

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة العربي بن مهيدي - أم البواقي
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة
قسم علوم المادة

رقم الطلب:

سلسلة:

أطروحة

مقدمة لنيل شهادة

دكتوراه ل.م.د في الفيزياء

التخصص: فيزياء أنصاف النواقل والمواد

الموضوع:

تحضير ودراسة البوليمرات المطعمة بأكاسيد معدنية

من إعداد:

قدري أيمن

أمام أعضاء لجنة المناقشة

الرقم	اللقب والاسم	الدرجة	المؤسسة	الصفة
01	مسيف عبلة	أستاذة تعليم عالي	جامعة العربي بن مهيدي - أم البواقي	رئيسة
02	زعباط مراد	أستاذ تعليم عالي	جامعة العربي بن مهيدي - أم البواقي	مقرا
03	بودين بوبكر	أستاذ تعليم عالي	جامعة منتوري قسنطينة 1	مقرر مساعد
04	موالكية حسيبة	أستاذة تعليم عالي	جامعة العربي بن مهيدي - أم البواقي	ممتحنة
05	فرح هشام	أستاذ تعليم عالي	جامعة العربي التبسي-تبسة	ممتحن

تاريخ المناقشة: 2021/03/08

شكر وعرفان

قال الله تعالى: ﴿لَنْ نَنْسِيَنَّكُمْ لَأُزِيدَنَّكُمْ﴾

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

أتقدم بجزيل الشكر والامتنان الى كل من ساعدني من قريب أو من بعيد على انجاز هذا العمل وفي تذييل ما واجهته من صعوبات وأخص بالذكر الاستاذين زعباط مواد - أستاذ تعليم عالي بجامعة العربي بن مهيدي أم البواقي - وبودين بوبكر - أستاذ تعليم عالي بجامعة منتوري قسنطينة 1 - اللذين أشرفا على هاتاه الأطروحة ولم يبخلوا علي بتوجيهاتهما ونصائحهما القيمة التي كانت عوناً لي في إتمام هذه المذكرة.

كما أتقدم بالشكر والتقدير الى الأستاذة مسيعة محلة - أستاذة تعليم عالي بجامعة العربي بن مهيدي أم البواقي - على تقبلها ترؤس لجنة المناقشة.

كما أتقدم بالشكر الى الأستاذة هوالكية حسية - أستاذة تعليم عالي بجامعة العربي بن مهيدي أم البواقي - والأستاذ فرح همام - أستاذ تعليم عالي بجامعة العربي التبسي بتبسة - على موافقتهم المشاركة كأعضاء ممتحنين في لجنة المناقشة.

كما لا أنسى أن أتقدم بالشكر الى مسؤولي مخبر المركبات النشطة والمواد بجامعة العربي بن مهيدي بأم البواقي وكذلك الى مسؤولي مركز البحث العلمي والتقني في التحليل الفيزيائية والكيميائية بالجزائر.

وأتقدم بالشكر الخاص جدا الى الأستاذ حفظ الله محمد القادر على مساعدته المطلقة لي.

الفهرس

2	المقدمة العامة
الفصل الأول: معلومات عامة عن البلورات النانوية لأكاسيد المعادن والبوليمرات	
6	1.I مقدمة
6	2.I الأكاسيد المعدنية
6	1.2.I تعريف أكسيد المعدن
7	2.2.I انواع أكاسيد المعادن
7	1.2.2.I أكاسيد معدنية من النوع N و P
7	2.2.2.I الأكاسيد معدنية البسيطة والمعقدة
7	3.2.I خصائص الجسيمات النانوية للأكاسيد المعدنية
8	4.2.I تطبيقات أكاسيد المعادن
9	3.I المواد النانوية وتصنيفها
12	4.I خصائص محددة للمواد النانوية
12	1.4.I الخصائص الحرارية
12	2.4.I الخصائص الميكانيكية
13	3.4.I الخصائص المغناطيسية
13	4.4.I الخصائص المورفولوجية والبلورية
14	5.4.I الخصائص الإلكترونية
15	6.4.I الخصائص البصرية
15	1.6.4.I الامتصاص البصري
17	2.6.4.I اللمعان الضوئي
19	5.I البوليمرات
19	1.5.I تعريف
19	2.5.I البلمرة
19	3.5.I أنواع البلمرة
20	4.5.I الأنواع المختلفة للبوليمرات

21	5.5.I.بنية البوليمرات	
22	6.5.I.البنية المجهرية للبوليمرات	
22	1.6.5.I. بوليمرات غير متبلورة	
22	2.6.5.I. بوليمرات شبه بلورية	
23	7.5.I. خصائص البوليمرات	
23	1.7.5.I.الخصائص الفيزيائية و الكيميائية	
23	2.7.5.I.الخصائص الحرارية و الميكانيكية	
23	خاتمة	6.I
الفصل الثاني: طرق تحضير ومعاينة الأغشية الرقيقة والبلورات النانوية		
25	مقدمة	1.II
25	المواد المركبة النانوية	2.II
25	1.2.II. مواد البوليمر المركبة النانوية	
26	2.2.II. إدخال جسم نانوي في بوليمر	
26	1.2.2.II. إنشاء سطح تفاعل كبير بين البوليمر / الجسيمات النانوية	
26	2.2.2.II. العوامل المسؤولة عن تشتيت الجسيمات النانوية في مصفوفة البوليمر	
28	3.2.II. مسارات تطوير مادة مركبة نانوية	
29	4.2.II. الخليط في المحلول	
29	طرق تحضير العينات	3.II
30	1.3.II. الطرق الكيميائية	
33	2.3.II. الطرق الفيزيائية	
35	3.3.II. الطرق الميكانيكية	
36	طرق معاينة الطبقات الرقيقة	4.II
36	1.4.II. الخصائص البنيوية	
36	1.1.4.II. حيود الأشعة السينية (DRX)	
39	2.1.4.II. مطيافية رامان	
40	3.1.4.II. مطيافية الأشعة تحت الحمراء	
41	2.4.II. الخصائص الضوئية	

42	1.2.4.II. مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية	
45	2.2.4.II. مطيافية المعان الضوئي	
46		5.II خاتمة
الفصل الثالث: خصائص المواد المستخدمة والعمل التجريبي		
48		1.III مقدمة
48		2.III المواد المستخدمة
48		1.2.III. الركيذة
49		2.2.III. البوليمر المستعمل: متعدد كلوريد الفينيل
50		1.2.2.III. الانواع المختلفة من متعدد كلوريد الفينيل
50		2.2.2.III. خصائص الـ PVC
52		3.2.III. المركبات المستخدمة في التطعيم
52		1.3.2.III. أكسيد الزنك (ZnO)
52		أ. اختيار ZnO
52		ب. الفوائد التكنولوجية لـ ZnO
53		ت. المزايا الرئيسية لـ ZnO
53		ث. خصائص الـ ZnO
57		ج. خصائص الجسيمات النانوية لـ ZnO
59		خ. تطبيقات ZnO
60		2.3.2.III. أكسيد النيكل NiO
60		أ. خصائص أكسيد النيكل
63		ب. تطبيقات أكسيد النيكل
63		4.2.III. المذيب
63		1.4.2.III. تصنيف المذيبات حسب تركيبها الجزيئي
64		2.4.2.III. تصنيف المذيبات حسب مكوناتها
65		3.4.2.III. خصائص بعض المذيبات
66		3.III تقنية الطرد المركزي (SPIN COATING)
67		4.III ترسيب الأفلام الرقيقة
70		5.III خاتمة

الفصل الرابع: النتائج والمناقشة

- 72 1.IV مقدمة
- 73 2.IV الخصائص البنيوية
- 73 IV.1.2. حيود الأشعة السينية
- 74 أ- بالنسبة لأفلام متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO النانوية بنسبة 6 % مع إيداع طبقات مختلفة (15، 20، 25 و 30 طبقة)
- 75 ب- بالنسبة للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و 10% و 20%) مع إيداع 40 طبقة
- 76 ت- بالنسبة للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و 10% و 20%) مع إيداع 40 طبقة
- 78 IV.1.1.2. تحديد حجم البلورات النانوية المدمجة في الغشاء الرقيق لـ PVC
- 78 أ- بالنسبة لأفلام متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO النانوية بنسبة 6% مع إيداع طبقات مختلفة (15، 20، 25 و 30 طبقة)
- 78 ب- بالنسبة للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO و بلورات NiO بمعدلات تطعيم مختلفة مع إيداع 40 طبقة
- 80 IV.2.1.2. تحديد قيم الاجهادات و الثوابت البلورية
- 81 IV.2.2. مطياف رامان
- 82 أ- أطياف رامان لأفلام متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO النانوية بنسبة 6% مع إيداع طبقات مختلفة (15، 20، 25 و 30 طبقة)

- 83 ب-أطياف رامان للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل
المطعم ببلورات ZnO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و 10%
و 20%) مع إيداع 40 طبقة
- 84 ت-أطياف رامان للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل
المطعم ببلورات NiO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و 10%
و 20%) مع إيداع 40 طبقة
- 85 3.2.IV مطياف الأشعة تحت الحمراء
- 87 أ- أطياف الأشعة تحت الحمراء لأفلام متعدد كلوريد الفينيل
المطعم ببلورات ZnO النانوية بنسبة 6% مع إيداع
طبقات مختلفة (15، 20، 25 و 30 طبقة)
- 88 ب- أطياف الأشعة تحت الحمراء للأغشية الرقيقة من متعدد
كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO بمعدلات تطعيم
مختلفة (8% و 10% و 20%) مع إيداع 40 طبقة
- 89 ت- أطياف الأشعة تحت الحمراء للأغشية الرقيقة من متعدد
كلوريد الفينيل المطعم ببلورات NiO بمعدلات تطعيم
مختلفة (8% و 10% و 20%) مع إيداع 40 طبقة
- 90 3.IV الخصائص البصرية
- 90 1.3. IV النفاذية
- 91 1.1.3. IV تحديد عرض النطاق الممنوع (الحزمة الممنوعة)
- 91 أ- بالنسبة لأفلام متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO
النانوية بنسبة 6% مع إيداع طبقات مختلفة (15، 20،
25 و 30 طبقة)
- 93 ب- بالنسبة للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم
ببلورات ZnO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و 10% و 20%)
مع إيداع 40 طبقة
- 94 ت- بالنسبة للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم
ببلورات NiO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و 10% و 20%)
مع إيداع 40 طبقة

95	IV. 2.1.3. الاضطراب (طاقة اورياخ)
97	IV. 2.3. التلألؤ الضوئي
97	أ- طيف التلألؤ الضوئي من فيلم PVC النقي
97	ب- طيف التلألؤ الضوئي لأفلام متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO النانوية بنسبة 6% مع إيداع طبقات مختلفة (15، 20، 25 و30 طبقة)
99	ت- طيف التلألؤ الضوئي للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO بمعدلات تطعيم مختلفة (8%) و10% و20%) مع إيداع 40 طبقة
100	ث- طيف التلألؤ الضوئي للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات NiO بمعدلات تطعيم مختلفة (8%) و10% و20%) مع إيداع 40 طبقة
101	IV. 3.3. التحفيز الضوئي
107	4.IV خاتمة
110	الخاتمة العامة
113	المراجع

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	رقم الجدول
7	قائمة الأكاسيد المعدنية الرئيسية.	الجدول 1.I
27	الخصائص الهندسية لمختلف الجسيمات النانوية.	الجدول 1.II
51	الخواص الميكانيكية للـ PVC.	الجدول 1.III
51	الخصائص الحرارية للـ PVC.	الجدول 2.III
55	جدول موجز لخصائص الشكل البلوري لأكسيد الزنك.	الجدول 3.III
57	بعض الخصائص البصرية لـ ZnO.	الجدول 4.III
62	بعض الخواص الكهربائية لأكسيد النيكل.	الجدول 5.III
65	بعض أنواع المذيبات وخصائصها	الجدول 6.III
77	ورقة ASTM لبنية ZnO و NiO.	الجدول 1.IV
78	قيم حجم البلورات لأكسيد الزنك المدمجة في متعدد كلوريد الفينيل.	الجدول 2.IV
79	مختلف قيم حجم البلورات لأكسيد الزنك وأكسيد النيكل المدمجة في متعدد كلوريد الفينيل.	الجدول 3.IV
80	قيم الاجهادات والثوابت البلورية لفيلم متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO النانوية بنسبة 6% مع إيداع 30 طبقة	الجدول 4.IV
80	قيم الاجهادات والثوابت البلورية للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و 10% و 20%) مع إيداع 40 طبقة.	الجدول 5.IV
86	نطاقات الأشعة تحت الحمراء لمتعدد كلوريد الفينيل النقي.	الجدول 6.IV
92	نتائج سمك الطبقات المحضرة.	الجدول 7.IV
107	الثابت K لأزرق الميثيلين واحمر الميثيل لمختلف العينات المحضرة.	الجدول 8.IV

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	رقم الشكل
11	أ- البلورة الصلبة (3D) ، ب- الحبس أحادي البعد (2D) ، ج- الحبس ثنائي الأبعاد (1D) ، د- الحبس ثلاثي الأبعاد (0D) .	الشكل 1.I
12	تغير درجة حرارة انصهار البلورات النانوية CdS بالنسبة الى الحجم.	الشكل 2.I
13	تغير صلابة النحاس بالنسبة الى حجم الحبيبات.	الشكل 3.I
14	تطور كثافة الحالات الإلكترونية وعلاقة التشتت بالأبعاد في شبه الموصل.	الشكل 4.I
16	أطياف الامتصاص البصري للبلورات النانوية CdSe المدرجة ضمن مصفوفات SiO ₂ بأحجام مختلفة : 1)-15A°, 2)-17A°, 3)-18A°, 4)-27A°	الشكل 5.I
18	رسم تخطيطي لمستويات الطاقة لأنصاف النواقل الصلبة وانصاف النواقل النانوية.	الشكل 6.I
22	بنية بوليمر غير متبلور	الشكل 7.I
22	بوليمر نصف بلوري	الشكل 8.I
30	رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD)	الشكل 1.II
31	رسم توضيحي لتقنية الانحلال الحراري	الشكل 2.II
32	رسم توضيحي يبين طريقة الغمس	الشكل 3.II
33	مخطط لتقنية Sol-Gel بطريقة الطرد المركزي	الشكل 4.II
34	رسم توضيحي لطريقة الرش المهبطي	الشكل 5.II
35	رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة التبخير في الفراغ بفعل جول	الشكل 6.II
35	رسم توضيحي لتقنية الاقتلاع بالليزر	الشكل 7.II
36	مخطط توضيحي لمبدأ عمل مطياف DRX	الشكل 8.II
37	رسم توضيحي لانعراج الأشعة X على المستويات البلورية	الشكل 9.II

38	رسم توضيحي يبين عرض منتصف ارتفاع خط حيود الأشعة السينية.	الشكل 10.II
40	آلية الانتقال بين مستويات الطاقة	الشكل 11.II
41	رسم توضيحي لأحد نماذج مطياف IR الحديثة	الشكل 12.II
42	رسم تخطيطي لمطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية	الشكل 13.II
44	منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $h\nu$	الشكل 14.II
44	منحنى تغيرات $\ln\alpha$ بدلالة $h\nu$	الشكل 15.II
45	مخطط يوضح مبدأ مطيافية اللعان الضوئي.	الشكل 16.II
49	بوليمر مع سلاسل خطية مطعمة بواسطة البلورات النانوية الشبه ناقلة بواسطة نظام الضيف المضيف.	الشكل 1.III
49	الصيغة العامة للـ PVC	الشكل 2.III
50	بلمرة الـ PVC	الشكل 3.III
52	مسحوق أكسيد الزنك	الشكل 4.III
54	التركيب البلوري لـ ZnO في المرحلة (a) NaCl ؛ (b) مزيج الزنك ؛ (c) ويرتزايت	الشكل 5.III
54	التركيب البلوري ZnO	الشكل 6.III
56	بنية نطاقات الطاقة ZnO	الشكل 7.III
58	العائلات المختلفة للهياكل النانوية	الشكل 8.III
60	مسحوق أكسيد النيكل NiO.	الشكل 9.III
61	البنية البلورية لأكسيد النيكل.	الشكل 10.III
62	بنية نطاقات الطاقة NiO	الشكل 11.III
66	رسم تخطيطي للمراحل المختلفة لترسب الفيلم باستعمال تقنية الطرد المركزي	الشكل 12.III
73	مخططات حيود الأشعة السينية لمسحوق ZnO و NiO النانوي	الشكل 1.IV
74	مخطط حيود الأشعة السينية لمتعدد كلوريد الفينيل النقي.	الشكل 2.IV
75	مخططات حيود الأشعة السينية لفيلم متعدد كلوريد الفينيل النقي والمطعم ببلورات ZnO النانوية بنسبة 6 % مع إيداع طبقات مختلفة (15، 20، 25 و 30 طبقة).	الشكل 3.IV

- 76 الشكل 4.IV مخططات حيود الأشعة السينية للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و 10% و 20%) مع إيداع 40 طبقة.
- 76 الشكل 5.IV مخططات حيود الأشعة السينية للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات NiO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و 10% و 20%) مع إيداع 40 طبقة.
- 81 الشكل 6.IV حجم البلورات والاجهادات كدالة لنسبة التطعيم للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و 10% و 20%) مع إيداع 40 طبقة.
- 81 الشكل 7.IV أطياف رامان لفيلم من متعدد كلوريد الفينيل النقي
- 82 الشكل 8.IV أطياف رامان لفيلم متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO النانوية مع عدد مختلف من الطبقات.
- 83 الشكل 9.IV أطياف رامان لفيلم متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات نانو من ZnO مع نسب مختلفة من التطعيم.
- 84 الشكل 10.IV أطياف رامان لفيلم متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات نانو من NiO مع نسب مختلفة من التطعيم مع إيداع 40 طبقة.
- 86 الشكل 11.IV طيف الأشعة تحت الحمراء لمتعدد كلوريد الفينيل النقي
- 87 الشكل 12.IV طيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات النانوية ZnO/6% PVC مع عدد مختلف من الطبقات.
- 88 الشكل 13.IV طيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات النانوية ZnO / PVC مع نسب مختلفة من التطعيم.
- 89 الشكل 14.IV طيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات النانوية NiO / PVC مع نسب مختلفة من التطعيم.
- 90 الشكل 15.IV تغير النفاذية كدالة لطول الموجة للعينات المعدة.
- 91 الشكل 16.IV تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ كدالة لـ $(h\nu)$ لفيلم من PVC النقي.
- 91 الشكل 17.IV منحنى $(\alpha h\nu)^2$ كدالة لـ $(h\nu)$ للعينات المحضرة بعدد مختلف من الطبقات (15 ، 20 ، 25 و 30 طبقة) والمطعمة بنسبة 6%.

- الشكل 18.IV منحني $(\alpha h\nu)^2$ كدالة لـ $(h\nu)$ للعينات المحضرة بمعدلات تطعيم مختلفة. 93
- الشكل 19.IV الحزمة الممنوعة لأغشية متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات NiO لمعدلات تطعيم مختلفة مع إيداع 40 طبقة. 94
- الشكل 20.IV دالة توزيع حالات الطاقة في النطاقات. 95
- الشكل 21.IV اختلاف الاضطراب للعينات المحضرة. 95
- الشكل 22.IV مقارنة بين قيم الحزمة الممنوعة وقيم طاقة اورياخ. 96
- الشكل 23.IV طيف التلألؤ الضوئي للـ PVC النقي. 97
- الشكل 24.IV طيف التلألؤ الضوئي للمركب النانوي (PVC/6% ZnO) مع عدد مختلف من الطبقات. 98
- الشكل 25.IV أطياف التلألؤ الضوئي لغشاء متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات نانوية من ZnO مع نسب مختلفة من التطعيم مع إيداع 40 طبقة. 99
- الشكل 26.IV أطياف التلألؤ الضوئي لغشاء متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات نانوية من NiO مع نسب مختلفة من التطعيم مع إيداع 40 طبقة. 100
- الشكل 27.IV تطور أطياف الامتصاص المرئي للأشعة فوق البنفسجية لمحلولي أزرق الميثيلين وأحمر الميثيل في وجود الطبقات الرقيقة المحضرة مع عدد مختلف من الطبقات المودعة (15 ، 20 ، 25 و 30 طبقة) و نسب مختلفة من التطعيم (8%,10%,20%). 102
- الشكل 28.IV بنية نموذجية للتحفيز الضوئي. 104
- الشكل 29.IV (أ) اختلاف (A / A_0) كدالة للوقت ، (ب) التحلل التحفيزي في وجود طبقات رقيقة (PVC / ZnO) ، (PVC / NiO) (ج) حركيات تدهور الصبغة في وجود المحفز الضوئي (PVC / ZnO) و (PVC / NiO) كدالة لوقت التعرض للإشعاع. 105

المقدمة العامة

المقدمة العامة

منذ بداية التسعينات شهد استعمال المادة على المقياس النانومتري تطورا كبيرا، كونها مواد جديدة وتعرف على أنها المركبات التي يكون أحد أبعادها على الأقل من رتبة النانومتر، حيث تكون المصفوفة بشكل عام ضخمة ومعززة بجزيئات نانومترية. يمكن أن تكون هذه المادة على شكل جزيئات، شعيرات، ألياف أو أنابيب... الخ [1]. تختلف الخصائص الفيزيائية للمواد النانوية من الناحية الميكانيكية، الالكترونية أو البصرية عن تلك الموجودة في نفس المادة بشكلها الضخم.

تستعمل أنصاف النواقل في تصنيع البلورات النانوية وذلك لخصائصها المميزة حيث يتم دمجها في مصفوفات ذات حزم ممنوعة عريضة مثل البوليمرات، مما يجعل من الممكن الحصول على مواد يمكن التحكم في امتصاصها من خلال تركيز وحجم البلورات المطعمة. تعتبر المواد العضوية النصف ناقلة كالمواد الغير عضوية موضوع اهتمام متزايد في مجال الصناعة [2،3].

أنصاف النواقل الشفافة هي عبارة عن أكاسيد وبالإضافة الى كونها شفافة يمكن أن تصبح موصلة من النوع n إذا كان لديها فائض من الالكترونات أو من النوع p إذا كان لديها فائض من الثقوب. يمكن انشاء هذا الفائض اما عن طريق العيوب البلورية التي تؤدي الى خلل في توازن العناصر المتفاعلة للأكسيد، أو عن طريق المطعومات المناسبة [4]. يمكن أيضا تعديل خصائص أنصاف النواقل عن طريق تحسين حجم وتركيز البلورات وكذلك تناسق بنيتها، وبالتالي من الممكن تعديل الاثارة والامتصاص المميز من آثار الحبس الكمي [5].

يعتبر كل من أكسيد الزنك ZnO وأكسيد النيكل NiO من المواد النصف ناقلة ذات النوع n و p على الترتيب، تنتمي الى عائلة الأكاسيد الناقلة الشفافة، تتميزان بخصائص الكترونية وكهربائية و بصرية مثيرة للاهتمام. يتراوح عرض الحزمة الممنوعة لأكسيد الزنك من 3.3 الى 3.4 eV ، ولأكسيد النيكل من 3.6 الى 4 eV. يتم استخدامهما في المجالات الالكترونية الضوئية مثل أجهزة استشعار الغاز والنواقل البصرية في الخلايا الشمسية... الخ. يتم انتاج الأغشية الرقيقة بعدة طرق مثل: طريقة رذاذ الانحلال الحراري، الترسيب الكيميائي، تقنية هلام-سائل... الخ [1، 6].

يأتي النجاح الصناعي للبوليمرات في مجال تطوير المواد لاستخداماتها الواسعة في مجالات مختلفة لامتلاكها خصائص ميكانيكية مميزة، وكذا لتكلفتها المنخفضة.

تعتبر البوليمرات العضوية المكونة من سلاسل كربون أول مصفوفات صلبة تستخدم كمضيف لأصباغ الليزر [7]. حيث توفر مصفوفة البوليمر خصائص إضافية مثل قابلية المعالجة، الذوبان والاستقرار

الحراري. يتم اختيار البوليمرات بناء على خصائصها المحددة مثل التوصيل الكهربائي وخصائص أخرى تتعلق بمقاومة الأكسدة للجسيمات النانوية.

متعدد كلوريد الفينيل PVC هو عبارة عن بلاستيك حراري تجاري يستخدم على نطاق واسع في الصناعات لسهولة تشكيله وتكلفة انتاجه المنخفضة [8]. يتم الحصول عليه عن طريق بلمرة مونمرات كلوريد الفينيل، يتم تحضيره من مادتين خام: 57% ملح البحر NaCl و 43% بترول، وهو المادة البلاستيكية الوحيدة التي تتكون من أكثر من 50% من المواد الخام ذات الأصل المعدني [9].

ان تطبيقات متعدد كلوريد الفينيل محدودة بسبب هشاشته واستقراره الحراري المنخفض، ويمكن تحسين خواصه بشكل كبير من خلال دمج مواد مضافة مثل الملدنات والمثبتات الحرارية والبلمرة المشتركة مع مونمرات أخرى [10].

كذلك من بين طرق تحسين خواص متعدد كلوريد الفينيل تطعيمه ببلورات نانوية مما ينتج عنه تحسن في نسبة (السطح/الحجم). ان تحسين هذه الأخيرة يؤدي الى تشكل منطقة بينية ضخمة وطاقة سطحية عالية، ينتج عنها التصاق قوي بين المصفوفة البلاستيكية والمطعمات وبالتالي تحسين خصائص جميع المركبات [11، 12].

التحفيز الضوئي هو تسريع التفاعل الضوئي في وجود محفز، وقد بدأ البحث فيه في أوائل السبعينات وتم استخدامه بشكل عام في معالجة التلوث الكيميائي والميكروبيولوجي، يتكون مبدأه من تحلل الجزيئات العضوية عن طريق سلسلة من التفاعلات الكيميائية الضوئية، ويمكن أن تبدأ هذه التفاعلات بواسطة مصباح فوق بنفسجي يشع على سطح العينة.

الهدف من هذا العمل هو التعرف على تقنيات تحضير واعداد طبقات رقيقة مطعمة ببلورات نانوية نصف ناقلة شفافة وتحديد شروط التحضير لتحسين خصائصها البصرية. تتطلب هذه الدراسة توضيح طبيعة التفاعلات بين سطح البلورة النانوية وبيئتها من ناحية والتحكم في تشتت حجم البلورات النانوية والحصول على تجانس جيد للعينات من ناحية أخرى.

باختصار، تعرض هذه الرسالة نتائج التحضير والدراسة البنيوية والبصرية وأنشطة التحفيز الضوئي للبلورات النانوية لأنصاف النواقل ZnO و NiO المشتتة في مصفوفة متعدد كلوريد الفينيل على شكل أغشية رقيقة مرسبة باستخدام طريقة الطرد المركزي.

قُسمت هذه الأطروحة الى أربعة فصول رئيسية:

- حاولنا الإحاطة في الفصل الأول بتعريف الأكاسيد المعدنية وخصائصها بالإضافة الى التذكير بالخصائص الحرارية، الميكانيكية، المغناطيسية والالكترونية للمواد النانوية وكذا تصنيفاتها مع اعطاء لمحة بسيطة عن البوليمرات.
- أما في الفصل الثاني فقد تطرقنا الى المواد المركبة النانوية والعوامل المسؤولة عن تشتيت الجسيمات النانوية في مصفوفة البوليمر وكذا طرق تحضير الأغشية الرقيقة والبلورات النانوية بالإضافة الى طرق معاينتها البنيوية والبصرية.
- في ما يخص الفصل الثالث تم تقديم طريقة تحضير العينات ابتداء من اختيار المواد المستعملة كمصفوفة البوليمر المضيفة، المطعمت وخصائصها والمذيب المستعمل، بالإضافة الى إعطاء لمحة عامة عن تقنية الطرد المركزي، كما تطرقنا الى كيفية ترسيب الأغشية الرقيقة (تنظيف الركيذة، الطحن الميكانيكي، تحضير المحلول والمعالجة الحرارية).
- الفصل الرابع تم خلاله عرض ومناقشة النتائج التجريبية المتحصل عليها كالخصائص البنيوية والبصرية للعينات المحضرة وتطبيق أنشطة التحفيز الضوئي.
- أخيرا، ننهي هذه الأطروحة بخاتمة عامة نبرز فيها جميع النتائج المهمة التي تحصلنا عليها خلال هذا العمل.

الفصل الأول

معلومات عامة عن البلورات النانوية لأكاسيد
المعادن والبوليمرات

1.I. مقدمة:

أثارت البلورات النانوية لأنصاف النواقل اهتمامًا كبيرًا من طرف الباحثين لأكثر من ثلاثين عامًا، حيث كان الهدف الرئيسي للعديد من مختبرات البحث العلمي هو التحكم في الخواص الفيزيائية وطرق تصنيع الجسيمات النانوية لأنصاف النواقل والمعادن وهذا بسبب خصائصها الفيزيائية والكيميائية الاستثنائية هذا من ناحية. ومن ناحية أخرى، يتم استخدام مواد البوليمر بشكل عام لخصائصها الميكانيكية الخاصة وكذلك لسهولة استخدامها، بسبب اختلافها الكبير عن خصائص أنصاف النواقل. حيث ترتبط هذه الخصائص ارتباطًا وثيقًا ببنيتها.

2.I. الأكاسيد المعدنية :

المعدن هو جسم بسيط (مادة)، يتميز بتركيب كيميائي مميز أو متغير في نطاق محدود وله تركيب بلوري داخلي ثابت ويظهر أحيانًا على شكل بلورات. من أهم مميزاته:

- موصل جيد للحرارة والكهرباء في درجات الحرارة العادية.
- الصلابة والمطاطية [13].

تتفاعل معظم المعادن مع الأكسجين. وأي معدن يتفاعل عند التلامس مع الأكسجين يخضع للأكسدة ليصبح أكسيد معدني.

1.2.I. تعريف أكسيد المعدن :

أكسيد المعدن هو عبارة عن جسم يتكون من ذرات المعدن وذرات الأكسجين [14].

أمثلة:

- أكسيد الألومنيوم: Al_2O_3 ، الألومينا.
- أكسيد الزنك: ZnO.
- أكاسيد النحاس: CuO وأكسيد النحاس II.
- أكاسيد الحديد: Fe_2O_3 ، أكسيد الحديد III.
- أكسيد القصدير: SnO_2 وثاني أكسيد القصدير.
- تيتانات الباريوم: $BaTiO_3$.

2.2.I. أنواع أكاسيد المعادن :

1.2.2.I. أكاسيد معدنية من النوع N و P:

تصنف أكاسيد المعادن بشكل عام إلى نوعين (الجدول 1.I):

✓ النوع N (النقل بواسطة الإلكترونات): تنخفض الناقلية عند زيادة الضغط الجزئي للأكسجين. وهذه الأكاسيد صالحة لمعظم انواع تطبيقات مستشعرات الغاز لأنها أكثر استقرارًا ولها خصائص ملائمة أكثر للامتصاص الكيميائي.

✓ النوع P (النقل بواسطة الثقب): تزداد الناقلية في هذه الأكاسيد مع زيادة ضغط الأكسجين. وهي غير مستقرة نسبيًا بسبب سهولة تبادلها للأكسجين من شبكتها مع الهواء. ومع ذلك، يتم استخدام الأنواع P لتطبيقات معينة مثل أجهزة استشعار الأكسجين ذات درجة الحرارة العالية [15، 16].

الجدول 1.I: قائمة الأكاسيد المعدنية الرئيسية [17].

أكاسيد معدنية من النوع N	أكاسيد معدنية من النوع P
SnO ₂	NiO
WO ₃	PdO
ZnO	La ₂ O ₃
TiO ₂	TeO ₂
In ₂ O ₃	Ag ₂ O

2.2.2.I. الأكاسيد المعدنية البسيطة والمعقدة :

تصنف أكاسيد المعادن إلى صنفين رئيسيين: أكاسيد المعادن البسيطة التي تتكون من معدن مثل: SnO₂، TiO₂، SiO₂، و أكاسيد المعادن المعقدة المتكونة من معدنين أو أكثر مثل: BaTiO₃، Mg₂SiO₄، CaTiO₃،

3.2.I. خصائص الجسيمات النانوية للأكاسيد المعدنية:

معظم أكاسيد المعادن التي تهتمنا (SnO₂، TiO₂، ZnO، ...) هي أنصاف نواقل عرض حزماتها الممنوعة كبير و تعتمد ناقليتها على طبيعة الغاز المحيط. يكمن أصل هذه الخاصية (الناقلية) في ظاهرة

الامتزاز بالامتزاز على سطح حبيبات الأكسيد. عادة ما تكون هذه الظواهر مصحوبة بتحويلات إلكترونية بين الجزيء الممتز والمادة النصف ناقلة، مما يغير الناقلية.

ان وجود غاز مرجع (CO ، هيدروكربونات ، H₂ ، أبخرة كحولية ، إلخ) سيؤدي إلى الزيادة في ناقلية أكسيد المعدن بينما وجود غاز مؤكسد (O₃ ، NO₂) سيؤدي إلى سلوك عكسي أي النقصان في الناقلية. هذه الظواهر قابلة للعكس وبالتالي يمكن استخدامها للكشف عن الغازات.

تعتمد عتبة الكشف عن الغازات بالإضافة إلى سرعة وانتاجية الاستجابة بشكل وثيق على المواد المستخدمة وبشكل خاص جدًا على تكوين هذه الأخيرة، ومورفولوجيتها وحالة سطحها التي يجب التحقق منها على مقياس النانومتر [14].

4.2.I. تطبيقات أكاسيد المعادن :

تمتلك أكاسيد المعادن أيضا تطبيقات مقترنة مباشرة بخصائصها، هذه التطبيقات عديدة ومرتبطة بمجالات التكنولوجيا المختلفة وعلى وجه الخصوص مجالات الإلكترونيات الدقيقة ، الصناعة الكهروضوئية، أجهزة استشعار الغاز ، مقاومة التآكل، الدهانات، التقنيات الحيوية، التحفيز الضوئي، تقنيات النانو [18].

ترتبط خصائص أكاسيد المعادن ارتباطاً وثيقاً بأساليب الإنتاج وتقنيات ومعايير وشروط التحضير والترسيب. إن إتقان هذه التقنيات ومعرفة الثوابت يسمح بالحصول على أكسيد معدني يتمتع بخصائص فيزيائية وكيميائية محددة جيداً.

للحصول على خصائص بنيوية نانوية يجب مراعاة العديد من العوامل مثل: الحجم والشكل والتكوين ودرجة تكتل الجسيمات النانوية التي يمكن أن تتخذ أشكالاً مختلفة. يشترط أن تحتوي بلورات الأكسيد على وجه الخصوص على الخصائص التالية [14]:

- تركيبة كيميائية واضحة المعالم.
- حجم موحد.
- تتكيف مورفولوجيا مع التطبيقات.

مثل جميع المواد النانوية، تتكون البنى النانوية للأكاسيد المعدنية من اجسام نانوية يمكن أن تكون في أشكال مختلفة: متجانسة أو مساحيق أو جزيئات أو ألياف أو أنابيب أو طبقات رقيقة أو مكونات بنيوية.

3.I. المواد النانوية وتصنيفها :

تتميز المواد النانوية بحجمها الصغير جدا والمقاس بالنانومتر، حيث تكتسب خصائص فريدة من نوعها عندما تتم معالجتها وهندستها على نطاق صغير جدا.

تتخذ المواد النانوية أشكالاً عدة، لكل منها تركيب وخصائص ومقاييس لقطرها وطولها، ولكل منها استخدامات مميزة أيضاً، ويمكن تصنيف المواد النانوية إلى:

- النقاط الكمية:

هي عبارة عن تركيب نانوي شبه ناقل ثلاثي الأبعاد يتراوح بعده بين 2 و 10 نانومتر، وهذا ما يقابل من 10 الى 50 ذرة في القطر الواحد. اكتشفها Alexei Ekimov في مطلع الثمانينات من القرن العشرين [19]. تتسم خصائصها الإلكترونية بأنها شديدة القرب والارتباط بحجم وشكل البلورة المفردة.

- الفولورين:

اكتشف عام 1985 وهو عبارة عن جزيء مكون من 60 ذرة كربون ويرمز له بالرمز C_{60} وهو كروي الشكل. وقد أظهرت تطبيقاته ناقلية فائقة كما اكتشفت اشكال اخرى منه كالفولورين المخروطي و الانبوبي و الكروي [20].

- الكرات النانوية:

يصل قطر الكرة الواحدة الى 500 نانومتر أو أكثر وهي تنتمي الى فئة الفولورينات وتختلف عنها قليلا في التركيب. من ميزاتنا أنه لا توجد على سطحها فجوات كما انها متعددة القشرة.

- الجسيمات النانوية:

هي عبارة عن تجمع ذري أو جزيئي ميكروسكوبي يتراوح عددها من بضع ذرات الى مليون ذرة، حيث تكون مرتبطة مع بعضها البعض بشكل كروي تقريبا و يصل نصف قطرها الى أقل من 100 نانومتر [21].

تشكل الجسيمات النانوية وسيطاً بين الجزيء الذي يستمد منه التأثيرات الكمية والبلورة الضخمة التي يستمد منها التركيب الذري. الميزة المهمة التي تميزها هي أن عدد الذرات على السطح ليس مهماً مقارنة بعدد الذرات الموجودة في قلب الجسيم. هذه النسبة، ذرات على السطح / ذرات في الحجم، تكون أكبر كلما انخفض الحجم. يعطى تقدير تقريبي لهذه النسبة لجسيم كروي نصف قطره يساوي r [22]:

$$\rho = \frac{N_{surf}}{N_{vol}} = \frac{3}{r} \quad (1-I)$$

- الأنابيب النانوية:

تتميز الأنابيب النانوية بالقوة والصلابة والناقلية الكهربائية الجيدة حيث يتراوح قطرها بين 1 إلى 100 نانومتر وطولها يبلغ 100 ميكرومتر ولها عدة أشكال: مستقيمة، لولبية، متعرجة ... الخ، و هي عبارة عن شرائح تطوى بشكل اسطواناني و تصنع من مواد عضوية (الكربون) أو مواد غير عضوية (أكاسيد المعادن) [23].

- الألياف النانوية:

لها عدة أشكال نذكر منها الألياف الحلزونية والسداسية، تتميز بميزة أساسية وهي أن مساحة سطحها إلى حجمها كبير أي أن عدد ذرات السطح كبير بالنسبة للعدد الكلي وهذا ما يعطيها خواص ميكانيكية مميزة. تستخدم في الطب والمجالات العسكرية.

- المركبات النانوية:

عبارة عن مادة صلبة متعددة الطور يكون لأحد أطوارها بعد واحد على الأقل أقل من 100 نانومتر [24]، عادة ما يضاف إليها جسيمات نانوية مما يؤدي إلى تحسن كبير في خصائصها كالناقلية الكهربائية والحرارية وكذلك الخصائص الضوئية وخصائص العزل الكهربائي والخصائص الميكانيكية.

- الأسلاك النانوية:

هي عبارة عن أسلاك تحضر في المختبر بطرق عديدة بحيث يقل قطرها عن واحد نانومتر، يمكن أن تصنع من المعادن مثل النيكل أو الذهب أو من أشباه المعادن كالسيليكون أو أنصاف النواقل [25]، وتتخذ أشكالاً عديدة منها الحلزونية ولها عدة استخدامات كبناء الدوائر الكهربائية.

يتم تصنيف المواد طبقاً لعدد أبعادها الغير موجودة في نطاق النانومتر. أي أن المواد تنقسم إلى أربعة أقسام [26]:

1. (مواد صفرية الأبعاد – zero-dimensional materials).
2. (مواد أحادية الأبعاد – one-dimensional materials).
3. (مواد ثنائية الأبعاد – two-dimensional materials).
4. (مواد ثلاثية الأبعاد – three-dimensional materials).

أ- المواد صفرية الأبعاد:

عندما تكون حاملات الشحنة محصورة في منطقة ضيقة في ثلاثة اتجاهات للفضاء (حبس كمي ثلاثي الأبعاد) (الشكل 1.I.د)، عندها نقول أن النظام ذو أبعاد صفرية و تكون جميع ابعاده أصغر من 100 نانومتر مثل النقاط الكمومية Quantum dots التي دخلت مؤخرا في صناعة خلايا الطاقة الشمسية.

ب- المواد أحادية الأبعاد:

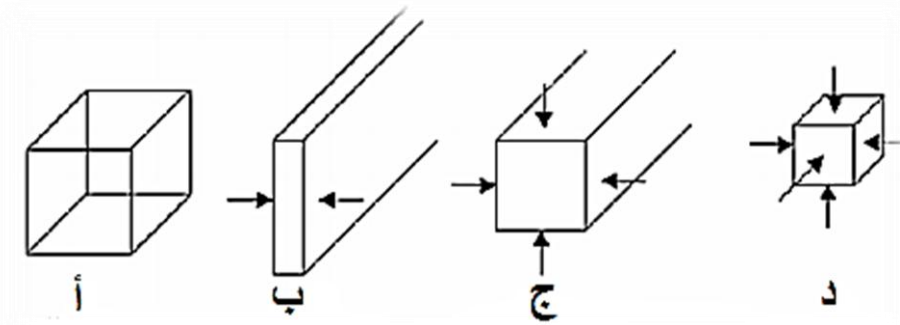
هي المواد التي تحتوي على بُعد واحد فقط أكبر من 100 نانومتر (حبس كمي ثنائي البعد) (الشكل 1.I.ج)، حيث تلعب دورا مهما في صناعة الالكترونيات. من الأمثلة على هذه المواد: الأنابيب النانوية، والخيوط النانوية.

ت- المواد ثنائية الأبعاد:

هي المواد التي تحتوي على بعدين أكبر من 100 نانومتر (حبس كمي أحادي البعد) (الشكل 1.I.ب)، حيث تدخل في صناعة (المستشعرات – Sensors) و(الحوايث النانوية Nanocontainers). من الأمثلة على هذه المواد: الطبقات النانوية.

ث- المواد ثلاثية الأبعاد:

هي المواد التي تكون جميع أبعادها أكبر من 100 نانومتر. هذه المواد تمتلك إما تركيب بلوري نانوي (بلورات نانوية الحجم) أو بعض خصائص نطاق النانو الناتجة عن احتوائها على مواد أخرى صفرية أو أحادية أو ثنائية الأبعاد.

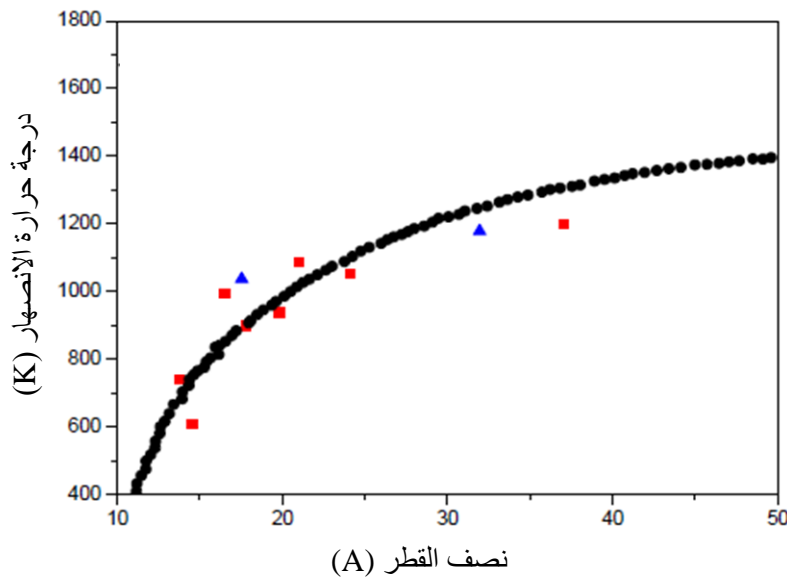


الشكل 1.I: أ- البلورة الصلبة (3D)، ب- الحبس أحادي البعد (2D)، ج- الحبس ثنائي الأبعاد (1D)، د- الحبس ثلاثي الأبعاد (0D) [26].

4.I. خصائص محددة للمواد النانوية :

1.4.I. الخصائص الحرارية :

يمكن أن تنخفض درجة حرارة انصهار المادة بشكل كبير عندما تنتقل من الحالة الضخمة إلى الحالة النانومترية، ويرجع ذلك إلى حقيقة أن وجود الذرات السطحية بأعداد كبيرة يقلل العدد التناسقي لكل ذرة وبالتالي متوسط طاقة الرابطة، ففي حالة كبريتيد الكادميوم CdS التي تكون درجة حرارة انصهارها حوالي 1600 درجة مئوية ، فإن درجة حرارة انصهار البلورات النانوية من نفس المادة تختلف بين 1400 درجة و 400 درجة عندما ينخفض حجم بلورات CdS بمقدار 5 إلى 1 نانومتر [27] (الشكل 2.I).

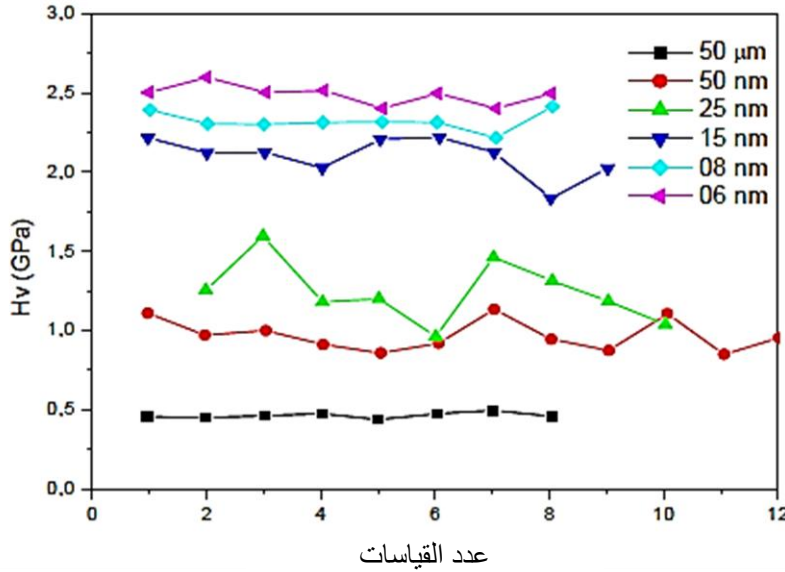


الشكل 2.I: تغير درجة حرارة انصهار البلورات النانوية CdS بالنسبة الى الحجم [28].

2.4.I. الخصائص الميكانيكية:

لتحديد الاختلافات في الخصائص الميكانيكية للمواد النانوية ، من الضروري فهم سلوك عيوبها ، لأن هذه الأخيرة هي التي تحدد السلوك الميكانيكي للمواد النانوية، حيث يتحدد السلوك الميكانيكي للمادة بنوع الرابطة والعيوب الموجودة في البنية [28]. تتغير الخصائص المرنة للعيوب بشكل كبير من خلال التفاعل مع الأسطح، حيث يؤدي انخفاض حجم الحبيبات الى زيادة حد المرونة وبالتالي زيادة الصلابة [29].

على سبيل المثال، تزداد صلابة معادن الطور النانوي عندما ينخفض حجم الحبيبات (صلابة نحاس الطور النانوي، الذي تكون حبيباته صغيرة جدًا (06 نانومتر)، أكبر 5 مرات من عينات الحبيبات الخشنة (50 ميكرون) (الشكل 3.I).



الشكل 3.I: تغير صلابة النحاس بالنسبة الى حجم الحبيبات [28].

3.4.I. الخصائص المغناطيسية :

ازداد الاهتمام بالبلورات النانوية المغناطيسية من خلال السباق لتصغير المكونات الإلكترونية للذاكرات المغناطيسية عالية الكثافة [30]، حيث تعود المغناطيسية في المادة المكثفة إلى العزم المغناطيسي للإلكترونات وتعتمد كذلك على الطريقة التي تتحد بها هذه العزوم. في المواد المغناطيسية الحديدية الضخمة، يتم توزيع المغنطة في المجالات المغناطيسية مفصولة عن الجدران حيث يتم توجيه جميع العزوم المغناطيسية الذرية.

كلما صغرت حبيبات المواد وتضاعف وجود الذرات على أسطحها الخارجية، كلما ازدادت قوة وفاعلية قدرتها المغناطيسية، مما يمكننا من استخدامها في المولدات الكهربائية الضخمة، وصناعة أجهزة التحليل فائقة الدقة، ومحركات السفن، والتصوير بالرنين المغناطيسي.

ان قوة المغناطيس تعتمد اعتماداً كلياً على مقياس أبعاد حبيبات المادة المصنوع منها، وكلما صغر حجم الجسيمات النانوية وتزايدت مساحة أسطحها الخارجية ووجود الذرات على تلك الأسطح كلما ازدادت قوة المغناطيس وشدته.

4.4.I. الخصائص المورفولوجية والبلورية:

تظهر البلورات النانوية في بداية تكوينها الكروي تحت تأثير الحبس [31]، وتميل إلى أن يكون لها مظهر ذو وجه [32] أو أن تأخذ شكل بيضوي بعد الوصول إلى نصف قطر مرجعي . تتطلب دراسة الخصائص البنيوية والمورفولوجية تقنيات تمييز مناسبة للحجم النانومتري.

يتم قياس حجم البلورات بعدة طرق مثل:

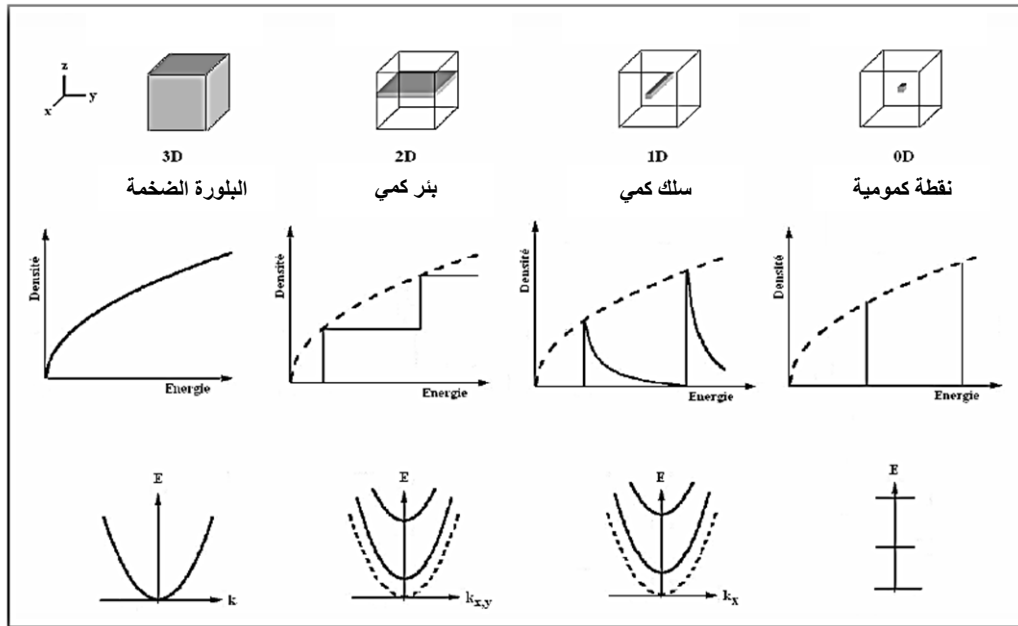
- تشتت الأشعة السينية في زوايا صغيرة.
- تشتت رامان في تردد منخفض.
- الفحص المجهر الإلكتروني عالي الدقة.

5.4.I. الخصائص الإلكترونية :

إن الخصائص الإلكترونية لأنصاف النواقل الضخمة (أكسيد المعدن) تحكمها تلك الإلكترونات التي تخضع لإمكانات دورية تولدها الأيونات الموجودة في عقد الشبكة البلورية. في البلورة اللانهائية، تكون حاملات الشحن حرة في التحرك في ثلاثة اتجاهات للفضاء ويمكن أن يأخذ شعاع الموجة الإلكترونية \vec{k} جميع القيم الممكنة في منطقة بريلوان الأولى.

يتم تغيير الخصائص الإلكترونية للمادة عن طريق "ضغط" سحابة الإلكترونات والثقوب وذلك عن طريق تقليل واحد أو أكثر من أبعادها إلى مقياس النانو، من خلال حصر طاقة الترابط وقوة اهتزاز الرنين من نوع إكسيتون حيث يتم تعزيز الخصائص البصرية غير الخطية للمادة [33، 34].

يبين الشكل 4.I نظرة عامة لتأثير تقليل الأبعاد على كثافة الحالات الإلكترونية وعلاقة التشتت لأنصاف النواقل.



الشكل 4.I : تطور كثافة الحالات الإلكترونية وعلاقة التشتت بالأبعاد في نصف ناقل [26].

- في البلورات النانوية (0D): يتم حصر حاملات الشحن في الاتجاهات الثلاثة للفضاء، في هذه الحالة كثافة الحالات الإلكترونية منفصلة مثل كثافة الإلكترون في الذرة.
 - في السلك الكمي (1D): تظل حاملات الشحن حرة في الاتجاه x ويوجد دائمًا سلسلة متواصلة من الحالات التي يمكن الوصول إليها.
 - في البئر الكمي (2D): نرى ان حركة حاملات الشحن تكون على طول محور النمو (محور z) مع الحفاظ على حركتها الحرة في مستوى البئر، كما أنه يقدم سلسلة متصلة من الحالات التي يمكن الوصول إليها بسبب حقيقة أن الإلكترونات والثقوب خالية في المستوى (Y, X).
- هذه التفردات لكثافة الحالة هي أصل الخصائص البصرية والإلكترونية المحددة للبنى النانوية لأنصاف النواقل.

6.4.I. الخصائص البصرية :

1.6.4.I. الامتصاص البصري :

إن امتصاص الضوء عبارة عن ظاهرة انخفاض طاقة الموجة الضوئية أثناء انتشارها في المادة، والتي تنتج عن تحويل طاقة الموجة إلى طاقة داخلية للمادة، أو طاقة انبعاث ثانوية لها تركيبة طيفية أخرى واتجاهات انتشار أخرى. يبين لنا قانون امتصاص Lambert-Bouguer امتصاص الضوء في المادة [35]:

$$I = I_0 e^{-\mu \cdot d} \quad (2-I)$$

بحيث:

- I و I_0 : هي شدة الموجة الضوئية أحادية الطور المستوية عند مدخل و مخرج طبقة ذات السمك d
- μ : المعامل الخطي لامتصاص الضوء، حيث تعتمد على تواتر الضوء والطبيعة الكيميائية وحالة المادة.

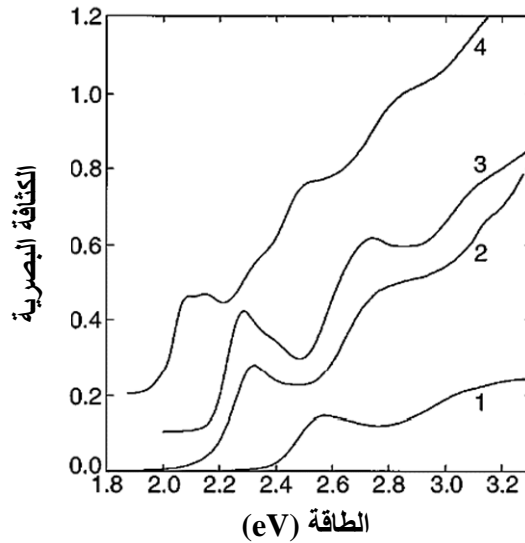
الأنواع الرئيسية للامتصاص التي نجدها في دراسة أنصاف النواقل هي [36]:

✓ الامتصاص الداخلي (أو الأساسي) للضوء يتسبب في انتقال إلكترون من الحالة المقيدة إلى الحالة الحرة، وبالتالي الانتقال من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل، ويكون ذلك ممكنًا فقط عندما تكون طاقة الفوتون الساقط أكبر من طاقة الحزمة الممنوعة E_g ، ويمكن أن تحدث في منطقة الأشعة تحت الحمراء من الطيف وكذلك في منطقة الإشعاع المرئي وهذا اعتمادًا على عرض الحزمة الممنوعة E_g لأنصاف النواقل.

- ✓ الامتصاص الخارجي يرجع إلى تأين الذرات الشائبة ، وبالتالي إلى انتقال إلكترون من هذه الذرات (المانحات) في نطاق التوصيل أو نطاق التكافؤ على مستويات الشوائب (المستقبلات).
- ✓ الامتصاص الاستثنائي *exitonique* الذي يؤدي إلى تكوين أزواج ثقب-إلكترون في التفاعل الكهروستاتيكي ، وهو التفاعل الذي يترجم بوجود حالات طاقة منفصلة (états excitoniques) في الحزمة الممنوعة .
- ✓ لوحظ الامتصاص داخل النطاق في أنصاف النواقل التي تتميز ببنية نطاق معقدة (حالة أنصاف النواقل II-VI).
- ✓ الامتصاص بواسطة الشبكة التي تتفاعل فيها الموجة الضوئية مع الاهتزازات الحرارية للشبكة، والتي تختلف في عدد الفوتونات الضوئية.

يؤدي الحبس إلى تحول عتبة الامتصاص نحو طاقات عالية، تزداد أهميتها مع انخفاض حجم البلورات، مما يسمح في بعض الأحيان بمراقبة تغير لون البلورات [37]. يتم ترجمة الانتقال المحفز في الطيف من خلال ذروة دقيقة للغاية في الحالة المثالية حيث يكون لجميع البلورات نفس الحجم. وبالتالي فإن شكل القمة يمثل انعكاس لتوزيع الاحجام [38].

تظهر منطقة الرنين على شكل كتف في حالة توزيع كبير للحجم (تراكب القمم المقابلة للأحجام المختلفة). يوضح الشكل 5.I طيف الامتصاص البصري للبلورات النانوية CdSe بأحجام مختلفة، حيث تظهر الأطياف حافة امتصاص شديدة الانحدار تليها قمة إكسيتون حادة لأصغر الجسيمات وذلك لأن طاقة ربط الإكسيتون تزداد كلما انخفض الحجم.



الشكل 5.I: أطياف الامتصاص البصري للبلورات النانوية CdSe المدرجة ضمن مصفوفات SiO2 بأحجام مختلفة:

[39] 1)-15A°, 2)-17A°, 3)-18A°, 4)-27A°

2.6.4.I. اللمعان الضوئي :

اللمعان الضوئي (التلألؤ الضوئي) هو تقنية بصرية قوية تستخدم لمعاينة مواد أنصاف النواقل والعوازل. يعتمد مبدأ التشغيل الخاص بها على إثارة إلكترونات المادة باستخدام الإشعاع (بشكل عام أحادي اللون) وكشف الضوء المنبعث من الأخير. يمكن استخدام اللمعان الضوئي من أجل:

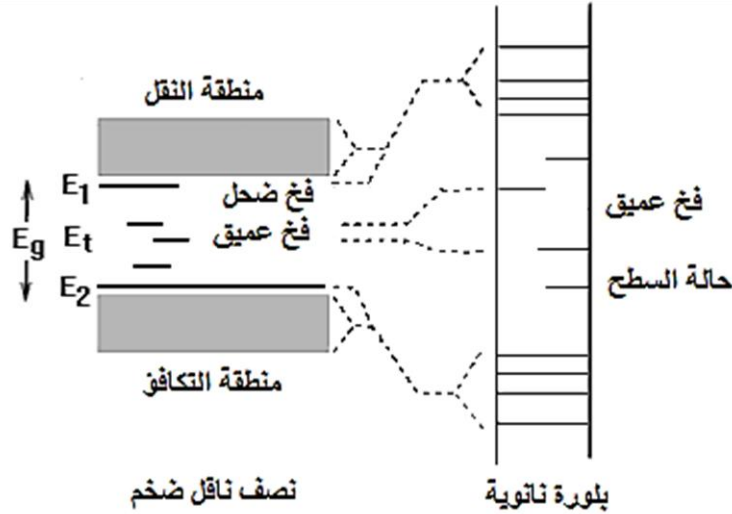
- دراسة تكوين نطاقات الطاقة للمواد الصلبة وكذلك مستويات الشوائب.
- تحديد طاقة الحزمة الممنوعة E_g للعينة.
- تحديد العيوب في البلورة.
- تمييز المستويات الكمية من أنصاف النواقل ذات حزم ممنوعة مختلفة.

يتم تعريف التلألؤ على أنه انبعاث للضوء المرئي أو شبه المرئي من قبل الجسم، بعد امتصاص الطاقة. يمكن أن يكون مصدر طاقة الإثارة هو الإشعاع الكهرومغناطيسي أو قصف الجسيمات أو التشوه الميكانيكي أو التفاعل الكيميائي أو الحرارة.

في المواد الصلبة المضيئة وبشكل أكثر تحديدا في المواد التي تسمى *luminophores*، يرجع اللمعان بشكل عام إلى إعادة تركيب الحاملات المحاصرة بالعيوب (الفجوات، الفراغات البينية، أيونات التطعيم ...) الموجودة في البلورة بنسبة صغيرة، هذه العيوب لها مستويات طاقة موجودة في الحزم الممنوعة لأنصاف النواقل.

يتعلق ظهور بعض مستويات الطاقة الموجودة في الحزم الممنوعة لأنصاف النواقل بالعيوب المرتبطة بالبلورات و المصفوفة (شوائب، فجوات ... الخ)، واعتمادًا على طبيعة هذه العيوب يمكن أن تكون هذه المستويات الموضعية بالقرب من حافة منطقة النقل (E_1 ، مركز المانحات) أو بالقرب من منطقة التكافؤ (E_2 ، مركز الآخذات) وغيرها في منتصف الفجوة (E_t , piège profond) (الشكل 6.I [40]).

تتميز البلورات النانوية بنسبة (ذرات على السطح / ذرات في الحجم)، وبالتالي فإن الحالات السطحية تؤدي إلى عدد كبير من الحالات في فجوة الحزمة الممنوعة (الشكل 6.I). يمكن لهذه المستويات المحلية الموجودة في الحزمة الممنوعة أن تلعب دور التتابع في إثارة أنصاف النواقل.



الشكل 6.I: رسم تخطيطي لمستويات الطاقة لأنصاف النواقل الصلبة وأنصاف النواقل النانوية [41].

عند متابعة امتصاص طاقة الفوتون ، ينتقل الإلكترون من منطقة التكافؤ إلى منطقة النقل (وثقب يتم إنشاؤه في منطقة التكافؤ). تسمى العملية الأولى التي تتم على نطاق زمني قصير جداً (بترتيب 10^{-13} ثانية) باسترخاء الحاملات .

ان الإلكترون المنتقل الى منطقة النقل يعمل على تقليل طاقته وذلك بالاتجاه الى حافة المنطقة وبالتالي سيتم ملء الثقب الذي تم إنشاؤه داخل منطقة التكافؤ بواسطة إلكترونات المستويات المشغولة الأعلى بحيث ينتقل الثقب تدريجياً نحو حافة منطقة التكافؤ، إنها عملية استرخاء داخل المنطقة تحدث عن طريق انبعاث الفونونات أو عن طريق التصادم مع الإلكترونات الأخرى. في هذه الحالة، يبقى الإلكترون في حالة غير مستقرة ويميل إلى استعادة المزيد من الاستقرار عن طريق فقدان الطاقة للعودة إلى الحالة الاصلية وفقاً لإحدى العمليات التالية:

• **العمليات الإشعاعية:** هي إحدى الآليات التي تسمح للإلكترون بالعودة إلى الحالة الاصلية، والتي تهتمنا بشكل خاص، تتمثل في إطلاق الطاقة الزائدة في شكل إشعاع ضوئي: وهو اللمعان الضوئي.

• **العمليات غير الإشعاعية:** يتم إعادة تجميع بعض أزواج الثقوب الإلكترونية من خلال عمليات تفاعل متعددة الجسيمات وتتخلى عن طاقتها دون انبعاث الفونونات ولكن مع انبعاث الفونونات مما يؤدي إلى تسخين للشبكة البلورية. تحدث العمليات غير الإشعاعية في الحجم عن طريق إعادة التركيب على مستويات منتصف الحزمة الممنوعة تسمى عيوب Shockley Read Hall أو على السطح على الروابط المتدلية [42].

عملية Auger هي قناة أخرى لإعادة تركيب الثقب الإلكتروني في البلورات النانوية. في هذه العملية ، يتجمع زوج ثقب-إلكترون عن طريق نقل طاقته إلى ناقل آخر (إلكترون أو ثقب) عن طريق تفاعل كولوم [43]. يزداد اللمعان الضوئي نظرًا لأن درجة الحرارة منخفضة وأن أنصاف النواقل تحتوي على عدد قليل من العيوب البنيوية.

5.I. البوليمرات:

تحتل البوليمرات مكانة هامة في الحياة المعاصرة فقد توسع استخدامها وزاد استهلاكها ويأتي النجاح الصناعي لها في مجال تصنيع المواد من قدرتها على توفرها وتكلفتها المنخفضة، وتستخدم مواد البوليمر بشكل عام لخصائصها الميكانيكية الخاصة وسهولة استخدامها.

1.5.I. تعريف:

البوليمر عبارة عن جزيء ضخم ، عضوي أو غير عضوي ، يتكون من تسلسل متكرر لنفس الشكل المسمى مونومر (احادي الوحدة) ، وكلها مرتبطة ببعضها البعض بما يسمى بالروابط "التساهمية" والتي تضمن ارتباطاً قوياً بين الذرات المكونة للجزيء الكبير [44]. يسمى عدد وحدات المونومر التي تتكون منها سلسلة البوليمر درجة البلمرة. إذا كانت هذه الدرجة من البلمرة عالية، فنحن نتحدث عن البوليمرات العالية (وزن جزيئي كبير)، عندما تكون منخفضة يكون المركب أوليغومر (قليل الوحدات).

2.5.I. البلمرة:

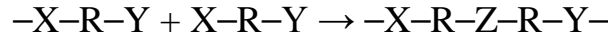
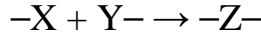
هي عملية ارتباط الجزيئات الصغيرة بعضها ببعض وهي عملية تسلسلية تتضمن المراحل الثلاثة التالية:

- البدء : يشير هذا المصطلح إلى تكوين المراكز النشطة من المونومر.
- الانتشار (أو النمو): يشير هذا المصطلح إلى نمو سلاسل البوليمر عن طريق الإضافة المتتالية.
- الإنهاء: يمكن أن تؤدي هذه الخطوة إلى اختفاء المركز النشط ، أو نقله إلى جزيء آخر في الوسط والذي بدوره يولد سلسلة جديدة.

3.5.I. أنواع البلمرة:

هناك نوعان من البلمرة: البلمرة التكثيفية والبلمرة المتسلسلة:

- **البلمرة التكثيفية** : أثناء البلمرة التكثيفية ، تتحد المونومرات مع الإزالة المتزامنة للذرات أو مجموعة من الذرات يمكننا تخطيطه من خلال:



من بين الأمثلة النموذجية للبوليمرات التي يتم الحصول عليها عن طريق البلمرة التكثيفية: البولياميدات والبوليستر وبعض البولي يوريثان [40]. في هذه الحالة ، تكون التفاعلات التي تسمح ببداية البلمرة تسمى تفاعلات البدء ، و هي من الأنواع الأيونية.

من خلال الاختيار الجيد للمجموعة الأيونية البادئة ، من الممكن في بعض الحالات الحصول على تفاعل نوعي مجسم ، أي أن ترتيب المونومرات في البوليمر ليس عشوائيًا ، ولكن على عكس الاتجاه [42].

■ البلمرة المتسلسلة :

تفاعل البلمرة المتسلسلة هو تفاعل يتم خلاله إضافة جزيء M إلى مركز نشط محمول على سلسلة جزيئات كبيرة أثناء النمو ، في هذه الحالة ترتبط المونومرات دون تفاعل إزالة متزامن. إنها العملية الأكثر استخدامًا في الصناعة ومن بين الأمثلة على ذلك: البولي إيثيلين ، والبولي بروبيلين ، والبوليستيرين ، والبولي إيثيلين ثلاثي فلورو إيثيلين (تفلون).

4.5.I الأنواع المختلفة للبوليمرات:

هناك عدة أنواع من البوليمرات نذكر منها:

■ البوليمرات المتجانسة :

البوليمرات المتجانسة هي بوليمرات تتكون من مونومر واحد ، على سبيل المثال : البولي إيثيلين الذي يتكون من نوع واحد من الوحدات التركيبية و هي وحدات الايثيلين.

■ البوليمرات المشتركة :

البوليمرات المشتركة هي بوليمرات تتكون من مونومرات مختلفة والتي يمكن أن تظهر في أوضاع ثابتة أو متناوبة أو متتالية أو مطعمة. مثال: بولي إيثيلين تيرفتالات (PET)

■ البوليمرات المركبة:

وهي التي تتكون من نوعين من المركبات أو أكثر حيث يتم إضافة بعض المكونات الأخرى الى البوليمر المتجانس لتغيير بعض خواصه وبالتالي تصبح غير متجانسة.

■ المخاليط البوليميرية:

عند مزج نوعين أو أكثر من البوليميرات مزجا فيزيائيا نتحصل على مخاليط بوليميرية حيث يكون لهذا المزج خواص ميكانيكية مرغوبة مثل البوليستيرين.

5.5.I. بنية البوليميرات:

ان بنية البوليميرات تعتمد اعتمادا كبيرا على تسلسل الجزيئات [45] ، يمكن أن تكون السلاسل الجزيئية:

● خطية

تتكون البوليميرات الخطية من سلاسل كبيرة من المونومرات مرتبطة ببعضها البعض بواسطة روابط تساهمية. ترتبط هذه الجزيئات الكبيرة ببعضها البعض بواسطة روابط ثانوية تضمن استقرار البوليمر، هذه الروابط الثانوية هي روابط أو جسور هيدروجينية أو روابط Van der Waals. مثل البولي إيثيلين عالي الكثافة



● متفرعة:

تتكون بسبب استخدام مونومرات متعددة المجاميع أو بسبب حدوث بعض التفاعلات الجانبية. تكون التفرعات على السلسلة الخطية قصيرة بشكل عام ، ولكن يمكن أن تكون لبعض البوليمرات الصناعية ضمن ترتيب السلسلة الرئيسية. مثل بولي إيثيلين منخفض الكثافة



● متشابك:

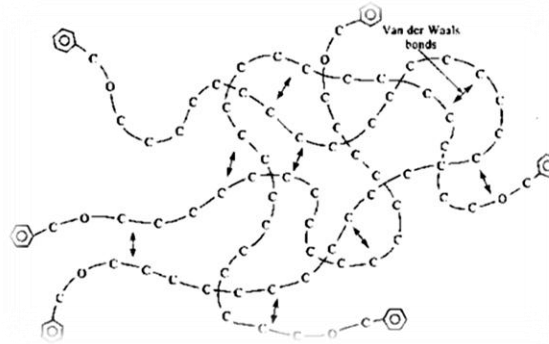
تشكل السلاسل شبكة صلبة ثلاثية الأبعاد.



6.5.I. البنية المجهرية للبوليمرات :

1.6.5.I. بوليمرات غير متبلورة:

تحتوي البوليمرات غير المتبلورة على بنية جزيئية مرتبة عشوائياً (الشكل 7.I)، تتميز بعدم وجود ترتيب جزيئي، ليس لديها نقطة انصهار دقيقة ولكن تضعف تدريجياً مع زيادة درجة الحرارة. تتغير لزوجة هذه المواد عند تسخينها، ولكن نادراً ما يكون لها تدفق سهل مثل المواد شبه البلورية [46].

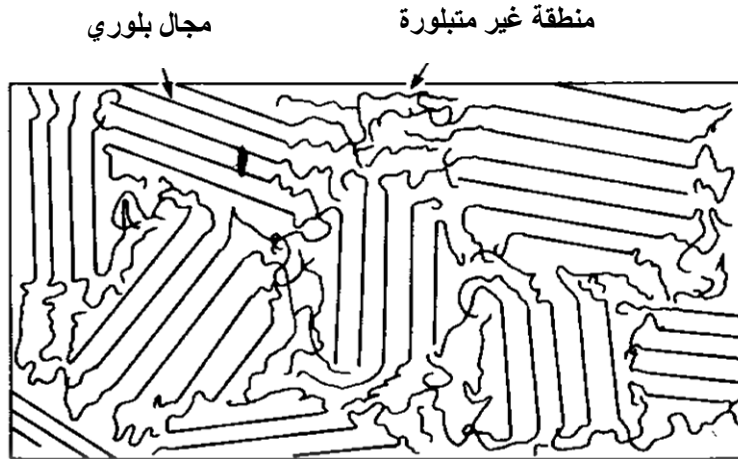


الشكل 7.I: بنية بوليمر غير متبلور [45].

2.6.5.I. بوليمرات شبه بلورية:

يتم محاذاة سلاسل الجزيئات الكبيرة مع بعضها البعض وربطها بروابط VDW و / أو روابط الهيدروجين بترتيب معين وعلى مسافة كبيرة، يفضل بلورة هذا البوليمر إذا كان:

- هناك انتظام بنيوي للسلاسل، وغياب التشعبات، والتشابك، والتبريد يكون بطيء بعد الاندماج.
- نظراً لأن انتظام السلاسل لا يكتمل أبداً، فإن البوليمرات لا تكون بلورية 100% (الشكل 8.I).



الشكل 8.I: بوليمر نصف بلوري [45].

المناطق البلورية والمناطق غير المتبلورة غير قابلة للعزل، وهذا هو السبب الذي يجعلنا نتحدث عن البوليمرات شبه البلورية. يمكن أن تكون نسبة حجم البلورات عالية جداً للعينات المنتظمة للغاية مثل البولي بروبيلين المتساوي التوتر.

7.5.I. خصائص البوليمرات :

تمتلك البوليمرات خصائص عديدة نذكر منها [47]:

1.7.5.I. الخصائص الفيزيائية و الكيميائية:

- عدم النفاذية للسوائل والغازات
- المقاومة للأشعة فوق البنفسجية
- المقاومة الكيميائية للمذيبات

2.7.5.I. الخصائص الحرارية و الميكانيكية:

أ. **البوليمرات المتلينة حرارياً** : البوليمرات المتلينة حرارياً تكون خطية أو متفرعة. تحت تأثير الحرارة تلين وتصبح مرنة وعند التبريد تتماسك مع الاحتفاظ بالشكل المعطى عند السخونة. مثال: PE، Polyamide، PS.

ب. **البوليمرات المتصلدة حرارياً**: تكون البوليمرات المتصلدة حرارياً متشابكة ويتم الحصول عليها عن طريق تفاعل كيميائي: يتم تكوين الروابط المتشابكة (الروابط التساهمية) أثناء التسخين ولا يمكن بعد ذلك كسرها. تحت تأثير الحرارة يصبح صعب الذوبانية. ارتفاع آخر في درجة الحرارة سيؤدي إلى تدمير البوليمر.

ج. **اللدائن**: هي بوليمرات متشابكة ولها قدرات عالية على امتصاص الصدمات حيث تتراوح لدونتها بين الحالات شديدة الصلابة والقابلة للكسر الى الحالات شديدة الطراوة او المطاطة، وتتمدد تحت تأثير الفعل الميكانيكي وتعود إلى شكلها الأصلي عندما يتوقف العمل الميكانيكي. مثال: المطاط والبوليستر.

6.I. خاتمة :

تم التطرق في هذا الفصل الى مفهوم الأكاسيد المعدنية، أنواعها وخصائصها وكذلك الى أهم تطبيقاتها في مجالات الالكترونيات الدقيقة، أجهزة استشعار الغاز والتحفيز الضوئي... الخ. كما تطرقنا أيضاً الى المواد النانوية وتصنيفها وخصائصها، وتم وصف الخصائص الالكترونية والبصرية بدقة. وفي الأخير تطرقنا الى تعريف البوليمرات، أنواعها المختلفة، بنيتها والبنية المجهرية لها وخصائصها المختلفة.

الفصل الثاني

طرق تحضير الأغشية الرقيقة

والبلورات النانوية

1.II. مقدمة:

المركبات النانوية هي فئة من المواد الجديدة وهي عبارة عن مركبات لها على الأقل بعد واحد من أبعادها بترتيب النانومتر، يمكن أن تكون هذه المواد على شكل جزيئات، شعيرات، ألياف وأنابيب..... إلخ. لاقت المركبات النانوية اهتماما كبيرا من الباحثين والصناعيين بسبب النسبة العالية (للسطح/الحجم) للجزيئات المعززة بحجم النانو.

تم استخدام العديد من التقنيات بشكل تجريبي لإعداد الطبقات رقيقة، ولكن بشكل عام يمكن تصنيفها إلى مجموعتين: تقنيات الترسيب الفيزيائي وتقنيات الترسيب الكيميائي. في هذا الفصل، سوف نقدم بعضا من هذه التقنيات التي استخدمت لتطوير الطبقات الرقيقة.

كما هو معروف، فإن تقنيات معاينة الأغشية الرقيقة كثيرة جداً، ولهذا الغرض يتم تحليل هذه الطبقات من خلال تقنيات مختلفة لمعاينة المواد.

يعتمد معاينة الطبقات على مجموعة متنوعة من الأساليب:

- للمعاينة البنيوية: حيود الأشعة السينية (DRX)، مطيافية رامان، مطيافية الأشعة تحت الحمراء.
- للمعاينة البصرية: قياس الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية واللمعان الضوئي.

2.II. المواد المركبة النانوية :**1.2.II. مواد البوليمر المركبة النانوية :**

المركب هو مادة تتكون من عدة مكونات ولها خصائص لا يمتلكها أي من المكونات بمفرده. يسمى النظام غير المتجانس (غير متماثل) مركب نانوي وهو يتكون من طور واحد على الأقل بعده نانومتري. في هذا النوع من النظام، يختلف تكوين وبنية المادة على مقياس 1 نانومتر. ومع ذلك، فإن مصطلح مركب نانوي يغطي مجموعة أكبر من المواد فهو يمتد إلى المركبات التي تحتوي مكوناتها على أبعاد تصل إلى مائة نانومتر.

تصنع العديد من المركبات النانوية من بوليمر يتم تفريق الجسيمات النانوية فيه. إن دمج الجسيمات النانوية في المواد البوليمرية يجعل من الممكن تعديل خصائصها مثل الخصائص البصرية والميكانيكية [48-50] أو الحرارية [51، 52] أو الكهربائية [53-55] أو الخصائص المغناطيسية [56، 57]، وتوسيع نطاق تطبيقها.

II.2.2. إيدخال جسم نانوي في بوليمر:

يمكن أن تعطي الخصائص الجوهرية للجسم (ميكرومترى أو نانومترى) خصائص معينة للمادة مثل المغناطيسية أو الكهربائية أو تعديل خصائصه الحرارية أو الميكانيكية أو البصرية. هناك سببان رئيسيان لإيدخال جسم نانومترى بدلاً من جسم ميكرومترى [41]:

- تزداد الواجهة (جزيئات البوليمر / الجسيمات النانوية) عشرة أضعاف بفضل الحجم النانوي للجسم مقارنة بجسم ميكرومترى.
- يمكن بناء الجسم النانوي على عدة مقاييس داخل المادة.

II.2.2.1. إنشاء سطح تفاعل كبير بين البوليمر / الجسيمات النانوية :

في الحجم المتساوي، يكون السطح الذي يطوره الجسم النانوي أكبر بكثير من سطح الجسم الميكرومترى. ان الزيادة في السطح المحدد للجسيمات تجعل من الممكن تفضيل التفاعلات في واجهة (البوليمر / الجسيمات النانوية)، حيث لها تأثير على العمليات الكيميائية أو الفيزيائية والكيميائية معا كما يمكن للجسيمات النانوية أن تؤثر على البلمرة عن طريق التفاعلات الكيميائية أو الفيزيائية مع وسط التفاعل. فمن ناحية، يمكن أن تحمل الجسيمات النانوية وظائف قابلة للبلمرة وتتفاعل مع المونومرات المحيطة بها. على سبيل المثال ، Yang et al قاما بعملية بلمرة مشتركة بواسطة ميثيل ميثاكريلات مع جزيئات السيليكا النانوية التي تعمل مع مجموعات الميثاكريلات [50]، تضمن الروابط التساهمية تماسكاً قوياً بين البوليمر والجسيمات النانوية، وتحد من ظاهرة تلبد (تجمع) جسيمات السيليكا ومن ناحية أخرى، يمكن لسطح الجسيمات النانوية تحفيز أو بدء البلمرة، إما عن طريق الطبيعة الجوهرية لسطحها، أو عن طريق امتزاز المحفز فعلى سبيل المثال ، مكن ربط بيروكسيد على سطح الجسيمات النانوية للسيليكا (Kasseh) et al من بدء بلمرة جذرية متحكم فيها للستيرين وأكريلات البوتيل، حيث حصلوا على مواد متراكبة نانوية من (البوليستيرين / السيليكا والبوتيل / السيليكا) عن طريق زراعة الجزيئات الكبيرة في سطح الجسيمات النانوية [58].

II.2.2.2. العوامل المسؤولة عن تشتيت الجسيمات النانوية في مصفوفة البوليمر :

العوامل الرئيسية المسؤولة عن حالة تشتيت الجسيمات وهيكلتها النانوية في مصفوفة البوليمر هي التالية [41]: عامل الشكل والأبعاد (هندسة الجسم) ، طبيعة وكثافة تفاعلات الجسيمات / الجسيمات والجسيمات / البوليمر، عملية اعداد او تنفيذ المواد.

أ- تأثير هندسة الجسم النانوي:

تعتمد قدرة الجسيم على تنظيم نفسه داخل مصفوفة البوليمر على حجمه وخاصة هندسته، يتميز هذا بعامل الشكل الذي يتم تعريفه على أنه النسبة بين البعد الأكبر والبعد الأصغر للجسيم. يقدم الجدول 1.II بعض الأمثلة على قيم عامل الشكل لأنواع مختلفة من الجسيمات النانوية. تعد هندسة الجسيمات النانوية عاملاً أساسياً فيما يتعلق ببنيته النانوية داخل مصفوفة البوليمر، حيث يعتمد نوع المورفولوجيا المتولدة على عامل شكل الجسيمات النانوية فعلى سبيل المثال، الجسيمات النانوية الصفائحية ذات عامل شكل عالي تؤدي إلى تراكيب مقشرة أو مقسمة، بينما يميل الجسيم الكروي إلى تنظيم نفسه في مجموعات [41].

الجدول 1.II: الخصائص الهندسية لمختلف الجسيمات النانوية.

عامل الشكل	البعد	الهندسة	طبيعة الجسيمات النانوية
1	$\Phi = 5-40 \text{ nm}$	كروي	السليكا الحرارية Silice pyrogénée
50-100	$\Phi = 10-20 \text{ nm}$ $L = 1 \mu\text{m}$	ليفّي	ويسكي السليلوز Whiskers de cellulose
500-1000	$L = 0,5 - 1 \mu\text{m}$ $e=1 \text{ nm}$	صفائح	مونتموريلونيت Montmorillonite

ب- تأثير تفاعلات الجسيمات / الجسيمات والبوليمر / الجسيمات:

تنتج حالة التشتت والتركيب النانوي عن توازن بين تفاعلات الجسيمات وتفاعلات البوليمر / الجسيمات النانوية ومن أجل الحصول على أكبر سطح اتصال ممكن بين البوليمر / الجسيمات النانوية وتماسك جيد يجب أن تكون تفاعلات البوليمر / الجسيمات النانوية موثوقة على حساب تفاعلات الجسيمات / الجسيمات.

لتعديل هذه التفاعلات يجب تعديل الطبيعة الكيميائية لسطح الجسيمات النانوية. أولاً، الهدف من هذا التعديل السطحي هو تقليل تفاعلات الجسيمات / الجسيمات وتعزيز تفاعلات البوليمر / الجسيمات النانوية من أجل تسهيل انتشارها داخل المصفوفة فعلى سبيل المثال، في حالة جزيئات السليكا تكون مجموعات السيلانول الموجودة على السطح تفاعلات قوية، مما يجعل التطعيم على سطح المجموعات القطبية قليلة وهذا ما يحد من تكوين روابط هيدروجينية مباشرة عبر الجزيئات، وبالتالي الحد من ظاهرة التجميع [59].

[60].

المعالجة السطحية للسليكات الصفائحية هي توضيح مثالي. وبالفعل، فإن إقحام الكاتيونات بين صفائح السليكات يقلل من التفاعلات بين الاجسام، ويجعل من الممكن تطوير تفاعلات مواتية مع المصفوفة العضوية. بعد ذلك يتم تسهيل ادخال الجزيئات الكبيرة بين الصفائح ، مما يجعل من الممكن الحصول على أشكال مختلفة [61-64].

وأخيراً ، لضمان التماسك الجيد في واجهة البوليمر / الجسيمات النانوية والحد من فصل الطور ، تتكون استراتيجيات أخرى تتمثل في إدخال مجموعات تفاعلية (وظائف قابلة للبلورة ... إلخ) على سطح الجسيم من أجل إنشاء روابط تساهمية بين الجسيمات النانوية والبوليمر [65، 66].

ج- تأثير عملية الاعداد والتنفيذ:

ترتبط حالة التشتت والتشكيلات ارتباطاً وثيقاً بعملية الإعداد وشروط التنفيذ. يسترشد اختيار طريقة الإنتاج بطبيعة البوليمر وطبيعة الجسيمات النانوية والتقارب بين البوليمر / الجسيمات النانوية والتطبيقات النهائية للمادة. الطرق الأكثر استخداماً هي [41]:

- مسار الذوبان: يتم خلط الجسيمات النانوية مع البوليمر في حالة الذوبان في الخلاط، حيث يتم ضمان التشتت بواسطة القص الميكانيكي الذي يكسر تجمع الجسيمات النانوية وانتشار الجزيئات الكبيرة في الحالة المنصهرة. ان استخدام هذه الطريقة يتطلب تقارب جيد بين البوليمر والجسيمات النانوية أو معالجة مسبقة لهذه الاخيرة وذلك لمنع وتجنب تجمع الجسيمات النانوية المتبقية في المادة.
- مسار المذيب: إن استخدام المذيب يحسن من توافق البوليمر / الجسيمات النانوية ويكسر تجمع هذه الاخيرة. لهذا، من الضروري أن يكون المذيب المستخدم مذيئاً للبوليمر وأن يطور تفاعلات مواتية مع الجسيمات النانوية. ميزة هذه الطريقة هي أنها تجعل من الممكن خفض اللزوجة ودرجة حرارة المعالجة. من ناحية أخرى، تعد خطوة استخلاص المذيب حاسمة حيث يجب منع الجسيمات النانوية من التجميع مرة أخرى.

3.2.II. مسارات تطوير مادة مركبة نانوية :

إن المشكلة الرئيسية التي نواجهها عندما نشنت الجسيمات النانوية في المواد العضوية هي تجنب تجمع هذه الجسيمات في المصفوفة، وبغض النظر عن الجانب المورفولوجي للجسيمات النانوية، فإنها تميل عموماً إلى تكوين تجمع مستقر بواسطة أنواع مختلفة من التفاعلات (الجسور الأيونية والمهدرجة ، فان دير فالس ، وما إلى ذلك). غالباً ما تكون هذه التفاعلات أكثر أهمية من التفاعلات بين سطح الجسيمات النانوية والمصفوفة العضوية التي يُفضل أن تكون مشتتة فيها.

لتحسين التشتت والتوزيع داخل المصفوفة، يجب أن نتعامل مع الجسيمات النانوية باستخدام المواد المتوافقة أو المواد الخافضة للتوتر السطحي (التطعيم الكيميائي). هناك عدة تقنيات لتحضير هذه المركبات النانوية بمصفوفة بوليمر أهمها [41]:

- الخلط المباشر بين البوليمر والجسيمات النانوية في محلول (مائي أو مذيب).

- الخلط في البوليمر المنصهر.

- البلمرة الموضعية في وجود جسيمات نانوية.

4.2.II. الخليط في المحلول :

يعتمد مبدأ التطوير على إمكانية تشتيت الجسيمات النانوية في مذيب يذوب فيه البوليمر.

- يتم خلط الجسيمات النانوية مع مذيب مناسب ويتم إذابة البوليمر في نفس المذيب.

- مزيج من المحلولين يسمح للبوليمر بالامتصاص وإدخاله بين الجسيمات النانوية.

- يتم الحصول على مركب نانوي عن طريق تبخر المذيب. ميزة هذه الطريقة هي أنها تجعل من الممكن تطوير المركبات النانوية المشتتة من مصفوفة بوليمر ذات قطبية منخفضة. من ناحية أخرى، فإن العيب يكمن في أنه لا يزال قليل التطبيق على البيئة الصناعية بسبب الكمية الكبيرة من المذيبات المطلوبة.

3.II. طرق تحضير العينات :

مع التطور الحاصل في مجال تحضير الأغشية الرقيقة والمواد النانوية وكذلك مع تزايد الطلب الصناعي عليها، تعددت الطرق المستخدمة لترسيبها وأصبحت على درجة عالية من الدقة، كما أن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عدة عوامل من بينها نوع المادة المستخدمة ومجال استخدام الأغشية المحضرة وكذلك كلفة التحضير.

يمكن تحضير وتطوير جزيئات النانو بطريقتين:

- عن طريق اختزال المواد إلى جزيئات صغيرة: يُسمى أسلوب التصغير هذا من أعلى إلى أسفل

(top-down)، ويُعتبر أكثر قابلية للاستغلال.

- عن طريق التنوي والنمو انطلاقاً من الذرات المعزولة : يُسمى هذا الأسلوب من الأسفل إلى

الأعلى (bottom-up). مما يجعل من الممكن إنشاء مواد نانوية جديدة، ويعتبر من الأساليب الواعدة على المدى الطويل.

عموماً يمكن تقسيم طرق التحضير إلى طرق كيميائية، طرق فيزيائية وطرق ميكانيكية.

1.3.II. الطرق الكيميائية :

يعتمد مبدأ الطرق الكيميائية على تقنيات الترسيب. من بين هذه التقنيات:

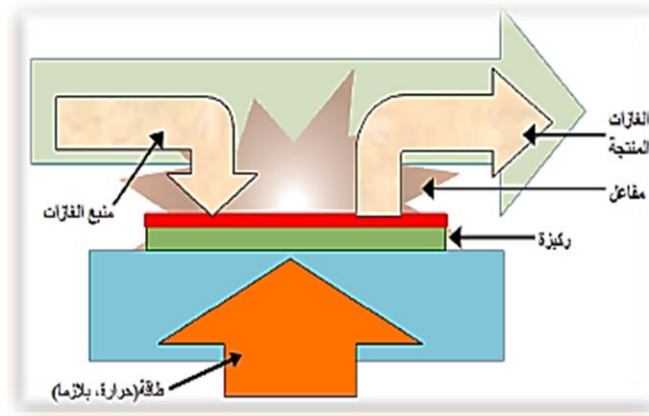
• الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD):

المبدأ العام للترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD) هو إنتاج رواسب من السلائف الغازية التي تتفاعل كيميائياً لتشكل طبقة مترسبة على ركيزة ساخنة. يتطلب التفاعل الكيميائي مساهمة الحرارة من الركيزة المنتجة إما عن طريق تأثير جول، الحث، الإشعاع الحراري أو الليزر. من بين طرق التحضير، يمكن ذكر [67]:

- الترسيب عن طريق تحلل المركبات العضوية المعدنية (MOCVD) إما عند الضغط الجوي أو عند ضغط منخفض.
- الترسيب الكيميائي بالبخار بمساعدة البلازما (PECVD)، صورة CVD.
- الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي ultra-high vacuum CVD: في هذه الحالة يتم ترسيب الطبقات الرقيقة تحت ضغط أقل من 10 Pa. من بين إيجابيات هذه الطريقة إنتاج شريحة موحدة السمك وجيدة الالتصاق والقدرة على التحكم في التركيبة المرسبة خلال عملية الترسيب، ومن بين سلبياتها أنه غالباً ما تكون درجة حرارة تنشيط التفاعل عالية.

تستخدم تقنية CVD أيضاً لتطوير طبقات رقيقة من المواد: النواقل أو أنصاف النواقل أو المغناطيسية.

الشكل 1.II يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD).



الشكل 1.II: رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي (CVD) [68].

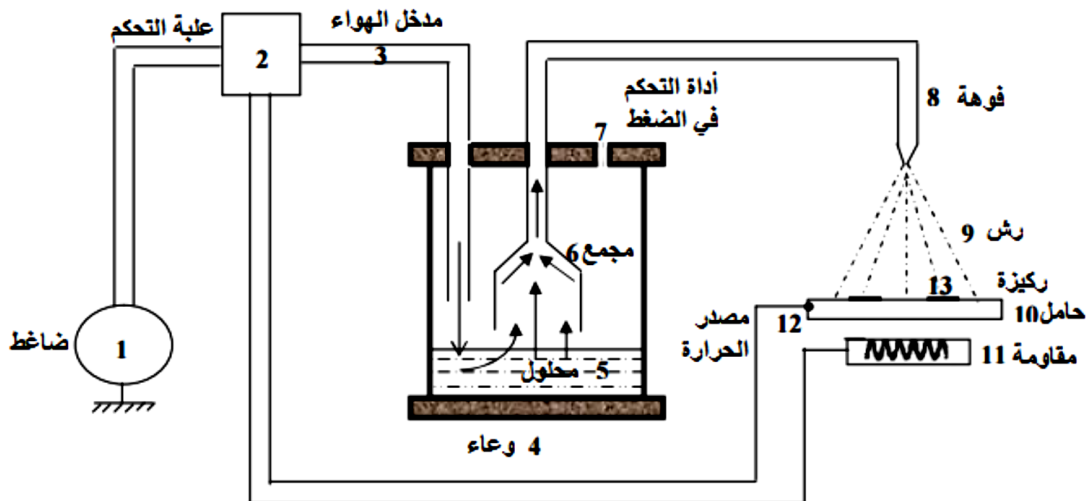
• طريقة رذاذ الانحلال الحراري:

تعتبر من التقنيات الأكثر شيوعا والتي تهدف إلى تحضير الأغشية الرقيقة، وقد تطورت خلال ستينيات القرن الماضي نظرا لإيجابياتها التي تتلخص فيما يلي:

- تعد تقنية اقتصادية.
- تعد الأغشية المحضرة ذات التصاق جيد واستقرار عالي في الخواص الفيزيائية مع مرور الزمن.
- يمكن ترسيب الأغشية على مساحات واسعة.
- لا تحتاج الى درجات حرارة عالية خلال عملية الرش.

تتلخص هذه التقنية في رش محلول المادة المراد تحضير الغشاء منها وذلك بالاستعانة بضغط الهواء على شكل رذاذ على ركائز ساخنة وبدرجة حرارة معينة (الشكل 2.II)، حيث يحدث تفاعل كيميائي بين ذرات المادة والركيزة الساخنة ونتيجة هذا التفاعل يتكون الغشاء الرقيق [69]. كما تعتمد هذه التقنية على عدة عوامل أهمها [70]:

- طبيعة المادة الأولية وحجم قطرات الرذاذ.
- معدل الترسيب.
- بعد الركيزة عن جهاز الرش.
- درجة حرارة الركيزة.
- نوع الركيزة ومجالات التطبيق.



الشكل 2.II: رسم توضيحي لتقنية الانحلال الحراري [71]

• الترسيب الكهربائي:

الترسيب الكهربائي هو طريقة كهروكيميائية، تتكون من دمج جسيمات صلبة دقيقة ذات طبيعة متنوعة في مصفوفة معدنية ليتم ترسيبها بالكهرباء، ويتم الترسيب على ركيزة موصلة (Cathode) من حمام التحليل الكهربائي الذي يحتوي على العناصر المكونة للترسيب في شكل أملاح. مبدأ تكوين الرواسب هو أن تصريف الكاتيونات في بداية التحليل الكهربائي على سطح الكاثود حيث يمكن أن تنمو وتتطور البلورة في اتجاهات مفضلة [72].

• تقنية هلام – سائل (Sol-Gel) :

عرفت هذه الطريقة منذ أكثر من 150 عاما وهي من الطرق الأكثر شيوعا في ترسيب الأغشية الرقيقة وفي نهاية السبعينات من القرن الماضي تم تطوير هذه التقنية واستخدامها على نطاق واسع لإنتاج مواد ذات خصائص محددة في المجالات البصرية أو الالكترونية أو الكيميائية أو الميكانيكية [73]. تكمن أصالة هذه التقنية في أن تنفيذها يتم في ظل ظروف كيميائية جيدة وفي درجات حرارة أقل بكثير من تلك التي تستخدم في الطرق الاصطناعية التقليدية.

يمكن استخدام أسلوبين لتشكيل الطبقات الرقيقة: اما بواسطة الغمر (الغمس) أو عن طريق الطرد المركزي (دوران الركيزة)

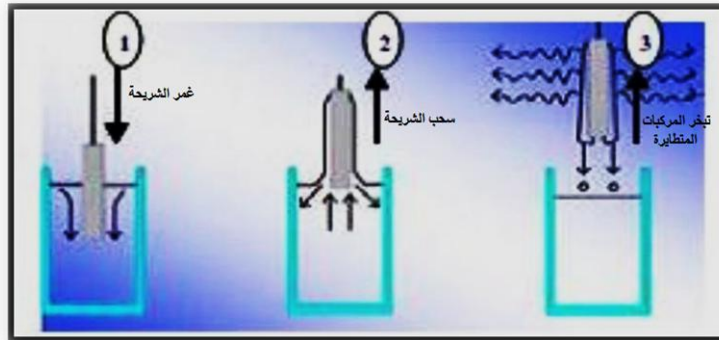
▪ طريقة الغمس (dip-coating): تعتمد هذه الطريقة على غمس وسحب الركيزة بسرعة

ثابتة في المحلول حتى تتكون طبقة رقيقة على سطحها حيث تتميز الطبقات المحضرة بترسيب الطبقة على وجهي الركيزة. يتعلق سمك الشريحة بسرعة السحب ولزوجة المحلول (الشكل 3.II). من بين إيجابيات هذه التقنية:

- الحصول على طبقات رقيقة متجانسة وذات نقاوة عالية

- إمكانية كبيرة في التحكم بنسبة التطعيم.

ومن بين سلبياتها أن ثمن المواد الأولية مرتفع.



الشكل 3.II: رسم توضيحي يبين طريقة الغمس [74].

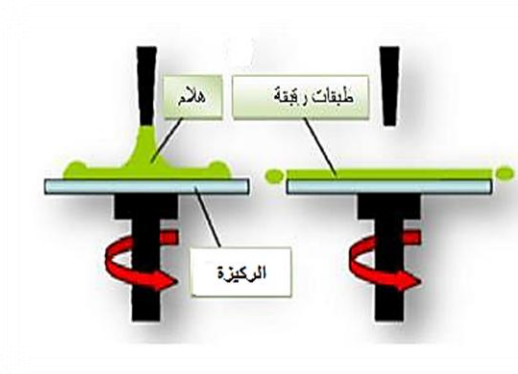
▪ طريقة الطرد المركزي "الدوران" (spin-coating):

تستخدم هذه الطريقة لإعداد الأغشية الرقيقة على ركائز مسطحة، حيث يتم وضع قطرات من المحلول على الركيزة ثم نقوم بعملية التدوير بسرعة عالية مما يسمح بنشر المحلول بقوة الطرد المركزي على كامل السطح. يتعلق سمك الأغشية الرقيقة بسرعة الدوران ووقت الترسيب ولزوجة وتركيز المحلول والمذيب (الشكل 4.II).

لهذه التقنية مزايا عديدة نذكر منها:

- إمكانية التحكم بدقة في العناصر المتفاعلة
- الطبقة المتحصل عليه تكون ذات نقاوة عالية
- درجة حرارة تحضير الطبقة الرقيقة منخفضة

كما لها عيب في أنها تعد تقنية معقدة كيميائيا نوعا ما [75].



الشكل 4.II: مخطط لتقنية Sol-Gel بطريقة الطرد المركزي [76].

2.3.II. الطرق الفيزيائية

• الترسيب الفيزيائي للأبخرة "PVD" (Physical Vapour Deposition)

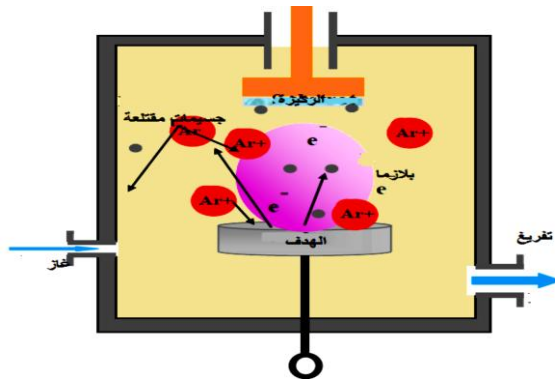
تعتمد هذه التقنية بشكل أساسي على التبخر، الاستئصال بالليزر والرش بجميع أشكاله، وهي من بين الطرق المتبعة نظرا لنقاء الأفلام المنتجة. يمكن تمييز الخطوات الثلاثة التالية في صنع طبقة:

- تكوين الأنواع المراد ترسيبها على شكل ذرات أو جزيئات أو مجموعات (مجموعات من الذرات أو الجزيئات).
- نقل هذه الأنواع في مرحلة البخار من المصدر إلى الركيزة.
- ترسب على الركيزة ونمو الطبقة.

تتضمن تقنية (PVD) ثلاث طرق وهي التبخير في الفراغ، الرش المهبطي، والاقتران بالليزر [77].

أ- الرش المهبطي:

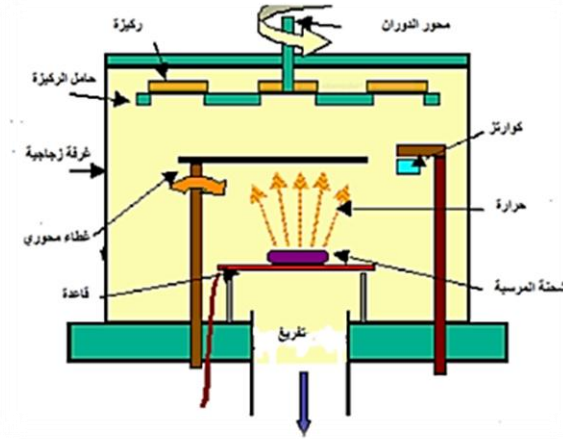
تستخدم هذه التقنية بشكل عام في إيداع أنواع مختلفة من المواد حيث توضع الركيزة داخل غرفة تحتوي على غاز خامل وعادة ما يكون غاز الارغون تحت ضغط منخفض، هذا الأخير يلعب دور في تأين ذرات الغاز، الأيونات الناتجة تسرع بفرق جهد يتراوح بين 3 إلى 5 KeV [78] لتسقط على الكاثود (Cathode) الذي يحتوي على المادة المراد ترسيبها بطاقة كبيرة ليتم قلع الذرات منه لتتموضع على سطح الركيزة (الشكل 5.II).



الشكل 5.II: رسم توضيحي لطريقة الرش المهبطي [79].

ب- التبخير الحراري في الفراغ:

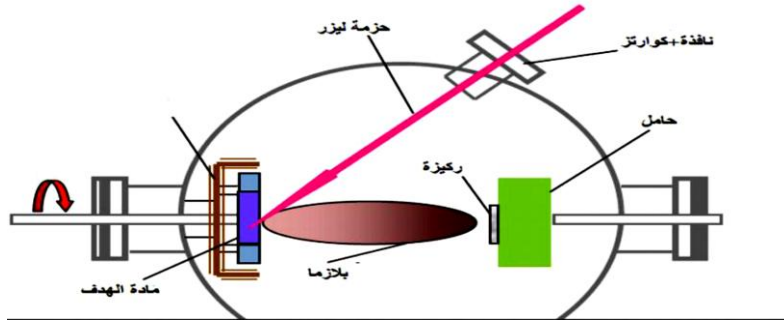
تعتمد هذه التقنية على تبخير المادة المراد ترسيبها وذلك بتسخينها لدرجات حرارة عالية باستخدام تأثير جول، الحث (اقتران مولد عالي التردد) أو شعاع ليزر حيث تحدث هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء [80] ، وتحت ضغط منخفض يتراوح بين 10^{-3} إلى 10^{-4} Pa [81] عندما لا يكون الضغط منخفضاً بما فيه الكفاية، فإن الغشاء يكون غير ملتصق جيداً وغالباً ما تكون العينة غير متبلورة. يتم الحصول على أفضل النتائج عندما يكون السطح عمودي على تدفق البخار وعموماً تعتمد سرعة الترسيب على درجة حرارة المصدر والمسافة بين المادة المتبخرة والركيزة [81] (الشكل 6.II).



الشكل 6.ii: رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة التبخير في الفراغ بفعل جول [82].

ح- الاقتلاع بالليزر:

تعتمد هذه التقنية على تركيز حزمة ليزر ذات طاقة عالية على الهدف الذي يمثل المادة المراد ترسيبها وهذا ما يؤدي إلى اقتلاع ذرات هذه الأخيرة وتحويلها إلى بلازما اعتماداً على كثافة طاقة المادة المستهدفة، مصدر الليزر ومدة القصف. تتشكل سحابة من المادة المقطعة التي تترسب على الركيزة الساخنة والتي تكون موضوعة على التوازي مع الهدف. من بين إيجابيات هذه التقنية التحسن في نوعية الترسبات ويرجع ذلك إلى الحد من العيوب وزيادة حجم الحبيبات ومع ذلك توجد عيوب لهذه التقنية وهي محدوديتها بسبب التكلفة الباهظة لليزر (الشكل 7.ii).



الشكل 7.ii: رسم توضيحي لتقنية الاقتلاع بالليزر [83].

3.3.ii الطرق الميكانيكية :

يستخدم الطحن الميكانيكي لإعداد كميات كبيرة من البلورات النانوية، وغالباً ما يستخدمه علماء المعادن. تصطدم كرات كربيد التنغستن، والفولاذ الصلب أو السيراميك بحبيبات المسحوق، وبالتالي يحدث تشوه ميكانيكي على هذا المسحوق. هذه التصادمات المتكررة لحبوب المسحوق مع الكرات وجدران العلب تسهل تقليل حجم الحبيبات (بلورات برتبة النانومتر). كلما طال وقت الطحن، كان المسحوق أدق.

عيب هذه الطريقة يكمن في سهولة التلوث بالجو (الرطوبة، النيتروجين) من ناحية، ومن ناحية أخرى بواسطة أدوات الطحن المستخدمة. لتقليل هذا التلوث، نقلل وقت الطحن ونتجنب الأماكن الرطبة.

4.II. طرق معاينة الطبقات الرقيقة :

تعتبر تقنيات معاينة الاغشية الرقيقة من أنجع الأساليب التي تمكننا من معرفة الخصائص البنيوية والضوئية للشرائح المرسبة وبالتالي مدى تناسبها مع التطبيقات التكنولوجية المختلفة. يتم تحليل العينات المتحصل عليها باستخدام:

✚ المعاينة البنيوية: انعراج الأشعة السينية (DRX)، مطيافية رامان، مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR).

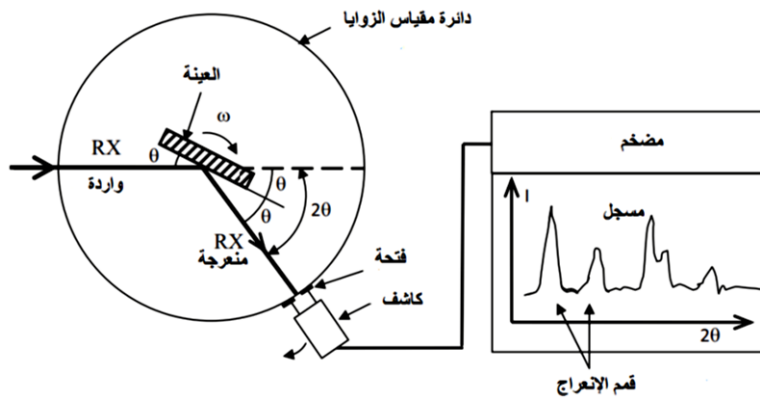
✚ المعاينة البصرية: مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-VIS)، مطيافية اللعان الضوئي (PL).

1.4.II. الخصائص البنيوية :

1.1.4.II. حيود الأشعة السينية (DRX):

تتيح لنا الدراسة بواسطة حيود الأشعة السينية من تحديد بنية المادة (البلورية أو غير البلورية). إذا كانت المادة بلورية، يمكن تحديد خصائص مهمة أخرى مثل اتجاهات النمو البلوري للطبقات المودعة، خصائص الشبكة والحجم التقريبي للبلورات.

يتكون مطياف الأشعة السينية من مصدر للأشعة X أحادية الطول الموجي والتي يتم تسليطها على مادة متعددة البلورات فتتعرض جزئياً من خلال المستويات الذرية لبعض البلورات لتلتقط من قبل الكاشف تبعاً لزاويا الانعراج المختلفة بعد عملية تداخل بناء [84] (الشكل 8.II).



الشكل 8.II: مخطط توضيحي لمبدأ عمل مطياف DRX [85].

استطاع العالم براغ من وضع قانون يظهر الشروط التجريبية للتداخل البناء والذي يفسر بواسطته انعراج الأشعة X على المستويات البلورية للمادة (الشكل 9.II) ويكتب كالتالي:

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

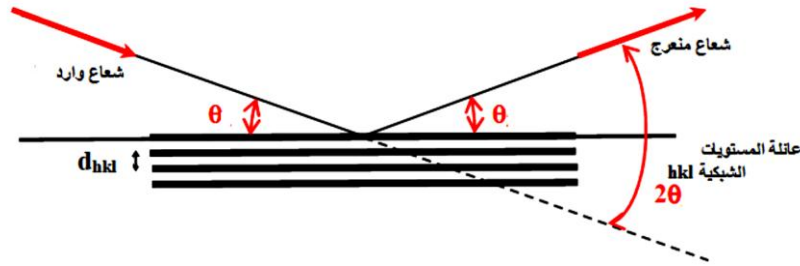
حيث:

d_{hkl} : المسافة بين المستويات البلورية المحددة عبر قرائن ميلر (hkl).

θ : زاوية ورود الأشعة على العينة.

λ : الطول الموجي للأشعة السينية المستعملة.

n : عدد طبيعي ويمثل رتبة الانعراج.



الشكل 9.II: رسم توضيحي لانعراج الأشعة X على المستويات البلورية [86].

في مقياس الانعراج، يتم إنتاج الأشعة السينية من مصدر إشعاع $CuK\alpha$ ، مع طول موجي يساوي 1.5418381 \AA .

أ- تحديد حجم الحبيبات:

يتعلق حجم الحبيبات بالخواص الفيزيائية والكيميائية للمادة. بالاستعانة بحيود الأشعة X و بعلاقة

شيرر (Scherrer) [87، 88]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2-II)$$

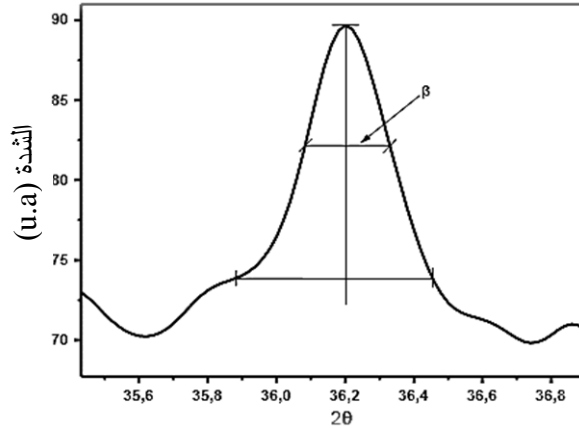
حيث:

D : حجم الحبيبات (nm).

λ : طول موجة الأشعة X الواردة (nm).

θ : زاوية الانعراج (rad).

β : العرض الأعظمي عند منتصف ارتفاع خط الانعراج يعبر عنه بوحدة الراديان (الشكل 10.II)



الشكل 10.II: رسم توضيحي يبين عرض منتصف ارتفاع خط حيود الأشعة السينية.

ب- تحديد الاجهادات:

الاجهادات هي عبارة عن قوى داخلية في المادة، اذ تتعرض كل بلورة لإجهاد مختلف مما يسبب التداخل بين القمم المتجاورة. تتسبب هذه الاجهادات في حدوث تشوهات في الشبكة البلورية (تشوه مرن) مما يؤدي الى تغير المسافة بين الشبكات d ، وبالتالي تغير موضع القمم، ولقياس حالة الاجهاد للعينة نقوم بقياس مقدار إزاحة هذه القمم.

تسمح لنا المقارنة بين ملفات J.C.P.D.S التي تسجل طيف العينة بتحديد خصائص الشبكة، في الواقع تقابل كل زاوية حيود مستوى شبكي $(h.k.l)$ ومسافة d وهناك علاقة بين المستويات والمسافة الشبكية.

- في حالة شبكة سداسية (ZnO) يتم التعبير عنها بالعلاقة التالية [89]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + K^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{C^2}}} \quad (3-II)$$

حيث a و c هي ثوابت الشبكة البلورية.

- في حالة شبكة مكعبة (NiO) يتم التعبير عنها بالعلاقة التالية [90]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4-II)$$

يعطي قياس ثوابت الشبكة البلورية مؤشرا لحالة الاجهاد للطبقات المودعة وهذا بالمقارنة مع القيم النظرية. يمكن قياس الاجهادات الداخلية بالعلاقة [91، 92]:

$$\sigma = \left(2C_{33} - \frac{(C_{11} + C_{12})c_{33}^{couche}}{C_{13}} \right) e_{zz} \quad (5-II)$$

$$c_{33}^{couche} = \frac{0,99C_{33}^{cristal}}{(1 - e_{zz})^4} \quad e_{zz} = \frac{c_0 - c}{c_0} \quad c_0 = 5.205 \text{ \AA}$$

حيث C_{ij} الثوابت المرنة لـ ZnO المعطاة بالقيم التالية: $C_{12} = 121.1 \text{ GPa}$ ، $C_{11} = 209.7 \text{ GPa}$ ، $C_{33} = 210.9 \text{ GPa}$ ، $C_{13} = 105.1 \text{ GPa}$

2.1.4.II. مطيافية رامان:

تم اكتشاف ظاهرة انبعاث الضوء غير المرن في عام 1928 من قبل العالم الفيزيائي الهندي Chandrasekhara Venkata Raman [93]. يحتوي الشعاع المنبعث من الجزيئات التي يتم قصفها على فوتونات لها نفس تردد الشعاع الساقط عليها و تحتوي أيضا على فوتونات بترددات مختلفة حيث ينبعث فوتون واحد تقريبا من ضمن 1 مليون فوتون (0,0001 %) بطول موجي يختلف قليلا عن الطول الموجي الساقط. تم تسمية هذا العملية باسم مكتشفها حيث يسمى التغير في التردد بتأثير رامان.

بحلول أواخر الثلاثينات أصبح التحليل الطيفي رامان الطريقة الأولية الغير مدمرة للتحليل الكيميائي. باختصار تعرف أفعال رامان على أنها تأثيرات متبادلة تحدث أساسا بين الحقل الكهربائي لإشعاع وحيد الموجة عادة يكون الليزر والمادة، تنشأ عنها تغيرات على استقطاب جزيئاتها يترتب عنها ظهور أطيف للانتشار نطلق عليه اسم: أطيف رامان للانتشار او التشتت.

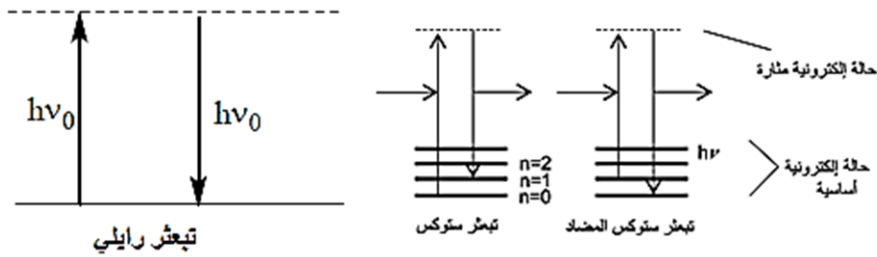
▪ مبدأ مطيافية رامان:

مبدأ مطيافية رامان بسيط نسبياً، ويعتبر تقنية تكميلية للطف تحت الأحمر مما يجعل من الممكن دراسة الأنماط الاهتزازية للمادة. حيث يتم التحليل من خلال إثارة المادة. يتم إرسال ضوء ليزر أحادي اللون على العينة المراد دراستها ثم تحليل الضوء المتناثر.

إذا قمنا بإضاءة عينة بمادة مركزة عن طريق حزمة ضوئية مهيجة وحيدة الموجة تواترها ν_0 ، الجزيء يمكنه امتصاص إشعاع بهذا التواتر فينتقل بذلك إلى مستوى طاقي جديد $h\nu$ وبالرغم من أن الإشعاعات في رامان وحيدة الموجة إلا أنها تسلك أثناء مرورها بالعينة سلوكيات مختلفة هي كالتالي:

✓ الجزء الأكبر من الأشعاعات (الفوتونات) تمر دون أن تطرأ عليها أي تغير و هذا يعني أنه لا تحدث أي أفعال متبادلة بين المادة و الفوتونات، وبالتالي تتوافق مع تشتت رايلي [43] ، بحيث ينتشر الشعاع الساقط بشكل مرن دون تغير في الطاقة وبالتالي الطول الموجي (الشكل 11.II).
 ✓ تنتشر نسبة أقل من الأشعاعات (الفوتونات) لكنها لا تحافظ على تواتر الحزمة الواردة للعينة حيث تتوفر على تواترات مختلفة، تسمى هذه الظاهرة بتشتت رامان ويفسر هذا بحدوث تصادم غير مرن بين الفوتونات والجزيئات حيث يكون هناك اكتساب أو فقدان كمية من الطاقة. ينقسم تشتت رامان الى قسمين (الشكل 11.II) [44]:

- **حالة خطوط ستوكس:** تحدث إذا كانت طاقة الفوتونات الصادرة أصغر من طاقة الفوتونات الواردة.
- **حالة خطوط ضد ستوكس:** تحدث عندما تفقد الذرة أو الجزيء الطاقة، وتكون طاقة الفوتونات الصادرة أكبر من طاقة الفوتونات الواردة.



الشكل 11.II: آلية الانتقال بين مستويات الطاقة [94].

3.1.4.II. مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

اكتشفت الأشعة تحت الحمراء غير المرئية من الطيف الكهرومغناطيسي سنة 1800 م من قبل العالم William HERSCHEL. حيث يعد مطياف الأشعة تحت الحمراء المتحولة من فورييه (أو FTIR): مطيافية الأشعة تحت الحمراء المحولة من فورييه) واحدة من أكثر الأدوات الطيفية المستخدمة لمعاينة الجزيئات، وتعتبر طريقة للمعاينة السريعة والحساسة لمعظم الجزيئات الموجودة. استخدامه بسيط وغير مكلف.

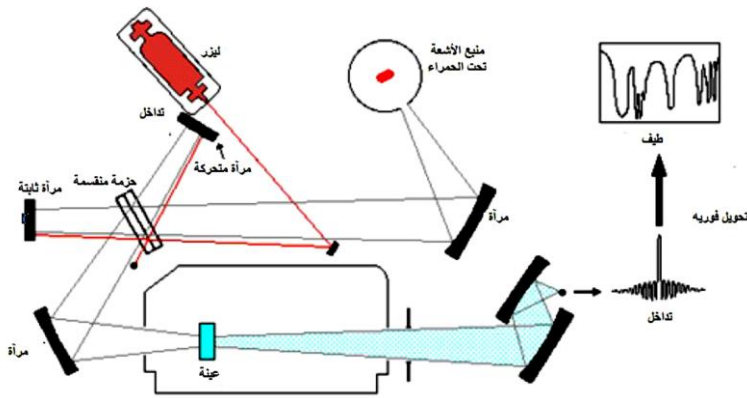
في القياس الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، تخضع العينة لإشعاع ساقط تتراوح تردداته بين 400 cm^{-1} و $4000 cm^{-1}$ (2.5- 25 μm) وتتوافق مع نطاق طاقة الاهتزاز للجزيئات [95]. عندما يكون الطول الموجي (الطاقة) الذي توفره حزمة الضوء قريبة من الطاقة الاهتزازية للجزيء، سيمتص الجزيء

الإشعاع وسيكون هناك انخفاض في الشدة المنعكسة أو المنقولة. تستمر هذه الحالة المثيرة فقط جزءًا من الثانية. تؤدي العودة إلى الحالة الأساسية إلى إطلاق الطاقة التي يتم امتصاصها في شكل حرارة [96].

ان وظيفة تحليل النفاذية الضوئية لـ IR تتمثل في تحديد المجموعات الوظيفية، التركيب الجزيئي للأسطح، البنية الجزيئية وهندسة النظائر، كما تستخدم هذه التقنية أنواع مختلفة من العينات (صلبة، سائلة، غازية، عضوية أو غير عضوية) [97، 98].

الاختلاف في القدرة الكهربائية للذرات وكتلتها يحدد بدقة موضع أشرطة الامتصاص، بحيث البنية التركيبية والكيميائية لمادة معينة مع مجموعة من نطاقات الامتصاص المميزة التي تجعل من الممكن تحديد المادة.

يحتوي مقياس طيف الأشعة تحت الحمراء على مصدر للأشعة تحت الحمراء وشبكة ونظام لتقسيم الحزمة إلى قسمين: أحدهما يعمل كمرجع، والآخر يستخدم للمادة التي تمت دراستها، وأخيرًا مقياس ضوئي يحول الطاقة المستقبلية إلى طاقة كهربائية. يتصل مقياس الضوء بمسجل (الشكل 12.II). يتم تحديد مواقع نطاقات الامتصاص من طيف I.R إما بالطول الموجي، أو بالعدد الموجي n (اهتزازات التكافؤ) أو باهتزازات الاجهاد d . يقيس نظام الكشف فرق الطاقة بين الحزم الضوئية ويصدر إشارة تتناسب مع هذا الفرق.



الشكل 12.II: رسم توضيحي لأحد نماذج مطياف IR الحديثة [99].

2.4.II الخصائص الضوئية :

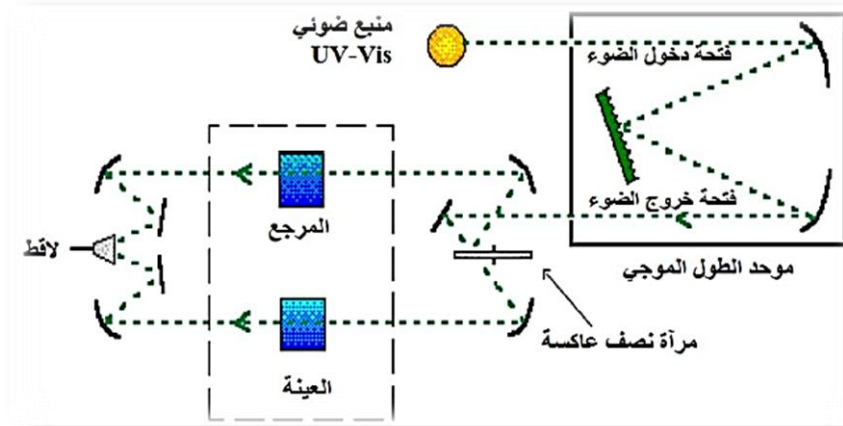
الطرق البصرية تجعل من الممكن تحديد عدد كبير من الثوابت، يعتمد مبدأهم على التفاعل بين الإشعاع الكهرومغناطيسي المستخدم والمواد المطلوب تحليلها [100]. من بين هذه الطرق، يمكننا أن نذكر: قياس طيف الامتصاص للأشعة المرئية وفوق البنفسجية، والتألق الضوئي.

1.2.4.II. مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية :

يُعد قياس طيف الامتصاص في المجال المرئي أو فوق البنفسجي تقنية تحليلية مستخدمة على نطاق واسع، حيث تعتبر تقنية بسيطة وسريعة لتمييز الأغشية الرقيقة التي تحتوي على جزيئات نانوية من أنصاف النواقل. يوفر مقياس طيف الامتصاص المرئي وفوق البنفسجي معلومات عن كمية الضوء الممتص عند كل طول موجي مما يجعل من الممكن تحديد نطاقات الامتصاص للعينة. تسمح هذه التقنية، أولاً وقبل كل شيء، بالتحقق من تكوين البلورات النانوية في خليط التفاعل لأن هذه الأجسام لها مستويات طاقة منفصلة [68]، وهذا ما يؤدي إلى وجود قمم امتصاص على الطيف. يخبرنا شكل وعرض هذه القمم عن حجم تشتت الجسيمات النانوية، لذا أصبحت هذه الطريقة مهمة لتسليط الضوء على آثار الحصر الكمومي الناجم عن صغر حجم البلورات.

■ مبدأ مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية:

يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل ضوء وحيد اللون مع العينة المراد تحليلها، جزء من هذا الشعاع يمتص أو ينفذ عبر العينة. تحدث اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة بمجرد امتصاص المادة للضوء في نطاق الأشعة المرئية وفوق البنفسجية، مما ينتج انتقال الإلكترونات إلى مستويات طاقة أعلى. تقع هذه التحولات في المجال فوق البنفسجي بين (200-350 nm) وفي المجال المرئي بين (350-800 nm) (الشكل 13.II) [103-101].



الشكل 13.II: رسم تخطيطي لمطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية [104].

تعطي لنا نتائج التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية منحنيات تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي حيث يمكن استغلالها لحساب سمك الأغشية الرقيقة، تحديد معامل الامتصاص، الفاصل الطاقوي، معامل الانكسار.... الخ.

▪ تحديد معامل الامتصاص:

يمكننا طيف النفاذية من إيجاد معامل الامتصاص وهذا بالاعتماد على علاقة Beer-Lambert [105] المعطاة كالآتي:

$$T = e^{-\alpha.d} \quad (6-II)$$

حيث:

α : معامل الامتصاص

d: سمك الطبقة الرقيقة

- إذا تم التعبير عن النفاذية T بنسبة مئوية % يكون معامل الامتصاص بالشكل التالي:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{100}{T (\%)} \quad (7-II)$$

لمعرفة سمك الطبقة الرقيقة d يجب تحديد معامل الامتصاص لكل قيمة من النفاذية التي تتوافق مع الطاقة.

▪ تحديد الفاصل الطاقى E_g وطاقة أوريباخ:

لتحديد الفاصل الطاقى E_g يتم التعبير عن معامل الامتصاص α كدالة للفجوة البصرية من خلال نموذج Tauc [106، 107]:

$$(\alpha h\nu) = A \left[h\nu - E_g \right]^{1/2} \quad (8-II)$$

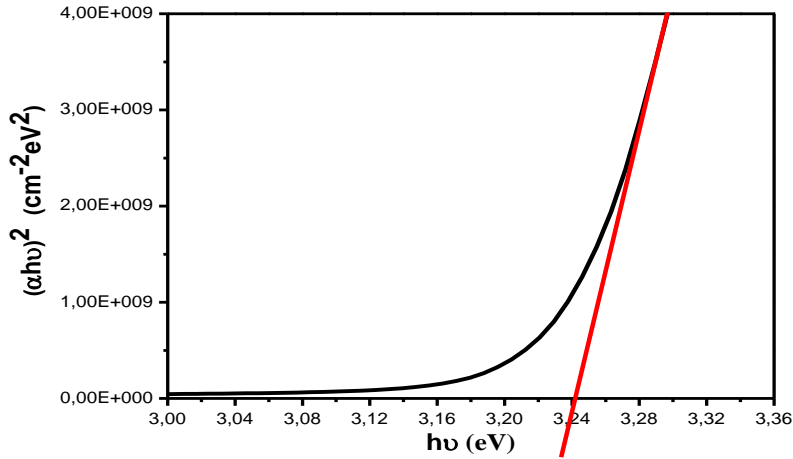
حيث:

A: ثابت.

E_g : الحزمة الممنوعة بـ eV.

$h\nu$: طاقة الفوتون بـ eV.

نقوم برسم بيان يمثل العلاقة بين $(\alpha h\nu)^2$ وطاقة الفوتون $h\nu$ وبمد الجزء الذي يكون فيه التغير خطيا نرسم المستقيم ليقطع محور الفواصل (محور طاقة الفوتون) عند النقطة $(\alpha h\nu)^2 = 0$ نحصل على قيمة الفاصل الطاقى (الشكل 14.II).



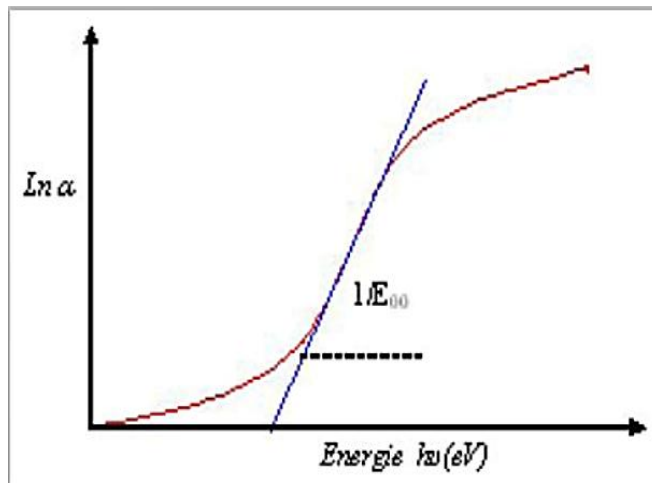
الشكل 14. II: منحنى تغيرات $(\alpha hv)^2$ بدلالة hv

عندما تكون هناك اختلافات في المادة وخاصة في المسافات البينية بين أطوال أو زوايا الروابط، يظهر ما يسمى "الاضطراب". تعتبر طاقة اوريباخ ثابت مهم يميز اضطراب المادة. وفقاً لقانون اوريباخ، يكون التعبير عن معامل الامتصاص من الشكل [67]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_{00}}\right) \quad (9-II)$$

من خلال رسم بيان يمثل $\ln \alpha$ بدلالة hv (الشكل 15. II) يمكننا الوصول الى تحديد قيمة اوريباخ E_{00} حيث يمكننا كتابة المعادلة السابقة بالشكل:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{hv}{E_{00}} \quad (10-II)$$



الشكل 15. II: منحنى تغيرات $\ln \alpha$ بدلالة hv

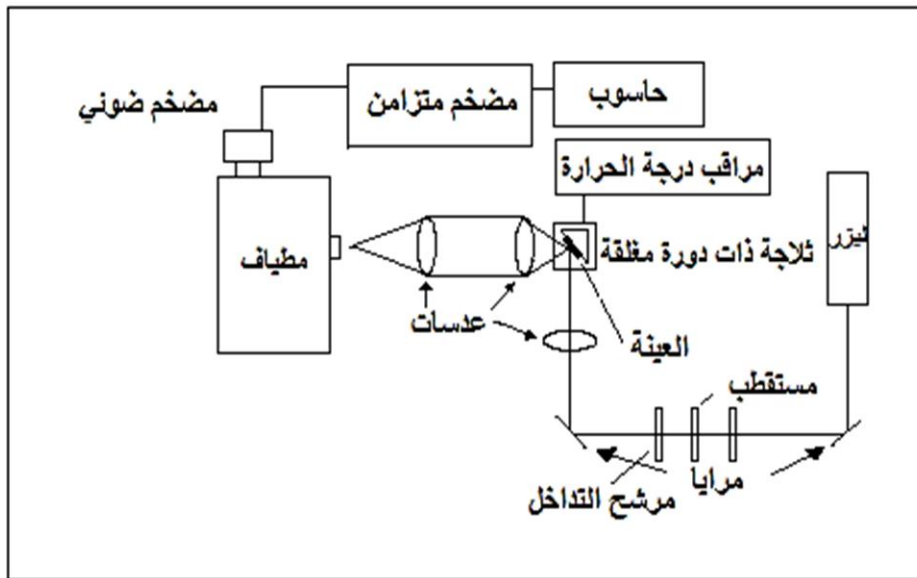
يتم تحديد قيمة طاقة اوريباخ بحساب الميل الموافق لهذا المنحنى، ومن المعادلة السابقة يتضح أن قيمة طاقة اوريباخ تمثل مقلوب الميل المحسوب آنفاً.

2.2.4.II. مطيافية المعان الضوئي:

شهد مطياف المعان الضوئي (PL) تطور وتوسع كبير منذ السبعينات، فهو تقنية فعالة جداً للحصول على نتائج جيدة فيما يخص نطاقات الطاقة للمواد الصلبة وكذلك مستويات الشوائب [108]. يسمح لنا طيف المعان الضوئي بتحديد متوسط قيمة طاقة الإكسيتونات الموجودة في البلورات وشكل الطيف يعطي مؤشرات عن تشتتها في الحجم. بالإضافة الى المعان الضوئي الذي ينتج عن الاثارة الضوئية يمكننا أن نميز عدة أنواع من المعان باستخدام مصادر أخرى من الاثارة مثل المعان الكهربائي، المعان الكيميائي.... الخ.

■ مبدأ مطيافية المعان الضوئي:

المعان الضوئي (الشكل II.16) هو تقنية بصرية قوية تستخدم لوصف مواد أنصاف النواقل والعوازل. مبدأ تشغيله بسيط: نقوم بإثارة إلكترونات المادة المراد دراستها بالإشعاع (عموماً أحادي اللون) ونكشف عن الضوء المنبعث من المادة. بشكل عام، طاقة الضوء المنبعث أقل من طاقة الإشعاع المستخدمة للإثارة. من الناحية العملية، غالباً ما تكون الكثافة المنبعثة من المواد الصلبة منخفضة جداً. لذلك من الضروري استخدام الليزر كمصدر إثارة وكذلك نظام كشف فعال.



الشكل II.16: مخطط يوضح مبدأ مطيافية المعان الضوئي.

5.II. خاتمة:

لقد تطرقنا في هذا الفصل الى معرفة المواد المركبة النانوية من حيث مفهومها وآلية إدخال جسم نانوي في بوليمر وكذلك مسارات تطوير مادة مركبة نانوية، كما تطرقنا كذلك الى بعض من طرق تحضير العينات، حيث أن استخدام طريقة دون الأخرى يعتمد على عدة عوامل من أهمها نوع المادة المستخدمة ومجال استخدامها، بالإضافة الى ذلك تم التعرف على بعض تقنيات تحليل الطبقات الرقيقة والأجهزة المستعملة في المعاينة وآلية عملها.

الفصل الثالث

خصائص المواد المستخدمة

والعمل التجريبي

1.III. مقدمة :

تعتمد خصائص الطبقات الرقيقة على اختيار المواد التي تدخل في تحضيرها وعلى التقنية المستعملة، وعلى هذا الأساس سوف نتطرق في هذا الفصل الى تقديم وصف موجز عن المواد المستخدمة في هذا العمل والتقنية المستعملة في ترسيب الأغشية الرقيقة.

2.III. المواد المستخدمة :

1.2.III. الركيزة :

ترتبط الخصائص البنيوية للطبقة المراد إيداعها ارتباطاً وثيقاً بطبيعة الركيزة. وبالتالي، قد يكون للطبقة الرقيقة من نفس المادة، بنفس السمك، خصائص فيزيائية مختلفة بشكل كبير اعتماداً على ما إذا كانت مترسبة على ركيزة عازلة غير متبلورة مثل الزجاج، أو ركيزة سيليكون أحادية البلورية على سبيل المثال، أو ركيزة موصلة مثل ITO (أكسيد القصدير الإنديمي).

اختيار الركائز يعتمد على:

- الالتصاق: يجب أن يلتصق المحلول بالركيزة.
- الخصائص الفيزيائية: يجب أن تكون الخواص الفيزيائية للركائز مطابقة لنوع الدراسة التي نريد إجراؤها، على سبيل المثال:

- لدراسة الخصائص الضوئية لتوجيه الموجة، من الضروري اختيار ركيزة ذات معامل انكسار أقل من المادة المراد إيداعها.
- تتطلب الدراسات الضوئية التي سيتم إجراؤها إجراء قياسات الامتصاص البصري في النطاق المرئي، وبالتالي يجب أن تكون الركيزة شفافة في هذا النطاق.
- معامل التمدد الحراري الذي تقدمه مع المادة الهدف منه هو تقليل الضغوط عند واجهة طبقة-الركيزة، وكذلك لأسباب اقتصادية.

الركائز التي اخترناها لإيداع طبقاتنا الرقيقة هي ركائز زجاجية، مقطوعة بواسطة قلم ماسي (شرائح زجاجية لها سطح (1.5×2.5) سم² وسمك 0.1 سم). استخدمنا محدد بدرجة حرارة التليين التي تصل إلى 500 درجة مئوية.

III.2.2. البوليمر المستعمل : متعدد كلوريد الفينيل.

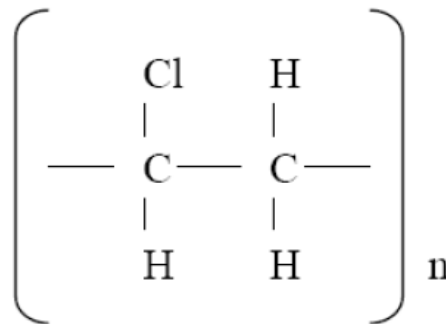
من أجل تحضير العينات، اعتمدنا مبدأ تطعيم مضيف الضيف الموضح بشكل تخطيطي في الشكل III.1.



الشكل III.1: بوليمر مع سلاسل خطية مطعمة بواسطة البلورات النانوية الشبه ناقلة بواسطة نظام الضيف المضيف.

يتوافق هذا النوع من النظام مع تشتت الجسيمات النانوية المطعمة في بوليمر في حالته السائلة، في هذه الحالة، يتصرف البوليمر مثل السائل اللزج ويمكن تنفيذه بسهولة تامة، معظم الوقت يتم بناء المادة على هيئة طبقة رقيقة صلبة يتم إيداعها من المحلول الأم بتقنيات مختلفة (الطرد المركزي ، طريقة الغمس إلخ).

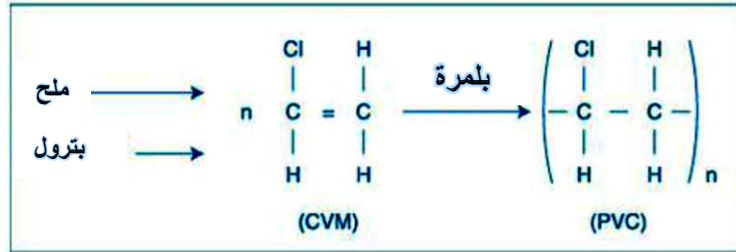
البوليمرات العضوية ، المكونة من سلاسل كربون طويلة أكثر أو أقل تعقيدًا ، كانت اول مصفوفات صلبة يتم استخدامها كمضيف لأصباغ الليزر [7]. كان هذا الخيار ملائما إلى حد كبير وذلك لتوافق مصفوفة – تطعيم وتوافر هذه المصفوفات المستخدمة على نطاق واسع. البوليمر المستخدم في هذه الدراسة هو متعدد كلوريد الفينيل (PVC) (الشكل III.2)، يتم الحصول عليه عن طريق بلمرة مونومرات كلوريد الفينيل ($CH_2 = CHCl$)، يتم تحضيرها من مادتين خام: 57% ملح البحر (NaCl) و 43% بترول ، وهي المادة البلاستيكية الوحيدة التي تتكون من أكثر من 50% من المواد الخام ذات الأصل المعدني [9].



الشكل III.2: الصيغة العامة للـ PVC.

اكتشف متعدد كلوريد الفينيل عام 1835 من طرف الفيزيائي الفرنسي فيكتور ريجنولت ، ويتكون PVC من 57% كلور و 43% إيثيلين ، وهيدروكربون الذي يتكون من الكربون والهيدروجين المستخرج من البترول.

نتيجة للتفاعلات بين الكلور والإيثيلين ، يتم الحصول على مونومر كلوريد الفينيل (CVM)، الذي عن طريق البلمرة يعطي PVC. البلمرة هي التفاعل الكيميائي الذي تتجمع فيه الجزيئات مع بعضها البعض لتشكيل سلسلة طويلة، الرسم البياني على النحو التالي [109] :



الشكل III.3: بلمرة الـ PVC [109].

III.2.2.1. الانواع المختلفة لمتعدد كلوريد الفينيل :

▪ PVC جامد (بدون ملينات) :

وهي صلبة جداً في درجة الحرارة العادية ، ولكنها تضعف عندما تكون باردة وتفقد صلابتها فوق 70 درجة مئوية [110].

▪ PVC المدنة :

إنه أكثر أو أقل مرونة، اعتماداً على نسبة المدنات. غالباً ما تكون شفافة ويمكن استخدامها بسهولة من خلال جميع عمليات التحويل واللحام [110].

▪ أغشية PVC المدنة :

يتم استخدامها كغشاء لاصق لوضع العلامات الإعلانية ، أو على شكل سلك مطاطي للتعليب [110].

III.2.2.2. خصائص الـ PVC :

أ- الخصائص الفيزيائية والميكانيكية:

- متعدد كلوريد الفينيل هو بوليمر خامل (غير نشط) ، وبالتالي غير متبلور بشكل أساسي ولكن يمكن ان ينظم نفسه في المرحلة البلورية.
- لا يتجاوز معدل التبلور 10 إلى 15٪.
- كثافته $1,38\text{g/cm}^3$.
- متعدد كلوريد الفينيل غير المتبلور شفاف ونفوذ نسبياً لبخار الماء.
- PVC يوفر صلابة ممتازة تصل إلى درجة حرارة التحول الزجاجي.
- PVC يوفر مقاومة ممتازة للتآكل.
- متعدد كلوريد الفينيل هش للصدمات عند درجات حرارة منخفضة.

يلخص الجدول التالي أهم الخواص الميكانيكية للـ PVC:

الجدول 1.III: الخواص الميكانيكية للـ PVC [111].

الخصائص	الوحدة	PVC صلب (جامد)	PVC مرن (لين)
الكتلة الحجمية	g/cm ³	1.38	3-1.7
كسر الإجهاد	MPa	50	10-20
استطالة عند الكسر	%	10-50	200 à 500
مقاومة الانحناء	MPa	70-80	—
معامل يونغ	MPa	2400	—
المرونة	J/m	50-200	—

ب- الخصائص الكيميائية:

- يقاوم PVC غير المملن الأحماض والقواعد (حتى 60 درجة مئوية) وكذلك الزيوت والكحول والهيدروكربونات الأليفاتية.
- PVC حساس للهيدروكربونات العطرية وللإسترات والكيثونات التي تسبب التورم [112].
- مادة PVC اللينة حساسة للعوامل الجوية وأشعة الشمس [112].

ت- الخصائص الكهربائية:

يحتوي PVC على خصائص عازلة جيدة ، لكن الفقدان الكهربائي في المادة كبير بما يكفي للسماح باللاحام عالي التردد [111].

ث- الخصائص الحرارية:

يلخص الجدول التالي أهم الخصائص الحرارية للـ PVC [109]:

الجدول 2.III: الخصائص الحرارية للـ PVC.

الخصائص	الوحدة	القيم
درجة حرارة التحول	° C	75 - 80°
الناقلية الحرارية	W. m ⁻¹ .K ⁻¹	0,2
الحرارة النوعية	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	1 046
حرارة الاحتراق	kJ/kg	17
معامل التمدد الطولي	K ⁻¹	5.10 ⁻⁵ à 8.10 ⁻⁵
درجة حرارة تليين فيكات	°C	65 - 85
درجة حرارة الانحراف الحراري	°C	55 à 70

III.3.2.3. المركبات المستخدمة في التطعيم :

III.3.2.1. أكسيد الزنك (ZnO):

أكسيد الزنك مركب كيميائي ذو الصيغة "ZnO" (الشكل III.4)، وهو مادة ذات خصائص مختلفة جدًا تستخدم منذ فترة طويلة لأغراض متعددة ، من الطلاء إلى التسقيف ومن أجهزة الاستشعار الكهروضغطية إلى مستحضرات التجميل. ZnO عبارة عن نصف ناقل ذو حزمة ممنوعة كبيرة (eV) 3.37 في درجة حرارة الغرفة) وبالتالي شفافة [113] و ينبعث منه الضوء فوق البنفسجي (UV) عند حوالي 374 نانومتر عند درجة حرارة الغرفة ، و يتميز كذلك بطاقة ارتباط إكسيتون كبيرة (60 meV) مع ناقلية طبيعية من النوع n [114] .



الشكل III.4: مسحوق أكسيد الزنك.

أ- اختيار ZnO :

الميزة الرئيسية لـ ZnO هي أن مكوناته غير سامة (على عكس الإنديوم في ITO) ، و متوفر بكثرة على الأرض. هذه الميزة لا يمكن إنكارها لأنها تسمح لنا بتقليل تكاليف الإنتاج. بالإضافة إلى ذلك ، يكون ZnO عند تعرضه للبلازما الهيدروجينية ، أكثر استقرارًا بكثير من SnO₂ و ITO ، الذي يتحلل انتقاله البصري بواسطة هذه البلازما [115].

ب- الفوائد التكنولوجية لـ ZnO :

يحتوي أكسيد الزنك على مجموعة من الخصائص الفيزيائية التي تسمح باستعماله في مجال الإلكترونيات والإلكترونيات الضوئية. أدى تطبيق تقنيات ZnO لتصنيع الأغشية الرقيقة إلى العديد من التطبيقات في مجالات متنوعة للغاية، نذكر منها: مجال المكونات الإلكترونية، مجال محولات لأجهزة

الاستشعار والبصريات والديكور وحماية السطح. اعتمادًا على نوع التطبيق، تكون عمليات التصنيع أكثر أو أقل تعقيدًا.

ت- المزايا الرئيسية لـ ZnO :

المزايا الرئيسية لـ ZnO هي:

- تأثير كهروضغطي عالي ($e_{33} = 1.2 \text{ C/m}^2$). وهو الأعلى في جميع أنصاف النواقل).
- الناقلية الحرارية العالية $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (مقارنة بـ $0.5 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ لـ GaAs).
- كاشف للأشعة فوق البنفسجية مع أقصى استجابة طيفية عند 350 نانومتر.
- معامل القص كبير جدًا ~ 45.5 جيجا باسكال (يشير إلى استقرار البلورة) ، على سبيل المثال: 18.35 لـ ZnSe ، 32.60 لـ GaAs ، 51.37 للسيليكون .

ث- خصائص الـ ZnO :

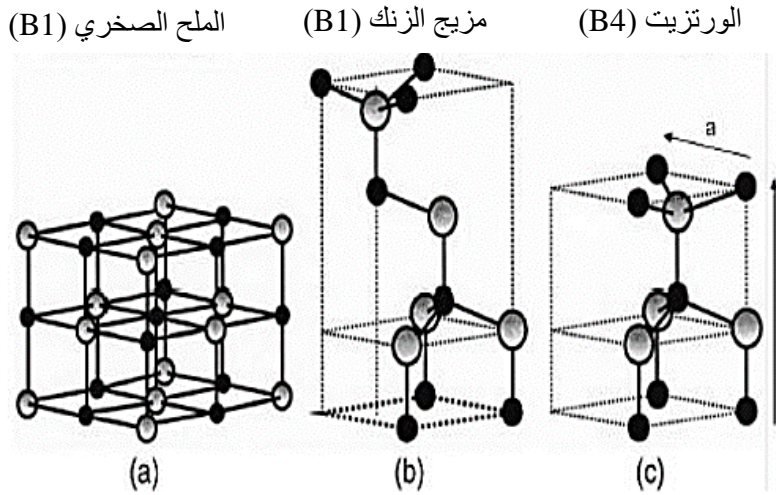
1- معلومات عامة:

أكسيد الزنك مركب كيميائي له الصيغة الكيميائية ZnO ، وهو غير قابل للذوبان في الماء ولكنه قابل للذوبان في الأحماض والكحول. درجة حرارة انصهاره أكبر من 2250 كلفن ، كثافته 5675 Kg.m^{-3} ، ومعامل القص الخاص به يساوي 45.5 جيجا باسكال.

2- الخصائص البنيوية:

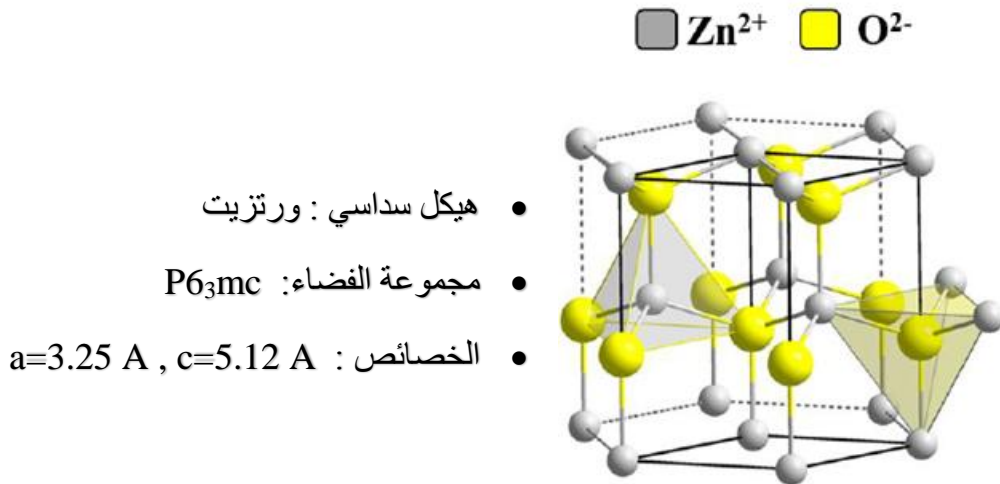
توجد ثلاث مراحل بلورية مختلفة لأكسيد الزنك (الشكل III.5):

- الطور B4 (Wurtzite): مستقرة ترموديناميكيا في درجة حرارة الغرفة.
- الطور B3 (مزيج الزنك): يلاحظ عندما يودع ZnO على ركائز معينة من التناظر التكعيبي.
- الطور B1 (الملح الصخري): يتم الحصول عليها عند تطبيق الضغط الهيدروستاتيكي (10^{-15} GPa) على بنية Wurtzite.



الشكل 5.III: التركيب البلوري لـ ZnO في المرحلة (a) NaCl ؛ (b) مزيج الزنك ؛ (c) ويرتزيت [116].

ينتمي اكسيد الزنك الى الفئة الكريستالية 6 mm. يتبلور في شبكة سداسية من نوع Wurtzite [117، 118]. تحتوي بنية Wurtzite على أربع ذرات لكل شبكة مواضعها كالتالي: O^{2-} : (0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2) و Zn^{+2} : (0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8) ، حيث يتم ترتيب أيونات الأكسجين O^{2-} في شبكة من نوع سداسي متراس ، و تحتل أيونات الزنك Zn^{+2} نصف المواضع البينية رباعية السطوح التي لها نفس ترتيب أيونات الأكسجين (انظر الشكل 6.III).



الشكل 6.III: التركيب البلوري ZnO [119].

في الواقع ، لا تحتوي بالضبط بيئة كل أيون على تناظر رباعي السطوح وبالتالي فإن المسافة بين الجيران القريبين في الاتجاه C أصغر من الجيران الثلاثة الآخرين. هذا هو أصل الكهربية الحرارية لـ ZnO.

يوضح الجدول 3.III ملخصاً للخصائص الهامة لأكسيد الزنك. حسب قيم نصف القطر الأيوني للشوارد الموجبة والسالبة، يمكن ملاحظة أن البنية مفتوح نسبياً. في الواقع ، تشغل ذرات الزنك والأكسجين 40 ٪ فقط من حجم البلورة [120] ، تاركة مساحات فارغة نصف قطرها 0.95 Å. من الممكن وفي ظل ظروف معينة أن تتراكم ذرات الزنك الزائدة في هذه المساحات، أي في الوضع البيني. هذه الخاصية تجعل من الممكن شرح خصائص معينة للأكسيد ، مرتبطة بظواهر أنصاف النواقل ، الموصلية الضوئية ، التلاؤم ، بالإضافة إلى الخصائص التحفيزية والكيميائية للمادة الصلبة [118].

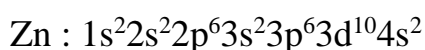
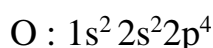
الجدول 3.III: جدول موجز لخصائص الشكل البلوري لأكسيد الزنك [121].

سداسي الشكل Wurtzite	الشبكة
$a = 3,2499 \text{ \AA}$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$	ثوابت الشبكة
على طول المحور c: $d = 1,96 \text{ \AA}$ الاتجاهات الثلاثة الأخرى: $d = 1,98 \text{ \AA}$	المسافة بين O^{2-} و Zn^{2+} (أقرب الجيران)
$Zn \text{ neutre} = 1,31 \text{ \AA}$ $O \text{ neutre} = 0,66 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} = 0,06 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$	شعاع أيوني للتنسيق رباعي السطوح الرابطة التساهمية الرابطة الأيونية
$Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$	شعاع بلوري للتنسيق رباعي السطوح

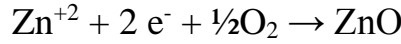
3- الخصائص الكهربائية لـ ZnO :

أكسيد الزنك هو من أنصاف النواقل التي تنتمي الى المجموعة $A_{VI}B_{II}$ والتي لديها فاصل طاقي يبلغ 3.3 eV تقريباً ، مما يجعل من الممكن تصنيفها بين أنصاف النواقل ذات فاصل طاقي واسع [122].

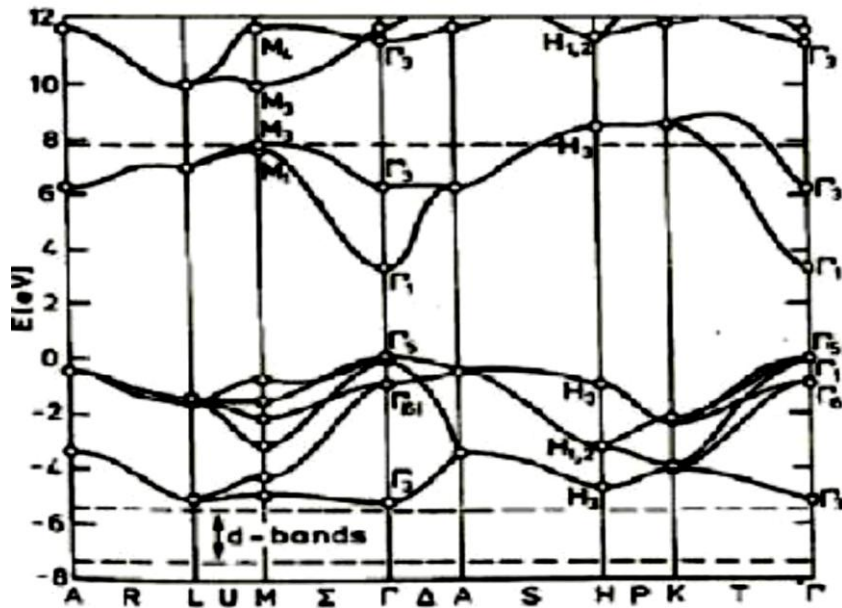
التوزيع الإلكتروني للأكسجين والزنك كالتالي :



تشكل حالتا الأكسجين 2p و 2s منطقة التكافؤ، وتشكل حالات الزنك 4s منطقة التوصيل لأنصاف النواقل ZnO. لذا، لتكوين رابطة أيونية يجب أن تعطي ذرة الزنك هذين الإلكترونين من مدار 4s إلى ذرة الأكسجين، سيكون لها بعد ذلك مدار 2 p عادي مع 6 إلكترونات. تفاعل تكوين ZnO كما يلي:



يوضح الشكل 7.III شكل بنية نطاق ZnO. في هذه البنية، هناك في الواقع ستة نطاقات Γ ناتجة عن حالات 2 p للأكسجين، والنطاقات ذات الحد الأدنى للتوصيل لها مساهمة قوية في حالات 4 s للزنك. يقع الحد الأدنى لنطاق التوصيل والحد الأقصى لنطاق التكافؤ عند النقطة Γ من منطقة برييلوان. عرض النطاق الممنوع حوالي 3.3 eV. يمكن أن تختلف هذه القيمة بين 3.17 eV و 3.39 eV، على حسب طريقة التحضير ومعدل التطعيم [6، 123]. من ناحية أخرى، يمتلك ZnO أوسع نطاق أكسيتوني (نطاق إثارة) في عائلة II-VI ($\text{ZnO} \downarrow 60 \text{ meV}$ ، $\text{ZnS} \downarrow 20 \text{ meV}$ ، $\text{GaN} \downarrow 21 \text{ meV}$)، مما يجعل التأثير الأكسيتوني ملحوظاً حتى في درجة حرارة الغرفة. أما بالنسبة لخصائص التوصيل هذه، فإن ZnO المتكافئ (ستوكيومترية) عازل ولكنه يصبح من النوع n بسبب وجود عيوب منتظمة مثل نقص الأكسجين وذرات الزنك في الوضع البيني.



الشكل 7.III: بنية نطاقات الطاقة ZnO [124].

4- الخصائص البصرية لـ ZnO :

أكسيد الزنك مادة شفافة تتميز بمعامل انكسار حوالي 2 [81]. وهي تنتمي إلى عائلة أكاسيد أنصاف النواقل الشفافة ولديها امتصاص عالي ونشر للأشعة فوق البنفسجية. يبعث أكسيد الزنك الفوتونات عند التأثير عليه بشعاع ضوئي عالي الطاقة ($E > 3,4 \text{ eV}$) أو قصف إلكتروني. هذه الظاهرة تتوافق مع ما

وراء اللمعان. اعتمادا على ظروف التحضير والمعالجة، لوحظت نطاقات تلالؤ ضوئية مختلفة، وهي تتراوح من الأشعة فوق البنفسجية القريبة ($\lambda = 350 \text{ nm}$) إلى مرئية (الإشعاع الأخضر ذي الطول الموجي القريب من $\lambda = 550 \text{ nm}$). الجدول 4.III يوضح بعض الخصائص البصرية لأكسيد الزنك.

الجدول 4.III: بعض الخصائص البصرية لـ ZnO.

أكبر من 85%	النفاذية (%)
10^4	معامل الامتصاص α (cm^{-1})
1.90 et 2.20	معامل الانكسار n

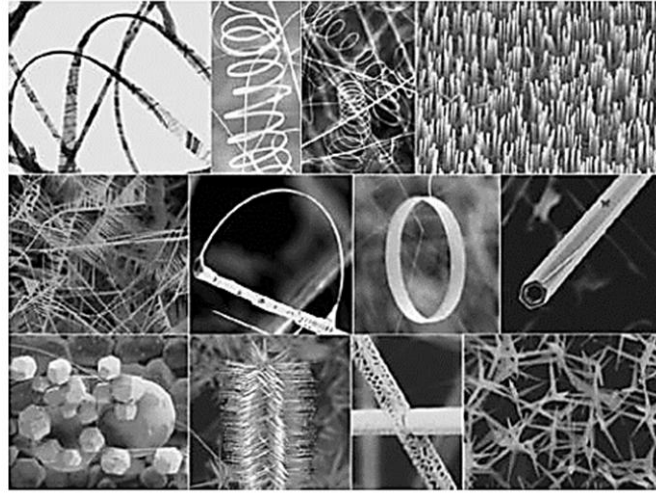
ج- خصائص الجسيمات النانوية لـ ZnO:

1- الخصائص البنيوية للجسيمات النانوية ZnO

عندما يصل حجم المادة إلى أبعاد نانومترية، تتغير الخصائص الفيزيائية بشكل كبير بسبب الحصر الكمي الناجم عن انخفاض الحجم. وهكذا، تم اكتشاف الهياكل الجديدة بتقنيات مختلفة. نذكر على سبيل المثال، التركيب العضوي الفلزي وتقنية التسامي الحراري في الطور بخار-صلب الذي يتمثل في تبخير مسحوق الأكسيد عند درجة حرارة عالية.

أكسيد الزنك يمثل على الأرجح أغنى عائلة من الهياكل النانوية لجميع المواد. بالإضافة إلى الطبقات الرقيقة ثنائية الأبعاد، وأعمدة النانو ذات البعد الواحد وغيرها من الجسيمات النانوية، هناك عدد كبير من الهياكل النانوية الغريبة لأكسيد الزنك مثل شرائط النانو، رباعيات النانو، مراوح النانو، إلخ. يمكن الحصول على هذه الأشكال من خلال طرق فيزيائية مثل MOCVD، MBE، CVD، إلخ ... ، يوضح الشكل 8.III هذه التركيبات النانوية الناتجة عن التبخر الحراري لمسحوق ZnO مع التحكم في الحركية، ودرجة حرارة النمو والتكوين الكيميائي لمسحوق الزنك.

في المقياس النانومتري، لا نعتمد فقط على ترتيب الذرات بل يجب الأخذ بعين الاعتبار التأثيرات الكمية وحجم وشكل الجسيمات النانوية. في عام 1967، أظهر Ino و Owaga أن أشكال وهياكل الجسيمات النانوية يمكن أن تكون مختلفة عن تلك الموجودة في البلورات الدقيقة، والسبب الرئيسي هو الدور الذي يلعبه السطح. في الواقع، تختلف قوى التفاعل بين الذرات الموجودة على السطح عن قوى التفاعل الموجودة في الحجم، مما يؤثر على تماسك الجسيمات [125].



الشكل 8.III: العائلات المختلفة للهياكل النانوية.

2- الخصائص الكهربائية والإلكترونية:

تصبح الخصائص الكهربائية لأكسيد الزنك مثيرة للاهتمام عندما ننتقل من المقياس الكبير إلى مقياس النانو. يتم تعديل الخصائص الإلكترونية للجسيمات النانوية بشكل كبير وتعتمد على حجم وشكل وحالة سطح المواد النانوية. تعتبر الجسيمات النانوية ZnO ذات أهمية في العديد من المجالات مثل تطوير أجهزة الاستشعار الحساسة للضوء في الأشعة فوق البنفسجية وأجهزة الاستشعارات الكيميائية التي ينبعث منها الليزر في الأشعة فوق البنفسجية. تتكون أبسط الجسيمات النانوية من بلورة صغيرة ، كروية أو مكعبة الشكل ، تسمى أيضًا بئر الكم. على الرغم من عدم وجودها في الطبيعة ، فإن مفهوم الآبار الكمومية يسمح لنا بفهم الخصائص الأساسية للجسيمات النانوية. ترجع الخواص الإلكترونية للبلورات النانوية النصف ناقلة إلى حجمها الصغير جدًا الذي يسبب تأثير حصر الاثارة البصرية [126]. حصر الإثارة ، ولا سيما الأكسيتون ، ينتج عنه تأثيران [126]:

- ظهور انتقالات إلكترونية للطاقة المنفصلة بدلاً من بنية النطاق المعتاد.
- إزاحة عتبة الامتصاص نحو طاقات عالية ، وبالتالي ترجمة اتساع الفجوة ، مع انخفاض حجم البلورات.

تتميز المواد النانوية بكثافة عالية من العيوب البنوية (العيوب النقطية ، حدود الحبيبات ، الاضطرابات ، إلخ) ، والتي تعدل بنيتها الذرية الإلكترونية وتؤثر على خصائص نقل هذه المواد: التوصيل الكهربائي والانتشار الذري.

3- الخصائص البصرية:

تعتمد خصائص انبعاث الجسيمات النانوية ZnO بشكل كبير على طريقة التوليف المستخدمة. لأن هذه الخصائص مرتبطة بالعيوب السطحية. في الآونة الأخيرة ، تم تطوير طريقة تحضير جديدة للجسيمات النانوية في درجة حرارة الغرفة حيث عندما يقل حجم جزيئات ZnO بشكل كبير نلاحظ تحول في كل من الامتصاص والانبعاث نحو طاقة عالية، وهذا ما يفسر ملاحظة اشعاع إما أصفر أو أزرق أو حتى أبيض. يمكن تعديل الخصائص الضوئية بشكل كبير عن طريق البنية النانوية. ومع ذلك ، وبالنظر إلى الامتداد المكاني الصغير للإكسيتون (2.3 نانومتر) ، فإن التغييرات الناجمة عن التأثيرات الكمية للأحجام لا يمكن الوصول إليها إلا بأحجام أصغر من 10 نانومتر. كما ستتأثر خصائص التلألؤ المرتبطة بالعيوب بشكل غير مباشر بالبنية النانوي.

في الواقع، بعض العيوب البلورية، ولا سيما تلك التي يكون امتدادها من عدة نانومتر، مثل الاضطرابات أو عيوب التراص، ستتأثر منطقياً بالتركيب النانوي. على عكس ذلك، فإن المساحة الكبيرة المتاحة على عينات البنية النانوية هي خزان من العيوب، يعتمد عددها ونوعها على جودة السطح المدروس. وبالتالي ، فإن تأثير البنية النانوية على العيوب يشكل توازناً دقيقاً بين إنشاء العيوب السطحية وتخميل العيوب الممتدة في الحجم ، والتي لا تُعرف نتيجتها مسبقاً [127].

خ- تطبيقات ZnO :

من بين تطبيقات ZnO نذكر [126]:

1- تطبيقات ZnO الضخمة:

- الخلايا الكهروضوئية [128].
- صناعة المطاط واللدائن.
- مستشعرات الغازات الموصلة [129].
- الثنائيات الباعثة للضوء [130].
- أجهزة استشعار الغاز [130].
- النوافذ الضوئية فقط كأقطاب كهربائية للخلايا الشمسية [130].

2- تطبيقات الجسيمات النانوية لـ ZnO:

- سيراميك.
- الحماية من الأشعة فوق البنفسجية.
- حماية الأجهزة الإلكترونية [131].
- المطاط والسجائر.
- مفاعلات تحفيزية ضوئية [132].
- طبقات حساسة من أجهزة استشعار الغاز التي تعتمد على ZnO للكشف عن ثاني أكسيد النيتروجين.

2.3.2.III أكسيد النيكل NiO

أكسيد النيكل مركب كيميائي ذو الصيغة NiO، وهو عبارة عن نصف ناقل ذو توصيلية طبيعية من النوع p وذو فجوة كبيرة تتراوح ما بين 3.6 إلى 4 eV [133]. يتواجد أكسيد النيكل على شكل مسحوق بلوري اخضر او اسود ويعتبر مادة مستقرة ويتميز بخصائص كهربائية وبصرية هامة، يستخدم لأغراض متعددة مثل البطاريات، النوافذ الذكية وحساسات الغاز وغيرها.



الشكل 9.III: مسحوق أكسيد النيكل NiO.

أ- خصائص أكسيد النيكل:

1- الخصائص البلورية والبنوية:

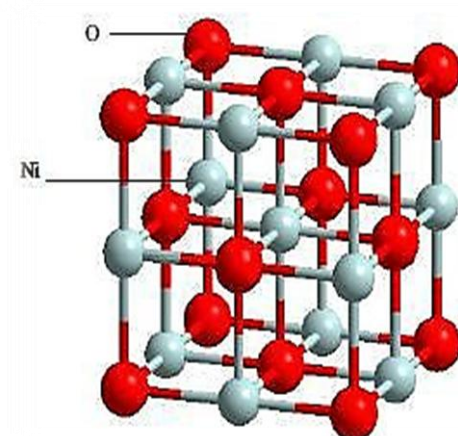
الشكل 10.III يظهر الشكل البلوري لأكسيد النيكل. يتبلور هذا المركب في بنية مكعبة متمركزة الواجهة (CFC) من نوع NaCl [134]. تحتوي الخلية الواحدة على 8 ذرات موزعة بالتساوي على ذرات النيكل والاكسجين حيث تكون مواقع أيونات الاكسجين O^{2-} في رؤوس المكعب وأيضا في مراكز الأوجه،

وأيونات النيكل Ni^{+2} في مركز ومنتصف أضلع المكعب بحيث تشكل O^{2-} خلية مكعبة متركزة الأوجه CFC وإيونات Ni^{+2} تمثل الجوار الأقرب.

الثابت البلوري لأكسيد النيكل يساوي $a = 4.177 \text{ \AA}$ وكثافته 6.72 g/cm^3 [135]. يتكون هذا الهيكل المكعب من شبكتين فرعيتين متشابهتين A و B بحيث أن أي ذرة من الشبكة الفرعية A لها جيران فقط ينتمون إلى الشبكة الفرعية B والعكس صحيح.

تتكون بنية CFC لأكسيد النيكل على شبكة فرعوية أنيونية O^{2-} وشبكة فرعوية كاتيونية Ni^{+2} . نصف القطر الأيوني كالتالي: $R(O^{2-})=1,40 \text{ \AA}$ و $R(Ni^{2+})=0,72 \text{ \AA}$.

المستوي (100) هو مستوى مختلط يتكون من 50% نيكل و 50% أكسجين. أما المستوي (111) فهو بالتناوب. الوجه (111) وجه قطبي (غير مستقر)، من ناحية أخرى الوجه (100) وجه غير قطبي (مستقر) [136]. المسافة بين الحبيبات أو عناصر الشبكة بين المستويين ذات طبيعة مختلفة هي 0.120 نانومتر وهي تقريباً مضاعفة بين مستويين من نفس الطبيعة [137].

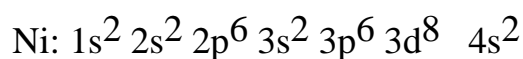
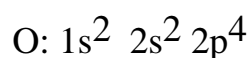


الشكل 10.III: البنية البلورية لأكسيد النيكل.

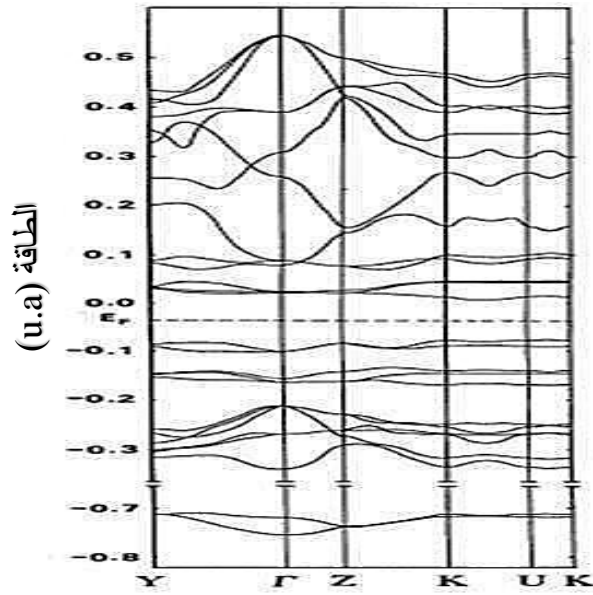
2- الخصائص الإلكترونية

أكسيد النيكل هو من أنصاف النواقل التي تنتمي إلى المجموعة VIII-VI والتي لديها فاصل طاقي يبلغ 3.6 eV تقريباً، مما يجعل من الممكن تصنيفها بين أنصاف النواقل ذات فاصل طاقي واسع.

التوزيع الإلكتروني للأكسجين والنيكل كالتالي:



يبين الشكل 11.III شكل بنية نطاق NiO. أكسيد النيكل هو من بين المعادن الانتقالية، ترجع الخاصية المغناطيسية لهذا المركب إلى وجود النطاق d، يمكن أن يحتوي النطاق d على 10 إلكترونات وعرضه حوالي 5 eV. مستوى الطاقة للطبقة الالكترونية 3d مسؤولة عن المغناطيسية وهي أعلى بقليل من طبقة التوصيل 4s. تتداخل نطاقات الأغلبية والأقلية (d) بسبب ضعف التبادل بين الذرات. بالإضافة إلى ذلك، يمزج نطاق 2 p من الأكسجين (يتداخل) مع الجزء السفلي من نطاق الأغلبية d بحيث يختفي الفصل بين نطاقي الأغلبية الفرعية. ومع ذلك، لا تزال الفجوة قائمة بين فرقي الأقلية الفرعية (d) ($\approx 0, 4 \text{ eV}$) وتثبت أنها ذات أهمية أساسية لشرح سلوك أنصاف النواقل من NiO [138].



الشكل 11.III: بنية نطاقات الطاقة NiO [139]

3- الخصائص الكهربائية:

أكسيد النيكل هو مادة نصف ناقلة من النوع p [140] ، يتميز بموصلية كهربائية تتراوح بين $10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$ عند 500 K و $10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$ عند 30 K [141]. نعرض في الجدول التالي نتائج تجريبية للخواص الكهربائية لأكسيد النيكل NiO

الجدول 5.III: بعض الخواص الكهربائية لأكسيد النيكل.

[140] 0.1-1. , ≤ 10 [134].	الناقلية $\sigma (\Omega\text{cm})^{-1}$
0.1-1 [142].	الحركية $\mu (\text{cm}^2/\text{V.s})$
$10^{18} - 10^{19}$ [142].	الكثافة الالكترونية $N (\text{cm}^3)$
3.5 - 4. [136]	الفصل الطاقى $E_g (\text{eV})$
11.9 [136]	ثابت العزل الكهربائي

4- الخصائص البصرية:

أكسيد النيكل من أنصاف النواقل الشفافة في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية والأشعة تحت الحمراء القريبة [143]. تتراوح النفاذية بين 40% إلى 80%، ومعامل الانكسار حوالي 2.33 [141].

ب- تطبيقات أكسيد النيكل :

يستخدم أكسيد النيكل في عدة تطبيقات فيزيائية بسبب خصائصه البصرية والكهربائية المميزة ومن بين هذه التطبيقات نذكر [144]:

- 1- يدخل أكسيد النيكل في صناعة الأقطاب الكهربائية في الأجهزة البصرية والالكترونية.
- 2- يدخل أكسيد النيكل في تكنولوجيا النواقل الذكية والمتحسسات والأجزاء المهمة التي تدخل في تصنيع الليزر.
- 3- يدخل في عملية الطلاء الكهربائي كقطب كهربائي شفاف في المتحسسات الكهرو بصرية
- 4- يدخل في المفاعلات التحفيزية الضوئية
- 5- يدخل في صناعة الخلايا الشمسية

III.4.2. المذيب

المذيب هو مادة، غالبًا ما تكون سائلة، لديها القدرة على إذابة المواد الأخرى ، حيث يتم إدخال مادة واحدة أو أكثر – من المواد المذابة - لتشكل حالة متجانسة والتي تسمى المحلول. تمارس جزيئات المذيب عملها من خلال التفاعل مع الجزيئات المذابة المحيطة بها. وبالتالي لا يتم تعريف المذيب من خلال تركيبه الكيميائي، ولكن من خلال حالته الفيزيائية - الحالة السائلة - والاستخدام المصنوع من أجله. هناك مجموعة لا حصر لها من المذيبات: الماء والمركبات العضوية (الكحول ، الأحماض ، الهيدروكربونات ، إلخ) هي الأكثر استخدامًا والغازات المكثفة أو المضغوطة ، مثل الأمونيا أو ثاني أكسيد الكربون [145].

III.4.2.1. تصنيف المذيبات حسب تركيبها الجزيئي [146]:

- المذيبات القطبية البروتينية (تسمى أيضًا مذيبات بروتينية): لديها ذرة هيدروجين أو أكثر قادرة على تكوين روابط هيدروجينية. على سبيل المثال ، الماء ، الميثانول ، الإيثانول ، إلخ.
- المذيبات القطبية غير البروتينية: تحتوي على عزم ثنائي القطب غير صفري وخالي من ذرات الهيدروجين وهي من المذيبات التي تستطيع جزيئاتها تكوين روابط هيدروجينية. على سبيل المثال ، أسيتونيتريل (CH_3CN) ، ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO ، $(CH_3)_2SO$) ، رباعي هيدروفيوران (C_4H_8O ، THF) ، إلخ.

- المذيبات غير القطبية: تمتلك لحظة واحدة ثنائية القطب منعقدة على سبيل المثال ، بنزين ، هيدروكربونات: ألكانات متفرعة أو خطية ، ألكانات دورية ، ألكينات ، إلخ.

III.2.4.2. تصنيف المذيبات حسب مكوناتها [146] :

- المذيبات غير العضوية: وهي مذيبات لا تحتوي على الكربون مثل الماء ، المحاليل المائية التي تحتوي على مواد مضافة (المواد الخافضة للتوتر السطحي ، المحاليل العازلة ، إلخ) وحمض الكبريتيك المركز هما أفضل المذيبات غير العضوية المعروفة.
- المذيبات العضوية: وهي مذيبات تحتوي على كربون. يتم تصنيفهم إلى ثلاث عائلات:
أ- مذيبات هيدروكربونية:

• الهيدروكربونات الأليفاتية: الألكانات والألكينات

• الهيدروكربونات العطرية: البنزين والتولوين والزيلين.

ب- المذيبات الاكسجينية:

• الكحوليات: الإيثانول والميثانول

• الكيتونات: الأسيتون

• الأحماض: حمض الأسيتيك

• إسترات: أسيتات إيثيل

• الإيثرات: الأثير ... ولكن أيضًا إيثرات الجليكول

- ت- المذيبات الهالوجينية: الهيدروكربونات الهالوجينية (المفلورة أو الكلورة أو المبرومة أو المعالجة باليود): البيركلور إيثيلين ، ثلاثي كلورو إيثيلين ، كلوروفورم ثنائي كلورو الميثان ، رابع كلور الميثان (ضار بطبقة الأوزون).

III.3.4.2. خصائص بعض المذيبات :

الجدول III.6: بعض أنواع المذيبات وخصائصها [146].

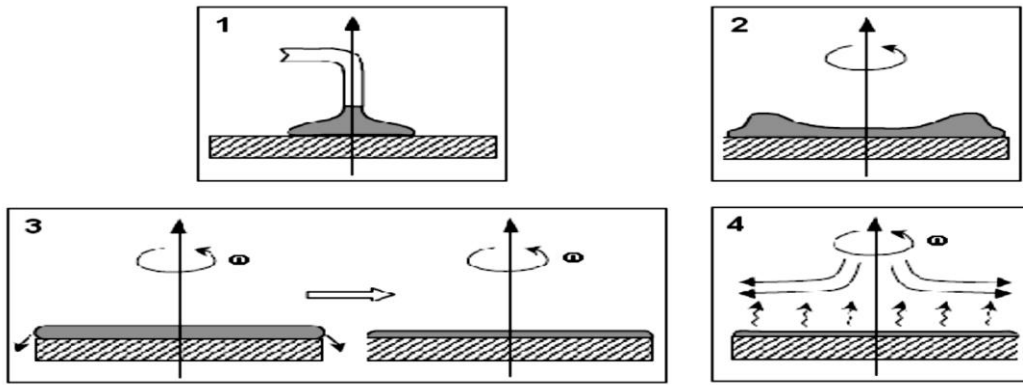
معامل الانكسار	الكتلة الحجمية $\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	ثابت العزل الكهربائي	درجة حرارة الغليان ($^{\circ}\text{C}$)	الصيغة الكيميائية	المذيب
المذيبات الغير القطبية					
1,37	0,655	2.0	69	C_6H_{14}	هكسان
1,50	0,879	2.3	80	C_6H_6	بنزين
1,49	0,867	2.4	111	C_7H_8	تولين
1,44	1,498	4.8	61	CHCl_3	الكلوروفورم
المذيبات القطبية الغير بروتينية					
1,40	0,886	7.5	66	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	رباعي هيدرو الفوران THF
1,35	0,786	21	56	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	أسيتون
1,43	0,944	38	153	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	ثنائي ميثيل فورماميد
المذيبات القطبية البروتينية					
1,35	0,789	24	79	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$	إيثانول
1,32	0,791	33	65	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$	ميثانول
1,33	1,000	80	100	H-O-H	الماء

تم اختيار رباعي هيدرو الفوران (THF) كمذيب في دراستنا، وهو مركب عضوي حلقي غير متجانس.

3.III. تقنية الطرد المركزي (SPIN COATING):

تم اختيار تقنية الطرد المركزي لإيداع الاغشية الرقيقة كونها سهلة التنفيذ وتعطي نتائج جيدة على ركائز مسطحة وتمكننا من التحكم الجيد بسمك الطبقات الرقيقة، حيث يعتمد سمك الفيلم المودع على لزوجة وكمية المحلول المستخدم وسرعة الدوران. للحصول على أفلام ذات نوعية جيدة (جودة بصرية جيدة) وسمك محكم، يجب استخدام مذيب جيد، استعمال محلول ذو لزوجة مناسبة، سرعة دوران مناسبة وركيزة مسطحة ونظيفة.

يمكن تقسيم طريقة الإيداع هذه إلى أربع مراحل، يتم توضيح التسلسل الزمني لها في الشكل 12.III [147].



الشكل 12.III: رسم تخطيطي للمراحل المختلفة لترسب الفيلم باستعمال تقنية الطرد المركزي

(ω : سرعة دوران الركيزة)

1. ترسيب المحلول: يتم إيداع كمية من المحلول على الركيزة في أقرب مكان ممكن من محور الدوران.
2. بداية الدوران: تتسبب مرحلة التسارع في تدفق السائل خارج الركيزة تحت تأثير قوى الطرد المركزي.
3. دوران بسرعة ثابتة: يسمح بإخراج السائل الزائد في شكل قطرات وخفض تدريجي لسمك الفيلم. كلما زادت السرعة ووقت الدوران، كلما كان سمك الفيلم المودع أرق. يمكن أن تستمر هذه المرحلة من عشر ثوان إلى عدة دقائق.
4. تبخر المذيب: إن تبخر المذيب يبرز انخفاض سمك الفيلم المودع (في الواقع، يحدث التبخر خلال جميع المراحل السابقة).

يتم إنتاج الأغشية الرقيقة من مادة متعدد كلوريد الفينيل بواسطة تقنية الطرد المركزي (Spin Coating)، وهي مناسبة تمامًا لترسيب الطبقات العضوية. يعتمد مبدأه على إيداع كمية من المحلول

على ركيزة مسطحة مثبتة على عمود محرك مدفوع بحركة دورانية. خلال الثواني الأولى، التي تكون فيها سرعة دوران المحرك غير ثابتة، يحدث تدفق السائل خارج الركيزة. عند الوصول إلى السرعة المطلوبة، يتم إخراج السائل الزائد على شكل قطرات ونتيجة لذلك، ينخفض سمك الفيلم. وبالتالي، تتبخر المذيبات الأكثر تقلبًا ويتم الحصول على أغشية رقيقة.

4.III. ترسيب الأفلام الرقيقة :

قبل البدء في ترسيب أغشية متعدد كلوريد الفينيل، تتبع خطوتين أساسيتين هما تنظيف الركائز والطحن الميكانيكي للمطعمات للحصول على مسحوق نانومتري. تنتشر الجسيمات النانوية في مصفوفة البوليمر ثم يتم تنفيذها على ثلاث مراحل:

• الأول هو إذابة البوليمر في المذيب.

• تتمثل الخطوة الثانية في تحضير معلق البلورات النانوية من ZnO من محلول (مذيب / مسحوق ZnO)

• الخطوة الثالثة هي الحصول على محلول (ZnO / PVC / المذيب) النهائي المستخدم في الترسيب، عن طريق خلط أول محلولين. وبنفس الطريقة يتم الحصول على محلول (NiO / PVC / المذيب).

أ- تنظيف الركيزة

يعد تنظيف الركائز (الشحوم والغبار وما إلى ذلك) إحدى الخطوات الضرورية التي تسبق خطوة الترسيب. في الواقع، تتطلب نوعية الرواسب الجيدة (الالتصاق الجيد بالركيزة، وتوحيد السمك، وما إلى ذلك) ونظافة سطح الركيزة. في هذا العمل، تم تنظيف الركائز وفقاً للخطوات التالية:

- غسل بالمنظفات وبفرشاة ناعمة لإزالة الأوساخ.

- الشطف بالماء المقطر.

- إزالة الشحوم في حمام حمضي لمدة 15 دقيقة.

- الشطف بالماء المقطر.

- التنظيف في حمام الكلوروفورم لمدة 15 دقيقة لإزالة كل آثار الشوائب المرفقة بالسطح.

- تجفيفه بعيداً عن الغبار لإزالة جميع آثار الرطوبة.

ب- الطحن الميكانيكي لـ ZnO و NiO:

الطحن الميكانيكي هو تقنية متعددة الاستخدامات لإنتاج مسحوق معدني نانو بلوري [148]، يكمن عيب هذه الطريقة في سهولة التلوث عن طريق الجو (الرطوبة، النيتروجين) من جهة، ومن جهة أخرى بواسطة أدوات الطحن المستخدمة. من أجل تقليل هذا التلوث، يجب التقليل من وقت الطحن والعمل في بيئة خاملة وتجنب الأماكن الرطبة.

المسحوق البلوري النانوي من ZnO و NiO المراد تشتيته في أغشية رقيقة من متعدد كلوريد الفينيل تم انتاجه بواسطة الطحن الميكانيكي. يتم الطحن في درجة حرارة الغرفة لمدة 48 ساعة. التصادمات المتكررة من البلورات الدقيقة ZnO أو NiO بالكرات وجدران العلب تسهل تفتيت هذه البلورات الدقيقة. ثم يتم الحصول على مسحوق نانو بلوري.

ت- تحضير المحلولين (ZnO / المذيب) و (NiO / المذيب)

1. نسكب كمية معينة من مسحوق ZnO ($P = 99,9\%$ ، $\rho = 5,61\text{g/cm}^3$) في رباعي هيدروفيوران (THF).

2. يتم حفظ الخليط مع التقليب المغناطيسي حتى يتم الحصول على محلول متجانس.

3. يُترك المحلول بحيث تستقر البلورات الكبيرة نسبياً تحت تأثير الجاذبية في الأسفل.

4. يتم استرداد الجزء العلوي من هذا المحلول، الذي يحتوي على البلورات ذات الأحجام الأصغر، من أجل التطعيم.

بنفس الطريقة يتم تحضير المحلول (NiO / المذيب) ($P = 99,9\%$ ، $\rho = 6,67\text{g/cm}^3$)

ث- إذابة الـ PVC :

1. يتم وزن كمية محددة من مسحوق متعدد كلوريد الفينيل (قمنا بوزن كمية قدرها 1g من PVC).

2. نضيف كمية كبيرة من رباعي هيدروفيوران (THF) بحيث يتجاوز التركيز عتبة الذوبان (أضفنا 20mL من THF).

3. توضع الحاوية في حمام يتم التحكم فيه بالترموستات عند 50 درجة مئوية لزيادة سرعة الذوبان.

4. يتم حفظ الخليط تحت التقليب لضمان الذوبان الكامل للبوليمر وبالتالي الحصول على محلول متجانس.

5. يتم استخدام جزء من هذا المحلول لتحضير الأغشية الرقيقة غير المطعمة (البوليمر النقي) والتي ستكون بمثابة عينات مرجعية.

ج- تحضير محلول الـ PVC المطعم:

يتم الحصول على المحلول النهائي المستخدم في تحضير الأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل (PVC) المشبع ببورات ZnO عن طريق إضافة المحلولين السابقين المذيب / PVC والمذيب / ZnO بنسب محددة بدقة (20mL من المحلول (المذيب / PVC) و10mL من المحلول (المذيب / ZnO)). يتم اختيار تركيزات البوليمر في رباعي هيدرو الفوران (THF) للحصول على محاليل ذات لزوجة متوافقة لترسب الأغشية بواسطة تقنية الطرد المركزي ، وعادة ما تكون تركيزات البوليمر نسبة إلى المذيب بين 20 و 100 mg/ml [149] أو ما بين 1.32 و 6.3% بالكتلة بالنسبة للمذيب لمعدلات التطعيم من ZnO في البوليمر من 2 إلى 10%. بسبب هذه التركيزات المنخفضة، يكون تأثير ZnO على الخصائص الانسيابية للمحلول محدودًا. تركيز البوليمر بالنسبة للمذيب هو الذي يتحكم في لزوجة الخليط النهائي. يحافظ الخليط الناتج على التقليل عند 50 درجة مئوية للحصول على محلول متجانس.

وبنفس الطريقة يتم تحضير محلول لمعدد كلوريد الفينيل المطعم ببورات نانوية لأكسيد النيكل.

ح- تحضير أغشية رقيقة من مادة PVC النقية والمطعمة:

تم الحصول على الأغشية الرقيقة عند درجة حرارة الغرفة والضغط الجوي بواسطة تقنية الطرد المركزي، والتي تم وصف مبدأها أعلاه. شروط إيداع الاغشية كما يلي:

- بالنسبة للبوليمر النقي ، سرعة و وقت الترسيب هما : 3200 دورة في الدقيقة و 50 ثانية على التوالي.
- بالنسبة للبوليمر المطعم ، تكون السرعة ووقت الترسيب على التوالي 3200 دورة في الدقيقة و 60 ثانية.

خ- المعالجة الحرارية:

تخضع الأفلام التي تم الحصول عليها للتجفيف السريع لوضع دقائق لإزالة المذيب. تتمثل عملية التجفيف في إحضار الفيلم إلى درجة حرارة 60 درجة مئوية. تتيح هذه العملية التبخر الكلي لآثار المذيب التي لا تزال موجودة في البوليمر وتجانس بنية الفيلم ثم تليينه.

5.III. خاتمة :

لقد تطرقنا في هذا الفصل الى معرفة المواد المستخدمة في هذا العمل التجريبي من البوليمر المستعمل والمطعمات الى المذيب المستخدم، كذلك تطرقنا الى تقنية الطرد المركزي وآليتها، بالإضافة الى ذلك تم التعرف على آلية إيداع أغشيتنا الرقيقة والشروط التجريبية المتبعة لذلك.

الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

1.IV. مقدمة :

ان الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة لا تعتمد على التركيب الكيميائي فحسب، بل تعتمد أيضا والى حد كبير على خصائصها البنيوية والبصرية، ومن أجل الاستخدام العملي للمواد المصنعة يجب تحديد جميع ثوابتها.

من أجل المعاينة البنيوية للمواد المنتجة تم استخدام العديد من تقنيات التحليل التكميلي مثل حيود الأشعة السينية XRD، مطيافية رامان ومطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR، كل هذه التقنيات المستخدمة تهدف الى اظهار دمج البلورات النانوية في المصفوفة المضيفة وهذا للتحقق من طبيعتها الكيميائية، لتقييم جودتها البلورية، لتقدير حجمها وتحديد مورفولوجيتها ... الخ.

تعتبر طرق المعاينة البصرية من بين الطرق الدقيقة للغاية وتعد من بين وسائل التحليل الغير مدمرة، يعتمد مبدؤها على التفاعل بين الاشعاع الكهرومغناطيسي والمادة المراد تحليلها. تم استخدام العديد من تقنيات التحليل البصري مثل قياس الامتصاص في المجال المرئي وفوق البنفسجي والتألق الضوئي.

يجمع هذا الفصل بين جميع النتائج التجريبية المرتبطة بالعينات المحضرة التالية:

- أغشية رقيقة من متعدد كلوريد الفينيل النقي والمطعم ببلورات نانوية ZnO بنسبة 6% مع إيداع عدة طبقات مختلفة (15، 20، 25 و 30 طبقة)
- أغشية رقيقة من متعدد كلوريد الفينيل النقي والمطعم بنسب مختلفة (8%، 10% و 20%) من بلورات نانوية من النوع n (ZnO).
- أغشية رقيقة من متعدد كلوريد الفينيل النقي والمطعم بنسب مختلفة (8%، 10% و 20%) من بلورات نانوية من النوع p (NiO).

تم استخدام طريقة الكيمياء اللينة لتعزيز الخصائص الالكترونية الضوئية للأغشية الرقيقة كما تم ترسيب هذه الأخيرة على ركائز زجاجية نظيفة باستخدام طريقة الطرد المركزي. تم التحقق من الخصائص البنيوية والبصرية وأنشطة التحفيز الضوئي كما تمت دراسة تأثير الطبيعة وتركيز المطعومات وعدد الطبقات المودعة على الخصائص البصرية.

ينقسم هذا الفصل الى جزأين:

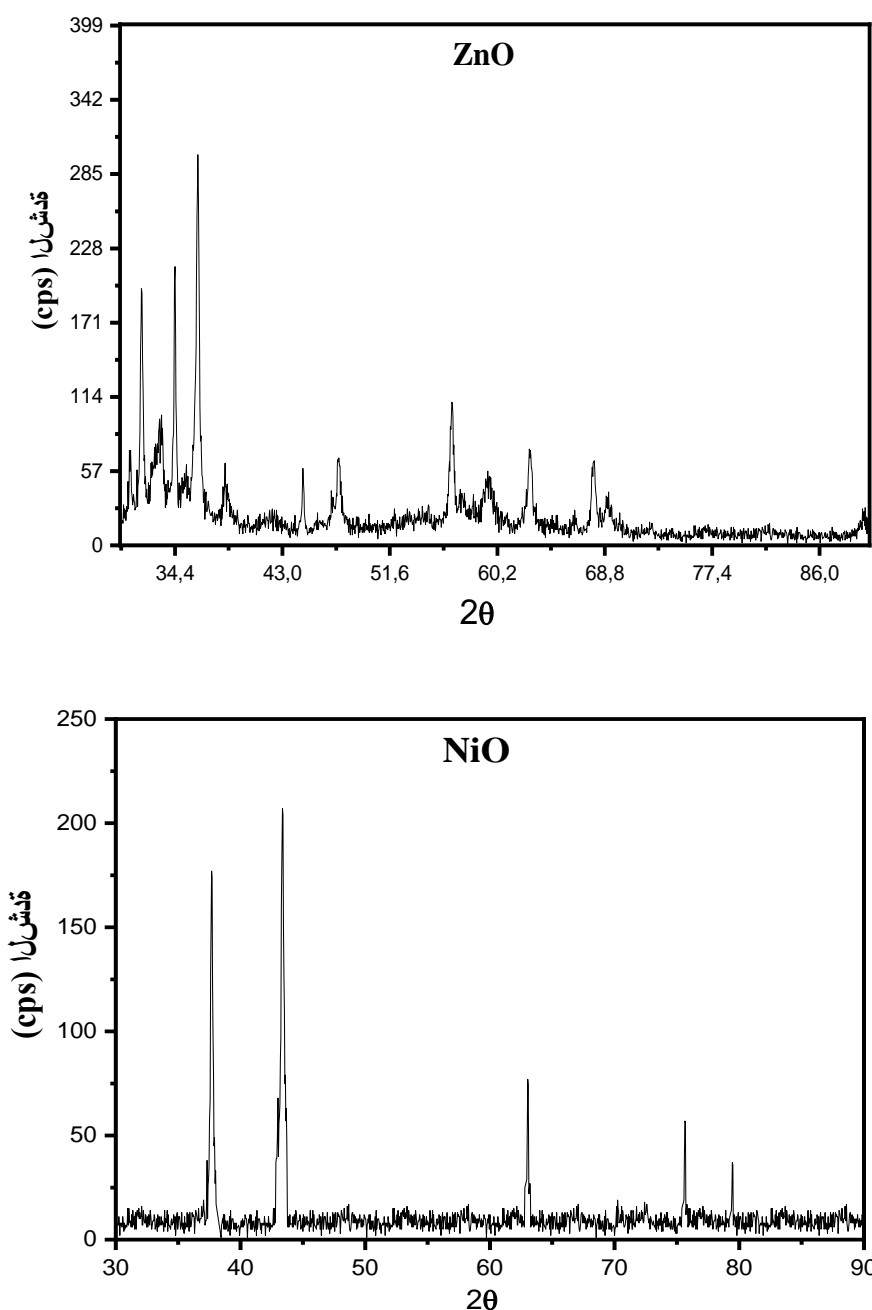
- الجزء الأول يتعلق بالخصائص البنيوية للعينات المحضرة.
- الجزء الثاني يتعلق بالخصائص البصرية للعينات المحضرة.

IV. 2. الخصائص البنيوية:

IV. 1.2. حيود الأشعة السينية:

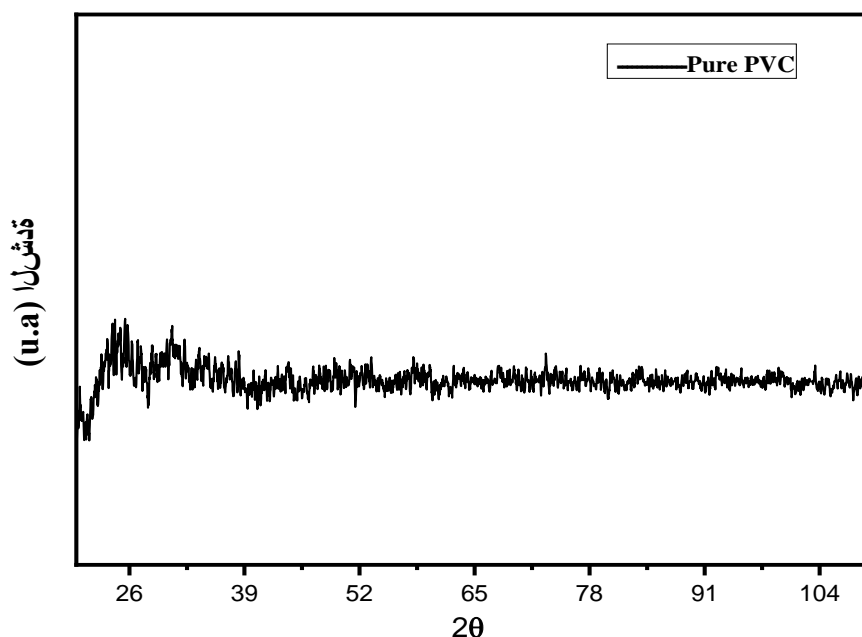
يمثل الشكل 1.IV مخطط حيود الأشعة السينية لجسيمات ZnO و NiO النانوية، حيث نلاحظ اتساع

ضعيف لقمم الانعراج وهذا راجع الى حجم الحبيبات النانوية لمسحوق ZnO و NiO.



الشكل 1.IV: مخططات حيود الأشعة السينية لمسحوق ZnO و NiO النانوي.

يمثل الشكل 2.IV مخطط حيود الأشعة السينية لمتعدد كلوريد الفينيل النقي والذي تم الحصول عليه بواسطة طريقة الطرد المركزي (spin coating). حيث نلاحظ غياب قمم حيود الأشعة السينية للغشاء الرقيق الخاص بمتعدد كلوريد الفينيل النقي PVC مما يبين الحالة الغير متبلورة له.



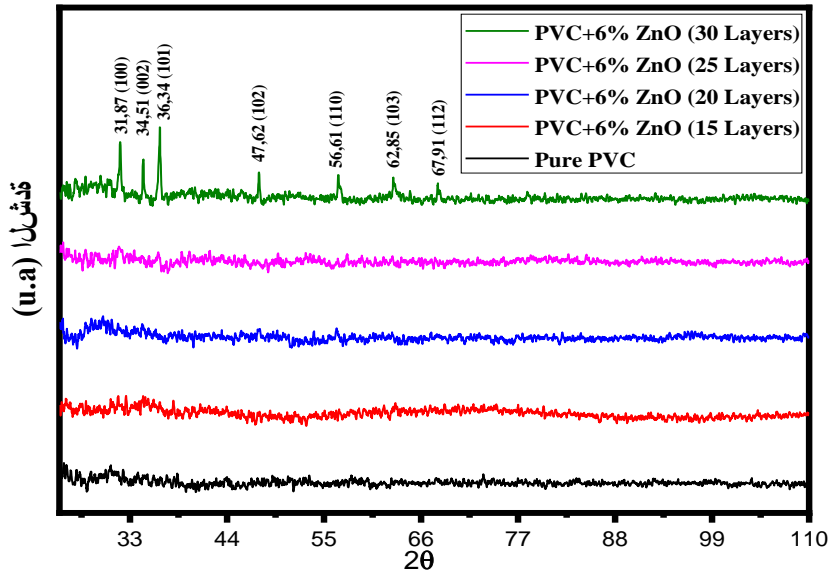
الشكل 2.IV: مخطط حيود الأشعة السينية لمتعدد كلوريد الفينيل النقي.

أ- بالنسبة لأفلام متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO النانوية بنسبة 6 % مع إيداع طبقات مختلفة (15، 20، 25 و30 طبقة):

يمثل الشكل 3.IV مخططات حيود الأشعة السينية لفيلم متعدد كلوريد الفينيل النقي والمطعم ببلورات ZnO النانوية بنسبة 6 % مع إيداع طبقات مختلفة (15، 20، 25 و30 طبقة)، والذي تم الحصول عليهم بواسطة طريقة الطرد المركزي (spin coating).

في المخططات البيانية الخاصة بـ 15، 20 و25 طبقة، لا يظهر بوضوح وجود قمم حيود الأشعة السينية، ويرجع ذلك الى الكمية الصغيرة من بلورات ZnO وسماكة رقيقة جدًا للطبقة الرقيقة. من ناحية أخرى، في المخطط البياني الخاص بـ 30 طبقة، نلاحظ وجود عدة قمم حيود تقع عند 2θ تساوي 31.87° ، 34.51° ، 36.34° ، 47.62° ، 56.61° ، 62.85° و 67.91° . تم تخصيص هذه القمم للخطوط (100) و (002) و (101) و (102) و (110) و (103) و (112) المقابلة للبنية wurtzite لـ ZnO ومجموعته

الفضائية هي P63mc . كما يمكن ملاحظة ان الجودة البلورية للأغشية الرقيقة تتحسن مع زيادة عدد الطبقات المودعة [150] .

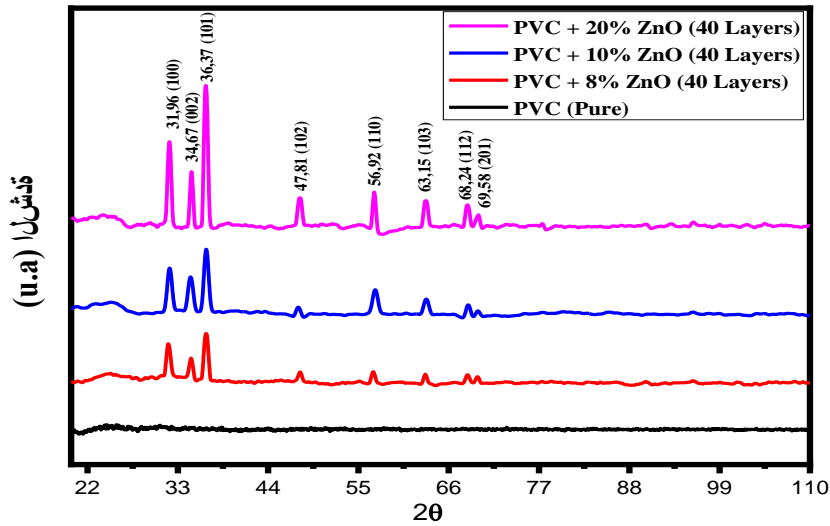


الشكل 3.IV: مخططات حيود الأشعة السينية لفيلم متعدد كلوريد الفينيل النقي والمطعم ببلورات ZnO النانوية بنسبة 6 % مع إيداع طبقات مختلفة (15، 20، 25 و 30 طبقة).

ب- بالنسبة للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و 10% و 20%) مع إيداع 40 طبقة:

الشكل 4.IV يعرض على التوالي مخططات حيود الأشعة السينية للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و 10% و 20%) مع إيداع 40 طبقة.

نلاحظ في هذا الرسم البياني وجود عدة قمم حيود تقع عند 2θ مساوية لـ 31.96° و 34.67° و 36.37° و 47.81° و 56.92° و 63.15° و 68.24° و 69.58° . تنسب هذه القمم إلى الخطوط (100) و (002) و (101) و (102) و (110) و (103) و (112) و (201) المقابلة للبنية wurtzite لـ ZnO و مجموعته الفضائية هي P63mc. نلاحظ أيضاً زيادة في كثافة القمم مع زيادة معدل التطعيم.

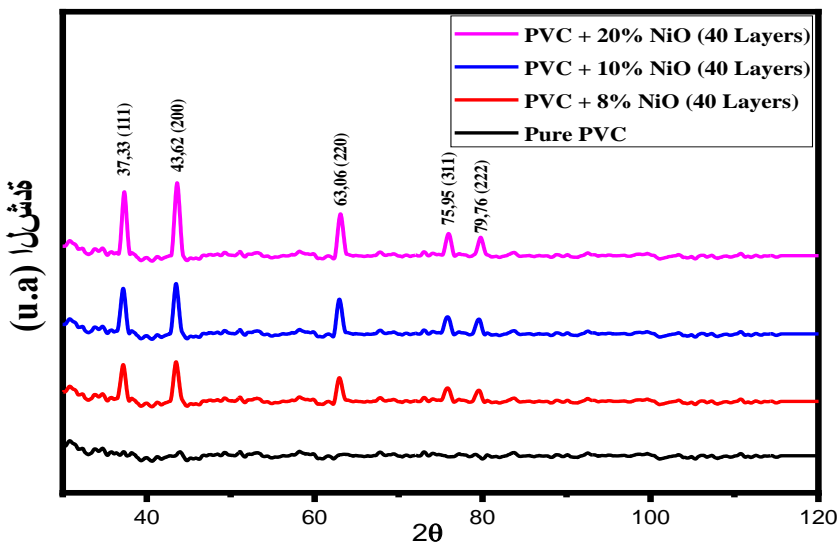


الشكل 4.IV: مخططات حيود الأشعة السينية للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببثورات ZnO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و 10% و 20%) مع إيداع 40 طبقة.

ت- بالنسبة للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببثورات ZnO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و 10% و 20%) مع إيداع 40 طبقة:

الشكل 5.IV يعرض مخططات حيود الأشعة السينية للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المشبع ببثورات NiO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و 10% و 20%) مع إيداع 40 طبقة.

نلاحظ وجود العديد من قمم الانعراج الواقعة عند 2θ مساوية لـ 37.33° و 43.6° و 63.06° و 75.95° و 79.76° . تنسب هذه القمم إلى الخطوط (111) و (200) و (220) و (311) و (222) المقابلة لبنية NaCl لـ NiO ومجموعته الفضائية هي Fm3m. نلاحظ أيضاً زيادة في كثافة القمم مع زيادة في معدل التطعيم.



الشكل 5.IV: مخططات حيود الأشعة السينية للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببثورات NiO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و 10% و 20%) مع إيداع 40 طبقة.

دقة الذروة الجيدة تعني أن البلورات تتمتع بجودة بلورية جيدة. يمكن للمرء أيضًا ملاحظة تحول طفيف في مواضع خطوط الانعراج مقارنة بتلك المذكورة في ملف ASTM لـ ZnO و NiO (الجدول 1.IV). يرجع هذا التحول إلى تقلص ثوابت الشبكة التي يسببها الحجم الصغير جدًا للبلورات النانوية [151].

الجدول 1.IV: ورقة ASTM لبنية ZnO و NiO

36-1451		Wavelength= 1.5418			
ZnO	2θ	Int	h	k	l
Zinc Oxide	31.796	57	1	0	0
	34.451	44	0	0	2
	36.283	100	1	0	1
Zincite, syn	47.580	23	1	0	2
Rad.: CuKα1 λ: 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	56.653	32	1	1	0
Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/lor.:	62.921	29	1	0	3
Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)	66.441	4	2	0	0
	68.025	23	1	1	2
	69.164	11	2	0	1
	72.630	2	0	0	4
	77.028	4	2	0	2
Sys.: Hexagonal S.G.: P6 ₃ mc (186)	81.450	1	1	0	4
a: 3.24982(9) b: c: 5.20661(15) A: C: 1.6021	89.699	7	2	0	3
α: β: γ: Z: 2 mp:	92.881	3	2	1	0
Ref: Ibid.	95.405	6	2	1	1
	98.720	4	1	1	4
	103.062	2	2	1	2
	104.253	5	1	0	5
Dx: 5.675 Dm: SS/FOM: F ₂₇ = 131(.0071 . 29)	107.556	1	2	0	4
	110.525	3	3	0	0
α: ηβ: 2.013 εγ: 2.029 Sign: + 2V:	116.428	8	2	1	3
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1. 504	121.737	4	3	0	2
	125.367	1	0	0	6
	134.150	3	2	0	5
	136.752	1	1	0	6
Color: Colorless	138.758	2	2	1	4
Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2). α(1 _{obs}) = ±0.01. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radzewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, zincite subgroup. Also called: chinese white. PSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.	143.195	3	2	2	0

47-1049		Wa			
NiO	2θ	Int	h	k	l
Nickel Oxide	37.248	61	1	1	1
	43.275	100	2	0	0
Bunsenite, syn	62.878	35	2	2	0
Rad.: CuKα1 λ: 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	75.414	13	3	1	1
Cut off: 15.0 Int.: Diffract. I/lor.: 6.15	79.407	8	2	2	2
Ref: Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA. ICDD Grant-in-Aid, (1991)	95.055	4	4	0	0
	106.989	3	3	3	1
	111.118	7	4	2	0
Sys.: Cubic S.G.: Fm3m (225)					
a: 4.1771(8) b: c: A: C:					
α: β: γ: Z: 4 mp:					
Ref: Ibid.					
Dx: 6.808 Dm: SS/FOM: F ₈ = 259(.0039 . 8)					
α: ηβ: 2.27 εγ: Sign: 2V:					
Ref: Winchell, Winchell, Elements of Optical Mineralogy, 58 (1964)					
Color: Green					
Sample obtained from J.T. Baker Chemical Corporation. CAS #: 1313-99-1. Sample annealed for 72 hours at 1100 C. Average relative standard deviation in intensity of the 5 strongest reflections for 3 specimen mounts = 1.1%. Validated by calculated pattern. Cl Na type. Halite group, periclase subgroup. Silicon used as an internal stand. PSC: cF8. To replace 4-835. Mwt: 74.70. Volume[CD]: 72.88.					

1.1.2. IV. تحديد حجم البلورات النانوية المدمجة في الغشاء الرقيق لـ PVC:

يمكن استخدام نتائج حيود الأشعة السينية لتحديد متوسط حجم البلورات، من خلال تطبيق علاقة Scherrer على قمم الحيود المختلفة، باعتبار التقريب الأول أن اتساع خطوط الانعراج يرجع بشكل رئيسي إلى حجم البلورات [152].

أ- بالنسبة لأفلام متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO النانوية بنسبة 6 % مع إيداع طبقات مختلفة (15، 20، 25 و30 طبقة):

بالنسبة للعينات: الأولى (15 طبقة) والثانية (20 طبقة) والثالثة (25 طبقة)، لا يمكننا حساب حجم الحبيبات لأن قمم الحيود غير متاحة، ولكن بالنسبة للعينة الرابعة (30 طبقة) فإن متوسط القيم موجودة في الجدول 2.IV.

الجدول 2.IV: قيم حجم البلورات لأكسيد الزنك المدمجة في متعدد كلوريد الفينيل

112	103	110	102	101	002	100	الانعكاس
67,91	62,85	56,61	47,62	36,34	34,51	31,87	2θ (°)
0,158	0,450	0,439	0,198	0,313	0,229	0,363	FWHM (°)
60,25	20,66	20,51	43,68	26,63	36,22	22,75	D (nm)
32,95							D _{moyen} (nm)

ب- بالنسبة للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO وبلورات NiO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و 10% و 20%) مع إيداع 40 طبقة:

يعرض الجدول 3.IV القيم المتوسطة لحجم بلورات ZnO وبلورات NiO المدمجة في متعدد كلوريد الفينيل حيث نلاحظ انخفاض في متوسط حجم البلورات مع زيادة نسبة التطعيم.

الجدول 3.IV : مختلف قيم حجم البلورات لأكسيد الزنك و أكسيد النيكل المدمجة في متعدد كلوريد الفينيل

D_{moy} (nm)	D (mn)	(hkl)	العينات
24,92	12.86	100	8ZnO/PVC
	14.36	002	
	13.10	101	
	16.73	102	
	19.45	110	
	22.66	103	
	20.18	112	
	80.03	201	
18.93	11.80	100	10ZnO/PVC
	10.97	002	
	12.44	101	
	17.39	102	
	11.99	110	
	13.38	103	
	19.30	112	
	54.16	201	
17.42	14.35	100	20ZnO/PVC
	16.41	002	
	14.28	101	
	11.65	102	
	17.31	110	
	12.47	103	
	13.05	112	
	38.87	201	
12,58	12,06	111	8NiO/PVC
	12,20	200	
	12,97	220	
	12,04	311	
	13,62	222	
12.56	11,97	111	10NiO/PVC
	12,30	200	
	12,81	220	
	12,12	311	
	13,59	222	
12.13	12,50	111	20NiO/PVC
	11,64	200	
	11,97	220	
	12,12	311	
	12,39	222	

IV. 2.1.2. تحديد قيم الاجهادات والثوابت البلورية:

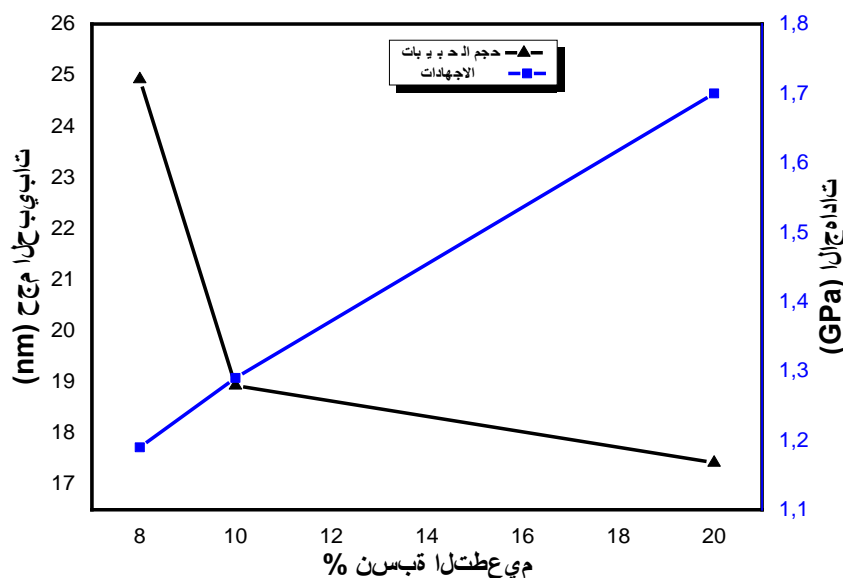
يمثل الجدولين 4.IV و 5.IV قيم الاجهادات والثوابت البلورية للعينات المحضرة بطريقة الطرد المركزي. الجدول 4.IV: قيم الاجهادات والثوابت البلورية لفيلم متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO النانوية بنسبة 6% مع ايداع 30 طبقة.

hkl	2θ (°)	d (Å)	a (Å)	c (Å)	σ (GPa)
100	31,87274	2,805481191	3,24	5,19	0,7
002	34,51888	2,596234601			
101	36,34176	2,470081451			
102	47,62868	1,907749052			
110	56,61991	1,624279013			
103	62,85645	1,477283499			
112	67,91370	1,379061213			

الجدول 5.IV: قيم الاجهادات والثوابت البلورية للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و 10% و 20%) مع ايداع 40 طبقة.

sZnO/PVC					
hkl	2θ (°)	d (Å)	a (Å)	c (Å)	σ (GPa)
100	31,843	2,8080335	3,24	5,180	1,19
002	34,61019	2,58959384			
101	36,40213	2,46612341			
102	47,9046	1,89740301			
110	56,80398	1,61945189			
103	63,15607	1,47099446			
112	68,27692	1,37260739			
201	68,45837	1,36941103			
10ZnO/PVC					
hkl	2θ (°)	d (Å)	a (Å)	c (Å)	σ (GPa)
100	31,99176	2,79531494	3.23	5.178	1,29
002	34,54931	2,58901754			
101	36,46246	2,46218132			
102	47,65936	1,90659254			
110	57,04945	1,6130655			
103	63,27595	1,46849595			
112	68,36766	1,37100665			
201	68,45837	1,36941103			
20ZnO/PVC					
hkl	2θ (°)	d (Å)	a (Å)	c (Å)	σ (GPa)
100	31,962	2,79784974	3,23	5.170	1,7
002	34,67109	2,58518449			
101	36,37195	2,46810043			
102	47,8127	1,90083523			
110	56,92672	1,61625133			
103	63,15607	1,47099446			
112	68,24667	1,37314205			
201	68,45837	1,36941103			

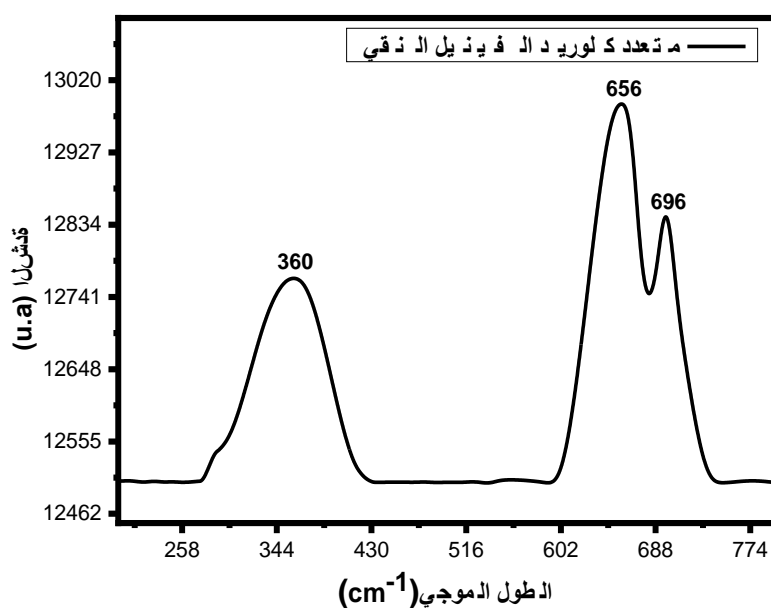
يوضح الشكل 6.IV التباين في حجم البلورات والاجهادات كدالة لنسبة التطعيم للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و 10% و 20%). يلاحظ أن التباين في حجم البلورات يكون عكسياً للإجهادات. من سلوك هاتين الكميتين، يمكننا أن نستنتج أن وجود الاجهادات يؤثر على نمو البلورات وبالتالي حجمها، عندما تكون الاجهادات عالية، لا يمكن أن تتطور الحبيبات وبالتالي تتوسع.



الشكل 6.IV: حجم البلورات والاجهادات كدالة لنسبة التطعيم للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و 10% و 20%) مع إيداع 40 طبقة.

2.2.IV. مطياف رامان :

يوضح الشكل 7.IV أطياف رامان لفيلم من متعدد كلوريد الفينيل النقي. نلاحظ وجود نطاقات تقع عند 360.472، 696.671، و 696.756 cm^{-1} ، والتي تنسب إلى اهتزاز استطالة رابطة C-Cl [153].

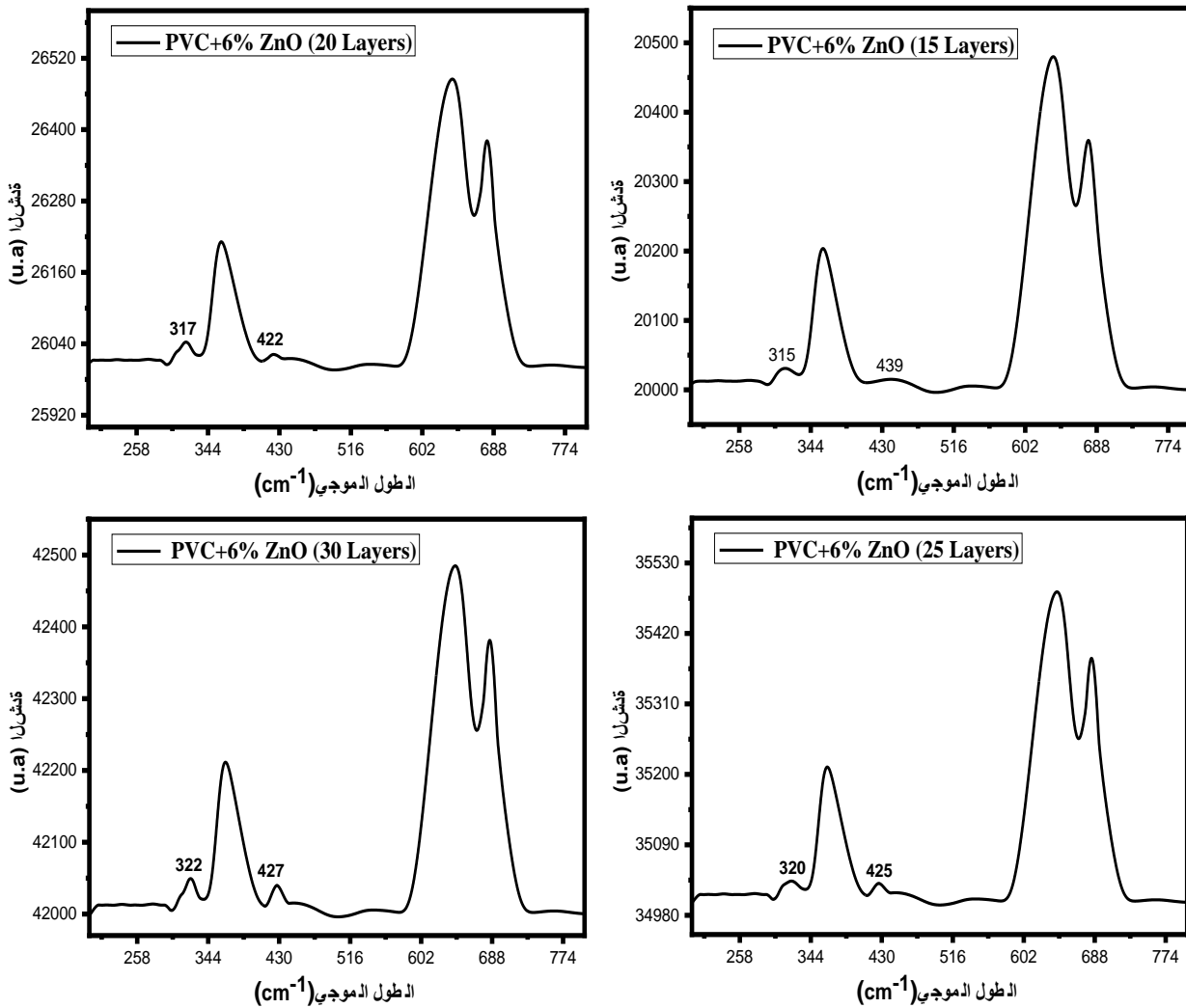


الشكل 7.IV: أطياف رامان لفيلم من متعدد كلوريد الفينيل النقي

أ- أطياف رامان لأفلام متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببثورات ZnO النانوية بنسبة 6 % مع إيداع طبقات مختلفة (15، 20، 25 و30 طبقة):

يوضح الشكل 8.IV أطياف رامان من متعدد كلوريد الفينيل المطعم بالبثورات النانوية ZnO بنسبة 6 % مع عدد مختلف من الطبقات (15 طبقة حتى 30 طبقة) التي تنتجها طريقة الطرد المركزي (Spin Coating). بمقارنة طيف الـ PVC النقي مع الـ PVC المطعم، يمكننا ملاحظة الخطوط الإضافية منخفضة الشدة حيث:

- بالنسبة للعينة رقم 01 (15 طبقة): تقع في 315 و 439 cm^{-1}
- بالنسبة للعينة رقم 02 (20 طبقة): تقع في 317 و 422 cm^{-1}
- بالنسبة للعينة رقم 03 (25 طبقة): تقع في 320 و 425 cm^{-1}
- بالنسبة للعينة رقم 04 (30 طبقة): تقع في 322 و 427 cm^{-1}



الشكل 8.IV: أطياف رامان لفيلم متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببثورات ZnO النانوية مع عدد مختلف من الطبقات.

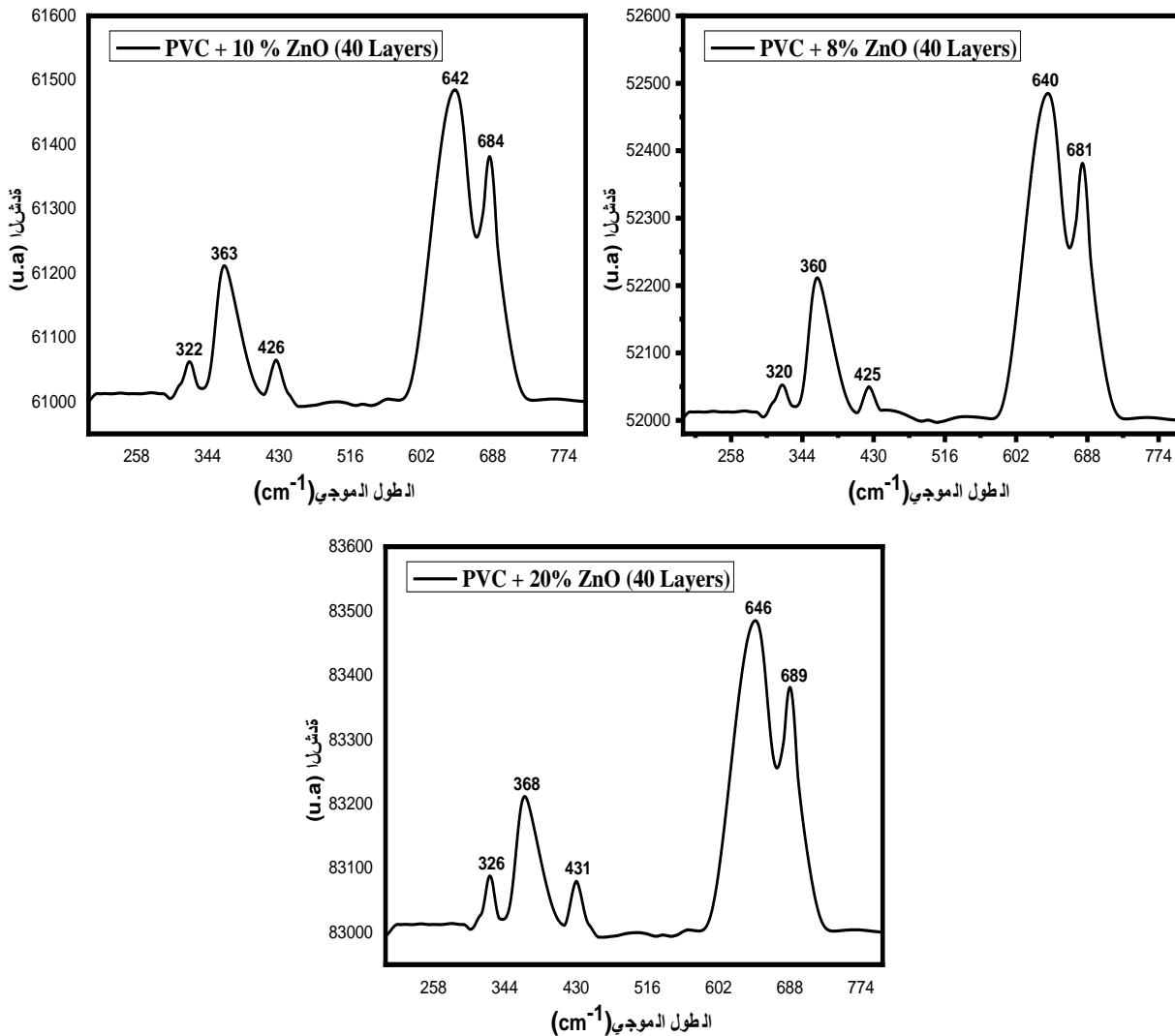
ب- أطياف رامان للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و 10% و 20%) مع إيداع 40 طبقة:

يوضح الشكل 9.IV أطياف رامان لمتعدد كلوريد الفينيل المطعم بالبلورات النانوية ZnO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و 10% و 20%) مع إيداع 40 طبقة والتي تنتجها طريقة الطرد المركزي (Spin Coating). بمقارنة طيف الـ PVC النقي مع الـ PVC المطعم، يمكننا ملاحظة الخطوط الإضافية منخفضة الشدة حيث:

- بالنسبة للعينة رقم 01 (PVC + 8% ZnO): تقع في 320 و 425 cm^{-1}

- بالنسبة للعينة رقم 02 (PVC + 10% ZnO): تقع في 322 و 426 cm^{-1}

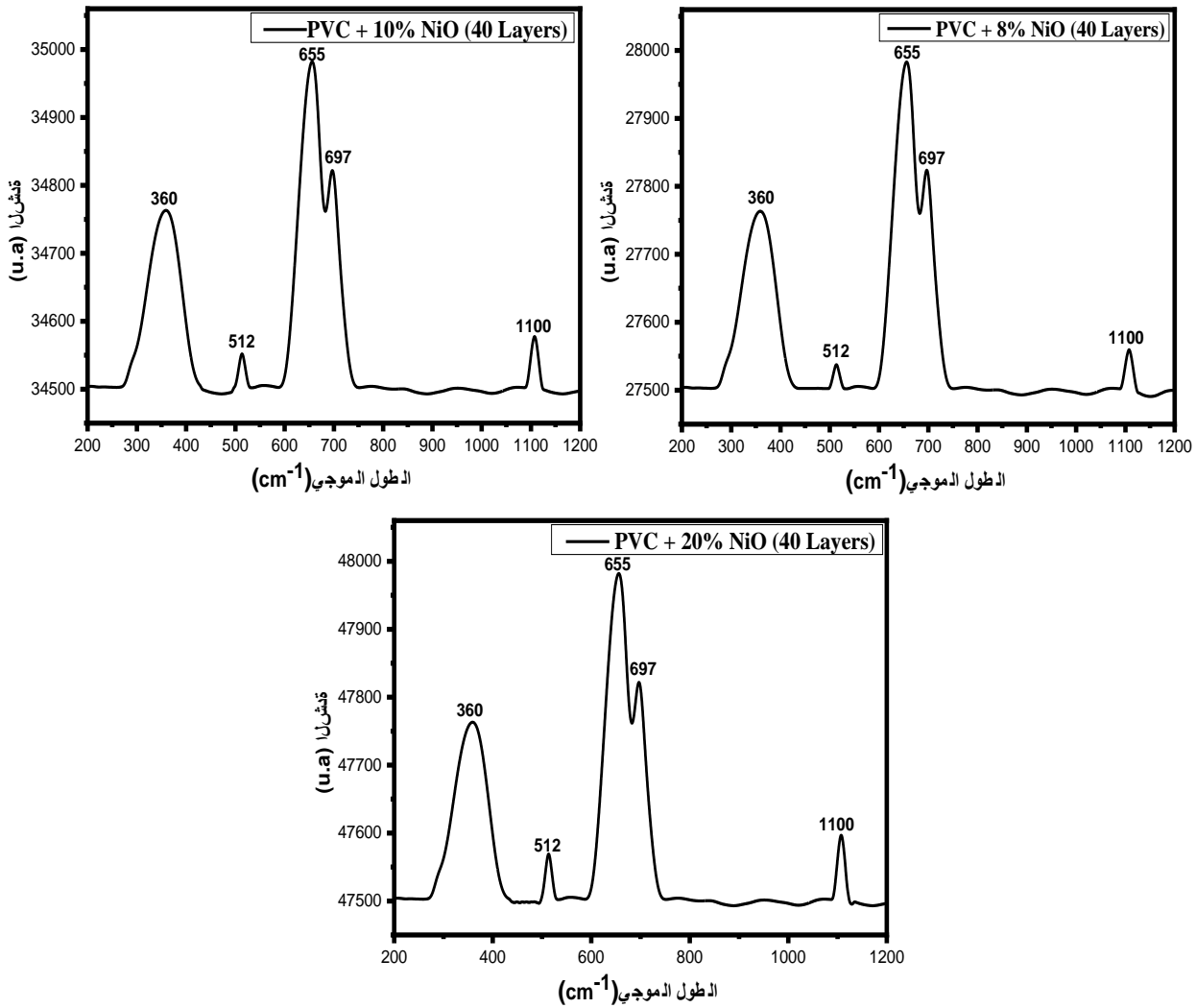
- بالنسبة للعينة رقم 03 (PVC + 20% ZnO): تقع في 326 و 431 cm^{-1}



الشكل 9.IV: أطياف رامان لفيلم متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات نانو من ZnO مع نسب مختلفة من التطعيم.

ت- أطياف رامان للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببثورات NiO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و 10% و 20%) مع إيداع 40 طبقة:

يوضح الشكل 10.IV أطياف رامان من متعدد كلوريد الفينيل المطعم بالبثورات النانوية NiO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و 10% و 20%) مع إيداع 40 طبقة والتي يتم إنتاجها بطريقة الطرد المركزي (Spin Coating). بمقارنة طيف الـ PVC النقي مع الـ PVC المطعم، يمكننا ملاحظة الخطوط الإضافية منخفضة الشدة لمركب NiO / PVC (x = 8 ; 10 ; 20 %) التي تقع عند 512 و 1100 cm^{-1} .



الشكل 10.IV: أطياف رامان لفيلم متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببثورات نانوية من NiO بنسب مختلفة من التطعيم مع إيداع 40 طبقة.

- تنسب الذروة الموجودة في 315 حتى 326 cm^{-1} بالنسبة لمركبات ZnO/PVC (المحضرة بطبقات مختلفة و المحضرة بنسب تطعيم مختلفة) و الذروة الموجودة في 512 cm^{-1} بالنسبة لمركبات NiO/PVC إلى عملية انتشار العديد من الفونونات في البلورات النانوية (الوضع $(E_1 LO)$) والتي

هي نتيجة للحصر الكومومي بسبب صغر حجم البلورات. ينسب هذا الوضع إلى العيوب النقطية في البلورات النانوية ZnO و NiO (ذرات Zn و Ni في المواضع البينية وذرات O في الفجوات [154]-158]). توفر الكثافة المنخفضة للذرة معلومات عن الكثافة المنخفضة للعيوب في بلورات ZnO و NiO.

• تنسب الذروة الموجودة في 422 حتى 439 cm^{-1} بالنسبة لمركبات ZnO/PVC (المحضرة بطبقات مختلفة و المحضرة بنسب تطعيم مختلفة) و الذروة الموجودة في 1100 cm^{-1} بالنسبة لمركبات NiO/PVC إلى الوضع E_2 المتعلق بالاهتزازات عالية التردد [154، 159-161]. يتوافق هذا الوضع الأخير مع النطاق الذي يميز مرحلة الورتزيت السداسية من ZnO (نوع Wurtzite) ومرحلة NaCl المكعبة من NiO في مصفوفة المضيف (طبقة رقيقة) من PVC ويبرز الجودة البلورية الجيدة (كثافة عيب منخفضة) لبلورات ZnO و NiO.

🔍 نلاحظ أيضاً في هذه الأطياف زيادة في كثافة خطوط ZnO و NiO الإضافية مع زيادة في عدد الطبقات المودعة (تحسن الجودة البلورية وهذا ما يدعم نتائج DRX) ونسبة التطعيم ونلاحظ أن هناك إزاحة نحو أرقام الموجة القصيرة، وهذه الإزاحة ترجع إلى حبس الفونونات.

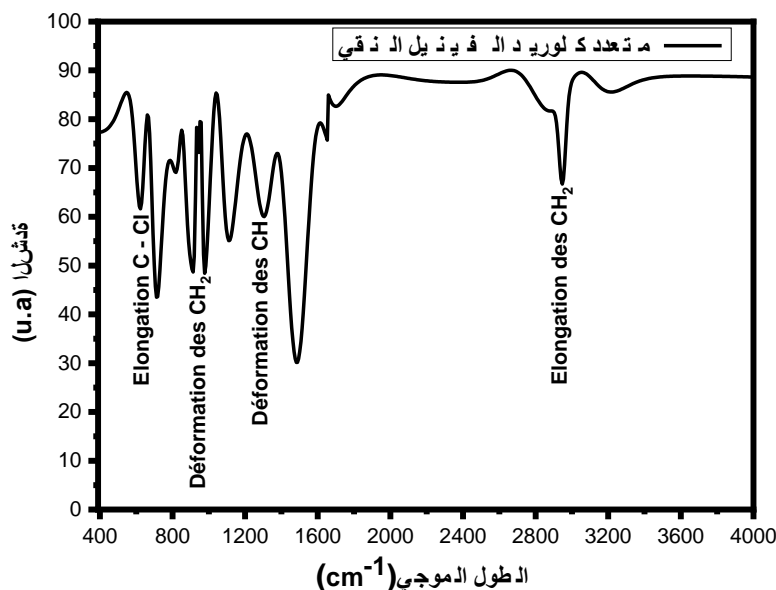
3.2.IV. مطياف الأشعة تحت الحمراء

يوضح الشكل 11.IV طيف الأشعة تحت الحمراء لمتعدد كلوريد الفينيل النقي الناتج عن تقنية الطرد المركزي (Spin Coating).

يظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لمتعدد كلوريد الفينيل النقي قمة عند 2948 cm^{-1} التي تنسب إلى وضع الاهتزاز الممتد غير المتماثل CH_2 .

تُظهر القمة عند رقم موجي أعلى رابطة التمدد غير المتماثل لـ C-H وتتوافق القمة السفلية مع رابطة التمدد المتناظرة لـ C-H. تنسب القمة عند 1400 cm^{-1} إلى رابطة الانحناء الأليفاتية (aliphatique) CH، تنسب القمة عند 1250 cm^{-1} إلى رابطة الانحناء لـ C-H بالقرب من Cl. يتراوح امتداد رابطة C-C لسلسلة قاعدة PVC بين 1000 إلى 1100 cm^{-1} . وأخيراً، تتطابق القمم من 600 إلى 650 cm^{-1} مع رابطة C-Cl [162، 163].

بالإضافة إلى هذه القمم، والتي ترجع جميعها إلى متعدد كلوريد الفينيل ، هناك نطاق (قمة) يبلغ 3215 cm^{-1} يمكن تعيينه لرابطة O-H [164]. ينسب النطاق عند 2347 cm^{-1} إلى جزيء ثاني أكسيد الكربون و عند 1701 cm^{-1} إلى اهتزاز استطالة رابطة C = O [165، 166]. هذه النطاقات الإضافية هي نتيجة الظروف التجريبية التي تم فيها تحضير العينة في الهواء المحيط (وجود ثاني أكسيد الكربون والأكسجين). تعكس الكثافة المنخفضة جدًا لهذه النطاقات كميتها المنخفضة في العينات المنتجة. يعرض الجدول 6.IV مواقع نطاقات الامتصاص وتخصيصاتها [167].



الشكل 11.IV: طيف الأشعة تحت الحمراء لمتعدد كلوريد الفينيل النقي

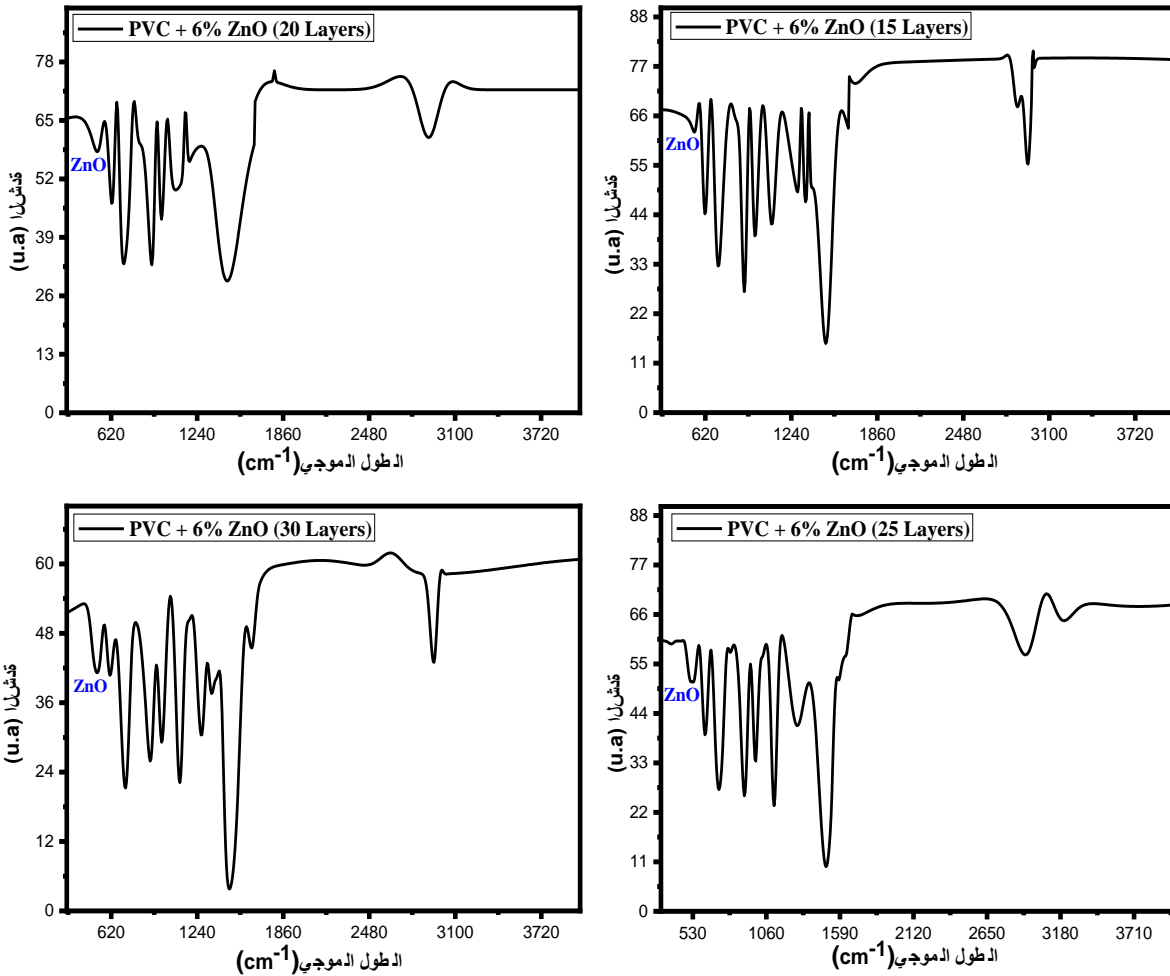
الجدول 6.IV: نطاقات الأشعة تحت الحمراء لمتعدد كلوريد الفينيل النقي

العدد الموجي (cm^{-1})	618-820	911-980	1100-1480	2824-2948
وضع وتخصيص الاهتزاز	Élongation C-Cl	Déformation des CH ₂	Déformation des CH	Élongation des CH ₂

أ- أطياف الأشعة تحت الحمراء لأفلام متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببثورات ZnO النانوية بنسبة 6% مع إيداع طبقات مختلفة (15، 20، 25 و30 طبقة):

يوضح الشكل 12.IV طيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات النانوية PVC/6% ZnO مع أعداد مختلفة من الطبقات المحضرة بطريقة الطرد المركزي (Spin Coating). بالإضافة إلى النطاقات الملحوظة على طيف الأشعة تحت الحمراء لمتعدد كلوريد الفينيل هناك نطاق امتصاص يمكن أن ينسب إلى خاصية وضع الاهتزاز المميزة لـ ZnO [157، 165، 168] حيث:

- بالنسبة للعينة رقم 01 (15 طبقة): نطاق امتصاص عند الموضع 537 cm^{-1}
- بالنسبة للعينة رقم 02 (20 طبقة): نطاق امتصاص عند الموضع 520 cm^{-1}
- بالنسبة للعينة رقم 03 (25 طبقة): نطاق امتصاص عند الموضع 524 cm^{-1}
- بالنسبة للعينة رقم 04 (30 طبقة): نطاق امتصاص عند الموضع 520 cm^{-1}



الشكل 12.IV: طيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات النانوية PVC/6% ZnO مع عدد مختلف من الطبقات.

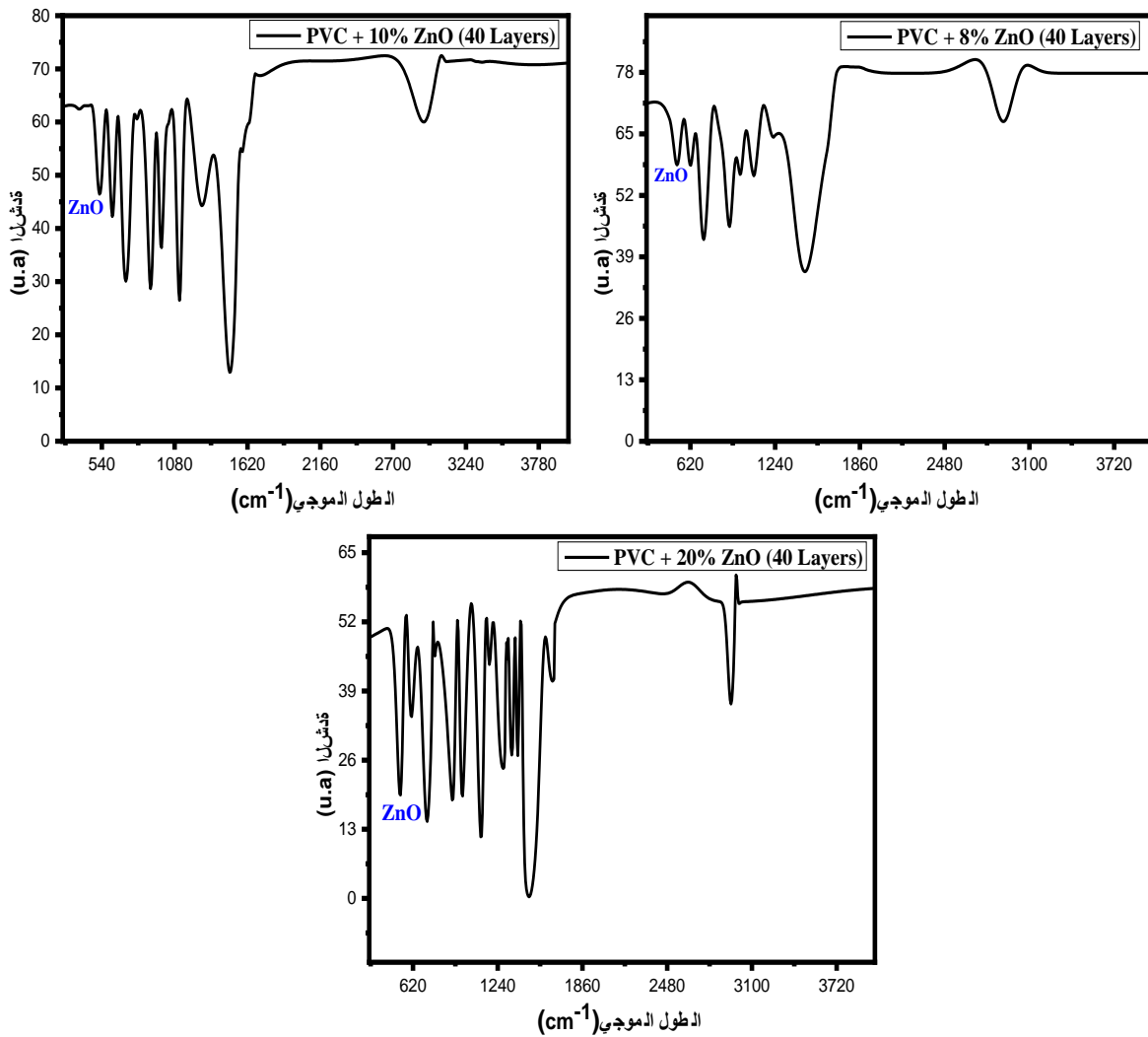
ب- أطيف الأشعة تحت الحمراء للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و 10% و 20%) مع إيداع 40 طبقة:

يوضح الشكل 13.IV طيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات النانوية PVC / ZnO بمعدلات تطعيم مختلفة مع إيداع 40 طبقة والتي تم تحضيرها بطريقة الطرد المركزي (Spin Coating). بالإضافة إلى النطاقات الملحوظة على طيف الأشعة تحت الحمراء لمتعدد كلوريد الفينيل هناك نطاق امتصاص يمكن أن ينسب إلى خاصية وضع الاهتزاز المميزة لـ ZnO [157، 165، 168] حيث:

- بالنسبة للعينة رقم 01 (PVC+8%ZnO): نطاق امتصاص عند الموضع 520.17 cm^{-1}

- بالنسبة للعينة رقم 02 (PVC+10%ZnO): نطاق امتصاص في الموضع 520.67 cm^{-1}

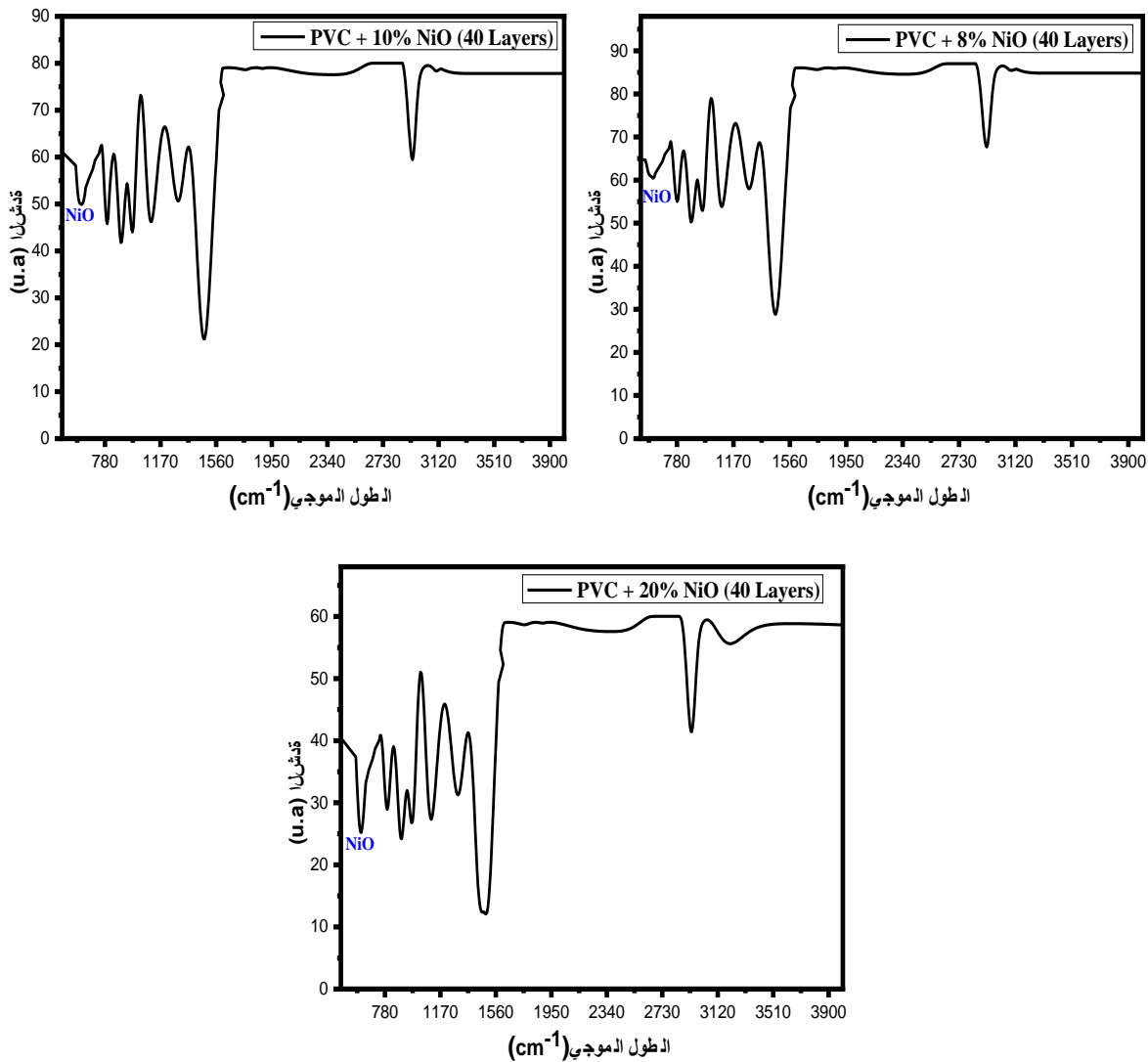
- بالنسبة للعينة رقم 03 (PVC+20%ZnO): نطاق امتصاص عند الموضع 527.32 cm^{-1}



الشكل 13.IV: طيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات النانوية PVC / ZnO مع نسب مختلفة من التطعيم.

ت- أطيف الأشعة تحت الحمراء للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات NiO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و 10% و 20%) مع إيداع 40 طبقة:

يوضح الشكل 14.IV طيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات النانوية NiO/PVC بمعدلات تطعيم مختلفة مع إيداع 40 طبقة والتي تم تحضيرها بطريقة الطرد المركزي (Spin Coating). بالإضافة إلى النطاقات الملحوظة على طيف الأشعة تحت الحمراء لمتعدد كلوريد الفينيل هناك نطاق امتصاص بين 610 إلى 617 cm^{-1} يمكن أن ينسب إلى خاصية وضع الاهتزاز المميزة لـ NiO [169].



الشكل 14.IV: طيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات النانوية NiO/PVC مع نسب مختلفة من التطعيم.

نلاحظ أيضاً في هذه الأطياف زيادة في وضوح نطاق الامتصاص لـ ZnO و NiO مع زيادة في عدد الطبقات المودعة (تحسن في البنية البلورية مع زيادة عدد الطبقات كما تطرقنا اليه سابقاً) و نسبة التطعيم. تؤكد هذه النتيجة دمج بلورات ZnO و NiO في مصفوفة (طبقة رقيقة) الـ PVC.

IV.3. الخصائص البصرية:

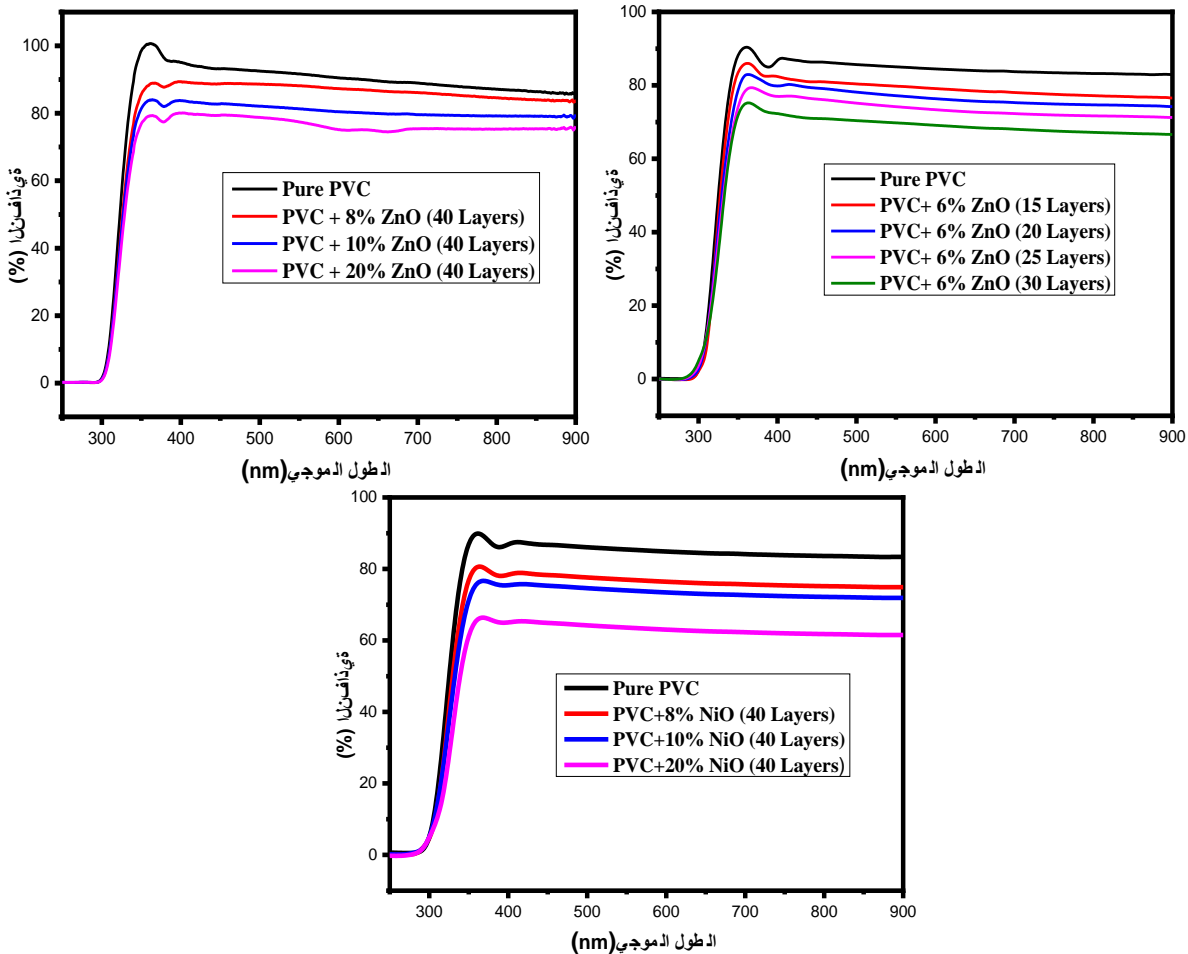
IV.1.3. النفاذية:

يوضح الشكل 15.IV التباين في النفاذية كدالة لطول الموجة للعينات المحضرة بأعداد مختلفة من الطبقات والمطعمة بنسب مختلفة بـ ZnO و NiO.

على الرغم من أن المظهر العام للأطياف متطابق، إلا أنها تتكون من منطقتين:

✓ منطقة ذات شفافية عالية تقع بين 400 و 900 نانومتر، قيمة الإرسال حوالي 65 إلى 87%، حيث نلاحظ في هذه المنطقة انخفاض في النفاذية مع زيادة في عدد الطبقات (زيادة السمك) ونسبة التطعيم.

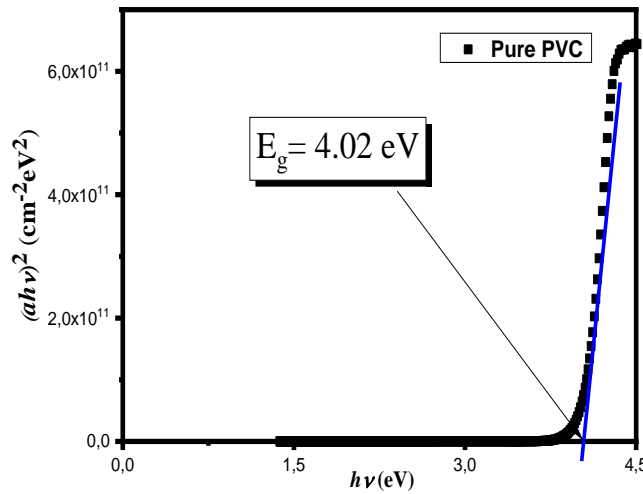
✓ منطقة امتصاص عالية تتوافق مع الامتصاص الأساسي ($\lambda < 400$ نانومتر). حيث نلاحظ زيادة في الامتصاص مع زيادة عدد الطبقات ونسبة لتطعيم، ويرجع هذا الامتصاص إلى الانتقال الإلكتروني بين النطاقات. يستخدم الاختلاف في الإرسال في هذه المنطقة لتحديد عرض فجوة النطاق (الحزمة الممنوعة) [170].



الشكل 15.IV: تغير النفاذية كدالة لطول الموجة للعينات المعدة.

1.1.3. IV تحديد عرض النطاق الممنوع (الحزمة الممنوعة):

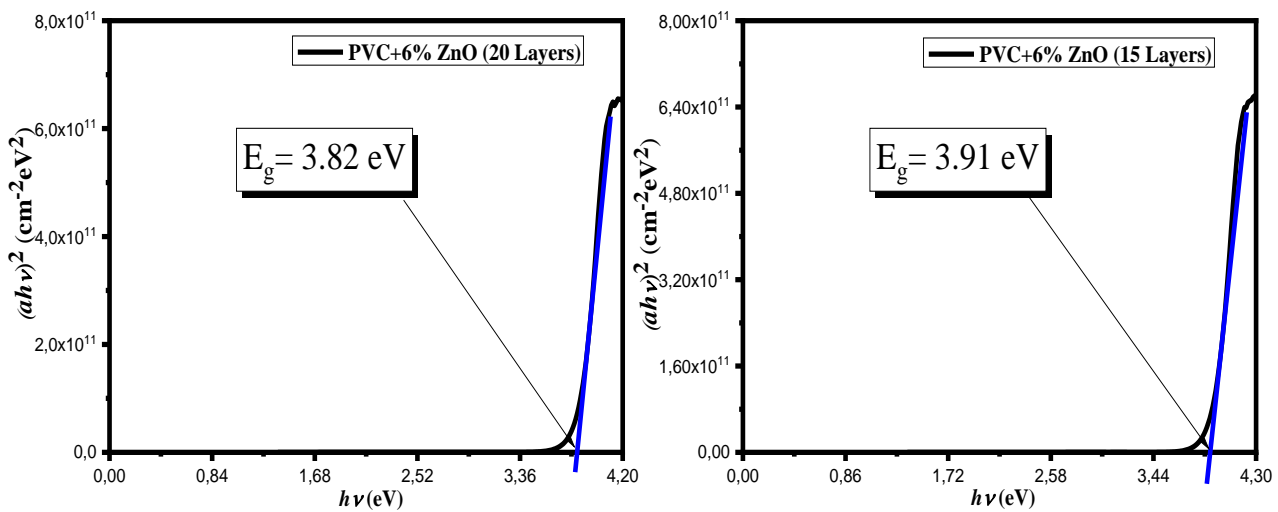
يوضح الشكل 16.IV تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ كدالة لـ $(h\nu)$ لفيلم من PVC النقي.



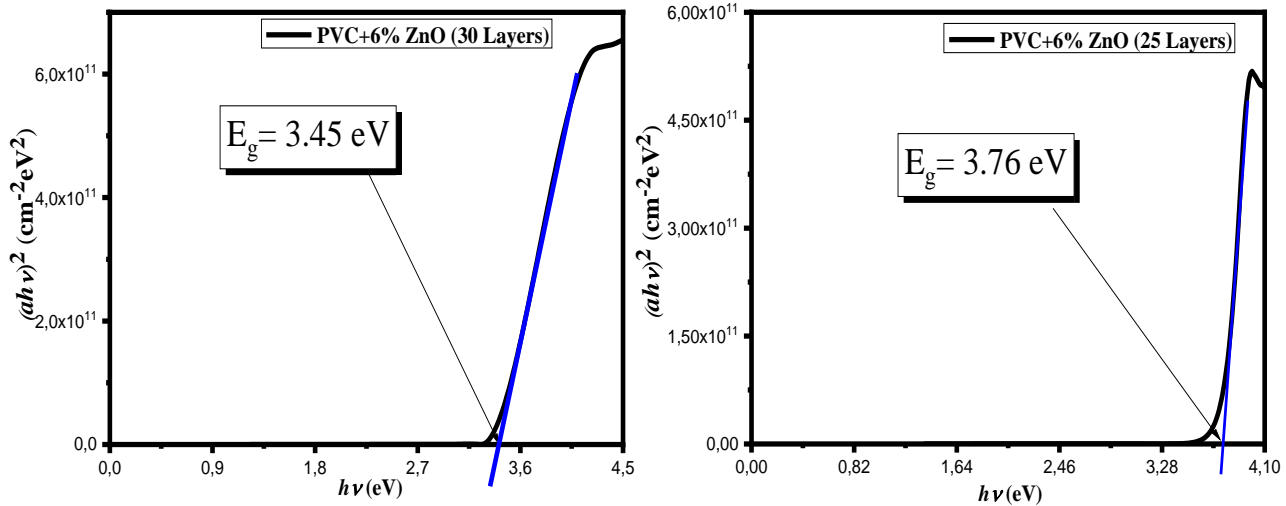
الشكل 16.IV: تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ كدالة لـ $(h\nu)$ لفيلم من PVC النقي.

أ- بالنسبة لأفلام متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO النانوية بنسبة 6% مع إيداع طبقات مختلفة (15، 20، 25 و 30 طبقة):

يوضح الشكل 17.IV المنحنى $(\alpha h\nu)^2$ كدالة لـ $(h\nu)$ لفيلم PVC المطعم ببلورات ZnO النانوية بنسبة 6% وذلك بعدد مختلف من الطبقات (15، 20، 25 و 30 طبقة). أعطى تحديد الحزمة الممنوعة لبلورات ZnO قيمة تتراوح بين 3.45 إلى 3.91 eV وهي أعلى من تلك الموجودة في بلورة ZnO الضخمة ($E_g = 3.37$ eV). ان الانخفاض في قيمة الحزمة الممنوعة مع زيادة عدد الطبقات راجع الى تحسن البنية البلورية للأغشية الرقيقة وبالتالي انخفاض في العيوب البلورية [171].



الشكل 17.IV: منحنى $(\alpha h\nu)^2$ كدالة لـ $(h\nu)$ للعينات المحضرة بعدد مختلف من الطبقات (15 و 20 و 25 و 30 طبقة) والمطعمة بنسبة 6%.



الشكل 17.IV (مكرر): منحني $(\alpha hv)^2$ كدالة لـ (hv) للعينات المحضرة بعدد مختلف من الطبقات (15 و 20 و 25 و 30 طبقة) والمطعمة بنسبة 6%.

• حساب سمك الطبقات الرقيقة:

السمة الأساسية للطبقة الرقيقة هي سمكها الصغير وبالتالي فإن الخصائص الفيزيائية للطبقة الرقيقة وخاصة خصائص النقل تعتمد بشدة على السمك، لذلك سيكون من المهم معرفة ذلك بأكبر قدر ممكن من الدقة.

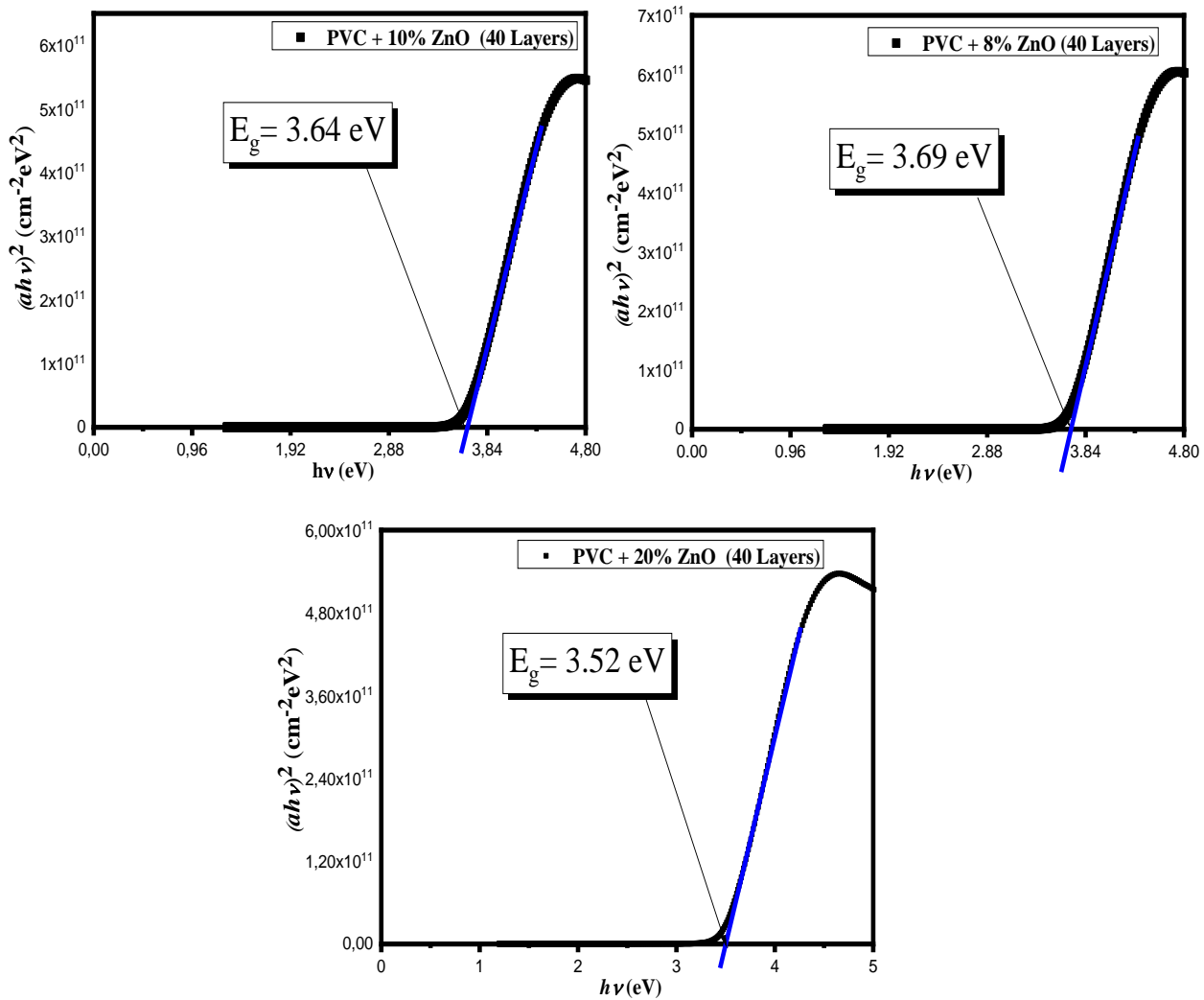
تم تحديد سمك الطبقات الرقيقة من طيف النفاذية، باستخدام برنامج "Fit" [172] الذي يسمح بتغيير عدد معين من الثوابت، مثل السمك، معامل الانكسار والحزمة الممنوعة. يعطي الجدول 7.IV نتائج سمك طبقاتنا الرقيقة، حيث نلاحظ زيادة في سمك العينات مع زيادة في عدد الطبقات المودعة.

الجدول 7.IV: نتائج سمك الطبقات المحضرة.

PVC+6%ZnO	PVC+6%ZnO	PVC+6%ZnO	PVC+6%ZnO	PVC	
(30 طبقة)	(25 طبقة)	(20 طبقة)	(15 طبقة)	النقي	
220.7	182.1	146.3	133.5	109.4	سمك الطبقات (nm)

ب- بالنسبة للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و10% و20%) مع إيداع 40 طبقة:

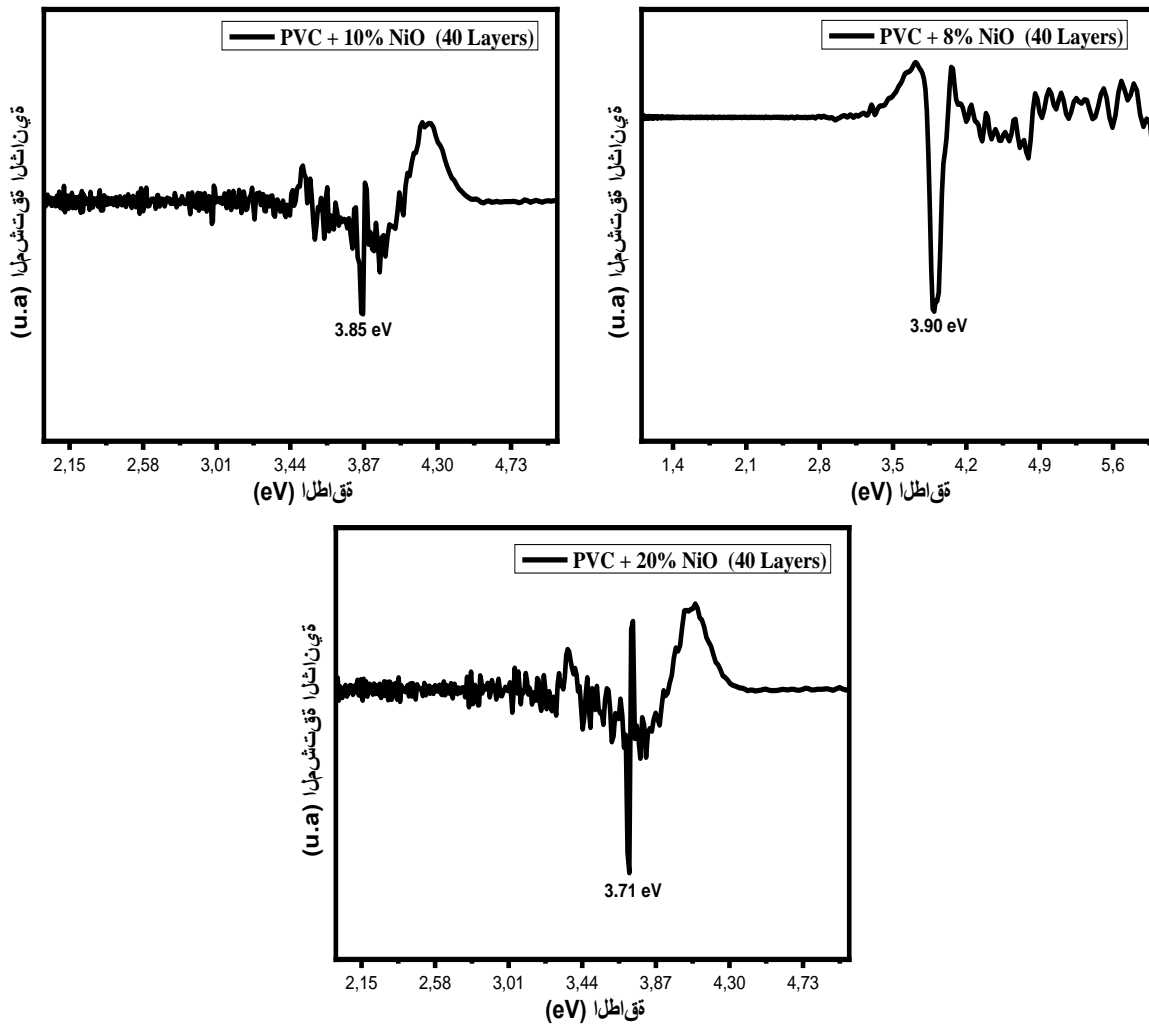
يوضح الشكل 18.IV المنحنى $(\alpha h\nu)^2$ كدالة لـ $(h\nu)$ لفيلم PVC المطعم ببلورات ZnO النانوية وذلك بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و10% و20%) مع إيداع 40 طبقة، أعطى تحديد الحزمة الممنوعة لبلورات ZnO قيمة تتراوح بين 3.52 eV إلى 3.69 eV وهي أعلى من تلك الموجودة في بلورة ZnO الضخمة ($E_g = 3.37$ eV).



الشكل 18.IV: منحنى $(\alpha h\nu)^2$ كدالة لـ $(h\nu)$ للعينات المحضرة بمعدلات تطعيم مختلفة.

ت- بالنسبة للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات NiO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و10% و20%) مع إيداع 40 طبقة:

الحزمة الممنوعة للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات NiO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و10% و20%) مع إيداع 40 طبقة، تحدد بطريقة المشتقة الثانية. أعطى تحديد الحزمة الممنوعة لبلورات NiO قيمة تتراوح بين 3.71 eV إلى 3.90 eV كما هو موضح في الشكل 19.IV، وهي أعلى من تلك الموجودة في بلورة NiO الضخمة ($E_g = 3.6$ eV).

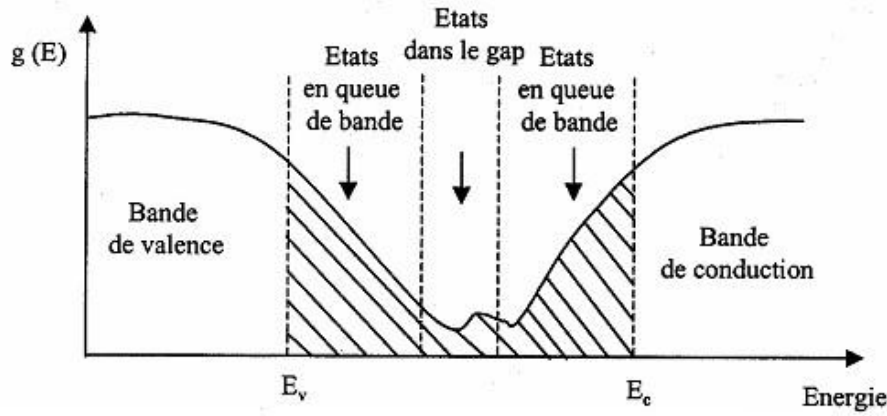


الشكل 19.IV: الحزمة الممنوعة لأغشية متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات NiO لمعدلات تطعيم مختلفة مع إيداع 40 طبقة.

❖ نلاحظ زيادة في طاقة الحزمة ΔE_g بالنسبة لجميع العينات المحضرة تتراوح بين 0.30 eV و 0.54 eV، ترجع هذه الزيادة إلى الحجم الصغير جدًا للبلورات التي تسببت في ظاهرة الحصر الكمومي وتزيد من طاقة فجوة أنصاف النواقل [173].

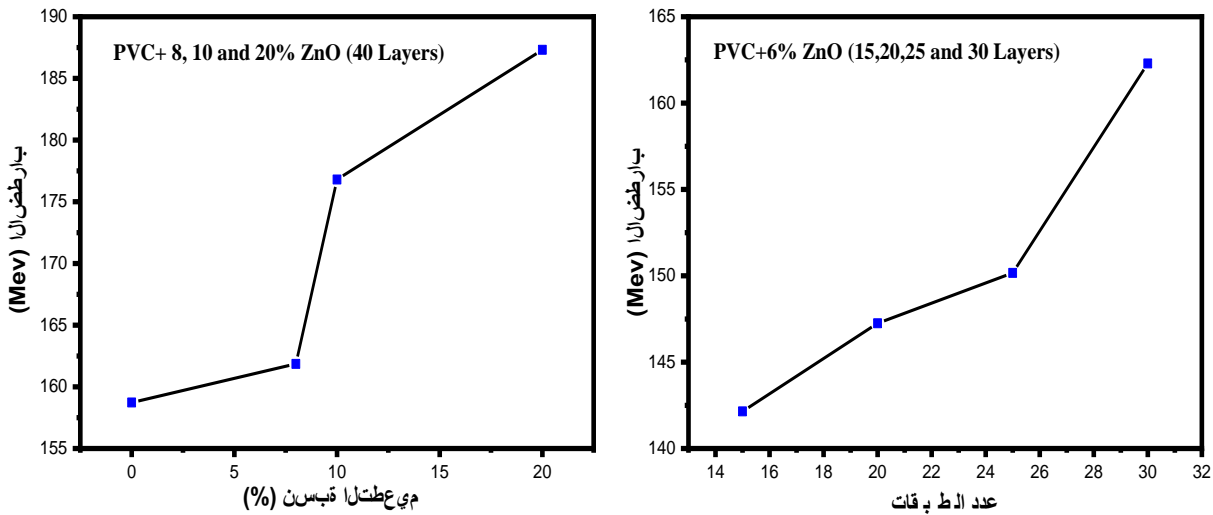
IV. 2.1.3. الاضطراب (طاقة اورباخ):

يمكن للذرات التي تصل إلى الركيزة أن تلتصق بنقطة هبوطها. وبالتالي، فإن الذرات في شبكة الفيلم بشكل عام ليست في وضع مثالي، وبالتالي ظهور اختلافات في عرض رابطة Zn-O أو Ni-O وفي هذه الحالة، قد تختفي حواف المنطقة الممنوعة في حالة الشبكات البلورية والمحددة بواسطة E_c و E_v . نلاحظ ما يسمى بالحالات المحلية المتكونة في ذبول النطاق عند حدود المنطقة الممنوعة والتي تقع بين منطقة التكافؤ والتوصيل. بالنسبة للطاقات الأكبر من E_c وأقل من E_v ، هناك حالات ممتدة (الشكل 20.IV).

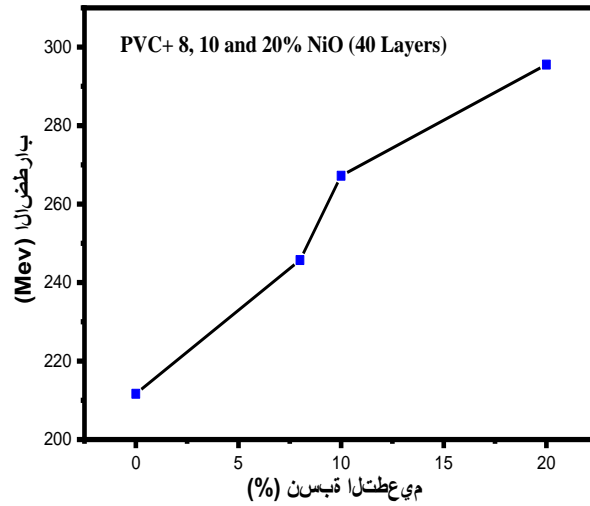


الشكل 20.IV: دالة توزيع حالات الطاقة في النطاقات.

الشكل 21.IV يبين اختلاف اضطراب العينات المحضرة وفقاً لعدد الطبقات المودعة ووفقاً لنسبة التطعيم، حيث نلاحظ مع زيادة عدد الطبقات وزيادة نسبة التطعيم، هناك زيادة في الاضطراب.

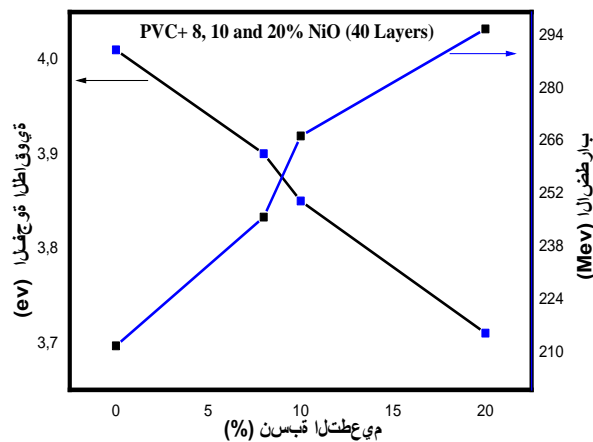
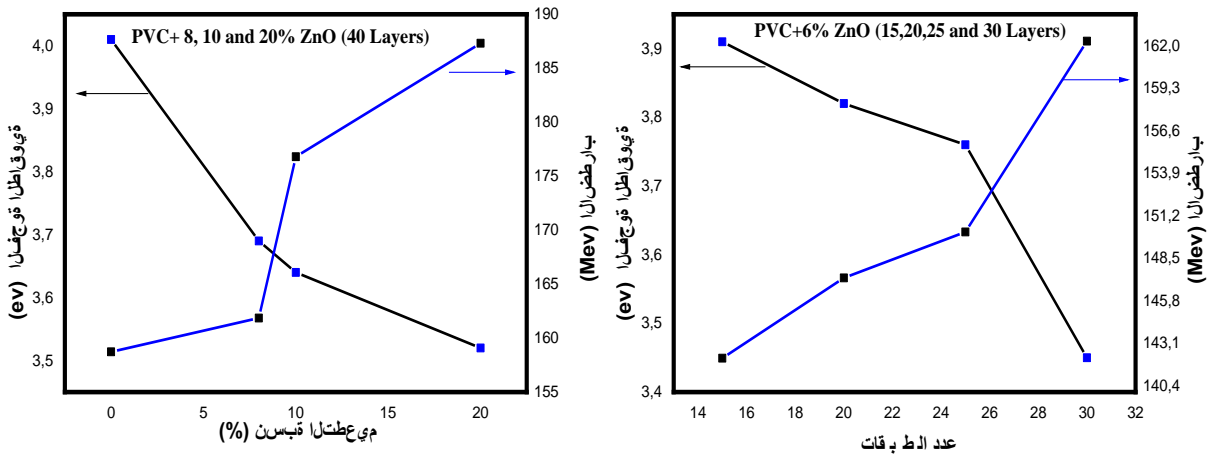


الشكل 21.IV: اختلاف الاضطراب للعينات المحضرة.



الشكل 21.IV (مكرر): اختلاف الاضطراب للعينات المحضرة.

في الشكل 22.IV نقدم مقارنة بين الاختلافات في الحزمة الممنوعة وطاقة اورياخ للطبقات الرقيقة المحضرة. بشكل عام، نلاحظ أن قيم الحزمة الممنوعة وطاقة اورياخ مختلفتان بشكل عكسي، وهذا بسبب ادخال ذرات المطعمات (ZnO , NiO) في شبكة متعدد كلوريد الفينيل [174].



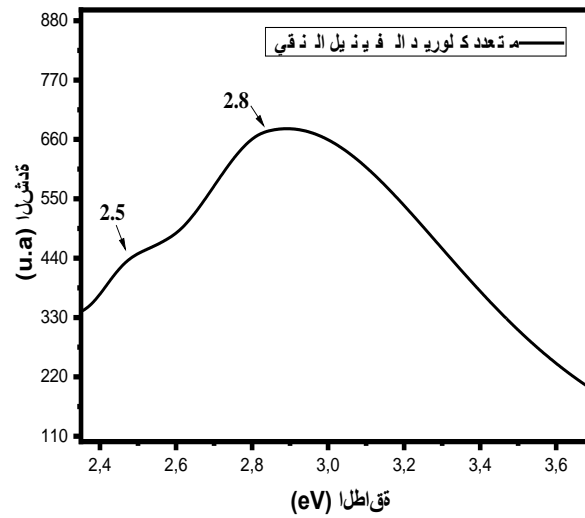
الشكل 22.IV: مقارنة بين قيم الحزمة الممنوعة وقيم طاقة اورياخ.

IV. 2.3. التلألؤ الضوئي :

يمكن استخدام التلألؤ الضوئي لدراسة تكوين عصابات الطاقة للمواد الصلبة وكذلك مستويات الشوائب.

أ- طيف التلألؤ الضوئي من فيلم PVC النقي

يوضح الشكل 23.IV طيف التلألؤ الضوئي لغشاء PVC تم الحصول عليه بطريقة الطرد المركزي (Spin-Coating). هناك نطاق تلالؤ واسع يتمحور حول 2.8 eV ونطاق آخر منخفض الكثافة جدًا يتمحور حول 2.5 eV. وبالتالي فإن PVC باعث للضوء الأزرق [175-177]. وينسب هذا التلألؤ إلى إعادة التركيب الإشعاعي للأكسيتونات في المواد العضوية.



الشكل 23.IV: طيف التلألؤ الضوئي للـ PVC النقي.

ب- طيف التلألؤ الضوئي لأفلام متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببثورات ZnO النانوية بنسبة 6% مع إيداع طبقات مختلفة (15، 20، 25 و 30 طبقة):

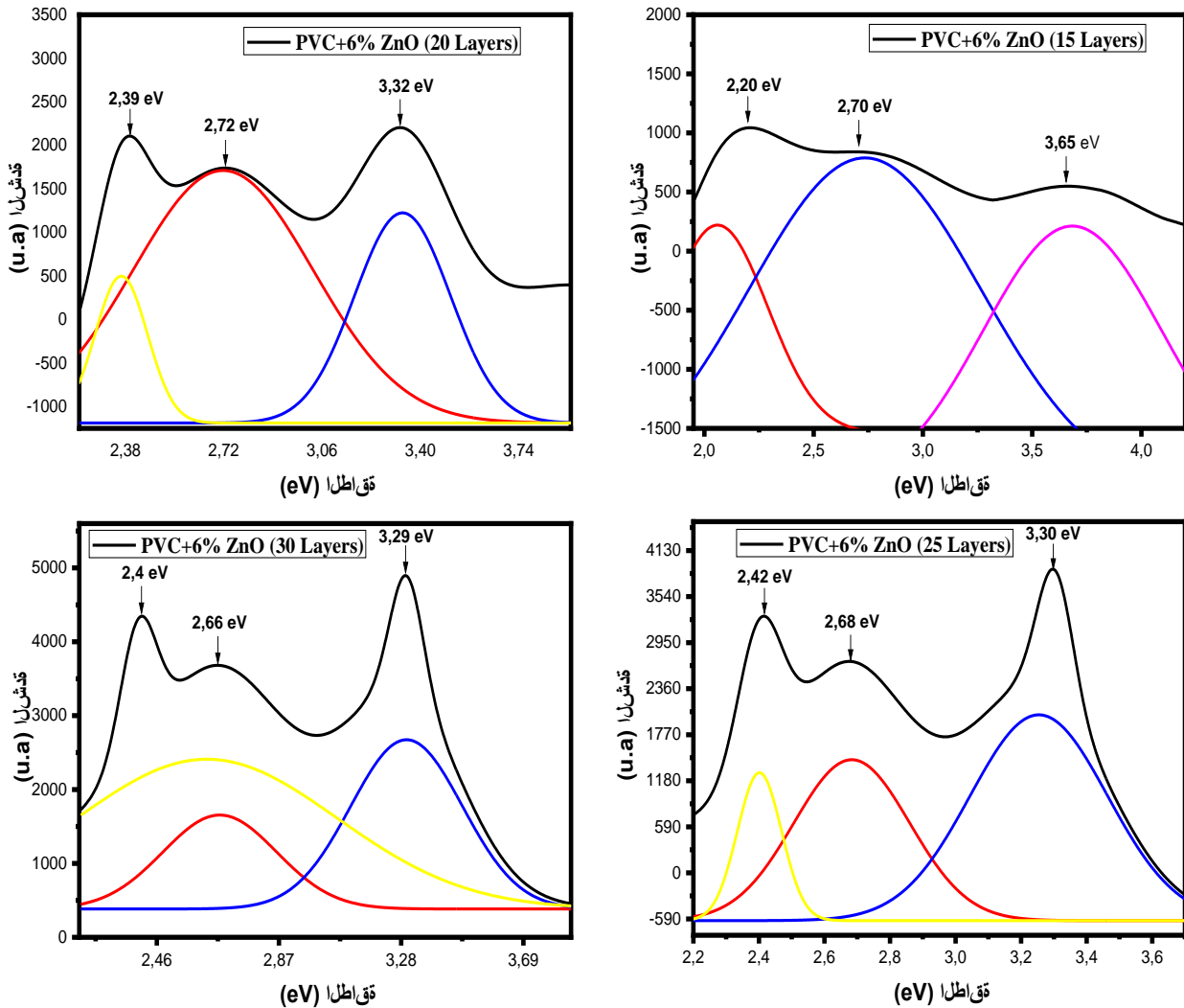
يمثل الشكل 24.IV طيف التلألؤ الضوئي للمركب النانوي (PVC/6% ZnO) مع عدد مختلف من الطبقات المودعة. حيث نلاحظ:

- بالنسبة للعينة رقم 01 (15 طبقة): نلاحظ شريطي انبعاث في المجال المرئي (انبعاث أخضر عند 2.20eV وآخر أزرق عند 2.70 eV) وتلألؤ في الأشعة فوق البنفسجية (3.65 eV) حيث أن شريطي الأشعة فوق البنفسجية والخضراء أكثر كثافة من الشريط الأزرق.
- بالنسبة للعينة رقم 02 (20 طبقة): نلاحظ شريطي انبعاث في المجال المرئي (انبعاث أخضر عند 2.39eV وآخر أزرق عند 2.72 eV) وتلألؤ في الأشعة فوق البنفسجية (3.32 eV) حيث أن شريطي الأشعة فوق البنفسجية والخضراء أكثر كثافة من الشريط الأزرق.

- بالنسبة للعينة رقم 03 (25 طبقة): نلاحظ شريطي انبعاث في المجال المرئي (انبعاث أخضر عند 2.42eV وآخر أزرق عند 2.68 eV) وتلألؤ في الأشعة فوق البنفسجية (3.30 eV) حيث أن شريطي الأشعة فوق البنفسجية والخضراء أكثر كثافة من الشريط الأزرق.

- بالنسبة للعينة رقم 04 (30 طبقة): نلاحظ شريطي انبعاث في المجال المرئي (انبعاث أخضر عند 2.4eV وآخر أزرق عند 2.66 eV) وتلألؤ في الأشعة فوق البنفسجية (3.29 eV) حيث أن شريطي الأشعة فوق البنفسجية والخضراء أكثر كثافة من الشريط الأزرق.

هناك أيضًا زيادة في شدة نطاقات الانبعاثات في المجال المرئي والأشعة فوق البنفسجية، مع زيادة عدد الطبقات المودعة [178]. تعتمد كفاءة انبعاث الأشعة فوق البنفسجية بشكل أساسي على الجودة البلورية، عندما تزداد هذه الأخيرة تزداد كثافة الأكسيتونات الحرة أيضا و هو ما يتوافق مع انبعاث أشعة فوق بنفسجية أقوى [150].

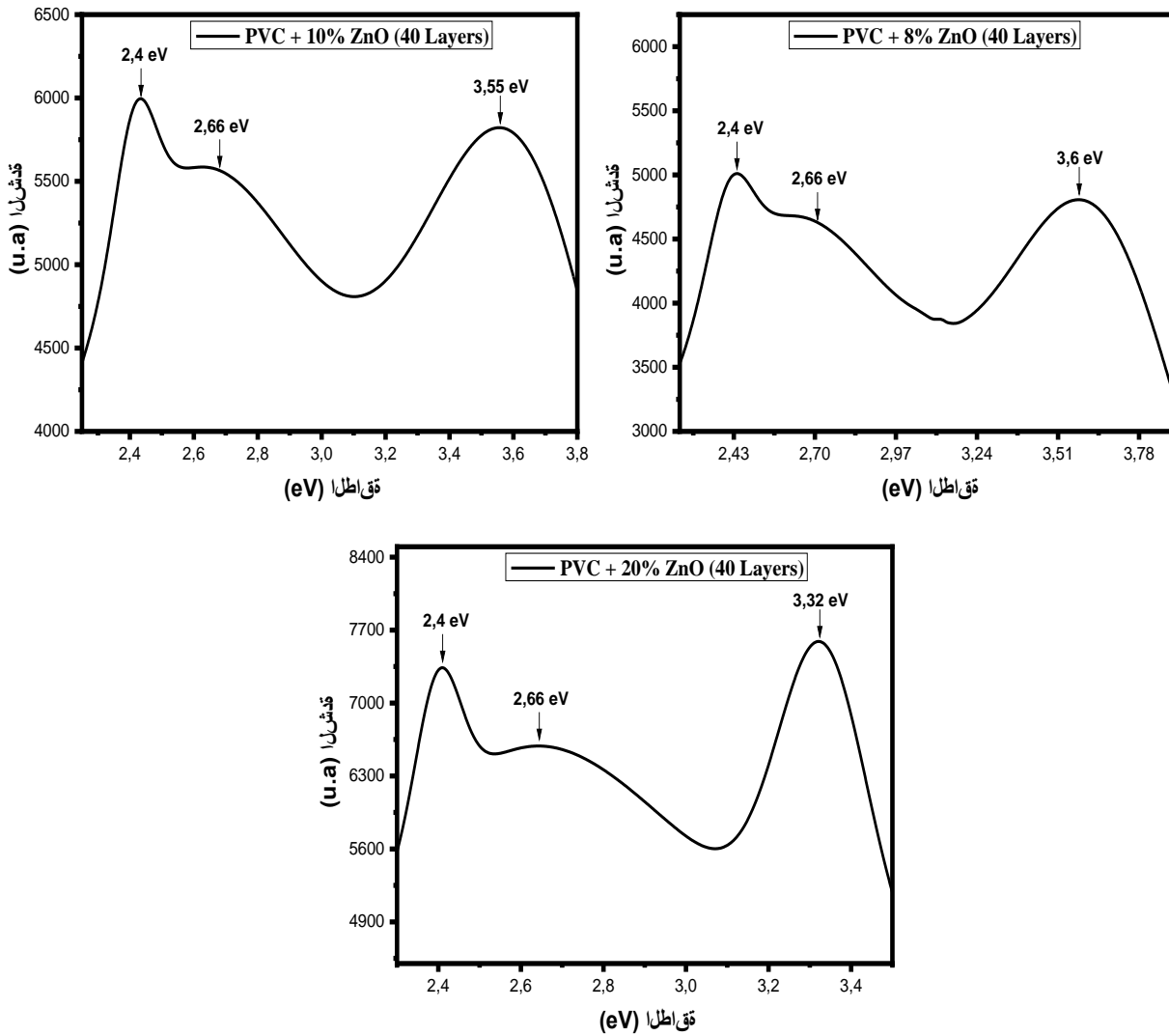


الشكل 24.IV: طيف التلألؤ الضوئي للمركب النانوي (PVC/6% ZnO) مع عدد مختلف من الطبقات.

ت- طيف التلألؤ الضوئي للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و10% و20%) مع إيداع 40 طبقة:

يوضح الشكل 25.IV طيف اللمعان الضوئي لغشاء PVC المطعم ببلورات ZnO النانوية بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و10% و20%) مع إيداع 40 طبقة والتي تم الحصول عليها بطريقة الطرد المركزي، حيث نلاحظ شريطي انبعاث في النطاق المرئي: انبعاث أخضر عند 2.4 eV وآخر أزرق عند 2.66 eV، وتلألؤ في الأشعة فوق البنفسجية يتراوح بين 3.32 و 3.6 eV. حيث أن شريطي الأشعة فوق البنفسجية والأخضر أكثر كثافة من الشريط الأزرق.

هناك أيضاً زيادة في شدة نطاقات الانبعاثات في النطاق المرئي والأشعة فوق البنفسجية، مع زيادة نسبة التطعيم.

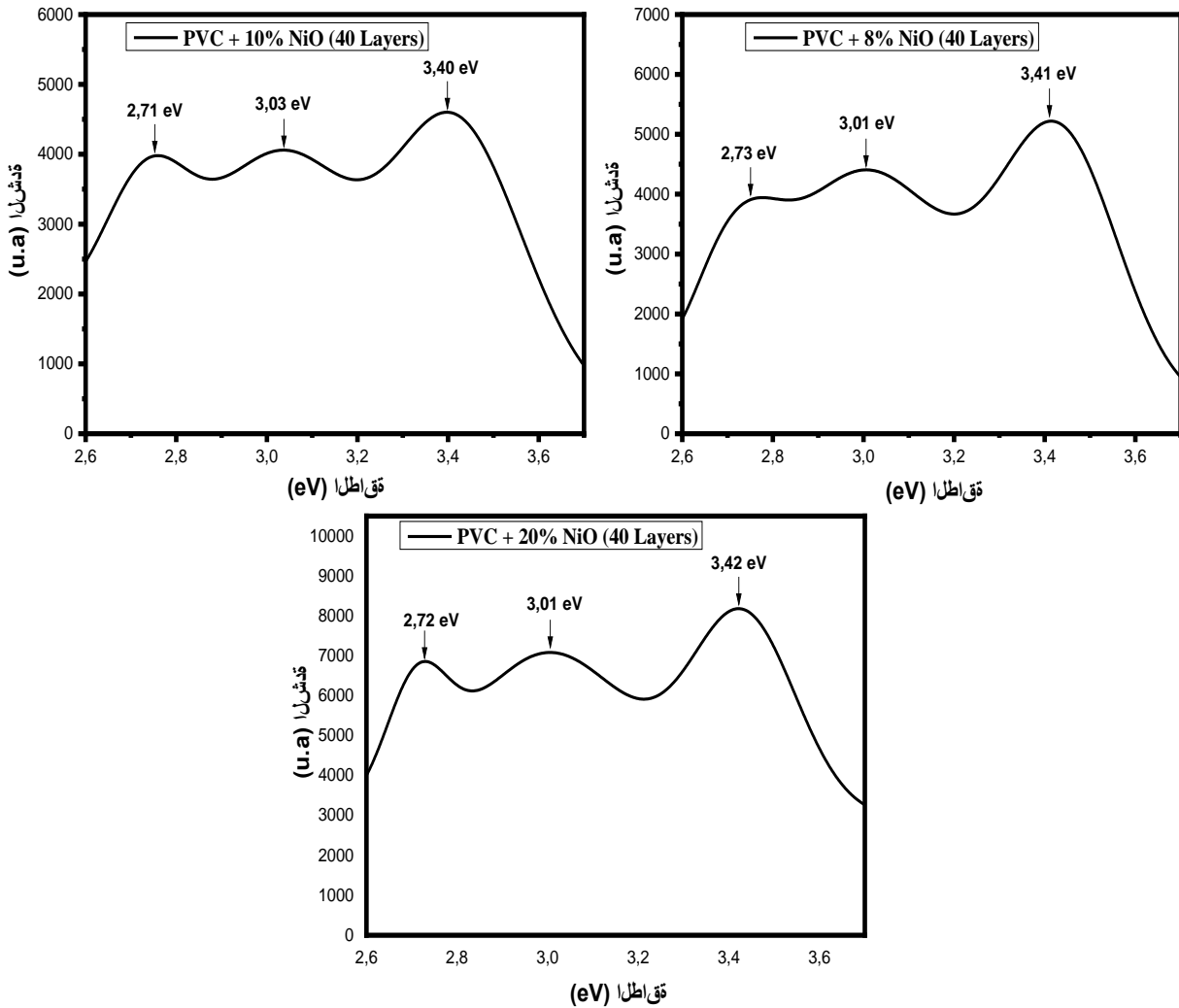


الشكل 25.IV: أطيف التلألؤ الضوئي لغشاء متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO النانوية بنسب مختلفة من التطعيم مع إيداع 40 طبقة.

ث- طيف التلألؤ الضوئي للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات NiO بمعدلات تطعيم مختلفة (8% و10% و20%) مع إيداع 40 طبقة:

يوضح الشكل 26.IV طيف اللمعان الضوئي لغشاء PVC المطعم ببلورات NiO النانوية بمعدلات تطعيم مختلفة مع إيداع 40 طبقة والتي تم الحصول عليها بطريقة الطرد المركزي، حيث نلاحظ شريطي انبعاث في النطاق المرئي: انبعاث أزرق يتراوح بين 2.71 و 2.73 eV وآخر بنفسجي يتراوح بين 3,01 و 3,03 eV، وتلألؤ في الأشعة فوق البنفسجية يتراوح بين 3.40 و 3.42 eV.

هناك أيضاً زيادة في شدة نطاقات الانبعاثات في النطاق المرئي والأشعة فوق البنفسجية، مع زيادة نسبة التطعيم.



الشكل 26.IV: أطيف التلألؤ الضوئي لغشاء متعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات NiO النانوية بنسب مختلفة من التطعيم مع إيداع 40 طبقة.

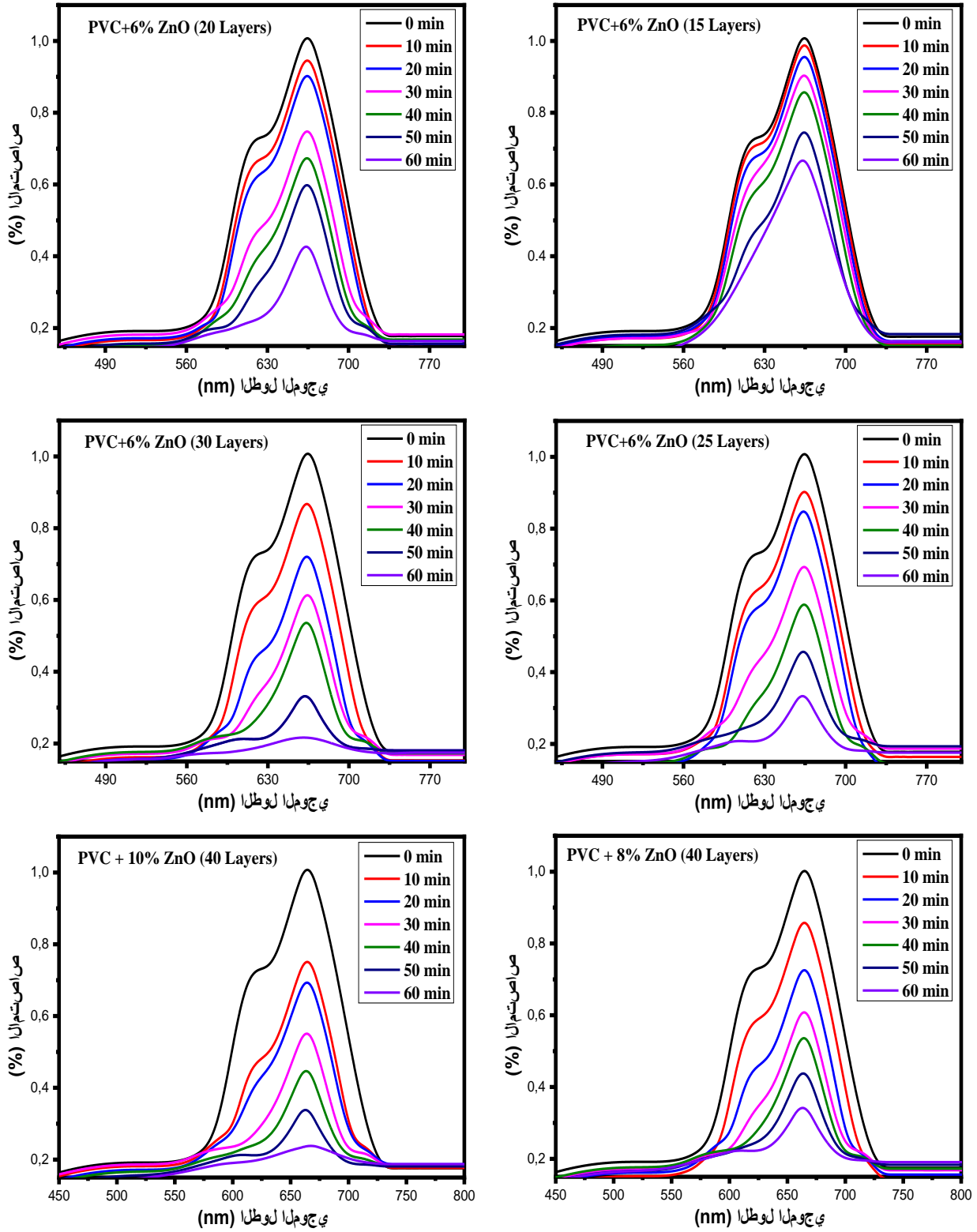
يمكن اعتبار طيف التلألؤ الضوئي تراكمًا لانبعاث الأشعة فوق البنفسجية الضيقة نسبيًا وانبعاث مرئي آخر كبير جدًا. ينسب معظم المؤلفين إعادة التركيب الإشعاعي للتلألؤ فوق البنفسجي للأكسيتونات من مستويات الأكسيتونات القريبة من مستويات التوصيل [179، 180]. حاول العديد من المؤلفين تحديد نوع العيوب المسؤولة عن التلألؤ المرئي [181-185]. حيث تنسب غالبية الدراسات هذا التلألؤ إلى إعادة تركيب حاملات الشحنة المحاصرين بفراغات الأكسجين (Vo). أوضحت دراسة أخرى أجراها Dijken et al [186] إلى أن سطوع البلورات النانوية ZnO أو NiO في المجال المرئي تتم من خلال عمليتين محتملتين: إعادة تركيب إلكترون من نطاق التوصيل مع ثقب ذو مستوى عميق أو إعادة تركيب إلكترون ذو مستوى عميق مع ثقب في نطاق التكافؤ.

IV. 3.3. التحفيز الضوئي :

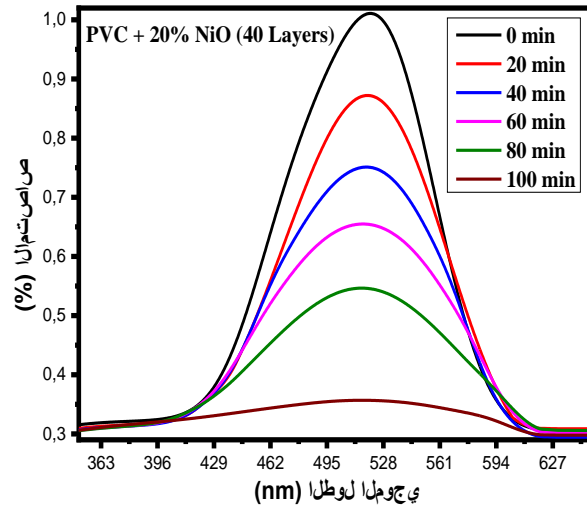
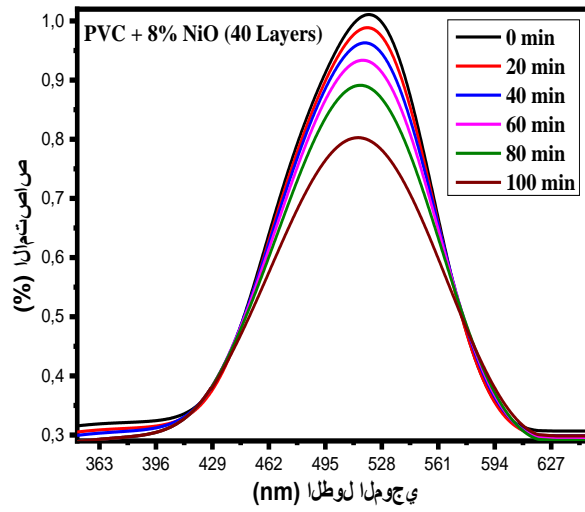
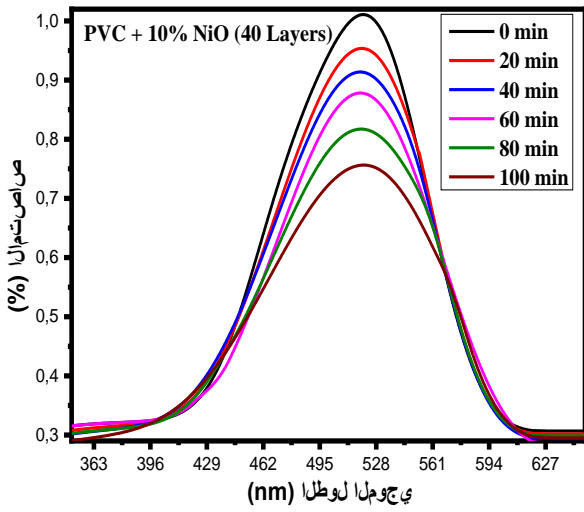
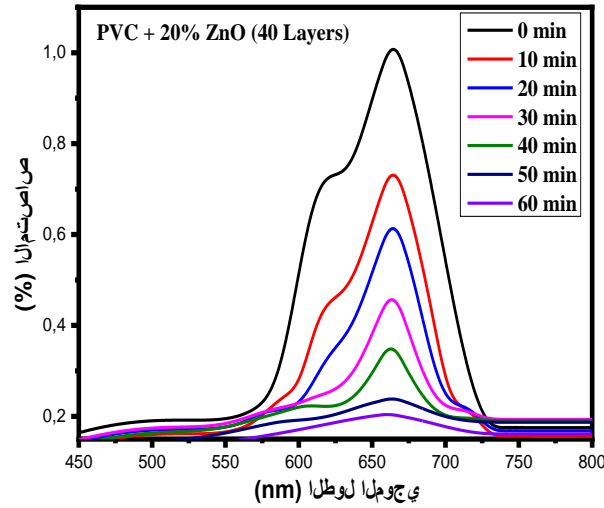
تمت دراسة نشاط التحفيز الضوئي عن طريق تحلل صبغة أزرق الميثيلين وأحمر الميثيل في وجود مركبات نانوية ZnO / PVC و NiO / PVC. يوضح الشكل IV.27 تطور أطراف الامتصاص المرئي للأشعة فوق البنفسجية لمحلولي أزرق الميثيلين وأحمر الميثيل في وجود الطبقات الرقيقة المحضرة مع عدد مختلف من الطبقات المودعة (15، 20، 25، 30 طبقة) و نسب مختلفة من التطعيم (8%، 10%، 20%). تم قياس كمية التحلل في الصبغتين بالكثافة النسبية لأطراف الأشعة فوق البنفسجية. بعد كل 10 دقائق من القياس بالنسبة لأزرق الميثيلين و20 دقيقة بالنسبة لأحمر الميثيل.

بالنسبة لصبغة أزرق الميثيلين لوحظ أن ذروة الامتصاص القصوى عند 664 نانومتر تتناقص باستمرار في وجود المحفز على أساس مركبات نانوية ZnO / PVC، ويزداد هذا النقص مع زيادة عدد الطبقات المودعة، وكذلك مع زيادة نسبة التطعيم مما يشير إلى انحلال أزرق الميثيلين.

أما بالنسبة لصبغة أحمر الميثيل لوحظ أن ذروة الامتصاص القصوى عند 520 نانومتر تتناقص باستمرار في وجود المحفز على أساس مركبات نانوية NiO / PVC، ويزداد هذا النقص مع زيادة نسبة التطعيم مما يشير إلى انحلال أحمر الميثيل.

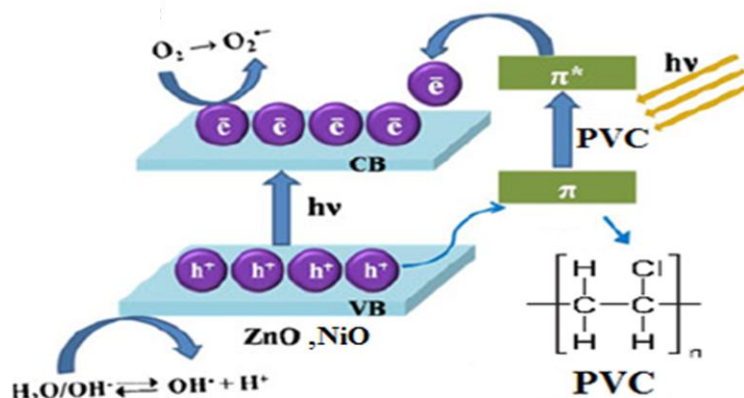


الشكل 27.IV : تطور أطراف الامتصاص المرئي للأشعة فوق البنفسجية لمحلولي أزرق الميثيلين وأحمر الميثيل في وجود الطبقات الرقيقة المحضرة مع عدد مختلف من الطبقات المودعة (15 ، 20 ، 25 و 30 طبقة) و نسب مختلفة من التطعيم (8%,10%,20%)



الشكل 27.IV (مكرر) : تطور أطياف الامتصاص المرئي للأشعة فوق البنفسجية لمحلولي أزرق الميثيلين وأحمر الميثيل في وجود الطبقات الرقيقة المحضرة مع عدد مختلف من الطبقات المودعة (15 ، 20 ، 25 ، و 30 طبقة) و نسب مختلفة من التطعيم (8%,10%,20%).

❖ آلية التحفيز الضوئي:



الشكل 28.IV: بنية نموذجية للتحفيز الضوئي.

تحت الإضاءة الساطعة، تمتص المركبات النانوية ZnO/PVC و NiO/PVC الضوء و تحول الإلكترونات المثارة ضوئياً e^- من المدار π^* لـ PVC إلى نطاق التوصيل CB لـ ZnO(NiO)، و هذا أثناء تكوين ثقب h^+ عن طريق نقل الإلكترون من نطاق التكافؤ VB لـ ZnO(NiO) إلى المدار π لـ PVC.

تؤدي هذه الظاهرة إلى التأثير التآزري بين المواد النانوية PVC و ZnO(NiO)، ويتم نقل الإلكترونات المتولدة إلى سطح المركبات النانوية ثم تتفاعل الإلكترونات مع الأكسجين الجزيئي لإنتاج جذور الأكسيد الفائق $O_2^{\bullet-}$.

في نفس الوقت يمكن أن يتفاعل الثقب h^+ المتولد في نطاق التكافؤ لـ ZnO(NiO) مع OH^- أو H_2O لتوليد OH^\bullet .

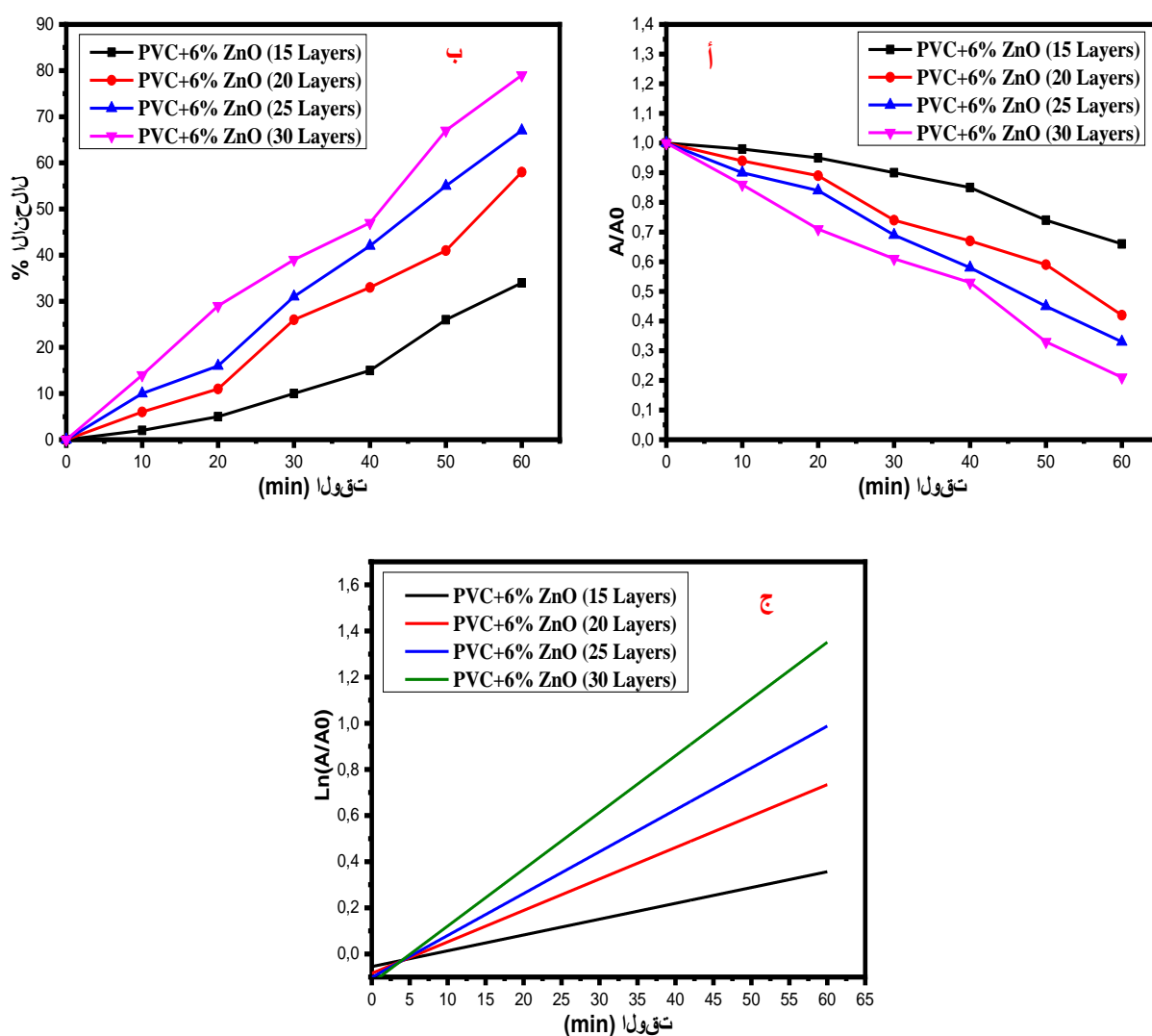
قبل كل شيء، تحت الإضاءة الساطعة يعتبر نقل الإلكترونات من PVC إلى نطاق التوصيل لـ ZnO(NiO) أمر بالغ الأهمية لتعزيز تكوين جذور $O_2^{\bullet-}$ شديدة التفاعل وجذور الهيدروكسيل OH^\bullet المسؤولة عن تحلل صبغة أزرق الميثيلين وأحمر الميثيل [187].

في حالة المركبات النانوية ZnO/PVC و NiO/PVC يمكن أن ينتج النشاط التحفيزي الضوئي تحت الضوء عن فصل عالي الكفاءة للأزواج $e^- - h^+$ الضوئية التي تشجع على تكوين جذور أوكسي oxyradicaux ($O_2^{\bullet-}$, OH^\bullet) وهذا الأخير يساهم في تحلل صبغة أزرق الميثيلين و أحمر الميثيل على سطح المركبات النانوية.

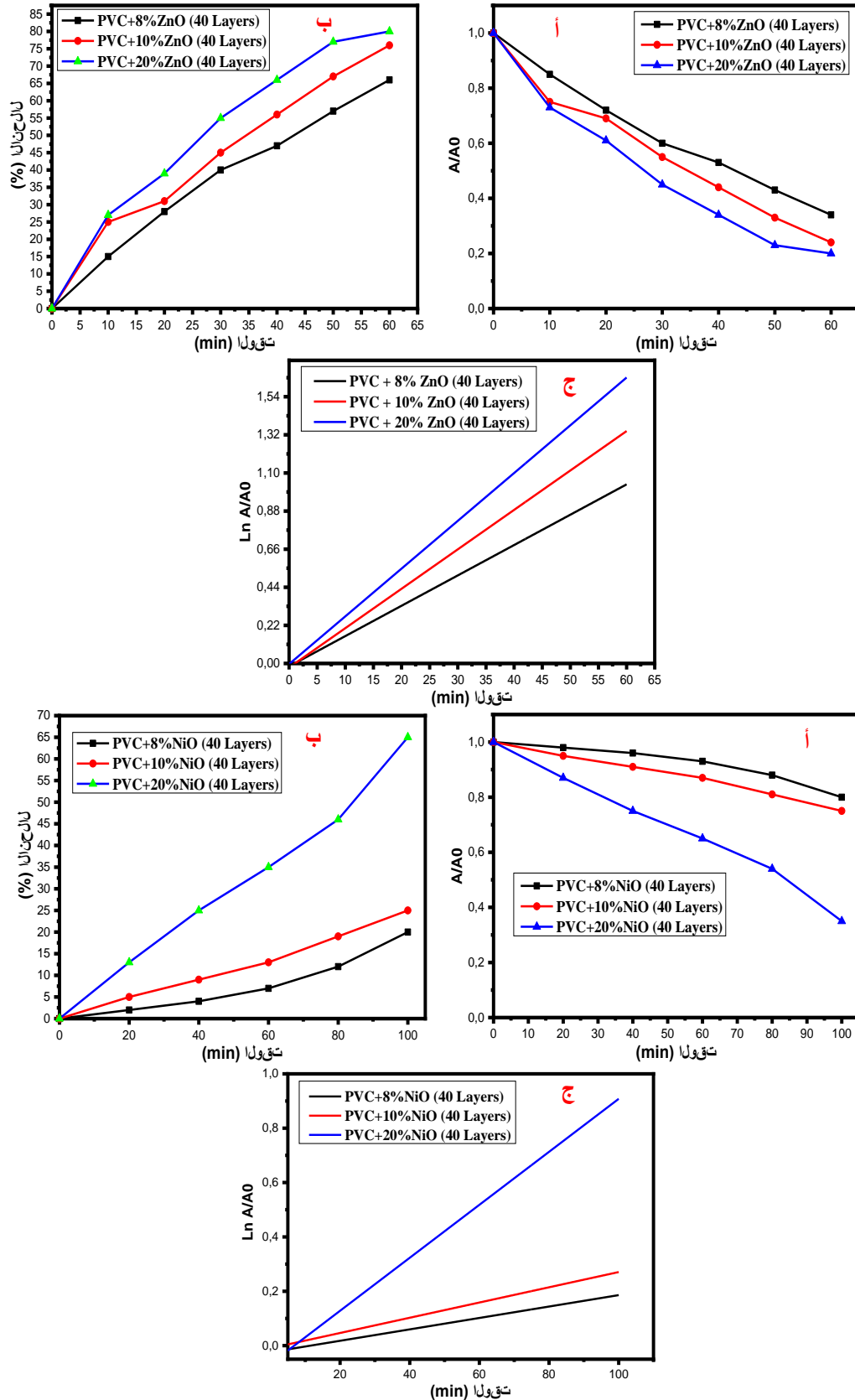
يمثل الشكل 29.IV تباين (A / A_0) كدالة للوقت، والتدهور التحفيزي الضوئي لمحلول أزرق الميثيلين واحمر الميثيل، وحركية تحلل أزرق الميثيلين واحمر الميثيل في وجود المحفز الضوئي NiO / PVC و ZnO / PVC .

نلاحظ أن هناك انخفاض في نسبة A / A_0 لمحلول أزرق الميثيلين وكذلك أحمر الميثيل مع زيادة التحلل في وجود محفز ZnO / PVC و NiO / PVC ، يوضح هذا الاختلاف انخفاضًا كبيرًا في نسبة A / A_0 لتركيزات المحفز المختلفة كدالة للتعرض للإشعاع الزمني.

يعطي تباين $\ln(A / A_0)$ كدالة لوقت التعرض للأشعة منحنيات خطية.



الشكل 29.IV: (أ) اختلاف (A / A_0) كدالة للوقت ، (ب) التحلل التحفيزي في وجود طبقات رقيقة (ZnO / PVC) ، (ج) حركيات تدهور الصبغة في وجود المحفز الضوئي (ZnO / PVC) و (NiO / PVC) كدالة لوقت التعرض للإشعاع.



الشكل IV. 29 (مكرر): (أ) اختلاف (A / A0) كدالة للوقت ، (ب) التحلل التحفيزي في وجود طبقات رقيقة (ZnO / PVC) ، (ج) حركيات تدهور الصبغة في وجود المحفز الضوئي (NiO / PVC) و (ZnO / PVC) كدالة لوقت التعرض للإشعاع.

الجدول 8.IV: الثابت K لأزرق الميثيلين واحمر الميثيل لمختلف العينات المحضرة

System	K (min ⁻¹)
MB +(PVC+6% ZnO) (15 Layers)	0,006
MB +(PVC+6% ZnO) (20 Layers)	0,013
MB +(PVC+6% ZnO) (25 Layers)	0,018
MB +(PVC+6% ZnO) (30 Layers)	0,024
MB +(PVC+8% ZnO) (40 Layers)	0.017
MB +(PVC+10% ZnO) (40 Layers)	0.022
MB +(PVC+20% ZnO) (40 Layers)	0.027
MR +(PVC+8%NiO) (40 Layers)	0.0021
MR +(PVC+10%NiO) (40 Layers)	0.0028
MR +(PVC+20%NiO) (40 Layers)	0.0098

- يتم الحصول على أفضل كفاءة للتحفيز الضوئي من خلال تغير شبه كامل للون محلول ازرق الميثيلين (79%) بعد فترة تشعيع تبلغ 60 دقيقة، وذلك لعينة مكونة من 30 طبقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعمة بنسبة 6% من أكسيد الزنك. يتبع تفاعل التحلل الضوئي لـ MB حركية من الدرجة الأولى مع ثابت السرعة $k = 0.024 \text{ min}^{-1}$.
- يتم الحصول على أفضل كفاءة للتحفيز الضوئي من خلال تغير شبه كامل للون محلول ازرق الميثيلين (80%) بعد فترة تشعيع تبلغ 60 دقيقة، وذلك لعينة من متعدد كلوريد الفينيل المطعمة بنسبة 20% من أكسيد الزنك مع إيداع 40 طبقة. يتبع تفاعل التحلل الضوئي لـ MB حركية من الدرجة الأولى مع ثابت السرعة $k = 0.027 \text{ min}^{-1}$.
- يتم الحصول على أفضل كفاءة للتحفيز الضوئي من خلال تغير اللون لمحلول احمر الميثيل (65%) بعد فترة تشعيع تبلغ 100 دقيقة، وذلك لعينة من متعدد كلوريد الفينيل المطعمة بنسبة 20% من أكسيد النيكل مع إيداع 40 طبقة. يتبع تفاعل التحلل الضوئي لـ MR حركية من الدرجة الأولى مع ثابت السرعة $k = 0.0098 \text{ min}^{-1}$.

IV. 4. خاتمة:

تمت دراسة الخصائص البنيوية لمجموعة العينات المحضرة، حيث كشفت المعاينة بواسطة حيود الأشعة السينية بالنسبة لعينات متعدد كلوريد الفينيل المطعمة بنسبة 6% من أكسيد الزنك ذات 15 و20 و25 طبقة عن غياب قمم حيود الأشعة السينية وهذا راجع الى الكمية الصغيرة لبلورات ZnO والسلك الرقيق للطبقات، في حين كشف عكس ذلك للعينة ذات 30 طبقة حيث لاحظنا وجود عدة قمم مميزة للبنية wurtzite لـ ZnO.

أما بالنسبة لعينات متعدد كلوريد الفينيل المطعمة ببلورات نانوية ZnO و NiO بنسب مختلفة من التطعيم مع إيداع 40 طبقة، فقد كشفت المعاينة بواسطة حيود الأشعة السينية عن دمج البلورات النانوية ZnO و NiO في مصفوفة متعدد كلوريد الفينيل وهذا من خلال اظهر قمم محددة لأنصاف النواقل هذه على الاطيف.

كشفت مطيافية رامان والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء عن دمج البلورات النانوية في مصفوفة البوليمر، وقد ظهرت أوضاع اهتزاز خاصة بـ ZnO و NiO.

جعلت الخصائص البصرية عن طريق النفاذية والتألق الضوئي من الممكن تسليط الضوء على آثار الحصر الكمي الناجم عن صغر حجم بلورات أنصاف النواقل. تؤدي هذه التأثيرات الى تحول خصائصها البصرية نحو طاقات عالية.

كشفت أطيف النفاذية لجميع العينات عن انخفاض في هذه الأخيرة مع زيادة عدد الطبقات المودعة ونسبة التطعيم، وكذلك وجود امتصاص عالي يرجع الى الانتقال الالكتروني بين النطاقات. ان الزيادة في طاقة الحزمة ΔE_g بالنسبة لجميع العينات المحضرة ترجع الى الحجم الصغير جدا للبلورات التي تنسب الى ظاهرة الحصر الكمي، وتشير الزيادة في قيم طاقة أورباخ الى ادخال ذرات المطعمات في شبكة متعدد كلوريد الفينيل وهذا ما يفسر انخفاض قيم الحزمة الممنوعة E_g ، أي يوجد تناسب عكسي بينهما.

كشفت أطيف التألق الضوئي للأفلام المطعمة ببلورات نانوية ZnO عن تألق فوق بنفسجي وأخضر قوي ينسب الى العيوب البنيوية لأكسيد الزنك. كما كشفت بالنسبة للأفلام المطعمة ببلورات نانوية NiO عن مجموعة واسعة من التألق ينتشر من المرئي الى القريب من الأشعة فوق البنفسجية.

تمت دراسة نشاط التحفيز الضوئي عن طريق تحلل صبغة أزرق الميثيلين وأحمر الميثيل في وجود مركبات نانوية ZnO/PVC و NiO/PVC. تم الحصول على أفضل كفاءة للتحفيز الضوئي من خلال تغير لون محلول أزرق الميثيلين بنسبة تقارب 80% بعد فترة تشيع بلغت 60 دقيقة وهذا للعينات ZnO/PVC المكونة من 30 طبقة وكذلك المطعمة بنسبة 20%. في حين تم الحصول على كفاءة للتحفيز الضوئي من خلال تغير لون أحمر الميثيل بنسبة 65% بعد فترة تشيع بلغت 100 دقيقة وهذا للعيونة NiO/PVC المطعمة بنسبة 20%.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

اهتمنا في هذا العمل بتطوير الخصائص البنيوية والبصرية للبلورات النانوية لأكسيد الزنك وأكسيد النيكل المنتشرة في مصفوفة متعدد كلوريد الفينيل على شكل غشاء رقيق، وهذا راجع الى أفاقها الواعدة لأنها توفر خصائص بصرية غير مسبقة.

لقد درسنا تأثير عدد الطبقات المودعة ونسبة التطعيم من النوع n والنوع p على الخصائص البنيوية والبصرية وأنشطة التحفيز الضوئي. تم ترسيب الاغشية الرقيقة بواسطة طريقة الطرد المركزي على ركائز زجاجية نظيفة، وقد تم تحضير المطعومات (NiO،ZnO) مسبقا عن طريق الطحن الميكانيكي وتم دمجها في متعدد كلوريد الفينيل في حالته السائلة.

● المعاينة بواسطة حيود الأشعة السينية:

- بالنسبة للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المشبع ببلورات ZnO بنسبة 6% مع طبقات مختلفة وفي حالة 15، 20، 25 طبقة لا يظهر بوضوح وجود قمم الحيود. من ناحية أخرى في حالة 30 طبقة نلاحظ وجود عدة قمم تشهد على دمج بلورات ZnO ذات البنية Wurtzite في أفلام PVC.

- بالنسبة للأغشية الرقيقة من متعدد كلوريد الفينيل المطعم بواسطة بلورات ZnO و NiO وبنسب مختلفة (8%، 10%، 20%) نلاحظ وجود عدة قمم تشهد على دمج بلورات ZnO و NiO ذات البنية Wurtzite (سداسية) و NaCl (مكعبة) على التوالي في أغشية PVC.

- يتراوح حجم البلورات في الحالات السابقة بين 12 الى 32 نانومتر

- ان طريقة الطرد المركزي ترتبط ارتباطا وثيقا بعدد الطبقات المودعة وبنسبة التطعيم.

● كشفت المعاينة بواسطة رامان الطيفي للحالات المدروسة عن الخطوط الإضافية منخفضة الشدة التي تميز مرحلة Wurtzite لـ ZnO و NaCl لـ NiO في مصفوفة المضيف PVC وتسلط الضوء على الجودة البلورية الجيدة (كثافة عيوب منخفضة) للبلورات النانوية.

- أكدت المعاينة بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء FTIR لمركبات (ZnO/PVC) و (NiO/PVC) عن وجود قمم مميزة لاهتزاز رابطة Zn-O و Ni-O.
- أظهر التحليل الطيفي للنفذية البصرية في جميع الحالات عن انتقال ضوئي يتراوح بين 65% الى 87% في المنطقة المرئية من الطيف. تتراوح قيم الفاصل الطاقي Eg المحددة من أطيف الارسال للأفلام المودعة على الزجاج بين 3.45-3.91 eV بالنسبة لـ ZnO/PVC و 3.71-3.90 eV بالنسبة لـ NiO/PVC.
- كشفت أطيف اللمعان الضوئي للأغشية الرقيقة لمتعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات ZnO النانوية وبالنسبة للعينات ذات 15، 20، 25 و 30 طبقة والمطعمة بنسب مختلفة (8%، 10%، 20%) عن لمعان أخضر قوي. أما بالنسبة للأغشية الرقيقة لمتعدد كلوريد الفينيل المطعم ببلورات NiO النانوية فتم الكشف عن مجموعة واسعة من التألؤ ينتشر من المرئي الى القريب من الاشعة فوق البنفسجية.
- ان دراسة نشاط التحفيز الضوئي عن طريق تحلل صبغة أزرق الميثيلين وأحمر الميثيل في وجود المركبات النانوية (ZnO/PVC) و (NiO/PVC) أعطت كفاءة بلغت 80% بعد 60 دقيقة و 65% بعد 100 دقيقة على التوالي.
- ان لعدد الطبقات المودعة ونسبة التطعيم ونوعه (n أو p) دور كبير في كفاءة التحفيز الضوئي حيث كلما زادت عدد الطبقات المودعة ونسبة التطعيم زادت نسبة كفاءة التحفيز الضوئي.

المراجع

المراجع

- [1] S. Pons, thèse de doctorat d'état, Université Joseph Fourier, Grenoble I (2002).
- [2] P.M. Kasmaier et R. Hoffmann, Journal. Am. Chem. Soc, 1994,116,9684.
- [3] A. Moliton, Collection technique et scientifique des télécommunications, Springer (2003) ISBN : 2-287-00504-8.
- [4] B. Said, Thèse de Doctorat, Université de Biskra,Algérie, (2012).
- [5] A. Alivisatos, Science ,1996,271,933.
- [6] J. Garnier, Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et métiers metz paris, (2009).
- [7] B. Soffer, B. Mc Farland, Applied physics letters ,1967,10,266.
- [8] H. Kaczmarek, J. Kowalonek, D. Oldak, Polym Degrad Stab,2003,79,231.
- [9] J. Dumont et J. Guignard, Le PVC et ses applications,1996,19.
- [10] K. Endo, Prog Polym Sci, 2002,27,2021.
- [11] Y. Shabana, G. Wang , Acta Mech, 2013,224,1213.
- [12] J. Choi, H. Shin, S. Yang, M. Cho, Compos Struct,2015,119,365.
- [13] C. Duval et R. Duval, Dictionnaire de la chimie et de ses applications, Technique et documentation ,Paris(1978),ISBN 10 : 2852060264.
- [14] B. Nassima, Thèse de Magister, Université de Constantine,Algérie, (2012).
- [15] G.Korotcenkov, Materials Science and Engineering B,2007,139,1.
- [16] C. TROPIS,Thèse de Doctorat, Université Toulouse III – Paul Sabatier, (2009).
- [17] P. Menini, Micro et nanotechnologies/Microélectronique,Université Paul Sabatier - Toulouse III, (2011).
- [18] Y. Qian, F. Ye, J. Xu, Z. Gao Le, J. Electrochem. Sci.,2012, 7,10063.
- [19] A.I.Ekimov, A.A.Onushchenko , JETP Lett,1981,34,345.
- [20] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature,1985,318,162.

- [21] M.Vert, Y. Doi, K.H.Hellwich, M. Hess, P. Hodge, P. Kubisa, M. Rinaudo, F. Schué, Pure and Applied Chemistry, 2012,84, 377.
- [22] M. Wautelet, Techniques de l'ingénieur - RE,2004, 19.
- [23] X.Wang, Q. Li , J.Xie, Z.Jin, J.Wang, Y.Li, K. Jiang, and S. Fan., Nano Letters,2009,9,3137.
- [24] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun, Nanocomposite science and technology, Wiley, 2003.
- [25] R. Boston, Z. Schnepf, Y. Nemoto, Y. Sakka, S. R. Hall, Science,2014, 344,623.
- [26] R. Boulkroune, Thèse de Magister, Université de Constantine,Algérie, (2008).
- [27] A. Roanet, G. Pichlin, C. Roucan, E. Snoech, C. Monty. Academic publishers, Dordrecht, Netherlands series E: Applied science,1994,260, 85.
- [28] H. Heinrich, J.C. Valmalette, L. Lemaire, analysis 24, (1996).
- [29] M.Lahmani, C. Brechignac, Ph. Houdy, les nanosciences, Nanomatériaux et nanochimie, Paris,Belin,2006,2.
- [30] H. J. Richter, J. Phys. D: Appl.Phys,1999, 32, R147-R148.
- [31] G.D.Watkins, journal off crystal growth,159,338.
- [32] V.Albe, C.jouanin, D.Bertho, journal of crystal growth,1998, 184-185, 388.
- [33] Y.Kayaunuma, Solid state comm,1985,59, 405 .
- [34] R. W .Siegel, Kluwer academic publishers, Dovercht, Netherlands series E,1994,233, 509.
- [35] G. HODES, Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films, Marcel Dekker, Inc. , New York, P. 36-39, 42-45 (2002), ISBN: 9780824708511.
- [36] P. Kiréev, La physique des semi-conducteurs, Editions Mir – Moscou, (1975).
- [37] A.A. Lipovskii, E.V. Kolobkova, V.D. Petrikov, J. crystal growth ,1998,184/185, 365 .
- [38] M.A. Chamarow, V. Voliotis, R. Grousson, P. Lavallard, T. Gacoin, G. Counio, J.P. Boilot, R. Cases, J. Crystal Growth,1996, 159, 853.

- [39] M.Chamarro, C.Gourdon, P.Lavallard,1996 ,53(3),1336.
- [40] R. H. Kodama, A.E. Nash, F. E. Spada, and A.E., G.C. Hadjipanayis and R.W. Siegel (eds.), Kluwer Academic Publishers, 1994,101.
- [41] N. TOUKA, Thèse de Doctorat, Université de Constantine,Algérie,(2017).
- [42] E. T. Voiles, L. S. Chumbley, Y. Han and M. Akinc: Journal of the American Ceramic Society,1994, 77, 3273.
- [43] Z. Qiao ,Y. Xie, Y. Qian and Y. Zhu, Materials Chemistry and Physics,2000, 62 ,88.
- [44] H.M. Manasevit and W. I. Simpson: J. Electrochem. Soc,1971,118,644.
- [45] E. Fournier, MC Gill «Coagulation, Flocculation et Sédimentation, Filtration», University and EPFL, Mars 2008.
- [46] S. Hingorani, V. Pillai, P. Kumar, M.S. Multani, D.O. Shah, Materials Research Bulletin,1993, 28, 1303.
- [47] د.جمال الرفاعي، د.فارس السويلم، كتاب البوليمرات تركيبها و خصائصها ،معهد بحوث البترول وكمياويات، المملكة العربية السعودية، 2011
- [48] O. Okay ,H. Javaherian ,I.Capek.,Polymer,1995, 36,2413.
- [49] E. Reynaud ,T.Jouen, C.Gauthier, G.Vigier, J.Varlet,Polymer,2001, 42, 8759.
- [50] F. Yang, G.L. Nelson, Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91, 3844.
- [51] J.W. Gilman, Applied Clay Science, 1999, 15, 31.
- [52] S.Wang, Y.Hu, R.Zong, Y.Tang, Z.Chen, W.Fan, Applied Clay Science, 2004, 25, 49.
- [53] M. Knite, V. Teteris, B. Polyakov, D.Erts, Materials Science and Engineering, 2002, C19, 15.
- [54] M. Wan, J. Fan, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1998, 36, 2799.
- [55] W. Zheng, Sh. Wong, H. Sue, Polymer, 2002, 73, 6767.
- [56] Y.A. Barnakov, B.L.Scott, V.Golub, L.Kelly, V.Reddy, K.L.Stokes, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004, 65, 1005.
- [57] M. Wan, J. Fan, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1998, 36, 2749.

- [58] A.Kasseh, A.Ait-Kadi, B.Riedl, J.F Pierson, *Polymer*, 2003, 44, 1367.
- [59] Y.C. Ou, Z.Z. Yu, A.Vidal, J. B. Donnet, *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 59, 1321.
- [60] E. Petrovica, R. Knight, L.S. Schadler and T. Twardowski, *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 77, 1684.
- [61] J.W. Cho, D.R. Paul, *Polymer*, 2001, 42, 1083.
- [62] G. Lagaly, *Applied Clay Science*, 1999, 15, 1.
- [63] P.C. LeBaron, Z. Wang, T.J. Pinnavaia, *Applied Clay Science*, 1999, 15, 11.
- [64] N. Moussaif, G. Groeninckx, *Polymer*, 2003, 44, 7899.
- [65] F. Bauer, V. Sauerland, H.J. Glasel, H. Ernst, M. Findeisen, E. Hartmann, H. Langguth, B. Marquardt, R. Mehnert, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2002, 287,546.
- [66] V.A. Soloukhin, W. Posthumus, J.C.M. Brokken-Zijp, J.Loos, G.de With, *Polymer*, 2002, 43, 6169.
- [67] A. Hafdallah, Thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie, (2007).
- [68] S. Lalitha, S.Zh. Karazhanov, P. Ravindran, S. Senthilarasu, R. Sathyamoorthy, J.Janabergenov, *Physica B*, 2007,387,227.
- [69] م.بن خالد، "دراسة بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الرصاص المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلة الهندسة و التكنولوجيا، المجلد 30، العدد 6، 2012.
- [70] M.LAMRI ZEGGAR, Thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie, (2016).
- [71] S. ABED, Mémoire de magister, Université de Constantine, Algérie, (2004).
- [72] A. Bourzami, B. Ghebouli, A. Kharmouche, A. Guittoum, A. Layadi, O. Lenoble, M. Piecuch, *Ann.chim.Sci.Mat*, 2005, 30(2), 207.
- [73] B. Hannane, Mémoire de Magister, Université de Constantine, Algérie, (2007).
- [74] م.الحامض، م.علي، غ.معراتي، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لأفلام أكسيد الايريديوم المستعملة في النوافذ الذكية، دراسات العلوم الأساسية، المجلد 39، العدد 1، 2013.
- [75] S.Tricot, Thèse de doctorat, Université d'orléans,(2008).

- [76] H.BENELMADJAT, Thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie, (2011).
- [77] S. belhamri, These De Magister,Ecole Normale Supérieure De L'enseignement Technologique d'oran, Algérie, (2011).
- [78] Y.m. Jiang, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, (1992).
- [79] K. MELLEJNOUN, thèse de doctorat, Université de Tizi-Ouzou, (2015).
- [80] D.TAINOFF, Thèse de doctorat, Université de Claude Bernard-Lyon1,(2009).
- [81] A.BENZAGOUTA , Thèse de doctorat Université de Constantine, Algérie, (2004).
- [82] O. DARANFAD, Mémoire de magister, Université de Constantine, Algérie, 5-13, 16, 17, 21.
- [83] J.Ebothé, A.El Hicho, P.vautrot, M.Addou, Journal of applied physics, 2003, 93, 632.
- [84] N. BOUBRIK, Mémoire de Magister, Université de Tizi-Ouzou, Algérie, (2013).
- [85] Search Manual Minerals, 'Powder diffraction Files', joint committee on powder diffraction standards, USA, (2003).
- [86] P. GRAVEREAO, introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les powders, université de BOREAUX, France, (2012).
- [87] S. Venkatachalam, Y. Kanno, Current Applied Physics, 2009, 9, 1232.
- [88] H.Nanto, T.Minami, S.Takata, Phys. Stat. Sol, 1981, A 65, K 131.
- [89] S.IVANOVA, thèse de doctorat, Université LOUIS PASTEUR, (2004).
- [90] S. S. Chiad, A. A. Kamel, O. Z. Abed, J. Diyala for pure sciences, 2014, 10(3), 17.
- [91] G. Fang, D. Li, B. Yao, Vacuum, 2003, 68, 363.
- [92] W. Walter, S. Chu, Materials Letter, 2002, 55, 67.
- [93] A.A. Demidenko, A.A. Dunaev, S.N. Kolesnikova and I.A. Mironov : Vysokochist.Veshchestva, 1991, 1, 103.
- [94] R.L.Taylor and R.N. Donadio : Laser Focus, 1981, 17, 41.

- [95] J.Keirsse. Spectroscopie infrarouge déportée : mise au point d'un biocapteur pour l'imagerie métabolique et la sécurité microbiologique, Biochimie, Université Rennes 1, (2003).
- [96] M.Gueye, Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés : cas du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), Université de Lorraine, (2016).
- [97] F. SETTLE, P. HALL, handbook of instrumental techniques for analytical chemistry, 1997,ISBN 0-13-177338-0.
- [98] A. MOUSTAGHFIR, Thèse de Doctorat, université Blaise Pascal, (2004).
- [99] T. THEOPHANIDES, introduction to Infrared spectroscopy, materials science engineering and technology, (2012),1-9, ISBN: 978-953-51-4300-0.
- [100] M. N. Vladyko, V. I. Dernovskii and V. A. Tatarchenko: Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg.Mater,1986,22 (2), 208.
- [101] H. Villavicencio Garcia, M. Hernandez Vélez, O. Sanchez Garrido, J. M. Martinez Duart, J.Jiménez, Solid State Electronics, 1999, 43, 1171.
- [102] M. Maâche, thèse de doctorat, Université de Biskra, Algérie, (2005).
- [103] G. Huertas, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France, (2006).
- [104] F. HADJERSI , Mémoire de Magister, Université de Sétif, Algérie, (2011).
- [105] R. Jurgen, Meyer-Arendt, 'Introduction To Classical And Modern Optics, Fourthedition', Published By Prentice-Hall Inc, (1995).
- [106] T. Güngör, Journal of Research in physics ,1998, 27, 9.
- [107] G.D. Cody, Journal of Non-Crystalline Solids,1992, 141, 3.
- [108] A. M. Zykov, N. D. Roenkov and S. N. Solovév, VII Vsesoyuznoe soveshchanie po kristallicheskim opticheskiy materials (VII All-Union Conf. on Crystalline Optical Materials), Leningrad, 1989, 34.
- [109] M. Samira, Mémoire de Magister, Université Kasdi Merbah- Ouaregla, Algérie, (2012).
- [110] W.V. Titow, PVC technology, Springer, 1984, 6, ISBN: 978-94-009-5614-8.

- [111] J.P. Trotignon, M. Piperaud, J. Verdu et A. Dobraczynski, 'Précis de matières plastiques, structures, propriété, mise en oeuvre et normalisation', 4ème édition, Nathan, France, (1987).
- [112] L. Djoudi, Mémoire de magister, Université Med Khider, Biskra, Algérie, (2007).
- [113] D. S. Ginley and C. Bright, MRS Bulletin, 2000, 25(8),15.
- [114] A. Taabouche, thèse magister, Université de Constantine, Algérie, (2010).
- [115] S. Major, S. Kumar, M. Bhatnagar, and K.L. Chopra, Applied Physics Letters, 1986, 49(7), 394.
- [116] K. L. Chopra . S. Major, and D.K . Panday, Thin Solid Films, 1983, 102, 102.
- [117] N. Ho kim, H. Woo kim, Materials Letters, 2004,58, 938.
- [118] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C.G. Van de Walle, Phys. Rev.B, 2000, 61, 15019.
- [119] A. Fouchet, Thèse de doctorat, université de Caen, France, (2006).
- [120] A. Bougrine, A. El Hichou, M. Addou, J. Ebothé, A. Kachouna, M. Troyon, Material Chemistry and Physics, 2003, 80, 438.
- [121] D. Taïnoff, Thèse de Doctorat, L'université Claude Bernard - Lyon 1, (2009).
- [122] J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-gel science, The physics and chemistry of sol-gel processing, Cody Academic Press, (1990), ISBN 0-12-134970-5.
- [123] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phys, 1998, 31, L71.
- [124] P. R. i. Cabarrocas, Thèse de doctorat, Paris VII, (1988).
- [125] A. Louiza, Thèse de Doctorat, Université de Constantine, Algérie, (2012).
- [126] E. Abdellah, Thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie, (2015).
- [127] S. H. Tolbert , et A . P. Alivisatos , Science, 1994, 265(5170), 373.
- [128] S. Wei, J. Lian , H. Wu, Materials Characterization, 2010, 61 ,1239.
- [129] S. Rani, P. Suri, P.K. Shishodia , R.M. Mehra , Solar Energy Materials et Solar Cells, 2008, 92 ,1639.

- [130] H. Mahdhi, Z. Ben Ayadi, J. L. Gauffier, K. Djessas and S. Alaya, "Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopée au Gallium pour une application photovoltaïque", 16èmes Journées Internationales de Thermique, Marrakech, Maroc, (2013).
- [131] Z. Ben Ayadi, L. El Mir, K. Djessas, S. Alaya, Thin Solid Films, 2009, 517, 6305.
- [132] H. Kavak, E. S. Tuzemen, L.N. Ozbayraktar, R. Esen, Vacuum, 2009, 83, 540.
- [133] H.L.Chen, Y.M.Lu, W.S.Hwang, Thin Solid Films, 2006, 498, 266.
- [134] H. Benzarouk, Memoire de Magister, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA, Algérie, (2008).
- [135] S. Perusin, thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2004).
- [136] S. Pevedic, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-PARIS VI, France, (2007).
- [137] A. Bouzoubaa, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, France, (2008).
- [138] M. Gerl, J. Paul, Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1997), ISBN: 978-2-88074-311-6.
- [139] M. Belkhir, Thèse de doctorat, Université de Metz, France, (1988).
- [140] B.A. Reguig, M. Regragui, M. Morsli, A. Khelil, M. Addouc, J.C. Bernède, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006, 90, 1381.
- [141] E. D. Avendanosoto, Thèse de doctorat, Acta univ. Uppsala, (2004).
- [142] H. Sato, T. Minami, S. Takata, and T. Yamada, Thin Solid Films, 1993, 236, 27.
- [143] A. Venter, J.R. Botha, Nelson Mandela Metropolitan University, South Africa, Journal of Science, 2011, 107, 14.
- [144] ع. ردينة صديق، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni(1-x)Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، رسالة ماجستير، جامعة بابل، العراق، 2011.
- [145] Y. Gautier et P. Souchay. rôle de solvant, 2004, p4.
- [146] M. Larbi, Thèse de Magister, Université de Tlemcen, Algérie, (2011).

- [147] B. TROUDI, Thèse de Magister, Université de Constantine, Algérie, (2006).
- [148] M. Luton, R. Iyer, R. Petkovic-Luton, J. Vallone, and S. Matra, Method of extruding oxide dispersionstrengthened Alloys, U.S. Patent, (1989).
- [149] J.H. Lee, B.O. Park, Mater. Sci. Eng, 2004, B 106, 242.
- [150] S.S. Shariffudin, M. H. Mamat, S.H. Herman, and M. Rusop , IEEE Symposium on Humanities, Science and Engineering Research, 2012, 899.
- [151] M.V.Artemyev, V.Sperling, U.Woggon, J. Crystal Growth,1998, 184-185, 374.
- [152] G. Enrico, Thèse doctorat, l'Université Pierre et Marie Curie, France, (2004).
- [153] A. F. Al Naim, H. AlFannakh, S. Arafat and S. S. Ibrahim, Sci Eng Compos Mater, 2020, 27, 55.
- [154] M. L. Lu, T.Y. Lin, T.M. Weng, and Y.F. Chen, OPTICS EXPRESS, 2011, 19, 16266.
- [155] R.D. Yang, S. Tripathy, Y. Li, H-J. Sue, Chemical Physics Letters, 2005, 411, 150.
- [156] S.J. Chen, Y.C. Liu, H. Jiang, Y.M. Lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fan, Journal of Crystal Growth, 2005, 285, 24.
- [157] P. Liu, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng., 2006, 291, 155.
- [158] C. Li, Y. Lv, L. Guo, H. Xu, X. Ai, J. Zhang, Journal of Luminescence, 2006, 122-123, 415.
- [159] U. Pal, J.G. Serrano, P. Santiago, G. Xiong, K.B. Ucer, R.T. Williams, Optical Materials, 2006, 29, 65.
- [160] Y. Zhang, B. Lin, Z. Fu, C. Liu, W. Han, Optical Materials, 2006, 28, 1192.
- [161] S.J. Chen, Y.C. Liu, Y.M. Lu, J.Y. Zhang, D.Z. Shen, X.W. Fan, Journal of Crystal Growth, 2006, 289, 55.
- [162] S.Melle MAOU, Mémoire de magister, Université KASDI MERBAH –Ouargla, Algérie,(2012).
- [163] M.Pandey, G. M Joshi, A. Mukherjee and P.Thomasc, Polymer International, 2016.
- [164] R. Moleski, E. Leontidis, F. Krumeich, Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 302, 246.

- [165] J. Zhang, G. Gao, M. Zhang, D. Zhang, C. Wang, D. Zhao, F. Liu, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 301, 78.
- [166] S. Daniele, M.N. Ghazzal, L.G. Hubert-Pfalzgraf, C. Duchamp, C. Guillard, G. Ledoux, *Materials Research Bulletin*, 2006, 41, 2210.
- [167] E. Ji Park, B. Chul Park, Y. Joong Kim, A. Canlier, T. Sung Hwang, *Macromolecular Research*, 2018.
- [168] R. Hong, T. Pan, J. Qian, H. Li, *Chemical Engineering Journal*, 2006, 119, 71.
- [169] A. N. Abd, R. S. Ali, A.A. Hussein, *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies (JMESS)*, 2016, 2(4), 434.
- [170] I. Ozeroy, D. Nelson, A.V. Bulgakov, W. Marine, M. Sentis, *Applied Surface Science*, 2003, 212-213, 349.
- [171] Y. Lin, B.L. Wang, W.T. Yen, H.C.T., C. Peng, *Thin Solid Films*. 2010, 518, 4928.
- [172] L. Herissi, Thèse de doctorat en sciences, Université Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi Algérie, (2016).
- [173] C. Azeddine, Thèse de Doctorat, universite de constantine, Algérie, (2007).
- [174] A Hafdallah, F Yanineb, MS Aida, N Attaf, *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509 (26), 7267.
- [175] H-J Lewerenz, *Photons in Natural and Life Sciences*. Berlin, Germany: Springer, 2012, ISBN: 978-3-642-23749-2.
- [176] L. Salasnich, *Quantum Physics of Light and Matter*. Padova, Italy: Springer, 2014, ISBN: 978-3-319-05179-6.
- [177] A. Furusawa, *Quantum States of Light*. Padova, Italy: Springer, 2014, ISBN: 978-4-431-55960-3.
- [178] L. Xu, X. Li, Y. Chen, and F. Xu, *Applied Surface Science*, 2010, 257, 4031.
- [179] K-K. Kim, N. Koguchi, Y-W. Ok, T-Y. Seong, S-J. Park, *Applied Physics Letters*, 2004, 84, 3810.
- [180] Y. Yan, Y. Zhang, G. Meng, L. Zhang, *Journal of Crystal Growth*, 2006, 294, 184.

-
- [181] M.C. Neves, T. Trindade, M. Peres, J. Wang, M.J. Soares, A. Neves, T. Monteiro, *Materials Science and Engineering C*, 2005, 25, 654.
- [182] S.T. Tan, X.W. Sun, X.H. Zhang, B.J. Chen, S.J. Chua, Anna Yong, Z.L. Dong, X. Hu, *Journal of Crystal Growth*, 2006, 290, 518.
- [183] S. Chakrabarti, D. Das, D. Ganguli, S. Chaudhuri, *Thin Solid Films*, 2003, 441, 228.
- [184] S. Mahamuni, K. Borgohain, B. S. Bendre, V.J. Leppert, Subhash H. Risbud, *journal of applied physics*, 1999, 85, 2861.
- [185] V.A. Fonoberov, K.A. Alim, A.A. Balandin, F. Xu, J. Liu, *Physical review B*, 2006, 73, 165317.
- [186] A. Dijken, E.A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *Journal of Luminescence*, 2000, 90, 123.
- [187] H. Zhang, RL.Zong, JA. Zhao, YF. Zhu, *Environ Sci Technol*, 2008, 42, 3803.

ملخص

يتمحور هذا العمل حول التحضير والدراسة البنيوية والبصري لأغشية رقيقة من متعدد كلوريد الفينيل PVC المطعم ببلورات نانوية من أكاسيد معدنية ذات فجوة كبيرة ZnO و NiO. درسنا تأثير عدد الطبقات المودعة ومعدل التطعيم على الخصائص البنيوية والبصرية وأنشطة التحفيز الضوئي. يتم الحصول على محلول متعدد كلوريد الفينيل بإذابته في رباعي هيدرو الفوران THF. يتم تشتيت بلورات المطعمات ZnO و NiO التي تم الحصول عليها عن طريق الطحن الميكانيكي في متعدد كلوريد الفينيل في حالته السائلة. تم ترسيب الأغشية الرقيقة على ركائز زجاجية بواسطة تقنية الطرد المركزي.

تم تحديد خصائص هذه الأفلام بعدة طرق، فقد كشفت المعاينة بواسطة حيود الأشعة السينية والتحليل الطيفي لرامان للمركبات النانوية التي تمت دراستها عن دمج البلورات النانوية ZnO ذات البنية السداسي و NiO ذات البنية المكعب في مصفوفة متعدد كلوريد الفينيل. أكدت نتائج التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء FTIR للمركبات النانوية ZnO/PVC و NiO/PVC وجود قمم مميزة لاهتزاز رابطة Zn-O و Ni-O.

كشفت الأطياف الضوئية المرئية للأشعة فوق البنفسجية أن النطاق البصري للمركبات النانوية يتناقص مع زيادة عدد الطبقات المودعة ونسبة التطعيم.

كشفت أطياف التلاؤم الضوئي للمركبات القائمة على البلورات النانوية ZnO عن تلاؤم أخضر قوي، أما المركبات القائمة على البلورات النانوية NiO فكشفت عن تلاؤم ينتشر من المرئي إلى القريب من الأشعة فوق البنفسجية، ان هذه النتائج تؤكد دمج أنصاف النواقل النانوية ZnO و NiO في مصفوفة PVC.

تمت دراسة نشاط التحفيز الضوئي عن طريق تحلل صبغة أزرق الميثيلين MB وأحمر الميثيل MR في وجود مركبات نانوية ZnO/PVC و NiO/PVC. تحصلنا على أفضل كفاءة للتحفيز الضوئي قاربت 80% بعد فترة تشعيع بلغت 60 دقيقة وهذا للعينات ZnO/PVC المكونة من 30 طبقة وكذلك المطعمة بنسبة 20%. في حين تم الحصول على كفاءة أقل للتحفيز الضوئي قاربت 65% من خلال تغيير لون أحمر الميثيل بعد فترة تشعيع بلغت 100 دقيقة وهذا للعينة NiO/PVC المطعمة بنسبة 20%. ينسب حدوث تحلل الصبغة تحت الضوء إلى الفصل العالي الشحن للأزواج e^-h^+ في واجهات الجسيمات النانوية في حالتها المثيرة تحت التشعيع.

الكلمات المفتاحية: المركبات النانوية؛ المطعمات؛ طبقات؛ ZnO؛ NiO؛ متعدد كلوريد الفينيل؛ الطرد المركزي؛ الأطياف الضوئية المرئية للأشعة فوق البنفسجية؛ رامان؛ FT-IR؛ DRX؛ تلاؤم ضوئي؛ تحفيز ضوئي.

Résumé

Ce travail consiste en l'élaboration, et les caractérisations structurale et optique de films minces de polychlorure de vinyle (PVC) dans lesquels ont été dispersés des nanocristaux du semi-conducteur à grand gap ZnO et NiO. Nous avons étudié l'effet du nombre de couches déposées et le taux du dopage sur les propriétés structurales et optiques et activités photocatalytiques. La solution de polychlorure de vinyle est obtenue par sa dissolution dans du THF. Les cristallites de dopage, de ZnO et NiO, obtenues par broyage mécanique, sont ensuite dispersées dans le polychlorure de vinyle à l'état liquide. Les films minces de polychlorure de vinyle ont été déposés sur des substrats en verre par la technique de spin-coating. Les caractéristiques de ces films ont été déterminées de plusieurs manières. La caractérisation par la diffraction des rayons X et la spectrométrie Raman des nanocomposites étudiés ont révélé l'inclusion des nanocristaux de ZnO de structure hexagonale et NiO de structure cubique dans les matrices de PVC. Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge FT-IR des nanocomposites ZnO/PVC et NiO/PVC ont confirmé la présence de pics caractéristiques de la vibration de la liaison Zn-O et Ni-O. Les spectres optiques UV-visibles ont révélé que la bande optique des nanocomposites diminue avec l'augmentation du nombre de couches déposées et concentration des nanoparticules de ZnO et NiO dans la matrice PVC. Les spectres de photoluminescence des composites à base des nanocristaux de ZnO étudiés ont tous révélé une forte luminescence verte. Les nanocomposites NiO/PVC ont révélé une large bande de luminescence qui s'étale du visible au proche UV. Ces résultats confirment l'introduction des semi-conducteurs de ZnO et de NiO de taille nanométrique dans les matrices de PVC. L'activité de photocatalytiques a été étudiée par la décomposition du colorant bleu de méthylène et rouge de méthyle en présence de nanocomposites ZnO/PVC et NiO/PVC. Nous avons obtenu la meilleure efficacité d'activités photocatalytiques, approchant 80% après une période d'irradiation de 60 minutes, c'est pour des échantillons (ZnO / PVC) constitués de 30 couches et ainsi que les échantillons dopés à 20%. Alors qu'une efficacité d'activités photocatalytiques plus faible a été obtenue, elle s'est approchée de 65% par changement de couleur du rouge de méthyle après une période d'irradiation de 100 minutes, c'est pour des échantillons (NiO / PVC) dopés à 20%. L'occurrence d'une dégradation du colorant sous la lumière pourrait être attribuée à la séparation à haute charge des paires e^-h^+ aux interfaces des nanoparticules dans son état excité sous irradiation.

Mots-clés: nanocomposites; dopage; couches; ZnO; NiO; PVC; sol-gel; UV-Visible; Raman; FT-IR; DRX; Photoluminescence; photocatalytique.

Abstract

This work consists of the development and the structural and optical characterizations of thin films of polyvinyl chloride (PVC) in which nanocrystals of the large gap semiconductor ZnO and NiO have been dispersed. We have studied the effect of the number of layers deposited and the doping rate on the structural and optical properties and photocatalytic activities. The polyvinyl chloride solution is obtained by dissolving it in THF. The doping, ZnO, and NiO crystallites obtained by mechanical grinding are then dispersed in polyvinyl chloride in the liquid state. The polyvinyl chloride thin films were deposited on glass substrates by the spin-coating technique. The characteristics of these films have been determined in several ways. Characterization by X-ray diffraction and Raman spectrometry of the nanocomposites studied revealed the inclusion of ZnO nanocrystals of hexagonal structure and NiO of cubic structure in PVC matrices. The results of the FT-IR infrared spectroscopy analysis of the ZnO / PVC and NiO / PVC nanocomposites confirmed the presence of peaks characteristic of the vibration of the Zn-O and Ni-O bond. UV-visible optical spectra revealed that the optical band of the nanocomposites decreases with the increase in the number of deposited layers and the concentration of the nanoparticles of ZnO and NiO in the PVC matrix. The photoluminescence spectra of the composites based on the ZnO nanocrystals studied all revealed a strong green luminescence. NiO / PVC nanocomposites have revealed a wide band of luminescence that stretches from visible to near UV. These results confirm the introduction of nanoscale ZnO and NiO semiconductors into PVC matrices. The photocatalytic activity was studied by the decomposition of the methylene blue dye and methyl red dye in the presence of ZnO / PVC and NiO / PVC nanocomposites. We obtained the best efficiency of photocatalytic activities, approaching 80% after an irradiation period of 60 minutes, it is for samples (ZnO / PVC) made up of 30 layers, and as well as the samples doped with 20%. While a lower efficiency of photocatalytic activities was obtained, it approached 65% by the change of color of methyl red after an irradiation period of 100 minutes, this is for samples (NiO / PVC) doped at 20%. The occurrence of degradation of the dye under light could be attributed to the high-charge separation of the e^- - h^+ pairs at the interfaces of the nanoparticles in its excited state under irradiation.

Keywords: nanocomposites; doping; layers; ZnO; NiO; PVC; sol-gel; UV-Visible; Raman; FT-IR; DRX; Photoluminescence; photocatalytic.