail, Noorbadshah, Qaisarmansoor, Aqsa Arshad, Qazim.Ahkam, "Synthesis, Physicalproperties And Antibacterialactivity Of Metaloxides Nanostructures ", Materials Science In Semiconductorprocessing, Vol. 21,Pp. 154–160,2014
- [2] Attarad Ali,Hira Zafar,Muhammad Zia,Ihsan Ul 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/A-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 Formedenanofibres De Nanofibres De Nanofibres , Universite Mentouri De Constantine (2012).
- [7] [Http://Www.Zjuned.Com/Blog/Archives/Tag/Concrete-Color](http://Www.Zjuned.Com/Blog/Archives/Tag/Concrete-Color).
- [8] L. Dghoughi, B. Elidrissi, C. Bernède, M. Addou,M. Alaoui Lamrani, M. Regragui, H. Erguig, , " Physico-Chemical, Optical And Electrochemicalproperties 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 : A-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Aux Propries Photocatalytiques. Universite Des Freres Mentouri – Constantine1 (2017).
- [11] Manoranjanarakha, Devyanisamantarrai, Tapankumarpanigrahi, Bairagi C Mallick"Antimicrobialactivity Of Ironoxide Nanoparticleupon Modulation Of Nanoparticlebacteria Interface", Scientific Reports,(2015).
- [12] Nesse, William D. (2011). Introduction To Mineralogy , 2nd Edition. Oxford Universitypress.
- [13] M.Julien Thiesson, "Thèse De Doctorat", Université Paris 6, (2007).
- [14] . Bruno Mauvernay," Nanocomposites D'oxydes De Fer En Couches Minces.Etudes De Leur Elaboration Et De Leurs Proprietes Envie De Leur Utilisation Comme Materiaux Sensibles Pour La Detection Thermique", Thèse Doctorat De L'université De Toulouse, Science Et Génie Des Matériaux (2007).

- [15] عبدا لله الغنيم وآخرون , "الموسوعة الجيولوجية الجزء الخامس", Kfas , (1998).
- [16] Bazine Abdelmadjid, "Mémoire De Magister", Université Frères Mentouri Constantine1, (2007).
- [17] رندة السعيد , "الموسوعة العلمية للصخور والمعادن", Kfas , (2009).
- [18] Wei Wu, Zhaohui Wu, Taekyungyu, Changzhong Jiangandwoo-Sik Kim, "Recentprogress On Magneticironoxidenanoparticles: Synthesis, Surface Functionalstrategies And Biomedicalapplications", Science And Technology Of Advanced Materials, Vol.16 , (2015).
- [19] . 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).
- [20] Rihab Lakhal, "Thèse De Doctorat", Institut National Polytechnique, Université De Toulouse, (2016).
- [21] Cynthia Joseph Eid, "Thèse De Doctorat", Université Libanaise Et L'université De Lyon1, (2010)
- [22] J.Richard Wilson And Ventus, "Minerals And Rocks", J. Richard Wilson Ans Ventus Publishing Aps, Isbn 978-87- 7681-647-6, (2010).
- [23] O. Bezencenet, «Propriétés Et Couplage D'échange Dans Le Système Modèle: Co/ A - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)», Thèse De Doctorat, Université Paris-Vi, (2008).
- [24] 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).
- [25] Hani .M.H.Al-Sultani, Cours, "Semi-Conducteurs", Département De General Science, Université Babylon, (2013).
- [26] 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).
- [27] . A. R. West, "Basic Solid State Chemistry", John Wiley And Sons, (1999).
- [28] <https://En.Wikipedia.Org/Wiki/Cobalt>
- [29] Greenwood ,Norman N.,Earnshaw ,Alan (1997). Chemist1119–1117 . Isbn 0-08-037941-9.
- [30] L. Dghoughi, B. Elidrissi, C. Bernède, M. Addou, M. Alaoui Lamrani, M. Regragui, H. Erguig, , " Physico-Chemical, Optical And Electrochemical Properties Of Iron Oxide Thin Films Prepared By Spray Pyrolysis", Science Vol. 253,Pp. 1823–1829, (2006).
- [31] Marimuthumargabandhu, Sechassalomsendhilynathan, S. Maragathavalli, V. Karthikeyan& B. Annadura, , "Synthesis Characterization And Antibacterial Activity Of Iron Oxide Nanoparticles",Global Jouranal Of Bio-Science And Biotechnolgy, Vol. 4,Pp. 335–341, (2015)
- [32] A.Bally , "Electronicpropieties Of Nano-Crystallinetitaniumdioxidethinfilms",Thèse Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale De Lausanne,(1999).

- 
- [33] P. K-J. Robertson, Semiconductor photocatalysis: An Environmentally Acceptable Alternative Production Technique And Effluent Treatment process. J. Cleanerprod. 4 (N° 3-4) (1996) 203 – 212
- [34] Dharmendra K. Tiwari, J. Behari And Prasenjit Sen, " Application Of Nanoparticles In Waste Water Treatment", World Applied Sciences Journal, Vol.3 ,Pp. 417–433, (2008).
- [35] Nesse, William D. (2011). Introduction To Mineralogy, 2nd Edition. Oxford University press.
- [36] U.T. Lam, R. Mammucari, K. Suzuki, N.R. Foster, Industrial & Engineering Chemistry research. 47 (3) (2008) 599

# الفصل الثاني:

طرق ترسيب ومعاينة الأغشية  
الرقيقة

**تمهيد:**

في الفصل الأول تم التعرف على أهم أنواع خصائص الأكاسيد المعدنية ومن بينها أكسيد الحديد الثلاثي بشكل خاص، في 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 الثنائي.

**II -1- الطبقات الرقيقة:****II-1-1- مفهوم الطبقة الرقيقة:**

من حيث المبدأ الطبقة الرقيقة لمادة معينة هي الترتيب لعناصر هذه المادة في بعدين (مستوي) بحيث يكون البعد الثالث صغير جداً، يعرف هذا البعد بالسّمك، ويكون هذا السّمك صغيراً ويعبر عنه برتبة النانو متر، هذا السّمك يتغير من مادة إلى أخرى وهذا في الغالب يكون تبعاً للخواص الفيزيائية لهذه المواد، الفرق الجوهرى بين المادة في الحالة الصلبة وحالة الطبقات الرقيقة، يتمثل في أنه في الحالة الصلبة للمادة عموماً نهمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص، بينما في حالة الطبقات الرقيقة على العكس من ذلك فإن تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب، حيث كلما زاد انخفاض السّمك زاد تأثير السطوح في الخصائص العامة للمادة [1]. أما الميزة الثانية الأساسية للطبقات الرقيقة فهي تكمن في 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 البنوية للطبقة الرقيقة المرسبة عليها [1].

إذا تمكن الطبقات الرقيقة من توفير خواص الحجم على سطوح رقيقة بالتالي تمكن من الاقتصاد في كمية المادة المستخدمة أثناء التصنيع.

**II-1-2 - مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة:**

لغرض ترسيب 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 عبارة عن أيونات أو جزيئات وقد تكون ذرات [2]، وقد تكون وسيلة نقل المواد إلى ركيزة إما عن طريق مواد (سائلة غازية أو في الفراغ)

✓ **حالة وسط النقل سائل:** تمتاز هذه الطريقة بسهولة استخدامها، ويرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة و كمثل 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>[3]</sup>.

### II-1-3- معايير اختيار تقنيات الترسيب:

اعتمدت الدراسة في الأونة 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 إلى 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>[4]</sup>

يتم اختيار طريقة الترسيب على أساس نوعية واستخدام الأغشية الرقيقة. كخطوة أولى، من الضروري التحقق من التقنية التي تتمكن من تجميع المادة التي يتم ترسيبها. والعوامل التي تحدد اختيار تقنيات الترسيب هي [5]:

- طبيعة المواد التي سيتم ترسيبها .
- معدل الترسيب وسمك المنطقة المرغوبة .
- النسبة الجزيئية المطلوبة .
- مدى التصاق الطبقة بالركيزة (substrat).
- إمكانية إعادة الإنتاج وتكلفة التنفيذ.
- المعوقات التي تفرضها الركيزة (العيوب التي تحدثها الركيزة).

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 (I.II).

الجدول (1.II): مقارنة بين التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة. [6]

تقنيات الترسيب	الترسيب الكيميائي للابخرة 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

#### II-1-4 آلية نمو الأغشية الرقيقة:

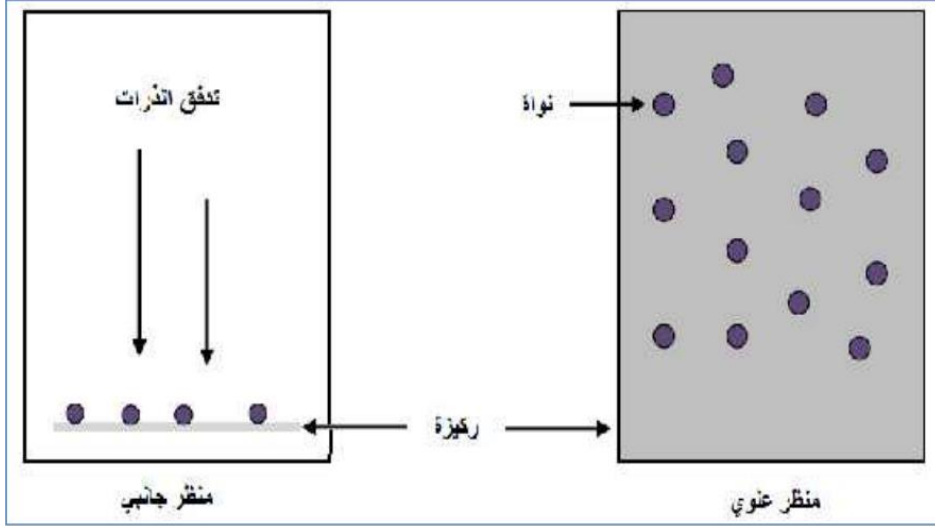
تتأثر البيئة المجهرية للأغشية الرقيقة بعدة عوامل يجب مراعاتها قبل تحضيرها، ذلك أن لها حساسية عالية للخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة المدروسة خلال نموها، وكذلك للشروط الفيزيائية للترسيب، في كل مرحلة من مراحل تطور الغشاء الرقيق، تخضع مجمل طرق تحضير الأغشية الرقيقة إلى ثلاث مراحل وهي:

- ✓ إنتاج المواد المرسبة (أيونات، جزيئات ...).
- ✓ نقل المواد المرسبة للركيزة.
- ✓ ترسيب ونمو الطبقة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات صلبة على هذه الركيزة، بحيث تتشكل الطبقة الرقيقة حسب المعايير الترموديناميكية لتوضع المواد المرسبة على سطح الركيزة [7].

## II-1-5- مراحل نمو الأغشية الرقيقة:

## ♣ مرحلة التنوي (توضع الذرات) ( La nucléation ):

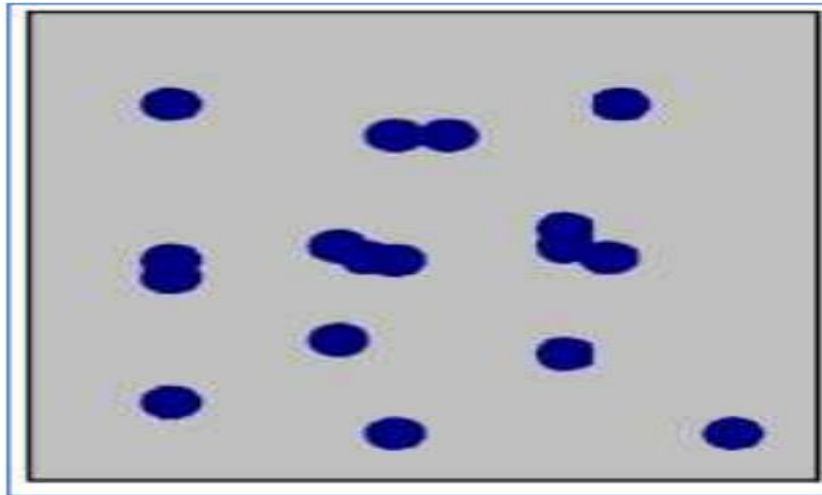
في هذه المرحلة يظهر على الواجهة العلوية للركيزة تجمعات عناصر صغيرة من المادة المترسبة تترافق هذه الظاهرة أو هذه المرحلة تغيرات تطراً على حالة المادة؛ بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة وتشكل ما يسمى بالتجمعات وتسمى أيضاً بالأنوية المنشأة<sup>[8-3]</sup>. كما هو موضح في الشكل (1.II)



الشكل (1-II): رسم تخطيطي يوضح مرحلة توضع الذرات للطبقات الرقيقة. (أ) تدفق الذرات على الركيزة. (ب): تشكل الذرات على الركيزة<sup>[8]</sup>.

## ♣ مرحلة الالتحام ( La coalescence ):

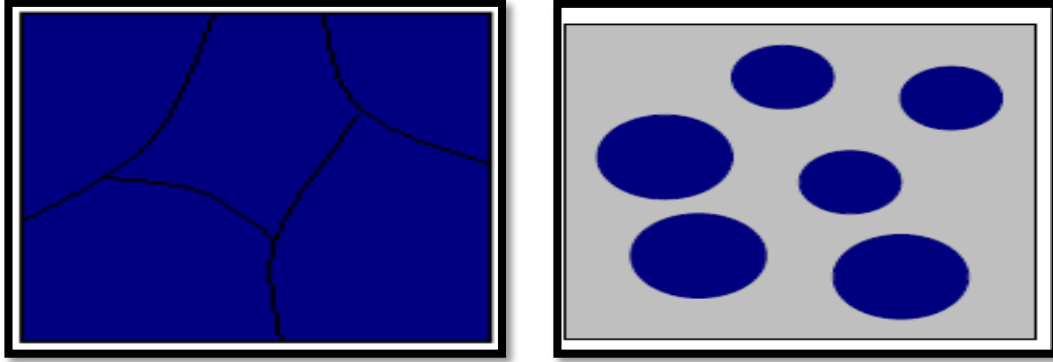
عند زيادة حجم النوى في المرحلة السابقة تلتحم فيما بينها وتقترب من بعضها لتشكيل طبقة تغطي تدريجياً الركيزة<sup>[7]</sup>. يوضح الشكل (2.II) هذه المرحلة.



الشكل (II – 2): مخطط يوضح مرحلة الالتحام بين النوى<sup>[8]</sup>.

## ♣ مرحلة النمو: ( La croissance )

تعد هذه المرحلة هي الخطوة الأخيرة في تشكل الطبقة الرقيقة, كما تعد هذه الظاهرة تكملة لعملية الالتحام بحيث يتم تشكيل طبقة مستمرة و ذلك عن طريق ملئ الفجوات (الفراغات) وذلك تزامنا مع زيادة درجة حرارة الركيزة [9]. والشكل (3.II) يوضح مرحلة النمو.



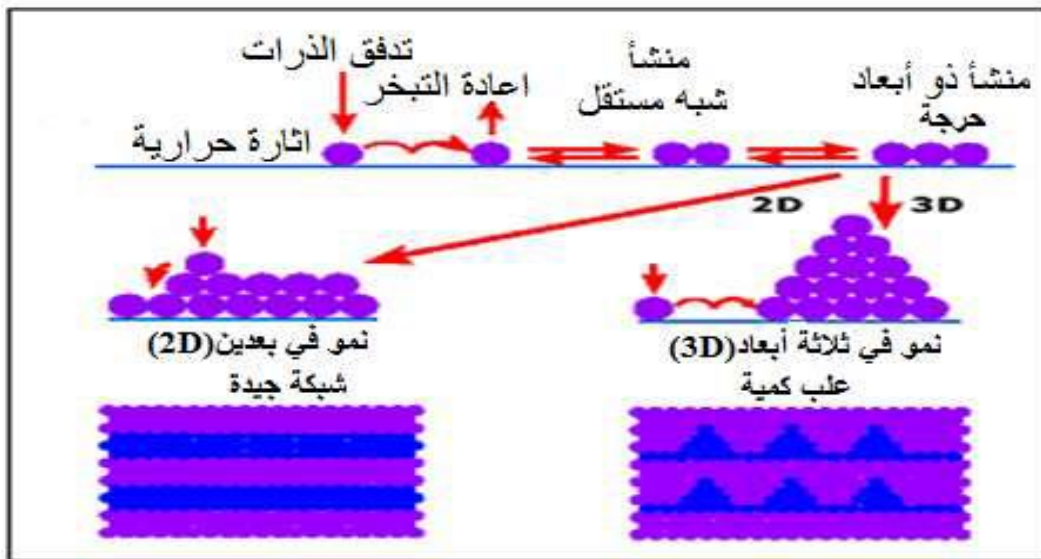
(أ) (ب)

الشكل (II – 3): رسم تخطيطي يوضح مرحلة نمو الطبقات الرقيقة.

(أ) الخطوة الأخيرة للالتحام. (ب) نمو الطبقة الرقيقة [8].

## 6-1-II- أنماط نمو الأغشية الرقيقة:

لوحظ تجريبيا وجود ثلاثة أنماط لنمو الطبقات الرقيقة : نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D) حيث تنمو الطبقة بالتوازي مع الشريحة، وفي هذا النمط يتم ترسيب الذرات طبقة بعد 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 [10. 11]. كما يوضح الشكل (4-II).



الشكل (II – 4): مخطط لمختلف أنماط نمو الطبقات الرقيقة [3].

**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:

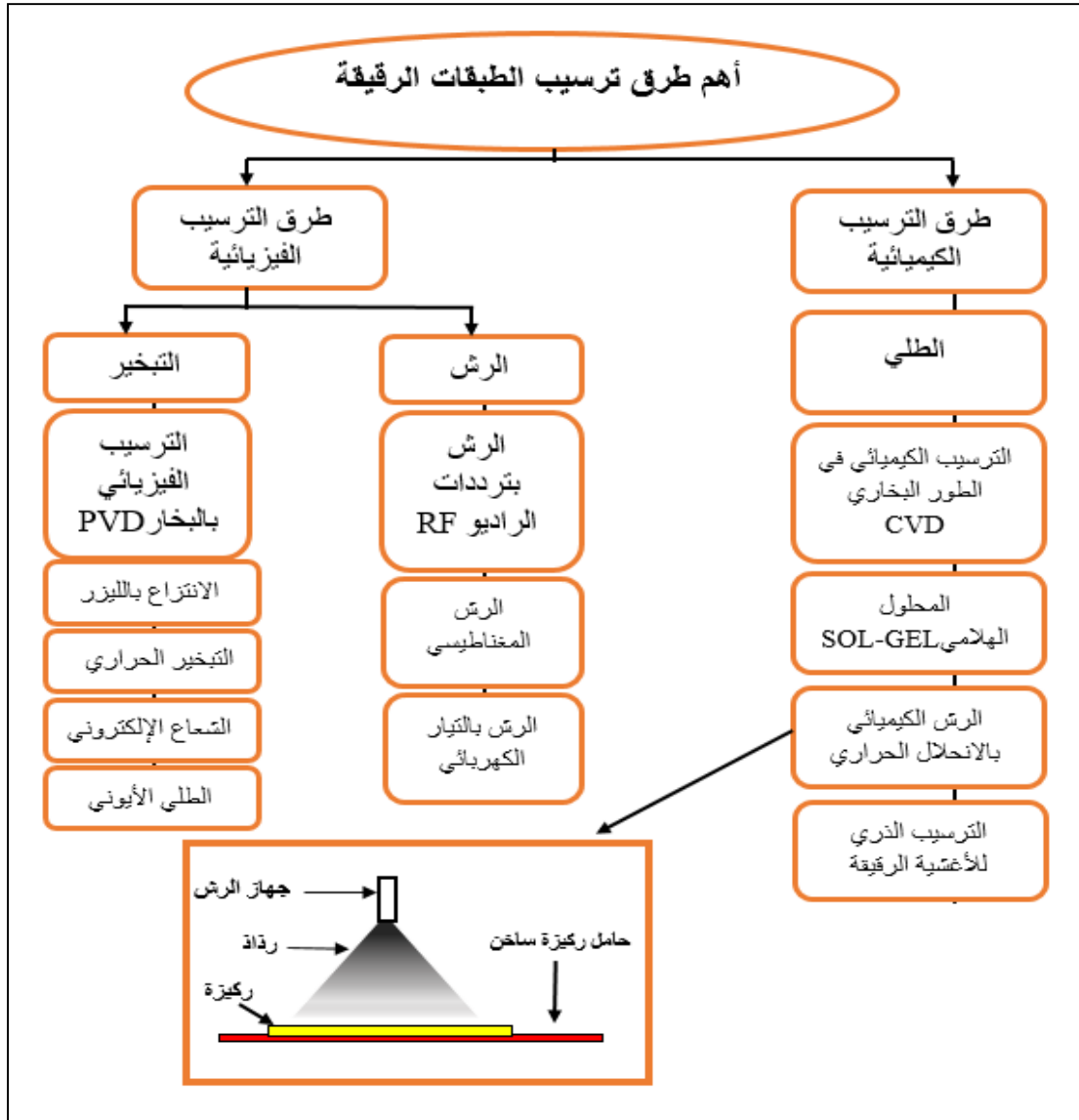
- ✓ نوع المادة المستخدمة.
- ✓ مجال استخدام الأغشية المحضرة.
- ✓ كلفة التحضير.

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>[12]</sup>.

يتم تحضير الطبقات الرقيقة عامة بواسطة تقنيتين:

**1-الطرق الفيزيائية للترسيب: (physicaldeposition)**

**2-الطرق الكيميائية لترسيب:(chemicaldeposition)**



مخطط (II - 5): يوضح الطرق المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [13].

## II-2-1- الطرق الفيزيائية للترسيب:

هذه الطرق متعددة و مختلفة نذكر منها:

### II-2-1-1- 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 وسهلة المراقبة. من بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استعمالاً نجد طريقة التبخر تحت الفراغ، الرش المهبطي والاقتران (التفتيت) بالليزر [14].

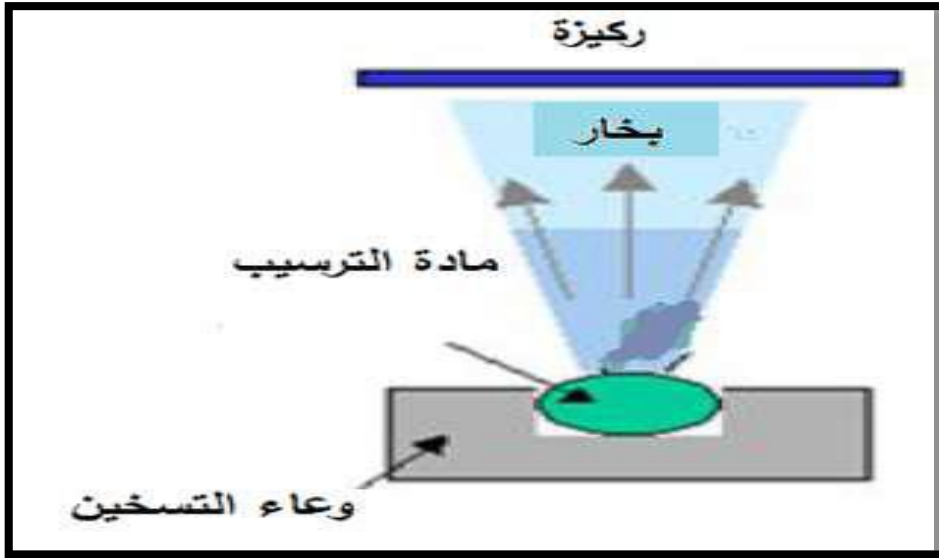
## أ- التبخر تحت الفراغ :

هذه التقنية تعتمد على تبخير أو تسامي المادة المراد ترسيبها وذلك بتسخينها تحت درجات حرارة عالية، الشكل (6. II)، وتتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء في ضغط يتراوح من  $10^{-3}$  إلى  $10^{-4}$  pa<sup>[15]</sup>. المواد التي تبخرت تترسب على سطح الركيزة عن طريق عملية التكثيف، بحيث تختلف طرق التسخين إذ يوجد التسخين باستخدام فعل جول أو استخدام حزمة الكترونات مكثفة عالية الطاقة، تستخدم الطريقة الأولى المواد المقاومة للحرارة أما الطريقة الثانية فتستخدم مواد سهلة الذوبان. عندما يكون الضغط ليس منخفضا فان الترسيب يكون قليل التماسك وغالبا غير متبلور. يتم الحصول على أفضل النتائج عندما يكون السطح عمودي على تدفق البخار وعموما تعتمد سرعة الترسيب على درجة حرارة المصدر، والمسافة بين المادة المبخرة والركيزة.<sup>[2]</sup>

## من بين أهم المشاكل التي تواجهها هذه التقنية :

- تفكك الأكسيد بسبب درجة الحرارة العالية للتبخير.
- التفاعلات الجانبية للمواد المبخرة التي تكون على اتصال فيما بينها.
- عملية إزالة الغازات، التفكك، الانفجار الدقيق للمواد المعرضة للتبخير.

لكن تبقى تقنية التبخير التقنية المميزة والمفضلة خاصة في تطوير مواد عالية النقاوة<sup>[16.9]</sup>



الشكل (II - 6): رسم يوضح طريقة الترسيب عن طريق التبخير في الفراغ<sup>[17]</sup>.

## ب- الانتزاع المهبطي :

تتمثل هذه التقنية في وضع الركيزة داخل غرفة تحتوي على غاز (عموما يكون غاز الأرجون) تحت ضغط منخفض؛ هذا الأخير يلعب دور في تأين ذرات الغاز، الأيونات الناتجة تسرع بفرق جهد يتراوح ما بين (3 إلى 5kV)، لتسقط على الكاثود بطاقة كبيرة (الكاثود يكون مكون من المادة المراد ترسيبها)<sup>[18]</sup>.

تحت تأثير أيونات الغاز المسرعة الساقطة بالكاثود تقتلع منه ذرات و تتوضع على سطح الركيزة، في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة للأرغون بحيث يتفاعل كيميائياً مع الذرات المقتلعة لتشكل معها مركبات مرغوبة وتتوضع على الركيزة [20.19].

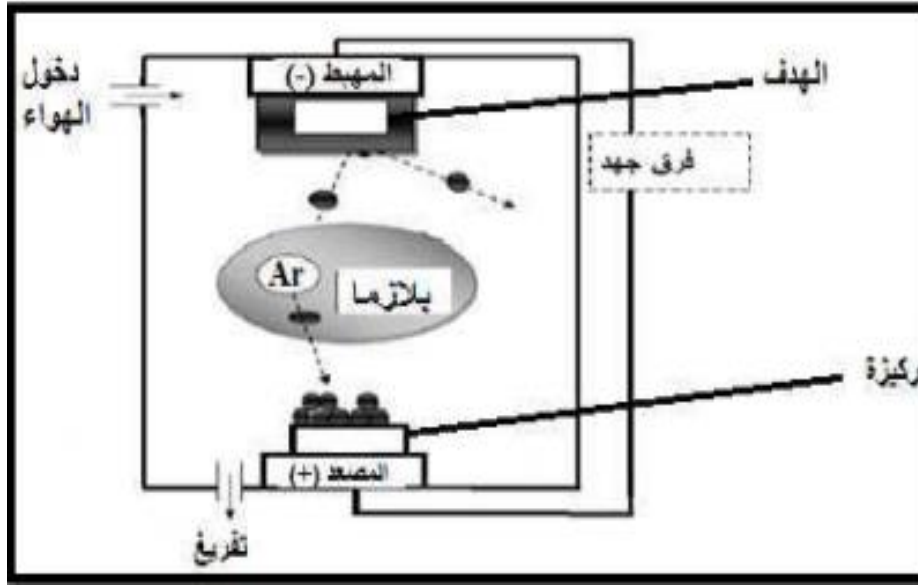
ومن إيجابيات هذه الطريقة :

➤ الترسيب يكون تحت أجواء مراقبة.

أما سلبيات هذه التقنية فتتمثل في :

➤ التكلفة العالية في تركيب جهاز الرش المهبطي .

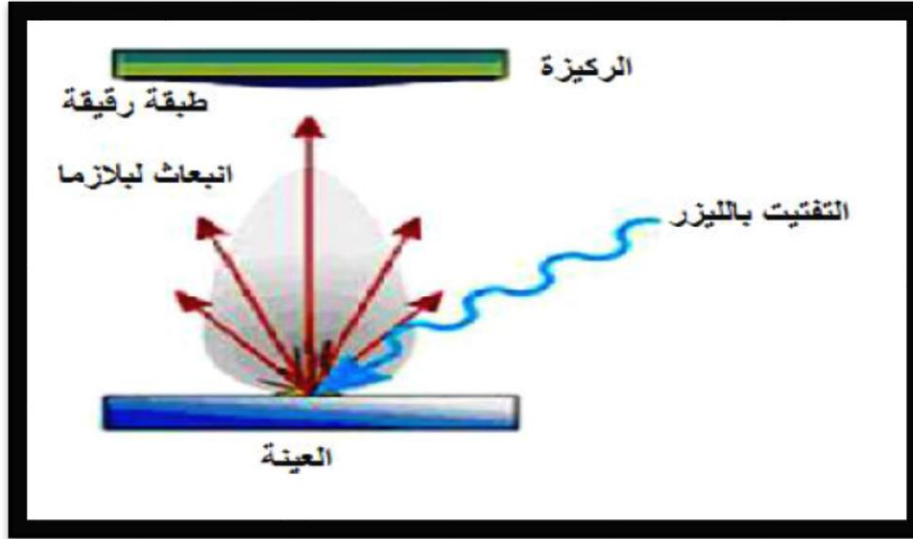
➤ بطئ عملية الترسيب [20.19].



الشكل (II - 7): رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل الانتزاع المهبطي [18].

### ج-الافتلاع (التفتيت) والترسيب بأشعة الليزر:

وهي تقنية تتمثل في إرسال حزمة ليزر مكثفة على هدف كبير بالنسبة للحزمة بحيث تكون استطاعتها عالية بما فيه الكفاية لإخراج كمية من مادة الهدف التي تكون عمودية على سطح الركيزة لتشكل 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 [22.21] كما هو مبين في الشكل (II-8) .

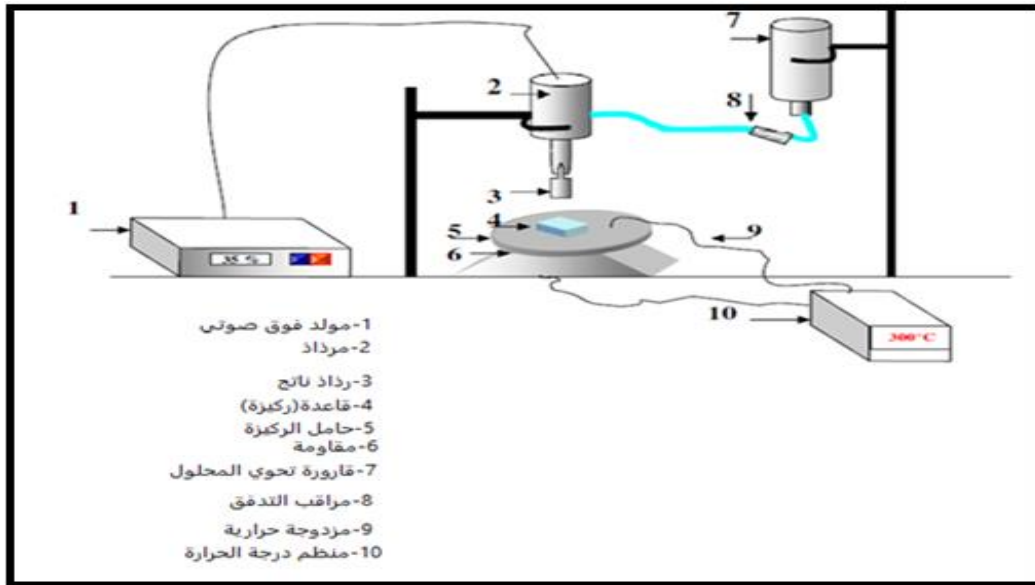


الشكل (II – 8): رسم تخطيطي يوضح عملية الترسيب بتقنية الاقتران بالليزر [17].

لوحظ تجريبيا تحسن في نوعية الترسبات عن طريق هذه التقنية ويرجع ذلك إلى الحد من العيوب وزيادة حجم الحبيبات؛ ومع ذلك فمن عيوب هذه التقنية محدوديتها بسبب تكلفة الباهظة لليزر [22,21].

## II-2-1-2 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:  $40\mu\text{m}$  على ركيزة ساخنة بحيث توفر درجة الحرارة طاقة التنشيط للتفاعل الكيميائي بين المركبات. يمكن تحقيق هذه التقنية في الهواء (الضغط الجوي) وكذلك تحقيقها في غرفة مفرغة [23] كما يوضح الشكل (II-9).



الشكل (II – 9): رسم تخطيطي يوضح تقنية الرش بالموجات الفواق صوتية [24].

## II -2- 2 الطرق الكيميائية:

## II -2- 2-1 الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD): (Chemical Vapor Deposition)

تستخدم طريقة (CVD) في عدد كبير من المجالات أغلبها صناعة أشباه النواقل، 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 التفاعل الكيميائي؛ كذلك إن هذا الترسيب يتوقف على: طبيعة ودرجة حرارة الركيزة، التركيب الكيميائي لمواد الانطلاق، تدفق الغاز والضغط الكلي [25.24].

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:

## -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 نسبياً (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 [26].

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

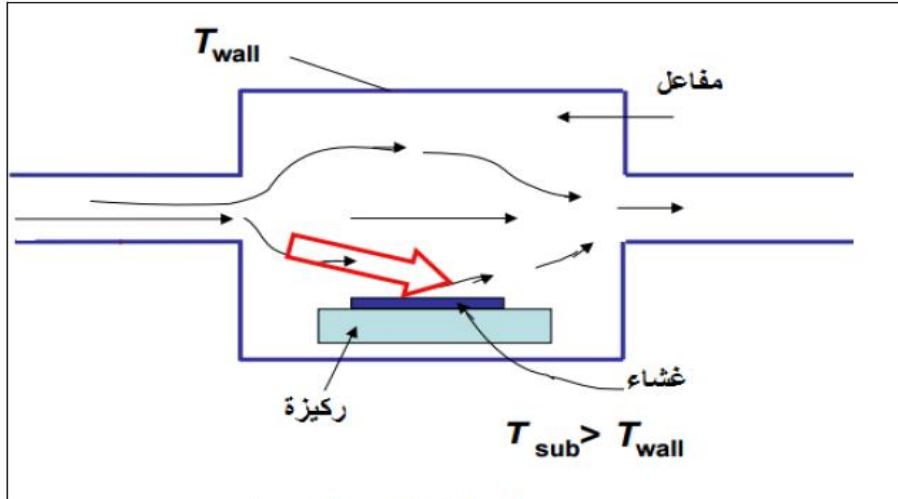
في هذه الحالة تجرى التفاعلات الكيميائية تحت ضغط منخفض (10<sup>-3</sup>-10) باسكال [26].

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.
- غالباً ما تكون درجة حرارة تنشيط التفاعل عالية [27].



الشكل (II - 10): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD) [28].

### -الترسيب الكيميائي للأبخر في الفراغ العالي (CVD (Ultra-High Vacuum)

يكون ترسيب الطبقات الرقيقة في هذه الحالة تحت ضغط أقل من 10pa. وتتميز هذه التقنية بعدة مزايا نذكر منها :

- التمكن من بلورة الطبقات دون اللجوء إلى عملية التلدين .
- التحكم في تكوين الطبقة الرقيقة خلال عملية الترسيب.
- تكوين طبقة رقيقة ذات سمك وتركيب متجانس بالإضافة إلى تماسك جيد.

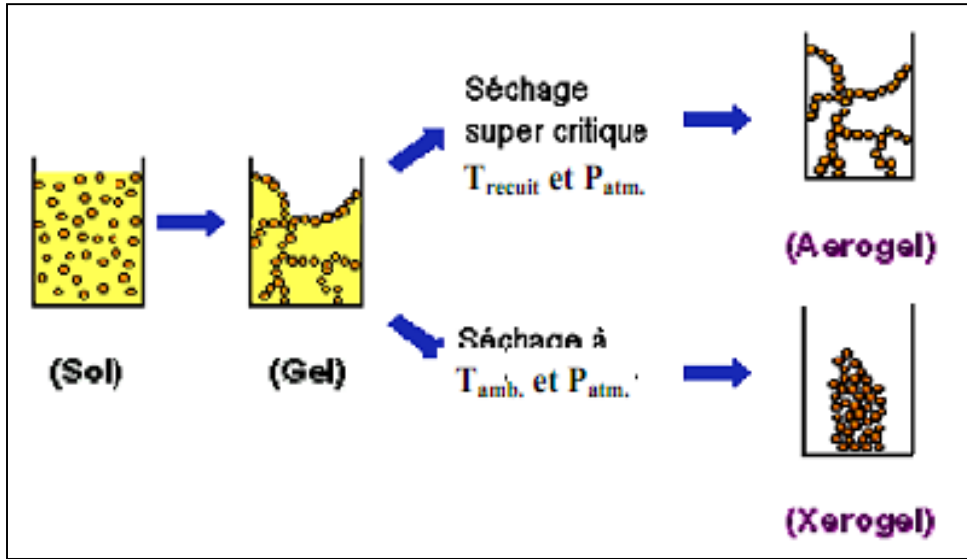
إلا أن لهذه التقنية سلبيات تتمثل في :

- تكوين طبقات رقيقة ملوثة بفعل بقايا المستحضرات الغازية.
- درجة حرارة التفاعل عالية جدا في كثير من الأحيان [29]

### II-2-2-2- تقنية هلام- محلول سائل (Sol-Gel):

عرفت تقنية المحلول الهلامي منذ أكثر من 150 عاما وذلك بفضل أعمال العالم Ebelmen [26]؛ وهي عبارة عن تقنية كيميائية تسمح بتحضير المواد من طبيعة أكسيد معدن مثل السيراميك والزجاج، وتعتمد أولا على وضع محلول مستقر (Sol) إنطلاقا من مركبات كيميائية في المحلول (Sol) سيتطور إلى مرحلة هلامية نتيجة حدوث تفاعلات بين أنواع المحلول والمذيب، من اجل توليد شبكة صلبة ثلاثية الأبعاد توسعت خلال وسط سائل .

النظام في هذه الحالة يدعى هلام gel هذه المادة الهلامية الرطبة يتم تحويلها إلى مواد جافة غير متبلورة عن طريق إزالة المذيبات (نحصل على هلام هوائي) أو عن طريق التبخر تحت الضغط الجوي (هلام جاف) الشكل (II - 11).



الشكل (II-11) المراحل الأساسية لآلية (Sol-gel) [30]

هذه العملية يمكن أن تتم في طريقتين مختلفتين :

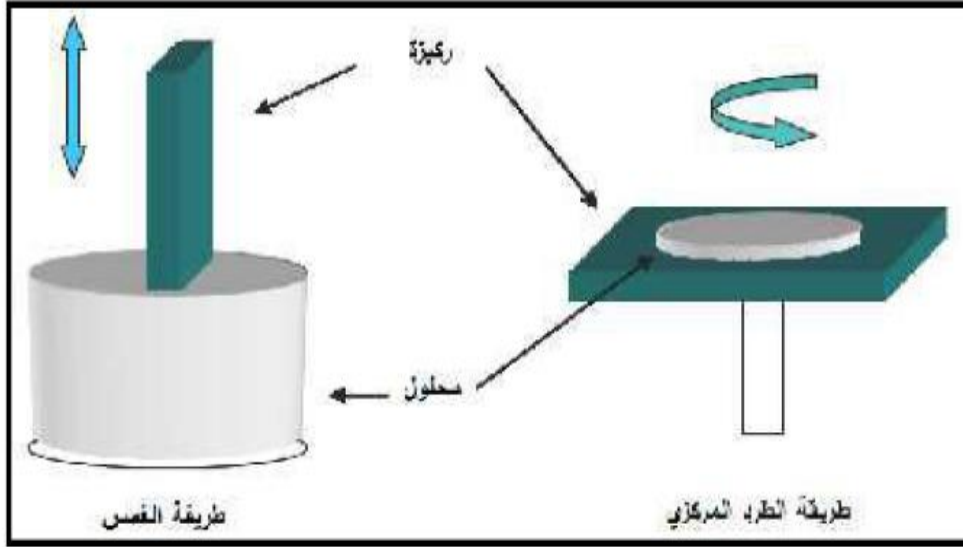
أ\* **طريقة الغمس (غمس الركييزة)** : بحيث نغمس الركييزة في المحلول لترك طبقة رقيقة على سطح الركييزة بحيث سرعة غمس و إخراج الركييزة في المحلول تؤثر على سمك الشريحة المتكونة [27]. الشكل (II-12) أ-.

ب\* **طريقة الطرد المركزي (دوران الركييزة)**: يوضع المحلول فوق الركييزة (في المركز) فتترسب شريحة على سطح الركييزة نتيجة للتحكم في سرعة الدوران. وبفضل هذه الطريقة تنتج الشرائح المستخدمة في مجال الإلكترونيك، علم البصريات، المواد الصلبة والتجميلية الشكل (II-12) ب-.

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 حرارة تحضير الطبقة الرقيقة.
- التحكم بدقة في العناصر المتفاعلة.
- نقاء الطبقة الرقيقة المتحصل عليها .

كما لها عيب وهو أنها تعد تقنية معقدة كيميائياً نوعاً ما [27]



أ-

ب-

الشكل (II - 12): مخطط لتقنية هلام -سائل (أ- طريقة الغمس و ب- طريقة الدوران). [31]

## II-2-2-3 طريقة الرش بالانحلال الحراري Spray Pyrolyse:

وهي التقنية المتبعة في هذه المذكرة، وتعد من الطرائق المهمة في تحضير الأغشية الرقيقة لما تمتاز به من سهولة وبساطة الاستخدام والتحضير؛ ولكثرة تطبيقات الأغشية الرقيقة المحضرة بهذه الطريقة فهي تستخدم في صناعة الخلايا الشمسية والكواشف الضوئية وغيرها من التطبيقات والإستخدامات. ويعد الباحثان Hottel و Unger أول من إستخدم طريقة الرش الحراري بتحضير غشاء أوكسيد النحاس الأسود بترسيبه على قاعدة من الالمنيوم وكان ذلك عام 1959. [32]

**Spray Pyrolyse** وهي الاسم الأكثر شيوعاً لهذه التقنية وتمثل الرش الكيميائي الحراري.

**Spray (الترنيذ أوالرش)** هي عبارة على كلمة إنجليزية تشير إلى الرش السائل في شكل قطيرات دقيقة تطلق من البخاخ .

**Pyrolyse (الإنحلال الحراري)** ويشير إلى تسخين الركيزة حتى توفر درجة حرارة الطاقة اللازمة وتدعى طاقة التنشيط ومنه تؤدي إلى تفاعل كيميائي بين المركبات، تتم هذه التجربة في وسط هوائي أو في الفراغ. [33]

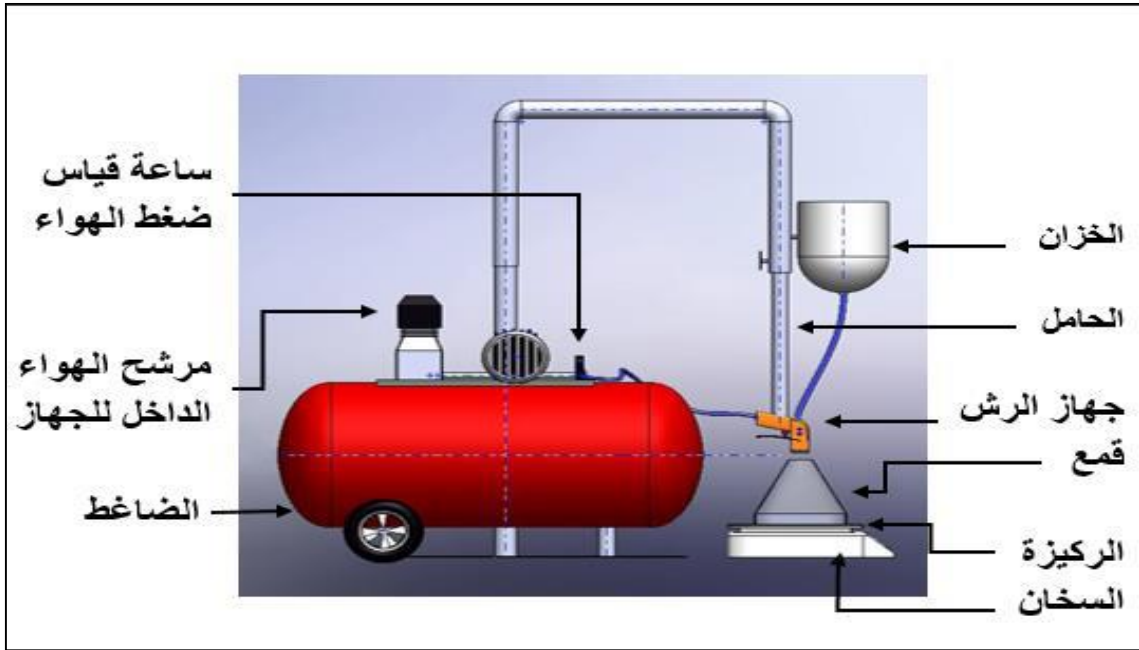
تعتمد هذه التقنية على رش المحلول الذي يحوي ذرات المادة المراد ترسيبها على هيئة طبقة رقيقة - بالاستعانة بضغط الهواء- على شكل رذاذ بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة صلبة على سطح الركيزة الساخنة الشكل (II - 13). الطبقة المتحصّل عليها بواسطة هذه الطريقة يمكن أن تكون عشوائية البنية، أو متعددة أو أحادية التبلور وهذا 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 وغير مكلفة<sup>[34]</sup>.



الشكل (II - 13): رسم تخطيطي لمنظومة الرش المستعملة<sup>[35]</sup>

**3-II طرق معاينة الأغشية الرقيقة:**

الهدف من هذا الجزء هو التعرف على التقنيات المستخدمة في تشخيص الطبقات الرقيقة من أجل تحديد الخواص البنيوية و الضوئية للشرائح المرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري، ولهذا الغرض وضعت مجموعة مختلفة من الطرق لتحديد هذه الخصائص.

**II 1-3-1 الخصائص البنيوية:**

تساهم دراسة الخواص البنيوية للأغشية الرقيقة في تحديد طبيعة تركيب هذه الاغشية ونسب مواد التطعيم المتواجدة بها ومن ثم تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها<sup>[36]</sup>.

**II 1-1-3-II حيود الأشعة السينية:**

اكتشف العالم رونجن (Rontgen) الأشعة السينية (X) سنة 1895، وهي موجات كهرومغناطسية ذات أطوال موجية تقع بين الأشعة فوق بنفسجية وأشعة غاما؛ إذ أن أطوالها تتراوح بين (0.1-10) انغستروم، حيث ركزت أولى التطبيقات على دراسة البلورات وذلك لإظهار الذرات المكونة للجزيئات<sup>[36]</sup> في سنة 1912 حدد العالم الفيزيائي لاوي (Laue) إنطلاقا من شبكة بلورية طول موجة الأشعة (X)، وبالتالي أصبح من الممكن تحديد المسافة بين الذرات بواسطة هذه الأشعة.

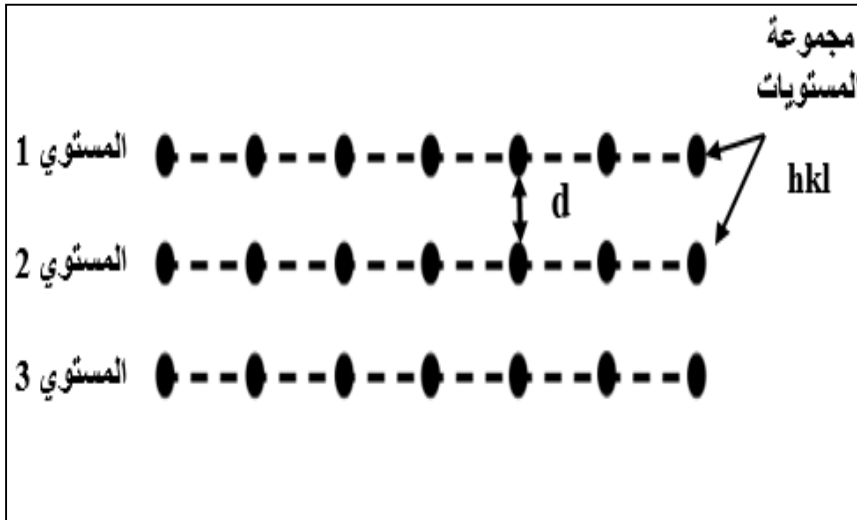
يعتبر حيود الأشعة السينية طريقة عالمية تستخدم لتحديد طبيعة التركيب البلوري والأطوار البلورية الرئيسية وبنية الأجسام المتبلورة بحيث لا تطبق هذه الطريقة إلا على الأوساط المتبلورة (معادن , صخور , البلورات , الصبغات ...) [37].

### II-3-1-2- مبدأ إنعراج الأشعة السينية: X-Ray Diffraction (XRD)

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، إذ 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 والأبعاد الشبكية ( $d_{hkl}$ ) وقرائن ميلر ( $hkl$ ) وتحديد الحجم الحبيبي للبلورة. وذلك باستخدام قانون براغ المفسر لحيود الأشعة السينية من البلورات [38].

### II-3-1-3 المستويات الشبكية:

تنتظم الذرات فضائياً في ثلاثة اتجاهات، ويطلق على هذا التنظيم الشبكة البلورية، يمكن وصف هذه الأخيرة على أنها توزيع منتظم للذرات أو الجزيئات أو الأيونات وتكون على شكل مستويات متوازية متباعدة بمسافة متساوية تسمى بالمستويات الشبكية [39].



الشكل (II – 14): رسم تخطيطي يوضح المستويات الشبكية.

## II-3-1-4 أهم طرق التحليل باستعمال الأشعة X:

## • طريقة المسحوق:

يستعمل في طريقة المسحوق إشعاع سيني وحيد اللون وذو طول موجة  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  [39]. توجد طريقتان أساسيتان باستعمال طيف الانعراج:

أ\* **الطريقة الأولى**: تعرف بطريقة ديبيي شرر ويتم فيها تسجيل الطيف على فلم حساس عبارة عن شريط يوضع داخل غرفة تعرف بغرفة ديبيي.

ب\* **الطريقة الثانية**: تكون دقيقة في معلوماتها ويتم التسجيل فيها باستعمال عداد حيث يتم توصيل هذا الأخير بجهاز راسم يقوم برسم مخطط الانعراج، حيث تكون كمية الإشعاع بدلالة زاوية براغ  $(2\theta)$  [40].

## - قانون براغ:

تمكن العالم الإنجليزي براغ (Bragg) من إقترح نموذج بسيط للتركيب البلوري يمكن بواسطته معرفة إتجاه حيود الأشعة السينية من البلور بعد سقوطها عليه، وينص هذا النموذج على أن المستويات المختلفة التي تتكون من ذرات البلورة يمكن أن تعكس الأشعة السينية كمرآة عاكسة [41]. والشكل (II – 15) يوضح حيود الأشعة السينية عند سقوطها على سطح البلورة وقانون براغ يوصف بالعلاقة التالية [42].

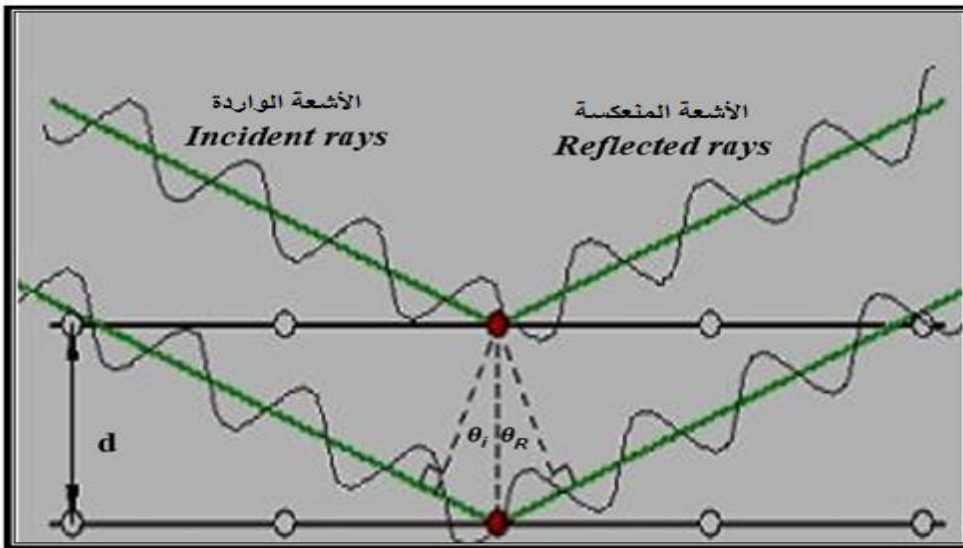
$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (1. II)$$

$\lambda$ : الطول الموجي للأشعة السينية.

$n$ : عدد صحيح.

$\theta$ : زاوية انعراج الأشعة السينية.

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

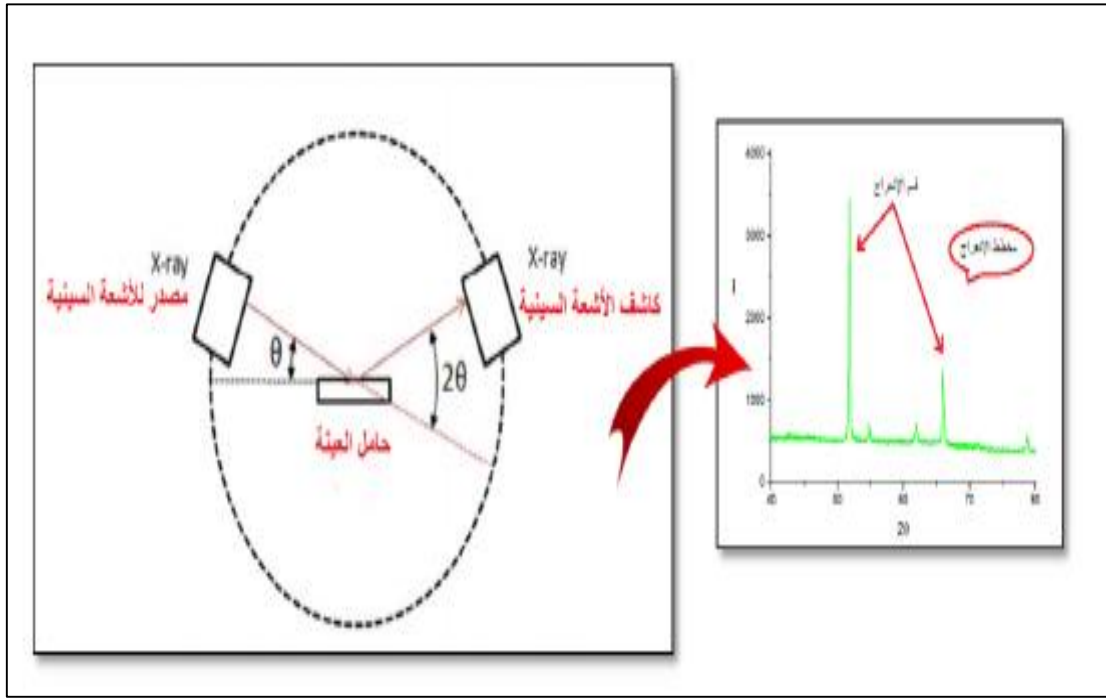


الشكل (II – 15): رسم توضيحي لقانون براغ يوضح المسافة بين مستويين متعاقبين [43].

إن إنعكاس براغ يمكن أن يحدث فقط عندما يكون الطول الموجي ( $\lambda$ ) في المعادلة (II-1) أصغر أو مساويا لضعف المسافة البينية ( $d_{hkl}$ ) بين مستويين متعاقبين في البلورة، أي أن شرط براغ اللازم للإنعكاس هو ( $\lambda \leq 2d_{hkl}$ ) [44].

### II -3-1-5 جهاز إنعراج الأشعة السينية:

يمثل التركيب في الشكل (II – 16) مخطط توضيحي لجهاز إنعراج الأشعة السينية الأحادية اللون، ويتكون من حامل العينة وكاشف الأشعة السينية، ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف، تنعرج الأشعة السينية الواردة من المصدر عند مرورها بالعينة، فيقوم الكاشف بقياس شدة الإشعاع المنعرج بدلالة الزاوية ( $2\theta$ ) المتشكلة مع حزمة الأشعة النافذة حيث تعطى النتائج على شكل مخطط إنعراج يدعى (Diffractogramme) والذي يمثل شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة ( $2\theta$ )؛ وبمساعدة الجداول الموجودة في بنك المعطيات (A.S.T.M)، يمكننا الوصول إلى تحديد الطور ووسائط الخلية الموافقة لهذه المخططات [23]، حيث توجد طرق كثيرة لتحديد التركيب البلوري تعتمد على شكل العينة إن كانت بلورة أحادية أو مادة على شكل مسحوق وكذلك على نوع الأشعة المستخدمة إن كانت أشعة ذات طيف مستمر أو أشعة وحيدة الطول الموجي .



الشكل (II – 16): رسم تخطيطي يظهر انعراج الأشعة السينية (XRD). [45]



الشكل (II-17): جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD) [46].

### II-3-1-6 المعاملات البنوية:

إن معرفة المعاملات البنوية الخاصة بأي مادة يعد أمراً مهماً في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة، فمثلاً في حالة التركيب المكعبي (fc) الذي تكون فيه الأبعاد الشبكية (a .b.c) متساوية، يمكن حساب ثوابت الشبكة باستعمال طيف (XRD) باستعمال العلاقة التالية [36].

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2. II)$$

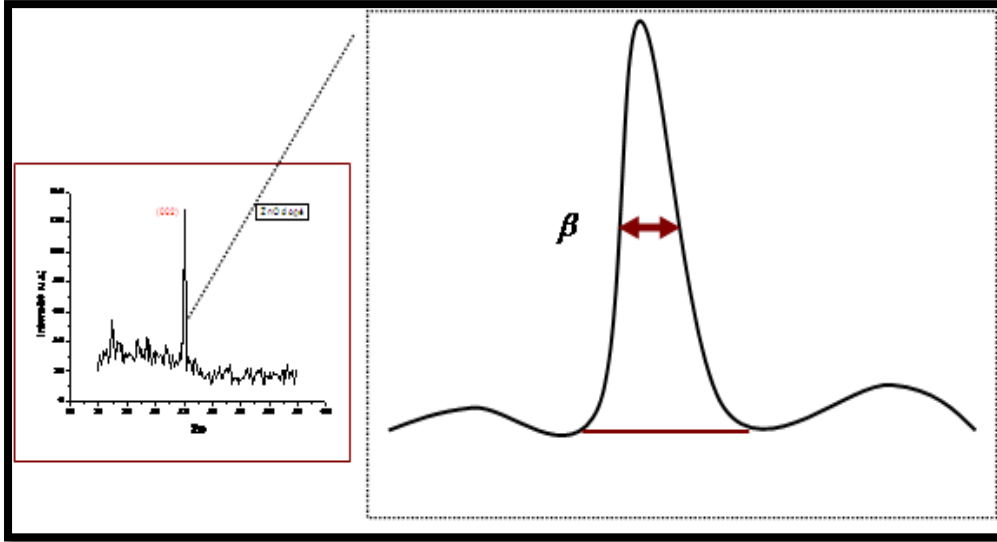
إن الحجم الحبيبي D للأغشية والذي يتعلق بكل من الخواص البنوية والميكانيكية للمادة يعبر عنه باستخدام عبارة شيرر (Scherrer) التالية [42].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.II)$$

k : ثابت قيمته 0.9

β: العرض عند منتصف الشدة العظمى FWHM

λ : الطول الموجي للأشعة السينية المستعملة



الشكل (II – 18): رسم تخطيطي بين كيفية تحديد العرض  $\beta$  عند منتصف الشدة العظمى [46].

### II-3-1-7 الأشعة تحت الحمراء:

الأشعة تحت الحمراء هي أشعة حرارية تنبعث من كافة الأشياء من حولنا أو من الاحتكاك أو تسخين أي جسم، وهي الأشعة التي تصلنا من الشمس. طاقة الأشعة تحت الحمراء لا تكفي لإحداث إثارة إلكترونية في معظم المواد؛ إلا أنها كافية لإحداث اهتزازات مطاطية 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 إلى تغير في العزم القطبي، وهذه الاهتزازات مكتمة وحدوثها يعني أن المركب يمتص طاقة في جزء معين من الطيف. طريقة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء تستخدم لدراسة أطيف امتصاص الأشعة تحت الحمراء، كما تسمح بتعيين العناصر الكيميائية للعينات من المادة المعدة للتصنيع [47]. وينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق وهي :

الجدول (II – 2): مناطق الأشعة تحت الحمراء. [37]

العدد الموجي $cm^{-1}$	650-20	4000-650	14000-4000
	(الأشعة تحت الحمراء البعيدة)	(الأشعة تحت الحمراء المتوسطة)	(الأشعة تحت الحمراء القريبة)
الطول الموجي $\mu m$	15-500	2.5-15	0.73-2.5

حيث أن أغلب التحليلات تجرى في المنطقة تحت الحمراء الوسطى، لأن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الاهتزازات الجزيئية والباحث يجد فيها كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [37].

### II-3-1-8 مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

يؤدي امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية إلى حركة إلكترونية (إنتقال إلكتروني) بينما يؤدي امتصاص الأشعة تحت الحمراء إلى حركة إهتزازية للذرات المكونة للجزيئ ينشأ عن الحركة الإهتزازية للذرات بالنسبة لبعضها البعض تغير دوري في :

- طول الروابط الكيميائية .

- الزوايا بين هذه الروابط .

تتوقف طاقة الأشعة الممتصة لأي من الحركات الإهتزازية في الجزيء على :

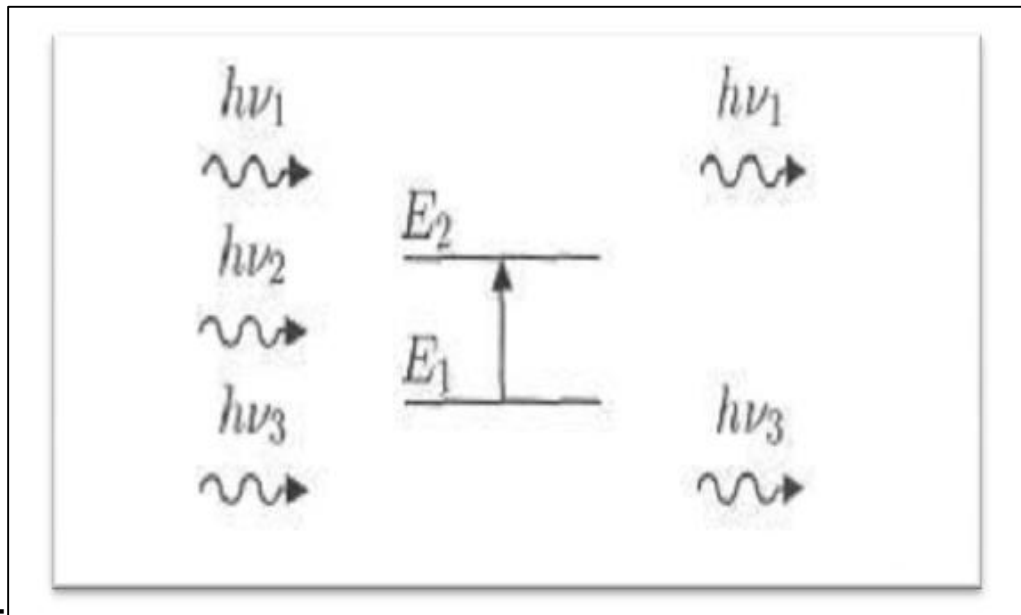
- نوع الذرات

- طبيعة الروابط الكيميائية المتضمنة في الحركة الاهتزازية.

وعلى ذلك فإنه بتحليل طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء فإنه يمكن معرفة طاقة الامتصاص ومنها يمكن معرفة نوع الذرات والروابط الموجودة في الجزيء وعليه يعتبر طيف الأشعة تحت الحمراء أحد الوسائل المألوفة لتشخيص المجاميع الوظيفية .

بمعرفة طول موجة الأشعة  $\lambda$  التي تمتصها مادة ما نقيس أطيف الأشعة تحت الحمراء ويعتبر الميكرون ( $\mu\text{m}$ ) وحدة قياس الطول الموجي. كما يمكن قياس هذه الأطياف بواسطة وحدات التردد التي يعبر عنها عند دراسة الأشعة تحت الحمراء بالعدد الموجي  $\text{cm}^{-1}$  والعدد الموجي يعني عدد الموجات التي تقع في السنتمتر الواحد<sup>[37]</sup>.

تهتز الجزيئات طبيعياً تبعاً لجميع أنماط اهتزازها، و لكن بسعات ضعيفة جداً؛ مع ذلك يملك الفوتون مركبة كهربائية جيبيية، إذا 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 يمثل مخطط هذه الظاهرة؛ حيث  $E_2 - E_1 = h\nu_2$ ).



الشكل (II - 19) امتصاص الأشعة تحت الحمراء<sup>[48]</sup>.

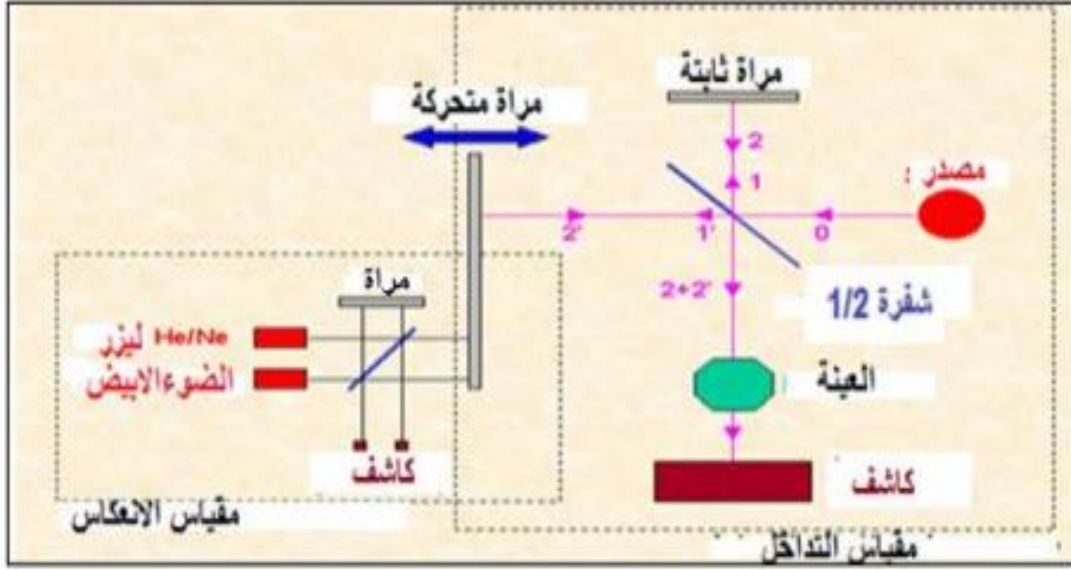
فقط الفوتون الذي طاقته مساوية لطاقة الانتقال  $E_2 - E_1$  هو الذي يمتص؛ وبالتالي الفوتون الممتص يحدث خلافاً في الإشعاع المنبعث. يؤدي امتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى خطوط توافق الفوتونات التي لم يتم انبعاثها في منحنى طيف ما تحت الحمراء للجزيء. يميز هذا الامتصاص الروابط بين الذرات، بما أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء يوجد إذا توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص وبنية الجزيء<sup>[48]</sup>.

### II-3-1-9 كيفية عمل الجهاز:

يستعمل جهاز المطياف من أجل الحصول على طيف خاص بالعينة المدروسة وهو موضح بالشكل (II – 20). يحتوي الجهاز على مصدر للضوء متعدد الألوان، تقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين وتوجه كل حزمة باستخدام مرآيا عاكسة، يمكن لواحدة من بين المرآيا 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 فتتصل على إشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فورييه للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء<sup>[48]</sup>.



الشكل (II – 20): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء و لواحقه.



الشكل (II - 21): مخطط مطياف الأشعة تحت الحمراء وكيفية التحكم في الطول الموجي [49].

## II-3-2 الخصائص الضوئية:

تساهم دراسة التحليل الطيفي للخواص الضوئية للأغشية الرقيقة في تحديد عدد كبير من الثوابت البصرية المميزة لها، وتمتاز الطرق الضوئية على الأساليب الكهربائية لكونها غير متلفة وحساسة، ولهذا تم إختيار الأساليب التي تعمل على تحليل الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة، ونذكر منها: النفاذية والانعكاسية، بحيث تسمح هذه القياسات الطيفية بتحديد معامل الإمتصاص وسمك الغشاء الرقيق والفاصل الطاقى .

### II-3-2-1 التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية - المرئية:

تعتبر هذه التقنية أداة لتحديد الخصائص الضوئية مثل الامتصاص، النفاذية الضوئية، تقدير عرض الفاصل الطاقى و سمك الشرائح. ويعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن جزء من الإشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة؛ الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للأغشية الرقيقة مما ينتج عنها إنتقال للإلكترونات من مستوي طاقي أقل إلى مستوي طاقي أعلى [7-39].

ولهذه التقنية عدة ايجابيات نذكر منها:

\* غير مدمرة للمادة ( العينة ).

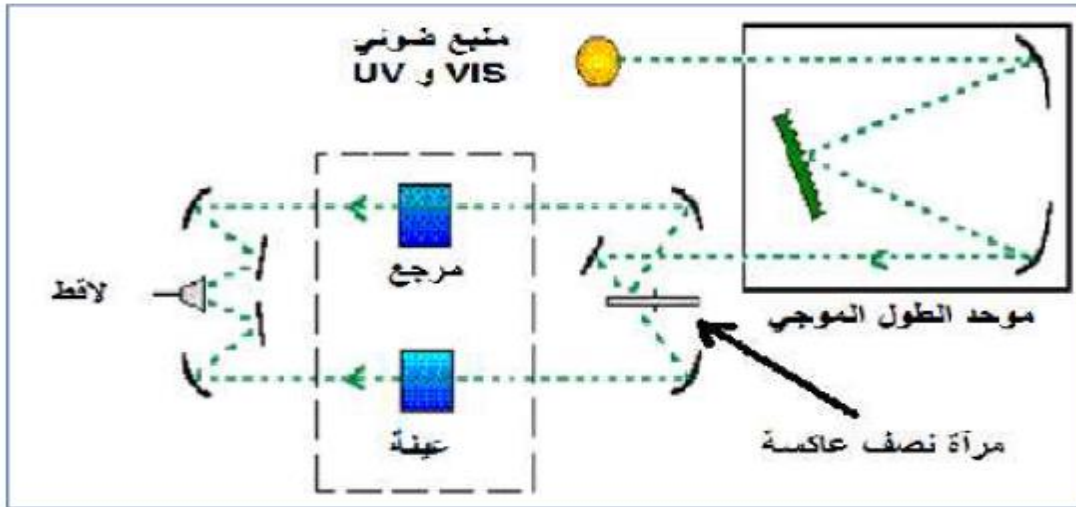
\* يمكن أن تعمل على كميات صغيرة للمادة.

لهذا الغرض نستخدم جهاز مطياف ضوئي (spectrophotometer) مزدوج الحزمة نوع (UV-1800) مبدأ عمله يعتمد على مصدر ضوء مكون من مصباحين (التنغستن-الديتريوم)-الشكل (II.22)-الذي يمكننا من رسم منحنيات تغير النفاذية وفقا لطول الموجة في المجال فوق البنفسجي والمرئي [50].



الشكل (II-22): جهاز تحليلي طيفي (UV-VIS).

والشكل (II-23) يوضح رسم تخطيطي لجهاز التحليل الضوئي ثنائي الحزمة، حيث تمر حزمة الضوء من خلال موحد للطول الموجي لتحديد الطول الموجي، بعد عملية معالجة الموجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة من الفتونات في كل مرة لها طول موجي موحد، حيث توجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم الحزمة إلى حزمتين الأولى تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه المادة المراد دراستها)، والأخرى تمر عبر مرجع من الزجاج، ومن ثم توجه الحزمتين نحو لاقظ من أجل مقارنة النتائج ورسمها [44.3].



الشكل (II-23): رسم تخطيطي لجهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة [51].

من خلال نتائج التحليل الطيفي للأغشية الرقيقة تمكنا من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، حيث يمكن إستغلال هذه المنحنيات لحساب بعض الخصائص الضوئية أهمها معامل الامتصاص وقيمة الفاصل الطافي.

II-3-2-2 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>[50]</sup>:

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (4.II)$$

$d$ : سمك الطبقة الرقيقة .

أما معامل الإخماد يعطى بالعلاقة التالية:

$$K = (\alpha \cdot \lambda) / 4\pi \quad (5.II)$$

و بموجب عبارة النفاذية فان معامل الامتصاص يكون بالعلاقة التالية<sup>[50]</sup>:

$$\alpha (cm^{-1}) = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{(T (\%))} \quad (6.II)$$

## II-3-2-3 تحديد عرض الفاصل الطاقى:

تعد فجوة الطاقة الممنوعة واحدة من أهم الثوابت الفيزيائية التي يعتمد عليها في صناعة المركبات الالكترونية. فمن خلال طيف النفاذية والذي 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>[50]</sup>:

$$h\nu = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (7.II)$$

حيث :

$h\nu$ : طاقة الفوتون الساقط.

$E_g$ : فجوة الطاقة الممنوعة.

$B$ : ثابت يعتمد على طبيعة المادة ونوع الانتقال.

**II-3-2-4 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>[3]</sup>:

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

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

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + \left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (9.II)$$

حيث :

$\alpha_0$  : معامل الإمتصاص الذي من أجله تكون قيمة الامتصاص دنيا.

$E_u$  : طاقة أورباخ.

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

**II-3-2-5 تحديد سمك d:**

تعددت الأساليب المستعملة في قياس سمك الطبقة الرقيقة وهذا لما له من أهمية كبيرة لتحديد بعض الثوابت الأساسية ومن هذه التقنيات نذكر :

**الطريقة الوزنية :**

تعد هذه التقنية غير دقيقة نوعا ما إذ تعتمد على وزن الركيزة وهذا باستعمال ميزان حساس قبل الترسيب وبعد الترسيب وحساب الفرق<sup>[47]</sup>, ونستطيع حساب السمك بالعلاقة:

$$d = \frac{\Delta m}{\rho \cdot A} \quad (10.II)$$

حيث :

$\Delta m$ : الفرق في وزن الركيزة.

$\rho$ : كثافة الطبقة الرقيقة ( $\text{g/cm}^3$ ).

$A$  : مساحة الركيزة أو الغشاء.

أو باستخدام برامج تسمح بتحديد سمك العينة ومعامل الانكسار وهي الطريقة المستخدمة بكثرة وهذا نظرا لدقتها وسهولتها وسرعتها.

### الخلاصة :

في هذا الفصل درسنا الأغشية الرقيقة من حيث مفهومها K، آليات نموها وكذلك مختلف طرق ترسيبها؛ بحيث توضح لنا من خلال هذا العمل أن طرق التوضع عديدة ومختلفة ولكن لا يمكن تفضيل طريقة عن الأخرى بحيث كل منها تملك إيجابيات وسلبيات وكل منها مناسبة دون غيرها لترسيب أغشية بخصائص معينة، كذلك يرجع استخدام هذه الطرق إلى إمكانية توفيرها و توفير شروط مناسبة لعملها. تم كذلك عرض طرق معاينة الأغشية الرقيقة المحضرة من خلال مطيافية الأشعة السينية DRX وكذلك UV-VIS و التي تمكن من اكتشاف الخواص البنيوية والضوئية على التوالي. في الفصل الموالي سوف نعرض العمل التجريبي المتمثل في تحضير أغشية رقيقة لأكسيد الحديد المطعم بالكوبالت بتقنية الرش الكيميائي الحراري ودراسة خصائص هذه الأغشية بكافة الطرق المعروضة.

## قائمة المراجع الفصل الثاني:

- [1] F. J. YUSTA, M. L. HITCHMAN and S. H. SHAMLIAN, "CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electro-chemical applications", J. Mater
- [2] A. Benzagouta, These De Doctorat, Effet De La Stoechiometrie Sur Les Proprietes Structurelles, Dynamiques Et Electroniques Des Systemes Si-C, Etude Par La Dynamique Moleculaire . Universite De Constantine, (2004).
- [3] A. Rahal, "Elaboration Des Verres Conducteurs Par Deposition De Zno Sur Des Verres Ordinaires". Universite D'el Oued. (2013).
- [4] Fayssal Yineb, " Contribution A L'elaboration De Couches Minces D'oxydes Transparents Conducteurs (Tco)", Presente Pour Obtenir Le Diplome De Magister En Physique, Universite Mentouri Constantine, (2010).
- [5] K. Ellmer. J. App. Phys, 33 (2000) 17-32.
- [6] T. Maruyama, And T. Kanagawa, " Electrochromic Properties Of Niobium Oxide Thin Films Prepared By Chemical Vapor Deposition", Journal Of The Electrochemical Society, Vol. 141, No. 10, Pp. 2868, (1994).
- [7] حريز بلقاسم منال "دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتواضع بتقنية الامواج فوق الصوتية" مذكرة ماستر، فرع فيزياء، جامعة الوادي، 2012.
- [8] Technologie Des Couches Minces « Http://Pero.Wanadoo.Fr/Michel.Hubin /Physique/ Couches/Chap\_Cm1 »
- [9] 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).
- [10] T. Gungor, H. Tolunay. Drift Mobility Measurements In A-Sinx:H. Journal Of Noncrystalline Solids. Vol 282, 197-202, 2001
- [11] M. Guth, " Proprietes De Transport De Jonction Tunnels Magnetique Utilisant Un Compose Iivi De Zns Comme Barriere Tunnel ", These De Doctorat, Universite Louis Pasteur De Strasbourg, ( 2003).
- [12] Pere Roca i Cabarrocas, Thèse de Doctorat, Paris V11 (1988).
- [13] خرقنجر اوي، أسليمان، دراسة الخصائص الضوئية لأفلام SnO<sub>2</sub>. وحساب عرض المجال المحضور للإنتقالات الإلكترونية لها، مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية، المجلد 36، العدد 5، 2014.
- [14] Soumia Belhamri, These De Magister, "Elaboration Et Caracterisation Structurale De Couches Minces Su Tioxyde D'etain Sno<sub>2</sub>", Ecole Normale Superieure De L'enseignement Technologique D'oran, 2011.
- [15] D. Tainoff, Influence des Défauts sur les Propriétés Optiques et Electroniques de Nanoparticules de ZnO, thèse de doctorat, université de Claude Bernard-Lyon 1, 2009.
- [16] J. Jacques Bessot, S. Audisio, " Techniques De L'ingenieur; Traitement De Surface M5,4", P.1655-1660, (1989).
- [17] 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).
- [18] عبيد سعيدة، "دراسة ثلاثية الأبعاد للمقادير الكهربائية في جهاز الرش المهبطي المغنطروني باستعمال طريقة الحجوم المنتهية". مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2012.

- [19] 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).
- [20] Yan-Mei Jiang, These De Doctorat, Pulverisation Cathodique Assistee Par Ordinateur, These De Doctorat, Universite De Paris-Sud (1992).
- [21] F. Khenatcha , Etude Des Couches Minces Du Trioxyde De Bismuth Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Elaborees Par La Technique De Pulverisation Chimique . Ecole Normale Superieure De L'enseignement Technologique D'oran, 2011
- [22] S. Tricot « Comparaison Des Procedes D'ablation Par Faisceau Laser Et Par Faisceau D'electrons Pour La Croissance De Couches Minces », These De Doctorat, Universite D'orleans, (2008).
- [23] 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).
- [24] 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).
- [25] A. Moustaghfir, " Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc ", Université Blaise Pascal, novembre, (2004).
- [26] L. Bornstein," Semiconductor quantum structures. Subvolume C; optical properties ", part3 Vol 34. Springer.
- [27] J. Garnier, " Elaboration de Couches Minces d'Oxydes Transparents et Conducteurs par Spray CVD Assiste par Radiation Infrarouge pour Applications Photovoltaïques ", thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, (2009).
- [28] H. Benelmadjat," Elaboration et Caractérisation de Matériaux Cristallins ou Amorphes Pures et Dopés ", thèse de doctorat, université de Constantine, ( 2011).
- [29] E. Charef," Détermination des Caractéristiques Optiques des Couches Minces du ZnO Elaborées par Spray Ultrasonique ". Centre Universitaire d'EL- Oued, (2012).
- [30] C.J.Brinker, K.D.Keefer, D.W.Schaefer, and C.S.Ashley, J. Non crystalline Solids, 47.48(1982) .
- [31] S. Menakh , " Ontribution A L'etude Des Proprietes De Films Zno", These De Magister,Universite De Constantine, (2010).
- [32] L.I. Popova, M.G. Michailov, V.K. Gueorguiev, A. Shopov , "Structure and morphology of thin SnO<sub>2</sub> Thin Solid Films", Elsevier . Vol 186, p259 – 262,1990
- [33] N. BOUHSSIRA, Elaboration et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde de Zinc, thèse . doctorat, Université de Constantine, 2009.
- [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", 43 (1999)1171

- [35] ع، ح عمران، ص، حسون عبود، بناء منظومة رش كيميائي حراري لتحضير المواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة ودراسة الخواص الفيزيائية للمواد المحضرة، مقال 2، رقم 2. مجلة كلية العلوم، جامعة الكوفة، العراق، 2010.
- [36] ر. الدليمي، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية  $Ni(1-x)ZnxO$  المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 2011.
- [37] سميحة بوضياف، " دراسة التركيب الجزئي لرمال كثبان منطقة ورقلة باستخدام ميطافية الامتصاص ما تحت الحمراء الحمراء وحبود الأشعة السينية "، جامعة قاصدي مرباح ورقلة كلية العلوم التكنولوجيا وعلوم المادة قسم علوم المادة، (2011/2012).
- [38] PoojaDhiman, " Synthesis And Characterization Of Fe And Fe-Ni Co-Doped Zno Diluted Magnetic Semiconductor", Department Of Physics, Himachal Pradesh University, Shimla-171005, (2012).
- [39] ع. دقة، ا. مصباحي، تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe) مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017،
- [40] سراج إسمهان، " مذكرة شهادة الماجستير "، جامعة قسنطينة 1، (2013)
- [41] A. Khawwam Mohammed, Studying the effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of  $(Zn_{1-x}Fe_xO)$  Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method, Thesis the Degree of M.Sc, Diyala University, Iraq, 2014.
- [42] م. ع منصور، دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية  $(ZnO: Cu)$  المحضر بطريقة المجلد APCVD المجلد 5، العدد 2، 2012.
- [43] نجلاء إبراهيم الجريد، " أطروحة الدكتوراه "، جامعة الملك عبد العزيز جدة-المملكة العربية السعودية، (2011).
- [44] ن. حمروني ع. بليلة الدراسة البنوية والضوئية والكهربائية لشرائح أكسيد القصدير المطعم بالنحاس، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي، 2017.
- [45] Cullity B.D, " Elements Of X-Raf Diffraction", Second Edition, Addition Wesley, London, 1978.
- [46] Brouker Advanced X-Ray Solutions, " Diffraction Solutions D8advance", BrukerAxs, (2006).
- [47] م. بن خالد، دراسة بعض الخواص البصرية للأغشية لكبريتيد الرصاص المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 30، العدد 6، 2012.
- [48] Vincent Maget, " Developpement De Methodes De Traitement De Signaux Spectroscopiques: Estimation De Linge De Base Et Du Spectre De Raie", Univ Henri Poire, (2005).
- [49] J. B. Chevrier, Thèse de doctorat, Univ.Paris (1993).
- [50] R. Jurgen, Meyer-Arendt, "Introduction To Classical And Modern Optics, Fourthedition", Published By Prentice-Hall Inc, (1995).

# الفصل الثالث:

## التركيب التجريبي وتحليل النتائج

**تمهيد:**

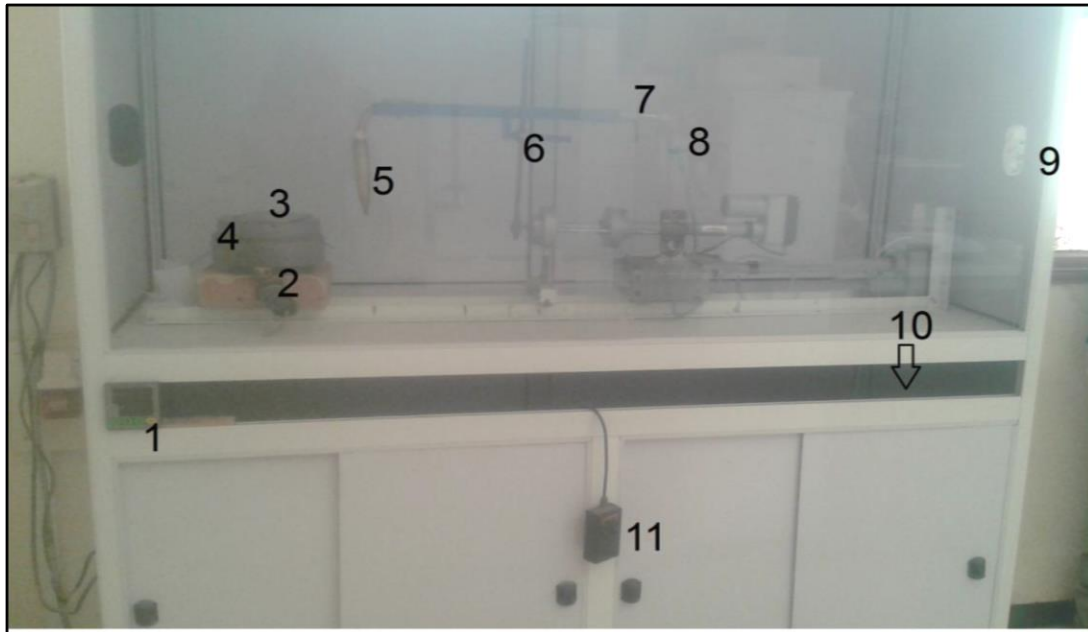
يتضمن هذا الفصل العمل التجريبي والتمثل في ترسيب أغشية رقيقة من أكسيد الحديد الثلاثي المطعم بالكوبالت بنسب مختلفة % (1.5,1,0.5,0.25) بطريقة الرش بالانحلال الكيميائي الحراري تحت شروط معينة، إذ تم التطرق إلى وصف التجربة وأهم المراحل والتفاصيل التي تمر بها العملية حتى الحصول على أغشية رقيقة ذات خصائص مميزة ومن ثم معاينتها بواسطة التقنيات المطروحة في الفصل السابق. إن الخصائص التي تتمتع بها العينات المطعممة تساهم بشكل كبير في طرح تطبيقات و استخدامات جديدة، نعرض على إحداها في هذا العمل من خلال استخدام أكسيد الحديد المطعم بالكوبالت كأداة لتصفية المياه الملوثة.

**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 المطعم بالكوبالت على ركائز زجاجية باستخدام منظومة الرش بالانحلال الكيميائي 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.

**III. 2.1 التركيب التجريبي للرش بالانحلال الحراري:**

المنظومة التي قمنا من خلالها بتحضير أغشية أكسيد الحديد الثلاثي  $Fe_2O_3$  تم انجازها على مستوى مخبر تنمية وتكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS) بجامعة الشهيد حمة لخضر - الوادي - حيث تتكون هذه المنظومة من عدة أجهزة مصنوعة محليا كما هو موضح من خلال الشكل (III. 1).



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

الجدول (1-III): جدول يحوي تسميات عناصر الشكل (III-1).

الرقم	تسمية العنصر
1	آلة تحكم في درجة الحرارة
2	سخان كهربائي
3	ركيزة مسخنة
4	مزدوجة حرارية
5	جهاز الرش (بخاخة)
6	حامل جهاز الرش
7	أنبوبة كوارتز
8	حامل المحلول
9	غرفة الترسيب (غرفة التفاعل)
10	مضخة هوائية
11	آلة التحكم في المضخة

### 3.1.III. وصف ودور عناصر التركيب التجريبي:

في هذه الفقرة سنتعرف على النظام المستخدم الذي يتألف من عدة أجهزة، معظمها مصنوع محليا، أهمها:

**السخان الكهربائي:** يستخدم السخان الكهربائي لرفع درجة حرارة الركيزة الزجاجية إلى درجة حرارية معينة والسخان المستخدم هو من صنع محلي ويمكن التحكم بدرجة حرارته عن طريق منظومة إلكترونية، ومن الجدير بالذكر أن الركيزة الزجاجية يجب أن توضع على السخان الكهربائي قبل تشغيله، إذ إن وضعت على السخان الكهربائي وهو ساخن يؤدي إلى كسرها، ويعود السبب في ذلك إلى الفرق بين درجات الحرارة لكل من السخان الكهربائي والركيزة الزجاجية.<sup>[1]</sup>

**مضخة الهواء:** وهي تحتوي على منظم التحكم بضغط الهواء المندفح إلى الغرفة الزجاجية لجهاز الرش الذي يكون متصلا بها بواسطة أنبوبة مطاطية عن طريق فتحها الجانبية، إذ أن ضغط الهواء المندفح إلى الغرفة الزجاجية والذي يخرج من الفتحة السفلى التي تحيط بفتحة الأنبوبة الشعرية يعمل على جعل قطرات المحلول المتدفق من الأنبوبة الشعرية بشكل رذاذ (قطيرات قطرها في حدود  $5\mu\text{m}$ ).<sup>[1]</sup>

**المزدوجة الحرارية:** وهي تكون موضوعة على سطح السخان الكهربائي ومتصلة من الجهة الأخرى بمنظومة إلكترونية ذات عداد رقمي (Digital) يبين درجة حرارة السخان الكهربائي مقدرة بالدرجة المئوية وتتحكم المنظومة الإلكترونية بدرجة حرارة السخان الكهربائي عند درجة الحرارة المطلوبة<sup>[1]</sup>

**جهاز الرش:** وهو عبارة عن جهاز يكون مفتوح من الأعلى بفتحة قطرها (20mm) والمسافة بين فوهته والركيزة الزجاجية هي (15cm) ويكون موصول بأنبوبة كوارتز التي توصل له محلول المادة المراد رشها.

**حامل جهاز الرش:** 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.

غرفة الترسيب: يوضع داخلها المسخن وجهاز الرش ... ويحافظ على حماية التفاعل أثناء الترسيب بالإضافة إلى حماية المخبري من الأبخرة المتطايرة نحو الخارج.

آلة التحكم في درجة الحرارة: تعمل على الحفاظ على درجة الحرارة المختارة على سطح الركيزة.

مخزن المحلول: يحوي المحلول المراد ترسيبه على الركيزة.

### III.4.1. الشروط التجريبية لتحضير شرائح أكسيد الحديد المطعم بالكوبالت:

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

الجدول (III-2): 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 <sup>0</sup>	درجة حرارة الترسيب
8 min	مدة الترسيب
23.5 mm	قطر الفوهة
M0.5	تركيز المحلول الابتدائي
%(1.5,1,0.5,0.25)	نسبة التطعيم

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

هناك عدة عوامل يجب مراعاتها أثناء تحضير الأغشية هي:

#### ✓ درجة حرارة القاعدة Substrate Temperature

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 والتصاقيتها 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 [2]

#### ✓ معدل التريذ Spray Rate

يؤثر معدل التريذ 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 التريذ بانسياب حجم معين من المحلول خلال دقيقة واحدة، لذ فان هذا العامل يؤثر تأثيرا كبيرا في طبيعة بناء الأغشية وسرعة تكوينها.<sup>[2]</sup>

### ✓ مدة الرش Period of Spray

هي المدة التي تستغرقها الشريحة وهي تحت عملية الترسيب، وتعتبر 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 الموضوعة 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 إلى 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>[2]</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>[2]</sup>.

## III.2. تحضير الأغشية الرقيقة

### III.2.1. تحضير القواعد الزجاجية:

استعملت قواعد زجاجية من نوع (R7101 Microscopic Glas) الشكل (III-2) أبعادها (75×25×1.1mm<sup>3</sup>). الجدير بالذكر بالذكرة الانتباه عند تحضير الركائز الزجاجية من خلال تنظيفها من الشوائب، لان وجود الشوائب على سطح القاعدة يؤثر سلبا على جودة الغشاء الذي تم ترسيبه.



الشكل (III-2): الركائز الزجاجية المستخدمة.

**2.2.III تحضير المحلول الابتدائي:**

تم تحضير المحلول الابتدائي انطلاقاً من استخدام كلوريد الحديد الثلاثي ( $FeCl_3$ ) كمادة أولية وهو مركب ذو لون اسود إذا كان جافاً تماماً الشكل (III-3)، وبرتقالي عند ذوبانه في الماء. وزنه الجزيئي 162,2g/mol.

لتحضير محلول بتركيز مولي ( $1C_M = mol/l$ ) تتم إذابة كمية من مادة كلوريد الحديد ( $FeCl_3$ ) في مزيج من الميثانول  $CH_3 - OH$  والماء المقطر بنسبة (1:1). حجمه ( $v=40 ml$ ) يتم تقسيمه بالشكل الآتي:

$$V = (20ml)_{H_2O} + (20ml)_{CH_3-OH} \quad (1. III)$$

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 :

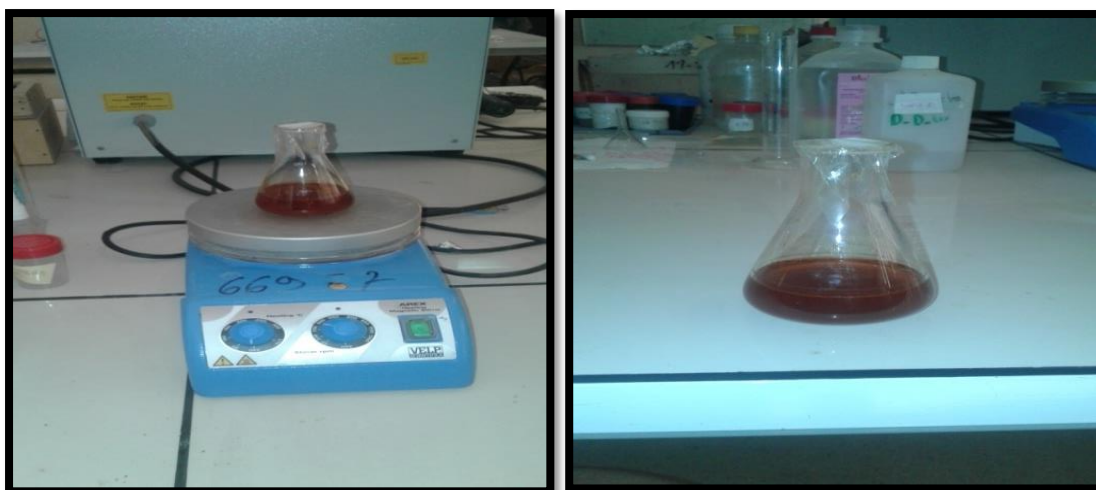
$$m_{FeCl_3} = 6.488g$$

$M_{FeCl_3}$  تمثل الكتلة المولية لكلوريد الحديد الثلاثي.

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 اليمين و على اليسار كيفية وضع المحلول فوق الخلاط المغناطيسي.

### 3.2.III. تحضير المحلول للعينات المطعمة:

تتعدد الذرات المستخدمة في تطعيم أكسيد الحديد ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) والتي من بينها الكوبالت (Co) والنيكل (Ni) حيث ساهمت هذه العناصر في تقديم مجموعة من التحسينات في العديد من الخصائص وخاصة المغناطيسية منها وهو الأمر الذي دفع إلى استعمال الكوبالت (Co) كمادة مطعمة لمعرفة التأثير الذي يحدثه على أغشية أكسيد الحديد الثلاثي ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). يتم الحصول على شوارد الكوبالت من خلال مادة كلوريد الكوبالت الشكل (III-5).



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

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

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

تمثل نسبة كتلة الكوبالت على كتلة الحديد.

يمكن ايجاد كتلة كلور الكوبالت ( $CoCl_2$ ) اللازمة من خلال العلاقة :

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

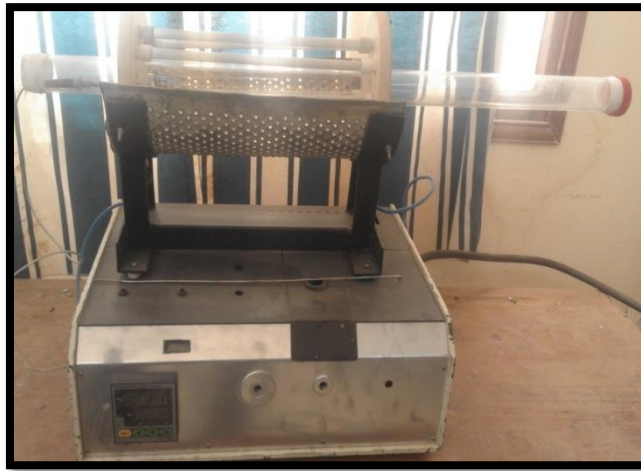
بعد الحصول على الكتل الوزنية لكلوريد الكوبالت تذاب كل كتلة على حدى في 10 ملل من خليط الماء والميثانول بنسب متساوية ثم يضاف المحلول الناتج الى 10 ملل من المحلول الابتدائي فنحصل على محلول ذو تركيز 0.5 مول/ل وبنسبة تطعيم معينة.

### III.4.2. الإجراء 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  $500^\circ$ . ثم نقوم بوضع المحلول الذي تم تحضيره سابقا في خزان جهاز الرش ونضغط على زر تشغيل المضخة؛ وبفعل ضغط الهواء الذي يمر عبر الغرفة الزجاجية يتدفق المحلول بسرعة ليتحول إلى رذاذ، وعند سقوطه على القاعدة الزجاجية يتبخر الماء وتترسب مادة أكسيد الحديد وتكون ذات لون بني محمر وذات قوة التصاق عالية، وبعد انتهاء زمن الرش نضغط على زر الإطفاء وتترك القواعد الزجاجية فوق السخان الكهربائي حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة؛ للسماح للأغشية المحضرة إكمال عملية الأكسدة والنمو البلوري وعدم تكسر القواعد الزجاجية بسبب اختلاف درجة الحرارة [3].

### III.5.2. المعالجة الحرارية:

نظرا 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  $550^\circ$  م، تمت هذه العملية لمدة ساعتين. الهدف الرئيسي من عملية المعالجة الحرارية هو الحصول على بنية بلورية منتظمة ومتماسكة [3-4].



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

### III. 3. تحديد خصائص الأغشية المحضرة:

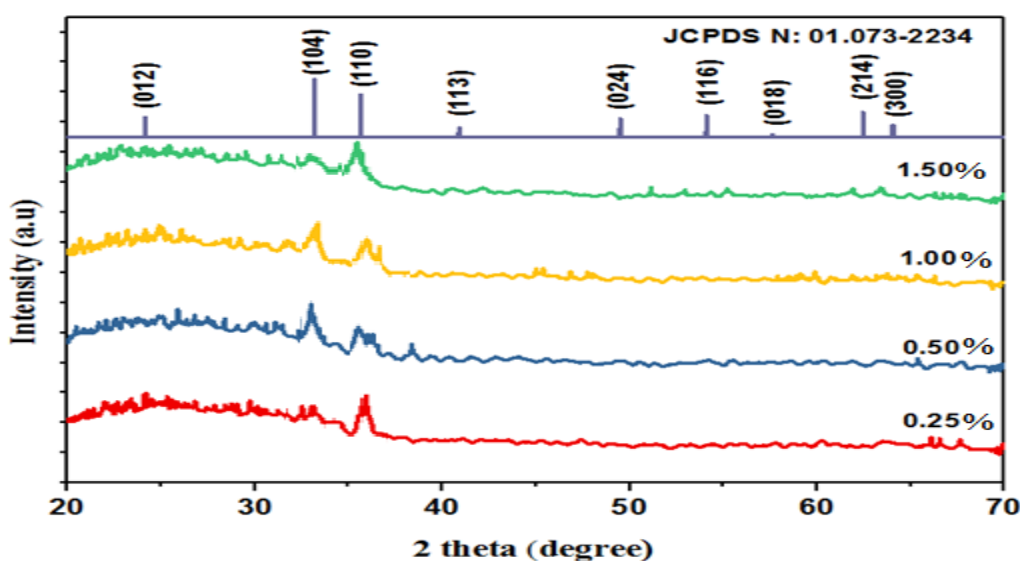
#### III.3.1. الخصائص البنيوية:

##### III.3.1.1. 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 وأيضاً 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 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 لجميع الشرائح المطعمة تظهر قمتين رئيسيتين عند الزوايا  $2\theta$ :  $33.24^\circ$  و  $35.70^\circ$ ، وهي موافقة للمستويات البلورية (104)، (110)، على الترتيب. هذه القمم تؤكد أن الشرائح المحضرة هي شرائح أكسيد الحديد الثلاثي ذو الطور ألفا ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) أو الهيماتيت؛ وهو ما يوافق نتائج اللجنة الدولية للحيود الخاصة بمساحيق المركبات: (JCPDS No: 01.073-2234 :Joint committee of Powder Diffraction System)

الجدير بالملاحظ إن عملية التطعيم لم تؤثر على طبيعة المادة المترسبة إذ لم تظهر أي إشارة في طيف الأشعة السينية تدل على تشكل مركبات جديدة لها علاقة بعنصر الكوبالت، هناك فقط تغير في توجه البلور عند تغيير نسب التطعيم، إن هذه النتيجة هي دليل واضح على أن عملية التطعيم بذر الكوبالت نتج عنها فقط استبدال لذرات الحديد بالذرات المطعمة وان عنصر الكوبالت نجح في دخوله إلى الشبكة البلورية؛ وهو الهدف الأساسي من عملية التطعيم إذ بإمكاننا الاستفادة من آثار وجود الكوبالت داخل الشبكة البلورية لأكسيد الحديد الثلاثي دون أن يغير من طبيعتها الأساسية، إن نتائج طيف الأشعة السينية توافق ما قدمته النشرة<sup>[4]</sup>.



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

### III.2.1.3. طريقة تحديد ثوابت الشبكة للبنية المدروسة:

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

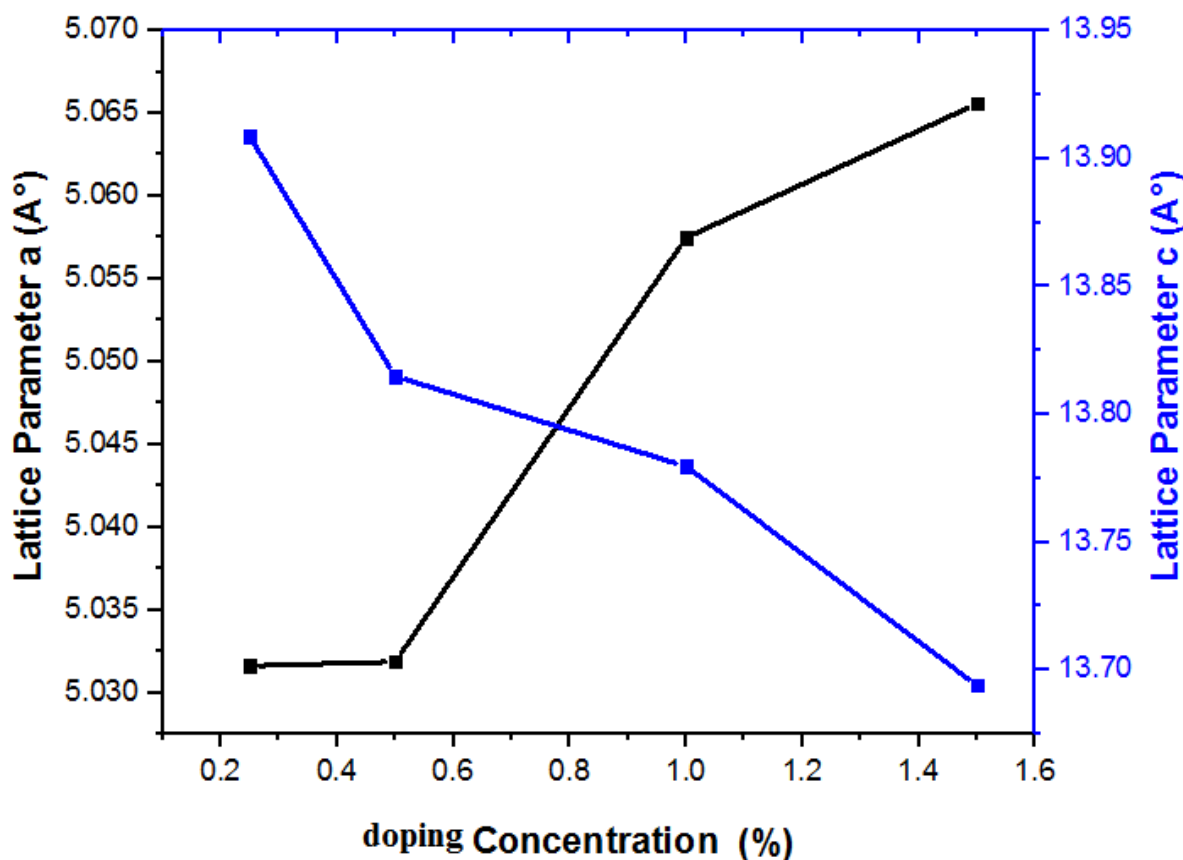
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2} \quad (5. III)$$

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

الجدير بالذكر أن قيم الملف القياسي لأكسيد الحديد طور إلفا أو الهيماتيت هي:

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

والشكل (III. 8) بين 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 أعلاه إن قيم ثوابت الشبكة تتغير عند التطعيم عن القيم النظرية؛ إذ تزداد قيمة  $a$  زيادة طفيفة بزيادة التطعيم ، أما قيمة  $c$  فتتناقص بدلالة التطعيم تدريجياً، هذه التغيرات تدل على إن عنصر الكوبالت يؤثر في حجم الخلية الأساسية للبلور عندما تتوضع شوارده مكان شوارد الحديد وذلك نتيجة اختلاف الأقطار الأيونية لكلا الشاردين.

### III.3.1.3. حساب الحجم الحبيبي:

يمكن حساب الحجم الحبيبي للعينات المدروسة بالعلاقة الآتية:

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

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

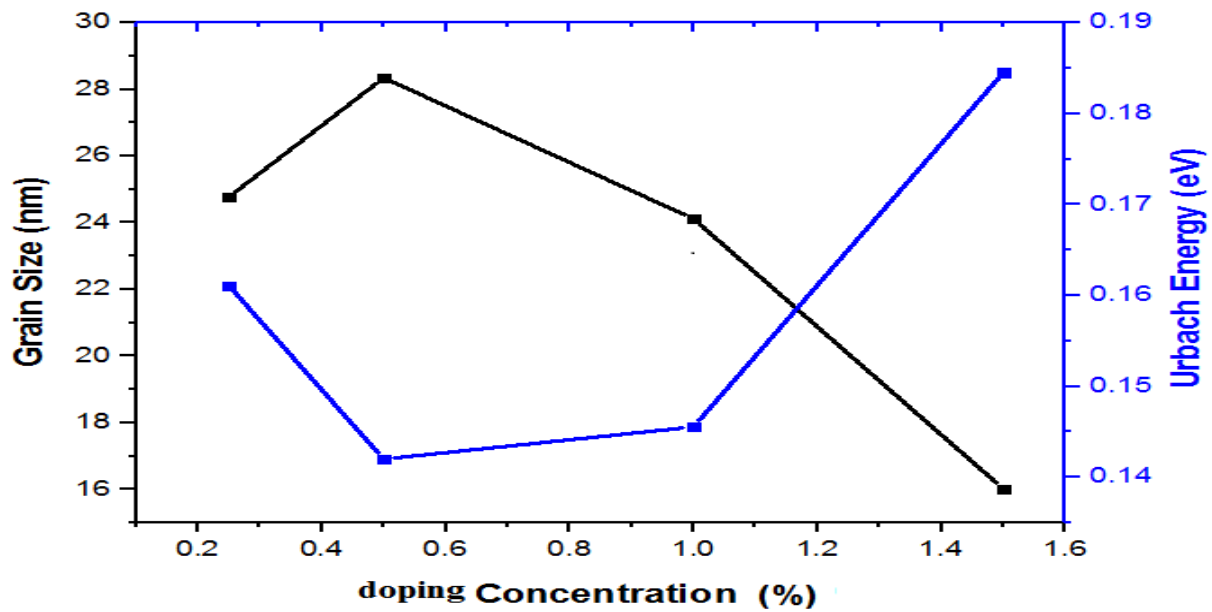
$k$ : ثابت قيمته 0.9.

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

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

### III.4.1.3. حساب طاقة اورباخ:

تم حساب طاقة اورباخ اعتماداً على العلاقة (II- 8)، وهي تعتبر مقياس لمدى وجود العيوب البلورية داخل البنية المدروسة؛ إن نقصان هذه الكمية يعطي إشارة إلى نقص العيوب البلورية وهي كمية تتناسب عكسياً مع القدر الحبيبي. حسب النتائج المتحصل عليها يمكن القول أن الشرائح المطعمة بنسبة 0.5 % هي التي تملك أقل عيوب بلورية ويوافق ذلك أكبر قيمة للقدر الحبيبي. يقدم الشكل (III- 9) تغيرات طاقة اورباخ وكذلك القدر الحبيبي بدلالة نسب التطعيم.



الشكل (III-9): تغيرات الحجم الحبيبي وطاقة أور باخ بدلالة نسب التطعيم

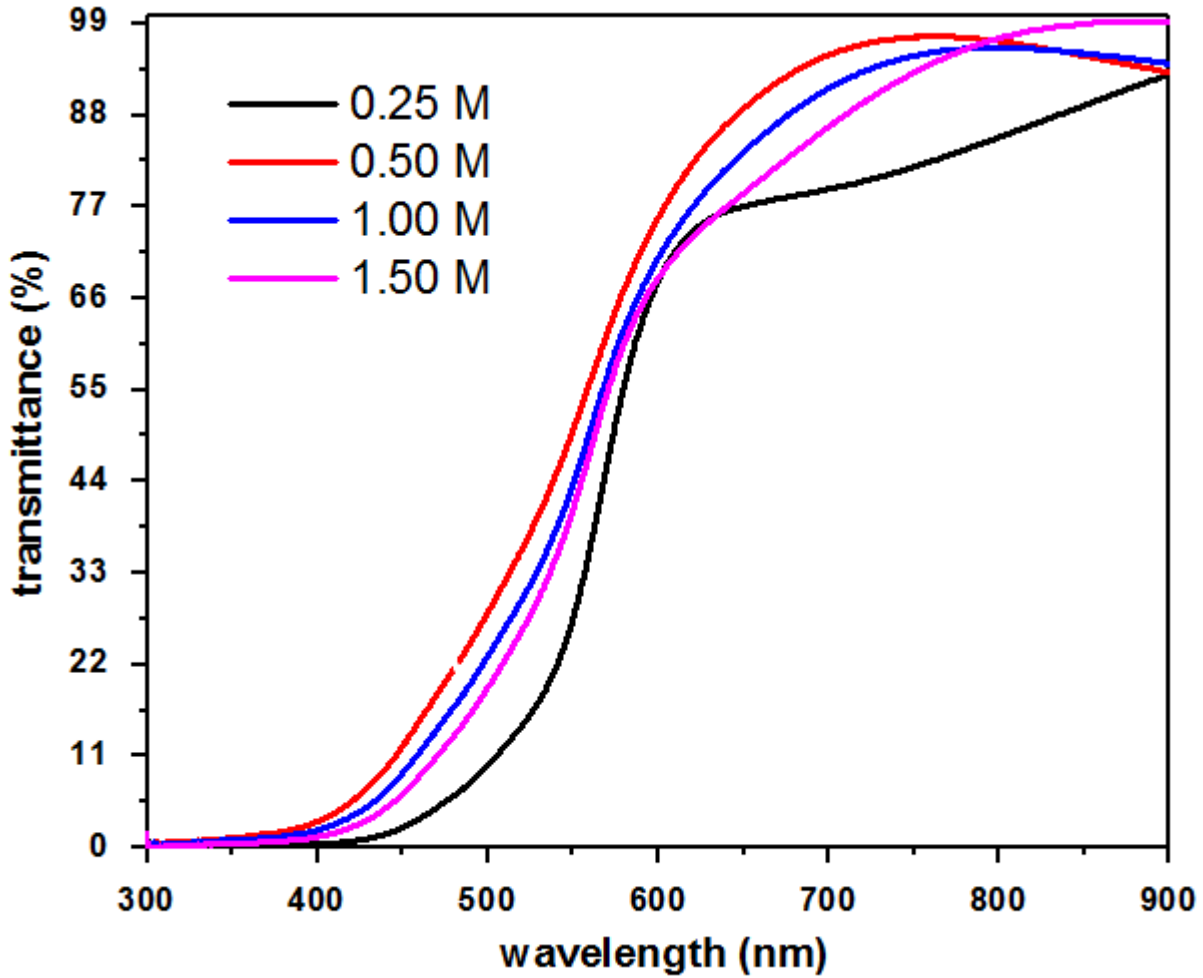
الجدول (III - 3): النتائج المتحصل عليها من أطيف انعراج الأشعة السينية XRD.

Doping Concentration (%)	$2\theta$ (°)	FWHM M	$hkl$	$d(\text{Å})$	grain size (nm)	Average grain size (nm)	Lattice parameter a (Å)	Lattice parameter c (Å)	gap Eg(eV)	Urbach energy $E_u$ (eV)
0.25	32.95	104	0.67306	2.71789	12.314	24.765	5.03162	13.90859	2.146	0.16106
	35.68	110	0.22435	2.51581	37.216					
0.50	33.15	104	0.44083	2.70670	18.811	28.345	5.03186	13.81488	2.240	0.14202
	35.68	110	0.22042	2.51593	37.880					
1.00	33.03	104	0.44870	2.70772	18.475	24.116	5.05748	13.77963	2.191	0.14555
	35.50	110	0.28044	2.52874	29.757					
1.50	33.19	104	0.64944	2.69893	12.770	16.019	5.06558	13.69400	2.174	0.18450
	35.44	110	0.43300	2.53279	19.269					

### 2.3.III الخواص الضوئية:

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

خضعت الشرائح المرسبة إلى معالجة ضوئية بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية نتج عنها طيف النفاذية الموضح في الشكل (10.III) ضمن المجال (300-900) nm لأغشية أكسيد الحديد المطعم بالكوبالت. يظهر من خلاله ان الشرائح المطعمة بنسبة 0.25 % تمتلك نفاذية في المجال المرئي يصل مقدارها (عند منتصف المجال المرئي: 600 nm) إلى 67%، تزداد هذه النسبة عند التطعيم بـ 0.5% إلى حوالي 76%؛ متزامنة مع إزاحة للطيف جهة الأطوال الموجية الأقصر، ثم تتناقص النفاذية إلى نسب قدرها: 70% ، 68%، عند نسب التطعيم 1% ، 1.5% على الترتيب مترافقة بانزياح للطيف جهة الأطوال الموجية الأطول. إن الإزاحة في طيف النفاذية له علاقة مباشرة بقيمة الفاصل الطافي للعينات المدروسة؛ وهو ما يوضحه الشكل (10-III).

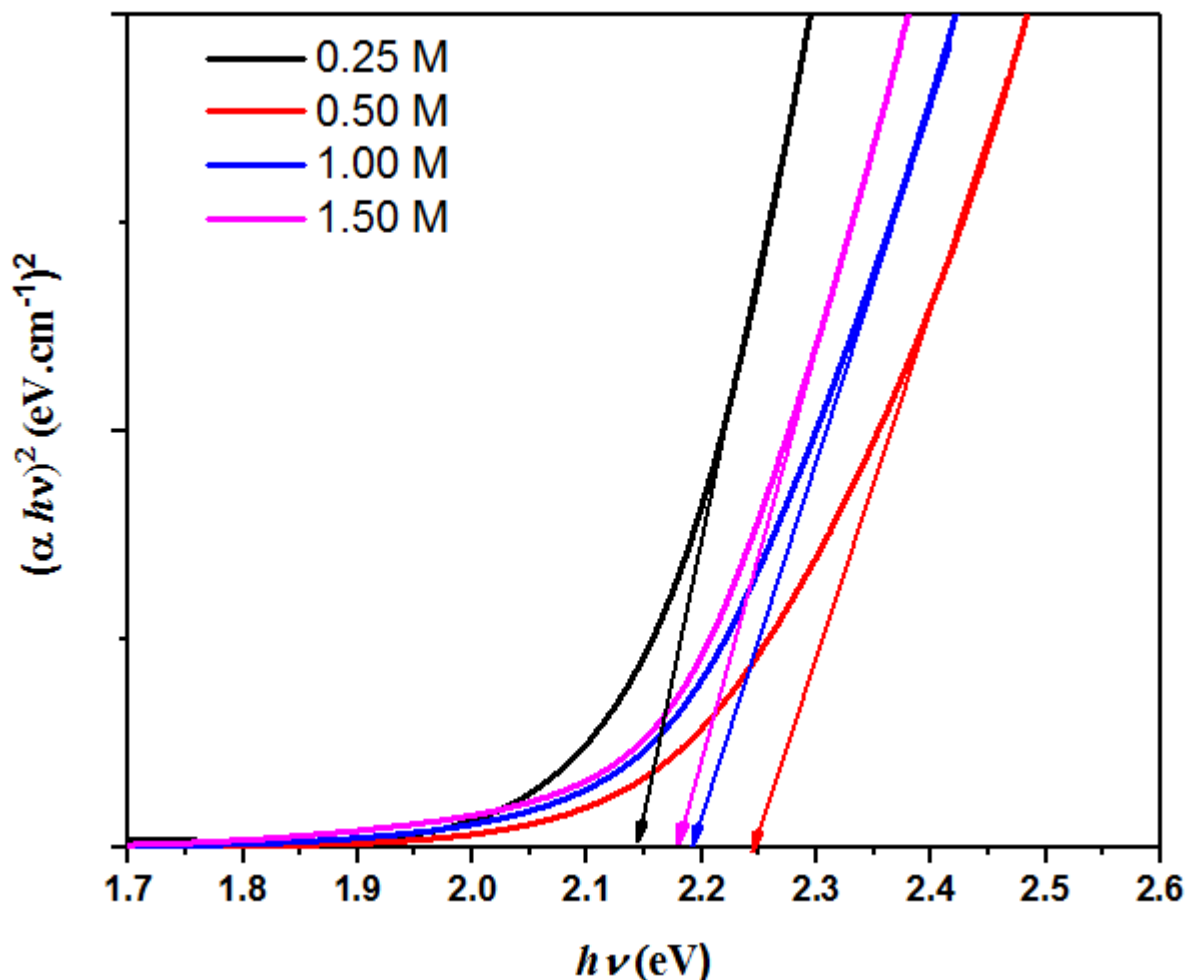


الشكل(10-III): منحنى تغيرات طيف النفاذية بدلالة نسب التطعيم .

### 2.2.3.III الفاصل الطافي:

تحدد قيمة الفاصل الطافي أو العصابة الممنوعة من خلال العلاقة (7.II) وبالاعتماد على بيانات المنحنى الطيفي للنفاذية في الشكل (11-III) فان القيم المتحصل عليها مدونة في الجدول (III-3). تمتلك أغشية أكسيد الحديد عند التطعيم 0.25 % فاصل طافي قيمته 2.146eV تزداد هذه القيمة إلى 2.240 eV عند التطعيم بنسبة 0.5%؛ هذه النتيجة توافق ما تم إيجاده في عدة بحوث علمية سابقة من بينها المرجع [5].

تأخذ قيمة الفاصل الطاقى اتجاهها معاكسا فتتقص خطيا بزيادة نسب التطعيم وتأخذ القيم: (2.174 --2.191) eV للنسب (1%--1.5%) على التوالي، هذه النتيجة على توافق مع ما توصلت إليه المراجع [7.6].

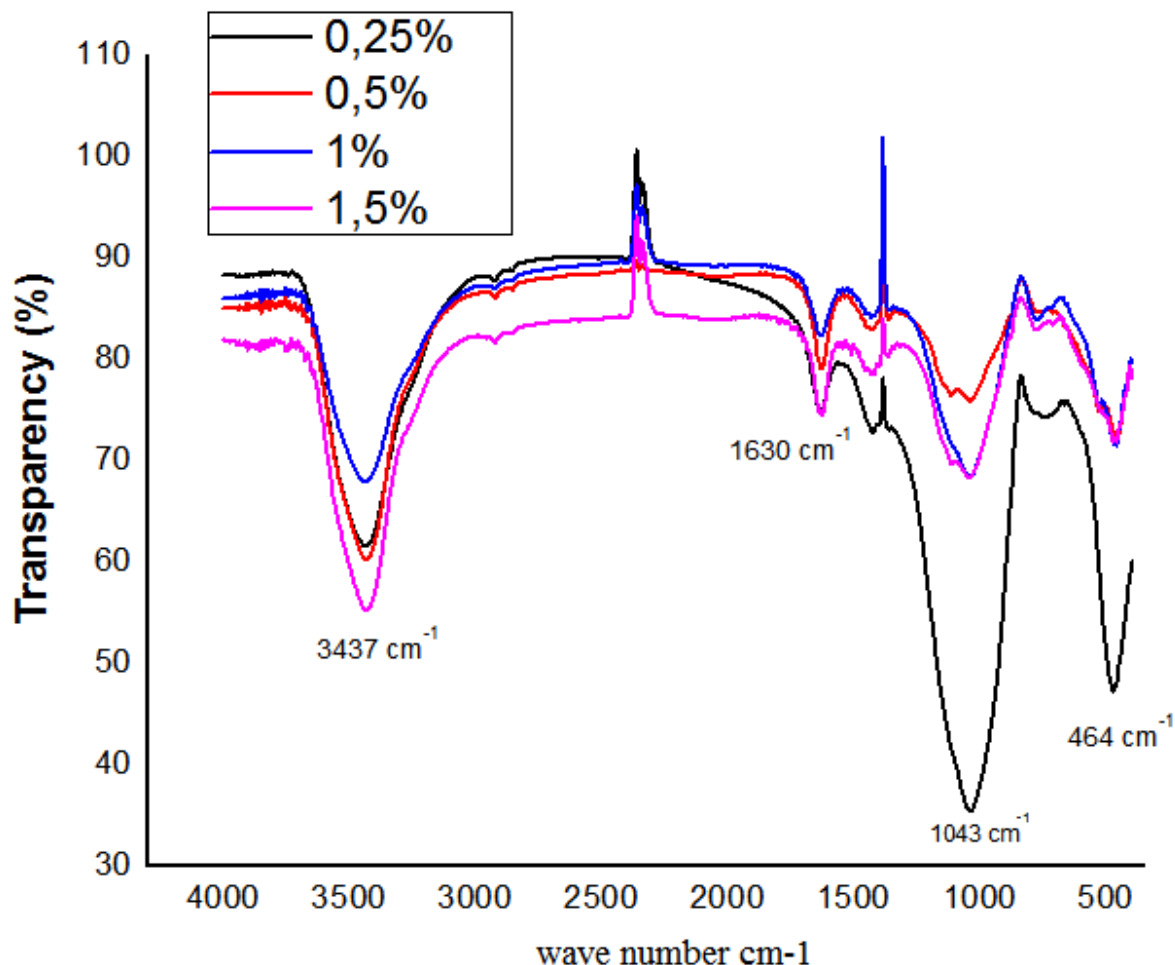


الشكل (III-11): تغيرات قيم فجوة الطاقة لأغشية أكسيد الحديد بدلالة نسب التطعيم.

### III. 3.3 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 (III.12) طيف الأشعة تحت الحمراء للعينات من أكسيد الحديد المطعم بنسب متفاوتة من الكوبالت؛ إذ يظهر جليا الاختلاف في شدة قمم الامتصاص من عينة إلى أخرى 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 طبيعة وتوجه البلور. القمة  $464 \text{ cm}^{-1}$  ترجع إلى روابط تمتد بين الحديد والأكسجين [6]، مما يدل على تشكل الروابط الأساسية للمركب المدروس. القمة عند  $1043 \text{ cm}^{-1}$  موافقة للرابطة C-H [8]؛ أما القمة الملاحظة عند  $1630 \text{ cm}^{-1}$  فترجع إلى انحناء الرابطة H-O، كذلك بالنسبة للقمة  $3437 \text{ cm}^{-1}$  فتعود لتمدد الرابطة O-H [9]. الجدير بالذكر انه لا يوجد قمم ذات شدات معتبرة لمركبات دخيلة على العينات مما يدل على نقاوة العينات بشكل حسن.

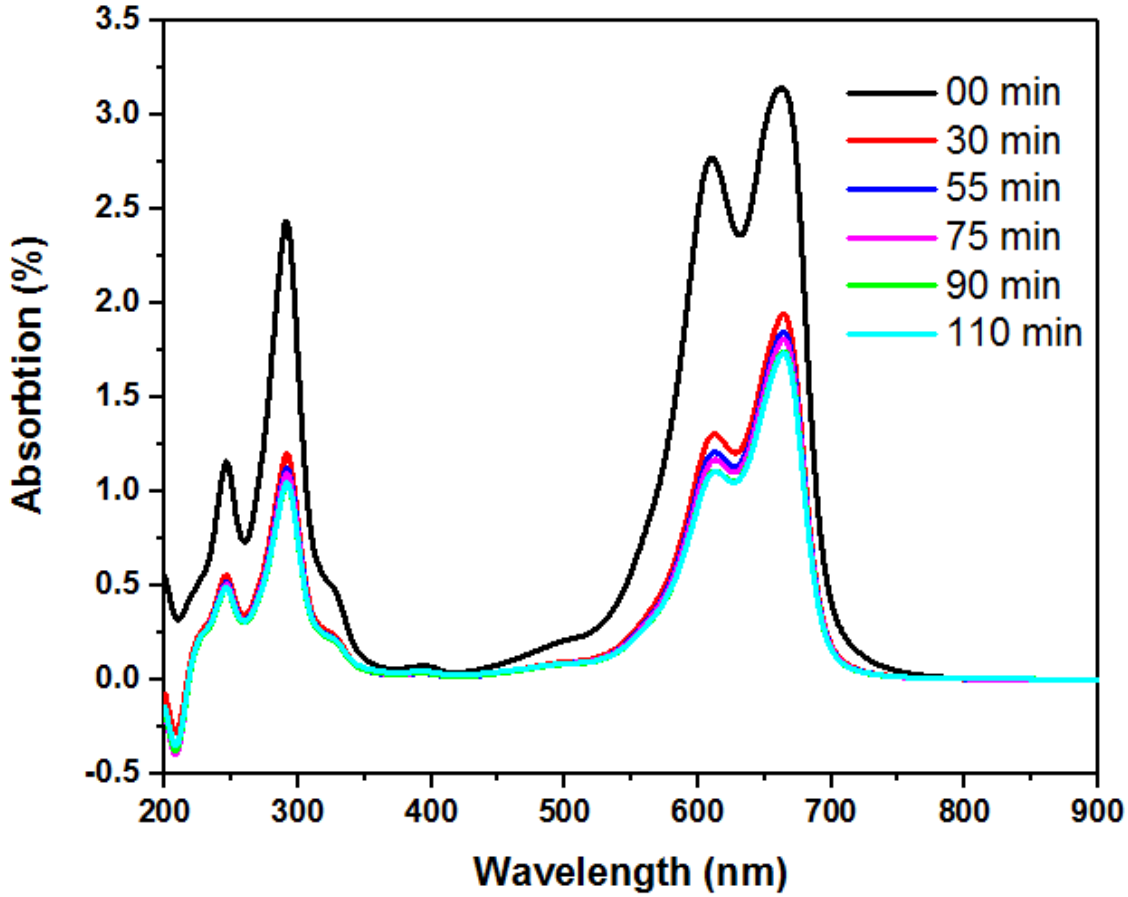


الشكل (III-12): رسم توضيحي يبين مختلف الأطياف التابعة لأكسيد الحديد بدلالة نسب التطعيم

### 4.III استعمال أكسيد الحديد المطعم بالكوبالت لتصفية الماء الملوث

#### 1.4.III العمل التجريبي:

لتحقيق هذا الهدف تم اختيار احد الملوثات المعمول بها مخبريا والمتمثل في ازرق الميثيلين ذو الصيغة الكيميائية:  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  كتلته المولية: 319.85 غ/مول . نحضر محلول ملوث لازرق الميثيلين تركيزه  $10^{-5}$  مول/ل. تم قص شرائح الحديد المطعم بالكوبالت بنسبة 0.5% إلى قطع إبعادها (1\*1.5) سم ، ومن ثم تغمس العينات في المحلول المحضر ليغطيها بمقدار 6\_8مم وتوضع في الظلام لمدة 15دقيقة لتحقيق التوازن الترموديناميكي بينها وبين المحلول الملوث. بعد مرور مدة التوازن تعرض العينات إلى أشعة فوق بنفسجية على بعد 15سم لأزمنة متفاوتة ابتداء من 0 د إلى غاية 110 د . إن قمة الامتصاص المميزة لازرق الميثيلين تقع عند 664 نانومتر [10]؛ والهدف هو قياس تناقص هذه القمة لمعرفة مدى تأثير أكسيد الحديد المطعم على المادة الملوثة . تدون النتائج في الشكل (III-13).



الشكل (III-13): طيف امتصاص أزرق الميثيلين بوجود أكسيد الحديد المطعم بالكوبالت بنسبة 0.5% عند أزمدة متفاوتة.

من خلال النتائج يبدو أن شرائح أكسيد الحديد تضعف من نسبة وجود الملوث في الماء بنسبة معتبرة وهو ما يدعو للقول إن استعمالها كأداة لتصفية المياه الملوثة جدير بالاهتمام. تجدر الإشارة إلى أن المرجع [10] أعطى نفس النتائج حول استعمال أكسيد الحديد كمصفاة للمياه، أيضاً يعرض دراسة تفصيلية عن مبدأ عمل هذه التقنية بشكل واضح ومفصل.

### الخلاصة :

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. ثم عرجنا على تطبيق هام لأكسيد الحديد المطعم بنسبة 0.5% في استخدامه كأداة لتصفية المياه الملوثة.

## قائمة مراجع الفصل الثالث:

- [1] ص ردينة, "دراسة الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية Ni(1-x)ZnxO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري", شهادة ماجستير, جامعة ديالى العراق, ص. 56, (2011).
- [2] Atmane Benhaoua , AchourRahal ,Boubaker Benhaoua ,Mouhamed Jalaci,"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.
- [3] 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)..
- [4] M.R. Belkhedkar et al, " Size Dependent Physical Properties of Nano structured - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Films Grown by Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction Method for Antibacterial Application", Sciver Science Direct, Vol.31.p.1-9, (2014).
- [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 , K. Vignesh, A. Suganthi, M. Rajarajan ,Visible Light Responsive Photocatalytic Applications Of Transition Metal (M = Cu, Ni And Co) Doped A-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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] Tamil Nadu, FTIR analysis of bacterial mediated chemical changes in Polystyrene foam ,*Scholars Research Library* ISSN 0976-1233. India. ., 2016, 7 (5):55-61
- [9] P. Sathya1\* and G. Velraj2 FTIR spectroscopic and X-ray diffraction analysis of archaeological grey potteries excavated in Alagankulam, ISSN: 2218-1768 Journal of Experimental Sciences Vol. 2, Issue 5, Pages 04-06 [2011].
- [10] Abdelmajid Lassoued, Mohamed Saber Lassoued, Brahim Dkhil, Salah Ammar Photocatalytic degradation of methylene blue dye by iron oxide ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles under visible irradiation .Materials in Electronics., 2018.

# الخاتمة العامة

## الخاتمة العامة

تم في هذا العمل تحضير شرائح من أكسيد 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 1مول ثم معالجتها حراريا تحت حرارة  $550^\circ\text{C}$  في فترات مختلفة، وبعد معاينتها بواسطة مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية والحمراء وكذا الأشعة X توصلنا إلى جملة من النتائج نلخصها في الفقرات الموالية.

تضمن هذا العمل أولا على دراسة نظرية حول الأكاسيد المعدنية بصفة عامة وأكسيد الحديد بصفة خاصة، وكيفية تحضير الأغشية الرقيقة وقد أكدت هذه الدراسة بأن تقنية الرش الكيميائي الحراري على بساطتها وقلة تكاليفها هي تقنية ناجحة في تحضير أغشية رقيقة لأكاسيد المعادن تتصف بمواصفات بصرية وكهربائية جيدة.

حيث أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن أغشية أكسيد الحديد المترسبة إن عملية التطعيم لم تؤثر على طبيعة المادة المترسبة إذ لم تظهر أي إشارة في طيف الأشعة السينية تدل على تشكل مركبات جديدة لها علاقة بعنصر الكوبالت، هناك فقط تغير في توجه البلور عند تغيير نسب التطعيم (0.25, 0.5, 1, 1.5)٪، وتبين من خلال نتائج حساب طاقة أوريباخ أن الشرائح المطعمة بنسبة 0.5٪ هي التي تملك أقل عيوب بلورية ويوافق ذلك أكبر قيمة للقد الحبيبي. كذلك أظهرت نتائج التحليل الضوئي أن الإزاحة في طيف النفاذية له علاقة مباشرة بقيمة الفاصل الطاقى للعينات المدروسة، حيث تزداد قيمة الفاصل الطاقوي عند التطعيم ب0.5٪ وتتناقص عند نسب التطعيم 1٪ و1.5٪. أما بنسبة لنتائج مطيافية الأشعة تحت الحمراء للعينات من أكسيد الحديد المطعم بنسب متفاوتة من الكوبالت؛ إذ يظهر جليا الاختلاف في شدة قمم الامتصاص من عينة إلى أخرى وأكدت النتائج بأنه لا وجود لقمم ذات شدات معتبرة لمركبات دخيلة على العينات مما يدل على نقاوة العينات بشكل حسن.

أكد فحص الملوث للعينات المحضرة بأن شرائح أكسيد الحديد المطعم بنسبة 0.5٪ تضعف من نسبة وجود الملوث في الماء بنسبة معتبرة وهو ما يدعو للقول إن استعمالها كأداة لتصفية المياه الملوثة جدير بالاهتمام مما يفتح مجالاً واسعاً أمام الباحثين للتعلم والدراسة بشكل أوفر في هذا المجال الحيوي .

## المخلص:

تم في هذا العمل، تحضير شرائح رقيقة من أكسيد الحديد الثلاثي (الهيماتيت- $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (المطعم 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 على الخصائص الضوئية والبنوية لشرائح أكسيد الحديد، وذلك لتحسين نوعية هذه الشرائح بهدف استعمالها كأداة لتصفية المياه الملوثة. تبين من خلال نتائج حساب طاقة أورباخ أن الشرائح المطعمة بنسبة 0.5% هي التي تملك أقل عيوب بلورية توافقها قيمة للفاصل الطاقوي مقدرة بـ: 2.24 إ.ف. كذلك أظهرت نتائج التحليل الضوئي أن الإزاحة في طيف النفاذية له علاقة مباشرة بقيمة الفاصل الطاقوي للعينات المدروسة، أما مطيافية الأشعة السينية فبينت أن عملية التطعيم لم تؤثر على طبيعة المادة المترسبة. أكد فحص الملوث للعينات المحضرة إن شرائح أكسيد الحديد المطعم بنسبة 0.5% كتلي تضعف من نسبة وجود الملوث في الماء بنسبة معتبرة وهو ما يدعو للقول إن استعمالها كأداة لتصفية المياه الملوثة جدير بالاهتمام.

**الكلمات المفتاحية:** الرش بالانحلال الكيميائي، الأغشية الرقيقة، أكسيد الحديد، الهيماتيت، تصفية المياه.

## Abstract

In this work, thin films of tri-iron oxide (hematite- $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), doped with cobalt (Co), were prepared by 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 on the optical and structural properties of iron oxide thin films to be used as a dye degradation in water. The results of the Auerbach energy show that the 0.5% doped films have the least crystalline defects corresponding to the energy band gap of 2.24 eV. The results of optical analysis showed that the displacement in the transmittance spectrum was directly related to the band gap energy of the studied samples, X-ray spectroscopy showed that the doping did not affect the nature of the deposited matter. The dye degradation analysis of the prepared samples confirmed that the 0.5% iron oxide films significantly reduce the presence of pollutant in water, which is to say that its use as a disinfectant to purify contaminated water.

**Key words:** spray Pyrolysis, thin films , iron oxides, hematite, dye degradation.