

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي -

كلية العلوم والتكنولوجيا

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: العلوم والتكنولوجيا

شعبة: هندسة الطرائق والبيetroكيمياء

تخصص: هندسة كيميائية

إعداد الطالبات:

أسماء داهم

زينب كمرشو

شيماء دردقه



الموضوع

تحضير قطب معدل زجاج موصل أكسيد الأندنيوم والقصدير (ITO)/مشتقات
الفيروسان بالطريقة الكهروكيميائية.

Elaboration d'une électrode modifiée verre ITO /dérivés ferrocène
par voie électrochimique

نوقشت بتاريخ: 2020/09/27

لجنة المناقشة:

جامعة الوادي

رئيسا

د. بوهريرة عبد العزيز

جامعة الوادي

مناقشا

د. شعيبية ناصر

جامعة الوادي

مشرفا

د. خلف عبد الحميد

2020/2019



إهداء

لا الرحلة بدأت ... ولا الدرب انتهى ... وما توفيقى إلا بالله ... ها نحن اليوم نقطف ثمار مسيرة أعوام
كان هدفنا فيها واضحا وكنا نسعى في كل يوم لتحقيقه والوصول إليه مهما كان صعبا وها نحن وصلنا
وبيدنا شعلة علم وسنحرص عليها كل الحرص حتى لا تنطفئ.

أهدي تخرجي ونجاحي معلم البشرية أجمعين الهادي الأمين رسولنا محمد □.

أهدي عملي هذا إلى الذي وهبني كل ما يملك حتى أحقق آمالي، إلى الذي كان يدفعني قدما نحو الأمام
لنيل المبتغى، إلى الإنسان الذي امتلك الإنسانية بكل قوة، إلى الذي سهر على تعليمي بتضحيات تقديسه
للعلم، إلى مدرستي الأولى في الحياة والسبب الأول في تحقيقي هدفي أبي الغالي على قلبي أطال الله في
عمره.

إلى التي وهبت فلذة كبدها كل العطاء والحنان، إلى التي صبرت على كل شيء، التي رعتني حق الرّعاية
وكانت سندي في الشدائد، وكانت دعواها لي بالتوفيق، تتبعتني خطوة بخطوة في عملي، نبع الحنان أمني
أعز ملاك على القلب والعين جزاها الله عني خير. " اللهم ألبسها ثوب الصحة والعافية عاجلا غير آجلا يا
أرحم الراحمين".

إلى أخواتي الغاليات إيمان، وإسلام وإلى أختي الصغيرة أن يطعمها فرحة البكالوريا وأن يوفقها، حفظهما
الله ورعاهما ... إلى أهلي وأقاربي وأحبائي كلا باسمه وصفته تحياتي لكم جميعا.

إلى صديقاتي العزيزات وأخص منهم شريكتي في هذا العمل رفيقات دربي شيماء وزينب ... إلى كل الذين
يسعهم قلبي ولم تسعهم أوراق مذكرتي جميعا أهدي ثمرة جهدي إليهم.

أسماء واهم



إهداء

أهدي ثمرة هذا العمل المتواضع

إلى من أنارا لي طريق الحياة، ودفعا بي إلى منعرج العلم والمعرفة وكافحا من اجل تربيّتي وتعليمي ولم يدخرا أي جهد في ايصالي حيث وصلت ... والدي الكريمين حفظهما الله.

إلى من هم سندي في الحياة ... إخوتي الأعزاء كل باسمه.

إلى كل أفراد العائلة الكبيرة.

إلى كل من شجعني لإتمام هذه الرسالة.

إلى رفقاء الدرب وكل من جمعنتي بهم مقاعد الدراسة ... دفعة ماستر هندسة كيميائية مع تمنياتي لهم بالتوفيق والنجاح.

إلى كل من نسيهم القلم ولم ينسهم القلب.

بِسْمِ كَرَشُو



إهداء

أهدي هذا العمل المتواضع

إلى أُمِّي الغالية أطال الله في عمرها وأبي العزيز رحمه الله وجعل قبره روضة من رياض الجنة.

إلى كل من كانوا يضيئون لي الطريق ويساندوني إخوتي وأخواتي وأبنائهم.

إلى كل من أحبائي وأصدقائي.

وكل من كان معي في فرحي وحزني.

سائلة الله العلي القدير أن ينفعا به ويمدنا بتوفيقه.

شيماء وروقه

شكر وعرfan

امثالاً لقوله تعالى ﴿وَإِذْ تَأَذَّنَ رَبُّكُمْ لَئِن شَكَرْتُمْ لَأَزِيدَنَّكُمْ﴾ إبراهيم: ٧ - ٨ فبعد

شكر الله وحمده على ما من به علينا من النعم، وشكره سبحانه على توفيقه لنا لبلوغ هذه الدرجة، من الواجب علينا شكر المشرفين القائمين على هذه الدراسة، واقتداء بقول الحبيب المصطفى صلى الله عليه وسلم << من لا يشكر الناس لا يشكر الله >> لذا نتقدم بالشكر الجزيل إلى أساتذتنا الأفاضل وكل من مد لنا يد العون ونخص بالذكر الأستاذ المشرف على بحثنا الدكتور الفاضل **خلف عبد الحميد** الذي بذل من وقته وتحمل أعباء هذا العمل فكان نعم المشرف ونعم الناصح الذي لم يبخل علينا بتوجيهاته القيمة وإرشاداته الصائبة.

كذلك نتقدم بوافر الشكر إلى مساعد المشرف طالب الدكتوراه **بن طرية عبد الجبار** لما جاد به من نصائح ومساعدة طوال مدة عملنا في المخبر، ونشكر كل القائمين على مخبر ترقية وتكنولوجيا الموارد الصحراوية ونخص بالذكر المسؤول عليه **طليبة علي** لما قدمه من مساعدات وتسهيلات.

كما لا يفوتنا في هذا المقام أن نقدم شكرنا وامتناننا إلى الأستاذة الدكتورة **همامي هادية** والأستاذ الدكتور **بن مية عمار** على المساعدات المبذولة والنصائح القيمة والمراجع التي أفادونا بها.

ونتوجه بأسمى عبارات الشكر والعرfan لأساتذتنا الكرام الذين أشرفوا على تكويننا وساهموا وشاركوا في تاطير وتخريج دفعتنا الذين حملوا أقدس رسالة في الحياة... إلى الذين مهدوا لنا طريق العلم والمعرفة.

إلى كل زملاء الدفعة، وإلى كل الأصدقاء الذين لم يبخلوا علينا بنصائحهم وخصوصاً وداد وأحلام وخديجة، وإلى رفقاء الدرب.

في الأخير لا يسعنا إلا أن نشكر كل من ساهم في مساعدتنا من قريب أو بعيد فجزاهم الله عنا خير
الجزاء.

الملخص

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تحضير قطب معدل المشتق الفيروسييني N- فيروسيينيل ميثيل-N- فينيل اسيتاميد/زجاج موصل أكسيد الأنديوم والقصدير ITO بواسطة الطرق الكيميائية والكهروكيميائية حيث تم ترسيب المشتق بالطريقة الكيميائية عن طريق الغمس باستعمال مذيبين مختلفين أحدهما الايثانول والآخر الأسيتون، بينما استعملنا في الطريقة الكهروكيميائية الفولطامبيرومترتي الحلقي والكرونوامبيرومترتي. من أجل التحقق من الطبقة المترسبة في كلا الطريقتين تمت دراسة خصائص الطبقة المترسبة بتقنية الفولطامبيرومترتي الحلقي كطريقة اخرى تدعم الطرق المعروفة كالاشعة تحت الحمراء IR وانعراج الاشعة السينية DRX والمجهر الالكتروني الماسح MEB.

الكلمات المفتاحية: قطب معدل، زجاج موصل ITO، الفولطامترتي الحلقي، مشتق فيروسييني.

Résumé

Le but de cette étude est de préparer une électrode modifié "verre ITO/ le dérivé ferrocénique N-ferrocényle méthylaniline" par des méthodes chimiques et électrochimiques, pour le dépôt chimique nous avons utilisé l'immersion avec deux solvants différents dont l'un est l'éthanol et l'autre est l'acétone, tandis que Dans la méthode électrochimique, nous avons utilisé la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie.

Afin de vérifier la couche déposée dans les deux méthodes, les propriétés de la couche ont été étudiées en utilisant la voltammétrie cyclique comme une autre méthode de caractérisation comme les méthodes bien connues telles que Uv visible, infrarouges et rayons X et microscopie électronique à balayage (MEB).

Mots clés : électrode modifié, verre ITO, dérivé ferrocénique, voltammétrie cyclique.

جدول المحتويات

vi	الملخص
vii	جدول المحتويات
x	قائمة الجداول
xi	قائمة الأشكال البيانية
xiii	قائمة الرموز والاختصارات
2	مقدمة عامة

الفصل I: عموميات حول الفيروسان ومشتقاته

5	1.I اكتشاف الفيروسان
6	2.I بنية الفيروسان
6	3.I خصائص الفيروسان
6	1.3.I الخصائص الفيزيائية
7	2.3.I الخصائص الكهروكيميائية
7	4.I تحضير الفيروسان
9	5.I أهم تفاعلات الفيروسان
10	6.I تحضير N-فيروسينيل ميثيل-N-فينيل أسيتاميد
11	7.I تطبيقات الفيروسان ومشتقاته
xv	مراجع الفصل الأول

الفصل II : عموميات حول أشباه الموصلات وتقنيات التحليل

14	1.II عموميات حول أشباه الموصلات
15	1.1.II تعريف أشباه الموصلات
16	2.1.II أهم استخدامات أشباه النواقل
16	3.1.II الطبقات الرقيقة
16	1.3.1.II مفهوم الطبقات الرقيقة
17	2.3.1.II آلية تشكل الطبقة الرقيقة

17.....	3.3.1.II طرق توضع الطبقات الرقيقة
18.....	4.3.1.II التقنيات الكيميائية المستخدمة
21.....	5.3.1.II الأكاسيد الناقلة الشفافة
21.....	6.3.1.II تعريف أكسيد الأنديوم والقصدير ITO
22.....	2.II عموميات حول الأقطاب المعدلة
22.....	1.2.II تعريف الأقطاب المعدلة
22.....	2.2.II تطبيقات الأقطاب المعدلة
23.....	3.II تقنيات التحليل المستعملة
23.....	1.3.II تقنيات التحليل الكهروكيميائية المستخدمة
23.....	1.1.3.II الفولطامبيرومترى
27.....	2.3.II الفولطامبيرومترى الحلقي
31.....	1.2.3.II الكرونوأمبيرومترى
31.....	3.3.II تقنيات تحليل الاغشية الرقيقة
31.....	1.3.3.II الأشعة السينية X
34.....	4.3.II التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV
35.....	5.3.II الأشعة تحت الحمراء IR
xviii.....	مراجع الفصل الثانى

الفصل III : دراسة وتحليل النتائج

35.....	1.III المواد والأجهزة المستعملة
35.....	1.1.III المواد
36.....	2.1.III الأدوات والأجهزة المستعملة
37.....	2.III تحضير القطب المعدل
37.....	1.2.III الطريقة الكيميائية (طريقة الغمس)
39.....	2.2.III الطريقة الكهروكيميائية
39.....	1.2.2.III الشروط التجريبية
41.....	2.2.2.III تقنية الفولطامبيرومترى الحلقي

46.....	3.2.2.III تحضير القطب المعدل بطريقة الفولتامبيرومترية الحلقية.....
48.....	4.2.2.III تحضير القطب المعدل بطريقة الكرونوامبيرومترية.....
49.....	3.III تحليل ومقارنة النتائج.....
49.....	1.3.III إختبار لقطب محضر بطريقة الغمس.....
36.....	1.1.3.III حالة الايثانول.....
37.....	2.1.3.III حالة الأستون.....
38.....	2.3.III إختبار لقطب محضر بطريقة الفولتامبيرومترية الحلقية (30 حلقة).....
39.....	3.3.III إختبار لقطب محضر بطريقة الكرونوامبيرومترية.....
xxii	مراجع الفصل الثالث.....
60.....	خاتمة.....
xxiii.....	الملخص.....

قائمة الجداول

الفصل III

- الجدول 1.III : جدول يوضح مختلف المواد الكيميائية المستخدمة في العمل. 35
- الجدول 2.III : جدول يوضح مختلف الوسائل والأجهزة المستخدمة في العمل. 36
- الجدول 3.III : المعطيات الكهروكيميائية لمشتق على مسرى العمل الزجاج موصل ITO عند سرعات مسح مختلفة.. 45
- الجدول 4.III : جدول يوضح قيم التيار والتركيز للمنحنى القياسي. 35
- الجدول 5.III : جدول يوضح أهم نتائج الترسيب. 40
- الجدول 6.III : نتائج مردود الترسيب. 40

قائمة الأشكال البيانية

I الفصل

- الشكل 1.I : تفاعل Pauson و Kealy 5
- الشكل 2.I : صيغة الفيروسان المعدلة من طرف Wilkinson و Fischer 6
- الشكل 3.I : أكسدة عكوسة أحادية الإلكترون للفيروسان 7
- الشكل 4.I : فك سريع لرابطة حديد- كربون ومغادرة البروتون الخارجي 10
- الشكل 5.I : الهجوم السريع للالكتروفيل الخارجي 10
- الشكل 6.I : آلية التفاعل لتحضير N- فيروسينيل ميثيل-N- فنيل أسيتاميد 11

II الفصل

- الشكل 1.II : مخطط يوضح التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [16] 18
- الشكل 2.II : مخطط لتقنية Sol-Gel بطريقة الغمس [20] 19
- الشكل 3.II : تطبيقات الأقطاب المعدلة [28] 23
- الشكل 4.II : مخطط للدوائر الالكترونية التي تعتمد عليها تقنية الفولطمتر 24
- الشكل 5.II : المقادير الأساسية لمنحنى الفولطامبيرومتر الحلقي 28
- الشكل 6.II : المنحنيات المميزة لانتقال الشحنة 30
- الشكل 7.II : رسم توضيحي لانحراف الأشعة X على المستويات البلورية [34] 33
- الشكل 8.II : رسم تخطيطي للتحليل الطيفي في المجال المرئي وفوق البنفسجي [38] 35
- الشكل 9.II : رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء [43] 36
- الشكل 10.II : امتصاص الأشعة تحت الحمراء [44] 37
- الشكل 11.II : إزاحة التوازن بين كتلتين مرتبطتين بنابض [33] 37

III الفصل

- الشكل 1.III : خطوات ترسيب الطبقة الرقيقة 38
- الشكل 2.III : تركيب تجريبي يوضح مكونات الأساسية لجهاز Voltalab PGZ301 potentiostat /galvanostat 40
- الشكل 3.III : المنحنى الفولطامبيرومتر الحلقي للكهروليت المساعد مع المذيب المسجل على مسرى البلاتين (Pt) في المجال من 0 إلى 800 mV/ECS بسرعة مسح 30 mV/s 42
- الشكل 4.III : المنحنى الفولطامبيرومتر الحلقي للكهروليت المساعد مع المذيب المسجل على مسرى الكربون الزجاجي (CV) في المجال من 0 إلى 1200 mV/ECS بسرعة مسح 30 mV/s 42

- الشكل 5.III : المنحنى الفولطامبيرومترى الحلقى للكهروليت المساعد مع المذيب المسجل على مسرى زجاج موصل (ITO) في المجال من 0 إلى 800 mV/ECS بسرعة مسح 30 mV/s 43
- الشكل 6.III : المنحنيات الفولطامبيرومترية الحلقية للمشتق N - فيروسينيل ميثيل -N- فينيل أسيتاميد المسجلة في المجال 0 إلى 800 mV/ECS بسرعات مسح مختلفة (30,60,90,120,150,180,210,240,270,300 mV/s) على مسرى الزجاج موصل ITO. 45
- الشكل 7.III : المنحنى الفولطامبيرومترى الحلقى للمشتق N - فيروسينيل ميثيل -N- فينيل أسيتاميد المسجلة في المجال من 0 إلى 800 mV/ECS وعملية مسح قدرت بـ 30 حلقة بسرعة مسح 30 mV/s. 47
- الشكل 8.III : المنحنى الكرونوامبيرومترى للترسيب الكهروكيميائي في حالة الأكسدة عند كمون قدره $E = 520$ mV خلال 30 min. 48
- الشكل 9.III : المنحنى الكرونوامبيرومترى للترسيب الكهروكيميائي في حالة الإرجاع عند كمون قدره $E = 174$ mV خلال 90 min. 49
- الشكل 10.III : المنحنيات الفولطامبيرومترى الحلقية لمختلف التراكيز. 35
- الشكل 11.III : المنحنى القياسي. 36
- الشكل 12.III : المنحنى الفولطامبيرومترى الحلقى للمشتق في محلول الايثانول المسجلة في المجال من 0 إلى 800 mV/ECS بسرعة مسح 30 mV/s. 37
- الشكل 13.III : المنحنى الفولطامبيرومترى الحلقى للمشتق في محلول الأسيتون المسجلة في المجال من 0 إلى 800 mV/ECS بسرعة مسح 30 mV/s. 38
- الشكل 14.III : المنحنى الفولطامبيرومترى الحلقى للمحلول بعد عملية الترسيب بطريقة الكرونوامبيرومترى المسجلة في المجال من 0 إلى 800 mV/ECS بسرعة مسح 30 mV/s. 39
- الشكل 15.III : مخطط يوضح نسبة الكتلة المترسبة بين المذيبين الايثانول و الأسيتون. 41

قائمة الرموز والاختصارات

روابط تكافئية	δ
الكتلة المولية	M
درجة حرارة	$^{\circ}\text{C}$
درجة الحموضة	PH
ثنائي ميثيل فورماميد	DMF
رباعي هيدروفوران	THF
الالكتروفيل	E
تفاعل الاستبدال من الدرجة الثانية	SE^2
نسبة مئوية	%
مردود الانصهار	Rf
الكثافة الإلكترونية	n
المقاومة	p
المحلول - الهلامي	Sol-Gel
الترسيب الكيميائي	CVD
الرش ترددات الراديو	RF
الترسيب الفيزيائي	PVD
الرش بالتيار المباشر	DC
الأكاسيد الناقلة الشفافة	TCO_s
طاقة الفجوة	E_g
زجاج الموصل أكسيد الأندسيوم و القصدير	ITO
مقاومة الطبقات	R
الأمبير	A
الكمون	E
شدة التيار	I
مسرى الكالوميل المشبع	ECS
الزئبق	Hg
إلكترود معلق ذو تقطير	HMDE

إلكتروود الشريحة (فيلم)	MFE
الكربون الزجاجي	CV
آلية التفاعل	ECE.EE.EC
نتوء كمون المصعدي	E _{Pa}
نتوء كمون المهبطي	E _{Pc}
نتوء تيار المصعدي	I _{Pa}
نتوء تيار المهبطي	I _{Pc}
ملي فولط	mV
ملي أمبير	mA
كمون نصف النتوء المصعدي	E _{Pa2}
كمون نصف النتوء المهبطي	E _{Pc2}
التغير في الكمونات بين I _{Pa} و I _{Pc}	ΔE_P
كثافة التيار	i
الزمن	t
الأشعة السينية	X
حيود الأشعة السينية	DRX
مرتبة الحيود	n
زاوية الحدود	θ
المسافة بين مستويين متعاقبين (hkl)	d
معاملات ميلر	hkl
الطول الموجي لأشعة السينية (A°)	λ
الأشعة فوق البنفسجية	UV
الأشعة تحت الحمراء	IR
مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فوري	FTIR
ترقية و تكنولوجيا الموارد الصحراوية	VTRS
مسرى بلاتين	Pt
مولاري	M
سرعة المسح	V
كتلة	m
الحجم	V

التركيز	C
المساحة	S
المجهر الالكتروني الماسح	MEB

مقدمة عامة

مقدمة عامة

تتمتع الأقطاب المعدلة بأهمية كبيرة في مختلف القطاعات الصناعية مثل صناعة الخلايا الكهروضوئية والمركبات الإلكترونية حساسات الغازات، ... في السنوات الأخيرة حظي تصميم مشتقات فيروسين جديدة باهتمام كبير وجذب انتباه العديد من الباحثين بسبب فائدتها في التخليق العضوي، والكيمياء الطبية وفي الدراسات الكهروكيميائية ...

وفي هذا الصدد وكمواصلة للأعمال البحثية المتعلقة بمشتقات الفيروسين قمنا بهذا البحث الذي كان الهدف من دراسته تحضير قطب معدل "زجاج موصل ITO/مشتقات الفيروسان" من خلال طريقتين كيميائية و كهروكيميائية، ومن ثم تحديد الخصائص الضوئية والبنوية للطبقة المتشكلة على القطب باستعمال UV و IR و DRX من ناحية ومن ناحية أخرى محاولة تحديد خصائص الطبقة الرقيقة بطرق كهروكيميائية لما تتميز به هذه الطرق بالعديد من المزايا جعلتها تنصدر طرق التحليل الكيميائي سواء الكمي أو الكيفي، خاصة بعد التوجه العام لها من قبل الدارسين في هذا المجال.

تم إجراء هذا العمل في مخبر ترقية وتكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS) بجامعة الشهيد حمه لخضر-الوادي حيث اشتملت هذه الدراسة على ثلاث فصول أساسية:

الفصل الأول: خصص لعموميات حول الفيروسان ومشتقاته حيث تطرقنا فيه إلى دراسة نظرية من حيث بنيته، خصائصه الفيزيائية والكهروكيميائية، وأهم تفاعلاته ثم تحضيره.

الفصل الثاني: سنتطرق فيه لعموميات حول أشباه الموصلات وتقنيات التحليل.

الفصل الثالث: سيتم فيه عرض أهم نتائج التوضع الكيميائي والكهروكيميائي للقطب المعدل (ITO/مشتق) المتحصل عليها، وفي الأخير مناقشة النتائج.

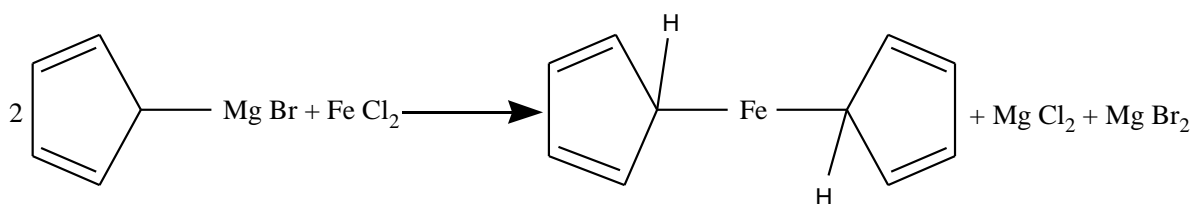
نختم عملنا بخلاصة عامة يتم فيها ذكر أهم النتائج المتحصل عليها في هذه الدراسة.

الفصل I : عموميات حول الفيروسان ومشتقاته

اكتشف العالم الإنجليزي الكيميائي ادوارد فرانكلاند (Eduard Frankland) سنة 1849 المركبات العضوية التي تحتوي على معدن وهو أول من أدخل هذا المصطلح "العضو معدني" في علم الكيمياء، ويمكن تعريف المركبات العضوية المعدنية بأنها تلك التي يتواجد فيها على الأقل رابطة واحدة معدن-كربون [1]. وقد أدى اكتشاف جزيء الفيروسان إلى تطور سريع في الكيمياء العضوية نشأ عنه ظهور وتطور فرع جديد في الكيمياء العضوية المعدنية [2].

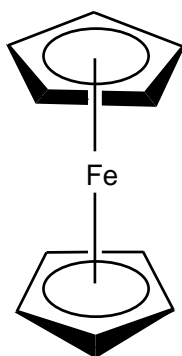
I.1 اكتشاف الفيروسان

اكتشف الفيروسان سنة 1951 بالصدفة من طرف العالمان بوسون (Pauson) وكيلي (Kealy) وذلك نتيجة محاولة تصنيع مركب ثنائي هيدروفولفلان (Dihydrofulvalene)، وذلك بأكسدة لمركب Grignard المتمثل في C_5H_5MgBr مع كلوريد الحديد. بدلا من ذلك، حصلوا على مسحوق برتقالي، ذو استقرار ملحوظ [3]. هذا الاستقرار تم تفسيره من خلال الطابع العطري للبنتادينيل (Cyclopentadienyl). والتفاعل كان كالآتي:



الشكل I.1 : تفاعل Pauson و Kealy.

صححت الصيغة المقترحة من طرف بوسون (Pauson) وكيلي (Kealy) عند تحديد طبيعة الرابطة بين الحديد والكربون في مركب ثنائي (حلقي بنتادينيل) الحديد من طرف الكيميائي الانجليزي جوفري ويلكنسون (Wilkinson Geoffery) والفيزيائي الألماني Ernest Fischer وسمياه الفيروسان وقد توصلا إلى أن ذرات الكربون العشرة في الجزيء مرتبطة بذرة الحديد بواسطة روابط تكافئية من نوع δ . وبيننا أيضا أن حلقتي البنتادينيل موضوعتان بالتوازي إحداهما فوق الأخرى وذرة الحديد متواجدة بينهما [4].



الشكل 2.I : صيغة الفيروسان المعدلة من طرف Fischer و Wilkinson.

I.2 بنية الفيروسان

وهو عبارة عن مركب عضو معدني (Organometallic) صيغته من الشكل $Fe(C_5H_5)_2$ ، ويعتبر من المركبات الأولى للمتالوسين والذي يتكون من حلقتين بنتادينيل توجد إحداها فوق الأخرى متمركزة بينهما ذرة حديد. تدعى هذه المركبات أيضا بمركبات السندوتش [5].

الفيروسان مركب برتقالي اللون يأخذ الشكل البلوري عند درجة حرارة معينة وله رائحة الكافور، بإمكانه التحول في المحاليل الحمضية ومع وجود غاز ثنائي الأكسجين إلى ايون فيروسينيوم، ويعتبر مركب مستقر كيميائيا ولا يتفاعل مع الأحماض والقواعد [6].

I.3 خصائص الفيروسان

I.1.3 الخصائص الفيزيائية

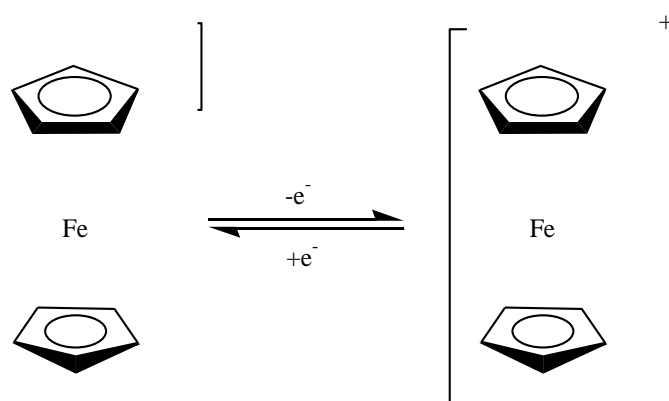
الفيروسان عبارة عن مادة بلورية صلبة، ذو كتلة مولية ($M=186.04 \text{ mol.g}^{-1}$) مستقر في الهواء، يغلي عند 249°C ، وينصهر في درجة حرارة ما بين $174^\circ\text{C} - 173^\circ\text{C}$.

إضافة إلى ذلك فهو قابل للذوبان في معظم المذيبات العضوية، ومستقر عند درجات حرارة تصل

إلى 400°C [7].

I.2.3 الخصائص الكهروكيميائية

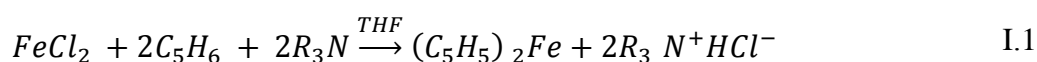
في درجة الحرارة العادية لا يتفاعل الفيروسان مع جزيء الأكسجين إلا عند PH ضعيف. تتحول ذرة الحديد عند تأكسده من حالة Fe^{+2} إلى الحالة Fe^{+3} [6]، حيث أجريت العديد من الدراسات والتحليل بالطرق الكهروكيميائية على خصائص الأكسدة الإرجاعية للفيروسان. وبصفة عامة وجد أن الفيروسان يسلك سلوك مهبطي في الوسط العضوي مثل ثنائي كلور ميثان، اسيتونتريل وDMF، ويمكن وصفه بإرجاع عكوس أحادي الإلكترون مما يؤدي إلى تشكل ايون فيروسينيوم [8].



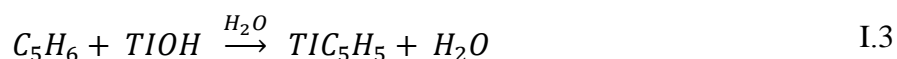
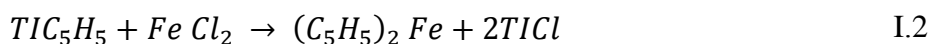
الشكل I.3 : أكسدة عكوسة أحادية الإلكترون للفيروسان.

I.4 تحضير الفيروسان

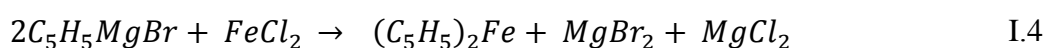
يتم تحضير الفيروسان بالاعتماد على تفاعل مباشر لحلقة بنتادين مع كلوريد الحديد في وجود ثنائي إيثيل أمين ورباعي هيدروفوران (THF) [9].



ويمكن استخدام حلقي بنتادينيل الليثيوم كمركب ابتدائي لتحضير الفيروسان [10].

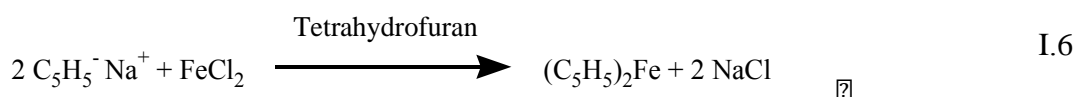
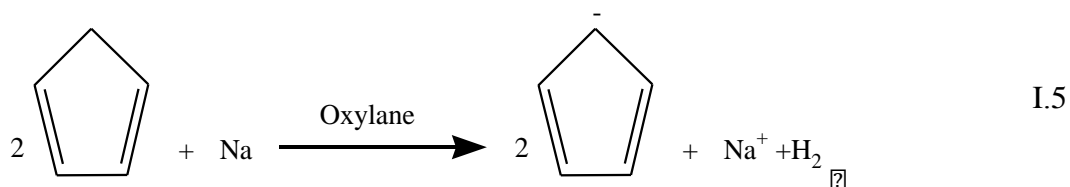


كما تمكن العالمان بوسون (Pauson) وكيلي (Kealy) من تحضير الفيروسان باستخدام كاشف Grignard العضوي بنتادينين. وهذه التقنية تم تطويرها من طرف بوسون (Pauson) سنة 1955 [11].



هناك العديد من الطرق الأخرى المقترحة لتصنيع الفيروسان فيمكن تحضيره بواسطة التفاعل المباشر لحلقي بنتادينين مع معدن الحديد [12]، أو تفاعل كلوريد الحديد مع حلقي بنتادينيل الصوديوم في مذيب الامونياك [13] وكذلك يمكن تحضيره من تفاعل حلقي بنتادينيل مع معقد الحديد أسيتيل أسيتون ثنائي البريدين [14].

لقد تم تطوير طريقة تحضير الفيروسان والمركبات مشابهة له من قبل العالم ويلكنسون (Wilkinson)، وتعتمد هذه الطريقة أساسا على نزع بروتون من حلقي البنتادينين وذلك بإجراء تفاعل الأكسدة الارجاعية بواسطة الصوديوم في وجود الاكسيلان لتعطي ملح حلقي بنتادينيل الصوديوم، فيتفاعل هذا الأخير مع كلوريد الحديد ($FeCl_2$) في وجود رباعي هيدروفوران لينتج عنه مركب الفيروسان [15، 16].



I.5 أهم تفاعلات الفيروسان

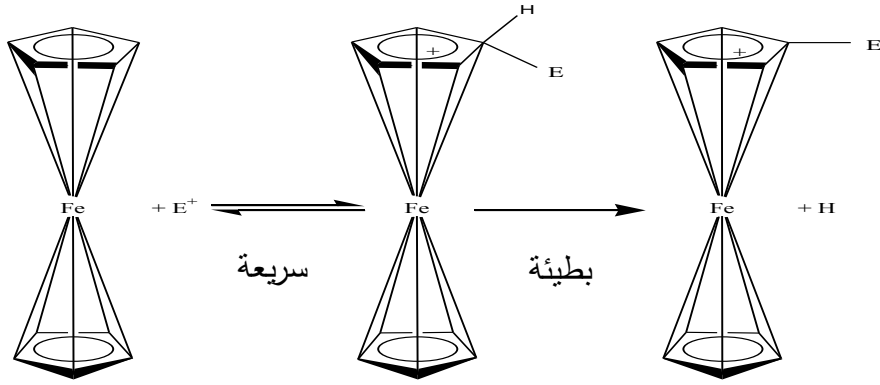
يمكن تحضير الفيروسينات المستبدلة بشكل مباشرة أو غير مباشرة. في حالة التحضير بالطريقة غير المباشرة، يكون الفيروسان هو مركب الانطلاق من أجل تحضير مختلف الحلقات الفيروسيينية، أما بالنسبة للطريقة المباشرة فيحضر الفيروسان المستبدل بمفاعلة حلقي بنتادينيل المستبدل مع الحديد بطرق بسيطة. حيث أن القواعد القوية مثل كواشف Grignard، كواشف الليثيوم أو الصوديوم تعطي مردود جيد في المشتقات الفيروسيينية انطلاقاً من حلقي بنتادينيل المستبدل [17، 18]. حيث نذكر أهم التفاعلات التي تطرأ على الفيروسان وهي كالتالي:

▪ تفاعلات الاستبدال

ساهم تماثل الخصائص بين الفيروسان والبنزن في تطور الكيمياء لهذا الجزيء الجديد وسهل في إنتاج مجموعة متنوعة وواسعة من تفاعلات الاستبدال على الفيروسان، توجد آليتين لتفاعل الاستبدال على حلقة بنتادينيل [19] والموضحتين كآلي:

i. الآلية الأولى

تحتوي على مرحلتين، الأولى سريعة ويتم فيها فك سريع للرابطة حديد- كربون بواسطة الالكتروفيل E حيث ينتج ذلك عن طريق تفاعل استبدال من الدرجة الثانية (SE^2). وفي المرحلة الثانية البطيئة، يغادر فيها البروتون مع الغلاف التشكيلية (S إلى R أو العكس).

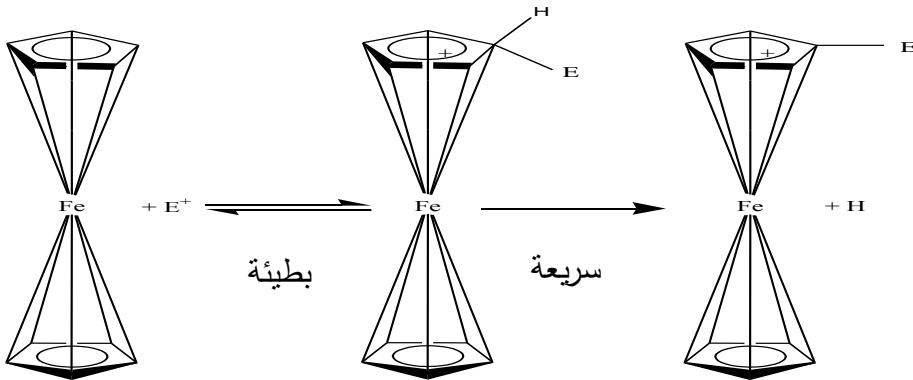


الشكل 4.I : فك سريع لرابطة حديد- كربون ومغادرة البروتون الخارجي.

ii. الآلية الثانية

تتضمن هذه الآلية هجوم على الالكتروفيل E ثم مغادرة سريعة للبروتون الداخلي بالية تفاعل (SE²)

التي يحدث فيها انقلاب التشكيلة [20].

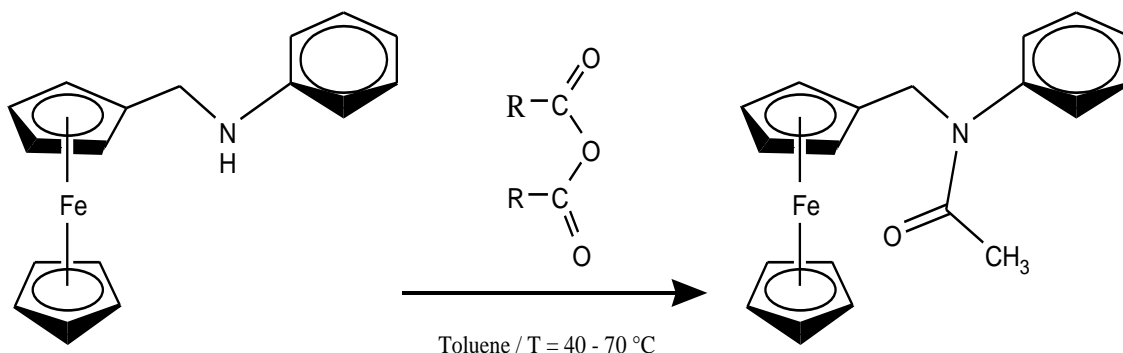


الشكل 5.I : الهجوم السريع للالكتروفيل الخارجي.

I.6 تحضير N-فيروسينيل ميثيل-N-فينيل أسيتاميد

يتم إدخال في قارورة ثلاثية العنق بسعة 250 ml، مزودة بمكثف مناسب للتيار المباشر. النيتروجين والمحرّض المغناطيسي، N-فيروسينيل-ميثيل أنيلين (6 g, 120 m mol) و 50 ml من حمض أسيتيك اللامائي عند 50 °C، لمدة 20 د ومع التحريك القوي، يسكب خليط التفاعل في ماء مقطر ثم يستخلص مع الطولين. يتم تجفيف الطور العضوي فوق MgSO₄، فننتحصل على منتج برتقالي صلب بعد تبخر المذيب، والذي سيتبلور بعد ذلك في خليط من الايثانول والماء لإعطاء 5.6 g من البلورات في شكل ابر

برتقالية اللون بنسبة مردود % 81، درجة حرارة الانصهار $116 - 117\text{ }^{\circ}\text{C}$ و $R_f = 0.54$ مع شطف من الايثر طولين، وتكون آلية التفاعل كما هو موضح في الشكل 6.I [21].



الشكل 6.I : آلية التفاعل لتحضير N- فيروسينيل ميثيل-N- فنييل أسيتاميد.

I.7 تطبيقات الفيروسان ومشتقاته

إن كيمياء الفيروسان هو مجال بحث معاصر، حيث أن البنية الالكترونية والهندسية للفيروسان يساهمان في استقراره الاستثنائي بالنسبة لمركب عضوي معدني، هذه الخصائص جعلت منه وحدة بنيوية قاعدية جد مهمة في مجالات شتى [22]، منها:

- تستعمل بعض مشتقات الفيروسان في حماية الطبقات الرقيقة للأقطاب الكهروكيميائية الضوئية [23].

- بعض مشتقات الفيروسان تستعمل كمبيد للحشرات [24].

- يستعمل الفيروسان ومشتقاته كمضاد في صناعة البلاستيك والوقود للتقليل من الدخان في المادتين وتستخدم مشتقات الفيروسان بنسبة تتراوح من 0.25 إلى 0.5% من بينها:

Ethyldicyclopentadienyl iron, Acetyldicyclopentadienyl iron, Butyldecyl ferrocene, Butryl dicyclopentadienyl iron [25].

- يستخدم في التطبيقات البيولوجية والمستحضرات الصيدلانية (تصنيع الأدوية مثل: البنيسيلين، سيفالوسبورين وريفاميسينيس) [21].
- يستخدم الفيروسان في التطبيقات الطبية من أكثر مجالات البحث نشاطا [26]، حيث أظهرت التقارير البحثية فاعلية مشتقات الفيروسان في الأجسام الحية ضد أمراض متعددة مثل الانتانات الفطرية والبكتيرية [27] والمalaria [28] والسرطان [29]، كما تما استخدامه على شكل مضاد حيوي حيث تم تصنيع سلسلة من المضادات الحيوية المترافقة بالفيروسان مثل: فيروسينيل بنسيلين (ferrocenyl-penicillin) [30].

مراجع الفصل الأول

- [1] J. March, *Advanced organic chemistry*, 4^{ème} edition ed. New York: Wiley, 1991.
- [2] ر. احمادي، "حساب Log P من مجموعة من الوسائط الخاصة بالمذيب والمذاب،" مذكرة ماجستير، كلية العلوم والعلوم الهندسية، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2007.
- [3] T. Kealy and P. Pauson, "A new type of organo-iron compound," *Nature*, vol. 168, pp. 1039-1040, 1951 .
- [4] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. Whiting, and R. Woodward, "The structure of iron bis-cyclopentadienyl," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 74, pp. 2125-2126 .1952 ،
- [5] R. Ghallab, "Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X de nouveaux ligands ferrocéniques et leur complexation avec le palladium," Mémoire magister, Département de Chimie, Université de Constantine I, Constantine, 2014.
- [6] K .Bouameur, "Détermination des effets électronique de ferrocènes substitution par des groupement aminométhyle," mémoire de magister, Université ouargla, Algérie, 2001.
- [7] S. Graham and C. Fryhle, *Chimie organique*, 9^{ème} Ed ed. Les Etats-Unis: John Wiley and Sons Inc, 2006.
- [8] A. A. Simenel, Y. V. Kuzmenko, E. A. Morozova, M. M. Ilyin, I. F. Gun'ko, and S. Lubov'V, "Synthesis and enantiomeric resolution of ferrocenyl (alkyl) azoles," *Journal of organometallic chemistry*, vol. 688, pp. 138-143, 2003 .
- [9] G .Wilkinson, "Org Syn. 1956, 36: 31—34," ed: F.
- [10] "T. Leigh, *J. Chem. Soc.*, (1964), 3294 .
- [11] P. Pauson, "Ferrocene and related compounds," *Quarterly Reviews, Chemical Society*, vol. 9, pp. 391-414, 1955 .
- [12] S. Miller, J. Tebboth, and J. Tremaine" ،*J. chem. Soc.[London]*," 1952 .
- [13] Z. N. Fischer and Jira, "*J. Am. Chem. Soc.*," 1957, 77, 3012 .
- [14] P. G. Wilkinson, and Cotton, "*J. Am. Chem. Soc.*," 1954, 76, 1970 .

- [15] G. Wilkinson, "Organic Syntheses," vol. 36, p. 31, 1956 .
- [16] G. Wilkinson, "Organic Syntheses," *Coll*, vol. 4, p. 473, 1963 .
- [17] E. G. P. A. N. Nesmeyanov, Z. A. Beinoravichute and I. G. Malygina, Dokl. Akad. Nauk SSSR, p. 120, 1963 .
- [18] J. a. J. C. B. M. A. Lynch, Brit. Part; 785, 760, C. A. (1958), 52, 11126 .
- [19] U. S. P. F. S .Arimoto, 804, 468 C. A. (1958), 52, 2086 .
- [20] س. لقميري، "تحضير و دراسة الكتروكيميائية و بنوية للامينات فيروسينيل مثيل امين 2 (3 و 4) نتروبنزين،" مذكرة ماجستير، 2009.
- [21] A. KHELEF, "Synthèse et étude du comportement anodique de quelques N-ferrocenyl-N-phenylalkanamides et N'-ferrocenyl-N'-phenylalkanehydrazides et étude structurale de leurs phases cristallines," thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra, 2014.
- [22] م. حني، "تحضير و تشخيص و تقدير الفعالية البيولوجية و الفعالية المضادة للطفريات لبعض مشتقات N-فيروسينيل مثيل بنزونتريل،" مذكرة دكتوراه، جامعة الوادي، 2017.
- [23] A. B. Fisher, Kinney, J.B, Staley, R.H. Zrightion M.S, J. Am, Chem. Soc, (1990) 101,6501 .
- [24] R.H.Crabtree, *Transition Metal complexes of B ands*: Angew chem. Lnt.Ed, 1993 ، .23,789
- [25] J. J. Kracklauer, "Polyvinyl chloride composition containing ferrocene smoke suppressant additives," U.S. Patent No 4,049,618, 1977.
- [26] M. F. Fouda, M. M. Abd-Elzaher, R. A. Abdelsamaia, and A. A. Labib, "On the medicinal chemistry of ferrocene "، *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 21, pp. 613-625, 2007 .
- [27] Z. H. Chohan and M. M. Naseer, "Organometallic based biologically active compounds: synthesis of mono-and di-ethanolamine derived ferrocenes with antibacterial, antifungal and cytotoxic properties," *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 21, pp. 1005-1012, 2007 .

- [28] L. Delhaes, H. Abessolo, C. Biot, L. Berry, P. Delcourt, L. Maciejewski, *et al.*, "In vitro and in vivo antimalarial activity of ferrochloroquine, a ferrocenyl analogue of chloroquine against chloroquine-resistant malaria parasites," *Parasitology research*, vol. 87, pp. 239-244, 2001 .
- [29] S. Top, B. Dauer, J. Vaissermann, and G. Jaouen, "Facile route to ferrocifen, 1-[4-(2-dimethylaminoethoxy)]-1-(phenyl-2-ferrocenyl-but-1-ene), first organometallic analogue of tamoxifen, by the McMurry reaction," *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 541, pp. 355-361, 1997 .
- [30] E. I. Edwards, R. Epton, and G. Marr, "Organometallic derivatives of penicillins and cephalosporins a new class of semi-synthetic antibiotics," *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 85, pp. C23-C25, 1975 .

الفصل II : عموميات حول أشباه الموصلات وتقنيات

التحليل

تصنف المواد وفقا للخصائص الكهربائية إلى ثلاثة فئات منها: موصلات، عوازل وأشباه الموصلات، فالنواقل مثل الحديد والنحاس والفضة والألمنيوم... الخ، تتميز بوجود إلكترونات حرة في الطبقة الخارجية بحيث تكون الكثافة الإلكترونية ما بين $(10^{23} \text{ e}^-/\text{cm}^3)$ إلى $(10^{22} \text{ e}^-/\text{cm}^3)$ وذات مقاومة منخفضة جدا $(p \leq 10^{-5} \Omega.\text{cm})$ [1].

وتتمثل في المعادن ما بين $(10^{-4} - 10^{-5} \Omega.\text{cm})$ ، وفي أشباه الموصلات $(10^{-4} - 10^{-5} \Omega.\text{cm})$ ، أما في العوازل تكون أعلى من $(10^{-4} - 10^{-5} \Omega.\text{cm})$ [2].

II.1 عموميات حول أشباه الموصلات

هي مواد صلبة تستخدم في تصنيع المكونات الإلكترونية. ومن أكثر المواد شبه الموصلات استخداما هي السيليكون [3] في القرن السابق تم اكتشاف أشباه النواقل ودراستها أكثر من غيرها مقارنة بالأنواع السابقة إذ تستخدم في أغلب الأجهزة الإلكترونية الحديثة [4].

إن أكثر المواد المستخدمة لصناعة أشباه الموصلات هي مادتي الجرمانيوم والسيليكون، ذرات هذه المواد تحتوي على أربعة إلكترونات في غلافها الخارجي، وهذا يعني أنها في هذه الحالة (ما لم ترتبط) ستتصرف وكأنها مواد عازلة. أما بالنسبة للارتباط البلوري المبني على هذه المواد فهو عبارة عن ارتباط عدد كبير من ذرات الجرمانيوم أو ذرات السيليكون لتشكل في النهاية نموذج المادة الصلبة، كل ذرة في هذه البلورة لها أربع ذرات مجاورة تشارك كل واحدة منها بإلكترون واحد وذلك للحصول على ثمانية إلكترونات في غلافها الخارجي.

في درجة الصفر المطلق فإن بلورة الجرمانيوم (أو السيليكون) النقي تتميز بكونها مواد عازلة، حيث يكون نطاق التوصيل فارغ من الإلكترونات وتكون موصلة عند درجات الحرارة العالية. لكن في درجة

حرارة الغرفة يكتسب نطاق التوصيل إلكترونيات إلا أن التيار الناتج يكون صغيرة بحيث لا يمكن الاستفادة منه في معظم التطبيقات وفي هذه الحالة لا تكون موصلة جيدة ولا عازلة [5].

II.1.1 تعريف أشباه الموصلات

هي مادة تتميز بخصائص فيزيائية كيميائية تخضع لقوانين نموذجية تستحضر جميع المكونات والأجهزة التي يرتبط تشغيلها ارتباطا وثيقا باستخدام هذه أشباه الموصلات [6].

ويعتبر السيليكون والجرمانيوم من أهم العناصر شبه الموصلة التي تستخدم في صناعة العناصر الإلكترونية وتحتوي كل من ذرتي السيليكون والجرمانيوم، والفرق بينهم أن ذرة السيليكون تحتوي على 14 إلكترون والجرمانيوم 32 إلكترون حيث تحتوي كل منها على أربعة إلكترونات حرة في المدار الأخير حتى يكتمل نطاق التكافؤ لا بد أن تشارك الذرة مع الذرات الأربعة التي حولها بالإلكتروناتها وتسمى هذه الرابطة بالرابطة التساهمية ولعدم وجود إلكترونات حرة تكون القابلية لتوصيل التيار الكهربائي ضعيفة (أقرب إلى المواد العازلة) في صورتها النقية [7].

وتتميز أشباه الموصلات بأن خفض درجة حرارتها يؤدي إلى جعلها غير موصلة للتيار وذلك لأن الإلكترونات تصبح أكثر ترابطا بالنواة. وعند درجة الصفر المطلق يكون ارتباط الإلكترونات بالنواة أكبر ما يمكن وعند ازدياد درجة الحرارة تحصل بعض الإلكترونات على طاقة تكفي للتغلب على طاقة الارتباط ويؤدي تحرر الإلكترون إلى تحركه حرا داخل النواة تاركا وراءه فراغا يسمى فجوة. ولجعل المواد شبه الموصلة موصلة يضاف إلى المادة شبه الموصلة مواد أخرى تسمى الشوائب.

الشوائب هي مواد ثلاثية التكافؤ أو خماسية التكافؤ تضاف إلى المواد شبه الموصلة لجعلها موصلة للتيار. وأشهر أنواع الشوائب الثلاثية الألمنيوم والبورون والشوائب الخماسية الأنتيمون والزرنيخ [8].

II.2.1 أهم استخدامات أشباه النواقل

تستعمل أشباه النواقل في صناعة الأجهزة الإلكترونية على مختلف وظائفها، منها الدارات المتكاملة، المعالج الدقيق Microprocesseur والضابط الصغير Microcontrôleur وغيرها، تعتبر من الأدوات الأساسية في صناعة الإلكترونيات.

تستخدم كعدادات لقياس الأشعة السينية وأشعة غاما وعدادات الجسيمات الأولية المستخدمة في فيزياء الجسيمات الأولية. تلاقي حاليا اهتماما كبيرا في مجال استغلال الأشعة الشمسية لتوليد الطاقة الكهربائية بواسطة الألواح الشمسية، والخلايا الضوئية.

ونظرا للتقنية الرفيعة في إنتاجها فهي تشكل الجزء الحساس في الكاميرات الرقمية. واستطاع العلماء استغلالها في الحواسيب والهاتف الجوال، وأجهزة تحديد الموقع (نظام التموضع العالمي). ويستخدم النوع المنتج للضوء منها في لوحات الإعلانات الضوئية [9].

II.3.1 الطبقات الرقيقة

II.1.3.1 مفهوم الطبقات الرقيقة

يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكرومتر، ولأنها رقيقة وهشة يجب ترسيبها على مادة صلبة مثل الزجاج أو السيليكون، تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص ومميزات لا تكون متوافرة في تراكيب المواد الأخرى، فهي تتمتع بخصائص فيزيائية تختلف عن خصائص المواد المكونة لها وهي في حالتها الطبيعية [10]، حيث تمتلك خواص ومميزات هامة تختلف عما إذا كانت جسيم سميك كالخصائص البلورية والكهربائية والضوئية، كما ساهمت هذه الخصائص في استعمالها في العديد من التطبيقات الصناعية والعلمية المختلفة مثل الخلايا الشمسية الكواشف... الخ [11].

تعتبر تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية [12].

قد تم استخدام الأغشية الرقيقة منتصف القرن التاسع عشر، ففي عام 1852 توصل كلا من العالمين بنزن "Bunsen" وجروف "Grove" إلى تحضير أغشية رقيقة باستخدام تقنية التفاعل الكيميائي وكذلك بتقنية التريز بالتفريغ التوهجي (Glow-dischargesputtering)، وعلى مر السنين قام العلماء بتطوير تقنيات التحضير [11].

II.2.3.1 آلية تشكل الطبقة الرقيقة

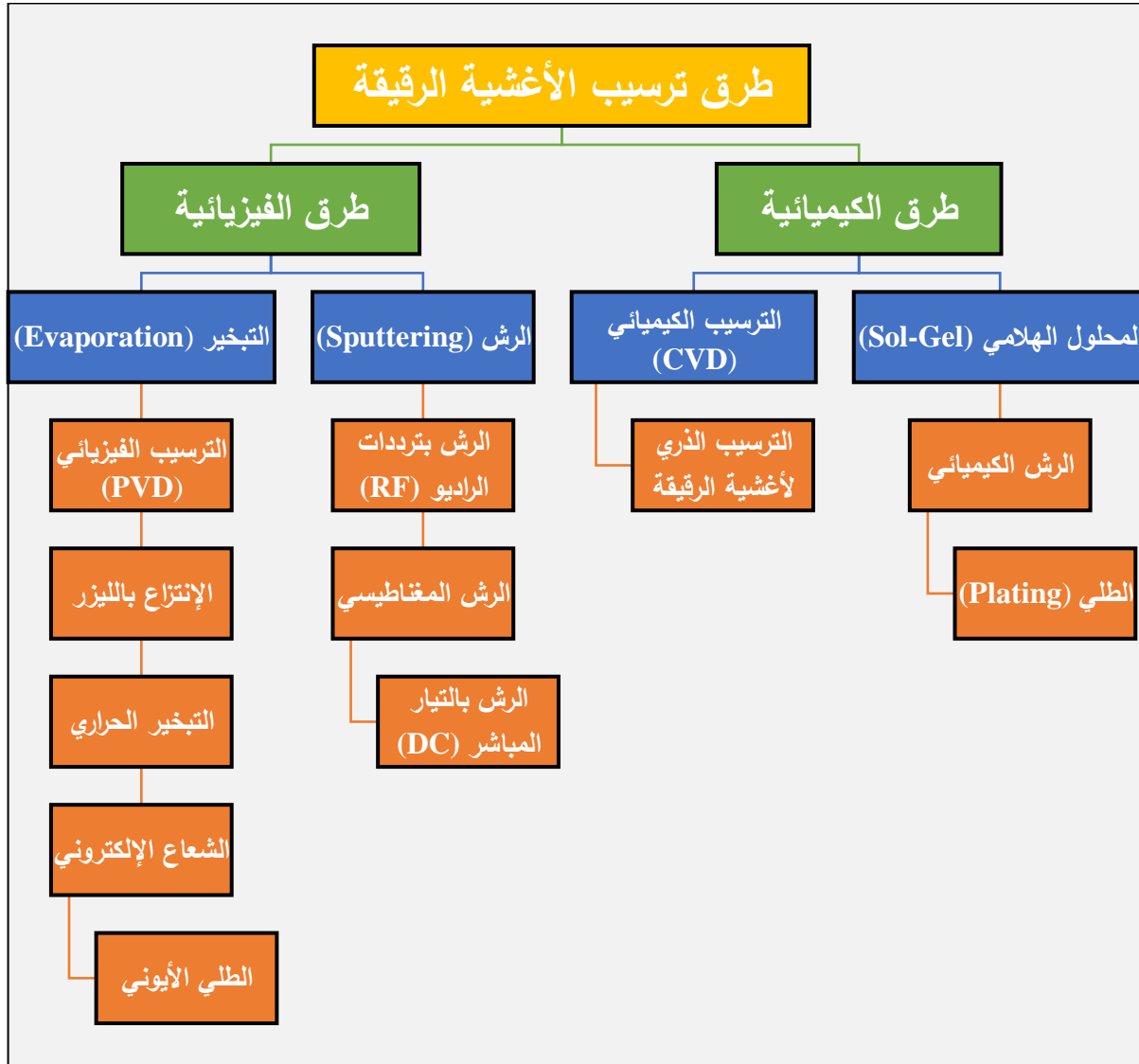
إن أي عملية ترسيب تمر على ثلاث مراحل أساسية تتمثل في:

- إنتاج النوع المناسب من الذرات أو الجزيئات أو الأيونات.
 - نقل هذه الأنواع إلى الركيزة خلال الوسط.
 - تكثيفها على الركيزة إما مباشرة وإما كيميائياً وإما بعملية كهر وكيميائية لتشكيل المادة الصلبة.
- [13].

II.3.3.1 طرق توضع الطبقات الرقيقة

إن التطبيقات الواسعة والمهمة في مجال الأغشية الرقيقة دفعت الباحثين إلى استحداث طرق مختلفة لتحضير هذه الأغشية، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرائق تحضير الأغشية وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه ومجال استخدام الأغشية المحضرة وكلفة التحضير [14]، وفي الوقت الحاضر تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة كثيرة ومتنوعة ويرجع ذلك إلى تنوع

التطبيقات، الشكل 1.II يوضح أهم الطرق الأكثر شيوعا المستخدمة في إعداد الطبقات الرقيقة [15]. وهناك نوعين طرق فيزيائية وأخرى كيميائية:



الشكل 1.II : مخطط يوضح التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [16].

II.4.3.1 التقنيات الكيميائية المستخدمة

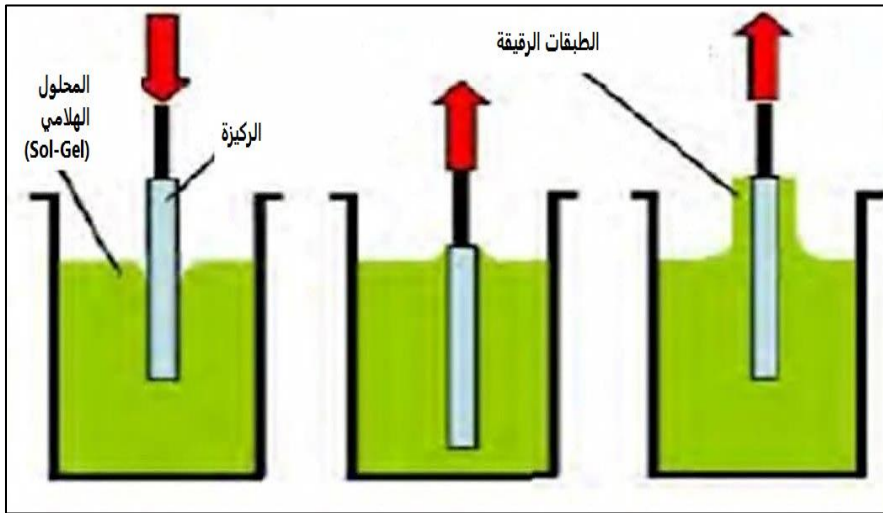
i. تقنية هلام محلول-سائل

عرفت هذه التقنية منذ أزيد من 150 سنة سابقة من قبل العالم (Ebelmen) [17]، وتم تطويرها خلال العقود الثلاثة الأخيرة، انطلاقا من محلول مكون من متفاعلات مذابة في كحول في اغلب الأحيان،

ويمكننا هنا استخدام أسلوبيين لتشكيل الطبقات الرقيقة: إما عن طريق الغمر (غمر الركيزة) أو عن طريق طرد الركيزة (دوران الركيزة) [18].

ii. طريقة الغمس

تعتمد هذه الطريقة على غمس الركيزة في المحلول حتى تتولد طبقة رقيقة على سطحها ثم سحبها بسرعة ثابتة، تجف الركيزة في الهواء فنحصل على طبقة ذات طبيعة هلامية، وأخيرا تخضع لعملية المعالجة الحرارية لإعطاء طبقة صلبة ذات نوعية جيدة [19].



الشكل 2.ii : مخطط لتقنية Sol-Gel بطريقة الغمس [20].

ولهذه التقنية مزايا تتمثل في:

- درجة الحرارة لتحضير الطبقة الرقيقة منخفضة.
- التحكم بدقة في العناصر المتفاعلة.
- نقاء الطبقة الرقيقة المتحصل عليها.

كما لها عيب وهو:

- تعد هذه التقنية معقدة كيميائيا نوعا ما [20].

II.5.3.1 الأكاسيد الناقلة الشفافة

الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs) تنتمي إلى أشباه الموصلات ولها خاصيتين مميزتين التوصيلية الكهربائية والشفافية البصرية ولأن هذه المجموعة لديها العديد من الخصائص المفيدة في التطبيقات الالكترونية مثل شاشات العرض، والخلايا الشمسية، وأجهزة الاستشعار... الخ، وقد درست بكثافة في العقود الماضية.

المواد الناقلة مثل المعادن لديها شفافية ضعيفة في حين أن الأكاسيد الشفافة تكون ذات موصلية ضعيفة بسبب امتلاكها للخاصيتين الكهربائيتين والضوئية.

TCOs لديها فجوة طاقة أكبر من (3eV) [21]، فهي كبيرة بما يكفي للشفافية الضوئية وصغيرة التوصيلية الكهربائية لذلك تركزت الأبحاث الحديثة للأكاسيد الناقلة الشفافة TCOs على تطوير الطبقات الرقيقة من هذه المواد بخصائص مرغوبة وخاصة، مثل التوصيلية الكهربائية والبصرية اعتمادا على طرق التبلور والترسيب.

تصنف جميع الأكاسيد الناقلة الشفافة إلى نوعين رئيسيين هما نوع (n) والنوع (p) [22]. حيث يتم التغيير بين النوعين عن طريق التطعيم [23].

II.6.3.1 تعريف أكسيد الأنديوم والقصدير ITO

أكسيد الأنديوم المطعم بالقصدير صيغته من الشكل (In₂O₃:Sn) وهو عبارة عن شبه ناقل من النوع n لديه فجوة الطاقة الممنوعة المباشرة تتراوح ما بين (3.5 – 4.3 eV) [24]، ويستعمل في الصناعة بشكل كبير على ركيزة زجاجية.

عند تطعيم أكسيد الأندريوم بالقصدير يظهر مستوى فيرمي داخل نطاق التوصيل، مما يجعل سلوكه شبه معدني. ثم تزداد كثافة حاملات الشحنة ونلاحظ ظهور مستويات جديدة في الفجوة، ورفع مستوى فيرمي داخل نطاق التوصيل. يمكن أن تتخفض مقاومة الطبقات إلى $R = 10^{-4} \Omega.cm$ ، وأما بالنسبة للخصائص البصرية فإنه يمتلك امتصاصية أكبر من 85 % في الطيف المرئي والأشعة تحت الحمراء [25].

II.2 عموميات حول الأقطاب المعدلة

II.1.2 تعريف الأقطاب المعدلة

الأقطاب المعدلة هي المواد التي تم ترسيبها على سطح القطب. هذه المادة تعطي القطب الجديد جميع خصائصه الكيميائية والفيزيائية والبصرية (الخصائص الكهروكيميائية، الوسيطة، والمواد الضوئية الكيميائية، ... الخ) لأنواع الممتزة أو المثبتة على سطحها، وبالتالي أدى ذلك إلى ظهور مفهوم القطب المعدل.

وتنقسم الأقطاب المعدلة إلى ثلاث أنواع: أقطاب كهربائية معدلة بفيلم معدني، أقطاب معدلة بفيلم بوليمر، أقطاب معدلة بفيلم من البوليمرات يحتوي على جزئيات معدنية دقيقة [26].

II.2.2 تطبيقات الأقطاب المعدلة

يتم استعمالها على نطاق واسع وفي عدة مجالات ومن بين تطبيقاتها ما يلي:

- الشاشات المسطحة.
- الصمامات الباعثة للضوء.
- شاشات التحكم باللمس.

- أجهزة الموجات السمعية السطحية.
- تستعمل في منظومات الخلايا الشمسية كنوافذ وكطاء مانع للانعكاس.
- المرايا الحرارية أي ترسب على زجاج نوافذ الأبنية لتأمين الإنبعائية المنخفضة للزجاج [27].



الشكل II.3 : تطبيقات الأقطاب المعدلة [28].

II.3 تقنيات التحليل المستعملة

II.1.3 تقنيات التحليل الكهروكيميائية المستخدمة

II.1.1.3 الفولطأمبيرومتر

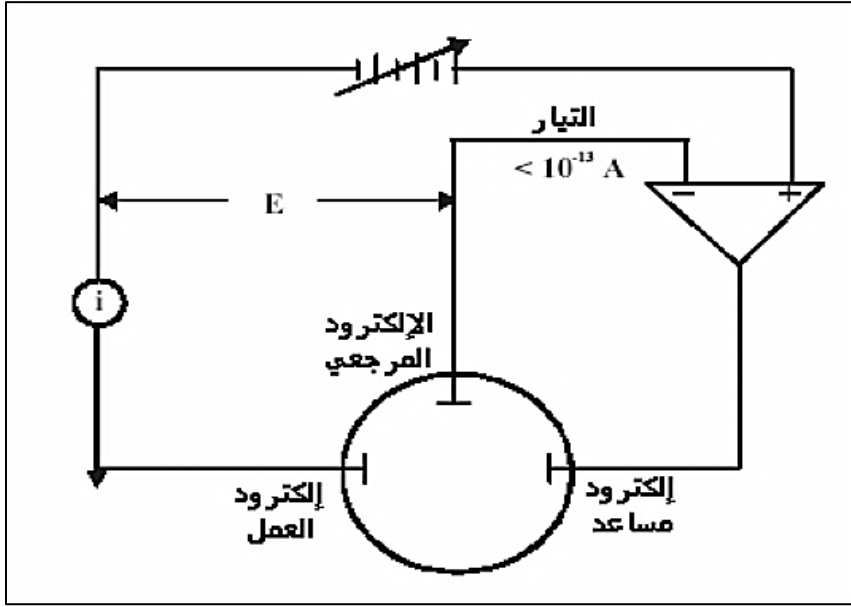
▪ تعريف

الفولطأمبيرومتر هي تقنية للتحليل الكهربائي، تعتمد على قياس تدفق التيار الناتج من إرجاع أو

أكسدة المركبات المتواجدة في المحلول وهذا تحت تأثير تغير مراقب في الكمون بين لبوسين نوعيين.

كما تسمح هذه التقنية باكتشاف وقياس (كميا) عدد كبير من المركبات (شوارد موجبة، بعض الشوارد السالبة، مركبات عضوية)، وربما نوعين في آن واحد، وتسمح بدراسة التفاعلات الكيميائية المؤدية لهذه المركبات.

والوحدات الأساسية لمحلل الفولطمترى موضحة في الشكل 4.II.



الشكل 4.II : مخطط للدوائر الالكترونية التي تعتمد عليها تقنية الفولطمترى.

حيث أن:

- الخلية تعتمد على جملة ذات ثلاث الكترودات مغمورة في المحلول الذي نريد تحليله.
- الإلكترودات الثلاث متمثلة في:
- الكترود عمل (يدعى أحيانا الالكترود المؤشر).
- الكترود مرجعي.
- الكترود مساعد (يدعى أحيانا معاكس الكترود).

- دائرة الكترونية، تدعى مثبت الكمون، تسمح هذه الدارة بتغيير الكمون وتسجل التيار [29].

• الإلكترودات

i. إلكترود المرجع

يعد هذا الإلكترود ثاني المكونات الهامة بالنسبة للخلية الفولطمترية، حيث يملك كمون نوعي وثابت الشيء الذي يسمح بفرض كمون معرف بدقة للإلكترود العمل، هذا الأمر جد مهم لان جهاز مثبت الكمون لا يسمح بمراقبة سوى الفرق في الكمون المفروض بين الإلكترودين. ولهذا السبب من الضروري علينا التنبيه للإشارة إلى طبيعة الإلكترود المرجع المستعمل في شتى القياسات الفولطمترية، إن الكترودات المرجع الأكثر استعمالا بالإضافة لكموناتها العيارية بالنسبة للإلكترود العياري للهيدروجين ($E = 0$) [30] هي:

▪ الكترود الكالوميل المشبع (ECS)

$$E_{ECS} = 241 \text{ mv} / \text{Hg} / \text{HgCl}_2 / \text{KCl}_{\text{مشبع}}$$

▪ الكترود كلور الفضة المشبع

$$E = 199 \text{ mv} / \text{Ag} / \text{AgCl} / \text{KCl}_{\text{مشبع}}$$

ii. إلكترود المساعد

يضمن مرور وقياس التيار داخل البطارية (البيلة). وهو عادة من البلاطين أو من الفحم وله مساحة واسعة بالمقارنة مع الكترود العمل [31].

iii. إلكترود العمل

هو الإلكترود الذي يجري على سطحه تفاعل انتقال الإلكترونات وهو بالتالي أهم الكترود في النظام الفولطمترية.

الكتروودات العمل الأكثر استعمالاً في هذه التقنية هي:

- الكترود الزئبق (Hg) بشكلين هندسيين مختلفين:
 - الكترود معلق ذو تقطير Hg (HMDE).
 - الكترود الشريحة (فيلم) لـ Hg (MFE).
- الكترودات صلبة: تتشكل معظمها من المعادن النبيلة مثل Ir, Pt, Au او الفحم الزجاجي (cv).

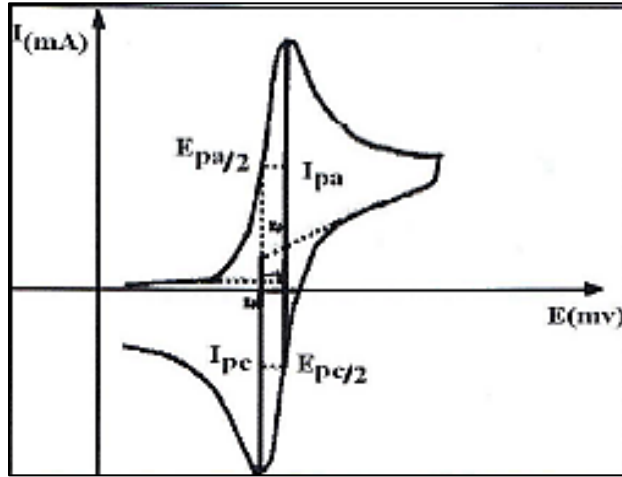
II.2.3 الفولطأمبيرومترى الحلقى

▪ تعريف

التقنية الفولطأمبيرومترية الحلقية هي واحدة من طرق التحليل الكهروكيميائي، وفيها يطبق فرق الكمون المتغير على مسرى العمل بالنسبة للمسرى المرجعي. تسمح هذه الطريقة على الخصوص بتحديد الشروط التي ينجز فيها تفاعل الأكسدة والإرجاع، وكذا تقدير درجة عكسية جملة (أكسدة-إرجاع)، كما تسمح أحيانا بتحديد آلية التفاعل عند المسرى خاصة عندما تشترك تفاعلات كيميائية في نقل الإلكترونات (الآلية ECE,EE,EC) وكذلك تحديد ثوابت السرعة للتفاعلات الكهروكيميائية السريعة.

حيث أن ظاهرة الانتشار هي المسؤولة الوحيدة عن نقل المواد الفعالة، أما الهجرة الأيونية يتم عزلها باستعمال الكهروليت المساعد. يتم مسح فرق الكمونات في هذه الطريقة بصورة حلقية، فبعد إجراء المسح مثلاً باتجاه فرق الكمونات المصعدية وانجاز تفاعل أكسدة، يعكس اتجاه تغيرات فرق الكمون لإجراء مسح في اتجاه فرق الكمونات المهبطية، والشكل العام للمنحنيات الفولطأمبيرومترى الحلقية، ممثل في الشكل

.5.II



الشكل 5. II : المقادير الأساسية لمنحنى الفولطأمبيرومتر الحلقي.

حيث:

I_{Pa} و I_{Pc} : تيار النتوءات المصعدية والمهبطية على الترتيب.

E_{Pa} و E_{Pc} : كمون النتوءات المصعدية و المهبطية على الترتيب.

$E_{Pa/2}$ و $E_{Pc/2}$: كمون نصف النتوءات المصعدية والمهبطية على الترتيب.

ΔE_P : التغير في الكمونات بين I_{Pa} و I_{Pc} .

• التمييز بين الآليات الرئيسية عند المسرى

تتعلق خصائص المنحنيات الفولطأمبيرومترية الحلقية بالآلية الإجمالية للتفاعل الكهروكيميائي فدراسة

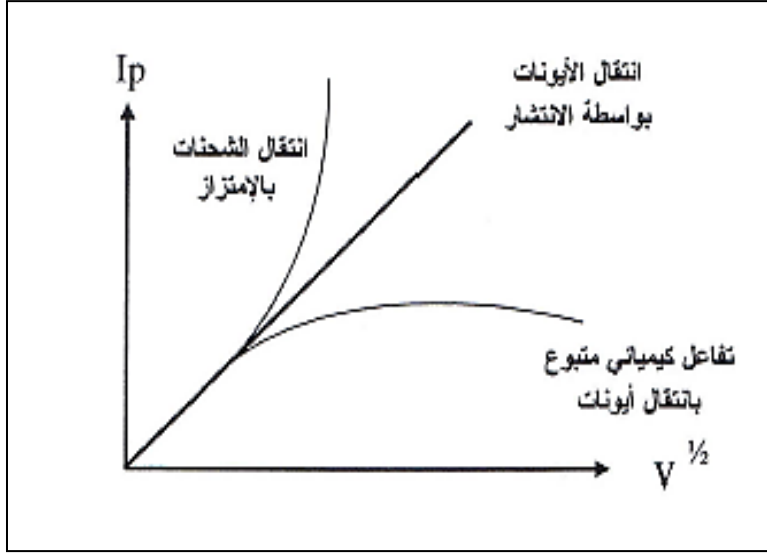
المنحنيات التجريبية $E_p = f(\log v)$ و $I_p = f(v^{1/2})$ وتعطي معلومات مفيدة عن طبيعة المرحلة المحددة

لعبرة التيار المقاس وآلية التفاعل عند المسرى، وفي مايلي ملخص سريع للحالات الأكثر مصادفة.

▪ إذا كان $I_p = f(v^{1/2})$ عبارة عن خط مستقيم يمر بالمركز، ظاهرة الانتشار هي المسؤولة عن نقل

الايونات في التفاعل المدروس (تفاعل كهروكيميائي).

- إذا كان $I_p=f(v^{1/2})$ عبارة عن منحنى مقعر ومخروط في اتجاه المحور الخاص بالتيار، في هذه الحالة تم حدوث تحول شحني على مستوى المسرى مصحوب بظاهرة الإمتزاز.
- إذا كان $I_p=f(v^{1/2})$ عبارة عن منحنى مقعر ومخروط في اتجاه محور سرعة المسح نجزم على وجود تفاعل كيميائي مشترك مع تحول شحني (تفاعل كهروكيميائي).
- إذا كان $E_p = f(\log v)$ عبارة عن خط مستقيم:
 - حالة الميل معدوم، التفاعل على مستوى المسرى سريع.
 - حالة الميل مختلف عن الصفر، ومساويا لـ $\pm 30/nF$ (ملي فولط) فقد حدث تحول شحني (تفاعل كهروكيميائي بطيء).
- إذا كان $E_p = f(\log v)$ عبارة عن خط منحنى و $I_p=f(v^{1/2})$ عبارة عن خط مستقيم نستنتج أن التفاعل الحادث نصف سريع.
- ❖ كما يمكن ملاحظة أن الظاهرة المسؤولة عن هذا التفاعل هي ظاهرة الانتشار إذا كانت شدة التيار تتناسب تناسبا طرديا مع تركيز العناصر المتفاعلة [29].



الشكل 6.II : المنحنيات المميزة لانتقال الشحنة.

II.1.2.3 الكرونوأمبيرومترى

الكرونوأمبيرومترى هي تقنية تعتمد على متابعة التغير في التيار الكهربائي بدلالة الزمن وذلك بتثبيت قيمة الجهد عند قيمة محددة. هذه التقنية استخدمت لترسيب أكسيد الزنك على قطب العمل انديوم، والحصول على منحنى كثافة التيار بدلالة الزمن $i = f(t)$ من خلال عملية الترسيب، تهتم هذه الطريقة بشكل أساسي بتشكيل أطوار جديدة على القطب وبالتالي فهي تسلط الضوء على ظاهرة التشكل والنمو البلوري بالترسيب حيث تتم الاستجابة في وجود أنماط نشطة كهربائياً والتي تخضع لتفاعل انتقال الإلكترونات عند معدل تحكم الانتشار في ظل هذه الشروط يتم التعبير عن التيار بدلالة الزمن وفق الدالة [32]. contrell.

II.3.3 تقنيات تحليل الاغشية الرقيقة

II.1.3.3 الأشعة السينية X

الأشعة السينية عبارة عن موجات كهرومغناطيسية لها نفس طبيعة موجات المذياع، وهي تتكون من حزم موجية صغيرة تدعى فوتونات ليس لها وزن ولا كتلة، أي أنها تختلف عن الأشعة الجسيمية [33].

i. حيود الأشعة السينية DRX

هي تقنية توصيف مستخدمة تسمح بتحديد التركيب البلوري، والمعطيات البلورية والاتجاه المحتمل للعينات المدروسة [34]، وكذا تسمح بتتبع كمية كبيرة من المعلومات حول الخصائص الهيكلية والبنية الدقيقة للعيينة (مثل حجم وشكل البلورات بالإضافة إلى التوزيع المرتبط بها) [35]. حيث تتم مقارنة النتائج المتحصل عليها بملفات الحيود المدرجة في قائمة بيانات المركز الدولي للحيود [36].

.ii مبدأ انعراج الأشعة السينية X

يعتمد مبدأ هذه التقنية على التفاعل بين حزمة أشعة سينية أحادية اللون تتميز بطول موجي معروف (طاقة).

عندما يتم توجيه شعاع الأشعة السينية أحادية الطول الموجي على مادة متبلورة، فإنها تنعكس جزئياً بواسطة الحزم الذرية لبلورات معينة. من أجل قياس انتشار (انعراج) الأشعة السينية، يجب أن يحدث وقوع الحزمة فيما يتعلق بالمستويات الذرية بزوايا معينة 2θ .

يستند مبدأ هذه التقنية إلى قانون براغ [37].

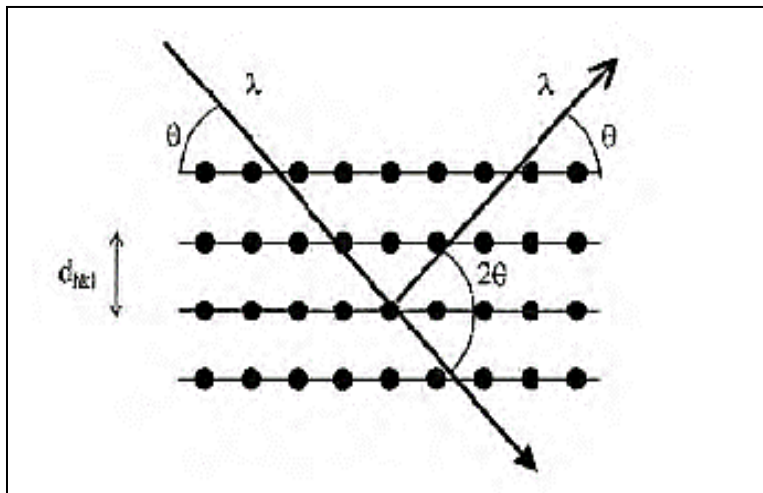
$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

n: مرتبة الحيود

θ : زاوية الحيود

d: المسافة بين مستويين متعاقبين (hkl)

λ : الموجي الطول ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$)



الشكل 7.ii : رسم توضيحي لانحراف الأشعة X على المستويات البلورية [34].

II.4.3 التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV

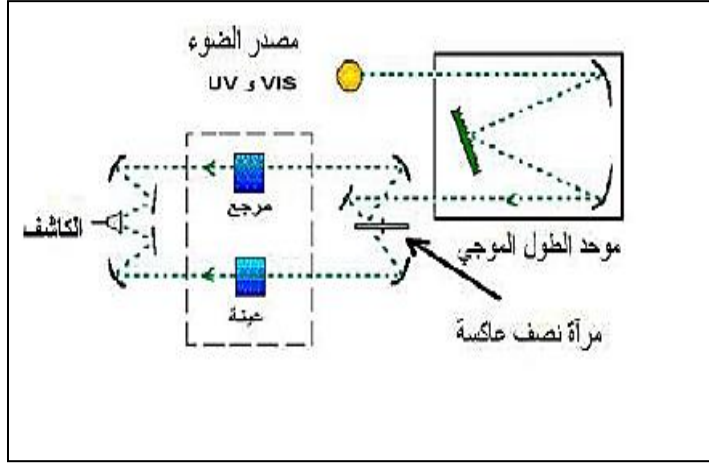
قياس التحليل الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية هو طريقة بصرية تستخدم لتحديد اختلاف المعلومات الضوئية (مثل معامل الانكسار، معامل الانقراض، فجوة الطاقة، إلخ)، حيث تسمح بقياس النفاذية أو الامتصاص [38، 39]، وهي أداة مهمة لتوصيف العينات الشفافة بصريا. على سبيل المثال، يتم استخدامها على نطاق واسع لاثبات آثار الحبس الكمي الناجم عن صغر حجم البلورات [40].

▪ مبدأ التقنية

عندما تمتص مادة الضوء في الأشعة البنفسجية والمرئية، تسبب الطاقة الممتصة اضطرابات في التركيب الإلكتروني للذرات أو الأيونات أو الجزيئات. يمتص إلكترون واحد أو أكثر هذه الطاقة ليقفز من مستوى طاقة منخفض إلى مستوى أعلى. هذه التحولات الإلكترونية في المدى المرئي (من 350 إلى 800 نانومتر والأشعة فوق البنفسجية (بين 200 و 350) نانومتر.

الوسط المتجانس الذي يعبره الضوء الممتص جزءا منه، حيث يتم امتصاص الإشعاعات المختلفة التي تشكل الحزمة الساقطة بشكل مختلف اعتمادا على طاقتهم.

يعتمد التحليل الطيفي على دراسة التغيير في امتصاص الضوء بواسطة وسيط كدالة للتباين في تركيز مكون هذا الوسط. يتم تحديد تركيز المادة عن طريق قياس الامتصاص النسبي لضوء نسبة إلى مادة ذات تركيز معروف [40].



الشكل II.8 : رسم تخطيطي للتحليل الطيفي في المجال المرئي وفوق البنفسجي [38].

II.5.3 الأشعة تحت الحمراء IR

الأشعة تحت الحمراء (FTIR) هي تقنية تحليل فيزيائية كيميائية تتحقق من الروابط بين النوى الذرية وترتيباتها. تسمح هذه الطريقة بالوصول المباشر إلى المعلومات الجزيئية والطبيعة الكيميائية وتنظيم التوافقية والهيكلية للمواد التي تم تحليلها، تحت تأثير الأشعة تحت الحمراء [41].

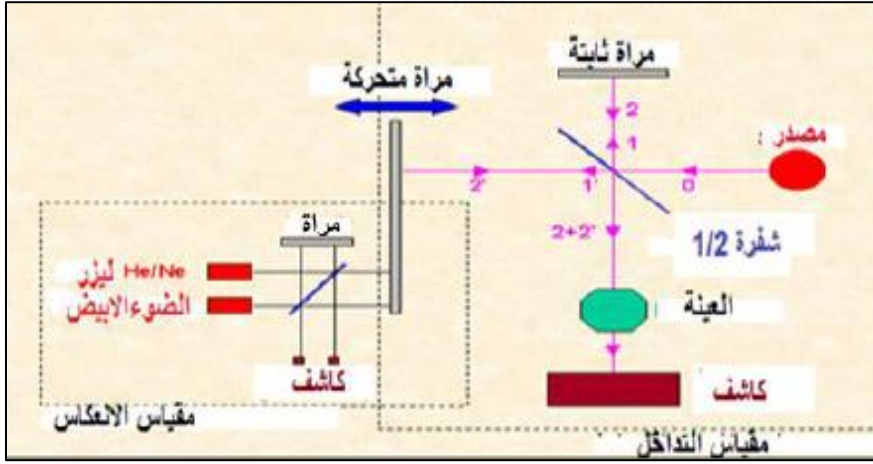
i. مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR

لا تكفي الأشعة تحت الحمراء لإحداث إثارة إلكترونية في أغلب المواد، غير أنها تكفي لإحداث اهتزازات امتطاطية وإنثناء في الروابط. جميع أنواع الروابط تستجيب لهذا المقدار من الطاقة لحدوث اهتزازات. لذلك تمتص في منطقة تحت الحمراء بشرط أن يؤدي الامتصاص إلى تغير في العزم القطبي، وهذه الاهتزازات مكماة وحدثها يعني أن المركب يمتص طاقة تحت الحمراء في مكان معين من الطيف. ينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق:

- الأشعة تحت الحمراء القريبة ($14000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$).
- الأشعة تحت الحمراء المتوسطة ($4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$).

▪ الأشعة تحت الحمراء البعيدة ($20 - 650 \text{ cm}^{-1}$).

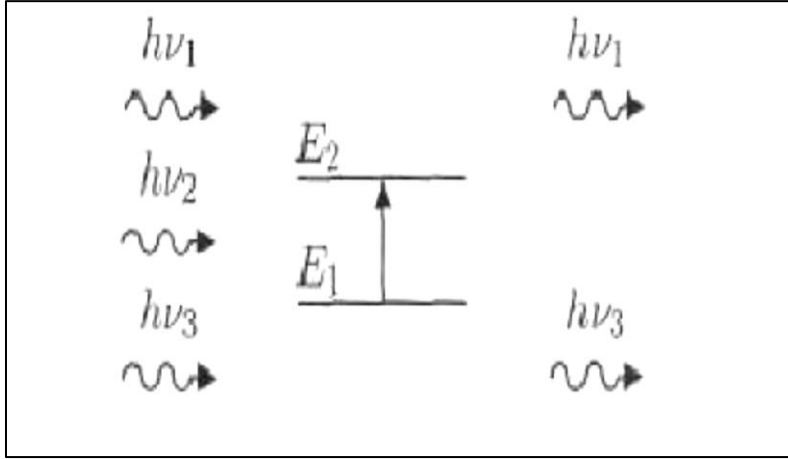
إن أغلب التحليلات الطيفية تجرى في المنطقة تحت الحمراء الوسطى، حيث أن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الاهتزازات الجزيئية، وكل من يبحث يجد من خلالها المعلومات الكافية لتحديد البنية الجزيئية للمركبات التي يدرسها [42].



الشكل 9.II : رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء [43].

ii. مبدأ العمل

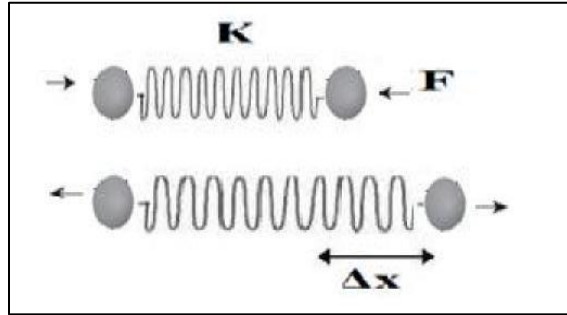
تعتمد مطيافية الأشعة تحت الحمراء على طاقة الإهتزاز للجزيئات، التي تتمثل في طاقة الجهد والطاقة الحركية التي تكون في الجزيئات بسبب اهتزازها حيث أن هذه الطاقة تكون مكتمة، عندما يحدث تغير في ثنائية الاستقطاب للمركب يحصل امتصاص للأشعة تحت الحمراء بحيث يجب أن تكون طاقة الفوتونات مساوية لطاقة الجزيء التي تمكنه من الانتقال من حالة طاقة منخفضة إلى حالة طاقة مثارة وتحول هذه الطاقة إلى طاقة اهتزاز [44].



الشكل 10.II : امتصاص الأشعة تحت الحمراء [44].

إن اهتزاز الجزيئة يكون تحت تأثير الروابط من ناحية التمدد والتقلص والذي يشبه سلوك النابض

كما هو موضح في الرسم التالي:



الشكل 11.II : إزاحة التوازن بين كتلتين مرتبطتين بنابض [33].

مراجع الفصل الثاني

- [1] C. KITTEL, *Physique de l'état solide*, 7^{ième} ed ed.: Dunod, 1998.
- [2] ف. كامل. تقلا، مقدمة في فيزياء و أشباه الموصلات، ديوان المطبوعات الجامعية، الساحة المركزية - بن عكنون - الجزائر.
- [3] A. ATYAOUI, "Élaboration De Tio₂ sous forme de couche mince dopée et nanotubulaire: Caractérisation Electrochimique et Performance Photocatalytique," Thèse de doctorat, 2013.
- [4] Z. O. Bulk, "Thin Films and Nanostructures," *Jagadish and S. Pearton (Editors)*, 2006 .
- [5] أ. عمر مسعود العشي، "مقدمة عن أشباه الموصلات"، ترجمة للفصل الأول من كتاب تقريبات دوائر الترانزستور للمؤلف مالفينو، الطبعة الثانية، 2009.
- [6] F. Lévy, *Physique et technologie des semiconducteurs* vol. 18: PPUR presses polytechniques, 1995.
- [7] ب. وليد، "أشباه الموصلات Semiconductor"، كتاب تعلم الالكترونيات من الصفر، ص 18، 2018-10-09.
- [8] ا. م. إ. ض. البيرماني، "أشباه الموصلات" محاضرة رقم (1)، قسم الفيزياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة بابل، 2013.
- [9] "Semiconductor Edited," www.britannica.com, Retrieved 5-8-2020 .
- [10] J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, 1st ed, Prentice-Hall, Inc, New JERSEY, PP.(34-36). ed., 1971.
- [11] K. L. Chopra, *Thin film phenomena*. New York: McGraw – Hill Book Company, 1969.
- [12] F. KERMICHE, "Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique," thèse de doctorat, 2015.

-
- [13] K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi, *Thin film materials technology* Springer, William Andrew, Inc, 2004.
- [14] S. Rudainah, D. N. AB, and D. Z. TK, "Study of Structural and Optical Properties of Ni (1-x) Zn_xO Thin Films Prepared By Chemical Spray Pyrolysis Method," University of Diyala, College of Science, Department of Physics. Diyala Journal For Pure Sciences, 2013.
- [15] B. Ouedraogo, "Développement de couches absorbantes à base de composites Al₂O₃-NiO pour des applications en énergie solaire thermique," thèse de doctorat, École polytechnique de Montréal, 2013.
- [16] I. Giouroudi, J. Kosel, and C. Scheffer, "Recent Developments and Patents on Thin Film Technology," *Recent Patents on Materials Science*, vol. 1, pp. 200-208, 2008 .
- [17] C. Milea, C. Bogatu, and A. Duta, "The influence of parameters in silica sol-gel process," *Bulletin of the Transilvania University of Brasov. Engineering Sciences. Series I*, vol. 4, p. 59, 2011 .
- [18] F. Ynineb, "Contribution à l'élaboration de couches minces d'oxydes transparents conducteurs (TCO)," 2010 .
- [19] M. Dolata, P. Kedzierzawski, and J. Augustynski, "Comparative impedance spectroscopy study of rutile and anatase TiO₂ film electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 41, pp. 1287-1293, 1996 .
- [20] H. Benelmadjat, "Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés," Thèse de Doctorat, Université Constantine, 2011.
- [21] J. Y. E. Kim, "Nanostructured transparent conducting oxides via blockcopolymer patterning," Ph.D thesis, University of Cambridge, 2012.
- [22] Z. L. a. H. Meng, *Organic Light-emitting Materials and Devices*. USA: CRC Press, 2007.
- [23] T. Vlasenflin and M. Tanaka, "p-type conduction in ZnO dual-acceptor-doped with nitrogen and phosphorus," *Solid state communications*, vol. 142, pp. 292-294, 2007 .

- [24] L. Gupta, A. Mansingh, and P. Srivastava, "Band gap narrowing and the band structure of tin-doped indium oxide films," *Thin solid films*, vol. 176, pp. 33-44, 1989 .
- [25] K. Daoudi, "ÉLABORATION ET CARACTERISATION DE FILMS MINCES D'OXYDE D'INDIUM DOPE A L'ETAIN OBTENUS PAR VOIE SOL-GEL Potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux," thèse de doctorat 2003.
- [26] H. Benamrani, "Application à l'électronique moléculaire de couches minces des matériaux organiques," thèse de doctorat, 2012.
- [27] J. M. Dekkers, "Transparent conducting oxides on polymeric substrates by pulsed laser deposition," thèse de doctorat 2007 .
- [28] M. Lalanne, "Etude de phases delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$: vers de nouveaux TCO de type p," thèse de doctorat, Université de Toulouse, Université Toulouse III, 2010.
- [29] B. Trémillon, "Electrochimie analytique et réactions en solution," *tome 2, réaction et méthodes électrochimiques*, ED Masson, Paris Million, Barcelone, (1993) 69- 97, 132 et 134, 1993 .
- [30] J. B. Allen and R. F. Larry, *Electrochemical methods fundamentals and applications*: John Wiley & Sons, 2001.
- [31] L. Ali, "Préparation de l'électrode de fer sous forme de couche mince. Etude de l'oxydation et de la réduction du fer dans différents milieux," thèse de doctorat, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR, ANNABA, 2011.
- [32] J. Wang, "Analytical electrochemistry Third edition (Hoboken, New Jersey: A John Wiley & sons, inc.)," 2006 .
- [33] أ. الصفار، "الطرق الآلية في التحليل الكيميائي" جامعة باتنة، الجزائر. ديوان المطبوعات الجامعية، 1991.
- [34] N. Bouhssira, "Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés," thèse de doctorat, 2013 .
- [35] A. Boulle, O. Masson, R. Guinebrière, and A. Dager, "Two-Dimensional XRD Profile Modelling in Imperfect Epitaxial Layers," in *Diffraction Analysis of the*

-
- Microstructure of Materials*, E. J. Mittemeijer and P. Scardi, Eds., ed Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004, pp. 505-526.
- [36] I. Rahil, "Élaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de Chrome , carbonitrure et carbure de Titane élaborés par pulvérisation magnétron," thèse de doctorat, Paris, ENSAM, 2013.
- [37] T. Shikama, Y. Sakai, M. Fukutomi, and M. Okada, "Properties of titanium carbide and vanadium carbide mixtures as first wall coatings," *Journal of nuclear materials*, vol. 133, pp. 765-768, 1985 .
- [38] D. K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*: John Wiley & Sons, 2015.
- [39] H. Mehlem, "Nouvelles électrodes poreuses de TiO₂ à base de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser pour cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide," thèse de doctorat, Limoges, 2011.
- [40] H. V. García, M. H. Vélez, O. S. Garrido, J. M. n. Duart, and J. Jiménez, "CdS doped-MOR type zeolite characterization," *Solid-State Electronics*, vol. 43, pp. 1171-1175, 1999 .
- [41] B. Bibeau, "Élaboration d'un composite conducteur à base de polypyrrole et de nanofibres de cellulose," Mémoire magister, Université du Québec à Trois-Rivières, 2012.
- [42] F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, C. Duverger-Arfulso, and A. Martel, *Analyse chimique-9e éd :.Méthodes et techniques instrumentales*: Dunod, 2019.
- [43] J.-B. CHEVRIER, "Etude du transport électronique dans des dispositifs pin ou nipin en silicium amorphe hydrogène sous fort champ électrique. Role de la couche dopée p", thèse de doctorat, Paris 7, 1993.
- [44] V. Mazet, "Développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques: estimation de la ligne de base et du spectre de raies," thèse de doctorat 2005.

الفصل III : دراسة وتحليل النتائج

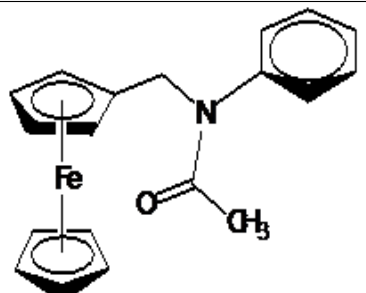
سنقوم في هذا العمل بتحضير قطب معدل زجاج موصل ITO/مشتق فيروسييني المتمثل في -N- فيروسيينيل ميثيل -N- فينيل اسيتاميد، حيث تم ترسيب المشتق بطريقتين كيميائية وكهروكيميائية، وذلك باستخدام عدة تقنيات.

III.1 المواد والأجهزة المستعملة

III.1.1 المواد

تم في هذا العمل استعمال المواد الكيميائية المتمثلة في الجدول التالي:

الجدول 1.III : جدول يوضح مختلف المواد الكيميائية المستخدمة في العمل.

الصيغة الكيميائية	المواد
	<ul style="list-style-type: none"> التسمية: -N- فيروسيينيل ميثيل -N- فينيل اسيتاميد. المظهر: برتقالي الكتلة المولية: 333 g/mol درجة النقاوة: 98 %
C ₂ H ₆ O	<ul style="list-style-type: none"> التسمية: الايثانول الكتلة المولية: 46.07 g/mol درجة النقاوة: 96% الشركة المنتجة: Scharlau
C ₃ H ₆ O	<ul style="list-style-type: none"> التسمية: الأسيتون الكتلة المولية: 58.08 g/mol درجة النقاوة: 99.5% الشركة المنتجة: VWR.prolabo chemicals

H_2SO_4	<ul style="list-style-type: none"> • التسمية: حمض الكبريت • الكتلة المولية: 98.08 g/mol • درجة النقاوة: 99.9% • الشركة المنتجة: Honeywell
-----------	---

III.2.1 الأدوات والأجهزة المستعملة

أثناء انجازنا هذا العمل تم الاستعانة بالتجهيزات الموجودة على مستوى مخبر ترقية وتثمين الموارد الصحراوية والمتمثلة في الجدول التالي:

الجدول III.2 : جدول يوضح مختلف الوسائل والأجهزة المستخدمة في العمل.

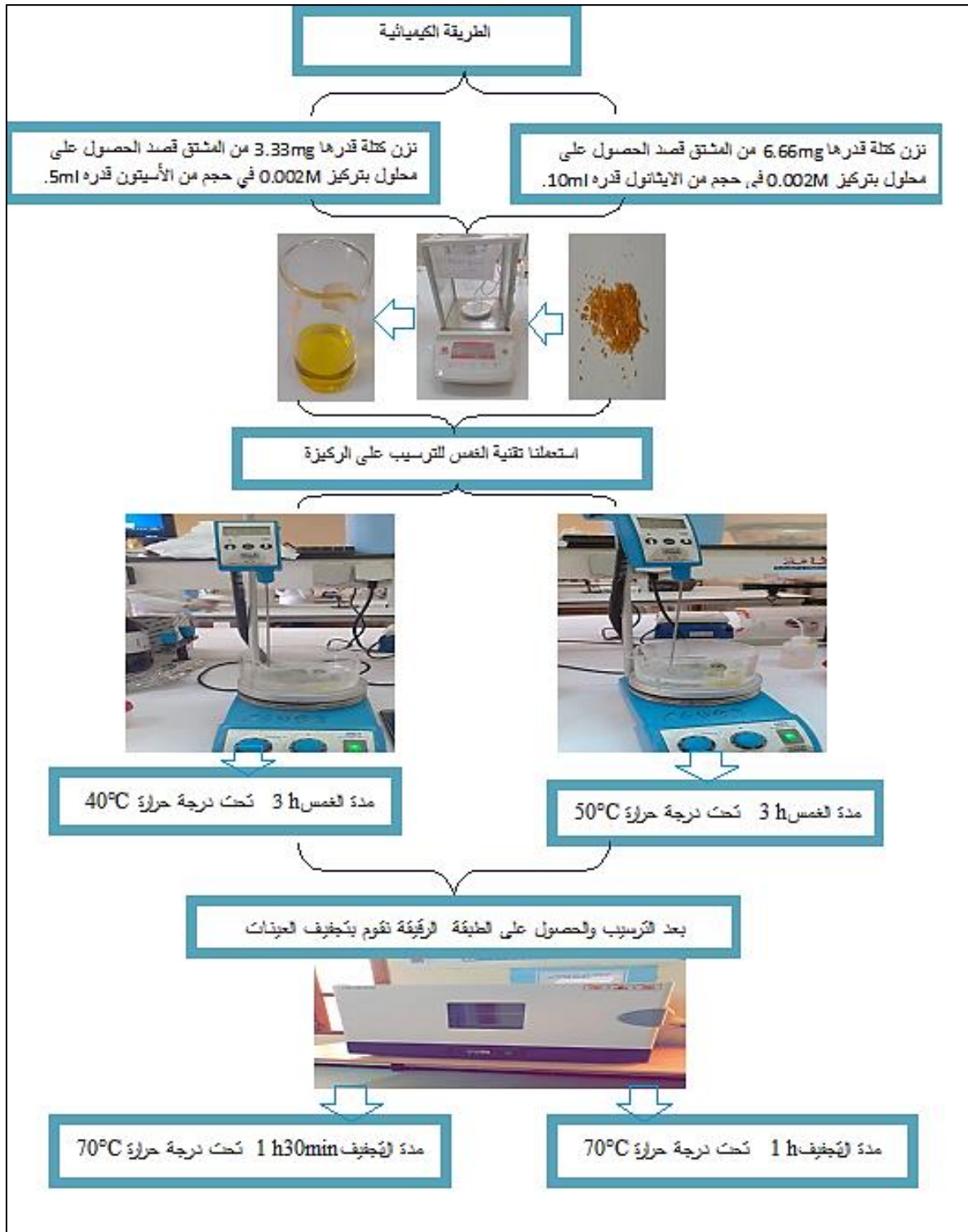
الأجهزة	الأدوات
<ul style="list-style-type: none"> • جهاز Voltalab PGZ301 potentiostat /galvanostat • فرن كهربائي للتجفيف • مسخن حراري منتظم السطح • جهاز رقمي متعدد Digital Multimeter • Micropipette • ميزان تحليلي نوع (ALS220- 4N). 	<ul style="list-style-type: none"> • بيشر • زجاج موصل ITO

ينقسم عملنا إلى قسمين رئيسيين، يتضمن القسم الأول طريقة تحضير القطب المعدل وهو بدوره ينقسم إلى جزئين الأول نتطرق فيه إلى الطريقة الكيميائية والجزء الثاني إلى الطريقة الكهروكيميائية، والقسم الثاني نعرض فيه أهم النتائج المتحصل عليها.

III.2 تحضير القطب المعدل

III.1.2 الطريقة الكيميائية (طريقة الغمس)

تمت الدراسة عن طريق غمس صفيحة زجاج موصل ITO في مذيب مع وجود كتلة من المشتق N- فيروسينيل ميثيل-N- فينيل أسيتاميد، حيث استخدمنا في عملنا كل من الأسيتون والايثانول كمذيب، بواسطة جهاز المسخن الحراري منتظم السطح نقوم بتسخين التجربة عند درجة الحرارة اقل من درجة تبخر المذيب، وفي كل مرة نقوم بتغيير شروط العمل والمتمثلة في (كمية المادة ومدة الغمس)، توضع العينة بعد ذلك في فرن التجفيف كهربائي قصد تجفيفها، حيث تكون درجة حرارته 70°C الشروط التجريبية وخطوات العمل موضحة في المخطط التالي:



الشكل 1.III : خطوات ترسيب الطبقة الرقيقة.

من أجل التأكد من تشكل الطبقة الرقيقة على القطب استعملنا الطريقة الكهروكيميائية والتي

سنتطرق إليها في الجزء الثاني.

III.2.2 الطريقة الكهروكيميائية

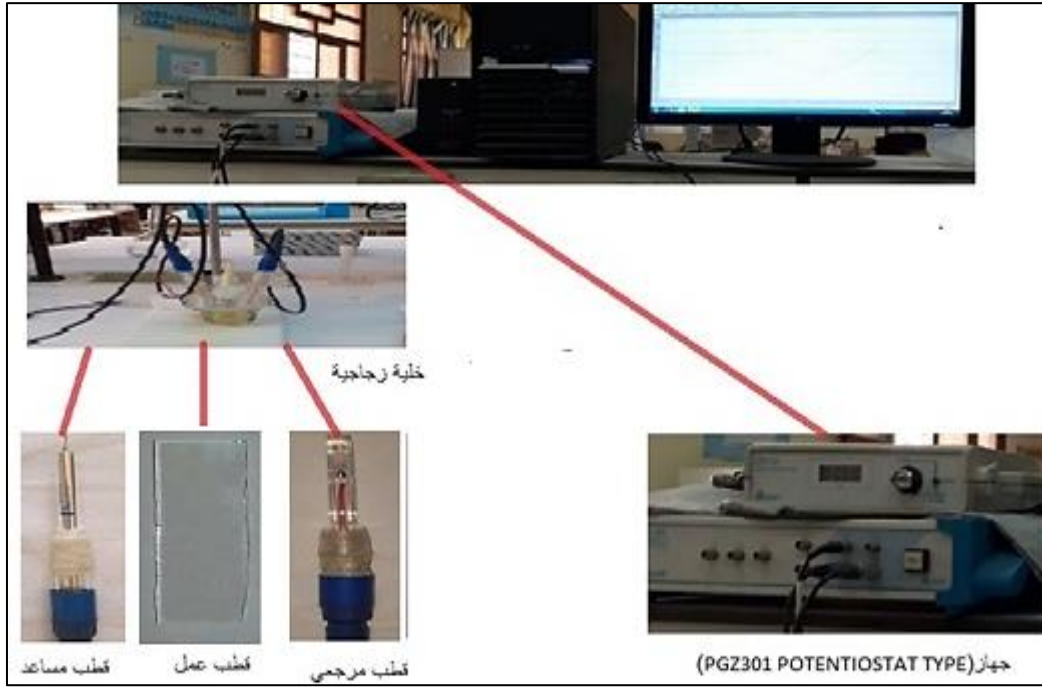
أجريت دراسة الخصائص الكهروكيميائية للمركبات المحضرة بمخبر ترقية وتكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS) بجامعة حمه لخضر - الوادي، باستعمال طريقتين الفولتامبيرومترية الحلقية (مسرى ثابت) والكرونوامبيرومترية بواسطة جهاز Voltalab PGZ301 potentiostat /galvanostat حيث تمت معالجة المعطيات بواسطة برنامج (Volta Master 4).

III.1.2.2 الشروط التجريبية

▪ الخلية الكهروكيميائية المستخدمة

تمت الدراسة داخل خلية زجاجية مزدوجة الجدار وبها غطاء يسمح بدخول مكيف متصل بمنبع آزوتي يعمل على نزع غاز الأكسجين الذي يكون نشط كهربائياً، كما يسمح بدخول ثلاثة مساري والمتمثلة في:

- الكترود العمل (عبارة عن زجاج موصل أكسيد الأندسيوم المطعم بالقصدير ITO).
- الكترود مرجع (عبارة عن قطب الكالوميل المشبع).
- الكترود مساعد (عبارة عن الكترود مصنوع من البلاتين PT)، كما هو موضح في التركيب التجريبي التالي:



الشكل III.2 : تركيب تجريبي يوضح مكونات الأساسية لجهاز Voltalab PGZ301 potentiostat /galvanostat.

▪ المذيب المستعمل في الدراسة الكهروكيميائية

يتكون الوسط المدروس من مذيب و مذاب أما المذيب يجب أن تتوفر فيه مجموعة من الخصائص

التي نذكر منها:

- غير نشط كهربائياً في المجال المدروس.
- يمتلك حرارة ثابتة.
- يذيب الملح والمادة المدروسة.
- يجب أن يكون المذيب قليل أو عديم التطاير [1].

كما تجدر الإشارة على أنه تم استعمال الايثانول كمذيب عضوي في دراستنا كونه يذيب المشتق

المستعمل بشكل جيد.

▪ الكهروليت المساعد المستعمل في الدراسة الكهروكيميائية

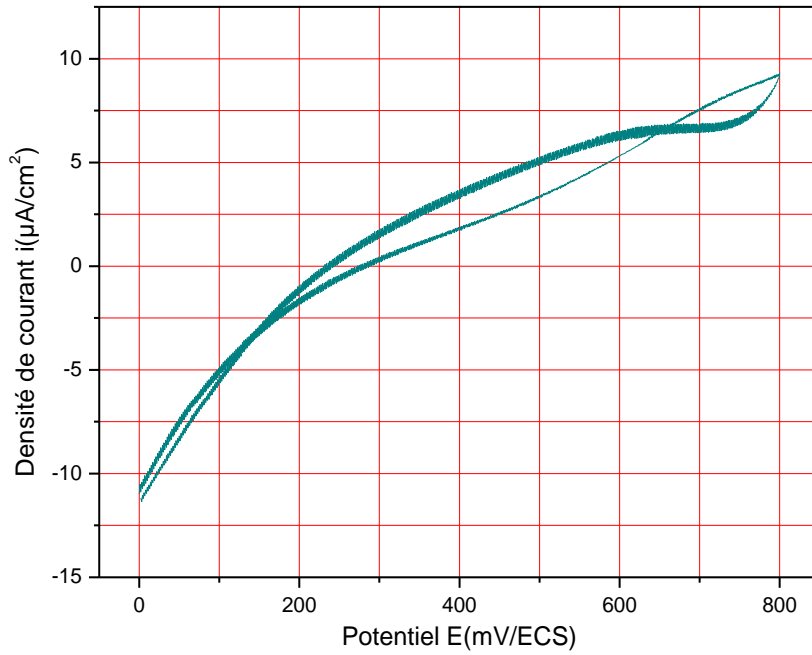
في دراسات سابقة ومن أجل الحصول على وسط ناقل للكهرباء، نضيف أملاح خاصة حيث يمنع أكسدة شواردها السالبة و إرجاع شواردها الموجبة في المجال المدروس من بين هذه الأملاح مثلاً: رباعي بوتيل أمونيوم فليوروبورات ($C_{16}H_{36}BF_4N$) والذي يؤخذ بتركيز $10^{-1} M$ كمادة كهروليتيّة ولكون هذه المادة غالية الثمن وعدم توفرها بالمخبر فقد فكرنا باستعمال مواد أخرى من أجل ضمان التوصيل الكهربائي في الخلية فاقترحنا أن نستعمل وسط مائي (مذيب عضوي + حمض الكبريت المخفف H_2SO_4 بالتركيز $0.1 M$ كمادة كهروليتيّة) عوضاً عن الوسط العضوي مع الملح الموصل.

III.2.2.2 تقنية الفولطامبيرومترية الحلقية

i. دراسة كهروفاعلية الوسط المائي

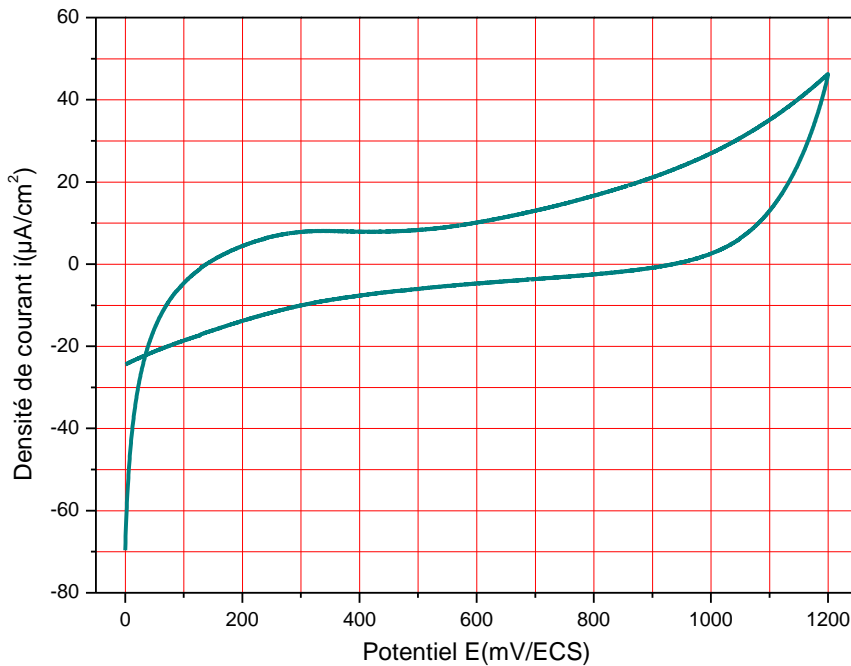
قبل بداية الدراسة لتحضير قطب معدل ITO / N- فيروسينيل ميثيل -N- فينيل أسيتاميد، قمنا بدراسة السلوك الكهروكيميائي للكهروليت المساعد مع المذيب (15 مل من محلول الايثانول + 5 مل من محلول حمض الكبريت H_2SO_4 ($10^{-1} M$))، للتأكد من عدم فعاليته كهربائياً، حيث حدد مجال الدراسة من 0 إلى 800 mV/ECS وبسرعة مسح تساوي 30 mV/s . والشكل التالي يوضح المنحنى الفولطمترية الحلقية للكهروليت المساعد مع المذيب وذلك على مسرى العمل الثابت (الكربون الزجاجي، البلاطين، زجاج موصل ITO).

- على قطب البلاتين (Pt)



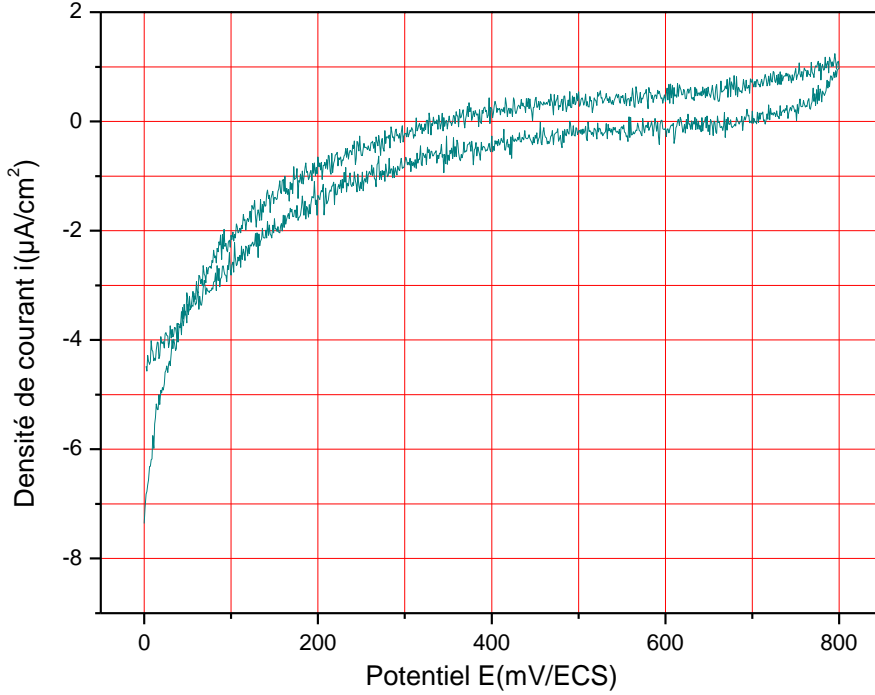
الشكل 3.III : المنحنى الفولتامبيرومترى الحلقي للكهروليت المساعد مع المذيب المسجل على مسرى البلاتين (Pt) في المجال من 0 إلى 800 mV/ECS بسرعة مسح 30 mV/s.

- على قطب الكربون الزجاجي (CV)



الشكل 4.III : المنحنى الفولتامبيرومترى الحلقي للكهروليت المساعد مع المذيب المسجل على مسرى الكربون الزجاجي (CV) في المجال من 0 إلى 1200 mV/ECS بسرعة مسح 30 mV/s.

• على قطب زجاج موصل (ITO)



الشكل 5.III : المنحنى الفولتامبيرومترى الحلقى للكهروليت المساعد مع المذيب المسجل على مسرى زجاج موصل (ITO) في المجال من 0 إلى 800 mV/ECS بسرعة مسح 30 mV/s.

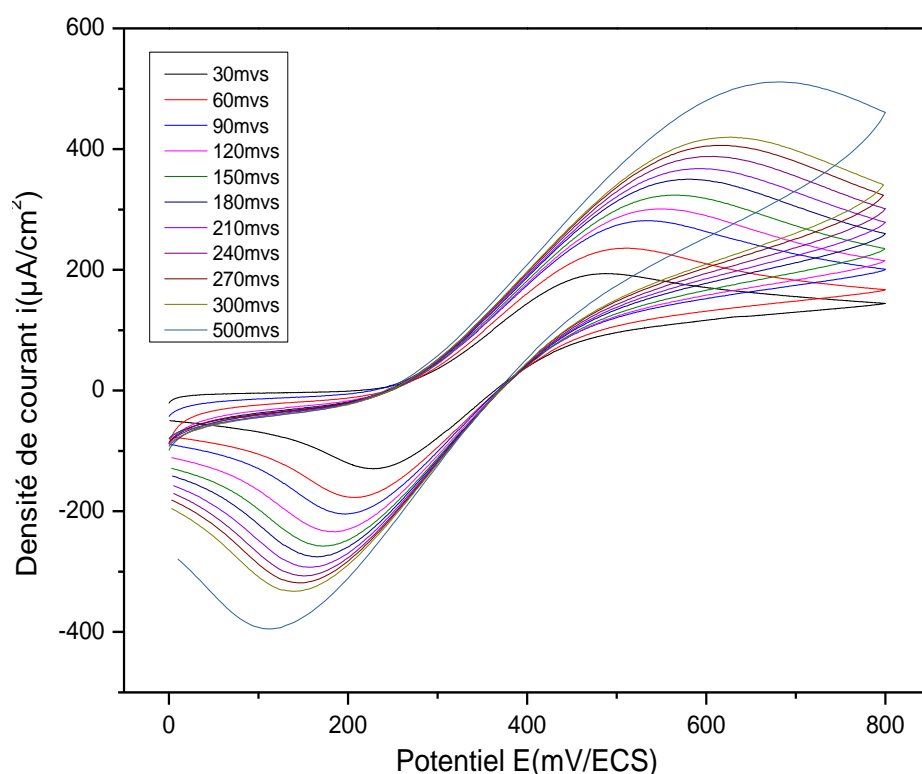
✓ ملاحظة

استنادا إلى المنحنيات الفولتامبيرومترية السابقة تم الوصول إلى أن القيمة العظمى لشدة التيار المصعدية فوق مسرى البلاتين من الرتبة $9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ في كمن قدره 800 mV/ECS والمهبطية بـ 11.25 - $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ في كمن قدره 0 mV/ECS، أما على مسرى الكربون الزجاجي فالقيمة العظمى لشدة التيار المصعدية من الرتبة $45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ في كمن قدره 1200 mV/ECS والمهبطية قدرت بـ $23 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ في كمن قدره 35 mV/ECS، أما على مسرى زجاج موصل فقيمة شدة التيار المصعدية قدرت بـ $1.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ في كمن قدره 800 mV/ECS والمهبطية قدرت بـ $3.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ في كمن قدره 45 mV/ECS.

ومن خلال النتائج المتحصل عليها نستنتج انه لا وجود لعناصر فعالة كهربائيا في المجال المدروس من 0 إلى 800 mV/ECS ، انطلاقا من هذه المعطيات تم اعتماده كمجال لعملنا فوق مسرى العمل زجاج موصل (ITO).

ii. دراسة السلوك الكهروكيميائي للمشتق (N- فيروسينيل ميثيل -N- فينيل أسيتاميد)

كخطوة أولى قبل مباشرة العمل لتحضير القطب، قمنا بدراسة السلوك الكهروكيميائي للمشتق N - فيروسينيل ميثيل -N- فينيل أسيتاميد عند تركيز 2×10^{-3} M وكتلة (0.01332 g) بواسطة طريقة الفولطامبيرومترية الحلقي في وسط مائي والمتمثل في 15 ml من الايثانول ($C_2 H_6 O$) + 5 ml من حمض الكبريت ($H_2 SO_4$) بتركيز 10^{-1} M و الذي هو عبارة عن كهروليت مساعد. الدراسة تمت فوق مسرى زجاج موصل ITO أما المسرى المرجعي فهو عبارة عن مسرى الكالوميل المشبع (ECS)، والمسرى المساعد المكون من البلاتين، حيث أجريت في مجال فرق كمون محصور من 0 إلى 800 mV/ECS عند سرعات مسح مختلفة (30,60,90,120,150,180,210,240,270,300 mV/s) حيث نلاحظ ظهور نتونات مصعدية ومهبطية توافق على الترتيب الأكسدة والإرجاع للثنائي فيروسان /فيروسينيوم Fc^{+2}/ Fc^{+3} ، والشكل التالي يمثل المنحنيات المتحصل عليها.



الشكل 6.III : المنحنيات الفولتامبيريومترية الحلقية للمشتق N - فيروسينيل ميثيل -N- فينيل أسيتاميد المسجلة في المجال 0 الى 800 mV/ECS بسرعات مسح مختلفة (30,60,90,120,150,180,210,240,270,300 mV/s) على مسرى الزجاج موصل ITO.

من خلال المنحنيات الموضحة في الشكل 6.III والمحقة للشروط التجريبية المذكورة أعلاه يتضح

جليا عكوسية النظام وفي الجدول الموالي سجلنا قيم الوسائط الكهروكيميائية انطلاقا من المنحنيات

الفولطا أمبيرومترية الحلقية للمشتق عند سرعات مختلفة، والجدول التالي يوضح ذلك:

الجدول 3.III : المعطيات الكهروكيميائية لمشتق على مسرى العمل الزجاج موصل ITO عند سرعات مسح مختلفة.

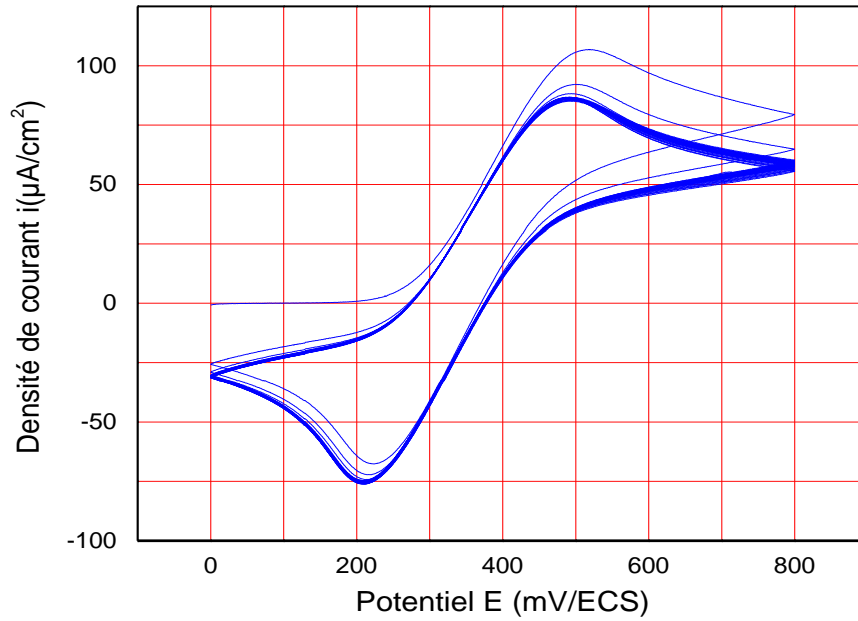
ΔE_p (mV)	E_{pc} (mV)	E_{pa} (mV)	$\left \frac{i_{pa}}{i_{pc}} \right $	i_{pc} ($\mu A/cm^2$)	i_{pa} ($\mu A/cm^2$)	V (mV/s)
248	229	477	0.92	-209	192.9	30
303	206	509	0.85	-276.5	235.9	60
339	196	535	0.92	-304	281.1	90
367.5	183	550.5	0.9	-333	300.9	120
394.5	169.5	564	0.906	-357.2	323.8	150

418	162	580	0.93	-375	350.03	180
427.5	160	587.5	0.936	-392.5	367.5	210
457.5	155	612.5	0.953	-406.5	387.5	240
477	144	621	0.948	-428.4	406.2	270
483	141	624	0.97	-432.2	419.5	300
560	110	670	0.97	-524.5	510.5	500

من خلال النتائج الموضحة في الجدول III.3.1 نلاحظ أن التناقص في سرعة المسح يوافق تناقص في شدة التيار كما لاحظنا أن قيم النسبة $\left| \frac{i_{pa}}{i_{pc}} \right|$ قريبة من أو تساوي الواحد، ومنه يمكن استنتاج أن الزوج المدروس فيروسان/فيروسينيوم يمثل نظام سريع، عكوس و أحادي الإلكترون.

III.3.2.2 تحضير القطب المعدل بطريقة الفولتامبيرومترية الحلقية

تم تحضير قطب معدل زجاج موصل ITO/المشتق N-فيروسينيل ميثيل -N- فينيل أسيتاميد باستعمال الترسيب الكهربائي على قطب الزجاج الموصل ITO عند تركيز 0.002 M وذلك بإجراء عملية مسح متتابعة قدرت بـ 30 حلقة على مجال محصور من 0 إلى 800 mV/ECS بسرعة مسح 30 mV/s و تحصلنا على المنحنى الفولتامبيرومترية الحلقية الموضح في الشكل التالي:



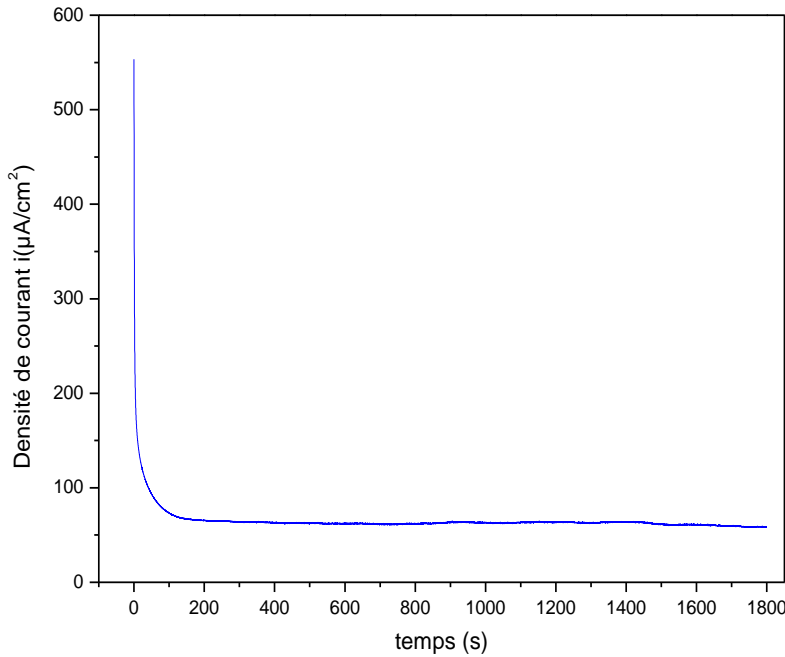
الشكل 7.III : المنحنى الفولطامبيرومترى الحلقي للمشتق N - فيروسينيل ميثيل-N-فينيل أسيتاميد المسجلة في المجال من 0 إلى 800 mV/ ECS وعملية مسح قدرت بـ 30 حلقة بسرعة مسح 30 mV/s .

✓ نلاحظ من المنحنى الفولطامبيرومترى الحلقي ظهور نتوء مصعدي عند شدة تيار عظمى قدرت قيمتها بـ $106.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ في كمون قدره $520.9 \text{ mV}/\text{ECS}$ ، أما النتوء المهبطي بقيمة - $75.89 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ في كمون قدره $206.9 \text{ mV}/\text{ECS}$ هذه القيم تدل على وجود مواد فعالة.

✓ كما لاحظنا بعد إجراء عمليات المسح المتتالية (30 حلقة) على نفس المجال انه تم المحافظة على نفس القيم للنتوء المصعدي وكذلك المهبطي وهذا يدل على أن النظام مستقر ولا يتغير بتغير الزمن.

III.4.2.2 تحضير القطب المعدل بطريقة الكرونوأمبيرومترية

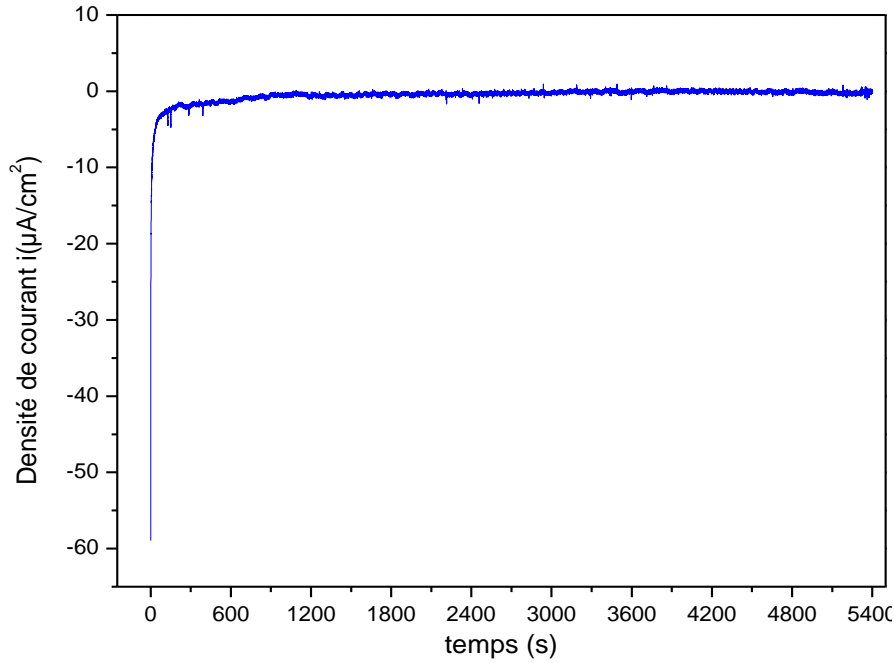
قمنا بدراسة السلوك الكهروكيميائي للمشتق -N- فيروسينيل ميثيل -N- فينيل أسيتاميد عند تركيز 0.0015 M وكتلة $m = 9.99 \times 10^{-3} \text{ g}$ بطريقة الكرونوأمبيرومترية في محلول بحجم 20 ml يحتوي على 15 ml من الايثانول + 5 ml من H_2SO_4 بتركيز 10^{-1} M الدراسة تمت فوق مسرى العمل ITO ، تم استعمال هذه التقنية من اجل معرفة سلوك المشتق عند قيمة توتر ثابتة في زمن محدد حيث قمنا بداية برسم منحنى الأكسدة للمحلول في زمن قدره 30 دقيقة الشكل 8.III لأنه لا يمكن أن نقوم بالإرجاع على سطح القطب للمشتق الفيروسيني دون أن يكون على شكل شوارد:



الشكل 8.III : المنحنى الكرونوأمبيرومترية للترسيب الكهروكيميائي في حالة الأكسدة عند كموه قدره $E = 520 \text{ mV}$ خلال 30 min.

بعد ذلك قمنا بالترسيب الكهروكيميائي بطريقة الكرونوأمبيرومترية عن طريق إرجاع شوارد المشتق

الفيروسيني في المحلول وعلى سطح القطب لمدة 90 دقيقة وتحصلنا على المنحنى التالي:



الشكل 9.III : المنحنى الكرونوأمبيرومترى للترسيب الكهروكيميائي في حالة الإرجاع عند كمون قدره $E = 174 \text{ mV}$ خلال 90 min.

من أجل التأكد من تشكل الطبقة الرقيقة على القطب استعملنا الطريقة الكهروكيميائية والتي

سنتطرق إليها في الجزء الثاني.

III.3 تحليل ومقارنة النتائج

III.1.3 إختبار لقطب محضر بطريقة الغمس

من أجل التأكد من تشكل الطبقة الرقيقة على القطب التي سبق وأن أشرنا لها اقترحنا طريقة

كهروكيميائية جديدة حيث قمنا برسم المنحنى الفولتامبيرومترى الحلقي للمحلول المتبقي من عملية

الغمس بعد أن أضفنا له حجم من المذيب حسب كل حالة (إيثانول أو الأسيتون) حتى 15 ml، وحجم من

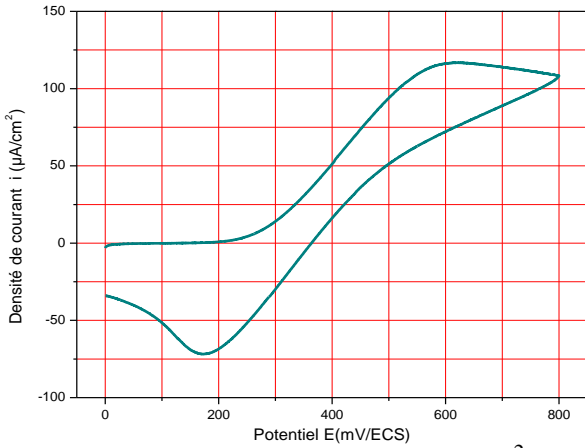
حمض الكبريت قدره $V = 5 \text{ ml}$ ، فتحصلنا على منحنى يعطينا معلومة عن شدة التيار عند تركيز مجهول

ولمعرفة هذا التركيز قمنا برسم منحنى قياسي $I_a = f(C)$ عند تراكيز مختلفة.

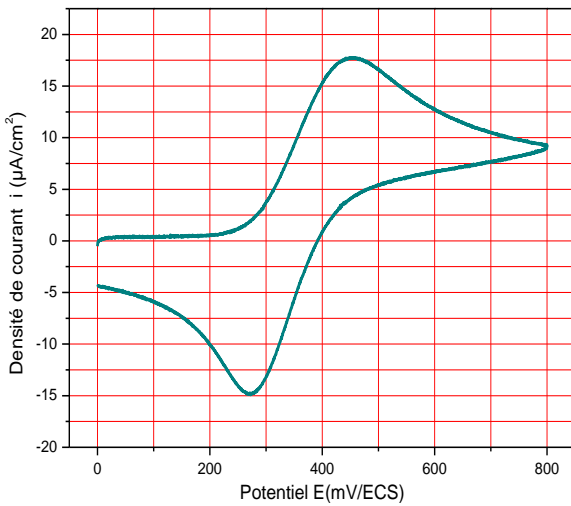
■ رسم المنحنى القياسي

- تحضير المحاليل

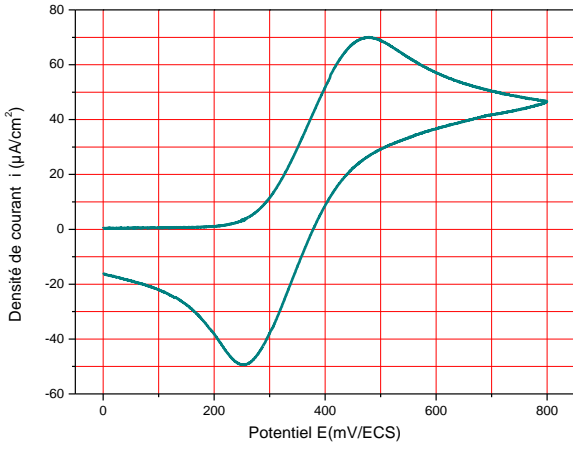
حضرنا محلول عياري يحتوي على المشتق الفيروسيني بتركيز $C = 0.002 \text{ M}$ في حجم 30 ml من الايثانول، ثم قمنا بتحضير محاليل معيارية منه بتركيز مختلفة محصورة بين $(0.00009375 \text{ M} - 0.0015)$. في كل عملية تمديد نأخذ حجم قدره 15 ml من المحلول السابق، ونضيف إليه 5 ml من حمض الكبريت، نقوم بعملية التمديد أربع مرات وانطلاقاً من المحاليل المحضرة قمنا برسم المنحنيات الفولطامبيرومترية الحلقية الموافقة لكل تركيز فتحصلنا على المنحنيات التالية:



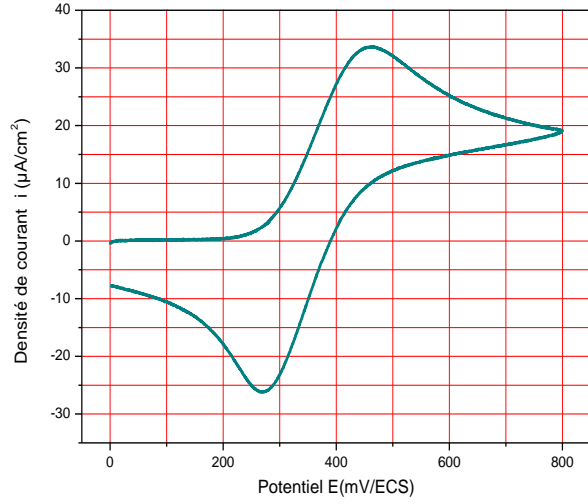
Sol M: $C = 0.0015 \text{ M}$, $S = 1.9 \text{ cm}^2$.



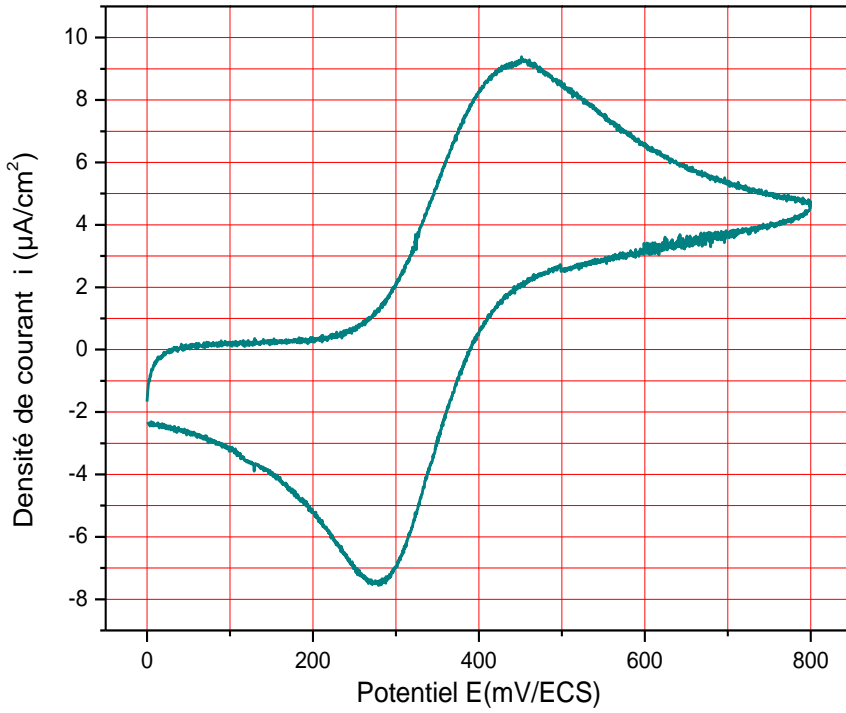
Sol 2: $C = 0.000375 \text{ M}$, $S = 1.9 \text{ cm}^2$



Sol 1: $C = 0.00075 \text{ M}$, $S = 1.8 \text{ cm}^2$



Sol 3: $C = 0.0001875 \text{ M}$, $S = 1.9 \text{ cm}^2$



Sol 4: $C = 0.00009375 \text{ M}$, $S = 1.8 \text{ cm}^2$

الشكل 10.III : المنحنيات الفولتامبيرومترية الحلقية لمختلف التراكيز.

ومن خلال المنحنيات المتحصل عليها أخذنا قيم التيار المصعدية التابعة لكل تركيز وهي موضحة

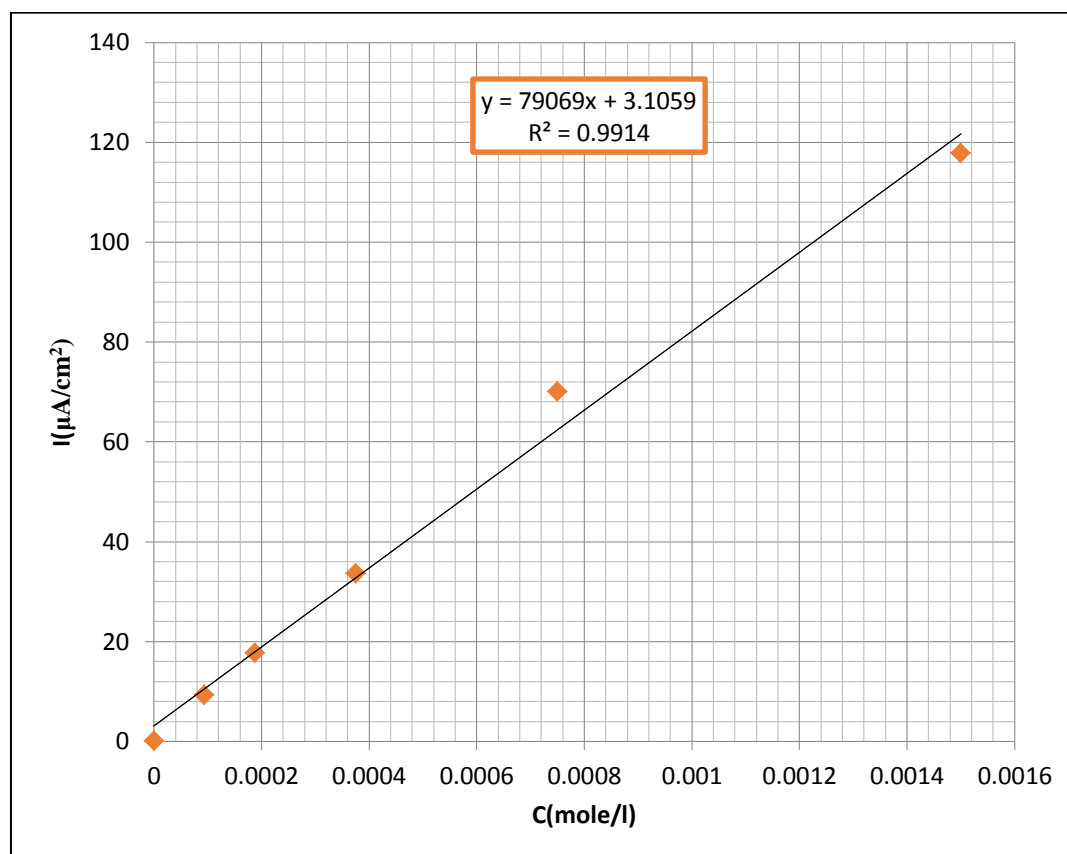
في الجدول الآتي:

الجدول 4.III : جدول يوضح قيم التيار والتركيز للمنحنى القياسي.

C(M)	0	0.00009375	0.0001875	0.00075	0.000375	0.0015
I($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	0	9.28	17.69	33.62	70.069	117.77

انطلاقاً من قيم التيار الموافقة لكل محلول محضر و المذكورة في الجدول السابق، قمنا برسم

المنحنى القياسي الذي يبين تغير شدة التيار (I_a بـ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) بدلالة التراكيز C(M) والممثل في الشكل الآتي:



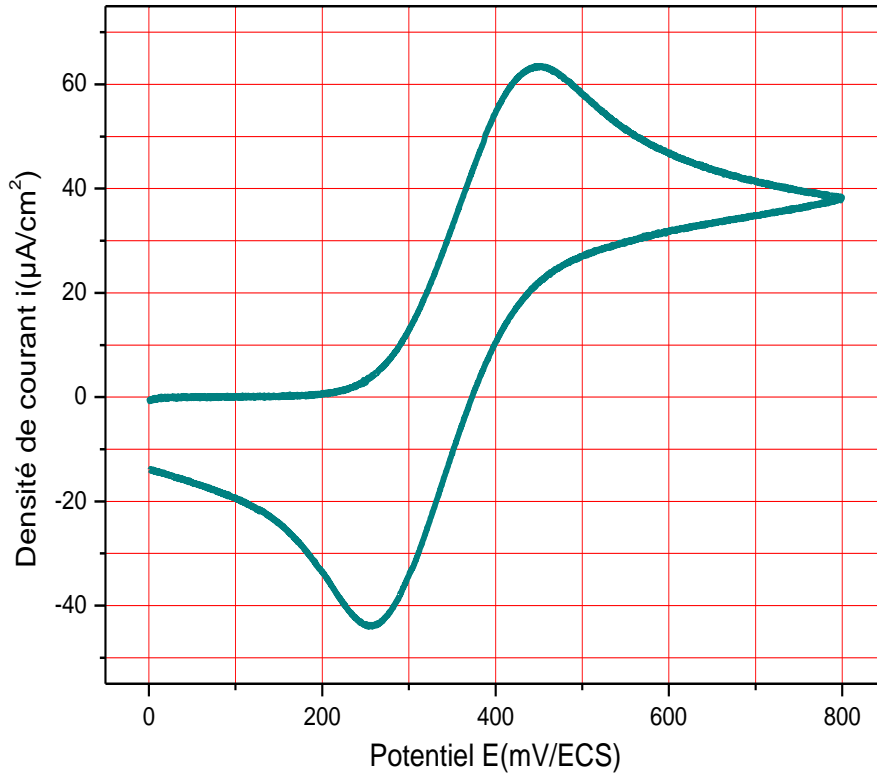
الشكل III.11 : المنحنى القياسي.

III.1.1.3 حالة الايثانول

قمنا برسم المنحنى الفولطامبيرومترى الحلقى لمحلول الايثانول المتبقي من عملية الغمس بعد أن

أضفنا له حجم من الايثانول حتى 15 ml، وحجم من حمض الكبريت قدره $V = 5 \text{ ml}$ ، فتحصلنا على

المنحنى التالي:



الشكل 12.III : المنحنى الفولطامبيرومترى الحلقي للمشتق في محلول الايثانول المسجلة في المجال من 0 إلى 800 mV/ECS بسرعة مسح 30 mV/s.

نلاحظ من الشكل العام للمنحنى الفولطامبيرومترى الحلقي ظهور نتوتين قدرت القيمة المصعدية

للتيار بـ $63.23 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ والكمون بـ $449 \text{ mV}/\text{ECS}$ ، بينما القيمة المهبطية للتيار قدرت بـ

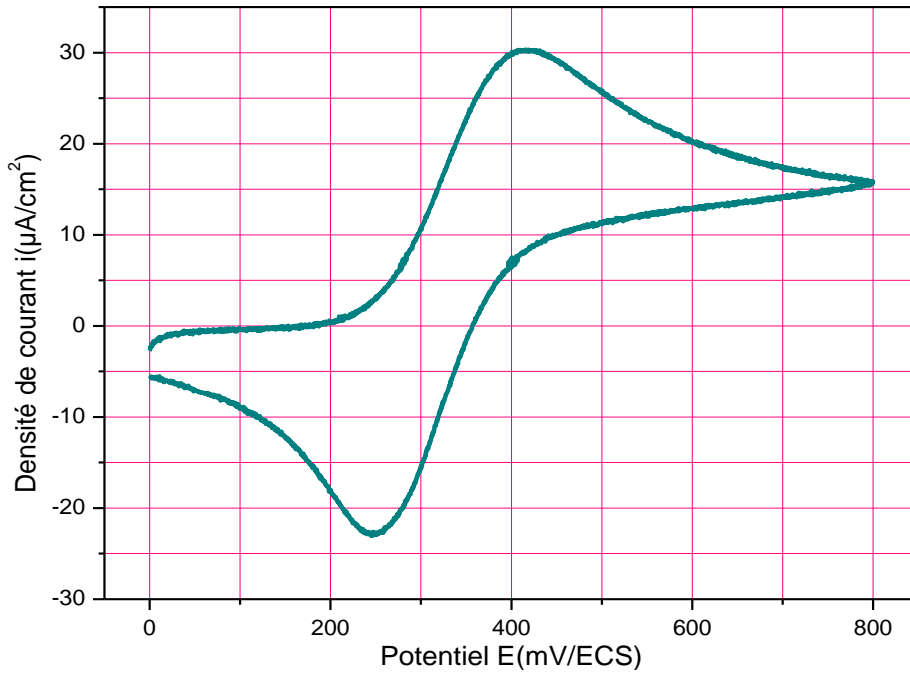
$-43.9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ في كمون قدره $255.5 \text{ mV}/\text{ECS}$.

III.2.1.3 حالة الأسيتون

من أجل التأكد من تشكل الطبقة الرقيقة على القطب التي سبق وان أشرنا لها، قمنا بدراسة السلوك

الكهروكيميائي للمحلول بواسطة تقنية الفولطامبيرومترى الحلقي، فأضفنا إلى المحلول حجم من الأسيتون

حتى 15 ml، وحجم من حمض الكبريت قدره $V = 5 \text{ ml}$ ، فتحصلنا على المنحنى التالي:



الشكل III.13 : المنحنى الفولطامبيرومترى الحلقى للمشتق في محلول الأسيتون المسجلة في المجال من 0 إلى 800 mV/ECS بسرعة مسح 30 mV/s.

نلاحظ من الشكل العام للمنحنى الفولطامبيرومترى الحلقى ظهور نتونتين قدرت القيمة المصعدية

للتيار بـ $30.19 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ والكمون بـ $417.3 \text{ mV}/\text{ECS}$ ، بينما القيمة المهبطية للتيار قدرت بـ

$-22.84 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ في كمون قدره $246.1 \text{ mV}/\text{ECS}$.

III.2.3 إختبار لقطب محضر بطريقة الفولطامبيرومترى الحلقى (30 حلقة)

للتأكد من تحصلنا على طبقة مترسبة فوق صفيحة ITO كان من المفروض إجراء دراسة

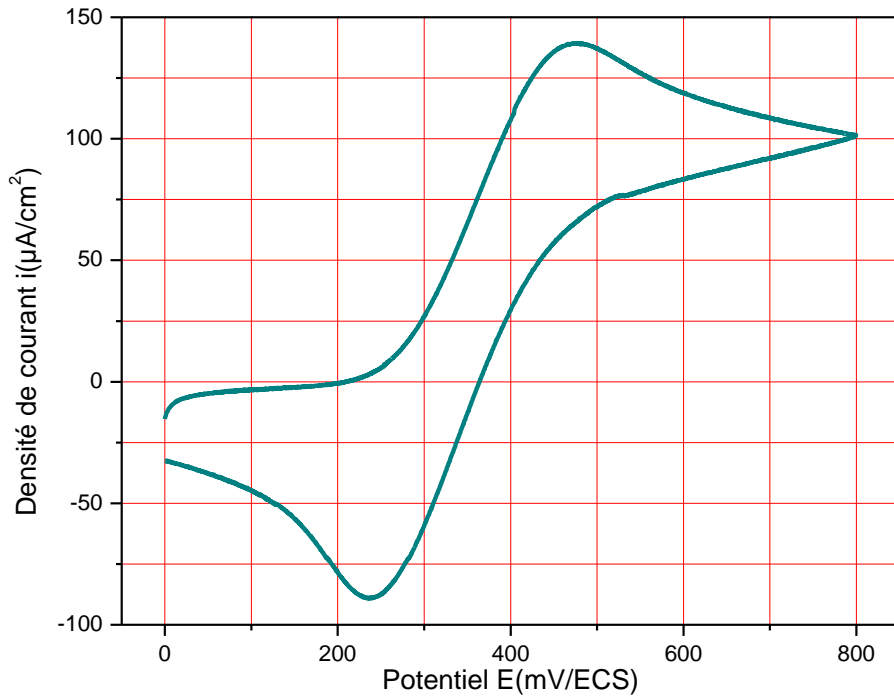
كهروكيميائية للمحلول السابق وذلك بوضع الصفيحة في محلول يحتوي على الوسط المائي لوحده، ونرسم

المنحنى الفولطامبيرومترى الحلقى، حيث نلاحظ من المنحنى ظهور قيم تدل على وجود مواد فعالة

والمتمثلة في كتلة المشتق المترسبة على صفيحة زجاج الموصل ITO.

III.3.3 إختبار لقطب محضر بطريفة الكرونوامبيرومترى

للتأكد من تحصلنا على طبقة مترسبة فوق صفيحة ITO، قمنا برسم المنحنى الفولتامبيرومترى الحلقي للمحلول بعد عملية الترسيب الشكل 14.III حيث لاحظنا ظهور نتوء مصعدي عند شدة تيار عظمى قدرت قيمتها بـ $135 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ في كمون قدره $480 \text{ mV}/\text{ECS}$ ، أما النتوء المهبطى بقيمة $-87 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ في كمون قدره $240 \text{ mV}/\text{ECS}$.



الشكل 14.III : المنحنى الفولتامبيرومترى الحلقي للمحلول بعد عملية الترسيب بطريفة الكرونوامبيرومترى المسجلة في المجال من 0 إلى $800 \text{ mV}/\text{ECS}$ بسرعة مسح $30 \text{ mV}/\text{s}$.

✓ بسبب خطأ في العمل قمنا في هذه الدراسة باستعمال التركيز 0.0015 M بدلا من 0.002 M

وذلك من اجل الحفاظ على نفس الشروط في كل التجارب لإجراء مقارنة بين الطرق المعتمدة

وبسبب الظروف الراهنة وتفشي الوباء لم يتم إعادة التجربة.

من قيمة التيار المقروءة في كل منحنى لكل مرحلة نقوم بإسقاطها في المنحنى القياسي $I = f(C)$

ونسنتج كمية المشتق المترسبة على القطب ITO والجدول التالي يوضح أهم النتائج المتحصل عليها:

الجدول 5.III : جدول يوضح أهم نتائج الترسيب.

الطريقة المستعملة	الحالة	التيار $I(\mu A/cm^2)$	التركيز C(M)	الكتلة الابتدائية $g(\times 10^{-3})$	الكتلة بقية في المحلول $g(\times 10^{-3})$	الكتلة المترسبة $g(\times 10^{-3})$
الطريقة كيميائية	الايثانول	63.5	0.000763	6.66	5.087	1.573
	الأسيتون	29.96	0.00035	3.33	2.2619	1.0681
الطريقة الكهروكيميائية	الفولطامبيرومترية الحلقي					
	الكرونومتري	139.5	0.001725	9.99	11.4885	-1.498

من خلال الجدول 5.III نلاحظ أن قيم التركيز والكمية المترسبة في تقنية الكرونومتري غير منطقية وهذا

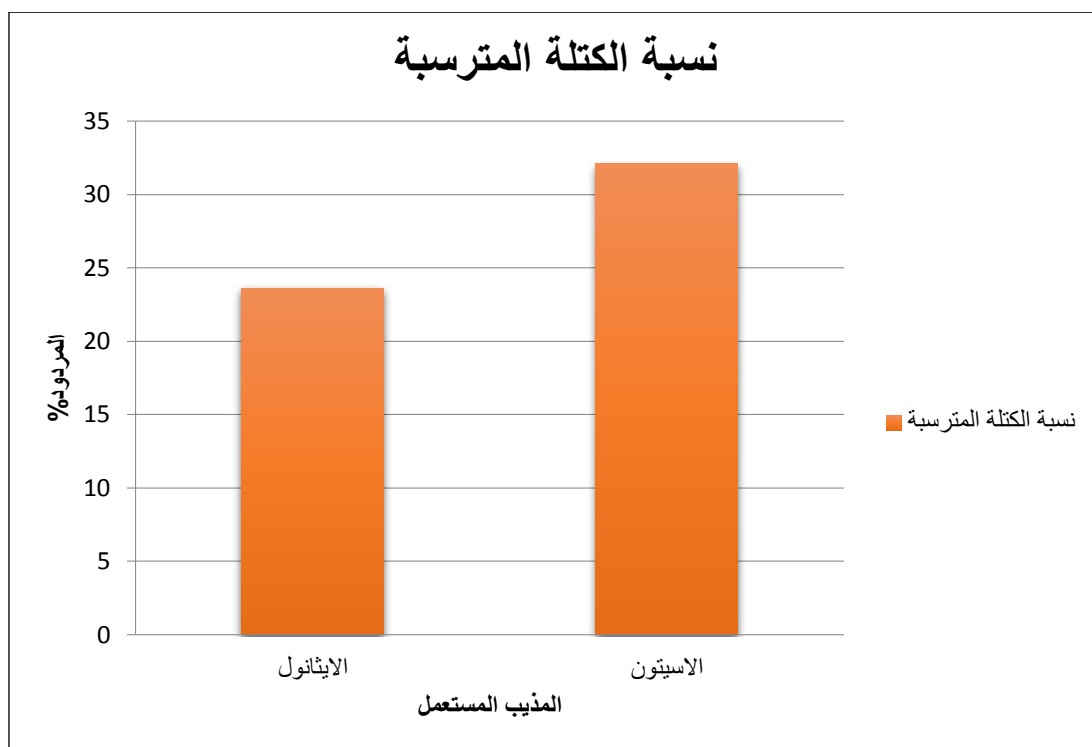
راجع للخطأ المرتكب خلال التجربة الذي سبق وان أشرنا إليه.

بالنسبة لتقنية الفولطامبيرومترية الحلقي عن طريق الخطأ لم نقم برسم المنحنى بعد عملية الترسيب والذي

سبق وان أشرنا له، لهذا لم نتمكن من حساب الكتلة المترسبة.

الجدول 6.III : نتائج مردود الترسيب.

الترتيب	المردود (%)	الحالة	الطريقة المستعملة
2	23.61	الايثانول	الطريقة كيميائية
1	32.07	الأسيتون	



الشكل 15.III : مخطط يوضح نسبة الكتلة المترسبة بين المذيبين الايثانول و الأسيتون.

من النتائج المتحصل عليها في الطريقة الكيميائية والموضحة في الجدول 6.III والشكل 15.III

نستنتج النقاط التالية:

- قدرت نسبة الترسيب في حالة الايثانول بـ % 23.61 والأسيتون بـ % 32.07 ونلاحظ أن النسبة في الحالة الثانية أفضل من الأولى.
- أظهرت النتائج أعلاه أن الأسيتون أعطى مردودا أكبر بالمقارنة مع الايثانول، إذ يعتبر الفارق كبير نسبيا وهذا راجع إلى عدم امتلاك الأسيتون لروابط هيدروجينية قد تؤثر على ترسيب المشتق على القطب، مما يجعلنا نحرص على استعمال الأسيتون كمذيب في الطرق الكيميائية.
- بسبب الخطأ المرتكب أثناء العمل والظروف التي واجهتنا لم نتمكن من إثبات صحة الفرضية المتمثلة في تفوق الطرق الكهروكيميائية عن الكيميائية في تصنيع القطب المعدل.

- كان من المفروض أن نكمل العمل بدراسة خصائص الطبقة المترسبة بعدة طرق معروفة كالاشعة تحت الحمراء IR وانعراج الأشعة السينية DRX والمجهر الالكتروني الماسح MEB هذا من ناحية ومن ناحية أخرى بطرق كهروكيميائية من بينها طريقة الفولطامبيرومترية الحلقية عن طريق رسم منحني فولطامبيرومترية حلقية للقطب المعدل ولكن هذا لم يتم للأسف بسبب الظروف القاهرة لوباء كورونا.

مراجع الفصل الثالث

- [1] ح. بن. ساسي، "تصنيع ودراسة كهروكيميائية لبعض مشتقات الفينيل هيدرازيد الفيروسيينية" مذكرة لنيل شهادة الماجستير، جامعة قاصدي مرباح، ورقلة، 2013.

خاتمة

خاتمة

قمنا خلال عملنا هذا بتحضير قطب معدل بترسيب المشتق الفيروسي N- فيروسينيل ميثيل-N-فينيل اسيتاميد على زجاج موصل (ITO) وذلك بإجراء مقارنة بين طريقتين الأولى كانت الطريقة الكيميائية والمتمثلة في تقنية الغمس والثانية الطريقة الكهروكيميائية المتمثلة في تقنيتي الفولتامبيرومترتي الحلقي والكرونوامبيرومترتي.

بعد الترسيب والحصول القطب المعدل وللتعرف على خصائص هذا الأخير اعتمدنا على تقنية كهروكيميائية والمتمثلة في تقنية الفولتامبيرومترتي الحلقي وبعد مقارنة الطرق والتقنيات المستعملة تم الوصول إلى:

- كخطوة أولية قمنا باختيار أحسن مذيب في الطريقة الكيميائية، وذلك طبقاً لنتائج المقارنة بين نسبة الترسيب في حالة الأسيتون والايثانول، إذ أعطى هذا الأخير مردوداً أكبر من سابقه.
- بعدها قمنا باستحداث طريقة المنحنى القياسي المرتكزة على المنحنيات الفولتامبيرومترتي الحلقية والتي أعطتنا فكرة جد جيدة حول نجاعة الطرق الكهروكيميائية في تشخيص الطبقات الرقيقة.
- كنا نأمل ان ندعم دراستنا بدراسة خصائص الطبقة المترسبة بعدة طرق معروفة كالاشعة تحت الحمراء IR وانعراج الاشعة السينية DRX والمجهر الالكتروني الماسح MEB غير أن الظروف لم تسعفنا.

ولعل النتائج التي تم الحصول عليها تكون انطلاقة لتطوير دراسات حول هذا النوع من الأقطاب المعدلة بطرق اقل تكلفة، آمليين في المستقبل أن يتم العمل لتوسيع الأبحاث عليها والبحث عن مجال استخدامها في التكنولوجيات الحديثة.

عنوان المذكرة: تحضير قطب معدل زجاج موصل أكسيد الأنديوم والقصدير (ITO)/مشتقات الفيروسان بالطريقة الكهروكيميائية.

الكاتب: أسماء داهم، زينب كمرشو، شيماء دردقه، قسم هندسة الطرائق، جامعة الوادي.

التخصص: ماستر هندسة كيميائية.

المخلص

تهدف هذه الدراسة إلى تحضير قطب معدل المشتق الفيروسييني N- فيروسيينيل ميثيل-N- فينيل اسيتاميد/زجاج موصل أكسيد الأنديوم والقصدير ITO بواسطة الطرق الكيميائية والكهروكيميائية حيث تم ترسيب المشتق بالطريقة الكيميائية عن طريق الغمس باستعمال مذيبين مختلفين أحدهما الايثانول والأخر الأستون، بينما استعملنا في الطريقة الكهروكيميائية الفولتامبيرومترتي الحلقي والكرونوامبيرومترتي.

من أجل التحقق من الطبقة المترسبة في كلا الطريقتين تمت دراسة خصائص الطبقة المترسبة بتقنية الفولتامبيرومترتي الحلقي كطريقة اخرى تدعم الطرق المعروفة كالاشعة تحت الحمراء IR وانعراج الأشعة السينية DRX والمجهر الالكتروني الماسح MEB.

الكلمات المفتاحية: قطب معدل، زجاج موصل ITO، الفولتامترتي الحلقي، مشتق فيروسييني.