



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة القادسية  
كلية العلوم  
قسم البيئة

# دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لثاني اوكسيد التيتانيوم $TiO_2$

بحث مقدم الى قسم البيئة كلية العلوم جامعة القادسية كجزء من متطلبات  
نيل درجة بكالوريوس في العلوم البيئية

من قبل

سعد قيس حسين و علي عبد الحسين طه

أشرف

م.د سليم حمزة الطويل

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿وَقُلِ اعْمَلُوا فَسَيَرَى اللَّهُ عَمَلَكُمْ وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ  
وَسَتُرَدُّونَ إِلَىٰ عَالَمِ الْغَيْبِ وَالشَّهَادَةِ فَيُنبِّئُكُمْ بِمَا  
كُنْتُمْ تَعْمَلُونَ﴾

صدق الله العلي العظيم

سورة التوبة - الآية (١٠٥)

# إقرار المشرف

أقر أن إعداد البحث الموسوم " دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لثاني  
او كسيد التيتانيوم  $TiO_2$  " تمت تحت إشرافي في كلية العلوم/ جامعة القادسية،  
وهي جزء من متطلبات نيل درجة بكالوريوس علوم في البيئة.

أسم المشرف: د. سليم حمزة الطويل

المرتبة العلمية: مدرس

التوقيع:

التاريخ: / / 2018 .

## توصية رئيس قسم البيئة

بناءً على التوصية المقدمة من قبل د. سليم حمزة الطويل أحيل هذا البحث  
إلى لجنة المناقشة لبيان الرأي فيه.

الاسم: د. خديجة عبيس الخالدي

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

التوقيع:

التاريخ: / / 2018 .

## شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على سيدنا محمد وعلى اله  
الطيبين الطاهرين واصحابه الغر الميامين

نتقدم بجزيل الشكر والتقدير الى كلية العلوم للتسهيلات المقدمة خلال فترة  
البحث . كما ونقدم شكرنا الى المشرف الفاضل د. سليم حمزة الطويل  
لاقتراحه مشروع البحث ولصبره الجميل معنا وتوجيهاته التي كانت لها  
الفضل في انجاز هذا البحث. واقدم شكري الى اساتذتي الكرام في قسم البيئية  
لما أبدوه من عون طيلة فترة البحث.

وجزيل الشكر والتقدير الى د. خديجة عبيس الخالدي (رئيسة قسم البيئية)  
و م. ثائر عبد (مقرر قسم البيئية).

وأيضاً أوجه شكري وتقديري الى د. عبد الكريم السامرائي في جامعة  
بغداد / كلية العلوم / قسم الكيمياء ، والى ا.م. د شيماء عواد كاظم في جامعة  
الكوفة / كلية العلوم / قسم الفيزياء والى السيد رافع طعمة احمد في جامعة  
بابل /كلية العلوم بنات / قسم الفيزياء على جميع الجهود التي بذلوها لإخراج  
هذا العمل بهذه الصورة. والى زملائي وزميلاتي.

واخيراً اشكر كل من ساعدني ونصحتني ولو بكلمة طيبة ... والله الموفق.

سعد و علي

## الاهداء

الى من عانى سنين طويلة لأجل تلك اللحظات المثمرة ..... والدي

الى منبع الحنان الذي لا ينضب ..... والدتي

الى من اشد بهم ازري مثال التعاون والعطاء ..... اخوتي واخواتي

الى كل من افادني ولو بلفظة .... اساتذتي

الى من طالبت بهم اشواق الانتظار ..... اصدقائي

الى كل من ودني ولو للحظة ..... احبائي

الى زهرة الحياة وريحانة فؤادي ..... زوجتي العزيزة

## المحتويات

رقم الصفحة	العنوان	الفقرة
10-1	مقدمة	الفصل الأول
1	المقدمة	1-1
2	منظومة الليزر	2-1
3	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمادة $TiO_2$	3-1
5	الخصائص العامة لمادة $TiO_2$ ذات طور Rutile	4-1
6	الخصائص العامة لمادة $TiO_2$ ذات طور Brookite	5-1
7	الدراسات السابقة	6-1
10	الهدف من البحث	7-1
22-11	الجزء نظري	الفصل الثاني
11	مقدمة	1-2
11	التركيب البلوري لأشباه الموصلات	2-2
11	أشباه الموصلات البلورية	1-2-2
11	أشباه الموصلات البلورية احادية التبلور	2-2-2
11	أشباه الموصلات متعددة التبلور	3-2-2
12	تقنيات الخصائص التركيبية	3-2
12	تقنيات طيفية	1-3-2
12	تقنيات تدرس طوبوغرافية السطح	2-3-2
13	حيود الاشعة السينية	3-3-2
14	معدل الحجم البلوري	4-3-2
15	كثافة الانخلاعات و عدد البلورات	5-3-2
15	نشوه البلورة (المطاوعة المايكروية)	6-3-2
16	الثوابت الشبيكية	7-3-2
16	تقنيات الخصائص البصرية	4-2
17	الامتصاص البصري	1-4-2
17	الامتصاصية	2-4-2
18	معامل الامتصاص وحافة الامتصاص الأساسية	3-4-2
20	الانتقالات الإلكترونية	5-2
20	الانتقال المباشر	1-5-2
22	الانتقال غير المباشر	2-5-2
23	الثوابت البصرية	6-2
23	فجوة الطاقة البصرية	1-6-2
24	معامل الانكسار	2-6-2
24	معامل الخمود	3-6-2
25	ثابت العزل الكهربائي	4-6-2
25	التوصيلية البصرية	5-6-2
26	التلدين	7-2

33-27	الجزء العملي	الفصل الثالث
27	المقدمة	1-3
28	تحضير أقراص المادة	2-3
28	تحضير القواعد الزجاجية	3-3
28	منظومة التبخير	4-3
29	منظومة الليزر	5-3
29	عملية الترسيب	6-3
30	التلدين الحراري	7-3
30	قياس السمك	8-3
31	القياسات التركيبية	9-3
31	قياس حيود الأشعة السينية	1-9-3
31	طبوغرافية السطح	2-9-3
32	القياسات البصرية	10-3
32	حساب معامل الامتصاص	1-10-3
32	حساب فجوة الطاقة	2-10-3
32	الثوابت البصرية	11-3
32	معامل الانكسار	1-11-3
33	معامل الخمود	2-11-3
33	ثابت العزل الكهربائي	3-11-3
48-34	النتائج والمناقشة	الفصل الرابع
34	المقدمة	1-4
34	نتائج القياسات التركيبية	2-4
34	حيود الأشعة السينية	1-2-4
34	تأثير درجة حرارة الأساس	2-2-4
36	قياسات المجهر الإلكتروني الماسح	3-2-4
36	قياسات مجهر القوة الذرية	4-2-4
38	الخصائص البصرية	3-4
38	طيف الامتصاصية	1-3-4
39	طيف النفاذية	2-3-4
40	طيف الانعكاسية	3-3-4
40	حساب معامل الامتصاص	4-3-4
41	حساب فجوة الطاقة البصرية	5-3-4
43	حساب معامل الانكسار	6-3-4
44	حساب معامل الخمود	7-3-4
44	حساب ثابت العزل الكهربائي	8-3-4
46	حساب التوصيلية البصرية	9-3-4
47	الاستنتاجات	4-4
47	المشاريع المستقبلية	5-4
48	المصادر	

## قائمة الجداول

رقم الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
	مقدمة	الفصل الأول
4	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمسحوق $TiO_2$	1-1
7	خصائص ثاني اوكسيد التيتانيوم $TiO_2$	2-1
	النتائج والمناقشة	الفصل الرابع
35	نتائج حيود الأشعة السينية لأغشية $TiO_2$ المحضرة بتقنية الليزر النبضي	1-4
37	الخصائص تركيبية والطبوغرافية لأغشية $TiO_2$	3-4
65	قياسات فجوة الطاقة البصرية المباشرة وغير المباشرة لأغشية ثاني اوكسيد التيتانيوم	4-4

## قائمة الأشكال

رقم الصفحة	عنوان الشكل	الرقم
	مقدمة عامة	الفصل الأول
2	منظومة الليزر النبضي لترسيب أغشية $TiO_2$	1-1
3	ميكانيكية ترسيب الأغشية بالليزر	2-1
5	طور الـ Rutile لمادة ثنائي اوكسيد التيتانيوم	3-1
6	طور Brookite لمادة ثاني اوكسيد التيتانيوم	4-1
	الجانب النظري	الفصل الثاني
12	تركيب المواد الصلبة تبعاً لترتيب ذراتها a- أحادية التبلور، b- متعددة التبلور	1-2
13	حيود براك	2-2
14	جهاز XRD	3-2
16	التقنيات البصرية	4-2
17	عملية الامتصاص لأشباه الموصلات	5-2
18	ظاهرة الامتصاص البصري	6-2
20	معامل الامتصاص على (hv) وتحديد حافة الامتصاص	7-2
22	الانتقالات الالكترونية a- مباشر مسموح b- مباشر ممنوع c- غير مباشر مسموح d- غير مباشر ممنوع	8-2
	الجزء العملي	الفصل الثالث
27	المخطط العملي لتحضير اغشية ثاني اوكسيد التيتانيوم $TiO_2$ الرقيقة	1-3
29	منظومة الليزر النبضي لترسيب أغشية $TiO_2$	2-3
30	فرن كهربائي استخدم في عملية تلدين غشاء $TiO_2$	3-3
31	طريقة قياس سمك الأغشية الرقيقة المحضرة	4-3
	النتائج والمناقشة	الفصل الرابع



35	حيود الأشعة السينية لأغشية $TiO_2$ النقية المحضرة باستخدام تقنية الليزر النبضي (PLD)	1-4
36	صورة SEM لغشاء $TiO_2$ المحضر بتقنية الليزر النبضي (PLD)	2-4
37	صور AFM لأغشية $TiO_2$ المحضرة بتقنية الليزر النبضي (PLD)	3-4
38	طيف الامتصاصية لأغشية $TiO_2$	4-4
39	طيف النفاذية لأغشية $TiO_2$	5-4
40	طيف الانعكاسية لأغشية $TiO_2$	6-5
41	معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي لأغشية $TiO_2$	7-4
42	العلاقة بين $(\alpha hv)^2$ وطاقة الفوتون ( $hv$ ) لأغشية $TiO_2$	8-4
42	العلاقة بين $(\alpha hv)^{1/2}$ وطاقة الفوتون ( $hv$ ) لأغشية $TiO_2$	9-4
43	معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لأغشية $TiO_2$	10-4
44	معامل الخمود كدالة للطول الموجي لأغشية $TiO_2$	11-4
45	ثابت العزل الحقيقي كدالة للطول الموجي لأغشية $TiO_2$	12-4
46	ثابت العزل الخيالي كدالة للطول الموجي لأغشية $TiO_2$	13-4
46	التوصيلية البصرية كدالة للطول الموجي لأغشية $TiO_2$	14-4

## الخلاصة

تم تحضير أغشية ثاني أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  بواسطة تقنية الترسيب بالليزر النبضي باستخدام ليزر نيدميوم ياك النبضي ذي الطول الموجي  $532 \text{ nm}$  ، والمرسبة على قواعد زجاجية بظروف تحضير اشتملت على درجة حرارة الأساس  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  ، ضغط أوكسجين  $10^{-5} \text{ mbar}$  وكثافة طاقة ليزر  $0.08 \text{ J/cm}^2$  وعدد نبضات ليزر ( 25 ، 50 ، 75 ) نبضة. وقد درست الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية  $TiO_2$  المحضرة تحت هذه الظروف .

حددت طبيعة التبلور لأغشية  $TiO_2$  بواسطة حيود الأشعة السينية ، فتبين أنها ذات تركيب متعدد التبلور بالاعتماد على ظروف التحضير ، حيث إن تراكيب أغشية  $TiO_2$  تعتمد بشدة على درجة حرارة الأساس ، فقد لاحظنا عند درجة حرار  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  يتحول تركيب الأغشية من طور بروكيت إلى طور الروتيل المستقر.

كما تمت دراسة طبوغرافية السطح لمواد الترسيب باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ومجهر القوة الذرية (AFM) وكان معدل الحجم الحبيبي حسب قياسات (SEM) هو  $33 \text{ nm}$  ، اما بالنسبة لقياسات (AFM) كان معدل الحجم الحبيبي  $30.55 \text{ nm}$  وخشونة السطح  $11.8 \text{ nm}$  وجذر متوسط مربع الخشونة هو  $14.3 \text{ nm}$  .

كما درست الخصائص البصرية من خلال قياس طيف الامتصاصية والنفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية  $TiO_2$  وكانت نتائج النفاذية البصرية أعلى من 80 % عند ظروف تحضير معينة مما يجعلها ملائمة لتطبيقات الخلايا الشمسية. بلغت قيمة فجوة الطاقة البصرية المباشرة  $3.5 \text{ eV}$  وغير المباشرة  $3.45 \text{ eV}$  عند درجة حرارة أساس  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  وضغط أوكسجين  $10^{-5} \text{ mbar}$  وكثافة طاقة ليزر  $0.08 \text{ J/cm}^2$  ، وعدد نبضات ليزر ( 25 ، 50 ، 75 ) ووجدنا إن قيمة فجوة الطاقة البصرية المباشرة تقل بزيادة عدد نبضات الليزر. وكذلك حسب الثوابت البصرية مثل معامل الانكسار ومعامل الخمود وثابت العزل الكهربائي بجزئيه الحقيقي والخيالي للغشاء المحضر .

الفصل الأول

مقدمة

Chapter One

## 1-1 المقدمة

## Introduction

ثاني اكسيد التيتانيوم او اكسيد التيتانيوم الرباعي هو اكسيد يتكون طبيعيا للتيتانيوم وله الصيغة الكيميائية  $TiO_2$ . عندما يستخدم كخضاب فانه يسمى التيتانيوم الابيض او الابيض الصابغ وهو مشهور بسبب استخداماته الكثيرة بدءا من الدهان وواق من الشمس الى استخدامه في تلوين الطعام .

$TiO_2$  هو شبه موصل من نوع n-type ويمتلك فجوة طاقة تتراوح بين  $3.46$  و  $3.04$  eV كما له مقاومة نوعية تقدر  $10^{12} \Omega.cm$  عند درجة حرارة  $25^\circ C$  كما له شفافية عالية في الطيف المرئي.

تم تطبيق تقنية التبخير بالليزر في تصنيع الأغشية الرقيقة مقارنة بتقنية الترسيب المستمر مثل طريقة الأنماء الطبقي ، ان شدة النبضة الليزرية اضافت مميزات جديدة لمراحل تكوين الغشاء في طريقة الترسيب بالليزر (PLD) وأتبع هذه الطريقة لأنماء عدة طبقات [1].

ان الميزة الأساسية التي تتمتع بها تقنية التبخير الحراري بالليزر هي أن مادة الهدف تتذرى بواسطة نبضات الليزر وتترسب على القاعدة. والمواد المبخرة سوف تصل الى القاعدة في فترة زمنية متزامنة. وفي الوقت الحالي تستخدم تقنية التبخير بالليزر PLD امد نبضة قصير جدا (ns) للحصول على الاغشية الرقيقة لتصنيع الاجهزة الالكترونية والبصرية ، ولقد اخذت تقنية التبخير بالليزر اهتماما كبيرا ، وهناك عدة عوامل تؤثر في خصائص نمو الغشاء المحضر بهذه الطريقة مثل كثافة طاقة الليزر، ودرجة حرارة القاعدة ، وضغط الاوكسجين ودرجة الفراغ... الخ .

هناك عدة تطبيقات يمكن الاستفادة منها بهذه الطريقة في انماء الاغشية الرقيقة وذلك في صناعة الكواشف ، ومتسعات الاغشية الرقيقة ، والاجهزة السمعية والكهر وبصرية [2].

يمتاز ثنائي أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) بلونه الأبيض وهو عديم الرائحة، وكثافته ( $4.23 \text{ gm/cm}^3$ ) ودرجة انصهاره  $1870^\circ C$  وسعته الحرارية ( $298.13 \text{ J/mol. }^\circ C$ ) [3]. وقد نال ( $TiO_2$ ) اهتماماً شديداً في السنوات الأخيرة بسبب إمكانياته العظيمة في التطبيقات البصرية وفي الأجهزة الالكترونية الدقيقة كمتسعات أو بوابات الكترونية ، كذلك له الكثير من تطبيقات الطاقة الشمسية ولا سيما المجمعات الضوئية - الحرارية الشمسية حيث تتطلب هذه التطبيقات كفاءة عالية ومدى جيداً من الاستقرارية وتتطلب امتصاصية عالية في مدى الطول الموجي المرئي [4] . كذلك يدخل ( $TiO_2$ ) في تطبيقات متحسسات الغاز ( Gas Sensors ) بسبب حساسيته للهيدروجين والأكسجين وأحادي اوكسيد الكربون والهيدروكربونات وكواشف الرطوبة [5] .

## Laser System

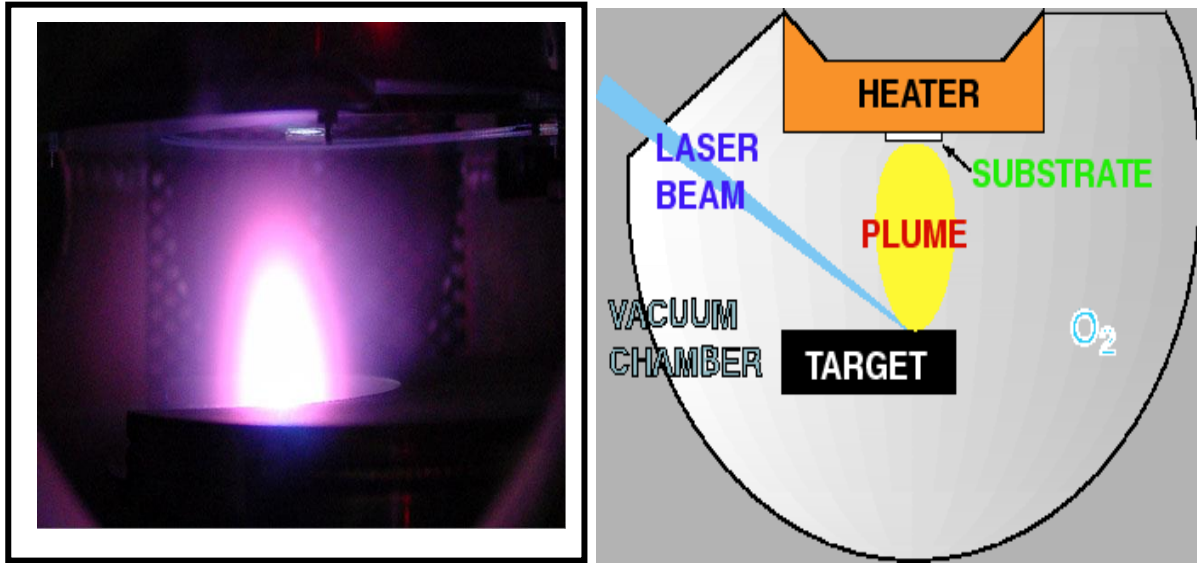
## 2-1 منظومة الليزر

استخدم في عملية التبخير ليزر نبضي من نوع Nd: YAG بزمن نبضة ( 10 ns ) وبطول موجي ( 532 nm ) وبطاقة قدرها ( 700 mJ ) موديل (Diamond 288 pattern EPLS) . ولقد استعملت عدسة ذات بعد بؤري (5 cm) موضوعة خارج حجرة التبخير وذلك لتبؤر (focusing) شعاع الليزر ضمن بقعة صغيرة جداً . والشكل (1-1) يمثل صورة فوتوغرافية لمكونات منظومة ترسيب الأغشية الرقيقة المستعملة في البحث .



شكل (1-1) يوضح منظومة الليزر النبضي لترسيب أغشية  $TiO_2$ .

ويوضح المخطط في الشكل (2-1) تقنية التبخير الحراري بالليزر، حيث توضع مادة الهدف في حجرة تفريغ عالية بزاوية  $45^\circ$  مع الليزر النبضي الساقط. ان الذرات وايونات التذرية من الهدف سوف تترسب على القاعدة ، حيث يكون سطح القاعدة دائماً بصورة موازية لسطح الهدف وبينهما مسافة معينة . [6] .



الشكل (2-1) يوضح ميكانيكية ترسيب الأغشية بالليزر [6].

عند تصميم حجرة لتبخير الأغشية الرقيقة بطريقة PLD يؤخذ بنظر الاعتبار النقاط الآتية [6]:

1. شعاع الليزر يسقط بصورة مباشرة على سطح الهدف، وتستعمل عدسة ذات بعد بؤري مناسب لتبئير شعاع الليزر ليمر من خلال نافذة بصرية تسمح بمرور شعاع الليزر إلى داخل حجرة الترسيب أو استخدام ناقوس زجاجي يسمح بمرور شعاع الليزر.
2. تدور مادة الهدف بمستويين  $x$  ،  $y$  نسبة لشعاع الليزر، وذلك لضمان بقاء بؤرة شعاع الليزر منتظمة مع كل نبضة .
3. تسخن قواعد الترسيب تسخيناً أولياً قبل عملية الترسيب للحصول على التصاقه عالية للغشاء .
4. في بعض الأحيان قد تجهز حجرة الفراغ لمنظومة الترسيب بالليزر بغازات مختلفة مثل ( $N_2$  ,  $O_2$  أو غيرهما ) عندما يتطلب حدوث تفاعل ما بين الغاز ومادة الغشاء أثناء عملية نمو الغشاء .

### 3-1 الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمادة $TiO_2$ Physical and chemical properties of the substance ( $TiO_2$ )

هنالك العديد من الأسباب لاختيار ثنائي اوكسيد التيتانيوم في تكوين الأغشية الرقيقة في عملنا هذا ، حيث إن  $TiO_2$  هو مادة فعالة تدخل في صناعة الخلايا الشمسية والمفارق الهجينة وفي الطلاءات

المضادة للانعكاس [7]. بالإضافة إلى ذلك أنه رخيص الثمن ويملك نفاذية جيدة في منطقة الطيف المرئي ويملك معامل انكسار واستقراره كيميائية عالية ، لذلك يفضل استخدامه في الصناعات التكنولوجية الحديثة [8] .

ثنائي اوكسيد التيتانيوم موجود في الطبيعة بطوارين رئيسيين هما Rutile و  $TiO_2$  ذو الطور Rutile يكون أكثر استقراراً من باقي الأطوار وأكثر شيوعاً أما طور الـ Brookite فهو نادر الوجود في الطبيعة. إن أعشية  $TiO_2$  هي غير متبلورة عند ترسيبها بدرجة حرارة اقل من  $300\text{ }^\circ\text{C}$  حيث يبدأ الطور Brookite بالتشكل عندها ، أما الطور Rutile فانه يتشكل عند درجات حرارة أعلى [9].

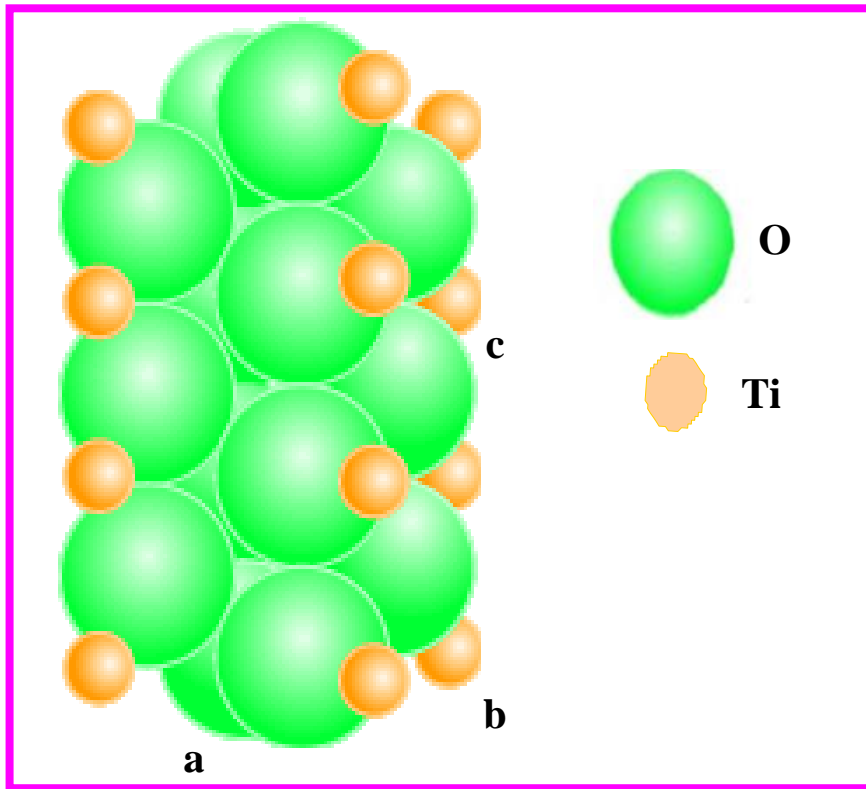
الجدول (1-1) يوضح بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لثنائي اوكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  [10] .

الجدول (1-1) يبين بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمسحوق  $(TiO_2)$  [10]

$TiO_2$	الخاصية
مسحوق	الحالة
ابيض صلب	المظهر
$4.23\text{ g/cm}^3$	الكثافة
$1870\text{ }^\circ\text{C}$	درجة الانصهار
$2972\text{ }^\circ\text{C}$	درجة الغليان
126.56	ثابت العزل الكهربائي
7	قيمة PH للكمية (100 g/l) عند $20\text{ }^\circ\text{C}$
$0.24\text{ W.cm}^{-1}.\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$	التوصيلية الحرارية
2.73 للطور Rutile	معامل الانكسار
387nm	الطول الموجي ( $\lambda$ )
3.2 eV للطور Rutile	فجوة الطاقة
12 GPa	الصلابة
8.16 cal/mol. K	السعة الحرارية المولية

## 1-4 الخصائص العامة لمادة (TiO<sub>2</sub>) ذات طور Rutile (TiO<sub>2</sub>) phase Rutile

يعتبر هذا النوع من أكثر الأطوار استقراراً ، نظراً لثبات الخصائص الكيميائية والميكانيكية له . ثاني اوكسيد التيتانيوم هو مادة شبه موصلة من نوع n-type ، أي إن حاملات الشحنة الأغلبية هي الالكترونات ، ويملك TiO<sub>2</sub> فجوة طاقة واسعة . وحدة الخلية لهذا الطور تتكون من ذرات (Ti) التي تحتل مركزاً أساسياً في التركيب البلوري تحيط بها ست ذرات أوكسجين تتركز في زوايا شبه المجسم الثماني كما في الشكل (3-1) . التركيب البلوري لطور الـ Rutile هو رباعي قائم Tetragonal ، والثوابت الشبكية له  $a=b=4.593 \text{ \AA}$  ,  $c=2.959 \text{ \AA}$  ، وقيمة  $\frac{c}{a} = 0.6442$  [11].

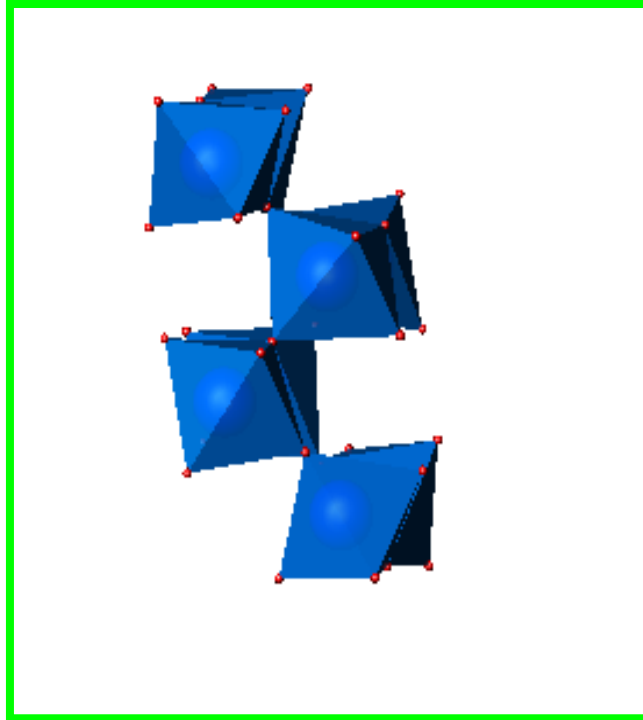


شكل (3-1) يوضح طور الـ Rutile لمادة ثاني اوكسيد التيتانيوم [11].



5-1 الخصائص العامة لمادة  $TiO_2$  ذات طور بروكيت**General characteristics of the material  $TiO_2$  phase Brookite**

التركيب البلوري لهذا الطور أكثر تعقيداً، وله حجم خلية أكبر من طور Rutile كما أنه أقل كثافة منه. ويتكون من ثماني وحدات خلية بصيغة  $TiO_2$  وحافة تقاسم مضلع بثمان أسطح على غرار طور Rutile كما هو مبين بالشكل (4-1). التركيب البلوري للطور Brookite هو معيني قائم Orthorhombic والثوابت الشبكية له  $a = 9.180 \text{ \AA}$  ،  $b = 5.447 \text{ \AA}$  ،  $c = 5.145 \text{ \AA}$  [11]. والجدول (3-2) يبين خصائص واص الأطوار الثلاثة لثنائي اوكسيد التيتانيوم.



شكل (4-1) يوضح طور Brookite لمادة ثاني اوكسيد التيتانيوم [11].

جدول (2-1) يبين خصائص ثاني اوكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  للطورين [11].

الخاصية	طور Rutile	طور Brookite
الوزن الجزيئي	79.890	79.890
التركيب البلوري	رباعي قائم	معيني قائم
وحدة الخلية		
a (Å)	4.593	5.455
b (Å)	4.593	9.181
c (Å)	2.959	5.142
الحجم (Å <sup>3</sup> )	62.430	257.630
الكثافة g/cm <sup>3</sup>	4.250	4.120

## 6-1 الدراسات السابقة

## Literature Survey

تناولت دراسات عديدة خصائص أغشية ( $TiO_2$ ) لأهميتها في العديد من التطبيقات التكنولوجية ، حيث شهد العام (1977) تطوراً لتطبيقات أغشية ثنائي اوكسيد التيتانيوم كثنائي شوتكي شبه موصل [12].

- في عام (1989) حضر M. Lottiaux وجماعته [13] طبقات رقيقة من ثاني اوكسيد التيتانيوم بسمك مختلف (35,50,70) nm وبدرجات حرارية مختلفة  $(200,250,350)^\circ C$  على أرضيات عشوائية التبلور ( $Ta_2O_5$  ،  $SiO_2$ ) باستخدام طريقة (Vapour Deposition) ، ثم درسوا مورفولوجية وتركيب الأغشية ، ووجدوا أنها غير متبلورة عند درجات الحرارة  $200^\circ C$  (250, ولكن عند درجة الحرارة  $350^\circ C$ ) يبدأ الطور المتبلور (Rutile, Anatase) بالظهور وكذلك وجدوا انه كلما زاد سمك الغشاء ازداد تجانسه.

- في عام (1999) درس الباحث L. Escobar-Alarcon وجماعته [14] الخصائص التركيبية لأغشية ( $TiO_2$ ) المحضرة بواسطة الترسيب بالليزر (Nd: YAG) ( $\tau=10$  ns ، 10 Hz) وبدرجات حرارة أرضية مختلفة  $(100-500)^\circ C$  وضغط أوكسجين (50,100,200) mtorr ، فأظهرت نتائج طيف رامان إن الأغشية الناتجة هي من نوع (Rutile) المتبلور عند درجات الحرارة العالية مع بعض التركيب العشوائي لبعض الأغشية عند درجات الحرارة المنخفضة. وأظهرت نتائج XRD درجة تبلور عالية لأغشية ( $TiO_2$ ) عندما تزداد درجة حرارة الأرضية وينخفض ضغط الأوكسجين .

- في عام (2000) درس الباحث M. P. Moret وجماعته [15] تركيب أغشية ( $\text{TiO}_2$ ) المرسبة على أرضيات من السليكون ( $\text{Si}(100)$ ) عند درجة حرارة  $750^\circ\text{C}$  بواسطة تقنية (PLD) باستخدام ليزر الاكسايمر ( $248\text{nm}$ )، ووجدوا من خلال نتائج فحوصات طيف رامان وحيود الاشعة السينية إن الطور السائد هو طور الـ Brookite بنسبة 45% يليه طور الـ Anatase بنسبة 35% ثم طور الـ Rutile بنسبة 20% .
- في عام (2001) حضر الباحثان D. Mardare and G. I. Rusu [16] أغشية ( $\text{TiO}_2$ ) النقية والمشوبة باستخدام تقنية التردد الراديوي ( $r.f. 1356\text{ MHz}$ )، فوجدا أن تشويب  $\text{TiO}_2$  بنسب قليلة من Nb ، Ce سوف يغير تركيب الأغشية من الطور المختلط Anatase/Rutile إلى الطور Rutile فقط ، كذلك وجدا أن الأغشية النقية تملك قيمة عالية من ثابت العزل البصري بالمقارنة مع الأغشية المشوبة.
- في عام (2002) حضر الباحث D. Dzibrou وجماعته [17] أغشية  $\text{TiO}_2$  على أرضيات من السليكون والكوارتز بواسطة الترسيب بالليزر Nd:YAG ( $\lambda=355\text{ nm}, 10\text{ Hz}$ ) وبكثافة طاقة ليزر قدرها  $1.5\text{ J/cm}^2$ ، ثم لدنت الأغشية بدرجات حرارة مختلفة  $300-500^\circ\text{C}$  بالهواء لمدة ساعة واحدة . وقد حصلوا على أغشية ذات خصائص بصرية جيدة ، وأظهرت نتائج فحوصات XRD إن الأغشية الملدنة عند درجة حرارة  $300^\circ\text{C}$  غير متبلورة ولكنها تتبلور عند درجة حرارة  $400,500^\circ\text{C}$  .
- في عام (2003) درس الباحث A. K. Sharma وجماعته [18] تركيب أغشية ( $\text{TiO}_2$ ) المرسبة بواسطة الليزر النبضي باستخدام ليزر Nd:YAG ( $1064\text{ nm}$ ) وليزر الاكسايمر KrF ( $355\text{ nm}$ ) على أرضيات من السليكون ( $\text{Si}(111)$ ) والزجاج عند درجة حرارة الغرفة. حيث وجدوا من خلال قياسات AES و SEM و XRD أن طور Anatase-Brookite أو Rutile-Brookite هو الذي يظهر عند الطول الموجي  $1064\text{ nm}$  بعد تلدين الغشاء في الهواء، أما الأطوار الثلاثة فتظهر مجتمعة عند الطول الموجي  $355\text{ nm}$  بدون تلدين الغشاء .
- في عام (2004) حضر Sin-iti Kitazawa وجماعته [19] أغشية ( $\text{TiO}_2$ ) على أرضيات من  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  بواسطة تقنية التبخير بليزر الاكسايمر ArF بطول موجي ( $193\text{ nm}$ ) وأمد نبضة ( $15\text{ ns}$ ) وتردد ( $10\text{ Hz}$ ) وبطاقة نبضة ( $100\text{ mJ}$ ) عند درجة حرارة أساس  $500^\circ\text{C}$ . ومن خلال تشخيص تركيب الأغشية تم توضيح التفاعل الحاصل بين جزيئات Ti وغاز الأوكسجين ،

وقد درس سمك الغشاء ومورفولوجية السطح بواسطة XRD , AFM , SEM . وفي نفس السنة حضر Yoshiaki Suda وجماعته [20] أغشية ( $\text{TiO}_2$ ) على أرضيات مختلفة بواسطة ليزر الاكسايمر KrF ( $\tau=3.5 \text{ ns}$ ,  $\lambda=532 \text{ nm}$ ) وكثافة طاقة الليزر ( $1 \text{ J/cm}^2$ ) ، فأظهرت جميع الأغشية طور الـ Anatase عند المستوي (101).

• في عام (2005) حضر Tamiko Ohshima وجماعته [21] أغشية ( $\text{TiO}_2$ ) باستخدام تقنية PLD بواسطة ليزر الاكسايمر XeCl وبطول موجي (308 nm) لتشجيع أهداف TiN بنقاوة (99.99%) وأهداف  $\text{TiO}_2$  بنقاوة (99.99%) في خليط من غازي ( $\text{N}_2/\text{O}_2$ ) ، حيث لاحظوا تغير لون الأغشية من اللون الابيض للـ  $\text{TiO}_2$  إلى اللون البني الغامق بزيادة نسبة تركيز غاز النتروجين ، وأن التركيب البلوري للأغشية يعتمد بشكل كبير على نسبة تركيز النتروجين في خليط الغاز وكذلك على نوع مادة الهدف.

• في عام (2007) درس الباحث Dongsum Yoo وجماعته [22] تأثير التلدين الحراري على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية ( $\text{TiO}_2$ ) المحضرة باستخدام الترسيب بطريقة التريذ المغنتروني ( RF magnetron sputtering ) عند درجة حرارة الغرفة على أرضيات من السليكون (Si(100) ، حيث لدنت الأغشية عند درجتي حرارة  $^{\circ}\text{C}$  (700,800) على التوالي . وقد أظهرت قياسات XRD أن تركيب الأغشية هو من نوع Anatase و Brookite . وأظهرت القياسات البصرية إن قيمة فجوة الطاقة تزداد من  $3.39 \text{ eV}$  إلى  $3.43 \text{ eV}$  عند زيادة درجة حرارة التلدين من  $^{\circ}\text{C}$  (700) إلى  $^{\circ}\text{C}$  (800) . وفي نفس السنة درس الباحثان M. Hemissi and H. Amardjia-Adnani [23] الخصائص البصرية والتركيبية لأغشية ( $\text{TiO}_2$ ) المحضرة بتقنية Sol-Gel عند درجة حرارة أرضية  $^{\circ}\text{C}$  (600) باستخدام XRD, SEM ، وأظهرت النتائج إن الأغشية غير متبلورة، ووجدا أن فجوة الطاقة تتغير من ( $2.79 \text{ eV}$  إلى  $3.2 \text{ eV}$ ) وقيمة ثابت العزل الكهربائي هي  $5.20$  عند سمك  $270 \text{ nm}$ .

• في عام (2009) تناول الباحثان S. Sankar and K. G. Gopchandran [24] تأثير التلدين الحراري في الخواص التركيبية والكهربائية والبصرية لأغشية  $\text{TiO}_2$  ذات التركيب النانوي المحضرة بتقنية التبخير بليزر Nd:YAG ( $\tau=8\text{ns}$  ,  $10\text{Hz}$  ,  $\lambda=532 \text{ nm}$ ) وكثافة طاقة (150  $\text{mJ/cm}^2$ ) ، حيث وجدا أن الأغشية المحضرة عشوائية التبلور وتتحول من الطور Anatase إلى الطور Rutile بزيادة درجة حرارة التلدين وأن نفاذية الأغشية تقل بزيادة درجة حرارة التلدين وان معامل الانكسار يقل أيضاً وتنخفض قيمة فجوة الطاقة من  $3.11\text{eV}$  إلى  $3.07\text{eV}$ .

• في عام (2010) درس الباحث Gaurav Shukla وجماعته [25] تأثير ضغط الأوكسجين والتلدين الحراري في الخواص البصرية والتركيبية لأغشية ( $TiO_2$ ) المحضرة بوساطة PLD على أرضيات زجاجية ، حيث أظهرت قياسات SEM , FTIR , XRD أنه عند زيادة درجة حرارة التلدين يزداد تجانس الأغشية ويظهر الطور المتبلور Rutile ، أما عند زيادة ضغط الأوكسجين فإن الطور Rutile يبدأ بالاضمحلال تدريجياً ويتحول الغشاء إلى عشوائي التبلور .

## Aims of the Work

## 7-1 الهدف من البحث

ان الدراسة الحالية تهدف إلى ما يأتي :

- 1- تحضير أغشية رقيقة من مادة  $TiO_2$  باستخدام تقنية الترسيب بالليزر النبضي Nd: YAG في فراغ يصل إلى  $(10^{-5})$  mbar ، تحت ظروف مختلفة شملت درجة حرارة الأساس وضغط الأوكسجين وكثافة طاقة الليزر .
- 2- استخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ومجهر القوى الذرية (AFM) لمعرفة التركيب البلوري للغشاء المرسب وحجم الحبيبات البلورية وتشخيص طبيعة سطح الغشاء .
- 3- دراسة الخصائص البصرية لأغشية  $TiO_2$  المحضرة باستخدام تقنية الترسيب بالليزر النبضي ومن خلالها تم حساب معامل الامتصاص وفجوة الطاقة البصرية ، وكذلك حساب الثوابت البصرية لأغشية  $TiO_2$  في المنطقة المرئية وتحت الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي مثل معامل الانكسار ومعامل الخمود وثابت العزل الكهربائي بجزئية الحقيقي والخيالي.

# الفصل الثاني

## الجزء نظري

## Chapter Two

**Introduction****1-2 مقدمة**

يشمل هذا الفصل الجانب النظري لموضوع البحث ، إذ ان المفاهيم والنظريات الواردة فيه سواء أكانت علاقات رياضية أم إيضاحات علمية أم مخططات بيانية تسهم بصورة أو بأخرى في توضيح الجانب العملي من البحث.

**Crystal Structure of Semiconductors****2-2 التركيب البلوري لأشباه الموصلات**

يمكن تصنيف المواد شبه الموصلة تبعاً لتركيبتها البلوري أو طبيعة ترتيب ذراتها الى صنفين رئيسين هما:

**Crystalline Semiconductors****1-2-2 اشباه الموصلات البلورية**

يكون ترتيب الذرات في أشباه الموصلات البلورية بنحوٍ هندسي دوري يتكرر دورياً في الاتجاهات الثلاثة ، تقسم المواد شبه الموصلة البلورية الى قسمين هما:

**Single Crystalline Semiconductors****2-2-2 أشباه الموصلات أحادية التبلور**

تمتاز هذه المواد في الحالة المثالية بأن ذراتها أو جزيئاتها مرتبة بنحوٍ تعيد نفسها دورياً وبصورة متكررة غير نهائية في الأبعاد الثلاثة لتكون هيكلاً هندسياً منتظماً، لذا فهي تمتلك نوعاً من التماثل (Symmetry).

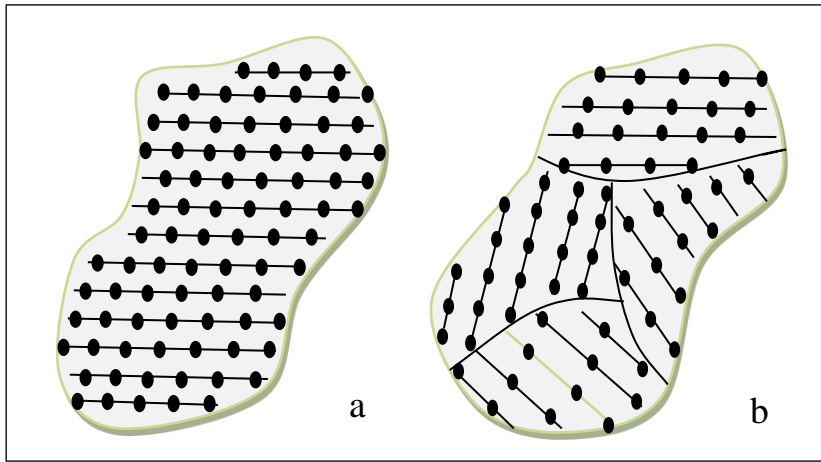
ويدعى ترتيب الذرات هذا في البلورة بترتيب المدى الطويل ((Long Rang Order (LRO)) [27,26].

كما في الشكل a (1-2) إذ ان ذرات المادة مرتبة في جميع الاتجاهات بأسلوب منتظم ودوري . ويشار الى الترتيب الدوري للذرات في البلورة بالشبيكة (Lattice) التي تتكون من وحدات مكررة على امتداد البلورة، وتسمى كل وحدة من هذه الوحدات بوحدة الخلية (Unit Cell)[28].

**Polycrystalline Semiconductors****3-2-2 أشباه الموصلات متعددة التبلور**

هي عبارة عن مجموعة من البلورات التي تحتوي على عدد كبير نسبياً من الذرات تُدعى بالحبيبات (Grains) التي تمتلك كل منها على حدة ترتيب المدى الطويل، لكن الحبيبات ككل تمتلك ترتيب المدى القصير ((Short Range Order (SRO)) ، لان الحبيبات تتجه بنحوٍ شبه عشوائي نسبة إلى بعضها

ال/بعض مما يجعل خصائص اشباه الموصلات متعددة التبلور متكافئة الاتجاهات (Isotropic) خلافاً لأحادية التبلور التي غالباً ما تكون خصائصها غير متكافئة الاتجاهات (Anisotropic)، وتدعى سطوح التقاء الحبيبات البلورية بعضها مع بعض والتي عندها ينقطع الترتيب الدوري لكل حبيبة بحدود الحبيبات (Grains Boundaries)، كما موضح بالشكل b (1-2) وتكون اشباه الموصلات متعددة التبلور اقل استقراراً ثرموديناميكياً من احادية التبلور؛ لان الطاقة الداخلية الحرة الدنيا تتحدد بطاقة حدود الحبيبات [29].



الشكل (1-2) تركيب المواد الصلبة تبعاً لترتيب ذراتها a- أحادية التبلور، b- متعددة التبلور [30].

## The Structural Properties Techniques

## 3-2 تقنيات الخصائص التركيبية

تختلف المعلومات التي يحصل عليها الباحث عند دراسة تركيب الاغشية الرقيقة وذلك بحسب التقنية المعتمدة في ذلك الفحص التي يمكن ان تدعم إحداها الاخرى . ويمكن تقسيمها الى ثلاث تقنيات رئيسية .

**1-3-2 تقنيات طيفية :** بمعنى انها تزودنا بمخطط طيفي لحيود الاشعة عند مرورها بالأنموذج تحت الفحص . ومن هذه التقنيات تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) ، وفلورة الاشعة السينية (XRF) [31].

**2-3-2 تقنيات تدرس طوبوغرافية السطح :** ومنها تقنية المجهر الالكتروني الماسح SEM (Scanning Electron Microscope)، ومجهر القوة الذرية AFM (Atomic Force Microscope) ، ويُعد AFM طريقة قياسية لقياس خشونة سطح الرقاقة [31].



3 - تقنيات تدرس التوزيع الذري للتركيب الشبكي للغشاء : كما في تقنية حيود الالكترونات ذات الطاقات العالية (HEED (High Energy Electron Diffraction) . والمجهر الالكتروني النافذ عالي التحليل (HRTEM (High Resolution Transmission Electron Diffraction) الذي يزود الباحث بصورة ذرية للأنموذج المرسل ، إذ يمتاز الأنموذج المصور بدرجة وضوح عالية ولا سيما في تحديد الأبعاد الذرية للشبيكة .

### X-Ray Diffraction

### 3-3-2 حيود الأشعة السينية

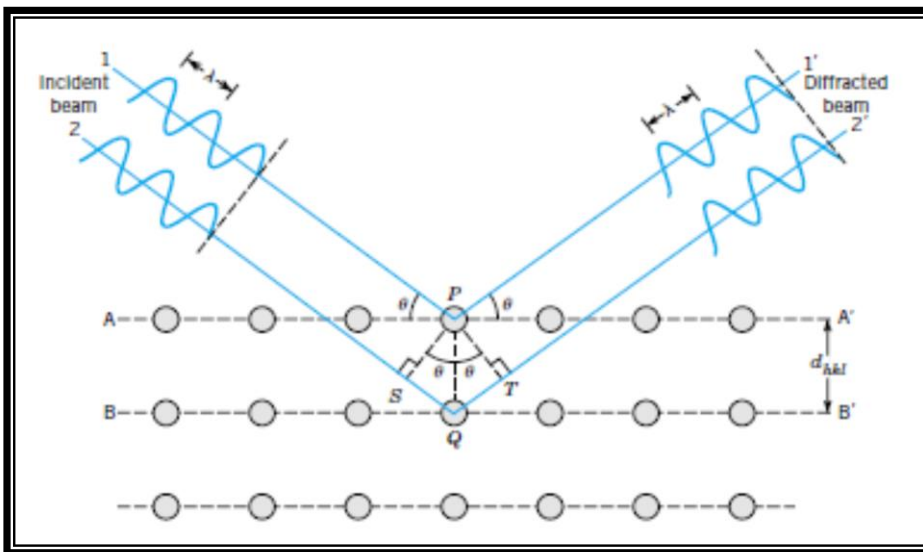
تُستعمل عادة تقنية حيود الأشعة السينية لدراسة التركيب البلوري للأغشية المرسبة ، إذ ان موقع القمم تزودنا بمعلومات عن التركيب الشبكي واتجاه النمو المفضل ، اما عرض القمم فتبين الحجم البلوري للبلورات المتشكلة في الغشاء . ويوضح الشكل (2-2) انموذجاً بسيطاً للتركيب البلوري يمثل نمط حيود الأشعة السينية عند سقوطها على سطح البلورة وعن طريقه تمكن (W. Bragg) من استنتاج قانونه [33,32].

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

إذ إن :

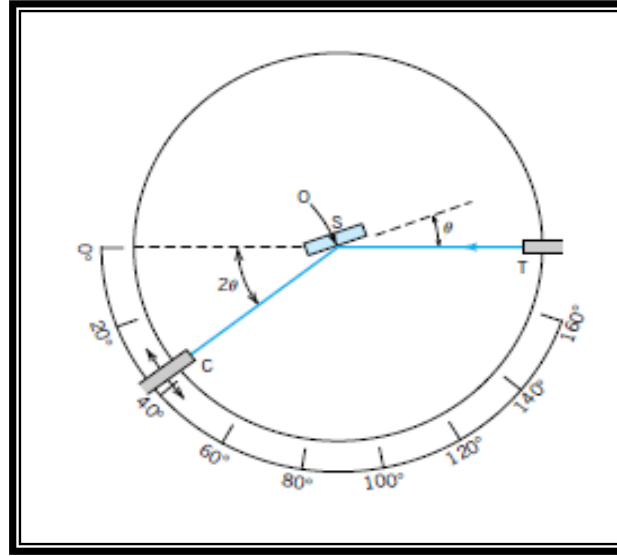
n : عدد صحيح يمثل رتبة التداخل       $\theta$  : زاوية سقوط الأشعة السينية

$\lambda$  : الطول الموجي       $d_{hkl}$  : المسافة البينية للمستويات (hk1)



الشكل (2-2) يوضح حيود براك [33] .

وفي هذه الطريقة يتم تغيير الزاوية ( $\theta$ ) بنحوٍ مستمر في أثناء إجراء عملية تشخيص المادة لمعرفة طبيعة بنائها البلوري ، فعند دوران العينة بزاوية ( $\theta$ ) يكون الكاشف قد دار بزاوية ( $2\theta$ )، وعليه فإن الزاوية المسجلة على شريط الورق تمثل ضعف الزاوية في قانون براك بشرط أن تكون الأشعة السينية احادية الطول الموجي ، وبذلك يمكن حساب قيمة ( $d_{hkl}$ ) من المعادلة (1-2) اذا علمت ( $\lambda$ ) و ( $\theta$ ) [33]، كما موضح بالشكل (3-2).



الشكل (3-2) يبين تخطيطا لجهاز XRD يمثل الرمز [33]  
 T : مصدر X-Ray S : الأنموذج C : الكاشف  
 O : محور الدوران بين الأنموذج والكاشف

وغالبا ما يستعمل الباحثون هذه التقنية عند دراسة الخصائص التركيبية للأغشية المرسبة [34]. ويمكن الاستفادة من طيف حيود الاشعة السينية للحصول على الآتي :

### Average Crystallite Size

### 4-3-2 معدل الحجم البلوري ( $D_s$ )

يتم حساب معدل الحجم البلوري بالاعتماد على معادلة ديبياي شرر (Scherer's Formula) [36,35].

$$D_s = \frac{k\lambda}{\beta_{FWHM} \cos\theta} \quad (2 - 2)$$

إذ إن:

$\beta_{FWHM}$ : عرض المنحني عند منتصف القمة (Full Width at Half Maximum) (FWHM) بالوحدات نصف القطرية.  
 $\theta$ : زاوية براك

### 5-3-2 كثافة الانخلاعات وعدد البلورات Dislocation Density and Number of Crystals

تعرف كثافة الانخلاعات بعدد خطوط الانخلاع التي تقطع وحدة المساحة في البلورة [37]، ويتم إيجادها عن طريق العلاقة الآتية [38]:

$$\delta = \frac{1}{(D_S)^2} \quad (3 - 2)$$

أما عدد البلورات ( $N_0$ ) لوحدة المساحة فيتم إيجادها على وفق العلاقة الآتية [39]:

$$N_0 = \frac{t}{(D_S)^3} \quad (4 - 2)$$

إذ إن:

t : سمك الغشاء.

### 6-3-2 تشوه البلورة (المطاوعة المايكروية) Crystal Distortion (Microstrain)

التشوهات في البلورة تؤدي الى تغيير في المسافة البينية ( $d_{hkl}$ ) ، او بمعنى اخر ، ان تغير المسافة بين السطوح الذرية تعني وجود تشوه في البلورة مما يعني ان ( $d_{hkl}$ ) لا تكون متساوية في كل نقطة من نقاط البلورة فيؤدي ذلك الى ان يعكس كل جزء من اجزاء البلورة اشعة سينية بزوايا تختلف عن الجزء الاخر وبالتالي فان الانعكاس الناتج عن اجزاء مختلفة في البلورة سيكون بزوايا مختلفة [40] .

تحدث المطاوعة المايكروية خلال نمو الغشاء اذ تنشأ من توسع او انضغاط (Compression) الشبكة، لجعل الانحراف (Deviation) في المحور (c) في الشبكة ثابتا ومساويا لقيمة التركيب السداسي القياسي (ASTM) . لذلك فان توسع الانفعال (Strain Broadening) ينتج عن تغير ازاحة الذرات بالنسبة الى موقع الشبكة الاصلية (Reference Lattice Position) [40] ، ويمكن حساب المطاوعة المايكروية (S) من المعادلة [5-2].

$$S = \frac{\beta \cos(\theta)}{4} \quad (5 - 2)$$

### Lattice Constants

### 7-3-2 الثوابت الشبكية

المعادلة في ادناه يمكن من خلالها حساب ثوابت الشبكة لمركب  $TiO_2$  ذات التركيب الرباعي القائم لطور (Rutile).

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (6 - 2)$$

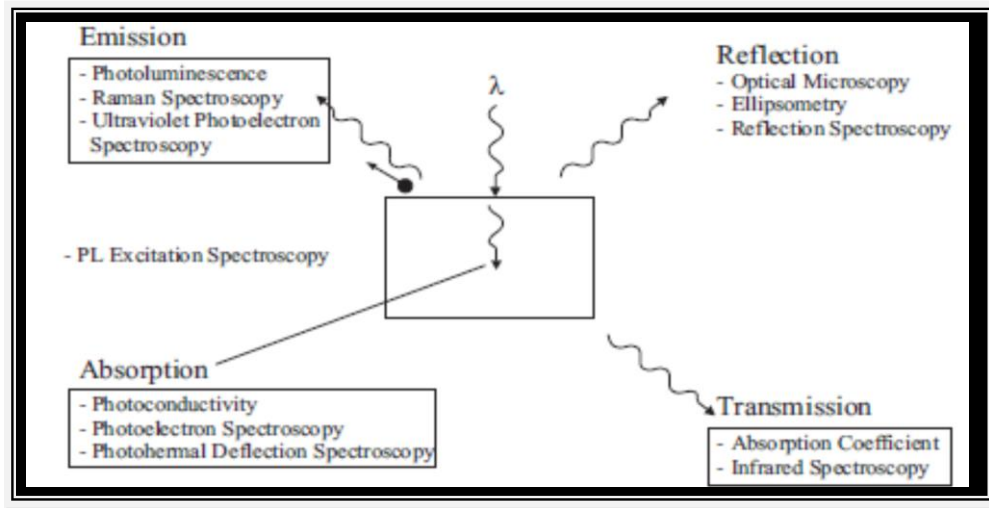
اما المعادلة الاخرى يمكن من خلالها حساب ثوابت الشبكة لمركب  $TiO_2$  ذات التركيب المعيني القائم لطور (Brookite).

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (7 - 2)$$

### The Optical Properties Techniques

### 4-2 تقنيات الخصائص البصرية

يمكن عن طريق دراسة الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة التعرف على تركيب حزم الطاقة للأغشية الرقيقة، وكذلك معرفة قيمة فجوة الطاقة وفيما إذا كانت مباشرة أم غير مباشرة . لذلك تتنوع التقنيات المستعملة لدراسة الخصائص البصرية تبعاً لاختلاف تعامل المادة مع الموجة الضوئية الساقطة، فالشكل (4-2) يصنف التقنيات البصرية الطيفية لأربع مجاميع رئيسة [41]. وقد استعمل في هذا البحث مطياف (UV-VIS)، وهي تقنية تعتمد على الامتصاصية .

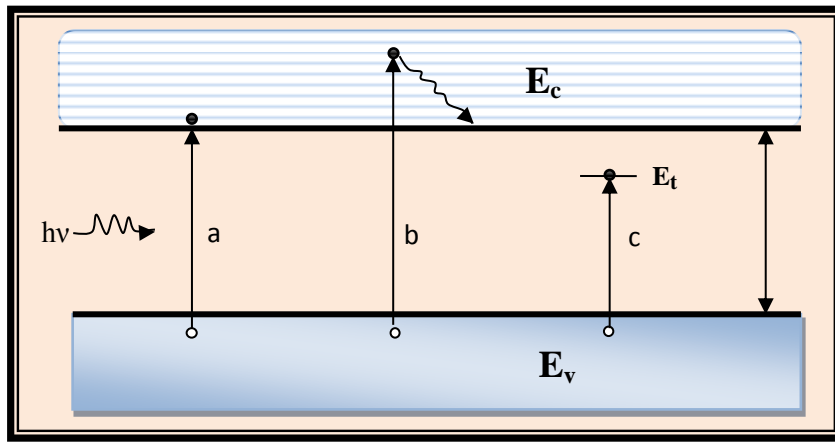


(4-2) يبين التقنيات البصرية المختلفة [41]

## Optical Absorption

## 1-4-2 الامتصاص البصري

يعد احد الوسائل المهمة في دراسة الحالة الصلبة للمادة ، وتعتمد عمليات الامتصاص لشبه الموصل على طاقة الفوتون الساقط وفجوة الطاقة البصرية، فإذا كانت طاقة الفوتونات ( $h\nu$ ) مساوية لفجوة الطاقة ( $E_g$ )، فيتم امتصاص الفوتونات لتوليد ازواج من (الكترن- فجوة) ، كما مبين في الشكل a (2-10)، اما إذا كانت طاقة الفوتونات ( $h\nu$ ) اكبر من فجوة الطاقة ( $E_g$ )، فيمكن ان تحدث عملية انتقال في شبه الموصل وينتج تهيج للإلكترون من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل، في حين تتبدد الطاقة الإضافية ( $h\nu - E_g$ ) على شكل حرارة ، كما في الشكل b (2-5). وأن كلاً من (a) و (b) يشار اليهما بالانتقال الذاتي (intrinsic transitions) أو انتقال من حزمة إلى حزمة (band-to-band).



شكل (5-2) يوضح عملية الامتصاص لأشباه الموصلات [28]

اما اذا كانت طاقة الفوتونات ( $h\nu$ ) اقل من فجوة الطاقة ( $E_g$ ) فلن يتم الامتصاص الا بوجود مستويات طاقة في الفجوة المحظورة ناجمة عن الشوائب الكيماوية والعيوب الفيزيائية ، كما موضح في الشكل c (2-5). وتدعى هذه العملية بالانتقال غير الذاتي (extrinsic) [28].

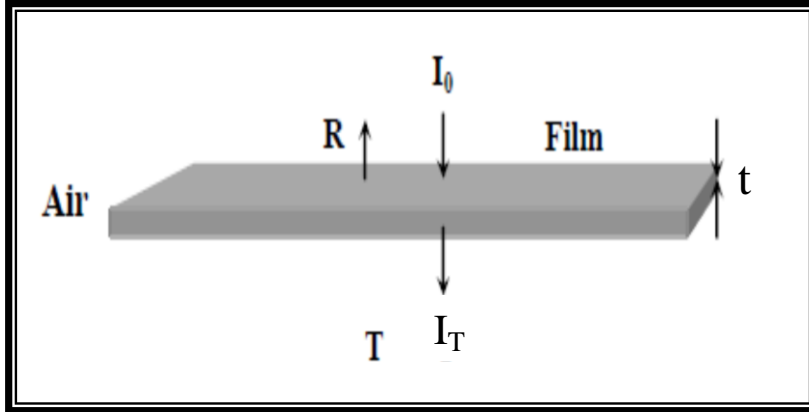
## Absorption

## 2-4-2 الامتصاصية

عند سقوط حزمة ضوئية بطاقة  $E_g < h\nu$  على مادة شبه موصلة بسمك ( $t$ ) ، كما مبين في الشكل (6-2) بشدة ابتدائية  $I_0$  ، سوف يمتص جزء من هذه الحزمة ويعتمد معدل الامتصاص على الطول الموجي للضوء الساقط وسمك الأنموذج. ويمكن حساب شدة الضوء النافذ  $I_T$  خلال الانموذج من العلاقة الاتية: [41,28]

$$I_T = I_0 e^{-\alpha t} \quad (8 - 2)$$

إذ إن  $\alpha$  معامل الامتصاص Absorption Coefficient ويقاس بوحدات  $\text{cm}^{-1}$ . وهذا المعامل يتغير طبقاً للطول الموجي للضوء الساقط وطبيعة المادة.



الشكل (6-2) يوضح ظاهرة الامتصاص البصري

### 3-4-2 معامل الامتصاص وحافة الامتصاص الأساسية

#### Absorption Coefficient and Fundamental Absorption Edge

يُعرف معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) بأنه نسبة النقصان في فيض طاقة الإشعاع بالنسبة إلى وحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط ، ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة ( $h\nu$ ) وعلى خصائص شبه الموصل من حيث فجوة الطاقة ونوع الانتقالات الالكترونية التي تحدث بين حزم طاقته في حساب معامل الامتصاص للأغشية [2] . وتعطى طاقة الفوتون بالمعادلة الآتية [43] :

$$E = h\nu \quad (9 - 2)$$

عندما تكون طاقة الفوتون الساقط أقل من فجوة الطاقة فإن الفوتون سوف ينفذ وتعطى النفاذية للغشاء بالعلاقة الآتية [44] .

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha t} \quad (10 - 2)$$

إذ إن :

T : النفاذية R : الانعكاسية

ويمكن كتابة علاقة النفاذية مع الامتصاصية (A) كالآتي :

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

وبالتعويض عن قيمة T في المعادلة (7-2) نحصل على:

$$e^{-2.303A} = (1 - R)^2 e^{-\alpha t} \quad (12 - 2)$$

وفي حالة ( R ) صغيره جداً يمكن كتابة المعادلة بالنحو الآتي:

$$e^{-2.303A} = e^{-\alpha t} \quad (13 - 2)$$

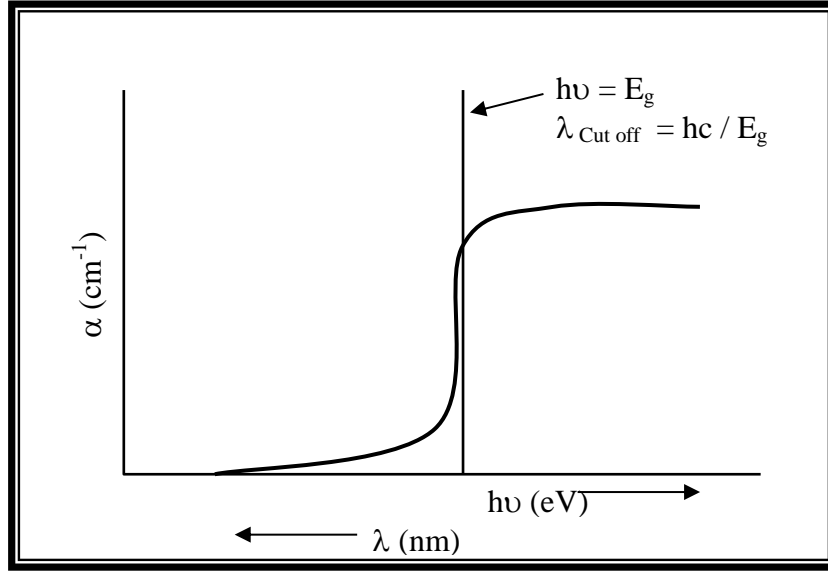
ومنها نحصل على :

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \quad (14 - 2)$$

ويمتاز طيف الامتصاص البصري لجميع أشباه الموصلات، بأنه مشترك في صفة الزيادة السريعة في الامتصاص الذي يحدث عندما تكون طاقة الإشعاع الممتص مساوية تقريباً لعرض فجوة الطاقة المحظورة بين حزمتي التكافؤ والتوصيل [45].

اذ تُعرف منطقة طيف الأشعة الساقطة والتي تبدأ فيها الإلكترونات بالانتقال بحافة الامتصاص (Absorption Edge) وتساوي في المقدار الفرق بين موقع أدنى نقطة في حزمة التوصيل (C.B) وأعلى نقطة في حزمة التكافؤ (V.B) [26].

ومن الشكل (2-7) يلاحظ عند الطول الموجي العالي الذي يزيد على قيمة حافة الامتصاص، فإن الامتصاص يكون قليلاً وكذلك الطول الموجي الذي يحدث عنده الامتصاص يدعى بالطول الموجي القاطع (cut off wavelength)، إذ إن اقل طاقة يمكن للإلكترون ان يكتسبها للانتقال من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل. وتكون حافة الامتصاص حادة (sharp) في أشباه الموصلات أحادية التبلور. أما في أشباه الموصلات متعددة التبلور فتكون حافة الامتصاص أقل حدة [45].



الشكل (7-2) يوضح اعتماد معامل الامتصاص على  $(hv)$  وتحديد حافة الامتصاص [46].

## Electronic Transitions

## 5-2 الانتقالات الالكترونية

### Direct Transition

### 1-5-2 الانتقال المباشر

عندما ينتقل الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل عند النقطة نفسها في فضاء الموجة (K-Space) ضمن الشرط  $(\Delta K = 0)$  [47] ، سيصاحب هذا الانتقال تفاعل بين الفوتون الساقط وإلكترون حزمة التكافؤ فقط (Photon-Electron Interaction)، إذ يكون كل من الزخم والطاقة محفوظين، كما في الصيغة الآتية [47].

$$E_f - E_i = hv \quad (15 - 2)$$

$$K_f - K_i = q \quad (16 - 2)$$

إذ إن :

$E_f$  و  $E_i$  : الطاقة الابتدائية والنهائية للإلكترون في كل من حزمة التكافؤ والتوصيل على التوالي .

$K_f$  و  $K_i$  : متجه الموجة الابتدائي والنهائي للإلكترون في كل من حزمتي التكافؤ والتوصيل وعلى التوالي.

$q$  : متجه الموجة للفوتون الممتص.

ويكون متجه الموجة للفوتون الممتص صغيراً جداً مقارنة بقيمة الإلكترون، لذلك يهمل، وبذلك تكون العلاقة في أعلاه على النحو الآتي:



$$E_f = E_i \quad (17 - 2)$$

ويسمى هذا النوع من الانتقال بالانتقال المباشر المسموح (Allowed Direct Transition)، أو يدعى بالانتقال العمودي ، وعندما يكون انتقال الإلكترون من المناطق المجاورة لمناطق الانتقال المباشر المسموح مع بقاء شرط عدم تغير قيمة متجه الموجة (K) عندها يسمى هذا الانتقال بالانتقال المباشر الممنوع (Forbidden Direct Transition) ، وكما موضح بالشكل (2-8)، وفي هذا النوع من أشباه الموصلات تعطى معادلة الامتصاص بالعلاقة (2-15) لتاوس [47,32].

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g^{Opt})^r \quad (18 - 2)$$

إذ إن :

$\alpha$  : معامل الامتصاص البصري (  $\text{cm}^{-1}$  )

B: ثابت يساوي  $\frac{4\pi\sigma_0}{n_0 c \Delta E_g}$  إذ:  $\sigma_0$  (التوصيلية المعدنية الصغرى)، c (سرعة الضوء)،

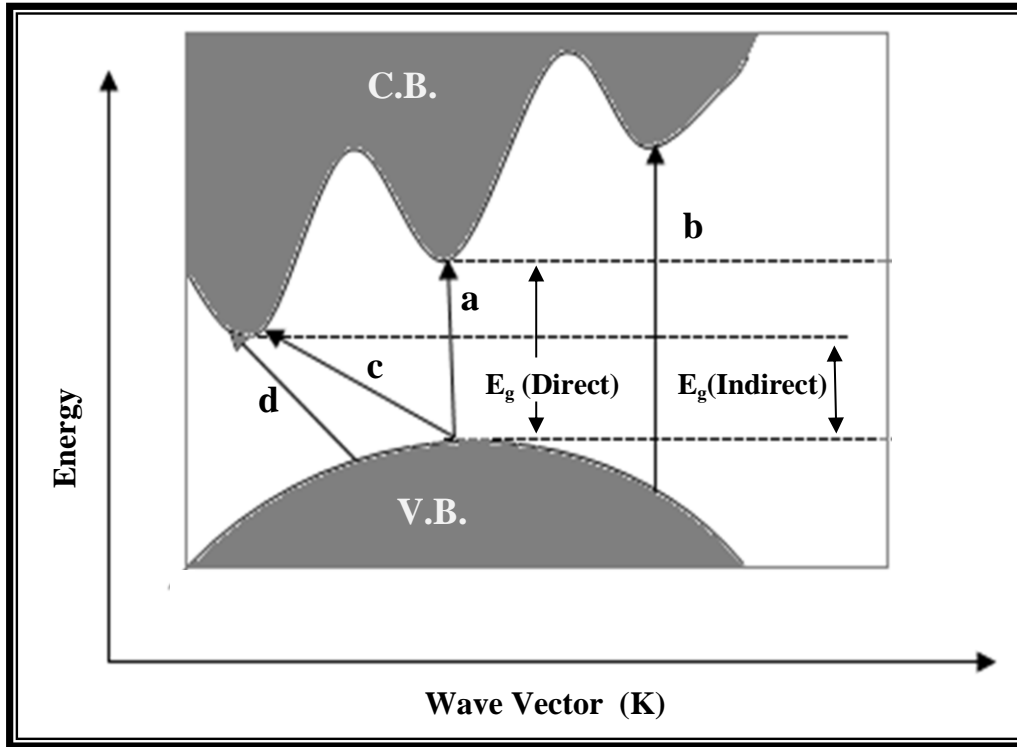
$\Delta E_g$  (عرض الذبول للحالات الموضعية)،  $n_0$  (معامل الانكسار)

$h\nu$  : طاقة الفوتون الساقط (eV)

$E_g^{Opt}$  : فجوة الطاقة البصرية (eV)

r : مرتبة الانتقال البصري، ويعتمد على طبيعة الانتقال الإلكتروني.

ومن هنا تحدد المعادلة (2-15) نوعية الانتقال في أشباه الموصلات ذات الفجوة المباشرة ، فعندما تكون قيمة (r) مساوية الى (1/2) يكون الانتقال انتقالاً مباشراً مسموحاً، وعندما تكون (3/2) يكون الانتقال مباشراً ممنوعاً [47].



الشكل (8-2) الانتقالات الالكترونية a- مباشر مسموح b- مباشر ممنوع c- غير مباشر مسموح d- غير مباشر ممنوع [47]

## Indirect Transition

## 2-5-2 الانتقال غير المباشر

يحصل الانتقال غير المباشر للإلكترونات عند عدم تطابق طاقتي قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل في فضاء متجه الموجة ( $K$ ) ، إذ يكون الانتقال بين نقطة في حزمة التكافؤ وأيئة نقطة في حزمة التوصيل بصورة غير عمودية، وبذلك ستكون قيمة متجه الموجة ( $\Delta K \neq 0$ ) [32].

ويصاحب هذا الانتقال تغير في زخم البلورة بسبب تغير زخم الإلكترون المنتقل ، ويعوض هذا التغير في زخم البلورة من الشبكة، اما عن طريق امتصاص فونون (Phonon) زخمه  $[\hbar(K_c - K_v)]$  أو عن طريق انبعاث فونون زخمه  $[\hbar(K_c - K_v)]$

إذ إن:

$K_v$  : متجه حزمة التكافؤ

$K_c$   $K_p$  : متجه حزمة التوصيل

وهذا بدوره يعد ضرورياً لتحقيق قانون حفظ الزخم.

أي إنه:

$$K_i + q = K_f \mp K_p \quad (19 - 2)$$

إذ إن:

$\mp K_p$  : متجه موجة الفوتون المنبعث أو الممتص.

وبإهمال متجه موجة الفوتون لصغره تكون المعادلة (2-16) على النحو الآتي:

$$K_i = K_f \mp K_p \quad (20 - 2)$$

وتدعى أشباه الموصلات التي تمتلك هذه الانتقالات بأشباه الموصلات ذات الفجوة غير المباشرة (Indirect – Band Gap) وفيها تُعطى معادلة الامتصاص بالعلاقة الآتية [47].

$$ah\nu = \beta_1(E_g \mp E_q)^r \quad (21 - 2)$$

إذ تمثل:

(+E<sub>p</sub>) : عملية امتصاص فوتون .

(-E<sub>p</sub>) : عملية انبعاث فوتون .

وهذه الانتقالات على نوعين أيضاً، فعندما ينتقل الإلكترون بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في حزمة التوصيل يكون الانتقال من النوع غير المباشر المسموح (Indirect Allow Transition) الذي عنده تكون قيمة (r) في المعادلة (2-18) مساوية الى (2) . وعندما يكون الانتقال من المناطق المجاورة لأعلى نقطة في حزمة التكافؤ الى أوطأ نقطة في حزمة التوصيل يسمى حينها بالانتقال غير المباشر الممنوع (Indirect Forbidden Transition)، وقيمة (r) عنده مساوية الى (3) في المعادلة أعلاه، كما موضح في الشكل (2-8) وتكون عملية الانبعاث أو الامتصاص في هذه الانتقالات معتمدة على درجة الحرارة بخلاف ما هو عليه في الانتقالات المباشرة [47].

## Optical Constants

## 6-2 الثوابت البصرية

### Optical Energy Gap

### 1-6-2 فجوة الطاقة البصرية

تعد فجوة الطاقة من الثوابت البصرية المهمة، وتعد دالة لدرجة الحرارة، إذ تتغير قيمتها تغيراً طفيفاً مع تغير درجة الحرارة (T) ، إذ تزداد قيمة فجوة الطاقة في بعض اشباه الموصلات ، في حين تقل في بعضها الاخر. كما ان فجوة الطاقة لشبه الموصل النقي لا تكون خالية تماماً، إذ توجد فيها مستويات موضعية ناتجة من العيوب التركيبية [48].

ويمكن حساب فجوة الطاقة من المعادلة التجريبية التي وضعها تاوس بالصيغة الآتية [50,49] :

$$(\alpha h\nu)^2 = B^2 (h\nu - E_g^{Opt}) \quad (22 - 2)$$

إذ يتم رسم العلاقة البيانية بين  $(\alpha h\nu)^2$  و  $(h\nu)$  بواسطة مد خط مستقيم يكون امتداده قاطعاً لمحور طاقة الفوتون  $(h\nu)$ . إذ يتم تحديد قيمة فجوة الطاقة من نقطة التقاطع التي يكون عندها  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  حيث اعتمد هذه الطريقة اغلب الباحثين في تعيين فجوة الطاقة امثال الباحث (Gordillo) [51]. والباحث (Rusu) [52] ، والباحث (Marfai) وجماعته [53] ، كذلك الباحث (Shixing) [54].

### Refractive Index

### 2-6-2 معامل الانكسار

يعرف بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ الى سرعته في الوسط ويعطى بالعلاقة الآتية : [48,41]

$$N = n_o - iK_o \quad (23 - 2)$$

N : معامل الانكسار المعقد

$n_o$  : معامل الانكسار الحقيقي

$K_o$  : معامل الخمود

ويرتبط معامل الانكسار مع انعكاسية الغشاء وفقاً للعلاقة الآتية [47] :

$$R = \frac{(n_o - 1)^2 + K_o^2}{(n_o + 1)^2 + K_o^2} \quad (24 - 2)$$

ومن هذه المعادلة يمكن حساب معامل الانكسار على وفق الصيغة الآتية:

$$n_o = \left[ \left( \frac{1 + R}{1 - R} \right)^2 - (K_o^2 + 1) \right]^{1/2} \quad (25 - 2)$$

$$R = 1 - T - A \quad (26 - 2)$$

### Extinction Coefficient

### 3-6-2 معامل الخمود

يمثل معامل الخمود كمية الطاقة الممتصة في الغشاء الرقيق، أو بتعبير أدق كمية ما تمتصه إلكترونات المادة من طاقة الفوتونات الساقطة، أي إنه يمثل الخمود أو التوهين الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة. ويعطى معامل الخمود بالعلاقة الآتية [47,41] :

$$K_o = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (27 - 2)$$

ويلاحظ ان معامل الخمود يعتمد بصورة أساسية على الطول الموجي الساقط ومعامل الامتصاص ( $\alpha$ ) الذي يعتمد على نوعية المادة.

### Dielectric Constant

### 4-6-2 ثابت العزل الكهربائي

يحدث التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط بسبب عملية امتصاص الطاقة في المادة، وينتج من هذا التفاعل استقطاب لشحنات ذلك الوسط.

ويوصف هذا الاستقطاب عادة بثابت العزل الكهربائي المعقد للوسط ( $\epsilon$ ) الذي يعرف بالعلاقة الآتية: [47].

$$\epsilon = \epsilon_r - i\epsilon_i \quad (28 - 2)$$

إذ إن :

$\epsilon$  : ثابت العزل الكهربائي المعقد

$\epsilon_r$  : الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي

$\epsilon_i$  : الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي

والعلاقة بين ثابت العزل ومعامل الانكسار بصيغتها العقدية:

$$\epsilon = N^2 \quad (29 - 2)$$

وبالتعويض عن قيمة ( $N$ ) في المعادلة (25-2) نحصل على:

$$(n_o - iK_o)^2 = \epsilon_r - i\epsilon_i \quad (30 - 2)$$

وبحل المعادلة (27-2) نجد ان :

$$\epsilon_r = n_o^2 - K_o^2 \quad (31 - 2)$$

$$\epsilon_i = 2n_o K_o \quad (32 - 2)$$

### Optical Conductivity

### 5- 6 - 2 التوصيلية البصرية

ترتبط التوصيلية البصرية بمعامل الانكسار ومعامل الخمود حسب المعادلة التالية [54].

$$\sigma = 2n_o n k_o \omega \epsilon_o \quad (33 - 2)$$

حيث ان

$\omega$  : التردد الزاوي

$\epsilon_o$  : سماحية الفراغ

بعد التعويض في المعادلة (2 - 32) يمكن كتابة المعادلة (2 - 33) بالصيغة التالية :

$$\sigma = \varepsilon_i \omega \varepsilon_0 \quad (2 - 34)$$

## Annealing

## 7-2 التلدين

إذا تم تعريض الأنموذج أو الغشاء الرقيق الى درجة حرارة معينة لمدة محدودة تدعى هذه العملية بالتلدين، وتجرى عادة إما بالفراغ وإما بوجود غاز معين أو بالهواء على وفق الحاجة . ان عملية التلدين قد تساعد على التقليل من العيوب التركيبية، إذ تعطي طاقة حركية لذرات المادة، وبهذا ستحاول ان تعيد ترتيبها وتأخذ مكانها ضمن التركيب البلوري [55] ، أو تؤدي الى تفاعل مادة الغشاء مع الأوكسجين عند اجراء التلدين في حيز من الهواء. لذا فان عملية التلدين تختلف تأثيراتها في المادة على وفق نوع المادة المدنة وظروف التلدين من درجة حرارة ونوع الغاز المحيط. وتعد عملية التلدين إحدى الطرائق الناجحة في تحضير بعض اكاسيد المواد مثل  $TiO_2$  كما ان الغاية من هذه العملية هي تقليل العيوب عن طريق إزالة الاجهادات المتولدة في المادة وإعادة الذرات والمادة وإحداث عملية انتشار للشوائب لزيادة الفعالية الكهربائية لها. كذلك تُستعمل لتحويل غشاء رقيق مكون من عدة مواد أو مادة واحدة من الحالة العشوائية الى متعدد التبلور أو من متعدد التبلور الى أحادي التبلور، كذلك يتم القضاء على معظم العيوب مثل عيوب الرص والانخلاعات بواسطة عملية التلدين [56].

وتقسم بنحوٍ عام عمليات التلدين الحراري الى نوعين أحدهما: التلدين الحراري التقليدي باستعمال الفرن ، والآخر التلدين الحراري السريع ولا سيما تلك التي توظف المصابيح الهالوجينية [55].

# الفصل الثالث

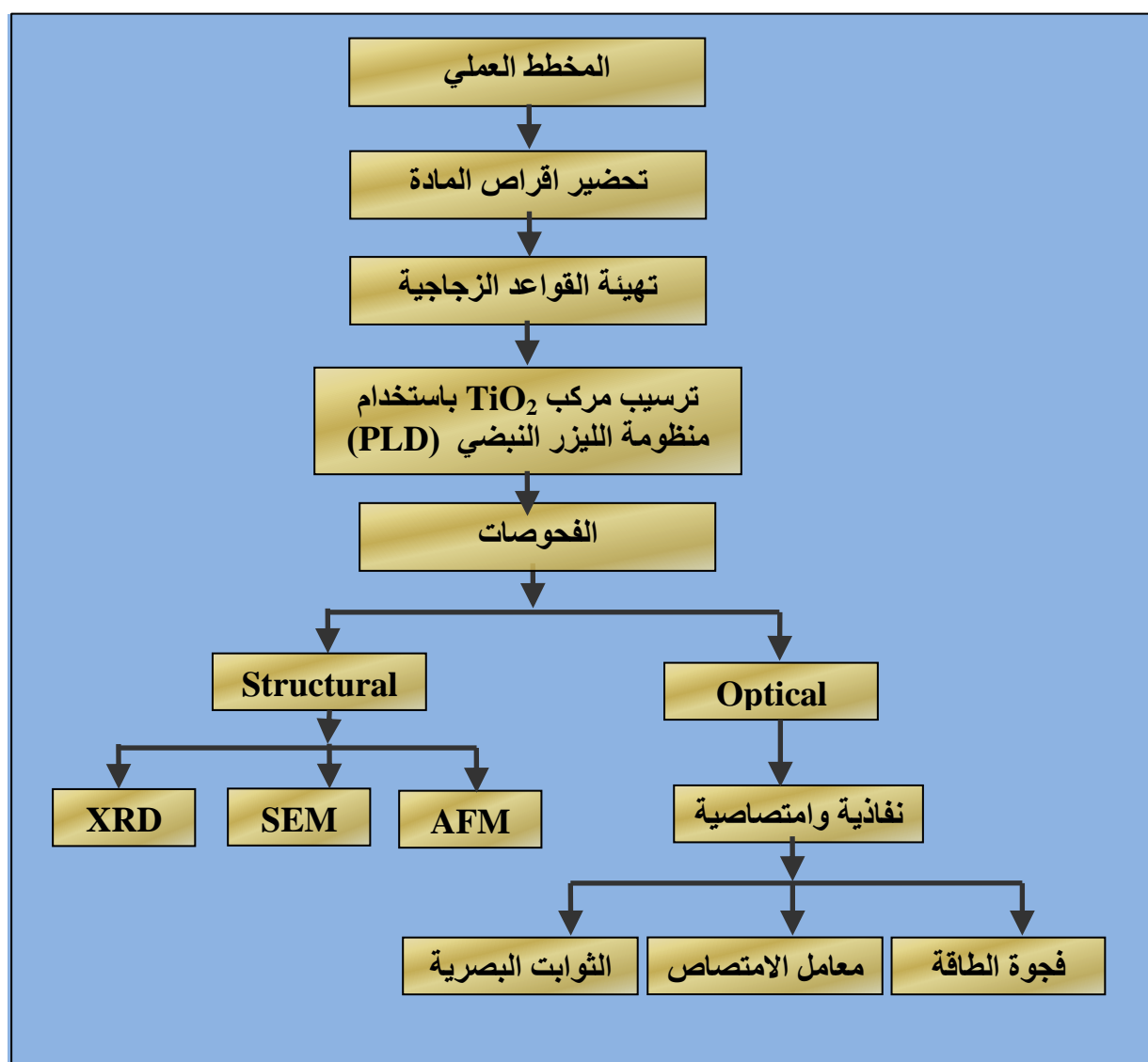
الجزء العملي

Chapter Three

## Introduction

## 1-3 مقدمة

يتضمن هذا الفصل وصف منظومة التبخير بالليزر وعملية تحضير الاغشية اذ تضمن ادراج الخطوات العملية التي أجريت في هذا البحث ابتداء من عملية تحضير العينات وإجراء عملية الترسيب باستعمال منظومة التبخير بالليزر ومن ثم اجراء القياسات التركيبية والبصرية وبعدها دراسة تأثير التلدين في القياسات باتباع طريقة التلدين الحراري في الهواء وتحت درجة الحرارة ثابتة وكما موضح بالمخطط شكل (1-3).



شكل (1-3) يبين المخطط العملي لتحضير اغشية ثاني اوكسيد التيتانيوم TiO<sub>2</sub> الرقيقة



**Prepare of Material Tablets****2-3 تحضير أقراص المادة**

في هذا البحث اجري تبخير مادة ثاني اوكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) ذي النقاوة العالية 99.97 % على شكل مسحوق ولا يمكن استعماله على حالته لأغراض التبخير للأسباب الآتية :-

- لا يمكن تثبيت المسحوق بزواوية مائلة وتشعيه بالليزر .
  - ان عملية الكبس توفر كمية من المادة اكبر لوحدة الحجم مما يفيد في عملية التبخير.
- لذلك تم التبخير على سطوح اقراص (pellets) من مادة ( $TiO_2$ ) . ان استعمال المسحوق بعد كبسه يعد افضل من الناحية العملية لإمكانية تقليص حجم الفجوات الهوائية التي تتواجد ضمن القرص الواحد . للقرص الواحد تم وزن (5g) وضعت داخل اسطوانة مصنعة من الفولاذ المقاوم للصدأ بقطر داخلي قدره 30mm تم الكبس بوساطة مكبس بقوة كبس قدرها 5 طن بحيث كان سمك القرص (3 ملم) حيث يتيح فرصة استعمال كلا السطحين في عمليات التبخير.

**Preparation of Glass Bases****3-3 تحضير القواعد الزجاجية**

لدراسة الخصائص البصرية والتركيبية للأغشية المبخرة استعملت شرائح زجاجية مستعمله في المجاهر الطبية (Slides glass) بالأبعاد (22\*35 mm) تثبت على القاعدة العليا للمنظومة . نظفت الشرائح الزجاجية على مرحلتين، في المرحلة الأولى استعمل كحول الايثانول لغرض اذابة الدهون التي قد تكون متواجدة على سطح الزجاج، وفي المرحلة الثانية غمرت الشرائح الزجاجية في ماء مقطر مغلي فترة عشر دقائق، بعد ذلك اجري تنشيفها وتجفيفها داخل فرن حراري .

**Evaporation System****4-3 منظومة التبخير**

تتكون منظومة التبخير التي اعتمدت في هذا البحث من جزئين رئيسيين هما:-

1 - حجرة التبخير

2 - منظومة التفريغ

اشتملت حجرة التبخير على ناقوس زجاجي (Bell jar) مصنع من زجاج البايركس بسمك (5mm) وقطر (220mm) وارتفاع (450mm) يستند على القاعدة العليا المصنعة من الفولاذ المقاوم للصدأ (stainless steel) مربعة الشكل بسمك (14 mm). تم تزويد حجرة التبخير بمحرك كهربائي بسرعة دورانية قدرها دورتان في الدقيقة . يستفاد منها لتحريك القرص الحامل لمادة الهدف (Targets). يعتمد سمك الغشاء المبخر على عدة معاملات من اهمها المسافة بين المادة والشريحة الزجاجية اذ تم وضع المادة المراد تبخيرها مسافة (5cm) عن الشريحة الزجاجية.

كان التبخير في كل مراحل البحث في اجواء مفرغة. تم الحصول عليها بواسطة منظومة تفريغ. تكونت منظومة التفريغ من وحدة تفريغ ميكانيكية باستخدام مضخة ميكانيكية دوارة، وأطاً ضغط ممكن الحصول عليه من هذه المضخة  $(10^{-3})$  torr. وهي من نوع (Pfeiffer typ.AD 71MZA) و مقياس للفراغ نوع (Pirani gauge) متصل بالحجرة للتعرف على مقدار الفراغ داخل الناوس الزجاجي .

### Laser System

### 5-3 منظومة الليزر

استعمل في عملية التبخير ليزر نبضي من نوع Nd:YAG بزمن نبضة ( 10ns ) وبطول موجي  $(1.06\mu\text{m})$  وبطاقة قدرها ( 80 mJ ) ولقد تم استعمال عدسة ذات بعد بؤري (5cm) موضوعة خارج حجرة التبخير وذلك لبؤرة شعاع الليزر ضمن بقعة صغيرة جداً (focusing) . والشكل (2-3) يمثل صورة فوتوغرافية لمكونات منظومة ترسيب الاغشية الرقيقة المستعملة في البحث.



شكل (2-3) يوضح منظومة الليزر النبضي لترسيب أغشية  $\text{TiO}_2$ .

### Deposition Process

### 6-3 عملية الترسيب

بعد تحضير العينات المكبوسة لمادة  $\text{TiO}_2$ ، وتثبيت الشرائح الزجاجية جرى تشيع مادة ثاني اوكسيد التيتانيوم بشعاع ليزر الـ Nd:YAG بطاقة 80 mJ وعدد نبضات مختلفة ( 25 , 50 , 75 ) نبضة حيث تم الحصول على سمك مقداره (150)nm .

**Thermal Annealing****7-3 التلدين الحراري**

جرت عملية التلدين الحراري لغشاء  $TiO_2$  المحضر بطريقة الترسيب بواسطة الليزر النبضي بدرجات حرارة  $400^\circ C$  لغشاء  $TiO_2$  وزمن تلدين مقدارها 30 min اذ تم استعمال فرن كهربائي لأجراء عملية التلدين في الهواء الجوي كما في الشكل (3-3).



شكل (3-3) يوضح فرن حرق استخدم في عملية تلدين اغشية  $TiO_2$  تحت درجة حرارة  $400^\circ C$  وزمن 30min.

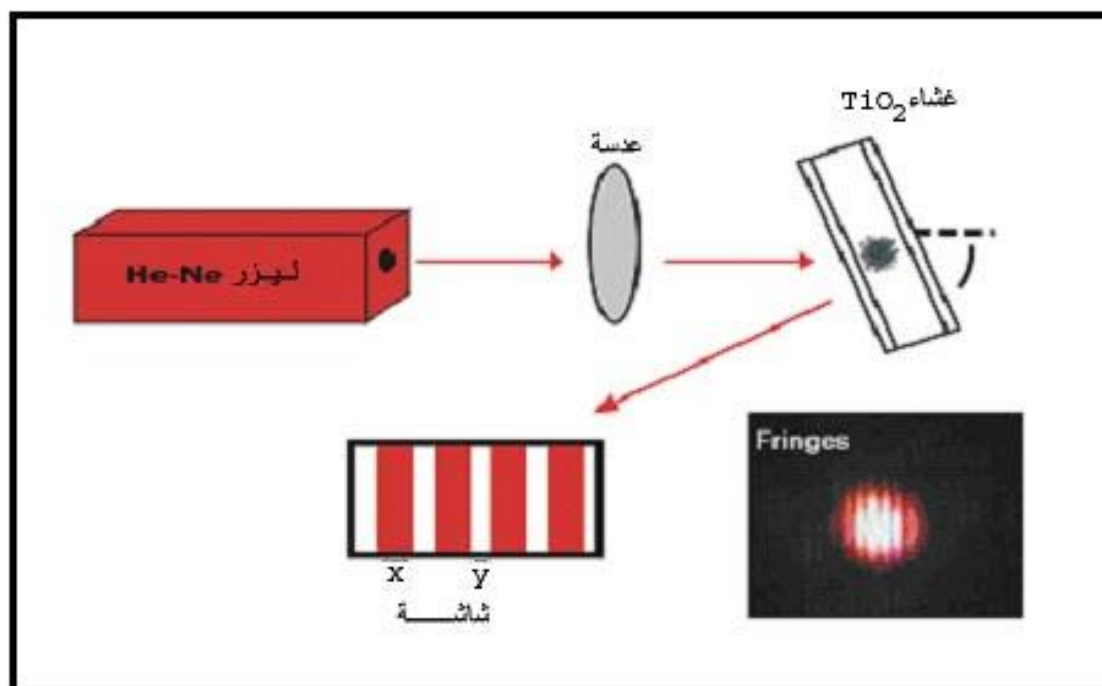
**Thickness Measurement****8-3 قياس السمك**

ان الاغشية المحضرة بتقنية الليزر النبضي كانت رقيقة جدا لهذا السبب استخدمنا الطريقة البصرية لقياس سمك الغشاء لأنها اكثر دقة من الطرائق الاخرى، اذ تم استعمال ليزر الهليوم - نيون (He - Ne) بطول موجي 632 nm حيث يكون سقوط شعاع الليزر بزاوية  $45^\circ$  على الغشاء والشعاع المنعكس يمرر من خلال عدسة لامة ليسقط على شاشة لرؤية الاهداب المضيئة والمظلمة كما مبين في الشكل (4-3) ومن قياس عرض الهدب المضيء X وعرض الهدب المظلم Y وبتطبيق العلاقة الآتية يحسب سمك الغشاء

$$t = \frac{Y}{X} \times \frac{\lambda}{2} \quad (1 - 3)$$

حيث إن  $\lambda$  : الطول الموجي لليزر المستخدم

t : سمك الغشاء المحضر



شكل (3-4) يبين طريقة قياس سمك الأغشية الرقيقة المحضرة .

### Structural Measurements

### 9-3 القياسات التركيبية

بعد اتمام عملية الترسيب يتم اختيار عدد من الاغشية تمتاز بتجانسها وخلوها من الفجوات والعيوب الظاهرية لأجراء القياسات تضمنت القياسات التركيبية معرفة التركيب البلوري وطبوغرافية السطح للأغشية المحضرة باتباع تقنية حيود الاشعة السينية (XRD) والمجهر الالكتروني الماسح (SEM) ومجهر القوة الذرية (AFM).

### X-ray Diffraction Measurement

### 1-9-3 قياس حيود الاشعة السينية

لأجل التعرف على الطبيعة البلورية وطبيعة التركيب للأغشية الرقيقة وتأثير التلدين الحراري في الأغشية تم استعمال جهاز حيود الاشعة السينية XRD نوع (SHIMADZU) الذي يعمل مع اشعة سينية بطول موجي ( $1.54 \text{ \AA}$ ) من مصدر ( $\text{CuK}\alpha$ ) ولقد اجرى القياس بسرعة مسح  $5 \text{ deg./min}$  ولمدى زاوي  $(2\theta = 10 - 80)$  .

### Surface Topography

### 2-9-3 طبوغرافية السطح

لغرض فحص سطوح الاغشية الرقيقة تم التصوير باستخدام مجهر القوى الذرية (AFM) للحصول على تصوير ثلاثي الابعاد (3- dimension) و بقدرة تكبير مليون مرة حيث تم التعرف على تجانسية الغشاء

وتركيبه النانوي. وايضا استعمل المجهر الالكتروني الماسح (SEM) بقدرات تكبير مختلفة. تم تصوير الاغشية بعد التلدين بدرجة حرارة  $250^{\circ}\text{C}$ .

### Optical Measurements

### 10-3 القياسات البصرية

تعد دراسة الخصائص البصرية بدءاً من الثوابت البصرية وحساب فجوة الطاقة من الدراسات المهمة لعلاقتها بسلوكية المواد شبه الموصلة ولتحديد مدى ملائمتها للتطبيقات المختلفة تضمنت القياسات البصرية اجراء قياس الامتصاصية و النفاذية الطيفية والتي تستعمل لاحقاً في حساب معامل الامتصاص والذي بدوره يمكننا من حساب قيمة فجوة الطاقة تم استعمال مطياف من نوع UV-VIS-NIR- Double Beam Spectrometer ذي حزمتين للضوء يوضع في طريق احدهما اللوح الزجاجي المرسب عليه الغشاء والمراد اجراء القياسات له. بينما يوضع في طريق الحزمة الثانية المرجع وهو لوح زجاجي غير مرسب عليه. وقد اجريت القياسات لغشاء  $\text{TiO}_2$  ضمن مدى من الأطوال الموجية (350-900)nm.

### Calculation of Absorption Coefficient

### 1-10-3 حساب معامل الامتصاص

يعد معامل الامتصاص واحد من المعلمات الفيزيائية المهمة التي يمكن من خلالها التعرف على حافة الامتصاص الأساسية وفجوة الطاقة، يحسب معامل الامتصاص من العلاقة (2-14).

### Energy Gap Calculation

### 2-10-3 حساب فجوة الطاقة

لقد تم حساب قيمة فجوة الطاقة المباشرة المسموحة لأغشية اوكسيد التيتانيوم ( $\text{TiO}_2$ ) باستخدام العلاقة (2-22) تم رسم منحنى بياني ما بين  $(\alpha v h)^2$  وطاقة الفوتون  $h\nu$  يمكن ايجاد قيمة فجوة الطاقة بمد الجزء المستقيم من منحنى العلاقة ليقطع المحور السيني عند قيم طاقة الفوتون ، اذ تمثل نقطة التقاطع قيمة فجوة الطاقة المباشرة المسموحة.

### Optical Constants

### 11-3 الثوابت البصرية

توصف الخصائص البصرية للمواد عادة بالثوابت البصرية التي تضم معامل الانكسار ومعامل الخمود وثابت العزل الكهربائي التي يمكن من خلالها التعرف على نوع التطبيقات البصرية الملائمة لهذه المواد.

### Refractive Index

### 1-11-3 معامل الانكسار ( $n_0$ )

يعرف معامل الانكسار بانه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ الى سرعته في الوسط . وقد تم حسابه من العلاقة (2-23) بعد اعتمادها بدلالة الانعكاسية ومعامل الخمود.

**Extinction Coefficient****2-11-3 معامل الخمود ( $k_0$ )**

يعرف معامل الخمود على انه مقدار الفقدان في الطاقة الذي تعانيه الموجة الكهرومغناطيسية عند مرورها خلال المادة ويمكن حساب معامل الخمود بدلالة الطول الموجي ومعامل الامتصاص حسب العلاقة (27-2) .

**Dielectric Constant****3-11-3 ثابت العزل الكهربائي ( $\epsilon$ )**

تم حساب ثابت العزل الكهربائي بجزئية الحقيقي والخيالي من العلاقتين الرياضيتين (31-2)(32-2).

# الفصل الرابع

## النتائج والمناقشة

### Chapter Four

## Introduction

## 1-4 مقدمة

نستعرض في هذا الفصل النتائج التي حصلنا عليها والتي بدالاتها يمكن استقراء عمليات التبخير بالليزر، إذ تتباين خصائص الأغشية عند تباين ظروف التبخير ويتضمن هذا الفصل نتائج القياسات التركيبية والبصرية .

## Structural Properties Results

## 2-4 نتائج القياسات التركيبية

### X-Ray Diffraction (XRD)

### 1-2-4 حيود الأشعة السينية

أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن غشاء ثاني أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) المحضر بالترسيب بالليزر النبضي ذات تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline) وظهور طورين أحدهما ذي طور Brookite وفي اتجاه (120) وعرض منتصف قمة  $FWHM = 1.4^\circ$  والمسافة البينية  $d_{hkl}$  هي  $3.527\text{nm}$  وكانت ضعف الزاوية هي  $2\theta = 25.231^\circ$  أما الطور الثاني فهو طور Rutile وكان الاتجاه السائد له في اتجاه (111) و  $FWHM$  هي  $0.593^\circ$  و  $d_{hkl}$  هي  $3.249\text{nm}$  وكانت  $2\theta = 27.430^\circ$  وكما موضح في الشكل (1-4) والجدول (1-4) بالاعتماد على ظروف تحضير الأغشية الرقيقة.

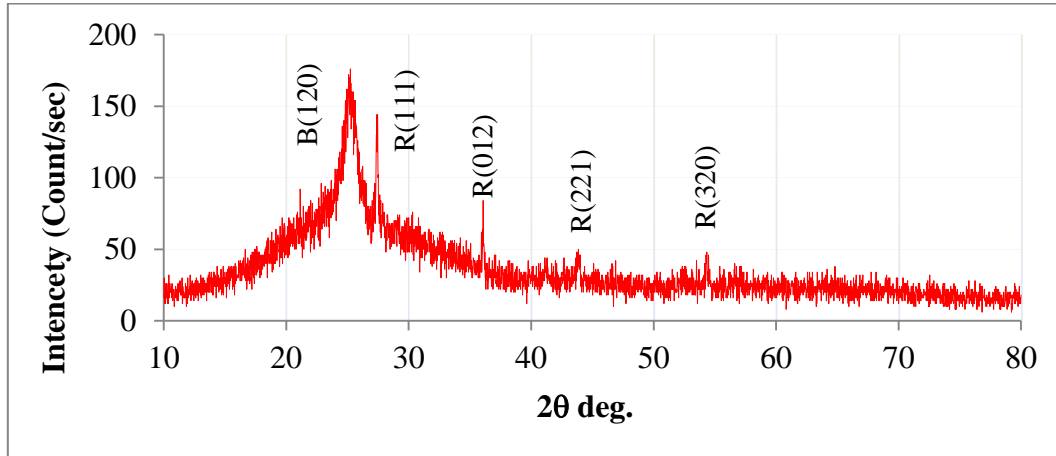
### Effect of Base Temperature

### 2-2-4 تأثير درجة حرارة الأساس

تؤدي درجة حرارة الأساس دوراً مهماً في تحديد تركيب أغشية ( $TiO_2$ ) المرسبة على قواعد زجاجية. يوضح الشكل (1-4) نتائج حيود الأشعة السينية للغشاء المرسب بدرجة حرارة أساس  $250^\circ\text{C}$  وكثافة طاقة  $0.08\text{J/cm}^2$  وضغط أوكسجين  $10^{-5}\text{mbar}$ . نلاحظ من الشكل (1-4) التركيب المتعدد التبلور (Polycrystalline) لغشاء ( $TiO_2$ ) المرسب عند درجة حرارة أساس  $250^\circ\text{C}$ . وعند درجة الحرارة المذكورة تظهر لدينا مستويات بلورية في طور Brookite في الاتجاه B(120) عند  $2\theta = 25.231^\circ$  والمستوي البلوري في طور Rutile في الاتجاه A(111) عند  $2\theta = 27.520^\circ$  كما هو موضح بالشكل (1-4)، وهذا يدل على تحول تركيب غشاء ( $TiO_2$ ) من الطور Brookite إلى الطور Rutile المستقر ونتائجنا هذه تتفق مع ما توصل إليه الباحث Inoue وجماعته [58]، حيث وجدوا أن زيادة انتشار الأوكسجين داخل الغشاء تؤدي إلى زيادة قوة الأصرة Ti-O.

وقد جرى حساب معدل الحجم البلوري (Crystallite size) بتطبيق المعادلة (2-2)، بالإضافة إلى حساب كثافة الانخلاع حسب المعادلة (3-2) والمطاوعة الميكروية من العلاقة (5-2) كما هو موضح بالجدول (1-4).





شكل (1-4) حيود الأشعة السينية لأغشية  $TiO_2$  النقية المحضرة باستخدام تقنية الليزر النبضي (PLD)

جدول (1-4) يبين نتائج حيود الأشعة السينية لأغشية  $TiO_2$  المحضرة بتقنية الليزر النبضي (PLD)

2θ (deg.)	$d_{hkl}$ (nm)	(hkl)	FWHM (deg.)	Crystallite Size (nm)	Micro strain ( $lin^{-2}m^{-4}$ )	dislocation density * $10^{-2}$ ( $lin m^{-2}$ )
25.231	3.527	B(120)	1.400	5.813	0.342	2.960
27.520	3.249	R(111)	0.593	13.860	0.144	0.520
36.087	2.487	R(012)	0.500	16.720	0.119	0.358
43.821	2.064	R(221)	0.460	18.610	0.107	0.289
54.306	1.688	R(320)	0.440	20.285	0.098	0.243

من خلال الجدول في أعلاه يمكن ملاحظة التغير الواضح في الحجم البلوري نتيجة لتحول الطور من Brookite في المستوي (120) إلى طور Rutile عند درجة حرارة الأساس  $250^{\circ}C$ ، حيث إن زيادة الحجم البلوري تشير إلى التغير في طور التركيب البلوري للغشاء وحدوث تحول في تركيبه والدليل على ذلك هو ظهور مستوي بلوري جديد R(111). كذلك نلاحظ انخفاض القمة للمستوي مع نقصان كبير في عرض منتصف القمة (FWHM) مما يعني زيادة في الحجم البلوري للغشاء.

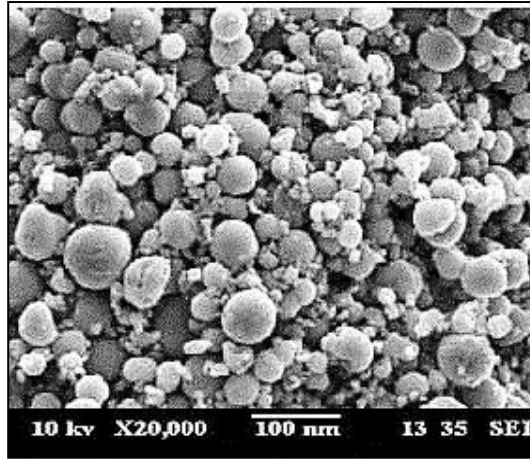
### 3-2-4 قياسات المجهر الإلكتروني الماسح

#### Scanning Electronic Microscope Measurement (SEM)

يوضح الشكل (2-4) صورة غشاء  $(TiO_2)$  باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح المرسب تحت

درجة حرارة  $250^{\circ}C$  وضغط أوكسجين  $10^{-5}$  mbar وكثافة طاقة ليزر  $0.08 J/cm^2$ .

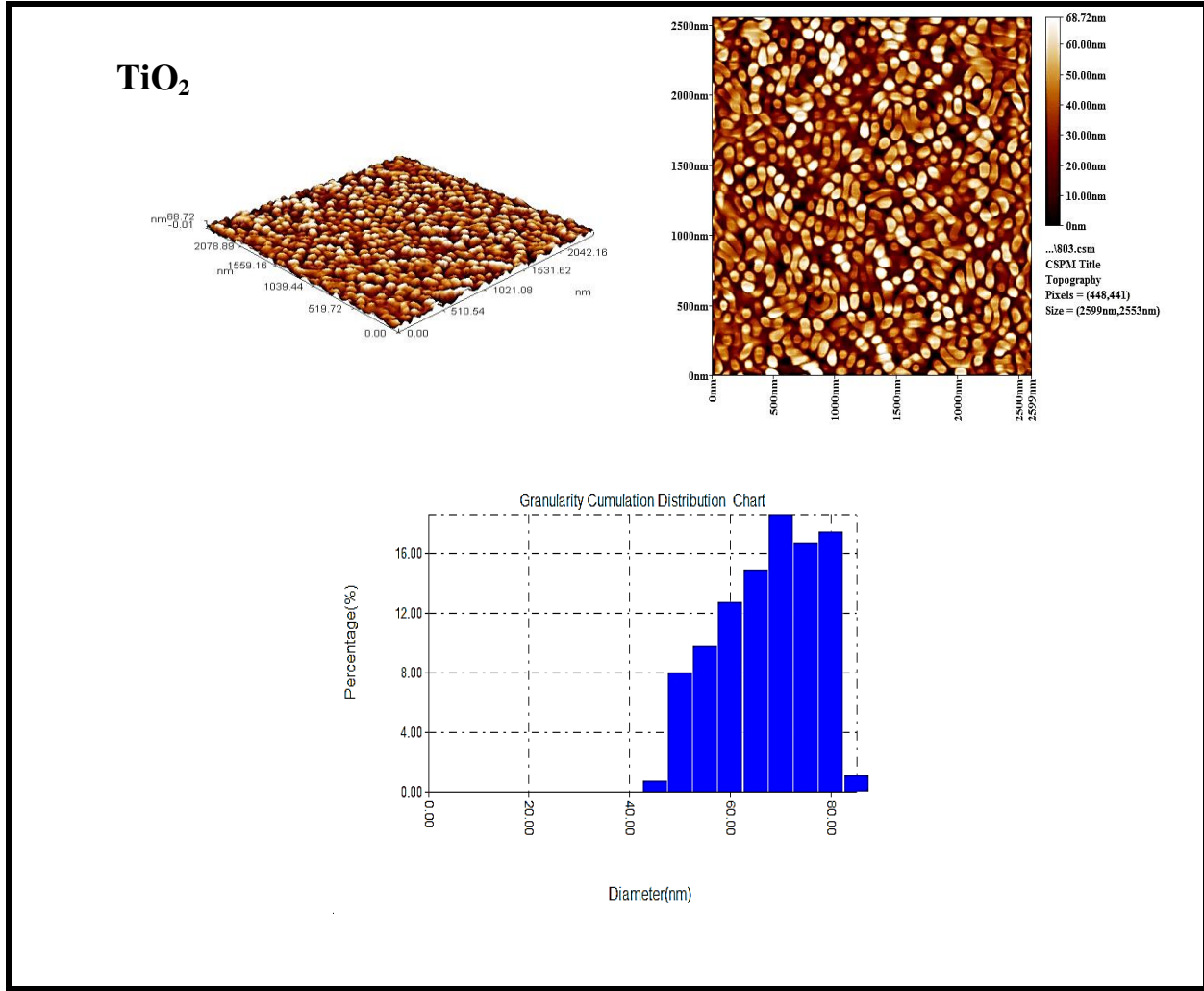
يتضح من خلال الشكل أن سطح غشاء ( $\text{TiO}_2$ ) يكون خالي من الفجوات. عند درجة حرارة  $250^\circ\text{C}$  فإن حجم حبيبات الغشاء تزداد مع زيادة حجم كل حبيبة. ويعود السبب في ذلك إلى أن الحجم البلوري الابتدائي للطورين Brookite و Rutile يزداد بارتفاع درجة حرارة الأساس بالإضافة إلى إن زيادة عدد نبضات الليزر يزيد من تجمع الجزيئات مع بعضها البعض، وبالتالي يكون حجم الجزيئات المتجمعة أكبر. ويبلغ متوسط الحجم الحبيبي الذي جرى حسابه حسب قياسات (SEM) هي  $33\text{ nm}$  كما هو مبين بالجدول (3-4).



شكل (2-4) صورة SEM لغشاء  $\text{TiO}_2$  المحضر بتقنية الليزر النبضي (PLD)

#### 4-2-4 قياسات مجهر القوة الذرية (AFM) Atomic Force Microscope Measurements

يبين الشكل (3-4) صور (AFM) لغشاء ( $\text{TiO}_2$ ) المرسب بدرجات حرارة أساس  $250^\circ\text{C}$  وبضغط أوكسجين  $10^{-5}\text{ mbar}$  وكثافة طاقة ليزر  $0.08\text{ J/cm}^2$ ، حيث تظهر صورة (AFM) إن الغشاء يكون أكثر تجانساً. ونلاحظ الحجم الحبيبي  $(30.55)\text{ nm}$  وكذلك إن مقدار خشونة السطح  $(11.8)\text{ nm}$  وإن مقدار متوسط جذر مربع الخشونة (RMS) هو  $(14.3)\text{ nm}$ ، حيث إن درجة حرارة الأساس تؤثر على طبوغرافية السطح، ويعود السبب في ذلك إلى أن تحركية الذرات تكون قليلة عند درجة حرارة  $250^\circ\text{C}$  وبذلك تكون الجزر قريبة من بعضها البعض فيكون الغشاء أكثر تجانساً وهذا يتفق مع ما توصل إليه الباحث Korotcenkov وجماعته [58]، ويبين الجدول (3-4) مقارنة للحجم الحبيبي بين قياسات التقنيات الثلاث (XRD) و (SEM) و (AFM) للجزيئات.



شكل (3-4) صور AFM لغشاء TiO<sub>2</sub> المحضر بتقنية الليزر النبضي (PLD)

جدول (3-4) يبين الخصائص تركيبية والطوغرافية لأغشية TiO<sub>2</sub> المحضرة بتقنية الليزر النبضي وكثافة طاقة ليزر 0.08 J/cm<sup>2</sup>.

العينة TiO <sub>2</sub>	الحجم البلوري حسب قياسات XRD (nm)	الحجم الحبيبي حسب قياسات SEM (nm)	الحجم الحبيبي حسب قياسات AFM (nm)	خشونة السطح RA(nm)	RMS(nm)
	15.1	33	30.55	11.8	14.3

### Optical Properties

### 3-4 الخصائص البصرية

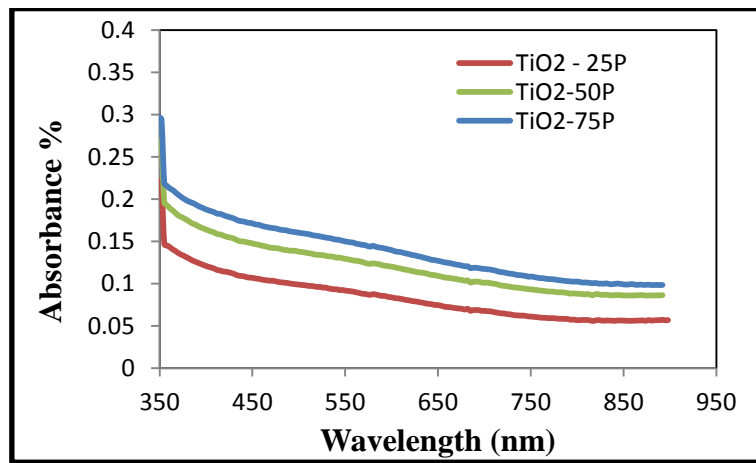
تعد الخصائص البصرية من الخصائص المهمة والتي يعول عليها كثيراً في تحديد تطبيقات الأغشية الرقيقة والتي يمكن اعتمادها أيضاً لحساب العديد من الثوابت البصرية مثل معامل الامتصاص ومعامل

الانكسار ومعامل الخمود وثابت العزل الكهربائي جزئية الحقيقي والخيالي ، وفي قياساتنا درست الخصائص البصرية لأغشية ثاني اوكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) المحضرة بظروف مختلفة وذلك بالاعتماد على طيفي الامتصاصية و النفاذية.

### Absorption Spectrum

### 1-3-4 طيف الامتصاصية

يبين الشكل (4-4) طيف الامتصاصية كدالة لتغير الطول الموجي للمدى من (350-950) nm لأغشية ( $TiO_2$ ) المرسبة على قواعد زجاجية بظروف تحضير مختلفة . حيث نلاحظ إن قيمة الامتصاصية تقل مع ازدياد الطول الموجي ، ونجد إن قيمة الامتصاصية تتناقص بشكل قليل في منطقة الطاقات الواطئة ( الأطوال الموجية العالية ) بينما تزداد قيمة الامتصاصية بصورة كبيرة في منطقة الطاقات العالية ( الأطوال الموجية القصيرة ) ، زيادة عدد نبضات الليزر لها تأثير ملحوظ في امتصاصية الأغشية المحضرة إذ يبين الشكل (4-4) انخفاض في الامتصاصية بزيادة عدد النبضات بسبب ازدياد النفاذية البصرية وهذا بسبب زيادة الحجم الحبيبي وخشونة السطح ولهذا فإن الغشاء المحضر بدرجة حرارة أساس  $250^{\circ}C$  يظهر أعلى قيمة للامتصاصية .



شكل (4-4) طيف الامتصاصية لأغشية  $TiO_2$  المحضرة باختلاف عدد نبضات الليزر وبضغط اوكسجين  $10^{-5}$  mbar ودرجة حرارة  $250^{\circ}C$  وكثافة طاقة الليزر  $0.08J/cm^2$  وباستخدام تقنية الليزر النبضي (PLD)

$10^{-5}$

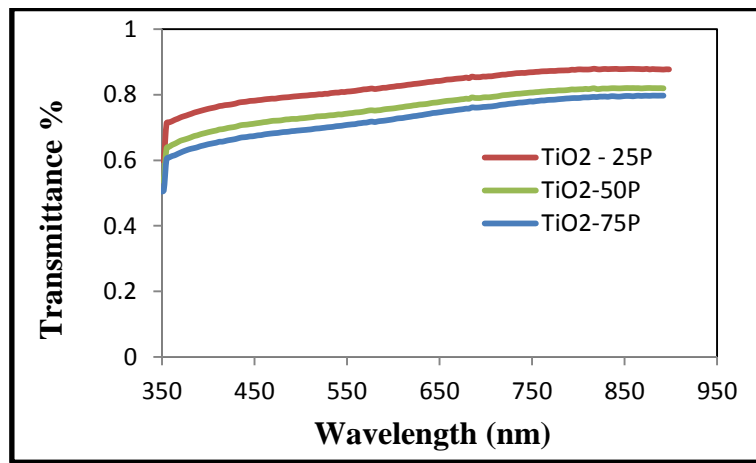
كذلك نلاحظ من الشكل السابق أن حافة الامتصاص تظهر إزاحة نحو المنطقة تحت الحمراء (Red region shift) مع ظروف التحضير المختلفة وهناك سببان لذلك وهما زيادة الحجم البلوري

بالإضافة إلى تحول طور الغشاء من Brookite إلى Rutile وهذا بدوره يؤدي إلى انخفاض في فجوة الطاقة.

### Transmittance Spectrum

### 2-3-4 طيف النفاذية

يوضح الشكل (5-4) طيف النفاذية كدالة لتغير الطول الموجي للمدى بين (350-950) nm لأغشية (TiO<sub>2</sub>) المرسبة على قواعد زجاجية بدرجة حرارة أساس 250 °C بثبوت ظروف التبخير الأخرى المتمثلة بضغط أوكسجين (10<sup>-5</sup>)mbar وكثافة طاقة الليزر 0.08 J/cm<sup>2</sup>. نلاحظ أن نفاذية غشاء (TiO<sub>2</sub>) تزداد كلما أزداد الطول الموجي حيث إن معدل نفاذية الغشاء تجاوزت (80%) في المنطقة المرئية والقريبة من الأشعة تحت الحمراء للأغشية المرسبة بدرجة حرارة أساس 250 °C، مما يشير إلى إمكانية استخدام أغشية (TiO<sub>2</sub>) كمواد في الخلايا الشمسية. ومن الجدير بالذكر إن طيف النفاذية للأغشية يعتمد على التركيب البلوري للمادة وعلى سمك الغشاء. نلاحظ عدم وجود تذبذبات في المدى (400-900) nm يشير إلى إن الأغشية رقيقة جداً، وهذا يتفق مع النتائج التي حصل عليها Caricatoa وجماعته [59].



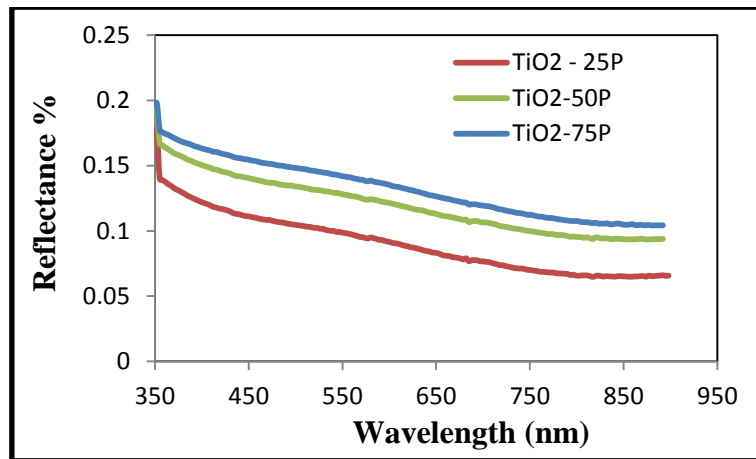
شكل (5-4) طيف النفاذية لأغشية TiO<sub>2</sub> المحضرة باختلاف عدد نبضات الليزر وبضغط أوكسجين 10<sup>-5</sup> mbar ودرجة حرارة 250 °C وكثافة طاقة الليزر 0.08 J/cm<sup>2</sup> وباستخدام تقنية الليزر النبضي (PLD)

### Reflectance Spectrum

### 3-3-4 طيف الانعكاسية

تعرف الانعكاسية بأنها النسبة بين مقدار الأشعة المنعكسة في أثناء سقوط الإشعاع على سطح الغشاء الرقيق إلى مقدار الإشعاع الساقط. تم حساب الانعكاسية من طيف الامتصاصية والنفاذية، وبموجب قانون حفظ الطاقة حسب العلاقة (2-26).

الشكل (4-6) يبين تغير الانعكاسية لأغشية ثاني أكسيد التيتانيوم ( $\text{TiO}_2$ ) كدالة للطول الموجي ضمن المدى الطيفي من (350 950) nm ، اذ نلاحظ أن الانعكاسية تزداد بزيادة عدد نبضات الليزر وتنخفض تدريجياً بزيادة الطول الموجي وتكون أعلى قيمة للانعكاسية عند الطول الموجي (350) nm ، وتفسير ذلك يعود لكون الامتصاصية قليلة جداً عند الأطوال الموجية العالية ولكن عند الأطوال الموجية الواطئة سوف تزداد الامتصاصية نتيجة الانتقالات الالكترونية بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل مما يسبب زيادة في قيم الانعكاسية. بالإضافة الى ذلك ان التلدين يؤدي الى تناقص قيم الانعكاسية ، ويمكن تفسير ذلك بان سطوح الأغشية تأثرت بشكل كبير عند إجراء التلدين.



شكل (4-6) طيف الانعكاسية لأغشية  $\text{TiO}_2$  المحضرة باختلاف عدد نبضات الليزر وبضغط اوكسجين  $10^5$  mbar ودرجة حرارة  $250^\circ\text{C}$  وكثافة طاقة الليزر  $0.08\text{J}/\text{cm}^2$  وباستخدام تقنية الليزر النبضي (PLD)

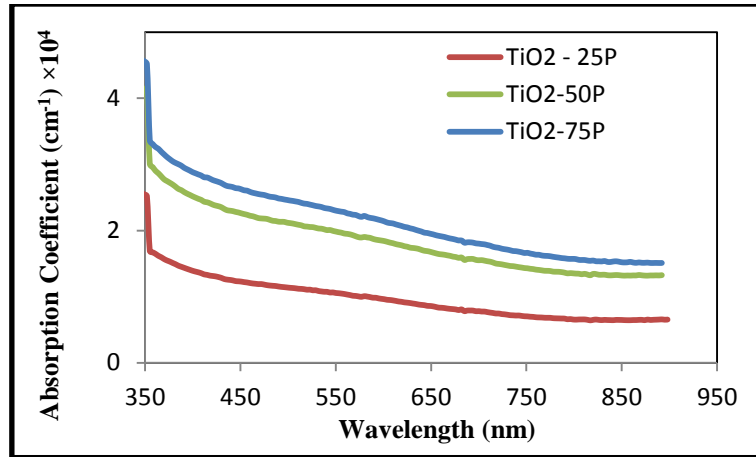
#### Absorption Coefficient Measurement

#### 4-3-4 حساب معامل الامتصاص

يعرف معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) بأنه قياس لنسبة الخسارة في الضوء من الحزمة الساقطة مباشرة خلال سمك معين . يوضح الشكل (4-7) معامل الامتصاص لأغشية ( $\text{TiO}_2$ ) كدالة للطول الموجي للمدى بين (350-950) nm والمرسبة على قواعد زجاجية بظروف تحضير مختلفة. وكما هو واضح من الشكل فإن قيمة معامل الامتصاص أكبر من ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) للطول

الموجي nm (350) ، وإن هذه القيمة تنخفض مع زيادة الأطوال الموجية وهذا يساعد على توقع حدوث انتقالات الكترونية غير مباشرة ضمن مدى الأطوال الموجية من (750 - 950) .

من الشكل (6-4) نجد أن غشاء (TiO<sub>2</sub>) عند درجة حرارة 250 °C يمتلك معامل امتصاص قيمته  $(4.52 \times 10^4) \text{ cm}^{-1}$  عند عدد نبضات ليزر (25) وعند طول موجي nm (350) .

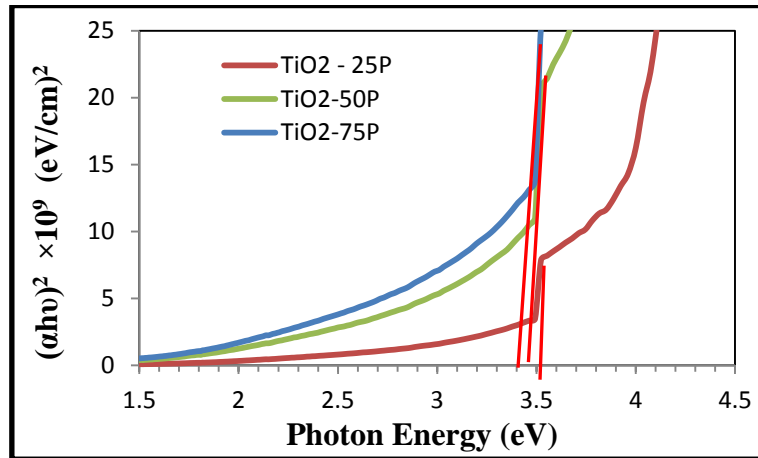


شكل (7-4) معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي لأغشية TiO<sub>2</sub> المحضرة باختلاف عدد نبضات الليزر وبضغط اوكسجين  $10^{-5} \text{ mbar}$  ودرجة حرارة 250 °C وكثافة طاقة الليزر  $0.08 \text{ J/cm}^2$  وباستخدام تقنية الليزر النبضي (PLD)

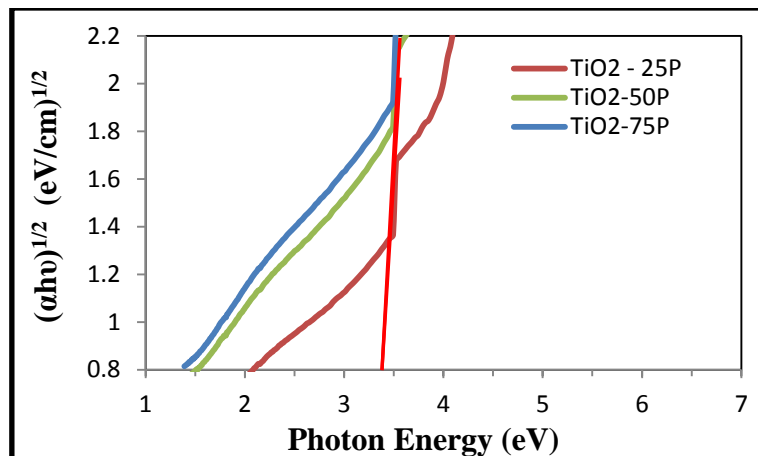
#### Optical Energy Gap Measurement

#### 5-3-4 حساب فجوة الطاقة البصرية

تعتبر فجوة الطاقة البصرية من أهم الثوابت في فيزياء أشباه الموصلات، إذ يعتمد على قيمة هذا الثابت استخدام شبه الموصل في التطبيقات البصرية والالكترونية . وتعتمد قيمة فجوة الطاقة على التركيب البلوري للمادة ويمكن تحديد قيمة فجوة الطاقة ( $E_g$ ) من خلال معرفة قيمة معامل الامتصاص وطاقة الفوتون الساقط . من خلال رسم المنحني البياني بين  $(\alpha h\nu)^2$  و  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  على المحور الصادي مع  $(h\nu)$  على المحور السيني ومن تقاطع مماس المنحني مع محور  $(h\nu)$ ، فإن نقطة التقاطع هذه تمثل قيمة فجوة الطاقة ، والشكلين (8-4) ، (9-4) تبيين تحديد قيم فجوة الطاقة المباشرة وغير المباشرة على التوالي لأغشية (TiO<sub>2</sub>) المحضرة بظروف تحضير مختلفة. والجدول (4-4) يبين قيم فجوة الطاقة للغشاء اعتماداً على ظروف تحضيره .



شكل (8-4) العلاقة بين  $(\alpha hv)^2$  وطاقة الفوتون  $(hv)$  لأغشية  $TiO_2$  المحضرة باختلاف عدد نبضات الليزر وبضغط اوكسجين  $10^{-5}$  mbar ودرجة حرارة  $250^\circ C$  وكثافة طاقة الليزر  $0.08 J/cm^2$  وباستخدام تقنية الليزر النبضي (PLD)



شكل (9-4) العلاقة بين  $(\alpha hv)^{1/2}$  وطاقة الفوتون  $(hv)$  لأغشية  $TiO_2$  المحضرة باختلاف عدد نبضات الليزر وبضغط اوكسجين  $10^{-5}$  mbar ودرجة حرارة  $250^\circ C$  وكثافة طاقة الليزر  $0.08 J/cm^2$  وباستخدام تقنية الليزر النبضي (PLD)

نلاحظ من الشكل (8-4) والجدول (4-4) أن زيادة عدد نبضات الليزر تقلل من قيم فجوة الطاقة المباشرة ، وإن سبب هذه الزيادة في فجوة الطاقة يعزى إلى تحسن الخصائص التركيبية لغشاء  $(TiO_2)$  حيث إن زيادة عدد نبضات الليزر تؤدي إلى زيادة المستويات الموضعية وبالتالي ينخفض التركيب البلوري للغشاء وتنخفض فجوة الطاقة كما موضح في الجدول (4-4) ، بينما لا تتأثر فجوة الطاقة غير المباشرة بزيادة عدد نبضات الليزر وهذا ما أكدته فحوصات الأشعة السينية.



جدول (4-4) قياسات فجوة الطاقة البصرية المباشرة وغير المباشرة لأغشية ثاني أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  النقية

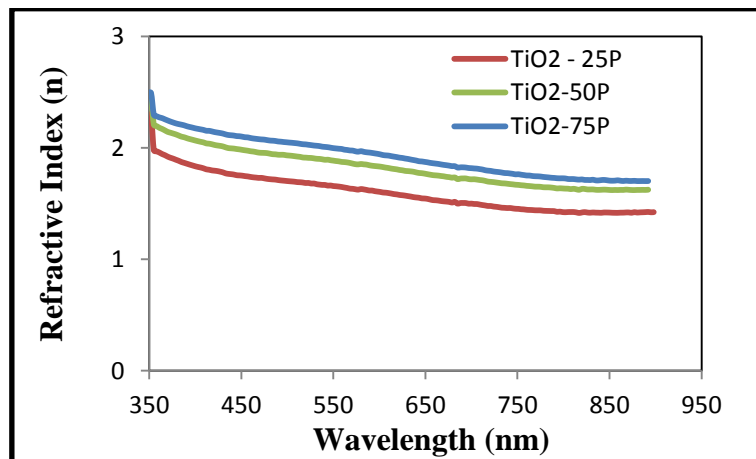
العينات	فجوة الطاقة البصرية المباشرة (eV)	فجوة الطاقة البصرية غير المباشرة (eV)
$TiO_2 - 25P$	3.5	3.45
$TiO_2 - 50P$	3.45	3.45
$TiO_2 - 75P$	3.4	3.45

### Refractive Index

### 4-3-6 حساب معامل الانكسار

ترتبط انعكاسية الغشاء مع معامل الانكسار حسب المعادلة (2 - 24) ومنها يمكن حساب معامل الانكسار حسب المعادلة (2-25).

الشكل (4-10) يبين تغير معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لأغشية ثاني أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) ، ومنه نلاحظ زيادة معامل الانكسار بزيادة عدد نبضات الليزر وينخفض مع زيادة الطول الموجي حيث ان أقصى معامل انكسار عند الطول الموجي (350) nm. كما نلاحظ أن تغير منحنيات معامل الانكسار من حيث الشكل العام شبيهة نوعاً ما بتغير منحنيات الانعكاسية مع الطول الموجي.



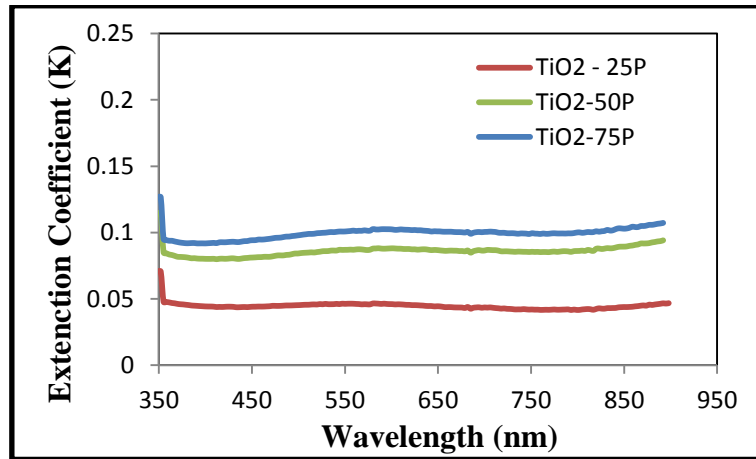
شكل (4-10) معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لأغشية  $TiO_2$  المحضرة باختلاف عدد نبضات الليزر وبضغط اوكسجين  $10^{-5}$  mbar ودرجة حرارة  $250^\circ C$  وكثافة طاقة الليزر  $0.08J/cm^2$  وباستخدام تقنية الليزر النبضي (PLD)

### Extinction Coefficient

### 4-3-7 حساب معامل الخمود

يمثل معامل الخمود كمية الطاقة الممتصة من الغشاء الرقيق، كما يمثل الجزء الخيالي من معامل الانكسار المعقد (Complex Refractive Index) المعروف بـ (معامل الخمود  $k_0$ ) ، ويرتبط معامل الخمود بمعامل الامتصاص حسب العلاقة (2 - 27) والتي من خلالها يُحسب معامل الخمود للأغشية المحضرة.

الشكل (4-11) يبين علاقة تغير معامل الخمود كدالة للطول الموجي لأغشية ثاني أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) المحضرة تحت ظروف معينة. إذ نلاحظ ان هناك زيادة لقيم معامل الخمود بزيادة عدد نبضات الليزر بمقدار وهناك انخفاض في قيم معامل الخمود بزيادة الطول الموجي ونلاحظ اقصى قيمة لمعامل الخمود عند الطول الموجي (350) nm وهذه الزيادة تدل على حدوث انتقالات إلكترونية بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل والتي أدت إلى زيادة معامل الامتصاص ومن ثمَّ زيادة واضحة في معامل الخمود حسب المعادلة (2 - 27).



شكل (4-11) معامل الخمود كدالة للطول الموجي لأغشية  $TiO_2$  المحضرة باختلاف عدد نبضات الليزر وبضغط اوكسجين  $10^{-5}$  mbar ودرجة حرارة  $250^\circ C$  وكثافة طاقة الليزر  $0.08J/cm^2$  وباستخدام تقنية الليزر النبضي (PLD)

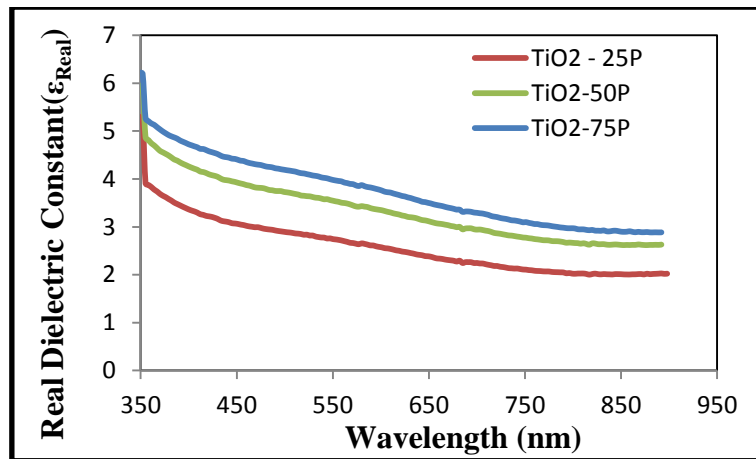
### Dielectric Constant

### 8-3-4 حساب ثابت العزل الكهربائي

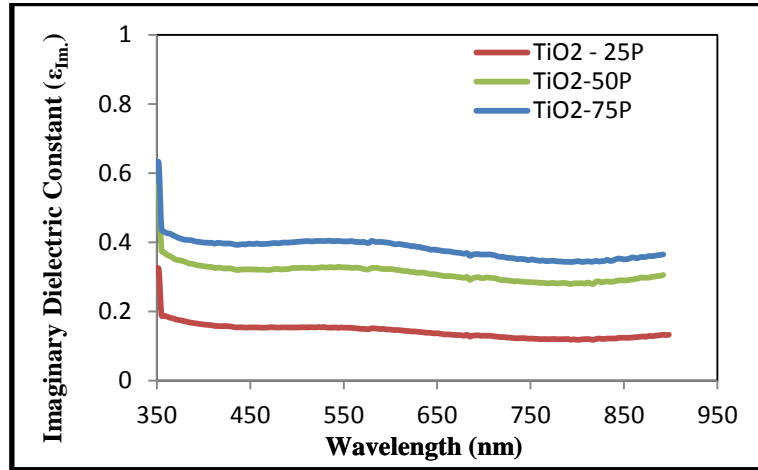
إن التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط يكون بسبب عملية امتصاص الطاقة في المادة ، ومن ثم حصول عملية استقطاب (Polarization) لشحنات ذلك الوسط . إن هذا الاستقطاب يوصف عادة بثابت العزل الكهربائي المعقد ( $\epsilon$ ).

يبين الشكل (4-12) تغير الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي كدالة للطول الموجي للفوتون الساقط لأغشية ( $\text{TiO}_2$ ) المحضرة بظروف معينة، إذ نلاحظ أن المنحنيات تشبه إلى حد ما سلوك معامل الانكسار وذلك وفقا للمعادلة (2-23). يدعى ثابت العزل الخيالي أحيانا بمعامل العزل الكهربائي (Dielectric factor) وهو يشير إلى مقدار الفقد في طاقة الموجة الكهرومغناطيسية عند محاولة مركبتها الكهربائية توجيه ثنائيات القطب (Dipoles) في المادة باتجاه المجال المسلط للموجة، وعند محاولة استجابة ثنائيات القطب للموجة الساقطة فإن ارتباطها بالذرات يعيق هذه الاستجابة ويعمل على جعل الثنائيات تتخلف بالطور عن المركبة الكهربائية للمجال مما يسبب خسائر في القدرة.

يبين الشكل (4-13) تغير الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي كدالة للطول الموجي للفوتون الساقط لأغشية ( $\text{TiO}_2$ ) المحضرة بظروف معينة حيث نلاحظ إن سلوك المنحنيات يشبه إلى حد ما سلوك معامل الخمود.



شكل (4-12) ثابت العزل الحقيقي كدالة للطول الموجي لأغشية  $\text{TiO}_2$  المحضرة باختلاف عدد نبضات الليزر وبضغط اوكسجين  $10^{-5}$  mbar ودرجة حرارة  $250^\circ\text{C}$  وكثافة طاقة الليزر  $0.08\text{J}/\text{cm}^2$  وباستخدام تقنية الليزر النبضي (PLD)

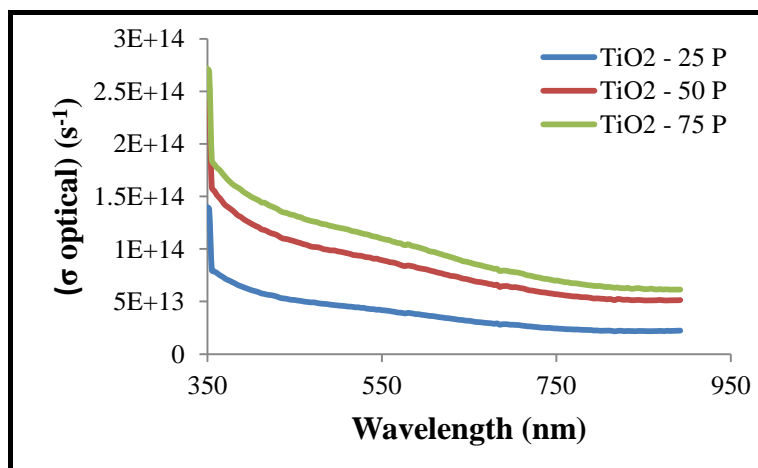


شكل (13-4) ثابت العزل الخيالي كدالة للطول الموجي لأغشية TiO<sub>2</sub> المحضرة باختلاف عدد نبضات الليزر وبضغط اوكسجين 10<sup>-5</sup> mbar ودرجة حرارة 250 °C وكثافة طاقة الليزر 0.08J/cm<sup>2</sup> وباستخدام تقنية الليزر النبضي (PLD)

### Optical Conductivity

### 9-3-4 حساب التوصيلية البصرية

تم حساب التوصيلية البصرية حسب المعادلة (2-34). الشكل (4 - 14) يبين تغير التوصيلية البصرية كدالة للطول الموجي لطاقة الفوتون الساقط لغشاء ثاني اوكسيد التيتانيوم (TiO<sub>2</sub>) ، ونلاحظ ان قيمها تزداد بزيادة عدد نبضات الليزر وتنخفض بزيادة الطول الموجي وتكون اقصى توصيلية عند الطول الموجي 350 nm وعند عدد نبضات (75) وكانت  $(2.69) \times 10^{14} S^{-1}$ .



شكل (14-4) التوصيلية البصرية كدالة للطول الموجي لأغشية TiO<sub>2</sub> المحضرة باختلاف عدد نبضات الليزر وبضغط اوكسجين 10<sup>-5</sup> mbar ودرجة حرارة 250 °C وكثافة طاقة الليزر 0.08J/cm<sup>2</sup> وباستخدام تقنية الليزر النبضي (PLD)

## Conclusions

## 4-4 الاستنتاجات

- 1- نفاذية أغشية  $TiO_2$  تظهر قيماً أكبر من (80%) للضوء المرئي والقريب من الأشعة تحت الحمراء عند ظروف تحضير معينة ، ولهذا السبب تستخدم أغشية  $TiO_2$  كنواتج للخلايا الشمسية .
- 2- تمتلك الأغشية فجوة طاقة مباشرة مقدارها  $3.5 \text{ eV}$  وتنخفض بزيادة عدد نبضات الليزر وفجوة طاقة غير مباشرة مقدارها  $3.45 \text{ eV}$  ولا تتأثر بزيادة عدد نبضات الليزر عند درجة حرارة أساس  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  وضغط أوكسجين  $10^{-5} \text{ mbar}$  وكثافة طاقة ليزر  $0.08 \text{ J/cm}^2$ .

## Future Projects

## 4-5 المشاريع المستقبلية

- 1- دراسة الخصائص الكهربائية لأغشية ثاني اوكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) .
- 2- تحضير أغشية ثاني اوكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) كمتحسسات للغازات السامة مثل  $CO$  ،  $NO$  و  $NO_2$  .
- 3- تحضير أغشية ثاني اوكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) كخلايا شمسية .



References

المصادر



References

- [1] T.J.Coutts , Simone ,J.G "Hand Book of Thin Film Device", Edited by, Academic Press ,New York (1971).
- [2] K.D.Lever , "Thin Films " London (1978).
- [3] Francisco , E.Bermejo , M.Garcia Baonza , V.Gerward and L.Recio , "Spinodal Equation of State for Rutile TiO<sub>2</sub>", Physical Review B.1-064110 (6) 67 , (2003).
- [4] M. Walczak , E.L. Papadopoulou , M. Sanz , A. Manousaki , J.F. Marco , M. Castillejo, "Structural and morphological characterization of TiO<sub>2</sub> nanostructured films grown by nanosecond pulsed laser deposition " Applied Surface Science. ,Vol. 31 , p.250 , (2008) .
- [5] Anna Paola Caricato , Armando Luches and Roberto Rella, "Nanopartical Thin Films for Gas Sensor Prepared by Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation", Sensors , p.2682 , (2009) .
- [6] هبة سلام طارق ، " تحضير أغشية اكاسيد النحاس CuO و Cu<sub>2</sub>O بواسطة الليزر ودراسة خصائصها التركيبية والبصرية " ، قسم العلوم التطبيقية في الجامعة التكنولوجية ، أطروحة ماجستير ، (2009) .
- [7] H.Lin , Demin Wang and C.P.Huang , "Photocatalytic Activity of Pulsed Laser Deposited TiO<sub>2</sub> Thin Films" , Department of Civil and Environmental Engineering , University of Delaware , Newark , USA , (2007) .
- [8] M.Stamate and I.Vascan , "Variable Optical Band Gap for TiO<sub>2</sub> Thin Films Deposited in a D.C.Magnetron Sputtering System" , Fizica Starii Condensate , pp.(173-175) , (1999) .
- [9] Kishor Karki , K.I.Gnanasekar and B.Rambabu "Nanostructure Semiconductor Oxide Powders and Thin Films for Gas Sensors" Appl. Sur. Sci. ,Vol. 399, p. (193-195), (2006) .
- [10] C.R Phipps, Jr., T. P. Turner, R.F. Harrison, G.W. York, W.Z. Osborne, G.K. Anderson, X.F. Corlis, L.C. Haynes, H. S. Steele, and Spicochi and

- T.R. King , "Impulse Coupling to Targets in Vacuum by KrF, HF and CO<sub>2</sub> Single –Pulse Laser", J. Appl. Phys. ,Vol. 643 , p. 1083 (1988) .
- [11] R.S. Rusu and G .I. Rusu , "On the Electrical Properties of TiO<sub>2</sub> Thin Film" , Journal of Optoelectronics and Advanced Materials ,Vol. 7 , p234 , ( 2005) .
- [12] W. D. Broewn and W.W.Grannemann , "C-V Characteristics of Metal - Titanium Dioxide-Silicon Capacitors" , Solid-State Electronics ,Vol. 21 , pp.(837-846) , (1977) .
- [13] M. Lottiaux , C.Boulesteix , G.Nihoul , F. Varnier , F. Flory , R. Galindo and E. Pelletier , " Morphology and Structure of TiO<sub>2</sub> Thin Layers v.s Thickness and Substrate Temperature", Thin Solid Films ,Vol. 170, pp.(107-126) , (1989) .
- [14] L. Escobar-Alarcon, E. Haro-Poniatowski, M. A. Camacho-Lopez, M. Fernandez-Guasti, J. Jimenez- Jarquim and A. Sanchez-Pineda, "Structural Characterization of TiO<sub>2</sub> Thin Films Obtained by Pulsed Laser Deposition", Applied Surface Science ,Vol. 137 , pp.(38-44) , (1999).
- [15] Mona P. Moret , Richard Zallen , Dilip P. Vijay and Seshhu B. Desu , "Brookite-Rich Titania Films Made by Pulsed Laser Deposition", Thin Solid Films ,Vol. 366 , pp.(8-10) , (2000) .
- [16] D. Mardare and G. I. Rusu , "The Structure and Optical Dielectric Constants of TiO<sub>2</sub> Sputtered Thin Films", Journal of Optoelectronics and Advanced Materials ,Vol. 3 , No.1 , pp.(95-100) , (2001) .
- [17] D. Dzibrou , A.M. Grishin and H. Kawasaki , " Pulsed laser deposited TiO<sub>2</sub> Films: Tailoring optical properties " , Thin Solid Films ,Vol. 316, pp. (6697–6701) , (2002) .
- [18] A. K. Sharma , R. K. Thareja , Ulrike Willer and Wolfgang Schade , "Phase Transformation in Room Temperature Pulsed Laser Deposited TiO<sub>2</sub> Thin Films", Applied Surface Science ,Vol. 206 , pp.(137-148) , (2003) .



- [19] Sin-iti Kitazawa , Yeongsoo Choi and Shunya Yamamoto , "In Situ Optical Spectroscopy of PLD of Nano-Structured TiO<sub>2</sub>", Vacuum ,Vol. 74 , pp.(637-642) , (2004) .
- [20] Yoshiaki Suda, Hiroharu Kawasaki, Tsuyoshi Ueda and Tamiko Ohshima, " Preparation of High Quality Nitrogen Doped TiO<sub>2</sub> Thin Film as a Photocatalyst Using a Pulsed Laser Deposition Method", Thin Solid Films, Vol. 454 , p.162 , (2004) .
- [21] Tamiko Ohshima , Shouta Nakashima , Tsuyoshi Ueda , Hiroharu Kawasaki , Yoshiaki Suda and Kenji Ebihara , " Laser Ablated Plasma Plume Characteristics for Photocatalyst TiO<sub>2</sub> Thin Films Preparation " , Thin Solid Films ,Vol. 319 , pp. (6880–6883) , (2005) .
- [22] Dongsum Yoo , Ilgon Kim , Sangsoo Kim , Chang Hie Hahn , Changyu Lee and Seongjin Cho , "Effect of Annealing Temperature and Method on Structural and Optical Properties of TiO<sub>2</sub> Films Prepared by RF Magnetron Sputtering at Room Temperature", Applied Surface Science ,Vol. 253 , pp.(3888-3892) , (2007) .
- [23] M. Hemissi and H.Amardjia-Adnani , "Optical and Structural Properties of Titanium Oxide Thin Films Prepared by Sol-Gel Method" , Journal of Nanomaterials and Biostructures ,Vol. 2 , No.4 , pp.(299-305) , (2007) .
- [24] S. Sankar and K. G. Gopchandran , "Effect of Annealing on the Structural , Electrical and Optical Properties of Nanostructured TiO<sub>2</sub> Thin Films" , Cryst. Res. Technol ,Vol. 44 , No.9 , pp.(989-994) , (2009) .
- [25] Gaurav Shukia , Pratima K.Mishra and Alikea Khare , " Effect of Annealing and O<sub>2</sub> Pressure on Structural and Optical Properties of Pulsed Laser Deposited TiO<sub>2</sub> Thin Film " , Journal of Alloys and Compounds ,Vol. 489 , pp.(246-251) , (2010) .
- [26] C. Kittel , "Introduction to solid state physics" ,6th. Edition , Wiley,(1986).

- [27] P. J. Brown and j. B. Forsyth, "The crystal structure of solid", Arnold,(1973).
- [28] أس. أم. زي، "نبائط أشباه الموصلات فيزياء وتقنية" ، دار الحكمة للطباعة والنشر (الموصل)، ترجمة د. فهد غالب حيالي ود. حسين على أحمد (1990).
- [29] B.L. Mattes, "Polycrystalline and Amorphous thin films and devices", Academic Press, (1980).
- [30] D. A. Neamen , " Semiconductor Physics and Devices", University of New Mexico , (1992).
- [31] S. Franssila , "Introduction to Microfabrication" , West Sussex , England , John Wiley and Sons Ltd , (2004).
- [32] C. Kittel , "Introduction to solid state physics", John Wiley and sons , 5th Edition, (1986).
- [33] W. D. Callister , " Materials Science and Engineering" , 4th Edition , (1997).
- [34] D.K. Dwivedi, Dayashankar, Maheshwar Dubey, "Effect Of Annealing On The Structural And Electrical Properties Of Cdte/Znte Heterojunction Thin Films", Rom. Journ. Phys., Vol. 55, Nos. 3–4, pp. (352–359), (2010).
- [35] L. Pawlowski "The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings", John Wiley and sons , 2nd. Edition, France , book, (2007).
- [36] Y.N.AL-Jammal , " Soild state physics", AL- Mousul University ,Arabic version , (1990).
- [37] M. G. Yousif, "Soild state physics" ,Vol.2, University of Baghdad book, (1989).
- [38] J. Pattar , S. N. Sawant , M. Nagaraja , N. Shashank , K. M. Balakrishna, G. Sanjeev and H. M. Mahesh , " Structural Optical and Electrical Properties of Vacuum Evaporated Indium Doped Zinc Telluride Thin Films", Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 4,pp. (369-376) , (2009).

- [39] M. Dhanam, R.R. prabhu and P.K. Manoj , "Investigations on chemical bath deposited Cadmium Selenide thin films" , Materials Ch and Phy, Vol. 107, pp. (289-296), (2008).
- [40] S. Dimitriev , "Understanding Semiconductor Devices", Griffth University, New York, Oxford, (2000).
- [41] F. Scholz , "Compound Semiconductors", book, (2009).
- [42] M. G. Yousif, "Soild state physics" ,Vol.1, University of Baghdad book, (1989).
- [43] J. I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", Prentice-Hall, New Jersey, (1971).
- [44] A. H. Clark, "Optical properties of polycrystalline and amorphous thin films and devices " , edited by Laurece. L. Kazemerki, Academic press, (1960).
- [45] S. Ben , "Solid State Electronic Devices" , Hall International , Inc , U. S. A., (1990).
- [46] M. S. Dresselhaus , "Optical Properties of Solids", Part II , (1998).
- [47] Y. Sirotin ,Y. M. Shaskolskaya , "Fundamentals of crystal physics " , Mir Publishers , Moscow, (1982).
- [48] V. Kumar, G. S. Sandhu, T. P. Sharma, and M. Hussain , "Growth and Characterization of  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ -Sintered Films", Research Letters in Materials Science , (2007).
- [49] Li Jin , Yang Linyu , Jian Jikang , Zou Hua , and Sun Yanfei , " Effects of Sn-doping on morphology and optical properties of CdTe polycrystalline films", Journal of Semiconductors, Vol. 30, No. (10-11) , pp.(1577-1580), (2008).
- [50] G. Gordillo, F. Rojas and C. Calderón , " Optical characterization of Cd( $S_x,Te_{1-x}$ ) thin films deposited by evaporation", Superficies y Vacío , Vol. 16, No. 3 , pp.(30-33), ( 2003).

- [51] G. G. Rusu , M. Rusu , "Optical Behavior of Multilayered Cdte/Cu Thin Films Deposited By Stacked Layer Method" , J. of Opt. and Advanced Materials, Vol. 7, No. 2 , pp. (885 – 889) , ( 2005).
- [52] M. Marafi, F. El Akkad, B. Pradeep , "Properties of R.F. Sputtered Cadmium Telluride Thin Films " , Journal of Materials Science, Vol.14, pp. (21 – 26) , ( 2003).
- [53] S. Weng , M. Cocivera , "Preparation and Properties of Cadmium Telluride Prepared by a Three-Step Process" , Chem. Mater., Vol. 5, pp.(1577-1580), (1993).
- [54] J. D. Kraus, "Electromagnetic " , 3<sup>rd</sup> Ed. , Mc Graw-Hill, (1984).
- [55] د. رائد عبد الوهاب ، أ.د وليد خلف حمودي ، " تحسين الخصائص الكهربائية لكاشف سيليكوني ثنائي الوصلة" ، مجلة الهندسة والتكنولوجيا ، المجلد 23 ، العدد 5 ، رقم الصفحة (246 – 250) ، (2004).
- [56] د. رائد عبد الوهاب ، د وليد خلف حمودي ، " تصنيع و تحسين خصائص كاشف سيليكوني نوع ثنائي الوصلة " ، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، المجلد 20، العدد 4، رقم الصفحة (169 – 179) ، (2001).
- [57] Inoue , Yuasa and Okoshi , "Pd Doped TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by PLD for Gas Sensors Applications " , Applied surface science ,Vol. 319 , p. 686, (2006).
- [58] G. Korotcenkov , Sang Do Han and D. Fisher , " (Cu, Fe, Co, or Ni)-Doped TiO<sub>2</sub> Films Deposited by Spray Pyrolysis: Doping Influence on Thermal Stability of The Film Structure " , Materials Chemistry and Physics ,Vol. 113 , pp.(756–760) , (1997) .
- [59] A. P. Caricatoa , M. Catalanob , G. Ciccarelac , M. Martinoa , R. Rellab , F. Romanoa , J. Spadavecchiab , A. Taurinob , T. Tunnoa and D. Valerinia, " Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation for TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Thin Film Deposition", Journal of Nanomaterials and Biostructures ,Vol.1, No. 2 , pp. (43 – 47) , (2005) .

## Summary

TiO<sub>2</sub> films have been prepared by pulsed laser deposition using a Nd:YAG laser beam ( $\lambda=532$ ) nm , preparation on glass substrate with determine conditions including substrate temperature (250) °C , oxygen pressure  $10^{-5}$  mbar, laser energy density  $0.08 \text{ J/cm}^2$  , and number of laser pulses (25 , 50, and 75) then studying structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films preparing in this conditions.

Since TiO<sub>2</sub> films are highly dependent on the base temperature, we observed at 250 °C that the film structure turn from the Brookite phase to the stable Rutile phase. The surface topography was studied using a scanning electron microscopy (SEM) and an atomic force microscope (AFM).

The surface morphology of the deposits materials have been studied by using scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) the average grain size according to the measurements (SEM) is (33) nm. The AFM measurements have a grain size of 30.55 nm and the surface roughness is 11.8 nm and the average square root of the roughness (RMS) is 14.3 nm.

Optical properties were investigated by obtaining the transmittance spectrums in the UV-Visible regions as a function of wavelength. Transmittance results is upper than ~80% which makes these films suitable for solar cells applications. Direct energy gap value 3.5 eV and indirect 3.45 eV at substrate temperature 250 °C respectively at oxygen pressure  $10^{-5}$  mbar , laser energy density  $0.08 \text{ J/cm}^2$  , and number of laser pulses (25 , 50, and 75). we found that the direct optical energy gap value decreased with increasing number of laser pulses.

Also the optical constants such as refractive index, extinction coefficient and dielectric constant by two parts real and imaginary dielectric have been calculated for preparing film.

Ministry of Higher Education  
and Scientific Research  
University of Al- Qadisiyah  
College of Science  
Department of Environment



# **Study of Structural And Optical Properties of Dioxide Titanium**

**Research Submitted to the Department of Environment , College  
of Science , University of Al - Qadisiyah as Part of the  
Requirements Obtain a Degree Bachelor in Environmental  
Sciences**

**By**

**Saad Qais Hussein and Ali Abdel-Hussein Taha**

**Supervision**

**Dr. Saleem Hamza Al- Taweel**

**2018 A.D**

**1439A.H**