الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الكيمياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال : علوم المادة

تخصص: كيمياء عضوية

من إعداد الطالب:

حريز بالقاسم عيسى

الموضوع

Elaboration et caractérisation d'une électrode modifiée ITO/ZnO par voie électrochimique

نوقشت يوم:2018/06/10 أمام اللجنة المكونة من:

نموسة يحي التجاني	أستاذ مساعد (أ)	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	رئيس
احمادي رضا	أستاذ محاضر (أ)	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	مؤطر
شعيبة ناصر	أستاذ مساعد (أ)	جامعة الشهيد حمه لخضر – الوادي	مساعد مؤطر
كراسع عائشة	أستاذ محاضر (ب)	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	مناقش
بوشقرة سماح	أستاذ محاضر (ب)	جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي	مناقش

السنة الجامعية:2018/2017

شكروعرفان

الحمد لله عز و جل حمدا طيبا مباركا فيه ملأ السموات و الأرض و ما بينهما على النعمة العظيمة و على توفيقه لإنجاز هذا العمل المتواضع راجين من المولى عز و جل التوفيق و السداد و النجاح لمن طرق يوما بابا يطلب فيه علما لينيربه الأمة.

عملا بقوله صلى الله عليه وسلم "من لا يشكر الناس لا يشكر الله" فإني أتقدم بأسمى عبارة الشكر و العرفان لأهل الفضل الذين قدموا لي يد المساعدة لإنجاز هذا العمل المتواضع ، ،أخص بالذكر الأستاذ **إحمادي رضا** على قبوله الإشراف على هذا و متابعته و نصحه فجزاه الله خير الجزاء على ما قام به من جهود.

كما يطيب أن أتقدم بجزيل الشكر و العرفان للأستاذ **شعيبة ناصر** على العمل و الجهد الذي قام في سبيل إنجاز هذا العمل الذي بذل من وقته وتحمل أعباء هذا العمل بالتوجيه و المتابعة والنصح لي فجزاه الله خير الجزاء على ما قام به من جهود مباركة.

و أتقدم بالشكر الجزيل لكـامل أعضاء لجنة المناقشة على قبولهم مناقشة هذا العمل

كما لا يفوتني في هذا المقام أن أشكر أعضاء مخبر تثمين و تكنولوجيا الموارد الصحراوية (VTRS) و أخص بالذكر **علي طلبية** على مساعدته .

و أتقدم بالشكر الجزيل للأستاذ **محبوب محمد الصادق** على القيام بالتحليل الأشعة السينية.

الإهداء.....

أهدي هذا العمل المتواضع....

إلى الوالدين الكريمين.....

إلى إخواني و أخواتي.....

إلى كل الأقارب.....

عيسى.....

فهرس المحتويات

قائمة الأشكال I

قائمة الجداول VI

قائمة الرموز V

العنوان **الصفحة**

مقدمة عامة 1

الفصل الأول: عموميات

I-1-عموميات حول أشباه النواقل..... 4

I-2- الأكاسيد الناقلة الشفافة..... 5

I-3 أكسيد الإنديوم المطعم بالقصديرITO..... 5

I-4- خصائص أكسيد الزنك ZnO..... 6

I-4-1- الخصائص البنيوية لـZnO..... 6

I-4-2- الخصائص الكهربائية لـZnO..... 6

I-4-3- الخصائص الضوئية لـZnO..... 7

I-4-4- الخصائص الكهروميكانيكية لـZnO..... 8

I-4-5- الخصائص الكيميائية والتحفيزية لـZnO 8

I-5- طرق تحضير أكسيد الزنكZnO 8

I-6- تطبيقات أكسيد الزنك ZnO..... 10

I-6-1- الخلايا الشمسية..... 10

I-6-2- مولدات كهربائية..... 10

I-6-3- صمام الثنائي الباعث للضوءLED 11

I-6-4- المستشعر الكيميائي و الكاشف الميكانيكي..... 11

I-6-5- الزجاج الذكي و طلاء بطبقات مضادة للأشعة فوق البنفسجية..... 11

I-7- آلية تشكل الطبقات الرقيقة..... 12

I-7-1- مرحلة توضع الذرات..... 12

I-7-2- مرحلة الالتحام..... 13
I-7-3-مرحلة النمو..... 13
I-8- عموميات حول الفيروسان..... 14
I-8-1- مقدمة..... 14
I-8-2- خصائص الفيروسان..... 15
I-8-2 -1- الخصائص الفيزيائية..... 15
I-8-2 -2- الخصائص الكهروكيميائية..... 15
I-8-3- تطبيقات الفيروسان..... 15
خـاتـمة..... 16

الفصل الثاني: الطرق الكهروكيميائية لتحضير القطب المعدل و توصيفه

II-1- الأدوات الكيميائية المستعملة..... 18
II-2- الخلية الكهروكيميائية المستعملة..... 18
II-3- الأقطاب..... 19
II-3-1- قطب المرجع(RE) 19
II-3-2- قطب المساعد(AE) 19
II-3-3- قطب العمل(WE) 20
II-4- تحضير قطب العمل..... 20
II-5- طرق التحضير الكهروكيميائية..... 20
II-5-1- الفولطامتري الحلقي(Cyclic Voltammetry) 20
II-5-2- الكرونوأمبيرومتري(Chronoamperometry) 21
II-6- تحضير القطب للتوصيف..... 22
II-7- طرق التوصيف..... 22
II-7-1- دراسة الخصائص البصرية..... 22
II-7-2- تشخيص المجموعات الوظيفية..... 23
II-7-3- دراسة الخصائص البنيوية..... 23

خـاتمة..... 25

الفصـل الثـالث: تحضير القطب المعدل ITO/ZnO و توصيفه

مقـدمة..... 27
III-1- تحضير المحاليل..... 27
III-2- دراسة إلكتروليتية..... 29
III-3- تحضير القطب المعدل ITO/ ZnO بالتوضع الكهروكيميائي..... 31
III-3-1- طريقة الفولطامتري الحلقي(CV) 31
III-3-1-1- مجالmV[-300-1250-]=E..... 31
III-3-1-2- مجالmV[-300-1500-]=E..... 32
III-3-1-3- مجالmV[-300-1500-]=E مع تغيير حجم المحلول(إضافة $ZnCl_2$) 33
III-3-1-4- محلول محضر بطريقة كهروإلكترولتية..... 35
III-3-2- طريقة الكرونوأمبيرومتري(CA) 37
III-3-2-1-محلول محضر بطريقة كيميائية..... 37
III-3-2-2-محلول محضر بطريقة كهروكيميائية..... 39
III -4- دراسة الخصائص الضوئية..... 40
III-5- دراسة المجموعات الوظيفية..... 42
III-6- دراسة الخصائص البنيوية..... 44
III-6-إختبار تطبيقي..... 47
III-6-1-إختبار لقطب محضر بطريقة الكرونوأمبيرومتري..... 47
III-6-1-1-محلول محضر بطريقة كيميائية..... 47
III-6-1-2-محلول محضر بطريقة كهروكيميائية..... 50
III-6-2-إختبار لقطب محضر بطريقة الفولطامتري الحلقي..... 52
III-6-3-تحضير القطب المعدل ITO/D.Fc باستعمال الفولطامتري الحلقي..... 54
خـاتـمة عـامة..... 58
قائمة المراجع..... 60

قائمة الأشكال

العنوان	الصفحة
الشكل(I-1):مخطط من نطاقات الطاقة في المواد الصلبة من المدارات الذرية للذرات المعزولة	4
الشكل (I-2): التركيب البلوري لأكسيد الزنك (a) Rocksalt، (b) blende Zinc و(c) wurtzite	6
الشكل(I-3): رسم تخطيطي لعرض فجوة أكسيد الزنك	7
الشكل(I-4): نفاذية فيلم أكسيد الزنك الصلب في درجات حرارة مختلفة	7
الشكل(I-5): مولد نانوي للتيار الكهربائي يعتمد على أسلاك النانوية لأكسيد الزنك	10
الشكل(I-6):صمام الثنائي الباعث للضوءLED	11
الشكل(I-7):شكل يوضح توضع الذرات على الركيزة كطبقة رقيقة (a) تدفق الذرات على الركيزة (b) توضع الذرات على الركيزة	12
الشكل(I-8): شكل يوضح مرحلة الالتحام	13
الشكل(I-9): نمو الطبقة الرقيقة (a) مرحلة ما بعد الالتحام (b) نمو الطبقة الرقيقة	13
الشكل(I-10): تفاعلPauson و Kealy	14
الشكل(I-11): صيغة الفيروسان المقترحة من قبل Wilkinson	14
الشكل(I-12): تفاعل أكسدة الفيروسان	15
الشكل(II-1):صورة لجهاز Voltalab PGZ301 و لواحقه مأخوذة من مخبر VTRS	18
الشكل(II-3): خلية كهروكيميائية مكونة من ثلاث أقطاب	18
الشكل(II-4): قطب المرجع كالومال المشبع	19
الشكل(II-5): قطب البلاتين(المساعد)	19
الشكل(II-6): قطب العمل ITO	20
الشكل(II-7): الشكل العام للمنحنى الفولطامتري الحلقي	21
الشكل(II-8): معادلة تبلور أكسيد الزنك	22
الشكل(II-9): انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية	24
الشكل(II-10): رسم تخططي لجهاز انعراج الأشعة السينية	25
الشكل(III-1): التحليل الكهروكيميائي للزنك باستخدام مولد تيار الكهربائي	28
الشكل(III-2): مشتق الفيروسان N-Ferrocenulmethylaninline (D.Fc)	29
الشكل(III-3):منحنى الفولطامتري الحلقي لدراسة محلول KCl على قطبITO في المجالmV[-300-1700]=E	29
الشكل(III-4):منحنى الفولطامتري الحلقي لدراسة محلول KCl على قطب ITO في المجال mV[-300-1500]=E	30
الشكل(III-5): منحنى الفولطامتري الحلقي لدراسة محلول KCl على قطب ITO في المجال mV[-300-1200]=E	30
الشكل(III-6): منحنى الفولطامتري الحلقي للترسيب الكهروكيميائي على قطب ITO،10حلقات	31
الشكل(III-7): منحنى الفولطامتري الحلقي، للترسيب الكهروكيميائي ZnOعلىITO	32
الشكل(III-8): منحنى الفولطامتري الحلقي للترسيب الكهروكيميائي ZnOعلىITO، 30حلقة	32
الشكل(III-9): منحنى فولطامتري حلقي (a) قبل 30حلقة (b) بعد 30حلقة	33
الشكل(III-10): منحنى فولطامتري حلقي للترسيب الكهروكيمائي ZnO على قطب ITO	33
الشكل(III-11): منحنى فولطامتري حلقي للترسيب الكهروكيمائي ZnO على قطب ITO	34

الشكل(III-12): منحنى فولطامتري حلقي للترسيب الكهروكيميائي ZnOعلىITO 10حلقات v=100mV/s	36
الشكل(III-13): منحنى فولطامتري حلقي E=[-800-1400]mV 20حلقة ، سرعة المسح v=100mV/s	36
الشكل(III-14): منحنى فولطامتري حلقي للترسيب الكهروكيميائي ZnOعلىITO 50حلقة، v=100mV/s	37
الشكل(III-15): منحنى فولطامتري حلقي للترسيب الكهروكيميائي ZnOعلىITO	37
الشكل(III-16):منحنى كرونوأمبيرومتري للترسيب الكهروكيميائي ZnOعلىITO -=E 900mV، 45 دقيقة	38
الشكل(III-17): منحنى فولطامتري حلقي (a) قبل كرونوأمبيرومتري (b) بعد كرونوأمبيرومتري في مجال E=[-300-1500]mV	38
الشكل(III-18): منحنى كرونوأمبيرومتري للترسيب ZnO على ITO ،E=-1000mV 10 دقائق	39
الشكل(III-19): أطياف النفاذية لطبقة ZnO وD.Fc/ZnO	40
الشكل(III-20): منحنى فجوة الطاقة إنطلاقا من منحنى النفاذية	41
الشكل(III-21): طيف الأشعة تحت الحمراء للقطب المعدلITO/ZnO/D.Fc	42
الشكل(III-22): طيف الأشعة تحت الحمراء للقطب المعدلITO/ZnO/D.Fc	43
الشكل(III-23): طيف الأشعة تحت الحمراء للقطب المعدلITO /D.Fc	44
الشكل(III-24): مخطط إنعراج الأشعة السينية على ITO	45
الشكل(III-25): مخطط إنعراج الأشعة السينية على ITO/ ZnO/D.Fc بالمقارنة مع زجاجITO	45
الشكل(III-26): مخطط إنعراج الأشعة السينية للقطب المعدل ITO/ ZnO/D.Fc	46
الشكل(III-27): مخطط إنعراج الأشعة السينية لقطب ITO/D.Fc	46
الشكل(III-28): منحنى فولطامتري حلقي للترسيب الكهروكيميائي مشتق الفيروسان على القطبITO/ZnO .	47
الشكل(III-29): منحنى فولطامتري حلقي للترسيب الكهروكيميائي لمشتق الفيروسان على القطبITO/ZnO	48
الشكل(III-30): تفاعل الأكسدة و الإرجاع للفيروسان	48
الشكل(III-31): منحنى فولطامتري حلقي للترسيب الكهروكيميائي مشتق الفيروسان على القطب ITO/ZnO، 10 حلقات	49
الشكل(III-32): منحنى فولطامتري حلقي (a) بعد 10 حلقات (a) قبل 10 حلقات	49
الشكل(III-33): منحنى فولطامتري حلقي لمحلول ملح/إيثانول مع القطب ITO/ ZnO/D.Fc	50
الشكل(III-34): منحنى فولطامتري حلقي للترسيب الكهروكيميائي مشتق الفيروسان على ITO/ZnO	50
الشكل(III-35): منحنى فولطامتري حلقي 30 حلقة للترسيب الكهروكيميائي للفيروسان على القطب ITO/ZnO	51
الشكل(III-36): منحنى فولطامتري حلقي (a) قبل 30 حلقة (b) بعد 30 حلقة	51
الشكل(III-37): منحنى فولطامتري حلقي لمحلول ملح/إيثانول للقطب المعدل ITO/ ZnO/D.Fc	52
الشكل(III-38): منحنى فولطامتري حلقي لقطب ITO/ZnO في محلول الفيروسان	52
الشكل(III-39): منحنى فولطامتري حلقي 5 حلقات لقطب ITO/ZnO	53

الشكل(III-40): منحنى فولطامتري حلقي في محلول ملح/إيثانول للقطب المعدل ITO/ ZnO/D.Fc	53
الشكل(III-41): منحنى فولطامتري حلقي لمحلول مشتق الفيروسان، قطب عمل ITO	54
الشكل(III-42): منحنى فولطامتري حلقي 30حلقة لمحلول مشتق الفيروسان، قطب عمل ITO	54
الشكل(III-43):منحنى فولطامتري حلقي (a) قبل 30 حلقة (b) حلقي بعد 30 حلقة	55
الشكل(III-44): منحنى فولطامتري حلقي لمحلول ملح/إيثانول مع القطب المعدل ITO/ ZnO/D.Fc	55
الشكل(III-45): منحنى فولطامتري الحلقي (a) قطبITO/ ZnO/D.Fc محضر بالفولطامتري الحلقي(b) قطبITO /D.Fc محضر بالفولطامتري الحلقي (c) قطب ITO/ ZnO/D.Fc محضر بطريقة الكرونوأمبيرومتري	56

قائمة الجداول

العنوان	الصفحة
الجدول(II-1) : يمثل الطول الموجي الأشعة السينية ضمن أطوال موجية مختلفة	23
الجدول(III-1): قمم التيار المهبطي بالنسبة للحجم	34
الجدول(III-2): متوسط قيم النفاذية لطبقات الرقيقة ZnO وFc/ZnO المحضر بإلكتروليتات و طرق مختلقة في المجال المرئي	40
الجدول(III-3): فجوة الطاقة E_g من خلال المنحنى	42
الجدول(III-4): قيم القمم المهبطية والمصعدية	48
الجدول (III-5) : يمثل قيم التيار المصعدي I_a و المهبطي I_c للأقطاب المعدلة ITO/ D.Fc وITO/ZnO/D.Fc في الملح و المذيب	56

قــائمة الرموز

TCOs	الأكاسيد الناقلة الشفافة
ITO	أكسيد الإنديوم المطعم بالقصدير
ZnO	أكسيد الزنك
E_g	طاقة الفجوة
BV	نطاق التكافؤ
BC	نطاق التوصيل
LED	صمام الثنائي الباعث للضوء
RE	قطب المرجع
AE	قطب المساعد
WE	قطب العمل
M	الكتلة المولية
m	كتلة المركب
Δm	الفرق في الكتلة
V	الحجم
ECS	قطب كالومال المشبع
ESH	قطب الهيدروجين القياسي
CV	الفولطامتري الحلقي
v	سرعة المسح
T	النفـاذية
λ	طول الموجة
θ	زاوية الانعراج
I	التيار
E	الجهد
D.Fc	مشتق الفيروسان

مقدمة عــامة

مقــدمة عـــامة

مَهد البحث العلمي والتنمية الصناعية الطريق لتصغيرالأجهزة مما أدى إلى ولادة علم و تكنولوجيا النانو. وقد أدى ذلك إلى تطوير المواد النانوية ومختلف تقنيات تحضيرهم.

تقنية النانو من أحدث العلوم التي تقوم بـدراسة الخواص المختلفة للمواد النانومترية أو النانوية ذات أهمية علمية وصناعية و خاصة تكنولوجيا أشباه النواقل التي تعتبر واحدة من أعظم اكتشافات القرن العشرين، نظرا لاستعمالها الواسع و ذلك راجع لخواصها المميزة التي جعلتها واحدة من أهم المواد ومن أهمها نذكر الأكاسيد الناقلة الشفافة التي تمتلك الخاصية الكهربائية و البصرية ما جعلها الدراسات الحالية تتركز عليها أكثر من غيرها و التي تستعمل في تصنيع الطبقات الرقيقة ، حيث قام الباحثون بتطبيقها في عدة مجالات من أبرزها: ألواح الطاقة الشمسية، حساسات الغاز،الكاشفات البيولوجية [1] ، تكمن أهمية هذه التكنولوجيا في صناعة الطبقات الرقيقة و قد شهد هذا المجال تقدما كبيرا على يد عدد كبير من العلماء من أبرزهم:

- سنة 1852 قام العالمان (Bunsen and Grove) بتحضير طبقة رقيقة معدنية بطريقة التفاعل الكيميائي.
- سنة 1857 تحصل (Faraday) على طبقة رقيقة التبخير الحراري
- سنة 1887 قام العالم(Kentt) بتحضير طبقة رقيقة باستخدام طريقة التبخير في الفراغ.

و في سنة 1984 تمكن (S. Major et al) من تحضير طبقة رقيقة من أكسيد الزنك المطعم بالإنديوم بطريقة رذاذ الانحلال الحراري [2]. وكثرة الأبحاث في هذا المجال خاصة حول أكسيد الزنك فقد إزدادت بإطراد نظرا للإكتشافات

توجد عدة طرق لتصنيع الطبقات الرقيقة تطورت خلال القرن الأخيرة كالترسيب الكيميائي للبخار و الترسيب الفيزيائي للبخار لكن لكونها ذات تكلفة كبيرة و تتطلب حرارة عالية لذلك اضطر العلماء بالبحث عن طرق جديد مثل طريقة الترسيب الكهروكيميائي.

الهدف من هذا العمل هو تحضير قطب معدل متعدد الاستعمالات اعتمادا على ترسيب أكسيد الزنك (ZnO) نظرا لإمتلاكه خصائص الميزة على أكسيد الإنديوم المطعم بالقصدير (In_2O_3:Sn) و ترسيب الفيروسان($(C_5H_5)_2Fe$) على القطب السابق بطريقة كهروكيميائية ودراسة خصائصه البنيوية و الضوئية.

و لتحقيق هدف الدراسة سيتم عرض هذا العمل في ثلاث فصول حيث في الفصل الأول سيتم التطرق إلى مقدمة موجزة عن أشباه النواقل و الأكاسيد الشفافة الناقلة و الإنديوم المطعم بالقصدير ITO و دراسة خصائص أكسيد الزنك و ذكر آلية ترسيب الطبقات الرقيقة و في الأخير كان حول عموميات الفيروسان .

أما في الفصل الثاني سيتم التطرق لطرق الكهروكيميائية المستخدمة في تحضير القطب المعدل من ITO/ZnO و قطبITO/ZnO/D.Fc ، و إنتهاء بطرق التوصيف المستعملة لدراسة الخصائص الضوئية و البنيوية من التحليل الطيفي UV-Vis ، IR و إنعراج الأشعة السينية DRX و المبدأ المستخدم .

الفصل الثالث سيتم فيه عرض مختلف نتائج الترسيب الكهروكيميائية لقطب ITO/ZnO و قطب ITO/ZnO/D.Fc المتحصل عليها ، ثم تحليل نتائج دراسة الخصائص الضوئية و البنيوية للقطب الناقل المعدل الموصوف بعدة طرق ، وفي الأخير مناقشة النتائج.

و في الأخير تم اختتام المذكرة بخلاصة عامة و ملخص سيتم التطرق فيه إلى أهم النتائج المتحصل عليها من هذه الدراسة.

الفصل الأول

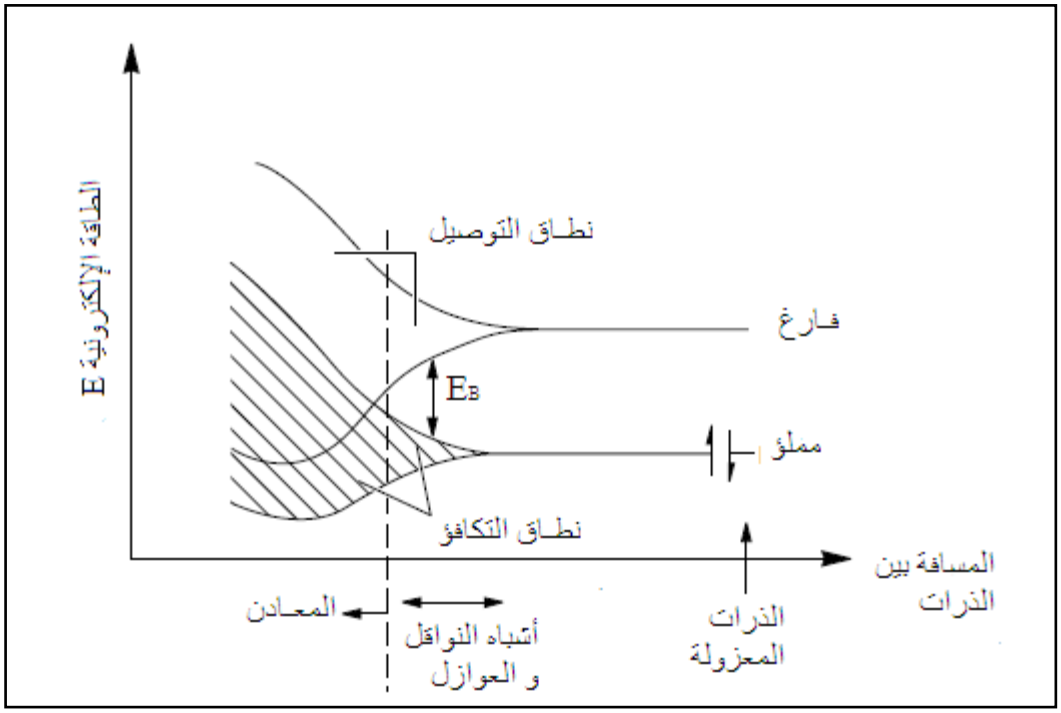
عموميـات

I-عموميات

I-1-عموميات حول أشباه النواقل :

تنقسم المواد في الطبيعة من حيث ناقليتها للكهرباء إلى ثلاثة أنواع: النوع الأول ناقل، النوع الثاني شبه ناقل والنوع الثالث عازل كما هو موضح في الشكل(I-1)، في القرن السابق تم اكتشاف أشباه النواقل ودراستها أكثر من غيرها مقارنة بالأنواع السابقة إذ تستخدم في أغلب الأجهزة الالكترونية الحديثة [3].

أشباه النواقل هي مواد صلبة متبلورة لديها إمكانية نقل الكهرباء و تتميز بكونها مواد عازلة عند الصفر المطلق حيث يكون نطاق التوصيل (BC) فارغ من الالكترونات وتكون موصلة عند درجات الحرارة العالية. لكن في درجة حرارة الغرفة يكتسب نطاق التوصيل(BC) إلكترونات إلا أن التيار الناتج يكون صغيرة بحيث لا يمكن الاستفادة منه في معظم التطبيقات وفي هذه الحالة لا تكون موصلة جيدة ولا عازلة.



الشكل(I-1):مخطط من نطاقات الطاقة في المواد الصلبة من المدارات الذرية للذرات المعزولة [4]

يوضح الشكل(I-1) حركة الإلكترونات خلال المواد وترتيبها حسب ناقليتها للكهرباء المعادن، أشباه النواقل و العوازل حيث يلاحظ في المعادن أن هناك تداخل في نطاق التوصيل(BC) و نطاق التكافؤ (BV) مما يفسر ناقليتها الجيدة ، أما بالنسبة للعوازل فيلاحظ أن هناك فرق كبير بين النطاقين مما يصعب من انتقال الإلكترونات بسبب فجوة الطاقة الكبيرة أما أشباه النواقل تكون الفجوة صغيرة مقارنة بالعوازل و تحت تأثير طاقة أو حرارة تسمح للإلكترون بالتحرر من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل وتتجاوز مستوى فيرمي و

الذي يؤدي إلى مرور التيار الكهربائي. يمكن فهم خصائص أقطاب أشباه النواقل، واختلافها عن تلك الخاصة بالأقطاب المعدنية ، من خلال فحص البنى الإلكترونية لهذه المواد حيث تتم مناقشة البنية الإلكترونية لهذه المواد الصلبة عادةً من حيث نطاقات الطاقة [4].

I-2- الأكاسيد الناقلة الشفافة:

الأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs) تنتمي إلى أشباه الموصلات مع اثنين من خاصيتين مميزتين التوصيلية الكهربائية والشفافية البصرية و لأن هذه المجموعة لديها العديد من الخصائص مفيدة للغاية في التطبيقات الإلكترونية مثل شاشات العرض ، والخلايا الشمسية ، وأجهزة الاستشعار والترانزستورات، و قد درست بكثافة في العقود الماضية.

المواد الناقلة مثل المعادن لديها شفافية ضعيفة في حين أن الأكاسيد الشفافة تكون ذات موصلية ضعيفة بسبب امتلاكها للخاصيتين الكهربائية و الضوئية. TCOs لديها فجوة طاقة أكبر (3eV)[5] كبيرة بما يكفي للشفافية الضوئية و صغيرة التوصيلية الكهربائية لذلك تركزت الأبحاث الحديثة للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCOs) على تطوير الطبقات الرقيقة من هذه المواد بخصائص مرغوبة و خاصة، مثل التوصيلية الكهربائية و البصرية اعتمادا على طرق التبلور و الترسيب. تصنف جميع الأكاسيد الناقلة الشفافة إلى نوعين رئيسيين هما نوع n و النوع p [6]. حيث يتم التغيير بين النوعين عن طريق التطعيم [7].

I-3- أكسيد الإنديوم المطعم بالقصديرITO:

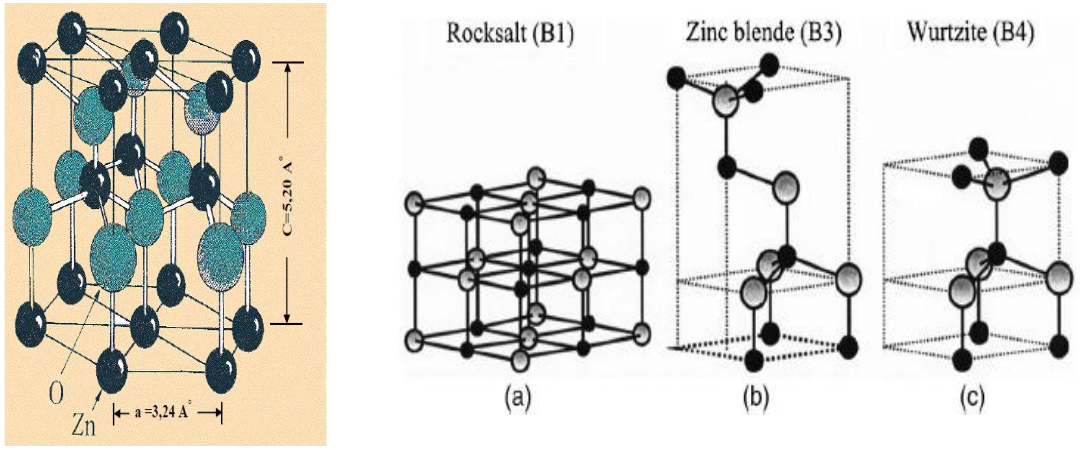
أكسيد الإنديوم المطعم بالقصدير صيغته $In_2O_3:Sn$ هو عبارة عن شبه ناقل من النوع n لديه فجوة الطاقة الممنوعة المباشرة تتراوح (3.5-4.3eV) [8]، حيث يستعمل بشكل كبير في الصناعة على ركيزة زجاجية.

عند تطعيم أكسيد الإنديوم 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 تنخفض مقاومة الطبقات إلى $R= 10^{-4}\Omega.cm$ ، أما بالنسبة لخصائص بصرية فإنه يمتلك امتصاصية أكبر من 85% في الطيف المرئي و الأشعة تحت الحمراء [9].

I-4- خصائص أكسيد الزنك ZnO:

I-4-1- الخصائص البنيوية لـZnO:

أكسيد الزنك يوجد في الطبيعة و هو معروف باسم زنسيت (*Zincite*)[10] ، و هو من المجموعة II- VI يتبلور على 3 أشكال "wurtzite" , " blende Zinc"و "Rocksalt" كما هو موضح في الشكل (I-2):



الشكل (I-2): التراكيب البلوريّة لأكسيد الزنك Rocksalt (a) و blende Zinc (b) wurtzite (d) (c) [11] [12]

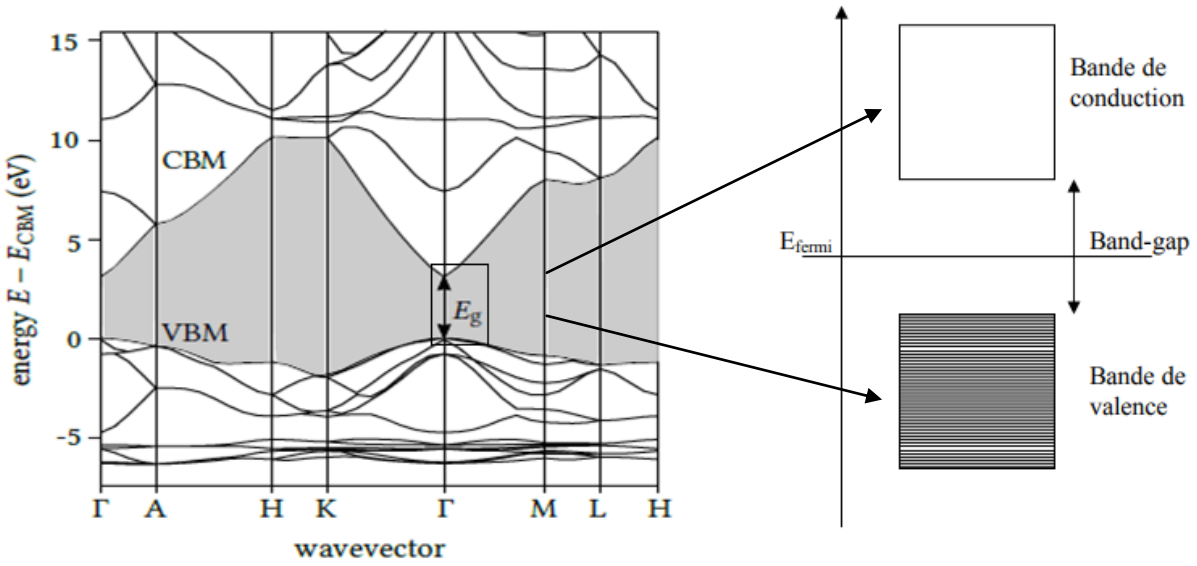
ثوابت الخلية a=3.2458 Å ، c=5.2006 Å و c/a = 1.6022 [13] و $u=(1/3)(a^2/c^2)+1/4=0.38$

حيث u هو طول الرابطة Zn-O و يوازي المحور c

يحيط بكل ذرة زنك أربع ذرات أكسجين و تحيط بكل ذرة أكسجين أربع ذرات زنك كما يظهر في الشكل (I-2) هيكل wurtzite

I-4-2- الخصائص الكهربائية لـZnO:

هو أحد أشباه النواقل من النوع II-VI ذات فجوة الطاقة الممنوعة المباشرة 3.37 eV في درجة حرارة الغرفة [14-15]. و تسمى هذه بالطاقة الفجوة ، وهي الطاقة اللازمة لينتقل الإلكترون من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل. كما يوضح الشكل(I-3) الحد الأدنى لنطاق التوصيل و الحد الأقصى لنطاق التكافؤ تقع على نفس محور Γ .

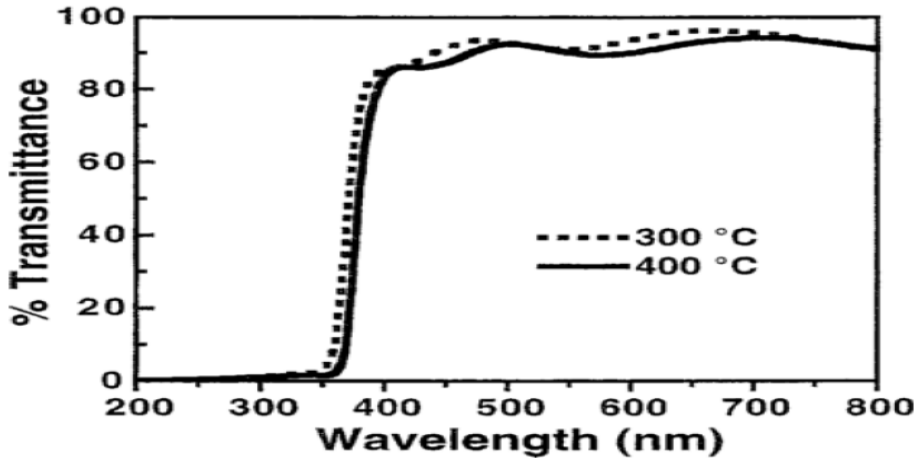


الشكل(I-3): رسم تخطيطي لعرض فجوة أكسيد الزنك [16].

يمكن تغيير توصيلية كهربائية ZnO من نوع n إلى النوع p عن طريق عملية التطعيم و زيادة طاقة الفجوة من 3.30 إلى 3.39 eV [17]. حيث أظهرت النتائج أن التطعيم يؤثر على خصائص الطبقات الرقيقة و بشكل رئيسي على الخصائص الكهربائية التي يستعمل لتحسينها [19].

I-4-3- الخصائص الضوئية لـZnO:

أكسيد الزنك عبارة عن مادة شفافة في المجال المرئي بفضل الفجوة الكبيرة [20]، والذي يسمح بتصنيفه ضمن الأكاسيد الشفافة . لديه امتصاص في الطول الموجي حوالي 360 nm في الأشعة فوق البنفسجية ، أظهرت الدراسة تغير في الامتصاصية بتغيير درجة الحرارة الشكل (I-4) مما يفسر قيمة فجوة الطبقات الرقيقة لهذه المادة. حيث تظهر شفافة في المجال المرئي و الأشعة تحت الحمراء القريبة



الشكل (I-4): نفاذية فيلم أكسيد الزنك الصلب في درجات حرارة مختلفة [12] .

بالإضافة إلى الخصائص الشفافة لأكسيد الزنك، و تمتلك أيضا خاصية اللمعان. تحت تأثير طاقة شعاع ضوئي ($E > 3.4eV$) أكبر من طاقة فجوة أكسيد الزنك لتصدر فوتونات. هذه الفوتونات طول موجتها 550 nm ما يقابل الضوء الأخضر [21].

I-4-4 - الخصائص الكهروميكانيكية لـZnO:

تعتبر الخاصية الكهروميكانيكية أحد أهم الخصائص التي يتميز بها أكسيد الزنك فهو يصنف ضمن المركبات الكهروضغطية و التي تستعمل في الأجهزة الكهروميكانيكية، تنتج هذه الخاصية من الشكل البلوري لأكسيد الزنك والذي ينتمي إلى المجموعة $P6_{3mc}$.

يظهر ثنائي القطب الكهربائي داخل البلورة عند تطبيق جهد ميكانيكي عليها (تأثير كهروضغطية مباشر) أي ينتج كهرباء عبر القيام بالضغط على البلورة ، لكن في وجود حقل كهربائي خارجي على بلورة أكسيد الزنك فإنه يؤدي إلى تشوه في البلورة و هذا ما يسمى (تأثير كهروضغطية عكسي) [10].

I-4-5- الخصائص الكيميائية والتحفيزية لـZnO :

قدرة المادة على التحفيز في نظام خاص يتعلق بالطبيعة الكيميائية و خصائص السطح. تأثير و كفاءة أكسيد الزنك يعتمد على الطريقة المحضرة. هذه الخصائص التحفيزية تعتمد بشكل أساسي على الشبكة البلورية للأكسيد و خصائصه الشبه ناقلة (الفراغات و مواضع الذرات...) [22].

يستخدم أكسيد الزنك كمستشعر كيميائي للغاز (H_2S, CO_2, H_2, CH_4). خاصة كمسحوق يعلق في الماء، يمكن أن يكون بمثابة محفز في الكيمياء الضوئية للتفاعلات مثل أكسدة الأكسجين إلى الأوزون، أكسدة الأمونياك إلى النترات، إرجاع أزرق المثيلان و تصنيع بروكسيد الهيدروجين، وقد استخدمت الطبقات الرقيقة من أكسيد الزنك لتحفيز تفاعل ترسيب النحاس [23].

في الدراسات الأخيرة تتم دراسة الأشكال الجديدة من أكسيد الزنك للتطبيقات كمحفز أو حساسات مع خصائص كيميائية جيدة. هذه المادة المسامية الجديدة تم الحصول عليها اعتمادا على درجة حرارة

I-5- طرق تحضير أكسيد الزنك ZnO:

نظرا للبحث العلمي والتطور الصناعي المستمر، تطورت طرق تصنيع البنية النانوية ZnO، و كان الهدف من الحصول عليها مهما بسبب الأحجام النانوية و التطبيقات الواسعة لأكسيد الزنك وذلك للحصول على أجهزة ذات أحجام صغيرة بالإضافة إلى الخصائص الكهروضوئية المطورة و المتحصل عليها فمثلا أظهرت

الدراسات أن التغيير في حجم أقطار الأسلاك النانوية لأكسيد الزنك عند حجم (10nm) أدى إلى زيادة في التوصيلية الكهربائية [24]

توجد عدة طرق لتحضير الطبقات الرقيقة من أكسيد الزنك نذكر منها :

الترسيب الفيزيائي و ذلك باستعمال:

- الترسيب الفيزيائي للبخار [25]

- التبخير تحت الفراغ

- الليزر النبضي

- الرش المهبطي (الكلاسيكي- المنغطرون)

الترسيب الكيميائي و ينقسم إلى قسمين :

1- الطور البخاري:

- الترسيب الكيميائي للبخار [26] (البلازما-الليزر)

2- الطور السائل:

- الرش الكيميائي الحراري

- هلام-سائل sol-gel

- الترسيب الكهروكيميائي

هذه الطرق سمحت بالحصول على ترسيب جيد للطبقات الرقيقة لكنها مكلفة و تتطلب بنية تحتية كبيرة، لذلك قام الباحثون بالدراسة قصد الحصول على طريقة أقل تكلفة من الطرق التقليدية السابقة و من هذه الطرق نجد الطريقة الكهروكيميائية تعد هذه الطريقة من أحدث الطرق و أقلها تكلفة من حيث التصنيع.

I-6- تطبيقات أكسيد الزنك:

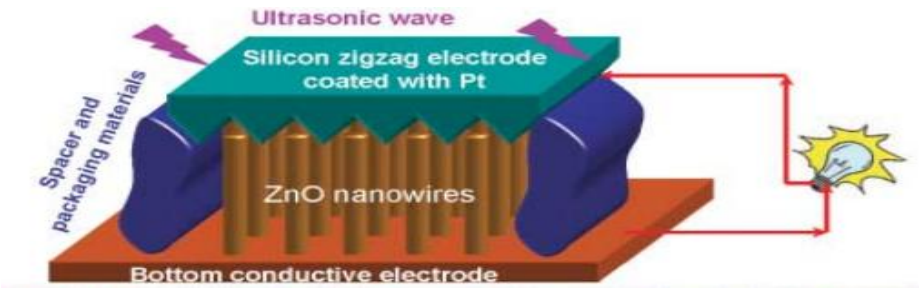
انطلاقا من الخواص الكهربائية، الضوئية، الكهروميكانكية والكيميائية لأكسيد الزنك فإنه توجد عدة تطبيقات تختلف من مجال لأخر نذكر منها:

I-6-1- الخلايا الشمسية :

واحدة من الحلول لزيادة كفاءة الخلايا الضوئية هي إضافة أسلاك نانوية ZnO (nanowires) كأشباه موصلات من النوع n من أجل تكبير السطح الفعال للتفاعل مع الضوء. و من خلال تطعيم هذه الأسلاك النانوية مع الجسيمات النانوية للأصباغ التي تؤدي لتوسيع أطياف امتصاصه للضوء، و التي تزيد من مردودية هذه الخلايا [27].

I-6-2- مولدات كهربائية:

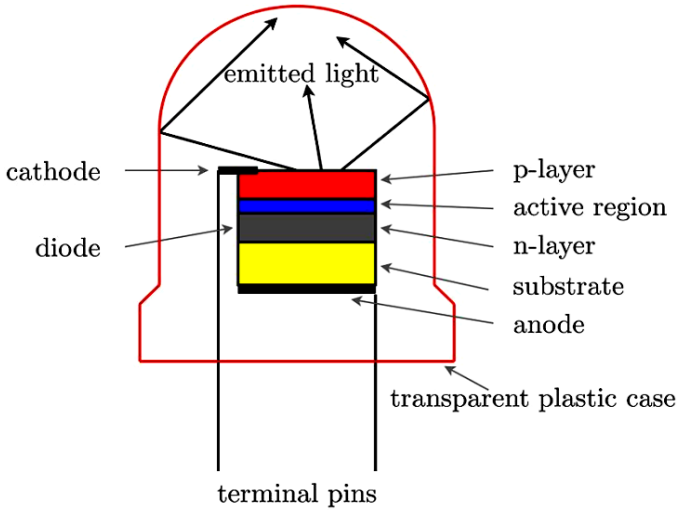
إن الأنظمة النانوية ذاتية التشغيل التي تتحصل على طاقتها التشغيلية من البيئة هي اقتراح جيد للدراسة ، نظرا لخصائص أكسيد الزنك الكهروميكانكية و الذي يسمح بتحويل الطاقة الميكانيكية إلى طاقة كهربائية ،هذا النوع من الدراسات يسمح بتصنيع مولد نانوي إعتمادا على الخاصية الكهروميكانكية لأكسيد الزنك ، حيث تمت دراسة هذه الخواص للقضبان النانوية من ZnO و ذلك خلال بناء مولد نانوي كهربائي حقيقي، والذي بين العلاقة التناسبية بين القوى الميكانيكية المبذولة وجهود الفولطية الناتجة، وقد وجد أنه مع زيادة قوة الضغط يتدفق التيار أكثر والجهد الأقصى قد وصل إلى 0.7V. يمكن استخدام هذا الجهاز لتوليد الكهرباء أثناء المشي لشحن الأجهزة الإلكترونية المحمولة [28]. الشكل(I-5)



الشكل(I-5): مولد نانوي للتيار الكهربائي يعتمد على أسلاك النانوية لأكسيد الزنك [29]

I-6-3- صمام الثنائي الباعث للضوءLED :

بسبب خصائص الكهربائية تم تعزيز قدرة إنتاج مصابيح نتريد الغاليو م(GaN) LEDالضوء الأزرق باستعمال صفائح أسلاك نانوية من أكسيد الزنك (ZnO) تصل إلى نسبة 110% مقارنة بالمصابيح LED العادية [30]. و أظهرت الطبقات الرقيقة (GaN) و (ZnO) من استجابة عالية للأشعة فوق البنفسجية الشكل[31] (I-6)



الشكل(I-6):صمام الثنائي الباعث للضوءLED [32]

I-6-4- المستشعر الكيميائي و الكاشف الميكانيكي:

أكسيد الزنك لديه خصائص مميزة من أجل التطبيقات التكنولوجية ، بسبب ناقليته الكهربائي أثبتت دراسة بإستعمال القطب المعدل ITO/ZnO مع إنزيم Cholesterol Oxidase(ChOx) أنه حساس للكشف على الكولسترول في حدود (25-500mg/dl)، و تشير النتائج المتحصل عليها للتطبيقات الواعدة للطبقات الرقيقة من ZnO للكشف على الكلسترول [33] .

ومن بين تطبيقاته الأخرى إستعماله كمقياس معدل الرطوبة في الجو حيث تم اعتماد أسلاك نانوية لأكسيد الزنك لهذا الغرض [34]. كما وقد تم إستعماله ككاشف عن الغازات السامة بسبب حساسيته العالية [35].

I-6-5- الزجاج الذكي و طلاء بطبقات مضادة للأشعة فوق البنفسجية:

توفر الطبقات الرقيقة الوظيفية العديد من التطبيقات الممكن للزجاج المتقدمة. هذا يمكن أن يتحقق من خلال إضافة وظائف إضافية مثل التنظيف الذاتي أو توليد الطاقة ، و ذلك من خلال توفير خفض الطلب على الطاقة من خلال إدارة أو تعديل كسب الحرارة الشمسية [36]، و لأن كثرة التعرض الأشعة فوق البنفسجية يمكن أن يؤدي إلى الإصابة بسرطان الجلد لذلك هناك دراسات على استعمال تقنية الطبقات الرقيقة في المباني الحديثة .

أكسيد الزنك يحوي خاصية حيث أنه يكون شفاف في الضوء و يمتص الأشعة فوق البنفسجية هذه الخاصية يمكن أن تحمي من هذه الأشعة الضارة، و تكون تطبيقاته مثل طبقات حماية مضادة للأشعة فوق البنفسجية . وقد أظهرت الطبقات الرقيقة من أكسيد الزنك خصائص كهروضوئية [37] هذا التغيير في اللون له تأثير تعديل خصائص الإرسال الضوئي لـ ZnO. هذا يسمح بإستخدامه في تطوير الزجاج الذكي الذي يعدل الضوء وفقا لشدته. وبالتالي يمكن التحكم في الإضاءة داخل غرفة مجهزة بهذا النوع من النوافذ.

I-7- آلية تشكل الطبقات الرقيقة:

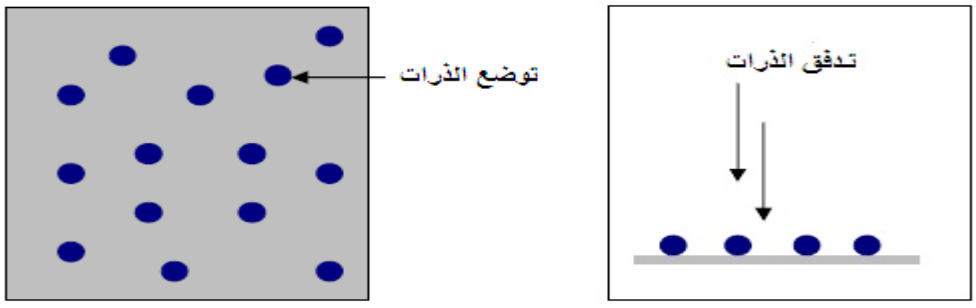
تعتبر التطبيقات الواسعة للطبقات الرقيقة من أهم العوامل الذي دفع بالعلماء و الباحثين لابتكار طرق حديثة لتحضيرها إذ أصبح كفاءة و تكلفة تصنيعها تحدي صناعي، فتختلف من طريقة إلى أخرى حيث تكون بعض الطرق مناسبة لمواد معينة و غير مناسبة لمواد أخرى [38].

الطريقة المهجرية لنمو الطبقات الرقيقة تمر بثلاث مراحل أساسية :

- إنتاج الأنماط الأيونية الجزيئية الذرية المناسبة
- انتقال هذه الأنماط نحو الركيزة
- تكثيف المادة على نفس الركيزة بواسطة التفاعل الكيميائي أو الكهروكيميائي لتشكيل راسب صلب هذه المرحلة غالبا ما تتشكل من ثلاث مراحل: توضع الذرات ، التحام ثم النمو.

I-7- 1- مرحلة توضع الذرات:

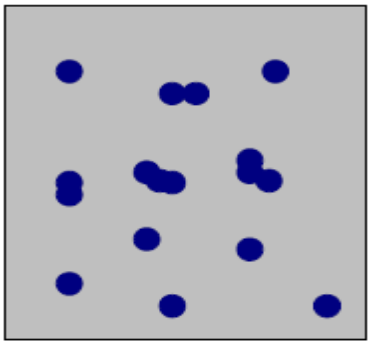
تصاحب هذه الحالة تغيرات في حالة المادة وتتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة.تحول هذه الأنواع إلى رذاذ حيث ترش على سطح الركيزة مما يفقدها من سرعتها و يتم امتصاصها ثم تكثيفها فيزيائيا ، و من ثم تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة و تتشكل ما يعرف باسم المجموعات و تسمى أيضا بالأنوية المنشأة كما في الشكل(I-7) [39]



الشكل (I-7): شكل يوضح توضع الذرات على الركيزة كطبقة رقيقة (a) تدفق الذرات على الركيزة (b) توضع الذرات على الركيزة [39]

I-7- 2- مرحلة الالتحام:

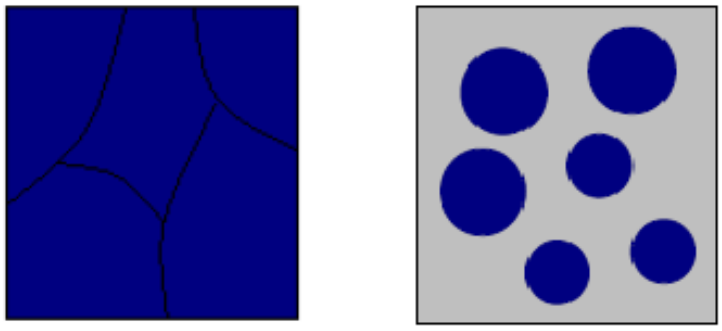
تنمو الأنوية من حيث الحجم و العدد حتى تصل إلى أقصى كثافة ممكنة ، يمكن للأنوية أن تنمو على التوازي مع الركيزة من خلال ظاهرة الانتشار السطحي للأنواع [12] ، يعتبر النمو الجانبي في هذه المرحلة أكثر أهمية من النمو المتعامد ، بعد الزيادة في الحجم والعدد تلتحم الأنوية المتشكل فيما بينها الشكل (I-8).



الشكل (I-8): شكل يوضح مرحلة الالتحام [39].

I-7- 3- مرحلة النمو:

في الخطوة الأخيرة في عملية تشكل الطبقة الرقيقة هي مرحلة النمو حيث تتجمع الأنوية المتوضعة على الركيزة مع بعضها البعض لتشكيل الطبقة و ذلك بملء الشبكات المسامية شيئا فشيئا حتى تغطيت كامل الركيزة الشكل(I-9).



الشكل(I-9): نمو الطبقة الرقيقة (a) مرحلة ما بعد الالتحام (b) نمو الطبقة الرقيقة [39].

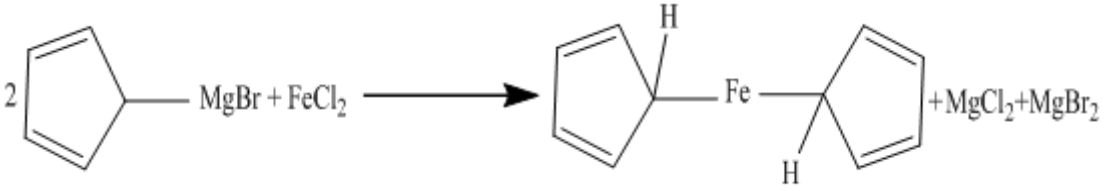
عندما تتشكل الطبقة الرقيقة تبين أنه يمكن أن تتشكل على ثلاثة أنماط وضع النمو ثنائي الأبعاد (2D) ، حيث يتم ترسيب المادة طبقة ذرية بعد طبقة على الركيزة، وتسمى عادة نمط (Frank-Van der Merwe)، و نمط ثلاثي الأبعاد (3D) حيث توضع المادة على شكل تجمعات ويسمى نمط (Volmer-Weber)، أما النمط الثالث و الأخير فهو مختلط بين النمطين السابقين و يسمى نمط (Stranski-Krastanov) [39] .

I-8- عموميات حول الفيروسان:

I-8-1- مقدمة:

و هوعبارة عن مركب عضومعدني (organometallic) صيغته من الشكل $Fe(C_5H_5)_2$ ، و يعتبر من المركبات الأولى للمتالوسين (Metallocene) و الذي يتكون من حلقتين من بنتادينيل توجد أحدهما فوق الأخرى و توجد بينها ذرة حديد. تسمى هذه المركبات أيضا مركبات السندوتش،هو على شكل مادة صلبة برتقالية له رائحة مميزة [40].

أكتشف الفيروسان سنة 1951 بالصدفة عندما حاول العالمان Pauson وKealy تصنيع مركب fulvalène و ذلك بمفاعلة برومير المغنزيوم حلقي البنتاديلين و كلوريد الحديد. بدلا من ذلك ، حصلوا على مسحوق برتقالي ، ذو استقرار ملحوظ [41]. هذا الاستقرار تم تفسيره من خلال الطابع العطري للبنتاديلين (cyclopentadienyl). و التفاعل كان كالتالي:



الشكل(I-10): تفاعلPauson وKealy [42]

لكن الصيغة الكيميائية للفيروسان الموضوعة من قبل العالمان Pauson وKealy لا تشرح خصائصه، بدأ من ثباتها. تم نشر اقتراح من قبل Robert B. Woodward et Geoffrey Wilkinson من جامعة هارفارد الذين اقترحوا هذا التجميع بناءً على فعاليته [43] بشكل مستقل، Ernst Otto Fischer في ميونيخ إلى نفس النتيجة. ثم تم تأكيد بنية الفيروسان بواسطة التحليل الطيفي NMR و البلورات بالأشعة السينية [44]. هذه النتائج الجديدة كان لها الأثر الكبير على الأبحاث الحديثة في علم الكيمياء المعدنية، في عام 1973، حصل Fischer et Wilkinson على جائزة نوبل لعملهما بشكل مستقل عن المركبات العضوية المعدنية.

الشكل(I-11): صيغة الفيروسان المقترحة من قبل Wilkinson

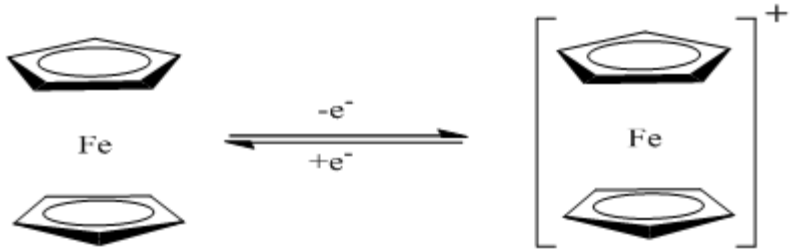
I-8-2- خصائص الفيروسان:

I-8-2 -1- الخصائص الفيزيائية :

الفيروسان عبارة عن مسحوق برتقالي اللون، كتلته المولية $M=186.04g.mol^{-1}$ ، مستقر في الهواء درجة غليانه 249°C و درجة انصهاره °C 174-173. الفيروسان قابل للذوبان في معظم المذيبات العضوية، مستقر عند درجات حرارة عالية تصل إلى 400 درجة مئوية. و قد بينت الدراسات بواسطة الأشعة السينية أن جميع ذرات الكربون العشرة في الجزيء مرتبطة بذرة الحديد روابط تكافئية من النوع δ.

I-8-2 -2- الخصائص الكهروكيميائية:

من المعروف جيدا أن الفيروسان يفقد بسهولة إلكترون واحد ليتشكل كتيون الفيروسنيوم $Fe(C_5H_5)_2^+$ بتفاعل عكوس كما في الشكل (I-12)، فقد تم التحقيق في السلوك الكهروكيميائية الفيروسان في الوسط العضوي والمائي و بينت الدراسة أن معامل الانتشار في المحاليل المائية أصغر من المحاليل العضوي [45]



الشكل(I-12): تفاعل أكسدة الفيروسان [45].

I-8-3- تطبيقات الفيروسان:

بفضل خصائصه أدت إلى دراسات لتصنيع طبقات رقيقة حيث أظهر الدراسات أن استخدام هذه الطبقات تعدد من مجال لأخر نذكر من بينها:

- تصنيع صمام عضوي و ذلك بتشكيل طبقة رقيقة من مركب (azo-ferrocene) على زجاج ITO بالطريقة كهروكيميائية [46]

- إضافته إلى مختلف أنواع الوقود يؤدي إلى تخفيف انبعاث الدخان ومراقبة التلوث، ويمدد في عمر المحركات
- تستعمل بعض مشتقات الفيروسان في حماية الطبقات الرقيقة للأقطاب الكهروكيميائية الضوئية [42]
- يستعمل الفيروسان في إطالة عمر البطاريات [47]
- استعمال بعض مشتقات الفيروسان تستعمل كمبيد حشري [42]

- يستعمل في التطبيقات البيولوجية و الدوائية تصنيع الأدوية كمضادات الميكروبات

خـاتـمة:

تم التطرق في هذا الفصل إلى عموميات حول أشباه النواقل و الأكاسيد الناقلة الشفافة و أكسيد الإنديوم المطعم بالقصدير، نظرا لأهمية أكسيد الزنك و كونه ينتمي إلى عائلة الأكاسيد الشفافة واستخداماته وخصائصه الكثيرة إضافة إلى كونه غير مكلف و أنه غير سام جعلت منه أحد أكثر المواد دراسة واستعمالا في السنوات الأخيرة، تطرقنا إلى أكسيد الزنك و خصائصه البنيوية، الضوئية، الكهروميكانكية والكيميائية ثم أبرزنا باختصار طرق الفيزيائية والكيميائية لترسيب الطبقات الرقيقة و ذكرنا بعض تطبيقاته. ثم تطرقنا إلى آلية تشكل الطبقات الرقيقة خطوة بخطوة و إنتهاء بالفيروسان حيث تم إبراز المركب من الناحية التاريخية و بعض من خصائصه وطرق تصنيعه و أهم تفاعلاته و إنتهاء ببعض من تطبيقاته.

الفصل الثاني

الطرق الكهروكيميائية لتحضير القطب المعدل

و توصيفه

II- الطرق الكهروكيميائية لتحضير القطب المعدل و توصيفه

بعد عرض أكسيد الزنك وخصائصه و تطبيقاته المتنوعة، في هذا الفصل سنتطرق إلى مختلف الطرق الكهروكيميائية المستعملة في تحضير الطبقة الرقيقة من أكسيد الزنك، ثم الأجهزة في دراسة خصائصه البنيوية والضوئية.

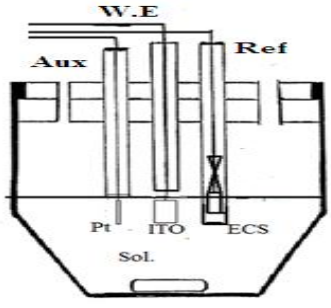
II-1- الأدوات الكيميائية المستعملة:

تم انجاز التجربة الكهروكيميائية باستعمال Voltalab PGZ301 potentiostat/galvanostat موصول بجهاز كمبيوتر لتسجيل البيانات و ذلك باستعمال برنامج VoltaMaster 4 و الذي يمكن من رسم منحنيات الترسيب الكهروكيميائي. هذه المعدات توصل بخلية كهروكيميائية مكونة من ثلاث أقطاب.

الشكل(II-1):صورة لجهاز Voltalab PGZ301 و لواحقه مأخوذة من مخبر VTRS

II-2- الخلية الكهروكيميائية المستعملة:

الترسيب الكهروكيميائي تم بواسطة خلية كهروكيميائية تتكون م ن ثلاث أقطاب :قطب العمل (WE) وهوالقطب الذي يحدث فيه تفاعل إرجاع لأكسيد الزنك، وقطب المرجع(RE) و يستعمل لقياس جهد قطب العمل و القطب المساعد، و قطب المساعد(AE) و يسمح بمرور التيار الكهربائي



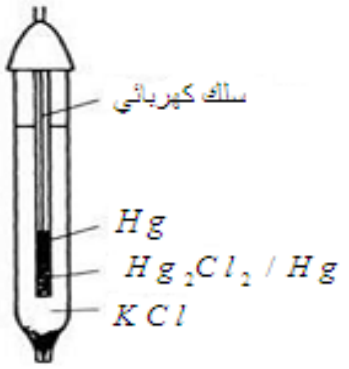
الشكل(II-3): خلية كهروكيميائية مكونة من ثلاث أقطاب

II-3- الأقطاب:

II-3-1- قطب المرجع(RE):

يعتبر من أهم المكونات للخلية الكهروكيميائية هذ ا القطب يجب أن تكون قيمته ثابتة و محددة، كما يسمح بتحديد الجهد قطب العمل بدقة ، وهذا مهم كونه يسمح بالتحقق من الفرق في الجهد بين القطبين. لاحظ أيضًا أنه من الضروري الإشارة إلى طبيعة القطب الكهربائي المستخدم في جميع القياسات الفول طامترية. القطب المرجعي المستخدم ، مقارنة بجهد القطب الهيدروجين القياسي(E=0) [48]

و القطب المستعمل هو قطب كالومال المشبع (ECS) : $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ وهو اليوم النظام التجاري الأكثر انتشارًا للقياسات الجهد الكهروكيميائية وقيمة جهده عند 25 درجة مئوية E_{ECS}=241mV/ESH ، كل قيم الجهد يعبر عنه بدلالة قطب المرجع.



الشكل(II-4): قطب المرجع كالومال المشبع

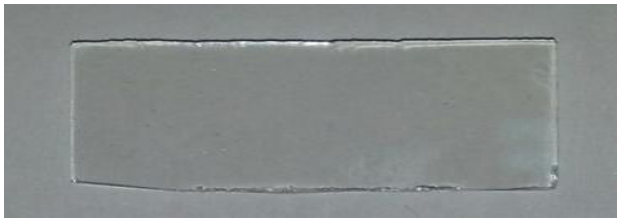
II-3-2- قطب المساعد(AE):

القطب المساعد هو قطب يسمح بمرور التيار الكهربائي إلى الخلية الكهروكيميائية، يتكون من سلك من البلاتين طوله 1cm و قطره 1mm حيث يوضع بالتوازي مع قطب العمل للحصول على التجانس في المجال الكهربائي [49].

الشكل(II-5): قطب البلاتين(المساعد)

II-3-3- قطب العمل(WE):

في التجربة تم استعمال قطب العمل المكون لوحة زجاجية مستطيلة مسطحة مع جانب واحد فقط تغطيتها بأكسيد الأنديوم المطعم بالقصدير و المسمى بـITO حيث يترسب عليه أكسيد الزنك.



الشكل(II-6): قطب العمل ITO

II-4- تحضير قطب العمل:

من أجل الترسيب الكهروكيميائي لأكسيد الزنك تم استعمال قطب ITO أكسيد الأنديوم المطعم بالقصدير على زجاج، لكن قبل الاستخدام توجب علينا تنظيفه و خلوه من الشوائب لذلك تم استعمال :

- حمض الكبريت المركز H_2SO_4 بتركيز 1M لمدة 5 دقائق.

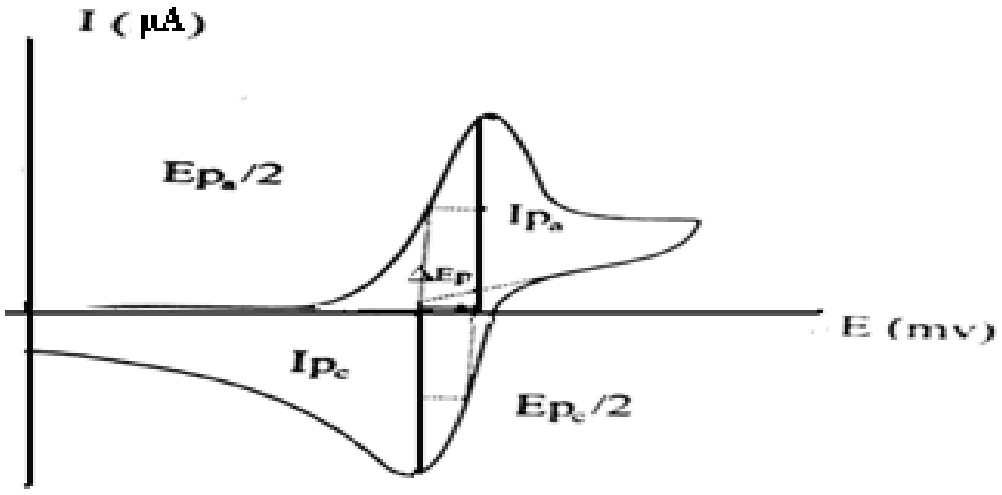
- ماء مقطر.

- تجفيف قطب.

II-5- طرق التحضير الكهروكيميائية:

II-5-1- الفولطامتري الحلقي(Cyclic Voltammetry):

الفولطامتري الحلقي (Cyclic Voltammetry) من أكثر تقنيات الكهروكيميائية إستعمالا لدراسة التفاعلات الكهروكيميائية تعتمد على دراسة تغيرات التيار الناتج من تفاعل الأكسدة أو الإرجاع للمركبات المتفاعلة تحت تأثير المسح الحلقي لفرق الجهد بين القطبين في مجال محدد من الجهد مع تثبيت سرعة المسح [50]. فهي تسمح بتحديد و قياس كميا لعدد كبير من المركبات و أيضا دراسة التفاعل الكيميائي. و لقد اختيرت هذه طريقة لدراسة إنعكاسية الإنتقال الإلكتروني لرسم منحنى (voltammogram)، حيث يتم مسح الجهد بصورة حلقية فتتشكل قمة مصعدية ومع تفاعل الأكسدة، يرجع لتشكيل قمة مهبطية وينتهي بتشكل المنحنى التالي:



الشكل(II-7): الشكل العام للمنحنى الفولطامتري الحلقي [51]

حيث: Ipc , Ipa: قمة تيار مصعدية ومهبطية على الترتيب

Epc , Epa : قمة جهد مصعدية و مهبطية على الترتيب

Epa/2 , Epc/2: نصف إرتفاع قمة جهد مصعدية و مهبطية على الترتيب

ΔE:الفرق بين جهد Epa و Epc

يتكون النظام الكهروكيميائي في طريقة الفولطامتري الحلقي من ثلاث حالات و يأخذ في عين الاعتبار خصائص النظام المدروس، وهي : نظام غير عكوس(بطيء)، نظام شبه عكوس و عكوس(سريع)

II-5-2- الكرونوأمبيرومتري(Chronoamperometry):

الكرونوأمبيرومتري chronoamperometry هي تقنية كهروكيميائية تعتمد على متابعة التغير في التيار بدلالة الزمن و ذلك بتثبيت قيمة الجهد عند قيمة محددة. هذه التقنية استخدمت لترسيب أكسيد الزنك على قطب العمل ITO . و الحصول على منحنى كثافة التيار بدلالة الزمن i=f(t) من خلال عملية الترسيب، هذه الطريقة تهتم بشكل أساسي بتشكل أطوار جديدة على القطب وبالتالي فهي تسلط الضوء على ظاهرة تشكل الأنوية والنمو البلوري بالترسيب، حيث تتم الاستجابة في وجود الأنماط النشطة كهربائيا و التي تخضع لتفاعل انتقال الالكترونات عند معدل التحكم في الانتشار. في ظل هذه الشروط ، يتم التعبير عن التيار بدلالة الزمن وفق دالة Cottrell [52].

II-6- تحضير القطب للتوصيف:

قبل توصيف القطب يجب وضعه في الفرن مدة ساعة في درجة حرارة 450°C و ذلك لتبخير الماء المترسب مع هيدروكسيد الزنك $Zn(OH)_2$ والحصول على بلورات أكسيد الزنك ZnO وفقا للتفاعل التالي:

$$Zn(OH)_{2(s)} \xrightarrow{450°C/1h} ZnO_{(s)} + H_2O_{(g)}\uparrow$$

الشكل(II-8): معادلة تبلور أكسيد الزنك

II-7- طرق التوصيف:

II-7-1- دراسة الخصائص البصرية:

تتميز مجالات التحليل الطيفي بشكل عام وفقا للطول الموجي الذي يتم فيه إجراء القياسات. يمكننا تمييز النطاقات: الأشعة فوق البنفسجية المرئية والأشعة تحت الحمراء والميكروويف.

من أجل دراسة الخصائص البصرية مثل الامتصاص والنفاذية يتم استخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية، و مبدأ هذه التقنية هو تفاعل الضوء المار عبر العينة حيث يتم امتصاص جزء من الشعاع و ينفذ الجزء الآخر، و أن الطاقة الممتصة في نطاق الأشعة فوق بنفسجية والمرئية تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوي طاقي أقل إلى مستو طاقي أعلى [53] حيث تقع هذه الإنتقالات الإلكترونية في المجال المرئي nm(350-800) و الأشعة فوق البنفسجية في مجال nm(200-350)، و لغرض دراسة الخصائص الضوئية تم استعمال جهاز Shimadzu 1800 و الذي يتكون من مصابحين من (التنغستن والديتريوم) حيث تمر حزمة من مصدر للضوء عبر موحد للطول موجي، بعد عملية معالجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي معين توجه نحو مرآة نصف عاكسة لتنقسم إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة و الثانية تمر عبر المرجع، و في الأخير تصل إلى الكاشف الذي بدوره يقوم برسم على شكل منحنى النفاذية بدلالة الطول الموجي

و من خلال استعمال المنحنيات المتحصل عليها يمكننا قياس معامل الامتصاص ، طاقة الفجوة (E_g) و معامل الانكسار.

II-7-2- تشخيص المجموعات الوظيفية:

تعتبر طرق التحليل الطيف من أهم الطرق و أكثر استعمالا في مجال التحليل نظرا لسهولتها و دقتها و حساسيتها العالية وتطبيقاتها المتعددة. تعتمد هذه الطرق على إمتصاصية و نفاذية الطاقة الإشعاعية ، و يمكن إستخدامها لإستكشاف مستويات الطاقة من الاهتزاز والدوران داخل البنية الجزيئية يمكن أن يوفر معلومات حول تكوين مادة ، على المواقع النسبية للمجموعات الوظيفية وعلى تناظرها. تتيح بيانات الأشعة تحت الحمراء أيضًا إمكانية تحديد كميات معينة مثل ثابت القوة وطول الرابطة [54].

لذلك تم إستعمال هذا النوع من التحليل قصد الحصول على معلومات دقيقة ، ينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق :

- المنطقة القريبة $(4000 - 14000) cm^{-1}$

- المنطقة المتوسطة $(650 - 4000) cm^{-1}$

- المنطقة البعيدة $(20 - 650) cm^{-1}$

إن أغلب الدراسات تجرى في منطقة الوسطى $(200 - 4000) cm^{-1}$ أو كما تسمى بمنطقة البصمة و ذلك نظرا لحدوث الاهتزازات الجزيئية في هذه المنطقة.

II-7-3- دراسة الخصائص البنيوية:

لدراسة الخصائص البنيوية تم ذلك باستعمال الأشعة السينية والتي هي عبارة عن أشعة كهرومغناطيسية يمكن أن توجد في طيف واسع من الأشعة والذي ينتقل من أطوال موجية قصيرة للغاية [3].

الجدول(II-1) : يمثل الطول الموجي الأشعة السينية ضمن أطوال موجية مختلفة[55] (الوحدة m).

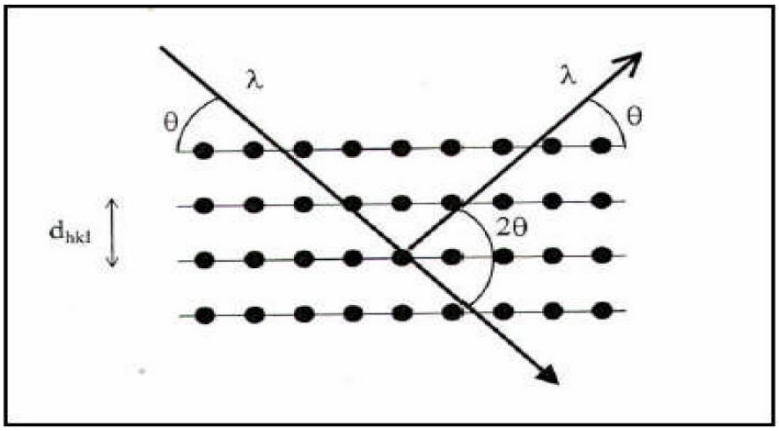
10^{-14}	10^{-12}	10^{-10}	10^{-8}	10^{-6}	10^{-4}	10^{-2}	1	10^{2}	10^{4}	10^{6}	10^{8}
الأشعة غاما	الأشعة السينية	الأشعة فوق البنفسجية	الأشعة المرئية	الأشعة تحت الحمراء	موجات الرادار	موجات الراديو موجات FM TV الموجات الكبير و المتوسطة والقصيرة					دوائر التيار المتردد

إنعراج الأشعة السينية(DRX) هي تقنية تحليل شائعة تعطي معلومات مهمة حول البنية البلوريق والتركيب الكيميائي والخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة ، وتسمح بتحديد الخصائص البلورية(التركيب البلوري ، الاتجاهات البلورية ،ثوابت الخلية و حجم البلورات)للعينات المدروسة [56]، حيث تتم مقارنة النتائج المتحصل عليها مع نتائج المركز الدولي لمعلومات الانعراج و التي تعتبر كقاعدة بيانات لدراسة و تحليل منحنى الأشعة السينية.

المبدأ:

إن جهاز الانعراج عبارة عن سجل لشدة الانحراف كدالة للزاوية 2θ المتكونة بين الحزمة المنعرجة والحزمة المباشرة.

عندما يتم توجيه شعاع الأشعة السينية أحادية الطول الموجي على مادة متبلورة ، ينعكس جزئيا من قبل المستويات الذرية لبعض البلورات. ليقاس انعراج الأشعة السينية، الحزم الواردة التي تسقط على المستويات البلورية يجب أن تأخذ زاوية معينة[57]. كما هو موضح في الشكل(II-9)



الشكل(II-9): انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية [58]

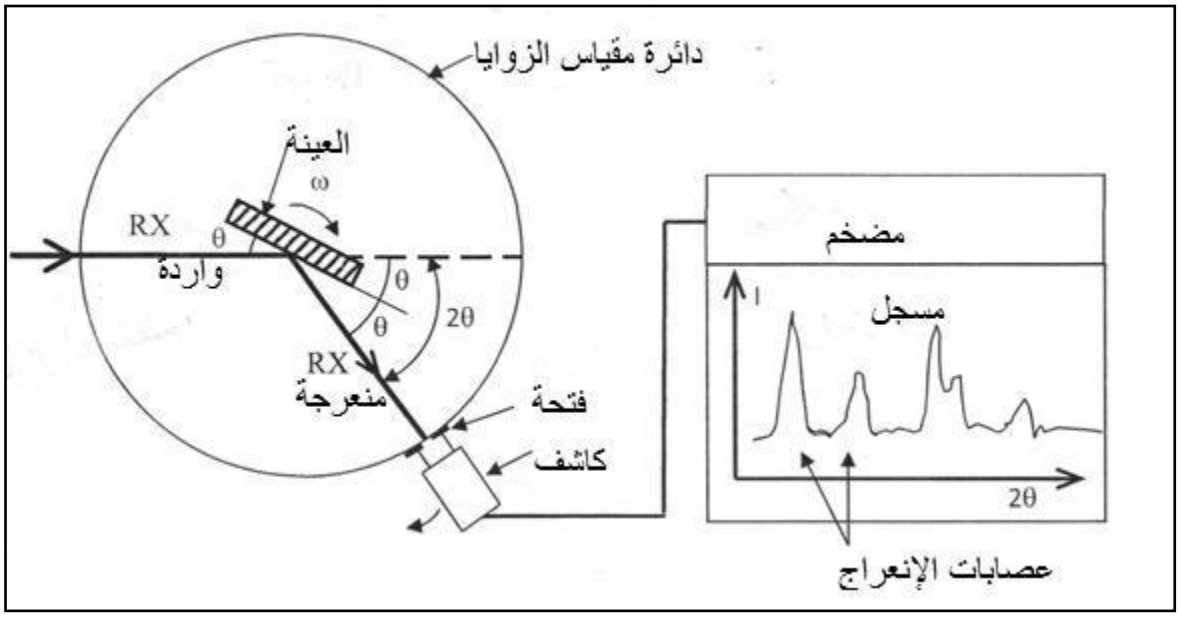
ويستند مبدأها على علاقة براج(Bragg): $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$

حيث: d_{hkl} المسافة البينية للمستويات الشبكية

θ زاوية الانعراج

n رتبة الانعراج

λ الطول الموجي للحزمة الأشعة X



الشكل(II-10): رسم تخططي لجهاز انعراج الأشعة السينية [54]

يمكن جهاز الانعراج الشكل(II-10) من تسجيل شدة انعراج الأشعة السينية بدلالة الزاوية 2θ التي تمثل سقوط حزمة هذه الأشعة. حيث يتيح قياس زاوية الانعراج سهولة الوصول إلى المسافات شبكية وإبراز الاتجاهات البلورية المفضلة يسمح مخطط الانعراج.

خـاتمة:

في الفصل الثاني تم التطرق الجهاز المستعمل و لواحقه في الدراسة الكهروكيميائية و المستعملة في تحضير القطب الناقل (ITO/ZnO) و أيضا الخلية الكهروكيمائية و الأقطاب المستعملة بالتفصيل. والطرق الكهروكيميائية التي تم إستخدامها (الفولطامتري الحلقي و الكرنوأمبيرومتري).

و ذكرنا الطرق التوصيف التي تم استعمالها كجهاز الأشعة البنفسجية (UV-VIS) و جهاز (IR) لتحديد الخصائص الضوئية، وجهاز الأشعة السينية (DRX) و المبدأ المستخدم من أجل معرفة الخصائص البنيوية

الفصل الثالث

تحضير القطب المعدل ITO/ZnO و توصيفه

III- تحضير القطب المعدل ITO/ZnO و توصيفه

مقـدمة:

تم دراسة تقنية الترسيب الكهروكيميائي باعتبارها أحد الطرق الفعالة لإنتاج الطبقات الرقيقة من ZnO بسبب بساطتها ،حيث تجرى عملية الترسيب في درجات حرارة عادية إذ تصنف على أنها منخفضة التكلفة و قابل للإستعمال على الأسطح . تستخدم هذه التقنية جهدا كاثوديا أو تيارا للإنتاج طبقة رقيقة من ZnO على أي ركيزة موصلة مثل أكسيد موصل شفاف أو أي لوحة معدنية أخرى.

في تقنية الترسيب هذه ، يمكن التحكم بسماكة الفيلم و وخصائصه البنيوية و البصرية من خلال معايير التشغيل المختلفة: الكثافة التيار ، والجهد المطبقة ، ووقت الترسب ، وتركيز الإلكتروليت المساعد. بشكل عام ، في طريقة الترسيب هذه ، تم استخدام محلولين كلاهما محضر على حد.

بعد الحصول على القطب المعدل تم توصيفه باستخدام الفولطامتري الحلقي، الأشعة تحت الحمراء ، الأشعة فوق البنفسجية والأشعة السينية

III-1- تحضير المحاليل:

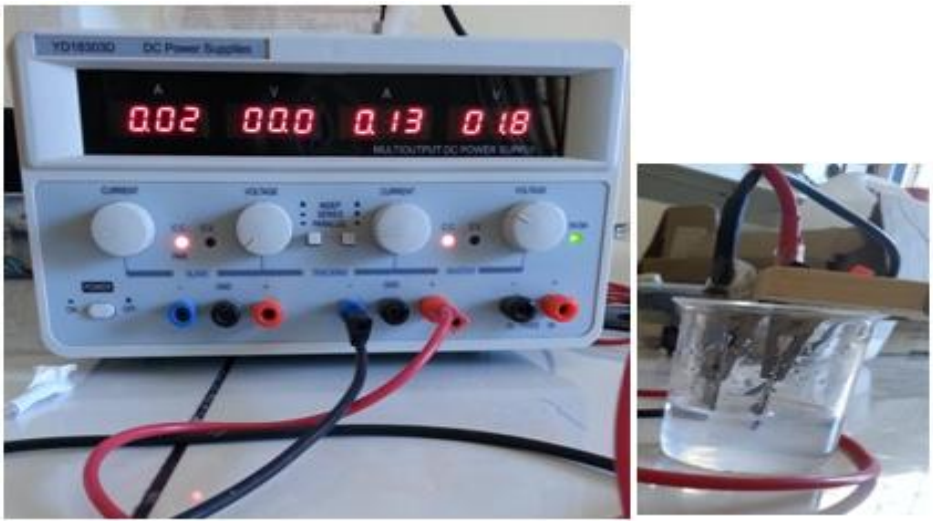
- لتحضير محلول KCl بتركيز 0.5M في حجم 26ml و ذلك باستخدام العلاقة التالية :

$$n = \frac{m}{M} = C.V \Rightarrow m = C.V.M = 0.5*26*10^{-3}(35.45+39.10) = 0.96915g$$

أي أن الكتلة اللازمة منKCl في حجم 26ml بتركيز 0.5M هي m=0.96915g

تم تحضير الالكتروليت باستخدام طريقة التحليل الكهربائي، أولا تم ربط قطبين من الزنك بمولد كهربائي(YD18303D) في محلول H_2SO_4 $(C=1M, V=20ml)$ و لقد تم ضبط الجهد عند E=1.8V في مدة لا تقل عن 7دقائق ، بعد مدة تم عكس الأقطاب و ذلك من أجل تنقية أقطاب الزنك من الشوائب.

في المرحلة الثانية تم ربط القطبين السابقين من الزنك بمولد كهربائي في محلول KCl $(C=0.5M, V=26ml)$ حيث كان الجهد عند قيمةE=-1V لمدة 15دقيقة وفق الشكل التالي:



الشكل(III-1): التحليل الكهروكيميائي للزنك باستخدام مولد تيار الكهربائي

يحتوي المحلول على مذيب ، وهو محلول كهربائي خامل في تركيز عالي لضمان تدفق التيار في المحلول عن طريق نقل أيوناته، و لقد تم استعمال مزيج كلوريد الزنك ($ZnCl_2$) بتركيز $C_{ZnCl_2} = 1.1M$ و كلوريد البوتاسيوم (KCl) بتركيز($C_{KCl} = 0.1M$) حيث أن pH=6.81 عند درجة حرارة الغرفة.

- تحضير محلول KCl : تم تحضير المحلول وفقا للعلاقة :

$$n = \frac{m}{M} = C.V \Rightarrow m = C.V.M = 0.1*250*10^{-3}(35.45+39.10) = 1.86375g$$

الكتلة اللازمة من KCl في حجم 250ml بتركيز 0.1M هي m=1.86375g

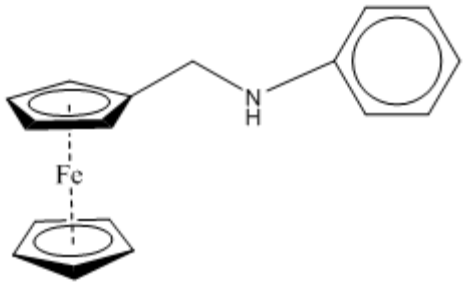
- تحضير محلول $ZnCl_2$ في حجم 100ml بتركيز $1.14*10^{-3}$M:

$$n = \frac{m}{M} = C.V \Rightarrow m = C.V.M = 1.14*10^{-3}*0.1*136.28 = 0.0156g$$

الكتلة اللازمة من $ZnCl_2$ في حجم 100ml بتركيز $1.14*10^{-3}$ M هي m=0.0.156g

- تحضير محلول الفيروسان:

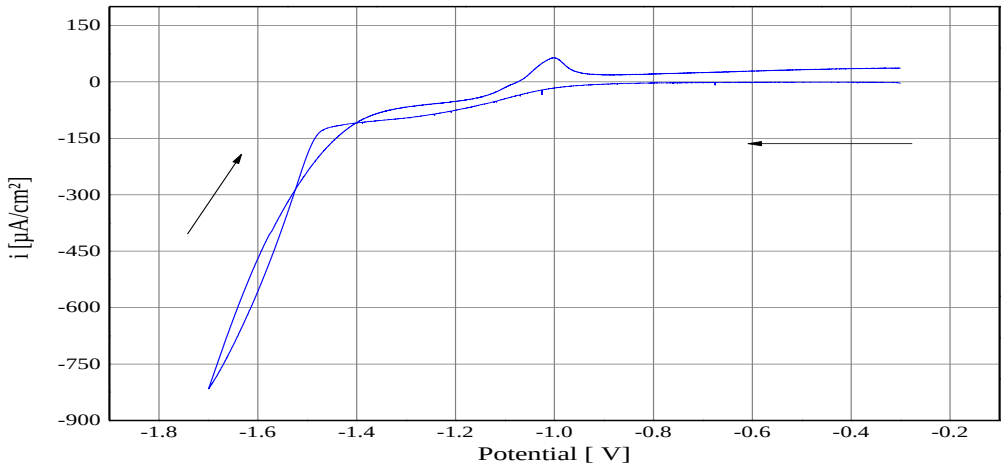
تمت إذابة 3.9mg من مشتق الفيروسان الشكل(III-2) في محلول 25ml إيثانول ثم للمحلول المحضر أضفنا كمية من الملح تقدر بـ m=0.3g



الشكل(III-2): مشتق الفيروسان N-Ferrocenulmethylaninline (D.Fc)

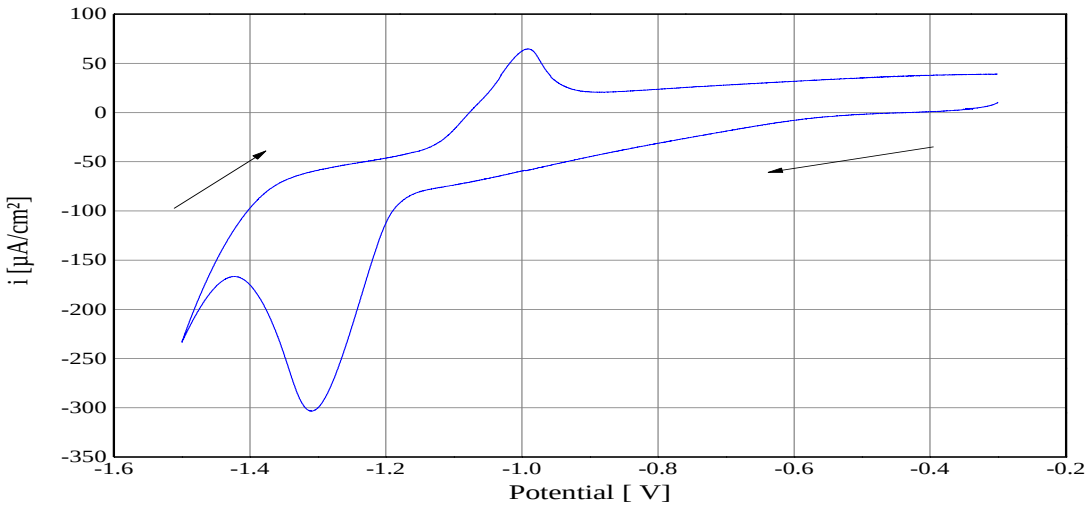
III-2- دراسة إلكتروليتية:

قبل البدأ في عملية الترسيب الكهروكيميائي تم القيام بدراسة إلكتروليتية للمحلول الذي يحتوي على المذيب و الالكتروليت المساعد KCl مذاب في الماء الذي يعمل على تنظيم القوة الأيونية عن طريق إبقائه ثابتا. حيث تتم تحديد المجال الفعالية الكهروكيميائية لهذا المحلول و تجنبه كما هو موضح في الأشكال(III-3) في المجال[-300-1700] mV (III-4) في المجال [-300-1500] mV (III-5) في المجال [-300-1200] mV . تم في البداية دراسة محلول KCl(C=0.1M, V=25ml) في مجال E=[-300-1700]mV/ECS بسرعة مسح v=30mV/s في درجة حرارة الغرفة الشكل (III-3)



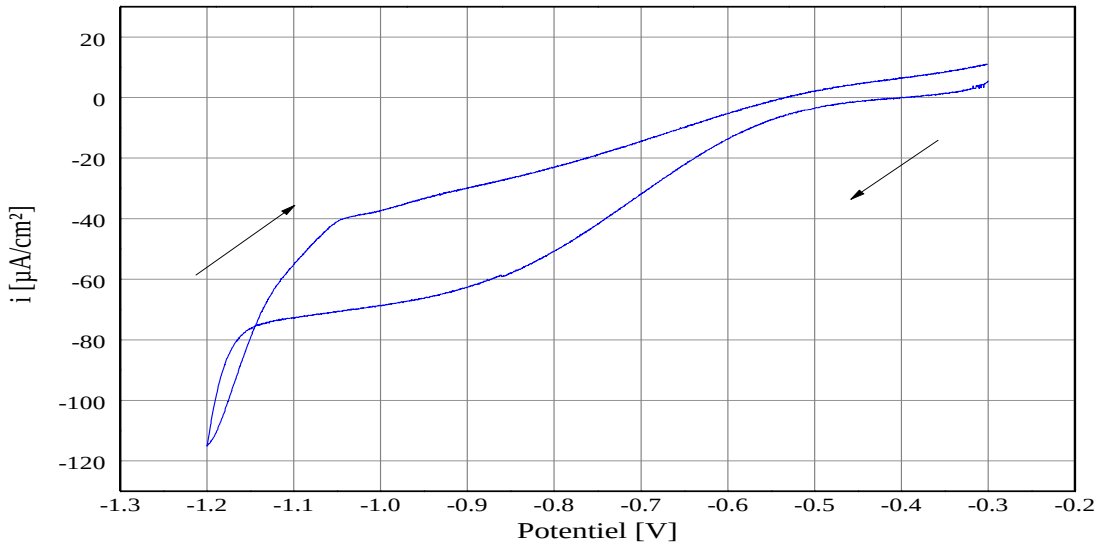
الشكل(III-3):منحنى الفولطامتري الحلقي لدراسة محلول KCl على قطب في المجال E=[-300-1700]mV ITO سرعة مسح v=30mV/s

ظهرت قمة مصعدية (أكسدة) لكن تم تصغير المجال E=[-300-1500]mV/ECS من أجل تحديد قمم الأكسدة و الإرجاع الشكل(III-4)



الشكل(III-4):منحنى الفولطامتري الحلقي لدراسة محلول KCl في المجال E=[-300-1500]mV
قطب ITO، v=30mV/s

تم الحصول على، قمة مهبطية عند E=-1.3V و قمة مصعدية عند E=0.99V و من أجل تجنب تحليل الإلكتروليت المساعد تم تقليص المجال مرة أخرى إلى E=[-300-1200]mV/ECS



الشكل(III-5): منحنى الفولطامتري الحلقي لدراسة محلول KCl على قطب ITO في المجال
v=30mV/s E=[-300-1200]mV

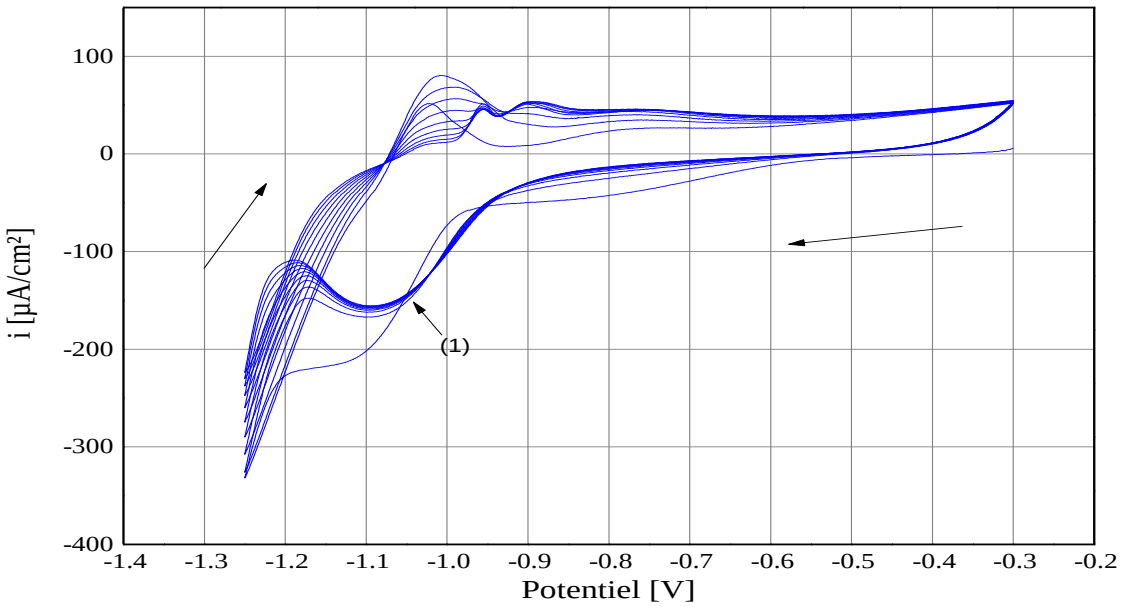
من خلال الشكل(III-5) يلاحظ إختفاء القمة المهبطية و التي كانت تتناسب مع القمة المصعدية دلالة على عدم وجود تفاعل الكهروكيميائي و هذا ما يناسب دراسة توضع أكسيد الزنك في هذا المجال

III-3- تحضير القطب المعدل ITO/ ZnO بالتوضع الكهروكيميائي:

III-3-1- طريقة الفولطامتري الحلقي(CV) :

III-3-1-1- مجال E=[-300-1250]mV :

إضافة المذاب $ZnCl_2$(C=10.27*10^{-2}M) و KCl لتحضير المحلول النهائي بحجم V=30ml للتوضع أكسيد الزنك على قطب ITO بطريقة الفولطامتري الحلقي بسرعة مسح متوسطةv=30mV/s في مجالV/ECS E=[-300-1250] القمة المهبطية لإرجاع أكسيد الزنك $Zn(OH)_2$ حيث تم تسجيل 10حلقات الشكل(III-6)



الشكل(III-6): منحنى الفولطامتري الحلقي للترسيب الكهروكيميائي على قطب ITO،10حلقات، v=30mV/s

يظهر من خلال الشكل(III-6) تفاعلين إرجاع وأكسدة كما هو موضح في الآلية أدناه لإرجاع هيدروكسيد الزنك $Zn(OH)_2$ في القمة (1) حيث يلاحظ زيادة في التيار قبل قمة الإرجاع (1) و إنخفاضه بسب كمية المادة في المحلول و تغير سطح القطب حسب التفاعلات التالية :

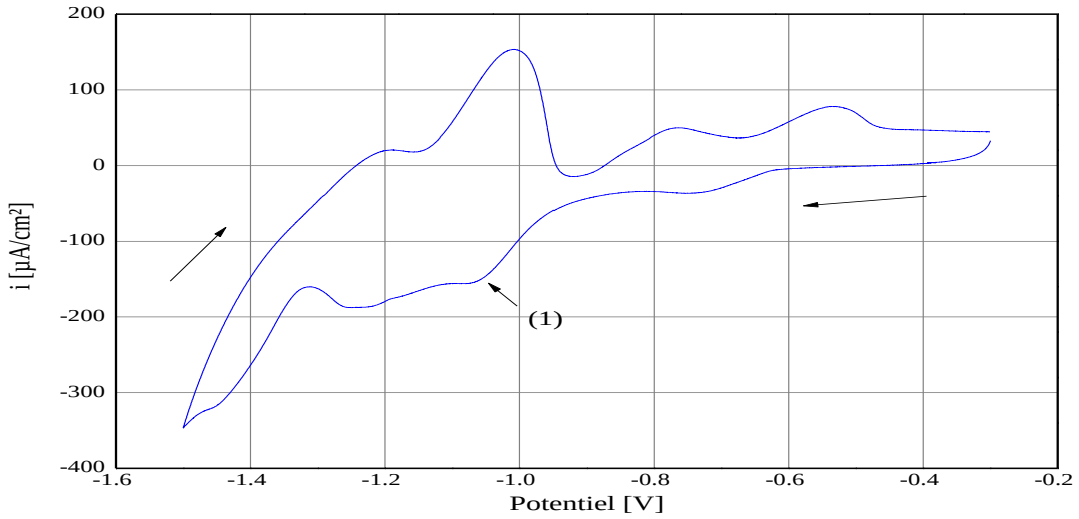
$$1/2O_2 + H_2O + 2e^- \longrightarrow 2OH^- \qquad \text{(1- III)}$$

$$Zn^{+2} + 2OH^- \longrightarrow Zn(OH)_2 \qquad \text{(2- III)}$$

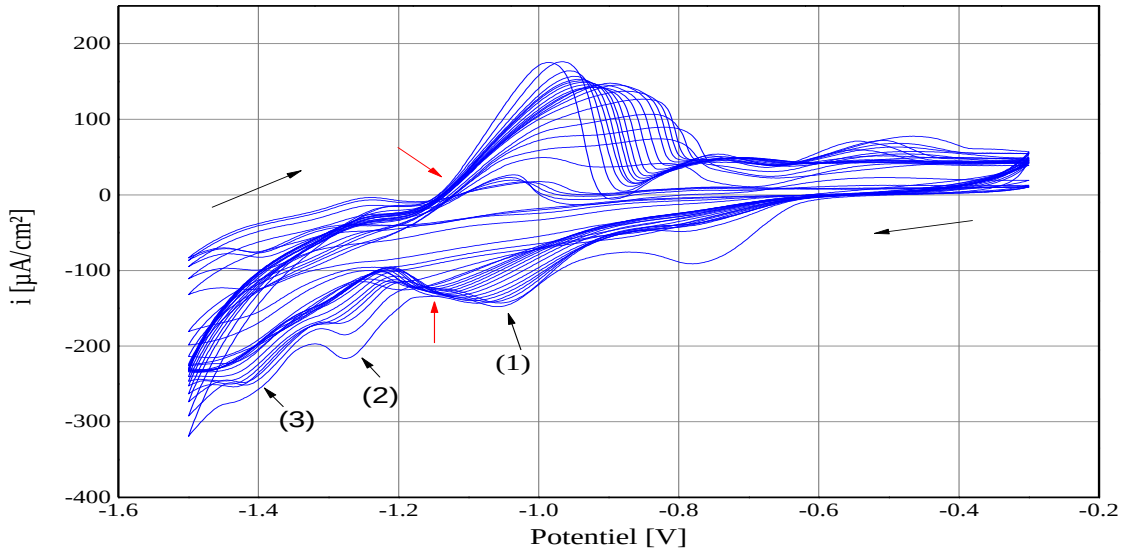
III-2-1-3- مجال E=[-300-1500]mV :

في هذه التجربة تمت زيادة المجال E=[-300-1500]mV/ECS مقارنة مع التجربة السابقة من أجل دراسة تأثير التحليل الإلكتروليتي للمحلول على الترسب الكهروكيميائي للمادة

تم الترسيب الكهروكيميائي باستعمال طريقة الفولطامتري الحلقي و ذلك باستعمال محلول KCl(C=0.1M) و $ZnCl_2$(C=1.14*10^{-3}M) في مجال E=[-300-1500]mV/ECS عند سرعة مسح 30mV/s في درجة حرارة الغرفة عند pH=6.82 الشكل (III-7)

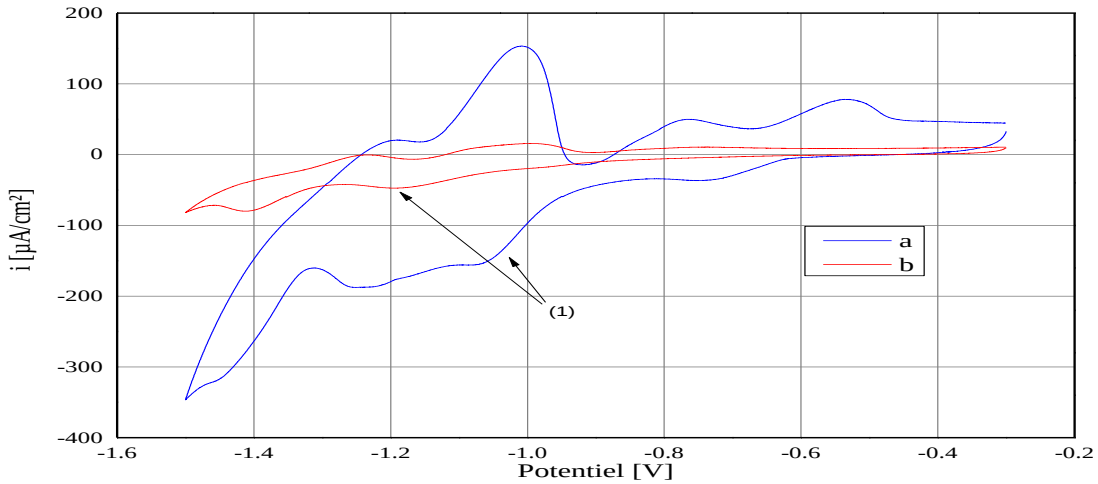


الشكل(III-7): منحنى الفولطامتري الحلقي، للترسيب الكهروكيميائي ZnOعلىITO عند 30mV/s رغم التحليل الكهروكيميائي للمحلول إلا أنه ظهرت قمة(1) إرجاع شاردة الزنك و قمة أكسدته



الشكل(III-8): منحنى الفولطامتري الحلقي للترسيب الكهروكيميائي ZnOعلىITO، 30حلقة 30mV/s

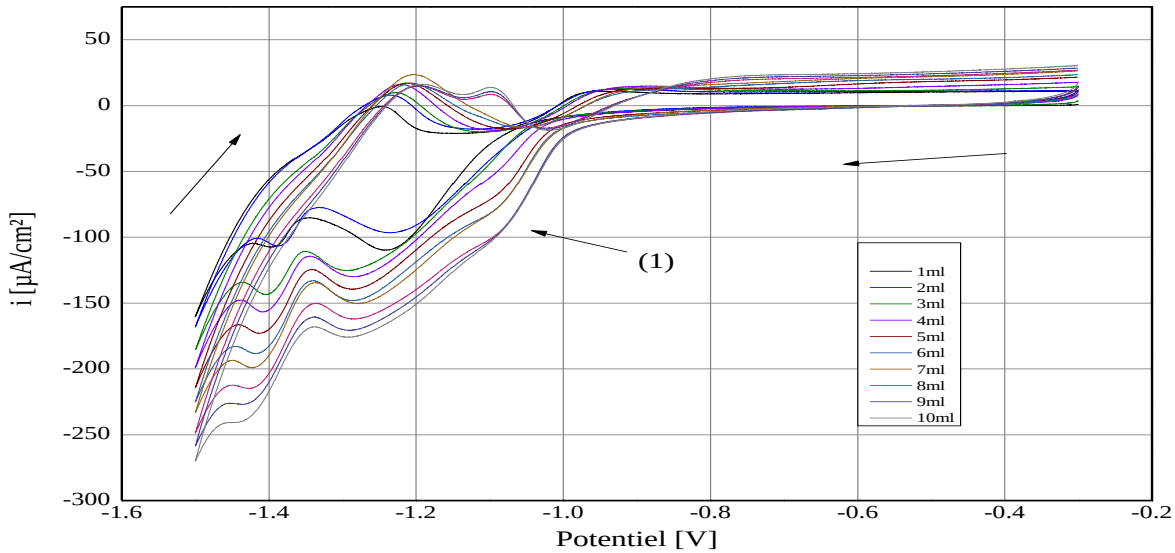
بعد تكرار الحلقات نلاحظ زيادة شدة التيار بالنسبة لقمتين الخاصة بإرجاع و أكسدة شاردة الزنك مع قمم الالكتروليت والمذيب و الشكل(III-9) يوضح الفرق في كثافة التيار الكهربائي و تناقص الإستجابة ما يدل على تغير في الشكل العام للقطب



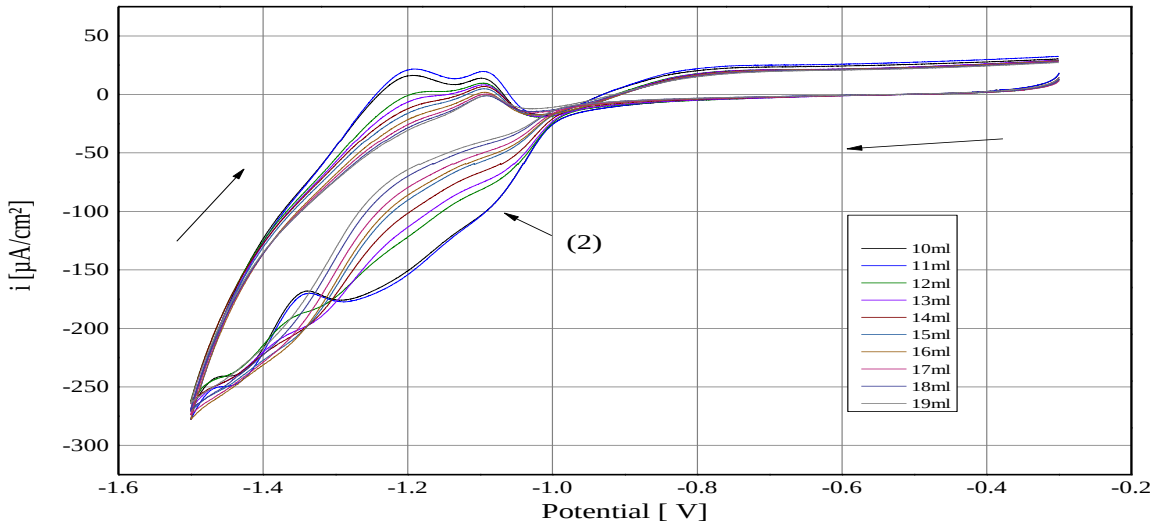
الشكل(III-9): منحنى فولطامتري حلقي (a) قبل 30حلقة (b) بعد 30حلقة

III-3-1-3- مجالE=[-300-1500]mV مع تغيير حجم المحلول(إضافة $ZnCl_2$) :

تم تسجيل منحنى فولطامتري حلقي E=[-300-1500]mV/ECS، في نفس المحلول و تغيير الحجم ، سرعة المسح V=30mV/s ، في درجة حرارة الغرفة حيث تم زيادة حجم محلول $ZnCl_2$ من ابتداء من 1mlحتى 19ml حيث تم يتم زيادة 1ml ثم تسجيل حلقة و تحصلنا على الشكلين التاليين و تم رسمهما ببرنامج(Origin Pro 9.0)



الشكل(III-10): منحنى فولطامتري حلقي للترسيب الكهروكيمائي ZnO على قطب ITO، v=30mV/s



الشكل(III-11): منحنى فولطامتري حلقي للترسيب الكهروكيميائي ZnO على قطبITO،v=30mV/s

يلخص الجدول(III-1) نتائج ترسيب أكسيد الزنك على قطب ITO

الجدول(III-1): قمم التيار المهبطي بالنسبة للحجم

كثافة التيار([µA/cm²])	الحجم(ml)	كثافة التيار([µA/cm²])	الحجم(ml)
-168.7	11	-109.7	1
-140	12	-96.29	2
-133.9	13	-114	3
-122.4	14	-120	4
-111.7	15	-127.9	5
-107.6	16	-136.3	6
-99.88	17	-141.8	7
-88.62	18	-153.8	8
-82.22	19	-160	9
		-165.6	10

يظهر من خلال الشكل(III-10) انخفاض في التيار المهبطي من 1V- إلى 1.5V- ، حيث يرجع في هذا المجال أن يتم الترسيب الكهروكيميائي ZnO ، عندما يكون الجهد سلبيا بما فيه الكفاية فإنه سيكون إرجاع قوي على سطح القطب لإرجاع Zn^{+2} إلى $Zn(OH)_2$ و التي فيما بعد ستكون المسؤولة عن تشكل أنوية ZnO . يزداد انخفاض التيار الكاثودي حتى ينخفض تركيز Zn^{+2} على سطح القطب بشكل كبير، و ذلك حسب التفاعل (III-2)

ابتداء من 8ml حتى 11ml الشكل(III-11) يتطابق المنحنى فوق بعضه و يؤكد تشبع المحلول و تغطيت سطح قطب العمل مما يقل من و يؤدي إلى خموله أي يصبح أقل تفاعلا و ذلك من حجم 12ml ، بعد حجم 12ml نلاحظ ترجع في التيار المهبطي و الذي يرجح في أن يكون سبب هذا التراجع هو تغطيت سطح قطب العمل مما يقلل من الإستجابة.

يمكن أن نستنتج من خلال الجدول(III-1) أن ناقلية القطب قد تزايدت بشكل تدريجي مع كل حجم يتم إضافته من محلول $ZnCl_2$ حتى الوصول V=12ml لوحظ تراجع في قيمة كثافة التيار و الذي يقابله تناقص في ناقلية القطب و ما يثبت تغير سطح القطب و بنيته.

III-3-1-4- محلول محضر بطريقة كهروإلكترولتية:

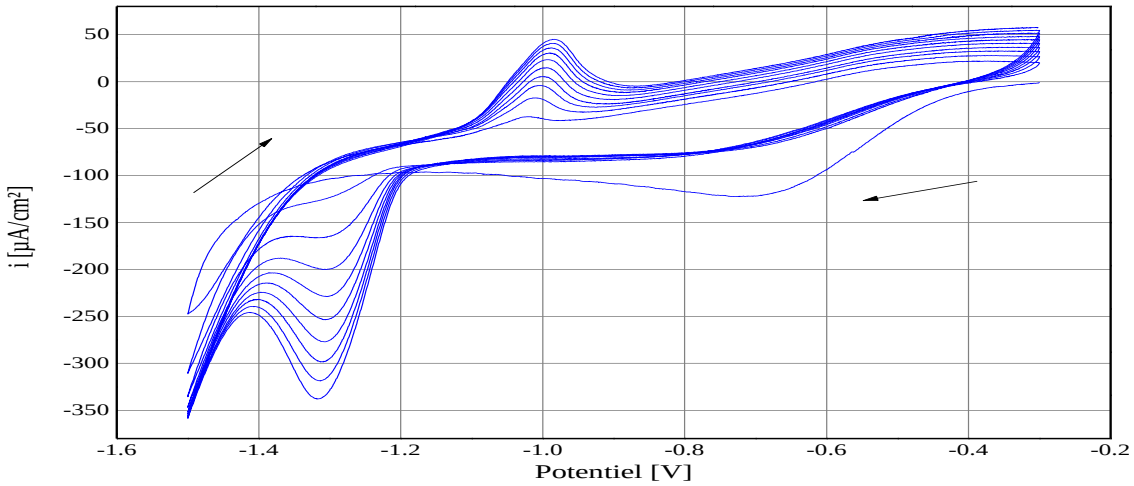
تم غمس قطبين من الزنك في محلول (H_2SO_4 (1M من أجل تنقية الأقطاب من الشوائب حيث تم إستخدام قطب المهبط حيث تتم عليه إرجاع شوارد الهيدروجين

$$H^{+2} + 2e \longrightarrow H_2 \qquad (3\text{- III})$$

إنطلاق غاز الهيدروجين في المعادلة الموضحة أعلاه مصحوب بشوائب و ذلك مما يؤدي لتنقية قطب المهبط بصفة جيدة ، ويستعمل مباشرة كمصعد في التجربة الثانية في محلول بحجم V=26ml يحتوي على (C=0.5M) من شوارد KCl وربطها بمولد لتيار الكهربائي عند جهد E=-1V لمدة 15 دقيقة لاحظنا ظهور فقاعات الغاز على المهبط و أكسدة الزنك على المصعد حيث وجد تغير في كتلة قطب الزنك بعد إنتهاء التجربة $\Delta m=0.0527g$:

كتلة القطب قبل و بعد التحليل الكهربائي $m_1=2.8497g$ و $m_2=2.7970g$

بعد تحضير المحلول تشكل راسب أبيض و الذي هو عبارة عن كلوريد الزنك قمنا بإضافة كمية من الماء حتى V=46ml ، pH=10.78، تمت دراسة المحلول المحضر في مجالE=[-300- 1500]mV ، 10حلقات بسرعة مسح v=100mV/s و تحصنا على الشكل(III-12)



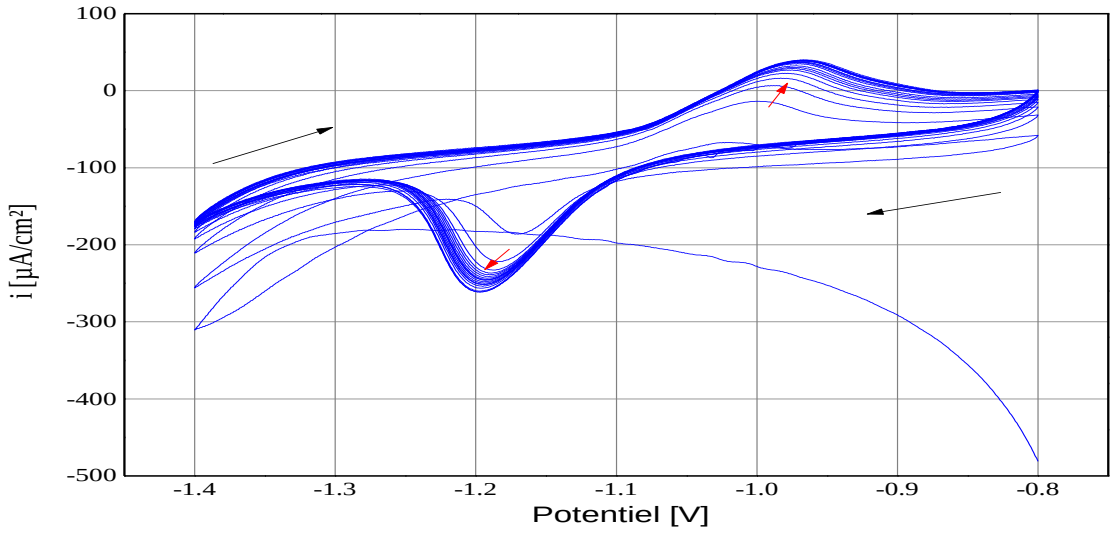
الشكل(III-12):منحنى فولطامتري حلقي للترسيب الكهروكيميائي ZnOعلىITO 10حلقات v=100mV/s

تحصلنا على نظام عكوس (سريع) يلاحظ زيادة في التيار الكهربائي في كل حلقة يتم تسجيلها، لكن من أجل حذف القمة المهبطية الواقعة E=[-800-600]mV/ECS تم تقليص المجال إلى E=[-800-1400]mV/ECS في نفس المحلول كما يمثل الشكل(III-13) النظام العكوس والمتحصل عليه من خلال الترسيب الكهروكيميائي لإرجاع الزنك و هيدروكسيد الزنك علىITO كما هو موضح في الآلية المقترحة التالية:

$$Zn^{+2} + 2e \longrightarrow Zn \qquad \text{(4- III) Reduction}$$

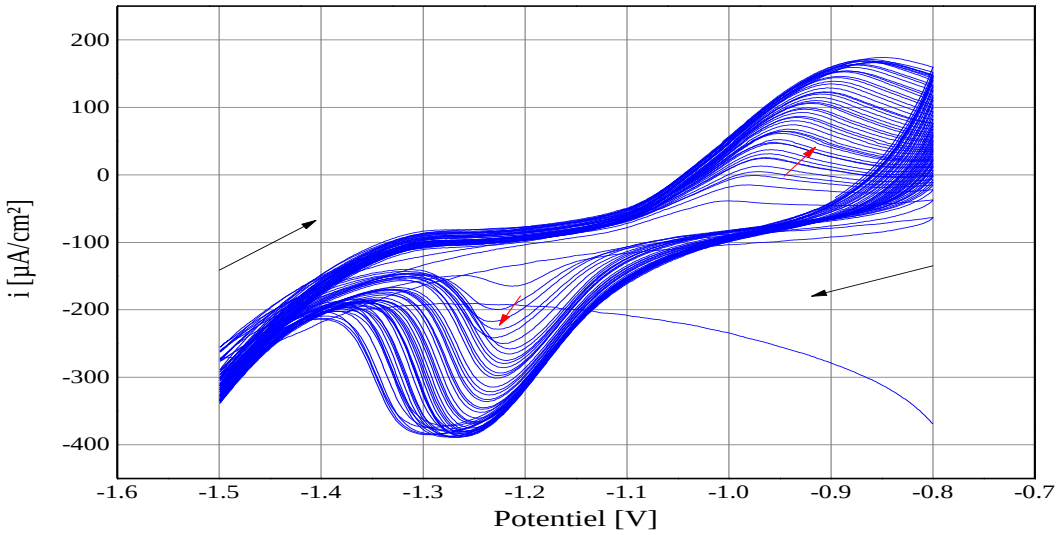
$$Zn + 2OH^{-} \longrightarrow Zn(OH)_2 + 2e \qquad \text{(5- III) Oxydation}$$

$$Zn^{+2} + 2OH^{-} \longrightarrow Zn(OH)_2 \qquad \text{(6- III) Reaction Chimique}$$



الشكل(III-13): منحنى فولطامتري حلقي E=[-800-1400]mV 20حلقة ، v=100mV/s

من خلال المنحنى يلاحظ تزايد في التيار في كل حلقة بالنسبة لتيار المهبطي و المصعدي و عليه تم تسجيل 50 حلقة من أجل الترسيب الكهروكيميائي.

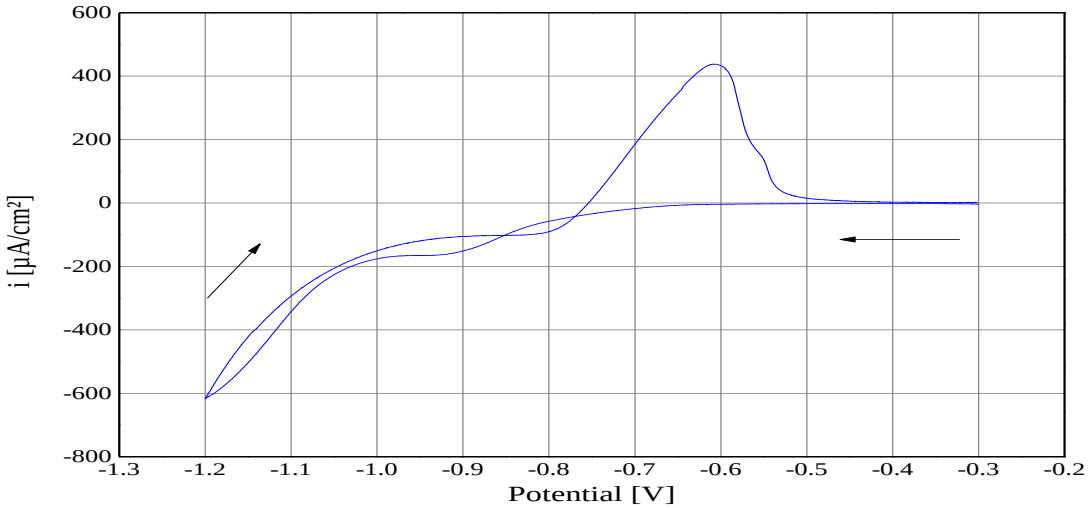


الشكل(III-14): منحنى فولطامتري حلقي للترسيب الكهروكيميائي ZnO علىITO 50حلقة، v=100mV/s

رغم توسعة المجال بعد الترسيب لم يلاحظ أي تغير في الإستجابة الكيميائية أي عدم تفاعل المذيب و الالكتروليت المساعد في هذا مجال ما يدل على تغطيت سطح القطب والذي أكسبه جهد إضافي بقيمة E=0.2V على الأقل.

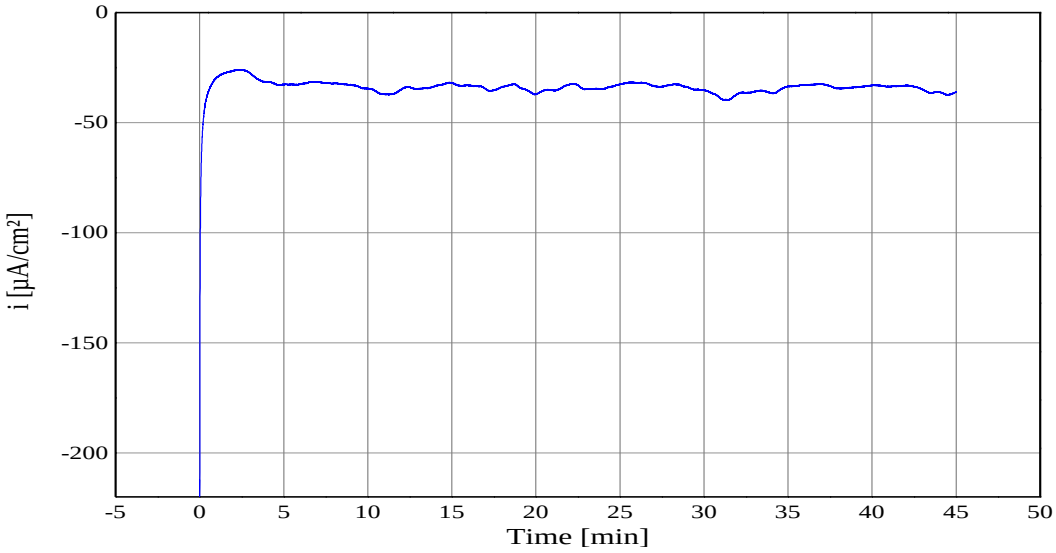
III-3-2- طريقة الكرونوأمبيرومتري(CA):

III-3-2-1- محلول محضر بطريقة كيميائية:



الشكل(III-15): منحنى فولطامتري حلقي للترسيب الكهروكيميائي ZnO علىITO سرعة المسح v=30mV/s

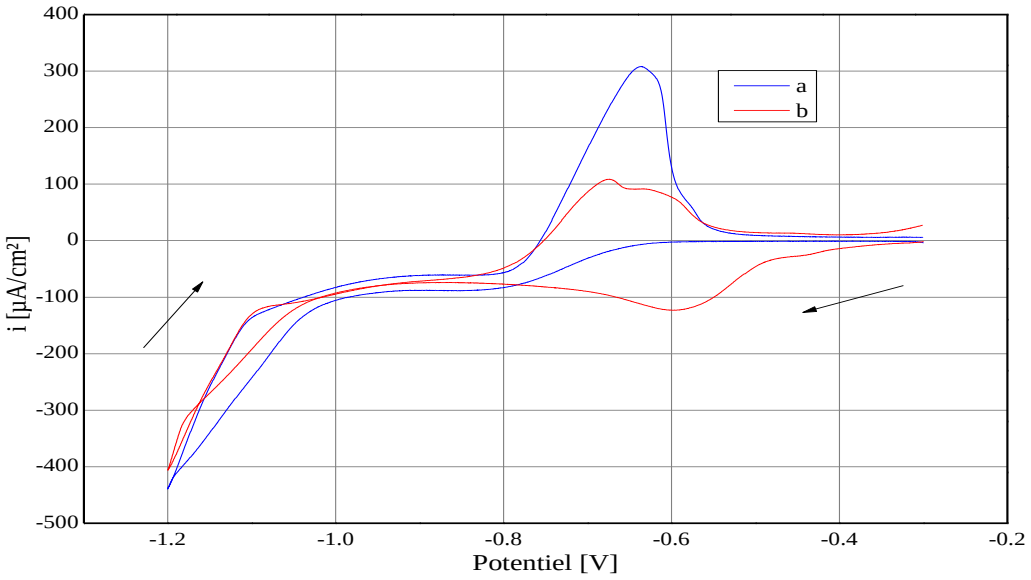
بعد تسجيل حلقة للمقارنة قمنا بدراسة ترسيب كهروكيميائي ZnO على قطب ITO محلول بحجم V=25ml يحوي KCl(C=0.5M) في وجود (m=0.4g) $ZnCl_2$ بطريقة كرونوأمبيرومتري التغير في التيار بدلالة الزمن حيث يلاحظ استقرار كثافة التيار عند $i=-33\ \mu A/cm^2$، تم استعمال هذه التقنية من أجل تجنب التفاعلات الثانوية.



الشكل (III-16):منحنى كرونوأمبيرومتري للترسيب الكهروكيميائي ZnO علىITO

E=-900mV، 45 دقيقة

بعد الحصول منحى كرونوأمبيرومتري تم تسجيل فوطامتري حلقي في نفس المجال السابق الشكل(III-17)



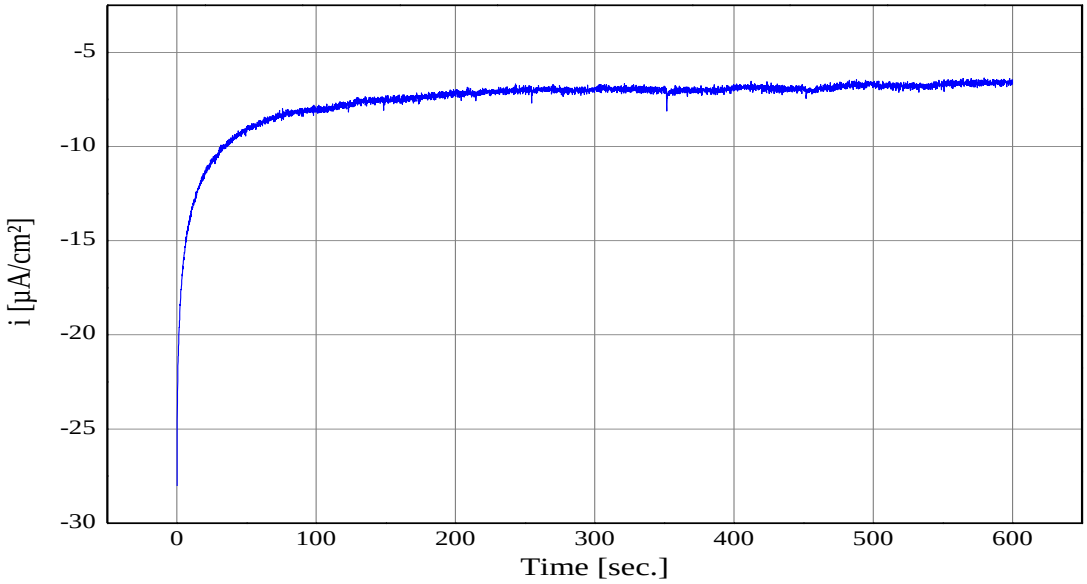
الشكل(III-17): منحنى فولطامتري حلقي (a) قبل كرونوأمبيرومتري (b) بعد كرونوأمبيرومتري في مجال E=[-300-1500]mV

من خلال الشكل(III-17) يلاحظ إنخفاض في قيمة كثافة التيار و يدل على تغير في شكل سطح القطب بحيث أن ناقليته قد تناقصت و الذي يقابله ترسيب كهروكيميائي لهيدروكسيد الزنك حسب التفاعل (III-5)

III-3-2-2- محلول محضر بطريقة كهروكيميائية:

تم غمس قطبين من الزنك و ذلك في محلول (H_2SO_4 (1M من أجل نزع كامل الشوائب على قطب ثم غمس في محلول KCl (C=1M, V=25ml) مدة 15 دقيقة عند جهد E=1.8V لوحظ ظهور فقاعات غاز على المهبط و أكسدة الزنك على المصعد حيث وجد تغير في كتلة قطب الزنك :

$\Delta m=2.7440-2.7022=0.0418g$



الشكل(III-18): منحنى كرونوأمبيرومتري للترسيب الكهروكيميائي ZnO على ITO، E=-1000mV

10 دقائق

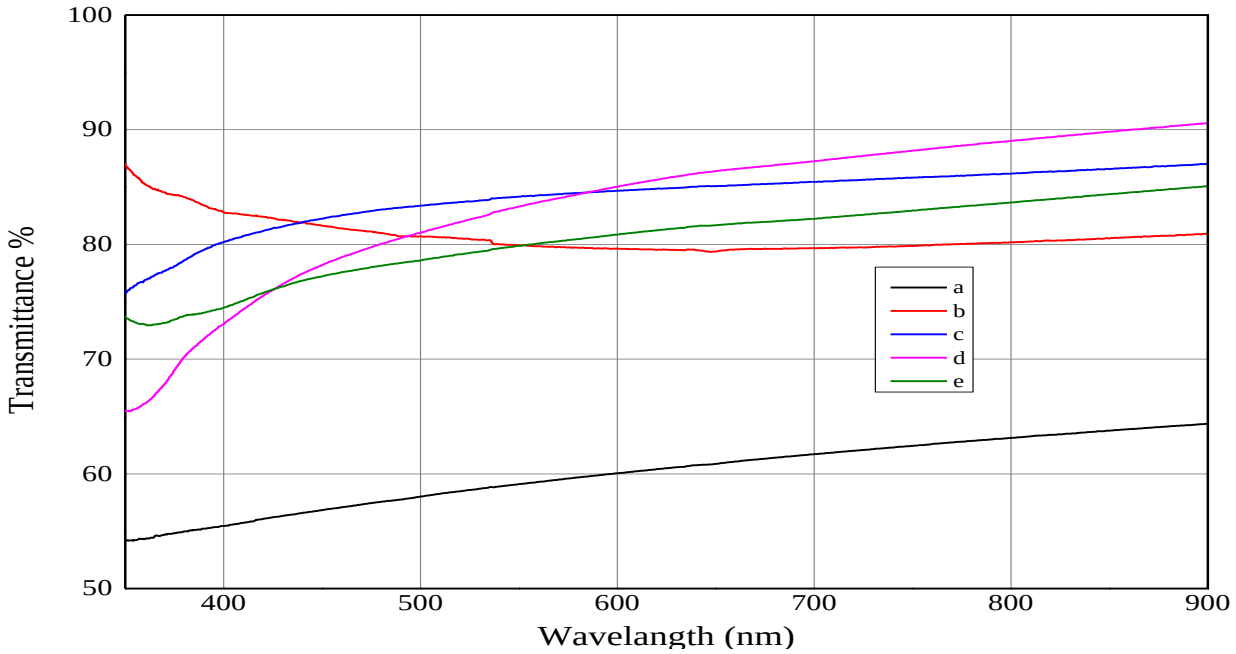
لاحظنا بعد تسجيل منحنى بطريقة الكرونوأمبيرومتري تغير في التيار بدلالة الزمن بسبب الترسيب، الشكل (III-18) يمثل المنحنى i(t) في مدة 45 دقيقة في بداية تتشكل أنوية $Zn(OH)_2$ تنمو الأنوية و التي يقابلها زيادة في سطح القطب الفعال حتى الترسب التام و استقر المنحنى.

الغاية من إستعمال هذه التقنية هو تجنب التفاعلات الثانوية و ذلك بدراسة تفاعل الإرجاع عند قيمة جهد ثابتة .

III-4- دراسة الخصائص الضوئية :

تعتمد دراسة الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية حيث تمسح هذه الدراسة بتقديم صورة حول التطبيقات الممكنة لهذه الطبقات و ذلك من خلال قياس النفاذية بدلالة الطول الموجي (λ)T%.

طيف النفاذية للعينة (ZnO/ITO) و (D.Fc/ZnO/ITO) كما في الشكل (III-19) حيث إستعمال زجاج ITO كمرجع و لقد تم تجميع أطياف النفاذية في نطاق nm (900- 350) .



الشكل(III-19): أطياف النفاذية لطبقة ZnO وD.Fc/ZnO

يمثل الشكل(III-19) طيف النفاذية للطبقات الرقيقة من أكسيد الزنك المحضر بطرق مختلف(a) قطب ZnO إلكتروليت KCl,Zn محضر بمولد كهربائي (b) قطب D.Fc/ZnO إلكتروليت $KCl+ZnCl_2$ بطريقة الكرونوأمبيرومتري (C) قطب ZnO إلكتروليت محضر بمولد كهربائي (d) قطب ZnO إلكتروليت$KCl+ZnCl_2$ بطريقة الفولطامتري الحلقي (e) قطب ZnO إلكتروليت H_2SO_4 بطريقة الفولطامتري الحلقي.

الجدول(III-2): متوسط قيم النفاذية لطبقات الرقيقة ZnO وD.Fc/ZnO المحضر بإلكتروليتات و طرق مختلفة في المجال المرئي

القطب	a	b	c	d	e
T_{moy}(%)	59.2835	83.889	81.4635	78.034	79.308

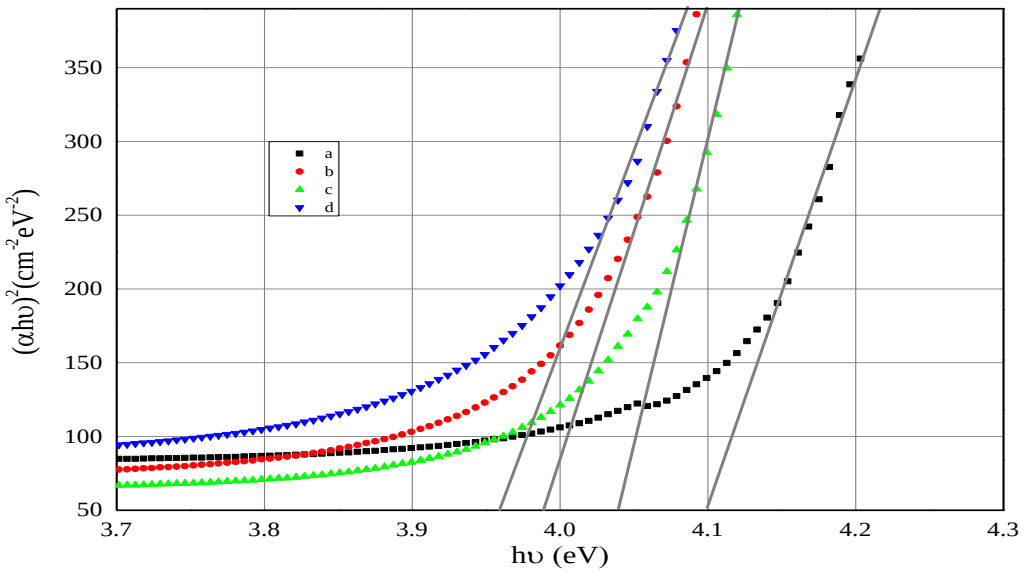
أظهرت النتائج من خلال الجدول(III-2) و الشكل(III-18) أن هذه الأطياف للطبقات الرقيقة تميزت في مجال (350-900)nm بنفاذية تجاوزت 59%

في المجال (400-700)nm : تميزت الطبقات الرقيقة في هذا المجال بشفافية عالية تجاوزت 65% باستثناء الطيف(a) الذي كان عند 54% و من المرجح أن يكون السبب نوع الالكتروليت و طريقة المستخدمة في تحضير القطب. أما باقي الأقطاب التي تملك شفافية عالية فيمكن إستخدامها في تطبيقات الطاقة الشمسية .

في حين أظهر القطب (d) أفضل نفاذية في المجال (600-900)nm بلغت 58-90%

أظهر القطب (b) في المجال المرئي نفاذية 79-82% والذي يمثل طبقة رقيقة من ITO/ZnO . الإختلاف في النفاذية يمكن أن يكون بسبب مدة الترسب الإلكتروليت المستخدم .

من أهم نتائج دراسة الأشعة فوق البنفسجية هي حساب طاقة الفجوة ، تكمن أهمية حساب طاقة الفجوة في تحديد الطاقة اللازمة للإلكترون لينتقل من نطاق التكافؤ(BV) إلى نطاق التوصيل(BC) وبنتقاله تصبح المادة ناقلة لتيار الكهربائي، يمثل الشكل(III-20) تغيرات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة $(h\upsilon)$ حيث يتم رسم المماس على المنحنى و إسقاطه على المحور x و تحدد طاقة الفجوة E_g من الإسقاط



الشكل(III-20): منحنى فجوة الطاقة إنطلاقا من منحنى النفاذية

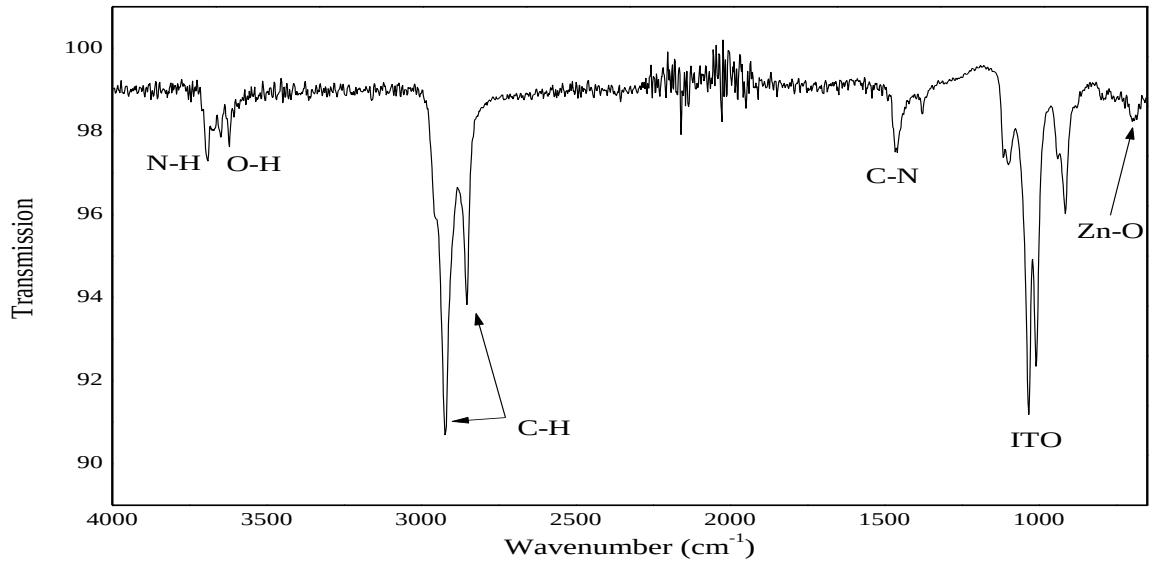
الجدول(III-3): فجوة الطاقة E_g من خلال المنحنى

القطب	طاقة الفجوة(E_g(eV
a(ITO)	4.1
b(ITO/ZnO) H_2SO_4	4.03
c(ITO/ZnO) KCl	3.98
d(ITO/ZnO/D.Fc)	3.95

نلاحظ من خلال الجدول (III-3) تناقص تدريجي في طاقة الفجوة من (a) حتى (d)، أدى الترسيب إلى النقصان في طاقة الفجوة بالنسبة لقطب ITO بلغت طاقة الفجوة 4.1eV أما عند مقارنة بين القطبين (b) و (c)أن حامضية الإلكتروليت قد أثر على الخصائص الضوئية و البنيوية [59]. أما بين (c) و(d) نلاحظ أن إستعمال مشتق الفيروسان على القطب ITO/ZnO قد خفض من قيمة الفجوة .

III-5- دراسة المجموعات الوظيفية:

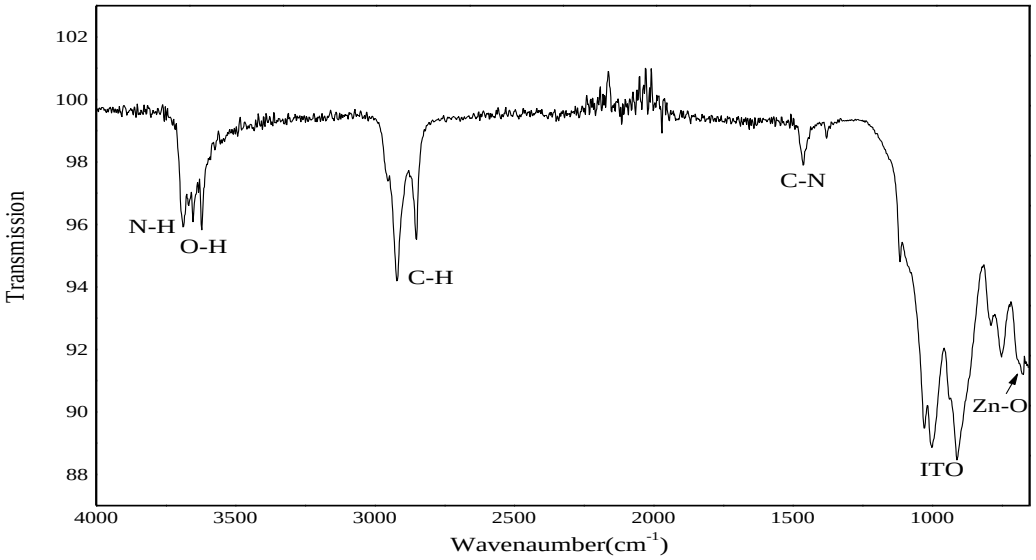
تمت دراسة الأقطاب المعدل ITO/ZnO و ITO/ZnO/D.Fc ذلك باستعمال جهاز الأشعة تحت الحمراء في مجالcm^{-1}(4000-650) تم الحصول على الشكل(III-21)



الشكل(III-21): طيف الأشعة تحت الحمراء للقطب المعدلITO/ZnO/D.Fc

أظهرت نتائج IR وذلك من خلال الشكل(III-21)لوحظ تمدد لكلا المجموعتين (C-N) و (C-H) و ظهور القمم قوية تتوافق مع مشتق الفيروسان، و تمدد (O-H)تتوافق مع مركب هيدروكسيد الزنك ثم ظهور مجموعة (Zn-O).

تمت دراسة قطب معدل أخر محضر بطريقة الفولطامتري الحلقي الشكل(III-22)



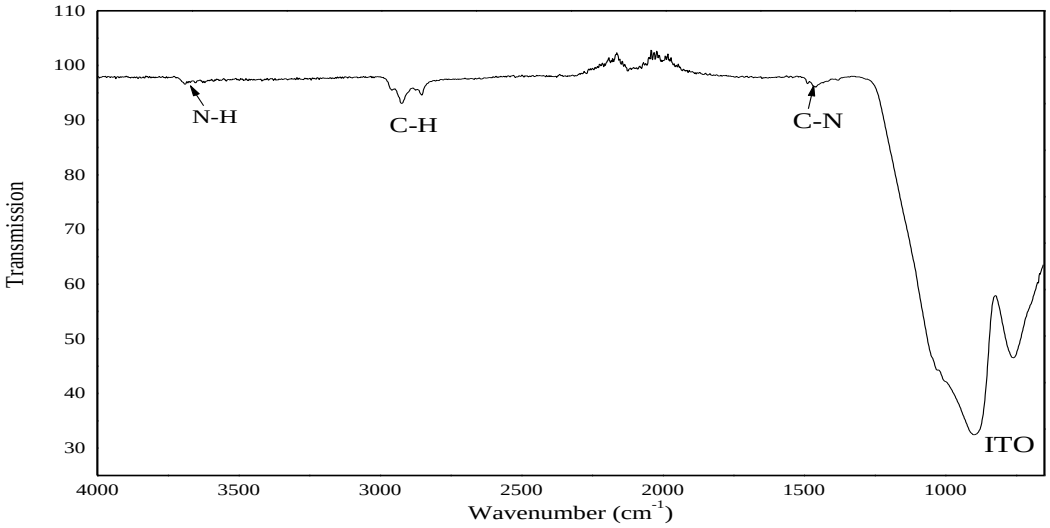
الشكل(III-22): طيف الأشعة تحت الحمراء للقطب المعدلITO/ZnO/D.Fc

تمت ملاحظة ظهور مجموعة (O-H) و (N-H)عند cm^{-1}(3687-3694) و تمدد لمجموعة (C-H) عند cm^{-1}(2850-2920) ثم تمدد مجموعة (C-N) عند cm^{-1}(1461) [60]، مجموعة (Zn-O) عندcm^{-1}(674)

عند المقارنة بين الشكلين (III-21) و(III-22) تمت ملاحظة قمتين ذات شدة كبيرة بالنسبة لمجموعة (O-H) و(Zn-O) عند الشكل (III-22) ما يثبت أفضلية طريقة الفولطامتري الحلقي

عموما أثبتت دراسة التحليل باستعمال الأشعة تحت الحمراء ترسيب تشكل طبقة (ZnO) و طبقة مشتق الفيروسان و ذلك بالكشف عن المجموعة الوظيفية لكل رابطة.

و من أجل دراسة الفرق بين وجود طبقة (ZnO) و عدمها تمت دراسة قطب ITO/D.Fc باستعمال الأشعة تحت الحمراء الشكل(III-23)



الشكل(III-23): طيف الأشعة تحت الحمراء للقطب المعدلITO /D.Fc

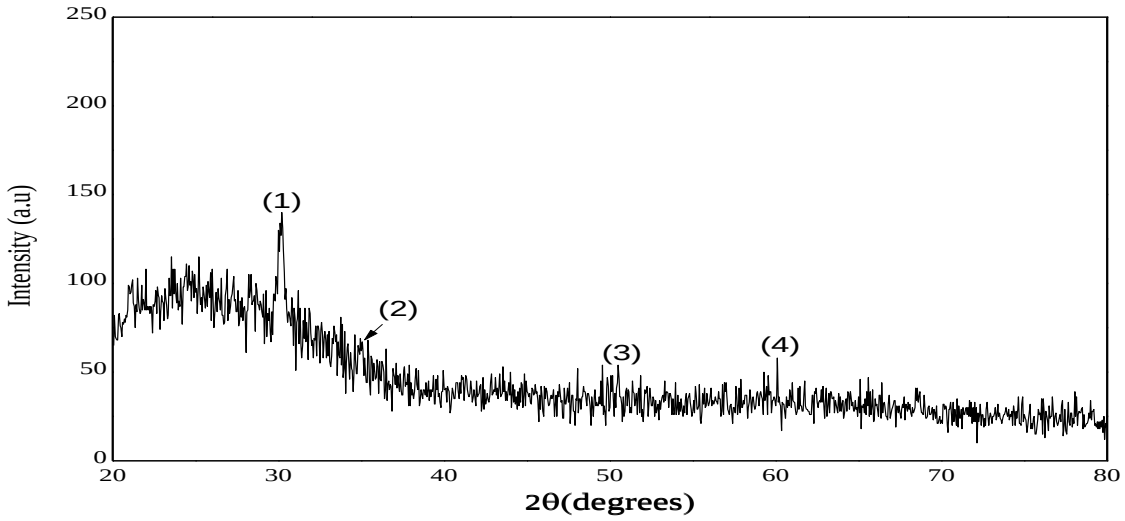
من خلال الشكل(III-23) يلاحظ ظهور قمم صغير تقابل المجموعات الوظيفية لكن عند المقارنة مع الأشكال السابقة فإن الفرق يكون في شدة قمم المجموعات الوظيفية ما يبرز أهمية إستعمال أكسيد الزنك كلاقط لترسيب مشتق الفيرسان.

III-6- دراسة الخصائص البنيوية:

تم إجراء التحليل باستخدام الأشعة السينية باستعمال جهاز PROTO(AXRD) على الأقطاب المعدلة(ITO/ZnO) و (ITO/ZnO/D.Fc) المحضر بالإلكتروليتات مختلفة

تمت دراسة قطب ITO و القطب المعدل ITO/ ZnO/D.Fc بجهاز الأشعة السينية، يمثل الشكل (III-39) مخطط الأشعة السينية قطب ITO تعتمد دراسة الخصائص البنيوية للطبقات الرقيقة من التحليل باستخدام الأشعة السينية حيث تمسح هذه الدراسة بتقديم صورة بنية و نوعية المادة المدروسة و ذلك من خلال قياس الشدة بدلالة زاوية الانعراج (2θ) Intensity.

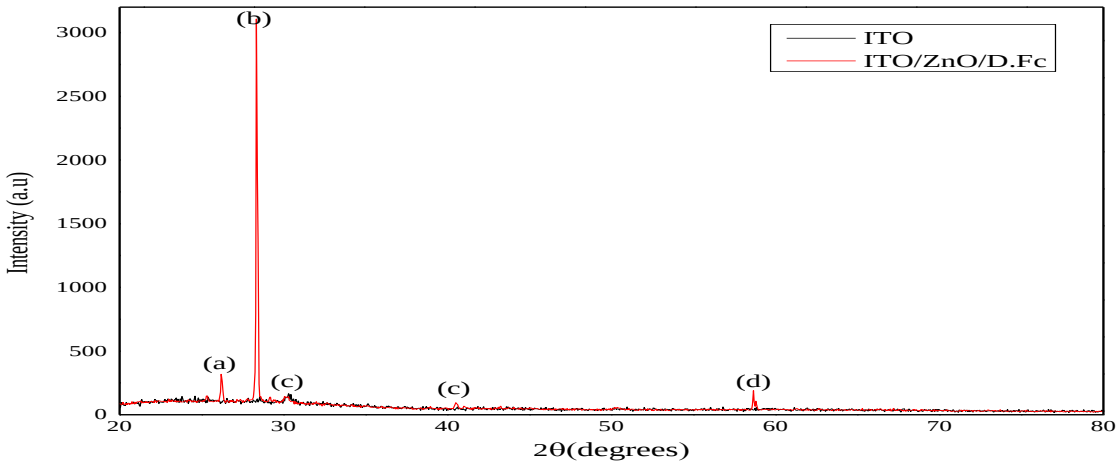
تمت دراسة في البداية على العينة المرجعية ITO حيث بيتين من خلال الشكل أنه يملك إتجاه مفضل القمة (a) يمثل الشكل(III-24) دراسة مخطط إنعراج الأشعة السينية لقطبITO



الشكل(III-24): مخطط إنعراج الأشعة السينية على ITO

أظهرت دراسة عينة ITO باستعمال الأشعة السينية عدد من القمم من أبرزهم (1)، (2) (3) (4) و كان إتجاه على الترتيب (222) (400) (440) (622) [61] ، حيث سيستخدم هذا المخطط للمقارنة مع باقي الأقطاب المحضرة.

ثم تم تسجيل مخطط الإنعراج الأشعة السينية للقطب المعدل (ITO/ZnO/D.Fc) الشكل(III-24) حيث تم المطابقة بينه وبين الشكل(III-25) لملاحظة أي ظهور لأي قمة

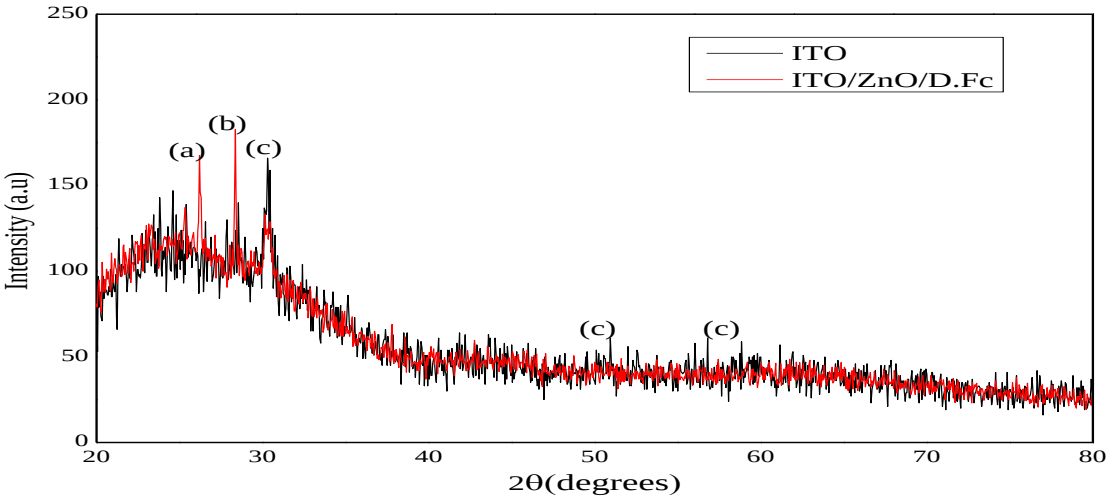


الشكل(III-25): مخطط إنعراج الأشعة السينية على القطب المعدل ITO/ ZnO/D.Fc بالمقارنة مع زجاج ITO

أظهرالشكل(III-25) والذي يمثل مقارنة بين قطب ITO و القطب المعدل المحضر ITO/ ZnO/D.Fc حيث توافق (a) عند 2θ=26.20° الذي يوافق مشتق الفيروسان في الاتجاه (111) [62]و قمة أعظمية(b)عند2θ=28.37° توافق هيدروكسيد الزنك و ظهرت قمتين (c) صغيرتين تتوافق مع العينة

المرجعية زجاج ITO أما بالنسبة للطبقة أكسيد الزنك فقد ظهرت قمة (d) ذلك في الاتجاه(110) حسب (JCPDS 36-1451)،

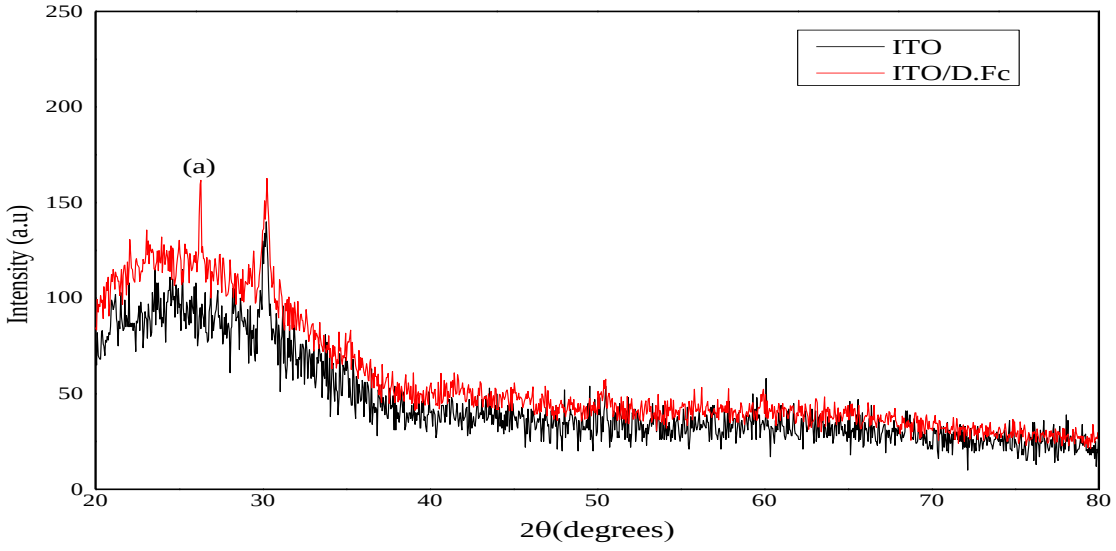
في دراسة ترسيب أخرى حيث تم إستعمال قطب محضر بطريقة الكرونوأمبيرومتري ظهر نقصان في شدة القمم مقارنة بالتجربة السابقة حسب الشكل(III-26) و الذي يمثل مخطط إنعراج الأشعة السينية على القطب المعدل



الشكل(III-26): مخطط إنعراج الأشعة السينية للقطب المعدل ITO/ ZnO/D.Fc

حسب الشكل (III-26) يلاحظ ظهور قمتين عند (a) عند°2θ=26.20 و هي توافق مشتق الفيرسان في الاتجاه(111) [62] و (b) عند °2θ=28.37 و التي تتوافق مع هيدروكسيد الزنك و هي متقاربة مع الشكل(III-25) إلا أن هناك نقص في الشدة و يرجع السبب في حجم الطبقة، أما عن قمم (c) فهي تطابق مع قمم قطب ITO

و من جهة أخرى تم ترسيب كهروكيميائي لمشتق الفيروسان على قطب ITO الشكل(III-27)



الشكل(III-27): مخطط إنعراج الأشعة السينية لقطب ITO/D.Fc

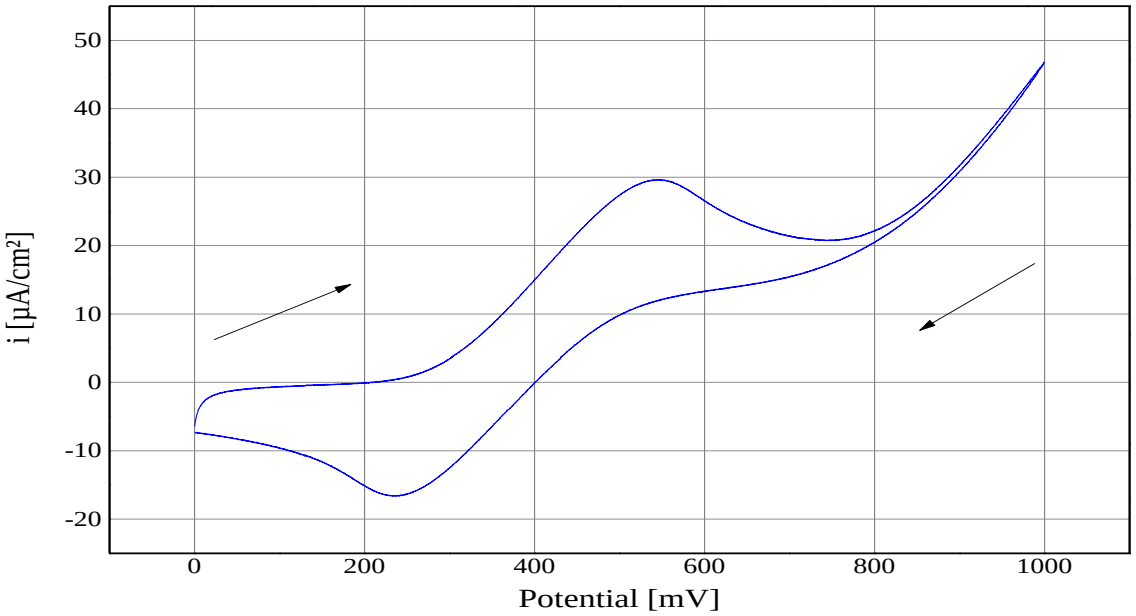
أظهرت هذه الدراسة دور أكسيد الزنك ZnO على ترسيب الطبقة الرقيقة من مشتق الفيروسان فعند مقارنة الشكل(III-27) مقارنة مع باقي الأشكال فإنه يلاحظ ظهور قمة(a) ذات شدة ضعيفة وهذا يدل على دور تشكيل طبقة أكسيد الزنك.

III-6-إختبار تطبيقي:

III-6-1-إختبار لقطب محضر بطريقة الكرونوأمبيرومتري:

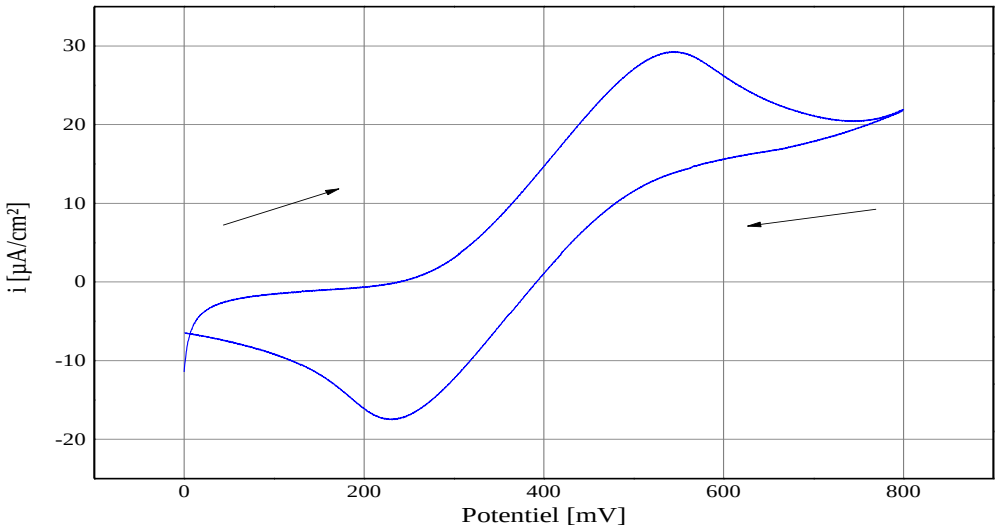
III-6-1-1-محلول محضر بطريقة كيميائية:

تم القيام بإختبار تطبيقي من أجل دراسة ناقلية القطب ITO/ZnO حيث تم وضعه في محلول يحوي مشتق الفيروسان و ذلك بإستعمال 25ml إيثانول و 3.9mg فيروسان مع 0.3g من الملح $[CH_3(CH_2)_3]_4NBF_4$ (tetra-n-butylammonium tetrafluoroborate). يظهر الشكل (III-28) دراسة محلول في مجال E=[0,1000]mV/ECS بسرعة مسح v=30mV/s



الشكل(III-28): منحنى فولطامتري حلقي للترسيب الكهروكيميائي مشتق الفيروسان على القطب 30mV/s ZnO/ITO

تم تقليص المجال من E=[0,1000]mV/ECS إلى E=[0,800]mV/ECS في الشكل(III-29) من أجل إلغاء الزيادة في المنحنى mV [800,1000]



الشكل(III-29): منحنى فولطامتري حلقي للترسيب الكهروكيميائي لمشتق الفيروسان على القطب v=30mV/s ZnO/ITO

تحصلنا من خلال الشكل(III-28) ترسيب D.Fc/ZnO/ITO على نظام عكوس(سريع) والذي يمثل في الشكل (III-30) حيث تتأكسدة ذرة الحديد من Fe^{+2} إلى Fe^{+3} وترجع من Fe^{+3} إلىFe^{+2} كما في التفاعل التالي:

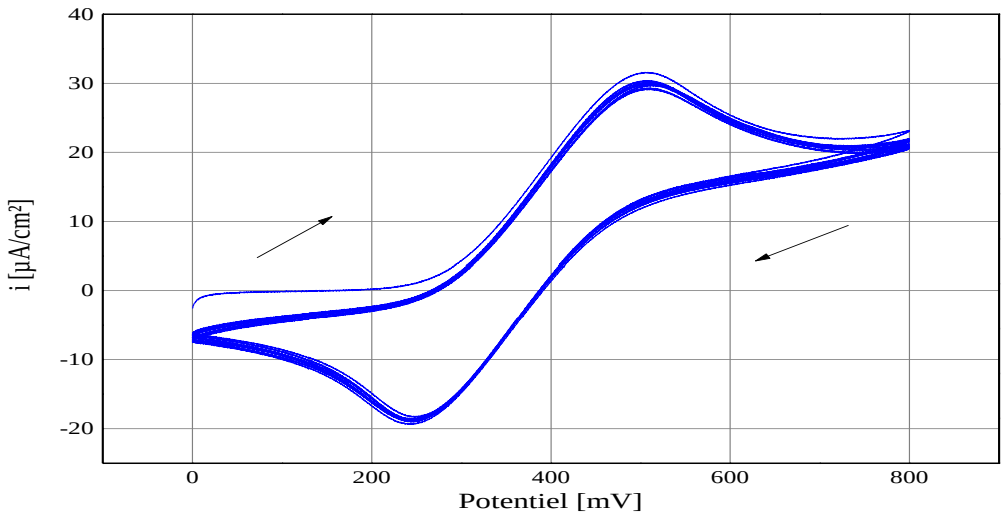
الشكل(III-30): تفاعل الأكسدة و الإرجاع للفيروسان

يوضح الجدول(III-4) التالي قيم الجهد و التيار للفيروسان في مجالE=[0,1000]mV/ECS و سرعة مسح v=30mV/s

الجدول(III-4): قيم القمم المهبطية والمصعدية

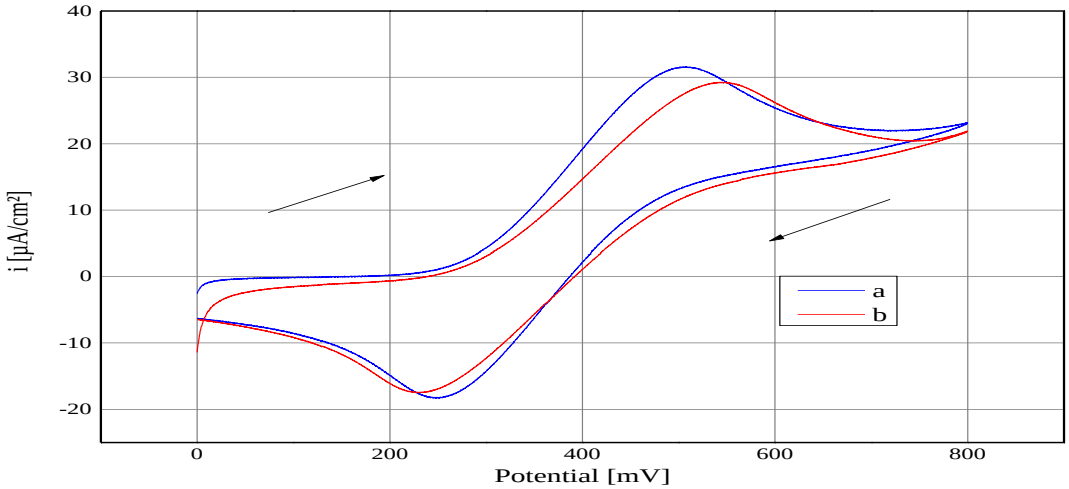
سرعة المسح (mV/s)	Epa (mV)	Epc (mV)	Ipa [µA/cm²]	Ipc [µA/cm²]
30	545	230	29.07	-17.48

تم تسجيل 10 حلقات في الشكل(III-31) للمحلول السابق في نفس المجال



الشكل(III-31): منحنى فولطامتري حلقي للترسيب الكهروكيميائي مشتق الفيروسان على القطب ITO/ZnO، 10 حلقات، سرعة المسح 30mV/s

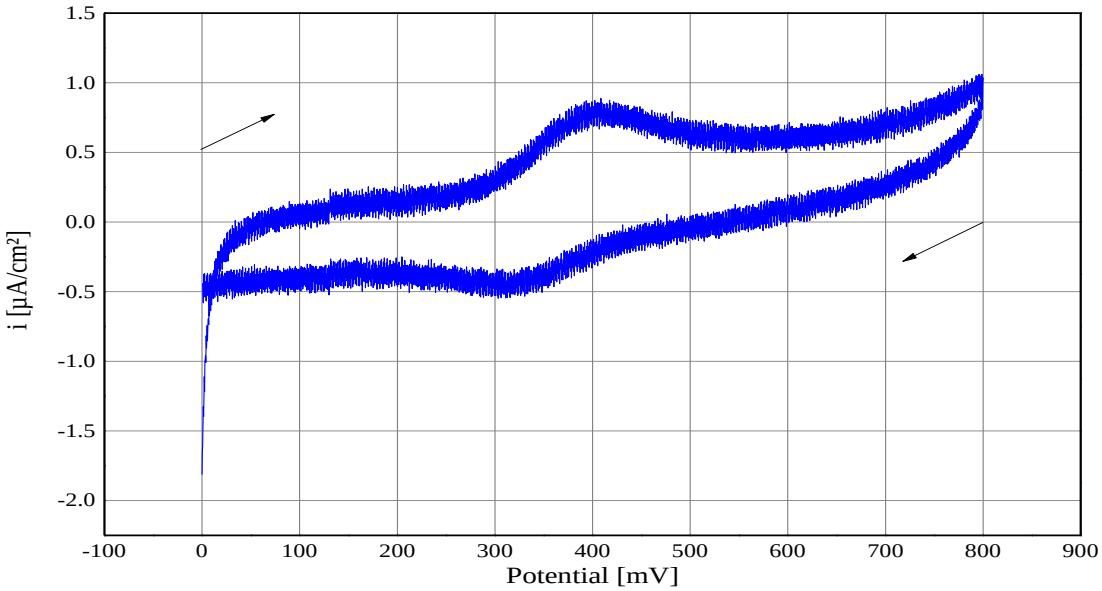
يلاحظ من خلال المنحنى زيادة في كثافة التيار في كل حلقة يتم تسجيلها و يؤكد على زيادة ناقلية على القطب المعدل ZnO/ITO و ترسب مشتق الفيروسان ، حيث يلاحظ نقصان في التيار المصعدي و زيادة في التيار المهبطي. بعد تسجيل 10 حلقات تم تسجيل حلقة في نفس المجال و في نفس المحلول و تمت المطابقة بين أولى وأخر حلقة تم تسجيلها بعد 10 حلقات يلاحظ زيادة في التيار المهبطي بالنسبة لإرجاع و هذا يوافق استجابة القطب المعدل ZnO/ITO



الشكل(III-32): منحنى فولطامتري حلقي (a) بعد 10 حلقات (b) قبل 10 حلقات

من أجل التأكد من وجود الفيروسان على سطح القطب المعدل ITO/ZnO قمنا بتحضير محلول مكون من 25ml إيثانول مع 0.3g من الملح $[CH_3(CH_2)_3]_4NBF_4$ (tetra-n-butylammonium tetrafluoroborate) تم وضع القطب في المحلول المحضر و تسجيل في نفس المجال تحصلنا على

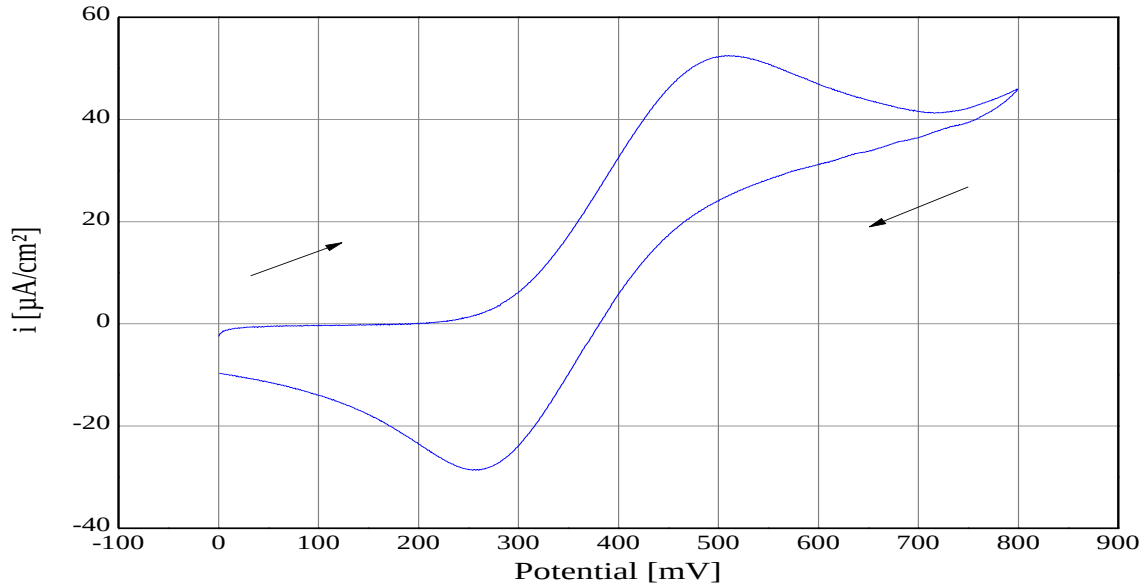
النظام عكوس (سريع) الشكل(III-33) رغم أن المحلول لا على أية أيونات لكن تحصلنا على هذا المنحنى و هذا يؤكد على ترسب مشتق الفيروسان على القطب المعدل.



الشكل(III-33): منحنى فولطامتري حلقي لمحلول ملح/إيثانول مع القطبITO/ZnO/D.Fc

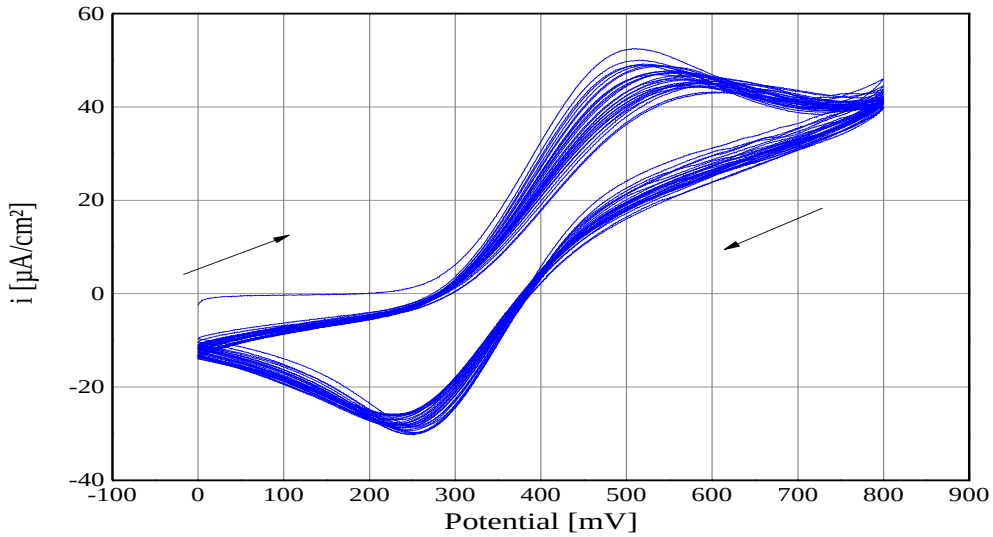
III-2-1-6-محلول محضر بطريقة كهروكيميائية:

بعد تحضير القطب المعدل ZnO/ITO قمنا بترسيب باستعمال محلول مشتق الفيروسان (0.312g/l) حيث تم تسجيل في مجال E=[0,800]mV/ECS، تم تسجيل الشكل(III-34) لملاحظ أي تغير قبل و بعد تسجيل 30 حلقة



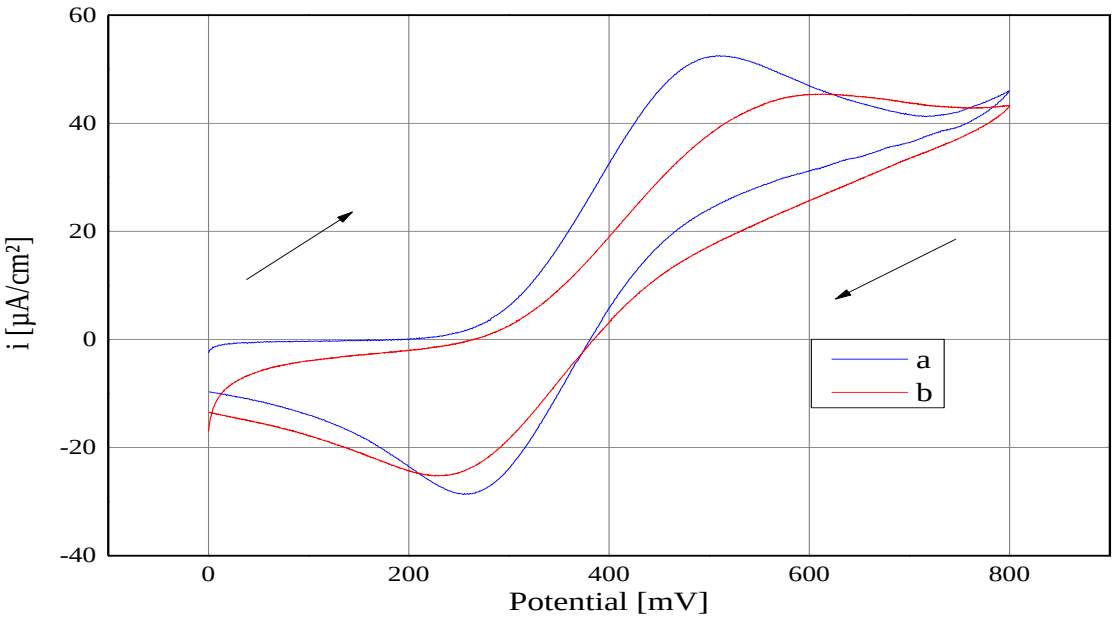
الشكل(III-34): منحنى فولطامتري حلقي للترسيب الكهروكيميائي مشتق الفيروسان على ITO/ZnO

يمثل الشكل(III-35) تسجيل 30 حلقة بعد تسجيل الحلقة الأولى في نفس المجال



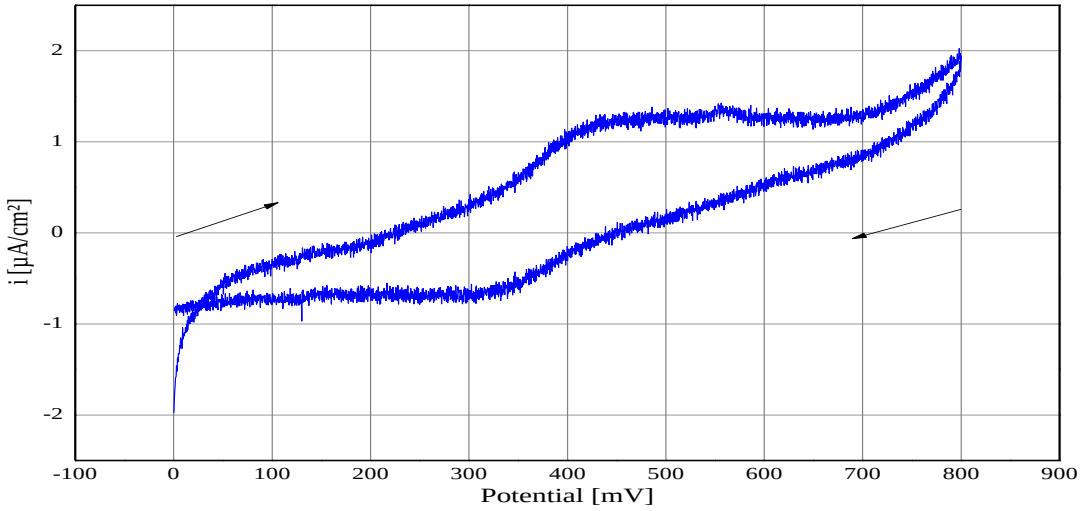
الشكل(III-35): منحنى فولطامتري حلقي 30 حلقة للترسيب الكهروكيميائي للفيروسان على القطب ITO/ZnO، v=30mV/s

لاحظنا زيادة في القمة المهبطية ثم تناقصت تدريجيا و هذا يفسر بالترسب مشتق الفيروسان حتى تغطيت كامل سطح القطب مما يقلل من إستجابة القطب المعدل و تناقص الناقلية ، بعدها قمنا بتسجيل حلقة لملاحظ التغيرات التي طرأت على القطب الشكل(III-36) و الذي يثبت صحت التفسير فعندما تتم المقارنة يلاحظ نقصان في التيار الكهربائي.



الشكل(III-36): منحنى فولطامتري حلقي (a) قبل 30 حلقة (b) بعد 30 حلقة

من أجل التأكد من ترسب مشتق الفيروسان على القطب المعدل قمنا بتجربة حيث وضعنا القطب المحضر في محلول إيثانول/ملح (V=12.5ml) تم التجربة في نفس المجال الشكل(III-37) يمثل دراسة ترسيب مشتق الفيروسان على القطب المعدل ITO/ZnO/D.Fc

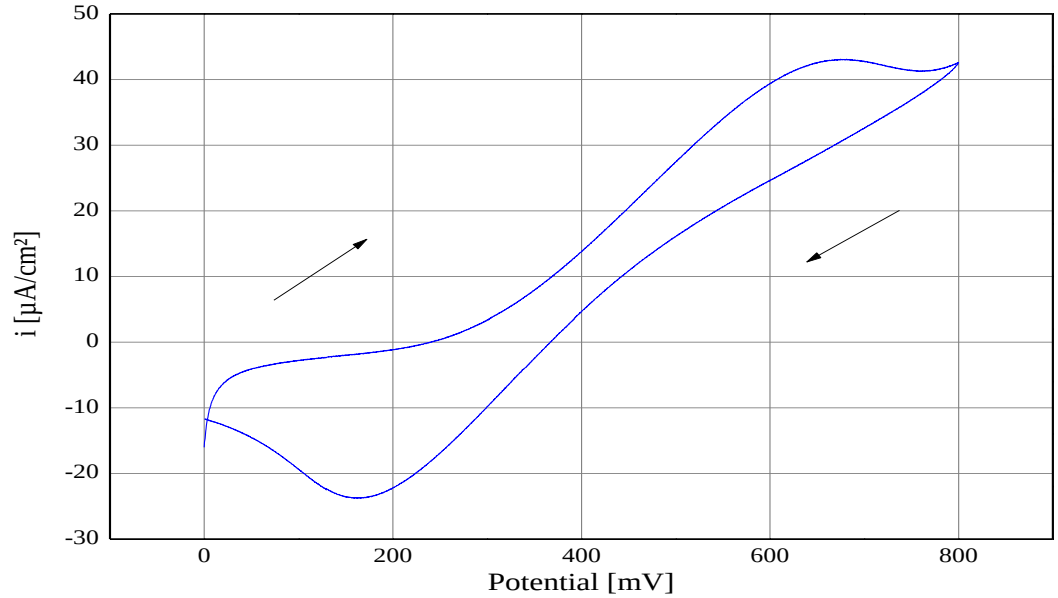


الشكل(III-37): منحنى فولطامتري حلقي لمحلول ملح/إيثانول للقطب المعدلITO/ZnO/D.Fc

من خلال الشكل(III-37) يظهر النظام عكوس، أثبتت التجربة على ترسب مشتق الفيروسان و ذلك بظهور قمة مهبطة و مصعدية

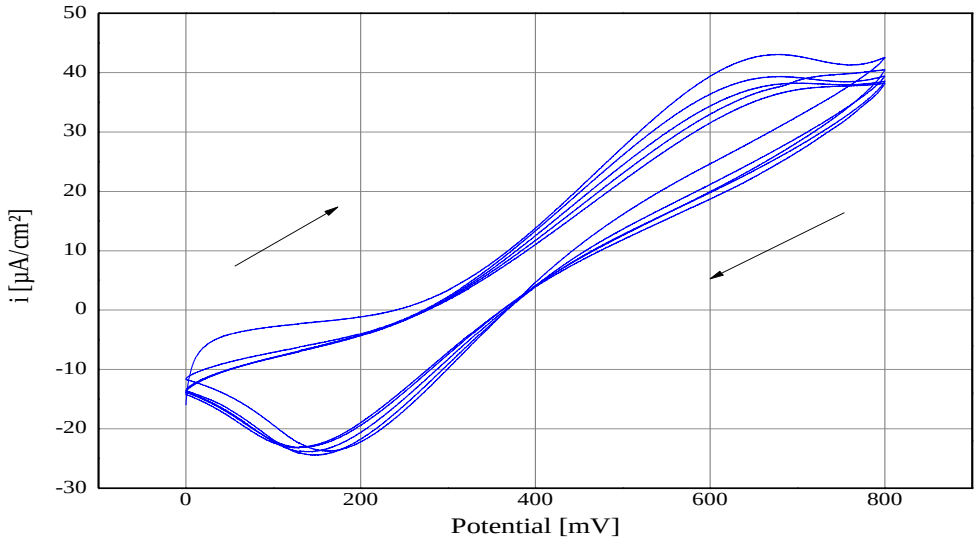
III-2-6-إختبار لقطب محضر بطريقة الفولطامتري الحلقي:

من أجل إختبار ودراسة ناقلية القطب ITO/ZnO تم القيام بعمل تجريبي حيث تم وضعه في محلول يحوي مشتق الفيروسان



الشكل(III-38): منحنى فولطامتري حلقي لقطب ITO/ZnO في محلول الفيروسان

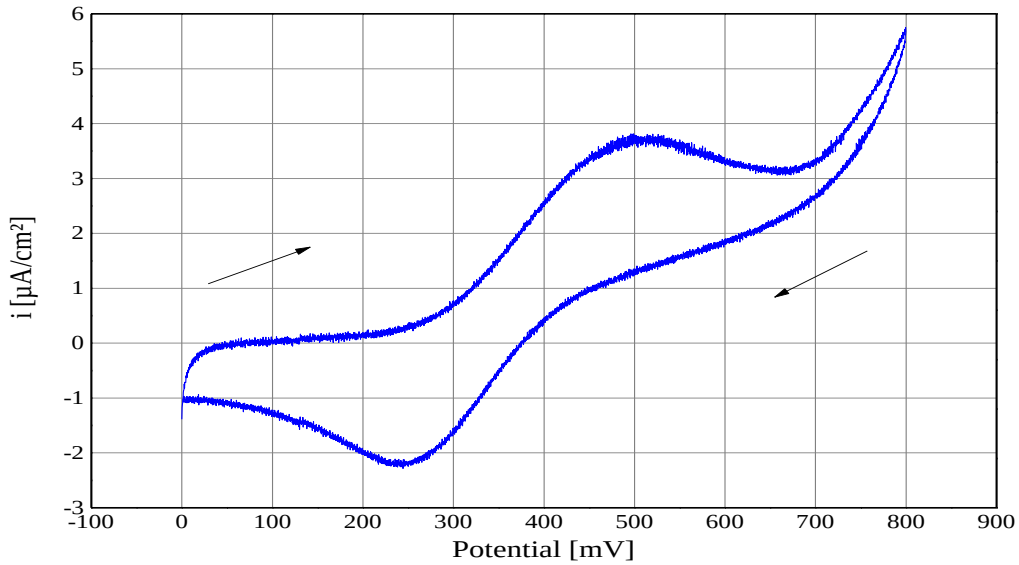
بعد تسجيل الشكل(III-38) تم تسجل منحنى فولطامتري حلقي 5 حلقات للترسيب الكهروكيميائي لقطب ZnO/ITO الشكل(III-39)



الشكل(III-39): منحنى فولطامتري حلقي 5 حلقات لقطب ZnO/ITO في سرعة مسح v=100mV/s

يظهر من خلال الشكل(III-39) نقصان في التيار المهبطي و الذي يتوافق مع النقصان في ناقلية القطب

بعد تحضير القطب ITO/ZnO/D.Fc تم وضع القطب في محلول ملح و إيثانول

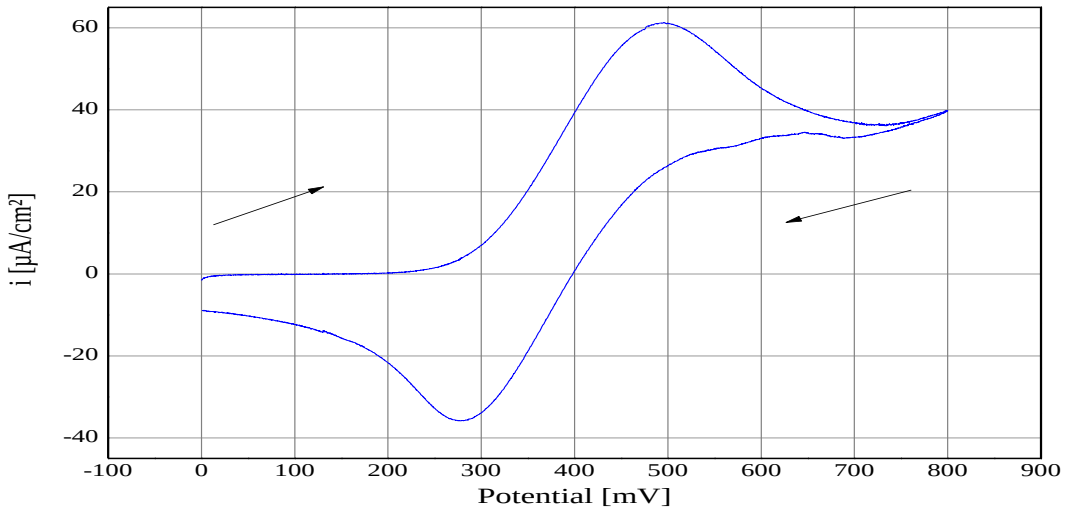


الشكل(III-40): منحنى فولطامتري حلقي في محلول ملح/إيثانول للقطب المعدل ITO/ZnO/D.Fc

يلاحظ تشكل نظام عكوس (سريع) و الذي يثبت ترسب مشتق الفيروسان على القطب المعدل ITO/ZnO

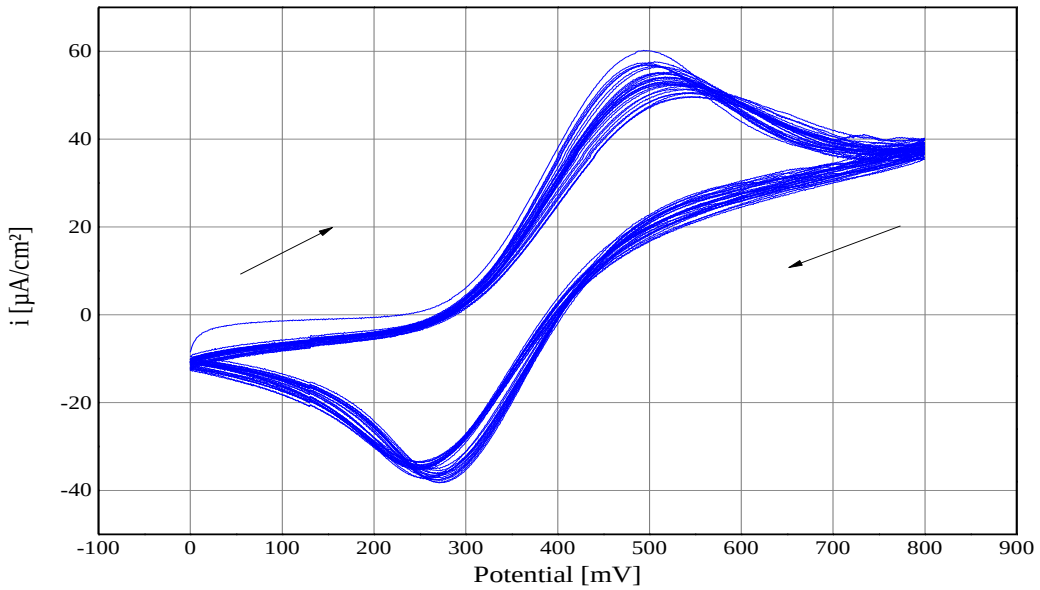
III-3-6-تحضير القطب المعدل ITO/D.Fc باستعمال الفولطامتري الحلقي:

تم وضع قطب ITO في محلول مشتق الفيروسان (0.312g/l) في مجال E=[0,-800] بسرعة مسح v=30mV/s الشكل(III-41)



الشكل(III-41): منحنى فولطامتري حلقي E=[0,800]mV/ECS لمحلول مشتق الفيروسان، قطب عمل ITO

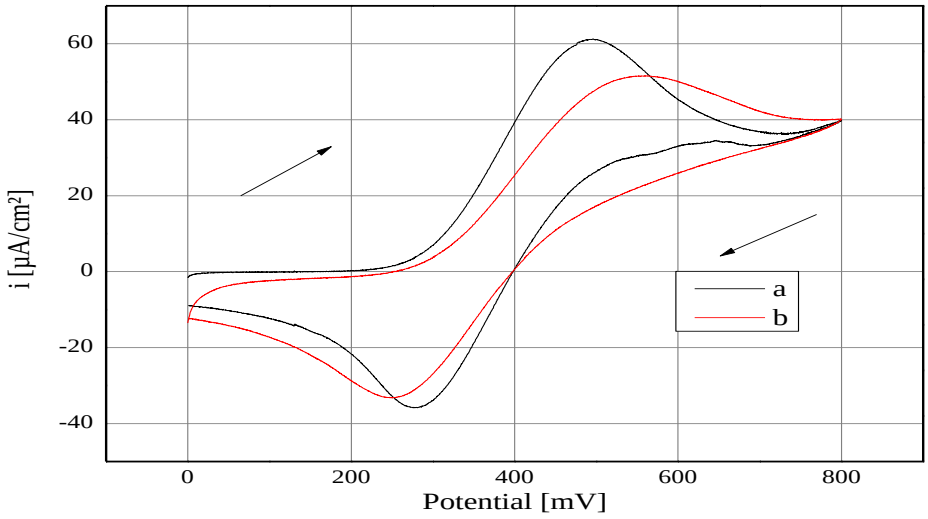
ثم سجلنا 30حلقة في نفس المجال الشكل(III-42)



الشكل(III-42): منحنى فولطامتري حلقي E=[0,800]mV 30حلقة لمحلول مشتق الفيروسان، قطب عمل ITO

لوحظ من خلال الشكل(III-43) نقصان التيار الكهربائي بالنسبة للقمة المهبطية و المصعدية و إنزياح الذي يقابله نقصان في الناقلية الكهربائية لقطب ITO

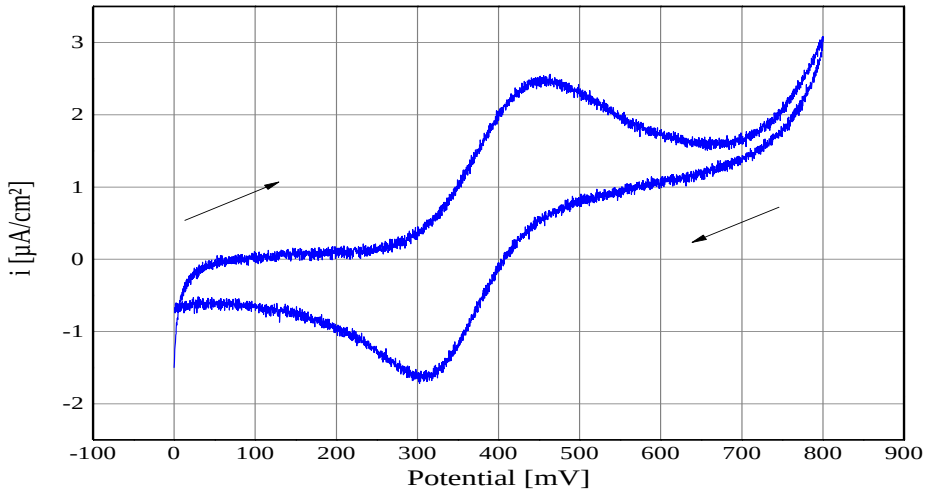
فعندما نطابق المنحيين قبل وبعد تسجيل 30 حلقة نلاحظ انخفاض في التيار الكهربائي بالنسبة للقمتين



الشكل(III-43):منحنى فولطامتري حلقي (a) قبل 30 حلقة (b) حلقي بعد 30 حلقة

بعد هذه التجربة قمنا بوضع القطب المحضر في محلول إيثانول/ملح (V=12.5ml) في نفس المجال.

الشكل(III-44) يمثل دراسة ترسب مشتق الفيروسان على القطب D.Fc /ITO



الشكل(III-44): منحنى فولطامتري حلقي لمحلول ملح/إيثانول مع القطب المعدل ITO/ZnO/D.Fc

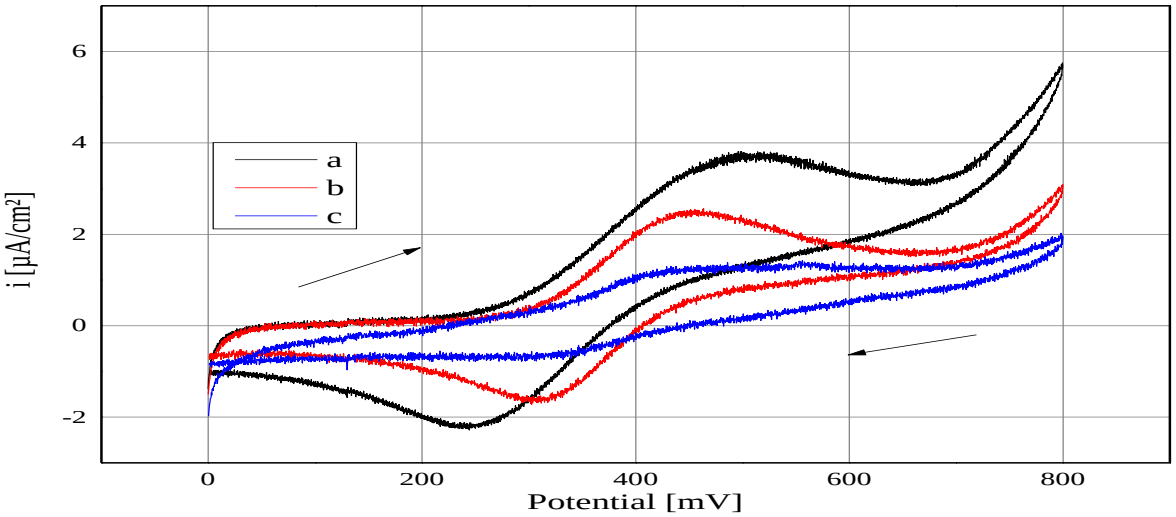
أثبتت هذه النتائج مشتق الفيروسان قد ترسب بنجاح على قطب ITO و تحصلنا على قطب معدل D.Fc/ITO

يمكن تلخيص أهم نتائج ترسيب مشتق الفيروسان على الأقطاب المعدلة في الجدول(III-5)

الجدول (III-5) : يمثل قيم التيار المصعدي I_a و المهبطي I_c للأقطاب المعدلة ITO/ D.Fc وITO/ZnO/D.Fc في الملح و المذيب

الأقطاب/التجارب	التيار المصعدي I_a	التيار المهبطي I_c
ITO/ZnO (1)	0.75	-0.44
ITO/ZnO (2)	1.20	-0.68
ITO/ZnO (3)	3.67	-2.19
ITO (4)	2.45	-1.60

نتائج الجدول (III-5) تبين أن القطب المعدل (2) و المحضر باستخدم محلول محضر بطريقة التحليل الكهروكيميائي نتيجة أفضل بسبب الزيادة الكبيرة في التيار ما يفسر إستقطابية القطب المحضر لجزيئات مشتق الفيرسان.



الشكل(III-45): منحنى فولطامتري الحلقي (a) قطبITO/ZnO/D.Fc محضر بالفولطامتري الحلقي (b) قطبITO /D.Fc محضر بالفولطامتري الحلقي (c) قطب ITO/ZnO/D.Fc محضر بطريقة الكرونوأمبيرومتري

من خلال الشكل (III-45) لوحظ أن هناك فرق في قيم التيار المهبطي و المصعدي للأقطاب المعدلة ، هذه النتائج تمكننا تحديد أي الطريقتين أفضل فزيادة التيار و التي تقابلها زيادة في تركيز المادة المرسبة على سطح القطب ، وهنا يمكن القول أن طريقة تحضير القطب المعدلITO/ZnO/D.Fc بالفولطامتري الحلقي أفضل من إستعمال طريقة الكرونوأمبيرومتري .

خـــاتمة عـــامة

الخـــاتمة العـــامة

تم خلال هذه الدراسة الاهتمام بتحضير طبقة رقيقة من ZnO على الزجاج الناقل ITO بطريقة الترسيب الكهروكيميائية وذلك باستعمال طريقة الفولطامتري الحلقي و طريقة الكرونوأمبيرومتري مع تغيير الشروط التجريبية.

- بينت النتائج المتحصل عليها إختلافا في طبيعة القطب المعدل وذلك حسب الطريقة الكهروكيميائية و طبيعة المحلول المحضر
- المحلول المحضر بطريقة كيميائية والمعمول به في أغلب الدراسات سمح لنا بإقتراح آلية إرجاع أكسيد الزنك
- أما المحلول المحضر بطريقة كهروكيميائية خاصتنا فقد أظهر نتائج و آلية تفاعل مختلفة عن المحلول السابق
- أظهرت نتائج التحليل الدراسة الضوئية زيادة في النفاذية بالنسبة للقطب المعدل لكن عند ترسيب الفيروسان أظهر تراجعا على المجال المرئي
- باستعمال طيف الأشعة فوق البنفسجية يمكن تحديد طاقة الفجوة حيث لوحظ تناقص في قيمة الطاقة إبتدأ من قطب ITO و الذي بلغت قيمته E_g=4.1eV في حين تراوحت بالنسبة القطب المعدل ITO/ZnO بين E_g=4.03-3.98eV و بعد إدخال الفيروسان على القطب تناقصت القيمة إلى E_g=3.95eVما يحسن في الخصائص الكهربائية.
- في تحديد الوظيفة الكيميائية باستعمال الأشعة تحت الحمراء أظهرت وجود الروابط المميزة لمشتق الفيروسان و هيدروكسيد الزنك بنسب مختلفة
- عند تحديد الخصائص البلورية للطبقات الرقيقة فقد تمت دراسة مخطط إنعراج الأشعة السينية أولا على قطب(ITO)حيث أظهر قمة كبيرة عند (222) ما يتفق مع المراجع ثم تمت مطابقته مع مخطط الإنعراج بالنسبة للقطب المعدل حيث ظهرت قمم لأكسيد الزنك و هيدروكسيد الزنك و المشتق الفيروسيني بشدة مختلفة من قطب لأخر.
- بعد توصيف الأقطاب المعدلة و مقارنة الفرق بين القطب المعدل ITO/ZnO و قطب ITO تم إنجاز عمل تجريبي على مشتق الفيروسان عليها ثم وضعهما في محلول من الملح والإيثانول في نفس الشروط التجريبية حيث وجد أن هناك فرق الإستجابة ، حيث أظهر القطب ITO/ZnOإستجابة أفضل إستقطاب الفيروسان من قطب ITO .
- و من جهة أخرى فقد أجريت تجربة تحضير قطب معدل ITO/ZnO باستعمال محلول محضر بطريقة كهروكيميائية و الآخر بطريقة كيميائية حيث حضر القطب الأول بطريقة الفولطامتري

الحلقي و الآخر بطريقة الكرونوأمبيومتري ، و بعد الدراسة تم إجرء مقارنة بينها لملاحظة الفرق فقد ثبتت من خلال منحنى فولطامتري الحلقي فرق كبير بين القطبين ما يظهر أهمية الطريقة الكهروكيمائية في تحضير المحاليل و أفضلية طريقة الفولطامتري الحلقي في الترسيب الكهركيميائي

بعد تحديد الخصائص التجريبية المثلى من مجال الدراسة و الطريقة الكهروكيميائية لتحضير المحاليل نأمل في المستقبل أن يتم العمل على توسيع الأبحاث على هذا النوع من الأقطاب ودراسة تطبيقاتها الحيوية و التكنولوجية لتكوين فكرة أكثر دقة حول تطوير إستخدامها ، أما الأعمال البحثية التي يقوم بها العلماء مجرد افتراضات و نماذج يضعونها للمساعدة في تفسير و تبسيط الدراسة ولكن تبقى التجربة خير برهان.

[1] J. M. Burst, Permittivity-Engineered Transparent Conducting Tin Oxide Thin Films: From Deposition To Photovoltaic Applications, These de Doctorate, 2010

[2] R. G. Gordon, Criteria for Choosing Transparent Conductors, MRS Bulletin, Vol. 25, N°.8, p 52-57,2000

[3] S. Pearton, C. Jagadish, Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications, Elsevier, 2006

[4] A. W. Bott, Electrochemistry of semiconductors. Current Separations, 17, 87-92. (1998).

[5] J. Y. Kim, Nanostructured Transparent Conducting Oxides via Blockcopolymer Patterning, PhD thesis, Sidney Sussex College Cambridge 2012

[6] R. Li and H. Meng. Organic Light-emitting Materials and Devices. CRC Press, USA, 2007

[7] T.H. Vlasenflin and M. Tanaka, Solid State Commun., 141 , 292–294, (2007)

[8] L. Gupta, A. Mansingh and P. K. Srivastava, Thin Solid Films, 176 , 33, (1989)

[9] K. Daoudi, Élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dopé à l'étain obtenus par voie Sol-Gel. Potentialité Pour La Réalisation D'électrodes Sur Silicium Poreux, These de Doctorat, Claude Bernard University–Lyon, 1. (2002)

[10] T. Brouri, Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO, Thèse de doctorat, Université Paris-Est (2011)

[11] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu comprehensive review of ZnO materials and devices. Journal of applied physics, 98, 041301, (2005)

[12] R. Achour, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres Ordinaries, université d'el-oued, 2013

[13] M. Kumar, C. Sasikumar, American Journal of Materials Science and Engineering, 2014, Vol. 2, No. 2, 18-23

[14] R.T. Girard, O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Sôderholm, U.O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylen, I. Lindau, Electronic structure of ZnO (0001) studied by angle-resolved photoelectron Surface Science, 373(2-3), (1997)

[15] K. Ozawa, K. Sawada, Y. Shirotori, K. Edamoto, M. Nakatake, Physical Review B, 68 Angleresolved photoelectron spectroscopy study of the anion-derived dangling-bond band on ZnO Physical Review B, 68(12), 125417, (2003).

[16] J. C. Deinert, Diplom-Physiker, Zinc Oxide Surfaces and Interfaces: Electronic Structure and Dynamics of Excited States Doktor der Naturwissenschaften, Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universitat Berlin, 2016

[17] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, Applied Physics. Letters, 80 (2002), 3518.

[18] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. B Fernandes, P. Vilarinho, R.Martins, Vaccum, 64 (2002) 281-285

[19] Z. R. Li and H. Meng. Organic Light-emitting Materials and Devices. CRC Press, USA, 2007

[20] W.J. Shen ; Wang, J.; Wang, Q. Y.; Duan, Y.; Zeng, Y. P, Journal of Physics. D :Applied Physics, 39 (2006) 269-273

[21] S. Larcheri , C. Armellini, F. Rocca, A. Kuzmin, R. Kalendarev, G. Dalba, Superlattices and Microstructures, 39(2006) 267-274.

[22] G.C. Bond. " Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", second edition (Oxford) 1987.

[23] A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc.Application à la photoprotection du polycarbonate Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal(2004).

[24] P. C. Chang, C.J. Chien, D. Stichtenoth, C. Ronning, J. G. Lu, APPLIED PHYSICS LETTERS 90, 113101 (2007)

[25] G. J. Cadena, E. Comini, M. Ferroni , A. Vomiero, G. Sberveglieri, Materials Chemistry and Physics, 124 , 694–698 (2010)

[26] J.D. Ye, S.L. Gu, F. Qin, S.M. Zhu, S.M. Liu, X. Zhou, W. Liu, L.Q. Hu, R. Zhang, Y. Shi, Y.D. Zheng, Y.D. Ye, Applied Physics A, 81,809 (2005)

[27] C. Klingshirn, A Europeen Journal of Chemical Physical And Physical Chemistry, 8, 782, (2007)

[28] M. S. Al-Ruqeishi et al, Piezoelectric nanogenerator based on ZnO nanorods, Arabian Journal of Chemistry (2017)

[29] X. Wang, J. Song, J. Liu, Z. L. Wang, Science, 316, 102 (2007)

[30] Z. Yin, X. Liu, Y. Wu, X. Hao, X. Xu, Optical Society of America, Vol. 20, No. 2 / OPTICS EXPRESS 1013, 2012

[31] X. M. Zhang, M. Y. Lu, Y. Zhang, L. J. Chen, and Z. L. Wang, Advanced Materials, vol. 21, no. 27, pp. 2767–2770, 2009

[32] M. Bouhenni, Structural and opto-electrical study of ZnO thin films elaborated by spray pyrolysis, Degree of Master, University of Echahid Hamma Lakhdar- El-oued 2015

[33] N. Batraa, M. Tomarb, V. Gupta, Journal of Experimental Nanoscience, Vol. 8, No. 3, 280–287(2013)

[34] S. P. Chang, S. J. Chang, C. Y. Lu, M. JuLi, C. L. Hsu, Y. Z. Chiou, T. J. Hsueh, I.C. Chen, Superlattices and Microstructures, A ZnO nanowire-based humidity sensor, Pages 772-778 (2010)

[35] R. Kumar, O. Al-Dossary, G. Kumar, A. Umar, Springer ,Nano-Micro Lett. 7(2) 97–120, (2015)

[36] A. L. Anderson, S. Chen, L. Romero, I. Top, R. Binions, Buildings 2016, 6, 37; doi:10.3390/buildings 6030037

[37] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, Electrochemical and Solid-State Letters, 2 (1999) 418.

[38] M. Mitsuya, S. Imazeki, "Metal coating of organic thin films for thickness measurements by a stylus method" , Rev. Sci. Instrum, American Institute of Physics , Vol 61, (1990).

[39] A. SIHEM, Elaboration et Caractérisation de Couches minces d'Oxyde de Zinc Obtenues par Spray Pyrolyse, Université MENTOURI – CONSTANTINE(2005)

[40] G. Rochdi, Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X de nouveaux ligands ferroceniques et leur complexation avec le palladium, Université de Constantine I, (2014).

[41] T. J. Kealy, P. L. Pauson, « A New Type of Organo-Iron Compound », dans Nature, vol. 168, 1951, p. 1039

[42] M. K. BECHKI, Etude du comportement électrochimique de 1-(ferrocenyl)ethanol et nitrophenyleferrocenes, UNIVERSITE KASDI MERBAH – OUARGLA, (2012).

[43] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, The Structure of Iron Bis-Cyclopentadienyl, dans Journal of the American Chemical Society, vol. 74, p. 2125–212, 1952

[44] E. O. Fischer, W. Pfab, « Zur Kristallstruktur der Di-Cyclopentadienyl-Verbindungen des zweiwertigen Eisens, Kobalts und Nickels », dans Z. Naturforsch. B, vol. 7, p. 377–379, 1952

[45] N. S. Negthmouche, A. Khelef, T. Lanez, Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, Volume 1 Issue 1 Page No. 76, 2010

[46] Y. Mi et al, Angew. Chem, 128, 15038 –15042, 2016

[47] A. B. Fisther, J. B. Kinney, R. H. Staley, M.S .Zrightion, J. Am, Chem. Soc, 1990,101, 650

[48] A. J. Bard, L. R. Faulkner, ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons,(2001)

[49] A. Lounas, Préparation de l'électrode de fer sous forme de couche mince. Etude de l'oxydation et de la réduction du fer dans différents milieux, These de Doctorat, Université BADJI MOKHTAR-ANNABA, (2011)

[50] J. P. Pulicani, etude du comportement électrochimique de composés polyfonctionnels et de derives comportant un groupement xanthate, Thèse de Doctorat , Ecole Polytechnique, 2013

[51] D. Wassila, Synthèse de nouveaux complexes de bases de schiff de métaux de transition non symétriques (manganèse ou fer) contenant un résidu moléculaire électro polymérisable, thèse de magister, (2014)

[52] J. Wang, ANALYTICAL ELECTROCHEMISTRY, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, United States, (2006)

[53] F. Hadjersi , "Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF; Effet du recuit", Université Ferhat Abbas de Sétif, (2011)

[54]س.بضياف، دراسة التركيب الجزيئي لرمل الكثبان منطقة ورقلة باستخدام مطيافية الامتصاص ما تحت الحمراء و حيود الأشعة السينية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة،(2012).

[55] L. Chekour, Elément de diffraction de rayons X, Université Mentouri de Contantine

[56] I. Rahil, Elaboration et caractérisation de revêtements durs Mo-Cr et Mo-Cr-N, Thème de MAGISTER, Université Mentouri de Constantine, (2008)

[57] E. Defay, Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectriques de Pb(Zr,Ti)O3 sur silicium pour applications aux microsystème, thèse de doctorat, L'institut national des sciencesappliques de LYON (1999)

[58] N. Bouhssira, Elaboration des films minces d'oxyde de zinc par evaporation et par pulverisation magnetron et etude de leurs proprietes, Thèse de doctorat, universite constantine 1 (2013)

[59] P. U. Londhe , N. B. Chaure, Effect of pH on electrodeposited ZnO thin films, AIP Conference Proceedings 1447, 1, 2012

[60] S. Yedurkar, C. Maurya, and P. Mahanwar, Biosynthesis of Zinc Oxide Nanoparticles Using Ixora Coccinea Leaf Extract—A Green Approach. Open Journal of Synthesis Theory and Applications , 5, 1-14. (2016)

[61] J. W. Kim, J. Choi, S. J. Hong, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 57, No. 6, pp. 1794-1798 (2010)

[62] K. Y.A. Lin et al., Heterogeneous catalytic activation of percarbonate by ferrocene for degradation of toxic amaranth dye in water, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers (2017)

الملخص:

في هذا العمل تم إعداد قطب معدل من أكسيد الزنك (ZnO) على الزجاج الموصل أكسيد الإنديوم المطعم بالقصدير (ITO) بطريقة الترسيب الكهروكيمائي.

تم تحضير القطب باستخدام الفولطامتري الحلقي و الكرونوأمبيرومتري و دراسة خصائصه البنيوية و البصرية باستخدام الأشعة السينية ، الأشعة فوق البنفسجية و الأشعة تحت الحمراء، حيث تم إستعمال نوعين من المحاليل أحدها محضر بطريقة كهروكيميائية و الأخر بطريقة كيميائية ، ثم تم إجراء إختبار تطبيقي للقطب بتوسيب الفيروسان.

الكـلمات المفتاحية: أكسيد الزنك ، القطب المعدل ،ITO ،الفولطامتري الحلقي ، الكرونوأمبيرومتري

Abstract:

In this work has prepared electrode modified from Zinc Oxide(ZnO) on conductivity glass Indium Tin Oxide(ITO) by electrodeposition.

The electrode has prepared by using Cyclic Voltammetery and Chronoamperometry then study its structural and optical propriety by X-ray, UV-Vis and IR , when has used two kinds of solutions one of them prepared electrochemistry way and the another one by chemical method , and then had achieved test application to deposited Ferrocene.

Key Words: Zinc Oxide , electrode modified , ITO , Cyclic Voltammetery , Chronoamperometry