الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي

كلية التكنولوجيا

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: العلوم والتكنولوجيا

شعبة: هندسة الطرائق والبتروكيمياء

تخصص: هندسة كيميائية

إعداد الطلبة:

خزازنه فاطمة الزهره

خزان صباح

الموضوع

تحضير قطب معدل زجاج موصل أكسيد الأنديوم القصدير/ مشتقات الفيروسان

Élaboration d'une électrode modifiée Verre ITO /dérivés ferrocènique

نوقشت يوم ../2018/09

لجنة المناقشة:

د. لعويني صلاح الدين	رئيسا	جامعة الوادي.
د. بن حوة عثمان	مناقشا	جامعة الوادي.
د. خلف عبد الحميد	مشرفاً	جامعة الوادي.
د. شعبية ناصر	مساعد مشرف	جامعة الوادي.

2018/2017

شكـــــر وعـرفـــان

الحمد لله رب العالمين و الصلاة و السلام على المبعوث رحمة للعالمين سيدنا محمد و على اله و صحبه أجمعين .

و الحمد لله الذي هدانا وسدد خطانا لإنجاز هذا العمل .

الذي أتمنى أن يكون في المستوى المطلوب وكمرجع يستعان به إن شاء الله .

تتقدم بخالص الشكر و التقدير والعرفان الجميل إلى أستاذنا المشرف **الدكتور خلف عبد الحميد** و

الأستاذ الفاضل مساعد المشرف **شعبية عبد الناصر** لما قدما لنا من رعاية ومتابعة ونصح وإرشاد وتوجيه

ومساعدته طيلة سيرورة عملنا هذا نسأل الله أن يجعله في ميزان حسناتكم .

كما أقدم شكري إلى الأستاذ المحترم مسؤول مخبر ترقية وتكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS)

الدكتور طلبية محمد علي لما جاد به من نصائح ومساعدة طوال مدة عملنا في المخبر . والشكر موصول إلى

كافة الأساتذة الكرام والإداريين وكل من ساعدنا من قريب وبعيد وكل الزملاء الدراسة .

كما أتقدم بشكري الخالص إلى اللجنة المناقشة على منحهم لنا جزء من وقتهم الثمين لمناقشة هذه

المذكرة .

هذا ونسأل الله في علاه أن يبارك في جهدنا ويوفقنا لما يحب ويرضى . . وآخر دعوانا أن الحمد لله رب العالمين .

الإهـــــــــــــــــــداء

إلى من يسعد قلبي بلقياها . . . . . .إلى روضة الحب التي تنبت أزكى الأزهار

. . . .أمي . . . .

إلى رمز الرجولة و التضحية . . . . . .إلى من دفعني إلى العلم و به ازداد افتخاراً

. . . .أبي . . . .

إلى من هم اقرب إلي من روحي . . . . . .إلى من شاركني حضن الأم و بهم استمد عزتي و إصراري

. . . .إخوتي . . . .

إلى من آنسني في دراستي و شاركني همومي . . . . . .تذكاراً و تقديراً

. . . .أصدقائي . . . .

إلى هذا الصرح العلمي الفتني و الجبار . . . . . .جامعة حمه لخضر بالوادي

اهدي ثمرة هذا العمل . . . إلى جميع أفراد العائلة والى الأهل و الأقارب .

خزازنة فاطمة الزهرة

الإهـــــــــــــــــداء

إلى أساتذتي

إلى عائلتي

إلى زوجي

إلى أطفالي

إلى أصدقائي

اهدي ثمرة هذا العمل . . . وإلى جميع أفراد العائلة والى الأهل والأقارب .

خزران صباح

فهرس المحتويات

فـــهـــرس الـــمـــحـــتـــويـــات

المحتوى	الصفحة
قائمة الأشكال.....	I
قائمة الجداول.....	IV
قائمة الرموز.....	V
مقدمة عامة.....	1
المراجـــع.....	2
الجـــــــــــزء النـظـــــــــري	
الفصل الأول: عموميات حول الفيروسان ومشتقاته	
1.I اكتشـــاف الفيروســان.....	5
2.I بـنـيـة الفيروســان.....	5
3.I خصائـــص الفيروسان.....	6
1.3.I الخصائـص الفيزيائيـة.....	6
2.3.I الخصائـص الكهروكيميائية.....	6
4.I تحضير الفيروسان.....	7
5.I أهـم تفاعلات الفيروسان.....	8
1.5.I تفاعلات الاستبدال.....	8
1.1.5.I الآلية الأولى.....	8
2.1.5.I الآلية الثانية.....	9
6.I تحضير N- فيروسينيل ميثيل أنيلين.....	9
7.I استخدامات الفيروسين ومشتقاته.....	9
المراجـــــــــع.....	11
الفصل الثاني: عموميات حول أشباه الموصلات و تقـنيات التحليل	

1.IIعموميات حول أشباه الموصلات..... 15
1.1.II تعريف أشباه الموصلات..... 15
2.1.II تعريف الشوائب..... 15
1.2.1.II بلورة موصلة موجبة..... 15
2.2.1.II بلورة موصلة سالبة..... 16
3.1.II الطبقات الرقيقة..... 16
4.1.II طرق الترسيب..... 17
5.1.II تقنية الرش الكيميائي الحراري..... 17
6.1.II مبدأ تقنية الرش الكيميائي الحراري..... 18
7.1.II تعريف أكسيد الأنديوم القصدير"ITO"..... 18
1.7.1.IIالانديوم(In) 18
2.7.1.II القصدير(tin) 18
8.1.II الخصائص الفيزيائية للـ ITO..... 18
9.1.II الخصائص الكهربائية للـ ITO..... 18
10.1.II تعريف الأقطاب المعدلة..... 19
11.1.II تطبيقات الأقطاب المعدلة..... 19
2.II تقنيات التحليل..... 19
1.2.III المحلل فولطاأمبيرومتري..... 19
1.1.2.II الالكترودات..... 20
1.1.1.2.II إلكترود المرجع..... 20
2.1.1.2.II إلكترود المســـاعد..... 20
3.1.1.2.II إلكترود العـــمـــل..... 21
2.1.2.II طريقة الفولطاأمبيرومتري الحلقي..... 21
2.2.II الأشعة السينية X 22

1.2.2.II حيود الأشعة السينية (DRX) 22
2.2.2.II مبدأ انعراج الأشعة السينية X..... 22
3.2.II التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية UV 23
1.3.2.II مبـــدأ التـقـنـية..... 23
4.2.II الأشعة تحت الحمراء IR..... 24
1.4.2.II مطـيافية الأشعة تحت الحمراء IR..... 24
2.4.2.II مبدأ عمل مطـيافية الأشعة تحت الحمراء IR..... 24
المراجـــــــــع..... 25

الجـــــــــــزء العملـــــــــــي

الفصل الثالث: تحضير القطب المعدل وتحديد خصائصه

1.III مواد و وسائل العمل..... 28
1.1.III المواد الكيميائية..... 28
2.1.III الوسائـل و الأجهزة المستعملة..... 28
2.III طـــرق العمـــــل..... 29
1.2.III الـــطريقـــة الكـــيمـيائـية..... 29
2.2.III الـــطريقـــة الكهـروكيـــميـائـية..... 30
1.2.2.III المذيب المستعمل في الدراسة الكهروكيميائية..... 30
2.2.2.III الكهروليت المساعد المستعمل في الدراسة الكهروكيميائية..... 30
3.2.2.III دراسة السلوك الكهروكيميائي مع الوسط العضوي..... 31
1.3.2.2.III على قطـب الكربون الزجاجي..... 31
2.3.2.2.III على قطـــب البلاتين..... 32
3.3.2.2.III على قطـب الزجاج الموصلITO..... 32
4.2.2.III السلوك الكهروكيميائي لـ N- فيروسينيل ميثيل أنيلين..... 33
5.2.2.III تحضير قطب معدل زجاج موصل ITO/المشتق N- فيروسينيل ميثيل أنيلين.... 35

3.III تقنـيات تحاليل المستعملة في الدراسة..... 36
1.3.III جهاز الأشعة فوق البنفسجية UV..... 36
2.3.III جهاز الأشعة تحت الحمراء(FTIR)..... 37
3.3.III جهاز انعراج الأشعة السينية..... 37
4.III تحليل نتائـــــج ومناقــشتها..... 38
1.4.III دراسة الخصائص الضوئية..... 38
2.4.III دراسة المجموعات الوظيفية..... 39
3.4.III دراسة الخصائص البنيوية..... 41
المراجـــــــــــع..... 43
خـــاتمة عـــــامـة..... 45

قائمة الأشكال

قائـــــــــــمـة الأشكـــــــــــال

الفصل الأول: عموميات حول الفيروسان ومشتقاته		
الشكل(1.I)	بنية الفيروسان.....	5
الشكل (2.I)	هيئتا eclipsed (D_{5h}) و Staggerd (D_{5d}).....	6
الشكل (3.I)	أكسدة عكوسة أحادية الالكترون للفيروسان.....	7
الشكل (4.I)	فك سريع لرابطة حديد- كربون و مغادرة البروتون الخارجي.....	8
الشكل (5.I)	الهجوم السريع للالكتروفيل الخارجي.....	9
الشكل (6.I)	آلية التفاعل لتحضير N- فيروسينيل ميثيل أنيلين.....	9
الفصل الثاني: عموميات حول أشباه الموصلات و تقنيات التحليل		
الشكل(1.II)	النوع الموجبP-type لشبه موصل.....	16
الشكل(2.II)	النوع السالبN-type لشبه موصل.....	16
الشكل(3.II)	الطرق الفيزيائية و الكيميائية لترسيب الأغشية الرقيقة.....	17
الشكل(4.II)	تمثيل تخطيطي للدارة الالكترونية لمثبت الكمون.....	20
الشكل(5.II)	المقادير الأساسية لمنحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي.....	21
الشكل(6.II)	الأشعة السينية في سلم الأطوال الموجية	22
الشكل(7.II)	رسم توضيحي لانحراف الأشعة X على مستويات البلورية.....	23
الشكل(8.II)	رسم تخطيطي لتحليل الطيفي في مجال المرئي و فوق بنفسجي.....	23
الشكل(9.II)	رسم تخطيطي يوضح مطيافية الأشعة تحت الحمراء.....	24
الشكل(10.II)	امتصاص الأشعة تحت الحمراء.....	24
الفصل الثالث: تحضير القطب المعدل وتحديد خصائصه		
الشكل(1.III)	تركيب تجريبي يوضح المكونات الأساسية لجهاز (PGZ301,VOLTALAP4).....	30
الشكل(2.III)	منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي للكهروليت المساعد المسجل في المجال من 0 إلى 1500 mV/ECS بسرعة مسح 30 mV/s في عدم وجود المادة...	32

الشكل(3.III)	منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي للكهروليت المساعد المسجل من المجال من 0 إلى 800 mV/ECS بسرعة مسح 30mV/s عدم وجود المادة.....	32
الشكل(4.III)	منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي للكهروليت المساعد المسجل من المجال من 0 إلى 1500 mV/ECS بسرعة مسح 30 mV/s عدم وجود المادة.....	33
الشكل(5.III)	منحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقية للمشتق N- فيروسينيل ميثيل أنيلين المسجلة من 0 إلى 800mV/ECS عند سرعات مسح مختلفة (30،50،100،300،500mV/s) على مسرى زجاج موصل ITO.....	34
الشكل(6.III)	منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمشتق N- فيروسينيل ميثيل أنيلين المسجلة من 0 إلى 800mV/ECS عند سرعة 10 mV/s بدلالة عدد مسح 20 حلقة متتابعة.....	35
الشكل(7.III)	منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي المسجلة من 0 إلى 800mV/ECS عند سرعة 30 mV/s بعد عملية التوضع الكهروكيميائية.....	36
الشكل(8.III)	جهاز الأشعة فوق البنفسجية في المجال المرئي الموجود في مخبرVTRS.....	36
الشكل(9.III)	جهاز الأشعة تحت الحمراء الموجود في مخبر VTRS.....	37
الشكل(10.III)	جهاز انعراج الأشعة السينية.....	37
الشكل(11.III)	طيف النفاذية للأقطاب المعدلة المحضرة بالطريقة كيميائية بدلالة الطول الموجي.....	38
الشكل(12.III)	طيف النفاذية للأقطاب المعدلة المحضرة بالطريقة كهروكيميائية بدلالة الطول الموجي.....	38
الشكل(13.III)	طيف الأشعة تحت الحمراء للأقطاب المعدلة المحضرة بالطريقة الكيميائية...	40
الشكل(14.III)	طيف الأشعة تحت الحمراء للأقطاب المعدلة المحضرة بالطريقة الكهروكيميائية.....	40
الشكل(15.III)	مخطط انعراج الأشعة السينية للزجاج الموصل ITO.....	41
الشكل(16.III)	مخطط الانعراج الأشعة السينية لمسحوق مشتق N-فيروسينيل ميثيل أنيلين...	42

الشكل(17.III) مخطط إنعراج الأشعة السينية للقطب المحضرة..... 42

قائمة الجداول

قـــــائـــمـة الـــــــجـــداول

الفصل الثالث: تحضير القطب المعدل وتحديد خصائصه		
الجدول(1.III)	جدول يوضح مختلف المواد الكيميائية المستخدمة في العمل.....	28
الجدول(2.III)	جدول يوضح مختلف الوسائل و الأجهزة المستخدمة في العمل.....	28
الجدول(3.III)	العينات المدروسة مع تغيير شروط العمل لكل عينة.....	29
الجدول(4.III)	قيم النتوئتين المصعدية والمهبطية عند سرعات المسح المختلفة.....	34

قَائِمَة الرموز

قـــــــائـمــة الــرمـــــــــوز

الرمز	المعـــــنى	الوحـدة
Cp	حلقة البنتادينيل	--
eclipsed (D_{5h})	هيئة الفيروسان حيث تكون حلقتا البنتادينيل متوازيتين و في جهتين متعاكستين	--
Staggered (D_{5d})	هيئة الفيروسان حيث تكون حلقتا البنتادينيل متوازيتين و في نفس الاتجاه	--
PH	درجة الحموضة	10^{--}
ITO	أكسيد الانديوم القصدير	--
ECS	مسرى الكالوميل المشبع	--
E	الكمون	V
I	شدة التيار	A
hkl	معاملات ميلر	--
λ	الطول الموجي	A°
hυ	طاقة الفوتون	eV
T	النفاذية	--
K	العدد الموجي	cm^{-1}

مقدمة عامة

مقدمة عامة

أسهمت تقنية الأغشية الرقيقة إسهاما كبيرا في دراسة أشباه الموصلات التي بدأ الاهتمام بها في أوائل القرن 19، وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية والكيميائية التي تختلف عن خواص المواد المكونة لها فالأغشية تعرف على أنها مواد تحضر على شكل طبقة أو عدة طبقات رقيقة بالترسب المسيطر عليه للجزيئات أو الذرات أو الايونات على ركيزة صلبة، ويشترط ألا يتجاوز سمكها الميكرون الواحد[1] [2]، وعادة ترسب الأغشية على ركيزة من الزجاج أو السيلكون أو الألمنيوم أو الكوازتر وغيرها [3]، ومن بين هذه الأغشية الرقيقة أكسيد الأندنيوم القصدير" ITO"، ولزيادة موصلية شبه الموصل يضاف إلى المادة شبه موصلة مواد أخرى وهي مواد ثلاثية التكافؤ أو خماسية التكافؤ تضاف إلى المواد شبه موصلة لجعلها موصلة، ولعل أحد هذه المواد هي المشتقات الفيروسينية التي جلبت اهتمام العديد من الباحثين و الكيميائيين باعتبارها أحد أهم المركبات العضوية المعدنية ولما تملكه من بنية فريدة من خصائص مثالية [4]، إذ تحتوي هذه المركبات على ذرة الحديد التي عند أكسدتها تصبح ثلاثية التكافؤ.

وفي هذا الصدد قمنا بهذا البحث الذي كان الهدف من دراسته تحضير قطب معدل "زجاج موصل ITO/ مشتقات الفيروسان" من خلال طريقتين الكيميائية و الكهروكيميائية، ومن ثم تحديد طبقية الطبقة المتشكلة على القطب باستعمال الأشعة فوق البنفسجية UV و الأشعة تحت الحمراء IR والأشعة السينية (DRX).

ولقد تطرقنا في عملنا هذا إلى جزئين النظري والعملي ويشمل على ثلاثة فصول أساسية وهي:

الفصل الأول: وهو جزء النظري والمتمثل في عموميات حول الفيروسان ومشتقاته.

الفصل الثاني: وهو الجزء النظري كذلك تطرقنا فيه إلى عموميات حول الأشباه الموصلة وتقنيات التحليل .

الفصل الثالث: احتوى على تحضير القطب المعدل و تحديد خصائصه.

المراجـــــــــــــــع

[1]. G. Hass and R. E. Thun, "Physics of thin Films"**,** Academic Press, New York (1966) .

[2]. K.L.Chopra and I.Kaur, "Thin Film Devices Applications", Plenum Press New York, (1983).

[3]. J.R.Son, "Thin Film Technology",2nd Ed., (1986).

[4]. بشرة إيمان، تحديد بعض ثولبت الكهروكيميائية لثلاث أميدلت فيروسينية، مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي، جامعة حمه لخضر – الوادي، 2015.

الجزء النظري

الفصل الأول

عموميات حول الفيروسات ومشتقاته

اكتشف العالم الكيميائي Eduard Frankland سنة 1849 المركبات العضوية التي تحتوي على معدن و هو أول من أدخل هذا المصطلح "العضو معدني" في علم الكيمياء، و يمكن تعريف المركبات العضوية المعدنية بأنها تلك التي يتواجد فيها على الأقل رابطة واحدة معدن - كربون [1].

1.I اكتشـــاف الفـيروســـان:

أدى اكتشاف جزئ الفيروسان إلى تطور سريع في الكيمياء العضوية نشأ عنه ظهور و تطور فرع جديد في الكيمياء العضوية أطلق عليه اسم الكيمياء العضوية المعدنية[2].

إكتشف الفيروسان سنة 1951م من طرف العالمان Kealy و Pauson، حيث تم الحصول الفيروسان بواسطة أكسدة الكاشف Grignard لحلقتي بنتادينيل حسب المعادلة التالية[3]:

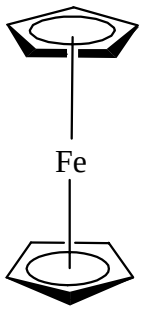
$$2C_5H_5MgBr + FeCl_3 \longrightarrow Fe(C_5H_5)_2 \qquad (1.I)$$

و نظرا لوجود عنصر الحديد في الصيغة النهائية للمركب المتحصل عليه من قبل Kealy و Pauson إقترحا الصيغة للمركب الناتج عن هذا التفاعل، بعد اكتشاف نظرية الأوربتالات الجزئية سنة 1952 م قام العالمان Fischer وWilkinson بدراسة بنية الفيروسان و توجت نتائجها بالحصول على جائزة نوبل في الكيمياء سنة 1974[4-5].

أصبح الفيروسان $Fe(C_5H_5)_2$ جزئ انطلاق في كثير من التفاعلات الكيميائية العضوية، والعضوية المعدنية، كذلك هو نواة أساسية في تحليل الجزئيات الغير منتاظرة الغير خطية وفعال بيولوجيا، حيث نعتمد على خصائصه و صفاته الجزئية[2].

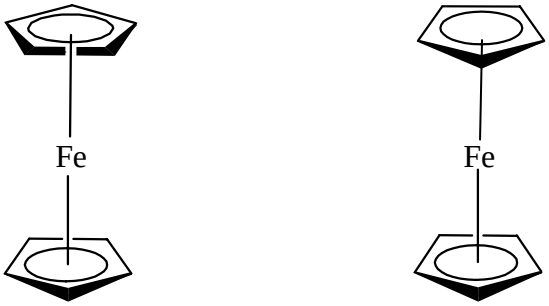
2.I بنـــيـة الفـيروســـان:

الفيروسان هو مركب فلزي ذو الصيغة العامة $Fe\ (C_5H_5)_2$ وهو الميتالوسين النموذجي، مكون من حلقتي سيكلوبنتان مرتبطتين من جهتين متعاكستين حول ذرة الحديد المركزية كما تدعى مركبات الساندويتش[6].



الشكل (1.I): بنية الفيروسان.

كما بينت الدراسات أن جميع ذرات الكربون العشرة في الجزئ مرتبطة بذرة الحديد بواسطة روابط تكافؤية من نوع δ، و أن ذرة الحديد في الفيروسان تكون في حالة أكسدة 3^+ و أن كل من حلقتي بنتادينيل تحملان شحنة سالبة. طول الرابطة كربون – كربون في كل حلقة 1.4 A° و الرابطة كربون- ذرة الحديد تقدر بـ 2.04 A° و طول الرابطة كربون- ذرة الهيدروجين تقدر بـ 1.389A °. إن حلقة البنتادينيل (Cp) في الفيروسان متجهتان في هيئتين، هيئة الفيروسان حيث تكون حلقتا البنتادينيل متوازيتين و في جهتين متعاكستين eclipsed (D_{5h}) أو هيئة حلقتا البنتادينيل متوازيتين و في نفس الاتجاه (المكسوف) Staggered (D_{5d}) حيث فارق طاقة الدوران حول المحور Fe-Cp صغير (~4 $KJ.mole^{-1}$) ويمكن أن تكون البنية الأساسية للمركب في إحدى الهيئتين[7-9]:



eclipsed (D_{5h}) Staggered (D_{5d})

الشكل(2.I): هيئتا eclipsed (D_{5h}) و Staggerd (D_{5d}).

يتبلور الفيروسان في درجة حرارة ملائمة بحيث يأخذ اللون البرتقالي المصفر وله رائحة الكافور، وله الإمكانية في أن يتحول الى أيون فيروسينيوم في المحاليل الحمضية بوجود غاز ثنائي الأكسجين، كيميائيا يعتبر الفيروسان مستقر ولا يتفاعل مع الأحماض والقواعد[10].

3.I خصائـــص الفيروسان:

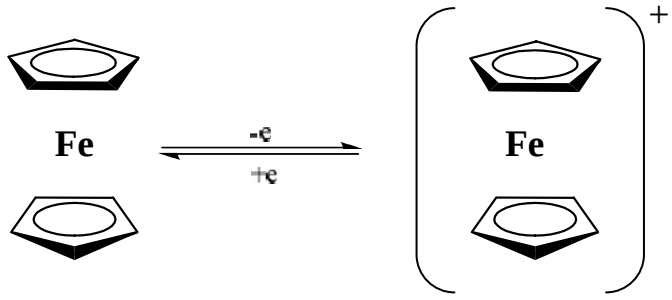
1.3.I الخصائـص الفيزيائيـة:

الفيروسان مركب بلوري برتقالي ذو كتلة المولية $186.04\ mol.g^{-1}$ و درجة غليانه 149°C ويتفكك بداية من 400°C ودرجة انصهار ه محصورة ما بين 173°C - 174 و ذوبانيته في الماء 0.1mg/ml في 21°C أما في DMSO 100 mg/ml في 19.5°C ويذوب في معظم المذيبات العضوية مثل الإيثر والبنزين كما أنه يذوب في حمض النيتريك الممدد وحمض الكبريت المركز ولكن غير ذواب في حمض كلور الماء المركز[9].

2.3.I الخصائـص الكهروكيميائية:

الفيروسان في درجة الحرارة العادية لا يتفاعل مع جزئ الأكسجين إلا عند PH ضعيف. عند التأكسد تتحول ذرة الحديد من حالة Fe^{+2} إلى الحالة Fe^{+3}، و أجريت العديد من الدراسات والتحاليل

بالطرق الكهروكيميائية على خصائص الأكسدة الإرجاعية للفيروسان بشكل عام، فقد وجد أن سلوك الفيروسان المهبطي في وسط عضوي مثل ثنائي كلورميثان، أسيتونتريل و DMF يكون تفاعل ارجاع عكوس للاكترون مما يؤدي الى تشكل ايون فيروسينيوم[2] [11].



الشكل(3.I): أكسدة عكوسة أحادية الالكترون للفيروسان.

4.I تحضير الفيروسان:

يتم تحضير الفيروسان بالاعتماد على تفاعل مباشر لحلقة بنتادين مع كلوريد الحديد في وجود ثنائي ايثيل أمين و رباعي هيدروفوران (THF) [12].

$$\mathbf{(2.I)} \qquad FeCl_3 + 2C_5H_6 + 2R_3N \xrightarrow{THF} (C_5H_5)_2Fe + 2R_3N^+HCl^-$$

يمكن أيضا أن يستخدم حلقتي بنتادينيل الثيليوم كمركب ابتدائي لتحضير الفيروسان[13]:

$$\mathbf{(3.I)} \qquad TlC_5 + Fe\,Cl_2 \longrightarrow (C_5H_5)_2Fe + 2TlCl$$

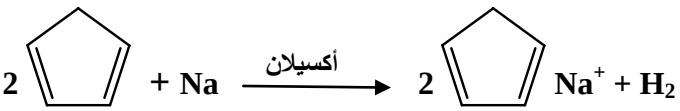
$$\mathbf{(4.I)} \qquad C_5H_6 + TlOH \xrightarrow{H2O} TlC_5H_5 + H_2O$$

كما تمكن Kealy و Pauson من تحضير الفيروسان باستخدام كاشف Grignard لحلقتي بنتاديين[13]، وتم تطوير هذه التقنية بواسطة Pauson في سنة 1955 [14].

$$\mathbf{(5.I)} \qquad 2C_5H_5MgBr + FeCl_2 \longrightarrow (C_5H_5)_2Fe + MgBr_2 + MgCl$$

هناك العديد من الطرق الأخرى المقترحة لتصنيع الفيروسان. يمكن تحضيره بواسطة تفاعل مباشر لحلقي بنتاديين مع معدن الحديد ، أو تفاعل كلورير الحديد مع حلقي بنتادينيل الصوديوم في مذيب الأمونياك و كذلك يمكن تحضيره من تفاعل حلقتي بنتادينيل مع معقد الحديد أستيل أسيتون ثنائي البيريدين[15-17].

لقد تم تطوير طريقة تحضير الفيروسان، ومركبات مشابهة له من قبل Wilkinson . وهذه الطريقة تقوم أساسا على نزع بروتون من حلقي البنتاديين و ذلك بإجراء تفاعل الأكسدة الإرجاعية بواسطة الصوديوم في وجود الأكسيلان لتعطي ملح حلقي بنتادينيل الصوديوم، فيتفاعل هذا الأخير مع كلورير الحديد ($FeCl_2$) في وجود رباعي هيدروفوران لينتج الفيروسان[12][18].

(6.I) 

(7.I) $$2C_5H_5^- Na^+ + FeCl_2 \xrightarrow{THF} (C_5H_5)_2Fe + 2NaCl$$

5.I أهـم تفاعلات الفيروسان:

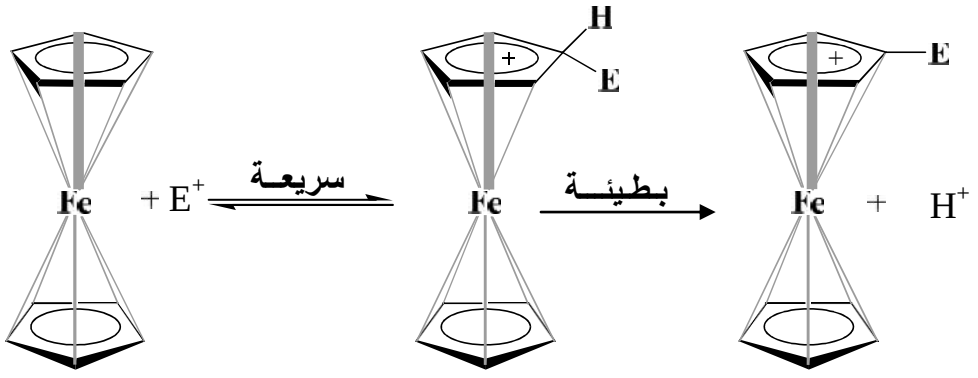
الفيروسينات المستبدلة يمكن تحضيرها بطرق مباشرة أو غير مباشرة. ففي حالة التحضير بالطريقة غير مباشرة، يكون الفيروسان هو مركب الانطلاق من أجل تحضير مختلف المشتقات الفيروسينية. أما الاصطناع بالطريقة المباشرة فيحضر الفيروسان المستبدل بمفاعلة حلقي بنتادينيل المستبدل مع الحديد بطرق بسيطة، حيث أن القواعد القوية مثل كواشف Grignard، كواشف الليثيوم أو الصوديوم تعطي مردود جيد في المشتقات الفيروسينية انطلاقا من حلقي بنتادينيل المستبدل [19][20]. و من أهم التفاعلات التي تطرأ على الفيروسان نذكر:

1.5.I تفاعلات الاستبدال:

ساهمت الخصائص المتشابهة بين الفيروسان والبنزن في تطور الكيمياء لهذا الجزئ الجديد وسهلت في إنتاج مجموعة متنوعة و واسعة من تفاعلات الاستبدال على الفيروسان، هناك آليتين لتفاعل الاستبدال على حلقة بنتادينيل[21] وهما:

1.1.5.I الآلية الأولى:

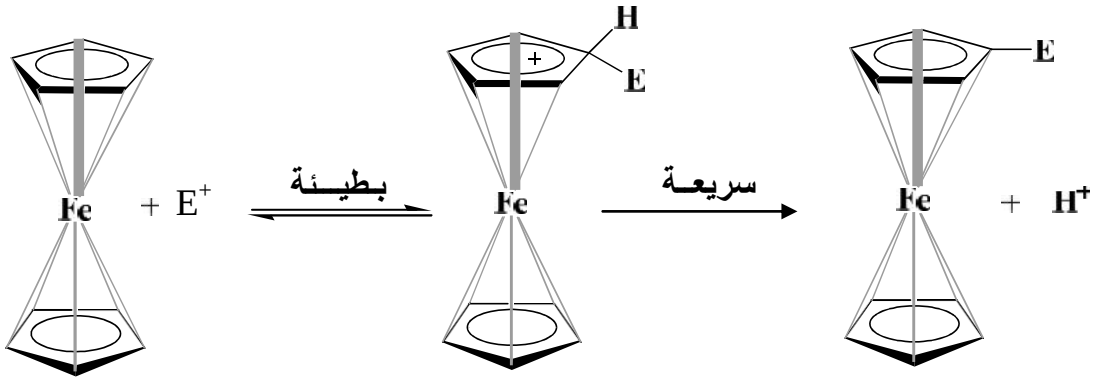
تتضمن مرحلتين، الأولى سريعة ويتم فيها فك سريع للرابطة حديد – كربون بواسطة الإلكتروفيل E بحيث يحدث تفاعل استبدال من الدرجة الثانية (SE^2). وفي المرحلة الثانية والتي تكون بطيئة، يغادر فيها البروتون مع انقلاب التشكيلة(S إلى R أو العكس) [22].



الشكل(4.I): فك سريع لرابطة حديد – كربون ومغادرة البروتون الخارجي.

2.1.5.I الآلية الثانية:

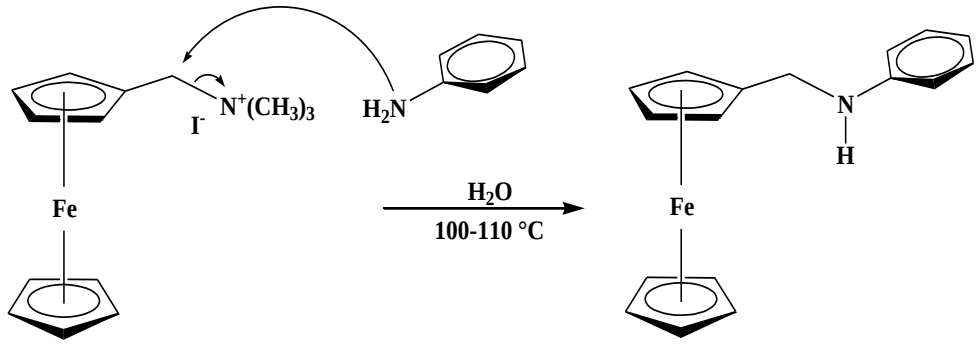
في هذه الآلية يحدث هجوم على الالكتروفيل E ثم مغادرة سريعة للبروتون الداخلي بآلية تفاعل SE^2 التي يحدث فيها انقلاب التشكيلة[22].



الشكل(5.I): الهجوم السريع للاكتروفيل الخارجي.

6.I تحضير N- فيروسينيل ميثيل أنيلين:

يتم فيها معالجة الملح الرباعي بالأنيلين الذي يكون تركيزه بزيادة مع وجود الماء المقطر، ويكون هذا التفاعل في درجة حرارة ما بين 100-110 °C درجة مئوية وذلك بوضعه في حمام ساخن لينتج المركب N– فيروسينيل ميثيل أنيلين، وتكون آلية التفاعل كما هو موضح في الشكل أدناه[23].



الشكل(6.I): آلية التفاعل لتحضير N- فيروسينيل ميثيل أنيلين.

7.I استخدامات الفيروسين ومشتقاته:

أدى الاستبدال في الفيروسان بذرات مغايرة مانحة إلى نشوء سلسلة من اللواحق لها طيف واسع من التطبيقات [24] باعتباره أحد أهم المركبات العضوية المعدنية مما جعله محل دراسة العديد من الباحثين و الكيميائيين، وما حفزهم على ذلك نجاح تطبيقاته في شتى المجالات. نلخص بعضها في ما يلي:

- يستعمل الفيروسان ومشتقاته كمضاف في الصناعة بلاستيك و الوقود للتقليل من الدخان في المادتين وتستخدم مشقات الفيروسان بنسبة تتراوح من 0.25 إلى % 0.5 من بينها :

ethyldicyclopentadienyl iron, acetyldicyclopentadienyl iron, butyldecyl ferrocene, butyryl dicyclopentadienyl iron[25].

- بعض مشتقات الفيروسان تستعمل كمبيد للحشرات[26].
- يستخدم في التطبيقات البيولوجية و المستحضرات الصيدلانية (تصنيع الأدوية مثل: البنسيلين، سيفالوسبورين و ريفاميسينيس) [8].
- يستخدم في كفاح ضد بعض البكتيريا[8].
- يستخدم الفيروسان في التطبيقات الطبية من أكثر مجالات البحث نشاطاحيث أظهرت تقارير بحثية فاعلية مشتقات الفيروسان في الأجسام الحية ضد أمراض متعددة مثل الإنتانات الفطرية و البكتيرية و الملاريا والسيدا والسلطان، كما تم إستخدامه على شكل مضاد حيوي حيث تم تصنيع سلسلة من المضادات الحيوية المترافقة بالفيروسان مثل: فيروسينيل نبسيلين (Ferrocenyl-penicillin) [9] [27].
- تستعمل بعض مشتقات الفيروسان في حماية الطبقات الرقيقة للأقطاب الكهروكيميائية الضوئية[28].
- يستعمل كعامل حماية لمتعدد الايثلين ويلعب دور مثبط لتحطمه ويزيد في مدة صلاحيته[29].
- و في هذه الدراسة يمكن استخدام الفيروسان ومشتقاته في إعداد وتحضير أقطاب معدلة لما لها من أهمية بالغة في مختلف مجالات الصناعة كالخلايا الكهروضوئية، المركبات الالكترونية، معالجة المياه.

المراجـــــــــــــــع

[1]. J. Marck, Advenced Organic Chemistry, Wiley, New York, 4éme edition, (1991).

[2] . أحمادي رضا، حساب Log P من مجموعة من الوسائط الخاصة بالمذيب و المذاب، مذكرة تخرج لنيل شهادة المجاستير، جامعة قاصدي مرباح – ورقلة 2007.

[3]. T.J. Kealy et P.L. Pauson, Nature, (1951), 168, 1039.

[4]. Yamamoto, Akio, Organanotransition metal chemistry, fundamental concepts and applications, john Wiley and sons, Inc: New York, 1986,14, 69-72.

[5]. Kheira Bouanmeur, détermination des effets électronique de ferrocénes substitutés, université de Ouargla Algérie, 2001.

[6]. R. Dagani, "Fifty Years of Ferrocene Chemistry", Chemical and Engineering News, 2001,Vol.79, n°49, p.37-38.

[7]. K.L. Rinchart, et coll, J. Am. Chem. Soc(1960), 82, 4111.

[8]. A. Khelef, Synthèse et étude du comportement anodique de quelques N-ferrocenyl-N-phenylalkanamides et N'-ferrocenyl-N' phenylalkanehydrazides et étude structurale de leurs phasses cristallines, thése de Doctorat Université Mohamed Khider – Biskra, 2014.

[9] . رحيم أم الخير، التصنيع و الدراسة الاكتروكيميائية و البنوية لبعض مستبدلات N- فيروسينيل ميثيل الأنيلين وتطبيقها في تثبيط التآكل المائي، رسالة لنيل شهادة الدكتوراه، جامعة قاصدي مرباح – ورقلة، 2014.

[10]. http://www. Américanlb.com/ ferrocene.html 21/09/2018 .

[11] . A.A. Simenel, Y.V. Kuzmenko, E.A. Morozova, M.M. Ilyin, I.F. Gun'ko, L.V. Snegur, Journal of Organometallic Chemistry, 688, 138, (2003).

[12]. G. Wilkinson, Organic Syntheses, (1956), 36, p.31.

[13]. T. Leigh, J. Chem. Soc, (1964), 3294.

[14]. S.Graham et C. Fryhle. Chimie organique. 9éme E-D. Les Etats-Unis: John Wiley et Sons, Inc, 2006.

[15]. S.A. Miller, J.A. Tebboth, J.F. Tremaine, J. Chem. Soc. (1952), 632. For a description of the chemistry and chronology of these two papers, see G.B. Kauffman, J. Chem. Educ.(1983),60 185.

[16]. Fischer and Jira, Z. Naturforsch, J.Am.Chem. Soc, (1953), 77,3012.

[17]. G. Wilkinson, Pauson, and Cotton, J.Am. Chem. Soc, (1954), 76, 1970.

[18]. G. Wilkinso, Organic Syntheses, (1963), Coll. 4, p.473.

[19]. **A.N. Nes**meyanov, E.G. Perevalova, Z.A. Beinoravichute and I.G. Malygina, Dokl. Akad. Nauk SSSR, (1958), 120, 1963.

[20]. M.A. Lynch, Jr, and J.C. Brantly, Brit. Part; 785,760, C.A. (1958), 52, 11126.

[21]. F.S. Arimoto, U.S. Pat, 2,804, 468 C.A.(1958), 52, 2086.

[22] . بشرة إيمان، تحديد بعض ثولبت الكهروكيميائية لثلاث أميدلت فيروسينية، مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي، جامعة حمه لخضر – الوادي، 2015.

[23]. Pusan, S. Korea. Bulletin of the Korean Chemical Society (1994), 15(2), 173.

[24]. A. Togni, T. Ed. Hayashi. Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis. Matericals Science, 1995, VCH, Weinheim, Germany.

[25]. JK. John. Polyvinyl Chloride Composition Containing Ferrocene Smoke Suppressant Additives. U.S.Pat, 1977, No.4, 049, 618.

[26]. R.H. Crabtree-Transition Metal complexes of B and. Angew chem. Lhem. Lnt.Ed…engl, (1993), 23, 789.

[27]. EI. Edwards, R. Epton, G. Marr.J. Organomet. Chem, 1975, 85, C23-C25.

[28]. Fisther, A.B, Kinney, J.B,Staley, R.H. Zrightion, M.S, J.Am, Chem, (1990)101, 650122.

[29]. KH. Pannell, JM. Rozell, JM. Zeigler, Macromolecules, 1988, 21, 276.

الفصل الثاني

عموميات حول أنبوبة الموصلات و

تقنيات التحليل

يمكن تصنيف جميع المواد الموجودة في الطبيعة إعتمادا على الخواص الإلكتروفيزيائية في ثلاثة طوائف كبيرة و يبدو أن أبسط الطرق لتصنيف المواد تعتمد في الأساس على القيمة التي تملكها المقاومة النوعية الكهربائية للمادة ، وتتمثل في المعادن ما بين 10^{-6}-10^{-4}أوم .سنتمتر ، و في أشباه الموصلات 10^{-4}-10^{10} أوم، أما في العوازل تكون أعلى من 10^{10}أوم.سنتمتر[1].

1.II عموميات حول أشباه الموصلات:

1.1.II تعريف أشباه الموصلات:

تعرف أشباه الموصلات بأنها مواد عازلة عند درجات الحرارة المنخفضة و لكنها تمتلك قدراً معيناً من التوصيلية الكهربائية عند ارتفاع حرارتها[2]، و يعتمد توصيل المادة الجامدة للكهرباء على الكثافة الحجمية للإلكترونات، و من أشهر المواد شبه الموصلة الجرمانيوم (Ge) و السليكون (Si)، حيث يحتوى مستوى الطاقة الأخير لها 4 إلكترونات لذلك تربط كل ذرة مع أربع ذرات مجاورة لها لتكوين روابط تساهمية بين كل ذرتين للوصول إلى حالة التركيب الثماني.

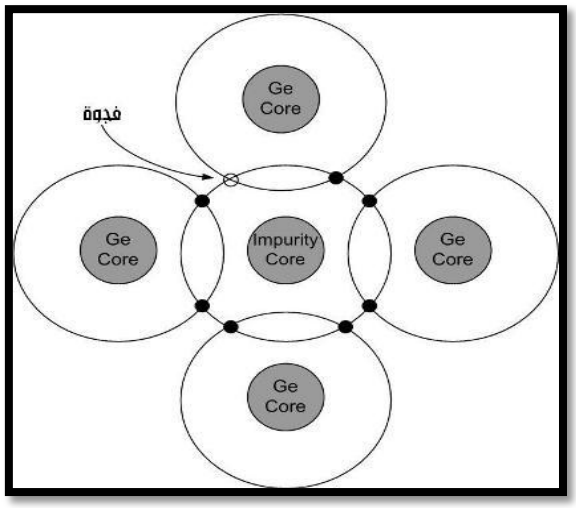
تتأثر توصيلية شبه الموصل بالحرارة و الضوء و المجال المغناطيسي كما أن حساسية شبه الموصل تجاه هذه العوامل تجعل منه مادة بالغة الأهمية في التطبيقات الالكترونية[2].

2.1.II تعريف الشوائب:

هي مواد ثلاثية التكافؤ أو خماسية التكافؤ تضاف إلى المواد شبه الموصلة لزيادة الموصيلية، و أشهر أنواع الشوائب الثلاثية الألمنيوم (Al) و الشوائب الخماسية الجرمانيوم (Ge)، و عند إضافة الشوائب إلى أشباه الموصلات يتكون نوعين من البلورات الموصلة [3] هي:

1.2.1.II بلورة موصلة موجبة:

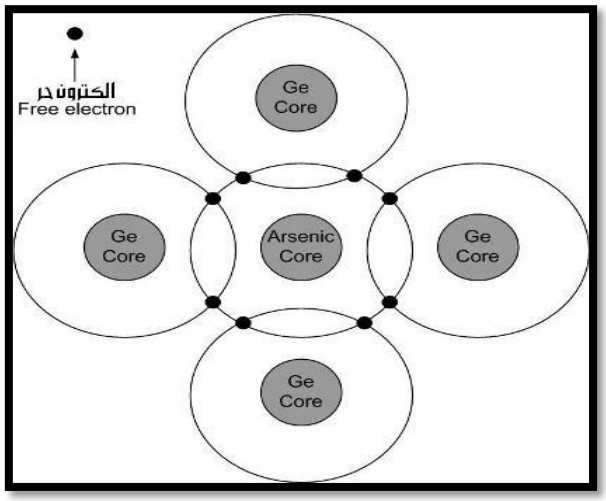
و تتكون إذا أضفنا شائبة ثلاثية (تحوى ثلاث إلكترونات في المستوى الخارجي) إلى المادة شبه الموصلة فتتكون ثلاث روابط تساهمية و تظل الرابطة الرابعة غير مكتملة حيث تظل فجوة موجبة تجذب إليها الإلكترونات الحرة و من أمثلتها إضافة شائبة من الألمنيوم (Al) إلى عنصر الجرمانيوم (Ge) أو السليكون (Si)، و يرمز لهذا النوع من البلورات بالرمز P، و في هذا النوع تعتبر الفجوات هي حاملات التيار[3].



الشكل(1.II): النوع الموجب P-type لشبه موصل.

2.2.1.II بلورة موصلة سالبة:

و تتكون إذا أضفنا شائبة خماسية التكافؤ (تحتوي خمس إلكترونات في المستوى الخارجي) إلى المادة شبه الموصلة، و يرمز لهذا النوع من البلورات بالرمزN[3].



الشكل(2.II): النوع السالب N-type لشبه موصل.

3.1.II الطبقات الرقيقة:

تعد تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات و أعطت فكرة واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية، و هي تحويل المادة في حالتها الصلبة، السائلة أو الغازية إلى طبقات رقيقة جدا لا يتعدى سمكها الميكرون يطلق عادة مصطلح الطبقات الرقيقة على طبقة أو عدة طبقات من ذرات معينة ناتجة عن تكثيف الذرات أو الجزيئات على

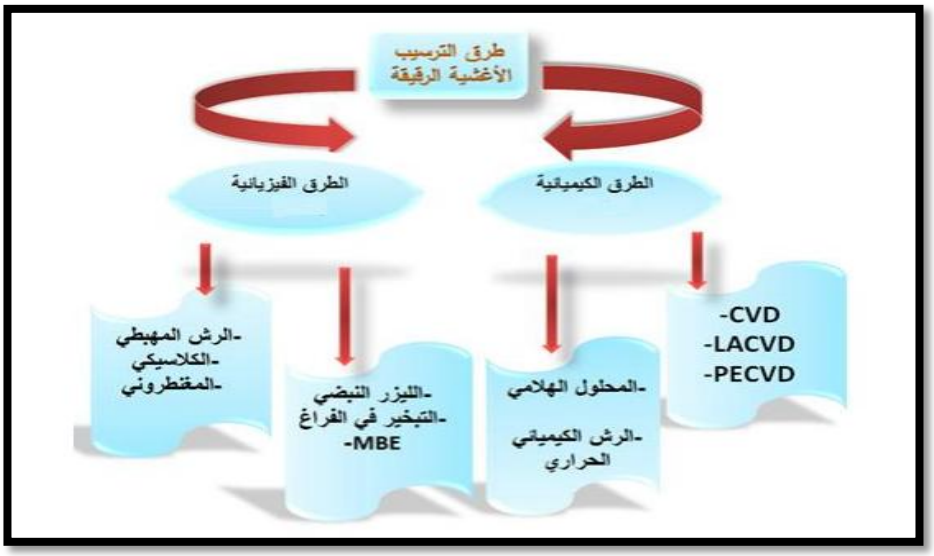
مسند حيث تمتلك خواص و مميزات هامه تختلف عما إذا كانت جسيم سميك كالخصائص البلورية ، الكهربائية و الضوئية[4].

4.1.II طرق الترسيب:

يتم تحضير الطبقات الرقيقة العامة بواسطة تقنيتين هما :

- الطرق الكيميائية.
- الطرق الفيزيائية[5].

كما هو موضح في الشكل (3.II) التالي:



الشكل(3.II): الطرق الفيزيائية و الكيميائية لترسيب الأغشية الرقيقة.

5.1.II تقنية الرش الكيميائي الحراري:

تعتبر تقنية الرش الكيميائي الحراري من الطرق المهمة و المعتمدة في تحضير الأغشية الرقيقة و خاصة في التطبيقات التكنولوجية و تمتاز هذه الطريقة عن الطرق الأخرى بأنها اقتصادية لقلة تكاليف و بساطة الأجهزة المستخدمة و يمكن تحضير أغشية بمساحات اكبر مما توفره الطرق الأخرى و أن الطبقات المحضرة لها استقرارية عالية في الخصائص الفيزيائية مع مرور الزمن و تحضر بهذه التقنية أغشية لمركبات ذات درجات انصهار عالية قد يصعب تحضيرها بالطرق الأخرى كما يمكن تحضيرها من مزج مادتين أو أكثر لها درجات انصهار مختلفة، ومن بين هذه الأغشية التي تتم بهذه التقنية الأغشية الشبه الموصلة أكسيد الأنديوم القصدير المتوضعة على ركيزة من الزجاج "ITO ".

6.1.II مبدأ تقنية الرش الكيميائي الحراري:

يتم رش محلول يحتوي على مواد مختلفة و ذالك باستخدام الرذاذ على مسند ساخن، تسمح درجة الحرارة المرتفعة لهذه الركيزة بتفاعلها و تنشيط تفاعل الرذاذ الكيميائي بين المركبات و يتم إيداع المحلول بالرش على شكل قطرات دقيقة أما عن طريق نظام هوائي أو تحت فراغ بقدرtorr 50[4].

تتشكل الأفلام الرقيقة بهذه التقنية عبر عدة مراحل تكون اختصارًا كالتالي:

- تشكل قطرات عند مخرج الصنبور.
- تحلل المحلول على سطح الركيزة و من ثم تنشيط و تفعيل التفاعلات الكيميائية بين المركبات.

7.1.II تعريف أكسيد الأنديوم القصدير"ITO":

هو أكسيد موصل شفاف ، يستخدم عادة على ركيزة الزجاج في مختلف الإلكترونيات الضوئية و الخلايا الضوئية [5]، و هذا الزجاج الموصل يحتوي على عناصر كيميائية و هي أكسيد الأنديوم القصدير تختصر في كلمة إيتو "ITO" أي أكسيد الأنديوم القصدير و لديه إنتقال ضوء عالية.

1.7.1.II الأنديوم (In): هو عنصر كيميائي له الرمز (In) و عدده الذري 49، يعتبر عنصر فلزي نادر و لين جدا فض اللون ، مستقر فًي الهواء و الماء، يذوب في الحموض، يتواجد في الطبيعة في الحالة الصلبة[6].

2.7.1.II القصدير(tin): هو عنصر كيميائي له الرمز (Sn) عدده الذري 50 في الجدول الدوري يعتبر المصدر فلزا بعد إنتقالي، يتواجد بالطبيعة في الحالة الصلبة[6].

8.1.II الخصائص الفيزيائية للـ ITO:

- يتكون "ITO" من % 90 من أكسيد الأنديوم و 10% من أكسيد القصدير.
- بنيته قريبة من بنية أكسيد الأنديوم.
- درجة حرارة الإنصهار تساوي °1900C.
- الكثافة تساوي 7.14 غ/سنتيمتر.

9.1.II الخصائص الكهربائية للـ ITO:

- (ITO) شبه ناقل من النوع N.
- طاقة الفجوة تتراوح من 3.5ev إلى 4.3ev.

- يتراوح تركيز الناقل لأكسيد موصل شفاف بين10^{20} cm^{-3} و 10^{21} [5].

10.1.II تعريف الأقطاب المعدلة:

الأقطاب المعدلة هي المواد التي توضعت على سطح القطب، هذه المادة تمنح هذا القطب الجديد جميع خصائصه الكيميائية و الفيزيائية و البصرية (الخصائص الكهروكيميائية و الوسيطية و الكيميائية، الضوئية الخ ...) كثف الأنواع أو التعلق على سطحها مما أدى إلى ظهور مفهوم القطب المعدل[7].

11.1.II تطبيقات الأقطاب المعدلة:

يتم إستعمالها في العديد من التطبيقات الصناعية و العلمية المختلفة منها:

- الخلايا الشمسية.
- النوافذ الذكية.
- الليزر.
- الثنائيات الباعثة للضوء[4].

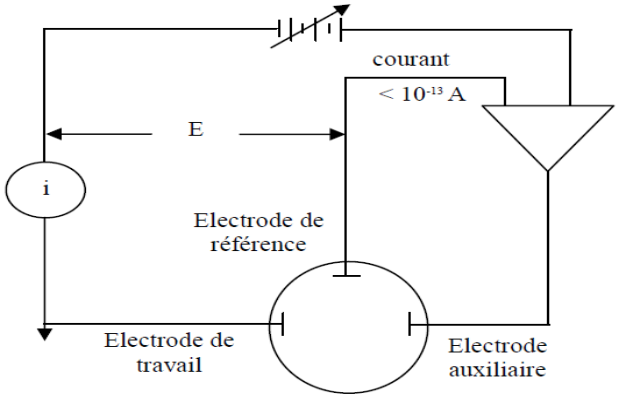
2.II تقنيات التحليل:

من بين التقنيات المستعملة في عملنا تقنية التحليل الكهربائي أو المحلل فولطاأمبيرومتري، والتقنيات التحليلية لكل من الأشعة السينية X و مطيافية فوق البنفسجية والمرئية UV و الأشعة تحت الحمراءIR.

1.2.III المحلل فولطاأمبيرومتري:

محلل الفولطاأمبيرومتري و هي تقنية للتحليل الكهربائي التي تعتمد على قياس تدفق التيار الناتج من إرجاع أو أكسدة المركبات المتواجدة في المحلول و هذا تحت تأثير تغير مراقب في فرق كمون بين لبوسين نوعيين، كما تسمح باكتشاف وقياس (كميا) عدد كبير من المركبات (شوارد موجبة، بعض الشوارد السالبة، مركبات عضوية)، وربما نوعين في آن واحد، و من الوحدات الأساسية لمحلل فولطاأمبيرومتري هي:

- دارة إلكترونية تدعى مثبت الكمون، تسمح هذه الدارة بتغير الكمون و تسجيل التيار.



الشكل(4.II): تمثيل تخطيطي للدارة الإلكترونية لمثبت الكمون.

- خلية زجاجية و بها غطاء يحتوي على خمس ثقوب، ثقب يتيح دخول و تزويد الوسط داخل الخلية بالآزوت وبدوره يعمل على نزع غاز الأكسجين الذي يكون نشط كهربائيا، والثقب خاص بإضافة المواد، و ثلاثة المساري وتتمثل في إلكترود العمل – إلكترود مرجع – إلكترود مساعد.

1.1.2.II الالكترودات:

1.1.1.2.II إلكترود المرجع:

من المكونات الهامة للخلية الفولطاأمبيروية هذا الإكترود يملك كمون نوعي وثابت الشئ الذي يسمح بفرض كمون معرف بدقة لإكترود العمل، إن هذا الأمر جد مهم لأن جهاز مثبت الكمون لا يسمح بمراقبة سوى الفرق في الكمون المفروض بين الإكترودين، ولهذا السبب من الضروري أن نشير إلى طبيعة الإكترود المرجع المستعمل في شتى القياسات الفولطامترية، إن إلكترودات المرجع الأكثر استعمالا بإضافة لكموناتها العيارية بالنسبة للإلكترود العياري للهيدروجين(E=0) هي:

- إلكترود الكالوميل المشبع(ECS): E_{ECS}= 241mv/ Hg / $HgCL_2$ / $KCl_{مشبع}$
- إلكترود كلور الفضة المشبع: $KCl_{مشبع}$ / AgCl / Ag , E= 199mv.

2.1.1.2.II إلكترود المســـاعد:

يضمن مرور و قياس التيار داخل الخلية كهروكيميائية، و هو عادة من البلاتين أو من الفحم و له مساحة واسعة بالمقارنة مع إلكترود العمل.

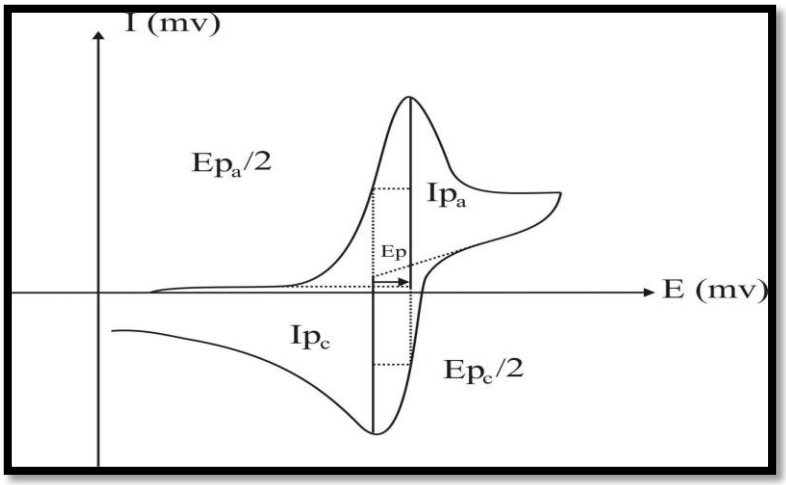
3.1.1.2.II إلكترود العـــمـــل:

و وهو الإلكترود الذي يجري على سطحه تفاعل انتقال الإلكترونات وهو بالتالي أهم إلكترود في الخلية كهروكيميائية[8].

2.1.2.II طريقة الفولطاأمبيرومتري الحلقي:

طريقة الفولطاأمبيرومتري الحلقية هي واحدة من طرق التحليل الكهروكيميائي، و فيها يطبق فرق كمون متغير على مسرى العمل بالنسبة للمسرى المرجعي، تسمح هذه الطريقة على الخصوص بتحديد الشروط التي ينجز فيها تفاعل الأكسدة أو الإرجاع، وكذا تقدير درجة عكوسية جملة (أكسدة- إرجاع)، كما تسمح أحيانا بتحديد آلية التفاعل عند مسرى خاصة عندما تشترك تفاعلات كيميائية في نقل الإلكترونات و كذلك تحديد ثوابت السرعة للتفاعلات الكهروكيميائية السريعة.

يتم مسح فرق الكمونات في هذه الطريقة بصورة حلقية، فبعد إجراء المسح مثلا بإتجاه فرق الكمونات المصعدية، و إنجاز تفاعل أكسدة يعكس اتجاه تغيرات فرق الكمون لإجراء مسح في اتجاه فرق الكمونات المهبطية، والمنحنى العام للمنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقية [9] ممثل بالشكل (5.II).



الشكل(5.II): المقادير الأساسية لمنحنى فولطاأمبيرومتري الحلقي.

I_{Pa} وI_{Pc}: تيارات النتؤات المصعدية والمهبطية على الترتيب.

E_{Pa}، E_{Pc}: كمونات النتؤات المصعدية والمهبطية على الترتيب.

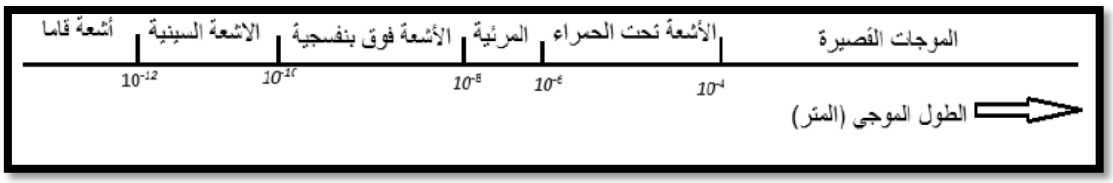
$E_{Pa/2}$، $E_{Pc/2}$: كمونات نصف النتؤات المصعدية و المهبطية على الترتيب.

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

2.2.II الأشعة السينية X:

1.2.2.II حيود الأشعة السينية (DRX):

من التقنيات التحليلية التي تعطي معلومات حول البنية البلورية و التركيب الكيميائي و الخواص الفيزيائية للشرائح الرقيقة هي تقنية حيود الأشعة السينية و تسمح هذه التقنية بتحديد الخصائص البلورية(التركيب البلوري، الاتجاهات البلورية، ثوابت الخلية و حجم البلورات) للعينات المدروسة، نسمي الأشعة X تلك الإشعاعات المحصورة بين 0. 01 nm -10 تقريبا، هذه الحدود ليست دقيقة لان طريقة إنتاجها هي التي تحدد هذه الأشعة، كون تتحدد هذه الأشعة من خلال طريقة الإنتاج، تتولد هذه الأخيرة من قذف سطح صلب بإشعاعات مهبطية أو حزمة إلكترونات مسرعة بواسطة فرق كمون متغير بين 10^3- 10^6 فولط [4][10].



الشكل(6.II): الأشعة السينية في سلم الأطوال الموجية.

2.2.2.II مبدأ انعراج الأشعة السينية X:

تعتبر هذه الطريقة حديثة تعتمد أساسا على تعريض العينة إلى أشعة سينية أحادية الطول الموجي، قمم الحيود للأشعة السينية تنتج من التداخلات البناءة لحزمة الأشعة السينية أحادية الطول الموجي المنعكسة عند زوايا محددة من مجموعة من المستويات البلورية للمادة معينة.

يتم تسجيل شدة الأشعة المنعكسة بدلالة زاوية الانحراف **2**θ لشعاع يستند مبدأ هذه الطريقة إلى قانون براغ[11].

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_B \qquad \textbf{(1.II)}$$

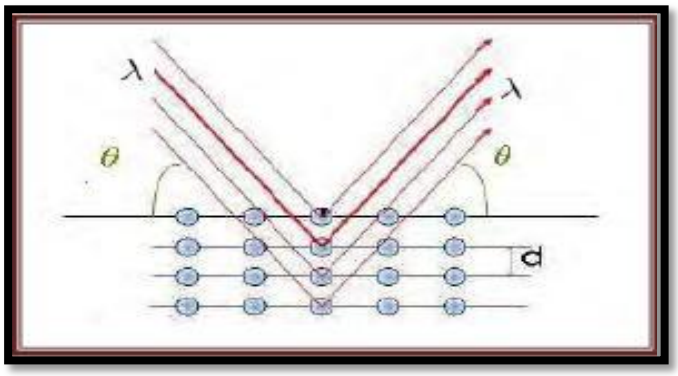
حيث :

n: مرتبة الحيود

θ: زاوية الحيود

d: المسافة بين مستويين بلوريين متعاقبين (hkl)

λ: الطول الموجي (λ= 1.54056 Å).

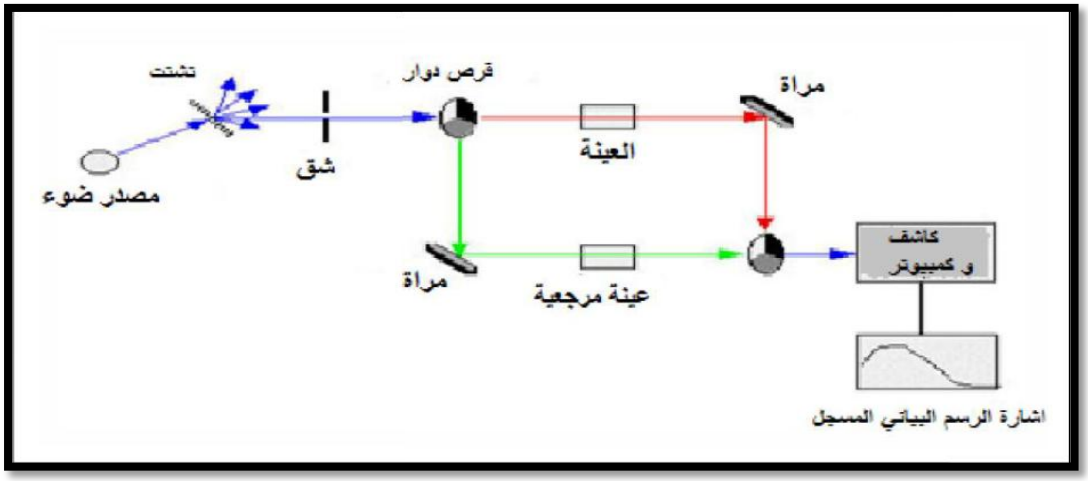


الشكل(7.II): رسم توضيحي لانحراف الأشعة X على المستويات البلورية.

3.2.II التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية UV:

1.3.2.II مبـــدأ التـقـنـية:

قصد تحقيق دراسة الخصائص البصرية لطبقة رقيقة نستخدم تقنية الطيف الضوئي في المجال الأشعة فوق البنفسجية و في المجال المرئي، و يعتمد مبدأ هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، بحيث جزء من الشعاع الساقط يمتص او ينفذ عبر العينة، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية و المرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب إضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقال للالكترونات من مستوى طاقي اقل إلى مستوى طاقي أعلى حيث تقع هذه التحولات الالكترونية في المجال المرئي(350 nm - 800)، لأشعة فوق بنفسجية مجالها بين (200 nm - 350)، حيث يعطى المنحنى الناتج تغيرات طيف النفاذية تبعا لطول الموجي[12].



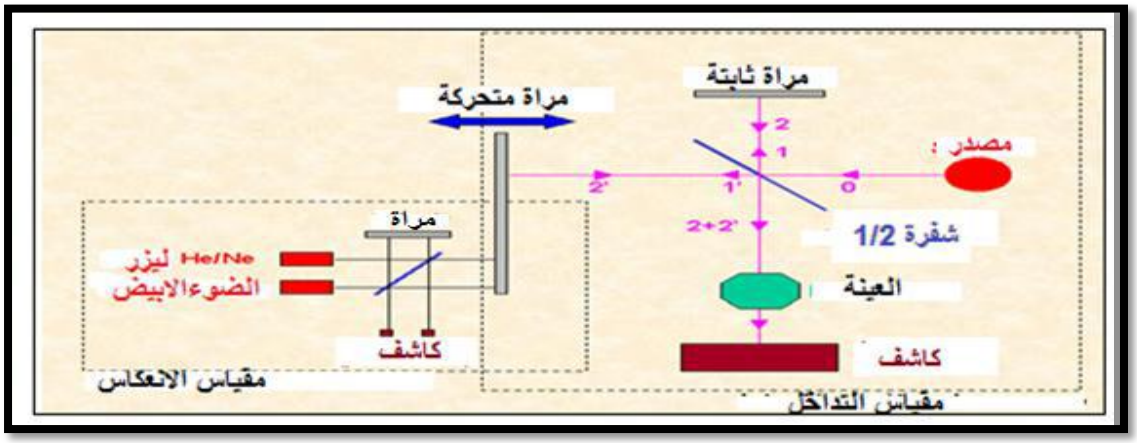
الشكل(8.II): رسم تخطيطي للتحليل الطيفي في المجال المرئي وفوق البنفسجي.

4.2.II الأشعة تحت الحمـراء IR:

1.4.2.II مطيافية الأشعة تحت الحمـراء IR:

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

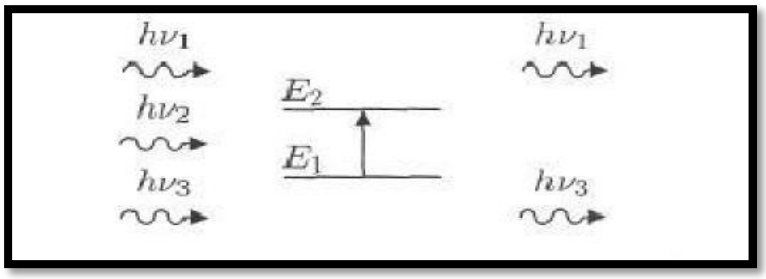
و منه للقيام بعملية التحليل الكيفي للمادة المدروسة يكفي تحديد التناسب بين أطوال الموجات الفعالة (الممتصة) مع المجموعات الكيميائية الحاضرة في المادة، حيث وضعت جداول خاصة لتحديد الماهية الكيميائية للمادة المدروسة، حيث يعطي المنحنى الناتج النفاذية بدلالة العدد الموجي[13].



الشكل(9.II):رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء.

2.4.2.II مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمـراء IR:

يعتمد مطياف الأشعة تحت الحمراء على طاقة الإهتزاز للجزيئات والتي تتمثل في طاقة الجهد والطاقة الحركية التي تمتلكها الجزيئات بسبب حركتها الاهتزازية حيث أن هذه الطاقة تكون مكممة، عندما يحدث تغير في ثنائية الاستقطاب للمركب يحدث 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[13].



الشكل(10.II):امتصاص الأشعة تحت الحمراء.

المراجـــــــــــــــع

[1]. د. فاروق كامل تقلا، مقدمة في فيزياء أشباه الموصلات ، ديوان المطبوعات الجامعية /الساحة المركزية – بن عكنون- الجزائر.

[2]. Hani.M. H.AL, Sultani, Departement of general science, University of Babylon.

[3] . أ.م.إحسان ضياء البيرماني، قسم الفيزياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة بابل.

[4]. رحماني سليمة ، واسع جهاد، تحضير و دراسة طبقات أحادية و ثنائية لأكسيد الزنك و أكسيد النيكل بطريقة الرش الكيميائي الحراري ، مذكرة لنيل شهادة ماستر، جامعة قاصدي مرباح - ورقلة، 2017.

[5]. Bella Malika, Heyman Virgine, Pluvinage Anne Etude et caractérisation de couches minces transparentes pour les électrodes de cellules solaire, 2010.

[6]. https://www.marefa.org / إنديوم-القصدير 21/09/2018.

[7]. Benamrani.H, Application à l'électronique moléculaire de couches minces des matériaux organiques, thése de Doctorat Université Ferhat Abbas-sétif, 2012.

[8]. زيدان محم ـد، تصنيع و دراسة كهروكيميائية بعض النتريلات الفيروسينية، مذكرة لنيل شهادة الماجستير، جامعة قاصدي مرباح- ورقلة، 2009.

[9]. بشرة إيمان، تحديد بعض ثولبت الكهروكيميائية لثلاث أميدلت فيروسينية، مذكرة لنيل شهادة ماستر أكاديمي، جامعة حمه لخضر – الوادي، 2015.

[10]. Lounis CHEKOUR, Elément de diffraction de rayons X, Université Mentouri de Contantine.

[11]. A. MOSBAH, Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc, thèse doctorat, Université de Constantine, 2009.

[12]. حريز بلقاسم مرزل، دراسة الخصائص البينوية والضوئية والكهربائية لاكسيد القصدير المطعم بالفلور المتوضع بتقنية الامواج فوق الصوتية، مذكرة ماستر، فرع فيزياء، جامعة الوادي.

[13]. شدالة خديجة، دراسة الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لاكسيد الزنك(ZnO) مطعمة بـ (La) مرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح –ورقلة، 2016.

الجزء العملي

الفصل الثالث

تحضير القطب المعدل وتحديد خصائصه

في هذا الفصل سندرس آلية تحضير قطب معدل زجاج موصلITO / مشتق الفيروسيني

N- فيروسينيل ميثيل أنيلين، حيث سنتطرق لمختلف طرق العمل المتبعة و كذلك أجهزة و مواد العمل المستعملة، ومن ثمة نتطرق إلى دراسة الخواص الضوئية و البلورية للعينات المحضرة للتعرف على الطبقة المتشكلة على القطب.

1.III مواد و وسائل العمل:

1.1.III المواد الكيميائية:

المواد الكيميائية المستعملة في هذا العمل لتحضير قطب معدل زجاج موصل ITO / مشتق الفيروسيني N– فيروسينيل ميثيل أنيلين هي:

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

المـــــــــــادة	الصيغـة الكيميـــــائية
المشتق الفيروسيني N- فيروسينيل ميثيل أنيلين	$FeC_{17}H_{16}N$
أسيتون	C_3H_6O
ايثانول	C_2H_6
أسيتونتريل	N_3H_2C
رباعي بوتيل أمونيوم فليوروبورات	$C_{16}H_{36}BF_4N$
زجاج موصل أكسيد الانديوم القصدير	Verre ITO

2.1.III الوسائــل و الأجهزة المستعملة:

الجدول(2.III): جدول يوضح مختلف الوسائل و الأجهزة المستخدمة في العمل.

الأجهزة المستعملة	الأجهزة المستعملة
بيشـــــر	جهاز محلل فولطاأمبيرومتري VOLTALAP
مسخن حراري منتظم السطح	جهاز الأشعة فوق البنفسجية UV
فرن كهربائي	جهاز الأشعة تحت الحمراء IR
جهاز رقمي متعدد Digital Multimeter	جهاز الأشعة السينية DRX

2.III طـــرق العمـــــل:

1.2.III الـــطريقـــة الكـــيمـــيائـــية:

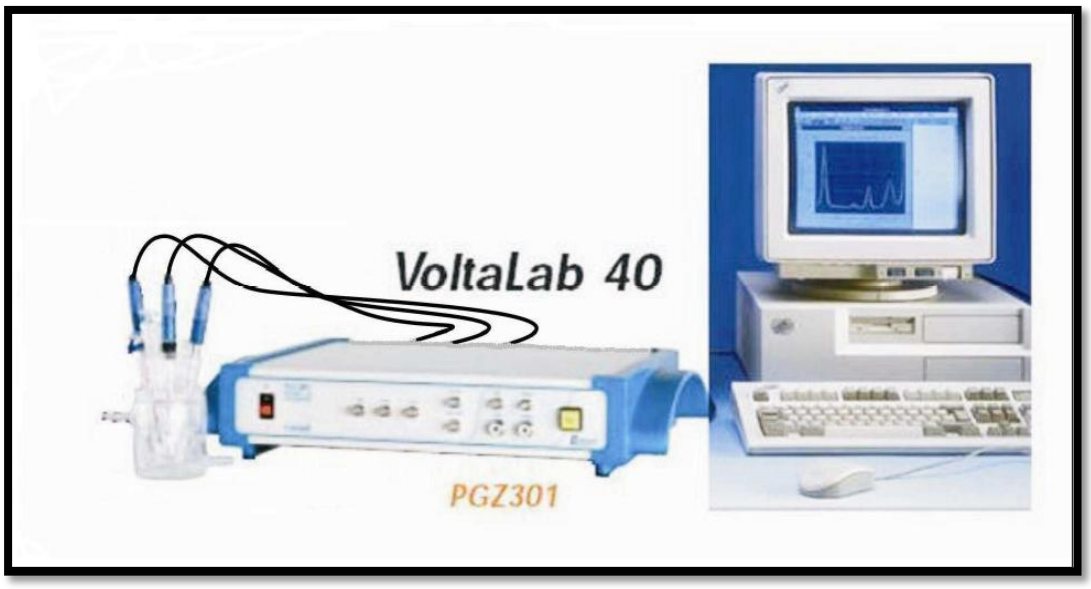
تمت هذه الدراسة عن طريق غمس صفيحة زجاج موصل ITO في مذيب مع وجود كتلة من المشتق N- فيروسينيل ميثيل أنيلين، حيث استخدمنا في عملنا المذيبان الأسيتون (C_3H_6O) والايثانول (C_2H_6O) و بواسطة جهاز المسخن الحراري منتظم السطح نقوم بتسخين التجربة عند درجة حرارة اقل من درجة تبخر المذيب مع تغيير شروط العمل في كل مرة والمتمثلة في "كمية المادة و مدة الغمس" و بعد ذلك نقوم بوضع العينة في فرن التجفيف كهربائي لتجفيفها حيث تكون درجة حرارته ما بين 60°C - 70°C و الجدول الموضح في الشكل(3.III) يبن العينات المدروسة مع تغيير شروط العمل لكل عينة.

الجدول(3.III): العينات المدروسة مع تغيير شروط العمل لكل عينة.

شروط العمل / العينات	المذيب وحجمه (ml)	تركيز المشتق N-فيروسينيل ميثيل أنيلين(mol/l)	درجة الحرارة(°C)	مدة الغمس	مدة التجفيف
العينة 1	10 من أسيتون	$1.07.10^{-3}$	درجة حرارة الغرفة	إلى أن تبخر المذيب (ساعتين ونصف)	ساعة
العينة 2	10 من ايثانول	2.10^{-3}	50	3ساعات	ساعة
العينة 3	5 من أسيتون	2.10^{-3}	40	3ساعات (2ساعات بتغطية و1ساعة بدون تغطية)	ساعة ونصف

2.2.III الــطريقــة الكهـروكيــميـائــية:

أنجز هذا العمل بمخبر ترقية و التكنولوجيا الموارد الصحراوية(VTRS) بجامعة حمه لخضر بالوادي، و قد أجريت الدراسة الكهروكيميائية باستعمال طريقة الفوطاأمبيرومتري الحلقي (مسرى ثابت) بواسطة جهاز (VOLTALAP 40 230 V) (PGZ 301 POTENTIOSTAT TYPE) حيث تمت معالجة المعطيات بواسطة برنامج VoltaMaster4[1].



الشكل(1.III): تركيب تجريبي يوضح المكونات الأساسية لجهاز(PGZ301,VOLTALAP40).

1.2.2.III المذيب المستعمل في الدراسة الكهروكيميائية:

يجب أن يتوفر في المذيب مجموعة من الخصائص نذكر منها:

- خامل كهروكيميائيا في المجال المدروس.
- يذيب الملح والمادة المدروسة.
- يذيب المواد النشطة كهربائيا.
- قليل أو عديم التطاير[1].

وفي عملنا استعملنا أسيتونتريل(N_3H_2C) كمذيب عضوي للمركب N- فيروسينيل ميثيل أنيلين.

2.2.2.III الكهروليت المساعد المستعمل في الدراسة الكهروكيميائية:

من أجل الحصول على وسط ناقل للكهرباء، نضيف أملاح خاصة حيث يمنع أكسدة شواردها السالبة و إرجاع شواردها الموجبة في المجال المدروس، حيث استعملنا رباعي بوتيل أمونيوم

فليوروبورات($C_{16}H_{36}BF_4N$) بتركيز 10^{-1} M كمادة كهروليتية، أما اختيار الكهروليت المساعد يعتمد على مجموعة من الخصائص و هي:

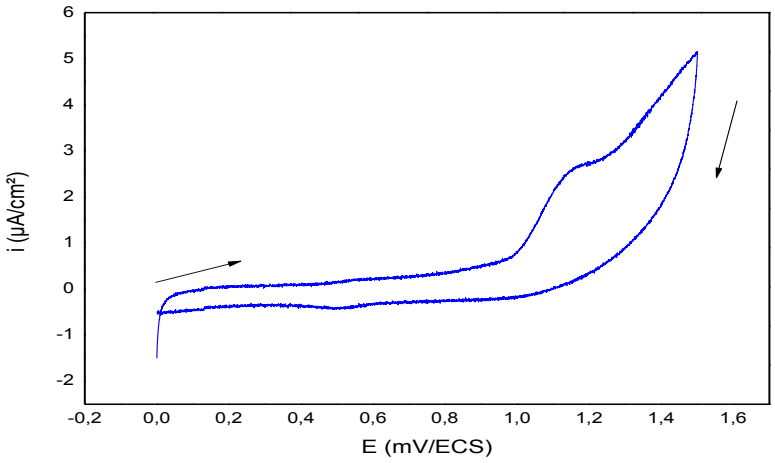
- يجب أن يكون تركيزه أكبر بـ 50 إلى 100 مرة من تركيز المواد الكهروفعالة المدروسة.
- الذوبانية الجيدة في المذيبات المدروسة.
- مجال الكهروفاعلية للكهروليت المساعد يجب أن يكون واسعا بقدر الإمكان[1].

3.2.2.III دراسة السلوك الكهروكيميائي مع الوسط العضوي:

قبل مباشرة الدراسة لتحضير قطب معدل ITO / الاميد الفيروسيني N-فيروسينيل ميثيل أنيلين، قمنا بتحديد مجال كهروفعالية الكهروليت المساعد مع المذيب (12مل من أسيتونتريل(N_3H_2C) مع وجود 0.15 غرام من رباعي بوتيل أمونيوم فليوروبورات ($C_{16}H_{36}BF_4N$) الذي يعتبر كهروليت مساعد مما يجعل الوسط ناقل للكهرباء) مع تغيير طبيعة المسرى (زجاج موصل ITO، الكربون الزجاجي، البلاتين)، أما المسرى المرجعي فهو عبارة عن مسرى الكالوميل المشبع (ECS)، ومسرى المساعد المكون من البلاتين.

1.3.2.2.III على قطب الكربون الزجاجي:

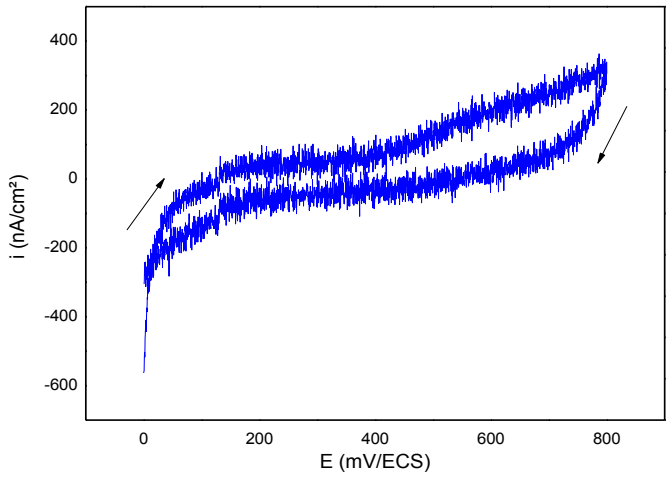
درس المنحنى الفولطاأمبيرومتري في مجال محصور بين مجال من 0 إلى 1500 mV/ECS كأكبر مجال اخترناه وبسرعة مسح مساوية لـ 30 mV/s، حيث نلاحظ من المنحنيات الفولطاأمبيرومترية الحلقية المتحصل عليها على أن قيمة شدة التيار العظمى المصعدية من الرتبة 2.7 $\mu A/cm^2$ في كمون قدره 1200 mV/ECS و المهبطية تقدر بـ -0.5 $\mu A/cm^2$ في كمون 0 mV/ECS، هذه القيم تدل على وجود عناصر فعالة كهربائيا كما هو موضح في الشكل.



الشكل(2.III): منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي للكهروليت المساعد المسجل في المجال من 0 إلى 1500 mV/ECS بسرعة مسح 30 mV/s في عدم وجود المادة.

2.3.2.2.III على قطب البلاتين:

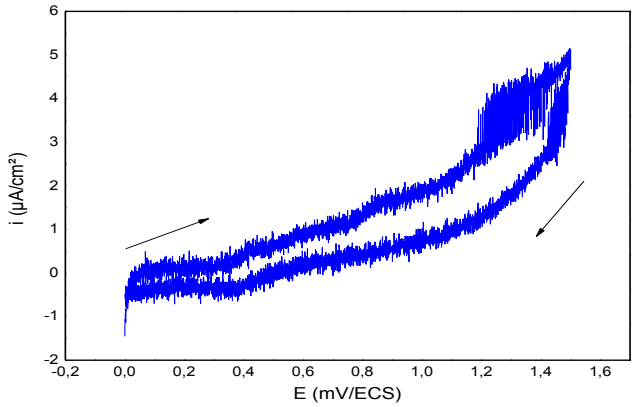
درس المنحنى الفولطاأمبيرومتري في مجال محصور بين من 0 إلى 800 mV/ECS وبسرعة مسح مساوية لـ 30 mV/s، حيث قدرت قيمة شدة التيار العظمى المصعدي 325.7 nA/ cm^2 في كمون قدره 800 mV/ECS أما المهبطي قدرت بـ -272.9 nA/cm^2 في كمون 0 mV/ECS.



الشكل(3.III): منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي للكهروليت المساعد المسجل من المجال من 0 إلى 800 mV/ECS بسرعة مسح 30 mV/s في عدم وجود المادة.

3.3.2.2.III على قطب الزجاج الموصلITO:

درس المنحنى الفولطاأمبيرومتري في مجال محصور بين من 0 إلى 1500 mV/ECS وبسرعة مسح مساوية لـ 30 mV/s، حيث قدرت قيمة شدة التيار العظمى المصعدي 4.4 $\mu A/ cm^2$ في كمون قدره 1400 mV/ECS أما المهبطي قدرت بـ -0.5 $\mu A/cm^2$ في كمون 0mV/ECS.



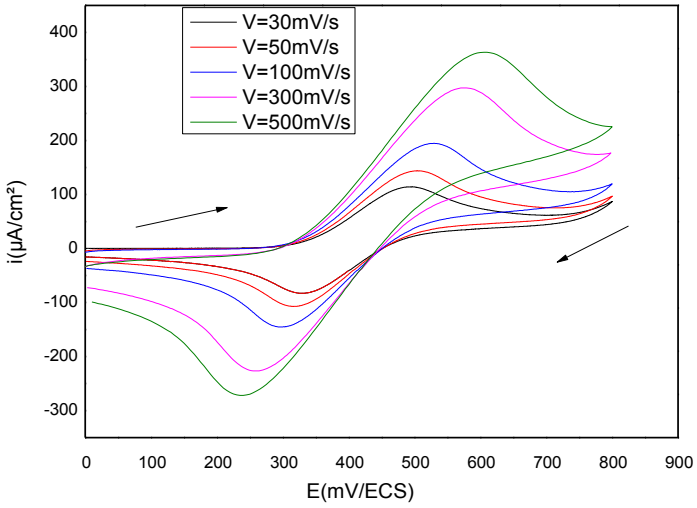
الشكل(4.III): منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي للكهروليت المساعد المسجل من المجال من 0 إلى 1500 mV/ECS بسرعة مسح 30 mV/s عدم وجود المادة.

نلاحظ أن المجال الأمثل للدراسة والذي لا يظهر وجود أي عناصر فعالة محصور بين 0 إلى 800 mV/ECS، إذ يعتبر هذا الأخير مجال عملنا فوق مسرى العمل زجاج موصل ITO.

4.2.2.III السلوك الكهروكيميائي لـ N- فيروسينيل ميثيل أنيلين:

قبل المباشرة في العمل لتحضير القطب درسنا السلوك الكهروكيميائي للمركب المشتق N- فيروسينيل ميثيل أنيلين عند تركيز $(0.0035g)10^{-3}$ M بواسطة طريقة الفولطاأمبيرومتري الحلقي في وسط عضوي و المتمثل في 12مل من أسيتونتريل(N_3H_2C) مع وجود 0.15 غرام من رباعي بوتيل أمونيوم فليوروبورات ($C_{16}H_{36}BF_4N$) بتركيز 10^{-1} M والذي هو عبارة عن كهروليت مساعد، الدراسة تمت فوق مسرى زجاج موصل ITO أما المسرى المرجعي فهو عبارة عن مسرى الكالومال المشبع (ECS)، ومسرى المساعد المكون من البلاتين ، حيث أجريت في مجال فرق كمون المحصورة من 0 إلى 800 mV/ECS عند سرعات مسح مختلفة

(30،50،100،300،500 mV/s)، حيث نلاحظ ظهور نتوئتين المصعدية والمهبطية توافقان نتوء الأكسدة ونتوء الارجاع للثنائي Fe^{+2} / Fe^{+3}.



الشكل(5.III): منحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقية للمشتق N- فيروسينيل ميثيل أنيلين المسجلة من 0 إلى 800mV/ECS عند سرعات مسح مختلفة (30،50،100،300،500mV/s) على مسرى زجاج موصل ITO.

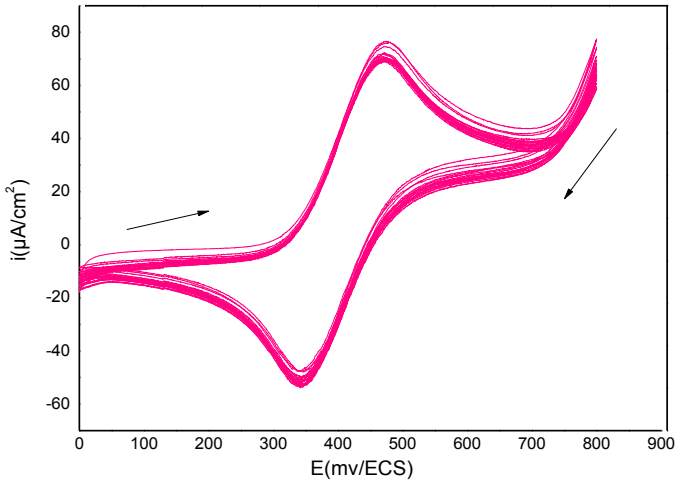
نلاحظ من الشكل العام للمنحنيات الفولطاأمبيرومترية الحلقية أنها حافظت على شكلها الهندسي و أن شدة التيار للنتوء تتناقص بتناقص سرعة المسح مع المحافظة على عكوسية النظام، كما أن الجدول التالي يلخص قيم النتوئتين المصعدية والمهبطية انطلاقا من المنحنيات الفولطاأمبيرومتري الحلقي.

الجدول(4.III): قيم النتوئتين المصعدية والمهبطية عند سرعات المسح المختلفة.

I_{pc} (µA/cm²)	I_{pa} (µA/cm²)	E_{pc} (mV)	E_{pa} (mV)	سرعة المسح (mV/s)
-82.06	112.9	329.8	491.5	30
-106.8	142.7	317.8	500	50
-146	191.6	300.02	528	100
-227.4	297.7	259	576.7	300
-269.9	360.8	236.5	606	500

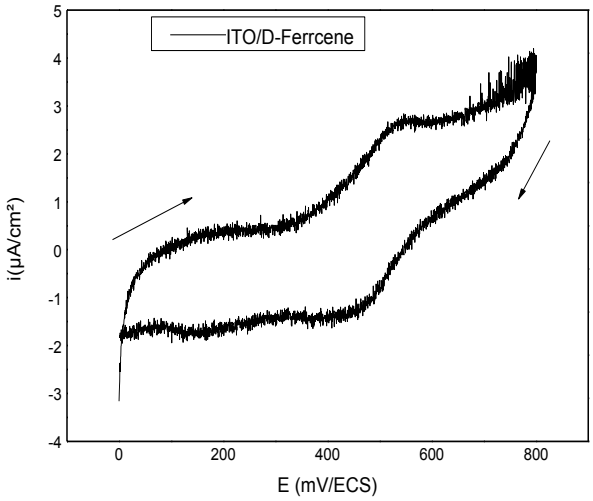
5.2.2.III تحضير قطب معدل زجاج موصل ITO / المشتق N- فيروسينيل ميثيل أنيلين:

تم تحضير قطب معدل زجاج موصل ITO / المشتق N- فيروسينيل ميثيل أنيلين باستعمال الترسيب الكهربائي على قطب الزجاج الموصل ITO عند تركيز 10^{-3} M بإجراء عملية مسح متتابعة 20 حلقة على مجال من 0 إلى 800 mV/ECS بسرعة مسح 10 mV/s في الأخير تحصلنا على المنحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي الموضح في الشكل(6.III).



الشكل(6.III): منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي للمشتق N- فيروسينيل ميثيل أنيلين المسجلة من 0 إلى 800mV/ECS عند سرعة 10 mV/s بدلالة عدد مسح متتابعة 20 حلقة.

للتأكد من أننا تحصلنا على طبقة فوق صفيحة ITO قمنا بوضع صفيحة الزجاج الموصل ITO في محلول المذيب العضوي لوحده، حيث نلاحظ ظهور نتوء المصعدي عند قيمة شدة التيار العظمى 2.66 µA/cm² في كمون قدره 542.1 mV/ECS أما النتوء المهبطي قدرت بـ -1.25 µA/cm² في كمون 460.1 mV/ECS كما هو موضح في الشكل (6.III) هذه القيم تدل على وجود مواد قيم فعالة والمتمثلة في المشتق N- فيروسينيل ميثيل أنيلين المترسبة على صفيحة الزجاج الموصل ITO.



الشكل(7.III): منحنى الفولطاأمبيرومتري الحلقي المسجلة من 0 إلى 800mV/ECS عند سرعة 30 mV/s بعد عملية التوضع الكهروكيميائية.

3.III تقنــيات تحاليل المستعملة في الدراسة:

1.3.III جهاز الأشعة فوق البنفسجية UV:

اشتملت القياسات البصرية على قياس النفاذية (Transmittance)، لمدى الأطوال الموجية (350-900nm) و ذلك باستعمال الجهاز (UV-Visible 1800 Spectrophotometer) الموجود في جامعة الوادي بمخبر VTRS كما هو موضح في الشكل (8.III)، إذ تم وضع قاعدة زجاجية نظيفة من الزجاج العادي في كل من شباك المرجع وشباك المصدر وثبتت القاعدتان تثبيتا جيدا في مكانهما ومن ثم نصفر الجهاز قبل البدء بقراءة النفاذية، ومن ثم نقوم بدراسة العينات.

الشكل(8.III): جهاز الأشعة فوق البنفسجية في المجال المرئي الموجود في مخبرVTRS.

2.3.III جهاز الأشعة تحت الحمراء(FTIR):

تم تحديد أطياف النفاذية بدلالة العدد الموجي للأقطاب المعدلة زجاج موصل ITO / المشتق N- فيروسينيل ميثيل أنيلين باستعمال جهاز من نوع (IR Affinity-1-) الموجود في جامعة الوادي بمخبر VTRS كما هو موضح في الشكل (9.III)، و هذه الفحوصات أجريت ضمن درجة حرارة الغرفة.

الشكل (9.III): جهاز الأشعة تحت الحمراء الموجود في مخبر VTRS.

3.3.III جهاز انعراج الأشعة السينية:

لأجل تشخيص طبيعة ونوع الأقطاب المعدلة تم استعمال جهاز حيود الأشعة السينية كما هو موضح في الشكل (10.III) هذا الجهاز له القدرة على التعرف على تركيب المواد البلورية وإعطاء الخاصية البنيوية للأقطاب المحضرة .

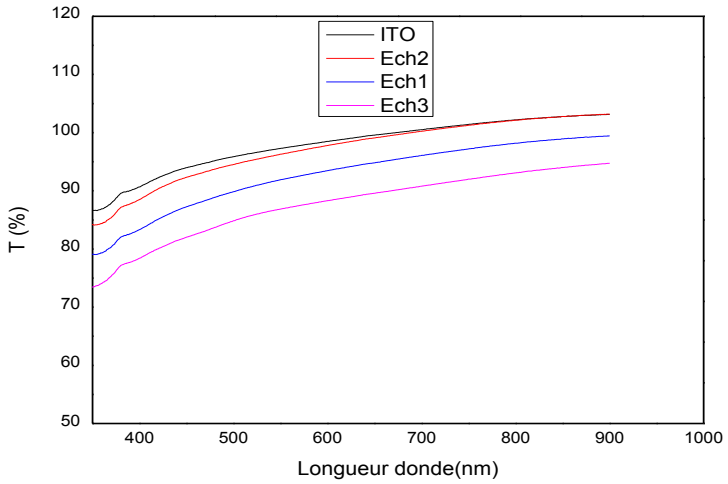
الشكل(10.III): جهاز انعراج الأشعة السينية.

4.III تحليل النتائـــــج ومناقــشتها:

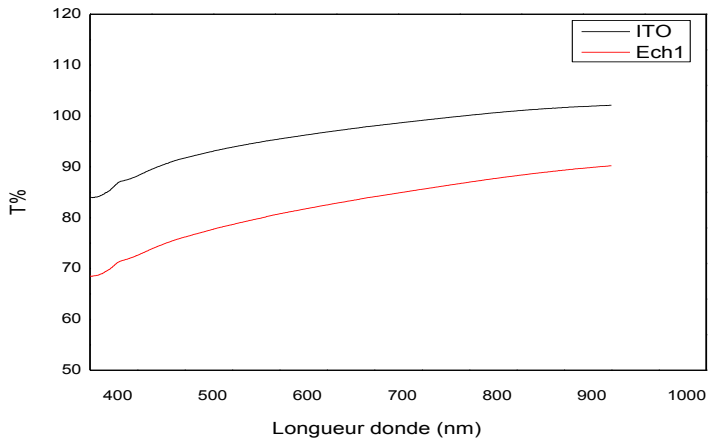
بعد تحليل النتائج لكل من الأجهزة الأشعة فوق البنفسجية و الأشعة تحت الحمراء و انعراج الأشعة السينية أظهرت نتائج الدراسات الضوئية و البنيوية للعينات المحضرة ما يلي.

1.4.III دراسة الخصائص الضوئية:

تحصلنا على منحنيات النفاذية للعينات المدروسة بالطريقة الكيميائية والطريقة الكهروكيميائية ضمن مجال الأطوال الموجية (350 -900 nm) كما هو موضح في الشكلين (11.III) (12.III).



الشكل(11.III): طيف النفاذية للأقطاب المعدلة المحضرة بالطريقة كيميائية بدلالة الطول الموجي.

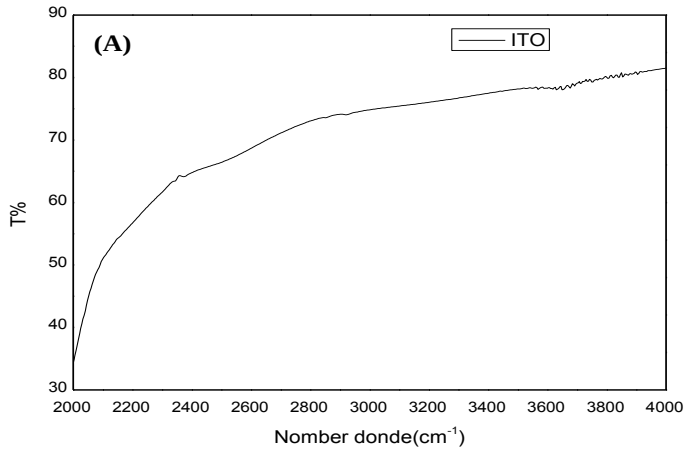


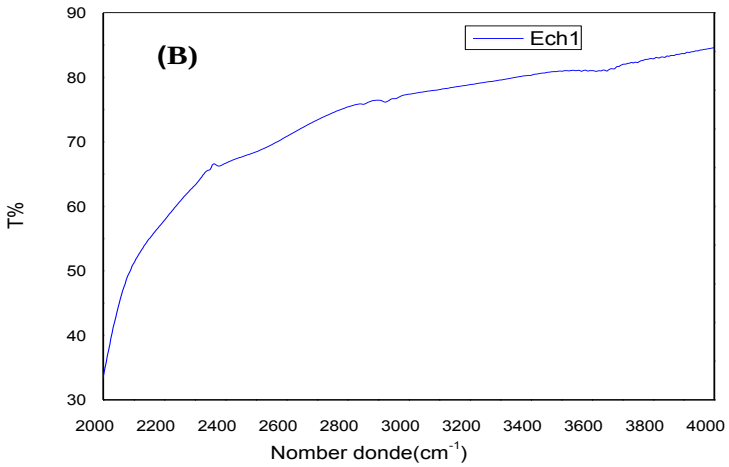
الشكل (12.III): طيف النفاذية للأقطاب المعدلة المحضرة بالطريقة كهروكيميائية بدلالة الطول الموجي.

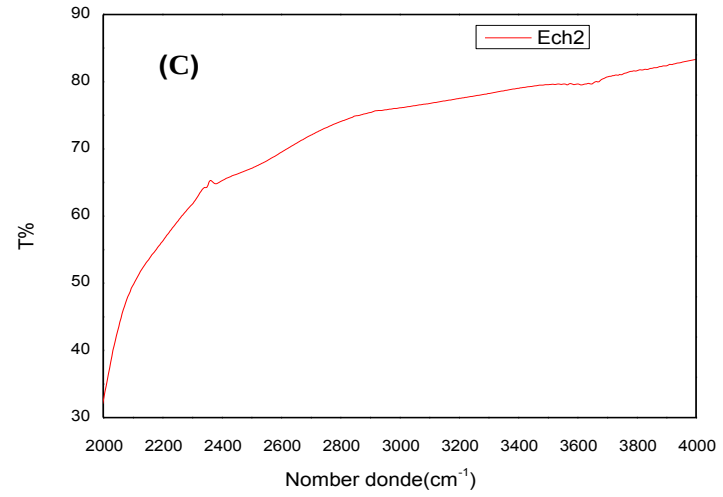
يوضح المنحنى المتحصل عليه بواسطة الأشعة فوق البنفسجية طيف النفاذية للاقطاب المعدلة بدلالة الطول الموجي لكل من الطريقة الكيميائية و الكهروكيميائية ، إذ يتبين من خلال الشكل أن النفاذية لكل من العينات متناقصة مقارنة مع نفاذية زجاج الموصل ITO، حيث كلما زاد ترسيب المشتق N- فيروسينيل ميثيل أنيلين نقصت قيمة النفاذية، إذ أخذت قيمة النفاذية الأعظمية للزجاج الموصل ITO النسبة 86.7874%، أما بالنسبة للعينات بالطريقة الكيميائية 3،2،1 فقد كانت قيم النفاذية 84.3723%، 78.9806%، 73.5607% على الترتيب، أما بالنسبة للطريقة الكهروكيمائية فان قيمة النفاذية كانت 68.478%.

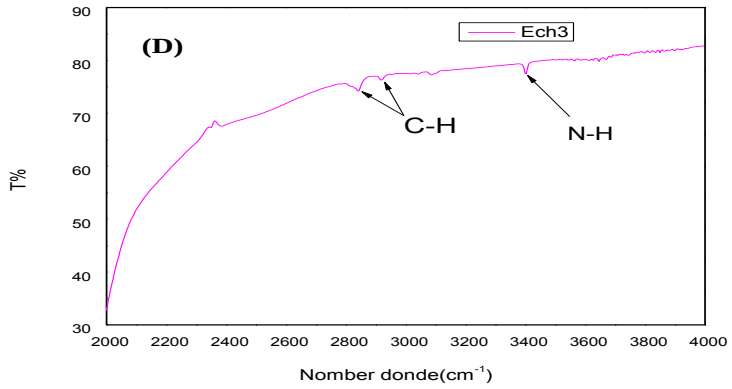
2.4.III دراسة المجموعات الوظيفية:

أعطت مطيافية الأشعة تحت الحمراء المنحنيات الموضحة في الشكلين (13.III) (14.III) في المجال ($4000 - 2000\,cm^{-1}$) لتحديد المجموعات الوظيفية للعينات المحضرة بالطريقتين.



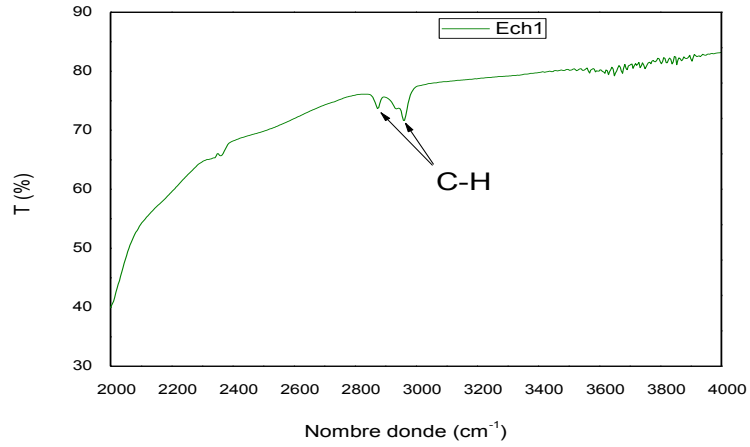






الشكل(13.III): طيف الأشعة تحت الحمراء للأقطاب المعدلة المحضرة بالطريقة الكيميائية

(A)- ITO، **(B)**- العينة (1)، **(C)**- العينة (2)، **(D)**- العينة (3).



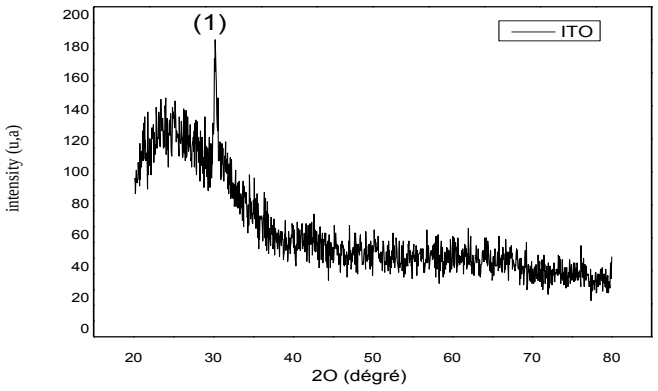
الشكل(14.III): طيف الأشعة تحت الحمراء للأقطاب المعدلة المحضرة بالطريقة الكهروكيميائية.

بمقارنة منحنيات الأشعة تحت الحمراء المتعلقة بالعينات المدروسة نلاحظ عدم وجود أي نتوءات للمنحنيات خاصة لكل من العينة ITO في المجال ($2000\text{-}4000 cm^{-1}$) وكذلك بالنسبة للعينتين (1) و (2) المحضرة بالطريقة الكيميائية بينما لاحظنا ظهور نتوءات خاصة بالمجموعات الوظيفية في كل من العينة (3) المحضرة بالطريقة الكيميائية و العينة المحضرة بالطريقة الكهروكيميائية ظهور مجموعة (C-H) عند ($3000\text{-}3100 cm^{-1}$) كما ظهرت المجموعة الوظيفية (N-H) في العينة (3) المحضرة بالطريقة الثانية عند ($3400\text{-}3500 cm^{-1}$).

نستنتج من خلال النتائج السابقة تشكل طبقة رقيقة من المشتق الفيروسيني على الزجاج الموصل ITO في كل من العينتين الأخيرتين، ومن أجل تاكيد هذه النتائج إرتأينا إستعمال طريقة الأشعة السينية DRX.

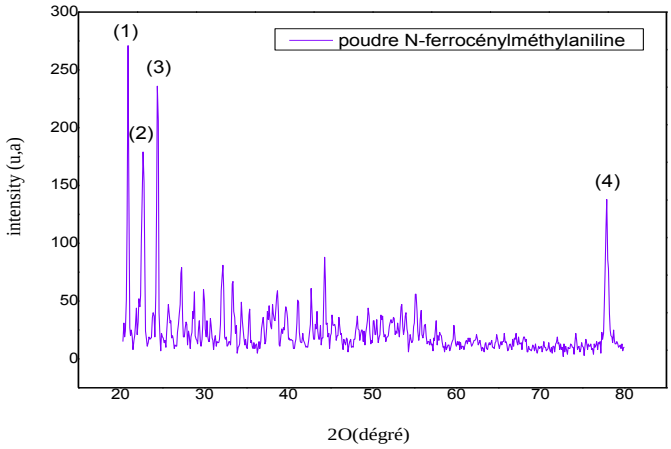
2.4.III دراسة الخصائص البنيوية:

أظهرت نتائج قياسات حيود الأشعة السينية (DRX) لكل من العينة المرجعية ITO و العينة (3) المحضرة بالطريقة الكيميائية أن الطبقة المتشكلة منتظمة و تنمو بإتجاه بلوري واحد و ذلك بمقارنة مخطط الانعراج للعينة مع مخططات انعراج الأشعة السينية للITO و مسحوق مشتق N- فيروسينيل ميثيل أنيلين، إذ يبين مخطط الأشعة السينية (DRX) لل ITO ظهور قمة (1) عند $2\theta = 30.2497°$ ، كما هو موضح في الشكل (15.III).



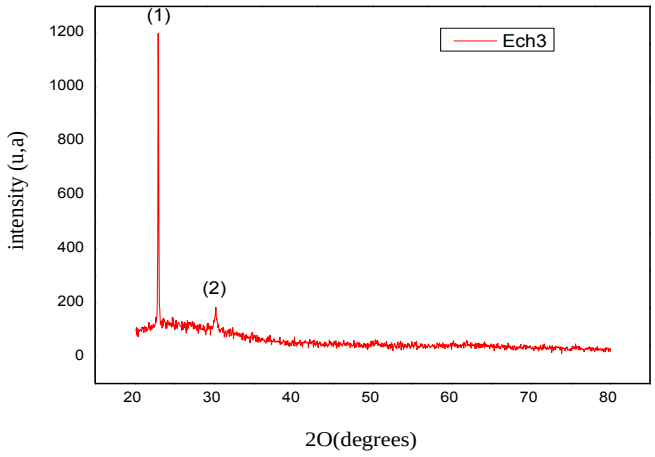
الشكل (15.III): مخطط انعراج الأشعة السينية للزجاج الموصل ITO.

في حين تم تسجيل مخطط الموضح في الشكل (16.III) الذي يمثل الانعراج الأشعة السينية لمسحوق مشتق N-فيروسينيل ميثيل أنيلين ظهور عدة قمم من أبرزها (1)، (2)، (3)، (4) عند $2\theta=20.8998°$،$2\theta=22.7002°$، $2\theta=24.3997°$، $2\theta=77.8997°$ على الترتيب.



الشكل (16.III): مخطط الانعراج الأشعة السينية لمسحوق مشتق N-فيروسينيل ميثيل أنيلين.

و بمقارنة النتائج المخططات السابقة الموضحة في الشكلين (15.III) (16.III) مع مخطط إنعراج الأشعة السينية للقطب المحضرة بالطريقة الكيميائية ITO / المشتق N- فيروسينيل ميثيل أنيلين و الموضح في الشكل (17.III) حيث أظهرت قمتين، القمة الأولى (1) عند حيود $2\theta=22.95°$ و القمة الثانية (2) عند حيود $2\theta=30.1997°$ حيث تتوافق القمة الأولى (1) مع القمة (2) من مخطط انعراج الأشعة السينية لمسحوق المشتق N- فيروسينيل ميثيل أنيلين و القمة الثانية (2) تتوافق مع القمة (1) من مخطط انعراج الأشعة السينية للزجاج الموصل ITO مما يؤكد تشكل طبقة رقيقة منتظمة للمشتق الفيروسيني على الزجاج الموصل ITO.



الشكل (17.III): مخطط إنعراج الأشعة السينية للقطب المحضرة.

المراجـــــــــــــــع

[1]. زيدان محمـد، تصنيع و دراسة كهروكيميائية بعض النتريلات الفيروسينية، مذكرة تخرج لنيل شهادة الماجستير، جامعة قاصدي مرباح- ورقلة، 2009.

خاتمة عامة

خـاتـمـة عـامـة

كان الهدف من خلال هذه الدراسة تحضير قطب معدل "زجاج موصلITO/مشتقات الفيروسان "، حيث تم وبنجاح ترسيب طبقات رقيقة من المشتق N-فيروسينيل ميثيل أنيلين بطريقتين كهروكيميائية باستعمال الفولطاأمبيرومتري الحلقي وكيميائية باستعمال الغمس وهذا حسب النتائج المتحصل عليها.

حيث أظهرت نتائج الدراسة الضوئية باستعمال جهاز الأشعة فوق البنفسجية تراجع النفاذية مع تشكل الطبقة المترسبة، حيث تراوحت النفاذية بين 68.478% و 84.3723%.

بينما أظهرت أطياف الأشعة تحت الحمراء وجود مجموعات وظيفية تعود للمشتق الفيروسيني المترسب خاصة المجموعة الوظيفية (C-H) عند ($3000\text{-}3100 cm^{-1}$) كما ظهرت المجموعة الوظيفية (N-H) عند ($3400\text{-}3500\ cm^{-1}$).

ومن أجل التحقق من الطبقة المتشكلة استعنا بدراسة بلورية حيث أظهرت منحنيات الأشعة السينية لكل من العينة المدروسة وعينة الزجاج ITO أن الطبقة المتشكلة منتظمة وتنمو باتجاه بلوري واحد .

كما بينت النتائج المتحصل عليها أنه بالإمكان تحضير قطب معدل وترسيب المشتق الفيروسيني باستعمال التقنيات الكهروكيميائية كما وضحته طريقة الفولطاأمبيرومتري الحلقي بعد إجراء عدة حلقات أكسدة و إرجاع على القطب " الزجاج الموصل ITO ".

ملخص

قمنا خلال عملنا هذا من تحضير قطب معدل "زجاج موصل ITO أكسيد الانديوم المطعم بالقصدير / المشتق الفيروسيني N- فيروسينيل ميثيل أنيلين " انطلاقا من طريقتين كيميائية و كهروكيميائية،استعملنا للترسيب الكهروكيميائي طريقة الفولطاميتري الحلقي بينما للترسيب الكيميائي استعملنا طريقة الغمس.

من اجل التحقق من الطبقة المترسبة في كلا الطريقتين تمت دراسة الخصائص البنيوية والبصرية للأغشية باستعمال الأشعة فوق البنفسجية، الأشعة تحت الحمراء و الأشعة السينية.

بينت قياسات الأشعة المرئية والفوق بنفسجية أن النفاذية الضوئية تتناقص بزيادة الأغشية المتشكلة بينما أوضحت أطياف الأشعة تحت الحمراء ظهور مجموعات وظيفية خاصة بالمشتق الفيروسيني وأكدت الأشعة السنية تشكل الأغشية في اتجاه أحادي التبلور.

الكلمات المفتاحية: القطب المعدل ، زجاج موصلITO ،مشتق فيروسيني، الأشعة السينية، الأشعة البنفسجية، الأشعة الحمراء.

Résumé

Dans ce travail, nous avons préparé une électrode modifié "verre ITO/ le dérivé ferrocénique N-ferrocényle méthylaniline" à partir de deux méthodes chimiques et électrochimiques. pour le dépôt électrochimique nous avons utilisé la méthode de voltammétrie cyclique et l'immersion pour la méthode chimique.

Afin de vérifier la couche de dépôt dans les deux méthodes, les propriétés structurelles et optiques des couches ont été étudiées en utilisant Uv visible, infrarouges et rayons X.

Les mesures du Uv visible ont montré que la transmission diminuait lorsque les couches formées augmentent tandis que les spectres infrarouges ont montré l'apparition des groupes fonctionnels de la dérivé étudiée et d'autre part la diffraction des rayons X confirme la formation des couche dans une direction monocristalline.

Mots clés: électrode modifié, verre ITO, dérivé ferrocénique, Uv visible, infrarouges, rayons X.