



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة محمد الصديق بن يحيى - جيجل -



كلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي
قسم الفيزياء

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر في الفيزياء

تخصص: فيزياء المواد

تحضير مسحوق أكسيد الزنك (M : Cu, Ag) M-ZnO

بأبعاد نانومترية واختبار نشاط التحفيز الضوئي له

من إعداد الطالبة :

مزن أمينة

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة :

رئيسا

جامعة جيجل

لعور عبد الغاني

مقررا

جامعة جيجل

طكوك الزاهي

ممتحنا

جامعة جيجل

بودريوع وردة

السنة الجامعية: 2022/2021

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي
خَلَقَ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضَ
وَالَّذِي يُضَوِّبُ الْمَوْتَى
إِنَّ رَبَّهُ لَسَدِيدٌ
إِلَىٰ عَرْشِهِ الرَّحِيمُ
الَّذِي يُخْرِجُ الْحَيَّ مِنَ الْمَوْتِ
وَيُخَوِّضُ الْمَوْتَىٰ مِنَ الْحَيِّ
وَهُوَ الْعَلِيمُ الْحَكِيمُ
الَّذِي يُنَزِّلُ الْمَطَرَ
وَهُوَ السَّمِيعُ الْبَصِيرُ
الَّذِي يُنَزِّلُ الْغَيْثَ
وَيُجْعَلُ لَكَ فِي كُلِّ مَسْجِدٍ
مِنَ الْمَسْجِدَاتِ وَهُوَ السَّمِيعُ
الْبَصِيرُ
الَّذِي يُنَزِّلُ الْغَيْثَ
وَيُجْعَلُ لَكَ فِي كُلِّ مَسْجِدٍ
مِنَ الْمَسْجِدَاتِ وَهُوَ السَّمِيعُ
الْبَصِيرُ
الَّذِي يُنَزِّلُ الْغَيْثَ
وَيُجْعَلُ لَكَ فِي كُلِّ مَسْجِدٍ
مِنَ الْمَسْجِدَاتِ وَهُوَ السَّمِيعُ
الْبَصِيرُ

الشكر والعرفان

بسم الله الرحمن الرحيم

"وماتوفيقي إلا بالله عليه توكلت وإليه أنيب"

صدق الله العظيم

الحمد لله حمدا كثيرا طيبا مبارك فيه، الحمد لله الذي وفقني وهذاني إلى إنجاز هذا العمل المتواضع وإتمامه.

إلى قرة عيني إلى من جعلت الجنة تحت أقدامها، إلى نبع الحنان... أمي حفظها الله ورعاها.
إلى من صب عرق جبينه ونحى ظهره، إلى من سهر على تربيتي وتعليجي... "أبي" أدامك الله
سندا لي.

إلى من تعجز الكلمات عن شكره، إلى من كان مرشدا و موجهها طيلة العمل... الأستاذ
الفاضل "طكوك الزاهي".

إلى من تقبل الاشراف ومناقشة هذا العمل الأساتذة الكرام "الأستاذة بودريوع وردة"

و "الأستاذ لعور عبد الغاني"

إلى أفراد عائلتي إلى صديقاتي، إلى من قدر تعبي وأدعمني

من قريب و من بعيد شكرا.

إهداء

أهدي ثمرة جهدي

إلى ينبوع العطاء الذي زرع في نفسي الطموح والمثابرة، إلى السيدة الرائعة
التي جعلتني أعانق الفرح كل يوم وتحملت عنائي وشقائي ... أبي وأمي
إلى من يحملون في عيونهم ذكريات طفولتي وكانوا سندا لي ودعمًا رغم
إخفاقاتي وانكساراتي عبد الله وعبد الرحمان

إلى من سعدت برفقتهم في دروب الحياة الحلوة والحزينة أخواتي الفاضلات
نبيلة، أسماء، مريم، زينب

إلى البراعم الصغيرة عيسى، محمد، لجين، رتال والكتكوتة تسنيم حفظهم الله
إلى من شاركتني بالعمل إيمان، ليندة ودعمتني بالأفكار نسرين
إلى كل أفراد العائلة دون استثناء

إلى من تحلو بالوفاء وتميزوا بالعطاء شبيلة وحنان، إلى كل طلبة قسم الفيزياء.
إلى كل من رحلوا عنا رحمكم الله ورزقكم فسيح جنانه

إلى من بنى لي قصرا من الأمل على بحيرة اليأس وشجعني بكلمة صادقة أو دعاء
صالح عن ظهر الغيب أثار دربي.



1.....مقدمة عامة:.....1

الفصل الأول: عموميات حول أكسيد الزنك وأكسيد النحاس

3.....1.1 مقدمة:.....I

3.....2.1 الأكاسيد المعدنية:.....I

3.....3.1 عموميات حول أكسيد الزنك:.....I

3.....1.3.1 تعريف أكسيد الزنك:.....I

6.....2.3.1 خصائص أكسيد الزنك:.....I

6.....1.2.3.1 الخصائص الضوئية:.....I

6.....2.2.3.1 الخصائص المجهرية:.....I

7.....3.2.3.1 الخصائص الكهربائية:.....I

7.....4.2.3.1 الخصائص الميكانيكية:.....I

7.....5.2.3.1 الخصائص الإلكترونية:.....I

8.....6.2.3.1 الخصائص الكهروإجهادية:.....I

8.....3.3.1 عيوب أكسيد الزنك:.....I

9.....4.1 تطبيقات أكسيد الزنك:.....I

9.....1.4.1 الخلايا الشمسية:.....I

10.....2.4.1 الحساسات البيولوجية والحساسات الغازية:.....I

10.....3.4.1 الثنائيات الباعثة للضوء:.....I

11.....4.4.1 الترانزستورات:.....I

12.....5.4.1 المجال الطبي:.....I

13.....5.1 عموميات حول أكسيد النحاس:.....I

13.....1.5.1 تعريف أكسيد النحاس:.....I

13.....2.5.1 خصائص أكسيد النحاس:.....I

14.....3.5.1 تطبيقات أكسيد النحاس:.....I

الفصل الثاني: طرق التحضير وتقنيات التحليل

16.....1.1 مقدمة:.....II

16: 2. تقنية النانو: II
16: 3. طرق تحضير المساحيق النانومترية: II
16: 1.3. الطرق الفيزيائية: II
16: 2. 3. II الطرق الكيميائية:
17: 1. 2. 3. II تقنية محلول – هلام:
17: 1. 1. 2. 3. II محاسن تقنية sol-gel:
17: 2. 1. 2. 3. II مساوي تقنية sol-gel :
17: 2. 2. 3. II طريقة الترسيب المساعد (Co-précipitation):
18: 1. 2. 2. 3. II إيجابيات وسلبيات طريقة الترسيب المساعد:
19: 4. II تقنيات التحليل:
19: 1. 4. II تقنية انعراج الإشعاعات السينية (DRX):
19: 1. 1. 4. II مبدأ عمل تقنية انعراج الإشعاعات السينية:
20: 2. 1. 4. II جهاز انعراج الإشعاعات السينية:
21: 3. 1. 4. II تحديد الخصائص البنيوية باستعمال الاشعاعات السينية:
24: 2. 4. II المجهر الإلكتروني الماسح (Microscope électronique à balayage):
25: 2. 4. II مبدأ عمل المجهر الإلكتروني الماسح:
26: 3. 4. II مطيافية الأشعة فوق البنفسجية- المرئية (UV-Visible) :
26: 1. 3. 4. II مبدأ عمل مطيافية الأشعة فوق البنفسجية - المرئية:
28: 4. 4. II مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR) :
28: 1. 4. 4. II مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR):
29: 2. 4. 4. II جهاز الأشعة تحت الحمراء (FTIR):
30: 5. II تحفيز الضوئي:
30: 1. 5. II تعريف التحفيز الضوئي:
31: 2. 5. II كيف تتم عملية التحفيز الضوئي:
31: 3. 5. II العوامل المؤثرة على عملية التحفيز الضوئي:
32: 4. 5. II أساسيات وآليات التحفيز الضوئي لأكسيد الزنك:
33: 6. II أزرق الميثيلين Bleu de Méthylène:

الفصل الثالث: النتائج التجريبية والمناقشة

35	1.III مقدمة:
35	2.III تحضير مسحوق أكسيد الزنك:
35	1.2.III تحضير ZnO النقي:
36	2.2.III التحليل بواسطة إنعراج الإشعاعات السينية:
39	3.2.III تحضير أكسيد الزنك المطعم بعنصر النحاس:
41	1.3.2.III الدراسة بالإشعاعات السينية:
45	1.1.3.2.III حساب حجم الحبيبات وثوابت الشبكة لأكسيد الزنك بعد التطعيم وللطور المتشكل:
47	3.III التحفيز الضوئي:
53	4.III التطعيم بالفضة:
53	1.4.III تحضير أكسيد الزنك المطعم بعنصر الفضة:
58	5.III الخاتمة:
59	الاستنتاج العام:
60	المراجع:

مقدمة

مقدمة عامة:

لقد حدثت في السنوات الأخيرة ثورة حقيقية في فيزياء المواد، حينها توجهت اهتمامات الباحثين إلى الخصائص المدهشة التي تمنحها المواد بصفة عامة في حالتها النانومترية. فقد أخذت المواد النانومترية الأبعاد حيزا كبيرا من الاهتمام من جهة لخواصها الفريدة التي وجدت لها منفذا فسيحا في المجال التطبيقي ومن جهة أخرى لتطور طرق وتقنيات تحضيرها وتحليلها. تحظى الأكاسيد المعدنية نصف الناقل مثل TiO_2 ، SnO_2 ، ZnO و CeO_2 بكثير من الاهتمام والعناية نظرا لأهميتها الكبيرة في العديد من التطبيقات في مختلف المجالات كالإلكترونيات والبصريات، الخلايا الشمسية وشاشات العرض، بطاريات الليثيوم ذات القدرة العالية على تخزين الطاقة، المحسسات وفي الطب والبيولوجيا وفي مجال الحفاظ على البيئة والمحيط وعلاج الاختلالات التي تصيبهما [1] وخصوصا تطبيقات التحفيز الضوئي.

إن التوسع الصناعي والزراعي الهائلين يؤثران بشكل جلي ومقلق على المسطحات المائية وحتى المياه الجوفية بما يفرزانه من ملوثات عضوية، يصبح التخلص منها أمرا ضروريا وملحا للحفاظ على سلامة الكائن البشري خاصة وكوكب الأرض عامة ليبقى صالحا للحياة مع توالي الأجيال وتعاقب الحضارات.

تستعمل العديد من التقنيات الفيزيو-كيميائية والبيولوجية في مجال معالجة التلوث مثل الأكسدة الكيميائية، التصفية، الامتزاز وغيرها غير أنها مكلفة وحتى أنها محدودة النتائج. إن ظاهرة التحفيز الضوئي باستعمال الشمس كمصدر مشع تلقى اهتماما متزايدا كونها صديقة للبيئة من جهة وفي تناول اليد من جهة ثانية للقضاء على الملوثات العضوية وجعلها غير سامة أو أقل سمومية على الأقل.

بالرغم من أن أكسيد التيتانيوم يعتبر المحفز الضوئي الشهير فإن أكسيد الزنك له من الخصائص والميزات ما تمكنه من أن يحل مكانه وقد يتفوق عليه أحيانا [2]. إن نشاط التحفيز الضوئي للأكاسيد نصف الناقل يمكن التحكم فيه وتحسينه بالتطعيم بعناصر انتقالية وترابييات نادرة كما أشارت إليه أبحاث متعددة.

أكسيد الزنك (ZnO) من الأكاسيد المعدنية المميزة الغنية عن التعريف. فهو نصف ناقل مركب ينتمي إلى العائلة (II-VI)، له بنية بلورية مستقرة سداسية من النوع Wurtzite. يتميز بخواصه الإلكترونية-بصرية الفريدة واستقراره الحراري والكيميائي الجيد وكلفته المنخفضة ووفرته وعدم سميته وهو ما جعله يحظى باهتمام كبير من قبل كثير من المخابر وفرق البحث المنتشرة حول العالم. هو نصف ناقل من النوع n عادة له حزمة ممنوعة واسعة ومباشرة ($E_g(T = 300^{\circ}K) \cong 3.4 eV$)، وطاقة ربط

الإكسيتون الحر فيه عالية ($60meV$) [3] وكذا إمكانية بلوغ ناقلتيه الكهربائية مستويات عالية بتطعيم ملائم أو بطرق وشروط تحضير ومعالجات محددة. هذه المحاسن وأخرى كثيرة جعلته أكسيديا ناقلا شفافا مميذا. يستعمل أكسيد الزنك في العديد من المجالات التكنولوجية منها بالخصوص: الإلكترونيات الدقيقة، البصريات، الخلايا الشمسية وشاشات العرض، الاستشعار، التحفيز الضوئي وإنتاج الهيدروجين.

يشكل تحضير الأكسيد ZnO حلقة بالغة الأهمية في حلقات البحث حوله وتطويره. فمن المعروف أن الخواص الفيزيو-كيميائية تتأثر بشكل كبير بحجم حبيبات الأكسيد وشكلها وسطحه الفعال وهي بدورها تتأثر بطريقة تحضير الأكسيد والمعالجات الحرارية اللاحقة. لذلك فإن اختيار طريقة تحضير معينة يجب أن يستجيب لبعض المعايير التي أصبحت الآن أساسية في مفهوم نجاح أي تقنية من التقنيات. إن هذه المعايير ليست مرتبطة بخواص المنتج في حد ذاته فقط بل أيضا بالجانب الاقتصادي والبيئي وحتى الصحي للطريقة. تعتبر طريقة الترسيب المساعد من بين الطرق الجيدة المستعملة في تحضير مسحوق أكسيد الزنك سواء من ناحية بساطتها وكلفتها أو نوعية منتجها العالية [4].

يعتبر التطعيم الوسيلة الأمثل لتعديل وتحسين خواص نصف الناقل أو حتى تغييرها بشكل جذري وفي الاتجاه المرغوب. يستعمل التطعيم بشكل عام كوسيلة لتغيير البنية البلورية والبنية الإلكترونية وبنية الأسطح لنصف الناقل وذلك بحسب طبيعة المادة التي يتم التطعيم بها وشروط التحضير. من المواد التي عرفت اهتماما ملحوظا في هذا المجال المعادن الانتقالية التي تشكل قسما مميذا في الجدول الدوري للعناصر وكذا الترابيات النادرة. التطعيم بمواد تتميز بخواص معينة مميزة يسمح بتوسيع استخدام المادة الأم في مختلف المجالات التكنولوجية التي تتمدد يوما بعد يوم.

يدخل هذا البحث ضمن مسعى يهدف إلى تحضير مسحوق الأكسيد ZnO النقي والمطعم بعناصر من المعادن الانتقالية ودراسة التحفيز الضوئي له. تحضير العينات النقية والمطعمة كان باستعمال تقنية الترسيب المساعد. اختبر نشاط التحفيز الضوئي باستعمال أزرق الميثيلين كملون (صبغي) والإشعاعات الشمسية كوسيط منشط. لقد تمت صياغة العمل المنجز في أطروحة وفق ترتيب متناسق كان كما يلي:

- مقدمة عامة
- فصل أول يشتمل على دراسة مكتبية حول أكسيد الزنك تتضمن أهم خواصه وكذا تطبيقاته المتعددة في مختلف المجالات التكنولوجية مستنقاة من مراجع ذات صلة.
- فصل ثان شمل شرحا لكيفية تحضير المساحيق النانومترية ومختلف تقنيات التحليل المستعملة لمعرفة خصائص العينات. وكذا اختبار النشاط التحفيزي الضوئي لها.
- فصل ثالث خصص لعرض النتائج التجريبية ومناقشتها، واختتم هذا العمل بخاتمة شملت أهم النقاط والنتائج المتوصل إليها.

الفصل الأول:

عموميات حول أكسيد الزنك و أكسيد النحاس

I.1. مقدمة :

في هذا الفصل سنقدم لمحة وجيزة عن الأكاسيد المعدنية (Metallic oxides) مع ذكر بعض من تطبيقاتها، متبوعة بعموميات عن أكسيد الزنك وأكسيد النحاس كونه طوراً ثانوياً متوقع ظهوره، وتعداداً أهم الخصائص (البنية، كهربائية ضوئية إلكترونية....) لهما.

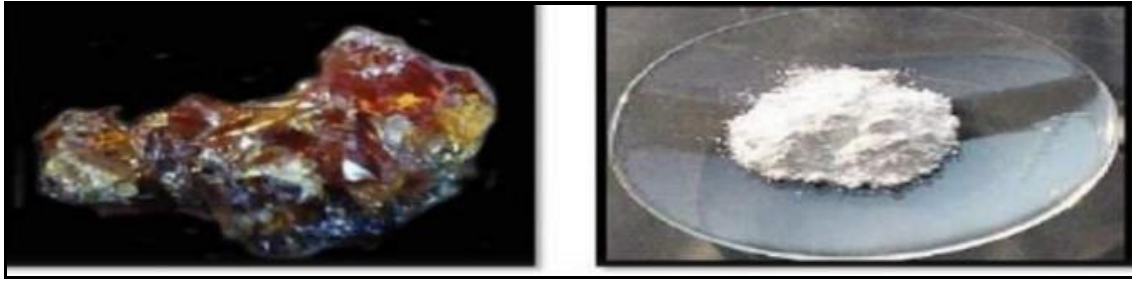
I.2. الأكاسيد المعدنية :

الأكاسيد المعدنية هي مركبات من الشكل (M_xO_y) حيث تمثل M ذرة المعدن و O ذرة الأكسجين، وهي عبارة عن أنصاف نواقل بفجوة طاقة (gap) تساوي أو تفوق 3ev، و هو ما يمنعها من امتصاص فوتونات تملك طاقة أقل من 3ev وبالتالي يجعلها شفافة للضوء المرئي [5]. تستعمل الأكاسيد المعدنية على نطاق واسع وفي عدة مجالات ومن بين تطبيقاتها [6]:

- الشاشات المسطحة
- النوافذ العاكسة للحرارة (المباني والافران...)
- الخلايا الشمسية
- المرايا والنوافذ الكهروضوئية

I.3. عموميات حول أكسيد الزنك :**I.3.1. تعريف أكسيد الزنك :**

أكسيد الزنك النقي هو أحد مركبات الزنك الكيميائية، يوجد في الطبيعة بشكل صلب أبيض اللون يتغير لونه نحو البرتقالي عند التسخين بسبب التشوهات الشبكية. وهو مادة نصف ناقلة رمزها الكيميائي ZnO غير سامة ولا تنحل في الماء تذوب في الأحماض المعدنية. تعتمد المختبرات في تحضير أكسيد الزنك كيميائياً على حرق عنصر الزنك في الهواء أو بواسطة المعالجة الحرارية لكاربوناته أو نتراتيه. يتميز بنفاذية عالية في المنطقة المرئية اللطيف وانعكاسية في المنطقة تحت الحمراء ويمتلك ناقلية كهربائية قيمتها $22.65.Cm^{-1}$ من النوع السالب (type n) [7].



الشكل (1.I): مسحوق وبلورة أكسيد الزنك [8]

يتوفر أكسيد الزنك في القشرة الأرضية كفلز يعرف بالزنكيت وهو أكسيد الزنك الأحمر الشكل (1.I)، لكن معظم أكسيد الزنك المستخدم تجارياً يحضر صناعياً، ويعد كذلك من المركبات نصف الناقلة الشفافة (TCO) المهمة بسبب امتلاكه فجوة طاقة واسعة تقدر بـ(3.37eV). وطاقة ربط الأكسيتون كبيرة (60meV) عند درجة حرارة الغرفة [9]. يلخص الجدول (1.I) الموالى أهم الخصائص الفيزيائية لأكسيد الزنك:

خصائص ZnO الأساسية	
المظهر	صلب-أبيض اللون
الرائحة	عديم الرائحة
الكتلة المولية	81.38 g/mol
البنية البلورية	غالباً ما يتبلور بالشكل wurtzite
ثوابت الشبكة	$a=3.249\text{\AA}$ و $c=5.207\text{\AA}$
عرض الحزمة الممنوعة (gap)	3.37eV
معامل الانكسار	2.0041
طاقة ربط الأكسيتون	$\cong 60\text{meV}$
درجة الانصهار	1975°C

الجدول (1.I): الخصائص الفيزيائية لأكسيد الزنك [10]

تتطور أنصاف النواقل المركبة (VI – II) بصفة عامة إما في البنية CFC أو في البنية Wurtzite(HC). يمكن أن يتواجد ZnO في

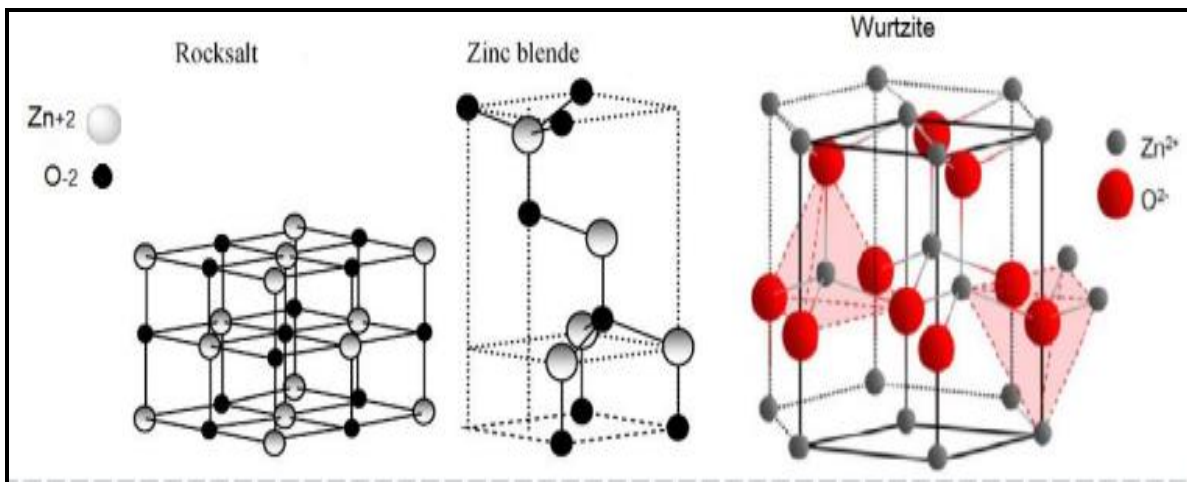
الطبيعة على شكل مسحوق (poudre) أو بلورة صلبة (cristal massif).

يمكن أن يتبلور أكسيد الزنك في ثلاثة تراكيب مختلفة الشكل (2.I) تبعاً لشروط التحضير هي:

1_ تركيب سداسي متراس (Wurtzite hexagonal) : الأكثر استقراراً

2_ تركيب الملح الصخري (RockSalt): غير مستقر ويظهر تحت الضغوط العالية

3_ تركيب المكعب (Cubic Zinc_Blend): غير مستقر ويظهر تحت الضغوط العالية جداً [11].



الشكل (2.I): التركيب البلوري لأكسيد الزنك wurtzite و Zinc blende و Rocksalt [12]

يعد التركيب السداسي المتراس البنية الأكثر استقراراً ووجوداً في الطبيعة عن غيرها، وتمتلك هذه البنية ثوابت شبكية ذات قيم

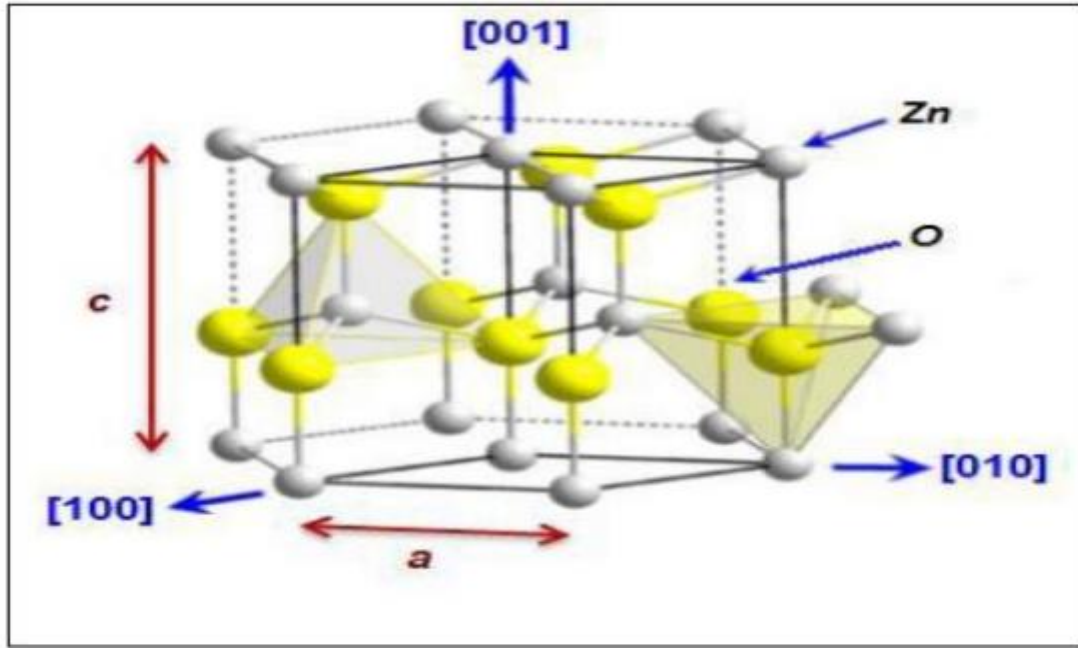
($a=3.249\text{\AA}$ و $c=5.207\text{\AA}$) والقيمة (c/a) قريبة جداً من القيمة المثالية للخلية السداسية والتي تساوي 1.633\AA [13].

تتموضع ذرات الزنك والأكسجين على التوالي في المواقع:

$$\text{Zn: } (000), (1/3 \ 2/3 \ 1/2)$$

$$\text{O: } (00u), (1/2 \ 2/3 \ 1/2 + u)$$

بحيث يحيط بكل ذرة (Zn) 4 ذرات أكسجين وتحيط بكل ذرة أكسجين O أربع ذرات زنك كما في الشكل (3.I) الموالي:



الشكل (3.I): التركيب البلوري المتراس لأكسيد الزنك [11]

2.3.I. خصائص أكسيد الزنك:

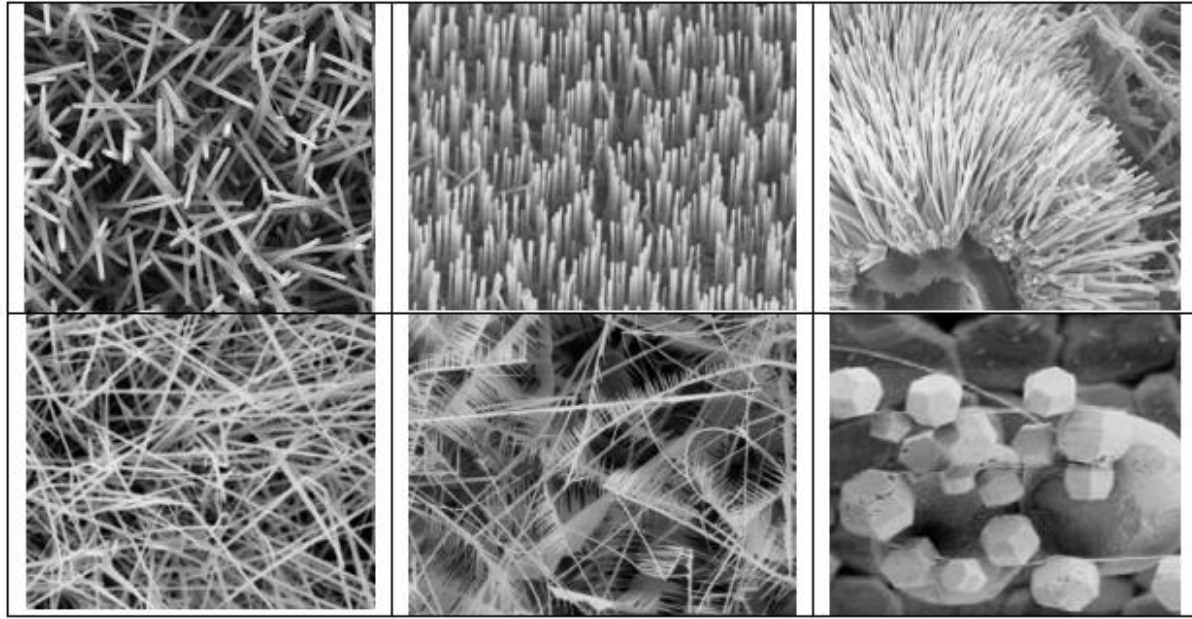
1.2.3.I. الخصائص الضوئية:

أكسيد الزنك هو مادة شفافة ذات قرينة انكسار 2 في شكله الصلب، يتميز هذا الأكسيد بخصائص ضوئية جيدة في المجال المرئي وفوق البنفسجي من الطيف الكهرومغناطيسي. فهو يتمتع باستجابة طيفية عالية في المجال فوق البنفسجي، لذلك صنف ضمن الكواشف الضوئية التي تعمل في مجال الأشعة فوق البنفسجية، كما يمكن التحكم في استجابته الطيفية عن طريق التحكم بأبعاد حبيباته وذلك بتغيير شروط التحضير أو عن طريق إدخال شوائب مثل أيونات المعادن الانتقالية [14].

2.2.3.I. الخصائص المجهرية:

يمكن أن تظهر البنية المجهرية لأكسيد الزنك ZnO بعد فحصها بالمجهر الإلكتروني الماسح في عدة أشكال مثل القضبان النانوية، حبيبات نانوية، ألياف نانوية أسلاك نانوية.... وترجع هذه الاختلافات إلى عدة عوامل أهمها طريقة التحضير وشروطها، يوضح الشكل

(4.I) الموالى مختلف البنى المجهرية لـ ZnO [15].



شكل (4.I): صورة بالمجهر الماسح للبنى المجهرية ل ZnO [15]

3.2.3.I الخصائص الكهربائية:

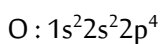
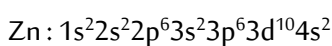
يعد أكسيد الزنك في حالته المثالية عازلا كهربائيا، ولكن بوجود العيوب الشبكية كفجوات الأكسجين وذرات الزنك الإنفراسية والشوائب، يصبح نصف ناقل من النوع n غالبا ومن النوع p أحيانا. يصنف أكسيد الزنك في الحالة العامة من أنصاف النواقل، ذو فجوة طاقة واسعة $E_g=3.37\text{ev}$ وهي الطاقة اللازمة لانتقال الإلكترون من حزمة التكافؤ الى حزمة النقل في درجة حرارة الغرفة [16].

4.2.3.I الخصائص الميكانيكية:

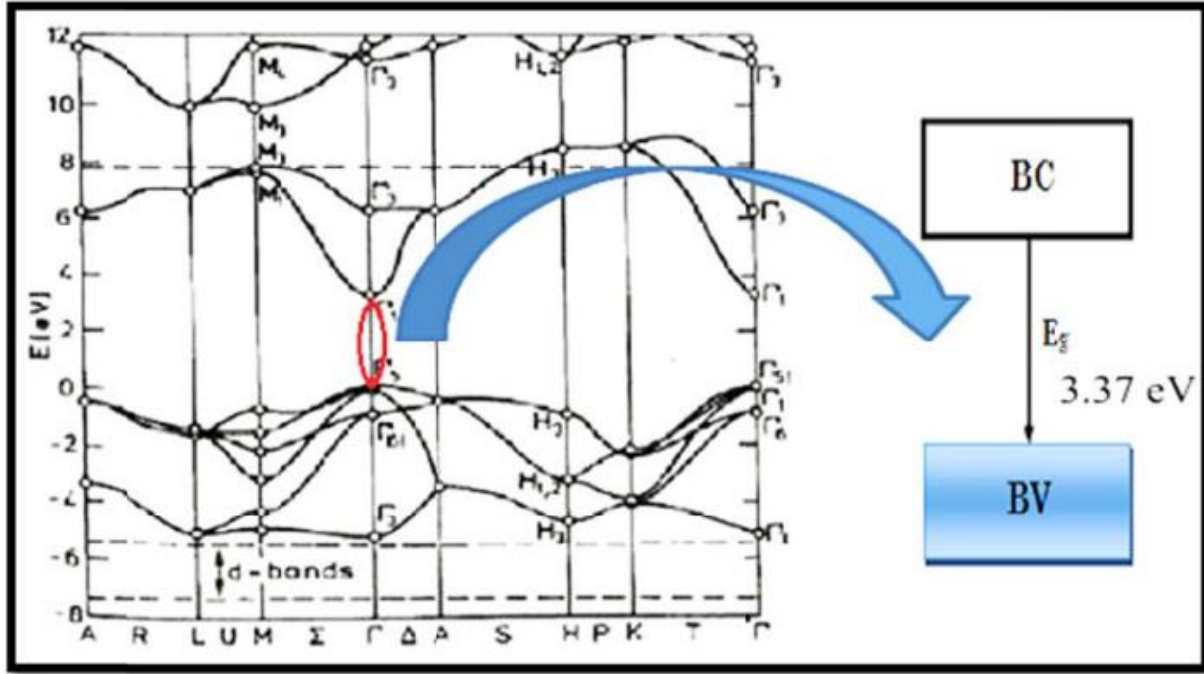
أكسيد الزنك هو مادة لينة نسبيا بدرجة صلابة 4.5 على قياس موس، هذه الثوابت هي الأصغر لأنصاف النواقل المركبة (VI – II). له ناقلية حرارية مرتفعة، يتميز أيضا بتمدد حراري منخفض ودرجة انصهار عالية مفيدة في صناعة السيراميك. يمتلك أكسيد الزنك خاصية كهرو ضغطية عالية مقارنة ببقية أنصاف النواقل ويمكن أن تقارن مع مثيلتها في نتريد الجاليوم GaN. هذه الخاصية تجعله مادة مهمة في العديد من التطبيقات [17].

5.2.3.I الخصائص الالكترونية:

تتوزع الإلكترونات في ذرتي الزنك والأكسجين الحرتين بالشكل التالي:



في البنية السداسية لأكسيد الزنك ZnO توجد ستة حزم من النوع " Γ " بحيث تمثل الحالات "2p" للأكسجين حزمة التكافؤ، وتمثل الحالات "4s" للزنك حزمة النقل [18]، الشكل (5.I) يظهر لنا أن أكسيد الزنك نصف ناقل ذو فاصل طاقي مباشر (القيمة الصغرى لحزمة النقل والقيمة العظمى لحزمة التكافؤ موجودة في نفس النقطة Γ).



الشكل (5.I): يوضح فجوة الطاقة المباشرة لأكسيد الزنك ZnO [19]

3.3.I. الخصائص الكهروإجهادية:

يتشكل أكسيد الزنك من تناوب مستويات مكونة من أيونات الأكسجين (O^{2-}) وأيونات الزنك (Zn^{2+}) على طول المحور c. ينتج عن اختلاف الشحنات الأيونية أسطح مستقطبة بشحنات موجبة للزنك وشحنات سالبة للأكسجين، هذا ما ينتج استقطاب تلقائي على طول المحور c، ويتميز ZnO بمفعول كهروإجهادي عالي بين أنصاف النواقل الأخرى وهذا الفعل يتناسب مع بنية أكسيد الزنك البلورية وثابت عزل يساوي 8.7 [20].

3.3.I. عيوب أكسيد الزنك:

تعتمد العيوب في أكسيد الزنك على طريقة وشروط التحضير، ويمكننا تعداد العيوب التالية:

- عيوب نقطية (ذرات غريبة وإنغراسية، ثغرات)

- عيوب خطية (الانخلاعات)

- العيوب السطحية (الحدود الحبيبية)

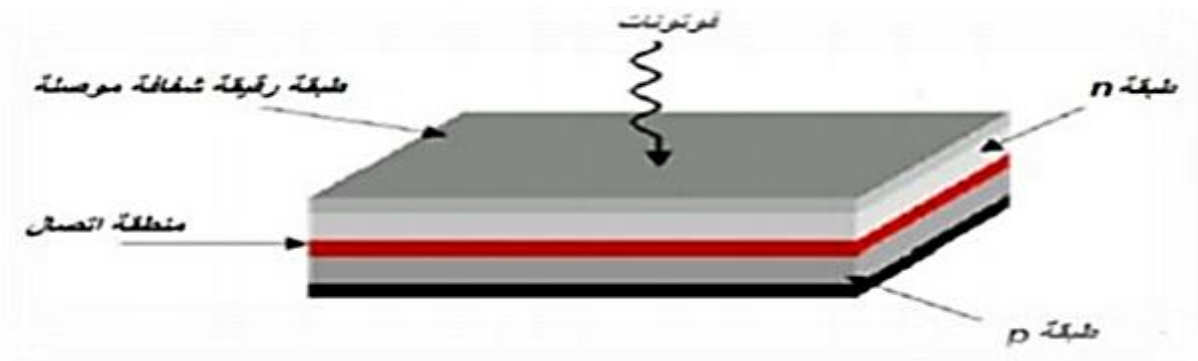
وتوجد أنواع أخرى من العيوب مثل: الحرارية (فنونات) أو الكهربية (الإلكترونات، والثقوب) [21].

4.I. تطبيقات أكسيد الزنك :

أكسيد الزنك من الأكاسيد التي لها خصائص متميزة وذو تكلفة منخفضة ومتوفر في الطبيعة، فقد لقي هذا الأكسيد قدرا كبيرا من الاهتمام، ومن بين التطبيقات الصناعية والتكنولوجية لأكسيد الزنك نذكر منها:

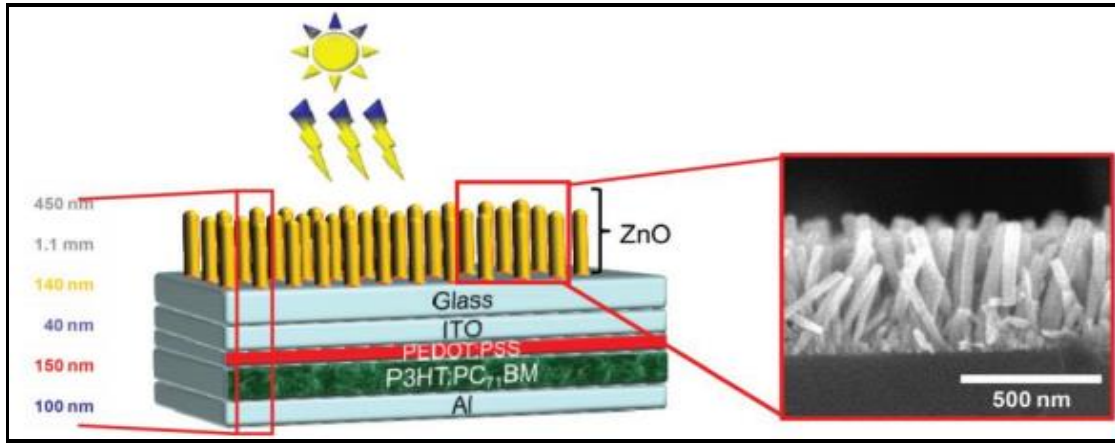
1.4.I. الخلايا الشمسية:

تتكون الخلايا الشمسية من مواد نصف ناقلة تعمل على تحويل الطاقة الشمسية الى طاقة كهربائية وذلك بتأثير الضوء على هذه المواد، حيث يمتص الضوء الساقط على هذه الخلايا من قبل ذراتها فتعمل هذه الطاقة على إثارة الإلكترونات الحرة في المادة فتنتقل الإلكترونات من حزمة التكافؤ الى حزمة النقل كما هو موضح في الشكل (6.I) ويؤدي توسيع مساحة السطح الفعال لزيادة التفاعل مع الضوء ما يعمل على رفع الكفاءة وتحسين المردود [22].



الشكل (6.I): يوضح هيكل الخلية الشمسية [22]

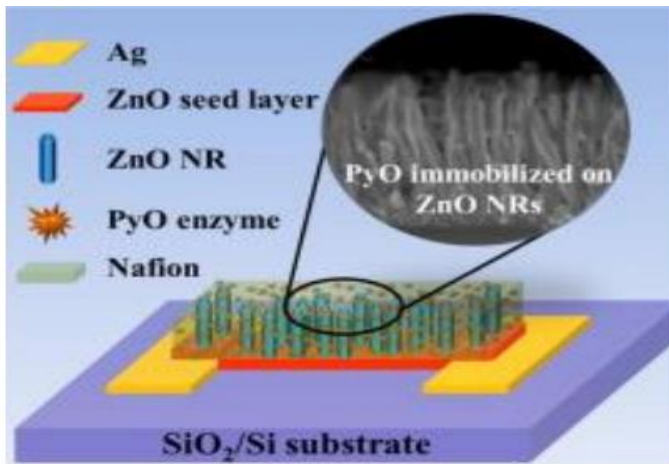
يمكن استخدام أكسيد الزنك كإلكترود في الخلايا الشمسية كبديل لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO_2) حيث يتميز بفجوة طاقة عرض من الفجوة الطاقية لأكسيد التيتانيوم وكأقل تكلفة تحضير منه. كذلك يمكن استخدامه في الخلايا الشمسية كطبقة مانعة للانعكاس بسبب امتصاصيته العالية للضوء في المجال فوق البنفسجي القريب ونفاذيته العالية في المجال المرئي وتحت الأحمر القريب من الطيف، كما في الشكل (7.I) [23].



الشكل (7.I): استخدام ZnO كطبقة مانعة لانعكاس الأشعة الشمسية

2.4.I. الحساسات البيولوجية والحساسات الغازية:

يستخدم أكسيد الزنك في الحساسات البيولوجية وكذلك في الحساسات الغازية، كطبقة محولة تقوم بتحويل التغيرات الكهروكيميائية الناتجة عن تفاعل الطبقة العضوية المستقبلة النوعية مع الأنزيمات أو المركبات العضوية أو الغازات إلى إشارات كهربائية الشكل (8.I)، حيث يزيد أكسيد الزنك من كفاءة وحساسية هذه الأجهزة [24].

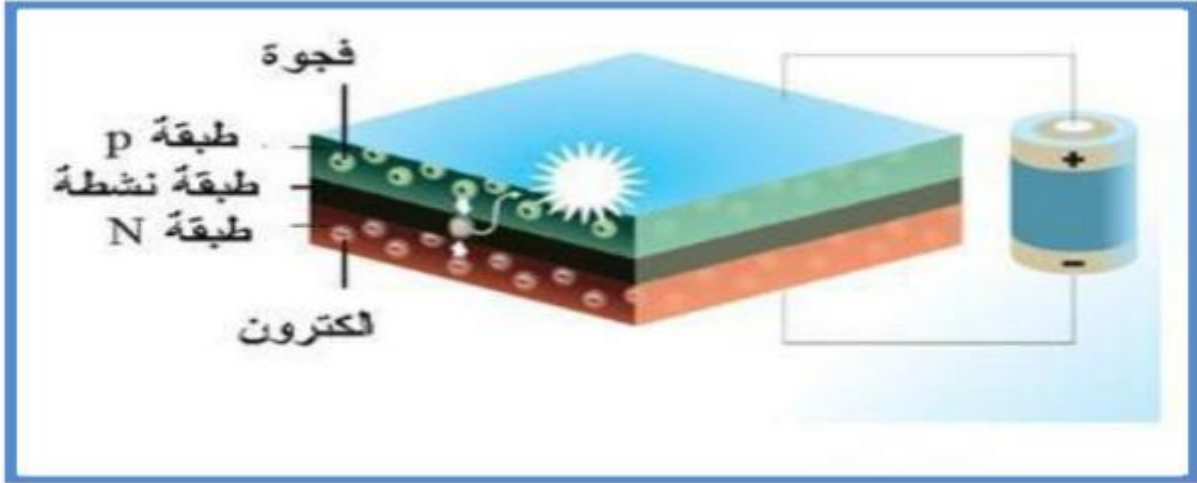


الشكل (8.I): استخدام ZnO في الحساسات البيولوجية

3.4.I. الثنائيات الباعثة الضوء:

يرمز لها بـ LED يتكون من عدة طبقات من الأكاسيد الشفافة التي يتم فيها تحويل الطاقة الكهربائية مباشرة إلى ضوء (فوتونات)، حيث يدخل أكسيد الزنك في التطبيقات الثنائيات الباعثة للون 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

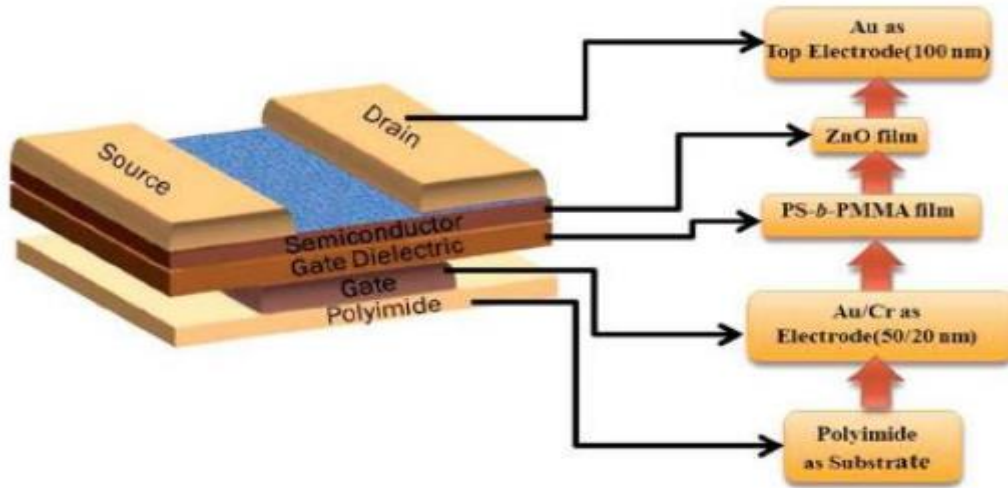
فيتحدان وينبعث الضوء كما هو موضح في الشكل (9.I) [25].



شكل (9.I): رسم تخطيطي LED على أساس طبقات من انصاف النواقل

4.I.5. الترانزستورات:

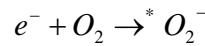
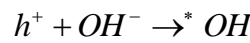
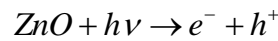
يمكن استخدام أكسيد الزنك كبديل للسيلكون في تطبيقات ترانزستورات الأغشية الرقيقة الشكل (10.I)، حيث يتميز بشفافيته العالية في المجال المرئي وحركية عالية لحاملات الشحنة بمفعول الحقل بالإضافة إلى أنه يحتاج درجات حرارة أخفض أثناء المعالجات الحرارية [26].



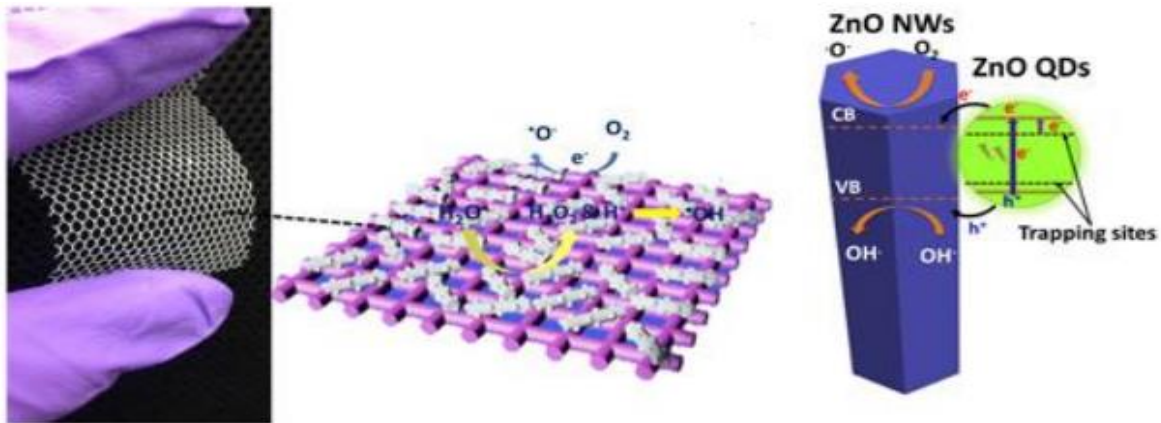
شكل (10.I): ترانزستور الأغشية الرقيقة

5.4.I. المجال الطبي:

كانت تطلى المواد البوليميرية المستخدمة في المجال الطبي بالفضة نظرا لخاصياتها المضادة لنمو البكتيريا، أما حاليا يتم استخدام أكسيد الزنك لهذا الغرض، حيث يتميز بخاصية مضادة لنمو البكتيريا الشكل (11.I). حيث يمتص أكسيد الزنك الإشعاع فوق البنفسجي ذو الطول الموجي الأقل من 388nm تقريبا، فتنتقل الإلكترونات من حزمة التكافؤ تاركتا فجوات الى حزمة النقل، تتفاعل الثقوب مع الماء أو مع أيونات الهيدروكسيل السطحية لتعطي جذر الهيدروكسيل OH^* ، أما الإلكترونات تتفاعل مع جزيئات الأكسجين السطحية لتعطي جذر فوق الأكسيد O_2^* وفق المعادلات الآتية:



تتفاعل الجذور الناتجة (OH^* و O_2^*) مع الخلايا البكتيرية الحية مما يؤدي الى تدميرها وانكماشها [27].



شكل (11.I): استخدام أكسيد الزنك كمضاد للبكتيريا

التطعيم:

يعتبر التطعيم الوسيلة الأمثل لتعديل وتحسين خواص نصف الناقل أو حتى تغييرها بشكل جذري وفي الاتجاه المرغوب. يستعمل التطعيم بشكل عام كوسيلة لتغيير البنية البلورية والبنية الإلكترونية وبنية الأسطح لنصف الناقل وذلك بحسب طبيعة المادة التي يتم التطعيم بها وشروط التحضير. من المواد التي عرفت اهتماما ملحوظا في هذا المجال المعادن الانتقالية التي تشكل قسما مميذا في الجدول الدوري للعناصر وكذا الترابيات النادرة. التطعيم بمواد تتميز بخواص معينة مميزة يسمح بتوسيع استخدام المادة الأم في مختلف المجالات التكنولوجية التي تتمدد يوما بعد يوم [28].

5.I. عموميات حول أكسيد النحاس :**1.5.I. تعريف أكسيد النحاس:**

أكسيد النحاس هو مادة صلبة شبه ناقلة من النوع p (type p)، يصنف من أكاسيد المعادن الأساسية، يتواجد على شكل مسحوق بلوري ذو لون بني غامق يميل للأسود، عديم الرائحة وغير سام يمكن توفيره بسهولة، وكلفة إنتاجه منخفضة [29].

يحتوي أكسيد النحاس على العديد من الأطوار المختلفة، لكن يوجد اثنان منهما فقط مستقران ثرموديناميكيا هما Cu_2O و CuO [30].

2.5.I. خصائص أكسيد النحاس:

الجدول الموالي (2.I) يلخص أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النحاس [31]:

الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ CuO	
CuO	الصيغة الكيميائية
79.545 g/mol	الكتلة المولية
6.315 g/cm ³	الكثافة
بني يميل إلى الأسود	اللون
1326°C	نقطة الانصهار
2000°C	نقطة التبخر
لا يذوب في الماء ولا في الكحول يذوب في كلوريد الأمونيوم	الذوبانية
$E_g = 1.2 \text{ eV}$	الحزمة الممنوعة
$a = 4.6837 \text{ \AA}$, $b = 3.4226 \text{ \AA}$, $c = 5.1288 \text{ \AA}$	ثوابت الشبكة
2.63	معامل الانكسار
أحادية الميل	البنية البلورية

الجدول (2.1): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأكسيد النحاس [31]

3.5.I. تطبيقات أكسيد النحاس:

لقي أكسيد النحاس في السنوات الأخيرة اهتماما كبيرا بسبب خصائصه الفريدة وتوسع نطاق تطبيقاته في مختلف المجالات ومن

بين هذه التطبيقات نذكر:

- الخلايا الشمسية
- صناعة الكهرباء: وتستهلك أكبر كمية من النحاس حيث يستخدم في صناعة أسلاك مولدات الكهرباء
- كاشفات الغاز

- مضادة الأكسدة والجراثيم
- الأجهزة الالكتروضوئية كالديودات الباعثة للضوء والترانزستورات [32].

الفصل الثاني:

طرق التحضير وتقنيات التحليل

II.1. مقدمة:

تعتبر تقنية النانو واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أنصاف النواقل، حيث أنها ساعدت الباحثين في إعطاء فكرة واضحة عن الكثير من الخصائص الفيزيائية. في هذا الفصل سنتحدث عن كيفية تحضير مسحوق نانومتري لأكسيد الزنك النقي والمطعم بطريقة الترسيب المساعد، كما نتعرف على أجهزة التشخيص المستعملة لتحديد خصائص العينات المحضرة.

II.2. تقنية النانو :

يعتمد مفهوم تقنية النانو على الجسيمات التي يقل أحد أبعادها على الأقل عن 100 nm التي تعطي للمادة خصائص وسلوكيات جيدة وقد تكون جديدة، يهدف علم وتكنولوجيا النانو إلى ابتكار وسائل وإنتاج تقنيات ومنتجات مفيدة وأجهزة تتزايد درجة التكامل فيها بشكل كبير فضلا على تكلفتها الاقتصادية المنخفضة. للحصول على مواد نانومترية بكفاءة وجودة عالية، تستعمل طرق وتقنيات خاصة ومتطورة.

II.3. طرق تحضير المساحيق النانومترية :

تعد طريقة تحضير المساحيق النانومترية ذات أهمية بالغة نظرا للتأثير الذي تحدثه على الخصائص الفيزيو-كيميائية للمادة، ومع مرور الزمن وزيادة التقدم العلمي والتكنولوجي تطورت طرق تحضير هذه المساحيق واختلفت حتى بلغت بعضها درجة عالية من التعقيد والدقة، وأصبح لكل طريقة خصوصيات ومميزات تنفرد بها عن غيرها من الطرق، يمكن تصنيف طرق الترسيب إلى صنفين أساسيين هما الطرق الفيزيائية والطرق الكيميائية.

II.3.1. الطرق الفيزيائية:

يمكن استخدام طرق فيزيائية لترسيب مجموعة من المواد بما في ذلك الأكاسيد المعدنية، وعادة ما تعتمد هذه الطرق على درجات الحرارة العالية والضغط المنخفضة، ومن بين هذه الطرق الأكثر استعمالا نجد طريقة التبخر تحت الفراغ، الرش المهبطي، الاقتلاع بالليزر [33].

II.3.2. الطرق الكيميائية:

توجد عدة تقنيات للترسيب تدرج تحت الطرق الكيميائية من بينها تقنية محلول-هلام (sol-gel) وطريقة الترسيب المساعد

.Co-precipitation

II.3.2.1. تقنية محلول-هلام:

اكتشفت تقنية محلول-هلام قديما ولم يتم استعمالها على نطاق واسع حتى ستينيات القرن الماضي لكنها لقيت اهتماما متزايدا لما لها من ميزات لا تمتلكها الطرق التقليدية. تعرف ترموديناميكا على أنها تشكيل طور صلب مستقر نسبيا عند درجات حرارة منخفضة بعد تحولات متوالية و معالجات لاحقة انطلاقا من طور سائل. تسمح طريقة سائل-هلام بتحضير مجموعة كبيرة ومتنوعة من الأكاسيد في أشكال مختلفة (أفلام رقيقة، مساحيق)، هذا التنوع يمنحها أهمية كبيرة في المجالات التكنولوجية المختلفة مثل البصريات، الالكترونيات، النواقل الفائقة التوصيل في درجات الحرارة المرتفعة وأيضا المستقبلات [34].

وتقوم هذه العملية على أربع مراحل أساسية، بداية من إذابة مادة الأولية وتحويلها الى هلام، يجفف الهلام للحصول على الناتج (على شكل مسحوق أو طبقة رقيقة)، والتجفيف يكون بدرجات حرارة منخفضة نسبيا للتخلص من المذيبات، بعدها تتم المعالجة الحرارية لاكتساب البنية البلورية.

II.3.2.1. محاسن تقنية sol-gel:

- تجانس ونقاوة عالية للمواد الناتجة
- تفاعلات سهلة وسرعة التحضير
- العملية لا تتطلب درجات حرارة عالية

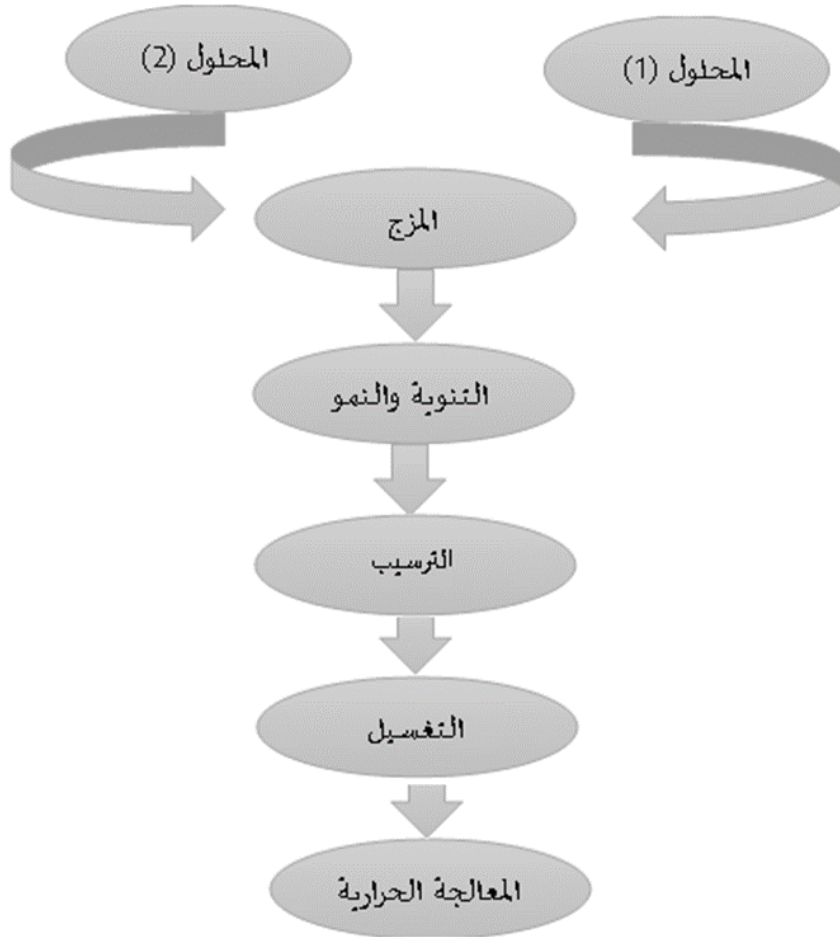
II.3.2.2. مساوئ تقنية sol-gel:

- استهلاك كميات كبيرة من المذيبات
- ارتفاع نسبي لتكلفتها
- قلة كمية المواد المحضرة وضعف كثافتها
- تشكل بقايا الكربون ومركبات أخرى غير مرغوب فيها

II.3.2.2. طريقة الترسيب المساعد (Co-precipitation):

هي من أقدم الطرق استعمالا، وتستعمل بشكل واسع في تحضير الأكاسيد المعدنية. تتم هذه الطريقة من خلال تحضير محلولين مختلفين، يحتوي المحلول الأول على المعدن من خلال إذابة مصدره الذي يكون على شكل نترات أو أسيتات أو كلوريد. ويحتوي المحلول الثاني على عامل الترسيب، يتم مزج المحلولين ويترك المزيج مدة زمنية معينة من اجل الترسيب (كلما طالت المدة يكون الترسيب تام). يخضع الراسب الناتج لاحقا للإجراءات التالية:

- التغليف
- الترشيح
- تجفيف الراسب
- المعالجة الحرارية



المخطط (1.11): يوضح عملية الترسيب

1.2.3.11. إيجابيات وسلبيات طريقة الترسيب المساعد:

- سهولة التطبيق ولا تتطلب أجهزة معقدة
- إنتاج مواد متجانسة وبكميات كافية
- ومن سلبياتها صعوبة التحكم والسيطرة على التفاعلات

II.4. تقنيات التحليل :

تتنوع تقنيات التحليل التي تستعمل لدراسة مختلف خصائص المواد. أهمها وأكثر استخداما: انعراج الأشعاعات السينية (DRX)، المجهر الإلكتروني الماسح (MEB). مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Visible) ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR).

II.4.1. تقنية انعراج الأشعاعات السينية (DRX):

انعراج الإشعاعات X هي طريقة تحليل غير مؤذية للعينة تستعمل بشكل واسع في دراسة المواد لتحديد طبيعة التركيب البلوري والأطوار البلورية الرئيسية خاصة الموجودة في العينة الصلبة المعدة للدراسة ومعرفة خواص بنيتها البلورية كوسائط الشبكة وحجم الحبيبات (متوسط قطر البليرات) ومقدار التشوهات وكذا الاتجاهات البلورية المفضلة ودراسة التركيب الذري لها [35].

تم اكتشاف الإشعاعات السينية في أواخر القرن التاسع عشر من قبل العالم الألماني وليام رونتجين بالصدفة، اتضح طبيعتها الموجية عند إجراء التجارب الأولى للانعراج من قبل لاوي سنة 1912. الإشعاعات X هي أمواج كهرومغناطيسية مستعرضة، طولها الموجي النموذجي محصور بين (0.1 Å – 100 Å). هذا الطول الموجي هو في حدود الفاصلة بين المستويات البلورية النموذجية في البلورات [35]. طاقتها تتراوح من 0.1KeV الى 100KeV، وتعطى طاقة فوتون الإشعاعات السينية بدلالة الطول الموجي λ بالعلاقة (1.II):

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

حيث: $h=6.62 \times 10^{-34}$ J.s، ثابت بلانك، $c \cong 3 \times 10^8$ m/s سرعة الضوء في الفراغ،

II.4.1.1. مبدأ عمل تقنية انعراج الأشعاعات السينية:

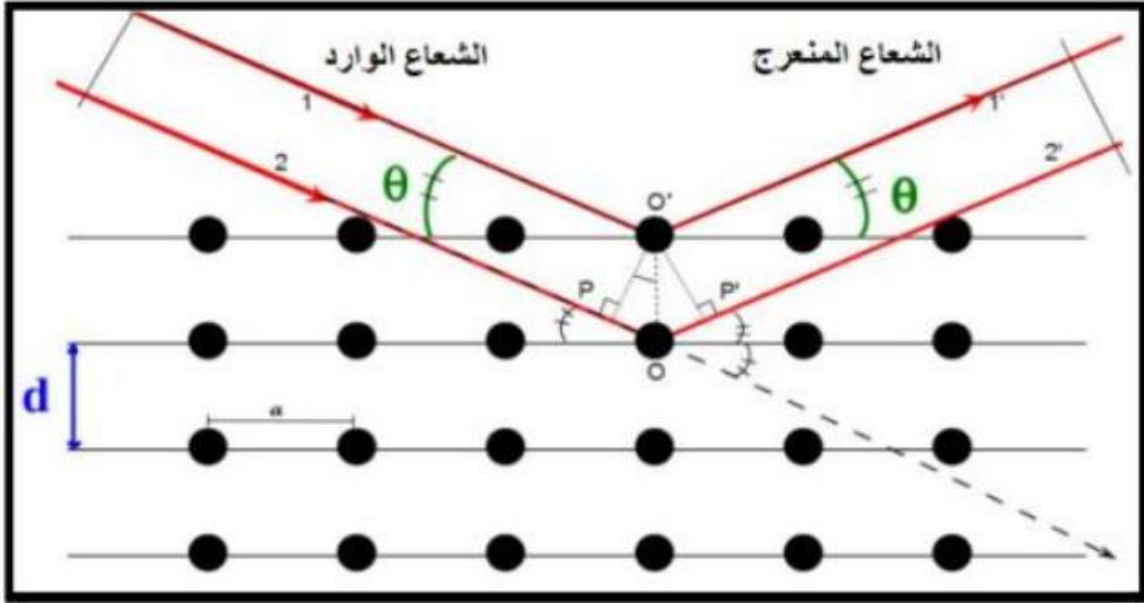
إذا وردت إشعاعات X على البلورة فإن هذه الأمواج الكهرومغناطيسية ستفاعل مع المستويات البلورية في البلورة لتنتجت ثم تتداخل ليحدث ما يسمى الانعراج (تنعرج الحزمة الواردة). عند سقوط الأمواج الكهرومغناطيسية على البلورة فإن الأمواج تنفذ داخل البلورة وكل مستوي بلوري سيعكس جزءا من الأمواج. تتداخل الأمواج المنعكسة على المستويات البلورية فيما بينها (تداخلا

بناء) مشكلة حزمة منعرجة في اتجاه محدد بدقة الزاوية بينه وبين اتجاه الورد هو 2θ . بعض الحزمات تنعرج والبعض الآخر ينفذ دون انعراج. يحدث الانعراج في اتجاهات معينة فقط تصنع زاوية 2θ مع اتجاه الورد. ترتبط الزاوية 2θ ، الطول الموجي λ والفاصلة بين المستويات البلورية المسؤولة عن العكس ($(hkl) \Leftrightarrow (d_{hkl})$) فيما بينها بالعلاقة الشهيرة (شرط Bragg) التالية [36]:

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

حيث: d_{hkl} : تمثل المسافة الفاصلة بين المستويات الذرية بقرائن ميلر (h,k,l)

θ : زاوية براغ للإشعاعات، λ : الطول الموجي للإشعاعات السينية، n: عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس

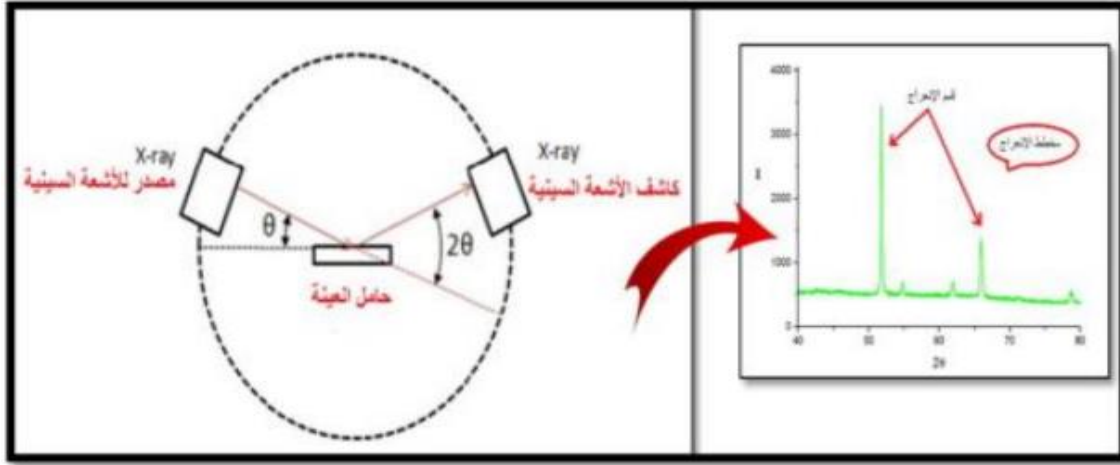


الشكل (1.II): يوضح انعكاس الإشعاعات السينية عبر عائلة مستويات ضمن شرط براغ [36]

2.1.4.II. جهاز انعراج الإشعاعات السينية:

يتكون الجهاز من حامل العينة وكاشف الأشعة السينية، ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف تنعرج الأشعة السينية الواردة من المصدر عند سقوطها على العينة، يقوم الكاشف بقياس شدة الإشعاع المنعرج عند الزاوية (2θ) ، حيث تعطى النتائج على شكل مخطط الانعراج يدعى (Diffraction) والتي تمثل شدة الفوتونات المنعرجة بدلالة (2θ) ، وبمساعدة المعلومات الموجودة في بنك المعطيات (ICPDS-ASTM) يمكننا معرفة طبيعة الطور المتشكل وطريقة تبلوره من خلال المقارنة مع الأطياف المحفوظة في البطاقات [37].

يمثل الشكل (2.II) مخطط يوضح جهاز انعراج الإشعاعات، والشكل (3.II) صورة حقيقة للجهاز.



الشكل (2.11): مخطط وظيفي لجهاز انعراج الاشعاعات السينية [38]



الشكل (3.11): صورة لجهاز انعراج الاشعاعات السينية [39]

3.1.4.II. تحديد الخصائص البنيوية باستعمال الاشعاعات السينية:

انطلاقاً من منحنى انعراج الأشعة السينية الذي يمثل شدة الأشعة المنعرجة بدلالة ضعف زاوية الانعراج يمكن استخراج

بعض المعلومات حول الاطوار المتشكلة بعد تأشير الانعكاسات الملاحظة أهمها:

1. ثوابت الشبكة:

يسمح لنا طيف انعراج الأشعة السينية بمعرفة الوسائط البنيوية للمادة، في حالة أكسيد الزنك ذو البنية السداسية يمكننا حساب

الثوابت الشبكية (a,c) من خلال العلاقة (3.II) التالية [37]:

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.II)$$

ومنه نستنتج الثابتين a و c:

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin \theta_{(100)}} = \frac{2 \times d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (4.II)$$

$$c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{(002)}} = 2 \times d_{002} \quad (5.II)$$

بحيث: معاملات ميلر تمثل ب hkl

وفي التركيب السداسي الثابت a يساوي b

2. الفاصلة d_{hkl} بين المستويات: [40]

من عبارة براغ وباعتبار $n=1$ نستنتج علاقة (6.II) لحساب الفاصلة بين المستويات:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{hkl}} \quad (6.II)$$

3. تقدير حجم الحبيبات:

لتقدير حجم الحبيبات نستعمل:

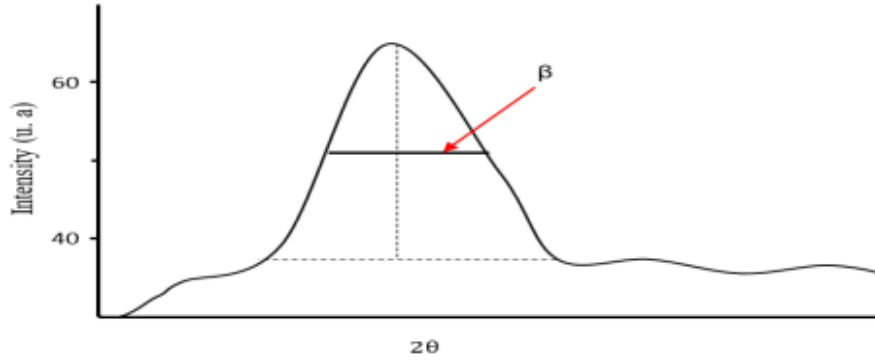
▪ طريقة (Scherrer):

في 1918 وضع العالم شرر علاقة (7.II) لحساب متوسط قطر الحبيبات النانوية بمعرفة زاوية براغ وعرض الخط الأشد في

منتصفه [41]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (7.II)$$

حيث: K هو ثابت قيمته 0.9، λ هي الطول الموجي للإشعاعات السينية (1.5405Å)، β قيمة عرض في منتصف اعلى قمة، θ زاوية براغ.



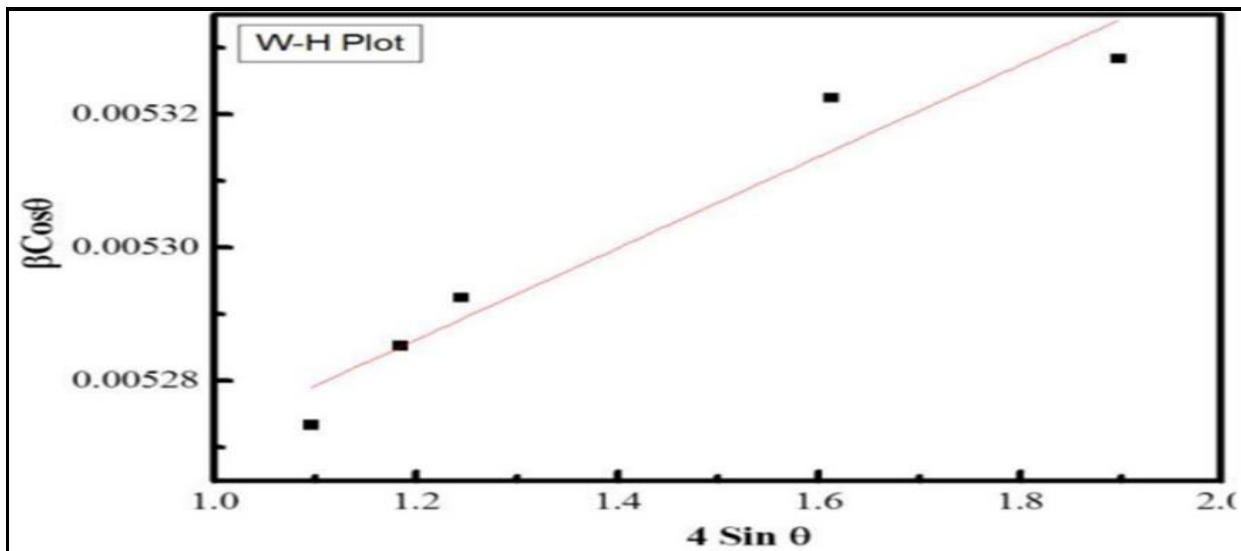
الشكل (4.II): يوضح طريقة تحديد منتصف عرض القمة [42]

▪ طريقة وليامسون هول (Williamson-Hall):

تستخدم طريقة وليامسون هول لتقدير حجم الحبيبات، وأيضا تشوهات الشبكة ان وجدت. يتم رسم المنحنى البياني ل (W-H) عن طريق رسم المنحنى $\beta \cos \theta = f(4 \sin \theta)$ الشكل (5.II)، تعطى عبارة التابع $\beta \cos \theta$ في العلاقة (8.II) التالية [43]:

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (8.II)$$

حيث: ε : تشوه بلوري، k: ثابت، β : عرض الخط في المنتصف، D: متوسط قطر الحبيبات.



الشكل (5.II): منحنى وليامسون هول

من الشكل (5.II) يمكن تحديد متوسط قطر الحبيبات ومقدار التشوه من خلال تقاطع المستقيم مع محور الترتيب وميله على الترتيب [44].

تحضير العينة:

للحصول على نتائج جيدة ودقيقة، تسحق العينة جيدا وتوضع في حامل العينة الخاص بجهاز انعراج الاشعة (DRX)، وبواسطة صفيحة زجاجية يضغط المسحوق بضغط خفيف للحصول على سطح مستوي. تم استعمال جهاز من النوع X Pert Pro، الخط المستعمل هو خط $K\alpha$ للنحاس ($\lambda_{\alpha_1}=1.544426 \text{ (\AA)}$ ، $\lambda_{\alpha_2}=1.540598 \text{ (\AA)}$). يعمل أنبوب اشعاعات X تحت جهد تسريع الالكترونات و تيار الالكترونات مساويان لـ $U=40\text{kV}$ ، $I=30\text{mA}$. تعدل زاوية الانعراج بواسطة كمبيوتر متصل بالجهاز، وتكون الزاوية 2θ محصورة بين $(20-80)^\circ$ وبخطوة 0.017° .

II.4.2. المجهر الالكتروني الماسح (Microscope électronique à balayage):

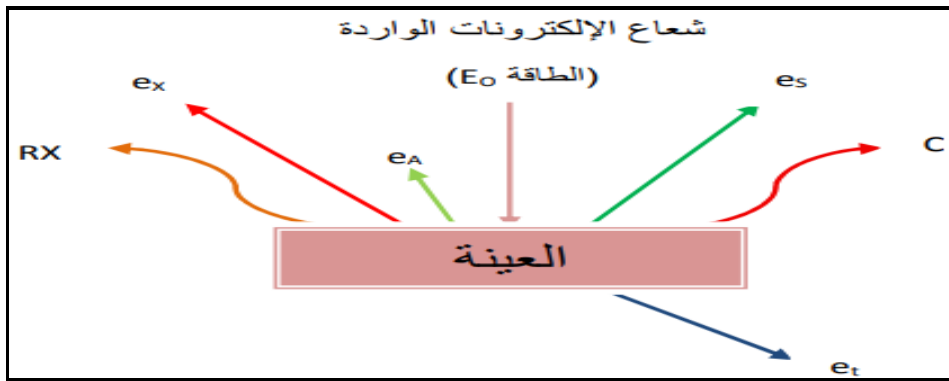
يعد المجهر الالكتروني الماسح (MEB) من الأجهزة الأكثر تطورا في التصوير المجهري إذ تصل قدرة تضخيمه الى أكثر من نصف مليون مرة. يعمل الجهاز على مسح شامل لسطح العينة المراد تحليلها في خطوط متتالية معطيا صورة واضحة تشمل مختلف المعلومات حول العينة (حجم الحبيبات، شكلها وتركيبها الكيميائي) ويكون هذا ناتج عن تفاعل الحزمة الالكترونية الواردة مع العينة المدروسة [45].



الشكل (6.II): صورة للمجهر الالكتروني الماسح (MEB) [46]

II.4.2.1. مبدأ عمل المجهر الإلكتروني الماسح:

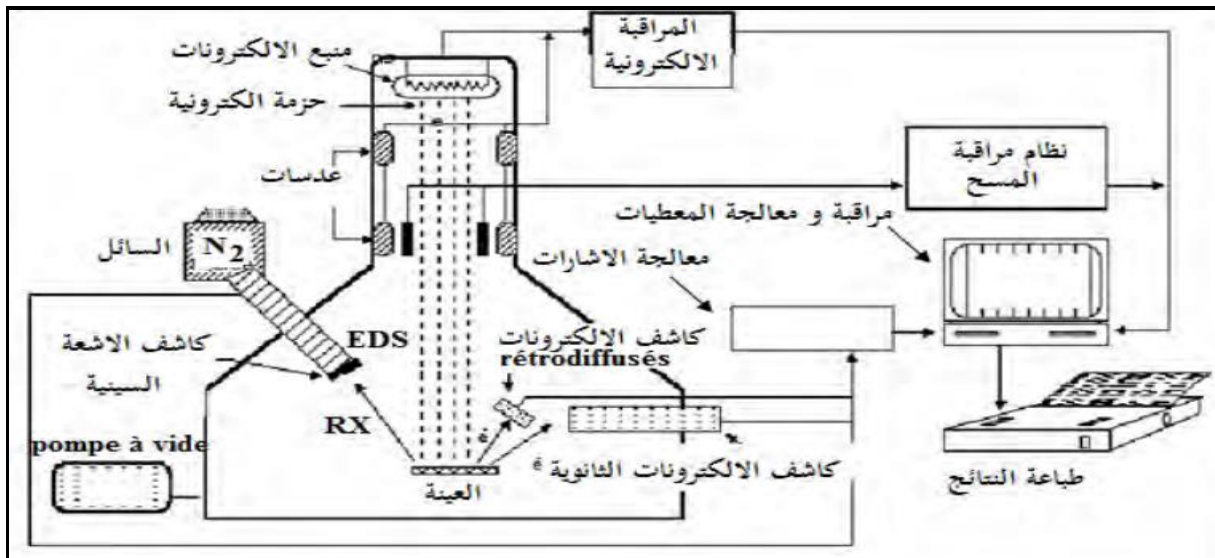
توضع العينة المدروسة داخل عمود مفرغ من الهواء في الجهاز عبر مدخل خاص ذو سداة محكمة الإغلاق، تركز حزمة الكترونية واردة عالية الطاقة على العينة. وتعمل العدسات المغناطيسية الموجودة في العمود على جمع وتثبيت مسار الإلكترونات نحو العينة. ويتم مسح العينة بحزمة الإلكترونات الواردة من جميع الجوانب بواسطة وشائع مغناطيسية ماسحة موجودة قرب أسفل العمود. عندما يلامس الشعاع الإلكتروني الوارد لسطح العينة تتحرر الكترونات ثانوية من سطح العينة. تلتقط هذه الإلكترونات بواسطة كاشف خاص ويرسل إشارة لجهاز مكبر الإشارات الإلكتروني. تتشكل الصورة النهائية وفقا لعدد الإلكترونات المنبعثة من كل نقطة على سطح العينة، لتظهر صورة لسطح للعينة.



الشكل (II.7): يوضح تفاعلات الحزمة الإلكترونية الواردة مع العينة [46]

حيث يمثل: e_x الكترونات المرتدة، e_s إلكترونات الثانوية، e_A إلكترونات اوجي، e_t الإلكترونات النافذة، RX الاشعاعات X،

C التآلق المهبطي (Cathodoluminescence)



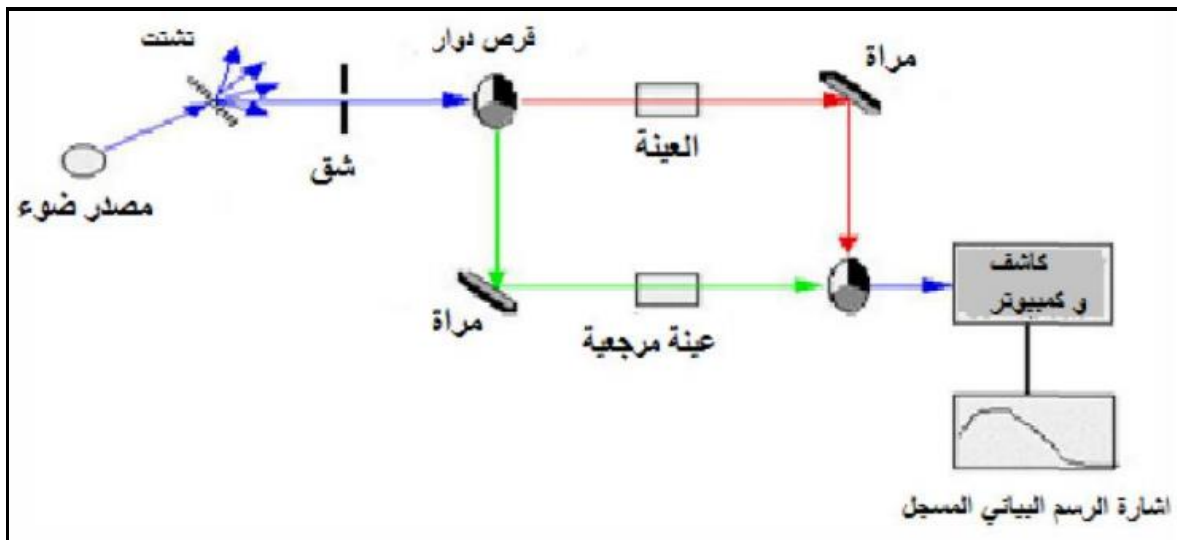
الشكل (II.8): مخطط يوضح العناصر الأساسية لجهاز (MEB) [46]

II.4.3. مطيافية الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV-Visible):

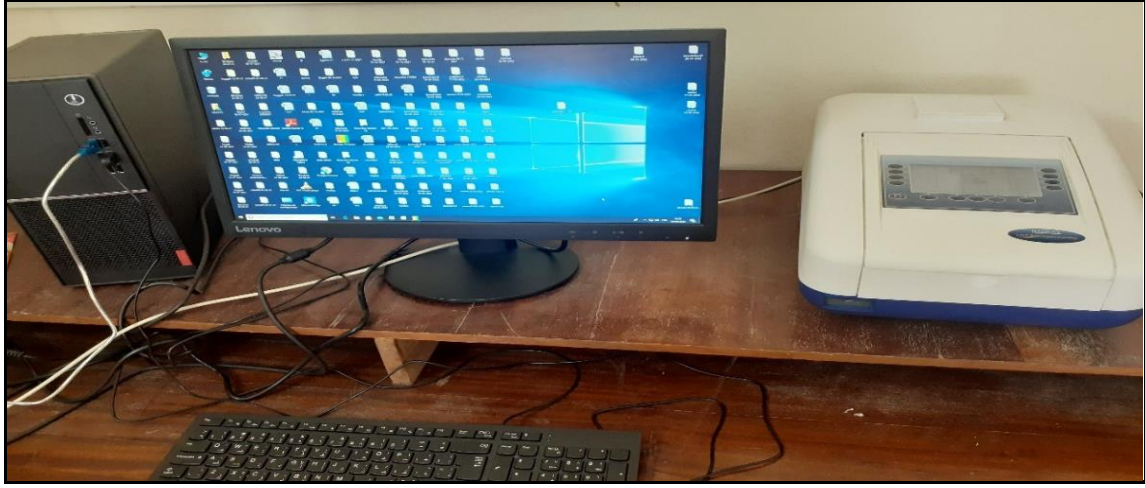
تستعمل مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لقياس الامتصاصية أو الكثافة الضوئية لمادة كيميائية معينة. وتستخدم هذه الطريقة على نطاق واسع لتحديد عرض الحزمة الممنوعة (E_g) ومعرفة حزم الامتصاص الناتجة عن العيوب والشوائب [47].

II.4.3.1. مبدأ عمل مطيافية الأشعة فوق البنفسجية – المرئية:

تعتمد هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، يمتص جزء من الشعاع الوارد أو ينعكس أو ينفذ عبر العينة، عندما تمتص المادة الضوء في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، فإن الطاقة الممتصة تعمل على إثارة الإلكترون فينتقل من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل (الامتصاص الاساسي) أو انتقالات أخرى، تحدث هذه الانتقالات الالكترونية في المجال المرئي [350-800nm] والأشعة فوق البنفسجية [200-350nm]. عند خروج الشعاع من المصدر، يكون الضوء متعدد الألوان متجه نحو صمام لجعل الحزمة أحادية اللون. ثم يتم إرسال الحزمة على مرآة نصف عاكسة لتقسم الحزمة إلى حزمتين، تمر الأولى عبر العينة والثانية عبر المرجع، وتوجه الحزمتين نحو لاقط من أجل مقارنة النتائج ورسمها [48] الشكل (II.9).



الشكل (II.9): رسم تخطيطي لتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية – المرئية [47]



الشكل (10.II): صورة لجهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية - المرئية

من نتائج تحليل العينة بهذه التقنية، تمكننا من الحصول على منحنيات تمثل تغيرات الامتصاصية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، حيث يمكن استثمار هذه المنحنيات لمعرفة الخصائص الضوئية منها: الفاصل الطاقي (E_g)، معامل الامتصاص.

الفاصل الطاقي E_g :

لتحديد عرض الحزمة الطاقية (E_g) يجب أولاً إيجاد معامل الامتصاص (α (cm^{-1}) من العلاقة (9.II) التالية:

$$\alpha = \frac{2.303 \times 10^3 A \cdot \rho}{lc} \quad (9.II)$$

حيث: A الامتصاصية، ρ الكتلة الحجمية بال g/cm^3 ، l عرض وعاء التحليل بال cm ، c تركيز العينة في المذيب بال g/L

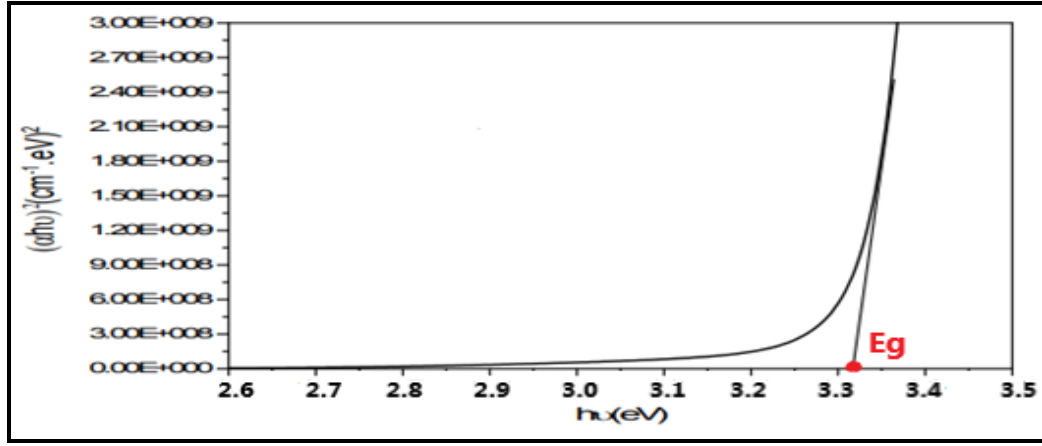
يعرف الفاصل الطاقي هي الطاقة اللازمة لينتقل الالكترتون من حزمة التكافؤ الى حزمة النقل في النصف النواقل، المعادلة التي

تربط بين معامل الامتصاص (α) والفاصل الطاقي (E_g) تعطى بالعلاقة (10.II) التالية:

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (10.II)$$

حيث: $h\nu$ هي طاقة الفوتون الوارد، B ثابت.

نرسم منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) ونستنتج من البيان قيمة E_g [49]:



الشكل (11.II): منحني تحديد قيمة الفاصل الطاقي لأوكسيد الزنك [50]

معامل الاضمحلال ϵ_λ :

يمكن التعبير عن معامل الاضمحلال بالعلاقة التالية (11.II):

$$\epsilon_\lambda = \frac{A}{lc} \quad (11.II)$$

4.4.II. مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR):

تعتبر تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أسهل طرق التحليل المتبعة في المخابر، حيث تسمح بمعرفة الروابط الكيميائية

الموجودة في المادة المدروسة. تنقسم الاشعاعات تحت الحمراء الى ثلاثة مجالات هي:

- الاشعاعات تحت الحمراء القريبة ($4000-14000 \text{ cm}^{-1}$)
- الاشعاعات تحت الحمراء الوسطى ($400-4000 \text{ cm}^{-1}$)
- الاشعاعات تحت الحمراء البعيدة ($10-400 \text{ cm}^{-1}$)

ومعظم التحليلات الطيفية تجرى في المنطقة تحت الحمراء الوسطى، حيث تحدث اغلب الاهتزازات الجزيئية ويستطيع الباحث

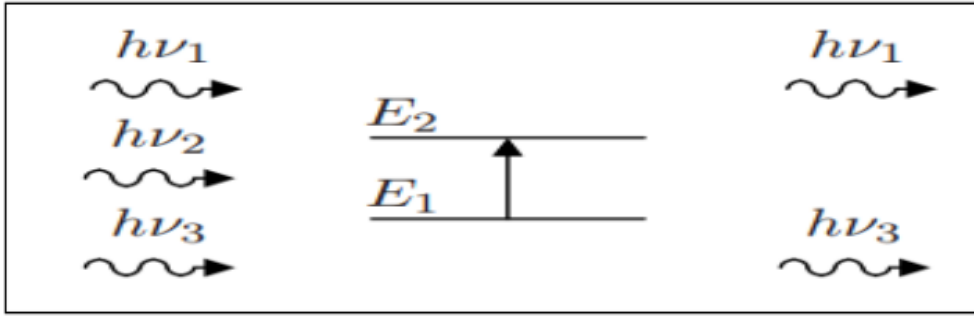
جمع المعلومات وتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [51].

1.4.4.II. مبدا عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR):

يحدث امتصاص للأشعة تحت الحمراء بشرط أن تكون طاقة الفوتونات مساوية لطاقة اهتزاز الجزيء، يميز هذا الامتصاص

الروابط بين الذرات، وبما أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء أي أنه يوجد توافق مباشر بين تواتر الاشعاع الممتص وبنية

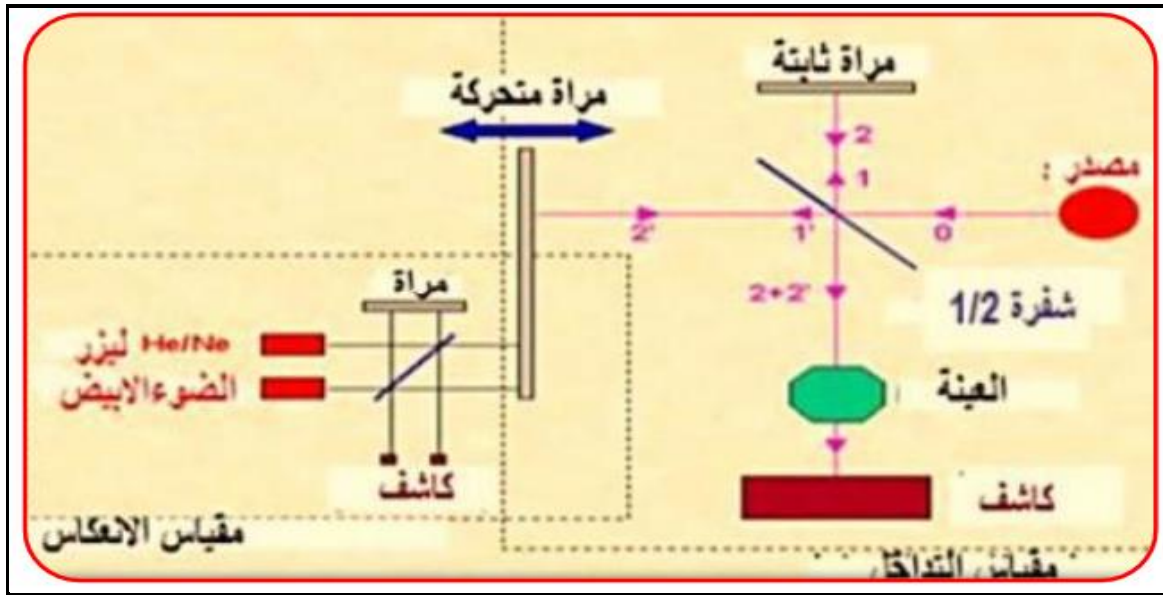
الجزيء، والشكل (12.II) يمثل مخطط لهذه الظاهرة [52].



الشكل (12.II): امتصاص الأشعة تحت الحمراء

II.4.4.2. جهاز الأشعة تحت الحمراء (FTIR):

يستخدم جهاز (FTIR) من أجل الحصول على الطيف الخاص بالعينة عن طريق قياس امتصاصها للأشعة ثم مقارنتها مع أطياف الأشعة تحت الحمراء للمواد المعروفة لتحديد ماهية المادة، يحتوي الجهاز على مصدر للضوء متعدد الألوان، تقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين وتوجه كل حزمة باستخدام مرآيا عاكسة، يمكن لواحدة من بين المرآيا أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على المنحنى أي وجود فرق مسير الحزمة الضوئية، بالإضافة إلى احتوائه كاشف يقوم بقياس شدة انتقال المرآة فتتحصل على إشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فوري للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء [53].



الشكل (13.II): رسم تخطيطي مطيافية الأشعة تحت الحمراء [53]



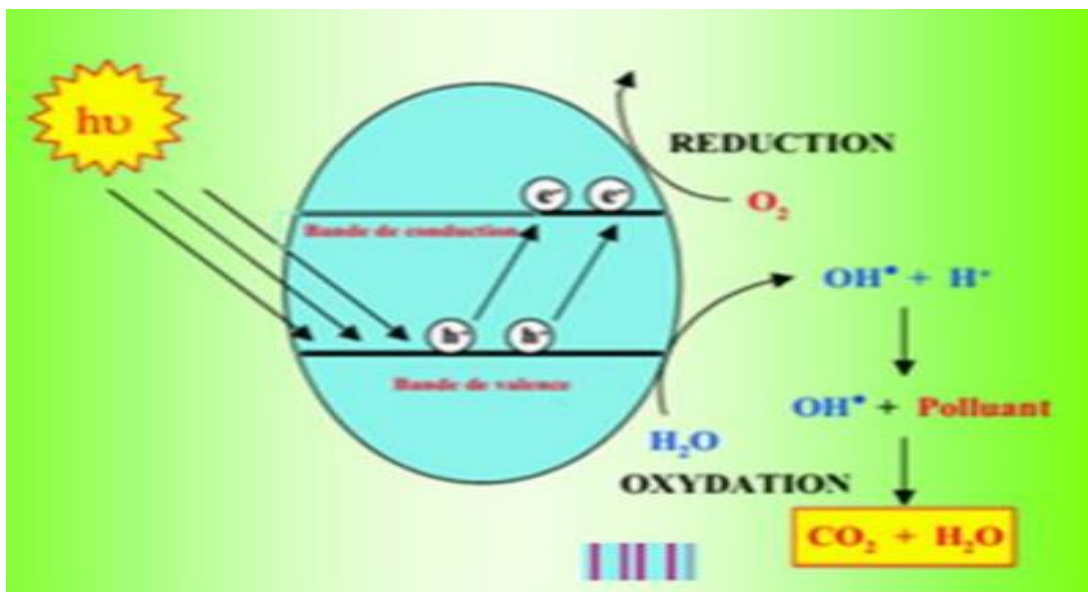
الشكل (14.11): صورة لجهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء [53]

11.5. التحفيز الضوئي :

11.5.1. تعريف التحفيز الضوئي:

التحفيز الضوئي أو photocalyses هي عملية تعبر عن تفاعل يستخدم فيه الضوء كمنشط للمادة التي سوف تعمل على زيادة معدل التفاعل الكيميائي دون أن يكون لها دور في التفاعل نفسه، وفي الغالب يكون هذا المحفز الضوئي نصف ناقل لامتلاكه فجوة طاقة صغيرة.

تعرض المادة لإشعاعات مرئية أو فوق بنفسجية، فتتشكل أزواج إلكترون-ثقب فتؤثر في المحلول الملون من خلال آليات الأكسدة والارجاع.



الشكل (15.11): رسم يوضح عملية التحفيز الضوئي [54]

II.5.2. كيف تتم عملية التحفيز الضوئي:

عندما يمتص النصف الناقل الاشعاع الضوئي، يتشكل الزوج إلكترون-ثقب وفق التفاعل:



الأزواج الناتجة (e^- , h^+) يمكن أن تنتقل لسطح نصف الناقل لتتحد مرة أخرى أو تدخل في تفاعلات أكسدة واختزال مع الجزيئات الموجودة في الماء والقريبة من سطح نصف ناقل مشكلة جدر حرة تؤثر في المحلول الملون فتقل درجة تلونه (تسوء حالته).

II.5.3. العوامل المؤثرة على عملية التحفيز الضوئي:

هناك العديد من العوامل المؤثرة على عملية التحفيز الضوئي، نذكر منها [55]:

- التركيز الابتدائي للمحلول الملون
- شدة الأشعة الضوئية
- كمية المحفز
- تأثير الحموضة
- عملية الخلط
- زمن التعرض للإشعاعات

بشكل عام يخضع المنحنى $C(t)$ كتابع لزمن التشيع للعلاقة (13.II) [56]:

$$C(t) = c_0 e^{-kt} \quad (13.II)$$

حيث C_0 هو التركيز الابتدائي للمحلول الملون، t زمن التعرض للإشعاعات الضوئية، k ثابت يعبر عن قدرة المحفز على تحليل الملون.

ويقاس هذا التغير الأسّي باستعمال امتصاصية الضوء من طرف المحلول الشكل (II.16.ب)، بحيث يتناسب تركيز المحلول مع

الامتصاصية حسب قانون Beer-Lambert بالعلاقة (II.14) التالية:

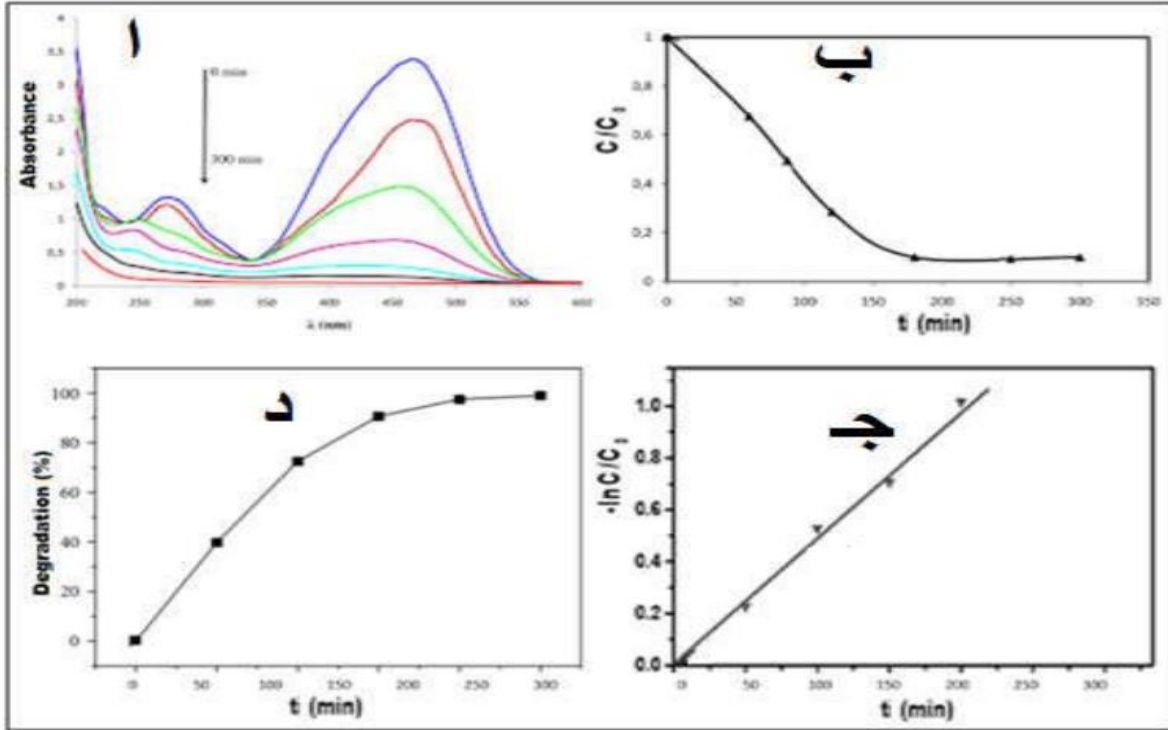
$$A_\lambda = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon_\lambda l.c \quad (14.II)$$

الشكل (II.16.ج) يمثل علاقة خطية بين اللوغاريتم والزمن حيث يمثل سرعة التحلل

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (15.II)$$

الشكل (16.II.د) يمثل نسبة التحلل D بدلالة الزمن t ويعطى بالعلاقة التالية:

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



الشكل (16.II): منحنيات: (أ) طيف الامتصاصية بدلالة طول الموجة، (ب) تغير تركيز المحلول بدلالة الزمن،

(ج) تغيرا لوغاريتم التركيز $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ بدلالة الزمن، (د) نسبة التحلل (%) بدلالة الزمن [56]

4.5.II. أساسيات وأليات التحفيز الضوئي لأكسيد الزنك:

يملك ZnO خصائص كهربائية، بصرية، ميكانيكية مميزة تشبه خصائص TiO_2 ، ويحتوي أيضا على خصائص مضادة للبكتيريا

ونشاط تحفيزي ضوئي جيد، يحضر انطلاقا من نواته أو مواد أخرى.

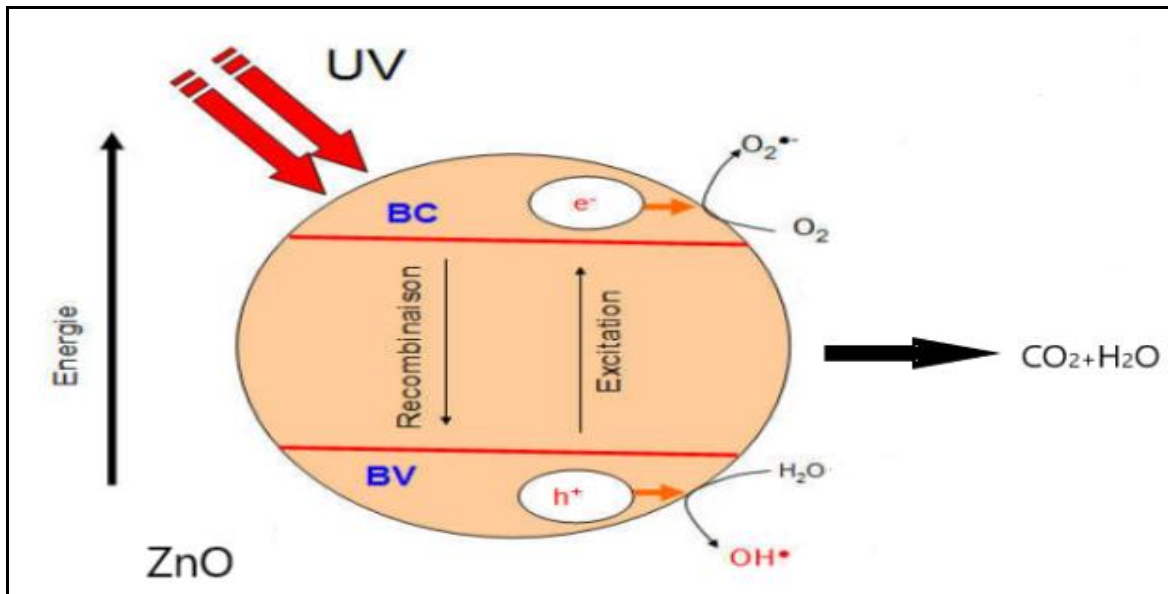
وتعتبر أكاسيد الفلزات الانتقالية من المحفزات الضوئية غير متجانسة، وتتم الأكسدة التحفيزية بالخطوات التالية:

1. انتشار الملوثات على سطح ZnO في حالة سائلة.
2. امتزاز ZnO (adsorption) للملوثات العضوية.
3. تفاعلات الأكسدة والاختزال في مرحلة الامتصاص.

4. امتصاص المنتجات.

5. نزع المنتجات من سطح الواجهة.

تتم اثاره ZnO بتعريضه للشمس فينتج زوج إلكترون-ثقب (h^+ , e^-) الموضح في الشكل (17.II)، يمكن أن ينتقل هذا الزوج إلى سطح الأكسيد ليشارك في تفاعلات الأكسدة والإرجاع، حيث يتفاعل h^+ مع الماء وأيونات الهيدروكسيد لإنتاج جذور الهيدروكسيل ويتفاعل e^- مع الاكسجين لإنتاج الايونات الجدرية الفائقة وببروكسيد الهيدروجين. فيتفاعل بيروكسيد الهيدروجين مع جذور الأكسيد الفائقة مشكلا جذور الهيدروكسيل [57] التي ستعمل على امتصاص الملوثات الموجودة على سطح ZnO وانتاج مركبات بسيطة وتحويلها إلى مركبات خضراء مثل CO_2 ، H_2O والأحماض المعدنية. الشكل يوضح تفاعل الأكسدة والاختزال أثناء عملية التحفيز الضوئي.



الشكل (17.II): تحليل الملوثات العضوية بواسطة أكسيد الزنك في وجود ضوء الشمس

6.II. أزرق الميثيلين Bleu de méthylène :

هو مركب كيميائي من الأصباغ الكاتيونية له الصيغة الكيميائية $C_{16}H_{18}N_3SCL$ ، وهو مادة صلبة بشكل مسحوق لونه أخضر داكن (18.II) عديم الرائحة، يعطي محلول أزرق عندما يذاب في الماء، يستعمل في درجة حرارة الغرفة، له استعمالات عديدة في المجالات الكيميائية [58].



الشكل (18.11): صورة لمسحوق ازرق الميثيلين

الفصل الثالث:

النتائج التجريبية والمناقشة

1.III مقدمة :

نستعرض في هذا الفصل الإجراءات المتبعة في تحضير العينات والمعالجات اللاحقة متبوعة بنتائج التحاليل التي أجريت على مختلف العينات ومناقشتها على ضوء الدراسة المكتبية التي كانت محور الفصل الأول بالخصوص ونتائج البحوث واستنتاجات الباحثين ثم نختم بحوصلة عامة نجمل فيها أهم النتائج والملاحظات وآفاق البحث.

2.III تحضير مسحوق أكسيد الزنك :

استعملنا طريقة الترسيب المساعد لتحضير مسحوق أكسيد الزنك بحبيبات نانومترية الأبعاد كونها بسيطة مضمونة النتائج ومتحكم فيها نوعا ما بعد سلسلة من التجارب ومع أكاسيد معدنية مختلفة وأيضا غير مكلفة لا تتطلب أجهزة متطورة وإجراءات معقدة.

1.2.III تحضير ZnO النقي :

1-المواد المستعملة:

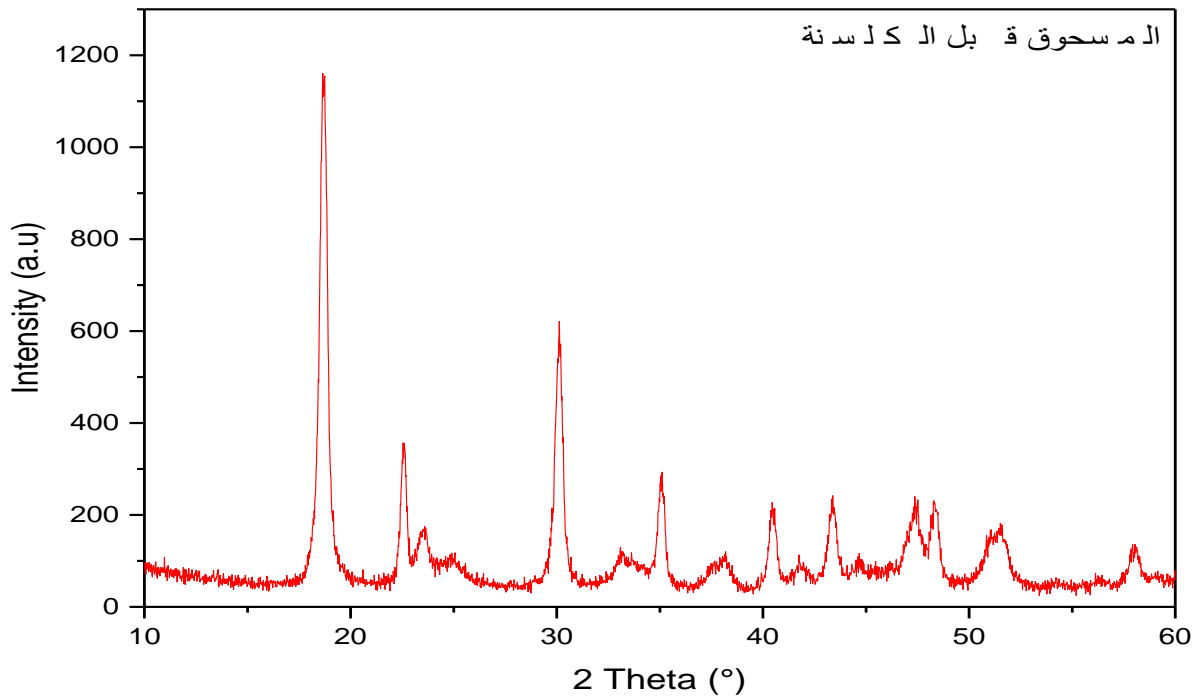
- أسيتات الزنك $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (M=219.5g/mol)
- حمض الأكراليك $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ (M=126.07g/mol)
- الإيثانول CH_3-CH_2-OH
- الماء المقطر H_2O (M=18g/mol)
- ثنائي مثيل أسيتاميد

2-طريقة التحضير:

نذيب 7.375g من أسيتات الزنك في 50ml من الإيثانول و 40 ml من الماء المقطر (المحلول 1)، ثم نذيب 4.236g من حمض الأكراليك في 50ml من الماء المقطر (المحلول 2) مع التحريك الجيد لضمان الذوبان والتجانس، نضيف المحلول (2) إلى المحلول (1) قطرة قطرة مع استمرار التحريك مرفوق بسبع قطرات من ثنائي مثيل أسيتاميد، تستمر عملية التحريك لمدة ثم يترك المزيج يترسب. يغسل الراسب عدة مرات بالماء المقطر ثم يجفف لنحصل على مسحوق أبيض لتتم معالجته حراريا لاحقا.

2.III.2 التحليل بواسطة انعراج الاشعاعات السينية :

أعطى تحليل (DRX) للمسحوق المحضر دون معالجة حرارية طيف الانعراج الموضح في الشكل (1.III)، استعمل جهاز من نوع X Pert PRO، الخط المستعمل هو $K\alpha$ للنحاس ($K_{\alpha 1}=1.540598 \text{ \AA}$, $K_{\alpha 2}=1.544426 \text{ \AA}$)، شروط عمل الأنبوب $U=40KV$ و $I=30mA$. من خلال هذا الطيف يتبين أن المسحوق المحضر دون معالجة حرارية ليس أكسيد الزنك النقي اعتمادا على المعرفة المسبقة لطيف ZnO. وبمقارنة طيف انعراج المسحوق بطيف انعراج أكزالات الزنك ثنائية الإماهة ($ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$) المخزنة في البطاقة JCPDS رقم (25-1029) نستنتج أن هذا الطور هو الأكثر احتمالا.

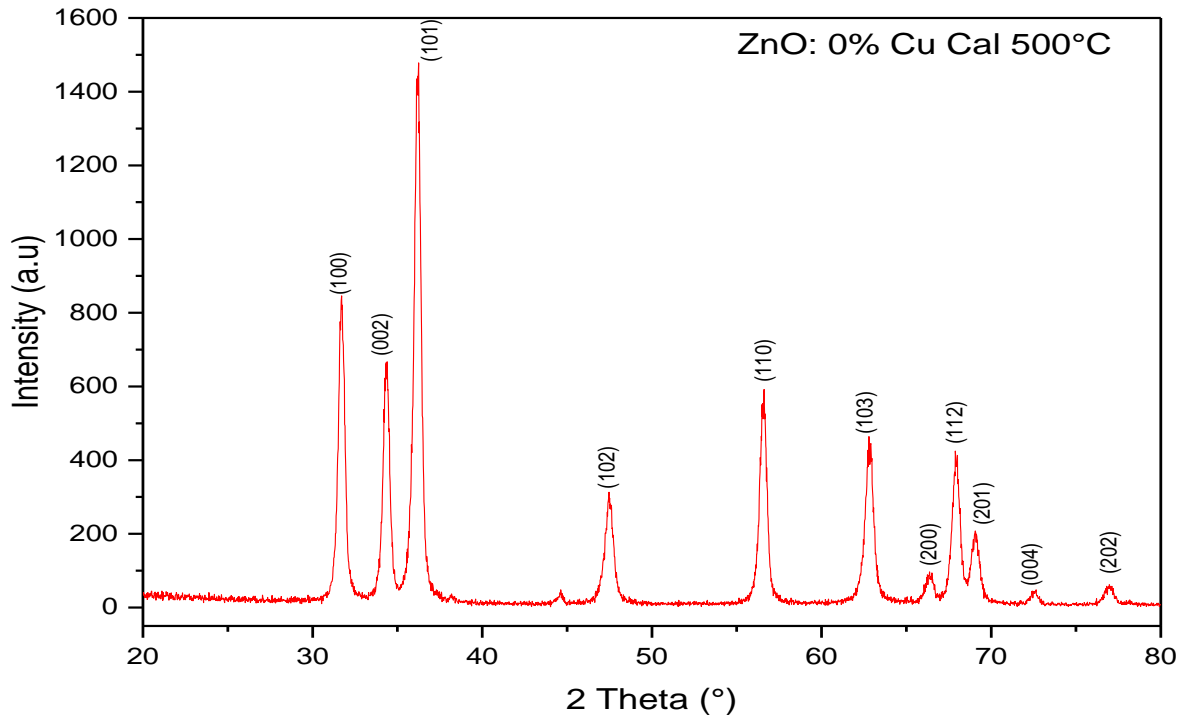


الشكل (1.III): طيف انعراج للأشعة السينية للمسحوق غير المكلسن النقي

تأثير المعالجة الحرارية:

بعد كلسنة العينة في درجة الحرارة $500^\circ C$ ، وإجراء التحليل DRX لها حصلنا على طيف الانعراج الموضح في الشكل (2.III)

لمعرفة طبيعة المادة المتحصل عليها تتم مقارنة طيف الانعراج المحصل عليه مع أطيف الانعراج المخزنة في بطاقات JCPDS.



الشكل (2.III): طيف انعراج للمسحوق النقي المكلسن عند 500°C

36-1451	Quality: *	Zn O
CAS Number: 1314-13-2		Zinc Oxide
Molecular Weight: 81.38		Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)
Volume[CD]: 47.62		
Dx: 5.675 Dm:		
S.G.: P63mc (186)		
Cell Parameters:		
a 3.249 b c 5.206		
α β γ		
SS/FQM: F27=131(.0071, 29)		
I/Cor:		
Rad: CuKα1		
Lambda: 1.5405981		
Filter: Graph		
d-sp: diffractometer		
Mineral Name:		
Zincite, syn		

2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l
31.770	57	1	0	0	72.562	2	0	0	4	107.43	1	2	0	4
34.422	44	0	0	2	76.955	4	2	0	2	110.39	3	3	0	0
36.253	100	1	0	1	81.370	1	1	0	4	116.27	8	2	1	3
47.539	23	1	0	2	89.607	7	2	0	3	121.57	4	3	0	2
56.603	32	1	1	0	92.784	3	2	1	0	125.18	1	0	0	6
62.864	29	1	0	3	95.304	6	2	1	1	133.93	3	2	0	5
66.380	4	2	0	0	98.613	4	1	1	4	136.52	1	1	0	6
67.963	23	1	1	2	102.94	2	2	1	2	138.51	2	2	1	4
69.100	11	2	0	1	104.13	5	1	0	5	142.91	3	2	2	0

الشكل (3.III): بطاقة JCPDS رقم (36-1451) لأكسيد الزنك

من خلال الشكل (2.III) نلاحظ أنه بعد كل سنة المسحوق عند 500°C، تشكل أكسيد الزنك النقي حيث ظهرت كل الانعكاسات

المميزة له مطابقة تماما لبطاقته JCPDS رقم (36-1451) وغياب تام لأي انعكاسات إضافية وهو ما يعكس التبلور الجيد للعينة

ونقاوتها.

الجدول (1.III) يعقد مقارنة بين النتائج المحصل عليها بتلك المحفوظة في بطاقة JCPDS رقم (36-1451) لأكسيد الزنك :

2θ		
T=500°C	البطاقة JCPDS رقم (36-1451)	المستويات (hkl)
31.736	31.770	(100)
34.353	34.422	(002)
36.242	36.253	(101)
47.427	47.539	(102)
56.580	56.603	(110)

الجدول (1.III): مقارنة انعكاسات العينة المدروسة مع انعكاسات بطاقة JCPDS رقم (36-1451)

من خلال الجدول أعلاه نلاحظ التطابق الجيد للانعكاسات الملاحظة البطاقة JCPDS رقم (36-1451) مع تلك المحصل عليها للعينة المكلسنة في الدرجة 500°C.

• تقدير حجم الحبيبات:

لتقدير متوسط قطر الحبيبات (البلورات) في المسحوق المحضر والمكلسن، نتبع طريقة شرر الشهيرة من خلال العلاقة (1) التالية:

$$D = \frac{C\lambda}{\beta_{(hkl)} \cos \theta} \quad (1)$$

D : متوسط قطر الحبيبات (nm)، λ : الطول موجة الاشعاعات السينية (nm)، C : ثابت يساوي 0.89 باعتبار أن الحبيبات كروية الشكل، β_{hkl} : عرض القمة الموافقة للشدة العظمى للانعراج في منتصفها (FWHM) بالراديان.

ندون النتائج في الجدول (2.III) التالي:

500°C	درجة حرارة الكلسنة
0.49	β(°)
16.889	D (nm)

الجدول (2.III): قيمة عرض أعلى قمة في منتصفها β ومتوسط قطر الحبيبات D

• حساب ثوابت الشبكة:

لحساب الوسائط البلورية نستخدم العلاقة (2):

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

حيث الفاصلة بين المستويات (d_{hkl}) يتم حسابها من قانون براغ.

يمكن حساب a بأخذ الانعكاس (100):

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

ولحساب c نأخذ الانعكاس على المستوي (002) تصبح العلاقة (3):

$$d_{002} = \frac{c}{2} \Rightarrow c = \frac{\lambda}{\sin \theta_{002}} \quad (4)$$

ويحسب حجم الخلية الأساسية من العلاقة التالية: $v = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$

نتائج الحسابات مدونة في الجدول (3.III):

$v (\text{Å})^3$	$c (\text{Å})$	$a (\text{Å})$
47.944	5.222	3.256

الجدول (3.III): ثوابت الشبكة البلورية وحجم الخلية الأساسية

من خلال الجدول نلاحظ أن قيم ثوابت الشبكة (a, c) للعينة قريبة جدا من قيم ثوابت الشبكة البلورية لـ ZnO

($a=3.249\text{Å}, c=5.206\text{Å}$) الموجودة في البطاقة JCPDS رقم (36-1451).

3.2.III تحضير أكسيد الزنك المطعم بعنصر النحاس :

بالإضافة إلى المواد المستعملة في تحضير أكسيد الزنك النقي سابقا نستعمل:

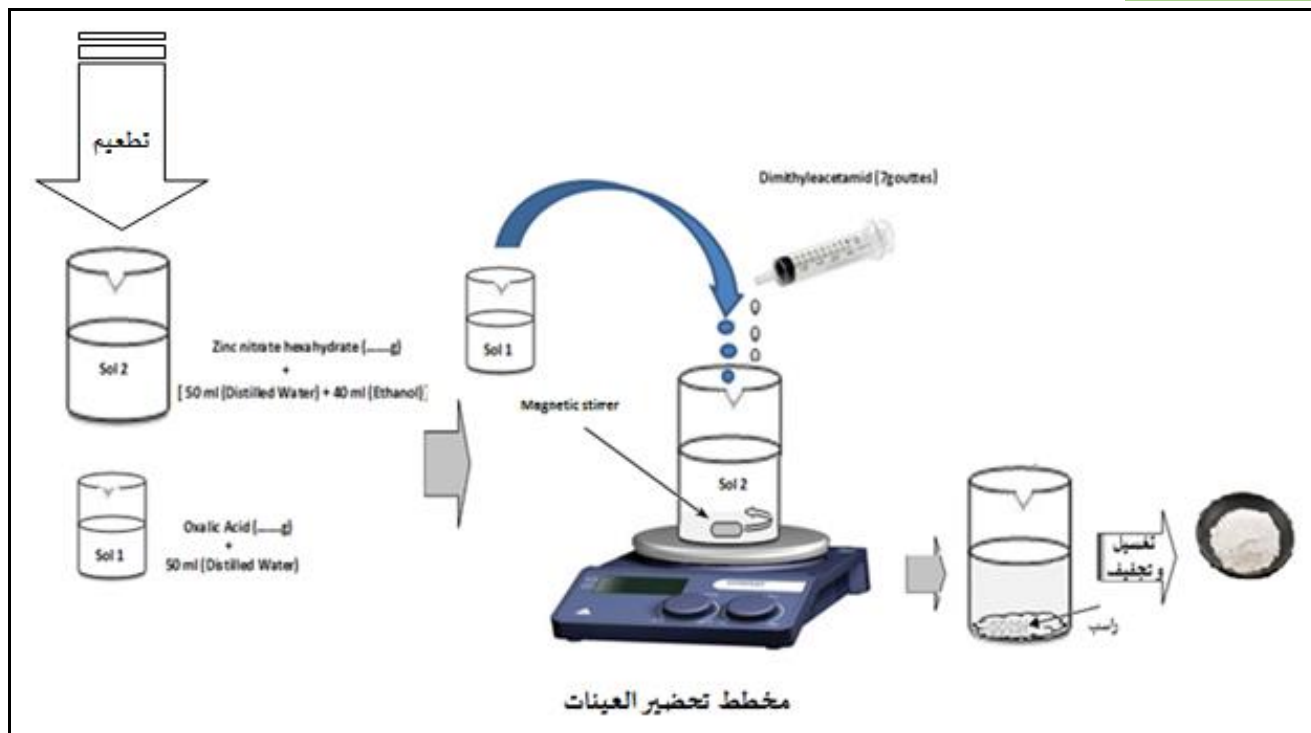
- أسيتات النحاس (كمصدر لعنصر النحاس) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M=199.65\text{g/mol}$)

طريقة التحضير:

للحصول على أكسيد الزنك المطعم بالنحاس بنسب مختلفة (X% Cu)، نذيب 7.375g من أسيتات الزنك في 50ml من إيثانول و 40 ml من الماء المقطر، ثم نضيف كمية مناسبة من أسيتات النحاس (المحلول 1). نحضر المحلول (2) بإذابة 4.236g من حمض الاكزاليك في 50ml من الماء المقطر، نظيف المحلول (2) الى المحلول (1) قطرة قطرة مع 7 قطرات من ثنائي مثيل أسيتاميد والاستمرار في التحريك لضمان التجانس والذوبان، ثم نتركه يترسب بعد ذلك يخضع الراسب لعملية التغليف لعدة مرات ثم نجففه للحصول على المسحوق. الجدول (4.III) الموالي يلخص المقادير المستعملة في تحضير مسحوق أكسيد الزنك المطعم بالنحاس والمخطط (1.III) يلخص الإجراءات العملية المتبعة.

أسيتات النحاس	حمض الاكزاليك	الايثانول	الماء المقطر	أسيتات الزنك	
0	4.236 g	50 ml	90 ml	7.375 g	ZnO : 0% Cu
0.0671 g					ZnO : 1% Cu
0.336 g					ZnO : 5% Cu
0.671 g					ZnO : 10% Cu
1.007 g					ZnO : 15% Cu

الجدول (4.III): المقادير المستعملة في تحضير ZnO المطعم ب Cu باستعمال طريقة الترسيب المساعد



المخطط (1.III): الإجراءات العملية المتبعة لتحضير مسحوق ZnO المطعم بـ Cu

1.3.2.III الدراسة بالإشعاعات السينية:

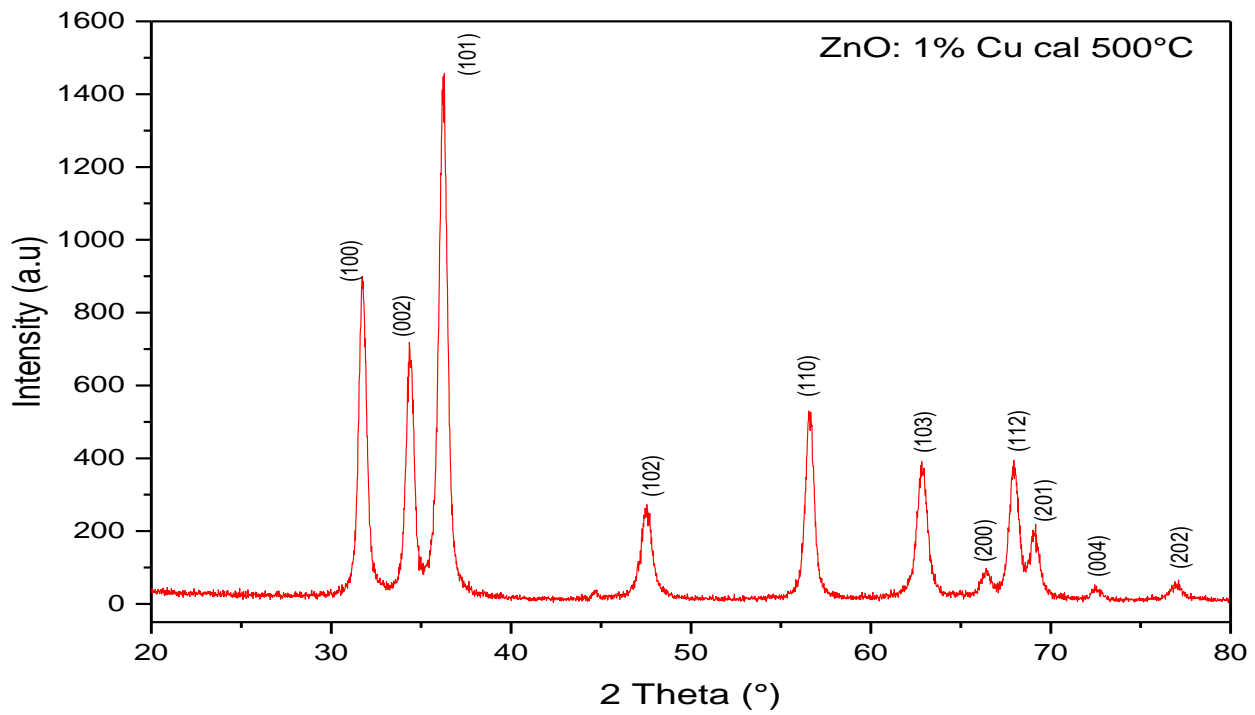
تأثير نسبة التطعيم:

توضح الأشكال (5.III)، (6.III)، (7.III) و (8.III) أطياف الانعراج للعينات المطعمة بالنحاس بنسب 1% و 5% و 10% و 15% على التوالي و المكلسنة عند 500°C لمدة ساعة.

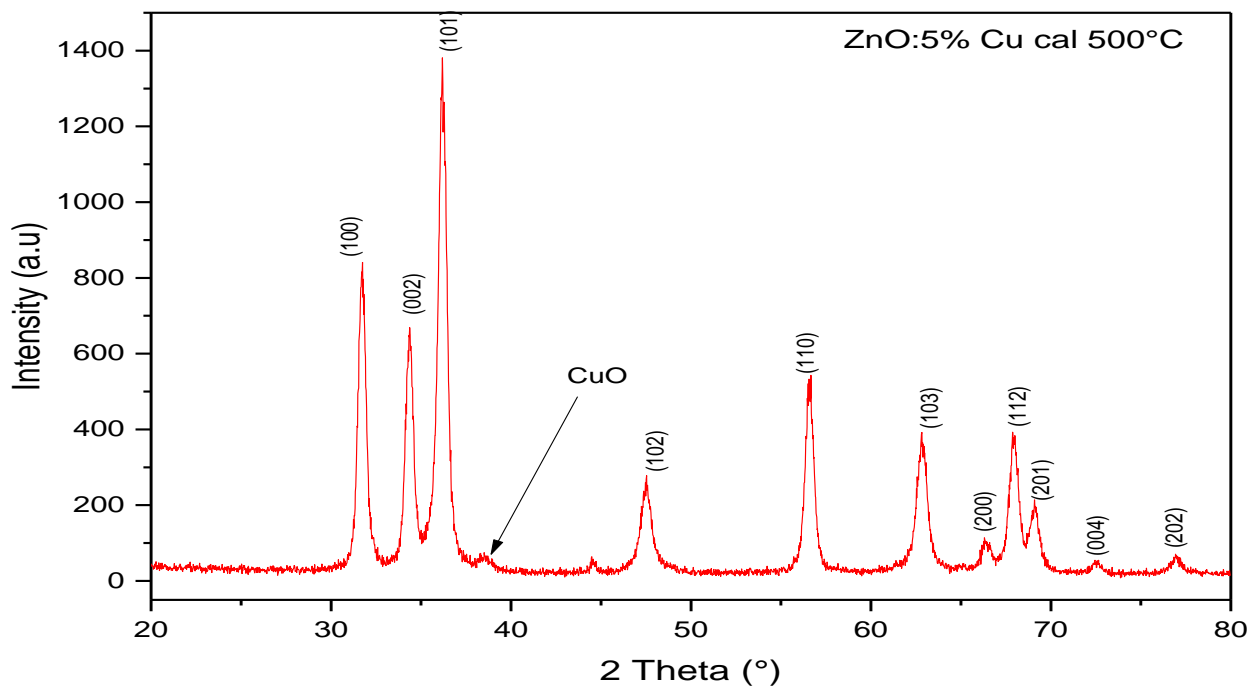
الملاحظة الأولى هي تشكل طور أكسيد الزنك من خلال ظهور كل الانعكاسات المميزة له في كل أطياف الانعراج. وظهور انعكاسات ثانوية (إضافية) عند نسبة تطعيم تساوي أو تتعدى 5% توحي بتشكل طور جديد يحتمل أن يكون أكسيد النحاس CuO وهو ما يعكسه لون المسحوق الذي بدأ أسودا.



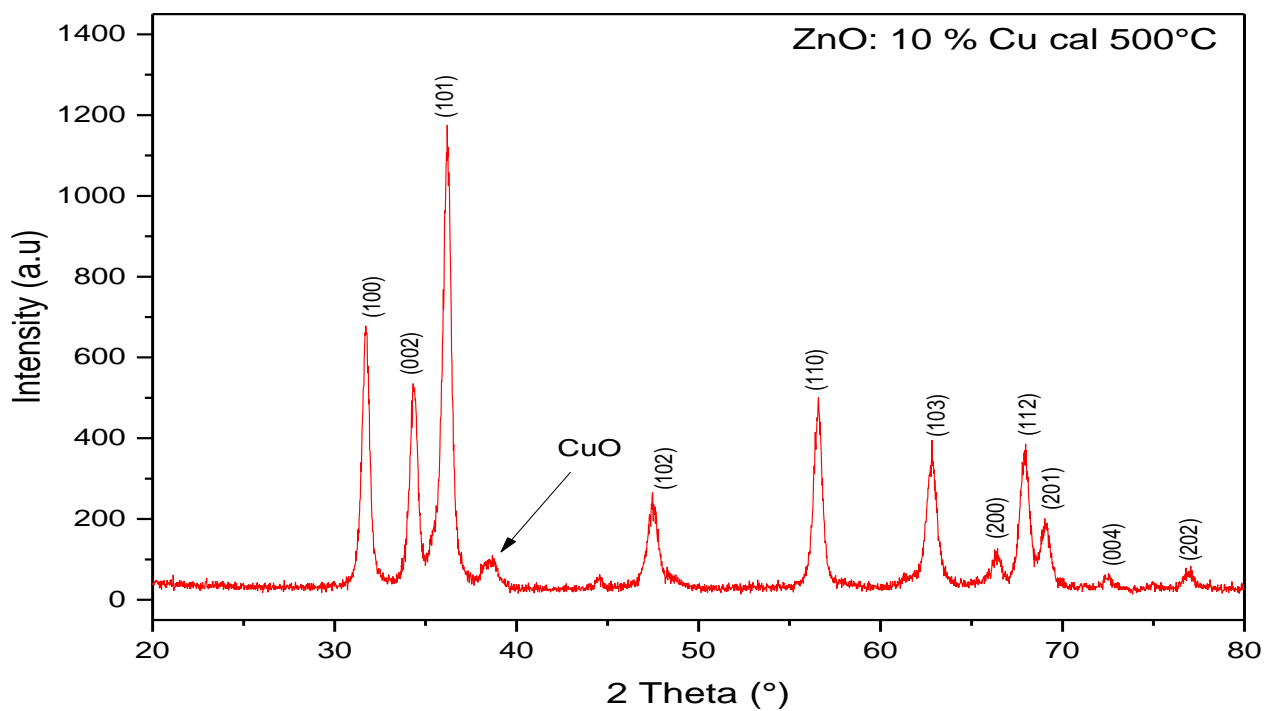
الشكل (4.III): صورة للعينات المطعمة بنسب مختلفة



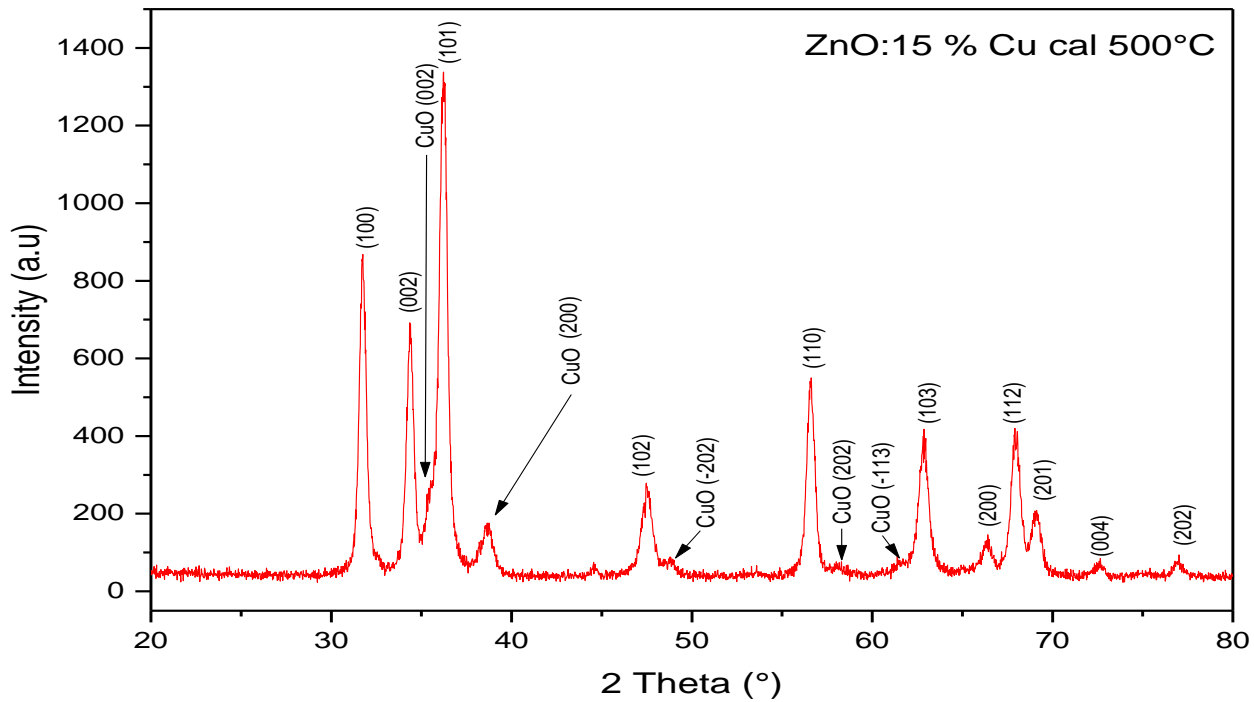
الشكل (5.III): طيف DRX لمسحوق مطعم بنسبة 1% من النحاس



الشكل (6.III): طيف DRX لمسحوق مطعم بنسبة 5% من النحاس



الشكل (7.III): طيف DRX لمسحوق مطعم بنسبة 10% من النحاس



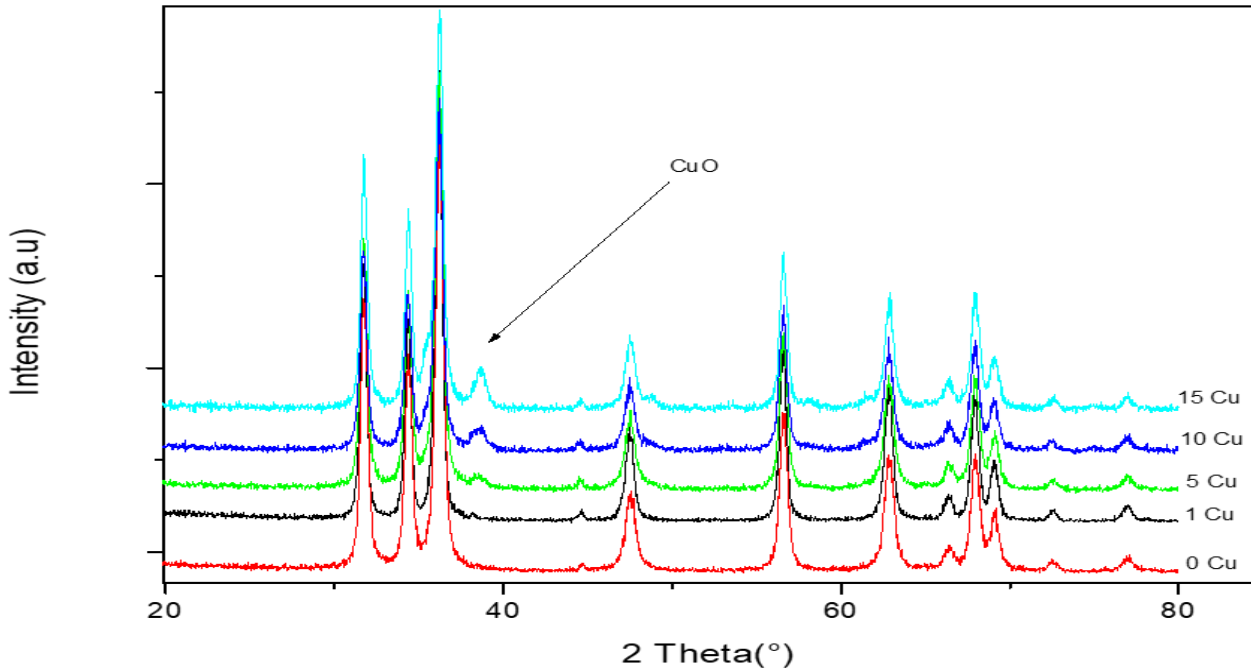
الشكل (8.III): طيف DRX لمسحوق مطعم بنسبة 15% من النحاس

02-1041		Wavelength= 1.54056					0				
CuO		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Copper Oxide		10.715	40				111.840	10	4	0	4
		32.411	60	1	1	0	113.704	20			
		35.597	100	0	0	2	115.658	10	3	3	0
Tenorite		39.133	90	2	0	0					
		46.534	40	1	1	2					
		49.211	70	2	0	2					
Rad.: CuK α	λ : 1.541	Filter:	d-sp:								
Cut off:	Int.:		l/lor.:								
		53.886	50	0	2	0					
		58.355	60	2	0	2					
Ref: Tunell, Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys.,		61.797	70	1	1	3					
Kristalchem., 90, 138 (1935)		66.227	10	0	2	2					
		66.761	30	3	1	1					
Sys.: Monoclinic	S.G.: C2/c (15)	66.423	80	2	2	0					
a: 4.65	b: 3.41	c: 5.11	A: 1.3636	C: 1.4985	72.673	50	3	1	1		
α :	β : 99.48	γ :	Z: 4	mp:	75.372	60	0	0	4		
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.		80.676	20	2	0	4					
		82.350	60								
		84.105	10	3	1	2					
		85.015	60								
		86.905	20	2	2	3					
		89.931	60	1	3	1					
		92.090	40	1	3	1					
		95.574	40								
Ref: Ibid.		98.082	70								
		100.758	60	3	1	3					
		102.167	5								
		103.627	30	1	1	5					
		108.352	10	4	2	0					
		110.059	20	1	3	3					
Color: Iron gray to black											
C.D. Cell: a=5.110, b=3.410, c=4.650, β =99.48,											
a/b=1.4985, c/b=1.3636, S.G.=A2/a(15). PSC: mC8. Deleted by											
NBS. Mwt: 79.55. Volume[CD]: 79.92.											

© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 1.30

الشكل (9.III): بطاقة JCPDS لأوكسيد النحاس

بالمقارنة مع طيف الانعراج لأكسيد النحاس CuO المحفوظ في البطاقة JCPDS رقم (02-1041) الموضحة في الشكل (9.III)، يتدعم اعتقادنا أن الطور الثانوي المتشكل هو CuO. ينمو الطور CuO بزيادة نسبة التطعيم بالنحاس وهو ما يعكسه زيادة شدة الانعكاس المميز ل CuO عند الزاوية $2\theta = 38.7^\circ$ (الشكل 8.III).



الشكل (10.III): يوضح أطياف DRX للمساحيق المطعمة بنسب مختلفة من النحاس

III.2.3.1 حساب حجم الحبيبات وثوابت الشبكة لأكسيد الزنك بعد التطعيم وللطور المتشكل:

سنقوم بحساب حجم الحبيبات ل ZnO عند التطعيم بجميع النسب وللطور CuO المتشكل عند التطعيم بالنسبة 15% Cu باستعمال علاقة شرر، وتحسب ثوابت الشبكة لأكسيد الزنك باستعمال العلاقتين (3) و (4) السابقتين.

ولحساب ثوابت الشبكة للطور الثانوي المتشكل CuO فنعلم أن أكسيد النحاس CuO يتبلور بالشكل أحادي الميل، تعطى علاقة الفاصلة بين المستويات البلورية d_{hkl} لهذا الطور بالعلاقة:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl}{ac} \cos \beta \right] \quad (5)$$

حيث $\beta = 99.48^\circ$ و d_{hkl} يحسب من علاقة براغ. يتم حساب a من الانعكاس على المستوي (200)، نعوض في العلاقة (5) نجد العلاقة (6):

$$a = \frac{2d_{200}}{\sin \beta} \quad (6)$$

ونسنتج c من الانعكاس (002) نعوض في (5) نجد العلاقة (7):

$$c = \frac{2d_{002}}{\sin \beta} \quad (7)$$

يحسب b من الانعكاس (-113) نعوض في (5) نحصل على العلاقة (8):

$$b = \left[\frac{1}{\frac{1}{d^2_{(-113)}} - \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{9}{c^2} + \frac{6 \cos \beta}{ac} \right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

نتائج الحسابات مدونة في الجدولين (1.5.III) و (2.5.III).

$V(\text{\AA})^3$	$c(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$	D (nm)	β (°)	
48.21	5.227	3.265	15.334	0.571	1%
47.647	5.209	3.25	14.431	0.584	5%
47.941	5.209	3.26	14.647	0.565	10%
47.941	5.209	3.26	13.074	0.652	15%

الجدول (1.5.III) : حجم الحبيبات وثوابت الشبكة لأكسيد الزنك بعد التطعيم

من خلال الجدول (1.5.III) نلاحظ أن حجم الحبيبات لأكسيد الزنك يتناقص بزيادة نسبة التطعيم، أي أن الطور المتشكل CuO الذي ينمو باستمرار من جهة (كما أكدته نتائج التحليل DRX) يعرقل من جهة أخرى نمو الطور الأساسي.

$c(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$	D (nm)	β (°)	
5.14	3.425	4.71	6.988	1.196	15% Cu

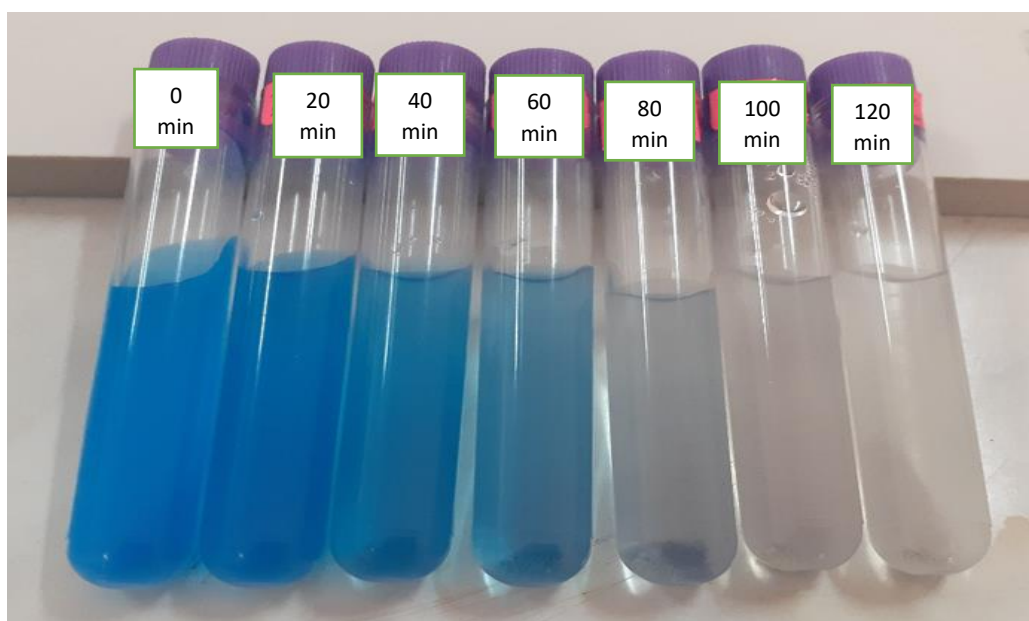
الجدول (2.5.III) : حجم حبيبات الطور المتشكل CuO

بمقارنة نتائج الحساب بخصوص ثوابت الشبكة للطور المتشكل نجد تقاربا جيدا لما هو متوفر في البطاقة JCPDS رقم (02-1041) الخاصة بأكسيد النحاس CuO.

3.III التحفيز الضوئي :

طريقة العمل:

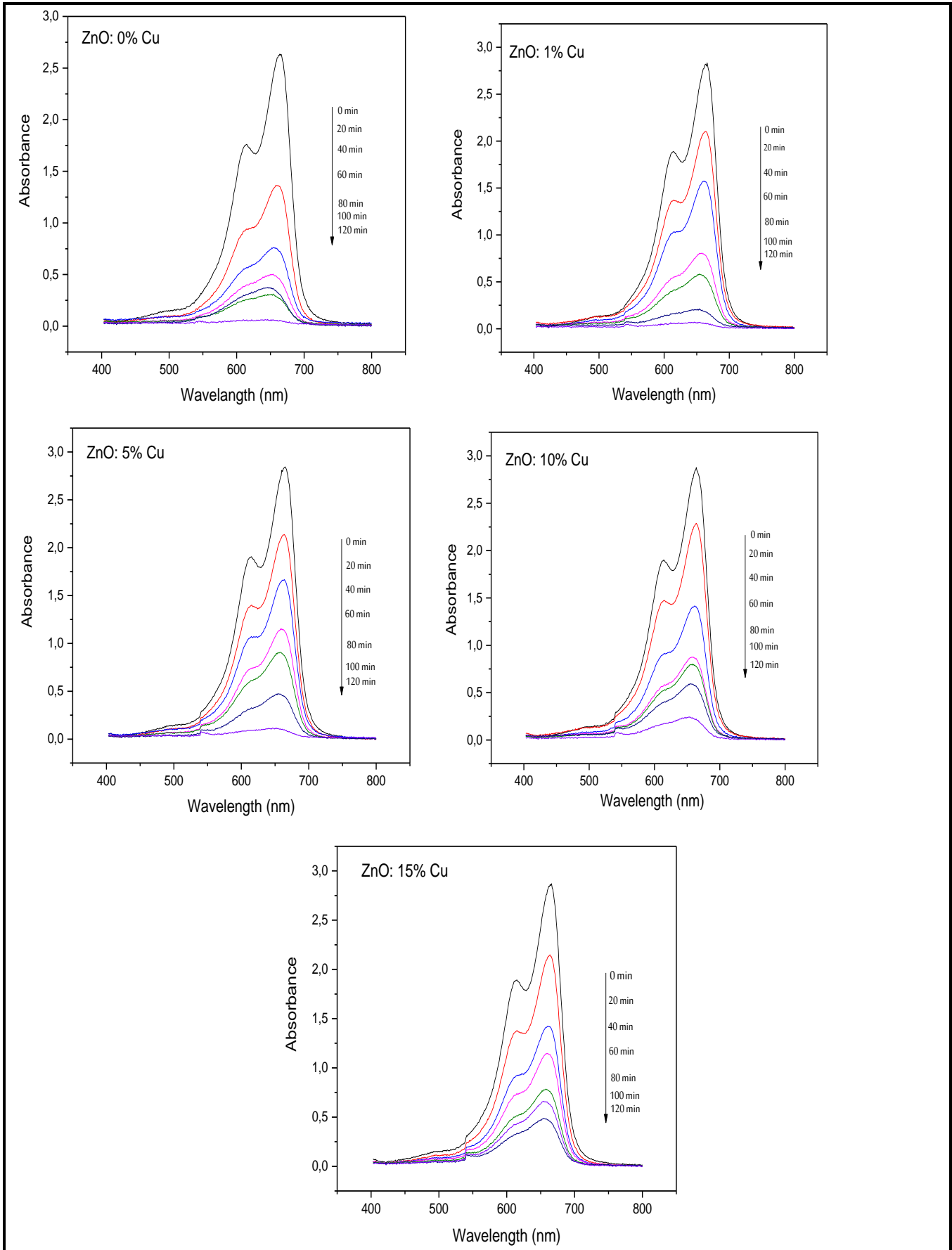
يتم تحضير محلول أزرق الميثيلين بإذابة 10 mg من مسحوق أزرق الميثيلين الصلب في 1L من الماء المقطر ($C=0.01g/l$). نأخذ سبعة أنابيب اختبار ونضع في كل واحد منها 4 ml من محلول أزرق الميثيلين مع 15 mg من العينة (المحفز)، تعرض الأنابيب لأشعة الشمس في وقت الظهيرة لفترات زمنية مختلفة لملاحظة تأثير زمن التعرض للإشعاعات الشمسية على محلول أزرق الميثيلين. الشكل (11.III) يوضح نتائج عملية التحفيز الضوئي.



الشكل (11.III): نتائج التحفيز الضوئي بعد 120 دقيقة

من الشكل (11.III) نلاحظ أنه بمرور الوقت يتغير لون المحلول من الأزرق الغامق إلى أن يصبح شفافاً وهو دليل على تدهور حالة الملون أزرق الميثيلين MB في وجود المحفز مع التعرض لأشعة الشمس. التحليل UV-VISIBLE للمحاليل أعطى النتائج التالية:

يمثل الشكل (12.III) الامتصاصية للملون MB بدلالة الطول الموجي λ لمختلف العينات.



الشكل (12.III): منحنيات طيف الامتصاص بدلالة طول الموجة لمسحوق ZnO النقي والمطعم ب Cu

من خلال الشكل (12.III) نلاحظ تناقص في الامتصاصية (ومن ثم تركيز محلول أزرق الميثيلين MB) مع مرور زمن التعرض لأشعة الشمس في كل العينات بدلالة الطول الموجي، وبالتالي تدهور حالة المحلول الملون بعملية التحفيز الضوئي. غير أن عملية التدهور تختلف من عينة لأخرى.

لمعرفة العلاقة التي تحكم تحلل المحلول الملون أزرق الميثيلين MB كتابع لزمن التعرض لأشعة الشمس قمنا بتمثيل المنحنيات

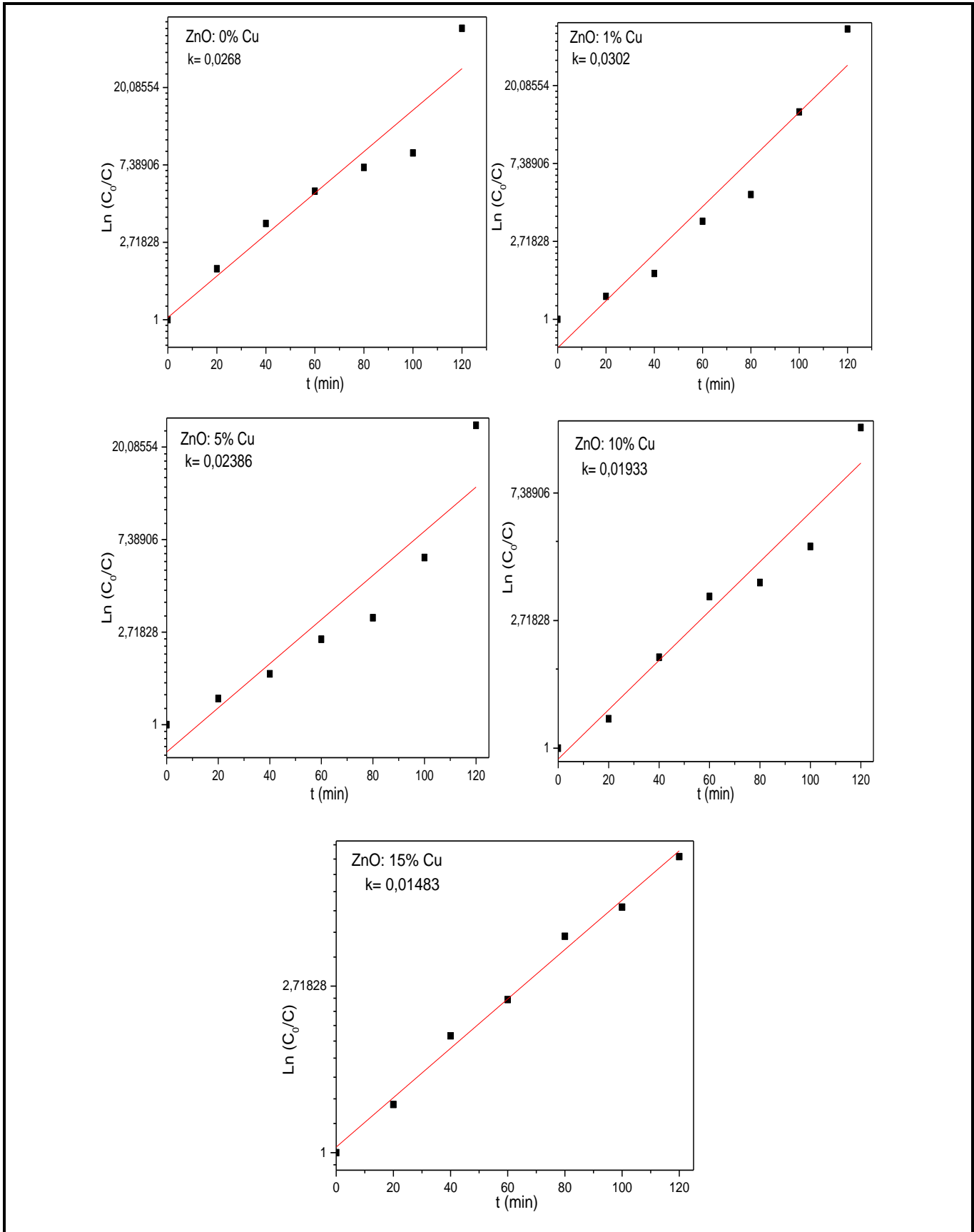
بشكل عام تخضع حركية تحلل محلول أزرق الميثيلين للعلاقة:
$$\ln \frac{C(t)}{C_0} = f(t)$$
 (الشكل (13.III)).

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

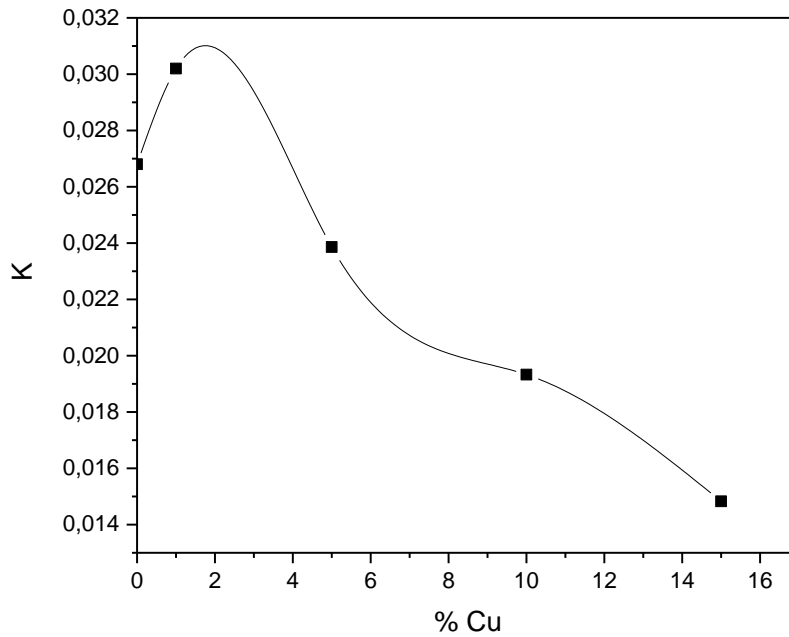
حيث k ثابت يعبر عن سرعة التحلل.

من خلال الشكل (13.III) نلاحظ تغير الميل (k) الذي يمثل سرعة التحلل مع نسبة التطعيم.

لدراسة تأثير التطعيم على تدهور محلول أزرق الميثيلين، نمثل الميل k بدلالة نسبة التطعيم كما في الشكل (14.III).



الشكل (13.III): تغيرات لوغاريتم التركيز بدلالة الزمن للعينات المدروسة



الشكل (14.III): منحنى تغير الميل بدلالة نسبة التطعيم

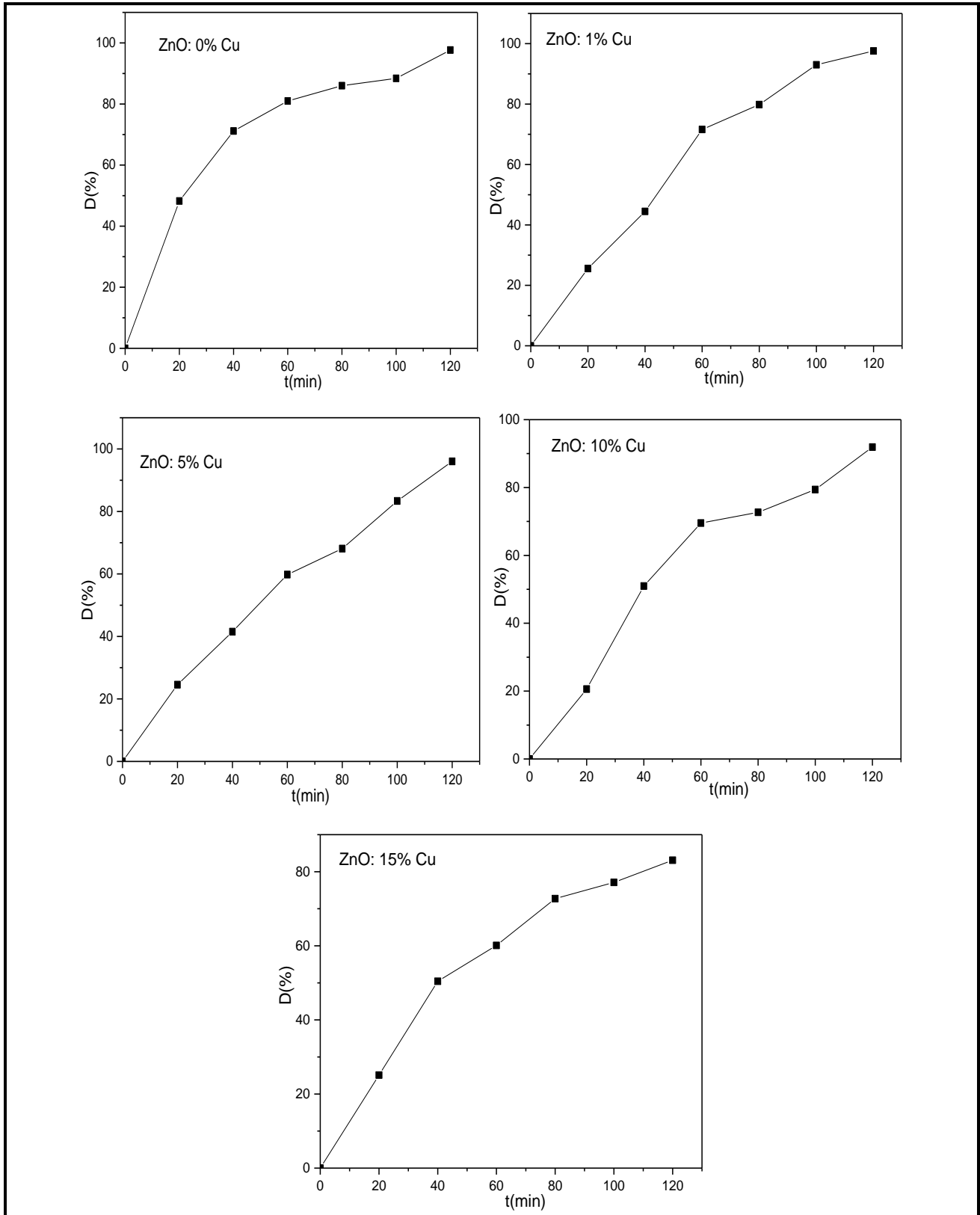
من خلال الشكل (14.III) نلاحظ زيادة طفيفة في سرعة التحلل عند 1% Cu، ثم تتناقص تدريجياً مع زيادة نسبة التطعيم. زيادة نسبة التطعيم إبتداءً من 5% تمنع تحلل أزرق الميثيلين وتنقص من فعالية التحفيز الضوئي.

➤ نسبة التحلل:

تعطى النسبة المئوية للتحلل (D (%)) بالعلاقة التالية:

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

المنحنيات في الشكل (15.III) تمثل النسبة المئوية للتدهور بدلالة زمن التعرض لأشعة الشمس. نلاحظ أن نسبة التدهور عالية تبلغ 97% بعد 120 دقيقة من التعرض لأشعة الشمس في العينتين 0% Cu و 1% Cu لتتناقص بعد ذلك بزيادة نسبة التطعيم لتبلغ 83% فقط عند 15% Cu.



الشكل (15.III): نسبة تحلل الصبغة للعينات المدروسة بدلالة الزمن

4.III التطعيم بالفضة :

وقد تم اجراء دراسة أخرى حول تأثير التطعيم بالفضة على خاصية التحفيز الضوئي لأكسيد الزنك النانومتري.

1.4.III تحضير أكسيد الزنك المطعم بعنصر الفضة :

تم استعمال المواد التالية في التحضير:

- نترات الزنك كمصدر لعنصر الزنك
- إيثانول
- الماء المقطر
- حمض الاكزاليك
- نترات الفضة كمصدر للفضة
- ثنائي مثيل أسيتاميد

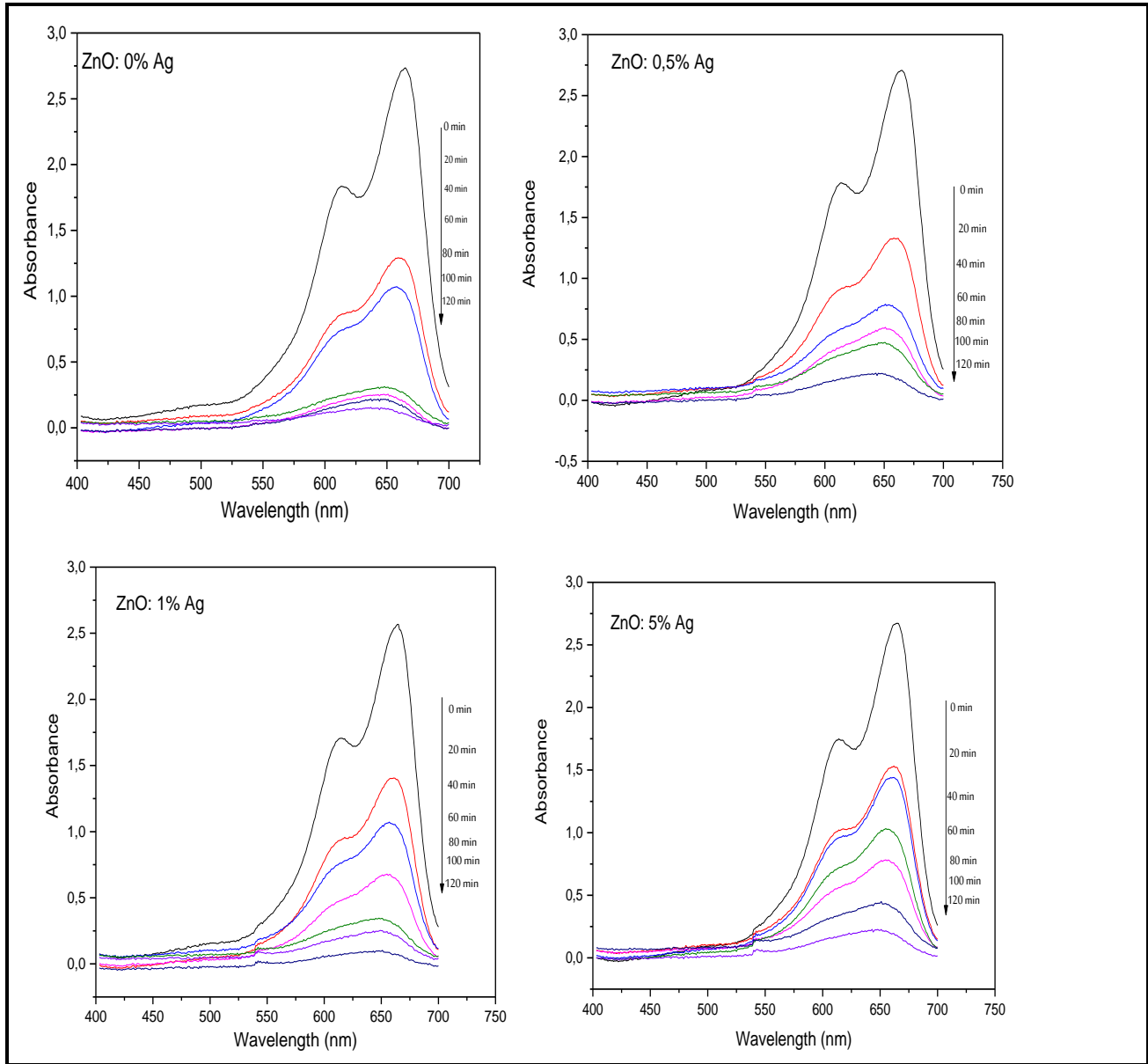
طريقة التحضير:

للحصول على أكسيد الزنك المطعم بالفضة بنسب مختلفة (X% Ag)، نذيب 10 g من نترات الزنك في 40 ml من إيثانول و 50 ml من الماء المقطر، ثم نضيف كمية مناسبة من نترات الفضة (المحلول 1). نحضر المحلول (2) بإذابة 4.236 g من حمض الاكزاليك في 50ml من الماء المقطر، نظيف المحلول (2) الى المحلول (1) قطرة قطرة مع 7 قطرات من ثنائي مثيل أسيتاميد والاستمرار في التحريك لضمان التجانس والذوبان، ثم نترك الخليط يترسب ليخضع الراسب بعد ذلك لعملية التغليف لعدة مرات ثم نجففه للحصول على المسحوق لتتم معالجته حراريا عند 500°C لمدة ساعة لاحقا. الجدول (6.III) يلخص المقادير المستعملة في تحضير مسحوق أكسيد الزنك المطعم بالفضة.

نترات الزنك	الماء المقطر	الايثانول	حمض الاكزاليك	نترات الفضة
0	100 ml	40 ml	4.236 g	0%
0.028 g				0.5%
0.0568 g				1%
0.284 g				5%

الجدول (6.III) : المقادير المستعملة لتحضير مسحوق ZnO المطعم بنترات الفضة

وكانت نتائج التحفيز الضوئي موضحة في الشكل (16.III) التالي:



الشكل (16.III): منحنيات طيف امتصاص بدلالة طول الموجة لمسحوق أكسيد الزنك المطعم بنسب مختلفة من Ag

نلاحظ من الشكل (16.III) تناقص في الامتصاصية مع مرور زمن التعرض لأشعة الشمس في كل العينات بدلالة الطول الموجي، وبالتالي تدهور حالة المحلول الملون بعملية التحفيز الضوئي. غير أن عملية التدهور تختلف من عينة لأخرى. لمعرفة العلاقة التي

تحكم تحلل المحلول الملون أزرق الميثيلين MB كتابع لزمن التعرض لأشعة الشمس قمنا بتمثيل المنحنيات $Ln \frac{C(t)}{C_0} = f(t)$

الشكل (17.III).

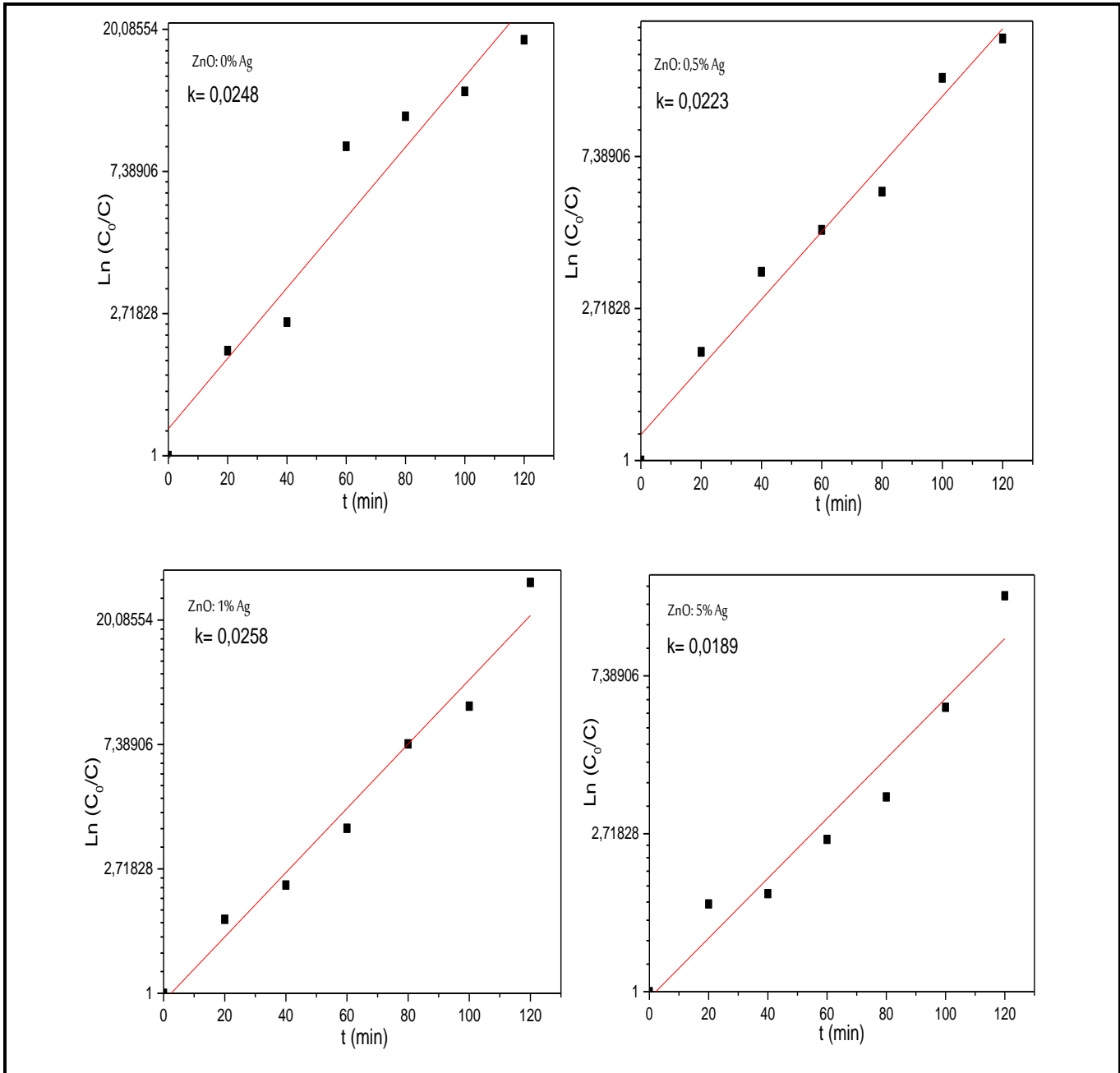
بشكل عام تخضع حركية تحلل محلول أزرق الميثيلين للعلاقة:

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

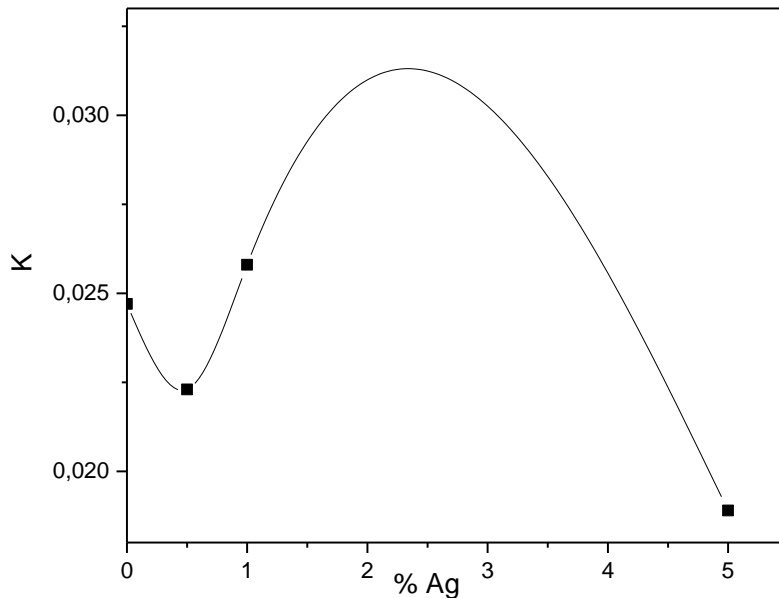
حيث k ثابت يعبر عن سرعة التحلل.

من خلال الشكل (17.III) نلاحظ تغير الميل (k) الذي يمثل سرعة التحلل مع نسبة التطعيم.

ولدراسة تأثير التطعيم على تدهور محلول أزرق الميثيلين، نمثل الميل k بدلالة نسبة التطعيم كما في الشكل (18.III).



الشكل (17.III): منحنيات تغير لوغاريتم التركيز بدلالة الزمن للعينات المدوسة



الشكل (18.III): منحنى تغير الميل بدلالة نسبة التطعيم

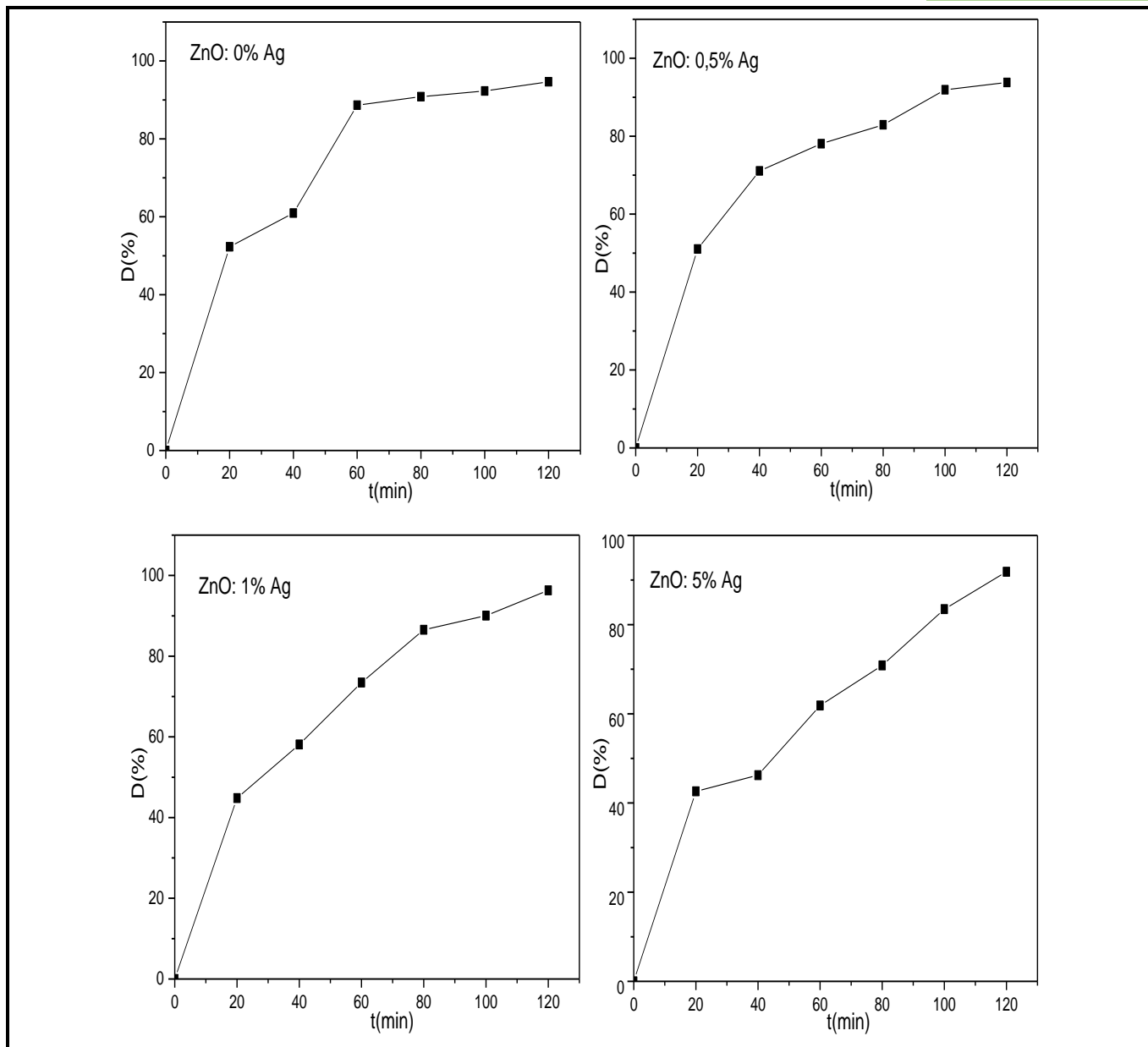
من الشكل (18.III) نلاحظ انخفاض طفيف في سرعة التحلل عند 0.5% Ag ثم زيادة السرعة عند التطعيم بـ 1% من الفضة، لتتخفف مجدداً مع زيادة نسبة التطعيم لتصل لأخفض قيمة لها. ارتفاع نسبة التطعيم تمنع تحلل أزرق المثيلين وتنقص من فعالية التحفيز الضوئي.

➤ نسبة التحلل:

تعطى النسبة المئوية للتحلل (D %) بالعلاقة التالية:

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

المنحنيات في الشكل (19.III) تمثل النسبة المئوية للتحلل بدلالة زمن التعرض لأشعة الشمس. نلاحظ أن نسبة التحلل تبلغ 94% بعد 120 دقيقة من التعرض لأشعة الشمس في العينة Ag 0% لتتناقص عند نسبة التطعيم 0.5% لتبلغ 93%، ثم ترتفع لأعلى قيمة لها 96% عند التطعيم بـ 1% Ag، ثم تنخفض مع زيادة نسبة التطعيم Ag 5% لتصل 91%.



الشكل (19.III): نسبة تحلل MB للعينات المدروسة بالنسبة للزمن

تعريض العينات لأشعة الشمس لفترة طويلة (120 min) أدى إلى تدهور أزرق الميثيلين بنسبة تتعدى 90%، غير أنه بعد ساعة واحدة فقط تكون نسبة التدهور في حالة العينة النقية أعلى (تتجاوز 85%) وتتناقص مع زيادة نسبة التطعيم لتبلغ فقط 61% عند 5% Ag.

5.III الخاتمة :

في هذا العمل حصلنا على مسحوق أكسيد الزنك عالي درجة التبلور بالشكل السداسي Wurtzite وبحبيبات نانومترية الأبعاد بنجاح باستعمال طريقة الترسيب المساعد البسيطة وغير المكلفة وبعد معالجة حرارية في درجة حرارة منخفضة نسبياً. التطعيم بعنصر النحاس أدى إلى تشكل طور جديد لأكسيد النحاس CuO الأحادي الميل عند نسبة تطعيم تتعدى 1% وبحبيبات نانومترية الأبعاد أيضاً، في حين تناقص متوسط قطر حبيبات أكسيد الزنك بزيادة نسبة التطعيم. اختبارات التحفيز الضوئي للعينات المحضرة باستعمال أزرق الميثيلين كملون كانت ناجحة عموماً فيما تفاوتت نسبة تدهور الملون بين مختلف العينات. التطعيم بالنحاس أدى إلى انخفاض نسبة تدهور أزرق الميثيلين وخصوصاً في الساعة الأولى من التعرض لأشعة الشمس. بشكل عام يخضع تدهور الملون للعلاقة المقترحة من قبل Fujishima et al [59] (حركية شبه المرتبة الأولى PFOK). دراسة تأثير التطعيم بالفضة على نشاط التحفيز الضوئي بينت أن زيادة نسبة التطعيم خفضت من نسبة تدهور الملون في الساعة الأولى من التعرض لأشعة الشمس فيما تعدت نسبة التدهور لكل العينات بعد ساعتين من التعرض لأشعة الشمس 90%.

الإستنتاج العام

تم تحضير مسحوق نانومتري لأكسيد الزنك النقي والمطعم بعنصري النحاس والفضة بنسب مختلفة باستعمال طريقة الترسيب المساعد.

- بينت تقنية انعراج الاشعاعات السينية (DRX) أن المعالجة الحرارية للمسحوق المرسب عند 500°C أدى إلى تشكل أكسيد الزنك السداسي من النوع Wurtzite بأبعاد نانومترية وبدرجة تبلور عالية.
 - التطعيم بعنصر النحاس بنسبة تتعدى 1% أدى إلى ظهور طور ثانوي بدا من خلال لون المسحوق وثبت من خلال البحث في البطاقات JCPDS أنه أكسيد النحاس CuO أحادي الميل. ينمو هذا الطور بزيادة نسبة التطعيم على حساب الطور الأساسي الذي يتناقص متوسط قطر حبيباته باستمرار.
 - بينت اختبارات التحفيز الضوئي أن :
 - المسحوق المحضر محفزا جيدا حيث تدهورت حالة الملون أزرق الميثيلين BM بنسبة تتعدى 90% بعد ساعتين من التعرض لأشعة الشمس.
 - التطعيم بعنصر النحاس ينقص من نسبة التدهور وخصوصا عند نسب التطعيم العالية.
 - تغير لوغاريتم التركيز بدلالة الزمن للعينات المدروسة يكون عموما على شكل دالة خطية معادلتها من الشكل:
- $$Ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt$$
- التطعيم بعنصر الفضة أثر في نسبة تدهور أزرق الميثيلين حيث بلغت حوالي 60% عند نسبة تطعيم Ag 5% بعد ساعة من التعرض لأشعة الشمس، فيما تعدت النسبة 90% بعد ساعتين من التشعيع بالنسبة لكل العينات.

المراجع

- [1] K. HSU, K. CHEN, *Ceramics International* Vol 26 (5), P496-473, 2000.
- [2] J. SCHOONMAN, *Solid State Ionics*, Vol 135(1-4), P 5-19, 2000.
- [3] C. JAGADISH, S. PEARTON, "Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures", Elsevier Limited, 2006.
- [4] C. BOEMARE, T. MONTEIRO, M. J. SOARES, J. G. GUILHERME, E. ALVES, *Physica*, vol B(308-310), P985-988, 2001.
- [5] K. BADEKER, "Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds", *Ann. Phys.* vol 22, P749, 1907.
- [6] M. K. JAYARAJ et al, " *Bull. Mater. Sci.* 25, 3, 227. 2002.
- [7] H. L. HARTNAGEL, A. L. DAWAR, A. K. JAIN, and C. JAGADISH, "Semiconducting Transparent Thin Films", Institute of Physics Publishing, Bristol, 1995.
- [8] D. R. LIDE, "Chemical Rubber company", *Hand Book Of Chemistry And Physics*, Crc Press, Boca Raton, Florida, Usa, 7th Edition, 1996.
- [9] ك. زناتي، "دراسة خصائص الأغشية الرقيقة أكسيد الزنك الغير مطعم والمطعم بالألمنيوم والمغنيزيوم المحضرة بتقنية الصول-جال"، مذكرة ماستر، جامعة أم البواقي 2016.
- [10] 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.
- [11] F. YNINEB, "Etude Et Réalisation De Structures A Base D'oxyde De Zinc ", *Thèse De Doctorat*, Université Des Frères Mentouri Constantine, (2015).
- [12] مشيش. س، "إنماء البلورات النانوية في المحاليل حالة ZnO"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2016.
- [13] J. K. BEHERA, "Synthesis And Characterization Of ZnO Nanoparticles", *M. Sc. Thesis*, National Institute Of Technology, India, 2005.

- [14] A. RAJAN, H. K. YADAV, V. GUPTA, M. TOMAR, "Fast response ultra-violet photodetectors based on Sol gel Sderived Gadoped ZnO" *Procedia Engineering*, 94, 44 – 51, 2014.
- [15] L. LINA, Y. HUA, C. XUA, Y. ZHANGA, R. ZHANGA, X. WENA, Z.L. WANGA. Transparent flexible nanogeneratoras self-powered sensor for transportation monitoring. *Nano Energy*, 2, 75–81, 2013.
- [16] P. SAGAR, M. KUMAR, R. M. MEHRA, "Electrical and Optical properties of sol-gel derived ZnO : Al thin films", *Material Science-Poland*, vol. 23, no. 3, P. 685, 2005.
- [17] N. BOUHSSIRA ;"Elaboration et Caractérisation des couches Minces d'oxyde de zinc par Evaporation", thèse de Magister, Université Mentouri Constantine 2005.
- [18] E.M. BACHARI, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, vol 348, 1999.
- [19] K.T.R. REDDY, T.B.S. REDDY, I. FORBES, R.W. MILES, S. C. TECHN. 151-152, 110-113, 2002.
- [20] F. NG-CHENG-CHIN, M. ROSLIN, Z.H. G. T. Z. FAHIDY, *Journal of. Physics D : Applied. Physics*, 31, 19, 1998.
- [21] س. معماش، س. باب الله، "دراسة خصائص الاغشية الرقيقة لأكسيد الزنك الغير مطعم والمطعم بالمنغنيز المحضرة بتقنية الصول-جال"، مذكرة ماستر، جامعة العربي بن مهيدي ام البواقي، 2017.
- [22] N. BOUHSSIRA, "Elaboration Des films M inces D'oxyde De Zinc par Evaporation Et Par Pulvérisation Magnétron Et Etude De Leurs Propriétés", Thèse De Doctorat, Université Constantine 1, 2013.
- [23] N. AL-OMAIRI, S. M. REDA, F. M. AL-HAJARI, "Effect of Organic Dye on the Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized ZnO Solar Cell" *Advances in Nanoparticles*, 3, 31-35, 2014.
- [24] H. SHOKRY HASSAN, A.B. KASHYOUT, I. MORSI, A.A.A. NASSER, A. RAAFAT, "Fabrication and characterization of gas sensor micro-arrays", *Sensing and Bio-Sensing Research*, 1, 34–40, 2014.
- [25] A. DOUAYAR, "Contribution à l'étude des propriétés structurales ; optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor. Indium. Aluminium et néodyme)", Thèse de doctort, Université Mohammed V-AGDAL, 2013.

- [26] Y-H. HWANG, S-J. SEO, B-S. BAE, "Fabrication and characterization of sol-gel-derived zinc oxide thin-film transistor". Mater. Res., Vol. 25, No. 4, 2009.
- [27] L. LU, M. WONG, "The Resistivity of Zinc Oxide Under Different Annealing Configurations and Its Impact on the Leakage Characteristics of Zinc Oxide Thin-Film Transistors" IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, VOL. 61, NO. 4, 2014.
- [28] ه. أ. هاني، ن. ع. ع. كاظم، "تأثير التطعيم بالنيكل على بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الكادميوم"، مجلة تكريت للعلوم، المجلد. 5، العدد. 2، (2010).
- [29] B. J. THOMPSON, "Optical Science And Engineering, These doctorat, Univ of Rochester, New yoerk, America, 1964.
- [30] F.Belaid, L.Djouad], " Application électrocatalytique des couches minces de Cu₂O vis-à-vis de l'oxydation du fructose et des ions sulfites", Mémoire de Master, Université A. MIRA– Bejaia, 2016.
- [31] M.LAMRIZEGGAR, " Cuprie oxide thin films déposition for gaz senor application", thèse de doctorat, université FERES ; MENTOURI Constantine-1-, 2016.
- [32] A.BEJAOUI, "Capteurs à base des couches mince d'oxyde de cuivre (II) CuO : Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz ", thèse de doctorat, Université Aix Marseille et Université de Carthage, 2013.
- [33] ح. منال، " دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المحضر بتقنية الأمواج فوق الصوتية" ، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، 2014.
- [34] T. AIT AHCENE," Elaboration, étude nanostructure et propriétés électriques de nanomatériaux du système ZnO-Bi₂O₃", thèse de doctorat, université Constantine, 2007.
- [35] H. VILLAVICENCIO GARCIA, M. HERNANDEZ VELEZ, O. SANCHEZ GARRIDO, J. M MARTINEZ DUART, J. Jiménez, CdSdoped-MOR type zeolitecharacterization, Solid State Electronics, Vol. 43, N.6, p. 1171-1175, 1999.

- [36] A. RAHAL, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", Mémoire de Magister, Université d'eloud, 2013.
- [37] K. F. KONAN, B. HARTITIL, B. AKA, A.RIDAH, K. DAKHSI, Y. ARBA et P. THEVENIN, "Propriétés structurales Et Optiques De Couches Minces D'oxyde De Zinc (ZnO) Texturées (002) Par Voie Sol-Gel Via Spin-Coating ", Afrique Science, Vol06(1), 29- 37, 2010.
- [38] B. D. CULLITY, Element of X-raf Diffraction, Second Edition, Addition Wisely, London, 1978.
- [39] C.F. CLINE, D.R.STEPHENS, J. Appl. Phys. 36, 2869, 1965.
- [40] س. سلمان جواد، أ. احمد كامل، أ. زيد عبد، "تأثير السمك على الخصائص التركيبية لأغشية NiO المحضرة بتقنية التحلل الكيميائي الحراري"، كلية التربية الجامعة المستنصرية وكلية العلوم جامعة ديالى، الحجم 10، العدد (3)، 2014.
- [41] M. AWSKHAWWAM, "studying the effect of Annealing on the structural and optical properties of $(Zn_{1-x}Fe_xO)$ thin films prepared by chemical spray pyrolysis method", A thesis submitted to the council of college of science University of Diyala in Partial Fulfillment of the Degree of M.Sc.in physics, 2014.
- [42] م. ع منصور، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO: Cu) المحضر بطريقة APCVD"، العدد 2، المجلد 5، 2012.
- [43] V.D. MOTE, Y PURUSHOTHAM, B.N. DOLE, J. of Theor. Appl. Phys. 6, 2012.
- [44] T. PANDIYARAJAN, B. KARTHIKEYAN, J. Nanopart. Res. 14 (2012) 647.
- [45] ن. صيتي، "دراسة البنى النانومترية لأكسيد الثيتانيوم بتطبيق الكهروكيميائية الضوئية"، مذكرة ماستر، جامعة الاخوة منتوري قسنطينة، 2015.
- [46] ا. وهاب، ز. بنادي، "دراسة تأثير طريقة التلدين على الخصائص البنيوية والضوئية لجزيئات أكسيد النحاس النانوية"، مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر بسكرة، 2019.
- [47] S. ADDALA, "Elaboration et caractérisation de matériaux composites à base des nanoparticules du semi-conducteur CuO et de l'oxyde de terre rare Dy₂O₃ dispersées dans les matrices diélectriques KBr, KCl et NaCl", Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2015.

- [48] R.BACHA, "La synthèse des nano particules de CuO avec la méthode de précipitation sol-gel, en utilisant le précurseur CuCl₂ et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques", Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine 1, 2015.
- [49] T. GUNGOR, H. TOLUNAY, "Drift mobility measurements in a -SiNx : H", Journal of Non crystalline Solids, vol 282,197- 202, 2001.
- [50] M. BOUHENN, "structural and Opto-electrical study of ZnO thin films elaborated by spray pyrolysis (hom mad)", for the Degree of Master.
- [51] F. ROUESSAC, A. ROUESSAC, "ANALYSE CHIMIQUE Méthodes et techniques instrumentales modernes", Dunod, Paris, 2004.
- [52] V. MAGET, "Développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques : estimation de linge de base et du spectre de raie", Univ Henri Poicré, 2005.
- [53] س. بوضياف، "دراسة التركيب الجزيئي لرمال كثبان منطقة ورقلة مطيافية الامتصاص ما تحت الأحمر وحيود الأشعة السينية"، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، 2014.
- [54] خ. الفلوس، م. أبو رزيزة، س. عبد السلام ساسا، "إزالة صبغة النيل الزرقاء باستخدام التحفيز الضوئي في وجود مادة التيتانيوم"، مجلة الجامعة الإسلامية، المجلد (5)، العدد (1)، 2020.
- [55] K. M. REZA, A.S.W KURNY, F. GULSHAN, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂ : a review, Appl. Water Sci. 7, 1569–1578, 2017.
- [56] R. DJELLABI, "Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels", thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2015).
- [57] R. MA, A. 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>.

[58] H. SINGH, G. CHAUHAN, A.K. JAIN, S.K. SHARMA, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5, p 122-135.

[59] A. FUJISHIMA, T. N. RAO, D. A. TRYK, Titanium dioxide photocatalysis, J. photochem photobiol C : photochem rev 1(2000)1-21.

الملخص:

شمل هذا العمل تحضير مسحوق أكسيد الزنك النانو متري النقي والمطعم بالنحاس والفضة واختبار التحفيز الضوئي له، الطريقة المتبعة في التحضير هي طريقة الترسيب المساعد وتم ذلك في درجة حرارة الغرفة انطلاقا من أسيتات الزنك أونتراتة كمصدر للزنك.

انعراج الاشعاعات السينية بينت لنا أن المسحوق المحضر والمعالج حراريا قبل التطعيم عبارة عن أكسيد الزنك السداسي من نوع wurtzite وبجزيئات نانومترية. التطعيم بالنحاس أدى إلى تشكل طور ثانوي هو CuO الأحادي الميل.

اختبارات التحفيز الضوئي باستعمال أزرق الميثيلين كملون بينت لنا تأثير نسبة التدهور وحركية التحلل بنوع التطعيم ودرجته.

كلمات مفتاحية: أكسيد الزنك (ZnO)، مسحوق نانومتري، الترسيب المساعد، التطعيم، التحفيز الضوئي، أزرق الميثيلين.

Résumé :

Ce travail comprenait la préparation des nano-poudres d'oxyde de zinc pur et dopée au cuivre et argent et faire des tests photocatalyse. La méthode utilisée pour la préparation des échantillons est la Co-précipitation, et telle a été effectuée à température ambiante à partir d'acétates ou de nitrates de zinc comme source de zinc.

La diffraction des rayons X nous a montré que la poudre préparée et traitée thermiquement avant dopage est l'oxyde de zinc hexagonal de type wurtzite avec des grains nanométriques. Le dopage par le cuivre a conduit à la formation d'une phase secondaire qui est le CuO monoclinique.

Les tests de photocatalyse utilisant du bleu de méthylène comme colorant ont montré que la vitesse de dégradation et la cinétique de dissolution ont effectuées par le type et le degré de dopage.

Mots clés : Oxyde de zinc (ZnO), poudre nanométrique, Co-précipitation, dopage, photocatalyse, bleu de méthylène (MB).