

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة جيجل

كلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي

قسم الفيزياء

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر في الفيزياء

تخصص: فيزياء المواد

العنوان

تحضير مسحوق أكسيد الزنك المطعم بالسيريوم

بأبعاد نانومترية

من إعداد الطالبة:

بوالقائلة أحلام.

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

- | | | |
|---------|------------|---------------|
| رئيسا. | جامعة جيجل | • لبرش فيصل |
| مقرا. | جامعة جيجل | • طكوك الزاهي |
| ممتحنا. | جامعة جيجل | • حريش رتيبة |

السنة الجامعية: 2021/2020.

شكر وتقدير

"ربي أوزعني أن اشكر نعمتك التي أنعمت علي وعلى والدي"

تتسابق الكلمات وتتراحم العبارات لتنظم عقد الشكر الذي يستحقه

جميع من ساعدني في انجاز هذا العمل.

الشكر لله تعالى الذي ألهمني الإرادة والسير والمثابرة لإتمام هذا العمل.

اعترافا بالفضل وتقديرا للجميل أتوجه بالشكر وخالص الامتنان

إلى الأستاذ "طكوك الزاهي".

أتقدم بخالص الشكر للأستاذة "حريش رتيبة"

والأستاذ "لبرش فيصل" لموافقهم على تقييم هذا العمل.

لا أنسى والداي و أفراد عائلتي على مساهمتهم ودعمهم وصبرهم

شكرا لكم جميعا.

اهداء

بكل إحترام أريد أن أعرب عن إمتناني لـ

من شببت عليه الدنيا فكان الأمل

إلى من كان لي منبع الحنان الصافي و مورد الهوى الكافي إليك "أبي"

من عشقت عمري أخجل من دمعتها

إلى من حملتني ثقلا ووضعتني كرها و أرضعتني حبا إليك "أمي"

إلى من شاركني طعم الأيام ورافقني على مر أعوام "إخوتي"

إلى زملائي و صديقاتي في كل مشواري الدراسي

إلى كل من علمني حرف أو قدم لي القلم

أخيرا، أهدي هذه الذكرى لأولئك الذين يحبونني وخاصة أولئك الذين أحبهم.

1	مقدمة عامة
الفصل الأول:		
عموميات حول أكسيد الزنك وأكسيد السيريوم.		
2	1.1. مقدمة
2	2.1. الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO)
2	3. I. عموميات حول أكسيد الزنك
2	1.3.I. تعريف أكسيد الزنك
4	3. I. 2 - الخصائص البنيوية
6	3.3.I. الخصائص المجهرية
7	4.3.I. الخصائص الضوئية
7	5.3.I. الخصائص الالكترونية
8	1.5.3.I. البنية الالكترونية
8	2.5.3.I. تأثير العيوب على بنية الحزم الطاقية
9	6.3.I. الخصائص الكهربائية
9	7.3.I. الخصائص الكهروإجهادية:
9	8.3.I. الخصائص الكيميائية و التحفيزية
10	4.I. تطبيقات أكسيد الزنك
10	1.4.I. الخلايا الشمسية
10	2.4.I. محسسات الغاز
11	4.I. 3 الثنائيات الباعثة للضوء
12	4.4.I. الوقاية من الإشعاعات فوق البنفسجية
12	5.I. عموميات حول أكسيد السيريوم CeO_2
12	1.5.I. تعريف أكسيد السيريوم
13	2.5.I. خصائص أكسيد السيريوم
13	1.2.5.I. الخصائص البنيوية
14	2.2.5.I. الخصائص الكهروضوئية
15	3.2.5.I. الخصائص الضوئية و التحفيزية

16 4.2.5.I الخصائص الفيزيائية
16 3.5.I تطبيقات أكسيد السيريوم
<p>الفصل الثاني:</p> <p>طرق التحضير وتقنيات التحليل.</p>	
17 1. II مقدمة
17 2. II لمحة عن المواد متناهية الصغر (نانومترية الأبعاد)
17 3. II طرق تحضير المساحيق النانومترية
17 1.3. II الطرق الفيزيائية
17 2.3. II الطرق الكيميائية
18 1.2.3. II تقنية محلول - هلام (Sol-Gel)
18 1.1.2.3. II محاسن تقنية Sol-Gel
18 2.1.2.3. II عيوب تقنية Sol-Gel
18 2.2.3. II طريقة الترسيب المساعد
19 1.2.2.3. II ايجابيات طريقة الترسيب المساعد
20 2.2.3. II 2 سلبيات طريقة الترسيب المساعد
20 4. II تقنيات تحليل المساحيق النانومترية
20 1. 4. II انعراج الأشعة السينية (DRX)
21 1.1. 4. II الإشعاعات X : الطبيعة و ظاهرة الانعراج
23 2.1.4. II : استخراج المعلومات
25 3.1.4. II تحضير العينة
26 2.4. II المجهر الالكتروني الماسح (MEB)
26 1. 2.4. II مبدأ عمل المجهر الالكتروني الماسح (MEB)
27 3. 4. II مطيافية الإشعاعات تحت الحمراء (FTIR)
28 1.3. 4. II مبدأ عمل مطيافية الإشعاعات تحت الحمراء (FTIR)
28 2. 3. 4. II الجهاز
29 3.3.4. II تحضير العينة
29 Raman 4.4. II مطيافية
30 1. 4.4. II مبدأ عمل مطيافية Raman

30	5.4.II مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-visible)
31	1.5.4.II مبدأ مطيافية الإشعاعات فوق البنفسجية - المرئية
32	2.5.4.II استخلاص المعلومات
33	5.II التحفيز الضوئي
33	1. 5.II تعريف التحفيز الضوئي
34	2. 5.II كيفية حدوث عملية التحفيز الضوئي
34	3.5.II العوامل المؤثرة في عملية التحفيز الضوئي
36	4. 5.II أساسيات وآلية التحفيز الضوئي بأكسيد الزنك
38	6.II ازرق الميثيلين (Bleu de Méthylène)

الفصل الثالث:

النتائج التجريبية والمناقشة.

40	1.III المقدمة
40	2.III تحضير مسحوق أكسيد الزنك
40	1. 2.III . تحضير ZnO النقي
40	1.1. 2.III التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية
45	2. 2.III . تحضير أكسيد الزنك المطعم بعنصر السيريوم
46	1.1.2.2.III الدراسة بالأشعة السينية
52	1. 1. 2. 2.III حساب حجم الحبيبات
53	2. 1. 2. 2.III حساب حجم الحبيبات للطور المشكل
53	3. 1. 2. 2. 2.III حساب الثوابت البلورية
54	3. III التحفيز الضوئي
62	4.III مطيافية الإشعاعات فوق البنفسجية- المرئية
64	5.III الخاتمة
65	الاستنتاج العام
66	المراجع

مقدمة

مقدمة عامة:

يعود الاهتمام الواسع بتقنية النانو إلى نهاية القرن العشرين حيث أثبتت التطبيقات العملية لهذه التقنية أن الأبعاد الذي تقل عن مائة نانومتر تعطي للمادة خصائص فيزيائية جديدة لهذا السبب تعددت الدراسات في هذا المجال في كل الاتجاهات من طرق الإنتاج إلى التحكم في البنية الدقيقة للمادة و الخواص الفيزيائية و الكيميائية للمادة.

يتميز أكسيد الزنك الذي اخترناه للدراسة بتنوع خصائصه، فهو نصف ناقل شفاف من النوع n عادية، ينتمي إلى العائلة (II – VI). تكمن أهميته في عرض حزمته الممنوعة التي تساوي 3.37 eV في درجة حرارة الغرفة، كما ان طاقة ربط الاكسيتون الحر (المثار الحر) في أكسيد الزنك 60-80 m eV وهي قيمة كبيرة مقارنة بنظيرتها في GaN والتي تساوي فقط 21m eV [1]. بالإضافة إلى انه يتوفر بكثرة على سطح الأرض، وامتلاكه خصائص بصرية وكهربائية ومغناطيسية فريدة ومتميزة مما أهله لان يكون فعالا في الكثير من التطبيقات الفيزيائية مثل الخلايا الشمسية والصمامات الباعثة للضوء..... ولقدرته على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية يستعمل في مراهم الحماية من أشعة الشمس. [2]

يمكن تصنيع مساحيق المواد النانو مترية مخبريا بعدة تقنيات مختلفة، فهناك طرق مكلفة تتطلب تقنيات وأجهزة معقدة وأخرى أقل كلفة وأكثر سهولة للتطبيق كطريقة الترسيب المساعد (Co-precipitation) و التقنية سائل-هلام

. [3] Sol-Gel

في هذا العمل قمنا بتحضير مسحوق أكسيد الزنك بأبعاد نانومترية باستعمال طريقة الترسيب المساعد ثم تطعيمه بعنصر السيريوم. لأنه يشكل مع أكسيد الزنك بديلا للأكسيد ITO من خلال الطور ZTO إذا توفرت الظروف لتكونه. بعدها قمنا بتحليل عيناتنا لمعرفة بعض من خواصها، إذ قسم هذا العمل إلى ثلاث فصول:

في الفصل الأول لخصنا أهم المعارف حول أكسيد الزنك وأكسيد السيريوم مستنقاة من مختلف المراجع ذات الصلة ثم ذكرنا مختلف مجالات استعمالهما.

في الفصل الثاني عرضنا أهم طرق المتبعة في تحضير المساحيق النانومترية وكذلك مختلف تقنيات التحليل المستعملة لمعرفة خصائص المادة.

النتائج التجريبية ومناقشتها على ضوء الدراسة المكتبية التي قمنا بها كانت محور الفصل الثالث. اختتمت المذكرة باستنتاج عام يلخص أهم نتائج هذا البحث.

الفصل الأول:

عموميات حول أكسيد الزنك وأكسيد

السيريوم

1.1. مقدمة:

سنقدم في هذا الفصل معلومات عامة عن أكسيد الزنك (ZnO) و أكسيد السيريوم (CeO_2) المنتميان إلى عائلة الأكاسيد الناقلة الشفافة (Transparent Conductive Oxides) ونعدد أهم الخصائص (البنيوية، الكهربائية، الضوئية....) المميزة لهما كما سنذكر بعض مجالات استعمالهما.

2.1. الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO):

الأكاسيد الناقلة الشفافة هي عبارة عن أشباه موصلات مركبة من معدن متحد مع الأوكسجين أي أنها أكاسيد شبه موصلة مثل: أكسيد الزنك (ZnO)، أكسيد النحاس (CuO)، أكسيد النيكل (NiO) إذ تمتاز هذه الأكاسيد بحزمة ممنوعة عريضة $E_g \geq 3.1\text{ev}$ ، ناقلة كهربائية جيدة بسبب العيوب الذاتية أو نتيجة التطعيم بعناصر ملائمة أشهرها الألومنيوم لزيادة تركيز حاملات الشحنة الحرة و خواص ضوئية مميزة (شفافة للضوء المرئي بسبب الحزمة الممنوعة الواسعة التي تجعل امتصاصها للضوء المرئي غير ممكن لذلك تبدو شفافة). تستعمل (TCO) على نطاق واسع في عدة مجالات ومن بين تطبيقاتها:

- ✓ الثنائيات الباعثة للضوء (LEDs) و الليزرية (LDs).
- ✓ محسسات الغازات.
- ✓ الخلايا الشمسية.
- ✓ الشاشات المسطحة.
- ✓ المرايا الكهروضوئية الكهربائية.

3. I. عموميات حول أكسيد الزنك :**1.3.I. تعريف أكسيد الزنك:**

هو عبارة عن نصف ناقل ذو حزمة ممنوعة كبيرة، له شفافية عالية في مجال الإشعاعات المرئية و تحت والحمراء. ينتمي إلى المجموعة (VI – II) في الجدول الدوري و عادة ما يكون من النوع n وهو مركب كيميائي لا عضوي صيغته (ZnO) ذو لون ابيض عند تسخينه يميل إلى الأصفر، يعتبر أكسيد الزنك مادة غير سامة وغير ملوثة ومتوفر . يمكن الحصول عليه على شكل بلورة أحادية أو مسحوق أبيض (شكل 1. I) أو على شكل شرائح رقيقة. غير قابل للذوبان في الماء و لكن قابل للذوبان في أكثر الأحماض مثل حمض كلور الماء[4].



الشكل (1.I) مسحوق أكسيد الزنك

يتواجد أكسيد الزنك في الطبيعة على شكل زنكيت (Zincite) (أكسيد الزنك الأحمر) يحتوي غالبا على المنغنيز و شوائب أخرى تمنحه لونا يتغير من الأصفر حتى الأحمر. غير أن أغلب الكميات المستعملة من أكسيد الزنك يتم إنتاجها مخبريا أو صناعيا في معامل معدة. يحتل أكسيد الزنك مكانة خاصة بين أنصاف النواقل ذات الحزمة الممنوعة الكبيرة (GaN-ZnS). في الواقع بدأت البحوث حول الأكسيد ZnO عام 1929 و لكن خلال العشر سنوات الأخيرة كان هناك اهتمام بالغ بهذا الأكسيد ونشرت و مازالت تنشر حوله بحوث كثيرة جدا نظرا لخصائصه المبهرة و سهولة التعامل معه و بالخصوص إمكانية استعماله في كثير من التطبيقات التكنولوجية الحديثة. نورد بعض الخصائص الأساسية لأكسيد الزنك في الجدول (1 . I) التالي :

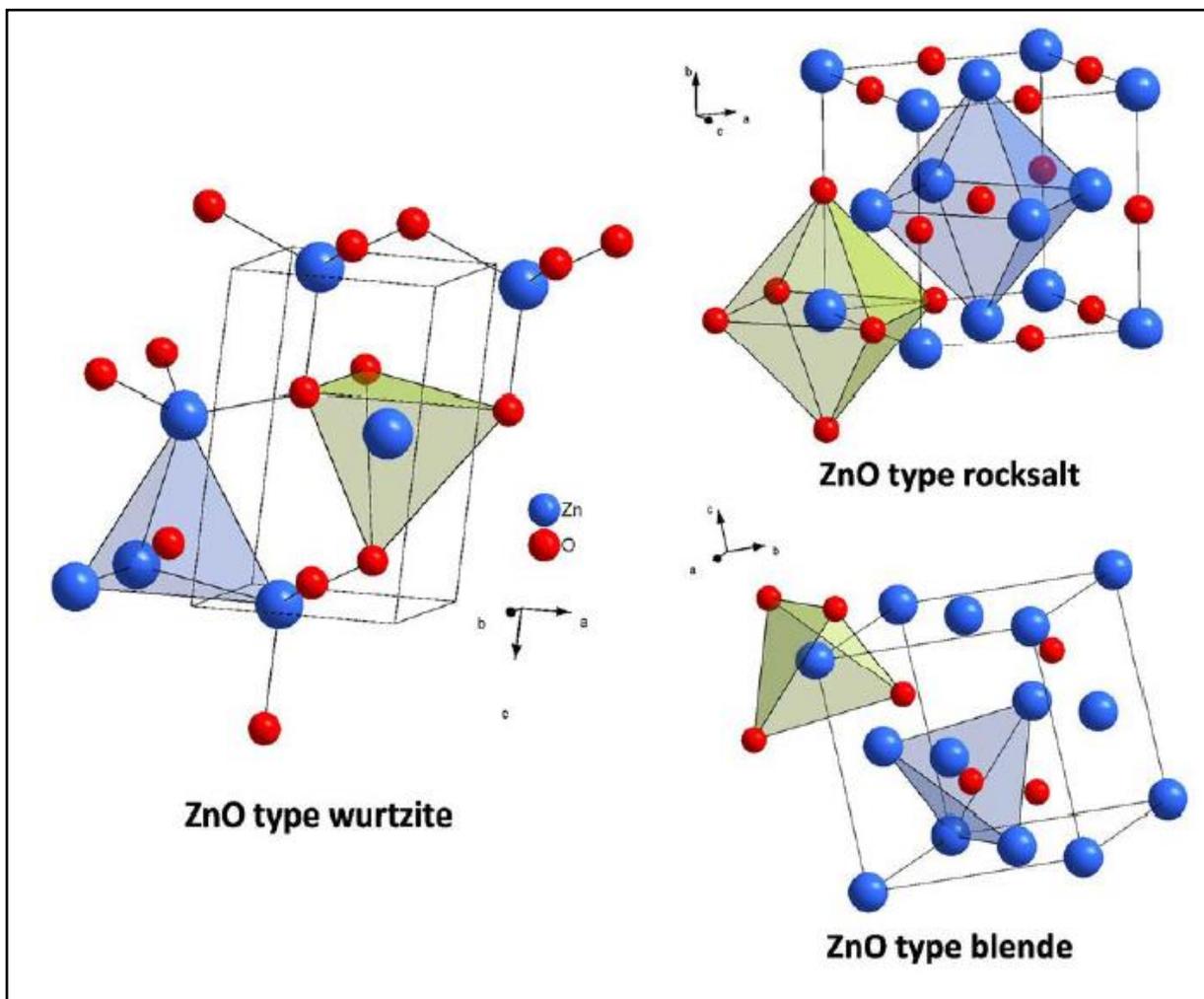
خصائص أكسيد الزنك الأساسية	
المظهر	صلب-ابيض
الرائحة	عديم الرائحة
الكتلة المولية	81.38 g/mol
البنية البلورية	غالبا مايتبلور في Wurtzite
الشكل الهندسي	رباعي السطوح
ثوابت الشبكة	$a=3.25\text{\AA}$ $C=5.28\text{\AA}$
الفجوة	3.3 eV
معامل الانكسار	2.0041
الكثافة	5.606 g/cm^3
طاقة الربط الاكسيتون الحر	60-80 m eV
درجة الانصهار	1975C°

الجدول (1 . I): بعض الخصائص الأساسية لأكسيد الزنك [6 - 5]

I . 3 . 2 - الخصائص البنيوية: يمكن أن يظهر أكسيد الزنك في ثلاث بني بلورية الشكل [I . 2] وذلك حسب ظروف

وشروط تكوينه:

- بنية مكعبة تعرف باللاتينية باسم "ROCKSALT" أي بنية ملح كلوريد الصوديوم الطبيعي (NaCl).
- بنية مكعبة تعرف باللاتينية باسم "ZINCBLEND" أو كبريتيد الزنك .
- بنية سداسية متراصة تعرف باللاتينية باسم (WURTZITE) .



الشكل [I . 2] : مختلف البنيات البلورية لأكسيد الزنك

● بنية ملح الطعام (B1):

في هذه البنية عدد الجوار الأقرب للذرات Zn و للذرات O هو 6 . تتكون هذه البنية من شبكتين فرعيتين مكعبة ممركرة الوجوه الأولى مكونة من الذرات Zn و الثانية من الذرات O إحداهما منازحة بالنسبة للأخرى بنصف طول ضلع الخلية الأولى باتجاه أحد أحرفها. تحتوي الخلية الأولى على أربع جزيئات ZnO ، تناظرها هو Fm3m. يمكن الحصول على هذا الطور عند التحضير تحت ضغط عالي نسبيا (حوالي 10GPa).

● بنية كبريتيد الزنك (ZnS) (B3):

يمكن الحصول عليها في حالة تنمية شرائح الأكسيد فوق مساند ذات تناظر مكعبي. تتكون هذه البنية من شبكتين فرعيتين CFC إحدى الشبكتين المكونة من ذرات Zn (O) منازحة باتجاه القطر الفضائي للخلية المكعبة بمقدار ربع هذا القطر. تناظرها هو $\bar{F}43m$. تتموضع ذرات الزنك أو الأكسجين في الخلية الأولى المكعبة لبنية ZnS كالتالي :

$$Zn : (000), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$$

$$O : (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$$

شبكة Bravais مكعبة ممركرة الوجوه بقاعدة تتكون من ذرتين: $O : (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}), Zn : (000)$ أشعة الانسحاب

الأساسية نختارها في معلم متعامد و متجانس $(o, \vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$ بالشكل التالي :

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j}), \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{k}), \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{j} + \vec{k})$$

كل ذرة Zn (O) تقع في مركز رباعي مثلثات منتظم مكون من ذرات ZnO. فاصلة الجوار الأقرب $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ حيث a هو

طول ضلع الخلية الأولى أو ثابت الشبكة. تتميز هذه البنية بوجود مستويات (أوجه) قطبية تحتوي على ذرات من نفس

النوع فقط على طول الاتجاه [111].

● البنية السداسية (Wurtzite) (B4) :

وهي الأكثر استقرارا [7]، تتكون الخلية الأولية من جزيئين ZnO. المواقع النسبية للذرات هي:

$$Zn : (000), \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}\right)$$

$$O : (00u), \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} + u\right)$$

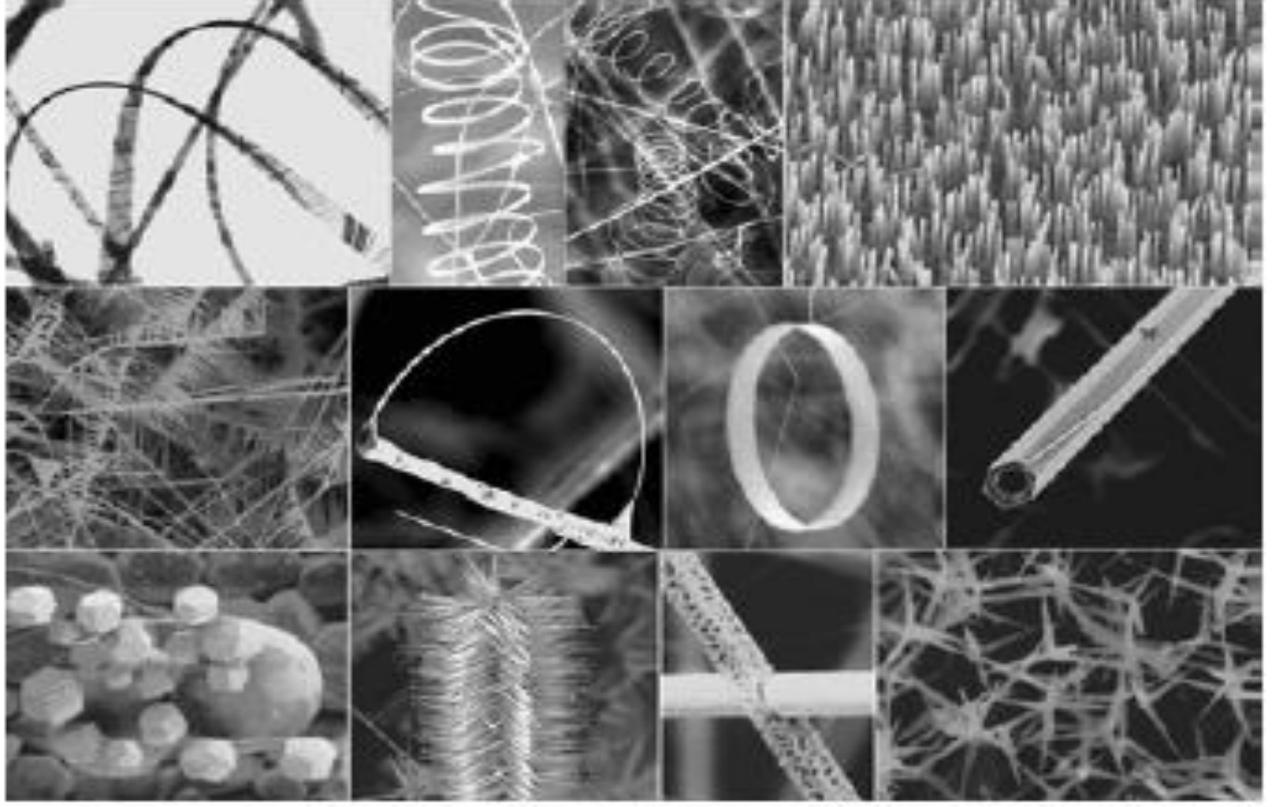
ثابتا الشبكة هما a و c يساويان ($a=3.249 \text{ \AA}$ $c=5.206 \text{ \AA}$) النسبة $\frac{c}{a}=1.602$ وهي قريبة من النسبة المثالية $P6_3mc$ (P تعني أساسية 6_3 ، تعني تكرار بالدوران ب 60° و انسحاب ب $c/2$ ، mc تعني أن احد مستويات التناظر يستبدل بمستوي انزلاق مواز للمحور c . أشعة الانسحاب الأساسية في الشبكة السداسية هذه نختارها بالشكل التالي:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{1}{2}\vec{i} + \frac{\sqrt{3}}{2}\vec{j}\right), \vec{a}_2 = \left(\frac{1}{2}\vec{i} - \frac{\sqrt{3}}{2}\vec{j}\right), \vec{a}_3 = a\left(\frac{c}{a}\vec{k}\right)$$

الخلية الأولية عبارة عن موشور حرفا قاعدته متساويان بطول a و الزاوية بينهما تساوي 120° . ارتفاع الموشور يساوي c . يمكن اعتبار البنية السداسية من النوع Wurtzite كشبكتين فرعيتين سداسي متراص (hc) متداخلتين الأولى مشكلة من ذرات الزنك و الأخرى مشكلة من ذرات الأكسجين تتزاح شبكة الأكسجين على طول المحور c بمقدار $\frac{3}{8}$ من ارتفاع الخلية و ذلك بالنسبة لشبكة الزنك .

3.3.I الخصائص المجهرية :

يمكن أن تظهر البنية المجهرية لـ (ZnO) في عدة أشكال بحسب طريقة التحضير و شروطه وهذا بعد رؤيتها بالمجهر الإلكتروني الماسح مثل (قضبان. كرات، ورود. أنابيب...الخ)، كما في الشكل (3.I) التالي:



الشكل [3.I]: مختلف البنيات المجهرية لـ ZnO [8]

4.3.I الخصائص الضوئية :

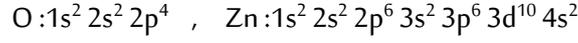
يمكن تفسير الخصائص الضوئية لمادة ما من خلال تفاعل الضوء (الموجة الكهرومغناطيسية) مع المادة (بالأحرى الكترولونات المادة) .

يحدث امتصاص تام للموجة الكهرومغناطيسية التي تتفاعل مع نصف الناقل إذا كانت الطاقة المرتبطة بالموجة الكهرومغناطيسية قادرة على نقل الالكترولونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل أي إذا كانت هذه الطاقة على الأقل تساوي عرض الحزمة الممنوعة. أكسيد الزنك هو مادة شفافة له معامل انكسار يساوي 2 [9] ، يعتبر جزء من عائلة الأكاسيد النصف ناقلة و الشفافة التي تتميز بامتصاص فوري للإشعاعات فوق البنفسجية ذات الطاقة العالية ($3.3 eV$). الشفافية الضوئية لأكسيد الزنك في المناطق المرئية و القريبة من الأشعة تحت الحمراء اللطيف الشمسي هي نتيجة لحزمته الممنوعة الواسعة ($E_g = 3.3 eV$)، العتبة الأساسية للامتصاص لأكسيد الزنك تقع في مجال الإشعاعات فوق البنفسجية،

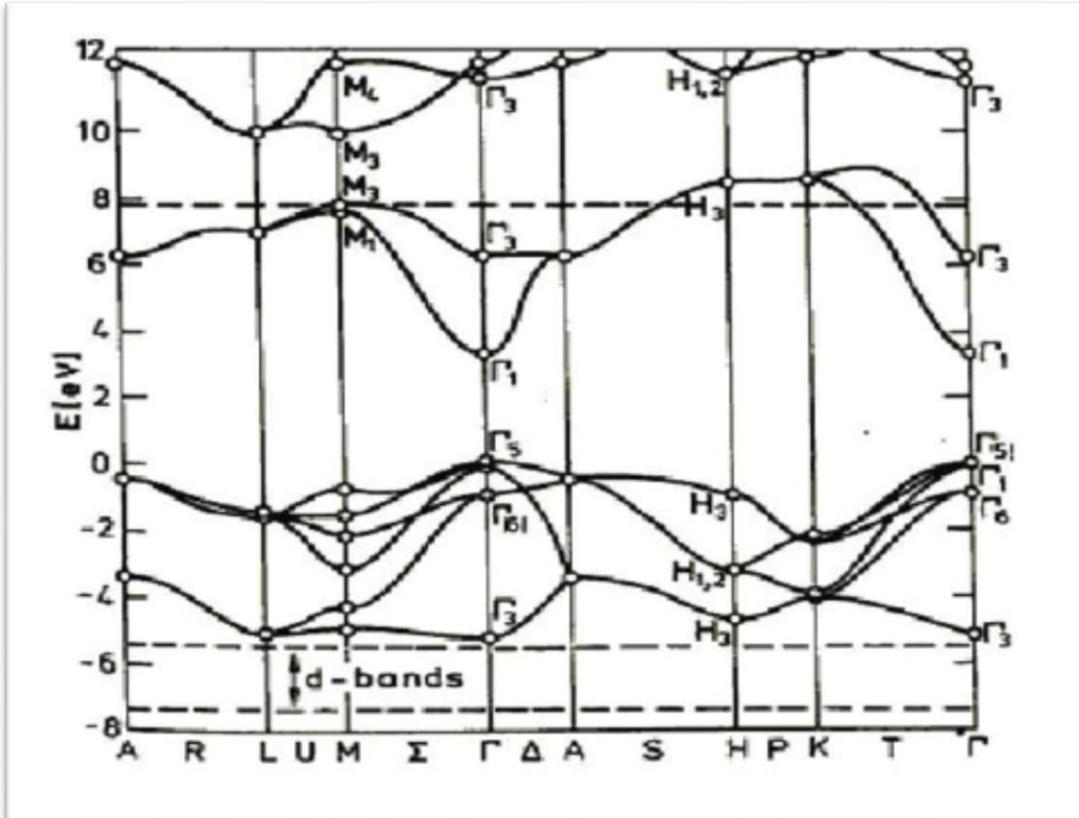
5.3.I الخصائص الالكترونية :

1.5.3.I . البنية الالكترونية:

التوزيع الالكتروني في كل من ذرتي الأكسجين و الزنك يكون كالتالي:



تشكل الحالات 2p من الأكسجين حزمة التكافؤ وحالات 4s من الزنك حزمة النقل لنصف الناقل ZnO . من أجل تكوين الرابطة Zn-O تمنح ذرة الزنك إلكترونات المدار الأخير (4s) لذرة الأكسجين، عندها يصبح المدار الأخير لذرة الأكسجين مشبع بستة إلكترونات و ذلك وفق العلاقة التالية : $Zn^{2+} + 2 e^- + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow ZnO$. في البنية السداسية لأكسيد الزنك يوجد ست حزم من النوع Γ تمثل الحالات "2p" للأكسجين، و حزمة النقل الدنيا تمثل الحالات " 4s " للزنك .ومن خلال الشكل [4.I] يتضح لنا أن أكسيد الزنك هو نصف ناقل ذو حزمة ممنوعة مباشرة ، القيمة الصغرى لحزمة النقل و القيمة العظمى لحزمة التكافؤ تقعان عند في نفس النقطة " Γ ".



الشكل [4.I] : بنية حزم الطاقة لأكسيد الزنك [11]

2.5.3.I : تأثير العيوب على بنية الحزم الطاقية :

لا تخلو البلورات أبداً من العيوب مهما كانت دقة ودرجة الحيطة و الحذر عند تحضيرها. يعتمد ظهور هذه العيوب في أكسيد الزنك على شروط وكيفية تحضير هذه المادة و تتمثل هذه العيوب في :

- ✓ العيوب النقطية (الشوائب أو الذرات الدخيلة، غياب ذرات الشبكة الأم عن مواقعها الطبيعية، شغل ذرات الشبكة الأم مواقع بينية أو انغراسية)
- ✓ العيوب الخطية أو الممتدة (الإنخالات)
- ✓ العيوب السطحية (حدود الحبيبات)

6.3.I الخصائص الكهربائية :

يعتبر أكسيد الزنك في الحالة المثالية عازلاً كهربائياً جيداً، ولكن بوجود العيوب الشبكية مثل فجوات الأكسجين وذرات الزنك الإنغراسية و الشوائب يمكن أن يكون من النوع P أو من النوع n، عادة ما يكون من النوع السالب عند تحضيره في شروط عادية. يمكن التحكم في ناقلية أكسيد الزنك في حالة تطعيمه بشوائب مختارة، بحيث يمكن أن تكون قيمة الفجوة محصورة بين القيمتين (3.3eV) و (3.9 eV).

7.3.I الخصائص الكهروإجهادية:

يتميز أكسيد الزنك بفعل كهروإجهادي الأكبر من بين كل أنصاف النواقل (ثابت العزل يساوي 8.7)، هذا الفعل ناتج عن البنية البلورية لأكسيد الزنك. ففي أكسيد الزنك تقع كل ذرة أكسجين في مركز رباعي مثلثات منتظم تقع ذرات الزنك على رؤوسه. مركز الشحنات السالبة منطبق على مركز الشحنات الموجبة و بالتالي لا يوجد عزم ثنائي قطب كهربائي. إذا خضعت البلورة لإجهادات خارجية فإن مركز الشحنات السالبة لا يبقى منطبقاً على مركز الشحنات الموجبة بسبب إنزياح الأيونات بالنسبة لبعضها البعض فيتولد عزم ثنائي قطب. هذا الاستقطاب ينتشر في كل البلورة بسبب الخاصية الدورية للشبكة البلورية مما يشكل أيضاً فرق في الكمون بين الأوجه. على العكس في حالة تطبيق حقل كهربائي خارجي على البلورة أيونات الخلايا الأولية تنزاح بفعل قوى الكهرباء الساكنة، مما يولد تشوه ميكانيكي في البلورة. هذه الخاصية المميزة جعلت العديد من فرق البحث المنتشرة عبر العالم تهتم بأكسيد الزنك .

8.3.I الخصائص الكيميائية والتحفيزية

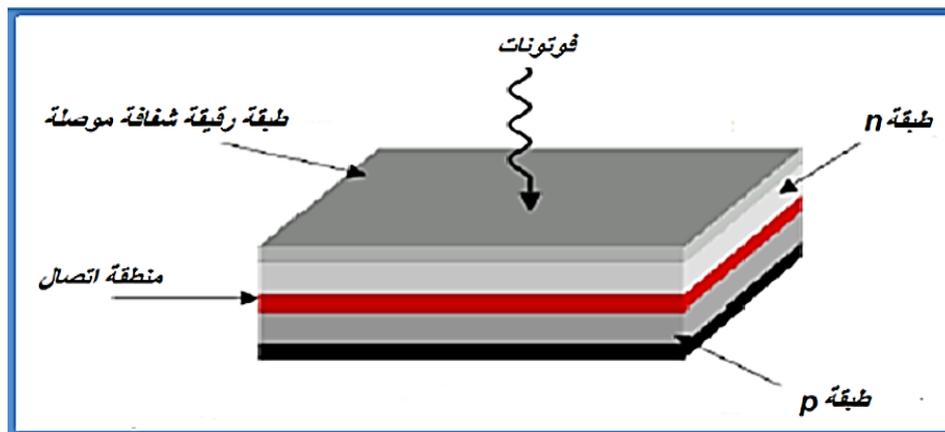
يعتبر أكسيد الزنك من بين أنصاف النواقل الأكثر تحفيزا والجيد في تفاعلات الأكسدة والإرجاع ونزع الهيدروجين ونزع الكبريت من المركبات، فعالية التحفيز في أكسيد الزنك تعتمد على طريقة تحضيره. فهو يتصرف كوسيط كيميائي ضوئي في اغلب التفاعلات مثل تكوين الأوزون وأكسدة الامونياك في النثرات وتكوين أكسيد الهيدروجين وأيضا في أكسدة الفينول

4.I. تطبيقات أكسيد الزنك:

هناك العديد من تطبيقات ZnO التي تستخدم في الكثير من المجالات التي يمكن أن نذكر منها:

1.4.I. الخلايا الشمسية:

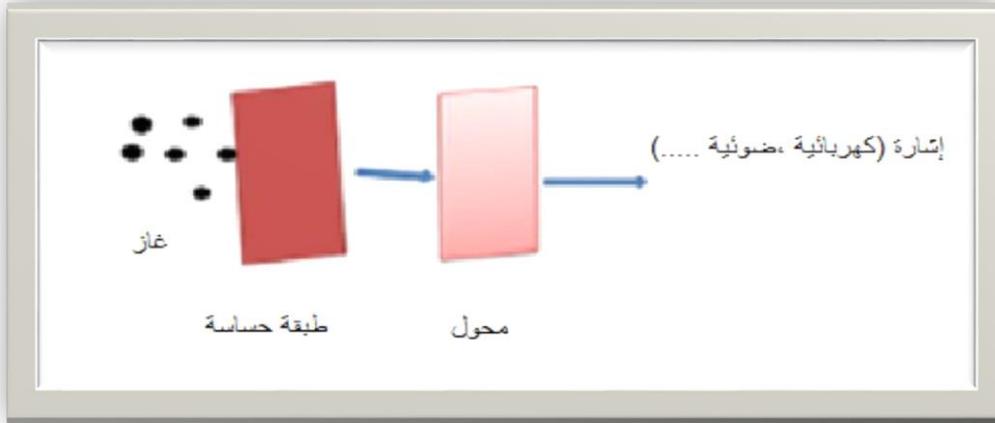
الخلايا الشمسية هي أنظمة تتكون من مواد نصف ناقلة لها القدرة على تحويل ضوء الشمس إلى طاقة كهربائية و يعود ذلك إلى تأثير الضوء على هذه المواد. حيث يتم امتصاص الضوء الساقط على هذه الخلايا فتنتقل الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل كما هو موضح في الشكل (5.I). تتحسن كفاءة أو مردودية هذه الخلايا من خلال توسيع مساحة السطح الفعال و زيادة التفاعل مع الضوء . علاوة على ذلك يمكننا توسيع طيف الامتصاص من خلال التطعيم بعناصر مناسبة و بالتالي يمكن تحسين مردود هذه الخلايا [14].



الشكل (5.I): الهيكل الأساسي للخلية الشمسية [15]

2.4.I. محسسات الغاز:

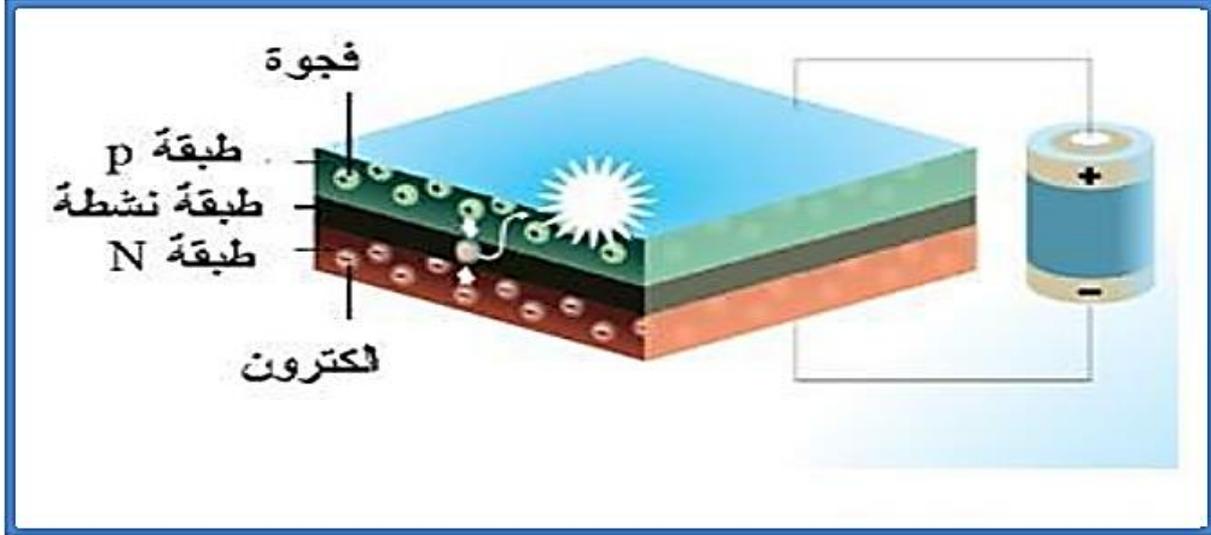
هي أجهزة تتكون أساسا من أنصاف النواقل تقوم بالكشف على الغازات وذلك اعتمادا على تأثير التفاعل (غاز- صلب) ، و بشكل خاص على امتصاص جزيئات الغاز على السطح مسببة تغيرا في المقاومة الكهربائية أو خصائص ضوئية للجهاز (قرينة الانكسار) [14-16]. في وجود غازات معينة يمكن أن تتغير المقاومة الكهربائية بشكل كبير بسبب طبيعة الغاز المحيط وتستخدم أجهزة كشف الغازات المركبة مصنوعة من أكسيد الزنك على غرار أول أكسيد الكربون (CO) [17] كما هو موضح في الشكل (6.I):



الشكل (6.I): مبدأ عمل محساس الغاز (للكشف عن الغاز) [18]

4.I.3 الثنائيات الباعثة للضوء:

يرمز لها بـ (LED) وهي اختصارا للجملة "Light Emitting Diodes" يتكون الثنائي الباعث للضوء من عدة طبقات من الأكاسيد الشفافة التي يتم فيها تحويل الطاقة الكهربائية مباشرة إلى ضوء (فوتونات) حيث يدخل أكسيد الزنك في تطبيقات الثنائيات الباعثة في اللون الأزرق بشكل خاص لأنه يتميز بطاقة إثارة عالية، مبدأ انبعاث الضوء في هذا LED هو انتقال الإلكترونات من الطبقة n والفجوات من الطبقة p إلى الطبقة النشطة بفعل تطبيق جهد كهربائي فيحدث أن تلتحم هذه الإلكترونات و الثقوب مرسله ضوءا بطول موجي معين كما هو موضح في الشكل (7.I): [19]



الشكل (7.I): رسم تخطيطي لـ LED على أساس طبقات من أنصاف النواقل.

4.4.I الوقاية من الإشعاعات فوق البنفسجية :

يملك الأكسيد القدرة على امتصاص الإشعاعات التي تحمل طاقة عالية مما تسمح له أن يكون مرشحا جيدا لاستعماله للوقاية من الإشعاعات فوق البنفسجية الواردة من الشمس والتي تشكل خطرا على الإنسان بسبب الطاقة العالية التي تحملها (خصوصا في بعض الأوقات من الصيف و في بعض الفترات من اليوم) لذلك يدخل الأكسيد في تصنيع مراهم الوقاية من أشعة الشمس .

التطعيم:

يعتبر التطعيم طريقة جيدة لتحسين خواص نصف الناقل و حتى تغييرها جذريا بما يتلاءم مع استخداماته. فهو يعتبر عملية إشابة متحكم بها لنصف الناقل إذا تمت الإضافة بطريقة متجانسة. إذا أضيفت كمية كافية من المطعم فإنه يمكن أن يتشكل طور ثانوي و ذلك يعتمد على حد انحلالية المركبين.

5.I عموميات حول أكسيد السيريوم CeO_2 :

1.5.I تعريف أكسيد السيريوم

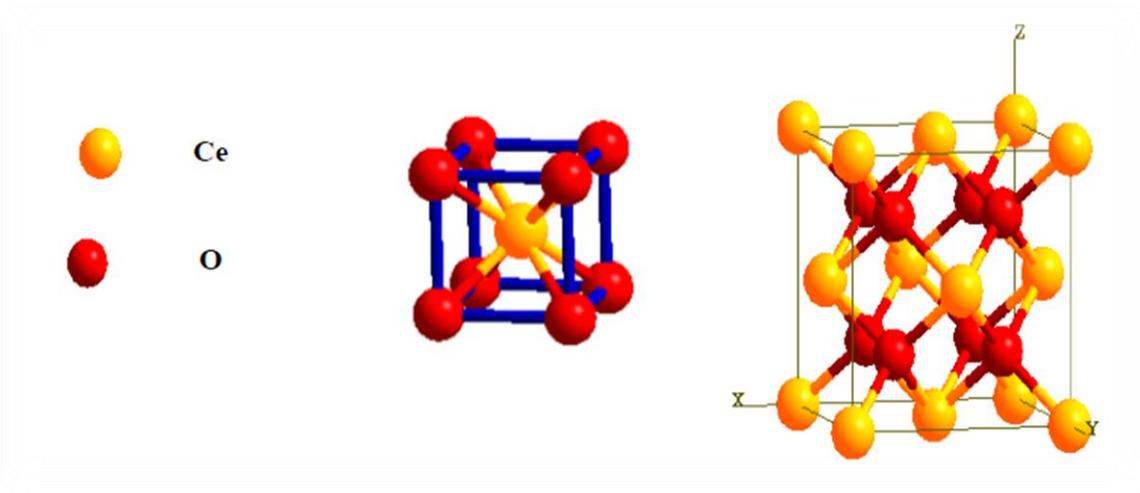
ثاني أكسيد السيريوم (CeO_2)، المعروف باسم "سيرين" هو نصف ناقل من نوع n ينتهي إلى أكاسيد الترابيات النادرة في الجدول الدوري. يعتبر العنصر الخامس و العشرون الذي يشكل قشرة الأرض، كما أنه يمثل العنصر الثاني و الأكثر

تفاعلا في سلسلة اللانثانيدات. يوجد السيريوم في حالتين من الأكسدة ، Ce^{3+} و Ce^{4+} وتعتبر حالة الأكسدة Ce^{4+} أكثر استقرارا لان البنية الالكترونية $[Xe] 4f^0$ هي الأكثر استقرارا من $[Xe] 4f^1$ بالنسبة لـ Ce^{3+} . عادة ما يكون للسيريوم نوعان من الأكاسيد أكسيد السيريوم الثنائي (CeO_2) و أكسيد السيريوم الثلاثي (Ce_2O_3) ستهتم بالأكسيد الثنائي لاستقراره الجيد مقارنة بالنوع الثاني.

2.5.I خصائص أكسيد السيريوم

1.2.5.I الخصائص البنوية

يتبلور أكسيد السيريوم الثنائي بالشكل CaF_2 (الفلوريت). تشكل أيونات السيريوم شبكة مكعبة ممرزة الوجوه (CFC) فيما تشغل أيونات الأكسجين المواقع الرباعية في الخلية الأولية المكعبة كما في الشكل (8.I).



الشكل (8.I) : البنية البلورية لأكسيد السيريوم الثنائي

– يمكن أن يتبلور أكسيد السيريوم بأشكال متعددة و هي :

- CeO_2 مكعب التناظر يسمى سيريا حيث يكون السيريوم في الحالة الشحنة Ce^{4+}
- Ce_2O_3 السداسي حيث يكون السيريوم في الحالة الشحنة Ce^{3+}
- Ce_6O_{11} الأحادي الميل حيث توجد خمسة ايونات Ce^{4+} و أيون واحد من Ce^{3+}
- CeO المكعب حيث يكون السيريوم في الحالة Ce^{2+}

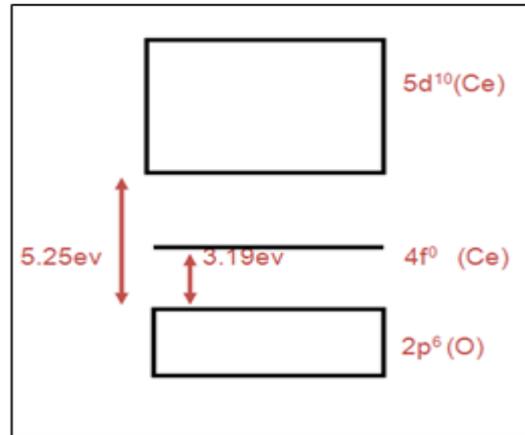
في الجدول (2.I) بعض خواص أهم هذه الأكاسيد و هو (CeO_2)

CeO ₂	
شبكة Bravais	مكعب ممرکز الوجوه
التناظر	Fm3m
ثابت الشبكة (nm)	0.5411
إحداثيات الذرات المشكلة للقاعدة	Ce (0, 0, 0) O (1/4, 1/4, 1/4) O (1/4, 3/4, 1/4)
الفاصلة بين المستويات الكثيفة التكدس (nm)	d ₁₁₁ = 0.312 d ₁₁₀ = 0.383

الجدول (2. I) بعض البيانات البلورية لأكسيد السيريوم [21].

2.2.5.I الخصائص الكهروضوئية:

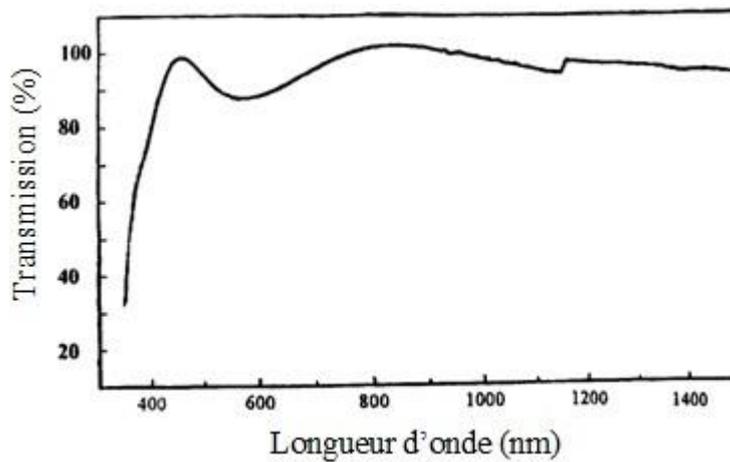
تعتبر دراسة الخصائص الضوئية ضرورية خصوصا بالنسبة للمواد المستخدمة في ترشيح الإشعاعات فوق البنفسجية. إذ أن هذه المواد لها عتبة امتصاص اقل من حوالي 400nm. عتبة الامتصاص الأساسي لمادة ما تحدد بواسطة الحزمة الممنوعة (Optical Gap)، وبالتالي فإن الفجوة المثالية بالنسبة للإشعاعات فوق البنفسجية تساوي 3.1 eV. الحزمة الممنوعة في أكسيد السيريوم تبلغ 3.2 eV (387.5nm) وهي قريبة جدا من القيمة 3.1 eV [21]. أكسيد السيريوم ينتمي إلى عائلة أنصاف النواقل ذات حزمة طاقة ممنوعة مباشرة، حيث أظهرت بنية الحزمة الطاقية أن حزمة التكافؤ تشكلها الحالات 2p للأوكسجين بينما حزمة النقل تشكلها الحالات 5s للسيريوم. يبلغ فرق الطاقة بين هذه الحالات حوالي 5.75 eV. إلا أن الحالات 4f الفارغة في الحالة Ce⁴⁺ تقع بينهما الشكل (9.I) وهذا ما يفسر حدوث امتصاص عند طاقة تقدر بـ 3.19 (389nm)، وبالتالي فإن خصائص امتصاص CeO₂ في مجال الإشعاعات فوق البنفسجية ترجع إلى الانتقالات بين المدارات 2p للأوكسجين والمدارات 4f للسيريوم والفارغة في حالة Ce⁴⁺. يمتد طيف امتصاص الإشعاعات فوق البنفسجية المرئية على مجال واسع لكن لا يتجاوز الحد الأقصى والذي يقع عادة في المجال القصير جدا (UVB) والذي يعتمد بقوة على حجم وشكل الحبيبات [22-23].



الشكل (9. I): تمثيل تخطيطي للبنية لالكترونية لـ CeO₂

3.2.5.I الخصائص الضوئية والتحفيزية :

أظهرت العديد من الدراسات لـ CeO₂ بأنه محفز ضوئي مهما و مادة كهر وضوئية مطبقة في تحلل الملوثات المختلفة و ذلك لامتلاكه خاصية نفادية عالية لجزء من الإشعاعات المرئية و تحت الحمراء و امتصاصية معتبرة للإشعاعات فوق البنفسجية وهذا ما يوضحه الشكل (10.I). هذه الخاصية تجعله مرشحا جيدا لحماية المواد النشطة في مجال الإشعاعات فوق البنفسجية.



الشكل (10.I): منحنى طيف النفاذية لشريحة رقيقة من CeO₂ [24]

4.2.5.I . الخصائص الفيزيائية:

أكسيد السيريوم النقي CeO_2 هو مادة صلبة صفراء اللون. من بين خصائصه الفيزيائية درجة حرارة انصهاره التي تساوي $2400^\circ C$ و درجة حرارة تبخره تساوي $3500^\circ C$ ، كتلته المولية 172.115 g/mol ، وكثافته 7.215 g.cm^{-3} .

3.5.I . تطبيقات أكسيد السيريوم:

يمكن أن يكون أكسيد السيريوم عازلاً ، أو نصف ناقل. كما انه يحتوي على خصائص فيزيائية كيميائية جعلته مادة مثيرة للاهتمام، إذ انه يعتبر مادة وظيفية مهمة من الناحية التكنولوجية مما تجعله قابل للتطبيق في مختلف المجالات منها:

- ✓ خلايا وقود الأكسيد الصلب: تعتبر خلايا الوقود المؤكسدة الصلبة (SOFCs) ذات إمكانات كبيرة لتوفير طاقة كهربائية و التي تعمل في درجات حرارة منخفضة.
- ✓ يتم استخدامه كطلاء ضد التآكل، بالإضافة إلى التلميع الميكانيكي.
- ✓ محفز جيد في عمليات الاختزال و أكسدة.
- ✓ يستخدم أكسيد السيريوم في الأجهزة البصرية.
- ✓ يستخدم في تلوين الزجاج، إذ انه يعمل على أكسدة Fe^{2+} المسؤولة عن اللون الأخضر للزجاج وهذا مما يؤدي إلى تقليل لون الزجاج.

الفصل الثاني:

طرق التحضير وتقنيات التحليل.

II. 1. مقدمة :

سنقوم في هذا الفصل بشرح كيفية تحضير مسحوق أكسيد الزنك بأبعاد نانومترية بطريقة الترسيب المساعد، كما أننا سنتطرق إلى تقنيات التحليل التي نستعملها لدراسة العينات المتحصل عليها لمعرفة بنيتها و بعض من خصائصها.

II. 2. لمحة عن المواد متناهية الصغر (نانومترية الأبعاد):

تعرف المواد النانومترية بأنها مواد متناهية الصغر على الأقل في أحد أبعادها إذ يتراوح ما بين 1 nm و 100 nm، وهي تحمل في طياتها مصطلحات متعددة منها: الجسيمات أو الدقائق النانومترية (NPL_s)، الألياف النانومترية (NF_s)، مركبات نانومترية (NC_s)، النقاط الكمية (QDs)..... الخ. تنقسم المواد النانومترية حسب أبعادها الخارجية إلى أربعة أقسام [26]:

- النقاط الكمية (0D)
- الألياف النانومترية و الأنابيب النانومترية (1D)
- الشرائح الرقيقة (2D)
- المواد النانومترية الصلبة كبيرة الحجم نسبيا (3D)

من أجل تحضير بنية نانومترية معينة و بجودة عالية يمكن أن يتطلب ذلك تقنية تحضير خاصة و متطورة .

II. 3. طرق تحضير المساحيق النانومترية :

تعددت طرق تحضير المساحيق النانومترية وهذا راجع إلى تطبيقاتها في مختلف المجالات، وعليه يتم تصنيف طرق التحضير إلى قسمين أساسيين وهما طرق فيزيائية وطرق كيميائية

II. 3. 1 الطرق الفيزيائية:

معظم الطرق الفيزيائية المتبعة لتحضير المواد النانومترية تعتمد على المبادئ التالية: تسخين المواد في درجة حرارة عالية حتى بلوغ مرحلة الانصهار أو التسامي (هنالك عدة منابع للحرارة نذكر منها: الفرن التقليدي، الليزر، الفرن الشمسي)، أو عن طريق قذف مادة الهدف بحزمة إلكترونية أو بشعاع ليزر، يتبع ذلك بتكثيف البخار (الذرات و الجزيئات) على مسند بارد أو ساخن. كل ذلك يتم في جو مؤكسد أو خامل عن طريق وضع غاز خامل في غرفة التحضير المغلقة وتحت ضغط عالي. عادة تكون هذه الطرق مكلفة .

II. 3. 2 الطرق الكيميائية :

أغلب الطرق الكيميائية تكون سهلة الاستعمال وغير مكلفة لذلك تستعمل بكثرة في تحضير الطبقات الرقيقة و مساحيق الأكاسيد المعدنية، كما أنها تسمح أيضا بالتحكم في شكل المادة النانومترية (كيفية بنائها) النهائي. أهم الطرق المستعملة: طريقة الترسيب المساعد، الترسيب الكيميائي في الطور البخاري، طريقة المحلول-الهلام..... الخ. من أهم التقنيات الشائعة لتحضير المساحيق النانومترية هي :

1.2.3.II تقنية محلول - هلام (Sol-Gel)

تقنية الـ Sol-Gel (Sol: Solution و تعني محلول و Gel: Gélification و تعني هلام من التقنيات القديمة نوعا ما. حيث اكتشفت هذه التقنية بفضل أعمال العالم Ebelmen منذ أكثر من 150 عام، وقد أخذت هذه الطريقة مكانها في الصناعة منذ ستينات القرن الماضي و تزايد استخدامها في السنوات الأخيرة لما فيها من ميزات لا توجد في الطرق التقليدية. تستخدم هذه التقنية لتحضير الأكاسيد اللاعضوية عند درجات حرارة منخفضة. يمكن تعريفها من وجهة نظر ترموديناميكية على أنها عملية تشكيل طور مستقر عند درجة حرارة معينة انطلاقا من محلول [27]. وهي إحدى تقنيات إنتاج مواد السيراميك المتطورة. تمر عملية تحضير المواد باستعمال هذه التقنية بأربع مراحل أساسية وهي:

1. إذابة المادة الأولية
2. التحول إلى هلام
3. التجفيف
4. المعالجة الحرارية

تسمح هذه التقنية بالحصول على مواد متجانسة عالية النقاوة. تؤثر الشروط التجريبية (تركيز المتفاعلات، درجة الحرارة، PH، وطريقة المزج... إلخ) على حركية التحلل و التكتيف، وكذا نوعية المواد المحضرة. يمكن الحصول على عدة أشكال للمواد اعتمادا على الطريقة المتبعة لتجفيف الهلام فنجد منها: مساحيق، مواد صلبة (زجاج متجانس أو سيراميك...)، ألياف، شرائح رقيقة... [28]

1.1.2.3.II محاسن تقنية Sol-Gel

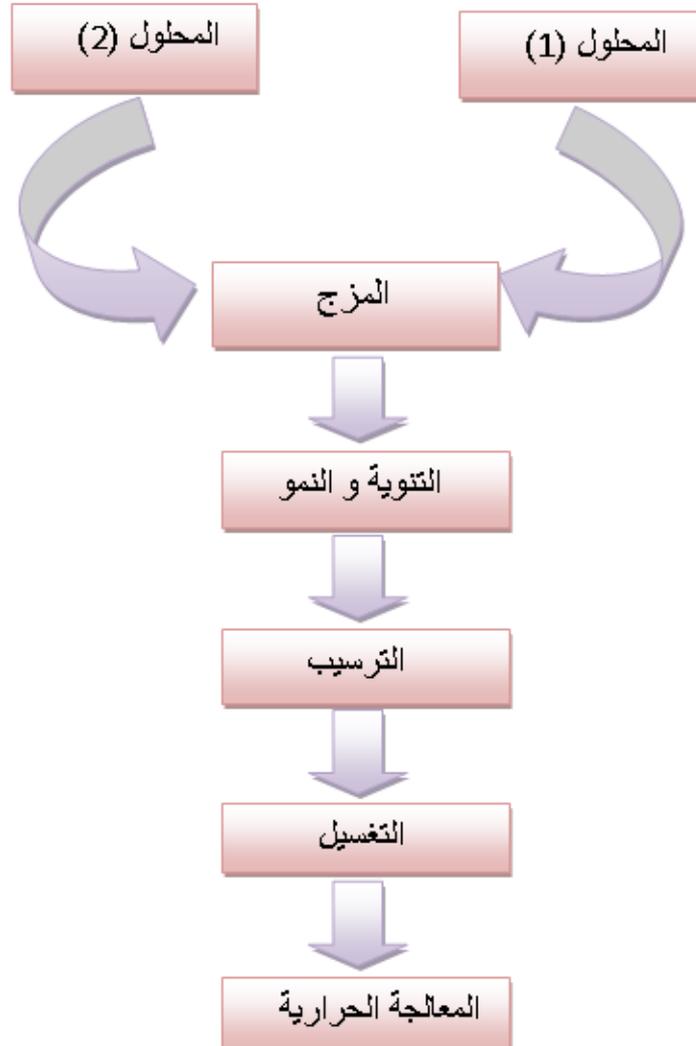
- تقنية سهلة التطبيق وسريعة.
- جودة ونقاوة عالية للمواد المحضرة
- درجة حرارة التحضير منخفضة مقارنة بالطرق الأخرى وخاصة الطرق الفيزيائية..
- تسمح بتحضير مواد عديدة و بأشكال مختلفة: الألياف، الشرائح الرقيقة، المساحيق....

2.1.2.3.II عيوب تقنية Sol-Gel

- استعمال كميات كبيرة من المذيبات.
- المنتجات المتحصل عليها قليلة الكمية و منخفضة الكثافة .
- بقايا الكربون و بعض المركبات غير المرغوبة .
- بقاء المسام التي تتركها المذيبات و المنتجات العضوية..

2.2.3.II طريقة الترسيب المساعد :

تعد تقنية الترسيب المساعد من بين أفضل الطرق الكيميائية لتحضير الأكاسيد المعدنية النانومترية لأنها تعطي كميات كبيرة وهي الطريقة الأكثر استعمالاً صناعياً. يتم الترسيب المساعد عن طريق تحضير محلولين حيث المحلول الأول يحتوي على المعدن المراد ترسيبه والثاني يحتوي على عامل الترسيب. يخلط المحلولين بطريقة ما ويترك المزيج لمدة زمنية معينة لغاية ترسب المادة النانومترية المراد ترسيبها، يلي ذلك بعض الإجراءات الضرورية مثل عملية التغليف، التجفيف، المعالجة الحرارية [28]، وهذا ما سنلخصه في الشكل (1.II) :



الشكل (1.II): مراحل الترسيب المساعد

1.2.2.3.II إيجابيات طريقة الترسيب المساعد :

- هذه الطريقة غير مكلفة و بسيطة لا تتطلب أجهزة معقدة و إجراءات خاصة.
- سريعة إذ يحدث التفاعل بسهولة مما يجعل التجانس جيدا.
- درجة النقاوة عالية
- يمكن الحصول على حبيبات ذات قطر صغير .

II.2.2.3. 2 سلبيات طريقة الترسيب المساعد

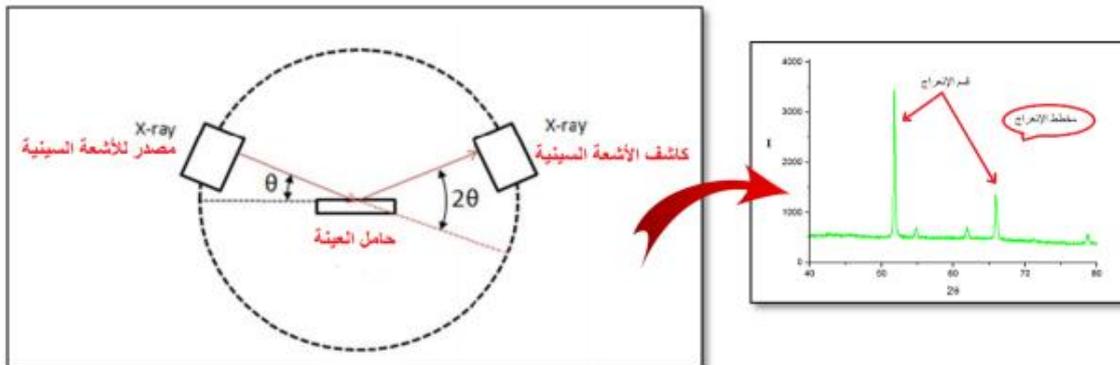
- صعوبة التحكم في الستوكيومترية (stœchiométrie) بسبب اختلاف ذوبانية المتفاعلات.
- مردودية ضعيفة في حالة المواد عدا الأكاسيد.

II 4. تقنيات تحليل المساحيق النانومترية :

تمكن تقنيات التحليل من معرفة خصائصها المواد و مكوناتها أي أطوارها لذلك سنتطرق إلى ذكر التقنيات التي تستعمل غالبا لتحليل المساحيق النانومترية. من بين هذه التقنيات نجد: انعراج الأشعة السينية (DRX) لمعرفة طبيعة وشكل تبلور المادة بعد تحضيرها و معالجتها، مطيافية الإشعاعات تحت الحمراء (IR)، مطيافية Raman، مطيافية الإشعاعات فوق البنفسجية-المرئية (UV-visible)، المجهر الالكتروني الماسح (MEB).

II 4. 1. انعراج الأشعة السينية (DRX):

تعد 95% من المواد الصلبة الطبيعية عبارة عن بلورات. عندما تتفاعل الإشعاعات السينية (RX) مع المادة البلورية نحصل على نمط انعراج. نمط انعراج الإشعاعات السينية (DRX) للمادة البلورية النقية يمثل بصمة مميزة للمادة. يسمح الانعراج بمعرفة أطوار المواد متعددة البلورات (polycrystalline). إن سهولة الوصول إلى انعراج الأشعة السينية تجعلها طريقة مفيدة ليست فقط من أجل التعرف على الطور لكن تسمح أيضا بمعرفة ثوابت الشبكة و تقدير التشوهات المجهرية و حتى تقدير حجم الحبيبات. هذه التقنية صالحة للمواد الصلبة أو الشرائح الرقيقة المرسبة على مساند ملائمة حيث تقدم إضافة إلى المعلومات المهمة سألقة الذكر فكرة حول اتجاهات النمو المفضلة. ولدراسة بنية المادة باستخدام انعراج الأشعة السينية لابد من توفر: أنبوب لإشعاعات (X) أحادية اللون، حامل العينة، كاشف الإشعاعات (X) و مقياس الزوايا الذي يتحرك عليه الكاشف [29] كما يوضحه الشكل (2.II) و الشكل (3.II).



الشكل 2. II : مبدأ تقنية الانعراج [30].



الشكل II. 3 : جهاز انعراج الإشعاعات السينية [31].

II. 4. 1.1 الإشعاعات X : الطبيعة و ظاهرة الانعراج

الإشعاعات السينية هي أمواج كهرو مغناطيسية مستعرضة ذات طاقة محصورة في المجال من حوالي 100 eV إلى 100 keV وطول موجي محصور بين $[0.1 - 100] \text{Å}$ تقريبا، لكن المستعملة منها لدراسة المواد محصورة في المجال $[0.5 - 2.5] \text{Å}$. تتولد هذه الإشعاعات عند قذف سطح معدن بحزمة الكترونية مسرعة بواسطة جهد كهربائي محصور بين 10^3V و 10^6V [31].

تعطى طاقة الإشعاعات السينية بالعلاقة التالية :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{II} - 1) \quad (1.\text{II})$$

حيث: $h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ يسمى ثابت بلانك. $c \cong 3 \times 10^8 \text{ m/s}$ هي سرعة الضوء في الفراغ. λ - طول موجة الإشعاع X. بالتعويض عن الثوابت في العلاقة السابقة نجد :

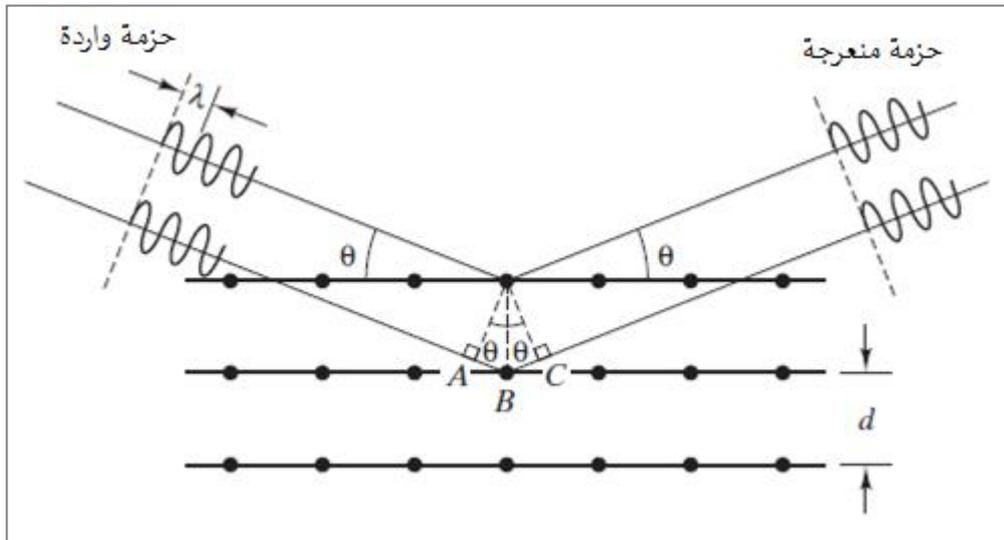
$$E(\text{eV}) = \frac{12398}{\lambda(\text{Å})} \quad (2.\text{II})$$

تنعرج الإشعاعات السينية على بلورة ما إذا تحقق شرط أساسي يدعى شرط (قانون) براغ.

■ قانون براغ:

لاحظ براغ أنه في المواد المتبلورة ومن أجل أطوال موجية معينة لإشعاعات واردة معينة و في اتجاهات ورود محددة بدقة قمم شديدة لإشعاعات منعرجه (لخطات انعراج) فيما إذا وضع لوح حساس في طريق الإشعاعات المنعرجة (تسمى الآن قمم براغ). ولتفسير ذلك اعتبر براغ البلورة كمجاميع كثيرة العدد من المستويات الذرية المتوازية ذات التوجهات المختلفة (المستويات البلورية (hkl) ذات الفواصل d_{hkl} . شروط الحصول على قمة حادة (لخطة انعراج) لأشعة منعرجة هي:

- تنعكس الإشعاعات (X) بواسطة ذرات المستوي البلوري بشكل مشابه لانعكاس الإشعاعات الضوئية على المرايا (أي زاوية الورد تساوي زاوية الانعكاس).
- تتداخل الإشعاعات المنعكسة على المستوي الواحد تداخلا بناءا.
- الانعكاس على المستوي الواحد لا يكون كليا. فمجموعة المستويات المتوازية كلها تشترك في العكس (و كأنها مرايا ليست مثالية الصقل).
- الإشعاعات المنعكسة على المستويات المتوازية المتوالية يجب أن تتداخل بشكل بناء.



الشكل (4-II): (a) انعكاس على المستويات البلورية (hkl) و برهان شرط براغ.

فرق المسير بين الشعاعين يساوي Δ حيث:

$$\Delta = \overline{AB} + \overline{BC} = d \sin \theta + d \sin \theta = 2d \sin \theta \quad \text{الشكل (4.II)}$$

شروط التداخل البناء هو: $\Delta = n\lambda$ و بالتالي شرط براغ للانعكاس هو:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II} - 3)$$

حيث : n : عدد صحيح موجب يرمز لرتبة الانعراج. λ : طول موجة الإشعاع الوارد على البلورة. d : المسافة بين المستويات البلورية.

θ : زاوية الانعراج أو زاوية براغ.

2.1.4.II : استخراج المعلومات :

تستعمل تقنية انعراج الإشعاعات السينية لمعرفة ما يلي:

- تحديد الأطوار:
- وذلك بمقارنة الأطياف المتحصل عليها مع المعلومات المخزنة مسبقا في البطاقات JCPDS-ASTM.
- حساب الأبعاد البلورية: تحسب المسافة بين المستويات البلورية لمختلف العائلات (d_{hkl}) انطلاقا من قانون براغ:

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

و بمقارنة الأطياف المتحصل عليها مع ما هو موجود في البطاقات JCPDS-ASTM يمكننا تأشير الانعكاسات. عندئذ و انطلاقا من علاقة الفاصلة بين المستويات البلورية (d_{hkl}) بثوابت الشبكة البلورية و قرائن المستويات المسؤولة عن الانعراج يمكن تحديد قيم وسائط الشبكة. في حالة أكسيد الزنك (يتبلور بالشكل السداسي) تعطى العلاقة التي تربط بين الفاصلة بين مستويات (d_{hkl}) وثوابت الشبكة البلورية a و c بالشكل التالي :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{II-4})$$

يحسب ثابت الشبكة c من العلاقة

$$d_{002} = \frac{c}{2} \Rightarrow c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{002}}$$

كما يحسب a من العلاقة:

$$d_{100} = \frac{\sqrt{3}}{2} a \Rightarrow a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta}$$

- تحديد حجم الحبيبات (البليرات): يتم تقدير متوسط قطر الحبيبات بطريقتين :

1. طريقة شرر (Scherrer):

قام العالم شرر سنة 1918 بوضع معادلة لحساب أبعاد الحبيبات النانومترية عند معرفة زاوية براغ وعرض اشد خط انعراج له، حيث يتناسب فيها سمك البلورة عكسيا مع عرض الخط في المنتصف، فكلما زاد عرض الخط كلما قل متوسط قطر الحبيبة و العكس صحيح. و يعطى بالعلاقة التالية [32]:

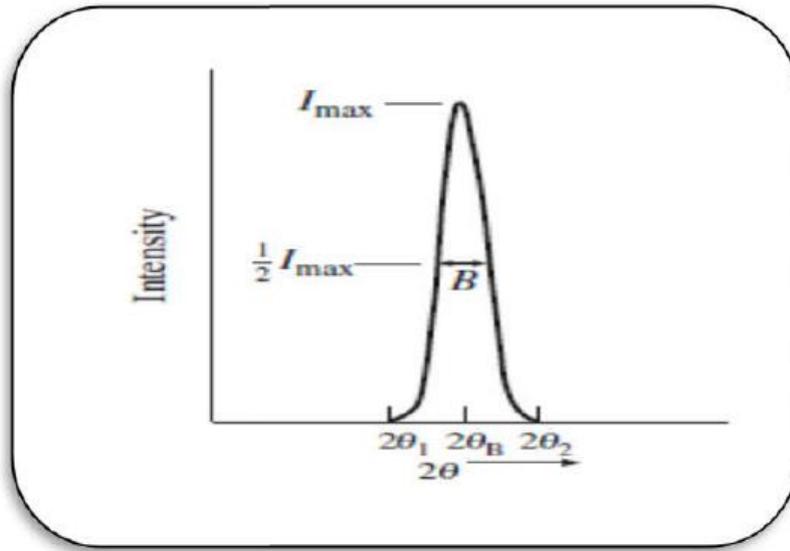
$$D = \frac{c\lambda}{\beta_{(hkl)} \cos \theta} \quad (\text{II-5})$$

$$\beta_{(hkl)} = \sqrt{\beta_{m(hkl)}^2 - \beta_i^2}$$

حيث: C : ثابت يعتمد على شكل الحبيبة وفي حالة الشكل الكروي C=0.89.

[$\beta_{(hkl)}$] = [rad] : عرض القمة الأكبر في المنتصف (FWHM)، $\beta_{m(hkl)}$: العرض المقاس. β_i : العرض في المنتصف الناتج

عن الجهاز. لقياس β_i تستعمل بلورة عالية درجة التبلور مع خط يقع عند الخط المعني الشكل (1.II).



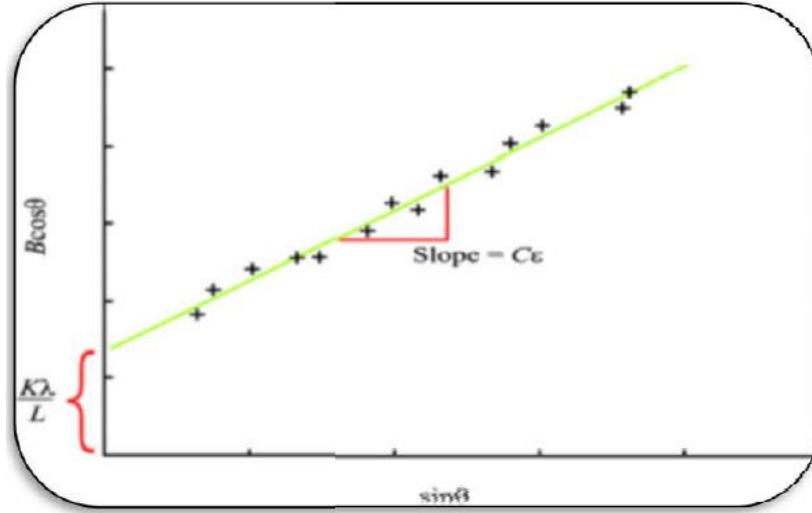
الشكل (5.II): رسم يوضح العرض عند منتصف الانعكاس الأشد (FWHM)

2. طريقة وليامسون- هول Williamson-Hall:

هذه الطريقة تعتمد على رسم منحني وليامسون- هول $\beta \cos \theta = f(4 \sin \theta)$ حيث يعطى التابع $\beta \cos \theta$ بالشكل II

(.6) التالي:

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (\text{II} - 6)$$



الشكل (II. 6): منحنى وليامسون-هول

من المنحنى البياني يمكننا تحديد ما يلي :

- حجم الحبيبات D من خلال نقطة التقاطع مع محور الترتيب $\beta \cos \theta$
- مقدار التشوه ϵ من خلال ميل المنحنى البياني.
- تحديد الإجهادات :

يظهر تأثير الإجهادات على مخطط الانعراج من خلال انزياح قمم الانعراج، فالبعد C_0 لبلورة أكسيد الزنك في غياب

الإجهاد تتحول إلى C في وجوده. يمكن حساب الإجهادات الداخلية من العلاقة التالية وذلك باستعمال الخط الأشد :

$$\epsilon_s = -\Delta\theta_{(101)} \cot \theta_{(hkl)} \quad (II-7)$$

$$\sigma_{st} = 3\epsilon_s B \quad (II-8)$$

حيث : ϵ_s : التشوه المجهرى (على مستوى الخلية). σ_{st} : الإجهاد (GPa).

B : معامل الانضغاط لأكسيد الزنك (B=143 GPa).

θ_{101} : زاوية الانعراج لبراغ (rad) للخط الأشد.

3.1.4.II تحضير العينة :

من أجل الحصول على نتائج جيدة يجب سحق العينة جيدا، ثم نقوم بوضعها على حامل العينة، ثم تضغط ضغطا خفيفا بواسطة صفيحة زجاجية للحصول على سطح مستوي. الجهاز المستعمل من النوع X Pert Pro، الخط المستعمل هو الخط K_{α} للنحاس ($\lambda_{K_{\alpha 2}} = 1.540598 \text{ (Å)}$ ، $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1.544426 \text{ (Å)}$). شروط العمل هي $I=30 \text{ mA}$ ، $U=40 \text{ kv}$. نتحكم في جهاز الانعراج بواسطة كمبيوتر، الزاوية θ_2 محصورة بين $[20 - 60]^\circ$ وبخطوة 0.017° .

II.4.2 المجهر الإلكتروني الماسح (MEB):

المجهر الإلكتروني الماسح والذي يشار له اختصارا (MEB) هو من أهم أجهزة التصوير المجهرية والذي له الكثير من التطبيقات الرئيسية والمهمة في مجال علوم المواد والعلوم الطبية. يتميز هذا المجهر بقدرته التكبيرية والتي تصل إلى أكثر من نصف مليون مرة، وعليه فقد وجد هذا المجهر طريقة إلى جميع التطبيقات العلمية وفي شتى مجالات العلوم، فبواسطته نستطيع دراسة أسطح العينات وتركيباتها الدقيقة ومكوناتها الكيميائية و سماكتها، وكذلك دراسة أحجام الجسيمات و الجزيئات و الميكروبات ..

II.4.2.1 مبدأ عمل المجهر الإلكتروني الماسح (MEB):

تعتمد نظرية عمل المجهر الإلكتروني الماسح على استخدام حزمة الكترونية عالية الطاقة تصطدم بسطح العينة المدروسة عموديا حيث تحدث عملية مسح نقطة بنقطة لسطح العينة. إذ تتم طريقة عمل هذا المجهر وفق المراحل التالية (II.7):

أولا: يتم إنتاج الإلكترونات عن طريق الانبعاث الحراري .

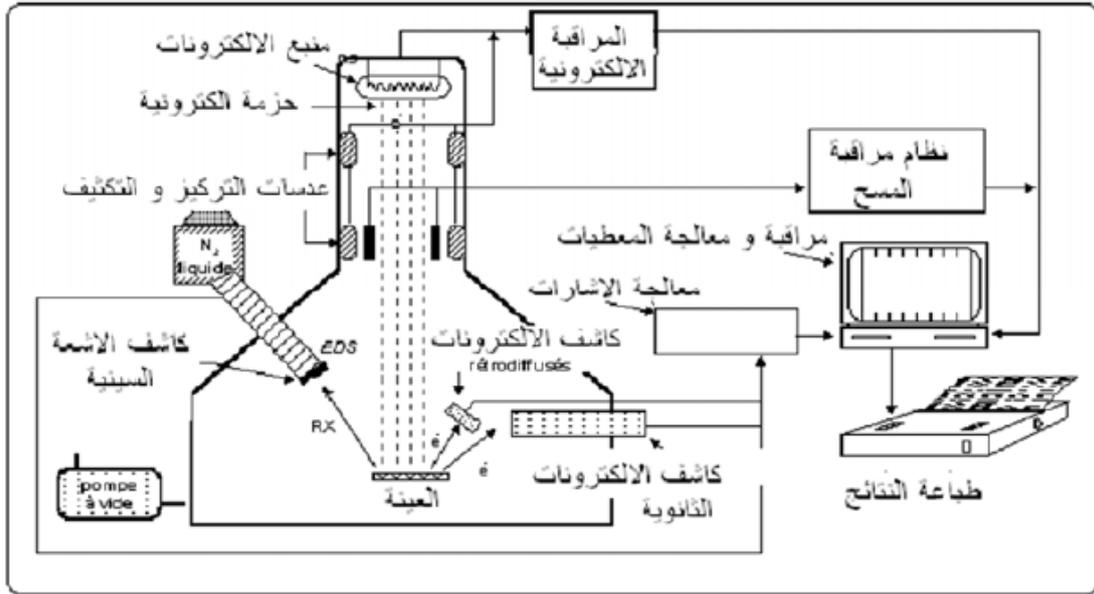
ثانيا: تمرر حزمة الإلكترونات من خلال عمود المجهر المفرغ ويتم تركيزها بمجموعة من العدسات الكهرومغناطيسية على طول العمود

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

رابعا: تصطدم الحزمة الإلكترونية بسطح العينة والتي تكون داخل حيز مغلق ومفرغ تماما من الهواء وينتج عن هذا التفاعل عدد من الإشارات. من أهم هذه الإشارات التي تستخدم في إنتاج صور أسطح العينات إشارتان هما انبعاث الإلكترونات

الثانوية وانبعاث إلكترونات الاستطارة الخلفية، وأيضاً هناك الإشعاعات السينية المنبعثة من العينة و لها أهمية كبيرة في دراسة ماهية عناصر العينة مما يعطي معلومات وافية عن العينة المدروسة

خامساً: يتم تجميع كل إشارة بواسطة الكاشف الخاص بها . بعد ذلك يتم تحليل هذه الإشارات و معالجتها ومن ثم إظهارها كصور بالنسبة للإشارتين (الالكترونات الثانوية و انبعاث إلكترونات الاستطارة الخلفية) أو كطيف تحليلي للأشعة السينية



الشكل (7.II): مخطط مبسط للمجهر الإلكتروني الماسح

3.4.II مطيافية الإشعاعات تحت الحمراء (FTIR):

الإشعاعات تحت الحمراء هي أمواج كهرومغناطيسية تتميز بالخصائص التالية: الانتشار، الانعكاس، التداخل و الاستقطاب، وهي موجودة في المجال غير المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي، ينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاثة مناطق:

- ✓ الإشعاعات تحت الحمراء القريبة $(4000 - 14000) \text{ cm}^{-1}$ وهي الأقرب إلى الإشعاعات المرئية.
- ✓ الإشعاعات تحت الحمراء الوسطى $(400 - 4000) \text{ cm}^{-1}$ وهي التي تكون قريبة إلى الإشعاعات المايكروية.
- ✓ الإشعاعات تحت الحمراء البعيدة $(10 - 400) \text{ cm}^{-1}$ وهي التي تقع خارج المنطقتين السابقتين

تهدف مطيافية الإشعاعات تحت الحمراء للتعرف على تركيب المادة المدروسة من خلال معرفة الروابط الموجودة فيها من دون التأثير على خصائصها..

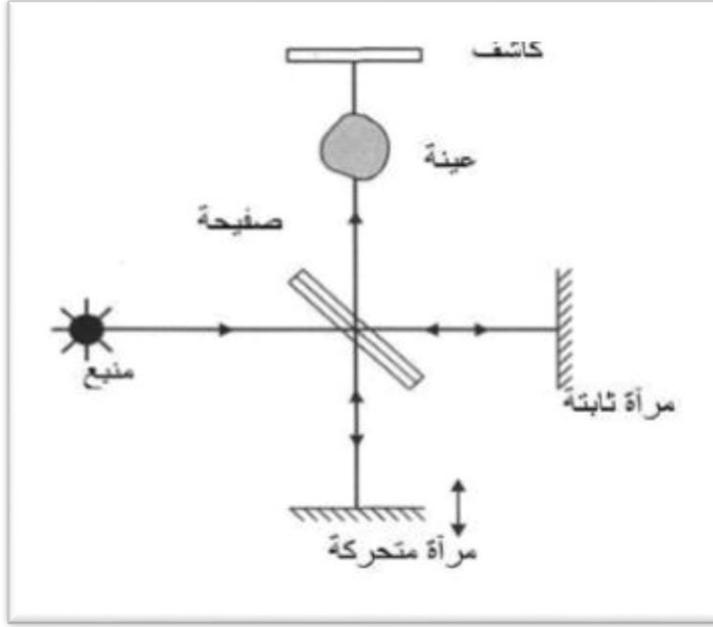
II.4.3.1 مبدأ عمل مطيافية الإشعاعات تحت الحمراء (FTIR)

يؤدي امتصاص الإشعاعات المرئية وفوق البنفسجية إلى حركة إلكترونية (انتقال الكتروني) بينما يؤدي امتصاص الإشعاعات تحت الحمراء إلى حركة اهتزازية للذرات المكونة للجزيء. ينشأ عن الحركة الاهتزازية للذرات بالنسبة لبعضها البعض تغير دوري في :

- طول الروابط الكيميائية والزوايا بين هذه الروابط.
 - تعتمد طاقة الإشعاعات الممتصة في أي من الحركات الاهتزازية في الجزيء على:
 - نوع الذرات وكذا طبيعة الروابط الكيميائية المتضمنة في الحركة الاهتزازية.
- وعلى ذلك فإنه بتحليل طيف الامتصاص للأشعة تحت الحمراء يمكن معرفة طبيعة الروابط الموجودة.

II.4.3.2 الجهاز

يستعمل المطياف للحصول على الطيف الخاص بالعينة المدروسة. مبدأ عمله موضح بالشكل (II.8) حيث تنقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين توجه كل حزمة باستخدام مرآيا إلى العينة يمكن لمرآة واحدة أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على منحني (أي إشارة تمثل أهداب التداخل المتحصل عليها انطلاقاً من وجود فرق مسير الحزمة الضوئية). يوجد في مركز المنحني كاشف (عادة يكون حرارياً) يقوم بقياس شدة الإشارة بدلالة انتقال المرآة فنحصل على إشارة مأخوذة عن العينات نقوم بجعل هذه الإشارة رقميه ثم يتم حساب تحويل فوري للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء [32].



الشكل [8. II] مخطط مطيافية الأشعة تحت الحمراء

3.3.4.II تحضير العينة :

طريقة القرص: تمزج كمية من العينة المسحوق مع كمية أخرى من مسحوق KBr أو $CsBr$ بواسطة مكبس للحصول على قرص قطره حوالي 10mm وسمكه 0.5 mm .
طريقة المسحوق: تستعمل العينة المسحوق كما هي.

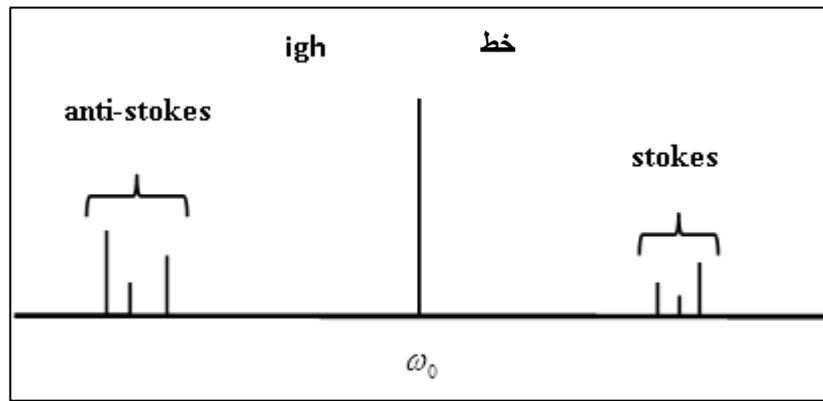
4.4.II مطيافية Raman:

مطيافية Raman هي طريقة تحليل غير مؤذية (غير مدمرة) للعينات سواء كانت متبلورة أو لا، يمكنها إعطاء معلومات تكميلية للمعلومات المتحصل عليها من انعراج الأشعة السينية، كما أنها تمكن من الكشف عن تواجد الشوائب حتى لو كانت بكميات ضئيلة.

تعتمد مطيافية Raman على مفعول Raman وهي ظاهرة الانتشار غير المرين للضوء. عندما يسقط فوتون (موجة كهرومغناطيسية ترددها ν_0) على المادة فإنه إما يتشتت تشتتا مرنا أو ما يعرف بتشتت Rayleigh بنفس التردد و إما يتشتت تشتتا لا مرنا أو ما يعرف بمفعول رامن Raman . ، نميز هنا حالتين:

❖ $\nu(\text{diff}) < \nu_0$ يسمى انتشار Raman anti-stokes.

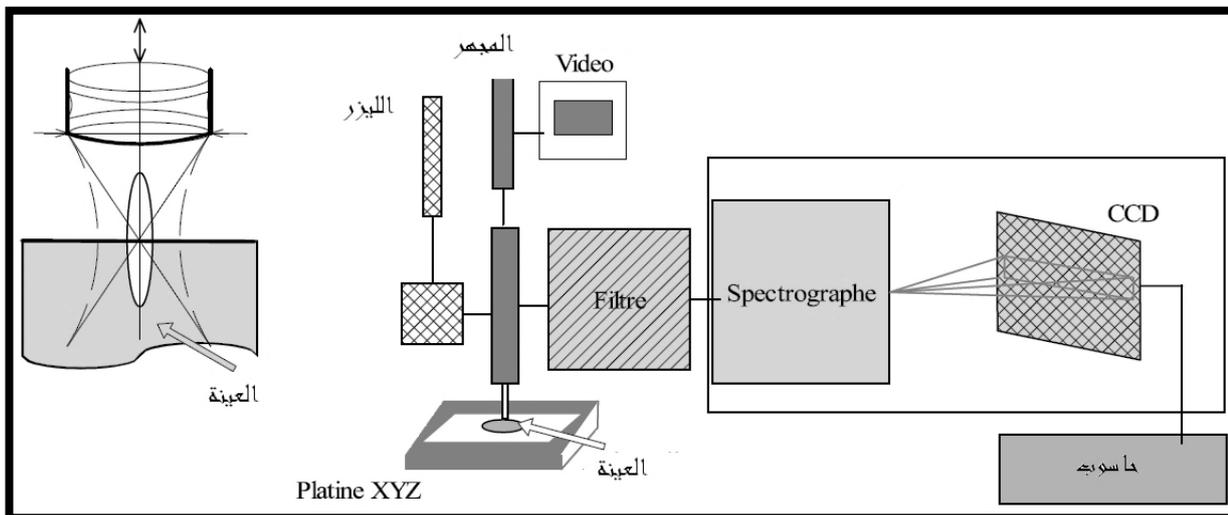
❖ $\nu(\text{diff}) > \nu_0$ يسمى انتشار Raman stokes وفي هذه الحالة الشدة ضعيفة مقارنة بسابقتها [33].



الشكل (9-II): طيف Raman.

1.4.4.II مبدأ عمل مطيافية Raman:

مبدأ التحليل الطيفي Raman بسيط فهو يعتمد على تركيز حزمة ضوئية أحادية اللون بواسطة عدسات ملائمة (عمليا يستعمل شعاع ليزر) على العينة المدروسة ويتم تحليل الضوء المنتشر بعد ذلك. يتم تجميع الضوء المنتشر بواسطة عدسات فيما يعمل الكاشف على قياس شدته.



الشكل (10-II) شكل : مطياف Raman [33].

5.4.II مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-visible) :

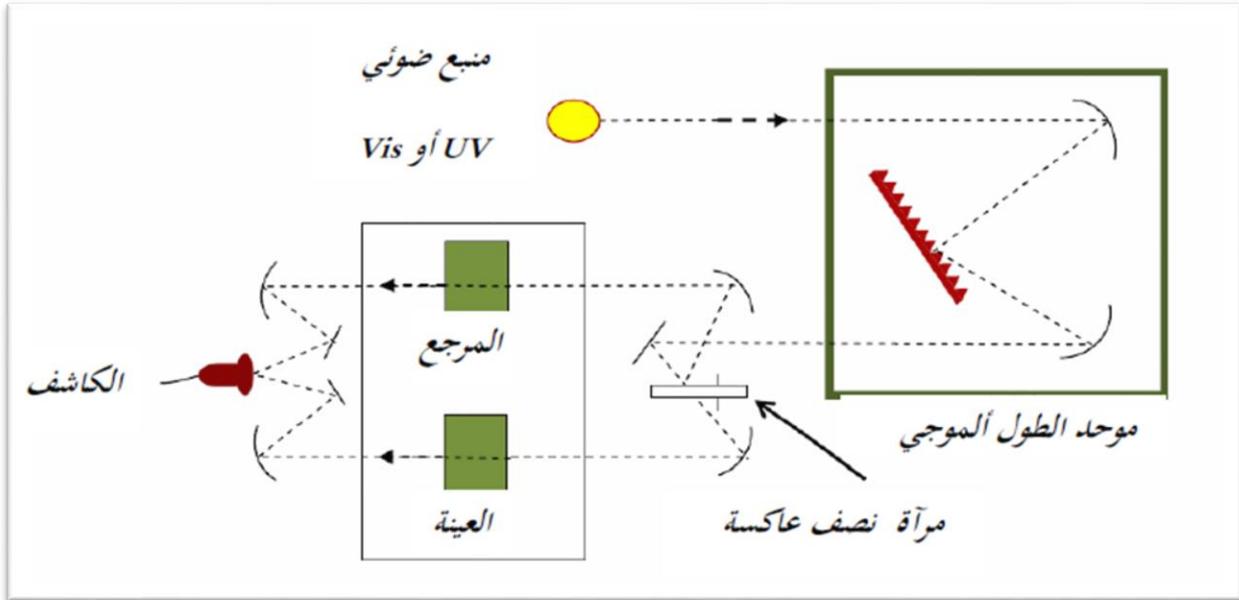
مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية هي طريقة تحليل مستعملة كثيرا في المخبر. تعتمد على امتصاص المادة لإشعاعات كهرومغناطيسية في المجال فوق البنفسجي - المرئي من الطيف .

- المرئي: (400 – 800)nm.
- فوق البنفسجية القريبة (200 – 400)nm .
- فوق البنفسجية البعيدة (10 – 200)nm.

1.5.4.II مبدأ مطيافية الإشعاعات فوق البنفسجية – المرئية:

يتكون جهاز مطيافية الإشعاعات فوق البنفسجية – المرئية من أربع أجزاء أساسية: منبع الأشعة، حامل العينة و المرجع، مرآة نصف عاكسة و نظام القياس كما هو موضح في الشكل (10.II)

- منبع الأشعة يتكون غالبا من مصباحين، الأول من أجل الإصدار في المجال فوق البنفسجي و الثاني للإصدار في المجال المرئي.
- موحد لون الأشعة (Monochromateur) ودوره هو عزل الإشعاع بحسب ضرورة القياس وذلك بواسطة عدسات مقربة و شبكة انعراج *réseau de diffraction* .
- غرفة مظلمة (سوداء) تحتوي على العينة المدروسة و المرجع.
- كاشف.
- مرآة نصف عاكسة



الشكل (11.II) رسم تخطيطي للتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية [34].

تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد الطول الموجي الذي يقوم بمعالجة هذه الموجة فتنتج عنها في كل مرة حزمة من الفوتونات التي لها طول موجي معين فتوجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة و الأخرى تمر عبر المرجع وبعد ذلك توجه الحزمتان لضوء الكاشف .

المطيافية فوق البنفسجية - المرئية هي مطيافية امتصاص متعلقة بالانتقال من الحالة الإلكترونية الأساسية إلى الحالة الإلكترونية المثارة. تسمح بحساب تناقص (atténuation) (تخفيف) شدة الشعاع الضوئي الوارد I_0 عندما يخترق وسطاً متجانساً سمكه l يحتوي على عنصر (أو مادة) ماص. تعطى امتصاصية الوسط بالعلاقة:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon_\lambda lc \quad (II-9)$$

A : هي الامتصاصية، I هي شدة الشعاع النافذ عب الوسط، ε_λ : معامل الاضمحلال المولي. C : التركيز المولي للعنصر الماص، l : عرض وعاء التحليل.

II.5.4.2 استخلاص المعلومات:

- تحديد معامل الاضمحلال المولي ε_λ :

$$\varepsilon_\lambda = \frac{A}{l.c} \quad (II - 10)$$

- تحديد قيمة الحزمة الممنوعة:

ترتبط الحزمة الممنوعة في نصف الناقل بالامتصاص الأساسي للفوتونات. لتحديد عرض الحزمة الممنوعة (E_g) لابد من حساب معامل الامتصاص $\alpha [cm^{-1}]$ انطلاقاً من العلاقة التالية:

$$\alpha = \frac{2.303.10^3 A \rho}{l.c} \quad (II - 11)$$

A : الامتصاصية

ρ : الكتلة الحجمية للعينة g/cm^3

l : عرض وعاء التحليل بال cm

c : تركيز العينة في المذيب بال g/L .

في أنصاف النواقل المباشرة كما في الأكسيد محل الدراسة تعطى علاقة معامل الامتصاص بالحزمة الممنوعة بالشكل التالي :

$$(\alpha hv)^2 = C(hv - E_g) \quad (II - 12)$$

C : ثابت $E_g [eV]$: الحزمة الممنوعة الضوئية. $hv [eV]$ طاقة الفوتون الوارد.

نمسخ كل مجال الطاقة المعني ونقوم برسم $(\alpha h\nu)^2$ كتابع لطاقة الفوتون الوارد $E = h\nu$ ، ومن تقاطع المماس مع محور الفواصل يمكننا استنتاج طاقة الحزمة الممنوعة.

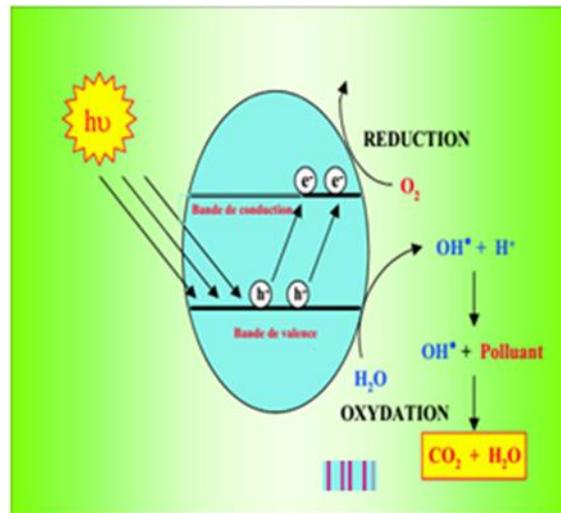
5.II التحفيز الضوئي

1. 5.II تعريف التحفيز الضوئي :

كلمة تحفيز ضوئي photocatalysis هي كلمة مركبة من جزئين الجزء الأول photo وتعني الضوء و الجزء الثاني catalysis وتعني التحفيز .

تعتمد عملية التحفيز على مادة تعمل على زيادة معدل تحول المواد المتفاعلة بدون أن تتأثر هذه المادة. تعرف هذه المادة باسم الـ catalysis أي المحفز. وتقوم بزيادة معدل التفاعل عن طريق تقليل طاقة التنشيط اللازمة له و بالتالي فان عملية التحفيز الضوئي عبارة عن تفاعل يستخدم فيه الضوء كمنشط للمادة التي سوف تعمل على زيادة معدل التفاعل الكيميائي بدون أن يكون لها دور في التفاعل نفسه.

ولقد وقع الاختيار على أنصاف النواقل لتكون محفز ضوئي لأنها تملك فجوة طاقة صغيرة بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل . ولكي تتم عملية التحفيز الضوئي تمتص مادة النصف الناقل طاقة من أشعة الشمس أو من مصدر أشعة فوق بنفسجية مساوية على الأقل لفجوة الطاقة فتنتقل الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل فيصبح لدينا إلكترون في حزمة التوصيل وثقب موجب في حزمة التكافؤ ، الثقب الموجب يعتبر مؤكسد قوي يمكنه أكسدة الجزيئات كما يوضحه الشكل التالي:



الشكل [12.II]: رسم تخطيطي لعملية التحفيز الضوئي [36]

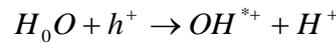
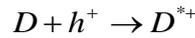
II.5.2. كيفية حدوث عملية التحفيز الضوئي :

عند تعريض المواد النصف الناقلة (SC) إلى ضوء ذي طاقة متساوية أو أكبر من طاقة الفجوة، فإن الإلكترون الممتص للطاقة في حزمة التكافؤ ينقل إلى حزمة التوصيل تاركا خلفه ثقب موجب. حيث يمكن لهذه الشحنات ($e^- \cdot h^+$) الانتقال إلى سطح نصف ناقل مع احتمالية اتحاد الشحنات مرة أخرى أو مساعدتها في تفاعلات أكسدة و اختزال مع الجزيئات الموجودة في الماء و القريبة من السطح نصف ناقل مكونة الجذور الحرة. عند وجود مواد قابلة للأكسدة (مستقبلات الإلكترونات (A) و مواد قابلة للإرجاع (مانحات الإلكترونات (D)) قريبة من سطح نصف ناقل فإن هذه المواد يمكن أن تخضع لسلسلة تفاعلات الآتية التي تمثل عملية التحفيز الضوئي [37] :

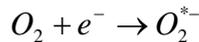
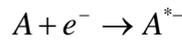
تكوين زوج الشحنات المتعاكسة ($e^- \cdot h^+$) عند امتصاص شبه ناقل ضوء بطاقة كافية مع احتمال إعادة اتحاد



يمكن لثقب الموجب h^+ تكوين جذر الهيدروكسيل الحر (OH^*) عن طريق تفاعلها مع الماء على سطح نصف ناقل:



أكسدة مانحات الإلكترونات (D) إما بالشحنة مباشرة أو إرجاع مستقبلات الإلكترونات (A) بالشحنة السالبة:

**II.5.3 العوامل المؤثرة في عملية التحفيز الضوئي:**

يوجد العديد من العوامل المؤثرة على عملية التحفيز الضوئي منها ما هو مرتبط بالمحلل الملوث في حد ذاته ومنها ما مرتبط بالمحفز المستعمل في العملية.

1. التركيز الابتدائي للمحلل الملوث: بينت العديد من الدراسات بأن الزيادة في تركيز الملوثات يؤدي إلى انخفاض في نسبة تحللها، لأن عند التركيز العالي لجزيئات الملوث يؤدي إلى الانخفاض في توليد الجذور الحرة على سطح الملون لأن بسبب تغطية المواقع النشطة بأيونات الملوث.

2. تأثير شدة الأشعة الضوئية : يستعمل عادة للتحفيز الضوئي مصابيح UV بمختلف أنواعها على حسب الأكاسيد المستعملة. تلعب شدة أشعة المصابيح وطول موجتها دورا أساسيا في مردود التحفيز الضوئي. تعتبر الشمس المصدر الأساسي في التحفيز الضوئي، حيث تمثل الأشعة UV منها حوالي 9.2% لقد قام Konstantinou ورفاقه بدراسة حول

تأثير شدة الضوء على حركية عملية التحفيز الضوئي، حيث توصلوا أنهم لاستغلال هذه الأشعة بصورة ناجحة يستحسن استعمال أكاسيد ذات ثقوب طاقة مختلفة [36].

3. كمية المحفز: زيادة كتلة المحفز يؤدي إلى زيادة في عدد المواقع النشطة على سطح المحفز الضوئي وبالتالي أكسدة العديد من الأصباغ ومن اجل كتلة المحفز اكبر من القيمة المثالية معدل تحلل الملوثةات تخفض.

4. تأثير الحموضة: لوحظ انه كلما كان المحلول قاعدي كان مردود التحفيز الضوئي اكبر وذلك راجع لزيادة جذور OH^* الناتجة عن تفاعل ايونات الهيدروكسيل الإضافية مع الثقوب الايجابية، كما أن المحاليل الحمضية قد تؤدي إلى ذوبان جزئي للأكاسيد المحفزة [37-38].

5. عملية الخلط: يجب أن يكون المزيج جيد للمحفز مع الماء لأنه يؤدي إلى زيادة الأكسجين المنحل في الماء و بالتالي زيادة O_2^* الفعال في عملية التحفيز الضوئي [39].

6. الزمن: تتطلب عملية التحفيز الضوئي وقت معين للتخلص الكامل للملوثة، حيث يكون المطلوب تحسين مردود التحفيز الضوئي بأقل وقت ممكن.

لوحظ انه بعد رسم منحنيات طيف الامتصاص بدلالة طول الموجة λ في الشكل [II.13.أ] أن تركيز المحلول C يتناقص بطريقة اسية مع الزمن t [40] ويعطى بالعلاقة التالية:

$$C(t) = C_0 e^{-kt} \quad (II.13)$$

في الشكل [II.13.ب] يتم قياس هذا التغير الأسي باستعمال امتصاصية الضوء من طرف المحلول في المجال UV-VIS حيث يكون تركيز المحلول في تناسب مع الامتصاصية A حسب قانون Beer-Lambert المعطى بالعلاقة التالية:

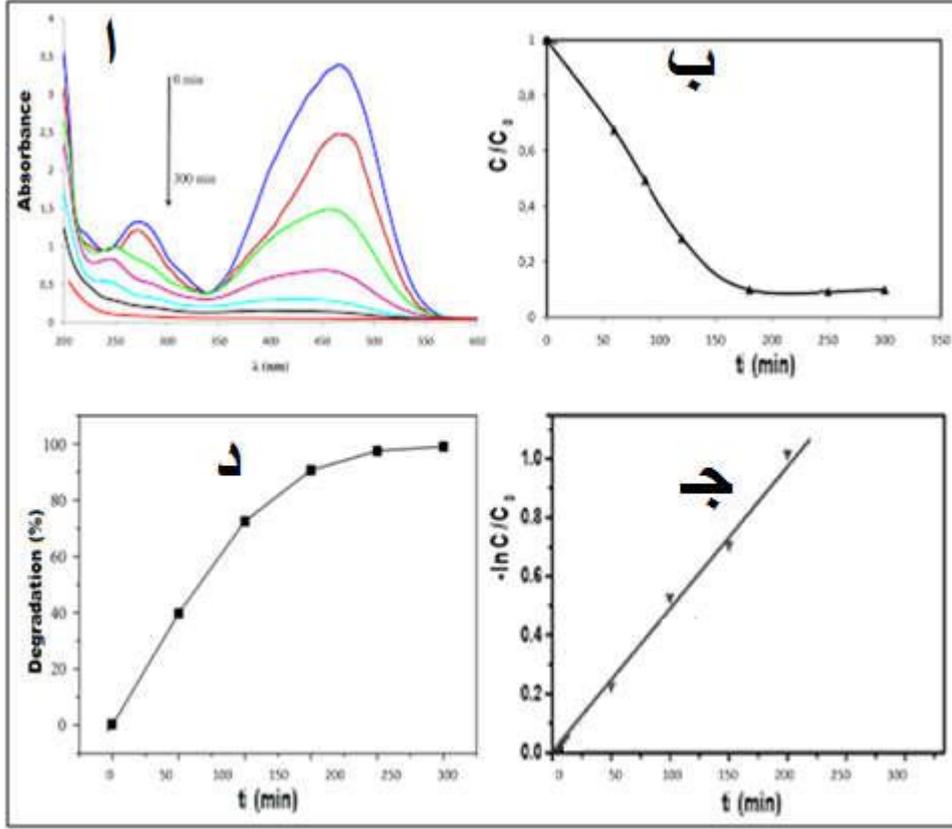
$$A_\lambda = \log(I_0/I) = \epsilon_\lambda l \cdot C \quad (II.14)$$

في الشكل [II.13.ج] يمثل علاقة خطية بين اللوغاريتم و الزمن حيث يمثل سرعة التحلل

$$\ln(C_0 / C) = kt \quad (II.15)$$

في الشكل [II.13.د] نسبة التحلل D بدلالة الزمن t و يعطى بالعلاقة التالية:

$$D\% = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad (II.16)$$



الشكل [13.11]: منحنيات: (أ) طيف الامتصاصية بدلالة دوال الموجة، (ب) تغير أسي لتركيز المحلول بدلالة الزمن

(ج) تغير اللوغاريتم التركيز $h(C_0/C)$ بدلالة الزمن، (د) نسبة التحلل D بدلالة الزمن [40]

4. 5.II أساسيات وآلية التحفيز الضوئي بأكسيد الزنك:

ZnO هو نوع من أشباه الموصلات يمتلك خصائص كهربائية وميكانيكية وبصرية ممتازة مماثلة لـ TiO_2 . بالإضافة إلى ذلك، لا يحتوي ZnO فقط على خصائص مضادة للبكتيريا، ولكن أيضاً له نشاط تحفيزي ضوئي جيد. يتم تحضيره من نترات الزنك أو مواد أخرى.

يمكن تفسير خطوات الأكسدة التحفيزية غير المتجانسة كما هو موضح في الشكل:

1. تنتشر الملوثات العضوية من المرحلة السائلة إلى سطح ZnO.

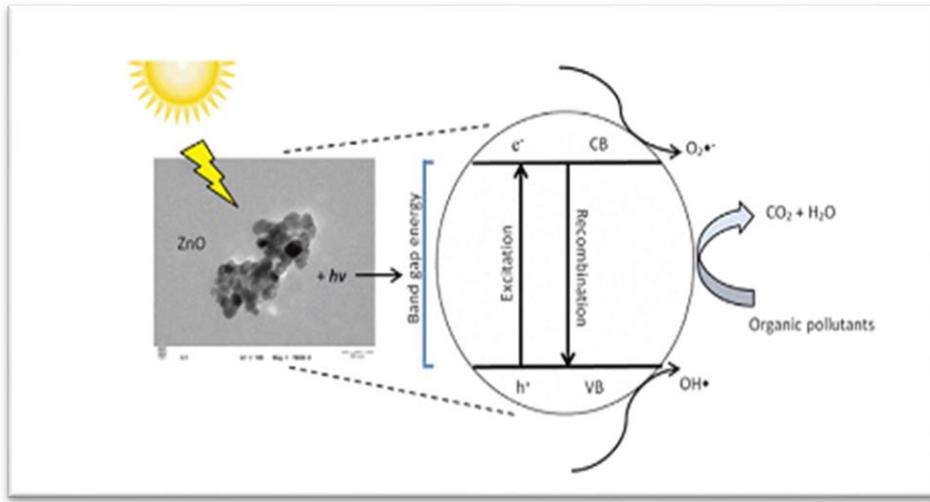
2. امتزاز (adsorption) الملوثات العضوية على سطح أكسيد الزنك.

3. تفاعلات الأكسدة والاختزال في مرحلة الامتصاص.

4. امتصاص المنتجات.

5. إزالة المنتجات من منطقة الواجهة.

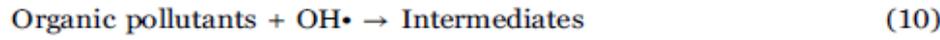
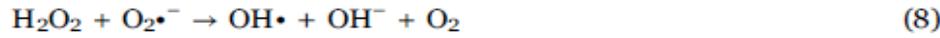
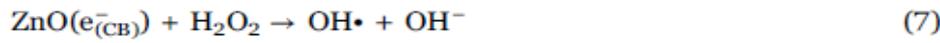
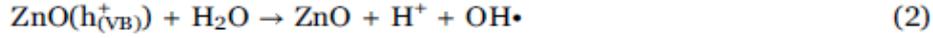
عندما يحرض ZnO بواسطة الضوء الشمسي تنتج هذه العملية الناتجة عن الصور أزواج ثقب إلكترون (e^- / h^+) كما هو موضح في الشكل [14.II] يمكن أن تهاجر أزواج ثقب الإلكترون إلى سطح أكسيد الزنك وتشارك في تفاعلات الأكسدة والإرجاع ، حيث يتفاعل H^+ مع الماء وأيونات الهيدروكسيد لإنتاج جذور الهيدروكسيل بينما يتفاعل e^- مع الأكسجين لإنتاج الأنيونات الجذرية الفائقة و بيروكسيد الهيدروجين. سوف يتفاعل بيروكسيد الهيدروجين بعد ذلك مع جذور الأكسيد الفائقة لتكوين جذور الهيدروكسيل [41-42]. بعد ذلك ستهاجم جذور الهيدروكسيل الناتجة، وهي عوامل مؤكسدة قوية، الملوثات الممتصة على سطح أكسيد الزنك لإنتاج مركبات وسيطة بسرعة. سيتم تحويل المواد الوسيطة في النهاية إلى مركبات خضراء مثل CO_2 و H_2O والأحماض المعدنية. يوضح الشكل تفاعل الأكسدة والاختزال الذي يحدث أثناء التحفيز الضوئي.



الشكل [14.II]: تحلل الملوثات العضوية بواسطة أكسيد الزنك في وجود ضوء الشمس [42].

يمكن تلخيص آلية التحلل الضوئي للمركبات العضوية في وجود الإشعاع الشمسي عبر تفاعل الأكسدة والإرجاع [42]

على النحو التالي:



6.II أزرق الميثيلين (Bleu de Méthylène):

صبغة الميثيلين الزرقاء (MB) عبارة عن عامل تلوين صبغ كاتيوني، صيغته الكيميائية هي $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3$ وكتلته المولية 319.85g/mol . وهو جزيء عضوي يكون في الطبيعة بلون اخضر داكن و أثناء ملاسته للماء يتحول إلى اللون الأزرق. الشكل [15.II] يمثل صورتين الأولى تدل على مسحوق أزرق الميثيلين و الأخرى تدل على محلول أزرق الميثيلين المحضر [43].



الصورة 2: محلول أزرق الميثيلين المحضر

الصورة 1: مسحوق أزرق الميثيلين

الفصل الثالث:

النتائج التجريبية والمناقشة.

1.III المقدمة

سنعرض في هذا الفصل الإجراءات المتبعة في تحضير الأكسيد ZnO النقي و المطعم بعنصر السيريوم ونتائج تحليل العينات المحضرة و مناقشة هذه النتائج في محاولة لتفسيرها.

2.III تحضير مسحوق أكسيد الزنك:

تختلف خصائص مسحوق أكسيد الزنك باختلاف طرق تحضيره. ويمكن تحضيره بأبعاد نانومترية و بكميات معتبرة في حالته النقية والمطعمة وذلك بإتباع الطرق المناسبة. تعتبر طريقة الترسيب المساعد طريقة جيدة للحصول على مسحوق أكسيد الزنك بحبيبات ذات أبعاد نانومترية و قد تم اختبارها في هذا العمل كطريقة لتحضير الأكسيد ZnO و كان الدافع إلى هذا الاختيار هو سهولتها و بساطتها و كلفتها المنخفضة من جهة و جودة نتائجها من جهة ثانية.

1. 2.III تحضير ZnO النقي:**1- المواد المستعملة :**

- نترات الزنك $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (M= 297.49 g/mol)
- الإيثانول CH_3-CH_2-OH
- حمض أكراليك $C_2H_2O_4 \cdot H_2O$ (M= 126.07g/mol)
- الماء المقطر H_2O (M=18g/mol)
- ثنائي ميثيل أسيتاميد C_4H_9ON Dimithyleacetamid

2- طريقة التحضير:

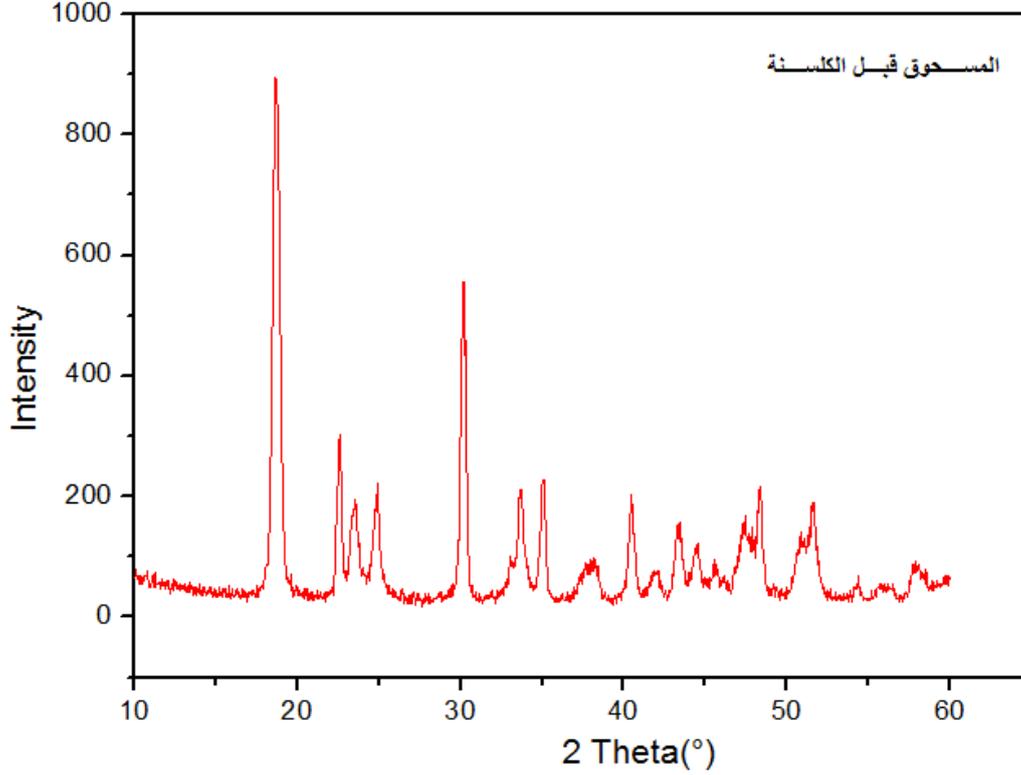
نذيب 10g من نترات الزنك في 50 ml من الإيثانول و 40 ml من الماء المقطر (المحلول 1). يتم تحضير المحلول (2) بإذابة 4.236g من الحمض في 50 ml من الماء المقطر مع التحريك الجيد، ثم نضيف المحلول (2) للمحلول (1) قطرة قطرة مع استمرار التحريك مرفوقة بإضافة سبع قطرات من ثنائي ميثيل أسيتاميد. تستمر عملية التحريك لفترة معينة ثم نترك المزيج للترسب. نقوم بعملية تغسيل الراسب عدة مرات ثم نجفقه لنحصل على مسحوق أبيض يخضع للمعالجة الحرارية لاحقا كلما دعت الحاجة.

1.1. 2.III التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية:

تحليل المسحوق المحضر دون أية معالجة حرارية باستعمال تقنية انعراج الأشعة السينية (DRX) أعطى طيف الانعراج الموضح في الشكل [1.III]، الجهاز المستعمل من نوع X Pert Pro ، الخط المستعمل هو K_{α} للنحاس ($K_{\alpha 2} = 1.544426^{\circ}A$ ، $K_{\alpha 1} = 1.540598^{\circ}A$) . شروط العمل هي $U=40KV$ ، $I=30mA$.

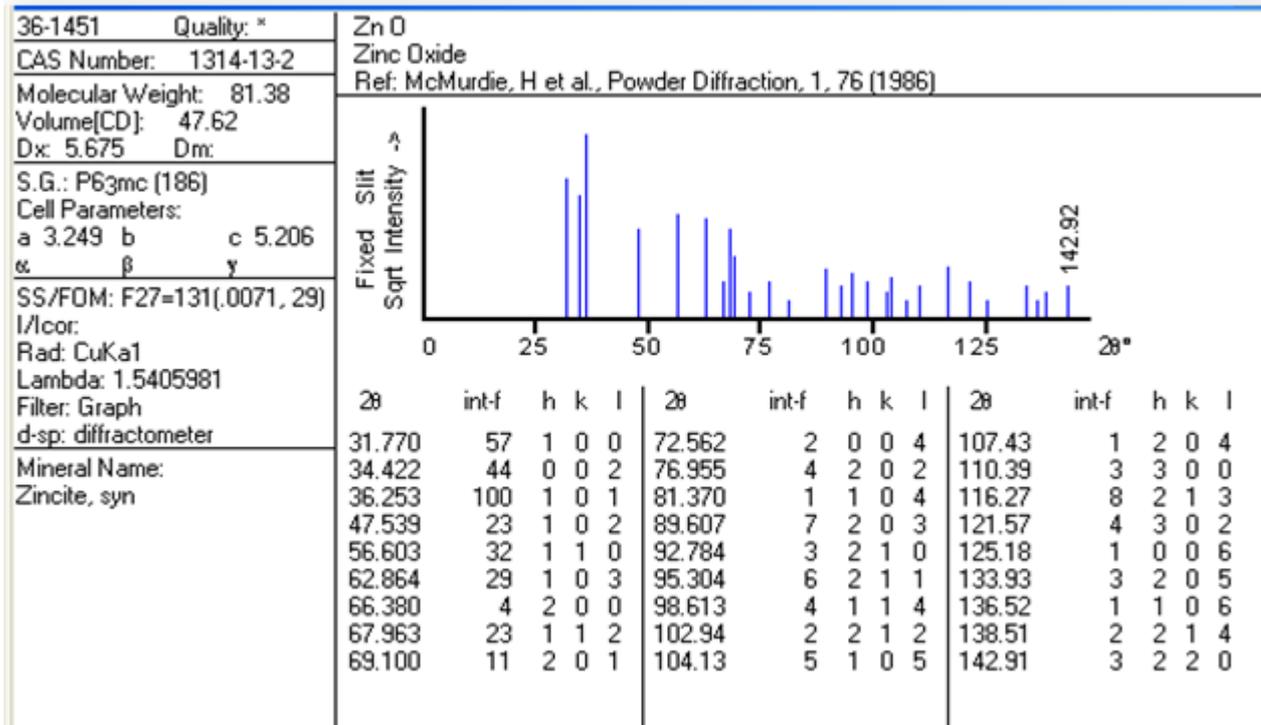
تأثير المعالجة الحرارية:

لدراسة تأثير المعالجة الحرارية تمت معالجة جزء من العينات المحصل عليها حراريا في درجتين 400°C و 600°C و مقارنتها مع المسحوق الغير المعالج حيث توضح الأشكال [1.III] و [3.III] و [4.III] أطياف الانعراج الأشعة السينية للمسحوق الغير المكلسن والمكلسن عند 400°C و 600°C على الترتيب.

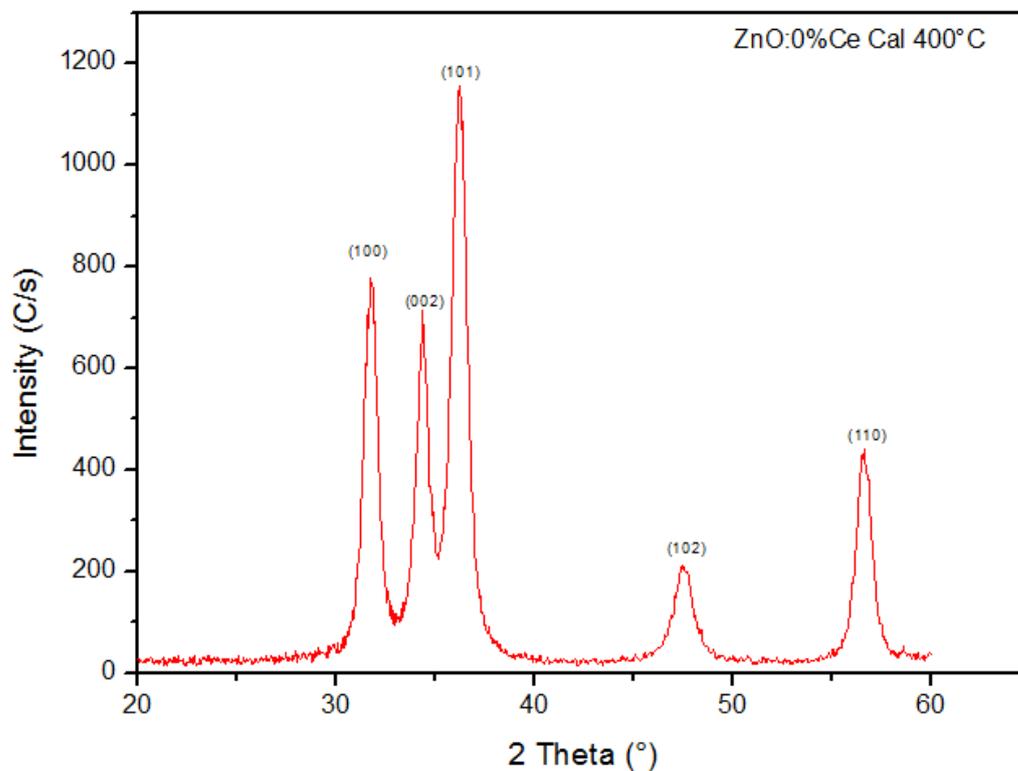


الشكل [1.III]: طيف انعراج الأشعة السينية للمسحوق غير المكلسن.

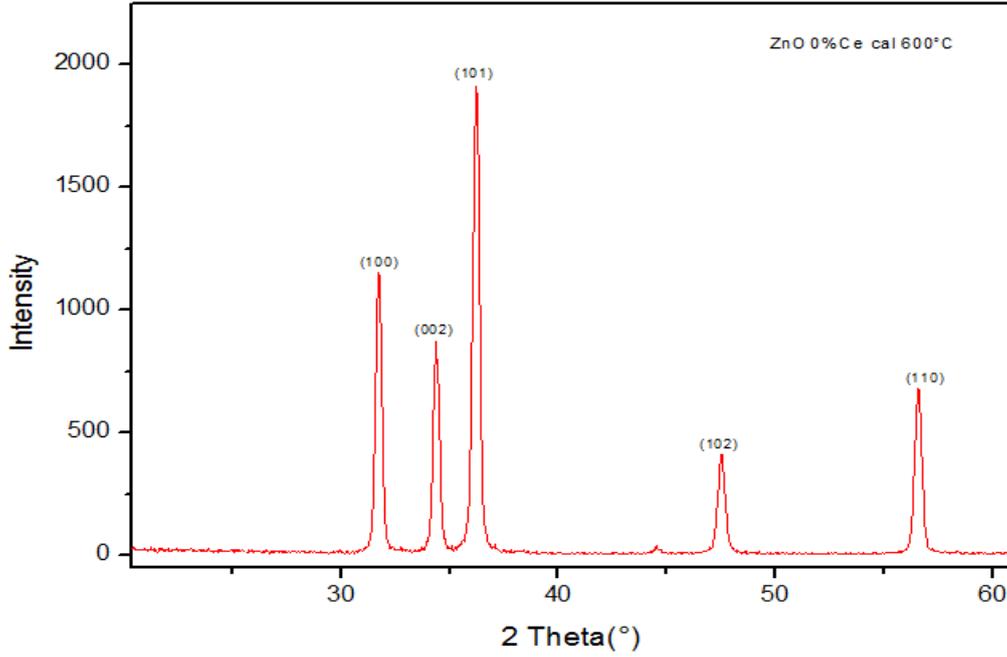
لمعرفة طبيعة المادة المحصل عليها تتم مقارنة طيف الانعراج المحصل عليه مع أطياف الانعراج المخزنة في بطاقات JCPDS. من مقارنة طيف الانعراج للعينه غير المكلسنة مع المعلومات الخاصة بالمركب ZnO و المخزنة في بطاقة JCPDS الموضحة في الشكل [2.III] تبين أنها غير متطابقة وهذا يدل على أن العينة قبل الكلسنة ليست أكسيد الزنك النقي.



الشكل [2.III]: بطاقة JCPDS رقم (36-1451) لأكسيد الزنك النقي.



الشكل [3.III]: طيف DRX لمسحوق ZnO النقي عند 400°C.



الشكل [4.III]: طيف انعراج الأشعة السينية للعينة المكلسنة في 600 °C.

من خلال ملاحظة الشكلين [3.III] و [4.III] تبين أن كلسنة العينة في درجة الحرارة المنخفضة نسبياً وهي 400°C أدت إلى تشكل أكسيد الزنك النقي حيث ظهرت كل الانعكاسات المميزة له مع غياب تام لأية انعكاسات إضافية. و بزيادة درجة حرارة الكلسنة (600°C) أصبحت الانعكاسات حادة أكثر وهو ما يعكس درجة التبلور الجيدة. فيما يلي سوف نعقد مقارنة بين الطيف المحصل عليه في عملنا و النتائج المحفوظة في بطاقة JCPDS رقم (36-1451) لأكسيد الزنك النقي الجدول التالي.

$\theta_2(^{\circ})$			
T=600°C	T=400°C	البطاقة JCPDS رقم (36-1451)	المستويات (hkl)
31.771	31.718	31.770	(100)
34.404	34.342	34.422	(002)
36.26	36.231	36.253	(101)
47.507	47.46	47.539	(102)
56.586	56.639	56.603	(110)

الجدول [2.III]: مقارنة مواضع الانعكاسات في عيناتنا مع تلك المحفوظة في البطاقة JCPDS رقم (36-1451).

من خلال مقارنة الجدول أعلاه تبين لنا زاوية الانعراج للمستويات (hkl) تقريبا نفسها في كل من البطاقة JCPDS رقم -36 (1451) و العينات المكلستنة في 400°C و 600°C.

• تقدير حجم الحبيبات:

في تكنولوجيا النانو ينبغي أن يكون متوسط قطر الحبيبات اقل من 100nm، لذلك يتم تقدير حجم الحبيبات في المسحوق باستعمال علاقة شررر (Scherrer) الشهيرة التالية:

$$D = \frac{c\lambda}{\beta_{(hkl)} \cos \theta} \quad (III.5)$$

D: متوسط قطر الحبيبات (nm)، λ : طول موجة الإشعاعات السينية (nm)، c: ثابت 0.89 باعتبار أن الحبيبات كروية الشكل

β (°): عرض القمة الموافقة للشدة العظمى للانعراج في منتصفها (FWHM).

النتائج المدونة في الجدول التالي:

درجة حرارة الكلستنة	400°C	600°C
β (°) تحول إلى Racl	0.895	0.347
D(nm)	9.242	23.706

الجدول [3.III]: تأثير متوسط قطر الحبيبات بدرجة حرارة الكلستنة

• حساب الأبعاد البلورية (ثوابت الشبكة):

تعطى العلاقة بين الأبعاد البلورية و الفاصلة بين المستويات البلورية في الأكسيد ZnO السداسي بالشكل:

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

من هذه العلاقة ومن علاقة براغ يمكن حساب a بأخذ الانعكاس على المستوي (100)

$$d_{100} = \frac{\sqrt{3}}{2} a \Rightarrow a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{100}}$$

ولحساب c نأخذ الانعكاس على المستوي (002) والعلاقة تصبح:

$$d_{002} = \frac{c}{2} \Rightarrow c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{002}}$$

أما حجم الخلية الأساسية فتحسب من العلاقة التالية: $V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$

أبعاد البلورة موضحة في الجدول [4.III]:

درجة حرارة الكلسنة	a (Å)	c (Å)	V (Å) ³
400°C	3.254	5.206	47.73
600°C	3.24	5.209	40.82

الجدول [4.III]: ثوابت الشبكة البلورية وحجم الخلية الأساسية لمختلف درجات الحرارة.

نلاحظ أن قيم ثوابت الشبكة البلورية (a و c) لكلتا العينتين قريبة جدا من ثوابت الشبكة البلورية ZnO ($a=3.249\text{Å}$ و $c=5.206\text{Å}$) المتواجدة في البطاقة JCPDS رقم (36-1451).

2.2.III. تحضير أكسيد الزنك المطعم بعنصر السيريوم:

- مصدر عنصر السيريوم: نترات السيريوم $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (326.12 g/mol).
- طريقة التحضير:

للحصول على مسحوق الزنك المطعم بالسيريوم (X%Ce) نذيب 10 g من نترات الزنك في 50 ml من الإيثانول مع 40 ml من الماء المقطر ثم نضيف الكمية الملائمة من نترات السيريوم التي تعطي النسبة المرغوبة للتطعيم مع التحريك (المحلول 1). نذيب 4.236g من حمض أكراليك في 50 ml من الماء المقطر (المحلول 2). نمزج المحلولين معا بإضافة المحلول الثاني للمحلول الأول قطرة قطرة مع التحريك لضمان تجانس الخليط مع إضافة 7 قطرات من ثنائي ميثيل أسيتاميد ثم نتركه يترسب، بعد ذلك يخضع الراسب لعملية الغسل لعدة مرات ثم نجففه لنحصل على المسحوق. الجدول [5.III] أذناه يلخص مختلف المقادير المستعملة في عملية تحضير الأكسيد المطعم بالسيريوم بنسب مختلفة.

نترات السيريوم	حمض أكزاليك	الإيثانول	الماء المقطر	نترات الزنك	
0	4,236 g	50 ml	90 ml	10g	ZnO: 0% Ce
0,146 g					ZnO: 1% Ce
0,730 g					ZnO: 5% Ce
1,46g					ZnO: 10% Ce
2,19 g					ZnO: 15% Ce

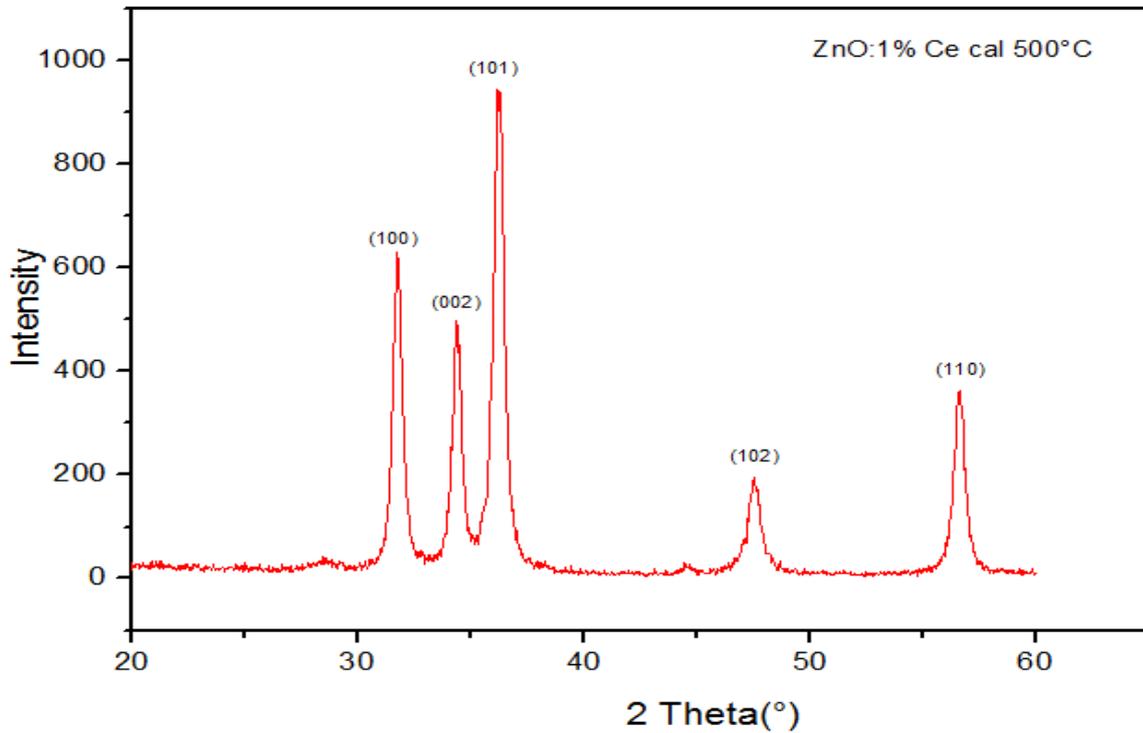
الجدول [5.III]: المواد الكيميائية المستعملة في تحضير ZnO المطعم بـ Ce باستعمال الترسيب المساعد.

1.2.2.III. الدراسة بالأشعة السينية

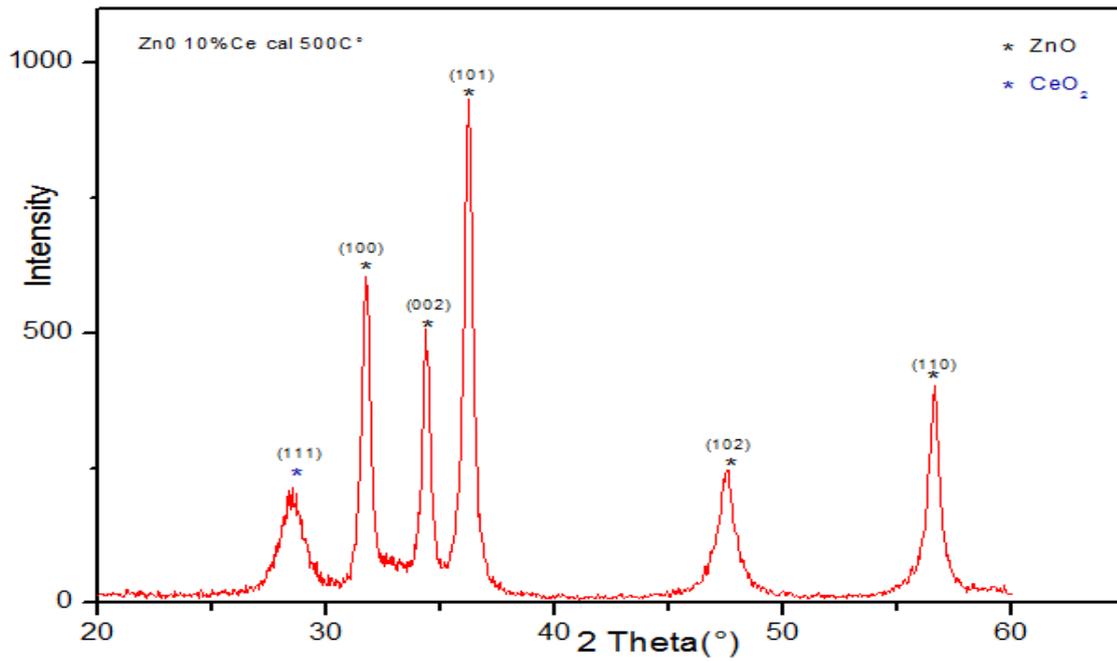
1. تأثير نسبة التطعيم

الشكلان [6.III] و [7.III] يوضحان طيفا الانعراج للمسحوق المحضر عند التطعيم بالسيريوم بنسبة

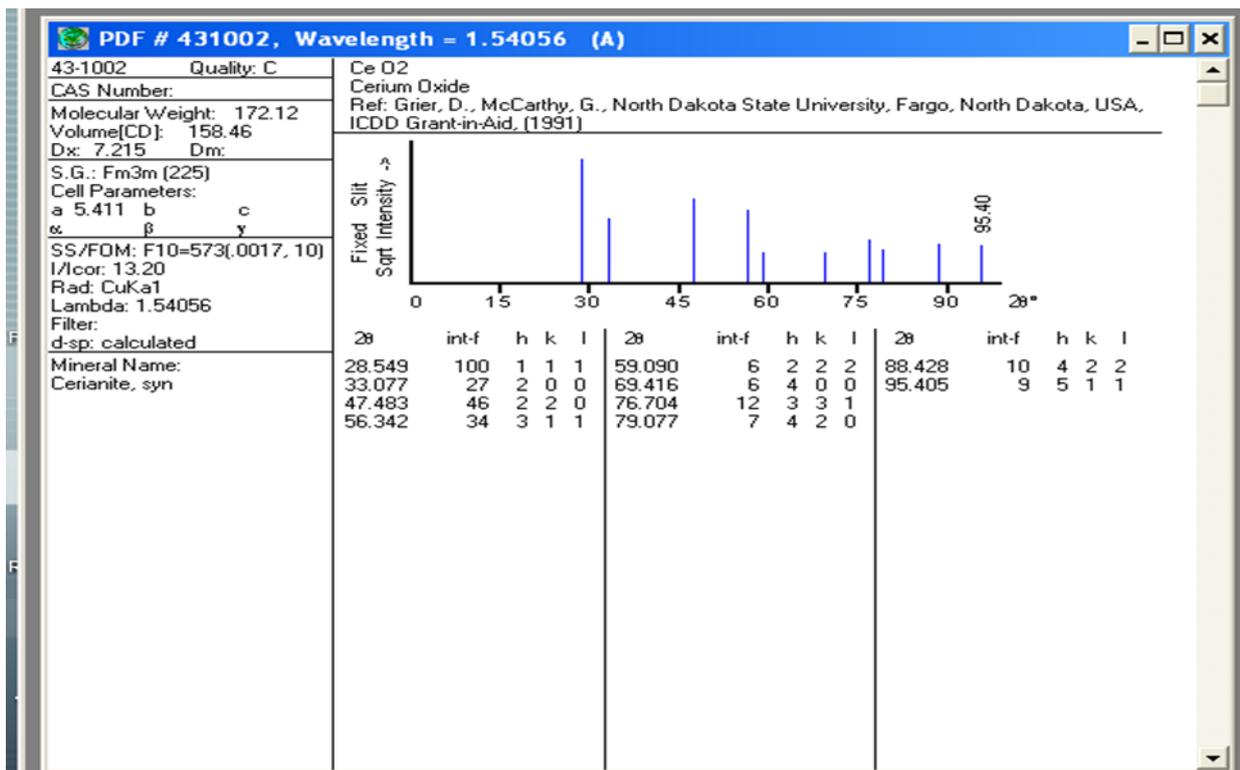
و1% و10% على التوالي و المكلسن عند درجة حرارة 500°C لمدة ساعة.



الشكل [6.III]: طيف DRX للمسحوق المطعم بـ Ce 1% و المكلسن عند درجة الحرارة 500°C.



الشكل [7.III]: طيف DRX للمسحوق المطعم بـ 10%Ce و المكلسن في 500°C.



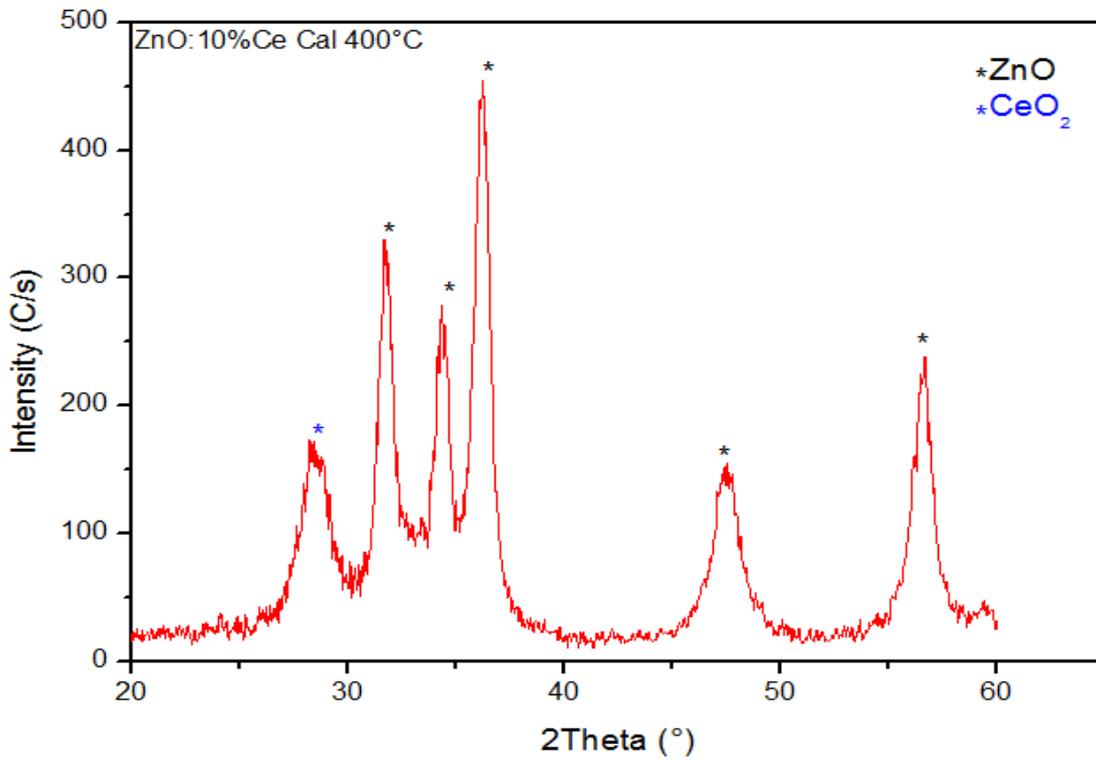
الشكل [8.III]: بطاقة JCPDS لطور CeO₂

من خلال تحليل طيفي الانعراج الموضحين في الشكلين [6.III] و [7.III] و مقارنتها مع البطاقة JCPDS لطور

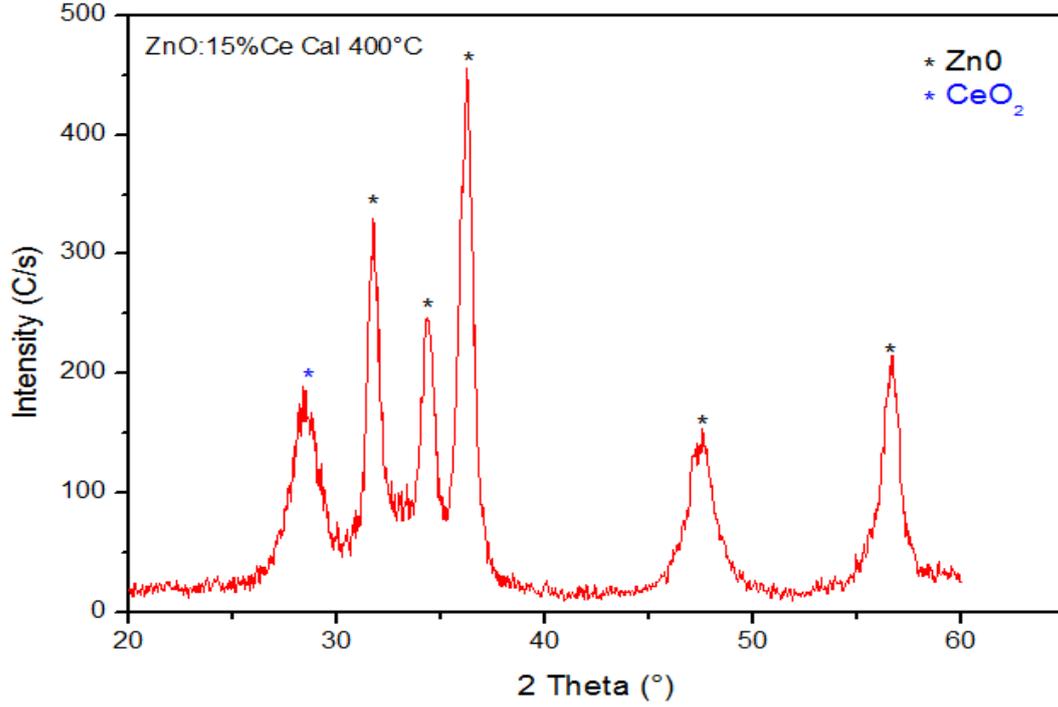
CeO₂

الموضحة في الشكل [8.III] نلاحظ انه عند التطعيم بـ 1%Ce عدم ظهور أية انعكاسات تعود إلى طور CeO_2 و بالتالي عدم ظهور الطور CeO_2 عند التطعيم بـ 1%Ce عند $400^\circ C$ ، ظهور انعكاسات تتفق مع انعكاسات أكسيد الزنك النقي في الطور السداسي من نوع Wurtzite التي تؤكد بها البطاقة JCPDS رقم (36-1451). في حين نلاحظ أن التطعيم بـ 10%Ce أدى إلى ظهور طور جديد وهو يعود إلى CeO_2 إضافة للطور ZnO.

- الشكلان [9. III] و [10.III] يوضحان طيفا الانعراج للمسحوقين المحضرين عند التطعيم بـ 10% و 15% Ce على التوالي و المكلسن عند درجة حرارة $400^\circ C$ لمدة ساعة.



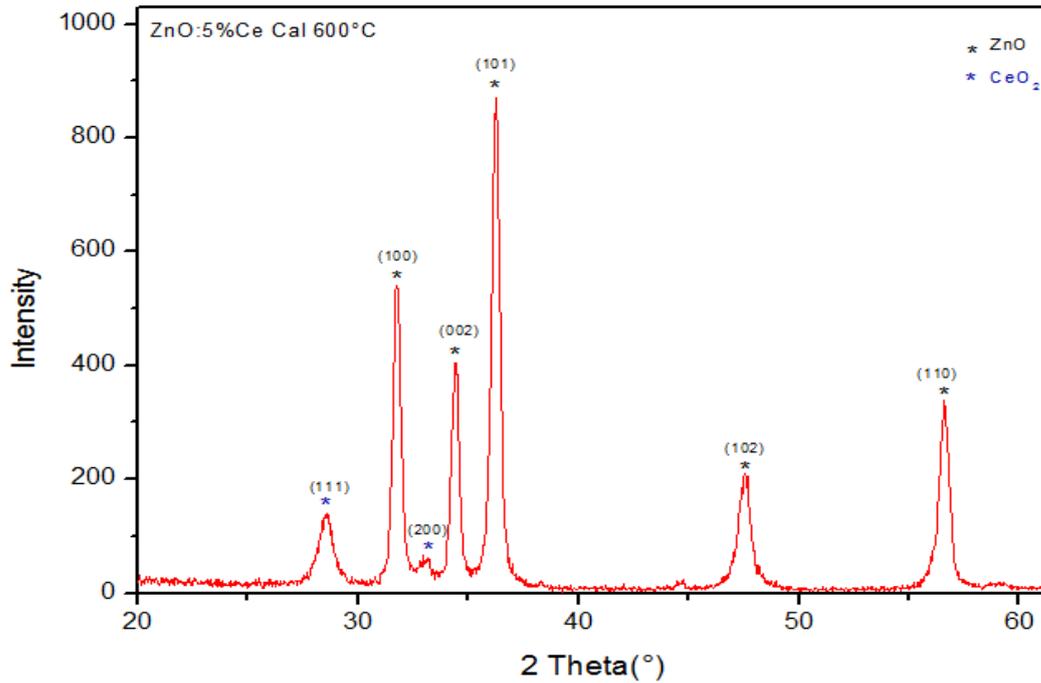
الشكل [9.III]: منحنى طيف DRX للمسحوق المطعم بـ 10%Ce و المكلسن في $400^\circ C$.



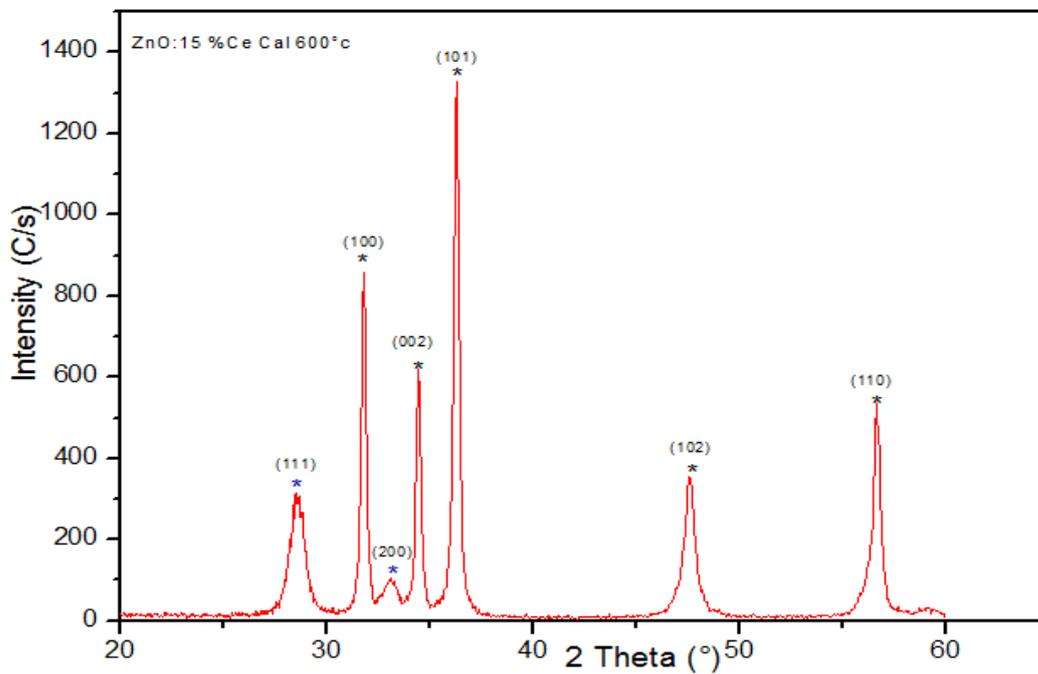
الشكل [10.III]: طيف DRX للمسحوق المطعم بـ 15% Ce المكلسن في 400°C

من تحليل طيفي الانعراج الموضحين في الشكلين أعلاه نلاحظ انه من اجل التطعيم بنسبة 10% و 15% أدت إلى ظهور طور جديد CeO_2 إضافة للطور ZnO وهذا ما توضحه البطاقة JCPDS للطور CeO_2 الموضحة في الشكل [8.III] و البطاقة JCPDS رقم (36-1451) الموضحة في الشكل [2.III]

- الشكلان [11. III] و [12.III] يوضحان طيفا الانعراج للمسحوق المحضر عند التطعيم بـ 5% و 15% على التوالي و المكلسن عند درجة حرارة 600°C لمدة ساعة.



الشكل [11.III]: طيف DRX للمسحوق المطعم بـ 5%Ce و المكلسن في 600°C.

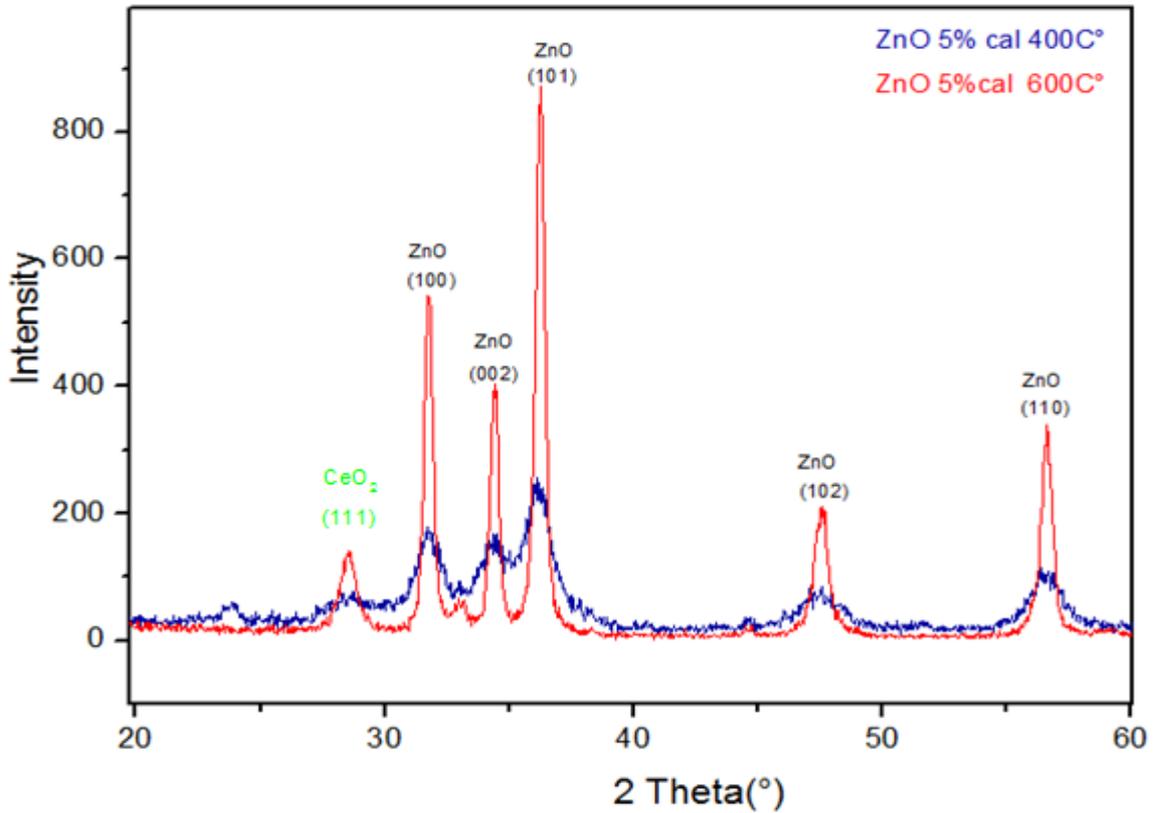


الشكل [12.III]: طيف الانعراج للمسحوق المطعم بـ 15%Ce عند درجة الحرارة 600°C.

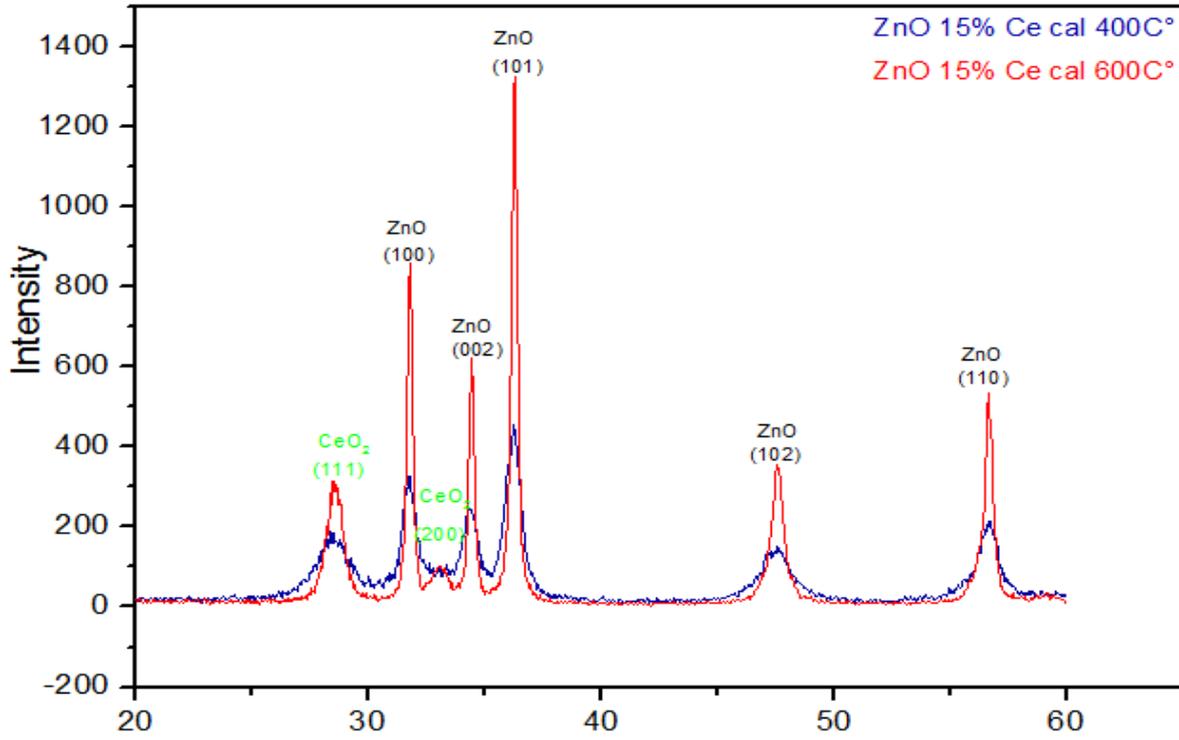
من تحليل طيفي الانعراج الموضحين في الشكلين أعلاه نلاحظ انه من اجل التطعيم بنسبة 5% و15% أدت إلى ظهور طور جديد CeO_2 إضافة للطور ZnO وهذا ما توضحه البطاقة JCPDS للطور CeO_2 الموضحة في الشكل [8.III] و البطاقة JCPDS رقم (36-1451) الموضحة في الشكل [2.III]. كما أننا نلاحظ زيادة شدة القمم مع زيادة نسبة التطعيم.

1. التأثير بالمعالجة الحرارية:

يوضح الشكلان [13.III] و [14.III] طيفا انعراج الأشعة السينية للمسحوق المطعم بـ 5% Ce و 15% Ce عند درجة حرارة 400°C و 600°C.



الشكل [13.III]: طيف DRX للمسحوق المطعم بـ 5% Ce و المكلسن عند 400°C و 600°C.



الشكل [14.III]: طيف DRX للمسحوق المطعم بـ 15%Ce و المكلس عند 400°C و 600°C

من تحليل طيفي الانعراج الموضحين في الشكلين [13.III] و [14.III] للمسحوق المطعم بـ 5%Ce و 15%Ce على التوالي المكلسين في درجتي حرارة 400°C و 600°C نلاحظ أن شدة القمم تتزايد مع زيادة درجة الحرارة، بينما يتناقص عرض القمم للانعراج في منتصفها (FWHM).

1.1.2.III حساب حجم الحبيبات:

لحساب حجم الحبيبات بعد التطعيم نقوم بنفس الخطوات المتبعة في ZnO النقي باستعمال طريقة شرر، و النتائج المتحصل عليها مبينة في الجدول ادناه:

15%Ce		10%Ce		5%Ce		1%Ce		
D (nm)	$\beta(^{\circ})$							
10.5	0.7838	9.43	0.8767	-	-	-	-	400 C°
-	-	17.17	0.4827	-	-	15.02	0.5507	500 C°
26.28	0.3146	-	-	18.81	0.4396	-	-	600 C°

الجدول [6.III]: تغير حجم الحبيبات بتغير درجة الحرارة و نسبة التطعيم.

من خلال الجدول أعلاه نلاحظ أن حجم الحبيبات يتناسب طردياً مع درجة الحرارة و نسبة التطعيم.

III.2.1.2. حساب حجم الحبيبات للطور المشكل:

باستعمال علاقة شرر نقوم بحساب حجم الحبيبات لطور CeO_2 المتشكل عند التطعيم بـ (10%Ce و 15%Ce)

في $400^\circ C$ ، $500^\circ C$ ، $600^\circ C$ في (5%Ce و 15%Ce) و النتائج موضحة في الجدول [7.III]

15% Ce		10%Ce		5%Ce		CeO ₂
D (nm)	β (°)	D (nm)	β (°)	D (nm)	β (°)	
5.13	1.579	5.08	1.595	-	-	400°C
-	-	5.97	1.3601	-	-	500°C
10.06	0.763	-	-	10.08	0.748	600°C

الجدول [7.III]: تغير حجم الحبيبات لطور CeO_2 المتشكل عند التطعيم بتغير درجة الحرارة و نسبة التطعيم.

III.2.1.2.3. حساب الثوابت البلورية:

باستعمال العلاقة (4 - II) نقوم بحساب الثوابت الشبكية البلورية لـ ZnO المطعم بـ Ce بنسب مختلفة مع تغير درجة

الحرارة و الجدول [8.III] يلخص النتائج.

15%Ce		10%Ce		5%Ce		1%Ce		
c (Å)	a (Å)							
5.220	3.253	5.219	3.263	-	-	-	-	400 °C
-	-	5.220	3.253	-	-	5.220	3.244	500 °C
5.208	3.244	-	-	5.205	3.254	-	-	600 °C

الجدول [8.III]: تغيرات الثوابت البلورية مع تغير درجة الحرارة و نسبة التطعيم.

بعد مقارنة قيم ثوابت الشبكة المتحصل عليها مع بطاقة (JCPDS) لأكسيد الزنك يلاحظ أن كل ثوابت الشبكة (a)

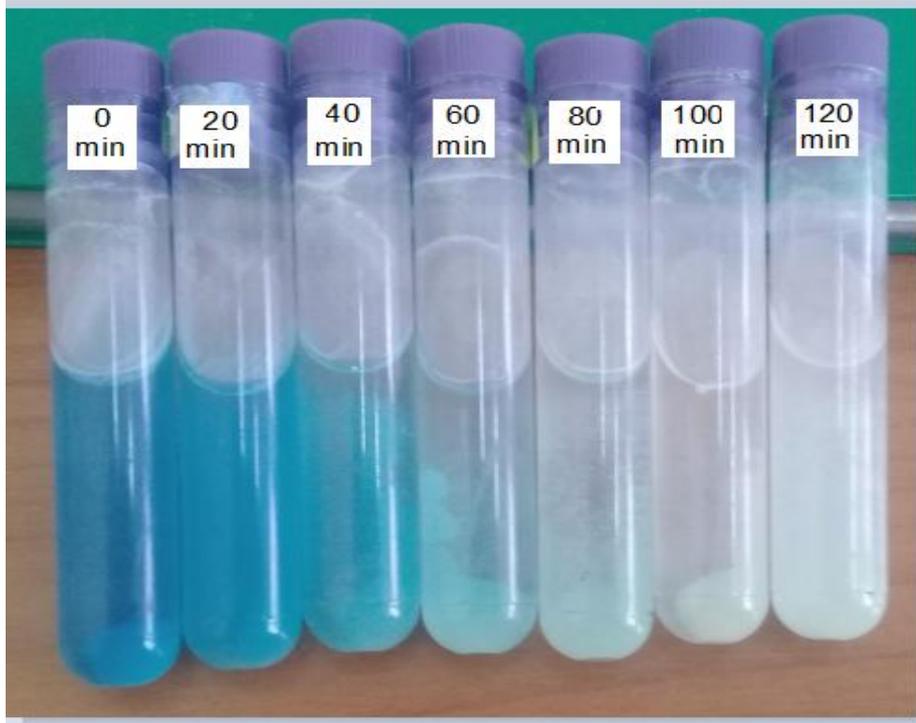
و (c) مقارنة للقيم النظرية حيث قيم (a = 3.249 (Å) و (c = 5.206 (Å) تزداد وتنقص كما يتضح في الجدول

[8.III]. وهو ما يعني أن Ce له تأثيرات على التركيب البلوري.

III.3 التحفيز الضوئي:

• طريقة العمل:

تم تحضير محلول الأزرق الميثيلين عن طريق إذابة 15mg من مسحوق الأزرق الميثيلين الصلب في 1L من الماء المقطر. نأخذ سبع أنابيب اختبار، وفي كل أنبوب نضع 4ml من محلول الأزرق الميثيلين و 15.8mg من العينة ، بحيث في كل مرة نغير في درجة الحرارة ونسبة التطعيم. يتم حجب أنبوب واحد عن الضوء، الأنابيب الباقية توضع تحت أشعة الشمس لمدة 120 دقيقة في فترات الظهيرة لضمان الأشعة فوق البنفسجية، وفي كل 20 دقيقة نقوم بسحب أنبوب و حجبه عن الضوء. الشكل [15.III] يوضح نتائج عملية التحفيز الضوئي.

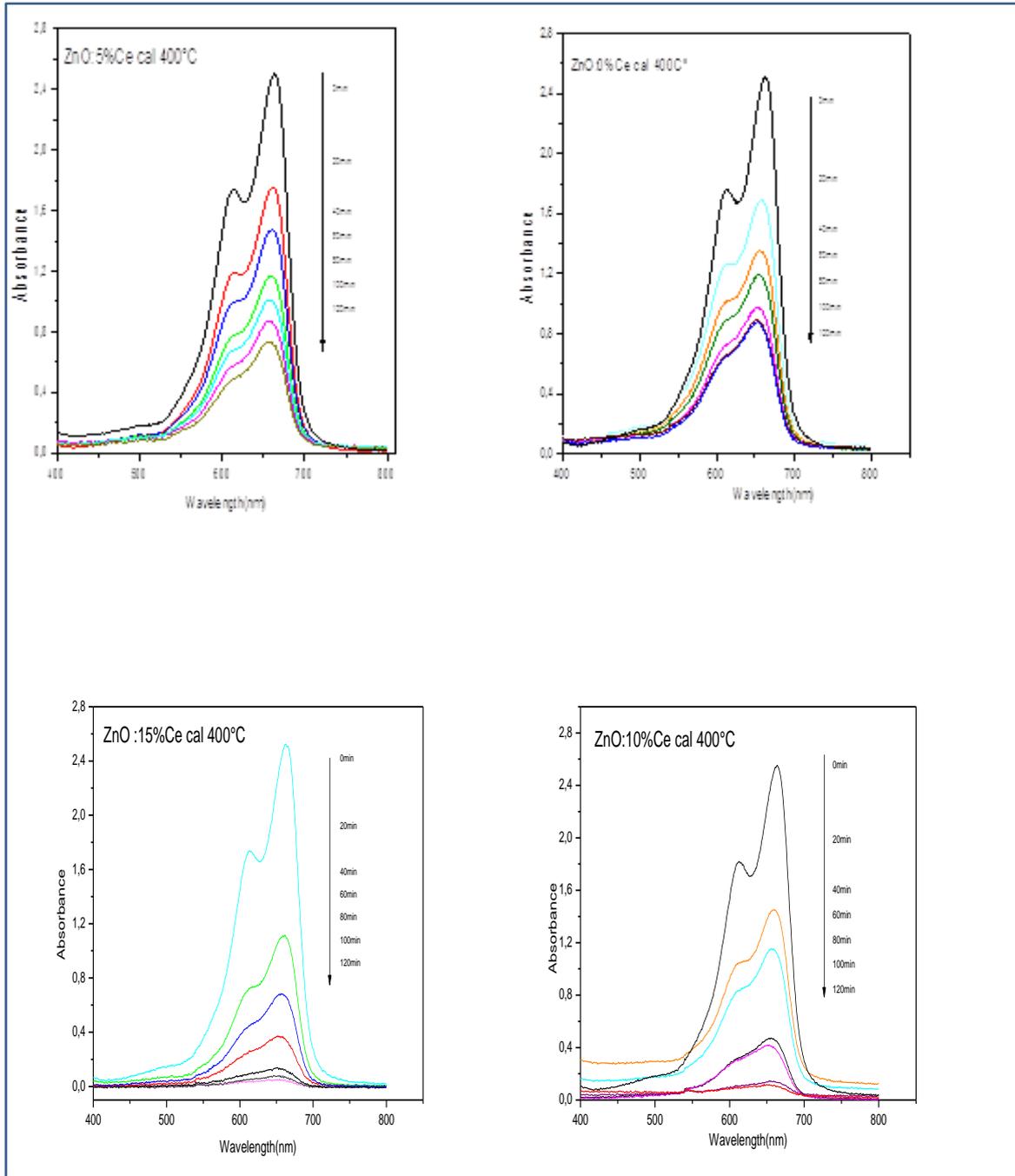


الشكل [15.III]: نتائج عملية التحفيز الضوئي بعد 120 دقيقة.

من الشكل [15.III] نلاحظ أن أثناء عملية التحفيز الضوئي نلاحظ زوال اللون الأزرق مع مرور الوقت للعينات إلى أن يصبح لون المحلول شفاف. هذا دليل على تدهور حالة صبغة MB تحت أشعة الشمس و المساحيق المحفزة.

• الامتصاصية:

يمثل الشكل [16.III] الامتصاصية لصبغة MB بدلالة طول الموجة ZnO النقي و المطعم بالسيريوم بنسب مختلفة و المكلسن عند 400°C.

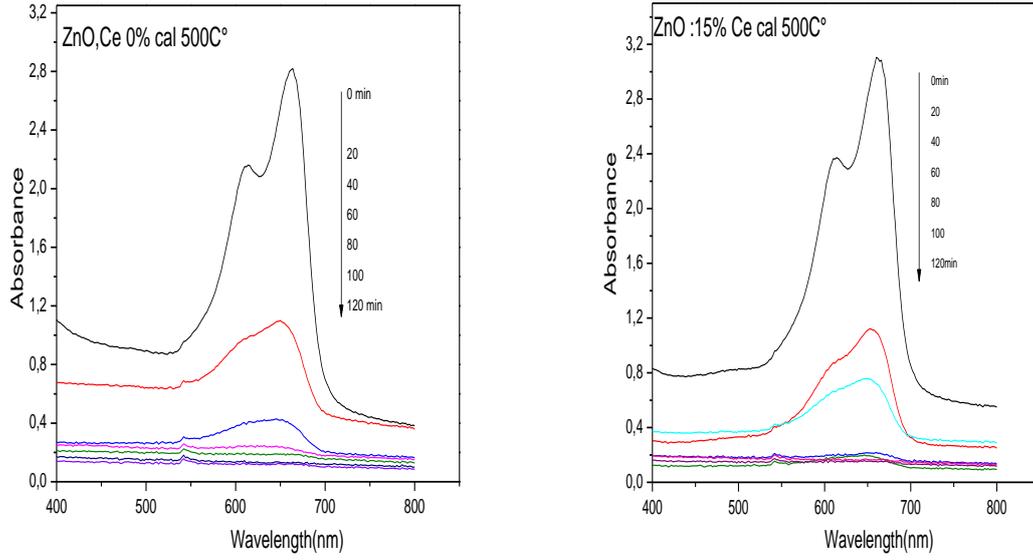


الشكل [16.III]: منحنيات طيف الامتصاص بدلالة طول الموجة ZnO النقي والمطعم في درجة الكلسنة 400°C.

من خلال الشكل [16.III] نلاحظ تناقص في الامتصاصية مع مرور زمن التحفيز الضوئي في كل من العينات بدلالة طول الموجة، في حين أن نسبة التدهور تنخفض بشكل ملحوظ عند التطعيم بـ 15%Ce مقارنة بالعينات المدروسة في 400°C. إذ أن هذا التناقص مرتبط بنسبة التطعيم فكلما زادت نسبة التطعيم كان تناقص الامتصاصية أسرع.

يمثل الشكل [17.III] منحنيان طيف الامتصاص بدلالة طول الموجة ZnO النقي و المطعم بالسيريوم بنسبة

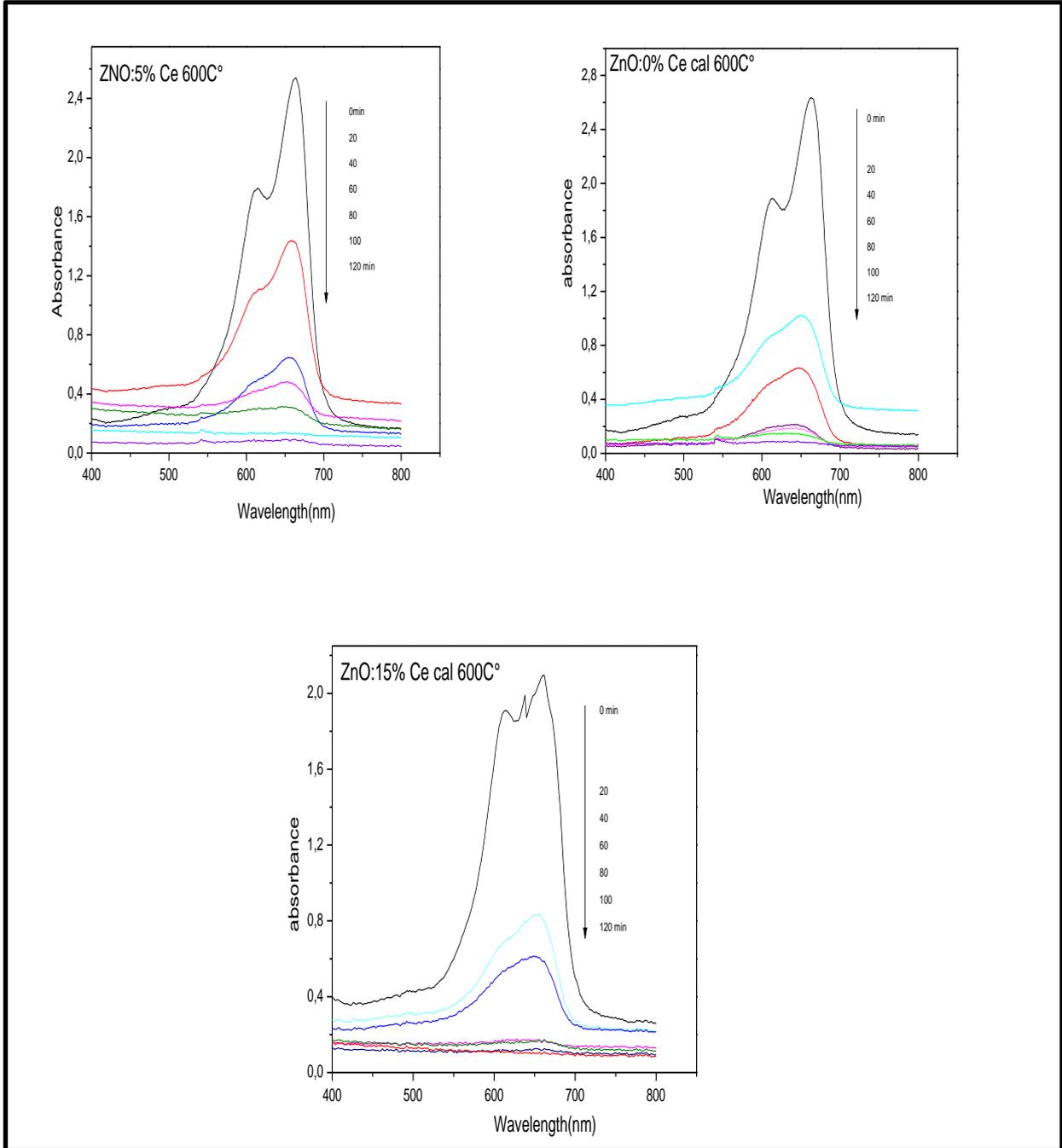
0%Ce و 15%Ce المكلسين عند 500°C.



الشكل [17.III]: منحنيات طيف الامتصاص بدلالة طول الموجة ZnO النقي والمطعم في درجة الكلسنة 500°C .

نلاحظ تناقص في الامتصاصية مع مرور زمن عملية التحفيز الضوئي بدلالة طول الموجة، وهذا التناقص راجع إلى تدهور حالة صبغة MB، إذ أن تناقص الامتصاصية تكون بشكل تام عند 15% Ce حوالي ساعة بالمقابل عند 0% Ce تكون خلال 100 دقيقة.

يمثل الشكل [18.III] طيف الامتصاصية لصبغة MB بدلالة طول الموجة ZnO النقي و المطعم بالسيريوم بنسب مختلفة و المكلسنة عند 600°C .



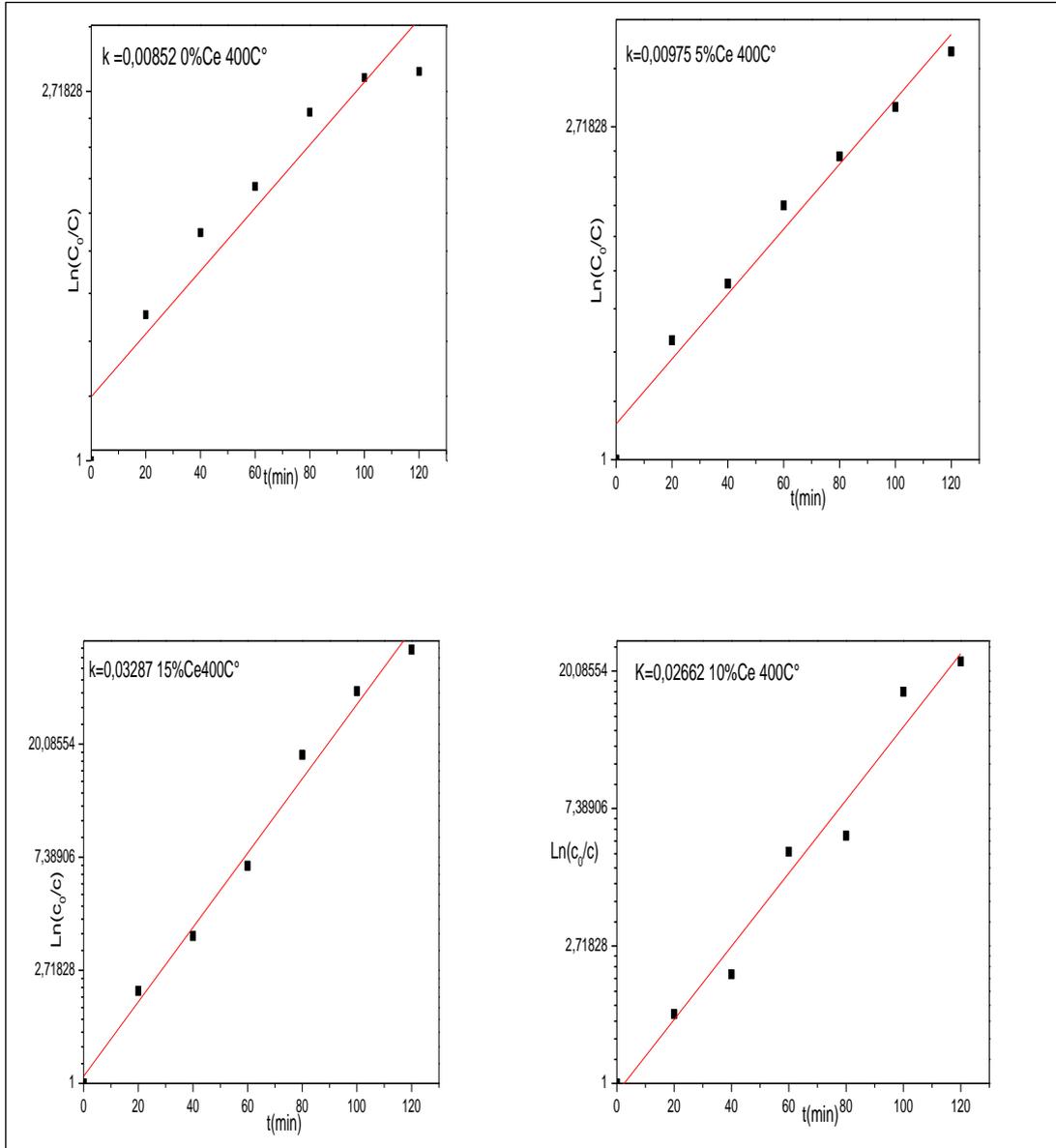
الشكل [18.III]: منحنيات طيف الامتصاص بدلالة طول الموجة لـ ZnO النقي والمطعم في درجة الكلسنة 600°C .

نلاحظ من الشكل [18.III] تناقص الامتصاصية بدلالة طول الموجة مع مرور الزمن أثناء التحفيز الضوئي، في المقابل نلاحظ انخفاض سريع في الامتصاصية عند 0% Ce مقارنة عند 5% Ce أما عند 15% Ce فكان انخفاض الامتصاصية سريع مقارنة بهما. إذ أن تدهور حالة MB يكون بشكل تام عند $(600^{\circ}\text{C}/15\%\text{Ce})$ خلال ساعة على العكس عند $(600^{\circ}\text{C}$ و 0%Ce و 5%Ce) تكون خلال 100 دقيقة.

- بمقارنة الأشكال [16.III] و [17.III] و [18.III] نستنتج أن المزج بين أكسيد الزنك و السيريوم يعطي فعالية كبيرة في عملية التحفيز الضوئي، وكذلك درجة الكلسنة لها تأثير على الامتصاصية فكلما كانت درجة الكلسنة أعلى كانت الامتصاصية أكبر.
- لوحظ انه بعد رسم منحنيات طيف الامتصاص بدلالة طول الموجة أن تركيز المحلول C يتناقص بطريقة اسية مع الزمن وفق العلاقة التالية:

$$C(t) = C_0 e^{-kt}$$

- و الشكل [19 . III] يمثل منحنيات تغير لوغاريتم التركيز بدلالة الزمن للعينات المدروسة و المكلسنة في 400C° و المطعمة بـ (0%Ce ، 5%Ce، 10%Ce ، 15%Ce)



الشكل [19.III] تغير لوغاريتم التركيز بدلالة الزمن للعينات المكلسنة في 400C° و المطعمة بنسب مختلفة.

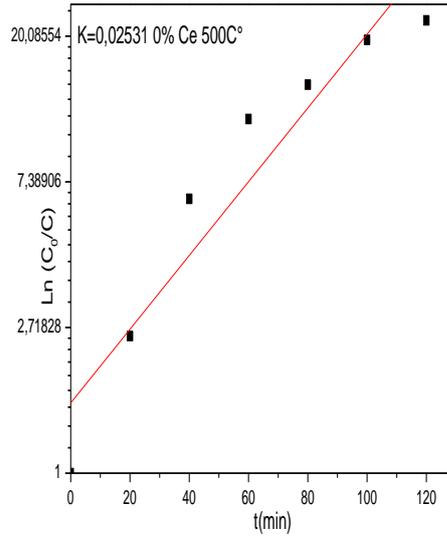
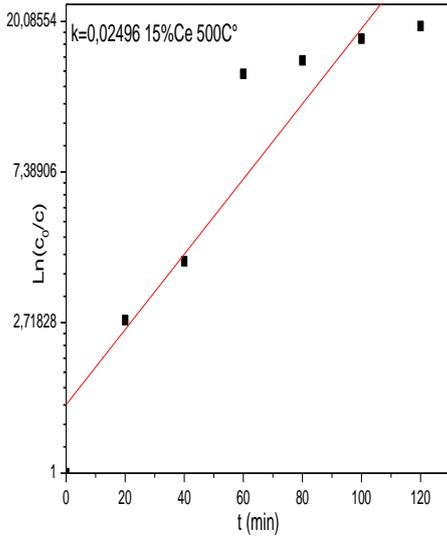
من خلال الشكل [19.III] نلاحظ زيادة الميل الذي يمثل سرعة التحلل بدلالة الزمن في كل نسبة تطعيم، إذ أن

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt$$

هذه الزيادة تكون على شكل دالة خطية معادتها من الشكل

الشكل [20 . III] يمثل منحنى تغير لوغاريتم التركيز بدلالة الزمن للعينات المدروسة و المكسنة في 500°C

والمطعمة بـ (0%Ce ، 15%Ce).

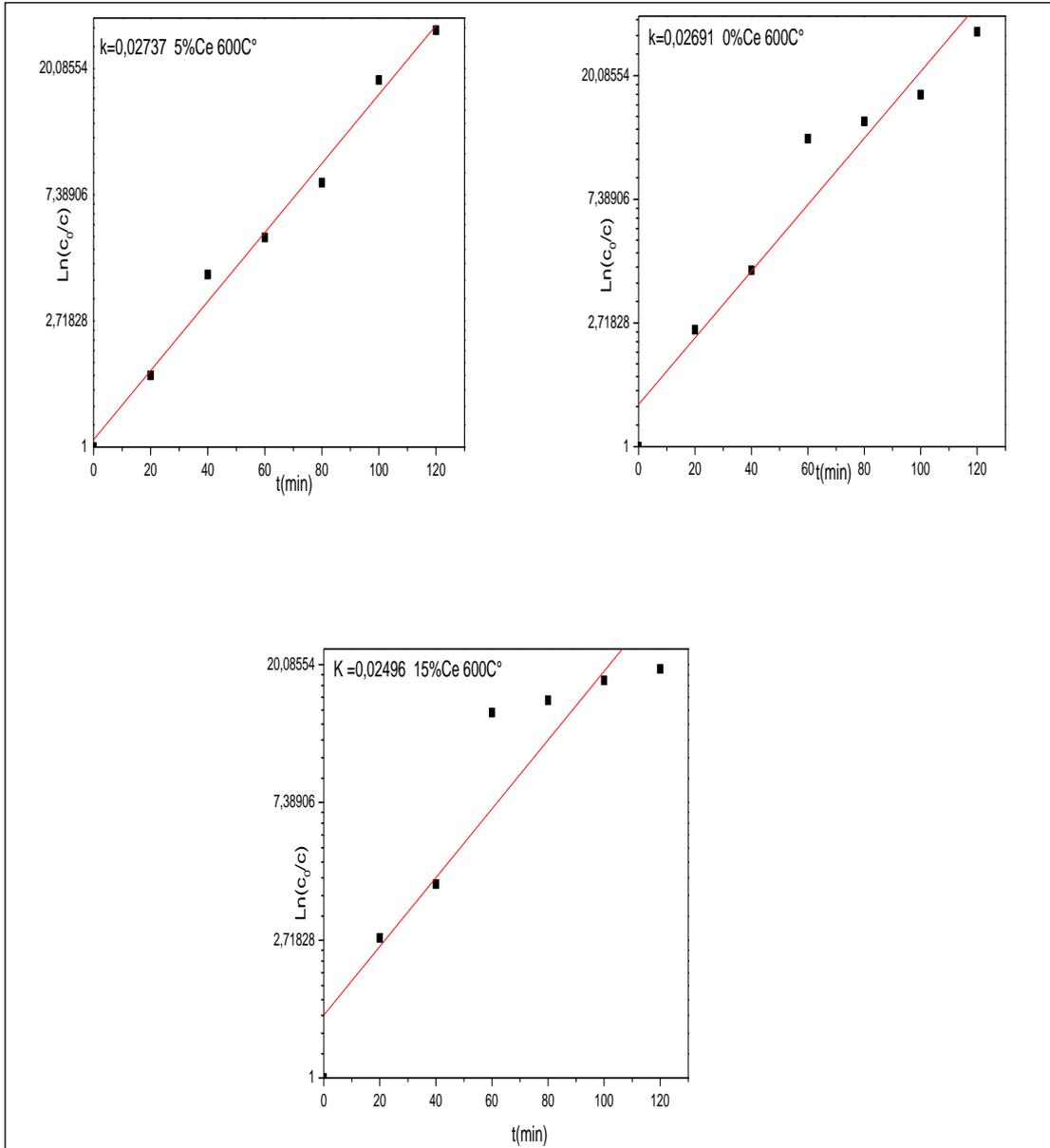


الشكل [20.III]: تغير اللوغاريتم التركيز بدلالة الزمن.

من خلال الشكل [20.III] نلاحظ أن تغير ميل المنحنيان بدلالة الزمن لا يتوافق مع الدالة الخطية.

الشكل [21.III] يمثل منحنيات تغير اللوغاريتم التركيز بدلالة الزمن للعينات المدروسة عند 600°C و المطعمة

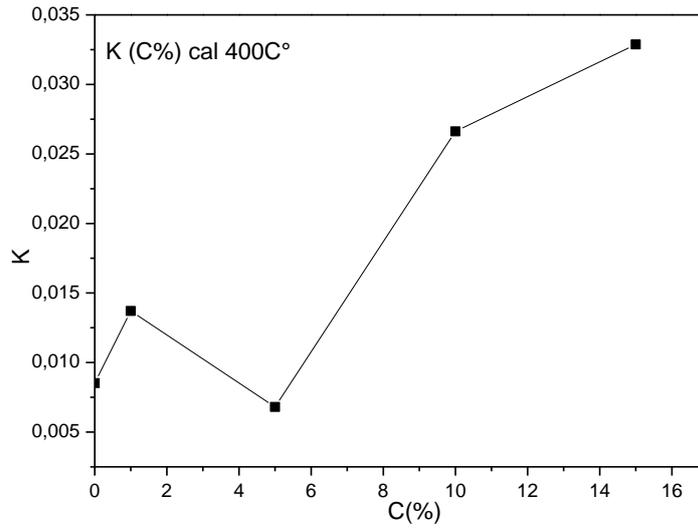
بنسب مختلفة.



الشكل [21.111]: تغير اللوغاريتم التركيز بدلالة الزمن للعينات المكلسنة عند 600°C و المطعمة بنسب مختلفة.

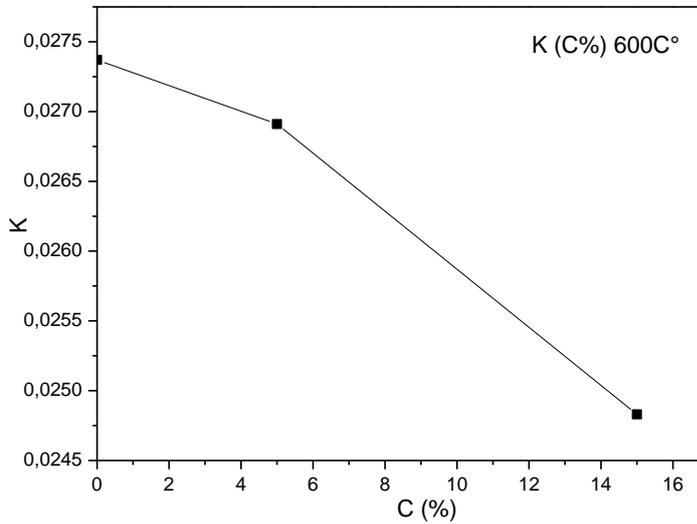
نلاحظ من خلال هذا الشكل أن تغير المنحنيان للعينة المدروسة عند 600°C و المطعمة بنسبة 0% Ce و 15% Ce بدلالة الزمن غير متوافقة مع الدالة الخطية على عكس تغير منحني الميل للعينة المطعمة عند 5% Ce يكون تغيرها على شكل دالة خطية.

لدراسة تأثير سرعة تحلل (الميل) بدلالة التطعيم، يجب رسم المنحنيين التاليين.



الشكل [22.III]: منحنى تغير الميل (سرعة التحلل) بدلالة نسبة التطعيم عند $400C^{\circ}$.

من خلال الشكل نلاحظ أن سرعة التحلل تزداد من 0%Ce إلى 1%Ce ثم تنخفض عند 5%Ce لتزداد من جديد مع زيادة نسبة التطعيم.



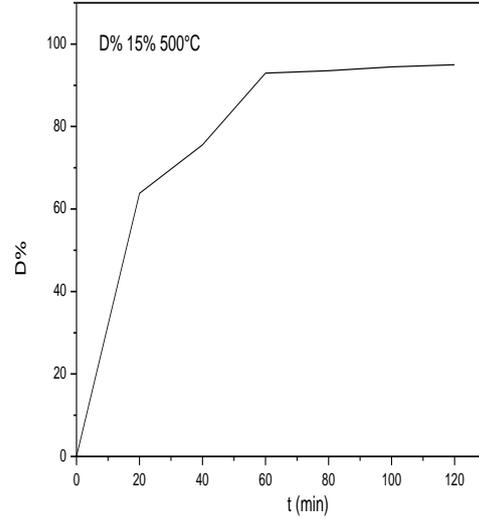
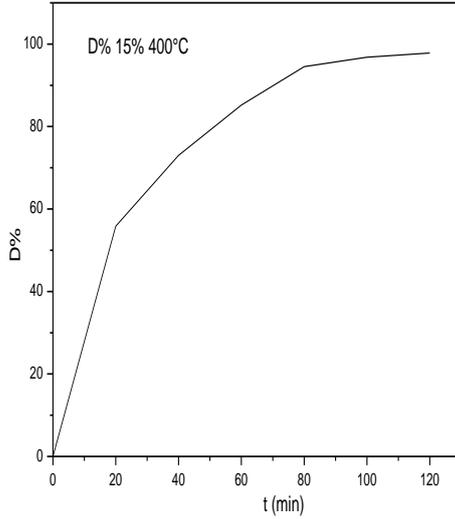
الشكل [23.III]: منحنى تغير الميل (سرعة التحلل) بدلالة نسبة التطعيم عند $600C^{\circ}$.

عند درجة الكلسنة 600 درجة مئوية نلاحظ ارتفاع في نسبة التحلل من 0% إلى 5% ثم انخفاضها من 5% إلى 15%.

○ نسبة التحلل:

لرسم منحنى نسبة تحلل (تدهور) (D%) للصبغة يجب استعمال العلاقة التالية:

$$D\% = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100$$



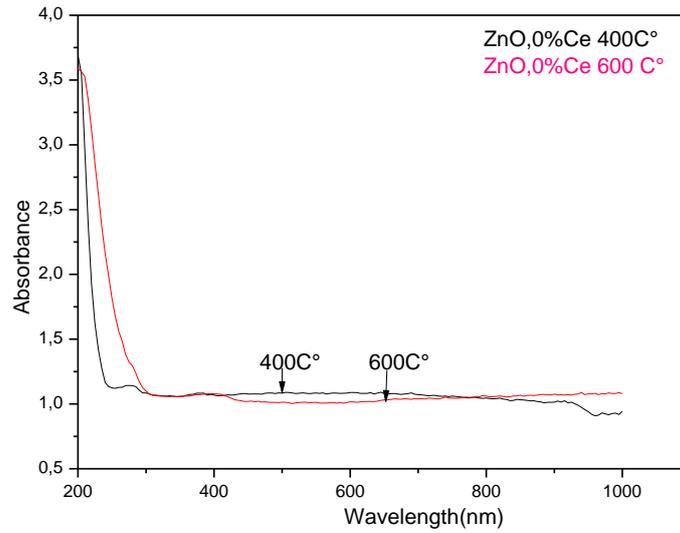
الشكل [23.III]: نسبة تحلل الصبغة بدلالة الزمن عند 15%Ce في 400°C و 500°C

نلاحظ في كلا الدرجتين أن سرعة نسبة التحلل كانت خلال 20 دقيقة الأولى متزايدة بسرعة فائقة بدلالة الزمن أما بالنسبة للعينة المكلستنة عند 400°C تستمر في تزايد بسرعة اقل، أما بالنسبة للعينة المكلستنة عند 600°C نلاحظ تزايد نسبة التحلل بنسبة اقل إلى أن تثبت خلال ساعة وهذا يدل على التحلل التام للصبغ في هذه العينة تام خلال ساعة.

4.III. مطيافية الإشعاعات فوق البنفسجية-المرئية:

● طريقة التحضير

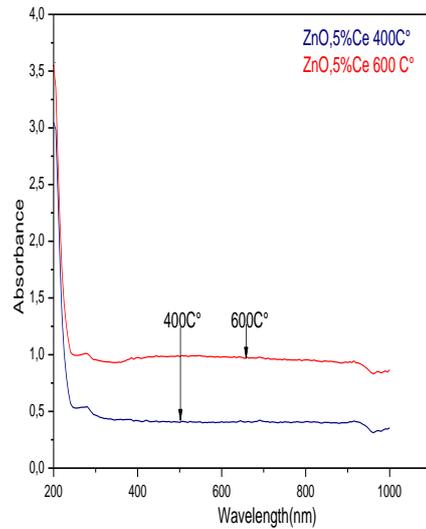
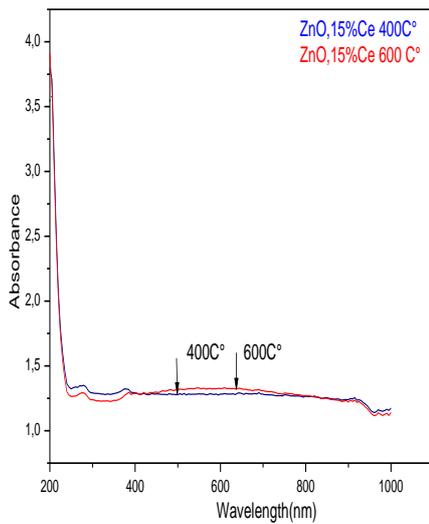
نمزج 5mg من مسحوق (ZnO,Ce) مع 5ml من Ethyléneglycol (صيغته $C_2H_6O_2$ كتلته المولية 62.07g/mol). الشكل [23.III] يمثل تغير الامتصاصية بدلالة طول الموجة للعينة بنسبة تطعيم 0% المكلستنة عند 400°C و 600°C.



الشكل [23.III]: تغير الامتصاصية بدلالة طول الموجة مع تغير درجة الكلسنة.

نلاحظ من خلال الشكل [23.III] ظهور عتبة امتصاص أساسي عند 3.8 عند طول موجة حوالي 249.22nm بالإضافة إلى امتصاص ثانوي حوالي 1.24 عند طول موجة حوالي 400nm عند درجة الكلسنة 400°C، أما عند درجة الكلسنة 600°C نلاحظ ظهور امتصاص أساسي حوالي 3.68 عند طول موجة حوالي 304.32nm بالإضافة إلى امتصاص ثانوي حوالي 1.18 عند طول موجة حوالي 431nm.

• يوضح الشكل [24.III] تغير الامتصاصية بدلالة طول الموجة مع تغير درجة الحرارة ونسبة التطعيم



الشكل [24.III]: تغير طول الموجة بدلالة الامتصاصية للعينة المطعمة مع تغير نسب تطعيم ودرجة الكلسنة.

إذ نلاحظ من هذا الشكل أن العينة المطعمة بـ 5%Ce لها عتبة امتصاص أساسي قيمتها 3 عند 400°C و 3.5 عند 600°C وفق أطوال موجة حوالي 227.83 nm و 249.69 nm على الترتيب. و عتبة امتصاص ثانوي عند 1.12 و 0.67 وفق الطول الموجي حوالي 439.55 nm عند 400°C و 600°C على الترتيب، في المقابل العينة المطعمة بـ 15%Ce فنلاحظ ظهور عتبة امتصاصين الأولي أساسي قيمتها 4 عند 400°C و 3.83 عند 600°C بطول الموجة 239.42 nm في كلتا الدرجتين و الثانية ثانوية قيمتها 1.35 بطول موجة حوالي 423.82 nm في 400°C ، و عتبة امتصاص ثانوية قيمتها عند 600°C قيمتها 1.28 ذات طول موجي قيمته 400 nm. و عتبة امتصاص واحدة لـ CeO_2 عن قيمتها 1.32 بطول موجة 274 nm حوالي 501.88 في كلتا الدرجتين. صف إلى ذلك أننا نلاحظ أنه عند التطعيم بنسبة 15%Ce و 0%Ce نلاحظ تطابق المنحنيين تقريبا رغم تغير درجة الحرارة أما عند التطعيم بنسبة 5%Ce نلاحظ أن قيمة الامتصاص عند 600°C تكون أكثر من قيمته عند 400°C .

5.III الخاتمة:

سمحت لنا تقنية الترسيب المساعد بتحضير مسحوق أكسيد الزنك النقي والمطعم بالسيريوم بحبيبات نانومترية. التطعيم بنسب عالية من عنصر السيريوم أدى إلى تكوين طور أكسيد السيريوم.

الاستنتاج العام

الاستنتاج العام

قمنا في هذا العمل بتحضير مسحوق أكسيد الزنك النقي بحبيبات نانومترية باستعمال طريقة الترسيب المساعد. ودرسنا تأثير تطعيم هذا الأكسيد بعنصر السيريوم بنسب متغيرة. طرق التحليل المستعملة في هذه الدراسة هي:

✓ انعراج الأشعة السينية DRX.

✓ التحفيز الضوئي

✓ مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية UV-VIS

• بينت تقنية انعراج الأشعة السينية أن المسحوق المحصل عليه دون المعالجة الحرارية ليس هو أكسيد الزنك النقي. غير أن كلسنة المسحوق عند درجة حرارة تساوي 400°C أدت إلى تكوين أكسيد الزنك السداسي من نوع Wurtzite بأبعاد نانومترية. الكلسنة في درجة الحرارة أعلى (600°C) أدت إلى تبلور العينة بشكل جيد وكذلك زيادة متوسط حجم الحبيبات.

• التطعيم بعنصر السيريوم أدى إلى:

✓ عدم ظهور أي طور عدا الطور الأكسيد ZnO السداسي عند التطعيم بـ 1% Ce.

✓ ظهور طور CeO_2 عند التطعيم بـ 5% Ce و تعدد انعكاساته مع زيادة درجة التطعيم.

✓ تناسب طردي بين حجم الحبيبات المتوسط ودرجة الكلسنة ونسبة التطعيم.

• بينت تقنية التحفيز الضوئي:

✓ تدهور حالة MB تحت أشعة الشمس بوجود المسحوق مع مرور الزمن.

✓ المزج بين أكسيد الزنك و السيريوم تعطي فعالية كبيرة في عملية التحفيز الضوئي.

✓ الامتصاصية تزداد بزيادة درجة الكلسنة.

✓ تغير لوغاريتم التركيز بدلالة الزمن للعينات المدروسة يكون على شكل دالة خطية تحقق العلاقة التالية:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt$$

• بينت تقنية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية (UV-VIS) أن:

✓ ظهور عتبة امتصاص أساسي للطور CeO_2 للعينة المطعمة بـ 15% Ce.

✓ عند العينة النقية والمطعمة بنسب كبيرة فان درجة الكلسنة لا تؤثر عليها.

✓ عند العينة المطعمة بنسب صغيرة فان لدرجة الكلسنة لها تأثير عليها.

المراجع

- [1] C.Klingshirn, Phys. Stat. Sol. B71 (1975) 547.
- [2] Z. ling, C. Leoch, R. Freer, Heterojunctiongassenors for environmental NO₂ and CO₂ monitoring, J .Eur. Ceram. Soc. 21 (2001) 1977-1980.
- [3] I. Yasuhiro, 'Epitaxial Growth of Aluminum-Doped Zinc Oxide Films on (11-0) Oriented Sapphire Substrates', Journal of Crystal Growth, Vol. 116, N°3-4, pp.357-363,1992.
- [4] .Introduction to Nanomaterial, H. Hofmann Powder Technology Laboration IMX ,Version 1 Spte 2009.
- [5] P. Uikey, Dr.K.Vishwakarma," Review of Zinc oxide (ZnO) nanoparticles Applications and properties", international journal of emerging technology in computer science and electronics(IJETCSE), vol.21, no. 2, April 2016.
- [6] R.A.T.P.Rupasinghe,"Dissolution and aggregation of Zinc oxide nanoparticels at circumneutral PH A study of size effects the presence and absence of citric Acid", the university of Iowa, A thesis submitted in partical fulfillment of the requirements for the Master of science, july2011.
- [7] Benelmadjat Hanane, « Elaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométrique de semi-conducteurs », thèse de magister, université mentouri de constantine (2007).
- [8] A. Elkaien,"contribution au développement des Matériaux nano-composites à base de ZnO et polymère", présenté pour obtenir le diplôme de Magister en physique, spécialité, sciences des matériaux, université des frere Mentouri constantine.
- [9] T. Aoki, Shimizu, A. Miyake, A. Nakammura, Y. Hatanaka, physicalstatusodi b ; 229, 2, 911 (2001).
- [10] D. R. Lide, "Chemical Rubber Company", Hand Book Of Chemistry And Physics, Crc Press, Bocaraton, Florida, Usa ,7th Edition, (1996).
- [11] S. Faÿ, Thèse de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (2003).
- [12] T. R. , Rubin ; J.G. , Calvert ;G. T. , Tankin ;WW., MacNevin]. Am. Chem. Soc. 1953,75,2850.
- [13] U. Rossler, Phys . Rev., (1969),184, 733.
- [14] N. Bouhssira, "Elaboration Des Films Minces D'oxyde De Zinc Par Evaporation Et Par Pulverisation Magnetron Et Etude De Leurs Proprietes", Thèse De Doctorat, Universite Constantine 1, (2013).
- [15] H. Sefardjella , " Propriétés Opto-Electriques Des Films Minces Du Dioxyde D'étain",These De Doctort, Université 20 Aout 1955- Skikda, (2015).

- [16] K. Ramamoorthy, M. Arivanandhan, K. Sankaranarayanan, C. Sanjeeviraja, "Materials Chemistry And Physics", Vol 85 , P 257, (2004).
- [17] J. X. Wang, X. W. Sun, Y. Yang, Y. C. Lee, O. K. Tan, L. Vayssieres , Nanotechnology , Vol 17 , (2006).
- [18] C. Tropis, " Couches Minces D'oxydes Spinelles Et De Nanocomposites Spinnelle - Cuo A Propriétés Propriétés Semi-Conductrices Destinées A La Réalisation De Capteurs De Gaz " , Thèse De Doctorat, Université Toulouse Iii - Paul Abatier, (2009).
- [19] A. Douayar , " Contribution A L'étude Des Propriétés Structurales, Optiques Et Electriques Des Minces De L'oxyde De Zinc (ZnO) Dope(Fluor, Indium, Aluminium Et Néodyme) " Thèse De Doctorat, Université Mohammed V – Agdal , (2013).
- [20] OUZAOUIT.K, Thèse de Doctorat, l'Université du Sud Toulon Var en co-tutelle avec L'Université Ibn Zohr d'Agadir (2007).
- [21] Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.-L. Gardette, Euro. Polym. J. 38 (2002) 1349-1363.
- [22] Y.-W. Zhang, R. Si, C.-S. Lia, C.-H. Yan, C.-X. Xiao, Y. Kou, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 10159-67.
- [23] V. Janicki, H. Zorc, Thin Solid Films 413 (2002) 198-202.
- [24] R.P. Netterfield, W.G. Sainty, P.J. Martin, H.S.S., Applied Optics 24- 14 (1985) 2264-67.
- [25] B.V.Kumar et al, "ZnO nanoparticle as catalyst for Efficient Green one-pot Synthèses of coumarines Through Knoevenagel Condensation", Journal of chemical sciences, vol.123, no.5, pp.645-621,2011.
- [26] Monty Ctlaude J. A. 1994 ; Hadjipanayis G. C. et Siegel R.W. ; 1993.
- [27] D. S. Bae, K. S. Han, S.H.Choi, Solid State I109 (1998) 239-404.
- [28] LU. Wensheng, dissertation : synthesis of nanosized BaSnO₃ powders. Saardrucken.2002.
- [29] Pooja Dhiman , " Synthesis and Characterization of Fe and Fe-Ni co-doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductor", Department Of Physics , Himachal Pradesh University, SHIMLA-171005 ,(2012).
- [30] Cullity B.D, " Elements of X-raf Diffraction", Second Edition, Addition Wesley, London, 1978.
- [31] C.F. Cline, D.R.Stephens, J. Appl. Phys. 36(1965)2869.
- [32] Vincent Maget, (2005), Développement de méthode de traitement de signaux spectroscopiques : estimation de ligne de base et du spectre de raie, Univ Henri Poincaré Nancy 1 p20-21.

[33] H. Benelmadjat « Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés » thèse de doctorat, Université de Mentouriconstantine (2011).

[34] ف. خلفاوي، "تحديد خصائص أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالكوبالت" (CO)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة حمه لخضر، الوادي (2018).

[34] سميحة بضياف، "مذكرة الماستر"، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2012).

[35] M.I. Litter, Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems, Applied Catalysis B, Environmental. 23, (1999), 89-114.

[36] B. Neppolian., Choi .H. C, Shankar .M. V, Banumathi Arabindoo, Murugesan V, Semiconductorassisted photodégradation of textile dye, reactive red 2 by ZnO in aqueous solution.Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management,(2002).

[37] K. M. Reza, A.S.W Kurny, F. Gulshan, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2 : a review, Appl. Water Sci. 7(2017) 1569–1578.

[39] B.K Avasarala, S.R Tirukkavalluri, S. Bojja, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of alkaline earth metal doped titania, Indian J Chem49A (2010) 1189–1196

[40] R. Djellabi, Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels, thèse de doctorat université Badji Mokhtar-Annaba, (2015)

[41] Rajamanickam D, Shanthi M. Photocatalytic degradation of an organic pollutant by zinc oxide – solar process. Arab J Chem 2016;9:S1858–S1868. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.05.006>.

[42] Rauf MA, Ashraf SS. Fundamental principles and application of heterogeneous Photocatalytic degradation of dyes in solution. Chem Eng J 2009;151:10–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.026>

[43] N. Bouanimba, Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photo catalytique de polluants organique en solution, Diplôme de Magister, Université Mentouri Constantine- Algérie,2009

ملخص:

تضمن هذا العمل تحضير مسحوق نانومتري لأكسيد الزنك النقي والمطعم بعنصر السيريوم. الطريقة المستعملة في التحضير كانت طريقة الترسيب المساعد في درجة حرارة الغرفة انطلاقاً من نترات الزنك كمصدر للزنك. طرق التحليل التي اتبعناها في تحليل عيناتنا هي: انعراج الأشعة السينية و التي من خلالها تبين لنا أن أكسيد الزنك النقي و المطعم المتحصل عليه متعدد البلورات و بنيته سداسية من نوع Wurtzite، و بأبعاد نانو مترية. تقنية التحفيز الضوئي التي سمحت لنا دراسة تدهور حالة الأزرق الميثيلين بواسطة عيناتنا المحضرة و التي من خلالها تبين أن النشاط التحفيزي عالي حيث تدهورت حالة الصبغة للأزرق الميثيلين تماما خاصة في العينة المطعمة بنسبة كبيرة و المكسنة في درجة حرارة أعلى، مما يؤكد أن أكسيد الزنك و أكسيد السيريوم محفزان ضوئيان أساسيان. طريقة التحليل الأشعة فوق البنفسجية-المرئية من خلال تسجيل طيف الامتصاص لمدى الأطوال الموجية تبين لنا ظهور موجة الامتصاص الأساسي لأكسيد الزنك في كل العينات، بالإضافة إلى موجة امتصاص تعود لأكسيد السيريوم في العينة المطعمة بنسبة كبيرة. الكلمات المفتاحية: أكسيد الزنك، مساحيق نانومترية، السيريوم، الترسيب المساعد، انعراج الأشعة السينية، التحفيز الضوئي، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية.

Résumé :

Ce travail consiste en la préparation des nano-poudres d'oxyde de zinc pur et dopé de cérium. La méthode utilisée dans la préparation était la méthode co- précipitation, assistée à température ambiante à partir de nitrate de zinc comme source de zinc.

Les méthodes d'analyse que nous avons utilisées pour analyser nos échantillons sont :

La diffraction des rayons X, à travers laquelle il a été montré que l'oxyde de zinc pur et dopé obtenu est poly cristallin avec une structure hexagonale de type Wurtzite, de dimensions nanométriques.

Technique de photocatalysis qui nous a permis d'étudier la dégradation du bleu de méthylène par nos échantillons préparés et grâce à quoi il a été constaté que l'activité catalytique était élevée, car le colorant en bleu de méthylène s'est complètement dégradé en une heure pour l'échantillon est dopée en plus grande proportion et calciné à une température plus élevée. cela confirme que l'oxyde de zinc et l'oxyde de cérium sont des photocatalyseurs basiques.

Méthode d'analyse par spectre scopie UV-Visible en enregistrant le spectre d'absorption pour une gamme de longueurs d'onde, nous avons montré l'apparition de l'onde d'absorption primaire de l'oxyde de zinc dans tous les échantillons, en plus de l'onde d'absorption de l'oxyde de cérium dans l'échantillon est dopée en plus grande proportion.

Mots clés : l'oxyde de zinc , nano-poudres, cérium, co- précipitation, La diffraction des rayons X, photocatalyse, UV-Visible.