

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
جامعة قسنطينة 1  
كلية العلوم الدقيقة  
قسم الفيزياء

رقم التسجيل:.....  
السلسلة:.....

مذكرة

مقدمة لنيل شهادة الماجستير في الفيزياء

تخصص: علوم المواد

شعبة: خزفيات

العنوان

تحضير و دراسة الخصائص الفيزيائية للأنابيب  
النانومترية لأكسيد التيتانيوم  $TiO_2$

من طرف

هلور سارة

تاريخ المناقشة : 2013 / 05 / 09

أمام أعضاء لجنة المناقشة:

قسنطينة 1	رئيسا	أستاذ	صلاح الدين برامة
قسنطينة 1	مقرر	أستاذ	بن لحرش محمد الطاهر
قسنطينة 1	ممتحنا	أستاذ	محمد الصالح عيدة
قسنطينة 1	ممتحنا	أستاذ	زين الدين ويلي

## إهداء

أهدي هذا العمل المتواضع إلى أعظم الناس في نظري وأحب الناس إلى قلبي وأعذب صوتا تسمعه أذني والى من ينطق باسمها فتطوق ذراعها لحضنها إلى شمس تدفئني بحبها و تشعل نارا في قلبي لبعدها...إليك يا اخلي الناس أمي.

إليك يا أبي الغالي .

حفظكما الله و أطال في عمركما.

إلى أخويا اللذان أحبهما و أكن لهما كل الاحترام و التقدير: ياسين، محمد.

و اهديه أيضا إلى من قدموا لي الدافع القوي و الدعم الوافر إلى أخواتي : نادية، صبرينة،

سهام، صورية، و إلى توأم روجي لبنى.

و إلى ابن أختي الغالي: هاني

وإلى كل من ساهم في هذا البحث من قريب أو من بعيد.

## شكر وعرفان

أتقدم بالشكر الجزيل بكل ما تحملته هذه الكلمة من معاني التقدير والاحترام للأستاذ بن لعرش محمد الطاهر - أستاذ بجامعة قسنطينة 1 - على إشرافه على هذا البحث و تتبعه المستمر و نضائحه القيمة لنا في سبيل إنجاز هذا البحث، و أتقدم بالشكر والتقدير إلى الأستاذ سليمان ماحور -أستاذ بقسم الفيزياء كلية العلوم الدقيقة بجامعة قسنطينة 1- على نضائحه وتوجيهاته القيمة لنا و مساهمته في رفع معنوياتنا. كما أتقدم بالشكر الجزيل إلى الأستاذ صلاح الدين برامة -أستاذ بقسم الفيزياء كلية العلوم الدقيقة بجامعة قسنطينة 1- على موافقته المشاركة كأستاذ رئيسي في لجنة المناقشة ، كما أتقدم بالشكر إلى الأستاذ زين الدين ويلي -أستاذ بقسم الفيزياء كلية العلوم الدقيقة بجامعة قسنطينة 1- على موافقته المشاركة كأستاذ ممتحن في لجنة المناقشة، كما أتقدم بالشكر إلى الأستاذ محمد الصالح -أستاذ بقسم الفيزياء كلية العلوم الدقيقة بجامعة قسنطينة 1- على موافقته المشاركة كأستاذ ممتحن في لجنة المناقشة.

كما أتقدم بشكر خاص وخالص إلى الصديقة العزيزة " صيتي نجاح " على مساعدتها الدائمة والمطلقة في هذا البحث.

وأخيرا أتقدم بالشكر والعرفان إلى كل من ساهم في إثراء هذا البحث سواء من قريب أو من بعيد وإلى كل الزملاء والزميلات بوحدة بحث فيزياء المواد بجامعة قسنطينة: م.عجلة، م.فاطمة الزهراء ، ز.فهيمة، ق.فتيحة، ق.سعاد، ص.خديجة، ح.أسماء، ب.سليمة، ب.مريم، ش.سهاو، ب.ليليا، ب.بوخميس، ب.طارق.

إلى صديقاتي: س.اسمهان، ب.وداد، ب.ميساء ، ق.سعاد.

# الفهرس

9	..... مدخل عام
	الفصل الأول: عموميات حول النانوتكنولوجي و الأنايب النانومترية
12	..... مقدمة
12	..... 1. I لمحة عن النانوتكنولوجي
12	..... 2. I معنى كلمة "نانو" ..
15	..... 3. I تعريف تقنية النانو
16	..... 4. I أهمية تقنية النانو
18	..... 5. I مراحل تطور النانوتكنولوجي
18	..... 6. I مستقبل تقنية النانو
19	..... 7. I بعض تطبيقات تكنولوجيا النانو
21	..... 8. I جسيمات النانو
21	..... 9. I الخصائص المميزة لجسيمات النانو
23	..... 10. I تطور تقنيات التعامل مع "جسيمات النانو"
23	..... 11. I محاضرة فينمان
24	..... 12. I عموميات
25	..... 13. I آلية تشكيل الأنايب النانومترية و نموها
25	..... 1.13. I مرحلة النمو
29	..... 2.13. I تأثير جهد الترسيب الكهروكيميائي
30	..... 14. I خصائص الأنايب النانومترية
30	..... 1.14. I الخصائص البنيوية، المجهرية و التلدينية
32	..... 2.14. I الخصائص الشبه موصلة
32	..... 1.2.14. I الاستجابة الضوئية للأنايب
34	..... 2.2.14. I قياس السعة

34	..... 3.14. I تطعيم الأنابيب (تنشيط الأنابيب)
34	..... 15. I تطبيقات الأنابيب النانومترية
34	..... 16. I طرق تحضير الأنابيب النانومترية
35	..... 1.16. I تقنية الترسيب الكهروكيميائي
36	..... 2.16. I تقنية المعالجة الحرارية المائية
38	..... 3.16. I تقنية sol gel

### الفصل الثاني: عموميات حول أكسيد التيتانيوم و تيتانات الباريوم

41	..... مقدمة
41	..... 1. II الخصائص البنيوية
44	..... 1.1. II طور الروتيل (Rutile)
45	..... 1.1. II طور الاناتاز (anatase)
45	..... 1.1. II طور البروكيت (brookite)
46	..... 2. II تذكير بالخصائص الفيزيائية لـ $TiO_2$
49	..... 3. II تطبيقات شرائح أكسيد التيتانيوم
50	..... 4. II تيتانات الباريوم ( $BaTiO_3$ )
50	..... 1.4. II بنية البروفسكيت
50	..... 1.1.4. II مفاهيم عامة
50	..... 2.1.4. II توزيع الايونات
51	..... 2.4. II الخصائص البنيوية

### الفصل الثالث: الطرق التجريبية و الأجهزة المستعملة

55	..... مقدمة
55	..... 1. III دراسة المواد الأولية المستعملة
55	..... 1.1. III المادة الأولية (التيتانيوم Ti)
55	..... 2.1. III الايثلان غليكول (Ethylene glycol)
56	..... خصائص الايثلان غليكول

56	.....III.3.1. الأستون (Acetone).....
57	.....خصائص الأستون.....
57	.....III.4.1. هيدروكسيد الباريوم.....
58	.....خصائص هيدروكسيد الباريوم.....
58	.....III.5.1. فلوريد الامونيوم (Ammoniumfluorid).....
58	.....مكونات فلوريد الامونيوم.....
59	.....III.2. طريقة العمل المتبعة في تحضير الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم.....
59	.....III.1.2. مرحلة تشكيل الأنابيب النانومترية.....
59	.....III.1.1.2. مراحل تحضير العينات.....
59	.....1. الصقل الميكانيكي.....
59	.....2. عملية التنظيف.....
60	.....III.2.1.2. التجربة.....
61	.....III.2.2. مرحلة توظيف الأنابيب النانومترية.....
62	.....العينات المحضرة.....
65	.....III.3. الأجهزة المستعملة.....
65	.....III.1.3. تقنيات القياس و التحليل.....
66	.....III.2.3. المجهر الالكتروني الماسح (SEM).....
66	.....المبادئ الأساسية للمجهر الالكتروني الماسح.....
68	.....III.3.3. مطيافية Raman.....
69	.....III.4.3. الميزان.....
69	.....III.5.3. الفرن الكهربائي.....
69	.....III.6.3. جهاز الأمواج فوق الصوتية.....
69	.....III.7.3. جهاز التحريض المغناطيسي.....

#### الفصل الرابع: النتائج ومناقشتها

71	.....مقدمة.....
71	.....IV.1. المناقشة.....

71	.....1.1.IV بالنسبة للمرحلة الأولى من العمل
72	.....1.1.1.IV تحليل الأشعة السينية
73	.....2.1.1 .IV البنية المجهرية
74	.....2.IV المرحلة الثانية من العمل
74	.....1.2 IV تيتانات الباريوم ( $Ba TiO_3$ )
74	.....1.2.2.IV تحليل الأشعة السينية
80	.....2.2.2.IV التحليل بمطيافية Raman
90	.....الخلاصة
91	.....المراجع

# مدخل عام

لقد جذبت تقنية النانو انتباهها كبيرا حيث تعد هذه التقنية من التقنيات الحديثة و التي مازالت تحتاج إلى الكثير من الأبحاث و الدراسات حيث أصبحت تشكل اهتماما كبيرا وذلك لخواصها الفريدة من نوعها و اتساع مجال تطبيقاتها ، و تقنية النانو كما ذكر في العديد من مراكز أبحاث النانو هي تقنية العصر القادم أي يمكن أن نطلق على هذا العصر بـ "عصر النانو" حيث سيكون لهذه التقنية التأثير الكبير في الكثير من مجالات الحياة الصناعية و الطبية و في مجال النقل والطيران وفي أبحاث الفضاء وتنقية المياه وفي الكثير من المجالات الحيوية الهامة.

النانو تكنولوجيا يمكن من امتلاك الإمكانيات لزيادة كفاءة استهلاك الطاقة ويساعد في تنظيف البيئة ويحل مشاكل الصحة الرئيسية، كما أنه قادر على زيادة الإنتاج التصنيعي بشكل هائل وبتكاليف منخفضة جدا وستكون منتجات النانوتكنولوجيا أصغر. في عام 1999م، الفائز بجائزة نوبل للكيمياء "ريتشارد سمالي" Richard Smalley خاطب لجنة الولايات المتحدة الأمريكية التابعة لمجلس النواب عن علم النانوتكنولوجيا تحت موضوع : "تأثير النانو تكنولوجيا على الصحة، الثروة، و حياة الناس" وقال: "سيكون على الأقل مكافئ التأثيرات المشتركة لعلم الإلكترونيات الدقيقة، والتصوير الطبي، والهندسة بمساعدة الحاسوب وتكوين مركبات كيميائية اصطناعية متطورة خلال هذا القرن. وعن طريق النانوتكنولوجيا يمكن مواجهة الفيروسات وعلاج الأمراض المستعصية مثل السرطان و إجراء عمليات كبرى من دون جراحة وذلك عن طريق إدخال جهاز نانو صغير داخل عروق الإنسان لتوسيع الشرايين أو إصلاح مشاكل صحية، بل يمكن استخدام النانو لزراعة أعضاء بديلة لأعضاء الإنسان المصابة أو التي تم استئصالها، حيث يمكن من خلال النانو التحكم في الحمض النووي، تحفيز الخلايا على إنتاج بنكرياس جديد أو كلية جديدة ، و الولايات المتحدة استخدمت تكنولوجيا النانو في طلاء الطائرات العسكرية حتى لا ترصدها الرادارات .

بفضل أهمية النانو توصل الباحث ايجيما إلى صناعة الأنابيب النانومترية للكربون في عام 1991، و لقد استقطبت الأنابيب النانومترية الكثير من جهود الباحثين لما تتميز به من خصائص فريدة و مجالات تطبيقية متعددة و خاصة الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم بحيث يوجد تنافس بين الباحثين بشدة للوصول إلى أفضل الخصائص و هذا بسبب التأثير التكنولوجي الفريد المتوقع على تركيب المادة و أحسن الخواص مثل تأثيرات أبعاد الحجم . لقد شهدت الأنابيب النانومترية للأكاسيد المعدنية مثل :  $TiO_2$  الكثير من جهود الباحثين لما تتميز به هذه الأخيرة من خصائص فريدة و مجالات تطبيقية متعددة ، إذ تكمن أهميتها أساسا في كونها مواد ذات حزمة طاقة

ممنوعة كبيرة مكنتها من أن تستعمل في مختلف التطبيقات مثل : المتحسسات الكيميائية، الكواشف الضوئية و منها الكواشف فوق البنفسجية، المحفزات .

المادة المستعملة على نحو واسع في المحفزات هي مادة أكسيد التيتانيوم كونه غير سام، زهيد الثمن، مقاوم للتآكل.

توجد عدة طرق لتحضير الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم وهي طريقة الترسيب الكهروكيميائي، SOL Gel، المعالجة الحرارية المائية، بحيث أبحاث عديدة استعملت هذه الطرق لتحضير الأنابيب النانومترية . كان هدفها الحصول على أحسن الشروط وأحسن الأنابيب النانومترية باستعمال الطرق السالفة الذكر و تطعيم الأنابيب النانومترية لاستعمالها في مختلف المجالات التطبيقية، هذه المذكرة هي إحدى تلك الأبحاث التي تصب في نفس القالب بحيث تركز على تحضير الأنابيب النانومترية وتوظيفها لأحد الأكاسيد المعدنية و هو أكسيد التيتانيوم، حيث المرحلة الأولى من العمل حضرت بطريقة الترسيب الكهروكيميائي أما المرحلة الثانية حضرت بطريقة المعالجة الحرارية المائية.

تتضمن هذه المذكرة أربعة فصول حيث :

✍ الفصل الأول ينقسم إلى قسمين :

☞ قسم يتضمن نظرة عامة عن تقنية النانو تكنولوجي و بعض تطبيقات هذا الأخير .

☞ قسم يتضمن نظرة عامة حول الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم من حيث

الخصائص والتطبيقات ومختلف الطرق المستعملة في تحضير الأنابيب النانومترية .

✍ الفصل الثاني يتضمن :

☞ نظرة عامة حول خصائص أكسيد التيتانيوم و بعض تطبيقاته.

☞ نظرة حول تيتانات الباريوم من حيث خصائص هذا الأخير واستعمال هذه النتائج

للمقارنة واستخلاص منها النتائج والملاحظات.

✍ الفصل الثالث يتطرق إلى المواد الأولية المستعملة و كيفية تحضير الأنابيب النانومترية

المستعملة في هذه الدراسة بطريقة الترسيب الكهروكيميائي وتوظيفها وذلك باستعمال

طريقة المعالجة الحرارية المائية، و كذلك التطرق إلى الأجهزة و تقنيات التحليل المستعملة

في تحضير الأنابيب النانومترية و دراسة الخصائص البنيوية و البصرية .

✍ الفصل الرابع خصص لدراسة و مناقشة النتائج المحصل عليها.

# الفصل الأول

## المدخل

ينقسم هذا الفصل إلى قسمين:

✓ القسم الأول يتضمن لمحة عن النانوتكنولوجي و أهم تطبيقاته هذا الأخير بإيجاز.

✓ القسم الثاني يتضمن خصائص الأنابيب النانومترية و تطبيقاته بالنسبة لأكسيد التيتانيوم و الطرق المتبعة في تحضير شرائح الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم

## مقدمة

لقد جذبت تقنية النانو انتباها كبيرا حيث تعد هذه التقنية من التقنيات الحديثة و التي مازالت تحتاج إلى الكثير من الأبحاث و الدراسات حيث أصبحت تشكل اهتماما كبيرا وذلك لخواصها الفريدة من نوعها و اتساع مجال تطبيقاتها ، و تقنية النانو كما ذكر الكثير من مراكز أبحاث النانو هي تقنية العصر القادم أي يمكن أن نطلق على عصرنا القادم بـ "عصر النانو" سيكون لهذه التقنية التأثير الكبير في الكثير من مجالات الحياة الصناعية و الطبية و الزراعية [1] و في مجال النقل و الطيران و في أبحاث الفضاء و تقنية المياه [2] و في الكثير من المجالات الحيوية الهامة .

### 1.1. لمحة عن النانو تكنولوجي

النانو تكنولوجي هو مصطلح جديد برز إلى الأضواء مؤخرا ، و أصبح محط أنظار واهتمام الكثير من مراكز البحث العلمي بشكل كبير لا يمكن و صفه خلال السنوات القليلة الماضية . و تستخدم بعض المصطلحات الأخرى أحيانا " تقنية الصغائر أو المتمتمات" و يعتبرها العلماء أعظم ثورة صناعية تكنولوجية حدثت في تاريخ الإنسانية، متوقعين أن الأربعين عاما المقبلة سيحدث فيها تغيرات اكبر مما حدث في الأربعمئة عاما الماضية ، و تكنولوجيا النانو تهتم بتصميم أجهزة متناهية في الصغر لعديد من الاستخدامات.

تعتمد تكنولوجيا النانو بطريقة مبسطة على مسألتين :

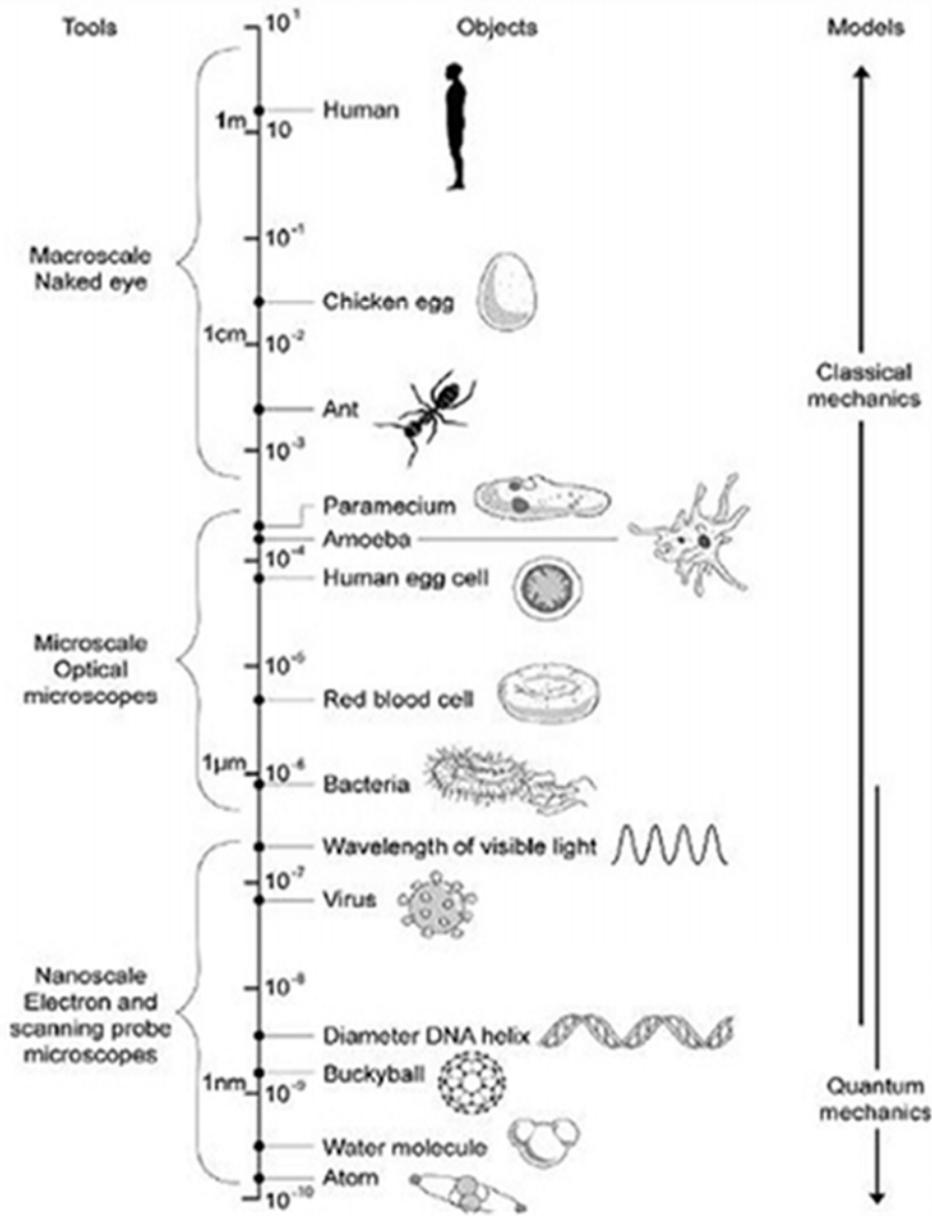
- ◀ الأولى بناء المواد بدقة من بنيات صغيرة ، و الحرص على مرحلة الصغر يؤدي إلى مادة خالية من الشوائب و مستوى عالي جدا من الجودة و التشغيل.
- ◀ الثانية أن خصائص المواد قد تتغير بصورة مذهشة عندما تتجزأ إلى قطع اصغر و اصغر، و خصوصا عند الوصول إلى مقياس النانو أو اقل، عندها قد تبدأ الحبيبات النانومترية بإظهار خصائص غير متوقعة و لم تعرف من قبل ، أي غير موجودة في خصائص المادة الأم [3]-[6].

### 2.1. معنى كلمة "نانو"

في جميع المراجع المختصة نجد أن كلمة نانو هي كلمة إغريقية تعني القزم و التي يمكن أن تصف كل شيء صغير و دقيق و من هنا يمكن أن مصطلح nano technology يعني حرفيا 'تقنية الصغائر' وإذا استخدمنا كلمة نانو وصفا لكل الجسيمات الدقيقة و في هذه الحالة الجسيمات المتناهية في الصغر يمكن أن نصف هذه التقنية باسم 'تقنية النانو' و بداية من المهم أن نتعرف على ما تصفه

هذه الكلمة كي نعرف المعنى الحقيقي لها، إن كلمة نانو يعني جزء واحد من مليار جزء من أي شيء، وبلغة الأرقام  $10^{-9}$  من شيء ما، وعلمياً نجد أن كلمة نانو تعني جزء واحد من مليار جزء من المتر، و هذا يعني أننا عند تقسيم المتر الطولي الواحد إلى مليار جزء فإن الجزء الواحد من هذه الأجزاء يمثل نانو متر واحد ، و لتقريب الصورة أكثر دعنا نأخذ شعرة رأس إنسان واحدة دقيقة السماكة و بعد النظر إلى صغر قطرها و دقتها دعنا نفترض أن عرض قطر هذه الشعرة يساوي 80 ميكرومتر فإذا قمنا بتقسيم هذه الشعرة الدقيقة إلى 80000 مرة أي قسمناها إلى 80000 قسم فإن سماكة القسم الواحد من هذه الأقسام يعادل واحد نانو متر [7،8]. و لتقريب المعنى فإن حجم النانو اصغر بحوالي 80.000 مرة من قطر شعرة الإنسان ، و اصغر الأشياء التي يمكن للإنسان رؤيتها بالعين المجردة يبلغ عرضها حوالي 10.000 نانومتر، و عندما تصطف عشر ذرات من الهيدروجين لهيدروجين فإن طولها يبلغ نانو متراً واحداً. وهذا الطول يقترب من طول الفيروسات و الحمض النووي و قطر الذرة، و تكنولوجيا النانو متخصصة في التعامل مع كل هذه الأشياء و أهمها الذرة و الحمض النووي. و لمزيد من الإيضاح دعنا ندرس الشكل I-1 [9] و الذي فيه توضيح لمستويات مقاييس الأشياء و التي قسمت إلى ثلاثة مستويات " مستوى المليمتر " و " مستوى الميكرومتر " و " مستوى النانومتر " و كذلك يوضح هذا الشكل وسائل رؤية الأشياء و التي تنقسم و بشكل عام إلى ثلاثة وسائل " العين المجردة و المجاهر الصغيرة " و " مجاهر الميكرومتر " و " مجاهر النانومتر " كما أن الشكل يوضح القوانين الفيزيائية التي تحكم و تصف عالم هذه الأشياء حيث نجد أن هناك نوعين من الفيزياء ، الفيزياء الكلاسيكية و التي تتعامل مع العالم الكبير و الذي تنتهي حدوده بالاقتراب من مستوى جسيمات النانو ، و فيزياء الكم و التي تتعامل مع العالم الدقيق و الذي يبدأ من عالم جسيمات النانو و يمتد إلى عالم الذرات و النوى و إلى ما دون ذلك.

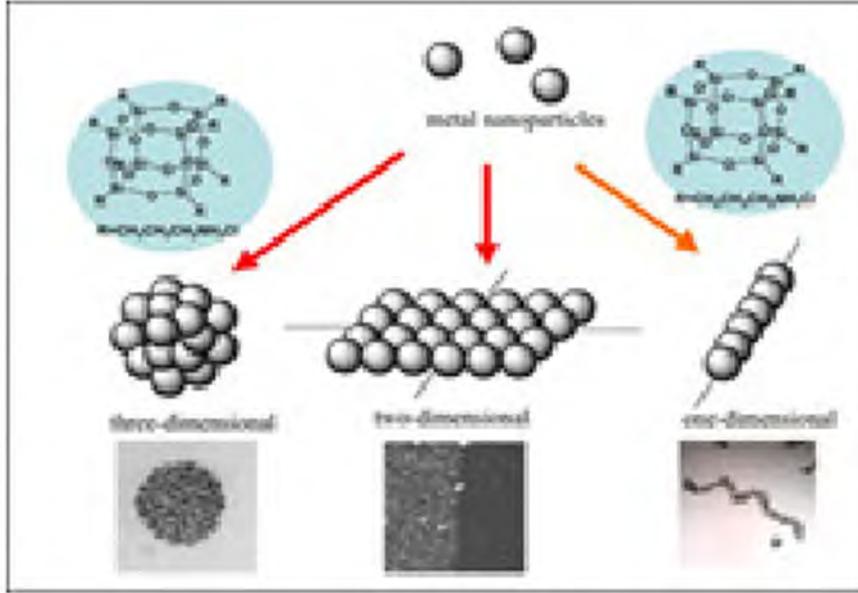
و في الشكل I-1 نجد بعض الجسيمات الدقيقة و يمكن من خلالها تقريب صورة أبعاد النانو فمثلاً نجد أن طول كريات الدم الحمراء في الإنسان تتراوح ما بين 2000nm إلى 5000nm ومتوسط طول جزيء DNA يبلغ حوالي 2.5nm أما نانو المتر الواحد فيعادل المسافة التي تشغلها عشر ذرات هيدروجين جنب إلى جنب.



الشكل 1-I الوسائل و الأدوات، و المواد و القوانين الفيزيائية المطبقة في الأبعاد المختلفة

باستخدام تقنية النانو يمكن دمج الخصائص الفيزيائية و البيولوجية و الكيميائية حيث يكون توظيف المواد ممكنا في أي مجال سواء جسم الإنسان ، أو في محرك الطائرة فمن الممكن توجيه وضع الذرات الداخلة في التعامل بطريقة محددة و بالتالي فان المواد الناتجة سوف تكون أكثر دقة وأكثر نقاوة من التصنيع بالطرق التقليدية و من تمة توحيد نوعية المنتج و كذلك تقليل تكلفة الإنتاج و

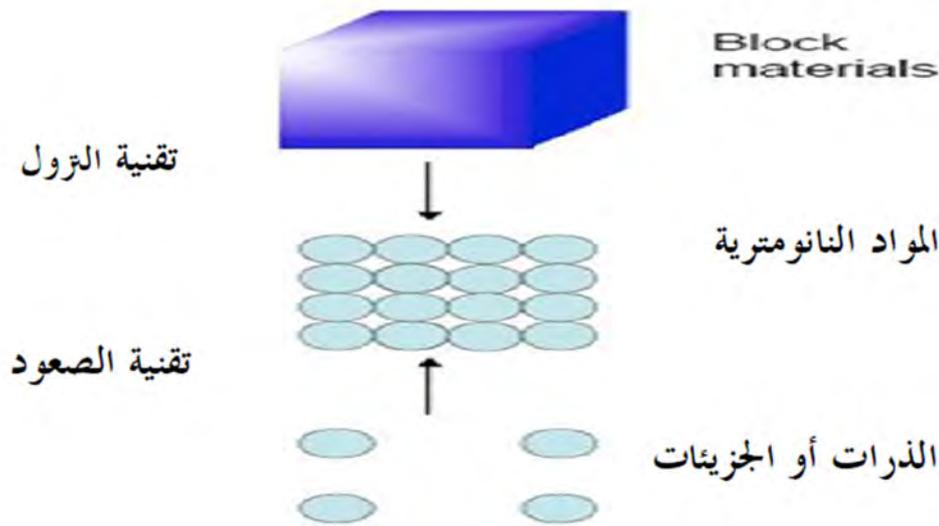
خفض الطاقة المستهلكة، وهناك أجهزة على مستوى النانو (Nanodevice) قادرة على توجيه الذرات ووضعها في مكانها الصحيح أثناء عملية التفاعل و المبينة في الشكل I-2.



الشكل I-2 كيفية توجيه الذرات أثناء التفاعل.

### 3.1. تعريف تقنية النانو

في الحقيقة لا يوجد تعريف متفق عليه حتى الآن لتقنية النانو و ذلك لان التعاريف المطروحة لهذه التقنية تختلف باختلاف طبيعة التعامل مع هذه التقنية و كذلك تختلف باختلاف المجال الذي تطبق فيه هذه التقنية و عموما يمكن تعريف تقنية النانو على أنها "التقنية التي تعطينا القدرة على التحكم المباشر في المواد و الأجهزة التي أبعادها تقل عن 100 نانومتر و ذلك بتصنيعها و بمراقبتها و قياس دراسة خصائصها " ، و هذا التعريف هو الأكثر شمولاً و الأكثر قبولاً في الأوساط العلمية، و أيضا يمكن أن نعرف تقنية النانو بأنها " القدرة و التقنيات و الأدوات اللازمة للتعامل و لمراقبة و قياس و تصنيع الأشياء في مستوى مقياس النانو " [9] و بناء على أهداف هذه التقنية يمكن أن نقول أن جوهر تقنية النانو هو الاهتمام بتصنيع مواد و أجهزة ذات خصائص مختلفة و جديدة و ذلك من خلال التحكم في الذرات و الجزيئات المنفردة و كذلك تجمعاتها.



الشكل II-3 نموذجين لتقنية النانو في مجال تصنيع جسيمات و تركيبات النانو

- تقنية النزول " Top Down "
- تقنية الصعود " Botton Up "

تصنف تقنية النانو إلى مجالين كبيرين أولهما هي تقنية النزول " Top Down " و في هذه التقنية يتم تصغير الجسيمات و التركيبات الدقيقة إلى جسيمات و تركيبات أدق وصولاً إلى جسيمات و تركيبات بمقياس النانو، و أيضاً يتم تصنيع جسيمات النانو من جسيمات أكبر و ذلك باستخدام النحت أو الطحن و التفطيت و غيرها من التقنيات كما هو الحال في الصناعات الالكترونية الدقيقة. أما الصنف الثاني من تقنية النانو فهي تقنية الصعود " Botton Up " في هذه الأخيرة يتم تحضير و تصنيع جسيمات و تركيبات النانو باستخدام الذرات و الجزيئات المفردة و ذلك بالتحكم المباشر فيها، وتوصف تقنية الصعود هذه بتقنية بناء تركيبات النانو ذرة ذرة و هي من التطبيقات بعيدة المدى لتقنية النانو حيث مازالت الأبحاث و الدراسات في هذا المجال في مراحلها الأولية [8,9] ( انظر الشكل II -3).

#### 4.I. أهمية تقنية النانو

يعتبر النانو تكنولوجيا الجيل الخامس الذي ظهر في عالم الالكترونيات الذي يمكن تصنيف ثوراته التكنولوجية على أساس أنها مرت بعدة أجيال و هي [10]:

◀ الجيل الأول و يتمثل في استخدام المصباح الالكتروني (Lamp) بما فيه التلفزيون.  
◀ الجيل الثاني و يتمثل في اكتشاف الترانزستور، و انتشار تطبيقاته الواسعة.  
◀ الجيل الثالث من الالكترونيات و يتمثل في استخدام الدارات التكاملية ( IC Integrate Circuit) و هي عبارة عن قطعة صغيرة جدا شكلت في فترات ماضية قفزة هامة في تطور و تقليل حجم الدارات الالكترونية فقد قامت باختزال حجم العديد من الأجهزة ، و رفعت من كفاءتها و عدت من وظائفها.

◀ الجيل الرابع و يتمثل في استخدام المعالجات الصغيرة (Microprocessor)، الذي احدث ثورة هائلة في مجال الالكترونيات بإنتاج الحاسبات الشخصية (Personal Computer) و الرقائق الحاسوبية ( الكومبيوترية) السيليكونية التي أحدثت تقدما في العديد من المجالات العلمية و الصناعية.

◀ الجيل الخامس و يتمثل فيما صار يعرف باسم النانوتكنولوجي (nano technology).  
و عن طريق النانوتكنولوجي يمكن مواجهة الفيروسات و علاج الأمراض المستعصية مثل السرطان و إجراء عمليات كبرى من دون جراحة و ذلك عن طريق إدخال جهاز نانو صغير داخل عروق الإنسان لتوسيع الشرايين أو إصلاح مشاكل صحية، بل يمكن استخدام النانو لزراعة أعضاء بديلة لأعضاء الإنسان المصابة أو التي تم استئصالها، حيث يمكن أن تستخدم تكنولوجيا النانو في مجال الصناعة بصورة مذهلة، و هو ما يمكن أن يحقق مكاسب اقتصادية كبيرة للدول التي تستخدمها. و العديد من الدول بدأت تنتج منتجات صناعية باستخدام النانو، فهناك أحذية و حقائب و ملابس تم إنتاجها بالنانو تتميز بسهولة التنظيف و عمرها أطول، يستخدم النانو أيضا في صناعة زجاج [11] طارد للغبار و غيرها من الصناعات العديدة، بل إن الولايات المتحدة تستخدم تكنولوجيا النانو في طلاء الطائرات العسكرية حتى لا ترصدها الرادارات، و يمكننا أن نتخيل انه يمكن أن تقوم دولة بتنفيذ هجوم أو حرب على دولة أخرى باستخدام النانو عن طريق إخفاء الجيش و طائراته و معداته و صواريخ بطائرات من النانو [12].

و قياسا على ذلك تبشر تقنية النانو الواعدة قفزة هائلة في جميع فروع العلوم و الهندسة، و يرى المتفائلون أنها ستلقي بظلالها على كافة مجالات الطب الحديث و الاقتصاد العالمي و العلاقات الدولية و حتى الحياة اليومية للفرد العادي فهي و بكل بساطة ستمكننا من صنع أي شيء نتخيله عن طريق صف جزيئات المادة إلى جانب بعضها البعض بأقل كلفة ممكنة، و يشير المتخصصون إلى إمكانية استخدام هذه التكنولوجيا في صنع حواسيب خارقة الأداء يمكن وضعها على رؤوس الأقلام و

الدبابيس، و أيضا روبوتات نانومترية طبية يمكن حقنها في الدم أو ابتلاعها لعلاج الجلطات الدموية و الأورام و الأمراض المستعصية، و تفسير ذلك في أن معظم الخصائص الأساسية للمواد و الآلات كالتوصيل و الصلابة و درجة الانصهار تعتمد على الحجم بشكل لا مثيل له في أي مقياس آخر أكبر من النانو.

## 5.1. مراحل تطور النانوتكنولوجي

تم إدخال مصطلح تكنولوجيا النانو لأول مرة عام 1974 و ذلك من قبل الباحث الياباني نوريو تانيجوشي عندما حاول بهذا المصطلح التعبير عن وسائل و طرق تصنيع و عمليات تشغيل عناصر ميكانيكية و كهربائية بدقة ميكرومترية عالية. أما البوابة إلى عالم الذرات فقد تم فتحها عام 1982 عن طريق الباحثين السويسريين جيرد بينيج و هاينريش رورير، حيث قاما بتطوير الميكروسكوب الأكثر دقة من أجل مراقبة الذرات و إمكانية التأثير بها و إزاحتها و بعد انجازهما المشترك بأربع سنوات 1986 حصل على جائزة نوبل . وفي عام 1991 اكتشف الباحث الياباني سوميو إيجيما الأنابيب النانومترية المؤلفة فقط من شبكة الذرات الكربونية و بالقياس تم الحصول على مقاومة شد أعلى من مقاومة شد الفولاذ بعشر مرات و أكثر قساوة و استقرار من الماس بمرتين على الأقل.

و تنبأ العلماء بمستقبل واعد لهذه التقنية و التي أصبحت الدول الصناعية تضخ الملايين من الدولارات من أجل تطويرها، فعلى سبيل المثال وصل تمويل اليابان لدعم بحوث النانوتكنولوجي إلى بليون دولار أما في الولايات المتحدة فهناك 40.000 عالم أمريكي لديهم المقدر على العمل في هذا المجال [9].

## 6.1. مستقبل تقنية النانو

ذكرنا سابقا أن تقنية النانو هي تقنية العصر القادم، فمن المتوقع أن تدخل هذه التقنية في الكثير من تطبيقاتنا الصناعية [1] و الطبية و الزراعية و في مجال تنقية المياه [2] و مكافحة التلوث و كذلك في مجال الطاقة [6] ، ففي المجال الطبي سيتمكن الأطباء بإذن الله من زيادة فاعلية التشخيص و العلاج و ذلك بفضل استخدام النانوتكنولوجي، حيث زرعوا غواصة دقيقة لا يزيد حجمها على رأس دبوس مكونة من ألفي أو ثلاثة آلاف ذرة لمقاومة خلايا السرطان ووقفوا نموها، و يمكن لمثل

هذه الغواصة أن تفتت الحصى في الكلى من دون متاعب ، و يظل الجانب الأخطر هو إنتاج أسلحة غير مرئية ، فالطائرات الأمريكية ( الشبح) التي اختبرت لأول مرة في قصف العراق عام 1991 و التي لا يراها الرادار تعتمد على فكرة وضع جزيئات نانو اقرب ما تكون للورق الشفاف تمتص الموجات الكهرومغناطيسية التي تبثها الرادارات فتختفي من الشاشة بينما هي تمر فوق الهدف مباشرة.

أجهزة النانو التي تستطيع السفر خلال الجسم و الوصول إلى الأنسجة و الخلايا المصابة و تقديم العلاج الكافي لها و كذلك فحصها لمعرفة مدى استفادتها من العلاج ، و في المجال الطبي أيضا سنتحسن طرق علاج الأمراض الخطيرة مثل أمراض السرطان فمن المتوقع أن تقنية النانو ستقدم الكثير من الحلول الطبية التي تتميز بدقتها و بعدم وجود جوانب سلبية لها كما هو الحال مع طرق العلاج التقليدية .

و هناك الكثير من التطبيقات و التي يمكن تقسيمها إلى تطبيقات في المدى القصير و من أمثلتها ما هو موجود حاليا قيد الاستخدام و كذلك بعض التطبيقات الطبية لهذه التقنية و معالجة المياه و مكافحة التلوث و هناك تطبيقات في المدى المتوسط مثل تطبيقات الصناعية و الزراعية و الالكترونيات ، و هناك تطبيقات في المدى البعيد مثل بناء أجهزة النانو و ذلك باستخدام الذرات و الجزيئات و كذلك تصنيع جسيمات النانو "ذرة ذرة" كما يقال ، و هذه التطبيقات هي نروة هذه التقنية و هي الأمد الأبعد لها و الذي قد لا يكون قريب المنال فمازال أمام الباحثين الكثير من العمل في مجال تطوير أجهزتهم و تقنياتهم و قدراتهم للتعامل مع هذه التقنية و كذلك أمامهم الكثير من البحث و الدراسة لكشف المزيد و المزيد من خصائص و مميزات جسيمات النانو و كذلك مركباتها. و أخيرا فان تقنية النانو التي بدأت أول تطبيقاتها في نهاية 1990 م ستكون بإذن الله هي التقنية الأكثر تأثيرا في حياتنا حيث سيتصاعد التأثير في السنوات العشر القادمة.

## 7.I بعض تطبيقات تكنولوجيا النانو

• في عالم الميكانيكا الهندسية حقق الباحثون نتائج مذهلة في مجال السيطرة على عمليات الاهتراء و الصدأ و التآكل الميكانيكي و الكيمائي [12]، وكذلك في مجالات التغلب على الاحتكاك الميكانيكي حيث انه سيتم الاستغناء عن مواد التزييت و التشحيم، وهذا ما يساعد على إطالة عمر الآلة و زيادة كفاءتها.

• في مجال صناعة السيارات تم استخدام طرق و مواد نانومترية [11] جديدة في مجال الطلاء و التغليف و العزل و المساهمة في تخفيف وزن السيارات و زيادة صلابتها و بالتالي تخفيض مصروفها من الوقود. و هناك العديد من الأبحاث في مجال تطوير و تصنيع عجلات السيارات و التي ستكون لها خاصية التلاؤم الأوتوماتيكي مع ظروف الطقس و طبيعة الأرض و العوامل الخارجية الأخرى.

• تمكن الباحثون الألمان من تخزين المعلومات في ذرات قليلة و قراءتها، و إذا ما استمر النجاح في هذا الاتجاه فانه سيصبح من الممكن تخزين كل ما تم إنتاجه من الأدب العالمي على رقاقة بحجم الطابع البريدي، كما تمكن علماء ألمان أيضا من اكتشاف وسيلة جديدة عن طريق النانو بغية حفظ المخطوطات القديمة و حمايتها من التلف و تأثير العوامل الخارجية.

• تستخدم تقنية النانو بصورة مكثفة في المجال الطبي و العلمي و تعد التطبيقات الطبية لهذه التكنولوجيا [12] من أهم التطبيقات الواعدة على الإطلاق ، فعلى سبيل المثال هناك الكثير من الأدوات المستخدمة في تقنية النانو في المجال الطبي و منها:

- ✓ الأجهزة المجهرية الدقيقة و المطورة مثل المجهر الإلكتروني الماسح.
- ✓ المعدات المستخدمة في تطوير الخلايا و البكتيريا و الفيروسات و الوحدات الجزيئية.
- ✓ جزيئات الكربون حيث يتم تشكيلها لإنتاج مواد أقوى 100 مرة من الفولاذ على الرغم من أن وزنها سدس وزن الفولاذ و أكثر من النحاس من ناحية التوصيل، و يمكن أن يستخدم بأمان في بعض التطبيقات الطبية مثل أنظمة إيصال الأدوية و تعتبر من أشهر الأمثلة في استخدام تقنية النانو في الطب مثل الأنابيب النانومترية، Fullerenes.
- ✓ الأجهزة الدقيقة التي تظم النظم الكهربائية الصغيرة و التي تحتوي على أجزاء متحركة مصغرة للعمليات الجراحية و الأجهزة المنظمة لضربات القلب.
- ✓ ميكروفلويديكس (Microfluidics) لإجراء اختبارات الحمض النووي.
- ✓ ميكرو ارايس (Microarrays) و التي تستخدم للكشف عن الكميات القليلة للبكتيريا المرضية.

## 8.I جسيمات النانو

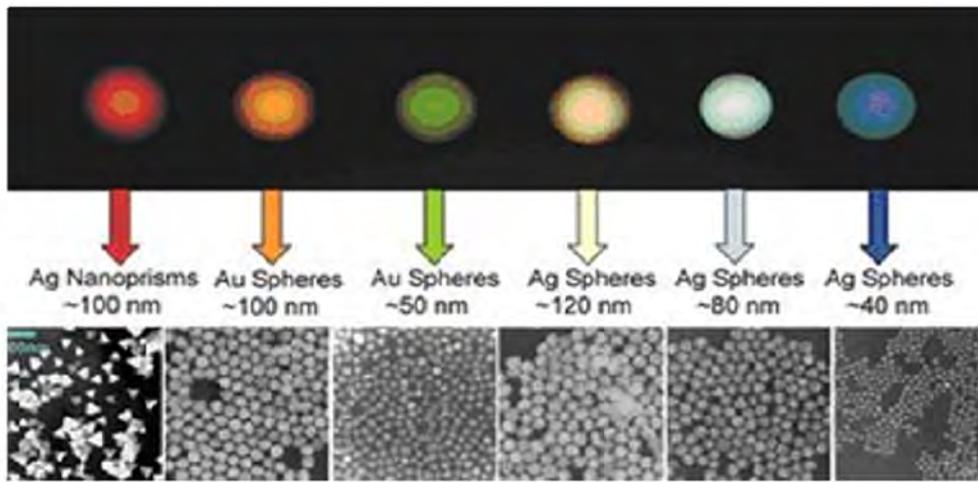
جسيمات النانو [13] أو مواد النانو [11] هي مصطلح يصف الجسيمات و المواد التي تقل أبعادها أو احد أبعادها على الأقل عن 100 نانومتر، و هذا التعريف هو التعريف الأكثر قبولاً في الأوساط العلمية، وجسيمات النانو يمكن أن توجد أو تصنع في ثلاثة أبعاد فهناك الجسيمات ذات البعد الواحد و من أمثلتها شرائح النانو و الجسيمات ذات البعدين و من أمثلتها الأنابيب النانومترية و الأسلاك النانومترية و الجسيمات ثلاثية الأبعاد و من أمثلتها النقاط الكمية و البلورات النانومترية و غيرها من الجسيمات، و الجدير بالذكر أننا سنستخدم مصطلح جسيمات النانو [13] و ذلك للدلالة على الجسيمات و المواد التي يقل بعدها عن 100nm بدلا من مصطلح مواد النانو [11] الذي يستخدم في بعض المراجع و ذلك توحيدا للمصطلح المستخدم، على الرغم من أن المصطلحان يعطيان نفس المعنى.

## 9.I الخصائص المميزة لجسيمات النانو

هناك الكثير من الخصائص الفيزيائية و الكيميائية و الميكانيكية تميز جسيمات النانو عن الجسيمات و المواد الأكبر و نقصد بالأكبر أي الجسيمات التي أبعادها أكبر من 100 نانومتر، و يمكن أن نعرف هذه الجسيمات الأكبر على أنها الجسيمات ذات الأبعاد الاعتيادية ، أي في حالتها الكبيرة (bulk materials) و في هذه الحالة هي الجسيمات التي أبعادها أكبر من 100 نانومتر، حيث نجد أن المواد عندما تكون جسيمات نانو ( أبعادها أقل من 100 نانومتر ) فإنها تظهر و تعطي خصائص مغايرة و مختلفة تماما عن خصائصها عندما كانت في حالتها الاعتيادية و هذه الخصائص و هذه الظاهرة جعلت من جسيمات النانو "معجزة علمية جديدة " فلك أن تتخيل أن الخصائص المعروفة لدينا عن مادة ما سوف تختلف تماما عندما تكون هذه المادة جسيم نانو، فمثلا المواد العازلة تصبح موصلة عندما تكون جسيمات نانو و كذلك الموصلات تصبح عوازل عندما تصبح جسيمات نانو، و هكذا الكثير و الكثير من السلوكيات و الخصائص المبهرة ، أما هنا فإننا سنشير سريعا لبعض هذه الخصائص.

من الخصائص المميزة لجسيمات النانو [13] القدرة على تغيير اللون و ذلك عندما يتغير حجم هذه الجسيمات و أشكالها، و هذه الظاهرة نجدها عند بعض العناصر مثل عنصر الذهب و كذلك عنصر الفضة ، إضافة للونهما الذهبي و الفضي المعروفين لنا جيدا، نجد أن لون محلول الذهب

يتغير من اللون الذهبي إلى اللون البرتقالي فجأة و ذلك عندما يكون حجم جسيماته اقل من 100 نانومتر، و كذلك يصبح لون هذا المحلول اخضر عندما يقل حجم جسيمات الذهب عن 50 نانومتر مع ملاحظة أن جسيمات الذهب ذات شكل كروي ( nano-spheres ) أما محلول الفضة فيتغير لونه الفضي فجأة إلى اللون الأحمر عندما يقل حجم جسيماتها الهرمية الشكل ( nano-prisms ) عن 100 نانومتر، أما إذا كان لدينا محلول لجسيمات الفضة ذات الشكل الكروي فان ألوان هذا المحلول يتغير إلى الأصفر الفاتح عندما يكون حجم الجسيمات اقل من 120 نانومتر و إلى الأزرق الفاتح عندما يكون حجم الجسيمات اقل من 80 نانومتر و كذلك إلى اللون الأزرق الغامق عندما يقل حجم الجسيمات عن 40 نانومتر (انظر الشكل I-4).



**الشكل I-4** تغيير لون محلول جسيمات النانو الذهبية Au و كذلك محلول جسيمات النانو الفضية Ag و ذلك تبعاً لتغيير أحجام و أشكال هذه الجسيمات.

ومن الخصائص الغير اعتيادية لجسيمات النانو أيضاً، خاصية الصلابة حيث نجد أن صلابة جسيمات النانو لمادة ما تفوق صلابتها في حالتها الكبيرة بمئات المرات فعلى سبيل المثال وجد تجريبياً أن صلابة جسيمات النانو الكروية المصنعة من السيليكون (silicon nano-spheres) و التي يتراوح حجمها ما بين 40 نانومتر إلى 100 نانومتر تفوق صلابة مادة السيليكون بمئات المرات بل ذات صلابة تجعلها واحدة من اصلب المواد على الأرض، و بالتحديد تمتلك صلابة ما بين صلابة الياقوت و الماس. و من الخواص أيضاً خاصية الشفافية فجسيمات النانو ذات أبعاد اقل من الأطوال الموجية للضوء و عليه فإنها لا تعكس و لا تكسر الضوء مما يجعلها ذات شفافية عالية مما يعني انه

يمكن الاستفادة منها في كثير من التطبيقات دون أن يؤثر استخدامها على لون أو شكل المنتج كما هو الحال مع الأغلفة الشفافة.

### 10.I. تطور تقنيات التعامل مع " عالم جسيمات النانو "

منذ أربعة عقود كانت تقنية النانو و تطبيقاتها مجرد فلسفة وفرضيات ، و لم تنتقل هذه التقنية من مرحلة الفلسفة إلى الواقع التطبيقي إلا في العشرين سنة الماضية [5،6،10] حيث جعلت الأجهزة و التقنيات الحديثة تطبيقات هذه التقنية و ذلك في التعامل مع عالم الذرات وجسيمات النانو ممكنا علميا .

إن عالم النانو ليس عالما صغيرا فقط بل هو عالم صغير من نوع خاص لا يصغره إلا عالم الذرات و الجزيئات السابحة في الفضاء بكل حرية ، و عليه فان تركيبات النانو و نقصد بها الجسيمات التي يحاول البشر تصنيعها و تركيبها عن طريق تقنية النانو ليست فقط التركيبات الأصغر بل هي التركيبات التي لا يمكن للبشر أن يصنعوا أو يركبوا جسيمات و تركيبات اصغر منها . و على أية حال ، قبل عقدين فقط تمكن الباحثون من التعامل مع عالم النانو و ذلك بفضل التقدم الكبير في مجال تقنيات المجاهر الدقيقة و التي منها مجاهر التأثير النفقي الماسحة (STM) و مجاهر القوة الذرية (AFM) و كذلك المجاهر الالكترونية و التي تشمل المجاهر الالكترونية الماسحة (SEM) و المجاهر الالكترونية النفاذية (TEM) و جميع هذه الأجهزة توصف بأجهزة النانو- Nano- (Techniques) أو أدوات النانو (Nano-Tools).

### 11.I. محاضرة " فينمان "

إن المحاضرة الشهيرة لعالم الفيزياء الشهير ريتشر فينمان (Richard Feynman) في عام 1959م و التي كان عنوانها " هناك الكثير من الغرف " المساحات "في الأسفل" هي البداية لاهتمام الأوساط العلمية بالتقنية التي تتعامل مع الجزيئات و الذرات بشكل منفرد و هذه المحاضرة و أطروحاتها هي البداية التي اتفق عليها المهتمون بتاريخ تقنية النانو كبداية أساسية لفلسفة تقنية النانو و مفاهيمها، و في هذه المحاضرة يجب التنبيه إلى أن فينمان لم يشير لمصطلح تقنية النانو (nanotechnology) بشكل مباشر و لكنه تحدث و بشكل استشرافي عن مستقبل التقنية البشرية و التي ستصل إلى حد التعامل مع الذرات و الجزيئات المنفردة، و قد تحدث فينمان في هذه المحاضرة عن ملامح و فلسفة هذه التقنية و مبادئها الأساسية، حيث أوضح أن البشر مع تقدم العلوم سيتمكنون من تصنيع آلات دقيقة تمكنهم من إنشاء مصانع دقيقة تعمل على تصنيع آلات بمقياس النانو و التي

ستمكنهم من تصنيع مصانع بمقياس النانو (nano sized – factories) و التي بدورها ستمكن العلماء من صناعة أجهزة و آلات تصغر شيئا فشيئا مع تقدم هذه التقنية، عندما سنصل إلى تلك التقنية التي تمكننا من التحكم في الذرات و الجزيئات بشكل منفرد، وكما ذكرنا فان فينمان لم يستخدم مصطلح تقنية النانو لوصف هذه التقنية الحديثة و لكنه كان يتحدث عن التقنية التي ستمكن البشر من التحكم في الذرات و الجزيئات المنفردة، و تجدر الإشارة هنا إلى أن فينمان قد أعطى بعض الاستدلالات على ملامح هذه التقنية حيث ذكر أن في هذا العالم الدقيق ستكون قوى الجاذبية غير مهمة و يكون التحكم و السيطرة لقوى أخرى مثل قوى التوتر السطحي و قوى فان دير وول، كما انه أشار إلى أن المعلومات و البيانات سيتمكن تخزينها بكثافة كبيرة جدا، و هذا ما وجد حقيقة في الدراسات و الأبحاث الحديثة لتقنية النانو [3،10،14].

أما الآن نتطرق إلى الجانب الأهم ألا و هو الأنابيب النانومترية

## 12.1. عموميات

في عام 1991، توصل ايجيما إلى صناعة أنابيب الكربون النانومترية بنجاح [15]. البحث العلمي في العالم يحفز الباحثين بشدة للوصول إلى أحسن المميزات في موضوع علمي مقترح، و هذا بسبب التأثير التكنولوجي الفريد المتوقع على تركيب المادة و توجيهات و تعزيز الخواص، مثل تأثيرات أبعاد الحجم.

توجد عدة طرق مختلفة لتحضير الأنابيب النانومترية ألا وهي طريقة sol-gel [16] ، طريقة الترسيب الكهروكيميائي (electrochemical) [17] ، حيث استعملنا هذه الأخيرة في تحضير الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم في بحثنا هذا بسبب بساطة و سهولة هذه الطريقة وكذلك سهولة المعالجة. تتميز الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم بطبيعة أحادية الأبعاد [18-19] . و في السنوات الأخيرة ، توصل Zhao و آخرون بنجاح إلى تحضير الأنابيب النانومترية بطريقة جديدة ألا وهي طريقة المعالجة الحرارية المائية (Hydrothermal) [20-22] .

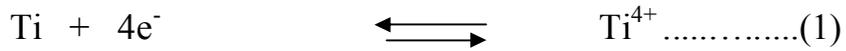
إن الأنابيب النانومترية المحضرة بواسطة الترسيب الكهربائي تكون عادة غير بلورية [23] وللحصول على أنابيب نانومترية متبلورة (اناتاز أو روتيل) ، نستعمل عادة مرحلة ضرورية هي مرحلة التلدين [24-25] . و على سبيل المثال فان طور الاناتاز يدخل في تركيب الخلايا الشمسية و

المحفزات ، بينما طور الروتيل فيستعمل غالبا في الكشف عن غاز الأوكسجين [26] . تمتلك الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم عدة تطبيقات في مختلف المجالات منها أشباه النواقل [27] ، كواشف الغازات، شل حركة الجزيئات الحيوية (immobilisation of biomolecules) ، تصفية المحيط ، المحفزات [28-39] ، الطب.

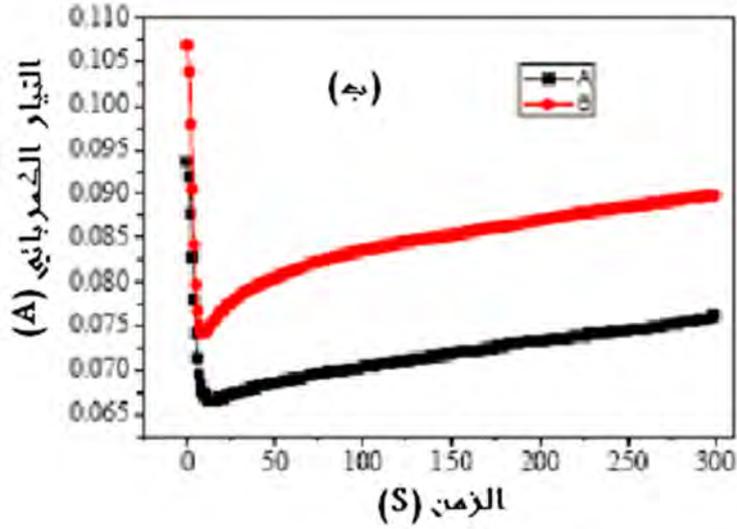
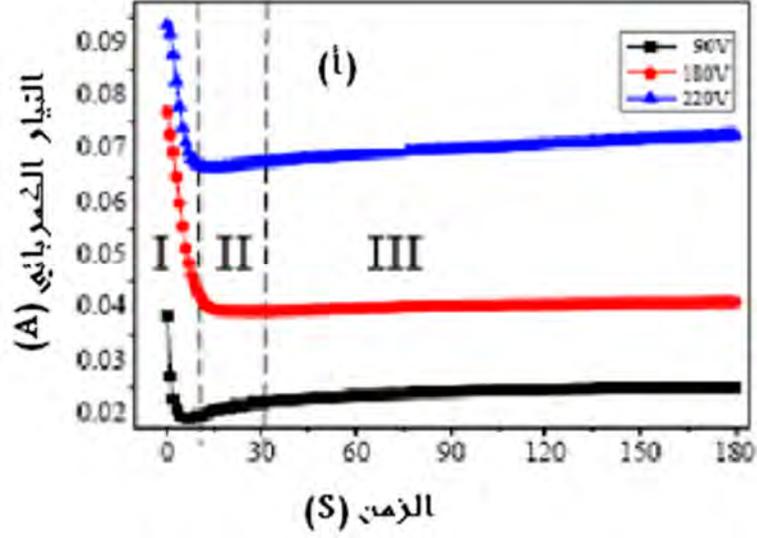
### 13.I. آلية تشكيل الأنابيب النانومترية و نموها

#### 1.13.I. مرحلة النمو

آلية نمو أنابيب  $TiO_2$  يمكن شرحها اعتمادا على منحنيات تيار- زمن (I-t) (الشكل I-5) أثناء التجربة. منحنيات تيار- زمن ، تسجل خلال كل مرحلة من الترسيب الكهروكيميائي، فتبين أن المنحنيات تظهر تغير متشابه خلال مختلف المراحل (مرحلة الترسيب الكهروكيميائي الأولى و الثانية)، مختلف التوترات (90-220v) و مختلف صفائح التيتانيوم (المعالجة و الغير معالجة). وبالتالي المنحنيات (I-t) خلال المرحلة الأولى (صورة 5 (أ)) يمكن استعمالها لشرح آلية تحضير فيلم أنابيب أكسيد التيتانيوم المشترك، في البداية يتناقص التيار بصورة واضحة ثم يتبع بتزايد سريع، بعدها التيار يستقر نوعا ما. كما توضح الصورة (5ب). انطلاقا من المنحنيات (I-t)، المنطقتين I و II غير مستقرتان، أما المنطقة III فهي مستقرة. بعد المرحلة III فان الفلم يبقى ينمو بصورة منتظمة. أثناء المرحلة الابتدائية للترسيب الكهروكيميائي، تتشكل طبقة أكسيد جد مقاومة (طبقة الحاجز) على سطح صفيحة التيتانيوم و التيار يتناقص بسرعة مع الزمن، هذه الأخيرة يمكن تفسيرها بمعادلتين ، حيث تتضمن سرعة تفكك التيتانيوم و بطء تشكل الأكسيد [40،41].



◀ خلال 10 ثواني الأولى، يتناقص التيار إلى قيمته الدنيا، عند الحد الأدنى للتيار يلاحظ انتشار في مختلف الطرق من طرف طبقة الحاجز و زيادة في كثافة التيار. كنتيجة لهذا يتم تشكل مسامات. يبدأ التيار في المرحلة II في تزايد وبالتالي تبدأ عملية النمو بسبب الحقل العالي الذي يساعد على تفكك التيتانيوم. يمكن كذلك وصف هذه المرحلة باستعمال التفاعل الكيميائي التالي:



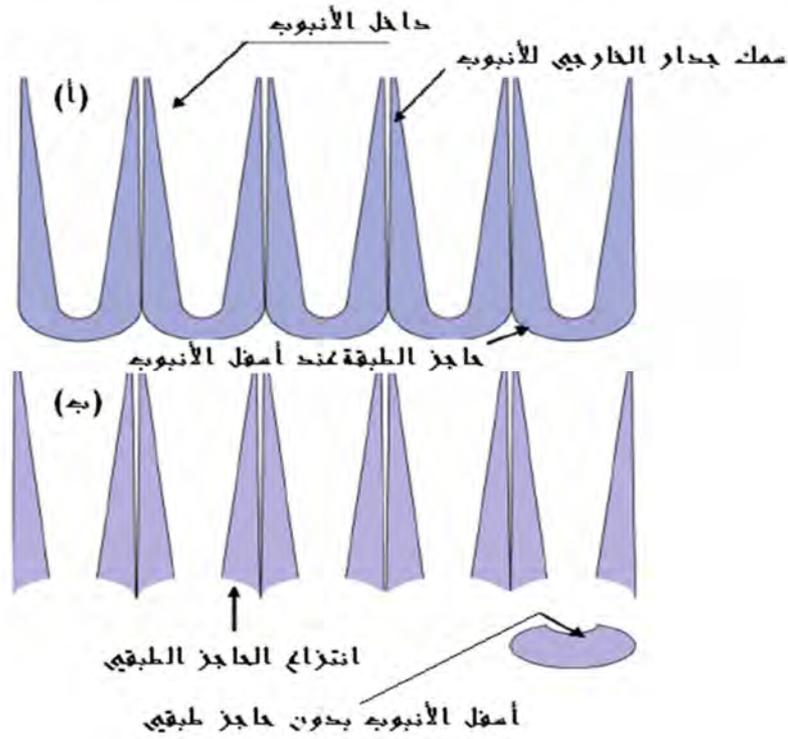
الشكل 5-I (أ) يمثل تغيرات التيار الالكتروني مع الزمن عند مختلف التوترات ( عند المرحلة الأولى). المنطقتان I وII غير مستقرتان أما المنطقة III فهي مستقرة.  
 (ب) يمثل تغيرات التيار الالكتروني مع الزمن عند 220 فولت (منحنى أ: عينة التيتانيوم بدون معالجة حرارية، أما المنحنى ب : عينة التيتانيوم خاضعة للمعالجة الحرارية).

◀ بعد 40 ثانية أو أكثر ( المرحلة III)، التيار لا يتغير بصورة جلية مع الزمن منذ الوصول إلى الحد الأعلى لتحلل التيتانيوم في قعر الأنابيب و تبدأ طبقة الأكسيد المسامية في النمو على التيتانيوم. في هذه المرحلة، هناك توازن ديناميكي بين تشكل و تفكك التيتانيوم ، حيث أن نسبة نمو طبقة الأكسيد مساوية إلى نسبة تفكك الأكسيد ، لكن طبقة الحاجز تبقى ملتصقة مع طبقة الأكسيد و تنغرس دائما إلى عمق المعدن دون أي تغير و تصنع مسامات عميقة في نفس الوقت. حقل الترسيب الكهروكيميائي العالي قد يؤدي إلى طبقة أكسيد أكثر سمكا، و بالتالي هذه العمليات مشابهة لتلك التي للألومين [42،43].

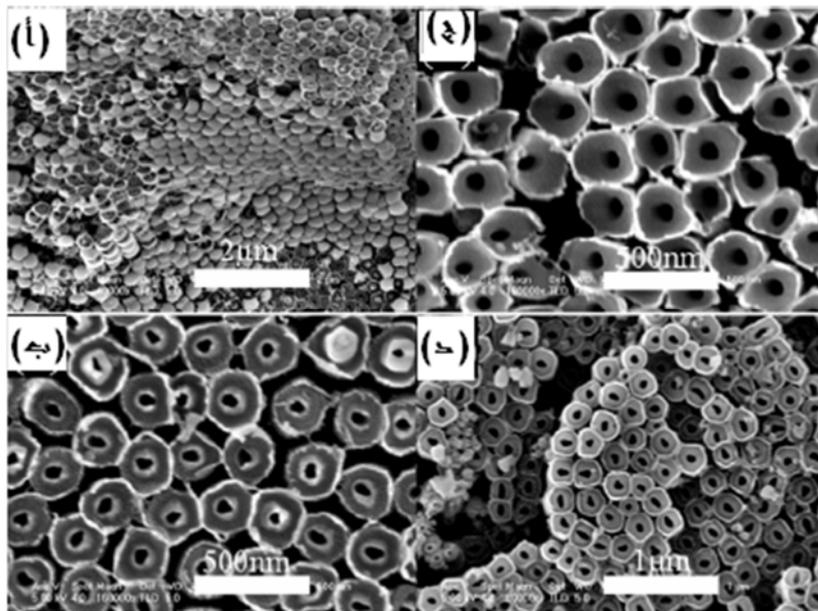
بما أن زمن المرحتين الغير مستقرتين جد قصير (10s) مقارنة بالمرحلة المستقرة ( 20 دقيقة أو أكثر) فإننا نستعمل فقط مدة الاستقرار كزمن للنمو.

شكل الأنابيب النانومترية تكون من الداخل على شكل حرف  $\gamma$  ، أما سمك جدار الأنبوب فيكون رقيق كما هو موضح في الشكل I-6- (أ). الرسم التوضيحي للأنابيب المضاعفة بدون حاجز طبقي موضح في الشكل I-6- (ب). انتقال الفلور ( تحرك) عبر عينة التيتانيوم يؤثر كثيرا على الطبقة الخلفية للأنابيب أثناء الترسيب الكهروكيميائي و يؤدي أيضا إلى التفاعل الحراري في الالكتروود الذي يكون غير منتظم و هذا ما يؤدي إلى سطح غير أملس، و بالتالي فان سمك الحاجز الطبقي يكون متغير من منطقة إلى أخرى فنحصل على عدة بنى في الطبقة الخلفية ( أسفل الأنابيب)، مثل البنية *funnelformed* (الشكل I - 7 (ب)) ، و بنية *acclinic* (الشكل I - 7 (ج)). إن تشكيل مختلف هذه البنى يتعلق بقوى الالتحام بالحاجز الطبقي. إذا كانت قوى الالتحام كبيرة جدا تتخرب البنية *acclinic* في السطح و يتم الحصول على بنية بعدة طبقات ( طول الأنابيب غير منتظم) ، كما يوضح الشكل I-7 (د).

أما الشكل I - 7 (أ) يوضح أنه هناك حاجز على شكل "قبعة" على السطح الخلفي للأنابيب، كما يظهر بشكل واضح أن قطر الأنابيب في الطبقة الخلفية يكون مختلف عن قطر الأنابيب النانومترية من الأعلى. هذا يؤكد أن البنية الداخلية للأنبوب تكون على شكل حرف  $\gamma$  [44].



الشكل I- 6 يمثل صورة الأنابيب النانومترية على شكل [44].

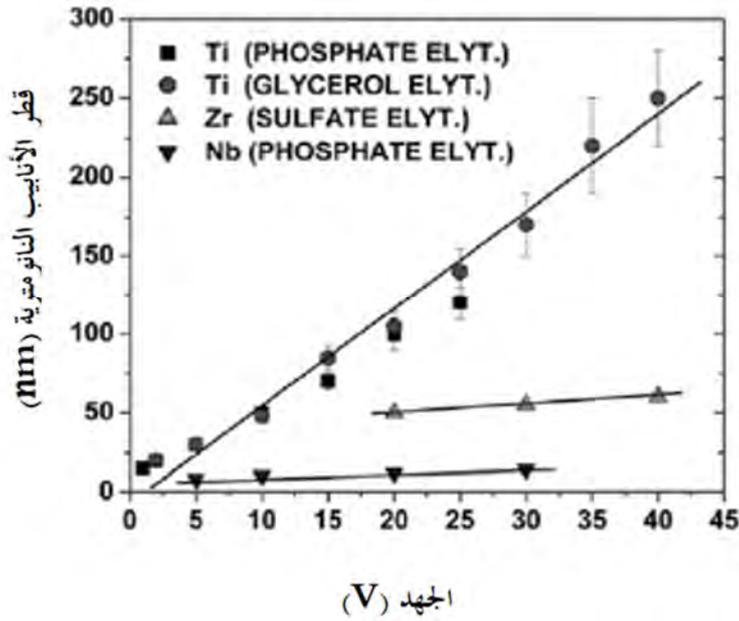


الشكل I - 7 صورة FESEM لأسفل الأنابيب النانومترية لأوكسيد التيتانيوم عند 220 فولط

(عينة التيتانيوم بدون معالجة حرارية) [44].

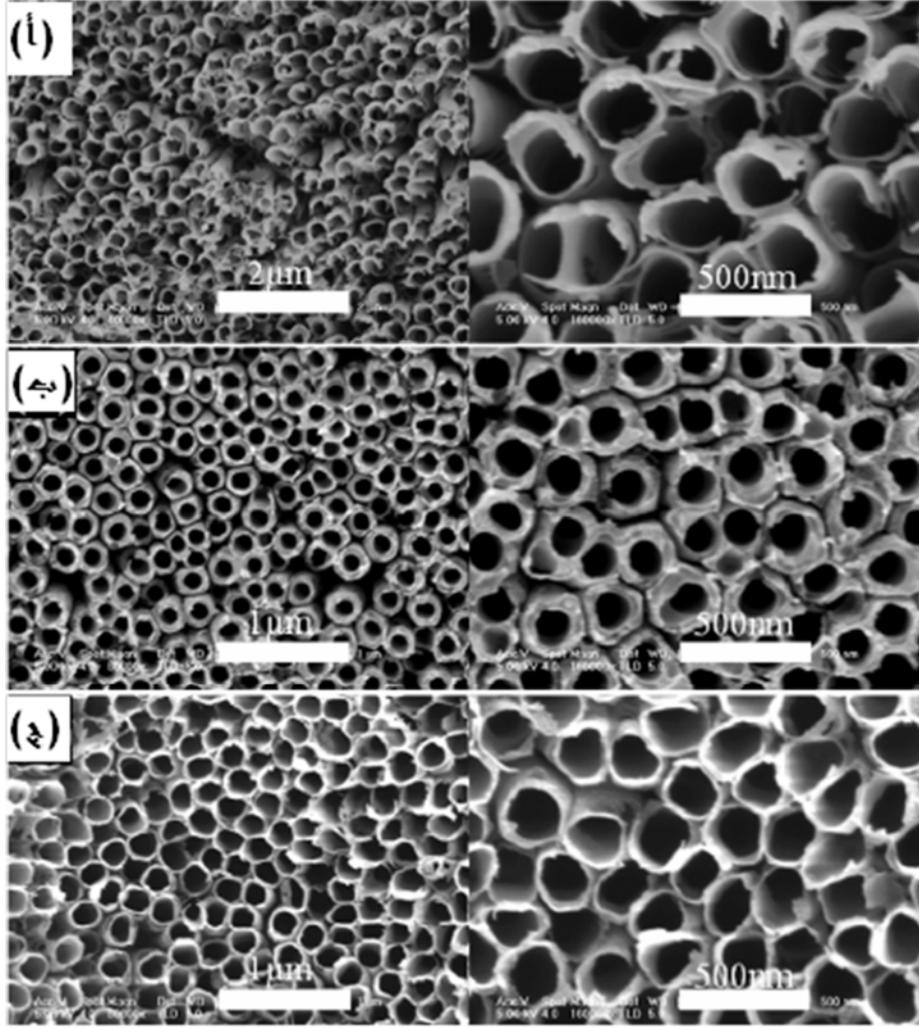
### 2.13.I. تأثير جهد الترسيب الكهروكيميائي

يعتبر الجهد (التوتر) العامل الرئيسي في تشكيل الأنابيب النانومترية حيث هذا الأخير يتحكم في قطر الأنابيب النانومترية [45،46]. يبين الشكل 8-I أن قطر الأنابيب النانومترية  $Nb_2O_5$ ،  $TiO_2$ ،  $ZrO_2$  يتعلق بالتوتر ، حيث وجدوا أنه كلما زاد التوتر زاد قطر الأنابيب النانومترية أي القطر يتعلق بالتوتر.



الشكل 8-I تأثير التوتر على قطر الأنابيب النانومترية

إن الشكل 9-I يوضح صورة لأنابيب محضرة (صفيحة تيتانيوم معالجة حراريا قبل عملية الترسيب الكهروكيميائي) حيث لاحظوا أن سمك الجدران جد صغير تقريبا 10nm يمكن التحكم فيه بالوقت و الجهد، مقارنة بالأنابيب المحضرة باستعمال عينة التيتانيوم دون معالجة حرارية المحضرة تحت توتر 90v كما مبين في الشكل 9-I (أ). أثناء الترسيب الكهروكيميائي عند توتر 180v (الشكل 9-I (ب))، تحصلوا على أنابيب ذات سمك اقل من سمك الجدران المحضرة عند توتر 90v و ينقص السمك كذلك عند رفع الجهد إلى 220v ( كما هو موضح في الشكل 9-I (ج)). إذن يمكن استخلاص أن التوتر العالي و الزمن الطويل يؤديان إلى أنابيب بجدران جد رقيقة.



الشكل I - 9 يمثل صورة بالمجهر الالكتروني الماسح للأنايبب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الترسيب الكهروكيميائي عند 90 V (أ) ، 180V (ب) و 220V (ج) [44].

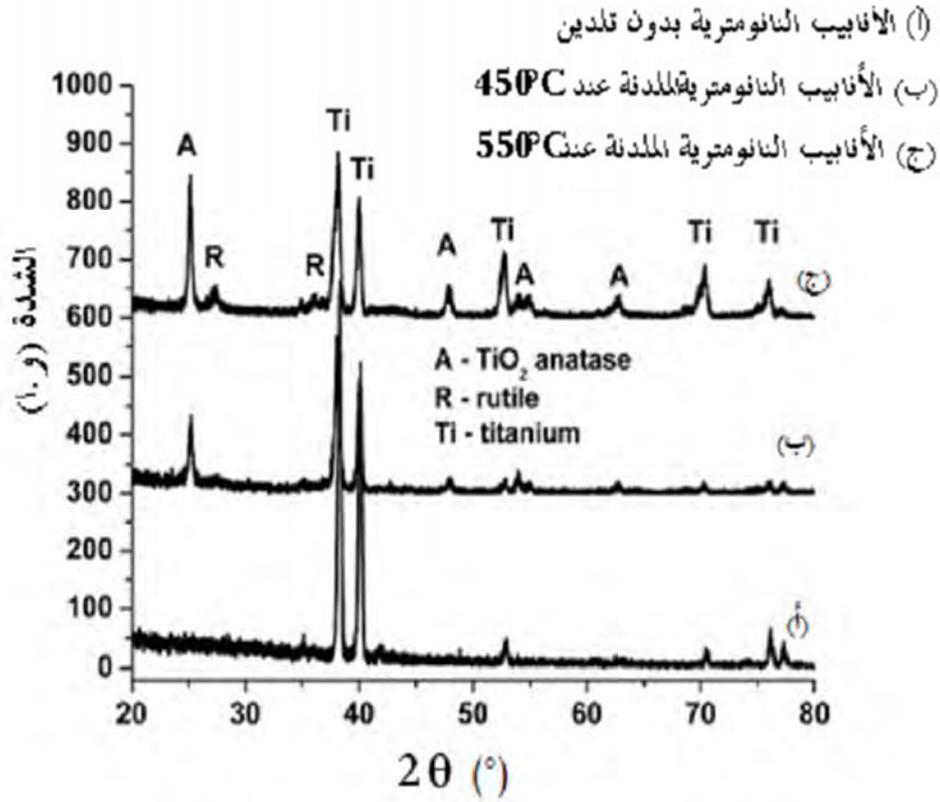
#### 14.I. خصائص الأنايبب النانومترية

##### 1.14.I. الخصائص البنيوية ، المجهرية و التلدينية

###### ◀ بنية علم البلور

عادة عندما تتشكل الأنايبب النانومترية لأكسيد التيتانيوم تكون على شكل بنية غير بلورية (غير متبلورة) ، حيث بينت عدة دراسات بأن بنية الأنايبب الغير بلورية يمكن أن تتحول الى بنية

الاناتاز في درجة حرارة اكبر من  $280^{\circ}\text{C}$  تقريبا [24-25، 47، 26] أو نتحصل على تركيب مكون من مزيج بين الروتيل و الاناتاز بالتقريب عند درجة حرارة أكبر من  $450^{\circ}\text{C}$  [24-25].



الشكل 10- I طيف الأشعة السينية للأنابيب النانومترية لأوكسيد التيتانيوم المشكلة [48].

يبين الشكل 10- I المقارنة بنمط الأشعة السينية (DRX) بين العينة التي حدث عليها تشكيل الأنابيب النانومترية دون تعريضها لعملية التلدين (الابلورية) وعينة اخرى تخضع للتلدين تحت درجة حرارة  $450^{\circ}\text{C}$  (اناتاز) و تحت درجة حرارة  $550^{\circ}\text{C}$  (خليط بين طور الاناتاز و الروتيل). باستعمال جهاز الأشعة السينية (DRX)، يمكن الحصول على أغلبية الطور اناتاز ذو اتجاه وحيد الذي يتميز بالمستوي (101)، وكذلك توجد مستويات اخرى موجودة فقط بكميات بسيطة مثل (200)، (105) وتمثل مستويات الروتيل. يبدأ النمو البلوري للأنابيب عادة من الأسفل (أسفل الأنبوب) و هذا عن طريق الفاصل البيني

(الحد الحبيبي) بين الذرات ، و هذا بسبب المنطقة العريضة المتاحة من أجل نمو البلورات بجانب الجدار.

بعض الأنابيب تنشأ فقط في الأساس على طول المستوي (101) الموجود على طول الجدران، هذه النقطة تشير إلى إمكانية نمو أنابيب بلورية وحيدة [26،47]. عند زيادة درجة حرارة التلدين ( $550^{\circ}\text{C}$ ) لاحظوا بشكل ملحوظ تحول الطور إلى مزيج بين الروتيل و الاناتاز. عند التلدين في درجة حرارة  $450^{\circ}\text{C}$  تحصلوا على أكسيد التيتانيوم نوع اناتاز و ذلك عن طريق استعمال تحليل الأشعة السينية ، أما عند التلدين عند  $550^{\circ}\text{C}$  تحصلوا على قمة إضافية جديدة و هي قمة الروتيل، مع العلم أن أغلبية المركب هو مركب الأناتاز، أما بالنسبة للروتيل فكميته قليلة و نتحصل عليه في درجة حرارة عالية إنطلاقاً من  $500^{\circ}\text{C}$ .

#### 2.14.I الخصائص الشبه الموصلة

تنتم خصائص أنابيب أكسيد التيتانيوم ( $\text{TiO}_2$ ) الشبه موصلة بالدرجة الأولى بالنقاوة ، خاصة من ناحية مدة الاستجابة الضوئية (photoreponse) [25-52،49]. وسلوك سعة هذه الأنابيب مثل سلوك موت-شوتكي (Mott-schouky) [51-53].

#### 1.2.14. I الإستجابة الضوئية للأنابيب

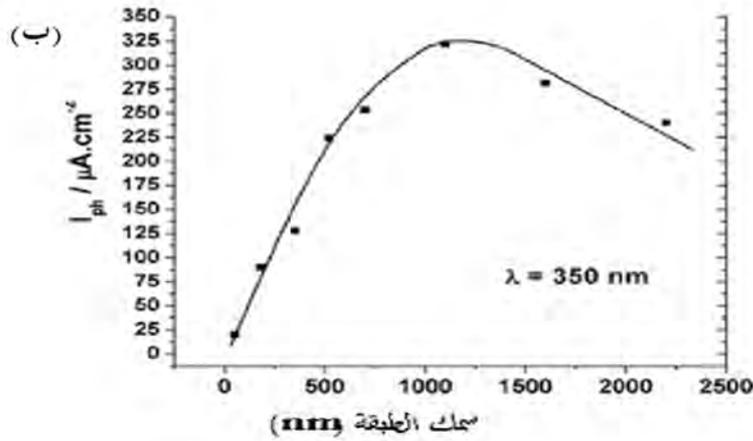
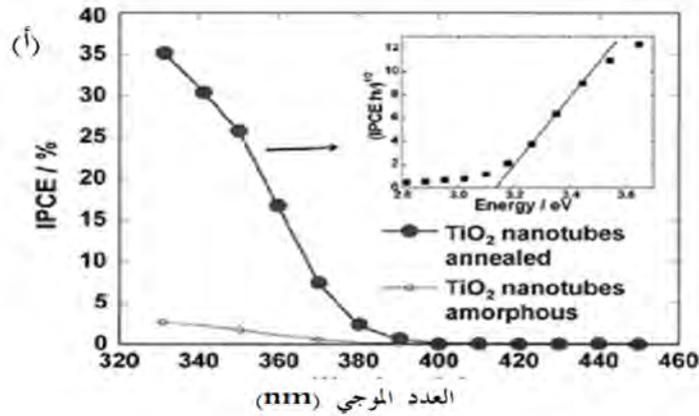
خصائص التيار الضوئي (Potocurrent) بالنسبة للأنابيب النانومترية لـ  $\text{TiO}_2$  المشكلة والملدنة عند  $450^{\circ}\text{C}$  [47،49،51] موضحة في الشكل I-11.

يمكن تحديد النطاق الممنوع الغير مباشر من منحني  $\text{IPCE } (\text{hu})^{1/2}$  vs بدلالة الطاقة (eV) (البيان الصغير الموجود على الجانب الأيمن لبيان IPCE بدلالة طول الموجة (nm))، حيث يقدر النطاق الممنوع لطور الاناتاز بـ:  $0.05 \pm 3.15 \text{ eV}$  [54]. تزداد IPCE بشدة عند التلدين، و من هذه الأخيرة إستنتجوا أن أغلبية التيار الضوئي المولد يكون انطلاقاً من أسفل الأنابيب المشكلة [49]. أما بالنسبة لمساهمة جدار الأنابيب فهي ضئيلة (بنية غير متبلورة) ، حيث مزودة بعدد كبير من العيوب ، مما تؤدي الى ارتفاع نسبة الناقلية لاعادة التوزيع ، الزيادة الفارطة في التيار الضوئي بعد التلدين تشير إلى تحويل بنية جدران الأنابيب إلى اناتاز [49]، أما بالنسبة للشكل I-11 (ب) يبين

أيضا التأثير القوي بالنسبة لطول الأنبوب عند الإستجابة الضوئية [55]. من الواضح عموما أن الإستجابة الضوئية هي المسيطرة و ذلك بواسطة عاملين متعاكسين:

1. أنبوب طويل، امتصاص كلي و عالي للضوء.
2. أنبوب طويل، نقصان عالي في إعادة التوزيع ( توليد الالكترونييات الضوئية في أبعد جزء من بنية الأنابيب النانومترية).

تجريبيا، أحسن طول للأنبوب ( لتحويل الأشعة فوق البنفسجية) هو حوالي 1 ميكرومتر ( و بطبيعة الحال يعتمد على الطول الموجي) [ 55].



**الشكل I- 11 (أ)** تسجيل طيف التيار الضوئي للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المشكلة و الملدنة عند درجة حرارة 450 °C و (ب) التيار الضوئي يعتمد على سمك الأنابيب النانومترية الذي يستند على نتيجة التيار الضوئي المقاس عند طول الموجة 350nm

### 2.2.14.I. قياس السعة

قياس نوع موت.شونكي (Mott-schoutky) يؤكد الفرضية الأساسية (الجوهريّة) للأنايبب غير البلورية ، بحيث أسفل الأنايبب تساهم في الإستجابة للتيار المستمر. الأنايبب الملدنة تتصرف كنصف ناقل من نوع n بواسطة التطعيم مع كثافة تقدر تقريبا بـ  $1.6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [53-51].

### 3.14.I. تطعيم الأنايبب ( تنشيط الأنايبب )

أساهي و اخرون [56] قدموا تقريرا يخص تطعيم  $\text{TiO}_2$  بالننتروجين و ذلك بواسطة رش (sputtering) الننتروجين ، التطعيم بالننتروجين لطبقات الأنايبب  $\text{TiO}_2$  ليس فقط منجز بواسطة الزرع الايوني [57،58]، بل أيضا يمكن التطعيم بواسطة  $\text{NH}_3$  بالمعالجة الحرارية [50،59]. يوجد تطعيم بعناصر أخرى مثل التطعيم بعدد من المعادن الإنتقالية [60،61] أو غير معدنية مثل الفوسفور [61]، الفلورين [62]، الكربون [63]، كبريت [64]، بورن [65]. زراعة الأيونات هي منهجية بسيطة للتطعيم ، و لكن حتى الان قاموا بالتطعيم بالكروم (Cr) بالزرع الأيوني [66] أو التطعيم بالكربون و ذلك بالمعالجة الحرارية [67،68].

### 15.I. تطبيقات الأنايبب النانومترية

توجد عدة تطبيقات للأنايبب النانومترية نذكر منها:

- التطبيقات الطبية الحيوية
- الخلايا الجذعية تنمي العظام
- المحفزات (Photocatalysis)

### 16.I. طرق تحضير الأنايبب النانومترية

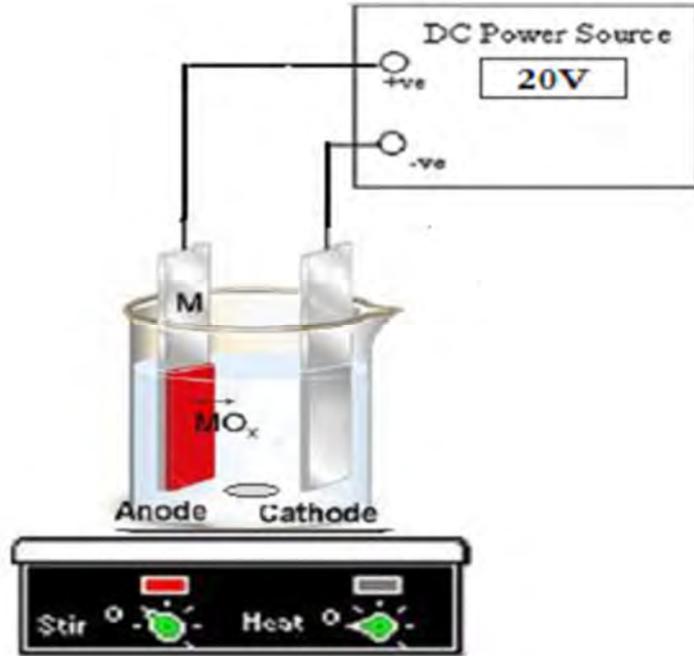
توجد عدة تقنيات لصناعة الأنايبب النانومترية و هي :

### 1.16.I. تقنية الترسيب الكهروكيميائي

هو ترسيب مادة (أكسيد) على قطب كهربائي ، وذلك من خلال وضع القطب الموجب (معدن) ما) مقابل القطب السالب ( جرافيث، بلاتين...) في محلول مائي تحت توتر مستمر، لكن هذه الأخيرة بدورها تنقسم إلى طريقتين قصد الكلام:

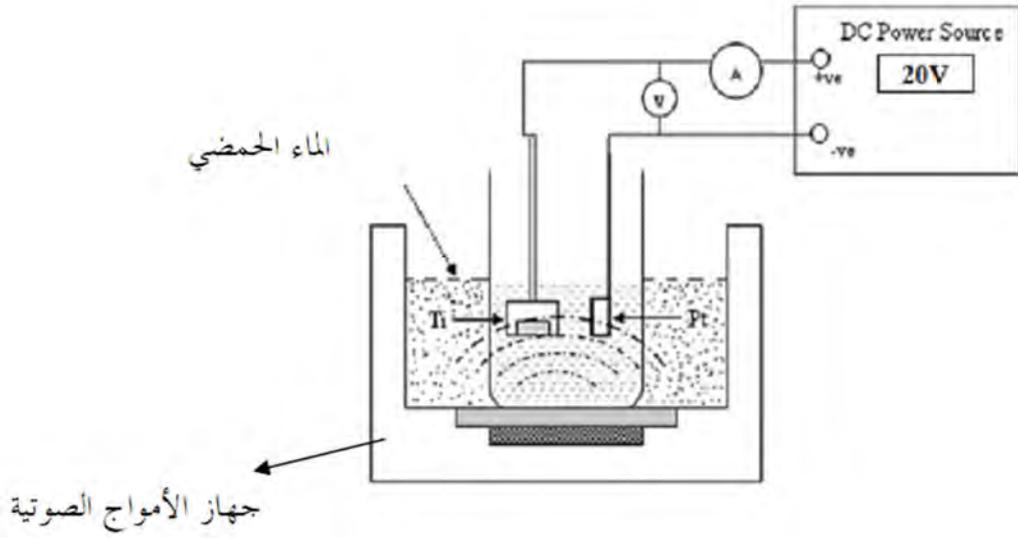
**الطريقة الأولى:** باستعمال التحريض المغناطيسي ( الشكل I- 12)

**الطريقة الثانية:** باستعمال جهاز الأمواج الصوتية ( الشكل I- 13)، بحيث الطريقة الثانية هي أسرع طريقة لتشكيل الأنابيب النانومترية و الحصول على جدران نقية [69].



الشكل I- 12 الطريقة الأولى باستعمال التحريض المغناطيسي

استعملت الأنابيب النانومترية المحضرة بطريقة الترسيب الكهروكيميائي باستعمال تحريض الأمواج الصوتية كاختبار للمحفزات الكهروضوئية ، بحيث استعملت لتوليد  $H_2$  الذي نتحصل عليه عن طريق تفكيك الماء و أثبتوا أن هذه الأخيرة هي أفضل فعالية من ناحية الأنابيب النانومترية المحضرة بطريقة الترسيب الكهروكيميائي باستعمال التحريض المغناطيسي [69].



**الشكل I-13** الطريقة الثانية باستعمال جهاز الأمواج الصوتية [69].

يحدث تشكيل الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم بسرعة بواسطة طريقة التحريض بالأمواج فوق الصوتية تقريبا ضعف طريقة التحريض المغناطيسي . عند زيادة التوتر فان قطر الأنابيب النانومترية يزداد [69] و كلما كان الوقت طويل فإننا نتحصل على أنابيب نانومترية طويلة أي طول هذه الأخيرة يتناسب طرديا مع الوقت، على سبيل المثال أثناء عملية الترسيب الكهروكيميائي للأنابيب النانومترية لمدة 164 ساعة عند توتر 35 فولط تحصلوا على طول يقدر بـ 70 ميكرومتر، أما عند مدة 88 ساعة تحصلوا على طول يقدر بـ 30μm و 10μm لمدة 48 ساعة [70].

### 2.16.I تقنية المعالجة الحرارية المائية

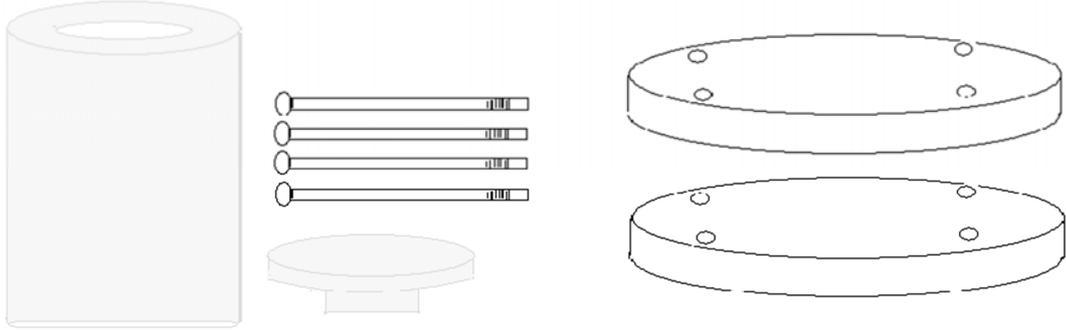
تقنية المعالجة الحرارية المائية هي مهمة في تحضير المواد النانومترية ( المواد المتناهية الصغر) ، في القرن 21 لم تقتصر فقط على النمو البلوري أو ترشيح المعادن، بل الأمر استغرق أخذ مجال جد واسع يشمل العديد من تخصصات فروع العلم . قد أصبحت تقنية المعالجة الحرارية المائية من أهم التقنيات اللازمة لمعالجة المواد، و خاصة بسبب فوائد هذه الطريقة من ناحية البنية النانومترية للمواد ، و من أجل تطبيقات التكنولوجيا المختلفة الواسعة مثل: التحفيز، الخزفيات، تخزين البيانات، الالكترونيات الممغنطة، الالكترونيات الضوئية (optoelectronics)، الطب الحيوي، الفوتونات الحيوية.....الخ.

أصل مصطلح تقنية المعالجة الحرارية المائية هو جيولوجي [71] ، كان أول من استخدم مصطلح تقنية المعالجة الحرارية المائية هو الجيولوجي البريطاني السيد Roderick Murchison (1871-1792). الماء، درجة الحرارة و الضغط بحيث هذه العوامل تحدث تغيرات معينة تحت شروط محددة ، مما تؤدي إلى تكوين مركبات مختلفة. يمكن تعريف تقنية المعالجة الحرارية المائية بتفاعل غير متجانس في وجود محلول مذيب أو mineralizers تحت شروط ضغط عالي و درجة حرارة و ذلك بغمر العينة ، مما نتحصل على إعادة البلورة للمادة ، و تكون غير مذبية تحت ظروف عادية.

شهد تعريف كلمة المعالجة الحرارية المائية العديد من التغيرات في الأصل هذه الكلمة يونانية، كناية عن كلمة Hydros و كناية عن الترموس كناية عن الحرارة. مؤخرا، عرف Byrappa و Yashimura المعالجة الحرارية المائية بتفاعل كيميائي غير متجانس في وجود المذيب ( سواء مائي أو غير مائي) تحت درجة حرارة الغرفة و ضغط أكبر من 1 atm في نظام مغلق [72]. تقنية المعالجة المائية الحرارية تستعمل في تحضير أفلام البروفسكيت ذو الصيغة الكيميائية  $A^{II} B^{IV} O$  و ذلك منذ 1989 [73،74]. إن طريقة المعالجة المائية الحرارية هي عملية بسيطة و قوية للحصول على الأفلام التي تنمو على عينة التيتانيوم بحيث تتراوح من المئات النانومترية إلى الميكرومترات [75،76].

تتميز هذه الطريقة ببعض الفوائد [77] و هي :

- لديها درجة حرارة منخفضة نسبيا.
  - نمو الأفلام المتعددة التبلور بدون عملية تليدين أخرى.
  - تماسك جيد.
- و الشكل I - 14 يمثل طريقة المعالجة الحرارية المائية.



الشكل I- 14 طريقة المعالجة الحرارية المائية.

### 3.16.I. تقنية Sol-gel

هي طريقة مثالية لتحضير الأنابيب النانومترية، المواد الخزفية، المساحيق، الألياف، الشرائح الرقيقة إنطلاقاً من محاليل الكوسيدية أو محاليل غروانية ، حيث هذه الأخيرة تعتمد على إنشاء شبكة من الأكسيدات بواسطة بلمرة (polymerisation) المواد الأولية الجزئية مثل الأملاح المعدنية أو الالكوسيدات إلى محلول شبه غروي ، تتحول المركبات المعدنية إلى أكاسيد بالتميو (إماهة) في المحاليل الكحولية ثم التكاثف المتعدد أثناء و بعد الاتصال بالمسند.

**Sol**: هو عبارة عن محلول صمغي يتكون من الكيانات جزئية كبيرة متفرقة ( من 1 الى 1000nm) في أغلب الأحيان تستعمل الكوسيدات معدنية ذات الصيغة العامة:

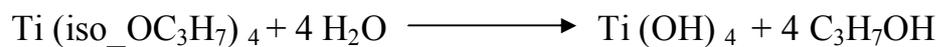
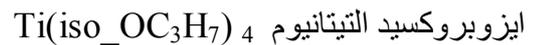


M: يمثل المعدن

n: عدد التنسيق

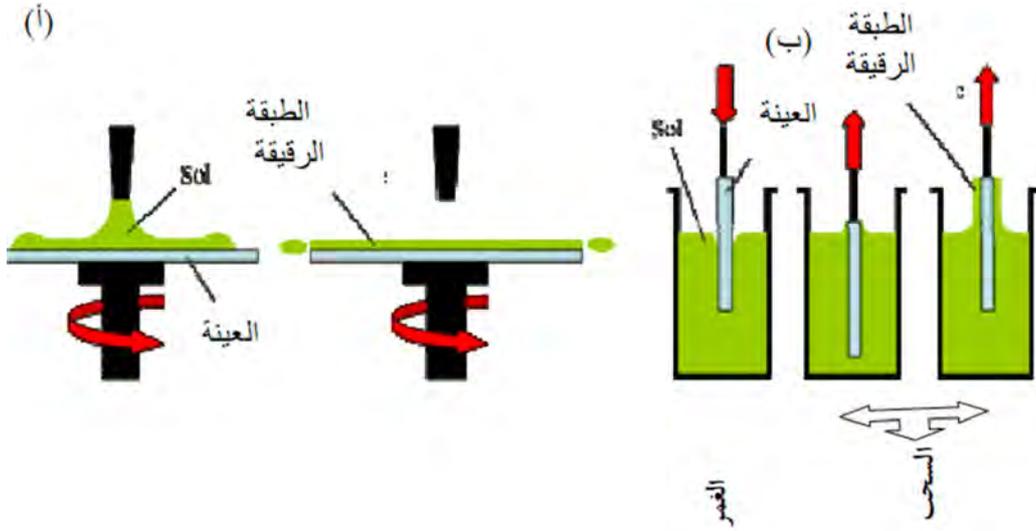
R: جذر عضوي ألكيلي من النوع  $(C_n H_{2n+1})$

Anderson و رفقائه ( 1988 ) [78] ذكروا بأن sol الجزئي حصلوا عليه بعملية التميؤ لرباعي



الهيدروكسيد المترسب يتحول إلى سائل شبه غروي بالكميات المناسبة لـ  $HNO_3$  الذي يؤدي بدوره إلى تفكيك عالي للمركبات .

يتم الحصول على الطبقات الرقيقة المرسبة بأحد الطريقتين ( الشكل I-15):



الشكل I-15 أ- طريقة Spin coating

ب- طريقة Dip coating

و إيجابيات هذه الأخيرة تكمن في :

- ❖ الحصول على طبقة رقيقة متجانسة و ذات نقاوة عالية.
- ❖ تطبيق العمل في درجات حرارة منخفضة.
- ❖ إمكانية السيطرة على ستوكيومترية الطبقة الرقيقة.
- ❖ إمكانية كبيرة في التحكم في نسبة التطعيم.

و سلبيات هذه الأخيرة تكمن في :

- ❖ ثمن المواد الأولية الالكوسيدية مرتفع.
- ❖ مشاكل تكمن في الكميات الكبيرة المحضرة من المذيبات العضوية.

# الفصل الثاني

## مدخل

في هذا الفصل سوف نتطرق إلى :

✓ القسم الأول يتضمن التطرق إلى المميزات الفيزيو-كيميائية  
و تطبيقات أكسيد التيتانيوم .

✓ القسم الثاني يتضمن تعريف بنية البروفسيكيت و بعض  
مميزات الأنابيب النانومترية لتيتانات الباريوم

## مقدمة

شهد أكسيد التيتانيوم ( $TiO_2$ ) اهتماما كبيرا في مخابر البحوث العالمية نظرا لامتيازه بخصائص متميزة و التي يمكن إيجازها كما يلي :

✓ يتميز بثابت عازلية مرتفع

✓ يتميز بخصائص ميكانيكية قوية [79]

✓ يتميز باستقرار كيميائي [80] و يتميز كذلك بكونه نصف ناقل مثالي [81] و غير سام كيميائيا، و زهيد الثمن .

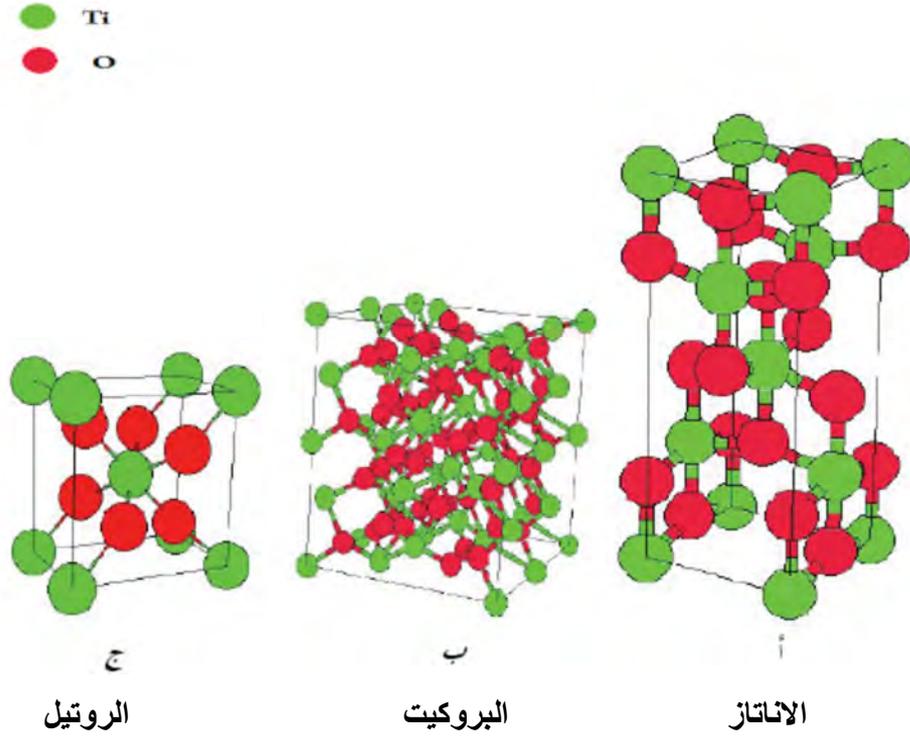
هذا الأخير هو نصف ناقل من النوع [n] و يتميز بنطاق ممنوع عرضه يتراوح بين 3.46 و 3.04eV، كما لديه مقاومة نوعية عالية تقدر بـ :  $10^{12} [ \Omega .mc ]$  عند درجة الحرارة  $25^\circ C$ ، كما له شفافية عالية في المجال المرئي و انعكاس جيد في مجال الأشعة تحت الحمراء.

يستعمل  $TiO_2$  كدهان في كل أنواع الطلاء بسبب قرينة انكساره العالية و التي تؤدي إلى لمعان الطلاء حيث تتراوح بين 2.48 و 2.89 وذلك حسب نوع التركيب ، كما يستعمل في شكله الصافي كإضافة غذائية إلى المواد الصيدلانية و في المنتجات الشكلية [81].

سوف نتطرق في هذا الجزء إلى بعض الخصائص العامة لأكسيد التيتانيوم حيث نسلط الضوء على الخصائص البنيوية ، الكهربائية و الضوئية مع التطرق إلى بعض تطبيقات هذا الأخير.

### 1.II. الخصائص البنيوية

أكسيد التيتانيوم هو عبارة عن نصف ناقل، الذي يوجد تحت أشكال بلورية مختلفة اناتاز، روتيل، بروكيت [82] . في الشروط النظامية درجة الحرارة المحيط و الضغط ، أكسيد التيتانيوم يستطيع أن يتبلور في ثلاث بنيات أساسية [83] و هي : بروكيت ، اناتاز ، روتيل (انظر الشكل II - 1) و الجدول 1 يمثل ملخص معلومات التراكيب البنيوية الثلاث .



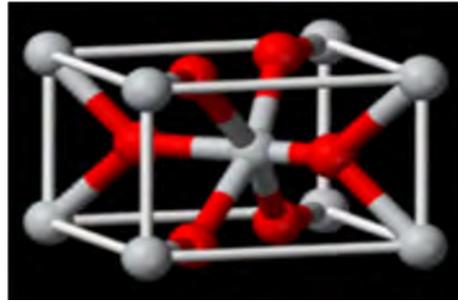
الشكل 1-II التراكيب المشهورة لـ  $TiO_2$  حيث يمثل (أ) الأناتاز, (ب) البروكيت و (ج) يمثل الروتيل [84]

الروتيل	الاناتاز	البروكيت	البيئي البلورية
رباعية الاضلاع	رباعية الاضلاع	معين مستقيم	
4.5930	3.7852	5.4558	$a(\text{Å})$
-	-	9.1819	$b(\text{Å})$
2.9590	9.5139	5.1429	$c(\text{Å})$
0.6443	2.5134	0.9426	c/a
62.40	136.30	257.40	$V(\text{Å}^3)$
2	4	8	Z

Z: عدد التناسق (la coordinance)

جدول 1. ملخص عن معلومات التراكيب البنوية الثلاث [85]

كل التراكيب السالفة الذكر يمكن ترسيبها كأفلام رقيقة ، حاليا التراكيب الأكثر ترسيبا للأنايبب النانومترية هي الاناتاز و الروتيل ، فقد تم ترسيبها بطرق مختلفة ( طريقة المعالجة الحرارية المائية [90،89]، الترسيب الكهرو كيميائي [96،97] ، sol-gel [88-86] ) ، و أما بالنسبة لمركب البروكيت فنحصل عليه بطريقة sol-gel ، إلى حد الآن الطريقة التي استعملت أكثر لترسيب الاناتاز و الروتيل أو  $TiO_2$  عديم الشكل هي طريقة الترسيب الكهرو كيميائي .  
مركب  $TiO_2$  الوحيد البلورة هو الأكثر تحريا من ناحية الدراسة السطحية للأكاسيد المعدنية ، في تركيب الاناتاز و الروتيل شكل التموضع الأساسي تشتمل ذرة تيتانيوم تحيط بستة ذرات من الأكسجين في الفراغ للجسم الثماني (انظر الشكل II-2) [ 84].



الشكل 2-II أشكال البناء الأساسية لـ  $TiO_2$  في الفراغ

البعد البلوري لـ  $TiO_2$  يحسب انطلاقا من علاقة ديبراي شرر [91،92] .

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

D: بعد البلورة

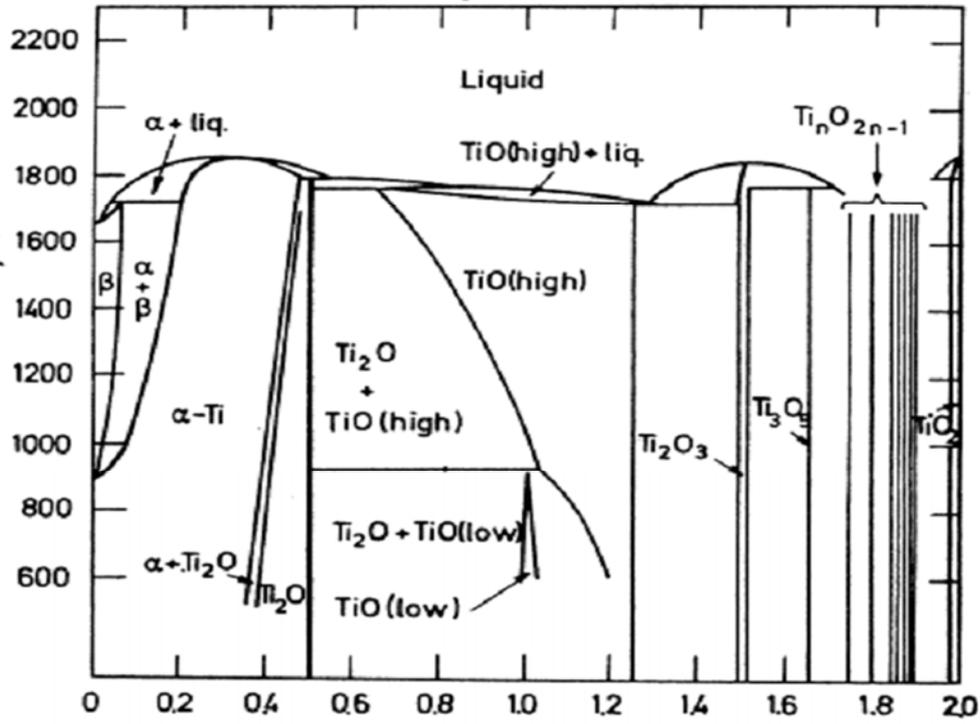
$\beta$ : طول خط الانعراج مقاس عند نصف الشدة العظمى

$\lambda$ : طول الموجة

عندما يتغير توازن  $TiO_2$  من 0 إلى 2 يمكن الحصول على عدة مركبات مختلفة

تحتوي على Ti [113،112] و هي :  $Ti_2 O_3$  ،  $Ti$  ،  $Ti_2 O$  ،  $TiO$  ،  $Ti_5 O_3$  ،  $Ti_n O_{2n-1}$  .

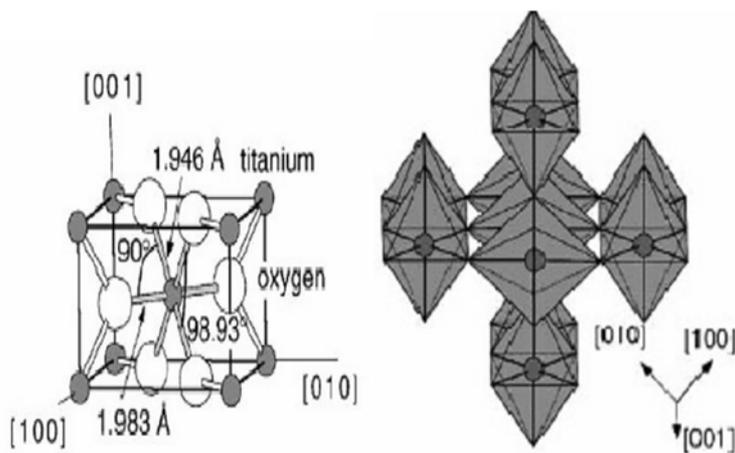
$Ti O_2$  (انظر الشكل 3-II)



الشكل II - 3 بيان التوازن تيتانيوم-أوكسجين

1.1.II طور روتيل (Rutile)

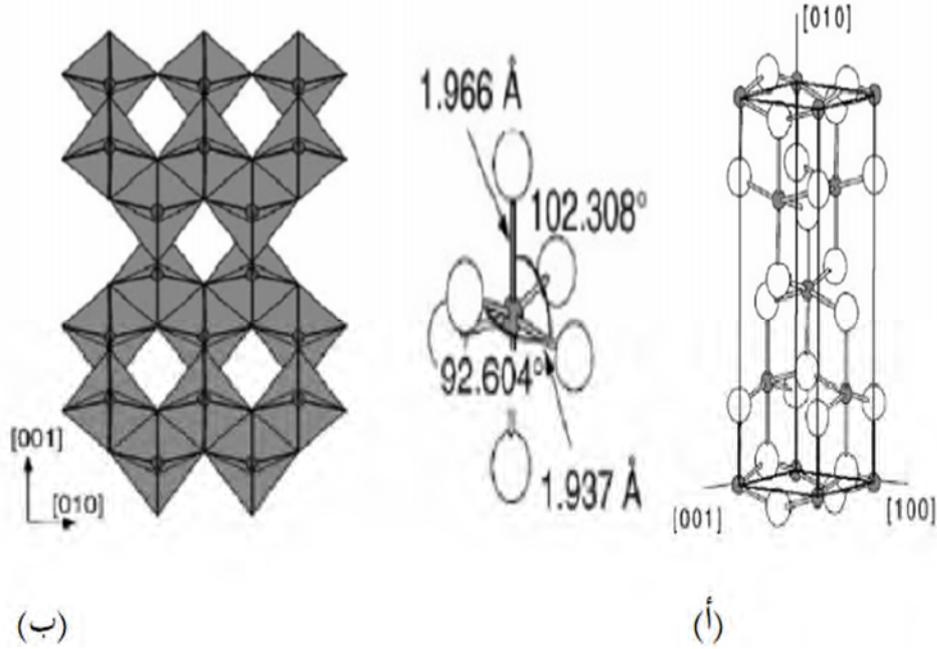
يتميز طور الروتيل ببنية رباعية الاضلاع ( انظر الشكل 4-II ) :



الشكل 4-II البنية البلورية لطور الروتيل [95]

## 2.1.II. طور الاناتاز (anatase)

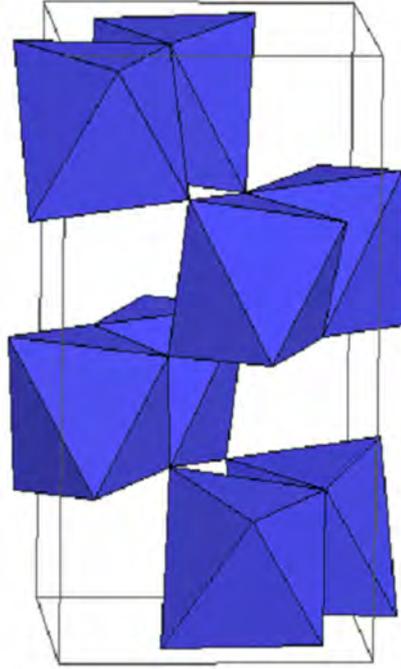
يعد الاناتاز التركيب الأكثر شيوعاً من الناحية التجارية بالرغم من النادر أن نجده في شكل خام. يتميز طور الاناتاز ببنية رباعية الاضلاع طويلة في المحور C ( انظر الشكل II-5)



الشكل II-5 (أ) مشهد منظوري لبنية الاناتاز (ب) البنية البلورية لمركب الاناتاز [95]

## 3.1.II. طور البروكيت (brookite)

طور نادر الظهور تم الحصول عليه بطريقة Sol-Gel و لهذا قل ما يستعمل بشكل تجاري، خصائصه الميكانيكية جد مشابهة لخصائص الروتيل لذلك فهو يتحول آنياً إلى الروتيل عند درجة حرارة  $750^{\circ}\text{C}$ ، يتميز طور البروكيت ببنية على شكل معين مستقيم (Orthorhombique) ( انظر الشكل II-6 ) :



الشكل 6-II بنية البروكيت الثمانية الوجوه [95]

## 2.II. تذكير بالخصائص الفيزيائية لـ $\text{TiO}_2$ [95]

المميزات الذرية

نصف القطر الذري (nm) :

O	0.066 (covalent )
Ti	0.146(métallique )

نصف القطر الايوني (nm) :

$\text{O}^-$	0.14
$\text{Ti}^{4+}$	0.064

الكثافة الحجمية ( $\text{Kg/m}^3$ ) :

4240	الروتيل
3830	الاناتاز
4170	البروكيت

## الخصائص الحرارية :

◀ الحرارة النوعية:

$C_p$ ( rutile) J / Kg . K	T(K)
243	25
1788	50
6473	100
10718	150
14026	200
18225	298.5

◀ التوصيلة الحرارية ( W / mk ) :

T(K)	$C_T$ (rutile) W/mk
373	6.531
473	4.995
673	3.915
873	3.617
1073	3.391
1273	3.307
1473	3.3007

درجة الانصهار ( الروتيل ) : 1870 °C

درجة الغليان ( عند ضغط 101.325 KPa PO<sub>2</sub> ) : 2927 °C

8.19	معامل التمدد الحراري الخطي للروتيل ( $10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )
500_0	درجة الحرارة °C

الخصائص الضوئية :

قرينة الانكسار (  $\lambda = 600 \text{ nm}$  ) :

2.89	بالتوازي مع المحور C	الروتيل $\leftarrow$
2.60	بالتعامد مع المحور C	
2.48	بالتوازي مع المحور C	الاناتاز $\leftarrow$
2.55	بالتعامد مع المحور C	البروكيت $\leftarrow$
2.57	بالتوازي مع المحور a أو b	
2.69	بالتوازي مع المحور C	

نطاق الممنوع :

3.04 eV	// C الفجوة المباشرة	الروتيل $\leftarrow$
3.05 eV	$\perp$ C الفجوة الغير مباشرة	
3.42 eV	// C الفجوة المباشرة	الاناتاز $\leftarrow$
3.46 eV	$\perp$ C الفجوة الغير مباشرة	
3.14 eV		البروكيت $\leftarrow$

المميزات الميكانيكية :

معامل المرونة E (الروتيل) :

الكثافة ( $\text{Kg / m}^3$ )	E( Gp a )
4000	244.0
4100	254.5
4200	273.0
4250	284.2

الصلابة عند سلم التعدين (smohs) : 5 - 5.6

الشحنة **N<sup>3</sup>-10.P**

الصلادة (MPa)

(الروتيل) 93070

6001.88

(الروتيل) 98070-49035

1961.40-7845.66

### الخصائص الالكترونية :

مقاومة النوعية الكهربائية (الروتيل) :

مقاومة النوعية ( $\Omega m$ )	درجة الحرارة (K)
$3.10^5$	773
$1.2.10^2$	1073

### الحركية الالكترونية:

- الروتيل : الكتلة : 0.1 - 10  
الطبقة الرقيقة : 0.1  
الاناتاز : الكتلة : 15 - 550  
الطبقة الرقيقة : 0.1 - 4

### ثابت العازلية :

- الروتيل : بالتوازي مع المحور C 173  
بالتعامد مع المحور C 89  
الاناتاز : بالتوازي مع المحور C 48  
بالتعامد مع المحور C 31  
البروكيت : 78

### **3.II. تطبيقات شرائح أكسيد التيتانيوم**

- يستعمل أكسيد التيتانيوم في مجالات عديدة و واسعة من التطبيقات و هي :
- الاناتاز : متحسس غاز CO [92] ، متحسس غاز الايثانول [80] ، متحسس غاز  $H_2$  ، متحسس غاز  $O_2$  .
- صمامات القلب الاصطناعي [80] .
- أشباه النواقل .

← تخزين المكثفات في الذاكرات العشوائية الديناميكية

← المحفزات

← الطلاءات و الطبقات الوقائية الواسعة النطاق

← مساعد الموجات

← الطب [81]

← الدوائر التكاملية [79] .

#### 4.II. تيتانات الباريوم ( BaTiO<sub>3</sub> )

في العقود القليلة الماضية ، درست تيتانات الباريوم ( BaTiO<sub>3</sub> ) ذو بنية البروفسكيت على نطاق واسع بسبب التطبيقات الماضية ، على سبيل المثال المكثفات المتعددة الطبقات ، الكاشفات تحت الحمراء ، عناصر كهروبصرية ، خلايا الذاكرة .... الخ [98-101] .

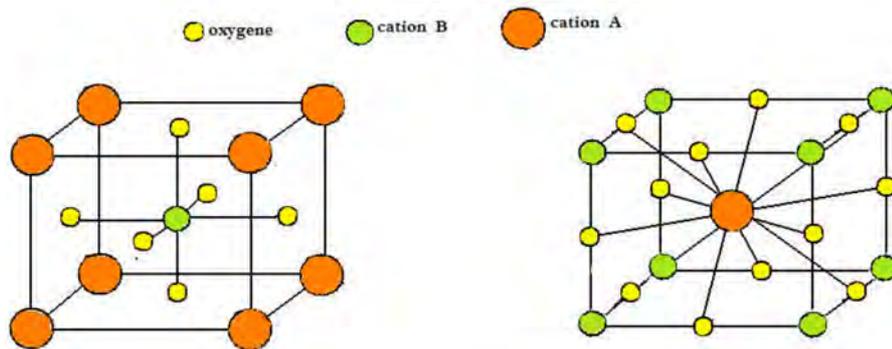
##### 1.4.II. بنية البروفسكيت

##### 1.1.4.II. مفاهيم عامة

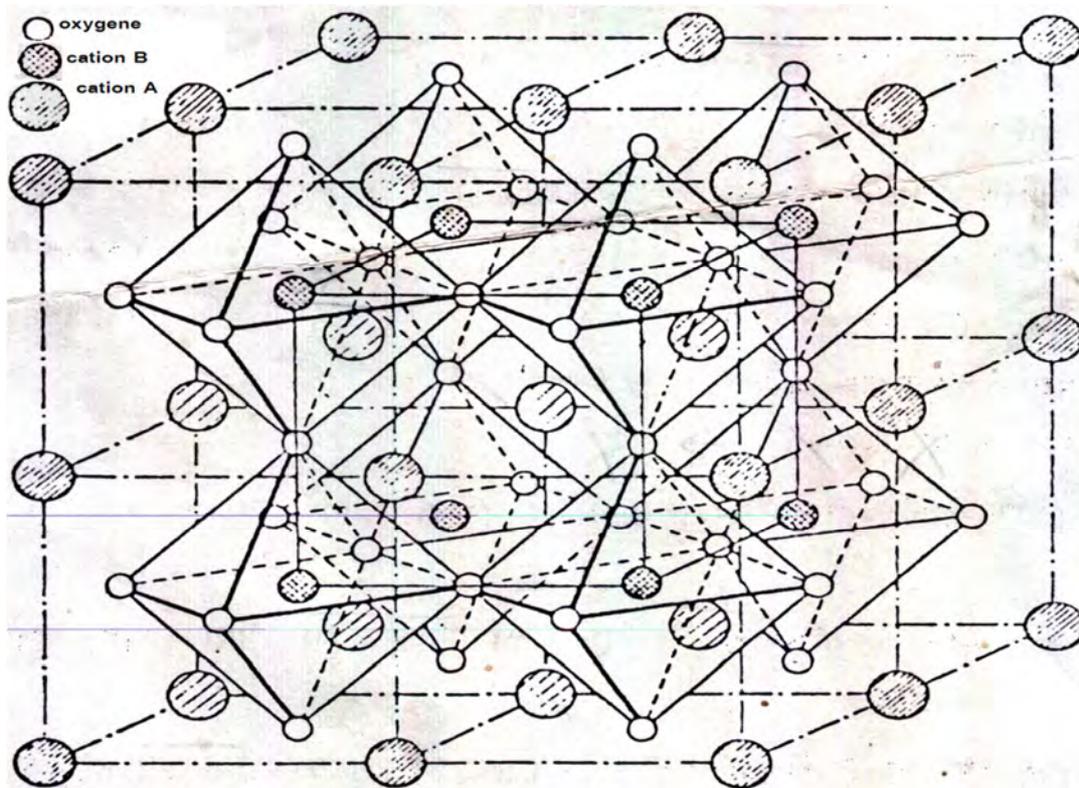
معظم المواد الخزفية المستعملة تملك بنية بلورية تسمى البروفسكيت . بنية البروفسكيت من الشكل ABO<sub>3</sub> بحيث التعادل الكهربائي للشبكة البلورية يفرض أن تكون شحن كلا من الكاتيونين A و B كما يلي : 1 و 5 ، 2 و 3 ، 4 و 3 على التوالي [102-104] .

##### 2.1.4.II. توزيع الايونات

الخلية الأساسية لبنية البروفسكيت يمكن أن تمثل بمكعب رؤوسه A و B الايون، يحتل مركزه، بينما أيونات الأكسجين تكون في مراكز وجوه المكعب كما مبين في الشكل 7-II [105] ، كما أن الأيون A ينتمي إلى ثماني خلايا أساسية محاط باثني عشر أيون أكسجين، و الأيون الذي يتموضع في مركز ثماني وجوه ذو تعبئة شبه (CFC) من أيونات الأكسجين، محاط بستة أيونات أكسجين كما هو مبين في الشكل 8-II [105،106] ، الذي يمثل مجموعة الثمانيات المتشكلة من أيونات الأكسجين [102-104] .



الشكل 7-II خلية  $ABO_3$

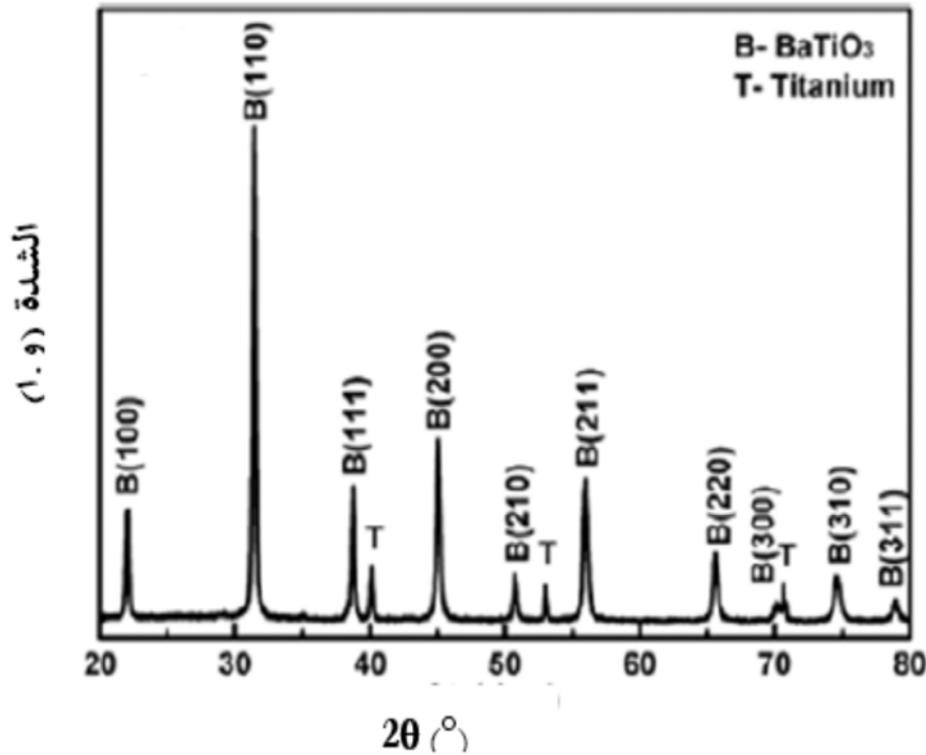


الشكل 8-II ثماني الايونات في الخلية البروفسكيتية [105]

## 2.4.II. الخصائص البنيوية

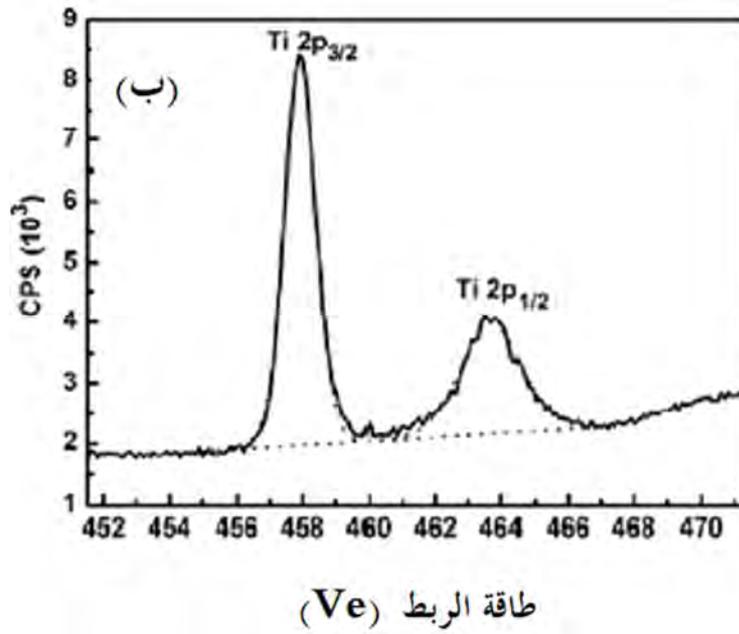
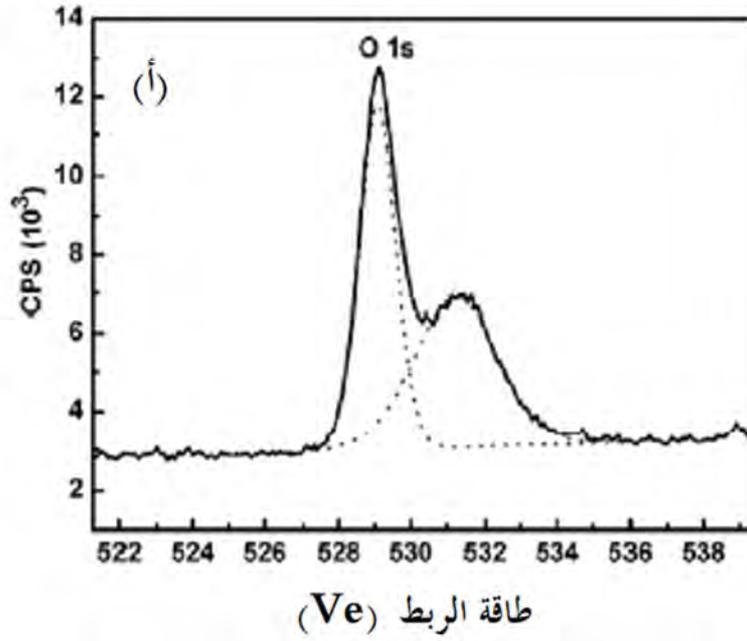
يمثل الشكل 9-II طيف الأنابيب النانومترية لتيتانات الباريوم المحضرة بالمعالجة الحرارية المائية في درجة حرارة  $150^\circ\text{C}$  لمدة ساعتين حيث نلاحظ أن طور الاناتاز تحول كلياً إلى تيتانات الباريوم .

يمثل الشكل 10-II (أ) طيف XPS للأوكسجين حيث لاحظوا وجود قمتين عند 529.07 و 531.21eV ، القمة ذات الشدة العظمى للأوكسجين تنسب إليها طاقة الربط الصغرى (رابطة بين Ti-O ) في صفوف الأنابيب النانومترية لـ BaTiO<sub>3</sub> ، بينما القمة الصغرى ذات طاقة الربط الكبرى تنتسب إلى مجموعة الهيدروكسيل (Hydroxyl) أو التصاق الأوكسجين المحضر في صفوف الأنابيب النانومترية لـ BaTiO<sub>3</sub> [108] .



الشكل 9- II طيف الأشعة السينية للأنابيب النانومترية لتيتانات الباريوم المحضرة بطريقة المعالجة الحرارية المائية في درجة حرارة 150 °C لمدة ساعتين [108]

يمثل الشكل 10 -II (ب) طيف التيتانيوم حيث لاحظوا وجود قمتين ، تكون طاقة الربط Ti2p<sub>3/2</sub> واقعة عند 457.93eV التي هي أصغر من التي ذكرت لـ BaTiO<sub>3</sub> . الانزياح في طاقة الربط Ti2p<sub>3/2</sub> تشير إلى تكافؤ Ti في الأنابيب النانومترية لـ BaTiO<sub>3</sub> ، بحيث يكون الانزياح من Ti<sup>4+</sup> إلى Ti<sup>3+</sup> [108] .



الشكل 10-II (أ) طيف XPS للقمي O1s في صفوف الأنابيب النانومترية لـ BaTiO<sub>3</sub>  
 (ب) يمثل طيف XPS للقمي Ti 2p الموجود في صفوف الأنابيب النانومترية لـ BaTiO<sub>3</sub>  
 [108].

## الفصل الثالث

### المدخل

يتضمن هذا الفصل التطرق الى:

- ✓ المواد الأولية المستعملة في هذا العمل ( صفيحة التيتانيوم و ايثيلين غليكول )
- ✓ الطريقة المتبعة في تحضير الأنابيب الزانومترية لأكسيد التيتانيوم و توظيف هذه الأنابيب
- ✓ مختلف الأجهزة المستعملة في تحضير الأنابيب الزانومترية و الأجهزة المستعملة في دراسة الخصائص البنيوية.

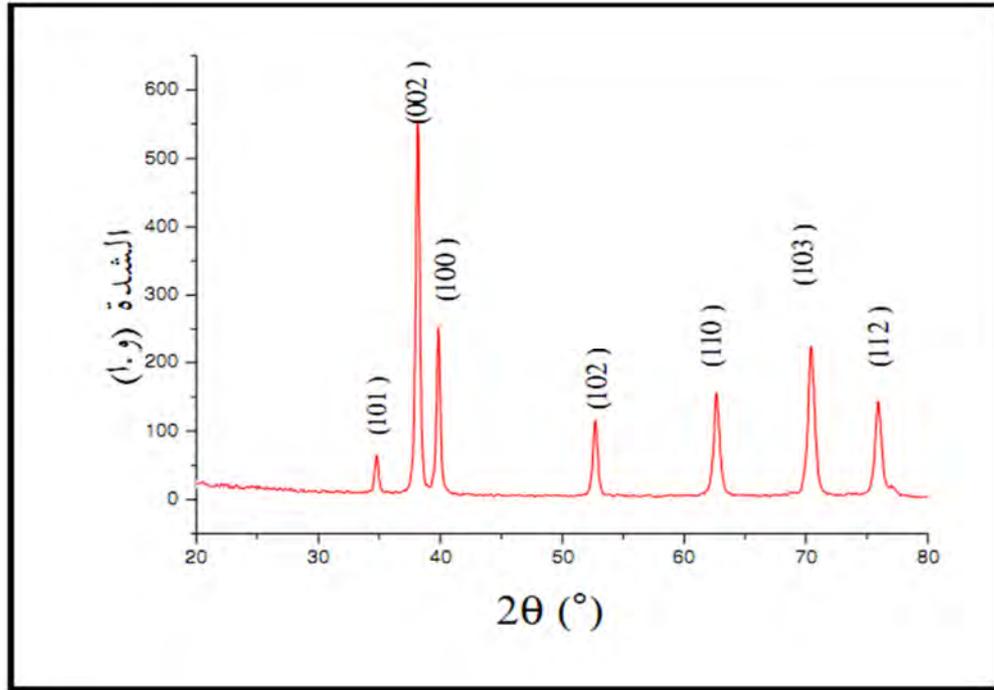
## مقدمة

نتناول في هذا الفصل دراسة خصائص المواد الأولية المستعملة في هذا البحث ، و ذلك من خلال إجراء لها تحاليل بواسطة الأشعة السينية ، المجهر الالكتروني الماسح و مطيافية Raman كما نتطرق إلى مختلف الطرق التجريبية المتبعة في تحضير العينات بالتفصيل، و أخيرا التعرف على الأجهزة المستعملة و مبدأ عملها.

### 1.III.دراسة المواد الأولية المستعملة

#### 1.1.III.المادة الأولية ( التيتانيوم Ti )

هو عبارة عن صفيحة معدنية نقاوة هذه الأخيرة هي بالتقريب 98% ، طيف الأشعة السينية لمعدن التيتانيوم ممثل في الشكل (1- III)



الشكل 1- III طيف انعراج الأشعة السينية لمعدن التيتانيوم النقي (98%)

#### 2.1.III. الايثلين غليكول ( Ethylene glycol )

هو عبارة عن محلول كيميائي عديم اللون صيغته العامة  $C_2H_6O_2$



الشكل III -2- جزيئات الايثلين غليكول

❖ خصائص الايثلين غليكول

$C_2H_6O_2$	الصيغة العامة
62.07 g/mol	الكتلة المولية
$1.1132\text{g/cm}^3$	الشدة
$-12.9\text{ }^\circ\text{C}$ , 260 K, $9\text{ }^\circ\text{F}$	نقطة الانصهار
$197.3\text{ }^\circ\text{C}$ , 470 K, $387\text{ }^\circ\text{F}$	نقطة الذوبان
يذوب في الماء	الانحلالية في الماء
$1.61 \times 10^{-2}\text{ N*s / m}^2$	اللزوجة

3.1.III. الأسيتون (Acetone)

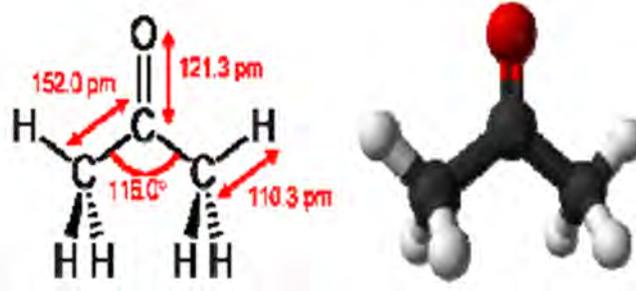
يعرف أيضا بالبروبان أو كيتون ثنائي الميثيل أو 2-بروبانول أو بيثا كيتو بروبانون أما بالنسبة لصيغته فهي  $COCH_3$   $CH_3$  بحيث هذا الأخير هو عبارة عن مركب كيميائي عضوي يتبع لعائلة الكيتونات و يعتبر ايسط ممثله هذه العائلة. الأسيتون سائل عديم اللون قابل للاشتعال و درجة انصهاره هي  $-95.4\text{ }^\circ\text{C}$  و درجة غليانه هي  $56.53\text{ }^\circ\text{C}$ .

✓ يعتبر استخدامه كمزيل لطلاء الأظافر من أشهر الاستخدامات المنزلية.

✓ يستخدم في صناعة اللدائن، الألياف، الأدوية وكيماويات أخرى.

يذوب الأستون في المياه و الكحول و الايثر ، و يعتبر الأستون مذيبا عضويا هاما.

يبين الشكل III-3 تراكب جزيئات الأستون.



الشكل III -3 تراكب جزيئات الأستون.

#### ❖ خصائص الأستون

يمثل الجدول خصائص الأستون

58.08g/mol	الكتلة المولية
سائل عديم اللون	المظهر
سائل ، 0.79g/cm <sup>3</sup>	الكثافة والطور
مزدوج	الانحلالية في الماء
-94.9 °C (178.2K)	نقطة الانصهار
56.3 °C (329.4K)	نقطة الغليان

#### III.4.1. هيدروكسيد الباريوم

هو مركب كيميائي له الصيغة الكيميائية  $Ba(OH)_2$  ، و يكون الشكل التجاري منه على شكل

ثمانى هيدرات  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  ، الذي يكون عبارة عن مسحوق بلوري ابيض.

❖ خصائص هيدروكسيد الباريوم

يمثل الجدول خصائص هيدروكسيد الباريوم

315.46g/mol	الكتلة المولية
4.50g/cm <sup>3</sup>	الكثافة
70°C ماء عند 100ml/32g	الانحلالية في الماء
20°C ماء عند 100ml/3.4g	
78°C	درجة الانصهار

5.1.III. فلوريد الأمونيوم (Ammoniumfluorid)

هو مركب كيميائي له الصيغة الكيميائية NH<sub>4</sub>F ، الوزن المولي 37.04g/mol

❖ مكونات فلوريد الامونيوم

96%	محتوى
0.01%	كبريتات الرماد
0.002%	حديد Fe
0.0005%	المعادن الثقيلة مثل: pb
0.001 %	كلور Cl
0.005 %	سلفات SO <sub>4</sub>

ينقسم هذا العمل إلى مرحلتين:

➔ المرحلة الأولى: تحضير الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم

➔ المرحلة الثانية: توظيف الأنابيب النانومترية

### III.2. طريقة العمل المتبعة في تحضير الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم

#### III.2.1. مرحلة تشكيل الأنابيب النانومترية

##### III.2.1.1. مراحل تحضير العينات

###### 1. الصقل الميكانيكي

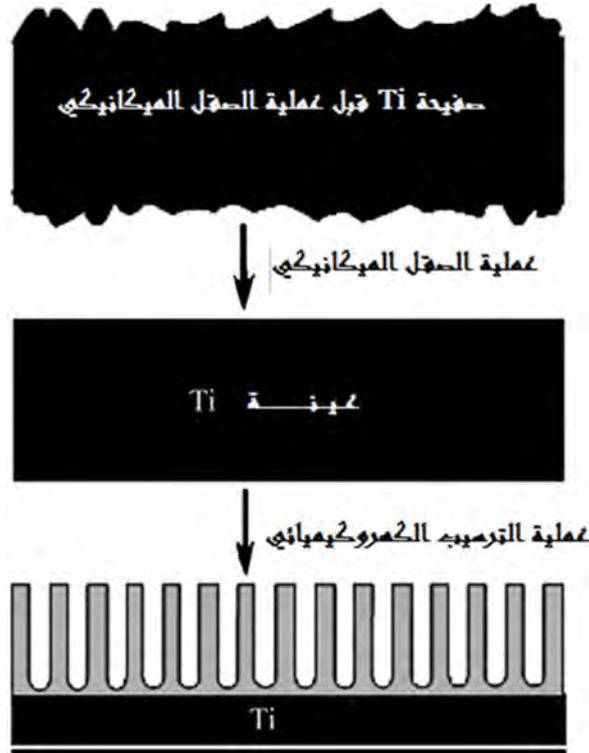
نقوم بصقل عينة التيتانيوم بمختلف أحجام الورق الكاشط (800،500،1200،1000)، ثم بالألومين.

###### 2. عملية التنظيف

نقوم بتنظيف عينة التيتانيوم بالماء المقطر لمدة 10 دقائق في جهاز الأمواج فوق الصوتية "يوجد تبريد".

❖ الطريقة المستعملة في تشكيل الطبقة الرقيقة للأنابيب النانومترية:

الطريقة المستعملة هي طريقة الترسيب الكهروكيميائي (electrochimique).



الشكل III - 4 الطريقة المتبعة لتشكيل الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم

### III.2.1.2. التجربة

نقوم بتحضير المحلول الذي يتكون من 14ml من ايثلين غليكول و 6ml من الماء المقطر و 0.04g من  $NH_4F$ ، ثم نقوم بغمر صفيحة التيتانيوم ( القطب الموجب) و الجرافيت ( القطب السالب) في المحلول بحيث البعد بين المهبط و المصعد هو 3.5 cm، و تحت توتر يقدر بـ 40V، وهذه العملية تكون لمدة 3 ساعات ( مع التبريد)، عند الانتهاء من تشكيل الأنابيب النانومترية نقوم بالمعالجة الحرارية عند  $450^{\circ}C$  لمدة ساعة.

و الشكل III-5 يبين التركيب الموافق لطريقة الترسيب الكهروكيميائي المتبعة في تحضير الأنابيب النانومترية.



الشكل III-5 التركيب الموافق لطريقة الترسيب الكهروكيميائي

قمنا بتحضير 05 عينات تحت نفس الشروط المذكورة أعلاه.

### III.2.2. مرحلة توظيف الأنابيب النانومترية

في هذه المرحلة نقوم بتوظيف الأنابيب النانومترية لتصبح أكثر دورا في التطبيقات المختلفة المذكورة سابقا في الفصل الأول.

المراد توظيف الأنابيب النانومترية باستعمال هيدروكسيد الباريوم  $Ba(OH)_2$  و ذلك للحصول على أنابيب نانومترية لتيتانات الباريوم ( $BaTiO_3$ ).

و الطريقة المتبعة في تحضير المرحلة الثانية هي:

☞ طريقة المعالجة الحرارية المائية باستعمال الفرن العادي



الشكل III-6 طريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي

## ❖ العينات المحضرة

كمرحلة أولى خضعت كل العينات لعملية الترسيب الكهروكيميائي تحت توتر 40V لمدة 3 ساعات ثم تليها عملية المعالجة الحرارية عند درجة حرارة  $450^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعة وأخيرا تأتي عملية التوظيف باستعمال طريقة المعالجة الحرارية المائية عند  $200^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين مع تغير في تركيز التوظيف بهيدروكسيد الباريوم.

### 👉 عينة 1

نقوم بوضع عينة الانابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم في وسط الاوتوكلاف التي تحتوي على 0.004M من هيدروكسيد الباريوم مع 50ml من الماء المقطر في الفرن تحت درجة حرارة  $200^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين.

### 👉 عينة 2

نقوم بوضع عينة الانابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم في وسط الاوتوكلاف التي تحتوي على 0.006M من هيدروكسيد الباريوم مع 50ml من الماء المقطر في الفرن تحت درجة حرارة  $200^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين.

### 👉 عينة 3

نقوم بوضع عينة الانابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم في وسط الاوتوكلاف التي تحتوي على M 0.008 من هيدروكسيد الباريوم مع 50ml من الماء المقطر في الفرن تحت درجة حرارة  $200^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين، و معالجتها حراريا في الفرن العادي عند درجة حرارة  $850^{\circ}\text{C}$  لمدة 30 min.

### 👉 عينة 4

نقوم بوضع عينة الانابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم في وسط الاوتوكلاف التي تحتوي على 0.1M من هيدروكسيد الباريوم مع 50ml من الماء المقطر المنزوع منه  $\text{CO}_2$  في الفرن تحت درجة حرارة  $200^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين، و المعالجة الحرارية في الفرن العادي عند درجة حرارة  $850^{\circ}\text{C}$  لمدة 30 min.

## عينة 5

نقوم بوضع عينة الانابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم في وسط الاوتوكلاف التي تحتوي على 0.4M من هيدروكسيد الباريوم مع 50ml من الماء المقطر المنزوع منه CO<sub>2</sub> في الفرن تحت درجة حرارة 200°C لمدة ساعتين، و المعالجة الحرارية في الفرن العادي عند درجة حرارة 850°C لمدة 30 min.

و الجدول التالي يبين ملخص العمل:

رقم العينة	شروط مرحلة الترسيب الكهروكيميائي	المعالجة الحرارية بعد الترسيب	طريقة التوظيف	شروط التوظيف	المعالجة الحرارية بعد التوظيف
1	Eg من 14ml NH <sub>4</sub> F من 0.04g 6ml من الماء المقطر التوتر 40V الوقت 3 ساعات	T=450° C t=1h	المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي	0.004 M من هيدروكسيد الباريوم 50ml من الماء المقطر T=200° C t=2h	لا توجد
2	Eg من 14ml NH <sub>4</sub> F من 0.04g 6ml من الماء المقطر التوتر 40V الوقت 3 ساعات	T=450° C t=1h	المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي	0.006 M من هيدروكسيد الباريوم 50ml من الماء المقطر T=200° C t=2h	لا توجد
3	Eg من 14ml	T=450° C	المعالجة	0.008 M	

T=850°C t=30min في الفرن العادي	هيدروكسيد الباريوم 50ml من الماء المقطر T=200° C t=2h	الحرارية المائية في الفرن العادي	t=1h	NH <sub>4</sub> F من 0.04g 6ml من الماء المقطر التوتر 40V الوقت 3 ساعات	
T=850°C t=30min في الفرن العادي	0.1 M من هيدروكسيد الباريوم 50ml من الماء المقطر المنزوع منه CO <sub>2</sub> T=200° C t=2h	المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي	T=450° C t=1h	Eg من 14ml NH <sub>4</sub> F من 0.04g 6ml من الماء المقطر التوتر 40V الوقت 3 ساعات	4
T=850°C t=30min في الفرن العادي	0.4 M من هيدروكسيد الباريوم 50ml من الماء المقطر المنزوع منه CO <sub>2</sub> T=200° C t=2h	المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي	T=450° C t=1h	Eg من 14ml NH <sub>4</sub> F من 0.04g 6ml من الماء المقطر التوتر 40V الوقت 3 ساعات	5

الآن نتطرق إلى الأجهزة المستعملة

### 3.III. الأجهزة المستعملة

#### 1.3.III. تقنيات القياس و التحليل

تعتمد الطرق الفيزيائية المستعملة في تحليل المادة و معرفة مكوناتها أي أطوارها، و ذلك بعد استجابة هذه الأخيرة بعد عملية الإثارة بواسطة منابع الإثارة، و هي عبارة عن حزمة من جسيمات مشحونة مثل: الالكترونات، الايونات، الأشعة الكهرومغناطيسية مثل أشعة  $\gamma$  و أشعة  $\gamma$ ، إذن هذه الأخيرة أتاحت لنا منذ اكتشافها فرصة اكتساب و جمع معلومات دقيقة لمعرفة بنية المادة المدروسة. طرق التحليل باستعمال أشعة  $\gamma$  كثيرة، فمن بين هذه الطرق تلك التي تعرف بطريقة المسحوق و التي يستعمل فيها إشعاع سيني وحيد اللون.

توجد آليتين أساسيتين يستخدم من خلالهما طيف الانعراج:

**الأولى:** تعرف بألية ديبياي شرر و مبدأ عمل هذه الأخيرة هو تسجيل الطيف على فيلم حساس يتمثل في شريط يوضع داخل غرفة تعرف بغرفة ديبياي .

**الثانية:** تعرف بألية انعراج الأشعة السينية

تستعمل هذه التقنية في دراسة بناء المواد البلورية و طبيعتها و هي دقيقة في معلوماتها، و يركز مبدؤها على قذف سطح العينة بحزمة من الأشعة أحادية الموجة فنحصل على مخطط طيف العينة المدروسة أي شدة كمية الإشعاع I بدلالة زاوية براغ  $2\theta$ . و من خلال علاقة براغ نحصل على المسافة بين المستويات البلورية:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

حيث:

$\lambda$ : طول موجة الأشعة السينية

n: رتبة الانعراج

$d_{hkl}$ : المسافة بين المستويات البلورية

$\theta$ : زاوية براغ لانعراج الأشعة السينية.

تم استخدام هذا الجهاز للتعرف على الأطوار و المركبات المتشكلة، جهاز حيود الأشعة المستعمل هو من نوع D8- Advanced من إنتاج شركة Beuker- Siemens تسمح هذه التقنية بتحديد خطوط الانعراج حيث يرفق بكل قيمتين هما I و  $d_{hkl}$  و منه يمكن الحصول على قائمة الثنائيات (I) ،

( $d_{hkl}$  ،  $I$  ،  $2\theta$ ) انطلاقاً من طيف العينة المدروسة، هذه القائمة تكون مميزة لكل عنصر، مثل هذه القوائم تكون مبرمجة في أقراص مضغوطة لتسهيل عملية استعمالها مباشرة من خلال الحاسوب، تعرف هذه الأخيرة ببطاقات A. S.T.M للكشف عن هذا العنصر أو الطور.

### III.2.3. المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

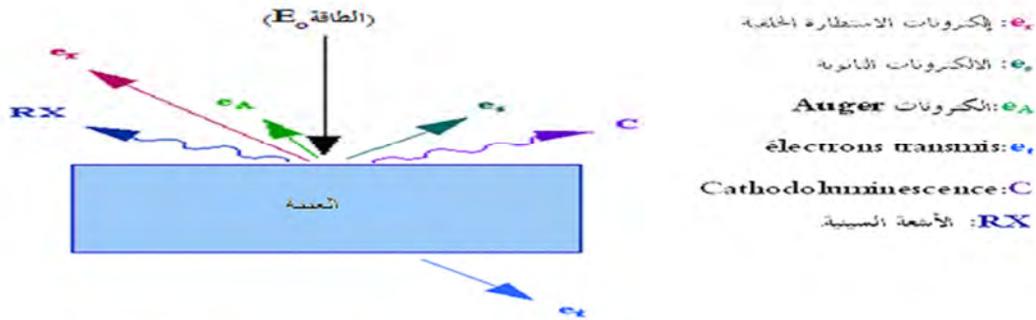
المجهر الإلكتروني الماسح و الذي يشار له اختصاراً (SEM) و هو من أهم أجهزة التصوير المجهرية و الذي له الكثير من التطبيقات الرئيسية و المهمة في مجال علوم المواد و العلوم الطبية، و كلمة تاريخية عن هذا المجهر فقد تم وضع تصور نظرية عمله بشكل كامل في الأربعينات الميلادية، و لم يتم تسويق أول نموذج من هذا الجهاز إلا بعد مرور حوالي عشرون سنة أي في الستينات الميلادية.

يتميز هذا المجهر بقدرته التكبيرية و التي تصل إلى أكثر من نصف مليون مرة، و عليه فقد وجد هذا المجهر طريقة إلى جميع التطبيقات العلمية و في شتى مجالات العلوم، فبواسطة المجاهر الإلكترونية الماسحة الحديثة نستطيع دراسة أسطح العينات و تركيباتها الدقيقة و مكوناتها الكيميائية و سماكتها، و كذلك دراسة أحجام الجسيمات و الجزيئات و الميكروبات، و الكثير من التطبيقات الأخرى.

المجهر الإلكتروني الماسح المستعمل من نوع (Tescan vega ts 5130 mm) مخبر العيوب و البنية المجهرية في المواد بجامعة قسنطينة[1].

### المبادئ الأساسية للمجهر الإلكتروني الماسح

تعتمد نظرية عمل المجهر الإلكتروني الماسح على استخدام حزمة الكترونية عالية الطاقة تصطدم بسطح العينة المدروسة عمودياً حيث تحدث عملية مسح نقطة بنقطة لسطح العينة، و من ثم تجمع الإشارات المنعكسة و الصادرة من العينة (شكل III - 7) باستخدام الكواشف المختلفة.



الشكل III - 7 مختلف الإشارات الصادرة و المنعكسة من سطح العينة

وفيما يلي سنقدم شرحا مبسطا لكيفية عمل هذا المجهر:

أولاً: يتم إنتاج الإلكترونات عن طريق الانبعاث الحراري وذلك عن طريق تسخين فتيلة (Filament) تصنع عادة من التنغستين، و يطبق على هذه الفتيلة جهد تعجيل تتفاوت قيمته ما بين 0,1V إلى 30V.

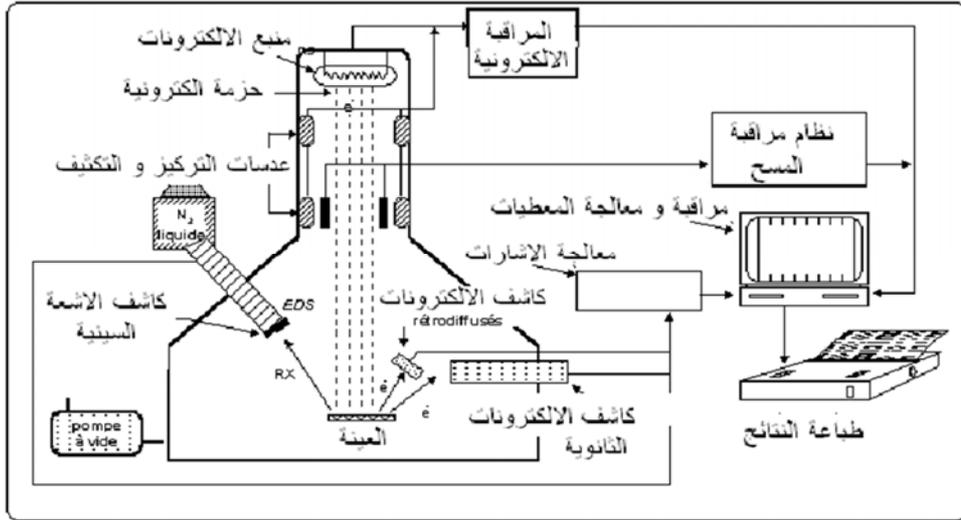
ثانياً: تمر حزمة الإلكترونات من خلال عمود المجهر المفرغ و يتم تركيز هذه الحزمة بواسطة مجموعة من العدسات الكهرومغناطيسية على طول هذا العمود.

ثالثاً: تعمل فتحات التحكم الموجودة على طول عمود المجهر على التحكم في عرض حزمة الإلكترونات و ذلك بحجز الإلكترونات المنتشرة و المنحرفة عن مسار الحزمة.

رابعاً: تصطدم الحزمة الإلكترونية بسطح العينة و التي تكون داخل حيز مغلق و مفرغ تماماً يسمى غرفة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) حيث تتفاعل هذه الحزمة مع سطح العينة، و ينتج عن هذا التفاعل عدد من الانبعاثات "الإشارات"، و من أهم هذه الانبعاثات أو الإشارات و التي تستخدم في إنتاج صور أسطح العينات، إشارتان هما انبعاث الإلكترونات الثانوية و يرمز لها اختصاراً SE و انبعاث الكثرونات الاستطارة الخلفية (Backscattered Electron)

و يرمز لها اختصاراً BSE، و أيضاً هناك الأشعة السينية X rays المنبعثة من العينة و لها أهمية كبيرة في دراسة ماهية عناصر العينة و كذلك نسبها، مما يعطي معلومات وافية عن العينة المدروسة، و تجدر الإشارة هنا إلى أن كل إشارة من هذه الإشارات تنبعث من مستوي معين بالنسبة

سطح العينة و تشكل نسبة معينة من عملية التفاعل بين الحزمة الالكترونية الساقطة و سطح العينة و تسمى عملية التفاعل باسم حجم التفاعل و التي تبين الحيز ثلاثي الأبعاد لمدى التفاعل بين الحزمة الالكترونية و العينة و كذلك مستوى و حجم كل إشارة من إشارات الانبعاث كما هو موضح في الشكل أدناه ( الشكل III - 8 ).



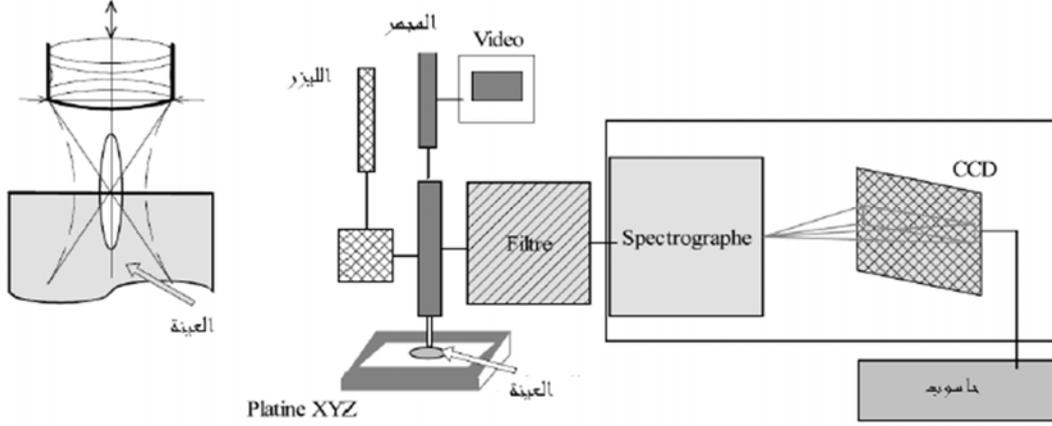
الشكل III - 8 شكل توضيحي مبسط يبين الأقسام الرئيسية للمجهر الالكتروني الماسح (SEM)

**خامسا:** يتم تجميع كل إشارة بواسطة الكاشف الخاص به، حيث يتم بعد ذلك تحليل هذه الإشارات و معالجتها و من تم إظهارها كصور بالنسبة للإشارتين SE و BSE أو كطيف تحليلي للأشعة السينية.

### 3.3.III مطيافية Raman:

مطيافية Raman تستخدم عادة في الكيمياء، لان الترددات مربوطة بالروابط الكيميائية و تماثل الجزيئات، هذه الأخيرة تحدد خصائص التركيب الجزيئي و بنية المواد. هذه الطريقة هي مكملة لمطيافية الأشعة تحت الحمراء، مما ينتج لنا فرصة دراسة أوضاع الترددات من المواد. مبدأ عمل هذه المطيافية هو تركيز حزمة من الضوء (عبر عدسة) أحادي اللون (حزمة ليزر) على العينة لدراسة و تحليل الضوء المنتشر، هذا الضوء يتم جمعه باستخدام عدسة مختلفة و إرسالها من خلال monochronator و تقاس الشدة بواسطة الكاشف ( monocal photomultiplicateur ou CPM )

multicanal type CCD ) من نوع BRUKER والمصنع من طرف SENTERRA حيث استعملنا طول موجة يقدر بـ 532 نانومتر. (انظر الشكل III - 9) .



الشكل III - 9 مبدأ عمل مطيافية Raman

### 4.3.III. الميزان

لقياس كتلة المساحيق تم استخدام ميزان حساس من نوع KERNARS 220-4 والذي يصل كل من قيمته القصوى إلى 220g و دقته إلى 0.0001g.

### 5.3.III. الفرن الكهربائي

تتم عملية المعالجة الحرارية للعينات باستخدام فرن كهربائي من نوع Fimanferedi ذو درجة حرارة قصوى تصل إلى حوالي 1100°C مزود بإمكانية البرمجة لسرعة التسخين و درجة الحرارة و زمن المعالجة الحرارية.

### 6.3.III. جهاز الأمواج فوق الصوتية

تتم عملية الارتجاج بجهاز من نوع Bandelin electronic Gerate RK31

### 7.3.III. جهاز التحريض المغناطيسي

تتم عملية التحريض المغناطيسي بجهاز من نوع IKA-Combimagrct ذو درجة حرارة قصوى تصل إلى حوالي 1100°C و تواتر 50/60 HZ

## الفصل الرابع

### المدخل

يتضمن هذا الفصل التطرق إلى النتائج المتحصل عليها و مناقشتها و مقارنتها بالدراسات التي أجريت من طرف الباحثين، حيث تحصلنا على:

- ✓ الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم ( المرحلة الأولى من العمل).
- ✓ الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم - كاربونات الباريوم.
- ✓ الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم - تيتانات الباريوم.

## مقدمة

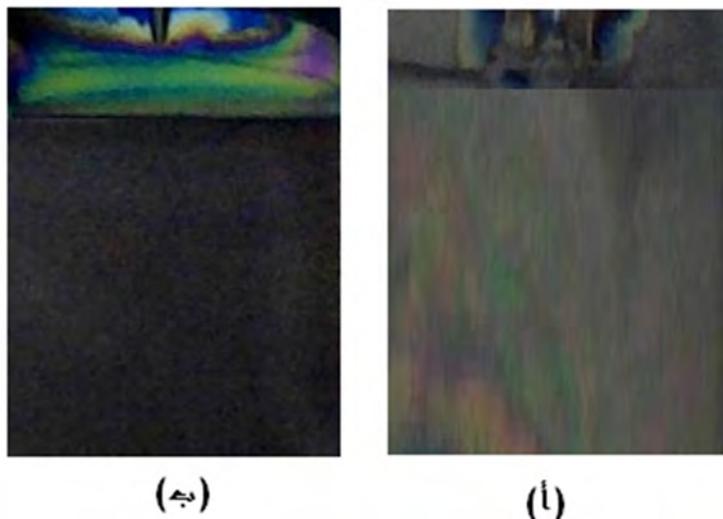
إن الهدف من هذا العمل هو الوصول إلى تحضير الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم بطريقة الترسيب الكهروكيميائي و توظيفها ليصبح لها دور مهم في الاستخدامات المختلفة، حيث قمنا بتطعيم الأنابيب النانومترية بهيدروكسيد الباريوم.

### 1.IV. المناقشة

#### 1.1.IV. بالنسبة للمرحلة الأولى من العمل

المرحلة الأولى من العمل تكمن في تحضير الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم، بعد الانتهاء من التحضير قمنا بإخضاع هذه الأخيرة لتحليل الأشعة السينية والمجهر الإلكتروني الماسح و مطيافية Raman .

#### ❖ مظهر عينة التيتانيوم بعد إجراء التجربة



الشكل IV- 1 هيئة العينة المحضرة بعد عملية الترسيب الكهروكيميائي

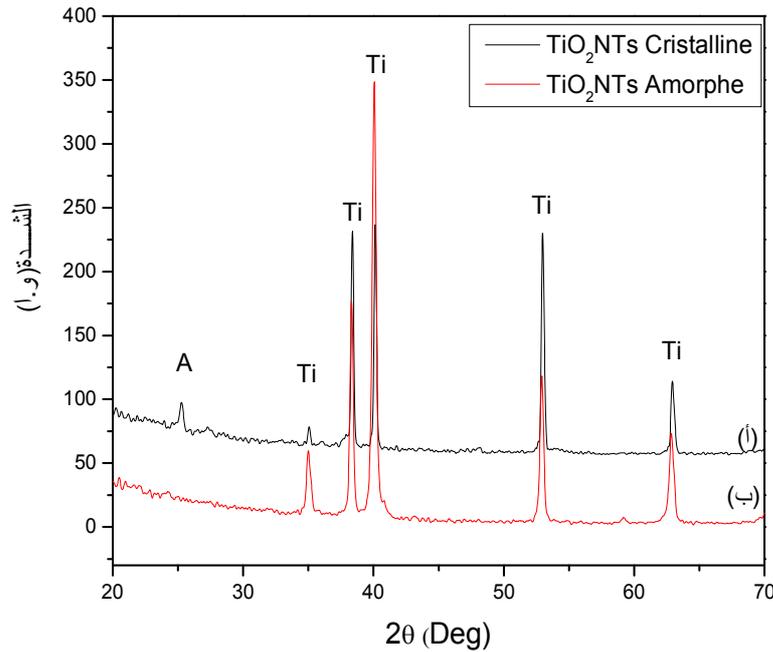
(أ) العينة قبل عملية المعالجة الحرارية

(ب) العينة بعد عملية المعالجة الحرارية عند  $450^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعة

يبين الشكل IV-1 هيئة العينة المحضرة بعد عملية الترسيب الكهروكيميائي قبل وبعد المعالجة الحرارية حيث نلاحظ أن لون العينة تغير من اللون الرمادي المخضر إلى اللون البنفسجي القاتم المائل إلى الرمادي القاتم.

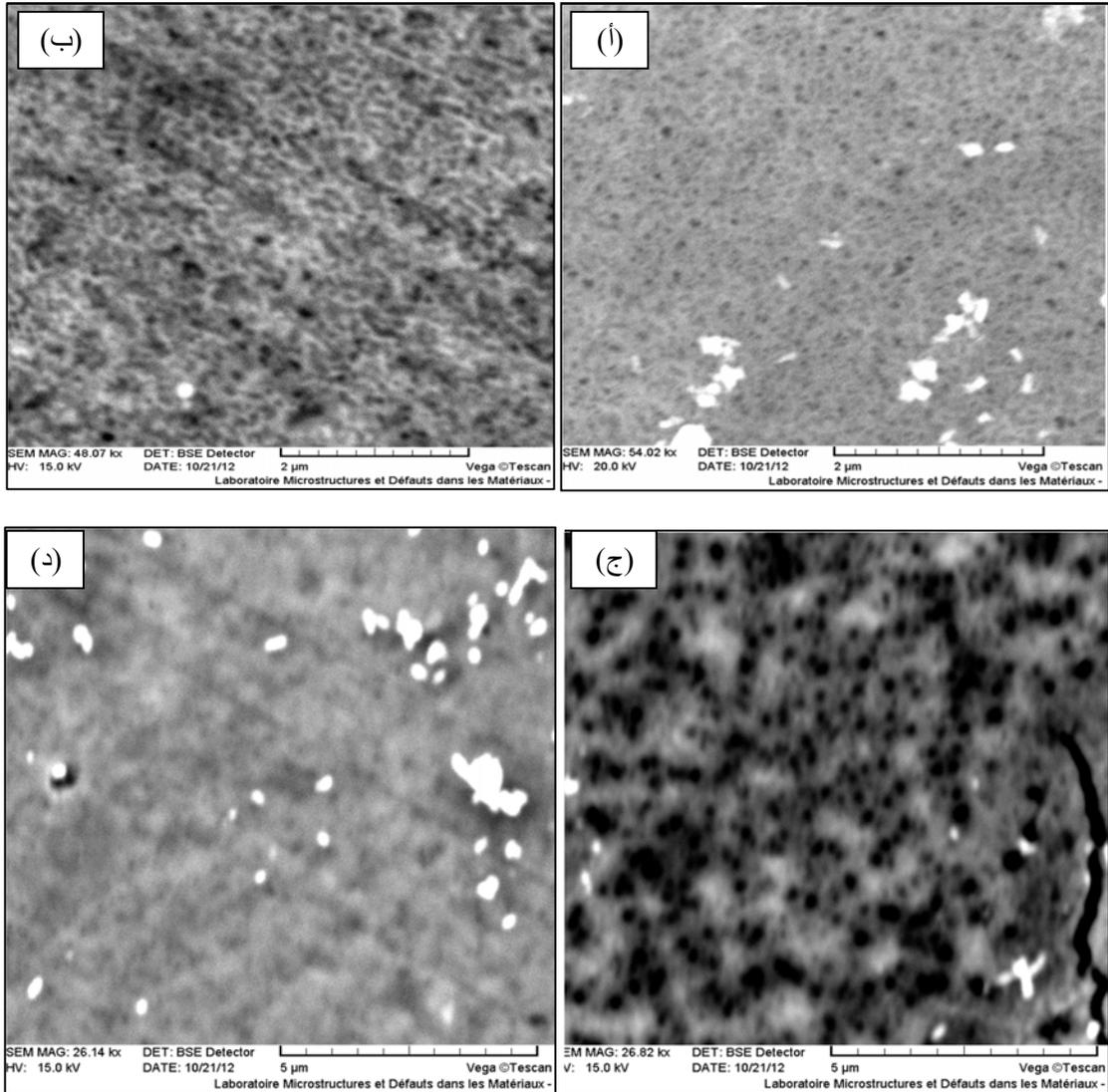
#### 1.1.1.IV. تحليل الأشعة السينية

يبين الشكل IV-2 مقارنة بين طيف انعراج الأشعة السينية للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم الغير البلورية والأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم البلورية، بحيث عند المقارنة بين الطيفين نلاحظ أن هناك قمة إضافية عند  $2\theta$  والتي تقدر بـ  $25.3^\circ$  التي تمثل قمة الأناجاز، بحيث هذه الأخيرة تتميز بمستوي (101)، معنى هذا أن الأنابيب النانومترية هي موجهة في نفس الاتجاه أي أن الأنابيب النانومترية منتظمة ذاتيا، أما بقية القمم فهي قمم التيتانيوم القاعدي. عند المقارنة بالجانب النظري نلاحظ أن هناك تطابق في النتائج النظرية [40].



الشكل IV-2 يبين طيف انعراج الأشعة السينية (DRX) للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم ( $\text{TiO}_2$ ) (أ) الأنابيب النانومترية البلورية المعالجة حراريا عند  $450^\circ\text{C}$  لمدة ساعة (ب) الأنابيب النانومترية الغير بلورية (بدون معالجة حرارية).

## IV. 2.1.1. البنية المجهرية



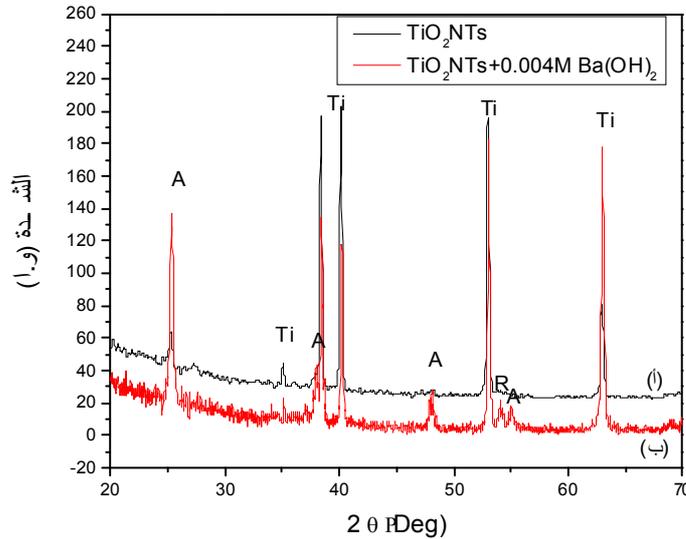
الشكل IV-3 (أ) يمثل صورة بالمجهر الإلكتروني الماسح للأنايبب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الترسيب الكهروكيميائي عند توتر 40 فولط لمدة 3 ساعات و المعالجة حرارياً عند  $C^{\circ} 450$ ، (ب) الأنايبب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المطعمة بـ  $0.004M$  من هيدروكسيد الباريوم، (ج) الأنايبب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المطعمة بـ  $0.006M$  من هيدروكسيد الباريوم و(د) الأنايبب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المطعمة بـ  $0.008M$  من هيدروكسيد الباريوم.

يمثل الشكل 3-IV صورة الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم بالمجهر الإلكتروني الماسح قبل و بعد التطعيم بهيدروكسيد الباريوم باستعمال طريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي عند 200 °C لمدة ساعتين، حيث لاحظنا حسب صور الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم أن هناك بعض الأنابيب النانومترية غطيت بالباريوم و البعض الآخر لا و هذا مهما كان تركيز التطعيم بهيدروكسيد الباريوم (التركيز من 0.004 إلى 0.008M).

## 2.IV. المرحلة الثانية من العمل

### 1.2.IV. تيتانات الباريوم ( $BaTiO_3$ )

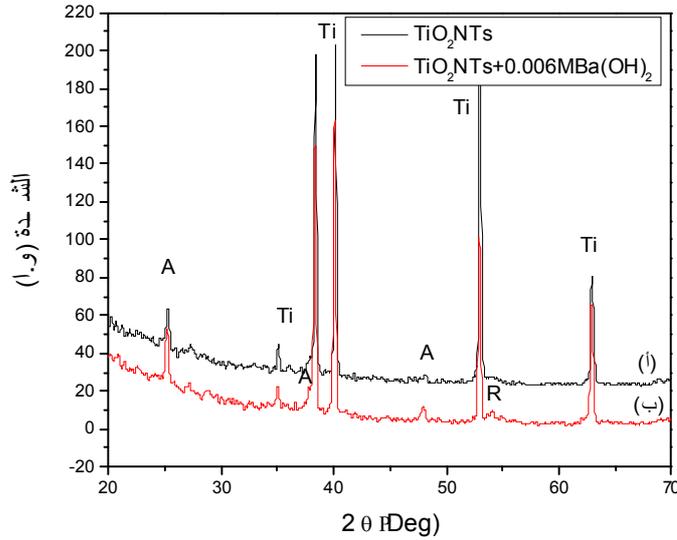
#### 1.2.2.IV. تحليل الأشعة السينية



الشكل 4-IV يمثل مقارنة بين طيف انعراج الأشعة السينية للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم (أ) والأنابيب النانومترية المطعمة بـ 0.004 M من هيدروكسيد الباريوم (عينة 1) بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي عند 200°C لمدة ساعتين (ب).

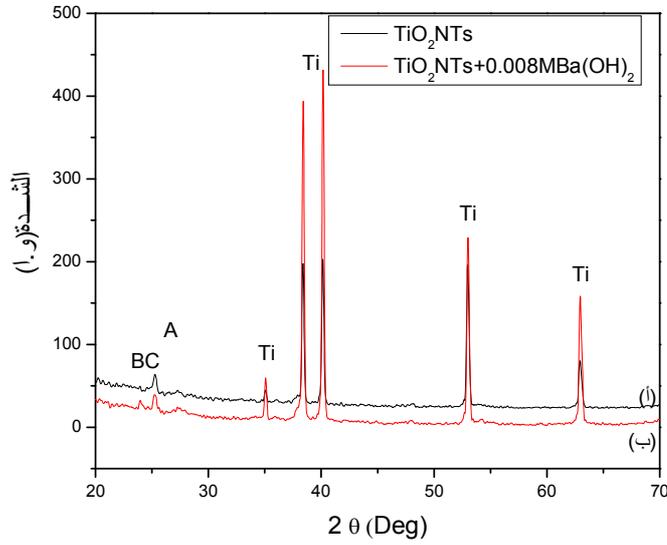
من الشكل 4-IV نلاحظ أن طور الاناتاز لم يتحول كلياً إلى طور الروتيل، حيث حصلنا على مزيج من الروتيل والاناتاز، عند الزاوية  $2\theta$ : 25.3, 37.81, 48.04 و  $55.12^\circ$  فتمثل طور الاناتاز، وعند الزاوية  $2\theta$ :  $54.34^\circ$  فتمثل طور الروتيل، أما بالنسبة لتيتانات الباريوم فلم تظهر أي قمة، معنى

هذا أن التوظيف بهيدروكسيد الباريوم أدى إلى ظهور طور الروتيل (تركيز التوظيف ضئيل) ، نسبة التطعيم بالباريوم و درجة المعالجة الحرارية هي التي تلعب دور مهم في ظهور طور الروتيل لأن بنية الروتيل تتحمل العيوب أكثر من طور الأناتاز، أما بقية القمم فهي قمم التيتانيوم القاعدي.



**الشكل IV-5** يمثل مقارنة بين طيف انعراج الأشعة السينية للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم (أ) والأنابيب النانومترية المطعمة بـ 0.006 M من هيدروكسيد الباريوم (عينة 2) بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي عند 200°C لمدة ساعتين (ب).

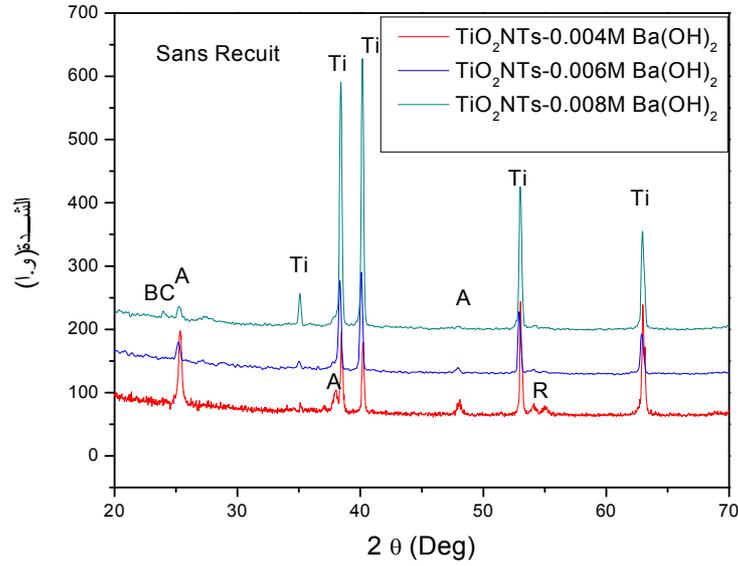
إن الشكل IV-5 يمثل مقارنة بين طيف انعراج الأشعة السينية للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم ( الشكل IV-5 أ) و الأنابيب النانومترية الموضفة بـ 0.006M من هيدروكسيد الباريوم (الشكل IV-5 ب) بحيث نلاحظ أن طور الاناتاز لم يتحول كلياً إلى طور تيتانات الباريوم، حيث حصلنا على مزيج من الروتيل والأناتاز، عند الزاوية 20: 25.3، 37.8 و 48.04° فتمثل طور الاناتاز، وعند الزاوية 20: 54.34° فتمثل طور الروتيل، أما بالنسبة لتيتانات الباريوم فلم تظهر أي قمة، معنى هذا أن التوظيف بهيدروكسيد الباريوم أدى إلى ظهور طور الروتيل (مقدار التوظيف ضئيل)، نسبة التطعيم بالباريوم و درجة المعالجة الحرارية تلعب دور مهم في ظهور طور الروتيل لأن بنية الروتيل تتحمل العيوب أكثر من طور الأناتاز، أما بقية القمم فهي قمم التيتانيوم القاعدي.



**الشكل IV-6** يمثل مقارنة بين طيف انعراج الأشعة السينية للأنابيب النانومترية لأوكسيد التيتانيوم (أ) والأنابيب النانومترية المطعمة بـ 0.008M من هيدروكسيد الباريوم (عينة 3) بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي عند 200°C لمدة ساعتين (ب).

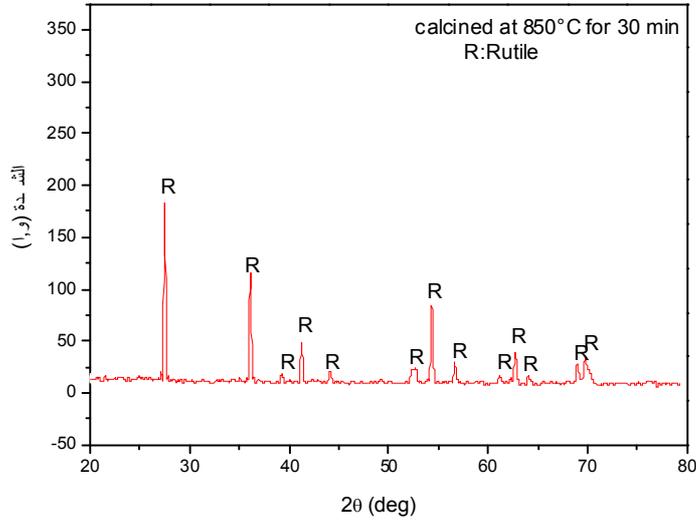
إن الشكل IV-6 يمثل مقارنة بين طيف انعراج الأشعة السينية للأنابيب النانومترية لأوكسيد التيتانيوم (الشكل IV-6 أ) و الأنابيب النانومترية الموظفة بـ 0.008M من هيدروكسيد الباريوم (الشكل IV-6 ب) بحيث نلاحظ أن طور الأنازاز لم يتحول كلياً إلى طور كربونات الباريوم، حيث حصلنا على الأنازاز عند زاوية الانعراج  $2\theta$ :  $25.3^\circ$  ، أما طور كربونات الباريوم ( $BaCO_3$ ) عند  $23.93^\circ$ ، أما بقية القمم فهي قمم التيتانيوم القاعدي.

الشكل IV-7 نلاحظ أننا حصلنا على طور الأنازاز و الروتيل وكربونات الباريوم بكمية ضئيلة وهذا راجع لنسبة التطعيم، كما نلاحظ أنه كلما زادت نسبة التطعيم يختفي طور الروتيل كلياً ، أما بالنسبة لطور الأنازاز فهو موجود بكمية قليلة ويتناقص بزيادة نسبة التطعيم، و ظهور طور كربونات الباريوم ( $BaCO_3$ ) عند القمة  $23.93^\circ$ ، أما بقية القمم فتتمثل التيتانيوم القاعدي.

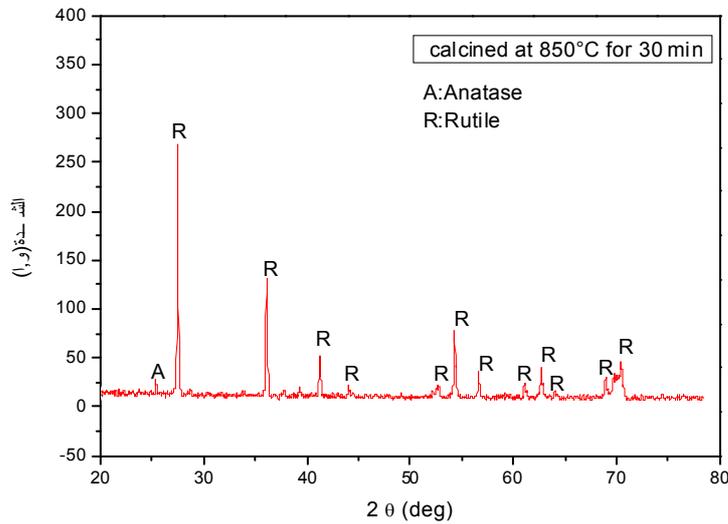


الشكل IV-7 يمثل مقارنة أطياف انعراج الأشعة السينية للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم و المطعمة بتراكيز 0.004، 0.006 و 0.008M من هيدروكسيد الباريوم المحضرة بالمعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي عند  $200^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين.

إن الشكل IV-8 يمثل طيف انعراج الأشعة السينية للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم الموضفة بـ 0.008 M من هيدروكسيد الباريوم والمعالجة حرارياً في الفرن العادي عند  $850^{\circ}\text{C}$  لمدة 30 دقيقة، حيث نلاحظ تحول طور كربونات الباريوم و الأناتاز كلياً إلى طور الروتيل، حيث تحصلنا على الروتيل عند الزاوية  $2\theta$ : 27.5، 36.1، 39.2، 41.24، 44.03، 46.27، 54.3، 56.6، 62.7، 64.03، 68.9، 69.7 و  $76.4^{\circ}$  أما بالنسبة لتيتانات الباريوم فلم تظهر أي قمة، معنى هذا أن التوظيف بهيدروكسيد الباريوم أدى إلى ظهور طور الروتيل (مقدار التوظيف ضئيل)، نسبة التطعيم بالباريوم و درجة المعالجة الحرارية تلعب دور مهم في ظهور طور الروتيل لأن بنية الروتيل تتحمل العيوب أكثر من طور الأناتاز، أما بقية القمم فهي قمم التيتانيوم القاعدي.

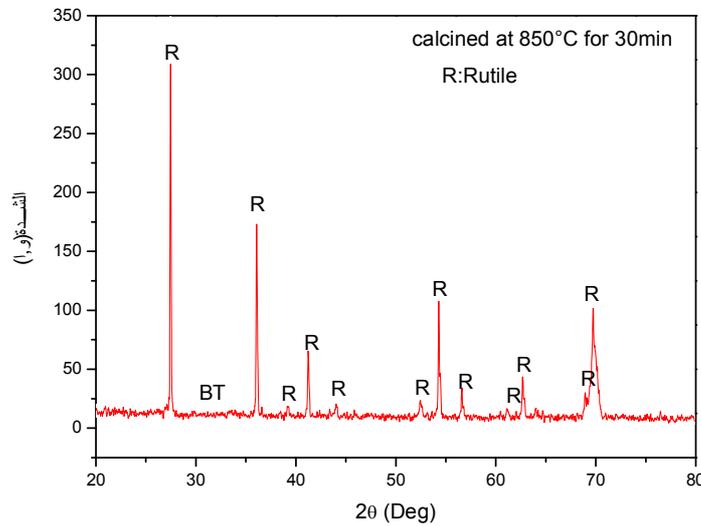


**الشكل IV-8** يمثل طيف انعراج الأشعة السينية للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم الموضفة بـ 0.008M من هيدروكسيد الباريوم والمعالجة حراريا في الفرن العادي عند 850°C لمدة 30 دقيقة.



**الشكل IV-9** يمثل طيف انعراج الأشعة السينية للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم الموضفة بـ 0.1M من هيدروكسيد الباريوم والمعالجة حراريا في الفرن العادي عند 850°C لمدة 30 دقيقة.

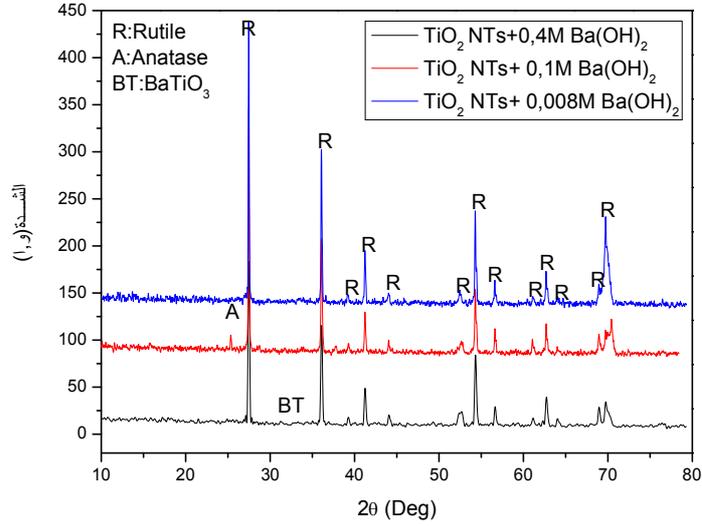
من الشكل IV-9 نلاحظ أن طور الأاناتاز لم يتحول كليا إلى طور تيتانات الباريوم، حيث حصلنا على مزيج من الروتيل والأاناتاز، عند الزاوية  $2\theta$ :  $25^\circ$ ، فتمثل طور الأاناتاز وبقية القمم تمثل طور الروتيل وهذا عند الزوايا  $2\theta$ :  $27.5$ ،  $36.1$ ،  $41.24$ ،  $39.2$ ،  $44.03$ ،  $54.3$ ،  $56.6$ ،  $62.7$ ،  $64.03$ ،  $69.7$ ،  $68.9$  و  $76.4^\circ$ ، أما بالنسبة لتيتانات الباريوم فلم تظهر أي قمة، معنى هذا أن التوظيف بهيدروكسيد الباريوم أدى إلى ظهور طور الروتيل (مقدار التوظيف ضئيل)، نسبة التطعيم بالباريوم و درجة المعالجة الحرارية تلعب دور مهم في ظهور طور الروتيل لأن بنية الروتيل تتحمل العيوب أكثر من طور الأاناتاز، أما بقية القمم فهي قمم التيتانيوم القاعدي.



الشكل IV-10 يمثل طيف انعراج الأشعة السينية للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم الموضفة بـ 0.4M من هيدروكسيد الباريوم والمعالجة حراريا في الفرن العادي عند  $850^\circ\text{C}$  لمدة 30 دقيقة.

إن الشكل IV-10 يمثل طيف انعراج الأشعة السينية للأنابيب النانومترية النانومترية لأكسيد التيتانيوم الموضفة بـ 0.4M من هيدروكسيد الباريوم والمعالجة حراريا في الفرن العادي عند  $850^\circ\text{C}$  لمدة 30 د، حيث نلاحظ أن طور الأاناتاز لم يتحول كليا إلى طور الروتيل، حيث حصلنا على الروتيل عند الزاوية  $2\theta$ :  $27.5$ ،  $36.1$ ،  $41.24$ ،  $39.2$ ،  $44.03$ ،  $54.3$ ،  $56.6$ ،  $62.7$ ،  $64.03$ ،  $68.9$  و  $69.7$  و  $76.4^\circ$  وكذلك تيتانات الباريوم القمة  $31.3^\circ$ ، نسبة التطعيم بالباريوم و درجة المعالجة

الحرارية تلعب دور مهم في ظهور طور الروتيل لأن بنية الروتيل تتحمل العيوب أكثر من طور الأناتاز، أما بقية القمم فهي قمم التيتانيوم القاعدي.

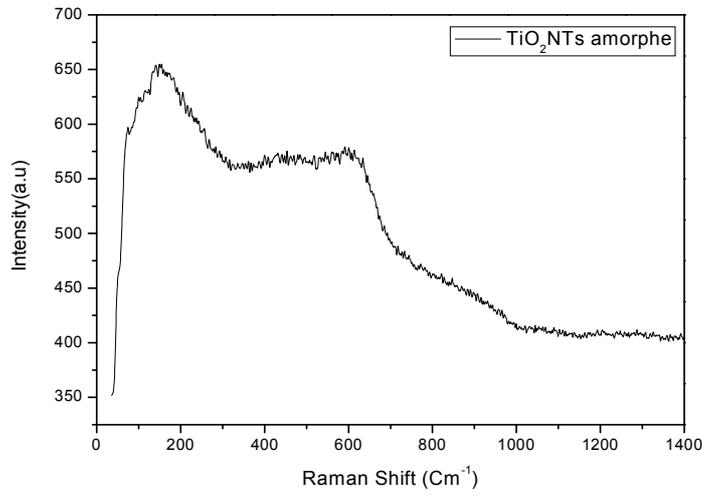


**الشكل IV-11** يمثل أطياف انعراج الأشعة السينية للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم الموضفة بتركيز 0.4 M و 0.1، 0.008 على التوالي والمعالجة حرارياً في الفرن العادي عند 850°C لمدة 30 د.

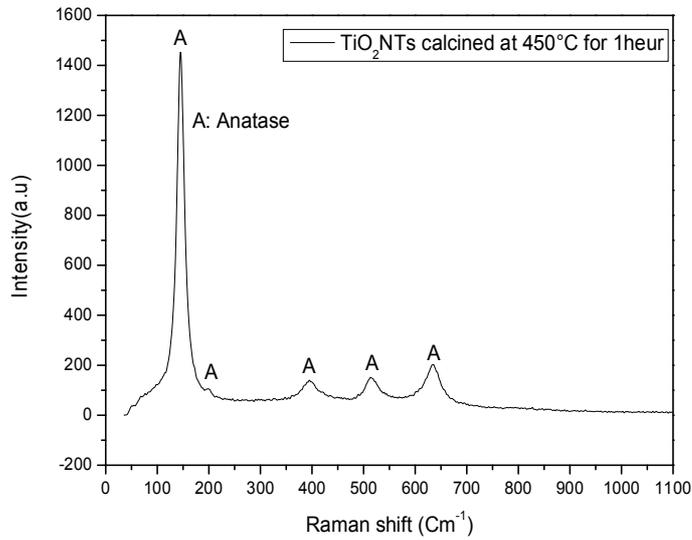
من الشكل IV-11 نلاحظ أننا حصلنا على الأغلبية طور الروتيل و كمية قليلة من طور الأناتاز و كذلك تيتانات الباريوم عند القمة 31.5°، وهذا راجع لنسبة التطعيم، كما نلاحظ أنه كلما زاد تركيز التطعيم ازدادت كمية طور الروتيل أكثر أما بالنسبة لطور الأناتاز فلم يظهر إلا عند التطعيم بتركيز 0.1M من هيدروكسيد الباريوم.

#### 2.2.2.IV. التحليل بمطيافية Raman

إن الشكل IV-12 يمثل طيف Raman للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الترسيب الكهروكيميائي عند توتر 40 فولط و لمدة 3 ساعات بحيث نلاحظ أننا حصلنا على أكسيد التيتانيوم الغير البلوري، أي نستنتج أن عند تحضير الأنابيب النانومترية بدون معالجة حرارية نتحصل على بنية أكسيد التيتانيوم غير بلوري.

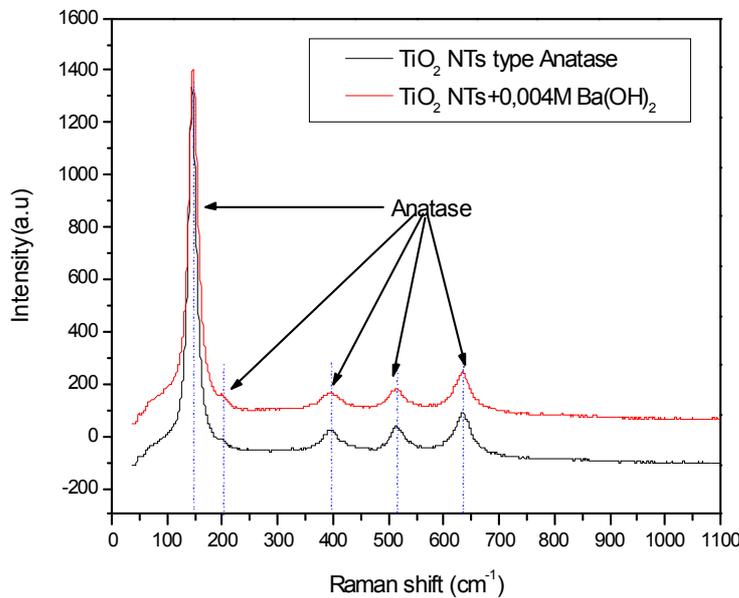


الشكل 12-IV طيف Raman للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الترسيب الكهروكيميائي عند توتر 40 فولط و لمدة 3 ساعات و بدون معالجة حرارية عند 450°C.



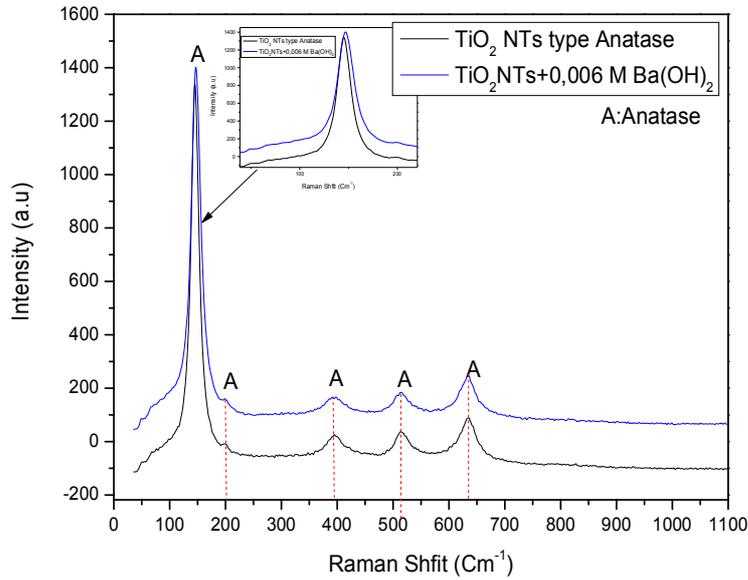
الشكل 13-IV طيف Raman للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الترسيب الكهروكيميائي عند توتر 40 فولط و لمدة 3 ساعات و المعالجة حراريا عند 450°C لمدة ساعة.

يبين الشكل 13-IV تحليل بجهاز Raman للأنايبب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الترسيب الكهروكيميائي عند توتر 40 فولط و لمدة 3 ساعات و المعالجة حراريا عند 450°C لمدة ساعة، حيث تحصلنا على طور الأناز عند القمم 145، 198، 395، 531.5 و 635.5 $cm^{-1}$ . هذه النتائج توافق النتائج المتحصل عليها من طرف عدة باحثين [109-111]. نستنتج من الشكل 12-IV والشكل 13-IV أنه عند تحضير الأنايبب النانومترية نتحصل عليها غير بلورية البنية و لكن عند إخضاعها لعملية المعالجة الحرارية فإنها تصبح أنابيب نانومترية بلورية البنية، هذه النتيجة توافق النتيجة المتحصل عليها من تحليل الأشعة السينية.



الشكل 14-IV طيف Raman للأنايبب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الترسيب الكهروكيميائي عند توتر 40 فولط و لمدة 3 ساعات و المعالجة حراريا عند 450°C لمدة ساعة و الموظفة بتركيز يقدر بـ 0.004M باستعمال المعالجة الحرارية المائية عند 200°C لمدة ساعتين.

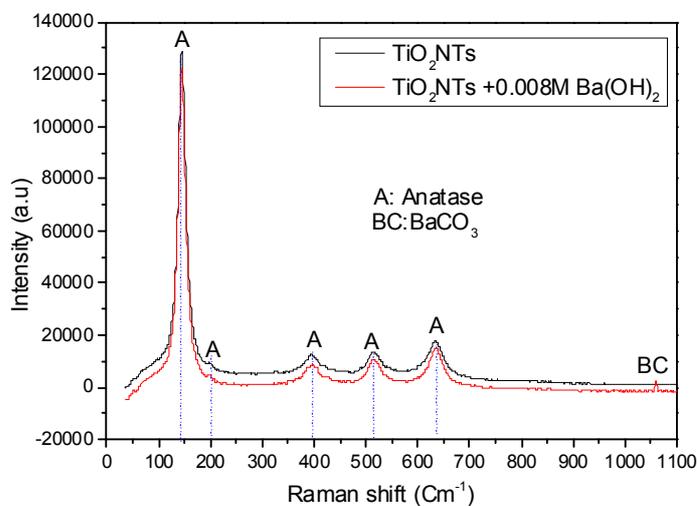
يبين الشكل 14-IV طيف Raman للأنايبب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الترسيب الكهروكيميائي عند توتر 40 فولط و لمدة 3 ساعات و المعالجة حراريا عند 450°C لمدة ساعة، حيث نلاحظ انزياح القمم نحو تزايد الطول الموجي و تحصلنا على طور الأناز عند القمم 145.5، 198، 394.5، 514.5 و 635 $cm^{-1}$  [109-111].



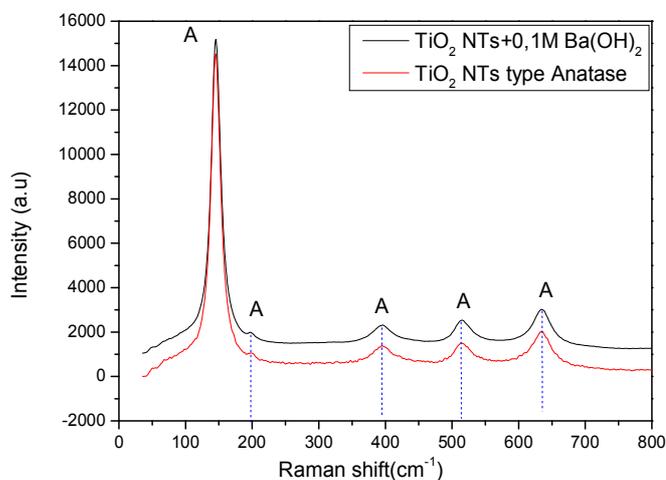
الشكل 15-IV طيف Raman للأنايبب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الترسيب الكهروكيميائي عند توتر 40 فولط و لمدة 3 ساعات و المعالجة حراريا عند 450°C لمدة ساعة و الموظفة بتركيز يقدر بـ 0.006M باستعمال المعالجة الحرارية المائية عند 200°C لمدة ساعتين.

يبين الشكل 15-IV طيف Raman للأنايبب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الترسيب الكهروكيميائي عند توتر 40 فولط و لمدة 3 ساعات و المعالجة حراريا عند 450°C لمدة ساعة و الموظفة بتركيز يقدر بـ 0.006M باستعمال طريقة المعالجة الحرارية المائية عند 200°C لمدة ساعتين، حيث نلاحظ انزياح القمم نحو تزايد الطول الموجي و تمثل طور الأنايبب عند القمم 146.6، 199.6، 392.7، 513.5 و 635cm<sup>-1</sup> [111-109].

يبين الشكل 16-IV طيف Raman للأنايبب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الترسيب الكهروكيميائي عند توتر 40 فولط و لمدة 3 ساعات و المعالجة حراريا عند 450°C لمدة ساعة و الموظفة بتركيز يقدر بـ 0.008M باستعمال طريقة المعالجة الحرارية المائية عند 200°C لمدة ساعتين، حيث نلاحظ انزياح القمم نحو تزايد الطول الموجي و تمثل طور الأنايبب عند القمم 145.1، 199.8، 394.9، 515 و 635.5cm<sup>-1</sup> [111-109]، كما نلاحظ ظهور قمة إضافية عند 1059.7cm<sup>-1</sup> التي تمثل طور كربونات الباريوم [112]

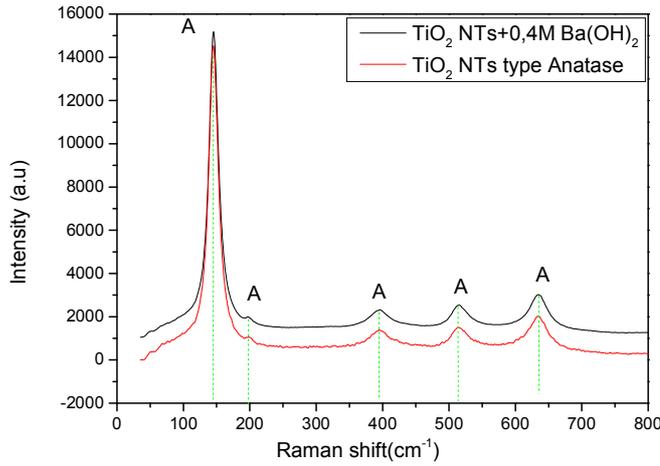


**الشكل IV-16** طيف Raman للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الترسيب الكهروكيميائي عند توتر 40 فولط و لمدة 3 ساعات و المعالجة حراريا عند  $450^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعة و الموضفة بتركيز يقدر بـ  $0.008\text{M}$  باستعمال المعالجة الحرارية المائية عند  $200^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين.



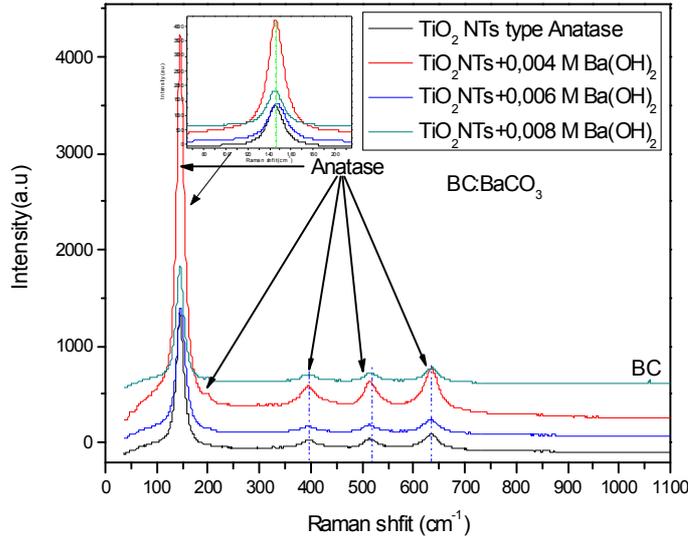
**الشكل IV-17** طيف Raman للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بالترسيب الكهروكيميائي عند توتر 40 فولط و لمدة 3 ساعات و المعالجة حراريا عند  $450^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعة و الموضفة بتركيز يقدر بـ  $0.1\text{M}$  باستعمال المعالجة الحرارية المائية عند  $200^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين.

يبين الشكل 17-IV طيف Raman للأنايبب النانومترية لأوكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الترسيب الكهروكيميائي عند توتر 40 فولط و لمدة 3 ساعات و المعالجة حراريا عند 450°C لمدة ساعة و الموظفة بتركيز يقدر بـ 0.1M باستعمال طريقة المعالجة الحرارية المائية عند 200°C لمدة ساعتين، حيث نلاحظ انزياح القمم نحو تزايد الطول الموجي و تمثل طور الأناياز عند القمم 145.1، 199.8، 394.9، 515 و 635.5<sup>-1</sup> [111-109].



الشكل 18-IV طيف Raman للأنايبب النانومترية لأوكسيد التيتانيوم المحضرة بالترسيب الكهروكيميائي عند توتر 40 فولط و لمدة 3 ساعات و المعالجة حراريا عند 450°C لمدة ساعة و الموظفة بتركيز يقدر بـ 0.4M باستعمال طريقة المعالجة الحرارية المائية عند 200°C لمدة ساعتين.

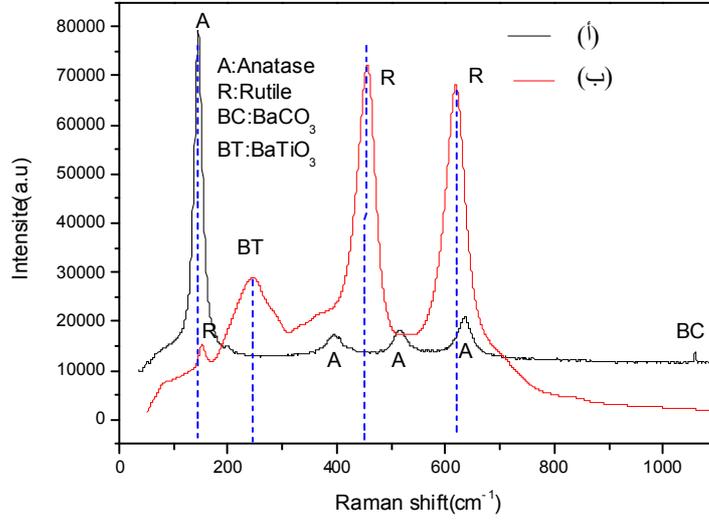
يبين الشكل 18-IV طيف Raman للأنايبب النانومترية المحضرة بطريقة الترسيب الكهروكيميائي عند توتر 40 فولط و لمدة 3 ساعات و المعالجة حراريا عند 450 درجة مئوية لمدة ساعة، والمطعمة بـ 0.4M من هيدروكسيد الباريوم في الفرن العادي عند 200°C لمدة ساعتين بطريقة المعالجة الحرارية المائية، حيث تحصلنا على طور الأناياز عند 146.4، 200.4، 394.3، 512.9 و 633.6<sup>-1</sup> [111-109].



**الشكل 19-IV** يمثل مقارنة بين أطياف Raman للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الترسيب الكهروكيميائي عند توتر 40 فولط و لمدة 3 ساعات و المعالجة حراريا عند  $450^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعة و الموظفة بتركيز يقدر بـ 0.004، 0.006 و 0.008 M باستعمال المعالجة الحرارية المائية عند  $200^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين.

يمثل الشكل **19-IV** مقارنة بين أطياف Raman للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الترسيب الكهروكيميائي الموظفة بتركيز يقدر بـ 0.008، 0.004 و 0.006M باستعمال طريقة المعالجة الحرارية المائية عند  $200^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين بحيث تحصلنا على طور الاناتاز مهما كان تركيز التوظيف، نلاحظ كذلك انزياح القمم نحو تزايد الطول الموجي و ظهور طور كربونات الباريوم فقط عند تركيز 0.008M من هيدروكسيد الباريوم.

يبين الشكل **20-IV** طيف Raman للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الترسيب الكهروكيميائي عند توتر 40 فولط لمدة 3 ساعات و المعالجة حراريا عند  $450^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعة، والمطعمة بتركيز يقدر بـ 0.008M باستعمال طريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي عند  $200^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين بطريقة المعالجة الحرارية المائية ، الغير معالجة حراريا (الشكل **20-IV**) و المعالجة حراريا عند  $850^{\circ}\text{C}$  لمدة 30 دقيقة (الشكل **20-IV** ب) ، حيث بالمقارنة نلاحظ تحول طور الاناتاز الى طور الروتيل و هذا عند القيام بالمعالجة الحرارية عند  $850^{\circ}\text{C}$  لمدة 30 دقيقة، قمم طور الروتيل عند 153،455 و  $618\text{ cm}^{-1}$  [113] ونلاحظ كذلك ظهور طور تيتانات الباريوم عند القمة  $246.3\text{ cm}^{-1}$  [114].

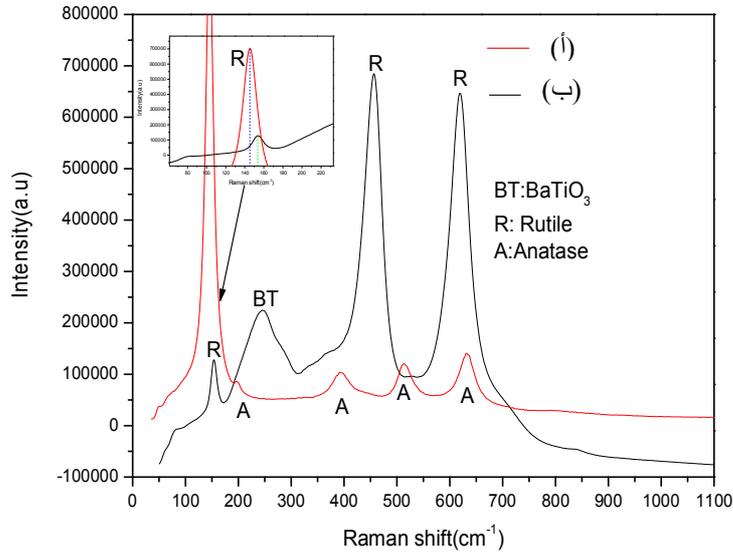


**الشكل IV-20** طيف Raman للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الترسيب الكهروكيميائي عند توتر 40 فولط و لمدة 3 ساعات و المعالجة حراريا عند  $450^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعة و الموظفة بتركيز يقدر بـ  $0.008\text{ M}$  باستعمال طريقة المعالجة الحرارية المائية عند  $200^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين

(أ) بدون معالجة حرارية

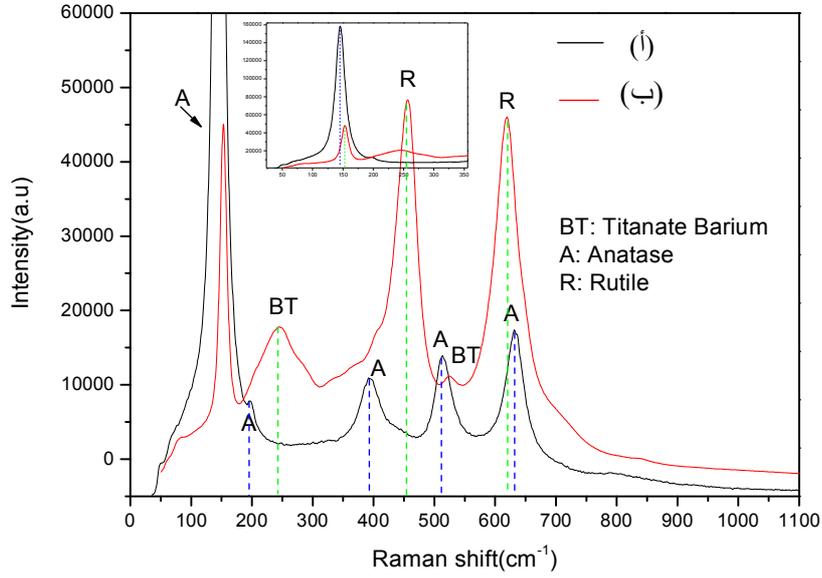
(ب) بمعالجة حرارية عند  $850^{\circ}\text{C}$  لمدة 30 د

يبين الشكل **IV-21** طيف Raman للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الترسيب الكهروكيميائي عند توتر 40 فولط لمدة 3 ساعات المطعمة بتركيز يقدر بـ  $0.1\text{ M}$  باستعمال طريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي عند  $200^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين بطريقة المعالجة الحرارية المائية ، الغير معالجة حراريا (الشكل **IV-21أ**) و المعالجة حراريا عند  $850^{\circ}\text{C}$  لمدة 30 دقيقة (الشكل **IV-21ب**) ، حيث بالمقارنة نلاحظ تحول طور الاناتاز الى طور الروتيل و هذا عند القيام بالمعالجة الحرارية عند  $850^{\circ}\text{C}$  لمدة 30 د . قمم طور الروتيل عند  $153, 455$  و  $618\text{ cm}^{-1}$  [113] و ظهور طور تيتانات الباريوم عند القمة  $246.3\text{ cm}^{-1}$  و كذلك بداية ظهور قمة عند  $525\text{ cm}^{-1}$  [114].



**الشكل IV-21** طيف Raman للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الترسيب الكهروكيميائي عند توتر 40 فولط و لمدة 3 ساعات و المعالجة حراريا عند  $450^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعة و الموضفة بتركيز يقدر بـ 0.1M باستعمال طريقة المعالجة الحرارية المائية عند  $200^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين (أ) بدون معالجة حرارية (ب) بمعالجة حرارية عند  $850^{\circ}\text{C}$  لمدة 30 د

يبين الشكل **IV-22** طيف Raman للأنايب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الترسيب الكهروكيميائي المطعمة بتركيز يقدر بـ 0.4M باستعمال طريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي عند  $200^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين بطريقة المعالجة الحرارية المائية، الغير معالجة حراريا (الشكل **IV-22**أ) و المعالجة حراريا عند  $850^{\circ}\text{C}$  لمدة 30 دقيقة (الشكل **IV-22**ب) ، حيث بالمقارنة نلاحظ تحول طور الاناتاز إلى طور الروتيل وهذا عند القيام بالمعالجة الحرارية عند  $850^{\circ}\text{C}$  لمدة 30 دقيقة، قمم طور الروتيل عند 153,455 و  $618\text{ cm}^{-1}$  [113] و ظهور طور تيتانات الباريوم عند القمتين 246.3 و  $525\text{ cm}^{-1}$  [114].



الشكل 22-IV طيف Raman للأنايب النانومترية لأوكسيد التيتانيوم المحضرة بطريقة الترسيب الكهروكيميائي عند توتر 40 فولط و لمدة 3 ساعات و المعالجة حراريا عند  $450^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعة و الموضفة بتركيز يقدر بـ 0.4M باستعمال طريقة المعالجة الحرارية المائية عند  $200^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعتين  
 (أ) بدون معالجة حرارية  
 (ب) بمعالجة حرارية عند  $850^{\circ}\text{C}$  لمدة 30 د

## الخلاصة

إن أهم ما يمكن أن نستخلصه في هذا البحث هو تمكننا من تحقيق عملية تحضير الأنابيب النانومترية و ذلك بطريقة الترسيب الكهروكيميائي تحت توتر 40 فولط و لمدة 3 ساعات، حيث وضعنا صفيحة التيتانيوم في المحلول المكون من 14 ml من الايثلين غليكول و 0.04g من  $NH_4F$  و 6 ml من الماء المقطر، ثم تأتي عملية المعالجة الحرارية عند  $450^{\circ}C$  لمدة ساعة واحدة و هذه الأخيرة هي المرحلة الأولى من العمل، أما المرحلة الثانية من العمل تتمثل في توظيف هذه الأنابيب النانومترية بهيدروكسيد الباريوم ( $Ba(OH)_2$ ) و ذلك بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي عند  $200^{\circ}C$  لمدة ساعتين.

أثبتت المرحلة الأولى من العمل تحصلنا على الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم من النوع اناتاز المنتظمة ذاتيا و هذا طبعا بعد المعالجة الحرارية عند  $450^{\circ}C$  لمدة ساعة واحدة، لان عدم الخضوع لهذه العملية يعطي أنابيب نانومترية غير بلورية و هذا ما أكده تحليل الأشعة السينية. أما بالنسبة للمرحلة الثانية من العمل فتحصلنا على:

☞ الأنابيب النانومترية لـ  $TiO_2-BaCO_3$  للعينات المطعمة بـ 0.008 M من هيدروكسيد الباريوم و ذلك بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي عند  $200^{\circ}C$  لمدة ساعتين.  
☞ بينت لنا تقنية انعراج الأشعة السينية تحصلنا على أغلبية طور الروتيل و هذا عند اجراء المعالجة الحرارية في الفرن العادي عند  $850^{\circ}C$  لمدة 30 دقيقة.

☞ أثبتت مطيافية Raman وجود تينانات الباريوم بالنسبة للعينات المطعمة بـ 0.1، 0.008 و 0.4M و المعالجة حراريا في الفرن العادي عند  $850^{\circ}C$  لمدة 30 دقيقة، على عكس تقنية انعراج الأشعة السينية التي لم تستطع الكشف عن هذا الأخير إلا عند التطعيم بـ 0.4M من هيدروكسيد الباريوم

## المراجع

- [1] Joseph, T. and Morrison M. 2006, Nanotechnology in Agriculture and Food Institute of Nanotechnology, from [www.nanoforum.org](http://www.nanoforum.org).
- [2] Zhang, w., 2005, Nanotechnology for Water Purification and Waste Treatment [http://es.epa.gov/ncer/nano/lectures/zhang\\_0705.pdf](http://es.epa.gov/ncer/nano/lectures/zhang_0705.pdf).
- [3] Kelty, C., 2007, The Early History of Nanotechnology, from [www.cnx.org](http://www.cnx.org).
- [4] UNESCO, 2006, the ethics and politics of nanotechnology, from <http://unesdoc.unesco.org/ulis/>
- [5] NanoVic, 2008, History of Nanotechnology from <http://www.nanovic.com.au/>
- [6] Mongillo, J., 2007, Nanotechnology 101, Greenwood Publishing Group press, [www.greenwood.com](http://www.greenwood.com).
- [7] Ratner, M. and Ratner, D., 2002, Nanotechnology: a gentle Introduction to the Next Big Idea, Prentice Hall from [www.phptr.com](http://www.phptr.com).
- [8] ISCID, 2005, Origins of Nanotechnology, from [www.iscid.org](http://www.iscid.org).
- [9] Visser, 2008, Nanotechnology, what is it? From <http://www.who.int/en/>
- [10] Northwestern University “Discovernano”, 2005 from [www.discovernano.northwestern.edu](http://www.discovernano.northwestern.edu).
- [11] NICNAS, 2006, nanomaterials sheet from <http://www.nicnas.gov.au>.
- [12] Hawk, 2008, Nanotech Applications from <http://www.understandingnano.com/index.html>
- [13] Holister, P. et al, 2003, nanoparticles: technology white paper nr.3 from <http://cientifica.eu/>
- [14] Strickland, J., 2008, How Nanowires Work, from <http://science.howstuffworks.com>.
- [15] Iijima S. Nature 354 ( 1991 ) 56.
- [16] Lakshmi BB, Patrissi CJ, Martin CR. Sol–gel template synthesis of semiconductor oxide micro- and nanostructures. Chem Mater 9 (1997) 50–2544.
- [17] Gong D, Grimes CA, Varghese OK, Hu W, Singh RS, Chen Z, Dickey EC. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. J Mater Res 16 (2001) 12,3331–4.
- [18] J.Zhao,X.Wang,R.chen ,L.Li,solid state commun.134 (2005) 705-710.

- [19] Q.Cai,M.Paulose,O.K.Varghese,C.A.Grimes, J.Mater.Res.20 (2005) 230-236.
- [20] Hoyer P. Adv Mater 8 (1996) 857.
- [21] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, Sekino T, Niihara K. Langmuir 14 (1998) 3160.
- [22] Krumeich F, Muhr HJ, Niedeberger M, Brieri F, Schnyder B, Nesper R.J Am Chem Soc 121 (1999 ) 8324.
- [23] M. Paulosea, L. Peng, K.C. Papatb, O.K. Varghesed, T.J. LaTempaa, N. Bao, T.A. Desaic, C.A. Grimes, J. Membr. Sci. 319 (2008) 199.
- [24] O.K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, C.A. Grimes, E.C. Dickey, J. Mater. Res. 18 (2003) 156.
- [25] A. Ghicov, H. Tsuchiya, J.M. Macak, P. Schmuki, Phys. Stat. Sol. A 203 (2006) R28.
- [26] J.L. Zhao, X.H. Wang, T.Y. Sun, L.T. Li, Nanotechnology 16 (2005) 2450.
- [27] M. Thelakkat, C. Schmitz, H.W. Schmidt, Adv. Mater. 14 (2002) 577.
- [28] S. Liu, A. Chen, Langmuir 21 (2005) 8409–8413.
- [29] D.V. Bavykin, E.V. Milsom, F. Marken, D.H. Kim, D.H. Marsh, D.J. Riley,F.C. Walsh,  
K.H. El-Abiary, A.A. Lapkin, Electrochem. Commun. 7(2005) 1050–1058.
- [30] D.V. Bavykin, A.A. Lapkin, P.K. Plucinski, J.M. Friedrich, F.C. Walsh,J. Catal. 235 (2005) 10–17.
- [31] G.K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, NanoLett. 5 (2005) 191–195.
- [32] J.H. Park, S. Kim, A.J. Bard, Nano Lett. 6 (2006) 24–28.
- [33] K.S. Raja, V.K. Mahajan, M. Misra, J. Power Sources 159 (2006) 1258–1265.
- [34] P. Pillai, K.S. Raja, M. Misra, J. Power Sources 161 (2006) 524–530.
- [35] T. Gandhi, K.S. Raja, M. Misra, Electrochim. Acta 51 (2006) 5932–5942.
- [36] K.S. Raja, M. Misra, V.K. Mahajan, T. Gandhi, P. Pillai, S.K. Mohapatra,J. Power Sources 161 (2006) 1450–1457.
- [37] J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, P. Schmuki, Electrochem. Commun.7 (2005) 1133–1137.
- [38] A. Fujishima, K. Honda, Nature 238 (1972) 37–38.
- [39] A.J. Bard, Science 207 (1980) 139–144.

- [40]sul Y T, Johansson C B, Jeong Y and Albrektsson T 2001 *Med.Eng.Phys.* 23 329
- [41] Lai YK, Sun L, Zuo J and Lin C J 2004 *Acta Phys.-Chim. Sin.*20 1063
- [42] Li A P, M<sup>u</sup>ller F, Birner A, Nielsch K and G<sup>o</sup>sele U 1998 *J. Appl. Phys.* 84 6023
- [43] Jessensky O, M<sup>u</sup>ller F and G<sup>o</sup>sele U 1998 *Appl. Phys. Lett.*72 1173
- [44] Xiaoliang Yuan, Maojun Zheng, Li Ma and Wenzhong Shen iop publishing *Nano-technology* 21 (2010) 405302 (9pp)
- [45] Bauer S, Kleber S, Schmuki P. *Electrochem Commun* 8 (2006) 1321.
- [46] Macak JM, Hildebrand H, Marten-Jahns U. *J Electroanal Chem*, submitted for publication.
- [47] Macak JM, Aldabergerova S, Ghicov A, Schmuki P. *Phys Stat Sol A* 203 (2006) R67.
- [48] J.M. Macak et al. / *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 11 (2007) 3–18.
- [49] Beranek R, Tsuchiya H, Sugishima T, Macak JM, Taveira L, Fujimoto S, et al. *Appl Phys Lett* 87 (2005) 243114.
- [50] Macak JM, Ghicov A, Hahn R, Tsuchiya H, Schmuki P. *J Mater Res* 21 (2006) 2824.
- [51] Xie Y. *Adv Func Mater* 16 (2006) 1823.
- [52] Tsuchiya H, Macak JM, Ghicov A, Räder A, Taveira LV, Schmuki P. *Corr Sci* 49 (2007) 203.
- [53] Taveira LV, Macak JM, Schmuki P, Sagues A. *J Electrochem Soc*, submitted for publication.
- [54] Kavan L, Grätzel M, Gilbert SE, Klemenz C, Scheel HJ. *J Am Chem Soc* 118 (1996) 6716.
- [55] Macak JM, submitted for publication.
- [56] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki A, Taga Y. *Science* 293 (2001) 269.
- [57] Ghicov A, Macak JM, Tsuchiya H, Kunze J, Heublein V, Frey L, et al. *Nano Lett* 6 +(2006) 1080.
- [58] Ghicov A, Macak JM, Tsuchiya H, Kunze J, Haeublein V, Kleber S, et al. *Chem Phys Lett* 419 (2005) 426.

- [59] Vitiello RP, Macak JM, Ghicov A, Tsuchiya H, Dick LFP, Schmuki P. *Electrochem Commun* 8 (2006) 544.
- [60] Lin L, Lin W, Zhu Y, Zhao B, Xie Y. *Chem Lett* 34 (2005) 284.
- [61] Anpo M. *Catal Surv Jpn* 1 (1997) 169.
- [62] Yamaki T, Umebayashi T, Sumita T, Yamamoto S, Maekawa M, Kawasuso A, et al. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sec B* 206 (2003) 254.
- [63] Sakthivel S, Kisch H. *Angew Chem Int Ed* 42 (2003) 4908.
- [64] Ohno T, Mitsui T, Matsumura M. *Chem Lett* 32 (2003) 364.
- [65] Zhao W, Ma W, Chen C, Zhao J, Shuai Z. *J Am Chem Soc* 126 (2004) 4782.
- [66] Ghicov A, Schmidt B, Kunze J, Schmuki P. *Chem Phys Lett* 433 (2007) 323.
- [67] Park JH, Kim S, Bard AJ. *Nano Lett* 6 (2006) 24.
- [68] Hahn R, Ghicov A, Salonen J, Schmuki P. *Nanotechnology* 18 (2007) 105604.
- [69] S.K. Mohapatra et al. / *Journal of Catalysis* 246 (2007) 362–369.
- [70] G.K. Mor et al. / *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 2011–2075 .
- [71] K. Byrappa, T. Adschiri / *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 53 (2007) 117-166.
- [72] K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Noyes Publications, New Jersey, USA ,2001.
- [73] M. Yoshimura, S. E. Yoo, H. Hayashi, and N. Ishizawa, "Preparation of BT Thin Film by Hydrothermal-Electrochemical Method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28 (1989) L2007-2009.
- [74] M. Yoshimura and W. Suchanek, "In Situ Fabrication of morphology-controlled advanced ceramic materials by Soft Solution Processing", *Solid State Ionics*, 98 (1997) 197-208.
- [75] J.P. Wiff, V.M. Fuenzalida, R.A. Zárate, J.L. Arias, M.S. Fernández, *J. Phys., Condens. Matter* 16 (2004) S1345.
- [76] M. Yoshimura, S.-E. Yoo, H. Hayashi, N. Ishizawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 (1989) 2007.
- [77] J.P. Wiff a,c, V.M. Fuenzalida a,c, J.L. Arias b,c, M.S. Fernandez b,c *Materials Letters* 61 (2007) 2739–2743.
- [78] S.Fujitsu, T.Hamada, *Journal of The Americ society* 77 (1997) 5696.

- [79] Gheol Ho Heo, Soon-Bo Lee, Jin-Hyo Boo, *Thin Solid Films* 475 (2005) 183 .
- [80] I. Alessandri et al, *Sensors and Actuators B* 128 (2007) 312.
- [81] Xiu-Tian Zhaoa, et al, *Microelectronics Journal* 36 (2005) 549.
- [82] H. Bensmira, Thèse de magister, Université Mentouri , constantine (2004) .
- [83] Ulrike diebddd, *Surface Science reports* 48 (2003) 53\_229 .
- [84] V .Stengl , et al, *Materials Chemistry and Physics* 105 (2007) 38 .
- [85] X. Chen and S. S. Mao, “Synthesis of titanium dioxide TiO<sub>2</sub> nanomaterials,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 6 (2006) 906.
- [86] Md. Mosaddeq-ur-Rahman , et al , *Materials Science and Engineering* (1996) 67.
- [87] M. Gotic, et al, *Materials Letters* 28 (1996) 225.
- [88] A .R. Bally, P. Hones, R. Sanjinés, P.E. Schmid, and F. Lévy, *Surface and Coatings Technology*, 166 (1998) 108-109.
- [89] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir* 14 (1998) 3160.
- [90] B.D. Yao, Y.F. Chan, X.Y. Zhang, W.F. Zhang, Z.Y. Yang, N. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 281.
- [91] V. Nelea, *Surface and Coatings Technology* 173 (2003) 315
- [92] A. Ibrahim Mater. et al, *Res .Soc. Symp. Proc. Vol. 848* (2005) 20
- [93] Martienssen and Hans, *Springer handbook of condensed matter and materials data*, Werner Warlimont, Springer Berlin Heidelberg 2005.
- [94] P.G. Wahlbeck and P.W. Gilles, *Journal of the American Ceramic Society* 49 (1966) 180.
- [95] U. Diebold. “The surface science of titanium dioxide.” *Surf. Sci. Reports* 48 (2003) 53-229.
- [96] D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 3331.
- [97] X. Quan, S. Yang, X. Ruan, H. Zhao, *Electrode Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 3770.
- [98] Haertling G H , *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 797.
- [99] Park S E, Wada S, Cross L E and Schulze W A , *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 2746.
- [100] Wilson J M , *Am. Ceram. Soc. Bull.* 74 (1995) 106.

- [101] Capurso J S, Bologna A A and Schulze W A , J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995) 2476.
- [102] G.Dumoulin ,Conférence donnée à l'insitut des céramiques françaises,(1968) 78.
- [103] H .D.Megav, 'Ferroelectricity in criytal 'Methuen and Co Ltd, London (1957).
- [104 ] H.Sachse, 'Les ferroélectriques ''Dunod, Paris (1958)1.
- [105 ] D.Belhache, These de Docteur ingenieur , Lyon (1985) .
- [106 ] L.Eyraud, 'Dielectriques,solides anisotropes et ferroélectricité ''Gauti, Paris (1966) 3.
- [107] Bao D, Wu X, Zhang L and Yao X 1999 Thin Solid Films 350 30.
- [108] Yang Yang, XiaohuiWang1, Changku Sun and Longtu Li, Nanotechnology 20 (2009) 055709 (5pp).
- [109] Y.H. Zhang, C.K. Chan, J.F. Porter, W. Guo, J. Mater.Res. 13 (1998) 2602.
- [110] Y. Lei, L.D. Zhang, J.C. Fan, Chem. Phys. Lett. 338 (2001) 231.
- [111] D. Bersani, P.P. Lottici, Appl. Phys. Lett. 72 (1) (1998)73.
- [112]M. Luce Frezzotti, F. Tecce b, A. Casagli. Journal of Geochemical Exploration 112 (2012) 1–20.
- [113] Gregory D. Smith, Robin J.H. Clark, Journal of Archaeological Science 31 (2004) 1137–1160
- [114] Y. Iqbal, Riazulllah, Mnaeemkhan and Rickubic, Bull. Mater. Sci., 35 ( 3) (2012) 387–394.

# Résumé

Ce travail a pour objectif l'élaboration des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  obtenus par de méthode d'électrodéposition et leurs fonctionnalisations par de méthode d'hydrothermie dans un four ordinaire.

Différentes techniques d'analyses ont été mises en œuvre pour caractériser les couches minces de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  telles que: la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage (SEM) et la spectroscopie RAMAN.

L'analyse par rayons X des couches minces préparées en premier lieu, confirme la présence de la phase anatase sous forme des nanotubes celle-ci est aussi confirmée par la spectroscopie Raman.

La seconde étape concerne l'analyse DRX des couches minces préparées, qui met en évidence la présence d'un mélange de deux phases de  $\text{TiO}_2$ , le rutile et l'anatase et aussi la phase  $\text{BaCO}_3$  mais avec une faible quantité pour une concentration de 0.008 M ceci a été réalisé avant le traitement thermique.

L'analyse Raman montre la présence du  $\text{BaTiO}_3$  après traitement thermique ( $850^\circ\text{C}$  / 30 min) pour des concentrations 0.008 M, 0.1M et 0.4M

L'analyse par le microscope électronique à balayage permet l'observation des images des nanotubes de  $\text{TiO}_2$ . On constate que lorsque la concentration du dopage est faible 0.008M, il n'y a que quelques tubes couverts par le baryum.

**Mots clés :** couches minces, nanotubes, électrodéposition, hydrothermie, anatase, rutile,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$

# Abstract

The focus of this study is the preparation of  $\text{TiO}_2$  nanotubes by anodisation method and their functionalisation by hydrothermal method in furnace. Different methods were used to identify structural properties of the prepared nanotubes such as X Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Raman spectroscopy.

The XRD analysis of the arrays; prepared in the first step; confirmed the presence of titanium oxide (anatase type) which was also confirmed by Raman spectroscopy.

But in the second step of preparation, XRD analysis showed the presence of a mixture between anatase and rutile phase. In addition, a minor quantity of Barium carbonate ( $\text{BaCO}_3$ ) was present with the last mixture, exactly in the case of dopage by 0.008 M before hydrothermal step. These results are in good agreement with Raman spectroscopy.

After treatment at  $850^\circ\text{C}$  during 30 min, Raman spectroscopy analysis showed the presence of Barium Titanium phase ( $\text{BaTiO}_3$ ), for 0.008M, 0.1M and 0.4M concentrations.

The morphology of the nanotube was examined by SEM. It was observed the coating of some nanotubes by the barium in the case of dopage by a minor concentration 0.008 M.

**Keywords:** Thin films, nanotubes, anodization, hydrothermal, anatase, rutile,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ .

## ملخص

الهدف من هذه المذكرة هو تحضير الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم المحصل عليها بطريقة الترسيب الكهروكيميائي و توظيفها بطريقة المعالجة الحرارية المائية في الفرن العادي. لهذا الغرض استعملنا عدة تقنيات لدراسة الخصائص البنيوية لمختلف العينات المحضرة: تقنية انعراج الأشعة السينية (DRX) والمجهر الالكتروني الماسح (MEB) و مطيافية Raman. التحليل بالأشعة السينية للشرائح المحضرة في المرحلة الأولى من العمل أثبتت وجود أكسيد التيتانيوم نوع اناتازو هذا ما أكدته تحليل مطيافية Raman . أما المرحلة الثانية من العمل بين تحليل الأشعة السينية وجود مزيج بين طور الاناتاز و الروتيل وكذلك كاربونات الباريوم  $BaCO_3$  موجودة بكمية قليلة و بالتحديد عند التطعيم بتركيز 0.008M قبل المعالجة الحرارية و هذه النتائج توافق التحليل بمطيافية Raman التحليل بالأشعة السينية للشرائح المحضرة في المرحلة الثانية من العمل أثبتت وجود طور تيتانات الباريوم  $BaTiO_3$  وهذا بعد المعالجة الحرارية عند  $850^{\circ}C$  لمدة 30 دقيقة، وهذا ما أكدته التحليل بمطيافية Raman . التحليل بالمجهر الالكتروني الماسح أظهر لنا صور الأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم بحيث هناك بعض الأنابيب غطيت بالباريوم و البعض الآخر لا و هذا عند التطعيم بتركيز ضئيل يقدر بـ 0.008 M .

**الكلمات المفتاحية:** الأنابيب النانومترية، الشرائح، الترسيب الكهروكيميائي، المعالجة الحرارية المائية، اناتاز، روتيل،  $TiO_2$ ،  $BaTiO_3$ ،  $BaCO_3$ .