الجمهورية الجزائرية الديموقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

جامعة الشهيد حمة لخضر-الوادي-

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاع وطاقة

من إعداد الطالب: دربوش بومدين

الموضوع

تحضير و تحليل المواد النانوية لكبريت الزنك (ZnS)

نوقشت يوم:2019/06/22

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

مفتاح محمد الصالح	أستاذ مساعد قسم –أ-	جامعة الشهيد حمة لخضر-الوادي-	رئيسا
مفتاح نسيمة	أستاذ محاضر قسم –أ-	جامعة الشهيد حمة لخضر-الوادي-	مناقشا
عيادي مريم	أستاذ مساعد قسم –أ-	جامعة الشهيد حمة لخضر-الوادي-	مؤطرا

الموسم الجامعي 2019/2018

أنجزت هذه المذكرة في مخبر الخزفيات بجامعة قسنطينة 1

شكر و تقدير

الحمد لله رب العالمين، الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله، والحمد لله و الشكر لله، والسلام على سيد المرسلين وشفيع يوم الدين وحبيب رب العالمين (محمد) صلى الله عليه وسلم وعلى أله وصحبه الميامين.

يسرني أن أتقدم بالشكر الجزيل والعرفان الجميل الى الأستاذة المشرفة عيادي مريم لاقتراحها لي موضوع البحث ولما قدمته لي من رعاية ومتابعة ونصح و إرشاد وتوجيه ولدعمها المتواصل لي طيلة مدة البحث والشكر موصول الى الأستاذين القديرين البروفيسور نذير عطاف و البروفيسور سبايس على مساعدتهما لي في إنجاز هذا العمل كما أتقدم بالشكر الى الأستاذ مفتاح محمد الصالح لقبوله ترؤس لجنة المناقشة ،كما أشكر الأستاذة مفتاح نسيمة لقبولهما مناقشة هذه المذكرة وأتمنى أن يفيدوني بآرائهم القيمة والبناءة،كما اشكر كل أعضاء فريق البحث بمخبر الخزفيات و مخبر نمو البلورات بجامعة الإخوة منتوري بقسنطينة. و الى طلبة الدكتوراه بقسم الفيزياء بجامعة قسنطينة عائشة دولة و فاطمة لطرش و جهاد زاوي لتوجيهاتهم القيمة، كما أتقدم بالشكر الى مسؤول مخبر نمو البلورات البروفيسور بوجعادة و مسؤول مخبر الخزفيات البروفيسور بن ساحة

والى كل من ساهم في هذا العمل.

بومدين

فهرس المحتويات

فهرس الأشكال و الصور

فهرس الجداول

فهرس الرموز و المصطلحات

العناوين **الصفحة**

المقدمة العامة 1
مراجع المقدمة العامة 3

الفصل الأول: مسحوق كبريت الزنك و طرق تحضيره

تمهيد 5
I.1 المواد النانوية 5
I.1.1 مفهومها 5
I.1.2 المراحل التاريخية لتطور تقنية النانو 5
I.1.3 تصنيف المواد النانوية و أشكالها 6
I.1.3.1 المواد النانوية أحادية البعد 6
I.1.3.2 المواد النانوية ثنائية البعد 7
I.1.3.2.1 الأنابيب النانوية أو الأسطوانات 7
I.1.3.2.2 الألياف النانوية 7
I.1.3.3 المواد النانوية ثلاثية الأبعاد 8
I.1.3.3.1 الجسيمات النانوية 8
I.1.3.3.2 النقاط الكمية 8
I.1.4 المواد النانوية المركبة 9
I.1.5 أهمية المواد النانوية 9
I.1.6 أهم الخواص التي تميز المواد النانوية 10
I.1.6.1 الخواص الميكانيكية 10
I.1.6.2 الخواص الكيميائية 10
I.1.6.3 الخواص الفيزيائية 10
I.1.6.3.1 الخواص البصرية 10
I.1.6.3.2 الخواص الكهربائية 11
I.1.7 تحضير المواد النانوية 11
I.1.7.1 الطرق الفيزيائية 11
I.1.7.1.1 طريقة الاستئصال الليزرية (طريقة التذرية باستخدام أشعة الليزر) 11
I.1.7.1.2 طريقة التبخير و التكثيف بتركيز الأشعة الشمسية 11
I.1.7.2 الطرق الكيميائية 12
I.1.7.2.1 طريقة الترسيب الكيميائي للبخار (CVD) 12
I.1.7.2.2 تقنية محلول- هلام (sol- Gel) 13
I.2 مركب كبريت الزنك ZnS 14

1.2.I الزنك 14
2.2.I الكبريت 15
3.2.I كبريت الزنك 16
1.3.2.I كبريت الزنك 16
2.3.2.I الخصائص العامة لـ ZnS 17
1.2.3.2.I الخصائص البنيوية لـ ZnS 17
2.2.3.2.I الخصائص المجهرية للـ (ZnS) 19
3.2.3.2.I الخصائص البصرية لـ ZnS 20
4.2.3.2.I الخصائص الكهربائية 22
3.3.2.I مزايا و تطبيقات الـ ZnS 22
خلاصة 23
مراجع الفصل الأول 24

الفصل الثاني: تحضير المسحوق و طرق دراسته

تمهيد 29
1.II تحضير المسحوق 29
1.1.II تنظيف الأدوات المستعملة 29
2.1.II الخطوات التجريبية 29
2.II معاينة المسحوق 32
1.2.II تحديد الخصائص البنيوية 32
1.1.2.II انعراج الأشعة السينية 32
1.1.1.2.II مبدأ عمل تقنية الأشعة السينية 32
2.1.1.2.II جهاز انعراج الأشعة السينية 33
3.1.1.2.II حساب ثوابت الشبكة 34
4.1.1.2.II القد الحبيبي 34
2.1.2.II الأشعة تحت الحمراء 35
1.2.1.2.II مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء 36
2.2.1.2.II مطياف الأشعة تحت الحمراء 36
2.2.II تحديد الخصائص الضوئية 37
1.2.2.II التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية – مرئية (UV- Vis) 37
2.2.2.II مبدأ عمل مطيافية الأشعة فوق بنفسجية – مرئية (UV- Vis) 37
3.2.2.II الامتصاصية 39
4.2.2.II معامل الامتصاص α 39
5.2.2.II تحديد الفاصل الطاقوي Eg 39
6.2.2.II تحديد طاقة أورباخ Eu 40
7.2.2.II تحديد معامل الخمود k 40
خلاصة 41
مراجع الفصل الثاني 42

الفصل الثالث: تحليل النتائج و مناقشتها

تمهيد 46
1.III الخصائص البنيوية 46
1.1.III أطياف انعراج الأشعة السينية 46
1.1.1.III حساب المسافة الشبكية و ثوابت الشبكة 47

2.1.1.III حساب الحجم الحبيبي 47
2.1.III نتائج الأشعة تحت الحمراء 48
2.III الخصائص الضوئية 49
1.2.III الامتصاصية 49
2.2.III معامل الامتصاص 50
3.2.III الفاصل الطاقوي Eg 50
4.2.III طاقة أورباخ Eu 52
5.2.III معامل الخمود 53
خلاصة 54
مراجع الفصل الثالث 55
الخاتمة العامة 58

فهرس الأشكال

الشكل	العناوين	الصفحة
	الفصل الأول	
الشكل (1.I)	يمثل الأشكال المختلفة للأنابيب النانوية و طرق الحصول عليها	7
الشكل (2.I)	صورتان توضحان الألياف النانوية	7
الشكل (3.I)	يمثل صور لجسمين نانويين	8
الشكل (4.I)	صورة لنقطة كمية واحدة و لمجموعة من النقاط الكمية	8
الشكل (5.I)	يمثل مواد مركبة نانوية حيث A) أنابيب كربون نانوية مدعومة بجسيمات Al_2O_3 نانوية و B) جسيمات Al_2O_3 نانوية في طينة إيثيلين دي أمين.	9
الشكل (6.I)	يوضح طريقة الاستئصال الليزري	11
الشكل (7.I)	المرآة المقعرة و جهاز التحكم	11
الشكل (8.I)	الصورة الطبيعية للمفاعل المستعمل لتحضير المساحيق النانوية	12
الشكل (9.I)	رسم تخطيطي يبين مراحل إنتاج مواد نانوية من خلال طريقة (الصول-جل).	14
الشكل (10.I)	كبريت الزنك في الطبيعة ZnS (Sphalerite)	16
الشكل (11.I)	جزء من الجدول الدوري للعناصر.	17
الشكل (12.I)	رسم هندسي للبنية الرئيسية لمركب (ZnS)	18
الشكل (13.I)	التركيب (CCP) و (HCP) لكبريت الزنك (ZnS)	19
الشكل (14.I)	مختلف البنيات المجهرية (النانوية) لـ ZnS)	19
الشكل (15.I)	صورة للبنية المجهرية ل ZnS	20
الشكل (16.I)	يمثل طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي ل ZnS	20
الشكل (17.I)	طيف الإمتصاص ل ZnS بتراكيز مختلفة	21
الشكل (18.I)	طيف الإنعكاس لعينة من ZnS بتركيز 0.7 M	21
الشكل (19.I)	رسم تخطيطي للفاصل الطاقوي لكبريت الزنك (ZnS)	22

الفصل الثاني

الشكل (1.II) القارورة المأخود منها مادة الثيوريا 30

الشكل (2.II) القارورة المأخود منها مادة أسيتات الزنك 30

الشكل (3.II) الميزان الإلكتروني المستعمل في الوزن 30

الشكل (4.II) عملية رج المزيج فوق المخلاط المغناطيسي 30

الشكل (5.II) عملية تنظيف العينة 31

الشكل (6.II) الفرن الكهربائي المستعمل لتلدين 31

الشكل (7.II) مسحوق ZnS المتشكل 32

الشكل (8.II) مخطط يوضح إنعكاس الأشعة السينية عبر عائلة مستويات ضمن شريط براغ 33

الشكل (9.II) يمثل جهاز الإنعراج 34

الشكل (10.II) تحديد عرض منتصف الإرتفاع β 35

الشكل (11.II) امتصاص الأشعة تحت الحمراء 36

الشكل (12.II) إزاحة التوازن بين كتلتين مرتبطتين بنابض 36

الشكل (13.II) رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء 37

الشكل (14.II) يوضح التمثيل التخطيطي لتحليل الطيفي في المجال فوق البنفسجي و المرئي 38

الشكل (15.II) جهاز التحليل الطيفي(UV –Vis) 38

الفصل الثالث

الشكل (1.III) طيف الانعراج للأشعة السينية لمسحوق كبريت الزنك ZnS الملدنة في درجات حرارة مختلفة 46

الشكل (2.III) طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي 48

الشكل (3.III) طيف الامتصاصية لمسحوق كبريت الزنك ZnS المحضر في درجات حرارة مختلفة بدلالة الطول الموجي λ 49

الشكل (4.III) منحي معامل الامتصاص لكبريت الزنك ZnS بدلالة طاقة الفوتون 50

الشكل (5.III) منحني يبين كيفية تحديد الفاصل الطاقوي لمسحوق كبريت الزنك لعينة بدون تلدين و عينات ملدنة في درجات حرارة مختلفة. 51

الشكل (6.III) طريقة تحديد طاقة أورباخ 52

الشكل (7.III) منحني معامل الخمود بدلالة الطول الموجي 53

فهرس الجداول

الجدول	العناوين	الصفحة
	الفصل الأول	
جدول (1.I)	بعض الخواص الفيزيائية للزنك Zn	15
جدول (2.I)	أهم الخواص الفيزيائية و الكيميائية لعنصر الكبريت	16
جدول (3.I)	يلخص بعض الخصائص لـ (ZnS)	17
جدول (4.I)	يوضح خصائص (ZnS)	18
	الفصل الثالث	
جدول (1.I)	يبين زوايا 2θ قيم حيود	47
جدول (2.I)	يبين ثوابت الشبكة (a).	47
جدول (3.I)	يبين قيم الحجم الحبيبي	48
جدول (4.I)	يبين الفاصل الطاقي لمختلف العينات	51
جدول (5.I)	يبين تأثير التلدين على طاقة أورباخ	53

الإختصارات

IBM	الات الأعمال العالمية
NEC	شركة كهرباء اليابان المساهمة
CVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة
PH	معامل الحموضة
PN	وصلة
CCF	مكعب متمركز الوجوه
HCP	سداسي متناظر الوجوه
DRX	انعراج الأشعة السينية
UV - VIS	الأشعة الفوق بنفسجية - المرئية

الحروف اللاتينية

m	الكتلة (g).
M	الكتلة المولية (g/mol).
C	التركيز المولي (mol/L).
V	الحجم (L).
D	الحجم الحبيبي.
A	الامتصاصية (%).
R	الانعكاسية .
K	معامل الخمود
E_g	الفاصل الطاقي (eV).
E_U	طاقة أورباخ (eV).

I_A شدة الضوء الممتص.

I_0 شدة الضوء الساقط.

الحروف اليونانية

υ تردد الضوء (s^{-1})

λ الطول الموجي (nm)

β عرض منتصف ارتفاع القمة

θ زاوية الانعراج (°)

α معامل الامتصاص (cm^{-1})

σ الناقلية ($\Omega.cm^{-1}$)

ρ الكتلة الحجمية ($g.\ cm^{-3}$)

h ثابت بلانك

hυ طاقة الفوتون (eV)

τ الكثافة

مصطلحات

التلدين: المعالجة الحرارية و هي عملية تعريض المسحوق إلى درجة حرارة معينة و لفترة زمنية معينة.

المقدمة عامة

إن مساحيق المواد النانوية تعد احدي أهم المواد ، و هي مواد البناء للقرن الواحد و العشرين، و الركن المهم من أركان تكنولوجيا العصر الحديث (تكنولوجيا النانو، التكنولوجيا الحيوية، تكنولوجيا المعلومات و الاتصالات) و التي تعتبر معيارا لتقدم و حضارة الأمم و مؤشرا لنهظتها، لدي لقيت اهتماما كبيرا وأخدت مكانا بارزا في البحوث النظرية و التطبيقية لفيزياء الحالة الصلبة [1]، حيث تمتاز هذه المواد بخصائص هامة ، خاصة الشفافية العالية في المجال المرئي و الناقلية الكهربائية الجيدة[2]، هذا ما جعلها ميدان خصب لاهتمام الباحثين ، الذين يسعون لتغيير و تحسين بعض خصائصها و توسيع تطبيقاتها . لدي شهدت تقنيات تحضيرها تطورات كبيرة منذ الستينيات، بالإضافة إلى التوسع الكبير في استخدامتها، حيث دخلت في عدة ميادين مثل الصناعات الكهروضوئية، و الإلكترونيك و الطب و البيئة و تطبيقات أخري [3] .

ان كبريت الزنك (ZnS) من أشباه النواقل الشفافة التي تنتمي لعائلة (II - VI) و هو واحد من المواد الهامة، حيث له فاصل طاقوي Eg واسع [4]، و يعتبر كذلك واحد من اكثر المواد المرغوب لما له من خصائص جيدة [5]، كما انه قليل السمية [6]، فضلا عن وفرته في الطبيعة، و هو ما يجعل من الأجهزة المتكونة من كبريت الزنك أقل ثمنا مقارنة مع المواد النصف ناقلة الشفافة المستخدمة حاليا، و هو ما شجع الباحثين على دراسة كبريت الزنك المحضر بعدة تقنيات لاكتشاف و تطوير خصائصه، تتأثر مساحيق المواد النانوية بعدة عوامل مثل التطعيم و التلدين، هذا الأخيرسيكون محل دراستنا حيث سندرس خصائصها البنيوية و الضوئية من الإجابة على التساؤل التالي:

ما مدي تأثير التلدين على خصائص مسحوق كبريت الزنك؟

للإجابة على هذه الإشكالية قدمت هذه المذكرة على شكل ثلاثة فصول:

خصص الأول منها إلى الدراسة النظرية التي قسمت بدورها إلى جزئين، الجزء الأول عرضنا فيه عموميات حول المواد النانوية حيث قدمنا مفهومها و أصنافها ثم خصائصها وأهميتها مع ذكربعض التقنيات الفيزيائية و الكيميائية المستعملة لتحضيرها أما الجزء الثاني فتعرفنا فيه على كبريت الزنك الذي سيكون محور درستنا، حيث ذكرنا مفهومه و بعض خصائصه (التركيبية، المجهرية ، الضوئية، الكهربائية)، مع الإشارة لبعض مزاياه و استعمالاته .

أما الفصل الثاني فخصص لتحضير مسحوق كبريت الزنك بطريقة المحلول الهلامي (Sol - gel) مع تلدينه في درجات حرارة مختلفة الوسائل المستعملة في فحص العينات المحضرة، يليها طرق المعاينة المستعملة في تحديد خصائص المسحوق المحضر ، نستهلها بمعرفة المميزات البنيوية من خلال انعراج الأشعة السينية و مطيافة الأشعة تحت الحمراء، أما المميزات البصرية فنستعمل لأجلها مطيافية الأشعة فوق البنفسجية – المرئية (UV - VIS) مع ذكر بعض الثوابت البنيوية و البصرية التي يمكن حسابها.

في الفصل الثالث عرض النتائج المتحصل عليها من الدراسة التجريبية لمسحوق كبريت الزنك لعينة بدون تلدين و عينات بالتلدين في درجات حرارة مختلفة مع مناقشتها، و تحديد خصائص هذا المسحوق والتي تتمثل في الخصائص البنيوية من خلال حساب القد الحبيبي و المسافة الشبكية الفاصلة بين مستوياتها، أما الخصائص البصرية فنحدد فيها الفاصل الطاقوي و طاقة أورباخ و معامل الخمود، مع إعطاء تفسير لنتائج المتحصل عليها.

في الأخير توج هذا العمل بخاتمة شملت أهم النتائج المتوصل إليها ، مع استنتاج أثر التلدين على مسحوق كبريت الزنك.

مراجع المقدمة العامة

[1]- محمد شريف الإسكندراني، تكنولوجيا النانو من أجل غد أفضل، مجلة عالم المعرفة العدد 374، أفريل 2010.

[2]- نهي علوي أبوبكر الجدشي، ماهي تقنية النانو مقدمة مختصرة بشكل دروس مبسطة، مكتبة الملك فهد الوطنية، الرقم الدولي المعياري للكتاب 7 -2473 -00 -603 -978 ، جويلية 2011.

[3]- محمد بن صالح الصالحي و عبد الله بن صالح الضويان، مقدمة في تقنية النانو، جامعة الملك سعود، قسم الفيزياء و الفلك، 2007 م.

[4]- Huda Abdullah, Nor Habibi Saadah and Sahbuddin Shaari, Effect of Deposition Time on ZnS Thin Films Properties by Chemical Bath Deposition (CVD) Techinique, World Applied Sciences Journal vol 19, p 1087 – 1091, (2012).

[5]- Habiba Benmra, L′effet de la température du substrat et de la molaritésur les propréités des couches minces de sulfure de zinc (ZnS) déposées par spray ultrasonique, memoir de magister en physique, Université Mohamed Kheider – Biskra, p 28, (2013).

[6]- د. كريم خلف محمد، راضي شبيب كاند، ضفاف يحي صالح، دراسة تأثير أشعة غاما المؤينة على الخواص التركيبية و البصرية لأغشية كبريتيد الخارصين (ZnS) المحضرة بطريقة التبخير الحراري في الفراغ، المؤتمر العلمي الهندسي الأول، كلية الهندسة، جامعة ديالى، 23 – 22 كانون الأول، (2010).

تمهيد

ينقسم هذا الفصل إلى قسمين، نعرض في القسم الأول معلومات عامة حول المواد النانوية مفهومها، حيث عرجنا على أهم مراحل تطور دراستها، ثم استعرضنا أشكالها و مختلف خواصها و طرق تحضيرها.

في القسم الثاني تطرقنا لمركب كبريت الزنك بداية من تعريفه و عددنا أهم الخصائص له (البنيوية و المجهرية ثم الضوئية و أخيرا الكهربائية) ثم تناولنا فوائد و تطبيقاته.

1.I المواد النانوية

1.1.I مفهومها هي تلك الفئة المميزة من المواد المتقدمة التي يمكن إنتاجها بحيث تتراوح مقاييس أبعادها بين 1nm و 100 nm ، أو هي تلك المواد التي لها مكونات تركيبية، على الأقل أحد أبعادها في حيز النانو. و قد أدي صغر أحجام و مقاييسها إلى أن تسلك سلوكا مغايرا للمواد التقليدية كبيرة الحجم التي تزيد أبعادها عن 100 nm ، وأن تتوفر بها صفات و خصائص شديدة التميز. و تعد المواد النانوية هي مواد البناء للقرن الحادي و العشرين و لبناته الأساسية و الركن المهم من أركان تكنولوجيات القرن الحادي و العشرين

(تكنولوجيا النانو، التكنولوجيا الحيوية، تكنولوجيا المعلومات و الإتصالات) و التي تعتبر معيار لتقدم الأمم و مؤشرا لنهظتها. هذا و تتنوع المواد النانوية من حيث مصدرها، كأن تكون مواد عضوية أو غير عضوية أو مواد طبيعية أو مواد مصطنعة هذا و تعد جميع أنواع المواد الهندسية المعروفة مثل: العناصر الفلزية و سبائكها (Metal and Metal Alloys) ، أشباه النواقل (Semiconductors)، و الأكاسيد و المعادن

(Oxides and Minerals) ، و كذلك البوليميرات (Polymers) تعد بمثابة المواد الأولية التي تعتمد عليها تكنولوجيا النانو في تحضير و إنتاج المواد و الأجهزة النانوية [1].

و أصبحت هذه المواد خاضعة للدراسة و وصف تركيبها، و تعيين خصائصها الكيميائية، الفيزيائية من أجل إنتاج فئة جديدة من المواد النانوية، تتناسب خصائصها مع متطلبات التطبيقات التكنولوجيا المتقدمة [1].

2.1.I المراحل التاريخية لتطور تقنية النانو

بالرغم من حداثة تقنية النانو، إلا أنها استعملت في الحضارات القديمة دون معرفة اسمها و أساسياتها، فاستخدمها الحرفيون في حضارة مابين الرافدين في توليد بريق لأسطح الأواني، كما استعملت في الحضارة الإسلامية في تلميع السيوف التي زودت بشفرات من الصلب المسمي (ووتز)، و صنعت بها صبغة الشعر السوداء التي اشتهرت في روما و أثينا، بخلط عجينة أوكسيد الرصاص مع الجير، و في صناعة الزجاج الملون لنوافذ العصور الوسطي في اوروبا.

و في العصر الحديث مرت تقنية النانو بتطورات عدة نوجزها في ما يلي:

• في عام 1867 م: الفيزيائي الاستكلندي جيمس ماكسويل أجري تجربة ذهنية تعرف باسم عفريت ماكسويل (Maxwell´s demon)، تخيل فيها مخلوقا ذريا يقف حارسا على بوابة ذرية تفصل بين وعائين يحتويان على غاز، و يقوم بتنظيم جزيئات الغاز بواسطة منع ذرات الغاز النشطة من اجتياز البوابة و السماح للذرات الأقل نشاطا بعبورها. هذه التجربة ولدت فكرة في تحريك الذرات و الجزيئات [2].

• عام 1959 م: العالم الفيزيائي الأمريكي ريتشارد فينمان في محاضرته المعروفة بعنوان (هناك متسع كبير في القاع، there´s plenty of room at the bottom) و التي ألقاها أمام الجمعية الفيزيائية الأمريكية، تساءل ماذا سيمكن للعلماء فعله إذا استطاعوا التحكم في تحريك الذرة و إعادة ترتيبها كما يريدون ؟ ووصف

فيها مجال جديدا يتعامل مع الذرات و الجزيئات المنفردة لصنع مواد دقيقة بخصائص مميزة أطلق عليها المواد النانوية [2].

• عام 1974 م: الباحث الياباني نوريو تانيغوتشي اطلق مصطلح تقنية النانو لتعبير عن طرق تصنيع عناصر ميكانيكية و كهربائية متناهية الصغر بدقة عالية [2].

• عام 1976 م: الفيزيائي الفلسطيني منير نايفة استحدث ليزرية تسمي (التأين الرنيني) لكشف الذرات المنفردة و قياسها بأعلى مستويات الدقة و التحكم، و رصد بها ذرة من بين ملايين الذرات و كشف هويتها لأول مرة في تاريخ العلم [2].

• عام 1986 م: إريك دريكسلر نشر كتابه الشهير بعنوان" محركات الإنشاء عصر تقنية النانو القادم" ذكر فيه المخاطر المتخيلة لتقنية النانو، مثل صنع محركات و مركبات نانوية تستطيع نسخ نفسها و لا يمكن الحد من انتشارها. و بسط في كتابه الأفكار الأساسية لتقنية النانو. و بدأ استخدام مصطلح تقنية النانو في الأوساط العلمية [1.2].

• عام 1989 م: فريق بحثي من شركة IBM (International Business Machines) الأمريكية استطاعوا توظيف الإبرة الدقيقة الموجودة في المجهر الإلكتروني الماسح إلتقاط ذرات عنصر الرينون الخامل و تحريكها بدقة متناهية لإعادة ترتيبها واحد تلو الأخري على سطح بارد من فلز النيكل [1.3].

• عام 1991 م: اكتشف الباحث الياباني سوميو ليجيما ظاهرة فيزيائية جديدة لأول مرة و هي أنابيب الكربون النانوية، في شركة NEC للصناعات الإلكترونية في اليابان حينما كان يدرس الرماد الناتج عن عملية التفريغ الكهربائي بين قطبي من الكربون بإستخدام مجهر إلكتروني عالي الكفاءة [2].

• عام 1993 م : تمكن العالم الأمريكي بثيون من شركة IBM الأمريكية من رصد نانوتيوب مكونة من طبقة واحدة (Single – wall) يبلغ قطر الأنبوب الواحد منها 12 نانومتر [2].

من خلال الإنجازات السابقة فتح الباب على مصراعيه إلى عالم النانو، و دخل العلماء فيه بقوة عن طريق البحث العلمي، و قدموا الكثير من الأبحاث العلمية القيمة و الإختراعات المدهشة، و من خلال نقلها من المختبرات و أوراق البحث إلى الشركات و المصانع، حيث في عام 2003 م تم معرفة أسرار هذه التقنية و التحكم بعالم المواد النانوية [2]، و في عام 2004 م بدأت مرحلة التطبيقات الصناعية لهذه التقنية التي تشهد تطور بارز في فترة قصيرة [3].

3.1.I تصنيف المواد النانوية و أشكالها

تتنوع أشكال المواد النانوية في تراكيب في تراكيب مختلفة تصنف على أساس أبعادها في الفراغ فهناك تراكيب ذات بعد واحد، تراكيب ذات بعدين و تراكيب ثلاثية الأبعاد، و تندرج كافة التراكيب النانوية تحت هذه التصنيفات الثالثة و نذكر منها ما يلي:

1.3.1.I المواد النانوية أحادية البعد

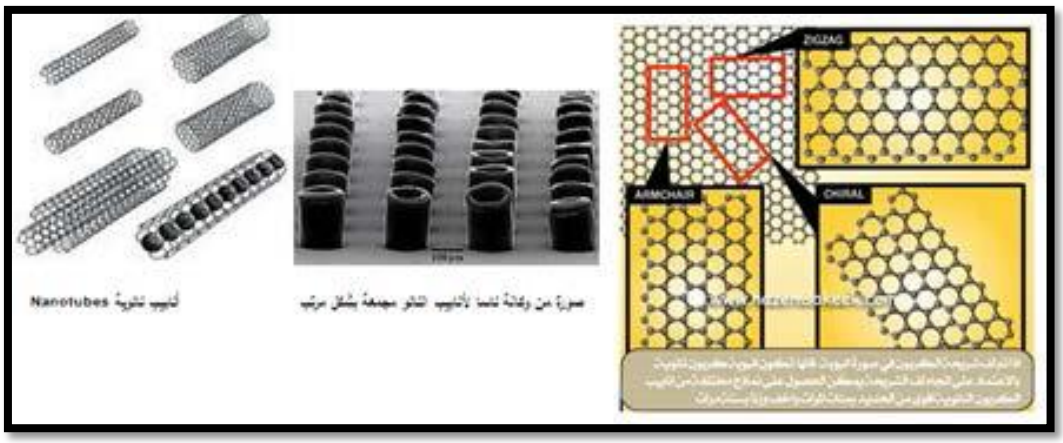
تقع تحت هذه الفئة جميع المواد التي يقل أحد مقاييس أبعادها عن 100 nm و سميت هذه الفئة بالمواد النانوية أحادية البعد (أي التي لها بعد نانوي واحد فقط). و من أمثلة هذه المواد الرقائق أو الأغشية thin layers و التي تستخدم في طلاء الأسطح لتحسين خواصها [3].

2.3.1.I المواد النانوية ثنائية البعد

يشترط في مجموعة هذه الفئة من المواد النانوية أن يقل مقياس بعدين من أبعادها عن 100 nm و من الأشكال النانوية التي تقع ضمن هذا الصنف نذكر [3.4].

1.2.3.1.I الأنابيب النانوية أو الأسطوانات Nanotubes

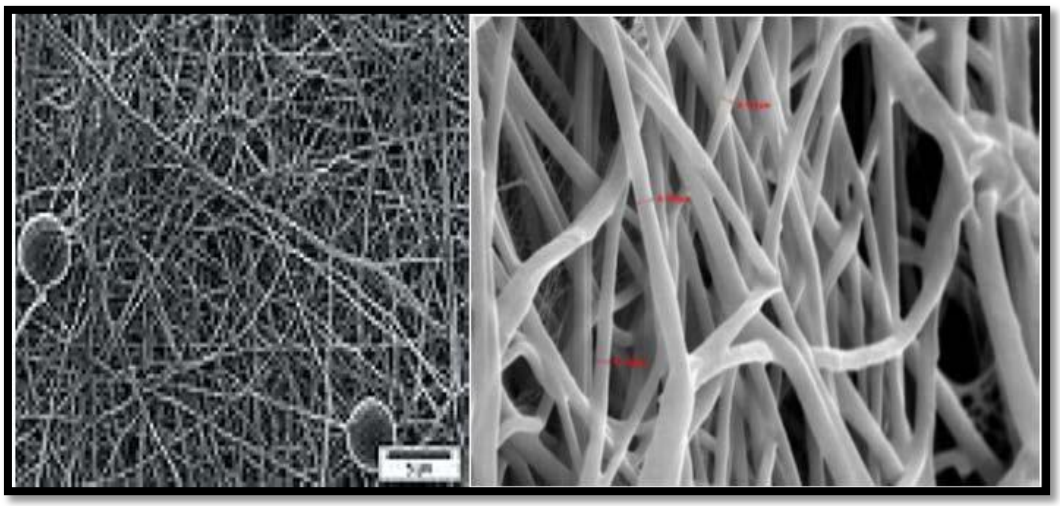
هي شرائح نانوية تطوي بشكل أسطواني، و غالبا تكون احدي نهايتي الأنبوب مغلقة على شكل نصف كرة و الآخري مفتوحة. و هذه الأنابيب تكون مستقيمة أو لولبية أو منعرجة أو مخروطية و غيرها. و تصنع الأنابيب النانوية من مواد عضوية مثل انابيب الكربون النانوية، أو من مواد غير عضوية مثل أكاسيد الفلزات [2.5]



الشكل (1.I): يمثل الأشكال المختلفة للأنابيب النانوية و طرق الحصول عليها.

2.2.3.1.I الألياف النانوية Nano fibres

لاقت الألياف النانوية اهتماما كبيرا نظرا لتطبيقاتها الصناعية المختلفة حيث أنها تتكون من عدة أشكال منها السداسي و الحلزوني و من أشهر الألياف النانوية تلك المصنوعة من ذرات البوليميرات بطريقة التدوير الكهربائي. هذه الألياف تتمتع بخواص ميكانيكية مميزة كالصلابة و قوة الشد و غيرها مما يؤهلها بلا منافس لاستخدامها، كمرشحات في تنقية السوائل أو الغازات و في الطب الحيوي و زراعة الأعضاء و في التطبيقات العسكرية [2.5].



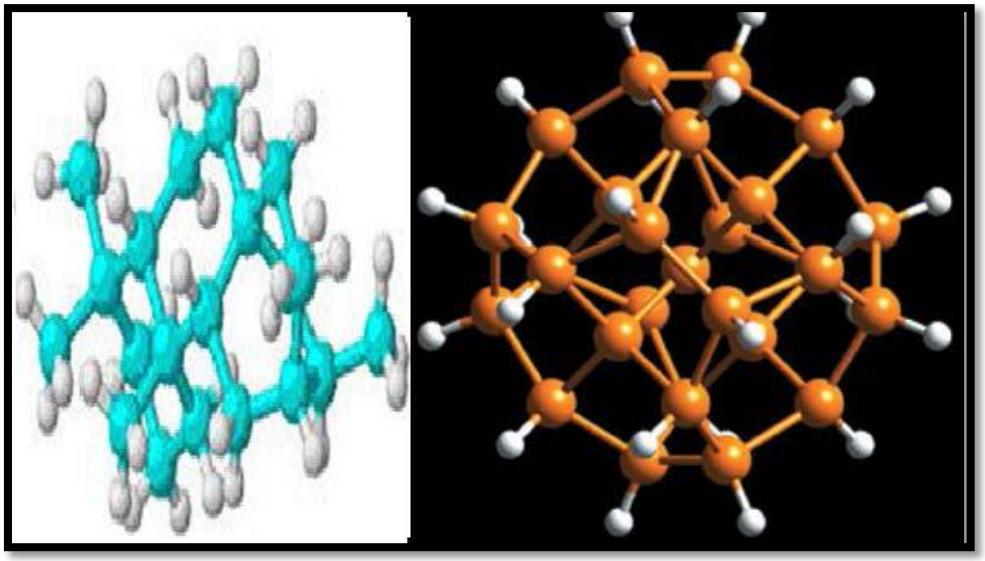
الشكل (2.I): صورتان توضحان الألياف النانوية.

3.3.1.I المواد النانوية ثلاثية الأبعاد

هي المواد التي تكون مقاييس أبعادها على المحاور الثلاثة (X،Y،Z) تقل عن 100 nm و تكون على شكل حبيبات أو مساحيق فائقة النعومة [3.4.6]، و من أهم أشكال هذا الصنف:

1.3.3.1.I الجسيمات النانوية Nanoparticles

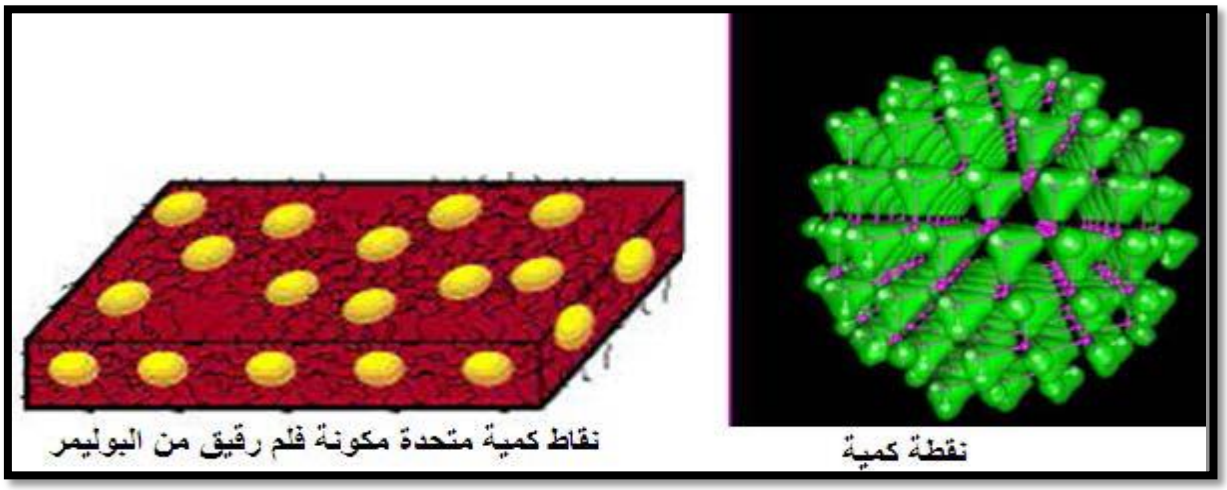
هي عبارة عن تجمع ذري او جزئي ميكروسكوبي يتراوح عددها من بضع ذرات (جزيء) إلى مليون ذرة مرتبطة ببعضها بشكل كروي تقريبا و بنصف قطر أقل من 100 nm (قد تكون على شكل مكعب أو كروي أو بيضوي)، فجسيم نصف قطره نانومتر واحد سوف يحتوي على 25 ذرة أغلبها على سطح الجسيم، و هذا يختلف عن الجزئي الذي يتضمن عددا من الذرات بان أبعاد الجسيم النانوي تقل عن أبعاد حرجة لازمة لحدوث ظواهر فيزيائية معينة مثل متوسط المسار الحر الذي تقطعه الإلكترونات بين تصادمين متتاليين مع الذرات المهتزة، و هذا يحدد الناقلية الكهربائية. تكتسب الجسيمات النانوية أهمية علمية حيث أنها تقع بين التركيب الحجمي الكبير للمادة و بين التركيب الذري و الجزيئي. و من الخصائص المهمة و غير المتوقعة للجسيمات النانوية هو أن الخصائص السطحية للجسيمات تتغلب على الخصائص الحجمية للمادة [5.7].



الشكل (3.I): يمثل صور لجسيمين نانويين.

2.3.3.1.I النقاط الكمية Quantum dots

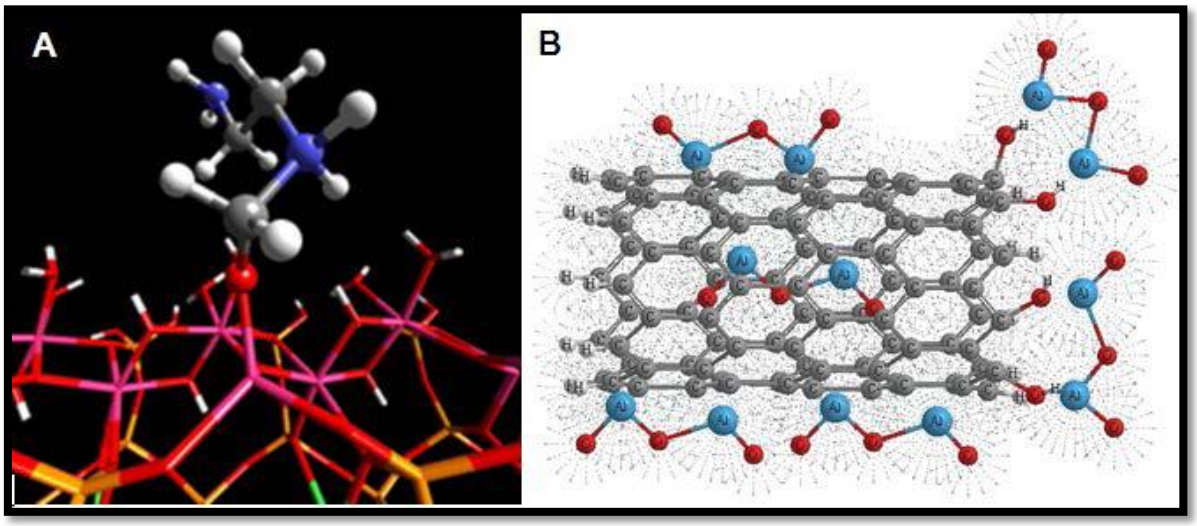
هي عبارة عن مواد نانوية شبه موصلة ثلاثية الأبعاد، و تقوم النقطة الكمية بتقييد إلكترونات شريط التوصيل (النقل) و ثقوب شريط التكافؤ أو الإكسيتونات excitons (و هي عبارة عن زوج مرتبط من إلكترونات التوصيل أو ثقوب التكافؤ). تبدي النقاط الكمية طيفا طاقيا متقطعا و تكون الدوال الموجبة المقابلة متمركزة داخل النقطة السوداء [2.5].



الشكل (4.I): صورة لنقطة كمية واحدة و لمجموعة من النقاط الكمية.

4.1.I المواد المركبة النانوية

هي عبارة عن مواد يضاف إليها جسيمات نانوية خلال تصنيع تلك المواد، و نتيجة لذلك فإن المادة النانوية تبدي تحسنا كبيرا لخصائص تلك المواد. فعند إضافة أنابيب نانوية (الكربون مثلا) إلى مادة ما، تزداد خواص التوصيل الكهربائي و الحراري لتلك المادة. و قد يؤدي إضافة أنواع أخري من الجسيمات النانوية إلى تحسين الخصائص الضوئية و خصائص العزل الكهربائي و كذلك الخصائص الميكانيكية مثل الصلابة و القوة [5].



الشكل (5.I): يمثل مواد مركبة نانوية حيث A) أنابيب كربون نانوية مدعومة بجسيمات Al_2O_3 نانوية و B) جسيمات Al_2O_3 نانوية في طينة إيثيلين دي أمين.

5.1.I أهمية المواد النانوية

إن تصغير أحجام و مقاييس المواد إلى مستوي النانومتر ليس هدفا بحد ذاته بل هو إنقلاب نوعي و علمي على كلاسيكيات و ثوابت النظريات الفيزيائية و الكيميائية، يهدف إلى إنتاج فئة جديدة من المواد التي تعرف بإسم المواد النانوية لتتناسب خواصها المتميزة مع متطلبات التكنولوجيا المتقدمة للغرض التطبيقي المراد، و انطلاقا من هذا المفهوم فإن تطبيقات المواد النانوية تشمل جميع فروع العلوم مثل الطب و الهندسة و الطاقة و كذا ايكولوجيا.

6.1.I أهم الخواص التي تميز المواد النانوية

تختلف خصائص المواد النانوية عن المواد ذات الأبعاد الميكروية أو الميليمترية، و ذلك لتباين في استجابة الحبيبات النانوية للضوء و الكهرباء، و هذا التغيير الكبير لخواص المواد النانوية يعود لسببين هما:

- الزيادة النسبية للمساحة السطحية.
- التأثير الكمي، المواد النانوية لا تخضع لقوانين الفيزياء الكلاسيكية بسبب أبعادها الصغيرة التي تقترب من الأبعاد الذرية، لذلك فإنها تخضع لقوانين فيزياء الكم و التي تنعكس على خواصها.

و سنذكر في ما يلي أهم الخواص التي تميز المواد النانوية [1.3].

1.6.1.I الخواص الميكانيكية

تأتي الخواص الميكانيكية على رأس الخواص المستفيدة من تصغير حجم جسيمات المادة و وجود أعداد ضخمة من الذرات على أوجه سطحها الخارجي، حيث ترتفع درجة صلابة المواد الفلزية و سبائكها، و تزيد مقاومتها للإجهادات، كما يتم إكساب المواد السيراميكية قدر كبير من المتانة و القابلية لتشكيل.
هذه الخواص التي تكتسبها المواد على المستوي النانوي جعلت لها تطبيقات في مجال حفر الأبار و طلاء المحركات ، و صناعة هياكل الطائرات و المركبات الفضائية. ترجع صلابة الفلزات النانوية إلى غياب الإنفصامات بين الحبيبات المشكلة لها، لذلك أصبحت أشد قوة من نظيرتها الفلزات التقليدية [1.3.8].

2.6.1.I الخواص الكيميائية (النشاط الكيميائي)

تمتلك المواد النانوية نشاط كيميائي كبير بسبب الزيادة الكبيرة في مساحة السطح و وجود عدد كبير من الذرات على الأسطح الخارجية لهذه المواد، فأصبحت تستخدم كمواد محفزة تعرف بإسم Nanocatalysts مؤلفة من حبيبات دقيقة بمقياس 100 nm لقطر الحبيبة الواحدة، و تستخدم هذه المحفزات في تحويل الغازات السامة و الضارة إلى غازات غير ضارة لتلعب المواد النانوية دورا أساسيا في الحد من تلوث البيئة [1.3].

3.6.1.I الخواص الفيزيائية

نذكر بعض الخصائص الفيزيائية في ما يلي:

1.3.6.1.I الخواص البصرية (الضوئية):

استحوذت المواد النانوية على اهتمام الباحثين و العلماء العاملين في مجال البصريات و ذلك نظرا للخواص غير المسبوقة التي تمتلكها تلك المواد، حيث امتد تأثير حجم الجسيمات إلى تغيير الخواص البصرية للمادة و منها التشتيت أو التكسير الضوئي لسطح المادة، فالجسيمات التي تتروح أقطارها ما بين 1 و 50 نانومتر، تكون غير قادرة على تبديد و بعثرة أمواج الضوء المرئي، لذلك يمكن لفلز نانوي متماسك أن يكون شفاف. و من جهة أخري فإن الإشعاعات ذات الأطوال الموجية الأقصر مثل الأشعة فوق البنفسجية الضارة، لا تستطيع أن تمر بسهولة، حيث تعمل الجسيمات النانوية في هذه الحالة على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية بسهولة أو بعثرتها و تشتيتها. و يعد مجال الإلكترونيات و البصريات أحد أهم مجالات التطبيقات الخاصة بالمواد النانوية [1.3.8.9].

2.3.6.1.I الخواص الكهربائية

صغر حجم جسيمات المواد النانوية و زيادة المساحة السطحية و كثافة أعداد الحدود الحبيبة انعكس على الخواص الكهربائية فالمواد العازلة مثل البوليمرات أصبحت في مقياس النانو موصلة و تمتلك قدرة على توصيل التيار الكهربائي بدل من استخدام أسلاك نحاسية باهظة التكلفة.
من أجل تحضير المواد النانوية توجد عدة تقنيات ، سنذكر بعض الطرق التي تستعمل في إنتاج مواد نانوية على شكل مسحوق.

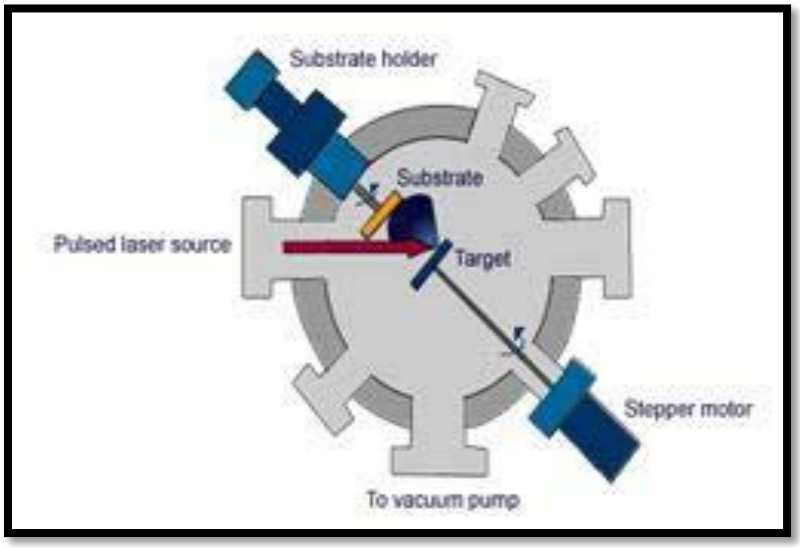
7.1.I تحضير المواد النانوية

يتم تحضير المواد النانوية بعدة طرق فيزيائية و كيميائية نذكر منها الإجتثاث بالليزر و تكثيف الغازات الخاملة والتحضير عن طريق الطحن (Broyeur) و طريقة التبخير و التكثيف بتركيز الأشعة الشمسية على العينة بواسطة المراة المقعرة و طريقة المحلول الهلامي (Sol- gel) هذه الأخيرة هي الطريقة التي سنستعملها في دراستنا.

1.7.1.I الطرق الفيزيائية

1.1.7.1.I طريقة الاستئصال الليزرية (طريقة التذرية باستخدام أشعة الليزر)

يتم بإستخدام ليزر نبضي ذو طاقة عالية مركز على هدف صلب موضوع في غرفة مفرغة من الهواء، فيتفاعل شعاع الليزر مع الهدف فتتطاير الجزيئات مكونة بلازما و تترسب على القاعدة شرائط رقيقة كما في الشكل (6.I) .[2.10]



الشكل (6.I): يوضح طريقة الاستئصال الليزري.

2.1.7.1.I طريقة التبخير و التكثيف بتركيز الأشعة الشمسية

يتم تحقيق هذه الطريقة داخل الفرن الشمسي مثل فرن أوديلو الذي يعتبر الأكبر من نوعه في أوروبا باستطاعة قدرها 1MW و الشكل (I-7) يبين المراة المقعرة و جهاز التحكم .

الشكل(7.I): المرآة المقعرة و جهاز التحكم.

إن مبدأعمل الفرن الشمسي يعتمد أساسا على انعكاس الأشعة الشمسية على المرايا الصغيرة و الموجهة نحو المرآة المقعرة و على جهاز التحكم الذي يقوم بجمعها في نقطة موحدة تدعي البؤرة.يتكون المفاعل الذي توضع فيه العينة من كرة زجاجية تسمح بالتحكم في الجو داخلها، توضع العينة على حامل مبرد بواسطة دورة مائية تتجمع الأشعة المنعكسة بواسطة جهاز التحكم (héliostat) في المرآة المقعرة و توضع العينة في بؤرة المرآة فتتعرض إلى عملية التسخين، تصل بعد مدة زمنية معينة إلى درجة التبخر فنلاحظ إنبعاث دخان من العينة يصعد إلى غاية أنبوب معدني مبرد و بما أن سطح الكرة متصل بالهواء مبرد هو الأخر فإن كمية لا بأس بها من المسحوق تتجمع على سطح الكرة.

الشكل (8.I): الصورة الطبيعية للمفاعل المستعمل لتحضير المساحيق النانوية.

2.7.1.I الطرق الكيميائية

نذكر بعض الطرق الكيميائية التي نحضر بها مسحوق:

1.2.7.1.I طريقة (CVD) اختصارا Chemical vapor deposition

هي عملية كيميائية تستخدم لإنتاج مواد صلبة عالية النقاوة، تتكون منظومة الترسيب الكيميائي للبخار بشكل رئيسي من حجرة الترسيب المصنعة من الفولاذ المقاوم لصدأ مزودة بغلاف حول الحجرة لتبريدها بالماء المجهز من منظومة التبريد و مبطنة من الداخل بغلاف من الموليبدنيوم للحماية من الحرارة، يغديها من

الجانب الأيسر الأقطاب الكهربائية المبردة بالماء أيضا و بواسطتها تتم عملية التسخين الحراري للقواعد (substrates) و ذلك بالتسخين المباشر النموذج عن طريق جهاز قدرة (AC power supply) ، أما الجهة اليمني للحجرة فتحتوي على ثلاث فتحات الأولي مخصصة لزجاجة نافذة الرؤيا التي تستخدم لمتابعة تسخين النموذج، و الثانية مخصصة لمنظومة الغاز الهيدروكربوني المتولد من بخار البنزين الذي يضخ عبر صمام شعري للتحكم بكمية ضغط الغاز، أما الثالثة فإنها مخصصة لمنظومة التفريغ و التي تتكون من مضخة دوارة و مضخة انتشارية مع مقاييس ضغط [7.10]. من أجل تحضير أنابيب الكربون فوق طبقة الأساس(substrate) داخل حجرة الترسيب ، من أكسيد السيلكون تتراوح درجة حرارة حجرة الترسيب ما بين 600 °C و 1200 °C ، يتم إدخال عنصر فلزي مثل الحديد على شكل طبقة رقيقة أو حبيبات نانوية الأبعاد فوق سطح أكسيد السيلكون، تؤدي هذه الحبيبات دور المحفز خلال عملية نمو أنابيب الكربون، يتم إدخال تدفق منتظم من غاز غني بعنصر الكربون مثل الإيثان. يتم تكسير جزيئات الغاز المتدفق بفعل الحرارة العالية للحجرة. يتبع ذلك ترسب ذرات الكربون المحررة على حبيبات المحفز و تبدأعملية نمو نانو أنبوب الكربون [11].

2.2.7.1.I تقنية محلول- هلام (sol- Gel)

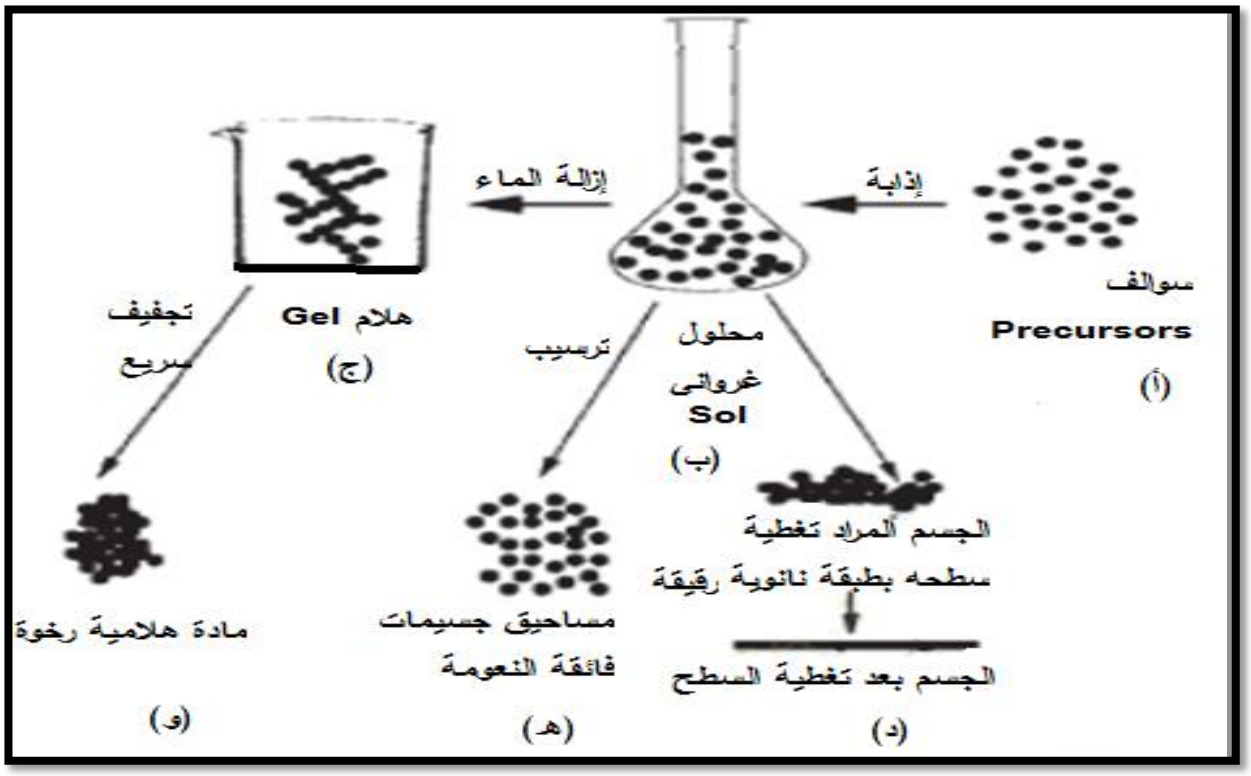
تعد إحدي الطرق المنبثقة عن الكيمياء الرطبة و تعتبر صديقة للبيئة، حيث لا ينتج عنها مواد ضارة بالبيئة، تبدأ هذه الطريقة بإذابة مساحيق مواد أولية محضرة مسبقا يطلق عليها السوالف (précursors) و نتيجة لتفاعلات المصاحبة لإذابة هذه السوالف في المحلول يتكون ما يعرف بالصول (Sol) او المحلول الغراوي و هو أشبه بمائع تعلق به رواسب لحبيبات نانوية (دقيقة) فائقة النعومة كما هو موضح في الشكل (9.I) القسم ب، و نظرا إلى صغر مقاييس أبعاد هذه المحاليل، لا يمكننا في الواقع ان نري تلك العوالق النانوية الأبعاد إلى من خلال الفحص باجهزة التكبير مثل المجاهر الإلكترونية عالية التكبير و الدقة. نستطيع استخدام الصول الناتج من عملية الإذابة هذه لإشباع و غمس أسطح المواد و المنتجات الفلزية و غير الفلزية به، حيث تترسب جزيئاته على أسطحها في صورة طبقات نستطيع التحكم في سماكها وفقا للغرض و الإستخدام الذي من أجله غطيت الأسطح بها الشكل (9.I) القسم د . الإستعمال الذي سنستخدمه في موضوعنا لطريقة المحلول الهلامي هو توظيف الصول لإنتاج مساحيق الحبيبات فائقة النعومة من مواد مختلفة و يمكن بعد ذلك تجميع حبيباتها لتشكيلها بواسطة المخلاط المغناطيسي حتي نحصل منها على أجسام صلبة عالية الكثافة كما هو مبين في الشكل (9.I) القسم ه، أيضا الصول بعد النزوح و إزالة الماء منه يتشكل الهلام Gel الذي يجفف تجفيفا سريعا للحصول على مواد هلامية و هي عبارة عن جسيمات نانوية تشكل في تجمعاتها أشكالا صلبة و لكنها رخوة و غير متماسكة كما هو موضح في الشكل (9.I) القسم ج ، و . [1.7.12]

و قد تطورت طريقة Sol – gel بشكل كبير خلال السنوات القليلة الماضية مما رشحها بقوة لأن تكون الطريقة الأولي التي تتم من خلالها عملية تحضير المساحيق و ذلك للأسباب التالية:

- مرونتها و سهولة خطواتها في تحضير و إنتاج مختلف أنواع المساحيق.
- قدرتها على إنتاج كميات صناعية ضخمة من المساحيق متجانسة التركيب و البنية و بنقاوة عالية تصل إلى 99,99% .
- تعد الطريقة الأقل كلفة و الأسرع في عمليات التحضير.
- تنتج من خلالها مواد نانوية عند درجات حرارة منخفضة. [1]

استعملت تقنية (Sol-Gel) في دراسات معمقة خلال السنوات الأخيرة، حيث تمكن هذه الطريقة من الحصول على مواد معينة بخواص متجانسة و مطلوبة تطبيقيا مثل القساوة الميكانيكية و النفودية الضوئية، فالمواد المنتجة بهذه التقنية استعملت في عدة تطبيقات في مختلف المجالات مثل صناعة الزجاج والسيراميك

والمساحيق المكثفة ومختلف الكواشف البيولوجية والكميائية، الاستعمال الرئيسي لهذه التقنية كانت في مجال الكواشف الضوئية و الضوئية والكواشف البيولوجية [13].



الشكل (9.I): رسم تخطيطي يبين مراحل إنتاج مواد نانوية من خلال طريقة (الصول- جل). [23]

2.I مركب كبريت الزنك ZnS

1.2.I الزنك

الزنك عنصر رمزه الكيميائي Zn و هو فلز لامع ذو لون أبيض مائل إلى الزرقة عدده الذري 30 و هو العنصر الأول في المجموعة (II) من الجدول الدوري بالإضافة إلى أن الزنك من بين 24 عنصرالأكثر وفرة على مستوي القشرة الأرضية كما لديه خمسة نظائر مستقرة و يعمل الهواء الرطب على إطفاء بريق الزنك من خلال إكسابه طبقة طلاء وافية من أوكسيد الزنك و عندما تتشكل طبقة الطلاء هذه لا يمكن للهواء أن يؤكسد الطبقة التالية من الزنك و يمتاز تركيبه و معدل المسافة بين ذرتين (2.65A°) و يحتوي طيف الإنبعاث على مئات من الخطوط الطيفية لكن عدد معينا من الخطوط القوية تكتسب أهمية كبيرة في التحليلات الطيفية و الطول الموجي الذي يظهر في المطياف و الذي يمكن من خلاله الإستدلال على وجود الزنك هو (2.1385 A°) جهد المحلول الإلكتروليتي للزنك (0.7618 volt -) و يصبح أتودا إذا تفاعل مع الحديد في معظم المواد الإلكتروليتية و من خواصه الفيزيائية:

- لين عند درجة حرارة الغرفة .
- نقطة إنصهاره منخفضة .
- يمتلك اجهاد جيد و صلابة قليلة .
- مقاوم للتاكل . [14]

و يبين الجدول (1-1) بعض الخواص الفيزيائية للزنك:

الجدول (I-1) : بعض الخواص الفيزيائية للزنك Zn .

الكتلة المولية	**65.38 g/mol**
الكثافة	**7.133 g/cm^3**
درجة الإنصهار	**692.35 K**
درجة الغليان	**1180 K**
التوصيل الحراري	**1.16 W.cm^{-1}. K^{-1}**
المقاومة الكهربائية	
الإنحلالية	**قابل لذوبان في حمض و غير قابل لذوبان في الماء**

و من أهم تطبيقات الزنك :

- يستخدم في صناعة الدهانات الصبغية و الحبر .
- في طلاء الفولاذ .
- في صناعة أجزاء من السيارات [15].

2.2.I الكبريت

عرف الكبريت (S) منذ القدم حيث استخدم من قبل المصريين في تبريد الأقمشة منذ حوالي 2000 سنة قبل الميلاد كما استخدمه الصينيون بعد ذلك في صناعة مسحوق البارود و استخدمه الكيميائيون العرب في إنتاج حمض الكبريت الذي أطلقوا عليه زيت الزاج نظرا لتواجده في الطبيعة بصفة حرة و متبلورة كما يتواجد الكبريت بكميات كبيرة في حالة منفردة و خاصة في المناطق البركانية نتيجة تفاعل غازي كبريت الهيدروجين H_2S و ثاني أوكسيد الكبريت اللذان يتصاعدان ضمن الغازات الأخري [16].
الكبريت هو عنصر من عناصر المجموعة (VI) من الجدول الدوري و التي تعرف بمجموعة الشالكوجين و الكبريت هو عبارة عن أيونات هذا العنصر ذات الأكسدة S^{2-} و يمكن الحصول عليه من عدة مصادر نذكر منها [17].

- الثيوريا (Thiourea) صيغته الكيميائية ($SC(NH_2)_2$) و يعد المصدر الأكثر شيوعا و استخداما حيث يتم استعماله في وسط قاعدي ($pH \geq 7$) .
- ثنائي ميثيل ثيوريا(Dimethylthiourea) صيغته الكيميائي ((CH3)NHC(S)NH(CH3)) وهو أقل استعمالا من الثيوريا .
- ثيو سيتاميد (Thioacetamide) استعمل لفترة طويلة ككاشف تحليلي لترسيب الكبريتات المعدنية صيغته الكيميائية ($H_3CC(S)NH_2$) و يستعمل غالبا في الأوساط الحمضية القوية ($pH \leq 2$) و كذا يمكن استخدامه في الأوساط القاعدية أيضا و الذي يعتبر فيها التحلل أسرع.

يتحد الكبريت مع الكثير من المعادن مشكلا بذلك كبريتاتها مثل كبريت الكادميوم CdS و كبريت النحاس CuS و كبريت الزنك ZnS هذا الأخير هو محور دراستنا والجدول (1-2) يبين أهم الخواص الكيميائية و الفيزيائية لعنصر الكبريت [15.18].

الجدول (I-2): أهم الخواص الكيميائية و الفزيائية لعنصر الكبريت.

الخاصية	القيمة
العدد الذري	16
الحالة الفيزيائية و المظهر	صلب
اللون	أصفر
الكتلة الحجمية	2.06 g/cm^3
الكتلة المولية	32.064 g/mol
درجة الغليان	445°C
درجة الإنصهار	119°C

3.2.I كبريت الزنك

1.3.2.I كبريت الزنك

الشكل (I-10): كبريت الزنك في الطبيعة ZnS (Sphalerite) [19] .

كبريت الزنك أو ما يسمى بكبريت الخارصين (ZnS) هو عبارة عن شبه ناقل من نوع n وينتمي إلى عائلة أشباه النواقل (II-VI) [20]. كذلك يمتلك فجوة طاقة واسعة في حدود (3.4 - 4.05 eV) [21]. وهو أحد مركبات الكبريت المعدنية وهو مشابه لبنية كبريت الرصاص (Galena) ومشابه لملح الحديد (Siderite)، ولأنه يُظهر حساسية نحو المغناطيسية والكهربائية والإشعاع الجسمي، و ينحل في الحوامض و لا ينحل في الماء، فقد استعمل (ZnS) بشكل واسع في الإلكترونيات، حيث يتألف مركب (ZnS) من اتحاد عنصرين من أعمدة الدول الدوري (II-VI) أحدهما من العمود الثاني (II) وهو الزنك (Zn)، والآخر من العمود السادس (VI) وهو الكبريت (S) [22] .

I	II	III	IV	V	VI
		B	C	N	O
		AL	Si	P	S
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
Au	Hg	Ti	Pb	Bi	Po

الشكل (11.I): جزء من الجدول الدوري للعناصر.

يعد مركب كبريت الزنك مادة جيدة لديود الانبعاث الضوئي، والعارضات الضوئية المسطحة لأنه ذو إضاءة ضوئية جيدة يمكن الحصول عليها في المجال المرئي بمطعمات مناسبة [23.24] مثل: Al، In،Mn...الخ. نقوم بعرض بعض الخصائص لـ (ZnS) كما هو مبين في الجدول (3-I) التالي:

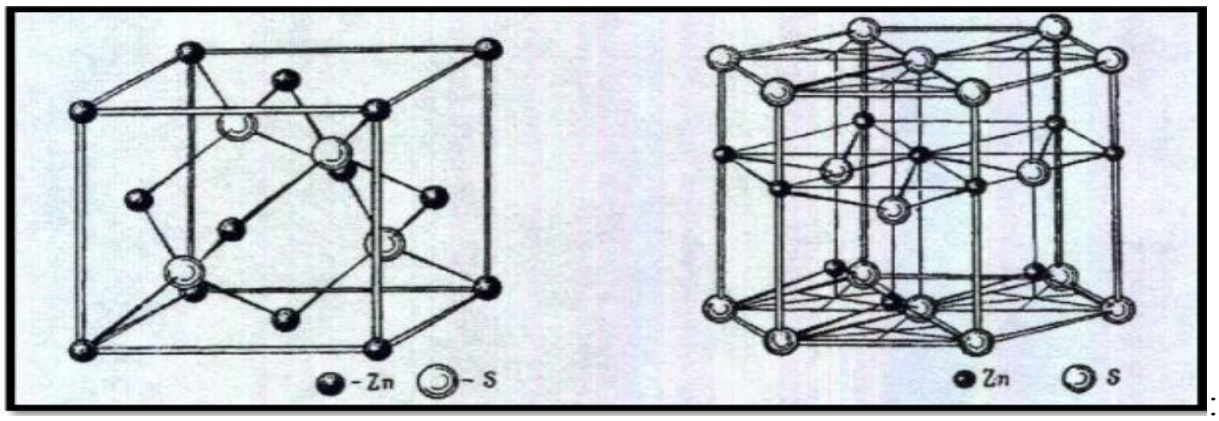
الجدول (3-I): يلخص بعض الخصائص لـ (ZnS) [24].

الاسم الكيميائي	الرمز الكيميائي	اللون	بنية بلورية	الكتلة المولية	الكثافة	نقطة الانصهار	طاقة الأيونية الربط
كبريتيد الزنك	ZnS	أصفر أو بني يميل إلى الأصفر	سداسي أو مكعب التشكل	97.45 g/mol	(4.1-3.6) g/cm^3	1800 C^0	30 Mev

2.3.2.I الخصائص العامة لـ ZnS

1.2.3.2.I الخصائص البنيوية لـ ZnS

يمتلك كبريت الزنك ZnS طورين مختلفين وهما β (بنية مكعبة cubique) وطور α (بنية سداسية hexagonale). وتعتمد بنية ZnS على العدد التأكسدي والترتيب الالكتروني[21]. حيث الشبكة المكعبة (Blende cubique) لـ ZnS شبيهة لحد ما شبكة السليسيوم لأنه يتكون من مكعبين متمركزين الوجوه (CCF) أُزيحا عن بعضهما بمقدر ربع الخلية وتتميز هذه البنية بفاصل طاق وي (Eg = 3.72eV) وتتشكل البنية السداسية (wurtzite) لـ ZnS من تناوب ذرتي الزنك (Zn) والكبريت (S) بشكل سداسي متناظر(HCP) ولها فاصل طاقوي (Eg = 3.77eV) [25.26] نوضح شكل بنية ZnS برسم هندسي كما هو مبين في الشكل (12-I).

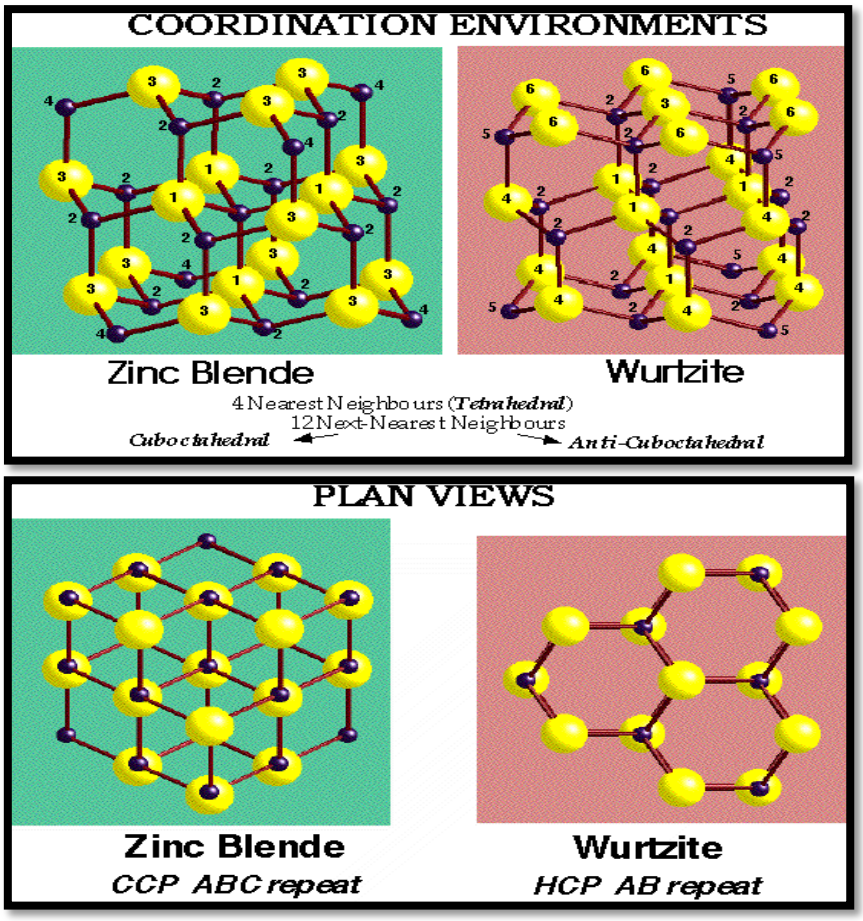


الشكل (I-12): رسم هندسي للبنية الرئيسية لمركب (ZnS) [25].

من أجل أن نبين تموضع الذرات للبنية المكعبة والبنية السداسية للـ (ZnS) نستعين بالجدول التالي وهو يلخص أيضا بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لكل من البنيتين، كما يوضح قرائن ميلر لكل شبكة الجدول (2.I) يوضح ذلك.

الجدول (4.I): يوضح خصائص الفيزيائية والكيميائية لكل من البنيتين لـ (ZnS). [26]

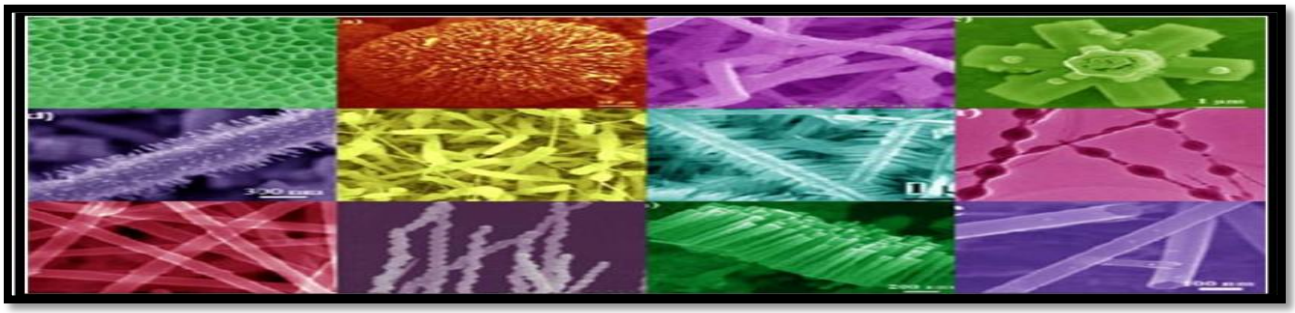
نوع البنية	مكعبة (cubique)	سداسية (hexagonale)
نمط الشكل	ZnS	ZnS
قرائن ميلر ونوع الشبكة	Cubique F $a = 5.409$ Å	Hexagonale $a = 3.811$ Å $c = 6.234$ Å Translations de réseau (0, 0, 0)
النمط الدوري	ZnS	Zn_2S_2
مواقع الذرات	Zn^{2+} (0, 0, 0) S^{2-} (¼ ,¼ ,¼)	Zn^{2+}(0, 0, 0) (2/3, 1/3,1/2) S^{2-} (0, 0, 5/8) (2/3,1/3,1/8)
المعطيات العددية	الكثافة $\tau = 0.702$	الكثافة $\tau = 0.702$
	المسافة الشبكية $d_{C-C} = 2.342$Å $r(Zn^{2+}) = 0.74$Å $r(S^{2-}) = 1.84$Å	المسافة الشبكية $d_{C-C} = 2.342$ Å $r_{Zn}^{2+} = 0.60$Å $r_S^{2-} = 1.84$ Å
	المساهمة الذرية $[Zn^{2+}] = 4, [S^{2-}] = 4$	المساهمة الذرية $[Zn^{2+}] = 11/2$,$[S^{2-}] = 11/2$
	الكتلة الحجمية $\rho = 4.10$ g.cm^{-3}	الكتلة الحجمية $\rho = 3.98$ g.cm^{-3}



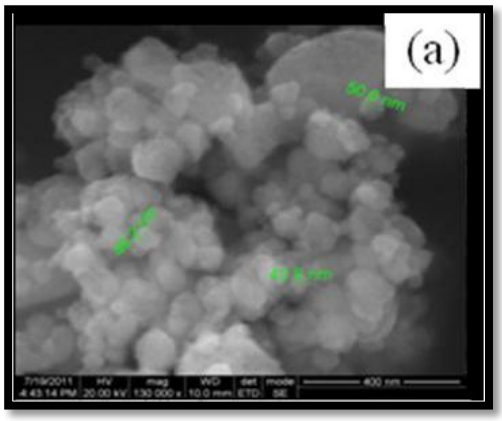
الشكل (13.I): التركيب (CCP) و (HCP) لكبريت الزنك (ZnS) [19].

2.2.3.2.I الخصائص المجهرية لـ(ZnS)

تظهر البنية المجهرية لل (ZnS) أن له عدة أشكال مختلفة و هذا بعد رؤيتها بالمجهر الإلكتروني مثل (أنابيب نانوية، أسلاك نانوية، حزم نانوية، أمشاط نانوية ..... الخ) و كل الأشكال التي ذكرناها تظهر على شكل نانوية ميكروسكوبية [27]. أما بالنسبة لإختلافها فهو راجع لعدة عوامل كالشروط التجريبية مثل درجة الحرارة، قيمة التركيز ، pH ..... الخ . يظهر الشكل (14.I) المقابل أنواع البنيات بالمجهر الإكتروني الماسح. أما بالنسبة لموضوع دراستنا الذي يتعلق بتحضير كبريت الزنك بشكل مسحوق، أكدت الكثير من الدراسات التي أنجزت حوله أن له شكل كروي، أيضا لوحظ وجود كثافة في تكتلات الجسيمات الكروتوزيع متجانس لها [29.28]. الشكل (15.I) يوضح صورة للبنية المجهرية بواسطة مجهر إلكتروني.



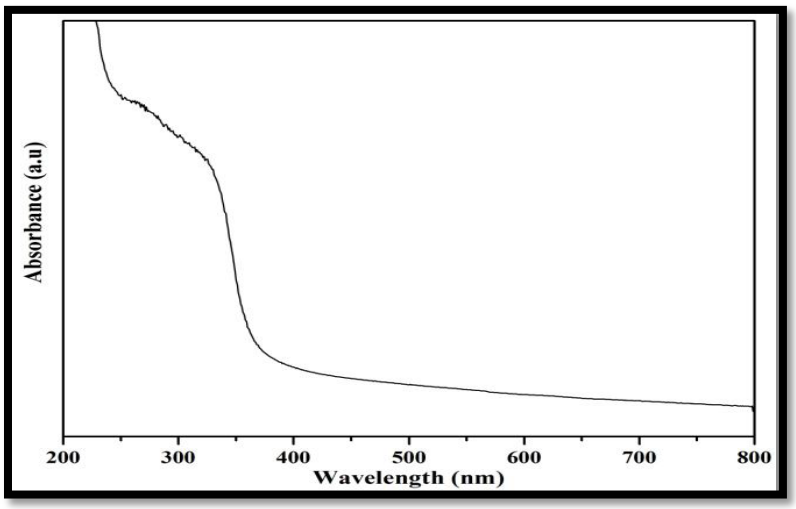
الشكل (14.I) : مختلف البنيات المجهرية (النانوية) لـ(ZnS) .[27].



الشكل (15.I) : صورة للبنية المجهرية ل ZnS [28].

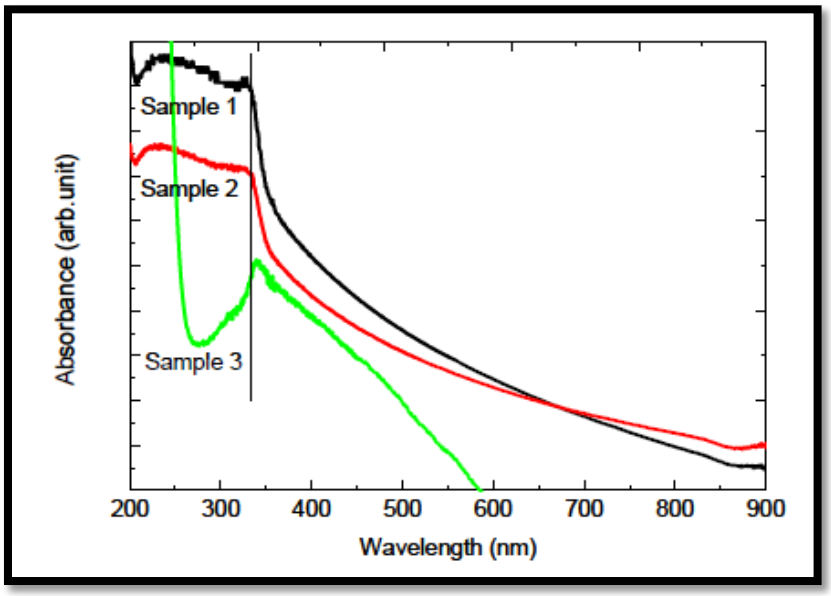
3.2.3.2.I الخصائص البصرية لـ ZnS

بينت بعض الدراسات التجريبية لمركب ZnS في المجال المرئي خصائص بصرية جيدة مقارنة مع بعض المركبات الأخرى بحيث يملك فجوة طاقة كبيرة في حدود (3 .4 - 4.05 eV). [21.30]
تمكن الفجوة الكبيرة ل ZnS بنقل الفوتون عالي الطاقة مما يزيد من قدرته على امتصاص الضوء. يمكن إيجاد العديد من الثوابت البصرية من خلال دراسة طيف الامتصاص، إذ لوحظ أنّ قيمة الامتصاصية تتناقص بشكل قليل في منطقة الطاقات المنخفضة (الأطوال الموجية العالية) مما يدل على أنّه يمتلك نفاذية عالية في المجال المرئي (400-800 nm) الشكل (16.I) أدناه يمثل تغير طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي . [22]



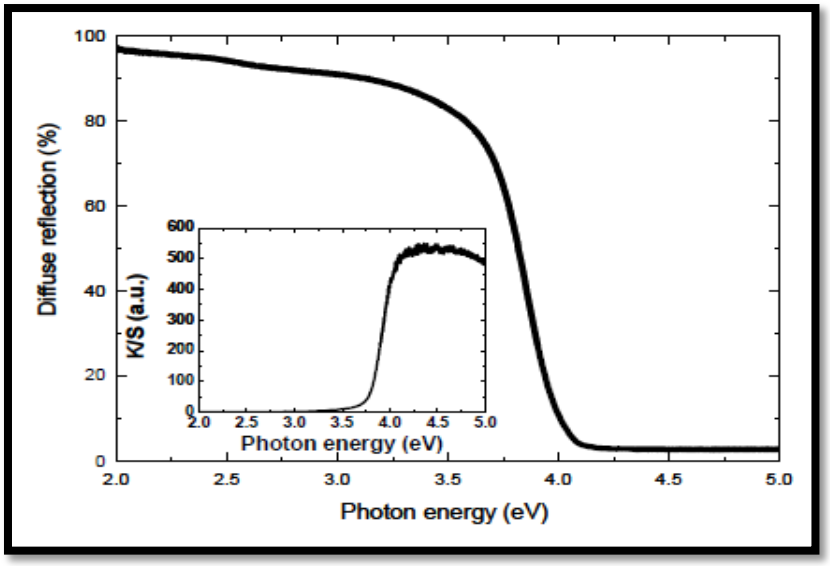
الشكل (16.I): يمثل طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي ل ZnS [28] .

كذلك أجري الباحثون (Tran Thi Quynh Hoa et al...) دراسات على مسحوق (ZnS) بإستعمال طريقة hydrothermal بتراكيز مختلفة (a- 0.7 M , b- 1.1 M , c- 1.3 M) وجد اختلاف في ذروات أطياف الامتصاص حيث وجدت a- 330 nm ، b- 332 nm ، c- 339 nm و هذا بسبب تأثير الحجم الحبيبي للجسيمات بين العينات المدروسة [29]. الشكل (17.I) يظهر طيف الامتصاص ل ZnS بتراكيز مختلفة . تستخدم ذروات التي توافق حواف أطياف الامتصاصية في تقدير الفجوة الطاقية .



الشكل (17.I): طيف الإمتصاص ل ZnS بتراكيز مختلفة [29] .

و عند دراستهم لطيف الإنعكاس لاحظوا إنخفاض قوي في طيف الإنعكاس في مجال الأشعة مافوق البنفسجية. يوضح الشكل (18.I) طيف الإنعكاس المنتشر لعينة a من ZnS بتركيز 0.7 M [29] .



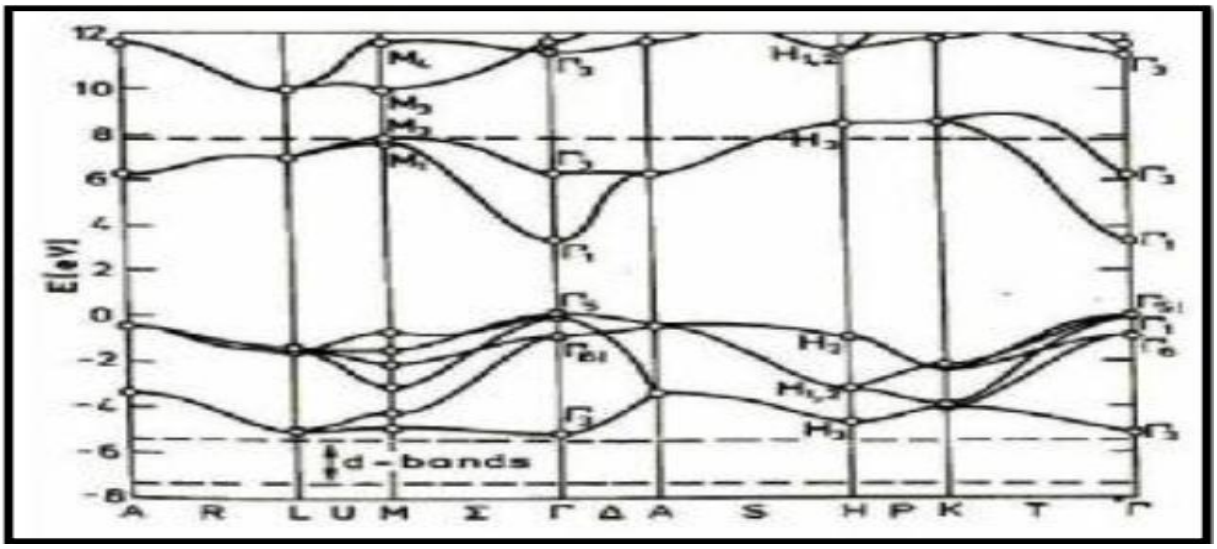
الشكل (18.I): طيف الإنعكاس لعينة من ZnS بتركيز 0.7 M [29] .

كما أجري الباحثون (Salim Oudah Mezan et al) دراسات على الصفائح الرقيقة لكبريت الزنك حيث تم تحضيرها بتغيير درجة الحرارة 100 °C , 200 °C , 300 °C . حيث لاحظوا زيادة فجوة الطاقة بزيادة درجة الحرارة [32].

ومنه نستنتج أنّ ZnS له فاصل طاقوي واسع (3.4 - 4.05eV) وكذلك يملك نفاذية كبيرة في المجال المرئي في مجال (50-90%) .

4.2.3.2.I الخصائص الكهربائية

عموما (ZnS) ينتمي إلى عائلة أشباه النواقل (II-VI) وهو عبارة عن نصف ناقل من نوع n . وله فاصل طاقوي كبير حيث يمتلك (ZnS) ناقلية **σ** حوالي (10^{-8} -10^{-3} Ωcm^{-1}) [31]، ترجع الناقلية العالية لكبريت الزنك إلى ارتفاع تركيز الناقلات (الإلكترونات)[33]، كبريت الزنك مشابه لأنصاف النواقل ذات فجوة الطاقة الواسعة إذ أنّ التغير في الناقلية يعود إلى وجود عيوب بلورية [25].



الشكل (I-19): رسم تخطيطي للفاصل الطاقي لكبريتيد الزنك (ZnS). [33]

3.3.2.I مزايا و تطبيقات الـ ZnS:

كبريت الزنك ينتمي إلى عائلة مهمة من المركبات شبه ناقلة، تمتاز هذه المركبات بوفرتها الكبيرة في الأرض مما يقلل من تكاليف الإنتاج،لذا لقيت اهتماما كبير نظرا لما تتمتع به من تنوع كبير في خصائصها المختلفة التي ذكرناها سابقا خاصة معاملات الإمتصاص العالية، و المقاومة المعقولة و نفاذية كبيرة، له معامل إنكسار عالي يقدر بـ 2.35، أيضا طاقة الربط عالية نسبيا في الإكسيتون تقدر بـ 34 Mev و الإمكانية العالية لسيطرة على هذه الخصائص، بالإضافة أن غير سام للبيئة. ما جعل كبريت الزنك يملك عدد كبير من التطبيقات في مختلف المجالات من بينها:

- مجال الإلكترونيات و الإلكترونيات الضوئية: يستعمل في صناعة الشاشات التلفازية و كذا الخلايا الشمسية، و في توهج وجوه الساعات، تصنيع أجهزة الإستشعار الصوتية و أجهزة استشعار الغاز و كذلك أجهزة الإنارة الضوئية من خلال الثنائيات الباعثة للضوء.
- مجال الطبي: يستعمل في التشخيص الطبي الحيوي، و يعتبر مبيد جيد للفطريات لذا فهو يستخدم في صناعة المراهم الخاصة بذلك، كحالات ضعف المناعة، و في علاج الجرب، أيضا كمطهر و واقي من الإكزيما و الحكة.
- مجال البيئة: استعمل في عمليات تنقية و تصفية المياه.
- مجال الصناعة: يستخدم في صناعة الطلاء و الأصباغ، و كذلك الشمع و الزجاج الأبيض غير الشفاف، و في تكوين اللدائن المطاطية.

خلاصة:

لقد تناولنا في الفصل الأول مفهوم المواد النانوية، أشكالها و أهميتها مع ذكر بعض خصائصها، بالإضافة إلى طرق تحضيرها التي تتنوع و تنقسم إلى طرق فيزيائية وطرق كيميائية التي تهدف للحصول على مسحوق جيد، و كذلك تطرقنا إلى موضوع دراستنا و هو دراسة مسحوق كبريت الزنك (ZnS) المحضر بطريقة المحلول الهلامي (Sol- gel)، و ختمنا هذا الفصل بذكر بعض تطبيقات كبريت الزنك.

قائمة مراجع الفصل الأول:

[1]- محمد شريف الإسكندراني، تكنولوجيا النانو من أجل غد أفضل، مجلة عالم المعرفة العدد 374، أفريل 2010.

[2]- نهي علوي أبوبكر الجدشي، ماهي تقنية النانو مقدمة مختصرة بشكل دروس مبسطة، مكتبة الملك فهد الوطنية، الرقم الدولي المعياري للكتاب -00 -603 -978 7 -2473 ، جويلية 2011.

[3]- طارق بن طلق المطيري، دور تقنية النانو في الحد من الكوارث، ورقة عمل مقدمة للجنة الحلقة العلمية المنعقدة بكلية التدريب في جامعة نايف العربية للعلوم الأمنية (استخدام التقنيات الحديثة في مواجهة الكوارث) في الفترة من 6 إلى 2012/2/8.

[4]- حسين عزالدين بلال، النانو و تطبيقاته. الهيئة العامة السورية للكتاب، سوريا، 2013.

[5]- محمد بن صالح الصالحي و عبد الله بن صالح الضويان، مقدمة في تقنية النانو، جامعة الملك سعود، قسم الفيزياء و الفلك، 2007 م.

[6]- فتحي حمد بن شتوان، علوم و تقنيات النانو، تطبيقاتها، آثارها و استراتيجية تطويعها في الوطن العربي، الندوة القومية حول الصناعات المستقبلية و تطبيقات تقنيات النانو في الدول العربية، 11-12 نوفمبر 2008.

[7]- مجلة النانو، العدد الأول، معهد الملك عبد الله لتقنية النانو بجامعة الملك سعود، 2008.

[8]- مجلة العلوم، الترجمة العربية لمجلة ساينفك أمريكان، المجلد 13، ماي 1997، تشكيل مواد في الطور النانوي، المؤلف Richard W. Siegel .

[9]- حمد رحمن جبر البركاوي، تكنولوجيا النانو، كلية التربية ابن حيان للعلوم الصرفة، شبكة جامعة بابل، 22-05-2011.

[10] - Luisa Filippon and Duncan Sutherland , introduction to Nanoscience and nanotechnologies, nanoyouteachers training Kit – module 1, capter 1, interdisciplinary Nanoscience center (Nano), Aarhus university, Denmark, Spetember, 2010.

[11]- نوار ثابت، النانو تكنولوجيا و تطبيقاتها، العبيكان للنشر، 2013 م.

[12]- Gouzhong Cao, Nanostructures, Nanomaterials, Synthesis, Properties, Applications, University of Washington, USA , ISBN 1, 86094-4159 , ISBN 1, 86094-480-9 (pbk, p1.

[13]- Mujahid A, Peter A, L. and Dackert F.L- Chemical Sensors Based on Molealarly Imprinted Sol – Gel Materials. Vol. 3 N°4 P 2196 – 2217 (2010).

[14] - M. Valko, H. Morris and M.T.Cronin"Metals, Toxicity and Oxidative Stress", Curent Medicinal Chemistry, Vol, 12 , pp 1161 -1208, (2005).

[15] - S. M. Sze,"Semoconductors Devises Physics and Technology" Translated to Arabic by F. G. Hayaty and H.A. Ahemed , Baghdad, (1990).

[16]- سامي طوبيا، نظير عريان، "الكيمياء العامة و غير العضوية"، وكالة المطبوعات، الأردن، (1979).

[17] - G. HODES,"Chemical Solution deposition of semiconductor films", Marcel Dekker, New York, P.101- 102 (2002).

[18]- S. HARICH ,"Elaboration et caracterisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CDV)", M, Sc Thése , Univercité Mentouri – constantine, Algeria, P. 39-51 (2009).

[19]- صلاح طه محمد "دراسة الخصائص البصرية و الكهربائية لمتعدد الطبقات لأغشية PbS و ZnS المرسبة بطريقة الرش الكيميائي الحراري (CSP)" ، رسالة ماجستير، الجامعة المستنصرية، العراق (2006).

[20]- Damian C. Onwudiwe and Peter A. Ajibade,"ZnS, CdS and HgS Nanoparticles via Alkyl – Phenyl Dithiocarbamate Complexes as Single Source Precursors", International Journal of Molecuiar Sciences, Department of Chemistry, University of Fort Hare, Private Bag X1314, Alice 5700, South Africa, Vol. 12, P5538- 5551, (2011).

[21]- Y. J. Hsiao, T.H. Meen, L. W. Ji. J. K . Tsai, Y.S. Wu. C.J. Huang. Preparation of ZnS micro disks using chemical bath deposition (CVD) and /p- Si heterojuction solar celles, Journal of Physics and Chmistry of Solids, (2013).

[22]- عدوية جمعة حيدر، ناهده بخيت حسن، دراسة تأثير التطعيم بالمنغنيز Mn على الخصائص البصرية لأغشية كبريتيد الخارصين ZnS المحضرة بتقنية الترسيب بالليزر النبضي، مجلة جامعة بابل للعلوم الصرفة و التطبيقية، العدد 1، المجلد 22، (2012).

[23] - G. S. Harish, A. Divya, K. Siva Kumar and P. Sreedhara Reddy,˝ Synthesis and Characterization of Water Soluble ZnS Ce, Cu, Co- Doped Nanoparticles Effect of Polyvinyl Alcohol Concentration˜, Research Journal of Physical Sciences, INDIA, Vol, 1(7), P 7 -10, August (2013).

[24]- National Audubon Society,˝Field Guide to North American Rocks and Minerals˜,(1979).

[25]- Daranfad Ouarda, Elaboration et caracteristion des couches minces de sulfure de zinc (ZnS) par spray ultrasonique, Memoir de Magister, université mentouri Constantine, Algerienne, P 11-12, 2010.

[26]- Habiba Benamra, L effet de la température du substrat et de la molaritésur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc (ZnS) déposées par spray ultrasonique memoir de Magister en Physique, Université Mohamed Kheider- Biskra, P 28, (2013).

[27]- Xiaosheng Fang, Tianyouzhai, Ujjal K , Gautam, Liang Li, Limin Wu, Yoshio Bando, Dmitri Golberg, ZnS nanostructures Form synthesis to applications, Progress in Materials Science. N° 56, (2011).

[28]- P. Kannappan , R. Dhanasekaran,˝Structural and Optical Characterization of ZnS Nanoparticles Synthesized by low Temperature Solid- State Method˜, International Journal of Recent Technology and Engineering (IJRTE), ISSN, 2277- 3878, Volume -7 Issue- 4S, November 2018.

[29]- Tran. Thi. Quynh. Hoa, Le. Van. Vu, Ta. Dinh. Canh, Long. Nguyen. Ngoc,˝Preparation of ZnS nanoparticles by hydrothermal method˜, Article in Journal of Physics Conference Series, September, 2009.

[30]- M. A. Jafarov, E, F, Nasirov, S. A. Jahangirova, R. Jafarli, Nano- ZnS, thin films for solar cell. Nanosystemes. Physics, Chemistry, Mathematics, University, Baku, Azerbaijan, (2015).

[31]- Poulomi Roy, Jyoti R , Ota, Suneel Kumar Srivastava, Crystalline (ZnS) thin films by chemical bath deposition Method (CBD) and its caracterisation, Thin Solid Films 1912-1917, (2006).

[32]- Salim. Oudah. Mezan, Abdullah. Hasan. Jabbar, Maytham. Qabel. Hamzah, Nabeel. Naeem. Hasan,"Synthesis and Charaterization of Zinc Sulphide (ZnS) Thin Film Nanoparticle for Optical Properties", Article in Journal of Global Pharma Technology, September, 2018.

[33]- T. Kirouani,"Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de zinc (ZnS) par électrodéposition", mémoir de master, université de Tébessa. (2013).

تمهيد

يتضمن هذا الفصل وصف موجز لعملية تحضير مسحوق كبريتيد الزنك بطريقة المحلول الهلامي (Sol- gel)، حيث ذكرنا أهم المراحل التي مرت بها عملية الحصول على مسحوق، و كذا التطرق إلى الأجهزة المستعملة في عملية فحص و تشخيص.

1.II تحضير المسحوق

1.1.II تنظيف الأدوات المستعملة

نقوم بتنظيف كل الأدوات المخبرية التي سنستعملها في تحضير المسحوق مثل البيشر و المخبار و الجفنة، و الملعقة و هذا لإزالة و التخلص من الشوائب، و العوالق الناتجة عن العوامل الجوية حيث نقوم بغسلها بالغاسول ثم بالماء المقطر، بعدها نقوم بوضع قطرات من حمض الهيدروكلوريك (HCl) .ثم نغسلها مرة أخري بالغاسول ثم بالماء المقطر ثلاث مرات على الأقل، بعدها نقوم بتجفيفها.

2.1.II الخطوات التجريبية

لتحضير مسحوق ZnS نقوم بالخطوات التالية:

- المركبات المستخدمة هي :
  - الثيوريا (Thiourea) صيغتها الكيميائية ($SC(NH_2)_2$) كمصدر للكبريت (S) حيث تقدر كتلتها المولية الجزيئية بـ M= 76.12 g/mol . الشكل (1.II) يوضح القارورة التي تحتوي على الثيوريا.
  - أسيتات الزنك ($Zn(COOCH_3)_2,2H_2O$) التي يرمز لها بالرمز [Ac(Zn)] كمصدر (Zn) تقدر كتلتها المولية الجزيئية M= 219.5 g/mol . الشكل (2.II) يوضح القارورة التي تحتوي على أسيتات الزنك .
- نقوم بحساب الكتل اللازم أخذها من أجل الحصول على التركيز (0.1M) و حجم 100 mL نستخدم العلاقة التالية:

$$m= CMV \qquad (1.II)$$

M: الكتلة المولية الجزيئية.

C: التركيز المولي.

V: حجم المحلول.

بعد الحساب وجدنا أنه يجب أخذ $m_1= 0.762$ g من الثيوريا و $m_2= 2.2$ g من أسيتات الزنك لتحضير المسحوق.

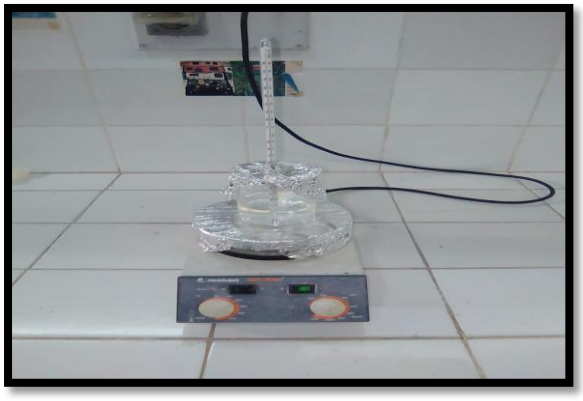
- نقوم بوزن الكتلتين بواسطة ميزان إلكتروني حساس حيث نزن أولا الجفنة ثم نضبط الميزان عند الصفر بعدها نأخذ بواسطة ملعقة الكتلة المطلوبة من كل قارورة الشكل (3.II): يوضح الميزان الإلكتروني المستعمل.

الشكل (1.II): القارورة المأخود منها مادة الثيوريا.

الشكل (2.II): القارورة المأخود منها مادة أسيتات الزنك.

الشكل (3.II): الميزان الإلكتروني المستعمل في الوزن.

• نضع الكتلتين في بيشر سعته 200 mL ، ثم نضيف 100 mL من الماء المقطر بعد قياسه في مخبار مدرج، نغلف البيشر بورق الألمنيوم لمنع التبخير. ثم نضع البيشر فوق مخلاط مغناطيسي (Magnatic Stirrer) كما هو موضح في الشكل (4.II). نشغل الجهاز من أجل مزج الخليط بعدها نضغط على زر درجة الحرارة بعد أن نضع محرار حراري ننتظر حتي تصل درجة الحرارة إلى 80 °C، عندما تستقر نترك البيشر فوق المخلاط المغناطيسي المشتعل لمدة 20 ساعة.



الشكل (4.II): عملية رج المزيج فوق المخلاط المغناطيسي.

• نتحصل بعدها على المسحوق ثم نقوم بتنظيفه وهذا باستعمال الماء المقطر،حيث نضع الماء المقطر في الأنبوب الذي يحتوي على العينة مع رجه جيدا، ، نكرر العملية عدة مرات بعدها ننظف العينة بالإيثانول ثم نعيد غسلها بالماء المقطر كما هو موضح في الشكل (5.II).

الشكل (5.II): عملية تنظيف العينة.

• بعد عملية تنظيف المسحوق نقسمه على خمسة أنابيب، أربعة أنابيب نعرضها للتلدين عند درجات حرارة مختلفة (200°C، 300°C ،400° C،500° C) وهذا داخل الفرن الكهربائي الموضح في الشكل (6.II).

الشكل (6.II): الفرن الكهربائي المستعمل لتلدين..

• في الأخير نتحصل على عينة بدون تلدين وأربع عينات ملدنة في درجات حرارة مختلفة و الشكل (7.II) يوضح المسحوق ZnS المتحصل عليه.

الشكل (7.II): مسحوق ZnS المتشكل.

2.II معاينة المسحوق:

بعد الحصول على المسحوق نقوم بدراسة و تحديد خصائصه البنيوية و البصرية و هذا باستعمال جهاز الأشعة السينية (DRX) و مطياف الأشعة (المرئية- فوق البنفسجية) و (UV-VIS) و مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR).

1.2.II تحديد الخصائص البنيوية:

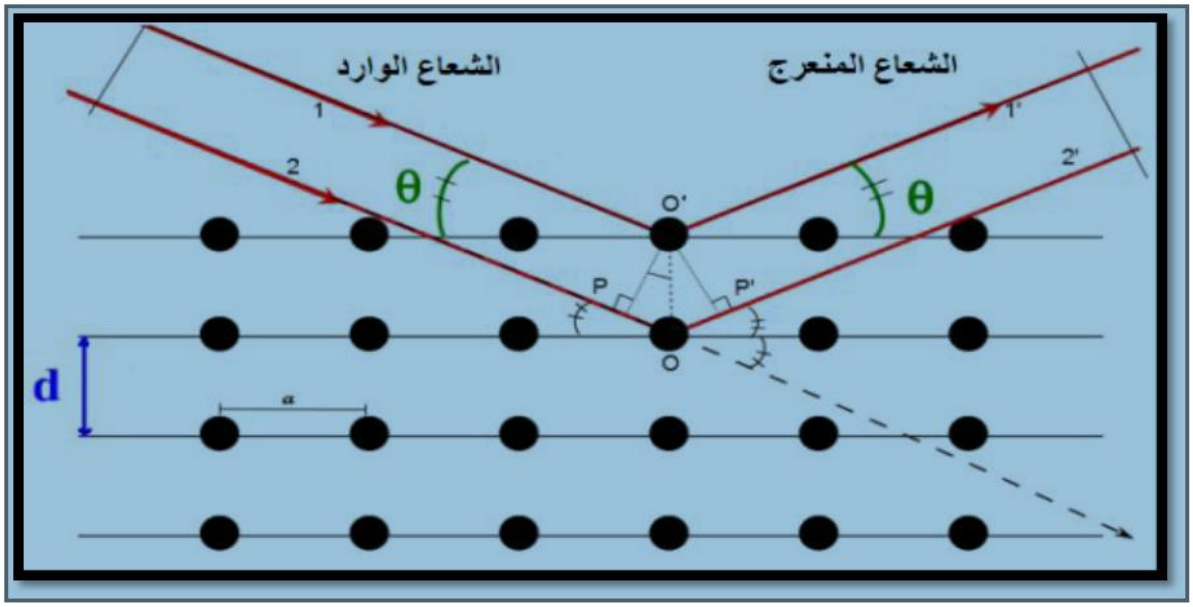
لدراسة الخصائص البنيوية للمسحوق عن طريق تعريض العينة لإنعراج الأشعة السينية.

1.1.2.II إنعراج الأشعة السينية:

اكتشفت الأشعة السينية من Willhelm Konrod rontgen (1845-1923) في سنة 1895 م الذي تحصل على جائزة نوبل سنة 1913 م نتيجة هذا الإكتشاف [1]. حيث إكتشف رونتيجن أن الأشعة السينية هي عبارة عن إشعاع كهرومغناطيسي بطوال موجي قصير تتراوح بي ن [10^{-9} m - 10^{-11}] و لها مواصفات مشابهة للضوء حيث أنها تنتقل بخطوط مستقيمة منبعثة من من مصدرها و لا تنحرف حيث يعتبر انعراج الأشعة السينية مهم لتوضيح بنية مسحوق كبريتيد الزنك [2].

1.1.1.2.II مبدأ عمل تقنية الأشعة السينية:

تنشأ الأشعة السينية عندما تصدم حزمة من إلكترونات مسرع في مجال كهربائي على عينة حيث يتراوح الطول الموجي للأشعة السينية بين (100 – 1A°) [3].حيث ينعكس جزء من هذه الحزمة من قبل المستويات الذرية للعينة و يعتمد مبدأ قياس الأشعة السينية على علاقة براغ ووجد أن الأشعة المنعرجة توجد فقط في مواضع تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تداخلا بناء كما هو مبين في الشكل الموالي [5.4].



الشكل (8.II): مخطط يوضح إنعكاس الأشعة السينية عبر عائلة مستويات ضمن شريط براغ[6].

و الشرط اللازم لحدوث هذا التداخل يمثل في علاقة براغ و التي تعطي بالعلاقة التالية:

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

حيث:

d_{hkl} : المسافة الشبكية. θ : زاوية الإنعراج (rad). λ: الطول الموجي للأشعة السينية المرسلة.

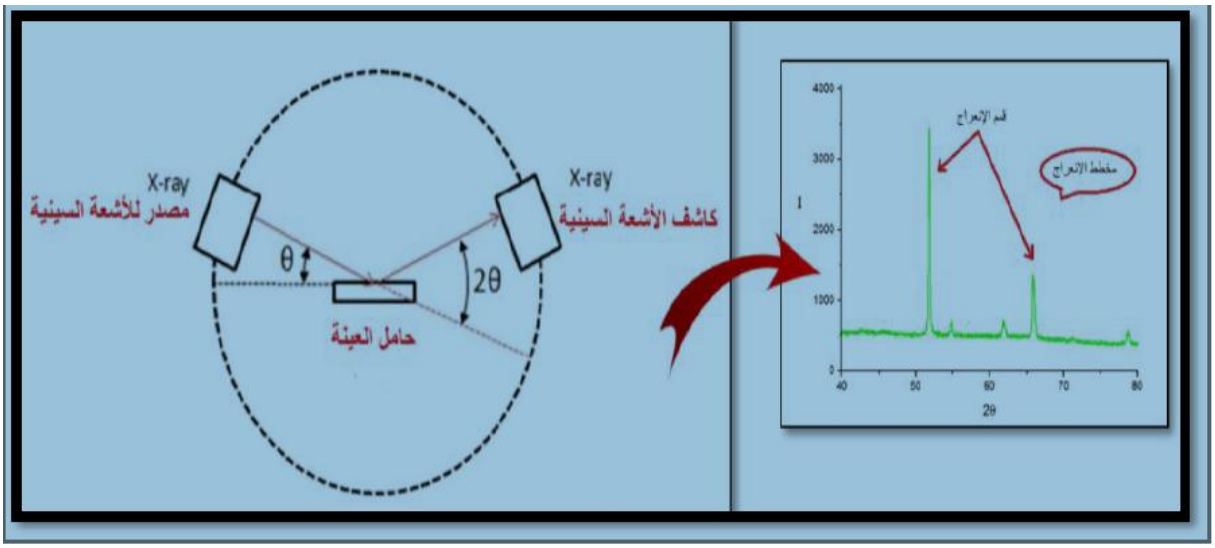
n: قرينة الإنكسار و غالبا تعتبر 1 .

و تقوم أيضا الأشعة السينية بمعرفة المركبات الكيميائية لها، و الأهداف الأساسية من الدراسة التحليلية لهذه الأطياف هي: [5].

- تحديد مواقع النهايات العظمي و التي من خلالها نتعرف على طبيعة و بنية المعدن بالإضافة إلى معرفة جميع أطواره.
- انزياح الطيف بالقيمة Δ2θ دليل على وجود إجهادات.
- معرفة ما إذا حدثت تشوهات على أطوار المعدن و تحديد الأبعاد الحبيبية يتضح من خلال أشكال أطياف الأشعة السينية.

2.1.1.2.II جهاز إنعراج الأشعة السينية:

يمكن جهاز الإنعراج الموضح في الشكل (9.II) من تسجيل شدة إنعراج الأشعة السينية بدلالة الزاوية المشكلة مع الشعاع المباشر، حيث تسمح منحنيات الإنعراج بدراسة عدد كبير القمم الموافقة لزاوية 2θ . من المعلومات حول الخصائص البنيوية و المجهرية للعينة مثل البنية البلورية، حجم البلورات ..... الخ، كما تتيح لنا مواضع الزاوية لخطوط الإنعراج بتحديد ثوابت الشبكة البلورية و حساب المسافة الشبكية [3].



الشكل (9.II): يمثل جهاز الإنعراج.

شدة الخطوط و مواضعها للمواد الشائعة المعروفة درست و أدرجت في قاعدة بيانات لتسهيل استخدامها، بعدها تقارن النتائج التجريبية المتحصل عليها مع نتائج قاعدة البيانات و هذا لإيجاد طبيعة مركبات كل أطوار العينة المدروسة.

3.1.1.2.II حساب ثوابت الشبكة:

يمكننا طيف إنعراج الأشعة السينية من حساب عدة ثوابت من بينها المسافة الشبكية d_{hkl} و هذا بتطبيق علاقة براغ و بعد تحديد نوع بنية المركب المدروس من خلال البطاقة التقنية (الملف المرجعي) نستطيع حساب ثوابت الشبكة (a.b.c) من خلال المسافة الشبكية d_{hkl} . بالنسبة لمركب ZnS يتبلور في بنيتين مختلفتين هما:

بنية مكعب:

$$d_{hkl}^{\ 2} = \frac{a^2}{h^2+k^2+l^2} \qquad (3.II)$$

بنية سداسية:

$$\frac{1}{d_{hkl}^{\ 2}} = \frac{4}{3a^2}(h^2+k^2+hk) + \frac{l^2}{c^2} \qquad (4.II)$$

4.1.1.2.II القد الحبيبي:

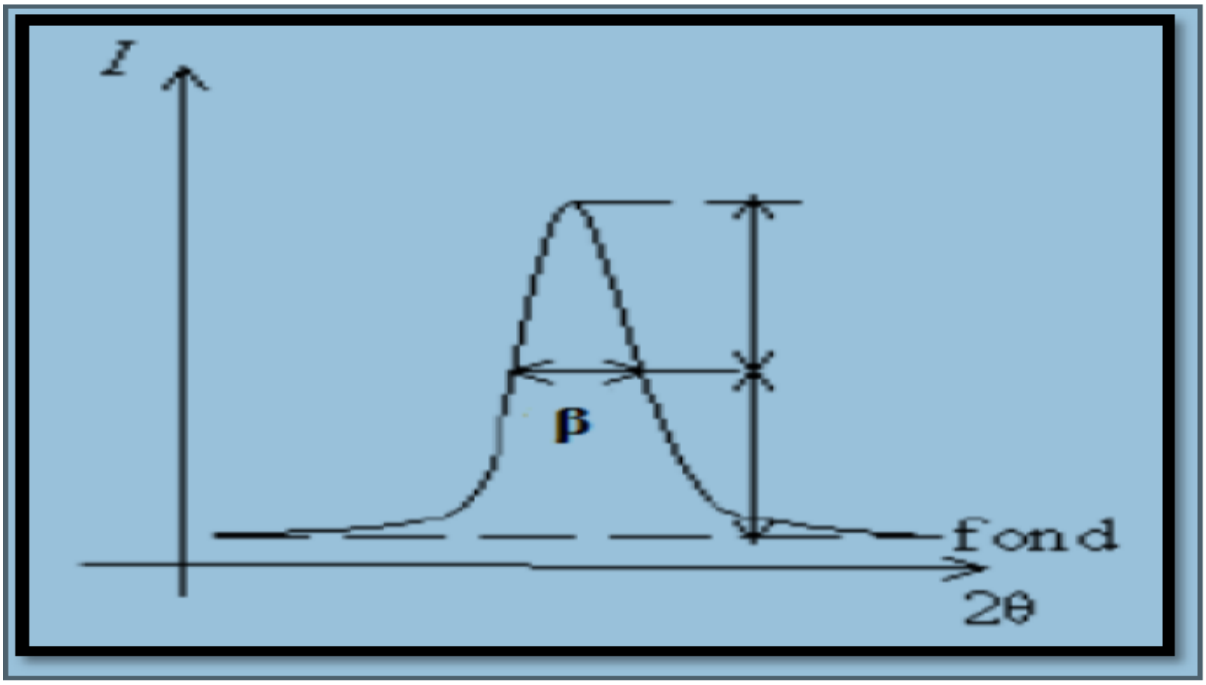
لحساب القد الحبيبي لمسحوق ZnS نستعمل نتائج طيف انعراج الأشعة السينية (DRX) في أفضل قيمة امتصاص و الموافقة للمستويات (111) و باستعمال علاقة ديباي – شرر (Debye – Scherer) التالية: [7].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (5.II)$$

حيث:

K: ثابت يساوي 0.9 . λ: الطول الموجي للأشعة السينية (1.5405 A°). β: عرض منتصف ارتفاع أفضل القمم. θ: زاوية الشدة الأعظمية للقمة.

و الشكل المقابل يبين كيفية تحديد عرض منتصف الإرتفاع β.



الشكل (10.II): تحديد عرض منتصف الإرتفاع β.

2.1.2.II الأشعة تحت الحمراء

تعد الموجات تحت الحمراء موجات كهرومغناطيسية حرارية تتولد من الأجسام و الجزيئات الساخنة و إن طاقة الموجات تحت الحمراء عند امتصاصها من قبل الأجسام تظهر على شكل حرارة لأن هذه الطاقة تهيج ذرات المادة حيث تعمل على زيادة الحركة الاهتزازية و من ثم إلى إرتفاع درجة الحرارة، و تأتي الأشعة تحت الحمراء بعد الأشعة المرئية و قبل منطقة الموجات الدقيقة (Microwave) و التي يمكنها التأثير على مستويات الطاقة الاهتزازية و الدورانية للجزيئات معا، و تنقسم إلى ثلاث مناطق رئيسية:

1 - الأشعة تحت الحمراء القريبة (Near - IR) و تتراوح ما بين ($12000 – 4000\ cm^{-1}$).

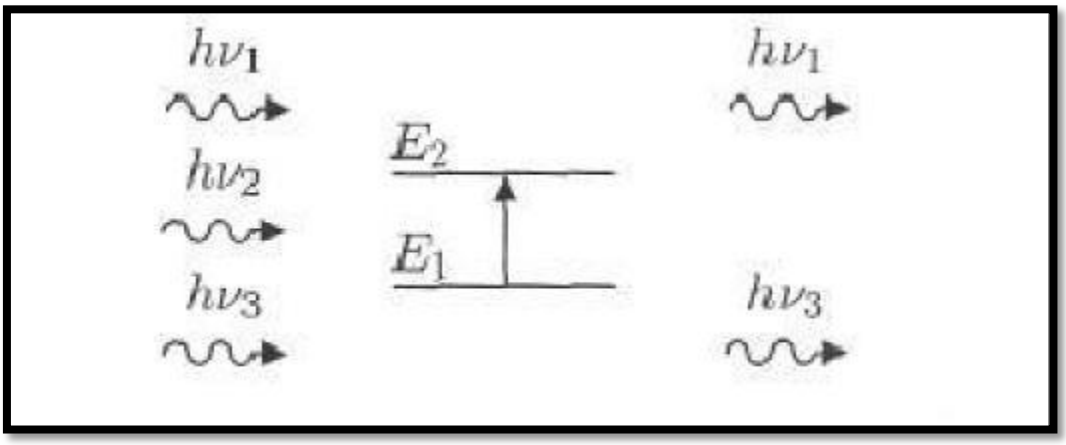
2 - الأشعة تحت الحمراء الوسطى (Mid - IR) و تتراوح ما بين ($4000 – 200\ cm^{-1}$).

3 - الأشعة تحت الحمراء البعيدة (Far - IR) و تتراوح ما بين ($200 – 10\ cm^{-1}$).

– إن هذه التقنية تعد وسيلة جيدة لدراسة تغيرات الطاقة الدورانية و الطاقة الاهتزازية و الطاقة الدورانية الاهتزازية، فمن المعروف أن الامتصاص و الانبعاث الناتج عن الحركات الدورانية والاهتزازية للجزيئات يكون في منطقة الأشعة تحت الحمراء الصغيرة التي تمتلك عزما كهربائيا حيث يمكنها أن تبعث أو تمتص الضوء ذا التردد الذي يقل عن ($250\ cm^{-1}$) بسبب حركتها الدورانية إلا أن الجزيئات التي تمتص كما واحدا من الطاقة الاهتزازية تظهر حزما في المنطقة ($3500 – 200\ cm^{-1}$) إن استعمال تحليلات فوريه للأشعة تحت الحمراء Fourier Transforme Infrared (FTIR) لم يقتصر على دراسة أطياف الجزيئات العضوية بل اشتملت على دراسة حزم امتصاص أشباه النواقل [8].

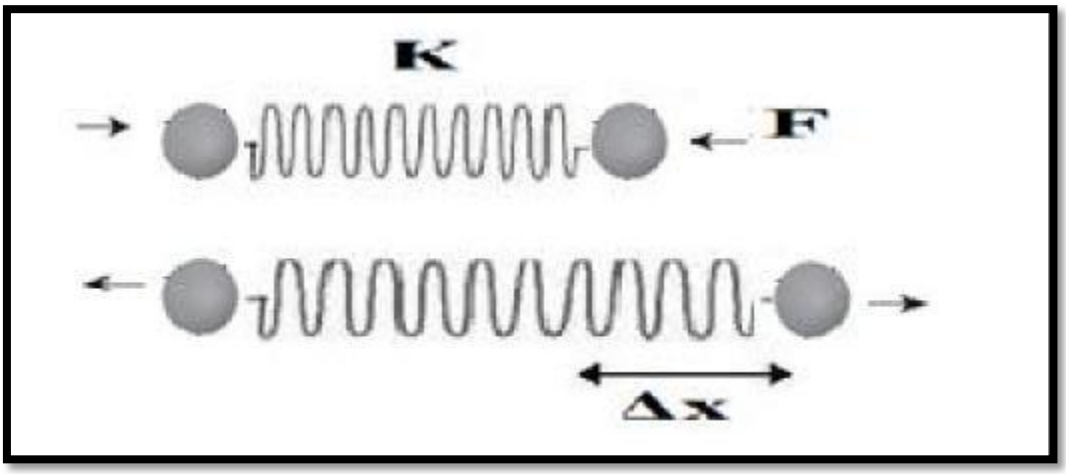
1.2.1.2.II مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء

يعتمد مطياف الأشعة تحت الحمراء على طاقة الإهتزاز للجزيئات و التي تتمثل في طاقة الجهد و الطاقة الحركية التي تمتلكها الجزيئات بسبب حركتها الاهتزازية حيث أن هذه الطاقة تكون مكممة، عندما يحدث تغير في ثنائية الإستقطاب للمركب يحدث امتصاص للأشعة تحت الحمراء بحيث يجب أن تكون طاقة الفوتونات مساوية لطاقة الجزيء التي تمكنه من الإنتقال من حالة طاقة منخفضة إلى حالة طاقة مثارة و تحول هذه الطاقة إلى طاقة اهتزاز.



الشكل (11.II): امتصاص الأشعة تحت الحمراء.

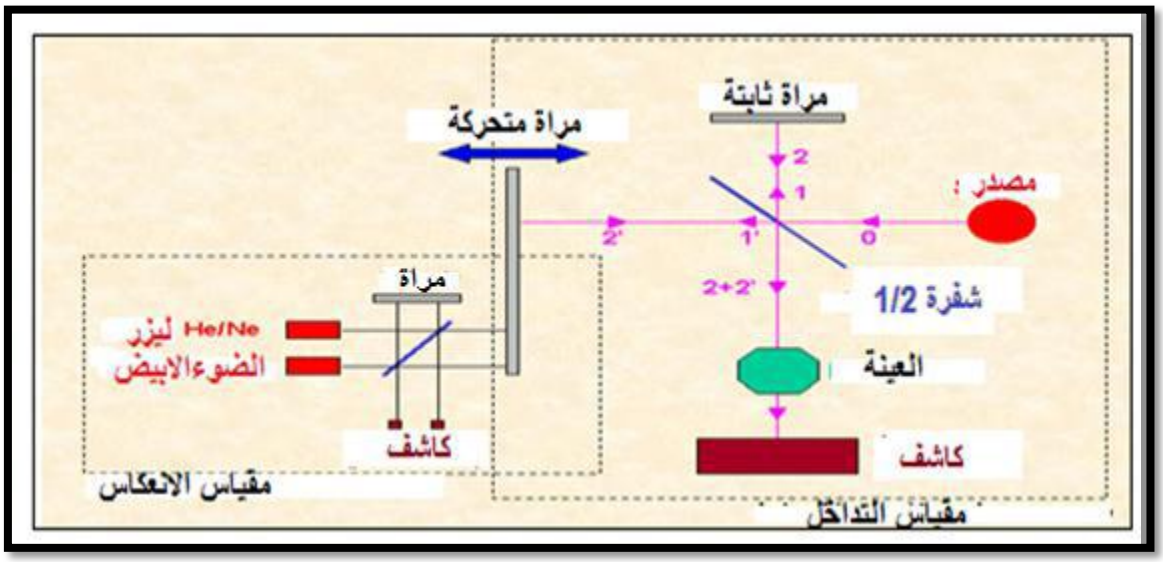
إن اهتزاز الجزيئة يكون تحت تأثير الروابط من ناحية التمدد و التقلص و الذي يشبه الى حد سلوك النابض كما هو مبين في الشكل (16.II).[9]



الشكل (12.II): إزاحة التوازن بين كتلتين مرتبطتين بنابض.[10]

2.2.1.2.II مطياف الأشعة تحت الحمراء

نستخدم مطياف بتحويل فوري للحصول على طيف خاص بالعينة المدروسة، حيث يعمل على إرسال حزمة من الأشعة تحت الحمراء على العينة المدروسة لتسقط في ما بعد هذه الأشعة على الكاشف، ليحوله بدوره إلى إشارة كهربائية، و بواسطة عملية تحويل رياضية تسمي تحويل فوريه، للإشارة الملتقطة، نتحصل على طيف انعراج يمثل العدد الموجي بدلالة الامتصاص



الشكل (13.II): رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء.[11]

و منه للقيام بعملية التحليل الكيفي للمادة المدروسة يكفي تحديد التناسب بين أطوال الموجات الفعالة (الممتصة) مع المجموعات الكيميائية الحاضرة في المادة، حيث وضعت جداول خاصة لتحديد الماهية الكيميائية للمادة المدروسة [10]، حيث يعطي المنحنى الناتج النفاذية بدلالة العدد الموجي.

2.2.II تحديد الخصائص الضوئية:

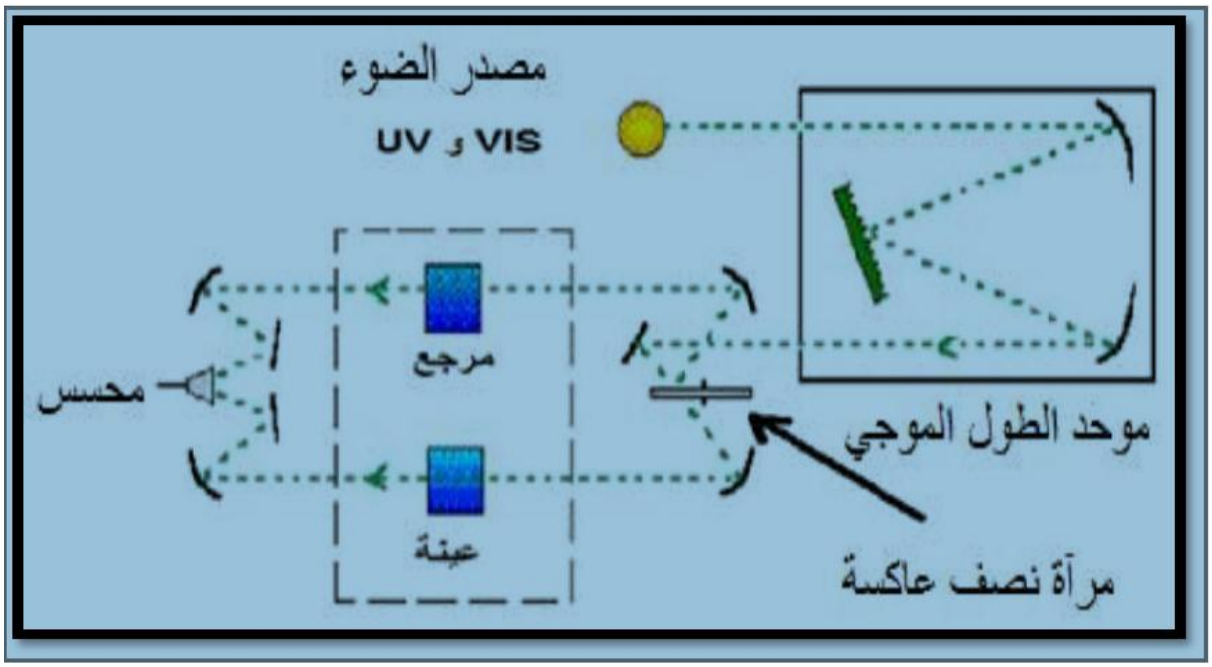
لدراسة الخصائص الضوئية للمسحوق نلجأ لتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية، حيث تسمح هذه التحاليل بتحديد عدد كبير من الثوابت المميزة للمسحوق منها: الفاصل الطاقوي Eg، قياس النفاذية و الإنعكاس و غيرها.

1.2.2.II التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية – مرئية (UV- Vis) :

إن المجال الطيفي ينقسم إلى عدة مجالات و هذا تبعا للأطوال الموجية λ الخاصة بكل مجال، و هي المجال فوق البنفسجي [350 -200 nm] و المجال المرئي [800 -350 nm] و كذلك تحت الحمراء [- 14000 20 cm^{-1}]. [12] و نحن في هذه الدراسة نستخدم مطياف ضوئي (spectro photométre) في مجال الأشعة فوق البنفسجية (UV) و في المجال المرئي (Vis) مضاعف الحزمة نوع (1800 Shimadzu).

2.2.2.II مبدأ عمل مطيافية الأشعة فوق بنفسجية – مرئية (UV- Vis) :

يعتمد مبدأ عمله على مصدر مكون من مصباحين (التنغيستين – الديتريوم) حيث يتفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها.



الشكل (14.II): يوضح التمثيل التخطيطي لتحليل الطيفي في المجال فوق البنفسجي و المرئي [13]

إذن إن جزء من الإشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة، و أن الطاقة الممتصة للضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية و المرئية تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للمسحوق مما ينتج عنها انتقال الإلكترونات من مستوي طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى، حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي و مجال الأشعة فوق البنفسجية [16.15.14]، عند مرور حزمة ضوئية (لها عدة أطوال موجية) عبر موحد الطول الموجي لتخرج حزمة ضوئية لها طول موجي وحيد حيث توجه نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين، واحدة تمر عبر العينة المراد الكشف عنها و الآخري تمر عبر مرجع يكون من زجاج، بعد ذلك توجه نحو لاقط موصول بجهاز كمبيوتر ليترجم النتائج المتحصل عليها على شكل منحنيات بواسطة برنامج [17].

الشكل (15.II): جهاز التحليل الطيفي (UV –Vis).

3.2.2.II الامتصاصية :

يعتبر طيف الامتصاصية من أهم الدراسات البصرية، إذ نستطيع من خلاله تحديد أهم العوامل البصرية كمعامل الامتصاص(α) و الفاصل الطاقوي Eg ..... الخ . و الامتصاصية هي عبارة عن النسبة بين شدة الضوء الممتص I و شدة الضوء الساقط I_0 و تكتب بالعلاقة التالية: [18].

$$A = \frac{I}{I_0} \qquad (6.II)$$

4.2.2.II معامل الإمتصاص α:

يعرف معامل الإمتصاص(α) بأنه نسبة النقصان في قيمة طاقة الإشعاع بالنسبة لوحدة المسافة بإتجاه إنتشار الموجة داخل الوسط ، و يعتمد على طاقة الفوتونات الساقطة، الطول الموجي، طبيعة سطح المسحوق، و فجوة الطاقة لشبه الموصل و نوع الإنتقالات الإلكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة ، إن معامل الإمتصاص α يمكن تحديده من خلال طيف الامتصاصية و هذا بإستخدام علاقة Bouguer – Lambert –Beer أو ما يسمي بقانون Beer [19] و تعطي العلاقة كالتالي:

$$I = I_0\, e^{-\alpha d} \qquad (7.II)$$

حيث d: سمك. A: الامتصاصية. α معامل الإمتصاص.

اما بالنسبة للمسحوق نحسب معامل الامتصاص انطلاقا من العلاقة التالية:

$$\alpha(cm^{-1}) = \frac{(1-R)^2}{2R} \qquad (8.II)$$

حيث R : الانعكاسية.

إن دراسة الخواص البصرية توفر معلومات مهمة عن المواد البصرية و وضعها ضمن التطبيق العلمي الملائم لها و يرتبط السلوك البصري بشكل وثيق مع تركيب مستويات الطاقة، و التركيب البلوري للمادة المحضرة لمسحوق ZnS النقي.

5.2.2.II تحديد الفاصل الطاقوي Eg

تعرف فجوة الطاقة Eg هي الطاقة اللازمة للإثارة (نقل) الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة النقل، أو هي فسحة الطاقة الموجودة بين حزمتي التكافؤ و النقل، و قد سميت بالمحظورة أو الممنوعة لأنها مكان خالي تقريبا من المستويات و لا تستقر فيها الإلكترونات في أشباه النواقل النقية و إنما تتواجد فيها لفترة زمينة قصيرة جدا في أشباه النواقل المشوبة و هذه الفجوة تحدد نوع المادة الصلبة [16]. حيث تعد واحدة من أهم الثوابت البصرية التي يعتمد عليها في فيزياء أشباه النواقل لتصنيع العديد من الأجهزة الإلكترونية مثل الخلايا الشمسية و الكواشف و الثنائيات الضوئية و غيرها، الفاصل الطاقي Eg يعطي بعلاقة (Tauk) التالية [20].

$$(\alpha h\upsilon)^2 = B^2 (h\upsilon - Eg) \qquad (9.II)$$

حيث B- ثابت. Eg (ev)- الفاصل الطاقي. (hυ)- طاقة الفوتون [22.21].

تكمن أهمية التمثيل البياني $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hυ) في تحديد الفاصل الطاقوي للمسحوق يتم ذلك بأخذ الجزء الخطي من هذا البيان و رسم المماس في هذا المجال حيث تقاطع مماس هذا المنحني مع محور الطاقة ($\alpha = 0$) يعطي قيمة الفاصل الطاقوي Eg.

6.2.2.II تحديد طاقة أورباخ Eu:

تعد طاقة أورباخ (Energe de Urbach) من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية للمسحوق، فالعلاقة التي تربط بين طاقة أورباخ و معامل الإمتصاص يعبر عليها بالعلاقة التالية:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\upsilon}{Eu}\right) \qquad (10.II)$$

كما يمكن أيضا التعبير عن طاقة أورباخ وفقا لمعامل الإمتصاص بالعلاقة التالية:

$$ln\alpha = ln\alpha_0 + \left(\frac{h\upsilon}{Eu}\right) \qquad (11.II)$$

α_0: معامل الإمتصاص الذي تكون من أجله قيمة الإمتصاص دنيا.

Eu: طاقة أورباخ. h: ثابت بلانك. υ: تردد الضوء.

7.2.2.II تحديد معامل الخمود k:

يعرف معامل الخمود (k) الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة بأنه كمية ما تمتصه إلكترونات المادة من طاقة فوتونات الإشعاع الساقط عليها، نتيجة تفاعل الأشعة الكهرومغناطيسية و جسيمات المسحوق، أي يمثل مقدار الطاقة الممتصة في المسحوق.

يتم حساب معامل الخمود من قيم الإمتصاص المحسوبة من طيف الإمتصاصية للمسحوق المستخدم حسب العلاقة الآتية:

$$K = \frac{\alpha.\lambda}{4\pi} \qquad (12.II)$$

خلاصة

فحوى الدراسة في هذا الفصل هي كيفية تحضير مسحوق كبريت الزنك (ZnS) بطريقة الصول – جل مع تلدينه في درجات حرارة مختلفة، كذلك تعرفنا على بعض التقنيات المستعملة في المعاينة، و تحديد الخصائص ، من خلال جهاز انعراج الأشعة السينية الذي يمكننا من تحديد الخصائص البنيوية التي نستطيع من خلالها حساب ثوابت الشبكة، الحجم الحبيبي، و أيضا جهاز طيف الأشعة (UV - VIS) الذي نحدد به أطياف النفاذية و الامتصاصية و التي من خلالهما نحسب الثوابت البصرية (الفاصل الطاقوي، معامل الامتصاص، طاقة أورباخ)، و مطيافية الأشعة تحت الحمراء لتعيين الروابط الاهتزازية.

[1]- I. Boudraa,˝Synthése et étude structurale par diffraction des rayons X des phosphates mixte des métaux a valence II , III et V˜, thése de Magister, Université Mentouri, Algérie, (2009).

[2]- G. HUERTAS,˝Etude de Nouveaux Matériaux D′électrode positive et D′électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pou des Couches Minces Micro batteries au Lithium˜, Université Bordeaux, (2006).

[3]- سامحي إيمان، تأثير المعالجة الحرارية على طبقات رقيقة من TiO_2 المرسبة على مساند من الزجاج، مذكرة ماستر، كلية الرياضيات و علوم المادة، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، P 28 (2014).

[4] - Sushant Gupta, B.C. Yadav, Prabhat K. Dwivedi and B. Das˝Structural microstructural, optical and electrical investigtations of Sb – SnO_2 thin films deposited by spray pyrolysis˜ University Lucknow – 226025, U.P, India, (2012).

[5]- حزيز بلقاسم منال، دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية و الكهربائية لأكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الأمواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، قسم علوم المادة، (2014).

[6]- Salah Yahiaoui,˝L´effet de la molarité des différentes sources d′ étain sur les propriétés des couches minces d′oxyde d′ étain SnO_2 élaborées par Spray Ultrasonique˜, Mémoire pour obtenir le diplôme de Magister, Université Mohamed Khieder – Biskra, (2014).

[7]- S. Saravana Kumar a, M, Abdul Khadara, S.K. Dharab, T.R. Ravindranb, K.G.M. Nair. Photoluminescence and Raman studies of ZnS nano particles implanted with Cu^+ ions. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B. Vol, 25l, P 435 – 440, (2006).

[8]- سميحة بوضياف،"دراسة التركيب الجزيئي لرمل كثبان ورقلة باستخدام مطيافية ما تحت الأحمر و حيود الأشعة السينية"، قسم الفيزياء – جامعة قاصدي مرباح – ورقلة، مذكرة ماستر.

[9]- كريمة خشانة،"المقارنة بين عينة من الرمل تحتوي على وردة الرمال و عينات أخري لا تحتوي على وردة الرمال"،قسم الفيزياء – جامعة قاصدي مرباح – ورقلة، مذكرة ماستر.

[10]- I.C.Naukwe,˝solution growth characterization and applications of zinc sulphide thin film ˜, solar cells, vol. 40, p 123 – 131, 1996.

[11]- leng, jian yn, zhinong xue, weizhang,"influence of Ag thickness on structure, optical, and electrical properties of ZnS multilayer s prepared by ion beam assisted deposition journal of applied by physics, vol. 7, p 073109 – 073109, 2010.

[12]- مشري خولة، دراسة الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعمة باللانثانوم La و المرسبة بتقنية رذاذ الانحلال الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، تخصص فيزياء الإشعاعات، كاشف و بصريات إلكترونية، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، P60، (2016).

[13]- F. HADJERSI ,"Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF. Effet du recuit", Université Ferhat Abbas de sétif, (2011).

[14]- H. Villavicencio Garcia, M, Hernandez Vélez, O. Sanchez Garrido, J.M. Martinez Duart, J. Jiménez,"CdS doped – MOR type zeolite characterization", Solid State Electronics, Vol. 43, N.6, p. 1171 – 1175, (1999).

[15]- G. Huertas, Etude de Nouveaux Matériaux D´ électrode Positive et d′ électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Micro batteries au Lithium, Thése de doctorat, Université de Bordeaux, (2006).

[16]- A. FRANK,"Hand book of instrumntal techniques for analytical chemistry", Settle, Edit. Prentice Hall, U.S.A, (1997).

[17]- ردينه صديق عبد الستار الدليمي، دراسة الخصائص التركيبية و البصرية المحضرة لأغشية بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، مجلس كلية العلوم – جامعة ديالى، جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء، سنة (2013). ZnxO Ni (1 - x)

[18]- DARANFAD OUARDA. Elaboration et charactérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique : Mémoir de Magister en Physique, Université Mentouri – constantine – Algeria, P26.

[19]- T. Nasrallah. Ben, M. Amlouk : J.C, Bemede. S. Belgacem,"Physica Status Solidi", Vol, 201, Iss14, pp. (3070 - 3076), (2004).

[20]- T. Gungor, H. Tolunay,"Drift mobility measurements in a – SiNx: H". Journal of Non Crystalline Solids. Vol. 282. P. 197 – 202, (2001).

[21]- T. Gungor, H. Tolunay,"Effects of Substrate Temperature on Properties of a – SiNx: H Films", J Phys. Vol. 26,p. 269 – 275, (2001).

[22]- رحيم أحمد علي،"تحضير و دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية (Cd - CrO) الرقيقة" - كلية العلوم- جامعة ديالى، رسالة ماجستير.

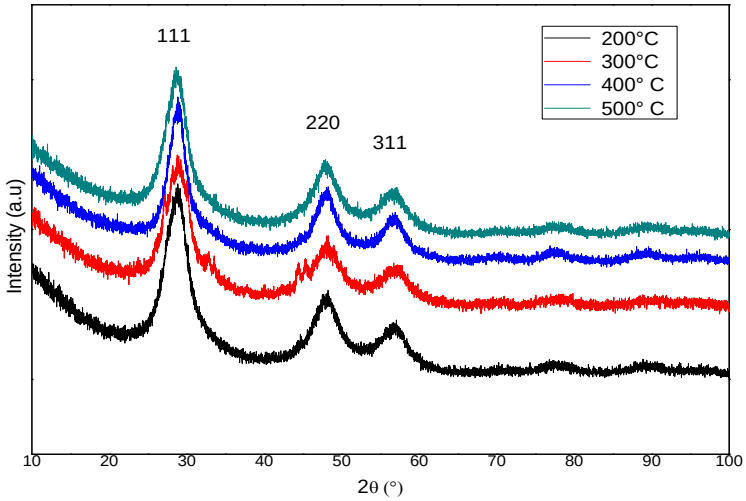
تمهيد

سيتم في هذا الفصل عرض و مناقشة نتائج الفحوصات التركيبية و البصرية لمسحوق كبريت الزنك ZnS المحضرة بطريقة المحلول الهلامي Sol – Gel ، الذي قمنا بتلدينها في درجات حرارة مختلفة (200°C, 300°C ,400°C, 500°C)، حيث سنقوم بتحديد مختلف الخصائص البنيوية و الضوئية، مع حساب بعض الثوابت التي يمكننا استخلاصها مثل الحجم الحبيبي، معامل الامتصاص، الفاصل الطاقي، طاقة أورباخ .....

1.III الخصائص البنيوية

1.1.III أطياف إنعراج الأشعة السينية

بينت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) لمسحوق كبريت الزنك ZnS المحضرة بتقنية المحلول الهلامي (Sol - gel) حيث قمنا بتلدين أربع عينات عند درجات حرارة (200°C, 300°C, 400°C, 500°C) بعد رسمها باستخدام برنامج Origin Pro 9.0 حيث تحصلنا على الأطياف الموضحة في الشكل (1.III).



الشكل (1.III): طيف الانعراج للأشعة السينية لمسحوق كبريت الزنك ZnS لعينات بالتلدين في درجات حرارة مختلفة.

من خلال تحليل أطياف انعراج الأشعة السينية ظهور ثلاث قمم حيود مميزة عند 2θ نجمعها في الجدول التالي:

الجدول (1.III): يبين زوايا 2θ قيم حيود.

درجة الحرارة / 2θ	200°C	300°C	400°C	500°C
2 θ	28.6	28.72	29.01	28.57
2θ	48.43	48.44	48.47	48.02
2θ	56.87	56.88	56.93	56.71

من خلال هذه النتائج و بالاستعانة بالملف المرجعي ASTM نجد أن قمم الحيود توافق المستويات (111)، (220)، (311)، وجود هذه المستويات يدل على أن مسحوق كبريت الزنك له بنية متعددة البلورات (polycrystalline)، بحيث يمتلك تركيب بلوري من نوع مكعب (cubique) و تتفق هذه النتيجة مع النتائج المنشورة للباحثيين.[4.3.2.1] كذلك نلاحظ تزايد الشدات بارتفاع درجة حرارة التلدين و يتبين لنا أن التلدين عند درجة الحرارة 500°C لم يظهر زيادة في الشدة و ربما يرجع هذا إلى وجود عيوب بلورية أدت إلى نقصاف في القمة عند هذه الدرجة.

1.1.1.III حساب المسافة الشبكية و ثوابت الشبكة

لحساب المسافة الشبكية نستعمل علاقة براغ (2.II).
حيث λ هو الطول الموجي للأشعة السينية (λ= 1.54 A°) ، θ هي زاوية السقوط والعدد الصحيح n يعرف باسم ترتيب الانعكاس المقابل حيث نأخذه n = 1 .
نحسب المسافة الشبكية عند القمة (111) عند درجة الحرارة 300°C باستعمال العلاقة (2.II) فنجد:

$$d_{111} = \frac{1.54}{2 \sin 14.36} = 3.11 \text{ nm}$$

لحساب ثوابت الشبكة نستعمل العلاقة (3.II) فنجد:

$$a = 5.38 \text{ nm}$$

و هي قريبة من القيمة النظرية لبنية ZnS المكعبة (a = 5.42 nm) و الجدول (2.III) يوضح ثوابت الشبكة عند مختلف درجات الحرارة.

الجدول (2.III): يبين ثوابت الشبكة (a).

درجة الحرارة	200 °C			300 °C			400 °C			500 °C		
المستويات الشبكة	(111)	(220)	(311)	(111)	(220)	(311)	(111)	(220)	(311)	(111)	(220)	(311)
ثوابت الشبكة(a)	5,39	5,30	5,36	5,37	5,30	5,36	5,32	5,30	5,35	5,40	5,35	5,37

2.1.1.III حساب الحجم الحبيبي

نحسب الحجم الحبيبي في نعتمد أفضل قيمة امتصاص بالاعتماد على علاقة Debye - Scherrer (5.II) و بالاستعانة ببرنامج Origin Pro 9.0 تحصلنا على النتائج المدونة في الجدول التالي:

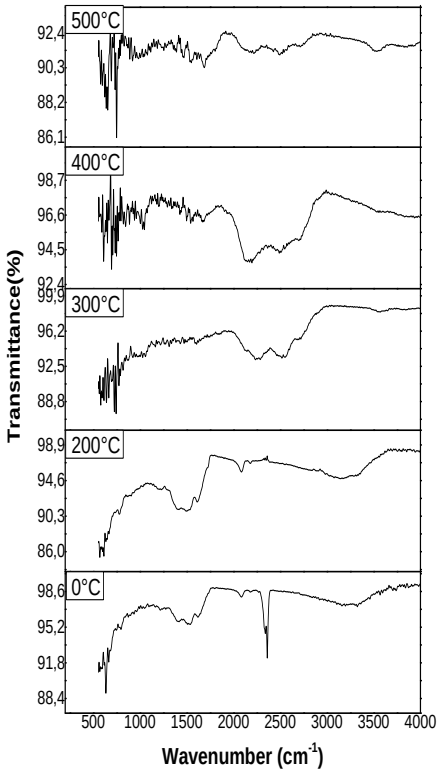
الجدول (3.III): يبين قيم الحجم الحبيبي.

درجة الحرارة	Taille de grain D (nm)	FWHM (rad)	θ(rad)	2θ (°)
200°C	1.93	0.0739466	0.2496	28.62
300°C	1.98	0.0731466	0.2493	28.66
400°C	2.34	0.0591366	0.2463	28.74
500°C	1.96	0.0727433	0.2492	28.58

نلاحظ أن الحجم الحبيبي يزداد بارتفاع درجة الحرارة ماعدا عند التلدين بـ 500°C التي وجدنا عندها 1.96 nm و هذا ما يتفق مع الدراسات السابقة [2]، وجدنا أن الحجم الحبيبي من رتبة النانو متر و هو ما يأكد أن مسحوق كبريت الزنك هو مادة نانوية، هذا و يلعب الحجم الحبيبي للمواد المتبلورة دورا مهما في تحديد خصائص المادة.

2.1.III نتائج الأشعة تحت الحمراء

تم إجراء قياسات (FTIR) ضمن مدي القياس ($500 - 4000\ cm^{-1}$) لمسحوق كبريت الزنك ZnS المحضرة بطريقة المحلول الهلامي حيث أخذنا عينة بدون تلدين، و قمنا تلدين أربع عينات في درجات حرارة مختلفة، و ذلك من خلال قياس طيف النفاذية بدلالة العدد الموجي فتحصلنا على طيف النفاذية التالي:



الشكل (2.III): طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي.

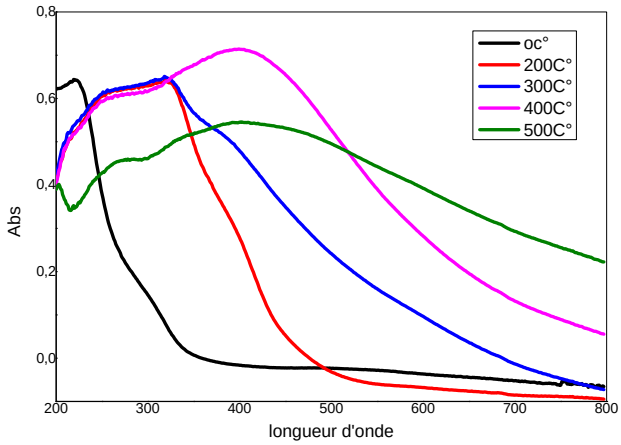
يظهر الشكل (2.III). طيف FTIR لجسيمات ZnS النانوية التي تم تلدينها عند درجات حرارة مختلفة. يتم تحديد الروابط الكيميائية من خلال مواقع اهتزازها في طيف نفاذية الأشعة تحت الحمراء، حيث تظهر أوضاع اهتزاز مختلفة . يمكن ملاحظة قمم النفاذية العريضة في نطاق $3600\text{-}3000\ cm^{-1}$ تتوافق مع أوضاع تمديد O – H الناشئة من امتصاص الماء على سطح الجسيمات النانوية، كذلك يمكن ملاحظة القمم الرئيسية المميزة لـ ZnS في حوالي $1172\ cm^{-1}$ و 945 و 635 والتي تتوافق جيدًا مع النتائج المتحصل عليها في المراجع. [6.5]. تعود الذروات المرصودة ما بين $1750 - 1550cm^{-1}$ إلى أوضاع الاهتزاز لـ C = O [6.5]. كما يلاحظ أن تأثير التلدين طفيف على القمم المميزة لـ ZnS.

2.III الخصائص الضوئية

تعد الخصائص الضوئية لأي مادة من الخصائص المهمة في دراسة تركيبها، و من خلالها يمكن معرفة التطبيق العلمي الملائم، و يمكن الحصول على معلومات عن الخواص الضوئية للمادة من خلال طيف الامتصاصية للأطوال الموجية المختلفة، و كذلك دراسة حافة الامتصاص، و عن طريق هذه القياسات يمكن تحديد و حساب الثوابت الضوئية المختلفة.

1.2.III الامتصاصية

كما هو معلوم فان الامتصاصية هي النسبة بين شدة الشعاع الممتص عبر المادة إلى الشدة الابتدائية للإشعاع الساقط على المادة، و الشكل (3.III) يبين طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي لمسحوق كبريت الزنك حيث أخذنا عينة غير ملدنة و عينات ملدنة في درجات حرارة مختلفة.

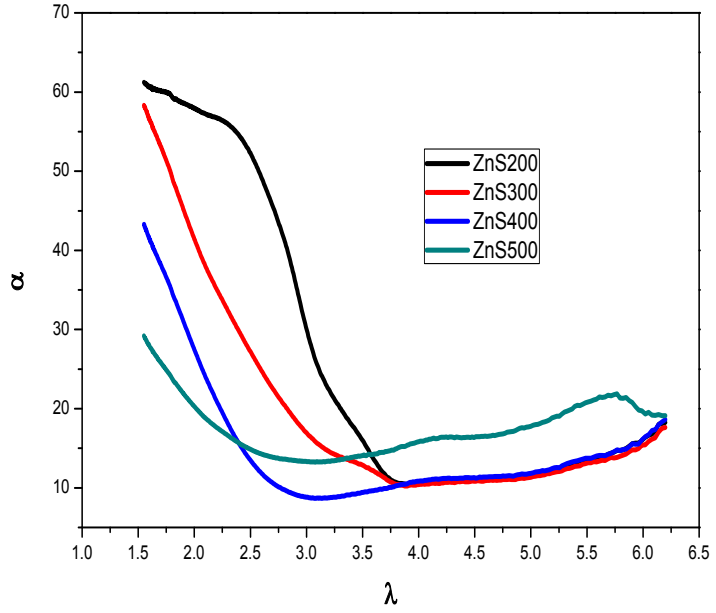


الشكل (3.III): طيف الامتصاصية لمسحوق كبريت الزنك ZnS المحضر في درجات حرارة مختلفة بدلالة الطول الموجي λ.

نلاحظ من الشكل أنه في المجال المرئي [800 – 400 nm] امتصاصية العينة الغير ملدنة و العينات الملدنة كانت ضعيفة ثم ترتفع الامتصاصية في المجال الفوق البنفسجية أي في الأطوال الموجية الأقل من 400 nm بشكل كبير، نلاحظ تأثير التلدين على الامتصاصية حيث كلما زادت درجة الحرارة ارتفعت الامتصاصية في المجال المرئي. و يمكن إرجاع سبب حدوث التغير إلى تعديل الحالة البلورية (الحجم الحبيبي، وجود عيوب بلورية) و هذا ما يتوافق مع ما وجدناه سابقا.

2.2.III معامل الامتصاص α

يعد معامل الامتصاص واحد من أهم الثوابت الضوئية التي يتطلب التعامل معها بدقة عالية و ذلك لكونه يعتمد على طاقة الفوتونات الساقطة و على خواصه شبه الموصلة المتمثلة بفجوة الطاقة و نوع الانتقالات الالكترونية التي تحدث بين الحزم، تم حساب معامل الامتصاص باستعمال العلاقة (8.II) كدالة للطول الموجي λ لمسحوق كبريت الزنك.



الشكل (4.III): منحي معامل الامتصاص لكبريت الزنك ZnS بدلالة طاقة الفوتون.

نلاحظ أن معامل الامتصاص يتزايد عند الأطوال الموجية الأقل من 400 nm أي في مجال الفوق البنفسجية، أما في أطوال الموجية التي تنتمي للمجال المرئي [800 – 400 nm] فإن معامل الامتصاص يتناقص. و تدل قيم معامل الامتصاص على حدوث انتقالات الكترونية مباشرة و أن الطاقات التى حسبت عندها هذه القيم هي طاقات فجوة مباشرة [7]. كذلك نلاحظ أن التلدين أدي إلى زيادة معامل الامتصاص و هذا ما يتوافق ما الدراسات السابقة.

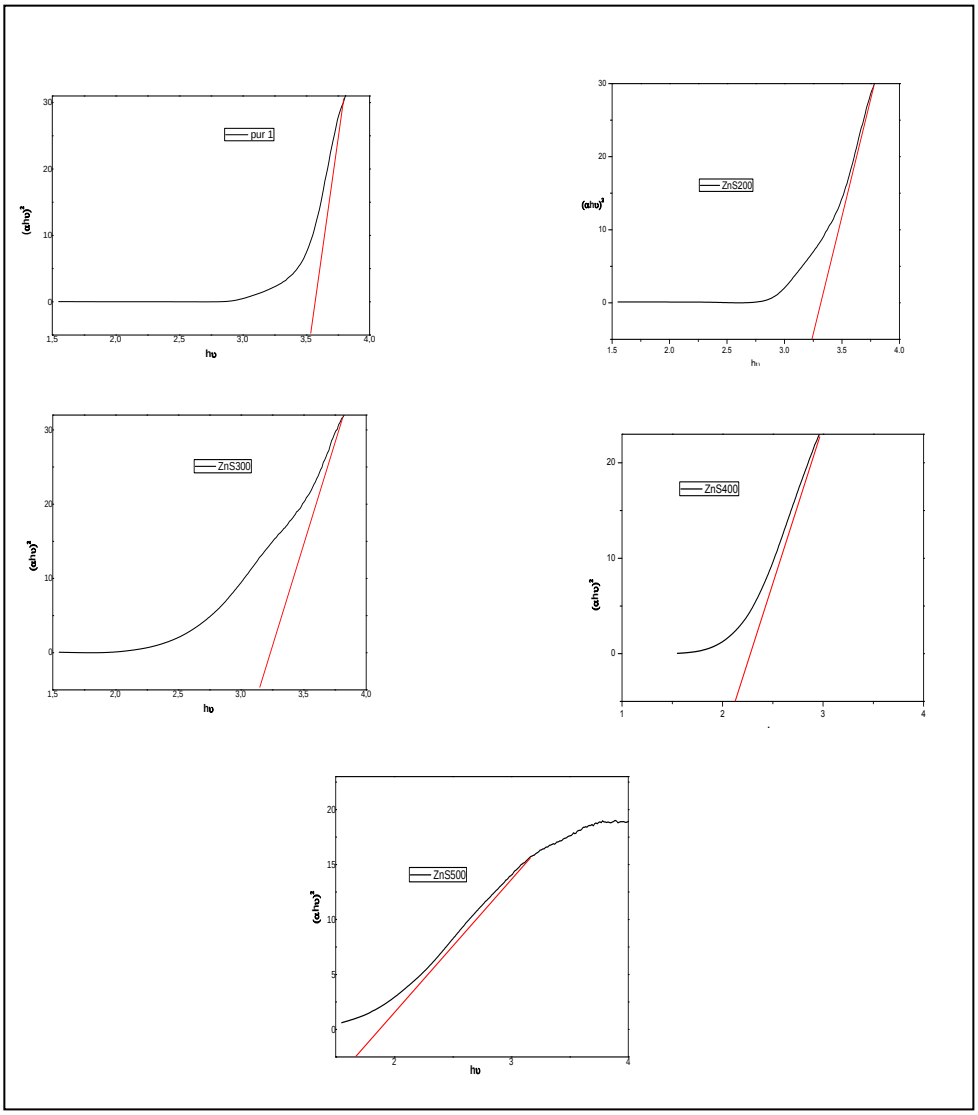
3.2.III الفاصل الطاقوي Eg

يتم حساب الفاصل الطاقي لمسحوق كبريت الزنك ZnS المحضر في درجات حرارة مختلفة من خلال رسم مخطط $(\alpha h\upsilon)^2$ كدالة لطاقة الفوتون التي تحسب من العلاقة الاتية:

$$h\upsilon\ (eV) = 1240/\lambda$$

حيث أن λ: الطول الموجي (nm).

يتم الحصول على الفاصل الطاقي بتمديد الجزء المستقيم من المنحني حتي يقطع محور طاقة الفوتون أي ان نقطة التقاطع تمثل قيمة فجوة الطاقة Eg كما يبينه الشكل (5.III).



الشكل (5.III): منحني يبين كيفية تحديد الفاصل الطاقي لمسحوق كبريت الزنك لعينة بدون تلدين و عينات ملدنة في درجات حرارة مختلفة.

نسجل النتائج المتحصل عليها في الجدول التالي:

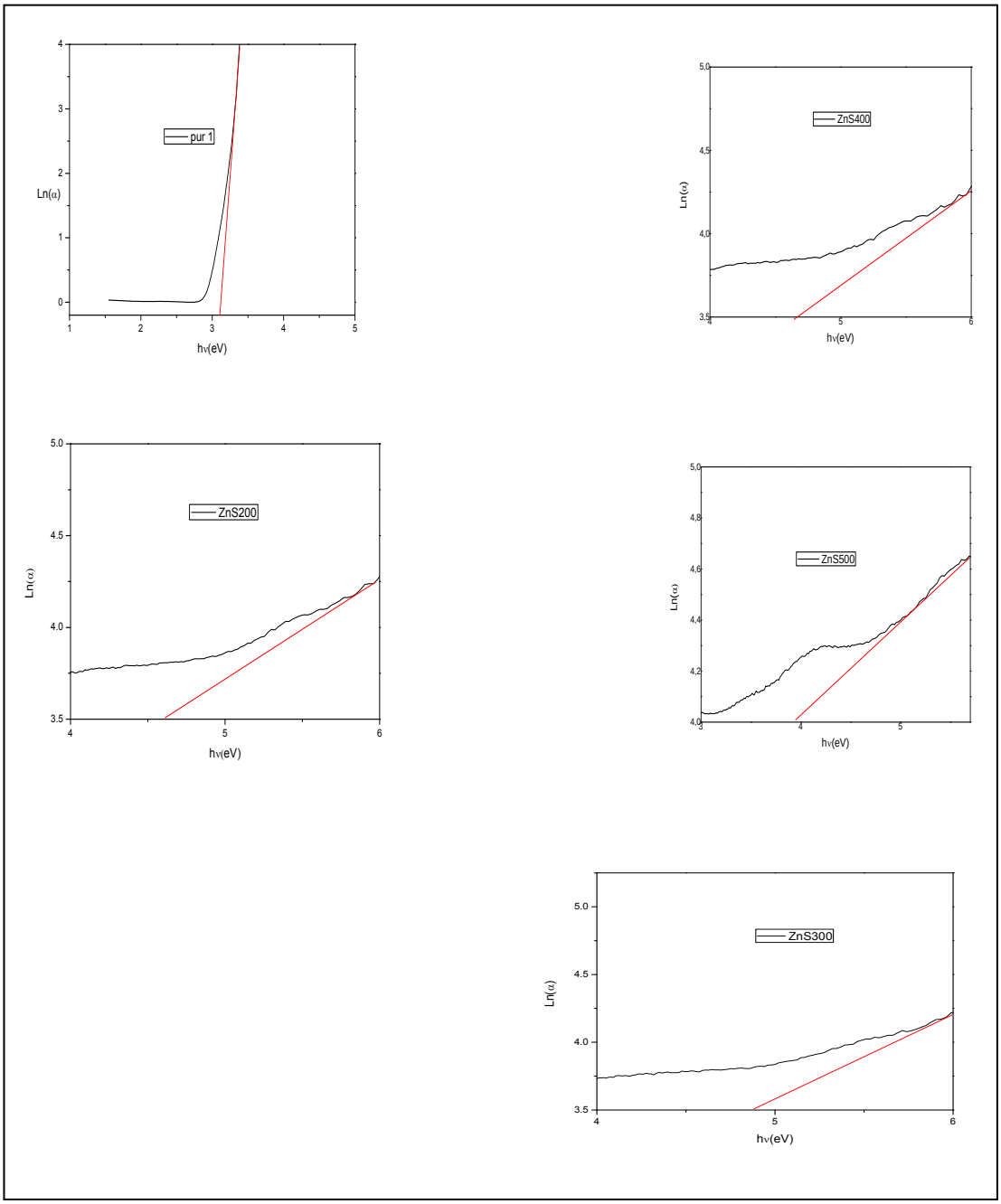
الجدول (3.III): يبين الفاصل الطاقي لمختلف العينات.

درجة الحرارة بـ (°C)	الفاصل الطاقي بـ eV
بدون تلدين	3.53
200 °C	3.25
300 °C	3.16
400 °C	2.12
500 °C	1.67

نلاحظ أن قيمة الفاصل الطاقي بالنسبة للعينة بدون تلدين كانت 3.53 eV ثم تتناقص كلما زادت درجة حرارة التلدين و هذه النتيجة توافق دراسة الباحثيين [8.1]، يعود سبب نقصان الفاصل الطاقي إلى ظهور مستويات موضعية في المنطقة المحصورة بين حزمة التكافؤ و حزمة التوصيل أدت إلى تقليل طاقة الفوتون المطلوبة للحصول على الانتقالات الالكترونية المباشرة مما يجعل انتقال الالكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل أسهل [9].

4.2.III طاقة أورباخ Eu

تم حساب طاقة أورباخ لمسحوق كبريت الزنك لعينة بدون تلدين و لعينات بالتلدين في درجات حرارة مختلفة، و ذلك بإستخدام العلاقة (11.II) كما يبينه الشكل (6.III).



الشكل (6.III): طريقة تحديد طاقة أورباخ.

قيم طاقة أورباخ لمسحوق كبريت الزنك ممثلة في الجدول التالي:

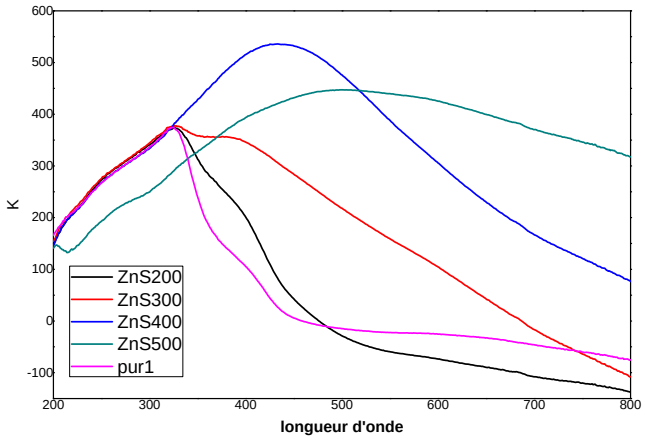
الجدول (4.III): يبين تأثير التلدين على طاقة أورباخ.

درجة حرارة التلدين	طاقة أورباخ بـ eV
0 °C	0.1
200 °C	0.61
300 °C	1.01
400 °C	1.42
500 °C	2.5

نلاحظ أن قيمة طاقة أورباخ تتزايد بزيادة درجة حرارة التلدين، حيث أن زيادة ذيول أورباخ يؤدي إلى نقصان فجوة الطاقة، و لهذا قيمة طاقة أورباخ تتغير معاكسة لقيمة فجوة الطاقة و هذا السلوك يتوافق مع الدراسات السابقة [10].

5.2.III معامل الخمود

تم حساب قيم معامل الخمود باستعمال العلاقة (12.II)، ثم نرسم قيم معامل الخمود لمسحوق كبريت الزنك (ZnS) بدلالة الطول الموجي، فتحصلنا على المنحنيات الموضحة في الشكل (7.III).



الشكل (7.III): منحني معامل الخمود بدلالة الطول الموجي.

من خلال الشكل الذي يمثل تغير قيم معامل الخمود بدلالة الطول الموجي نستطيع ملاحظة التشابه مع منحني تغير الامتصاصية بدلالة الطول الموجي، و هذا التشابه راجع إلى اعتماد حساب قيم معامل الخمود على قيم معامل الامتصاص و هذا انطلاقا من العلاقة (12.II)، كما نلاحظ أن قيم معامل الخمود متزايدة في الأطوال الموجية الأقل من 400 nm و تتناقص في المجال [400 nm – 800 nm]، هذا الاختلاف يؤكد حدوث انتقالات الكترونية مباشرة في مجال الأطوال الموجية الأقل من 400 nm (امتصاصية كبريت الزنك في هذا المجال تتزايد) [11.7]، نلاحظ أيضا ان قيم معامل الخمود تتغير بتزايد درجة الحرارة، أي ان التلدين يزيد في معامل الخمود و هذا ما يتوافق مع الدراسات السابقة.

خلاصة:

قمنا في الفصل الثالث بتحديد الخصائص البنيوية و البصرية لمسحوق كبريت الزنك الملدن في درجات حرارة مختلفة، و من خلال النتائج المتحصل عليها عن طريق حيود الأشعة السينية و مطيافية الأشعة تحت الحمراء و مطيافية الأشعة الفوق بنفسجية – المرئية، حيث لاحظنا أن مسحوق كبريت الزنك يملك بنية مكعبة، كما وجدنا أن التلدين يؤثر على مختلف الخصائص البصرية.

قائمة مراجع الفصل الثالث

[1]- Nadana Shanmugam, Shanmugam Cholan, Natesan Kannadasan, Kannadasan Sathishkumar, and G. Viruthagiri,″ Effect of Annealing on the ZnS Nanocrystals Prepared by Chemical Precipitation Method‟, Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials, Article ID 351798, Volume 2013.

[2]- Ouaret Abdel Ghani,″Synthèse et caractérisation de nanoparticules de ZnS enfouies dans la silice sol-gel‟, mémoire de master, Université de bejaia, algerie. P 37 – 38 . (2017).

[3]- Tran. Thi. Quynh. Hoa, Le. Van. Vu, Ta. Dinh. Canh, Long. Nguyen. Ngoc,″Preparation of ZnS nanoparticles by hydrothermal method‟, Article in Journal of Physics Conference Series, September, 2009.

[4]- P. Kannappan, R. Dhanasekaran,″ Structural and Optical Characterization of ZnS Nanoparticles Synthesized by Low Temperature Solid-State Method ‟, International Journal of Recent Technology and Engineering (IJRTE) ISSN: 2277-3878, Volume-7 Issue-4S, November 2018.

[5]- Christophe Chlique,″Préparation et caractérisation de poudres et céramiques (oxy) sulfures pour applications en optique active et passive‟, Thése, Université de Rennes 1. France. (2011).

[6]- J.K. SAHA AND J. PODDER,″ CRYSTALLIZATION OF ZINC SULPHATE SINGLE CRYSTALS AND ITS STRUCTURAL, THERMAL AND OPTICAL CHARACTERIZATION‟, Journal of Bangladesh Academy of Sciences, Vol. 35, No. 2, 203-210, 2011

[7]- د. كريم خلف محمد، راضي شبيب كاند، ضفاف يحي صالح، دراسة تأثير أشعة غاما المؤينة على الخواص التركيبية و البصرية لأغشية كبريتيد الخارصين (ZnS) المحضرة بطريقة التبخير الحراري في الفراغ، المؤتمر العلمي الهندسي الأول، كلية الهندسة، جامعة ديالى 23 -22 كانون الأول (2010).

[8]- Salim. Oudah. Mezan, Abdullah. Hasan. Jabbar, Maytham. Qabel. Hamzah, Nabeel. Naeem. Hasan,″Synthesis and Charaterization of Zinc Sulphide (ZnS) Thin Film Nanoparticle for Optical Properties‟, Article in Journal of Global Pharma Technology, September, 2018.

[9]- عبد المجيد عيادة إبراهيم، زهير ناجي مجيد، سوزان عبد الله حسن، دراسة تأثير التلدين و التشويب على بعض الخصائص البصرية لأغشية الخارصين الرقيقة،

Kirkuk University Journal – Scietific Studie. Vol 8, N° 2 , (2013).

[10]- W. Daranfed, M. S. Aida, A. Hafdallah, H. Lekiket, Substrate temperature influence on ZnS thim films prepared by ultrasonic spray, Thin Solid Films, Vol. 518 p1082 – 1084 (2009).

[11]- Nada M. Saeed, Structural and Optical Properties of ZnS Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Thchnique, Department of Physics, College of Science, University of Baghdad , Baghdad – Iraq, Journal of Al – Nahrain, University, Vol. 14 (2), p 86 – 92 . (2011).

الخاتمة العامة

في هذا العمل تمت دراسة تأثير عملية التلدين، في درجات حرارة مختلفة على مسحوق كبريت الزنك (ZnS) المحضر باستعمال تقنية المحلول الهلامي (Sol -gel) .

قدمنا في الفصل الأول عموميات حول المواد النانوية، من خلال مفهومها و أشكالها و أهميتها، مع ذكر بعض الطرق الفيزيائية و الكيميائية المستعملة في تحضيرها، و تناولنا كذلك دراسة عامة حول كبريت الزنك، مع شرحنا لأهم خصائصه الفيزيائية و الكيميائية التي جعلت منه محل لعديد الدراسات، ثم أوجزنا بعض مما توصل إليه الباحثون في هذا المجال.

أما في الفصل الثاني فخصص لوصف تحضير المسحوق باستعمال التقنية المختارة، و هي تقنية المحلول الهلامي (Sol -gel) التي تستعمل بكثرة نظرا لكونها غير مكلفة و اقتصادية مقارنة بباقي التقنيات، بالإضافة إلى القدرة على انتاج كميات كافية، قمنا بتلدين العينات المحضرة في درجات حرارة مختلفة (200°C, 300°C, 400°C, 500°C)، مع تحضير عينة و تركها بدون تلدين من أجل المقارنة، ثم عرضنا التقنيات المستعملة لتحليل المسحوق، التي تمكن من تحديد خصائصه التركيبية و الضوئية، مثل انعراج الأشعة السينية التي تمكن من تحديد نوع البنية و حساب ثوابت الشبكة و الحجم الحبيبي، و كذا مطيافية الأشعة تحت الحمراء، بالإضافة إلى مطيافية الأشعة الفوق بنفسجية – المرئية (UV - VIS) التي نستطيع من خلالها إيجاد العديد من الثوابت البصرية.

و أخيرا الفصل الثالث الذي تمحور حول مناقشة النتائج المتحصل عليها من تحليل و تفسير لخصائص المسحوق، حيث أظهرت نتائج انعراج الأشعة السينية (DRX) أن كبريت الزنك يملك بنية مكعبة حيث وجدنا ثلاث قمم حيود مع تغير في الشدة بتأثير التلدين، ووجدنا أن الحجم الحبيبي يزداد بارتفاع درجة الحرارة ماعدا عند الدرجة 500° C ، أما الدراسة البصرية فبينت أن الامتصاصية تتزايد بزيادة درجة حرارة التلدين و أن للمسحوق شفافية كبيرة في المجال المرئي ، كذلك لاحظنا نقصان في الفاصل الطاقوي و زيادة في طاقة أورباخ.

هذه النتائج المتحصل عليها ما هي إلا تكملة و إضافة لما توصل إليها الباحثون و هذا ما يجعلنا نعمل على إحداث تغييرات في عوامل مختلفة من أجل الوصول إلى نتائج أفضل.

الملخص

في بحثنا هذا تمت دراسة تأثير المعالجة الحرارية (التلدين) على الخواص البنيوية و الضوئية لمسحوق كبريت الزنك (ZnS) المحضر باستعمال تقنية المحلول الهلامي (Sol - gel) حيث قمنا بتلدين المسحوق الناتج من الجل عند درجات حرارة مختلفة (200°C, 300°C, 400°C, 500°C)، بينت نتائج حيود الأشعة السينية (DRX) أن المسحوق ذو بنية بلورية مكعبة (Cubique)، و أن التلدين يؤدي إلى زيادة الحجم الحبيبي، أما عند دراسة الخصائص الضوئية تبين أن الامتصاصية في المجال المرئي تتزايد بزيادة درجة الحرارة، و لوحظ أيضا أن التلدين أدى إلى نقصان في قيمة الفاصل الطاقوي و أثر على مختلف الثوابت الضوئية.

الكلمات المفتاحية: تقنية (Sol - gel) ، كبريت الزنك (ZnS)، التلدين، الخصائص البنيوية والضوئية.

Résumé

Dans notre travail, l'effet du recuit (200 ° C, 300 °C, 400 ° C, 500 ° C) sur les propriétés structurelles et optiques de la poudre de sulfate de zinc (ZnS) élaboré par la méthode sol-gel a été étudier. Les résultats de la diffraction des rayons X (DRX) ont montré que la structure cristalline est Cubique, et que la taille des cristalité variés (1.93,1.98,2.34,1.96 nm) avec la température recuit. Les propriétés optiques ont montré que l'absorbance de ZnS dans le domaine de visible augmente avec le recuit et le gap optique diminue.

. **Mots-clés**: Technique Sol-gel, sulfate de zinc (ZnS) , recuit, propriétés structurelles et optiques

المقدمة العامة

الخاتمة العامة

الفصل الأول
مسحوق كبريت الزنك و طرق تحضيره

الفصل الثاني
تحضير المسحوق و طرق دراسته

الفصل الثالث
تحليل النتائج و مناقشتها