

جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة  
قسم علوم المادة



# مذكرة ماستر

ميدان علوم المادة  
شعبة الفيزياء  
تخصص فيزياء طاقوية

رقم: أدخل رقم تسلسل المذكرة

إعداد الطالب:  
وهاب أمينة – بنادي زهرة  
يوم: 27/06/2019

دراسة تأثير طريقة التلدين على الخصائص البنيوية والضوئية لجزيئات أكسيد  
النحاس النانوية

## لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة محمد خيضر بسكرة	M.A.«A»	بوديب ليلي
ممتحننا	جامعة محمد خيضر بسكرة	M.C.«B»	العافل السعيد
مقررنا	جامعة محمد خيضر بسكرة	Pr	علمي كنزة

## اهداء

إلى من بذلا حياتهما لنجاحي وكرسا لياليهما لراحتي، في كل خطوة أخطوها تنير بركتهما دربي، مبعث  
النور في حياتي وسر كل توفيق في مشواري، والدي الغاليين

إلى السند الواقف معي دوما ، من أستمد منهم عزمي وقوتي ، إخوتي وأخواتي الأعزاء.

إلى رفقاء الدرب ، الذين بقرهم هانت كل الصعاب وتبدلت الدموع إلى  
بسمات، صديقاتي، أصدقائي، زملائي.

إلى كل من دعمني ومد يد العون خاصة استاذي "مهريس جمال الدين" والأستاذ "مقدم عبد  
الحكيم"، إلى كل هؤلاء أهدي هذا العمل المتواضع ثمرة جهدي واجتهادي، راجية المولى عز وجل  
التوفيق فيه.

## أمينة

أهدي هذا العمل إلى الذي سقاني حبا وجهدا من عرق جبينه إليك يا والدي الغالي  
اليك يا من اترحم على ترابه، ولكي يا من انجبت وربت، يا من سهرت الليالي  
لتكون معي وتسعد بنجاحي في يومي هذا، أدامكي الله تاجا فوق رأسي والى كل إخوتي  
وخطيبي الذي كان معي دائما.

كما اهدي هذا العمل إلى جميع الذين دعمونا وساندونا في نجاحنا خاصة السيد "عبد  
المالك صكاك".

## زهرة

# شكر

نشكر المولى القدير ذو الجود والفضل الكبير على توفيقه لنا لإتمام هذا العمل.

كما نتقدم بالشكر والاحترام إلى الأستاذة المشرفة "علمي كنزة" على إشرافها على المذكرة واقتراحاتها ونصائحها أثناء التحضير للمذكرة.

كما نشكر جميع أساتذة قسم الفيزياء وبالخصوص الأستاذ "العادل السعيد" على قراءة ومناقشة هذه المذكرة، ولا ننسى الأستاذة "بوديب ليلي" على قبولها ترأس لجنة المناقشة،

ونتوجه بالشكر الجزيل للمشرفين على مخبر الشرائح الرقيقة على رأسهم الاستاذ "عبد الواحد شالة"، كما نتقدم بجزيل الشكر للأستاذ "وهاب عبد الوهاب".

شكرا لعائلاتنا وأصدقائنا وكل من شارك في هذه المذكرة من قريب أو من بعيد لمساعدتهم ودعمهم المعنوي المستمر الذي سمح لنا القيام بهذا العمل.

امينة-زهرة

# الفهرس

iii	إهداء
iii	شكر
iii	الفهرس
iii	قائمة الجداول
iii	قائمة الصور
iii	مقدمة عامة
<b>I. الفصل الاول: دراسة نظرية</b>	
02	1.1. مقدمة
02	2.1. ما هي المواد النانوية
02	1.2.1. تقنية النانو
03	2.2.1. تصنيف المواد النانوية
05	3.2.1. طرق تصنيع المواد النانوية
06	4.2.1. تطبيقات تقنيات النانو والمواد النانوية
07	5.2.1. الجسيمات النانوية وخصائصها
08	1.5.2.1. خصائص الجسيمات النانوية
09	3.1. الاكاسيد المعدنية
10	1.3.1. اكاسيد النحاس وخصائصه
10	1.1.3.1. النحاس
10	2.1.3.1. أكسيد النحاس
12	1.2.1.3.1. أكسيد النحاس الأحادي Cu <sub>2</sub> O
14	2.2.1.3.1. أكسيد النحاس CuO
16	2.3.1. أكسدة Cu <sub>2</sub> O الى CuO
16	4.1. بحوث أنجزت على أكسيد النحاس في المقياس النانوي
19	5.1. تقنية الصول-جل
19	1.5.1. المبدأ الأساسي لعملية الصول-جل
19	2.5.1. الدراسات المنجزة باستعمال تقنية الصول-جل في انشاء المواد النانوية
21	6.1. خلاصة

## II. الفصل الثاني: طريقة العمل وتقنيات التشخيص

23	.....1.II مقدمة
23	.....2.II اختيار أكسيد النحاس CuO
23	.....3.II اختيار الطريقة
23	.....4.II المساحيق الكيميائية المستعملة
23	.....1.4.II كبريتات النحاس المائية
23	.....2.4.II هيدروكسيد الصوديوم
24	.....5.II بروتوكول تحضير CuO
24	.....1.5.II تحضير المحاليل
25	.....1.1.5.II المحلول الاول
25	.....2.1.5.II المحلول الثاني
27	.....2.5.II طريقة تحضير مسحوق CuO نانوي بطريقة الصول-جل
30	.....6.II تقنيات التوصيف
30	.....1.6.II التشخيص البنيوي باستخدام انعراج الأشعة السينية (XRD)
30	.....1.1.6.II مبدأ العمل
31	.....1.1.6.II تحديد حجم الحبيبات
33	.....2.1.6.II الإجهادات
33	.....3.1.6.II تحديد كثافة الانحلاع
34	.....2.6.II التشخيص المرفولوجي باستخدام مجهر الماسح الالكتروني SEM
34	.....1.2.6.II مبدأ العمل
36	.....2.2.6.II الطاقة الطيفية للأشعة السينية المشتتة
36	.....3.6.II خصائص بصرية
36	.....1.3.6.II التحليل الطيفي للأشعة UV-Visible
37	.....1.1.3.6.II مبدأ العمل
37	.....2.1.3.6.II النطاق البصري
40	.....2.3.6.II طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)
42	.....7.II خلاصة

### III. الفصل الثالث: النتائج والمناقشات

44	.....1.III مقدمة
44	.....2.III التشخيص البنيوي باستخدام انعراج الأشعة السينية (XRD)
44	.....1.2.III المعالجة الحرارية البطيئة (تلدين بطيء)
45	.....2.2.III المعالجة الحرارية السريعة (تلدين سريع)
49	.....3.2.III تحديد العوامل البنيوية ( $a, b, c, D, \epsilon, \delta$ )
49	.....4.2.III تحديد عوامل الشبكة ( $a, b, c, \beta$ )
50	.....5.2.III تحديد حجم الحبيبات (D)
53	.....6.2.III تحديد التشوه ( $\epsilon$ )
54	.....7.2.III تحديد كثافة الانخلاعات ( $\delta$ )
53	.....3.III التحليل الطيفي للأشعة UV-Visible
57	.....1.3.III طيف النفاذية
60	.....2.3.III طيف الامتصاصية
63	.....3.3.III النطاق البصري
65	.....4.III طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)
68	.....5.III التوصيف المورفولوجي بالماسح المجهر الإلكتروني SEM
72	.....1.5.III الطاقة الطيفية للأشعة السينية المشتتة EDS
73	.....6.III خلاصة
75	.....خلاصة عامة
77	.....قائمة المراجع
	.....الملخص

## قائمة الجداول

### الفصل الاول: دراسة نظرية

06	جدول 1.I : تطبيقات المواد النانوية.....
10	جدول 2.I : بعض خصائص النحاس.....
13	جدول 3.I:الخصائص البلورية لـ $Cu_2O$ .....
13	جدول 4.I: الخصائص الفيزيائية لـ $Cu_2O$ .....
15	جدول 5.I:الخصائص البلورية لـ $CuO$ .....
16	جدول 6.I:الخصائص الفيزيائية لـ $CuO$ .....

### الفصل الثالث: النتائج والمناقشات

46	جدول 1.III: الوثائق المقارن بها مع معاملات الشبكة الموافقة لكل عينة.....
50	جدول 2.III: تغيرات حجم الحبيبات لمسحوق $CuO$ بدلالة نوع ودرجة حرارة التلدين.....
51	جدول 3.III: تغيرات قيم التشوه لعينات $CuO$ بدلالة نوع ودرجة حرارة التلدين.....
53	جدول 4.III: تغيرات قيم التشوه لعينات $CuO$ بدلالة نوع ودرجة حرارة التلدين.....
54	جدول 5.III:تغيرات كثافة الانخلاعات لعينات مسحوق $CuO$ بدلالة درجة حرارة التلدين.....
63	جدول 6.III: تغيرات Eg لعينات $CuO$ المحضرة بالتلدين السريع والبطيء عند $(500,400,300)^\circ C$ .....

## قائمة الأشكال:

### الفصل الاول: دراسة نظرية

- 03 ..... الشكل 1.I: صورة SEM لمواد نانوية صفرية الابعاد
- 04 ..... الشكل 2.I: صورة SEM لمواد نانوية أحادية الابعاد
- 04 ..... الشكل 3.I: صورة SEM لمواد نانوية ثنائية الابعاد
- 05 ..... الشكل 4.I: صورة SEM لمواد نانوية ثلاثية الابعاد
- 07 ..... الشكل 5.I: الخصائص الفيزيائية والكيميائية للجسيمات النانوية
- 09 ..... الشكل 6.I: مخطط تزايد نطاق الطاقة في المقياس النانوي
- 11 ..... الشكل 7.I: مخطط الطور (نحاس-أوكسجين)
- 11 ..... الشكل 8.I: مخطط Ellingham ل  $\log(P_{O_2})$  بدلالة  $1000/T$
- 12 ..... الشكل 9.I: أكسيد النحاس  $Cu_2O$
- 12 ..... الشكل 10.I: تخطيط لبنية  $Cu_2O$
- الشكل 11.I: قيمة النطاق للشرائح الرقيقة ل  $Cu_2O$  تم الحصول عليه من الاستقراء الخطي
- 14 ..... ل  $(\alpha hv)^2$  مع محور الاحداثيات  $(hv)$
- 14 ..... الشكل 12.I: أكسيد النحاس  $CuO$
- 15 ..... الشكل 13.I: تخطيط لبنية  $CuO$
- الشكل 14.I: صورة لـ SEM للجسيمات  $CuO$  (النانوية 1) قبل و(2) بعد ادمصاص المثيلين
- 17 ..... الأزرق
- الشكل 15.I: صور لـ  $CuO$ ، النانوية عند 570, 600, 650, 675, 710, 750 درجة
- 18 ..... و f) درجة
- 21 ..... الشكل 16.I: التغير في  $(\alpha hv)^2$  مع طاقة الفوتونات  $hv$
- 22 ..... الشكل 17.I: قمم XRD لجسيمات  $CuO$  النانوية
- 22 ..... الشكل 18.I: جسيمات أكسيد النحاس النانوية بـ SEM
- الفصل الثاني: طريقة العمل وتقنيات التشخيص
- 23 ..... الشكل 1.II: صورة توضح كبرينات النحاس المائية
- 24 ..... الشكل 2.II: صورة مركب هيدروكسيد الصوديوم



- الشكل II.3: صورة توضح شكل المحلول الاول..... 24
- الشكل II.4: صورة توضح شكل المحلول الثاني..... 25
- الشكل II.5: صورة توضح شكل المحلول الناتج..... 25
- الشكل II.6: صورة توضح تكون اكسيد النحاس..... 26
- الشكل II.7: صورتين توضحان تبريد وترشيح المحلول..... 27
- الشكل II.8: صورة توضح سحق CuO..... 27
- الشكل II.9: مخطط يوضح أهم مراحل تحضير CuO وطرق تشخيصه..... 29
- الشكل II.10: مجموعة من المستويات البلورية في شروط Bragg..... 30
- الشكل II.11: مخطط انعراج Bragg..... 31
- الشكل II.12: صورة توضح تعريف  $\beta$  من منحني حيود الأشعة السينية..... 32
- الشكل II.13: مبدا انعراج ثنائي الدائرة..... 32
- الشكل II.14: صورة لجهاز انعراج الاشعة السينية (XRD)..... 34
- الشكل II.15: مخطط لتفاعلات بين شعاع الالكترونات الوارد والعينة..... 35
- الشكل II.16: مجهر الماسح الالكتروني (TESCAN-VEG03)..... 36
- الشكل II.17: مطياف UV-Vis (PerkinElmer-Lambda25)..... 40
- الشكل II.18: مطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR-8400s)..... 41
- الشكل II.19: صور لبعض خطوات التوصيف بمطياف الأشعة تحت الحمراء..... 42
- الفصل الثالث: النتائج والمناقشات

- شكل III.1: أطياف XRD لعينات CuO المعالجة بالتلدين البطيء عند مختلف درجات الحرارة..... 44
- شكل III.2: : اطياف XRD لعينات CuO المعالجة بالتلدين السريع عند مختلف درجات الحرارة..... 45
- الشكل III.3: موقع القمة (111،-002) بدلالة درجة حرارة التلدين البطيء..... 46
- الشكل III.4: موقع القمة (111،-002) بدلالة درجة حرارة التلدين السريع..... 47
- الشكل III.5: القمة (111،-002) الملدنة بالطريقتين عند 300°C..... 48
- الشكل III.6: القمة (111،-002) الملدنة بالطريقتين عند 400°C..... 48
- الشكل III.7: القمة (111،-002) الملدنة بالطريقتين عند 500°C..... 49
- الشكل III.8: تغيرات حجم الشبكة البلورية بدلالة درجة حرارة التلدين للطريقتين (بطيئة

50	.....(وسريعة)
52	..... الشكل 9.III: منحى تغيرات حجم الحبيبات بدلالة درجة حرارة التلدين
	..... الشكل 10.III: تغيرات FWHM بدلالة درجة حرارة التلدين في الطريقتين (تلدين سريع
52	..... وبطيء)
	..... الشكل 11.III: تغيرات التشوه وحجم الحبيبات لمسحوق CuO المعالج بطريقة التلدين
53	..... البطيء بدلالة درجة حرارة التلدين
	..... الشكل 12.III: تغيرات $\epsilon$ وحجم الحبيبات لعينات CuO الملدنة بالطريقة السريعة بدلالة
54	..... درجات الحرارة
	..... الشكل 13.III: تغيرات التشوهات وكثافة الانخلاعات في حالة التلدين البطيء بدلالة درجة
55	..... حرارة التلدين
	..... الشكل 14.III: تغيرات التشوهات وكثافة الانخلاعات في حالة التلدين السريع بدلالة درجات
55	..... الحرارة
	..... الشكل 15.III: النفاذية عند العينات المحضرة بالطريقة البطيئة
57	..... الشكل 16.III: النفاذية عند العينات المحضرة بالطريقة السريعة
57	..... الشكل 17.III: النفاذية للعينات المحضرة بالطريقتين عند $300^{\circ}\text{C}$
58	..... الشكل 18.III: النفاذية للعينات المحضرة بالطريقتين عند $400^{\circ}\text{C}$
59	..... الشكل 19.III: النفاذية للعينات المحضرة بالطريقتين عند $500^{\circ}\text{C}$
59	..... الشكل 20.III: الامتصاصية عند العينات المحضرة بالطريقة البطيئة
60	..... الشكل 21.III: الامتصاصية عند العينات المحضرة بالطريقة السريعة
61	..... الشكل 22.III: الامتصاصية للعينات المحضرة بالطريقتين عند $300^{\circ}\text{C}$
61	..... الشكل 23.III: الامتصاصية للعينات المحضرة بالطريقتين عند $400^{\circ}\text{C}$
62	..... الشكل 24.III: الامتصاصية للعينات المحضرة بالطريقتين عند $500^{\circ}\text{C}$
62	..... الشكل 25.III: الطاقة Eg لعينات CuO المحضرة بالتلدين السريع والبطيء عند مختلف
63	..... درجات حرارة
64	..... الشكل 26.III: تغيرات Eg بدلالة درجة حرارة التلدين السريع والبطيء
64	..... الشكل 27.III: طيف الأشعة تحت الحمراء لمسحوق CuO المعالج بالتلدين البطيء عند
65	..... $300^{\circ}\text{C}$
	..... الشكل 28.III: طيف الأشعة تحت الحمراء لمسحوق CuO المعالج بالتلدين البطيء عند

66	.....400°C
	الشكل III.29: طيف الأشعة تحت الحمراء لمسحوق CuO المعالج بالتلدين البطيء عند
66	.....500°C
	الشكل III.30: طيف الأشعة تحت الحمراء لمسحوق CuO المعالج بالتلدين السريع عند
67	.....300°C
	الشكل III.31: طيف الأشعة تحت الحمراء لمسحوق CuO المعالج بالتلدين السريع عند
67	.....400°C
	الشكل III.32: طيف الأشعة تحت الحمراء لمسحوق CuO المعالج بالتلدين السريع عند
68	.....500°C
69	.....300°C
	الشكل III.33: صور SEM لمسحوق CuO المحضرة بالتلدين البطيء عند
69	.....400°C
	الشكل III.34: صور SEM لمسحوق CuO المحضرة بالتلدين البطيء عند
69	.....500°C
	الشكل III.35: صور SEM لمسحوق CuO المحضرة بالتلدين البطيء عند
70	.....300°C
	الشكل III.36: صور SEM لمسحوق CuO المحضرة بالتلدين السريع عند
70	.....400°C
	الشكل III.37: صور SEM لمسحوق CuO المحضرة بالتلدين السريع عند
71	.....500°C
	الشكل III.38: صور SEM لمسحوق CuO المحضرة بالتلدين السريع عند
	الشكل III.39: صور SEM لمسحوق CuO المحضرة بالتلدين السريع والبطيء عند
71	.....500°C
72	.....500°C
	الشكل III.40: تحليل EDS للعينة المحضرة بالطريقة البطيئة عند
73	.....500°C
	الشكل III.41: تحليل EDS للعينة المحضرة بالطريقة السريعة عند
73	.....6.III. الخلاصة:
75	..... خلاصة عامة:
77	..... قائمة المراجع:

# مقدمة عامة

## مقدمة عامة

لاقت المواد النانوية الإقبال البحثي الكبير لأنها على حد سواء مهمة ومثيرة للاهتمام، مهمة: مثل المواد النانوية التي تملك خصائص أكثر استعمالاً لم تعرض من قبل الانظمة الجزيئية الصغيرة ولا جسيمات المواد الكبيرة. مثيرة للاهتمام: كالعامل على المقاييس فوق الجزيئية الذي يثير تحديات اصطناعية ويسمح باستكشاف العلاقة بين الذرات والجزيئات والانظمة الكبيرة. تصغير المواد الالكترونية واستخدام الاشياء النانوية هي ايضا واعدة في علوم المواد والهندسة والمجالات الطبية بفضل الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة في المقياس النانوي مقارنة مع نظيرتها في المواد ذات البنية الكبيرة.

في الوقت الذي تبدو فيه المواد النانوية كمجال بحث جديد الذي ظهر فقط في العقود الاخيرة على وجه الخصوص المواد الشبه ناقلة بسبب الانخفاض الكبير في الابعاد ومستويات الطاقة التي تظهر طيف متقطع وسطي بين الذرة وبنية عصابات الطاقة. هذا التأثير الكمي للحجم يعبر عن الخصائص الالكترونية والالكتروضوئية للمواد عن طريق التلاعب في الحجم والشكل والتركيبية ومورفولوجية المواد ضمن البعد الميكرومترى الى النانومتر، بشكل عام هناك العديد من أكاسيد المعادن المتاحة في الطبيعة ولكن البعض منها فقط اكثر فائدة في تطبيقات علوم الحياة والتكنولوجيا، ففي الجدول الدوري عدد المعادن الانتقالية كبير وتطبيقاتها متعددة في مجالات مختلفة والتي اثارت ثورة تكنولوجية من وجهتي النظر الاساسية والتكنولوجية.

اكاسيد المعادن الانتقالية تعتبر قسم مهم من أشباه الموصلات التي لديها تطبيقات في وسائط التخزين المغناطيسي، تحويل الطاقة الشمسية، الالكترونيات الدقيقة والمحفات<sup>[32]</sup>. من بين هذه الاكاسيد المعدنية، نجد أكسيد النحاس الذي على الرغم من ان تفرد جزيئاته يعتبر معدنا إلا انه يتصرف مثل اشباه الموصلات عندما يكون في الحجم النانوي، و تحظى جسيمات أكسيد النحاس بأهمية خاصة نظرا لمزاياها مثل اللاسمية ، الوفرة، معامل الامتصاص البصري العالي والنطاق الطاقى المنخفض<sup>[33]</sup> مما يجعلها مرشح محتمل لتطبيقات مختلفة كالطلاءات الموصلة وإضافات زيوت التشحيم<sup>[45]</sup>، أقطاب بطاريات (Li-ion) الترانزستورات ذات التأثير الحقل، أيضا تطبيقات كمضادات الميكروبات وأجهزة الاستشعار الكيميائية<sup>[35]</sup> بالإضافة إلى كفاءتها كسائل نانوي في تطبيق نقل الحرارة. الحجم والبنية والتركيبية الكيميائية لجزيئات أكسيد النحاس النانوية تؤثر بشدة على أدائها في التطبيقات المذكورة ومع ذلك فان التقارير عن إعداد وتوصيف بلورات CuO نانوي قليلة نسبيا مقارنة من اكاسيد المعادن

الانتقالية الأخرى مثل أكسيد الزنك ثاني أكسيد التيتانيوم ثاني أكسيد القصدير وأكسيد الحديد<sup>[32]</sup>، مما يعزز اهتمامنا لدراسة CuO في شكل مسحوق.

هناك العديد من الطرق و التقنيات التي تمكننا من تحضير مساحيق CuO النانوية منها تقنية الصول-جل، التحلل الحراري، تفاعلات المادة الصلبة، إشعاعات الميكروويف<sup>[27]</sup>، MOCVD، وطريقة سونوكيميائية<sup>[26]</sup>. من بين جميع الطرق المذكورة تعتبر طريقة الصول-جل التقنية الأنسب والتي تمتلك محاسن عدة. فقط تقنية صول-جل التي تمكننا من إنتاج مواد عالية النقاوة ومتجانسة في درجات حرارة منخفضة للغاية في الضغط جوي مما يقلل من تكاليف التصنيع المحتملة. فهي تقريبا تقوم بتحضير أي مادة، والتحكم الدقيق في البنية المجهرية للمواد المحضرة وأيضا التحكم الدقيق في خصائصها الفيزيائية والميكانيكية والكيميائية<sup>[27]</sup>. ففي حالة MOCVD جزيئات CuO هي ما بين 0.05 إلى 8 ميكرومتر. طريقة سونوكيميائية حوالي 10 نانومتر إلى عدة ميكرومتر، في حين لبعض النتائج تظهر في بعض المراجع أن الجسيمات النانوية لـ CuO المحضر بطريقة صول-جل في حدود 1-10 نانومتر<sup>[35]</sup>. بالإضافة الى انها طريقة التحضير الأكثر بساطة والاقل تكلفة من حيث المحاليل والادوات المستعملة، والتي تمكن من تحضير مساحيق في أشكال مختلفة (طبقات رقيقة، مساحيق، ...). ذات كفاءة عالية وبكميات معتبرة. هذا ما جعلنا نعتمد عليها في تحضير عيناتنا من مسحوق النحاس في الدراسة الحالية.

في سياق هذا البحث سنبحث عن امكانية تحضير وتشخيص أكسيد نحاس CuO في المقياس النانوي. و ندرس تأثير طريقة ودرجة حرارة التلدين على خصائصه البنيوية و الضوئية و المورفولوجية. من اجل ذلك اخترنا طريقة الصول جال لتحضير جزيئات أكسيد النحاس و قمنا بعملية تلدين العينات بدرجات حرارة مختلفة باستخدام طريقة التلدين السريع و البطيء.

سيتم تقديم هذه المذكرة في ثلاث فصول :

الفصل الاول يقدم فكرة وأهمية المواد ذات المقاييس النانوية، ويعرض كيف ولماذا يؤثر حجم الحبيبات على خصائص الاكاسيد المعدنية بالأخص أكسيد النحاس بنوعيه. يتضمن كذلك أهم المفاهيم حول تقنية الصول جال، كما يلخص بعض الأعمال المنجزة حول أكسيد النحاس CuO وتقنية الصول جال في تحضير هذا الأكسيد.

الفصل الثاني يصف المراحل التجريبية لاعداد اكسيد النحاس بتقنية الصول جال ويلخص مختلف تقنيات التشخيص المستعملة (البنيوية XRD، المورفولوجية SEM، الضوئية UV-vis و IR ) .

الفصل الثالث يعرض ويناقش اهم النتائج المتحصل عليها من التشخيص البنيوي والضوئي والمورفولوجي للعينات المحضرة .

في الاخير خلاصة عامة تتضمن التذكير بالهدف الرئيسي لهذه المذكرة وتلخص اهم النتائج المتحصل عليها.

# الفصل الأول:

## دراسة نظرية



## 1.1. مقدمة :

تعتبر المناقشة المنهجية المبكرة لتقنية النانو في خطاب ألقاه (ريتشارد فاينمان) في عام 1959 وكان عنوانه "هناك الكثير من الفراغ في القاع"، حيث ناقش في هذا الخطاب فاينمان أهمية التلاعب والسيطرة على الأشياء على نطاق صغير، وكيف يمكنهم إخبارنا بالاهتمام البالغ بالظواهر الغريبة التي تحدث في الحالات المعقدة ووصف كيف تغير الظواهر الفيزيائية مظاهرها اعتمادا على الحجم. وأستخدم مصطلح "تكنولوجيا النانو" أولا من قبل العلماء اليابانيين (نوريوتا نيجوتشي) في ورقة عام 1974 الذي عرفها على انها تكنولوجيا الإنتاج التي تتيح الوصول الى الدقة الفائقة و تخلق أشياء متناهية في الصغر<sup>[1]</sup>.

في السنوات الأخيرة، توليف وتصنيع بنى نانوية تلقى الكثير من الاهتمام البحثي بسبب الخصائص المتميزة والتطبيقات المحتملة لهذا النوع من المواد على سبيل المثال: بنى نانوية من اكاسيد الفلزات الانتقالية، هيدروكسيدات، كبريتيد<sup>[2]</sup>.

تركيزنا الرئيسي في هذا الفصل كان حول التقدم الذي تم إحرازه مؤخرا لإنشاء وإعداد أشباه موصلات من CuO نانوي الذي يدخل بقوة في العديد من التطبيقات في مجالات مختلفة، حيث يتناول هذا الفصل عموميات حول تقنية النانو، والمواد النانوية وخصائصها. كما سنتطرق إلى مفهوم الاكاسيد المعدنية وبالتحديد أكسيد النحاس النانوي وأهم خصائصه البنيوية، الالكترونية، والفيزيائية، وسنتحدث أيضا عن حصيلة بعض الدراسات السابقة حول أكسيد النحاس وتقنية الصول-جل.

## 2.1. ماهي المواد النانوية؟

هي جميع المواد التي تتم صنعها بتكنولوجيا النانو التي تتحكم في المادة على النطاق الذري أو الجزيئي عبر إعادة ترتيب ذراتها لتصنيع جزيئات بمواصفات جديدة محددة. يمكن أن تصنع المواد النانوية من عنصر كيميائي واحد مثل (أنابيب الكربون النانوية) أو من مركب كيميائي. في حين أن ترتيبها الذري يمكن أن يكون لابلوري، أو أحادي البلورة، وقد يوجد في صورة مواد (متعدد بلورات)، أي تمتلك أكثر من ترتيب محدد للذرات بشكل عشوائي. ولها خصائص مرئية، مغناطيسية، كهربائية أو خصائص أخرى جد مهمة.

## 1.2.1. تقنية النانو :

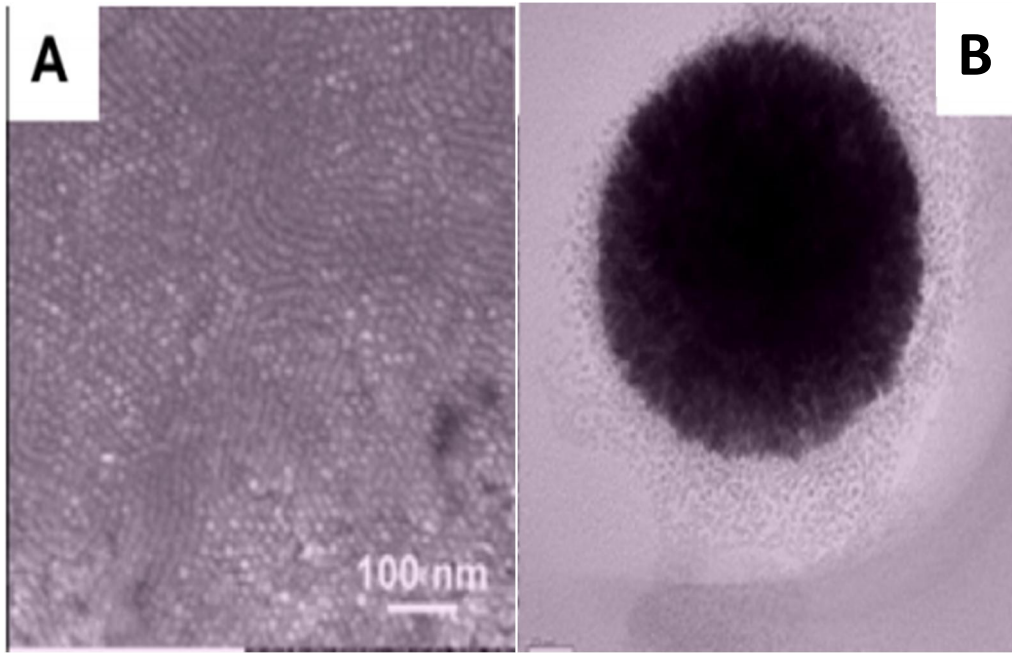
تتطلب تكنولوجيا النانو تقنيات تسمح بهيكله المواد إلى أحجام متناهية في الصغر، حيث تهتم تقنية النانو بابتكار تقنيات ووسائل جديدة تقاس أبعادها بالنانومتر، وهو جزء من الألف من الميكرومتر أي سءو جزء من المليون من المليمتر. عادة تتعامل تقنية النانو مع قياسات بين 1 إلى 100 نانومتر.

## 2.2.I. تصنيف المواد النانوية:

تصنف المواد النانوية حسب أبعادها وهي أربع أصناف<sup>[3]</sup>:

## ❖ مواد صفرية الأبعاد :

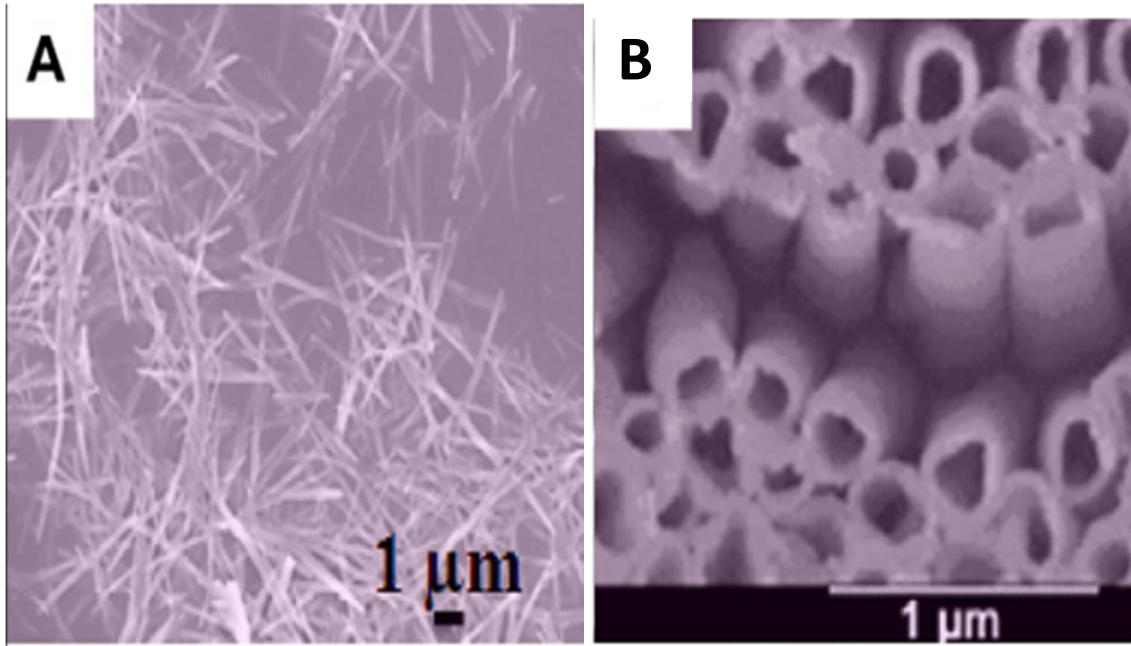
وهي المواد التي تكون جميع أبعادها اقل من 100 نانومتر. من الأمثلة على هذه المواد (النقاط الكمومية) التي دخلت مؤخرا في صناعة الترانزستور وبعض خلايا الطاقة الشمسية (الشكل 1.I).



الشكل 1.I: صورة SEM لمواد نانوية صفرية الأبعاد A: نقاط كمومية، B: كرات نانوية<sup>[4]</sup>.

## ❖ مواد أحادية الأبعاد :

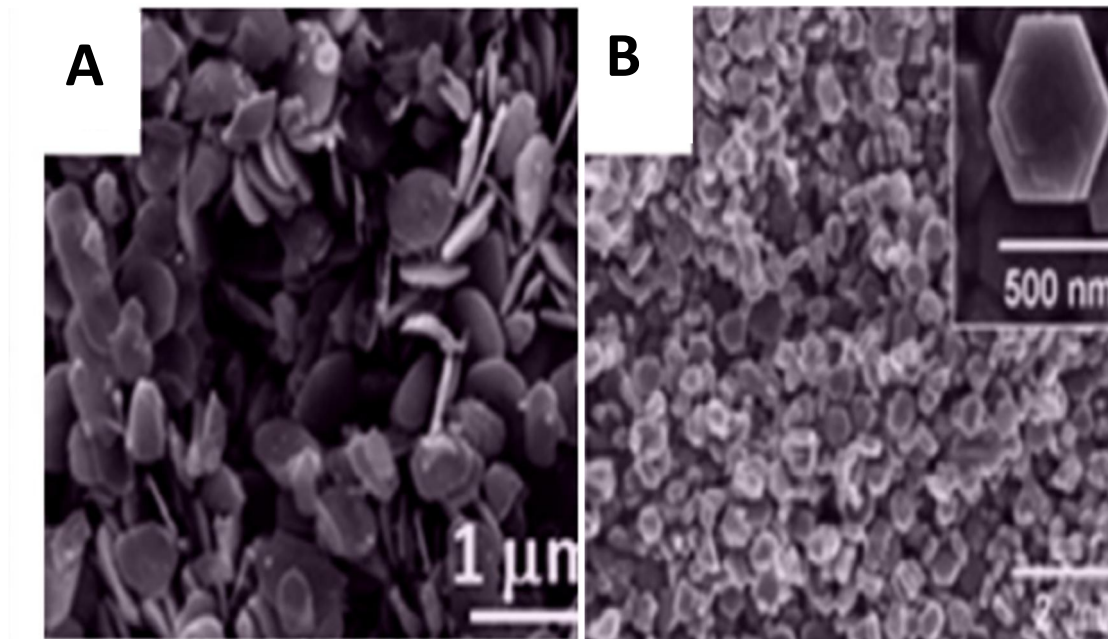
من الأمثلة على هذه المواد الأنابيب النانوية واليااف النانوية. يمكن أن تلعب هذه المواد دورا مهما في صناعة الالكترونيات (الشكل I. 2).



الشكل I.2: صورة SEM لمواد نانوية أحادية الأبعاد A: اسلاك نانوية B: انابيب نانوية [4].

#### ❖ مواد ثنائية الأبعاد:

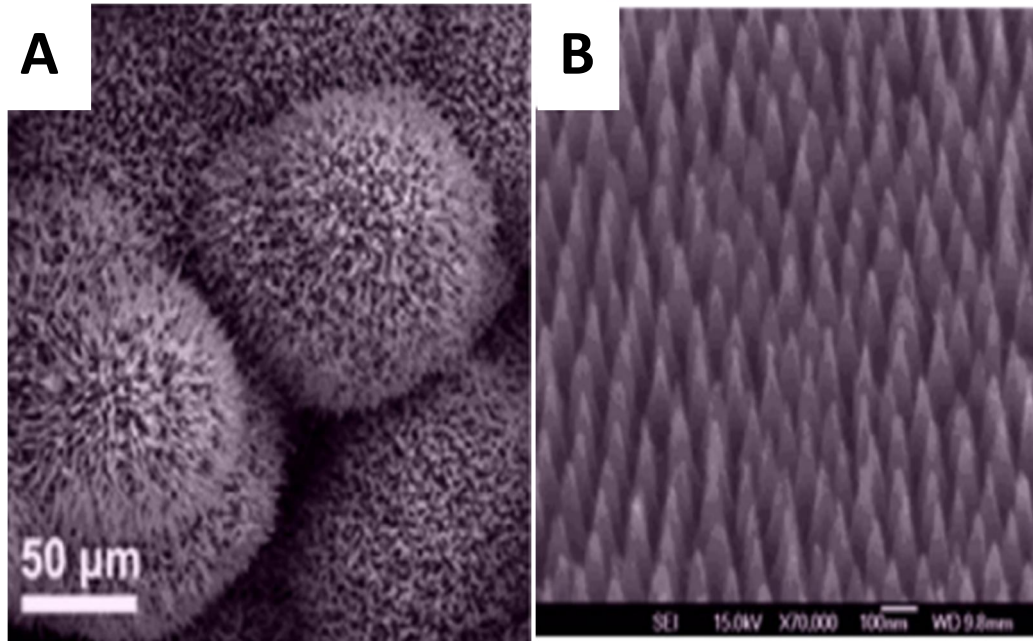
من الأمثلة على هذه المواد الطبقات الرقيقة النانوية، وتدخل في صناعة المستشعرات والكبسولات النانوية (الشكل I.3).



الشكل I.3: صورة SEM لمواد نانوية ثنائية الأبعاد A: صفائح نانوية، B: سداسيات نانوية [4].

## ❖ مواد ثلاثية الأبعاد :

من أمثلتها حبيبات ومساحيق المعادن، تحتل المراتب الأولى في الإنتاج العالمي وذلك لتعدد استخداماتها (الشكل 4.I).



الشكل 4.I: صورة SEM لمواد نانوية ثلاثية الأبعاد A: ازهار نانوية، B: مخروط نانوي.

## I. 3.2. طرق تصنيع المواد النانوية:

هناك طرق كثيرة لصناعة المواد النانوية وقد قسمت إلى قسمين رئيسيين [5]:

## ❖ من الأعلى إلى الأسفل (top-down) :

حيث تكسر المواد الأولية شيئاً فشيئاً وصولاً إلى البنية النانوية، باستعمال عدة طرق منها: الحفر الضوئي، القطع، التفنيت... الخ.

## ❖ من أسفل إلى أعلى (bottom-Up) :

حيث تبنى المادة النانوية انطلاقاً من ذرات وجزيئات، ترتب للوصول إلى الحجم والشكل النانوي المطلوب. تتميز هذه الطريقة بصغر حجم المواد المنتجة، والحصول على روابط قوية للمادة النانوية المنتجة، وتعتمد أساساً على طرق كيميائية كطريقة الصول-جل.

## 4.2.I. تطبيقات تقنيات النانو والمواد النانوية:

ميزة المواد النانوية تتمثل في أن كمية قليلة من المادة تمكننا من تغطية مساحة كبيرة. وبالتالي تحضير بنى نانوية من المواد له أهمية كبيرة بسبب خصائصها الأساسية والتطبيقات التكنولوجية الهامة، بعض تطبيقات المواد النانوية موضحة في (الجدول 1.I).

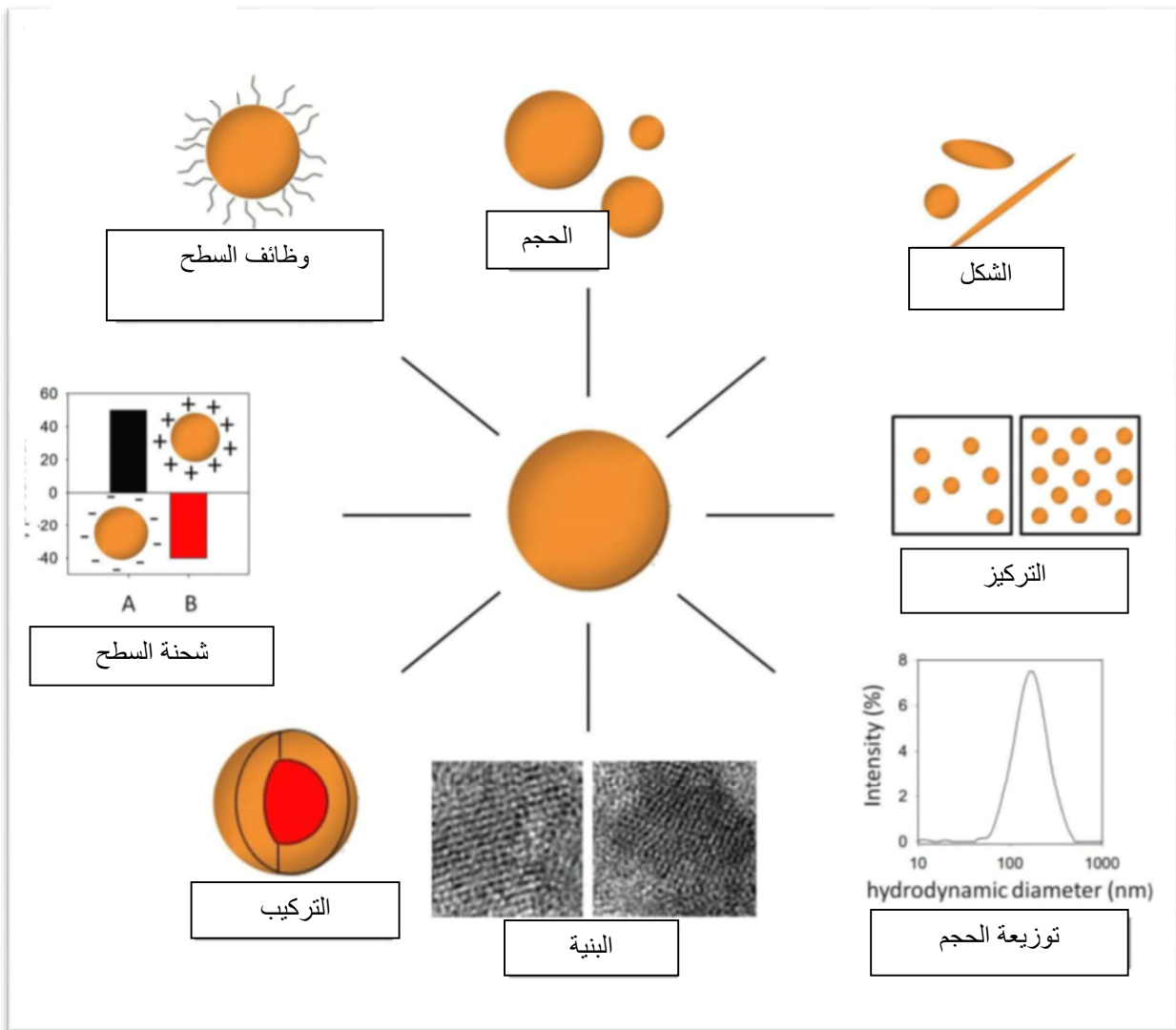
جدول 1.I : تطبيقات المواد النانوية<sup>[6]</sup>.

المواد	التطبيقات
جسيمات الألمنيوم النانوية	المتحسسات، الإضافات الورقية، أداة فحص للكائنات الحية الدقيقة، هندسة الأنسجة، بطاريات ذو سعة عالية.
جسيمات أكسيد النحاس النانوية	متحسس حيوي، الالكترونيات الدقيقة، مضاف في الدهانات، زيوت التشحيم، سوائل نقل الحرارة، البلاستيك، المنسوجات والوقود.
جسيمات الكربون النانوية	مستحضرات التجميل، الطلاءات الواقية، مضافة للمطاطات، متحسسات، الحبر.
أنابيب الكربون النانوية	متحسس حيوي، تخزين الطاقة، الضوء ومركبات المواد الصلبة، الالكترونيات الدقيقة، الخلايا الشمسية، ترشيح المياه.
جسيمات أكسيد الحديد النانوية	العلاج الجيني، علاج ارتفاع درجة الحرارة، مضاف للبلاستيك.
جسيمات الذهب النانوية	متحسسات، العلاج الجيني، طلاء السطح، المنسوجات، العلاجات المائية.
جسيمات البلاتينيوم النانوية	المتحسسات، المحفزات.
النقاط الكمية	الليزر وأجهزة انبعاث الضوء، المتحسسات، الحساب الجزيئي، الخلايا الشمسية.
جسيمات السيليكا النانوية	مستحضرات التجميل، الالكترونيات الدقيقة، الدهانات، إضافات ورقية، مساحيق الأدوية، حماية للأشعة فوق البنفسجية.
جسيمات الفضة النانوية	طلاء مضاد للميكروبات، المحفزات، الالكترونيات، التمام الجروح.
جسيمات أكسيد الزنك النانوية	المحفزات، المنتجات الطبية، الالكترونيات الدقيقة، الدهانات، حماية للأشعة فوق البنفسجية
جسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم النانوية	منتجات التنظيف، الالكترونيات الدقيقة، الخلايا الشمسية.

## 5.2.I. الجسيمات النانوية وخصائصها :

تعرف الجسيمات النانوية بأنها أجسام ذات بعدين على الأقل في مقياس النانو المتراوح ما بين (1-100 نانومتر، حيث تُلقت على مدى العقود الثلاثة الأخيرة مقدار كبير من الاهتمام البحثي، هذا يرجع إلى الخصائص الفريدة التي تعتمد أساسا على حجم جسيمات النانوية.

الخصائص الكيميائية والفيزيائية للجسيمات النانوية لا تتعلق فقط بالحجم إنما أيضا بالتركيبية التي يمكن أن تكون عضوية (بوليمير، دهون) أو لاعضوية (معدن، أكسيد..) أو خليط ما بينهما. كذلك الشكل يؤثر أيضا على الخصائص الفيزيائية للجسيمات النانوية (الشكل 5.I).



الشكل 5.I: الخصائص الفيزيائية والكيميائية للجسيمات النانوية.

تناقص حجم الجسيمات إلى المستوى النانوي يغير تغيير جذري في الخصائص البنيوية، الضوئية، الالكترونية وخصائص السطح للمواد [6].

**1.5.2.I. خصائص الجسيمات النانوية :**

الحجم الصغير للجسيمات النانوية المعدنية يعطيها خصائص مميزة حسب :

- ❖ الخصائص التحفيزية الناتجة عن التأثيرات السطحية .
- ❖ الخصائص البنيوية والمورفولوجية .
- ❖ الخصائص الالكترونية.

**■ التأثيرات السطحية :**

يؤدي تقسيم المواد إلى زيادة في المساحة نسبة لحجم المادة ( $s/v$ )، حيث ترتبط الخصائص السطحية ارتباطا وثيقا بالتشكيلات الالكترونية والبنيوية بطريقة ما، حيث تستمد من هذين الخاصيتين عامل من عوامل الانخفاض في حجم التشتت الكبير (النسبة المئوية من الذرات على السطح بالنسبة للعدد الإجمالي من ذرات الجسيمات النانوية).

على سبيل المثال من اجل الجسيمات ذات الشكل الكروي المتناهية في الصغر، تشتت هذه الجسيمات النانوية على السطح حوالي 15% من قطر 10 نانومتر وعلى الأكثر 95% من اجل قطر 1 نانومتر. الذرات السطحية ضعيفة التنسيق وتكوين الروابط اقل وبالتالي تكون اقل استقرار من ذرات الطبقات السفلى، مما يدل على أن التأثير السطحي هو السائد أكثر من الحجم [7].

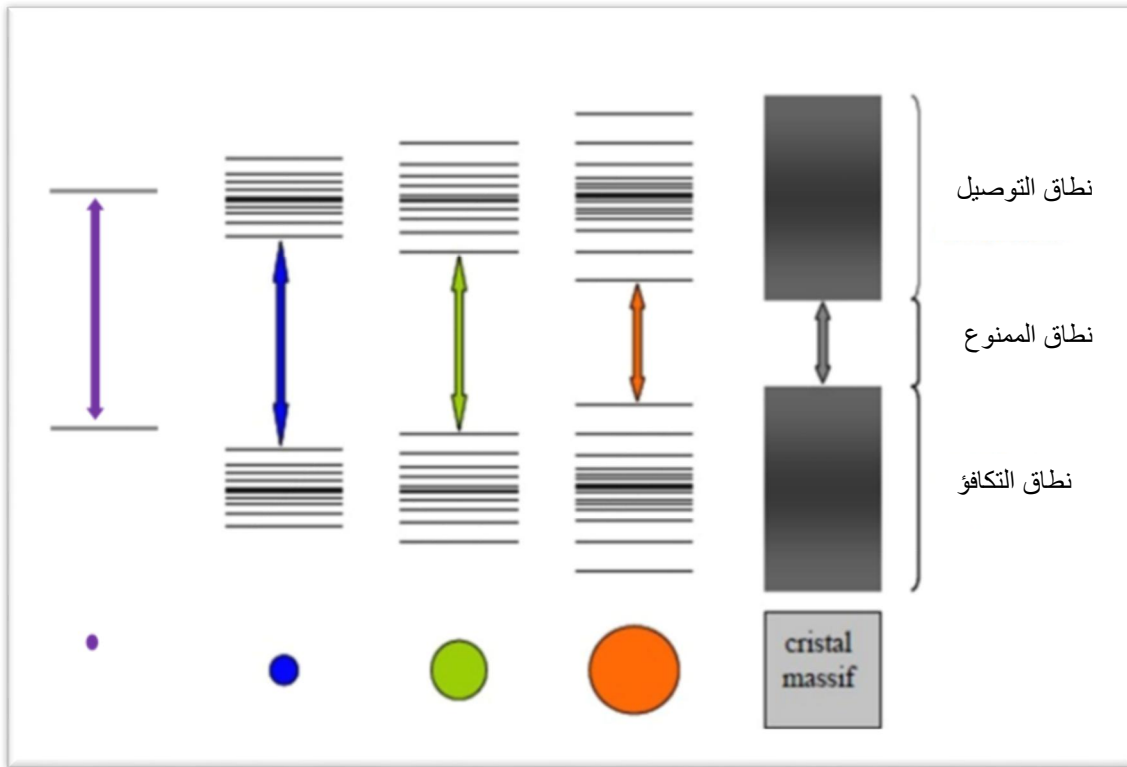
**■ خصائص بنيوية ومورفولوجية :**

المواد البلورية هي أنظمة مستقرة ذات بنيات بلورية محددة بشكل جيد بسبب انخفاض الحجم، الاستقرار الديناميكية الحرارية الضعيفة والتغيرات التي تحدث على مستوى ثوابت الشبكة يمكن أن تحدث تحولات للبنية البلورية للتعويض عن عدم هذه الاستقرارية، بنفس الطريقة يمكن أن تصبح المواد ذات الاستقرار المنخفض مستقرة جدا في شكل جسيمات متناهية في الصغر [7].

في المقياس النانوي التأثيرات الكمومية هي الغالبة و لاتعتمد فقط على ترتيب الذرات ولكن أيضا على حجم وشكل الجسيمات النانوية. اظهر *Owager & Ino* (موجود في 8) من أشكال وبنيات الجسيمات النانوية يمكن أن تكون مختلفة عن تلك الموجودة في الميكروكريستال [8].

**■ الخصائص الإلكترونية:**

من اجل تحضير مادة على الشكل النانوي يتبعها تغيير في البنية الالكترونية. يتميز هذا الاختلاف باتساع في فجوة الطاقة وتقسيمات في مستويات الطاقة. حاملات الشحنة لم تعد مجمعة في نطاق التكافؤ والنطاق الممنوع بل حسب مستويات طاقة مكعبة (صورة 6.I) [7].



الشكل 6.I: مخطط تزايد نطاق الطاقة في المقياس النانوي [7].

وبصرف النظر عن هذه التأثيرات (السطح-الحجم) هناك تغييرات في تفاعل الجسيمات النانوية الناتجة عن تأثير الحصر الكمومي، قد يؤدي هذا التغيير النوعي في البنية الإلكترونية إلى خصائص تحفيز غير عادية في الجسيمات النانوية التي تختلف تماما عن سلوك المواد ذات البنية الكبيرة، وقد أظهرت تحقيقات الطيف الضوئي فوتوغرافيا أن البنية الإلكترونية للمجموعة المعدنية الأقل من حوالي 5 نانومتر، يختلف عن المعدن ذو البنية العادية (الكبيرة) [9].

الجسيمات النانوية والتي هي غالبا ينظر إليها على أنها حالة منفصلة ومتوسطة بين الذرات الفردية والمواد الكبيرة، في هذه الأنظمة من الذرات المنفصلة إلى المواد الكبيرة يتم تحديد مجال الطاقة بمدى التداخل بين المدارات الإلكترونية للمواد. لوحظ فقط في درجة الحرارة المنخفضة تحت درجة الحرارة العادية، الإلكترونات الغير مستقرة يمكن ان تنتقل إلى حالة طاقة عالية بسهولة هذا مايعطي للمواد طبيعتها الموصلة كهربائيا [9].

### 3.I. الأكاسيد المعدنية:

يمكننا تصنيف أكاسيد المعادن إما وفقا لطبيعة التوصيل بالالكترونات والثقوب (نوع N أو نوع P)، أو اعتمادا على ما إذا كانت بسيطة أو مركبة.



تحتوي اكاسيد المعادن على خصائص عازلة، مغناطيسية وبصرية، بالإضافة إلى النشاط الكيميائي مما يعطيهم دورا هاما في مجالات مختلفة مثل التحفيز، الالكترونيات الدقيقة أو المواد النووية. معرفة الخصائص البنيوية والالكترونية للأكاسيد هي خطوة مهمة للغاية لتحقيق مواد أكثر كفاءة<sup>[10]</sup>.

### 1.3.I. اكاسيد النحاس وخصائصها:

#### 1.1.3.I. النحاس:

النحاس هو عنصر كيميائي يدخل في تركيب العديد من السبائك فمثلا يضاف للذهب لإعطائه الصلابة، وهو من المعادن الانتقالية المعروفة، في المقياس النانوي يتميز بمنطقة سطح مهمة وموصلية عالية مما يجعلها مهمة للتطبيقات الكهربائية مثل الطلاء الموصل، وتستخدم خصوصا في الالكترونيات الدقيقة<sup>[16]</sup>.

بعض خصائص النحاس موضحة في (الجدول 2.I).

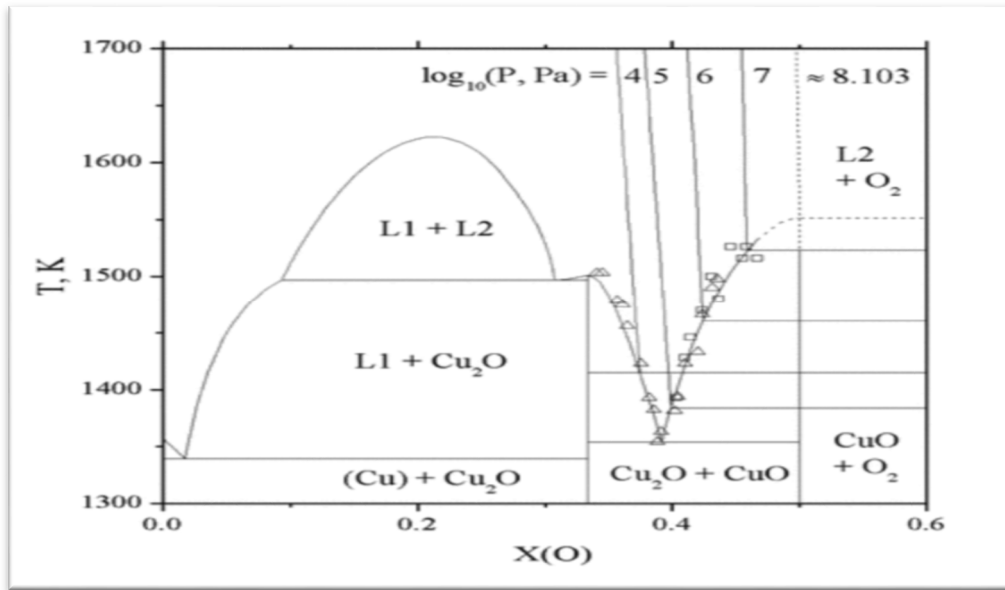
الجدول 2.I : بعض خصائص النحاس<sup>[11]</sup>.

ثابت الشبكة	$a = 3.615 (\text{Å})$
الحجم	$47.24 (\text{Å}^3)$
الحجم المولي	$7.11 (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
الكتلة الحجمية	$8.935 (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
العدد الذري	4

#### 2.1.3.I. أكسيد النحاس:

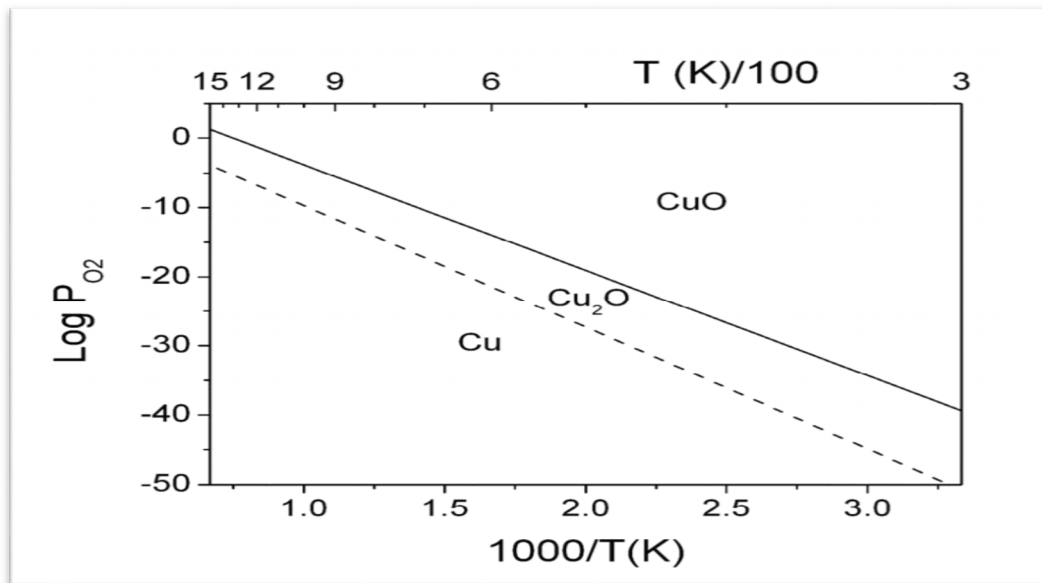
يحتوي نظام Cu-O على العديد من الأطوار المختلفة، لكن اثنين منهما فقط مستقرين تارموديناميكيا هما CuO و Cu<sub>2</sub>O لكن هناك أكسيد آخر للنحاس الذي يوافق تكافؤ مختلط للنحاس Cu<sub>2</sub>O، وهو غير مستقر وبالتالي نادرا ما يلاحظ وجوده<sup>[12]</sup>.

استقرارية CuO وعدم قابليته للذوبان في محلول مائي يسمح أيضا باستخدامه في الزجاج والسيراميك وكذلك في الالكترونيات الدقيقة<sup>[16]</sup> (الشكل 7.I).



الشكل 7.I: مخطط الطور (نحاس-أوكسجين) [13].

يمكننا أيضا تحديد المجالات التارموديناميكية لوجود أطوار Cu<sub>2</sub>O و CuO باستخدام مخطط Ellingham (الشكل 8.I).



الشكل 8.I: مخطط Ellingham لـ log(P<sub>O<sub>2</sub></sub>) بدلالة 1000/T [13].

يلاحظ أن CuO يفصل عن Cu بـ Cu<sub>2</sub>O لذلك عندما يتأكسد النحاس لا يكون على اتصال مع الأكسيد الغني بالأكسجين أبدا. هذا ما يسمى "أكسيد في المقياس" [13].

1.2.1.3.I. أكسيد النحاس الأحادي  $Cu_2O$ :

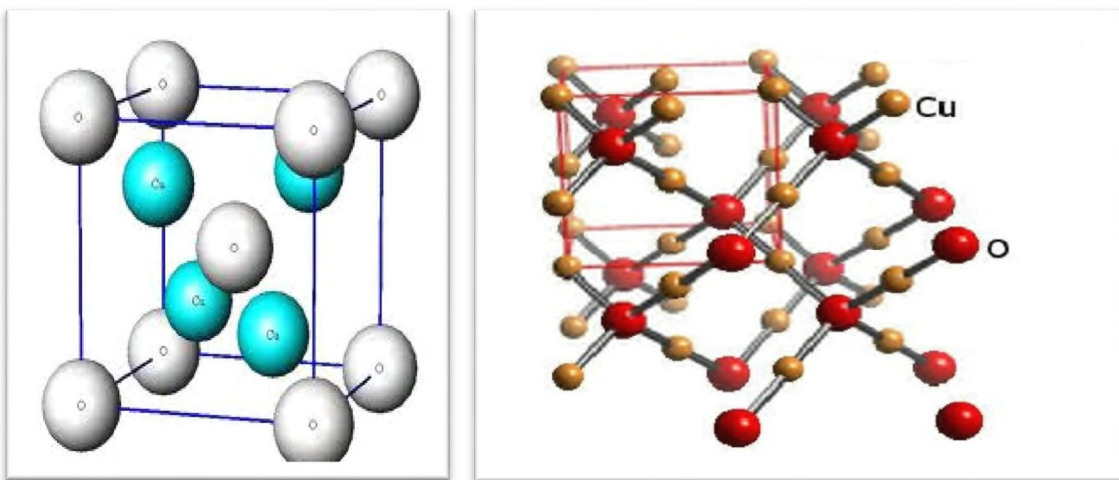
هو مسحوق احمر يميل إلى البني (الشكل 9.I) له خصائص ضوئية عالية مما يسمح باستخدامه في تصنيع الخلايا الشمسية يستخدم بشكل شائع كصبغة حمراء في المينا والنظارات.



الشكل 9.I: أكسيد النحاس  $Cu_2O$ .

## ❖ خصائص بنيوية:

يتكون أكسيد النحاس أحادي التكافؤ أو أكسيد الكوبريت ( $Cu_2O$ ) في الزمرة البلورية  $Pn3m$ . لديه بنية مكعبة بحيث تحتوي بنيته البلورية على ستة ذرات لكل خلية واحدة، ذرات الأوكسجين تشكل شبكة مكعبة ممركرة في حين ذرات النحاس في رؤوس رباعي السطوح حول كل ذرة أوكسجين (الشكل 10.I)[13].



الشكل 10.I: تخطيط لبنية  $Cu_2O$ .

بنية متناظرة للشبكة البلورية لأكسيد النحاس  $Cu_2O$  يتكون من ايونات Cu في شبكة CFC من الموقع  $(1/4, 1/4, 1/4)$  وايونات  $O^{2-}$  في شبكة CC في الموقع  $(3/4, 3/4, 3/4)$  في هذه البنية تتبع ذرات

النحاس خطيا بذرتي أوكسجين وبالتالي تشكل بنية ثلاثية الأبعاد<sup>[10]</sup>. الخصائص البنوية موضحة في (الجدول I.3).

### جدول I.3: الخصائص البلورية لـ Cu<sub>2</sub>O<sup>[11]</sup>.

البنية	تكعيبية
ثابت الشبكة عند درجة حرارة المحيط	a=4.269(°A)
الحجم المولي	23.44 cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
الكتلة المولية	143.092g mol <sup>-1</sup>
العدد الذري Z	2

### ❖ خصائص فيزيائية:

أكسيد النحاس الأحادي Cu<sub>2</sub>O هو نصف ناقل نوع P ذو نطاق طاقي eV (1.9 إلى 1.2) وبكثافة (6.10 g cm<sup>-3</sup>).

تختلف الخصائص الكهربائية لأغشيتها باختلاف طرق التحضير، أهم الخصائص الفيزيائية لـ Cu<sub>2</sub>O موضحة في (جدول I.4).

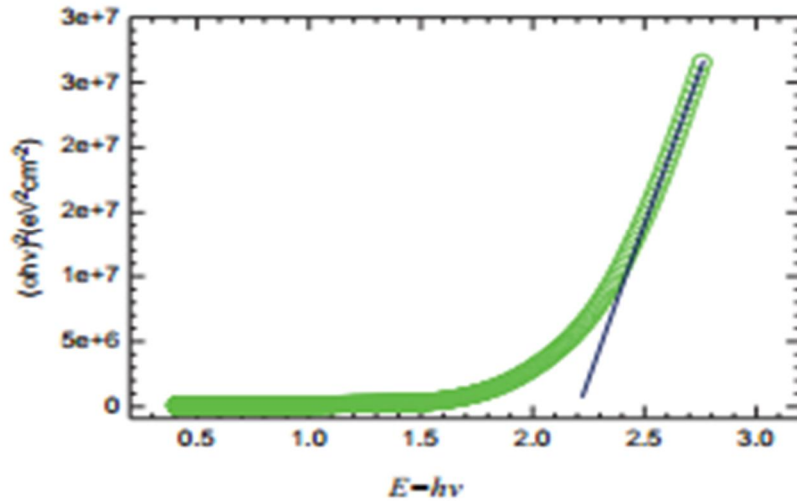
### جدول I.4: الخصائص الفيزيائية لـ Cu<sub>2</sub>O<sup>[14]</sup>.

الكتلة الحجمية	6.10 g cm <sup>-3</sup>
نقطة الانصهار	1235°C
ثابت العزل النسبي	7.5
كتلة الإلكترون عند نطاق التوصيل	0.98m <sub>e</sub>
كتلة الثقب عند نطاق التكافؤ	0.58 m <sub>e</sub>
طول الرابطة Cu-O	1.85(°A)
طول الرابطة O-O	3.68 (°A)
طول الرابطة Cu-Cu	3.02 (°A)
السعة الحرارية	70j / ( kg K)
الناقلية الحرارية	5.5 W/ k
الانتشار الحراري ( α )	0.015 cm <sup>2</sup> / s
طاقة النطاق الممنوع في درجة حرارة المحيط (E <sub>g</sub> )	2.09 Ev

### ❖ خصائص كهربائية:

يختلف النطاق الطاقي لـ Cu<sub>2</sub>O حسب طريقة تحضيره في الواقع النطاق الممنوع لـ Cu<sub>2</sub>O حوالي 2eV في الحالة الكبيرة بينما في الأفلام الرقيقة لوحظ أن هناك تزايد في قيمه، وقد فسر هذا من

خلال تأثير الحبس الكمومي المتعلق أساسا بانخفاض أو تناقص حجم الجسيمات للنطاق المنموغ في الأفلام الرقيقة<sup>[15]</sup> (الشكل 11.I).



الشكل 11.I: قيمة النطاق للشرائح الرقيقة لـ  $\text{Cu}_2\text{O}$  تم الحصول عليه من الاستقراء الخطي لـ  $(\alpha hv)^2$  مع محور الاحداثيات  $(hv)$ .

### 2.2.1.3.I. أكسيد النحاس $\text{CuO}$ :

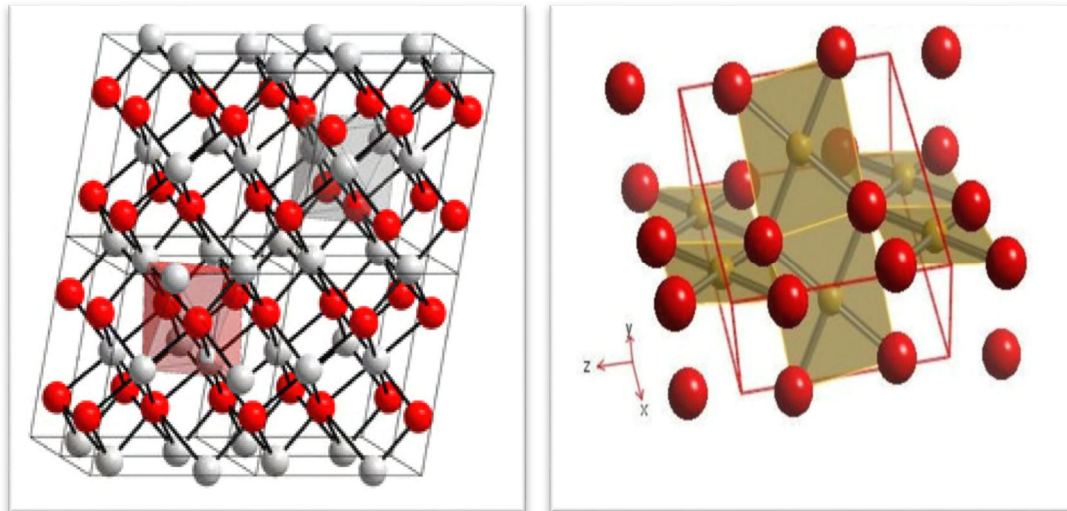
أكسيد النحاس هو مسحوق اسود نصف ناقل من نوع P ذونطاق طاقي (1.4-1.2 eV)، له خصائص مشابهة جزئيا لتلك الخاصة بالنحاس في حين خصائصه الموصلية مختلفة واستخدامها يتعلق أساسا بالمحفزات الصناعية والكيمياء الكهربائية بالإضافة إلى ذلك  $\text{CuO}$  هو احد أشباه الموصلات التي تعبر عن خصائص معينة في درجة حرارة عالية<sup>[10]</sup> (الشكل 12.I).



الشكل 12.I: أكسيد النحاس  $\text{CuO}$ .

## ❖ خصائص بلورية:

يحتوي CuO على بنية أحادية الميلان  $C_2/c$  حيث كل ايون  $Cu^{2+}$  محاط بأربعة ايونات  $O^{2-}$ ، تكون ذرات النحاس في وسط مستطيل من الأوكسجين بينما تكون ذرات الأوكسجين في مركز رباعي السطوح النحاسي (الشكل 13.I)[12].



الشكل 13.I : تخطيط لبنية CuO.

هناك خاصية مهمة لـ CuO هي أنها قادرة على امتصاص نسبيا عدد كبير من ذرات الأوكسجين في الحجم وفي السطح مما يجعلها نصف ناقل من نوع P، أهم الخصائص البنيوية في (الجدول 5. I)[10].

## ❖ جدول 5.I: الخصائص البلورية لـ CuO .

البنية	أحادية الميلان
ثابت الشبكة عند درجة حرارة الغرفة	$\alpha=4.69\text{Å}, b=3.42\text{Å}, c=5.13\text{Å}, \beta=99.54^\circ$
العدد الذري Z	4

## ❖ خصائص فيزيائية:

أكسيد النحاس النقي CuO هو عبارة عن مادة صلبة سوداء بكثافة  $6.4 \text{ g cm}^{-3}$  وبسماكة عالية، غير قابل للذوبان في الماء وغير خطر.

هناك عدة طرق لتحضيره كالأكسدة الحرارية، الرش، CVT (النقل الكيميائي بالبخر). إمكانية إنتاجه بواسطة طرق ذو تكلفة منخفضة وخصائص كهر وكيميائية.

جدول I.6: الخصائص الفيزيائية لـ CuO<sup>[14]</sup>.

6.4 g cm <sup>-3</sup>	الكتلة الحجمية
79.55 g mol <sup>-1</sup>	الكتلة المولية
1134°C	نقطة الانصهار
12.0	السماحية النسبية
0.16-0.46 m <sub>e</sub>	كتلة الإلكترون عند نطاق التوصيل
0.54-3.7 m <sub>e</sub>	كتلة الثقب عند نطاق التكافؤ
1.95(°A)	طول الرابطة Cu-O
2.62(°A)	طول الرابطة O-O
2.90(°A)	طول الرابطة Cu-Cu
460±10 j kg <sup>-1</sup> k <sup>-1</sup>	السعة الحرارية
17 W k <sup>-1</sup>	الناقلية الحرارية
0.015 cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	الانتشار الحراري
0.24M <sub>0</sub>	الكتلة الفعالة للثقوب
1.4	قرينة الانكسار
0.1-10cm <sup>2</sup> /Vs	حركية الثقوب
1.2eV	النطاق الممنوع في درجة حرارة المحيط
مباشر	النطاق الممنوع

2.3.I. أكسدة Cu<sub>2</sub>O إلى CuO:

يتم الحصول على CuO انطلاقاً من Cu<sub>2</sub>O في درجة حرارة (300°C) حيث يتم تشكيل CuO انطلاقاً من Cu<sub>2</sub>O وليس عن طريق أكسدة النحاس المعدني مباشرة. اونطالبي تشكيل Cu<sub>2</sub>O هو دائماً اقل من اونطالبي تشكيل CuO<sup>[12]</sup>.

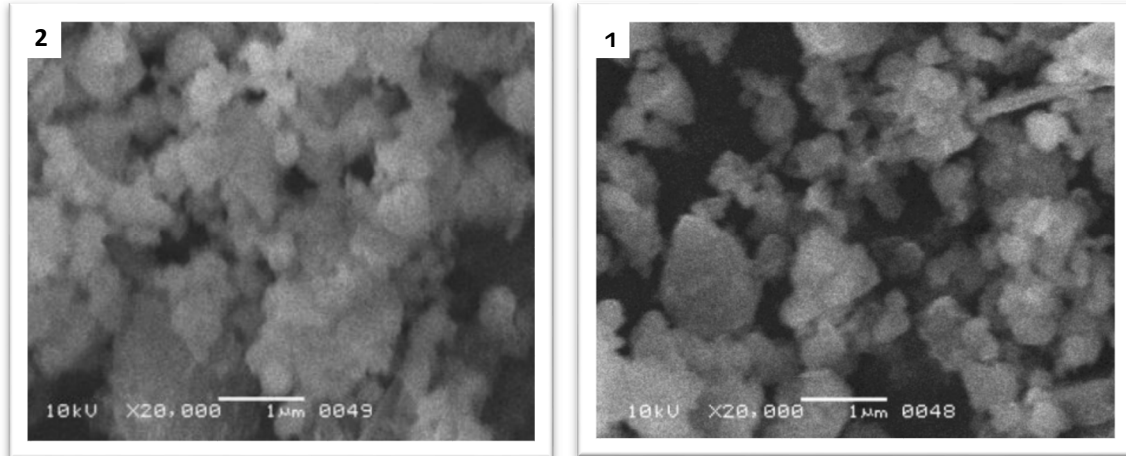
## 4.I. بحوث أنجزت على أكسيد النحاس في المقياس النانوي:

يتم تسويق الجسيمات النانوية لأكسيد النحاس بشكل عام على شكل مساحيق نانوية ذات جسيمات نانوية بهندسة كروية<sup>[16]</sup>.

تقدم أكاسيد النحاس سلسلة من الخصائص المثيرة للاهتمام والتي يمكن استغلالها بشكل كامل في العديد من المجالات منها الخلايا الشمسية، الموصلات الفائقة، أنظمة التسخين، كاشفات الغاز وأنظمة الحرارة الضوئية<sup>[44]</sup>، مضادات الاكسدة ومضاد للجراثيم<sup>[17]</sup>.

● Ghulam Mustafa ورفقاؤه اعتمدوا على طريقة الترسيب في محلول لتحضير أكسيد نحاس نانوي باستخدام كبريتات النحاس كمادة أولية و NaOH كعامل استقرار مما أعطى إنتاج واسع النطاق

للجسيمات النانوية لأكسيد النحاس التي تستخدم في إزالة صبغ المثيلين حيث بينت النتائج أن بنية هذه الجسيمات أحادية الطور بالإضافة إلى ذلك تم دراسة تأثير التحسين في الوقت، التركيز ودرجة الحرارة. وقد تم تقييم إزالة صبغة أزرق المثيلين في محلول مائي بواسطة الجسيمات النانوية لأكسيد النحاس باستخدام التقنية الطيفية وقد لوحظ الحد الأقصى لإزالتها هو 88.93% [18].



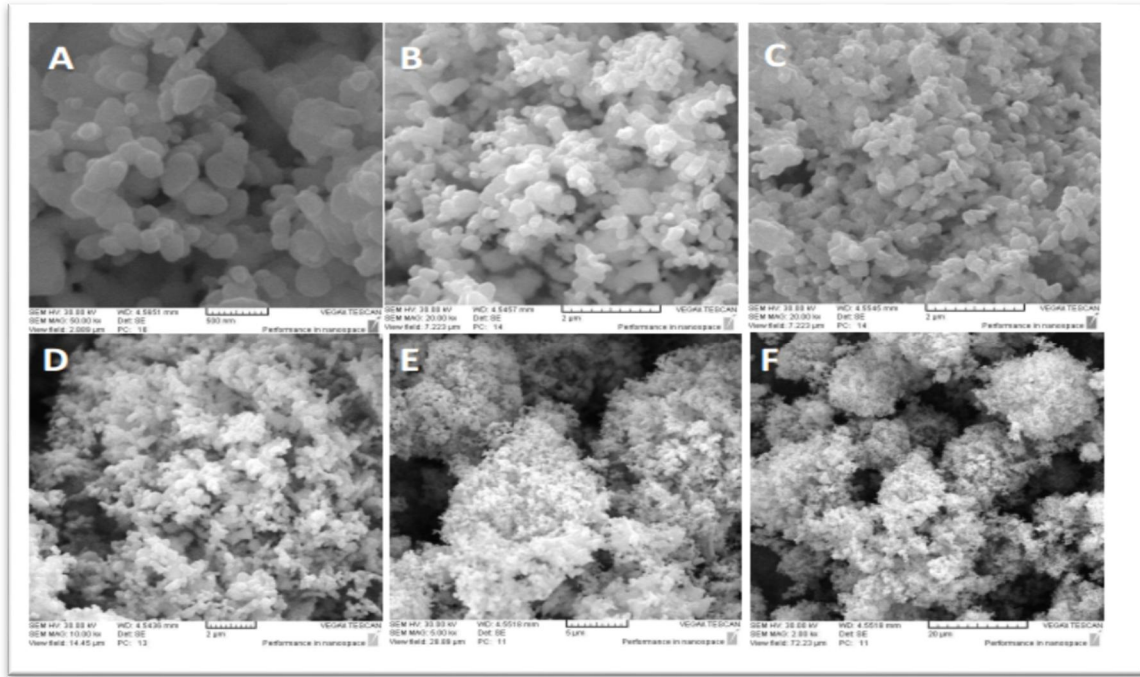
الشكل 14.I: صور SEM للجسيمات CuO النانوية (1 قبل و2) بعد ادمصاص المثيلين الأزرق

● جسيمات نانوية لـ CuO بحجم 63 نانومتر حضرت من قبل الباحثين Mohammad Hossein Habibi و Bacharehkarimi حيث قاما باستخدام اسيتات النحاس كمادة أولية . الخصائص البنيوية أظهرت البنية المكعبة لـ CuO وأظهرت النتائج ان هناك اختلافات كبيرة في الخصائص المورفولوجية، البلورية، البنيوية والضوئية للبنية النانوية المحضرة في درجات حرارة تليدين مختلفة. وقدر النطاق الممنوع بحوالي 1.4eV ويتغير مع زيادة درجة حرارة التليدين التي يمكن أن تغير في حجم الجسيمات النانوية للعينات [19].

● الكفاءة التحفيزية الجيدة لـ CuO لازرق المثيلين و رودامين اختبرت من قبل Ding و Bing yang و chen في مقالهما على طريقة الموجات فوق الصوتية مع كرة الطحن لتحضير CuO نانوي في درجات حرارة منخفضة حيث أكدت النتائج أن CuO النانوي أحادي الطور مع جسيمات نانوية بحجم 20 نانومتر، النشاط التحفيزي للعينات اختبر بواسطة تكميم تناقص ازرق المثيلين و رودامين (rhodamine B) [20].

● Faride Yousefi و Changiz Karami حضرا CuO نانوي في درجات حرارة مختلفة (570°، 600°، 675°، 710°، 750°) لمدة ساعتين، بطريقة التحلل الحراري حيث أظهرت الدراسة المورفولوجية أن الجسيمات النانوية لأكسيد النحاس ذات أشكال بيضوية، كروية واسطوانية مع أقطار وأطوال 100 إلى 700 نانومتر على التوالي، ونتيجة لهذا توصلوا إلى أن هذه الطريقة يمكن ان تستعمل في المجال الصناعي كطريقة رخيصة لإنتاج أكسيد نحاس نانوي نقي (الشكل I. 15) [21].





الشكل 15.I: صور لـCuO النانوية عند 570, b) 600, c) 650, d) 675, E) 710, و f) 750 درجة.

• Seyed Javod Davarpanab وفريقه قاموا بتحضير جسيمات نانوية لـCuO نانوي في الشبكة العكسية مما سمح بتحضير جسيمات متناهية في الصغر للأكسيد المعدني في حجم متراوح بين 50 إلى 60 نانومتر وتم إضافة Tween80 كمخفف للتوتر السطحي. واعتبروا هذه الطريقة سهلة وفعالة لتحضير الجسيمات لأكسيد النحاس في درجة حرارة الغرفة [22]

تم تأكيد النشاط المضاد للميكروبات للجسيمات النانوية لأكسيد النحاس من طرف Rojeshwari Sivaraj ورفقاؤه، حيث قاموا بتحضير جسيمات نانوية لـCuO المستقرة والكروية باستخدام تركيز 50% من مستخلص أوراق نبات توبرينيمونتانا وتم تكوين جسيمات أكسيد النحاس النانوية وتشخيصها وكشفت جميع التحاليل أن الجسيمات النانوية لأكسيد النحاس بحجم  $4 \pm 48$  نانومتر، وكحد أقصى لتنشيط مسببات أمراض المسالك البولية يقدر ب 50 Ig/ml للجسيمات النانوية لأكسيد النحاس [23]

• Lucile Martin في أطروحته، حضر طبقات رقيقة من CuO بطريقة الرش المهبطي ذو التردد الراديوي (radio fréquence) حيث استعمل صفيحة نحاس تجارية قطرها 7.5 سم بدرجة نقاوة 99.99% تحت جو تفاعلي من الأرجون والأوكسجين، حيث غرفة الرش تحت فراغ بقيمة  $(4.10^{-5})$  باسكال، التحليل المورفولوجي للأفلام الرقيقة كشف عن شكل عمودي يشير إلى تكسد الصفائح بقطر حوالي 100 إلى 150 نانومتر، والشرائح الرقيقة المحضرة عند درجة حرارة  $360^\circ$  درجة مئوية والشرائح الرقيقة المحضرة في TA تظهر أعمدة على شكل قضيب يبلغ قطرها 70 نانومتر [24].

## 5.I. تقنية الصول-جل:

تسمح طريقة الصول-جل (سائل-هلام) بتطوير مجموعة كبيرة ومتنوعة من الاكاسيد تحت تكوينات مختلفة (أفلام رقيقة، مساحيق) هذا التنوع يعطي لها أهمية كبيرة في المجالات التكنولوجية المختلفة مثل البصريات، الالكترونيات، والمواد الحيوية، بالإضافة إلى ميزة الكيمياء اللينة والقدرة إلى الوصول الى مواد نقية ستيكومترية [25].

بالرغم من ذلك فإن لتقنية الصول-جل بصفة عامة بعض السلبيات منها:

- تتطلب عدة خطوات في عملية التحضير للحصول على مساحيق متناهية في الصغر.
- التكلفة المرتفعة لغالبية الالكوكسيدات كمواد أولية.
- الوقت الذي تستغرقه التقنية طويل.
- المنتجات الطيارة الناتجة عن التفاعلات الكيميائية و التي تكون احيانا خطيرة.

## 1.5.I. المبدأ الأساسي لعملية الصول-جل :

عادة ما تستخدم طريقة الصول-جل لتحضير اكاسيد المعادن حيث تعتمد على أربع مراحل هي: التحلل المائي حيث المادة الأولية (معدنية أو لا معدنية) تستخدم كمتفاعلات تتحلل بالماء أو بالكحول حسب التفاعل فينتج عنها الهيدروكسيد ويتبع هذه الخطوة التكتيف [8]، حيث تكتف الهيدروكسيدات بتناقص الماء فتنتج شبكة هيدروكسيد معدني، عندما يتجمع الهيدروكسيد نتحصل على جل مسامي، فتأتي مرحلة التجميع وذلك بالتخلص من جزيئات المذيب من هيدروكسيد المعدن ثم أخيرا مرحلة المعالجات الحرارية أو التلدين فنحصل على مسحوق متناهي في الصغر [26] ، يمكن التعبير عن التفاعل الكلي من خلال المعادلة [8]:



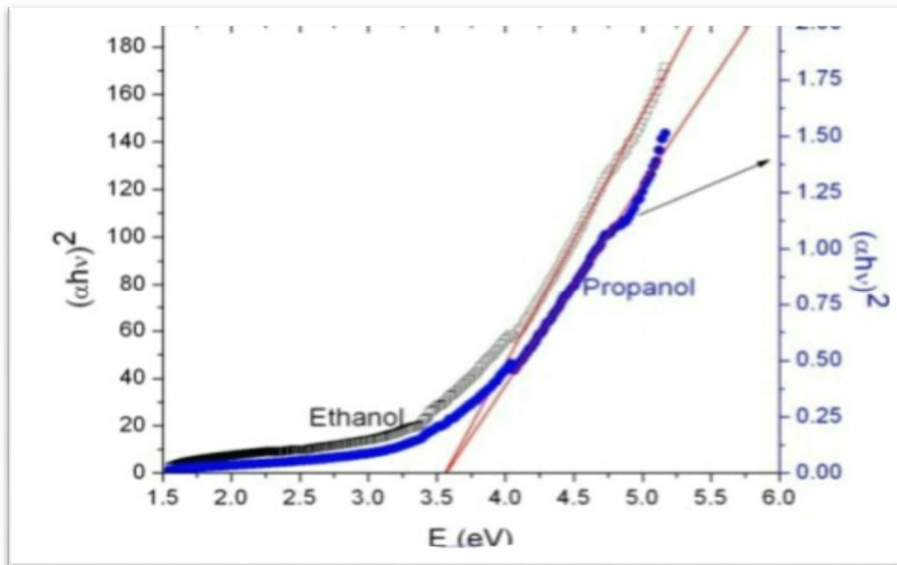
## 2.5.I. الدراسات المنجزة باستعمال تقنية الصول-جل في إنشاء مواد نانوية:

• Saja Mahsen Jabbar حضرا CuO نانوي بطريقتين، الطريقة الأولى طريقة الترسيب باستعمال استنيتات النحاس أحادي الهيدرات  $Cu(CO_2 CH_3).H_2O$  حمض  $(CH_3COOH)$  وهيدروكسيد الصوديوم  $(NaOH)$  أما الطريقة الثانية طريقة الصول-جل باستخدام كلوريد النحاس  $(CuCl_2)$ ، هيدروكسيد الصوديوم و الايثانول  $(C_2H_6O)$ . أظهرت النتائج المرفولوجية بنيات نانوية مختلفة لأكسيد النحاس يمكن تشكيلها بطريقة الترسيب أو طريقة الصول-جل على التوالي. حيث وجد أن حجم الجسيمات النانوية اقل من 2 ميكرومتر، في حين أظهرت نتائج أن حجم هذه الأخيرة عند أعلى قيمة

يساوي 15.93 نانومتر، بالإضافة إلى نتائج (FT-IR) أظهرت أن الامتصاص عند  $610 \text{ cm}^{-3}$  ما يؤكد أن CuO المحضر نقي [27].

• J.Jayaprakach وفريقه قاموا بتحضير CuO نانوي نقي ومطعم بـ Zn بطريقة الصول-جل بواسطة تفاعلات استتيت النحاس أحادي الهيدرات مع اليوريا (Urea) في الماء المقطر عند  $80^\circ \text{C}$  حيث تم تحضير العينات بتركيزات مختلفة لكن نفس درجة حرارة التلدين  $400^\circ \text{C}$  وأظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن بنية الجسيمات النانوية لـ CuO أحادية الميلان. وحجم الجسيمات لـ CuO النقي و المطعم بالزنك في المجال [13.3-31.2] نانومتر و [17.3-22.7] نانومتر على التوالي . حيث يستخدم كلا منهما في تطبيقات المحفزات، أجهزة استشعار الغاز، الخلايا الكهروكيميائية، الالكتروتودات، والخلايا الشمسية [28].

• S.Sahu و P. Mallick قاما بتحضير الجسيمات النانوية لأكسيد النحاس باستخدام مذيبات مختلفة (ايتانول-بروبانول) و  $\text{Cu}(\text{NO}_3)\text{H}_2\text{O}$  كمادة خام اعتمادا على طريقة الصول-جل المنخفضة التكلفة المحلول المستخلص ترك مدة يوم لتشكل الهلام، في الأخير استخلص مسحوق أكسيد النحاس، وأشار تحليل إلى أن حجم البلورات باستخدام البروبانول كمذيب أعلى من حجمها باستخدام الايتانول حيث وجد أن باستخدام الايتانول كمذيب، حجم الجسيمات النانوية حوالي  $28.57 \text{ nm}$  مع نطاق ممنوع مباشر  $3.57 \text{ eV}$  ونطاق غير مباشر  $1.18 \text{ eV}$ . في حين حجم الجسيمات النانوية باستخدام البروبانول كمذيب حوالي  $36.76 \text{ nm}$ ، ونطاق طاقي مباشر  $3.57 \text{ eV}$  وغير مباشر  $1.21 \text{ eV}$  [29].



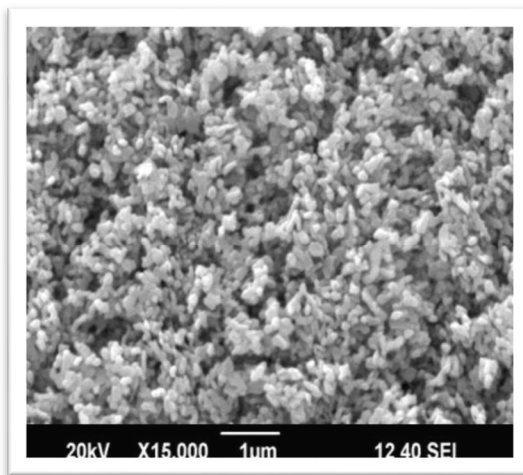
الشكل 16.I: التغير في  $(\alpha hv)^2$  مع طاقة الفوتونات  $h\nu$ .

• Jagdeep M.Kshirsagar وباقي الأعضاء قاموا بتحضير CuO نانوي بواسطة الصول-جل المنخفضة التكلفة وكذلك لتحضير مائع نانوي لـ CuO اعتمادا على مائع مثل الماء المنزوع الايونات حيث تم تحديد حجم الجسيمات النانوية بالاعتماد على صيغة ديبي-شرر، وحدد هذه الأخيرة

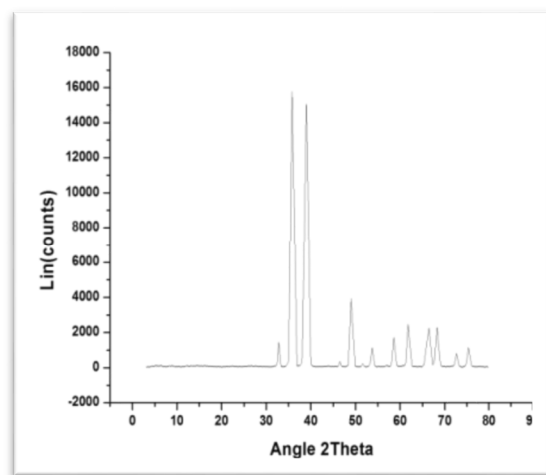
بـ 20.4054 نانومتر، تم دراسة خصائص التدفق الحراري للماح النانوي مع تراكيز وزنية مختلفة من الجسيمات النانوية لـ CuO وكشف العمل التجريبي عن زيادة هذا الأخير إلى 57.26% وتم قياس مساحة السطح لجميع التراكيز الوزنية من المااح النانوي ما وضح زيادة في قيمة خشونة السطح  $R_a$  [30].

• قام كل من A.Asha Radha Krishnan و B.Baskaran Beena بتوليف الجسيمات النانوية لأكسيد النحاس بطريقة صول-جل البسيطة باستخدام  $CuSO_4$  كمادة أولية و NaOH كعامل استقرار تشخيص العينات اظهر الشكل الكروي للجسيمات النانوية لأكسيد النحاس بحجم 19nm ونطاق طاقي مباشر 2.4eV وغير مباشر 1.2 eV.

استخدام هذه الطريقة مكنهما من تحضير أكسيد نحاس نانوي بدون مذيبات عضوية والمواد الخام الباهظة الثمن و مواد معقدة إلى جانب البساطة فان ميزة إنتاج الجسيمات النانوية بهذه التقنية هي أنها سهلة، مرتبة سريعة، وفعالة من حيث التكلفة وخالية من التلوث [31].



الشكل 18.I: جسيمات أكسيد النحاس النانوية ب SEM.



الشكل 17.I: قمم DRX لجسيمات النانوية CuO

## 6.I. خلاصة:

في الوقت الحاضر أصبح استخدام CuO على شكل طبقات رقيقة او في شكل مسحوق شائعا في المجال التكنولوجي وذلك بفضل الخصائص الفريدة والمثيرة للاهتمام البحثي كمحفز، كاشف، ناقل جيد غير سام بالإضافة إلى وفرته في الطبيعة ويستخدم على نطاق واسع ومجالات عدة سواء في التطبيقات الفوتوفولطائية والالكترونيات الدقيقة أو الكيمياء أو غيرها. يوجد أكسيد النحاس في ثلاث أشكال: في الشكل العادي (المادة الكبيرة)، في شكل شرائح رقيقة أو في شكل جسيمات نانوية ومع التقدم الكبير الذي أحدثته تكنولوجيا النانو تدخل الجسيمات النانوية لأكسيد النحاس في مجال الطب، مضادات الميكروبات ومستشعرات الغازات وخلافها من التطبيقات المتنوعة، بالتالي فهو مادة مفتاحية للتقدم التكنولوجي.

## الفصل الثاني:

# طريقة العمل وتقنيات التخصيص

**1.II. مقدمة:**

في هذا الفصل سنتحدث عن المواد الكيميائية المستخدمة في التجربة، والبروتوكول التجريبي المتبع في تحضير أكسيد النحاس ومعالجته حرارياً باستعمال طريقتين (تلدين بطيء وتلدين سريع). كما سنتطرق إلى التقنيات المستعملة في توصيف العينات المتحصل عليها: التوصيف البنيوي باستعمال حيود الأشعة السينية (XRD)، الماسح الإلكتروني الضوئي (SEM)، التوصيف البصري باستعمال المطياف (UV-Visible) والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (IR).

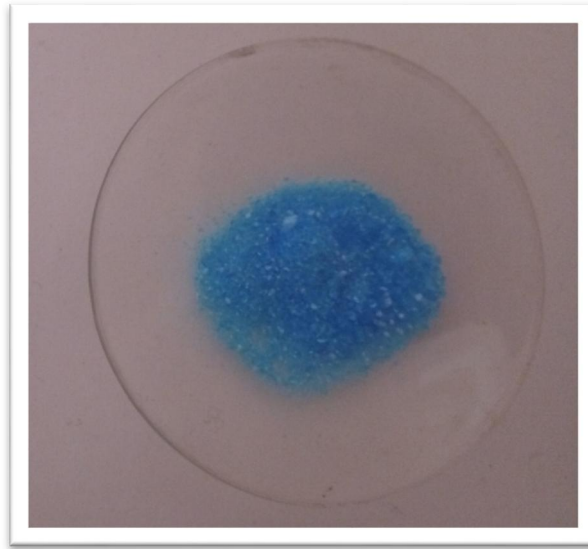
**2.II. المساحيق الكيميائية المستعملة:****1.2.II. كبريتات النحاس المائية:**

مركب كيميائي له الصيغة  $CuSO_4$  ويكون على شكل مسحوق بلورات زرقاء عندما يكون خماسي هيدرات  $CuSO_4 + 5H_2O$  ينحل بشكل جيد في الماء.

- الكتلة المولية 249.6 غامول .

- درجة حرارة الانصهار  $110^{\circ}C$ .

- درجة حرارة الغليان  $650^{\circ}C$ .



الشكل 1.II: صورة توضح كبريتات النحاس المائية.

**2.2.II. هيدروكسيد الصوديوم:**

مركب كيميائي قوي له الصيغة الكيميائية  $NaOH$  درجة ذوبانه في الماء عالية جداً.

- الكتلة المولية 40 غامول .

- درجة حرارة الانصهار  $318^{\circ}C$ .

- درجة حرارة الغليان  $1390^{\circ}\text{C}$ .



الشكل II.2: صورة مركب هيدروكسيد الصوديوم.

II.3. بروتوكول تحضير  $\text{CuO}$ :

II.1.3. تحضير المحاليل:

اعتمدنا في تحضير أكسيد النحاس النانوي على محلولين أساسيين هما<sup>[10]</sup>:

II.1.1.3. المحلول الاول:

وهو عبارة عن 20 مل من الماء المؤين يضاف إليه كتلة 2 غرام من  $\text{CuSO}_4$  موضعين في بيشر زجاجي، نقوم بالخلط بواسطة محرض مغناطيسي لمدة (2 إلى 3) دقائق في درجة حرارة الغرفة، فنحصل على محلول متجانس بتركيز  $C=0.4 \text{ mol/l}$ ، (الشكل II.3).



الشكل II.3: صورة توضح شكل المحلول الاول.

## 2.1.3.II. المحلول الثاني:

والذي يتكون من 200 مل من الماء المؤين يضاف إليه 8 غرام من NaOH ويتم الخلط بنفس الطريقة السابقة حتى يتجانس فنحصل على محلول بتركيز  $C=1 \text{ mol/l}$ ، (الشكل 4.II).



الشكل 4.II: صورة توضح شكل المحلول الثاني.

## 2.3.II. طريقة تحضير مسحوق CuO نانوي بطريقة الصول-جل.

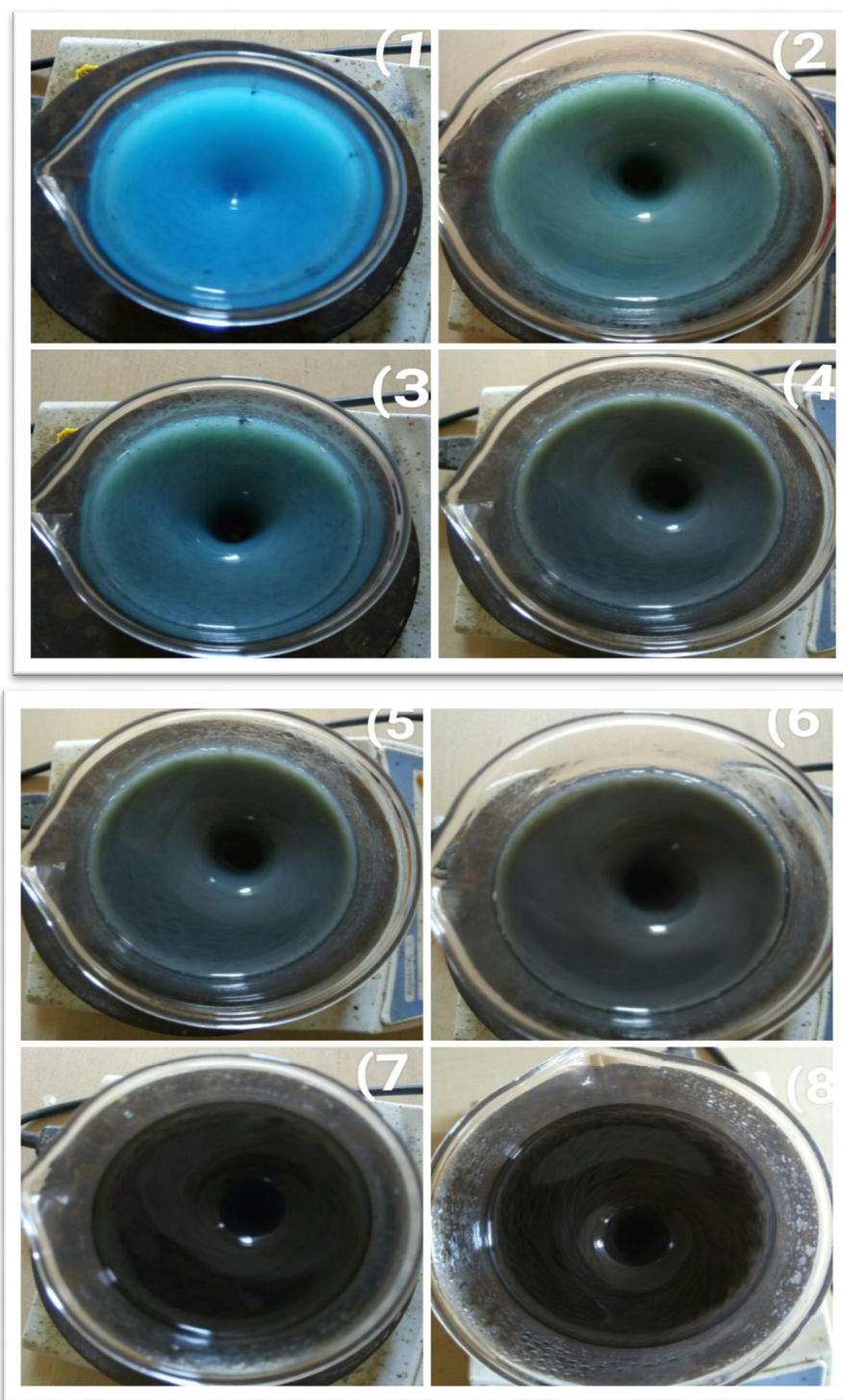
❖ في هذه الطريقة، محلول كبريتات النحاس المائية ( $\text{CuSO}_4$ ) الذي قمنا بتحضيره يوضع في بيشر 250 مل يضاف إليه المحلول الثاني (محلول هيدروكسيد الصوديوم) فنحصل على محلول جديد نضعه على صفيحة تسخين عند درجة حرارة  $100^\circ\text{C}$  لمدة ساعة واحدة مع التحريك المغناطيسي [47].



الشكل 5.II: توضح شكل المحلول الناتج.

في بداية الأمر نلاحظ تغير لون المحلول إلى الرمادي الفاتح ويستمر في التغير إلى أن يصبح لونه اسود كما نلاحظ تشكل حبيبات صغيرة جدا (الشكل 6.II).





الشكل II.6: صورة توضح تكون اكسيد النحاس.

❖ بعد هذه المعالجة الحرارية نقلنا المحلول إلى بيشر آخر من أجل التبريد ثم قمنا بترشيحه باستعمال ورق الترشيح (الشكل II.7).



الشكل II.7: صورتين توضحان تبريد وترشيح المحلول.

- ❖ يتم تجفيف المادة الصلبة التي تبقى فوق ورق الترشيح في درجة حرارة  $100^{\circ}\text{C}$  لمدة ساعة واحدة وبالتالي نكون تحصلنا على أكسيد النحاس.
- ❖ نقوم بطحن المنتج جيدا لنتحصل على مسحوق أكسيد النحاس CuO النانوي (الشكل II.8).



الشكل II.8: توضيح سحق CuO.

يخضع المسحوق النانوي إلى طريقتين من المعالجة الحرارية: يقسم المنتج إلى قسمين يعالج كل منهما بطريقة مختلفة.

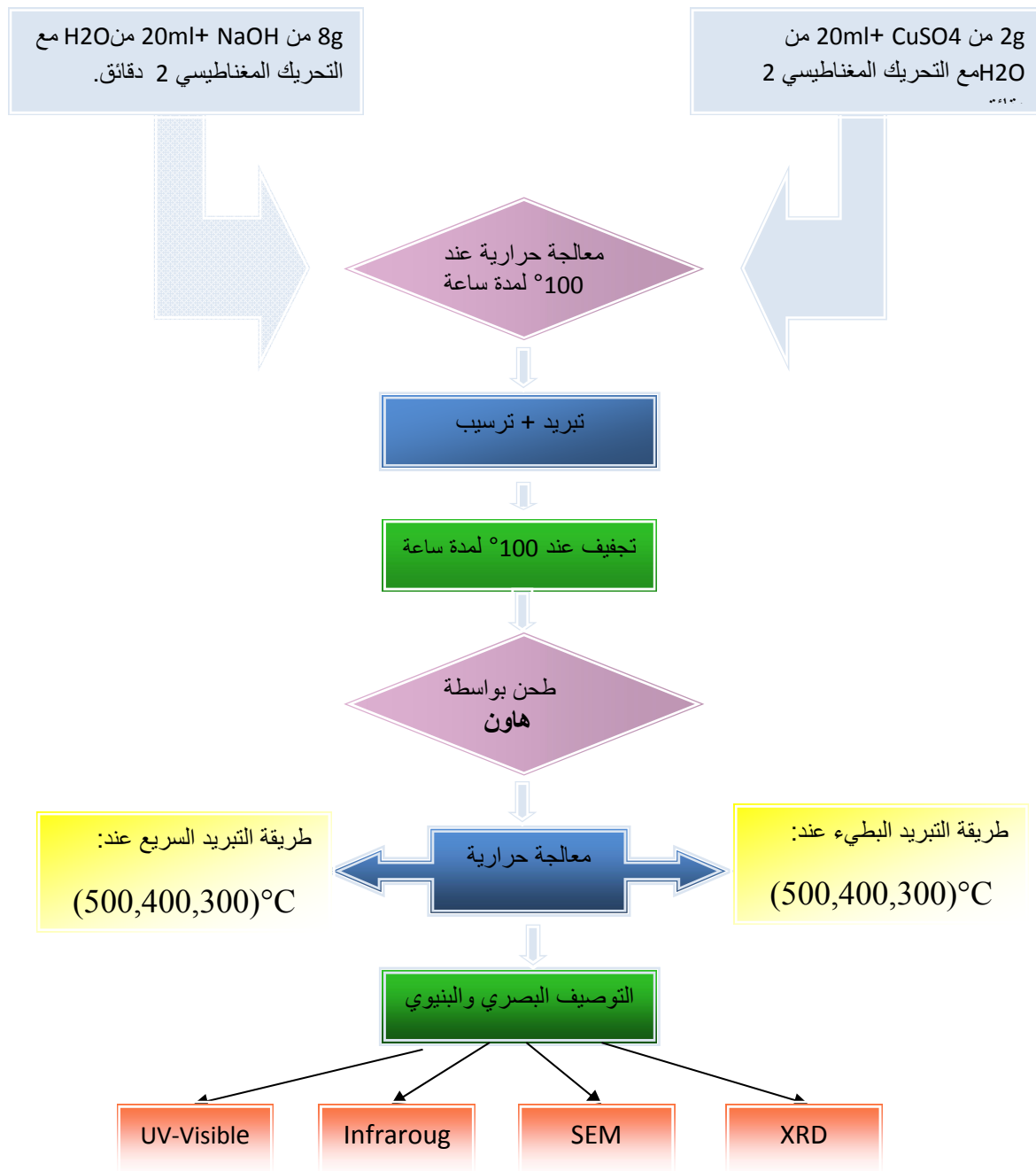
- ❖ معالجة حرارية بطريقة بطينة (تلدين بطيء):

و فيها يتم تقسيم القسم الاول إلى ثلاث عينات. تدخل كل عينة إلى الفرن بدرجة حرارة مختلفة  $(500,400,300)^{\circ}\text{C}$  عندما يصل الفرن إلى درجة الحرارة المحددة تبقى العينة لمدة ساعة (تسخين بطيء), تترك العينات لتبرد داخل الفرن ثم يتم إخراجها (تبريد بطيء).

❖ معالجة حرارية بطريقة سريعة تليدين سريع):

تقسم العينات بنفس الطريقة السابقة وعند نفس درجات الحرارة السابقة. لكن عندما يصل الفرن إلى درجة الحرارة المحددة ندخل العينة (تسخين سريع), تبقى العينة لمدة ساعة في الفرن ثم يتم إخراجها مباشرة (تبريد بطيء), أي تعالج العينات بالصدم الحراري.

نلخص كل الخطوات السابقة في المخطط الموضح في (الشكل II.9).



الشكل 9.II: مخطط يوضح أهم مراحل تحضير CuO وطرق التشخيص

## 4.II تقنيات التوصيف:

إستخدمنا العديد من التقنيات لتوصيف عيناتنا ، فيما يلي ، سوف نذكر مبادئ عمل هذه التقنيات.

## 1.4.II. التشخيص البلوي باستخدام انعراج الأشعة السينية (XRD) لمسحوق اكسيد النحاس :

حيود الأشعة السينية XRD هي تقنية تحليلية تسمح بتحديد البنية البلورية للمواد، سواء في شكل مواد صلبة ضخمة، مساحيق، أو طبقات رقيقة.

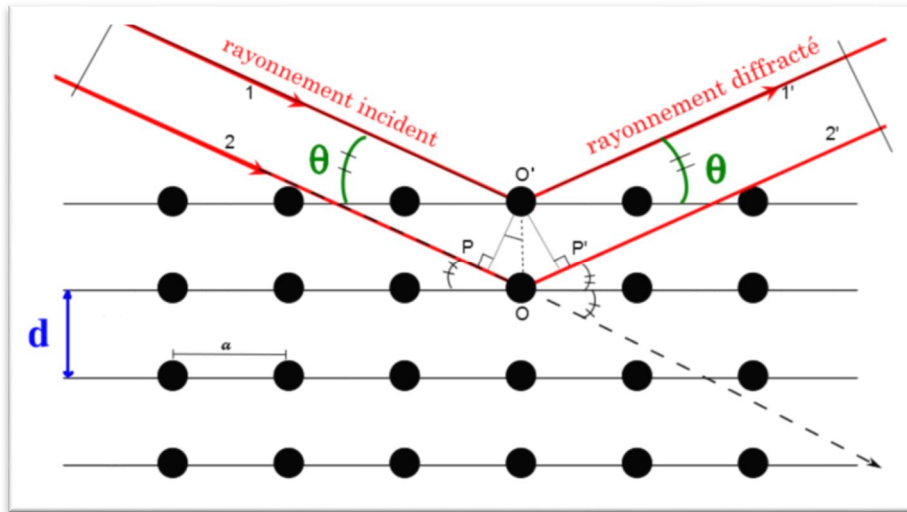
تتميز الحالة البلورية بالتوزيع ثلاثي الأبعاد في لفضاء ذو النمط الذري. هذا التوزيع المرتب يشكل مستويات متوازية متساوية تسمى مستويات شبكية، ويتم تحديدها بواسطة مؤشرات ميلر (hkl). هذه العوامل المميزة للبلورة يمكن حسابها بفضل حيود الأشعة السينية [38].

## 1.1.4.II مبدأ العمل:

عند تشعيع المادة بحزمة الأشعة السينية، فإن قسما منها ينتشر في جميع الاتجاهات (انتشار Rayleigh) بواسطة الإلكترونات الموجودة. الأشعة المنتشرة لها علاقات طورية (في نفس اللحظة أشعة حقلها الكهربائي بنفس القيمة والاتجاه عند أية نقطة باتجاه انتشار الموجة) معينة بينها، هذه العلاقات الطورية هي كالتداخل الهدام الذي يحدث في معظم اتجاهات الانتشار، لكن في بعض الاتجاهات القليلة يأخذ التداخل البناء دوراً في تشكل الأشعة المنعرجة (الشكل 10.II) [38].

يتم توفير الشروط الملائمة للتدخل البناء بواسطة قانون براغ (Brag) :

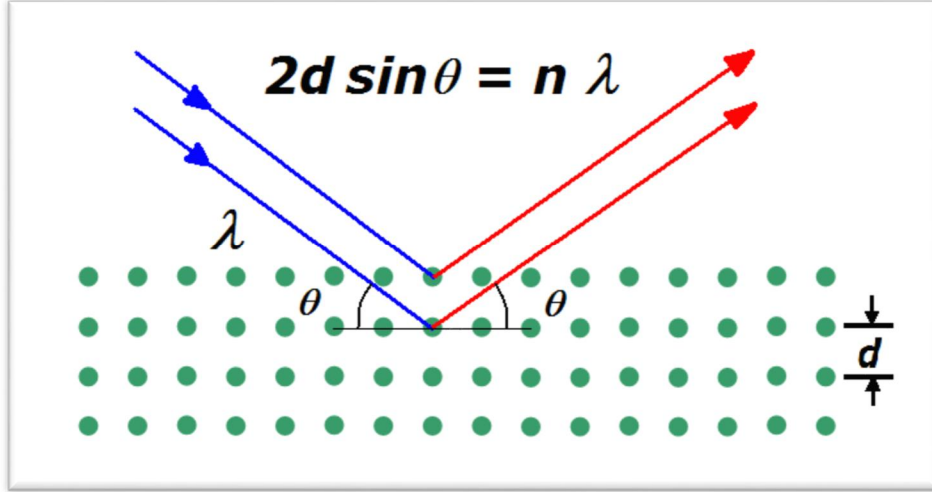
$$PP' = PO + OP' = (OO' \cdot \sin\theta) + (OO' \cdot \sin\theta) = 2(OO' \cdot \sin\theta) = 2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$



الشكل 10.II: مجموعة من المستويات البلورية في شروط Bragg.

من اجل المستويات البلورية المؤشرات (hkl) :

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



الشكل 11.II: مخطط انعراج Bragg.

حيث :

n : يدل على مرتبة الانعراج ويمكن أن يأخذ أي عدد صحيح.

λ : الطول الموجي للفوتونات X.

θ : وهي زاوية الانعراج وعادة ما يقاس بالراديان.

$d_{hkl}$  : وهي المسافة البينية التي تفصل بين المستويات التي تحددتها مؤشرات ميلر Miller (hkl)<sup>[26]</sup>.

#### 1.1.4.II. تحديد حجم الحبيبات:

يتم تحديد حجم الحبيبات من أطيف الانعراج ومن اجل التأكد من قيم من حجم الحبيبات استخدمنا

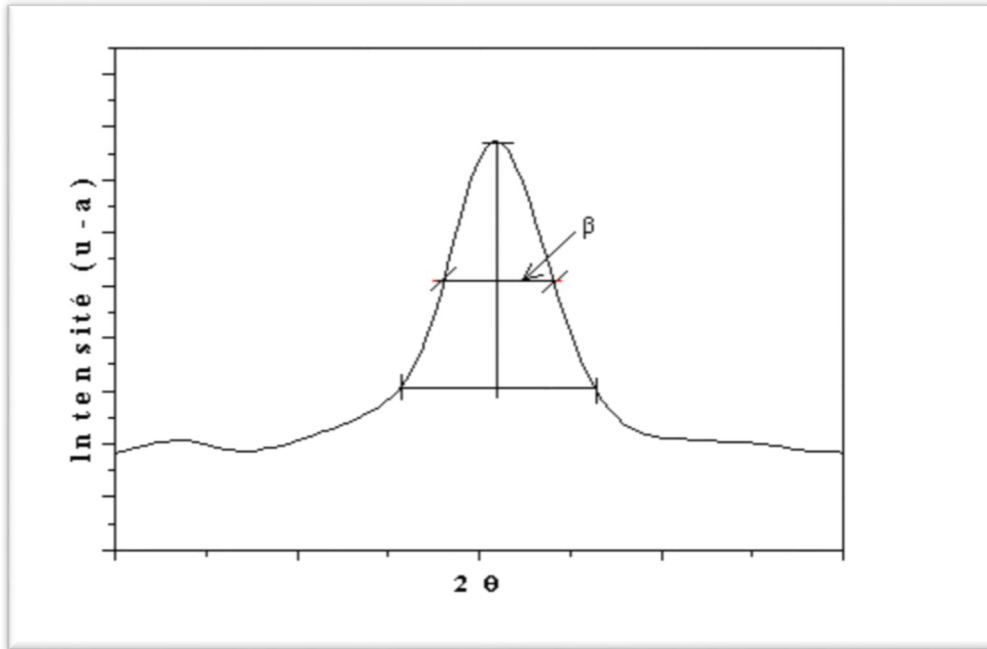
علاقة شيرير Scherrer :

$$(2.II) \quad D(\text{nm}) = \frac{0.9 \times \lambda(\text{nm})}{\beta(\text{rad}) \times \cos\theta_{(hkl)}}$$

حيث :

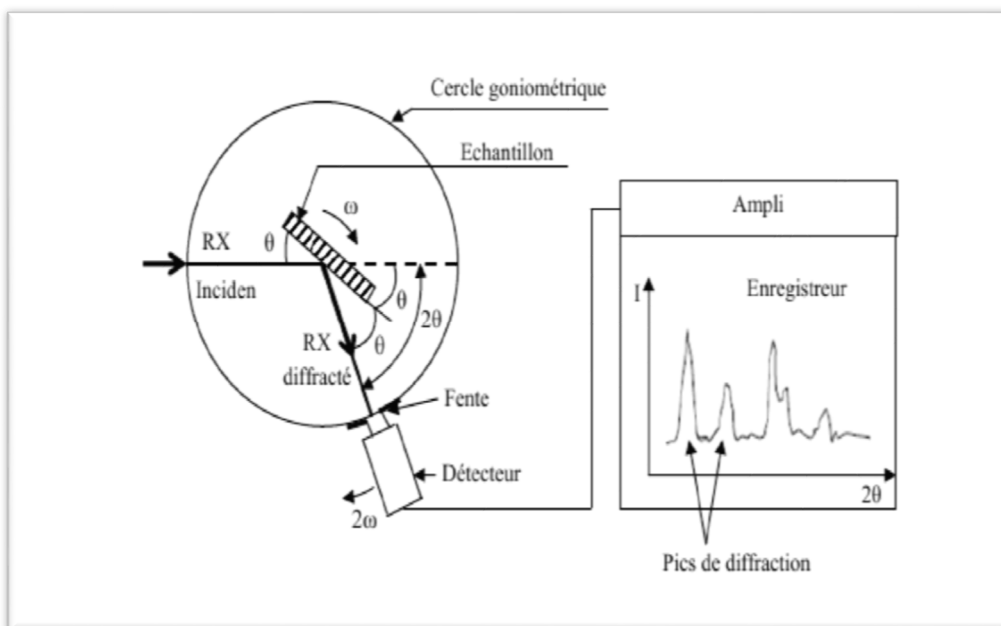
D : حجم الحبيبات .

β : العرض بنصف الارتفاع معبرا عنه بالراديان وهو موضح ب(الشكل 12.II):



الشكل 12.II: صورة توضح تعريف  $\beta$  من منحنى حيود الأشعة السينية [50].

في مقياس الانعراج بالنسبة للمساحيق تم تثبيت مصدر الأشعة السينية أثناء تدوير الكاشف، وبالتالي فإن الكاشف يدور بزواوية  $2\theta$  بينما يدور مقياس الزوايا الذي يحمل العينة بزواوية  $\theta$ , ثم يتم إجراء مسح للزواوية. عندما تكون الزواوية المقابلة لمجموعة من مستويات  $(hkl)$  حيث تكون علاقة براغ محققة. يسجل الكاشف زيادة في كثافة الانعراج. بمجرد اكتشاف الفوتونات يحولها العداد إلى شحنة كهربائية ثم يتم تضخيمها بواسطة نظام إلكتروني يتم إرسال الإشارة الكهربائية إلى جهاز كمبيوتر ليُعطي مظهر الطيف مع قمم الانعراج المختلفة (الشكل 13.II) [38].



الشكل 13.II: مبدأ انعراج ثنائي الدائرة.

تحليل XRD يسمح بمعرفة العديد من المعلومات منها<sup>[14]</sup>:

- الطور أو الأطوار البلورية (وضعية القمم).
- حجم البلورات أو الإجهادات الداخلية (عرض القمم بنصف الارتفاع  $\beta$ ).
- عيوب التراص (شكل القمم).
- اتجاه البلورات (غياب أو وجود انعكاسات).

#### II.1.4.2. الإجهادات:

الإجهادات (constraints) هي القوى الداخلية المطبقة على المادة. إذا كانت كل البلورات تتعرض لضغوط مختلفة. تتداخل القمم المجاورة التي يتم تركيبها مع بعضها البعض. إذا نتسبب هذه القوى في حدوث تشوه في الشبكة البلورية (تشوه مرن) ، فإنها ستغير المسافات بين الشبكية (d)، وبالتالي تغير موضع القمم. إذا قمنا بقياس تحول القمم ، فيمكننا استنتاج حالة الإجهادات من العينة. هذه القيود الداخلية يمكن أن تكون مصادر للعيوب<sup>[39]</sup>.

العلاقة بين الإجهادات ( $\sigma_{ij}$ ) والتشوهات ( $\epsilon_{kl}$ ) و ثوابت المرونة ( $C_{ijkl}$ ) تعطى بالصيغة التالية:

$$(3.II) \quad \sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl}$$

يتم حساب الإجهادات  $\epsilon$  بواسطة الصيغة التالية<sup>[40]</sup>:

$$(4.II) \quad \epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4}$$

$\beta$  : العرض الى نصف الارتفاع بالراديان (width at half height) .

$\theta$  : زاوية الانعراج.

#### II.1.4.3. تحديد كثافة الانخلاع:

من خلال معرفة قيم حجم البلورات يمكننا تقدير كثافة الانخلاع باستخدام صيغة williamson و Smallman<sup>[51]</sup> .

$$(5.II) \quad \delta = \frac{1}{D^2}$$

في دراستنا هذه استعملنا جهاز انعراج الأشعة السينية Rigaku MiniFlax600 لمخبر بحث الشرائح الرقيقة جامعة محمد خيضر بسكرة (الشكل II.14)، الأشعة السينية الناتجة عن مصدر الاشعاع Cu-K $\alpha$  بطول موجة  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$  مع شدة تسارع 40Kv. وحقل 15mA.





الشكل II.14: صورة لجهاز انعراج الأشعة السينية (XRD).

## II.2.4. التشخيص المورفولوجي باستخدام مجهر الماسح الإلكتروني SEM :

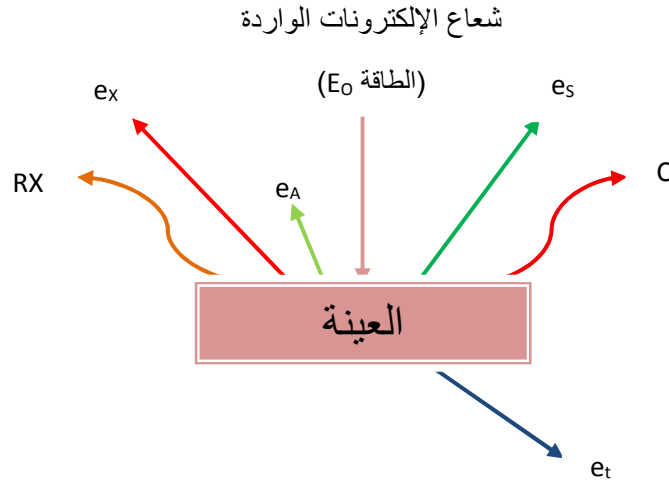
(Scanning Electron Microscopes) وهو من أهم أجهزة التصوير المجهرية التي لها الكثير من التطبيقات الرئيسية والمهمة في مجال علوم المواد. وهو تقنية توصيف غير مدمرة توفر معلومات عن الشكل للعينة المراد تحليلها (دراسة أسطح العينات وتركيباتها الدقيقة، مكوناتها الكيميائية)، وطريقة تبلورها، وأحيانا لتقدير أحجام البلورات التي تشكل العينة و للوصول إلى سمك العينة والكثير من التطبيقات الأخرى [48].

يتميز هذا المجهر بقوة تضخيم عالية جدا تصل إلى 100000 مرة من حجم العينة [38].

### II.1.2.4. مبدأ العمل:

يتمثل مبدأ SEM من مسح سطحي للعينة المراد تحليلها في خطوط متتالية بواسطة حزمة إلكترونية عالية الطاقة تنبعث من خيوط التنغستين (tungstène)، ثم نقل إشارة الكاشف إلى شاشة الكاتود الذي يتزامن مسحه تماما مع حزمة الإلكترونات الواردة .

سيؤدي تفاعل شعاع الإلكترونات الواردة (تسمى حزمة الإلكترونات الأولية) مع سطح العينة المراد تحليلها إلى ظهور العديد من الظواهر مثل إنتاج RX والانتشار المرن وغير المرن للإلكترونات، بالإضافة إلى انتقال الإلكترونات. بجانب هذه الظواهر، نشير أيضاً إلى إنتاج إلكترونات Augers، الثانوية والمبعثرة (الشكل II.14).



الشكل II.15: مخطط لتفاعلات بين شعاع الإلكترونات الوارد والعينة.

حيث

$e_r$  : الإلكترونات البعثرة.

$e_s$  : الإلكترونات الثانوية.

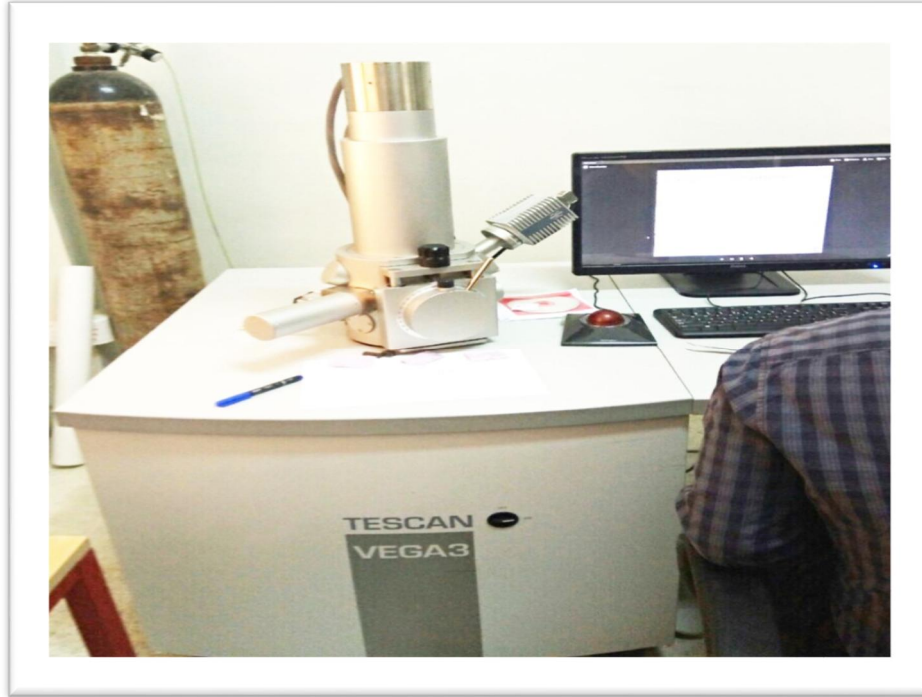
$e_A$  : إلكترونات أوجيه Auger.

$C$  : الاستضاءة بالأشعة الكاثودية ( cathodoluminescence )

$RX$  : الأشعة X.

يقوم الإلكترون الرئيسي الذي يمر عبر ذرة بنقل جزء من طاقته الحركية إلى ذرة العينة، مما تسبب في تأينها عن طريق إخراج ما يسمى الإلكترون الثانوي، يمكن أن يتفاعل الإلكترون الأساسي أيضاً مع الذرة عن طريق الاصطدام، لذلك سيكون مبعثراً بعمق أكبر عموماً من عمق الإلكترونات الثانوية حتى تسهم بشكل أكبر في تكوين التباين على عكس الإلكترونات الثانوية التي تهدف إلى للتصوير. يتم جمع الإلكترونات المرتدة عن بعد والثانوية المنبعثة من العينة بشكل انتقائي بواسطة أجهزة الكشف التي ترسل إشارة إلى شاشة الكاثود<sup>[48]</sup>.

مجهر المسح الإلكتروني المستخدم في هذا العمل من نوع (TESCAN-VEG03) من مخبر بحث الشرائح الرقيقة وتطبيقات (LPCMA) في جامعة محمد خيضر بسكرة (الشكل II.15).



الشكل II.16: مجهر المسح الإلكتروني (TESCAN-VEG03).

#### II.2.2.4. الطاقة الطيفية للأشعة السينية المشتتة :

يستخدم EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) أساسا في تحديد التركيبة الأولية للمادة بعد المسح بالمجهر الإلكتروني.

في طريقة التحليل هذه ، تكون حزمة الأشعة السينية المنبعثة من عينة متعددة الطاقة سواء كان الهدف أحادي الذرة أو متعدد الذرات (خطوط الإنبعثات X المجمع في سلسلة لها طاقات متشابهة للغاية). تعتمد خطوط الإنبعثات X المنبعثة على طبيعة العينة. لتحديد عناصر العين، من الضروري إجراء تشتت الطاقة لحزمة الأشعة السينية المنبعثة. يتم التقاط هذه الخطوط مع كاشف محدد يتمثل في كاشف أشباه الموصلات (السليكون المغطى بالليثيوم) قادر على قياس الطاقة لكل الأشعة السينية بدقة جيدة<sup>[7]</sup>.

#### II.3.4. خصائص بصرية:

##### II.1.3.4. التحليل الطيفي للأشعة UV-Visible:

الطيف الضوئي المرئي للأشعة فوق البنفسجية عبارة عن تقنية للتوصيف البصري غير المدمر الذي يسمح بالعمل على كميات صغيرة من المواد، هذا ينطبق على عدد كبير جدا من العينات وهي طريقة تستخدم على نطاق واسع لتحديد الفجوة الضوئية للمواد ولتمييز الأطوال الموجية (الطاقات) التي تمتصها



**h**: ثابت بلانك.

**C**: سرعة الضوء في الفراغ.

طريقة معامل الامتصاص (نموذج Tauc) :

في هذه الطريقة, يعتمد تحديد الفجوة البصرية على النموذج الذي اقترحه Tauc:

**Eg** مرتبط بمعامل الامتصاص  $\alpha$  بالعلاقة التالية [52]:

$$(7.II) \quad \alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m$$

برسم المنحني  $\alpha h\nu$  بدلالة  $h\nu$  يمكن تحديد قيمة  $E_g$  من استقراء (Extrapolation) الجزء الخطي من المنحني و ذلك بتمديده نحو المحور  $h\nu$ . هذه الطريقة تعتمد اساسا على سمك العينة.

طريقة دالة الامتصاصية

تعتمد هذه الطريقة كذلك على نموذج توك و لكن باستعمال دالة الامتصاصية ليس معامل الامتصاص. انطلاقا من نموذج توك

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m$$

مع:

$\alpha$ : معامل الامتصاص المعبر عنه بعلاقة بير-لومبيرت (Beer-Lambert's) [42]:

$$(8.II) \quad \alpha(\nu) = \frac{2.303 Abs(\lambda)}{d}$$

يمكن كتابة  $\alpha$  بدلالة الطول الموجي ( $\lambda$ ).

$$(9.II) \quad \alpha(\lambda) = \beta (hc)^{m-1} \lambda \times \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g} \right)^m$$

باستخدام قانون Beer-Lambert's يمكن إعادة كتابة المعادلة (3) كالتالي:

$$(10.II) \quad Abs = \beta_1 \lambda \times \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g} \right)^m + B_2$$

حيث

$$\beta_2: \text{ثابت الانعكاس وهو مهمل . و } \left( \beta_1 = \beta(hc)^{m-1} \times \frac{d}{2,303} \right)$$

m: ثابت يمكن أن يأخذ قيم مختلفة حسب نوع الانتقالات الالكترونية حيث من اجل نطاق مباشر m=1/2, ومن اجل نطاق طاقي غير مباشر m=2 [31].

**Abs:** الامتصاصية.

**A:** ثابت يعكس درجة اضطراب البنية الصلبة غير لمتبلورة.

$\lambda_g$ : طول الموجة المقابل لنطاق البصري.

من خلال هذه العلاقة يمكننا حساب النطاق البصري  $\lambda_g$  من خلال طيف الامتصاص .

$$\left( \frac{Abs(\lambda)}{\lambda} \right)^{1/m} = 0 \text{ ثم الاستقراء حتى } 1/\lambda \text{ بدلالة } \left( \frac{Abs(\lambda)}{\lambda} \right)^{1/m} \text{ رسم قيمة النطاق تحدد من رسم}$$

CuO نصف ناقل بنطاق نطاق طاقي مباشر اي m=1/2 إذن تصبح العلاقة (4) :

$$(11.II) \quad \left( \frac{Abs(\lambda)}{\lambda} \right)^2 = \beta_1 \times \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g} \right)$$

تم إجراء قياسات الكثافة الضوئية التي أجريت في درجة حرارة الغرفة على عيناتنا بواسطة جهاز قياس الطيف الضوئي (جهاز جامعة محمد خيضر) من نوع UV-Visible (PerkinElmer-Lambda (25) ، في النطاق الطيفي على مدى يتراوح من 270 نانومتر إلى 800 نانومتر. يتكون مقياس الطيف المرئي للأشعة فوق البنفسجية من ثلاثة أجزاء رئيسية: مصدر الإشعاع، حامل العينة والمرجع، ونظام القياس (الشكل 16.II).



الشكل II.17: مطياف UV-Vis (PerkinElmer-Lambda25).

#### II. 2.3.4. طيف الأشعة تحت الحمراء (IR):

يعتبر التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء احد أكثر الأدوات الطيفية استخداما لتوصيف الروابط الجزيئية. في الواقع يرتبط موقع نطاقات الامتصاص مباشرة بقوة الربط بين النواة الذرية. ونظرا لان معظم ترددات الاهتزاز الجزيئي تتوافق مع مدى الأشعة تحت الحمراء للإشعاع الكهرومغناطيسي, سيتم امتصاص الموجة الواردة عندما يكون ترددها مساويا لأحد ترددات الجزيء. يسمح تحليل نطاقات الامتصاص بالعودة إلى بنية الجزيئات .

بالإضافة إلى سرعته في التنفيذ، فإن طريقة التوصيف هذه حساسة نسبيا وغير مدمرة. وهي تستخدم أساسا لتحديد المجموعات الوظيفية في محلول أو مادة صلبة معينة. كما انه يوفر معلومات دقيقة عن التنظيم البنوي للمادة<sup>[49]</sup>.

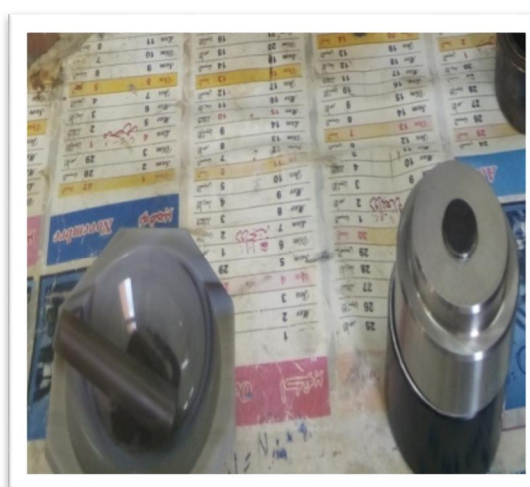
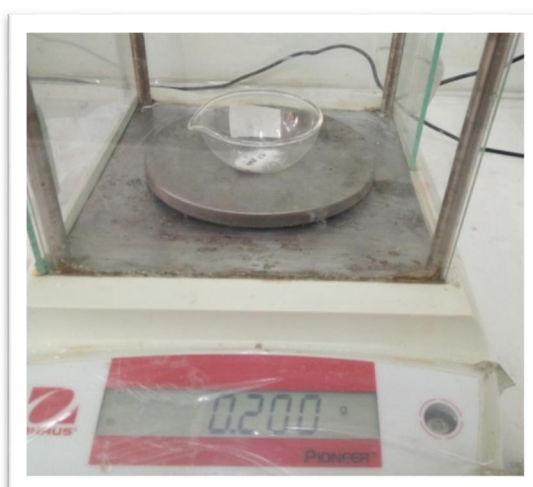
في حالتنا استخدمنا مطياف الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه من النوع (FTIR-8400s) لجامعة محمد خيضر-بسكرة لتوصيف CuO (الشكل II.18).



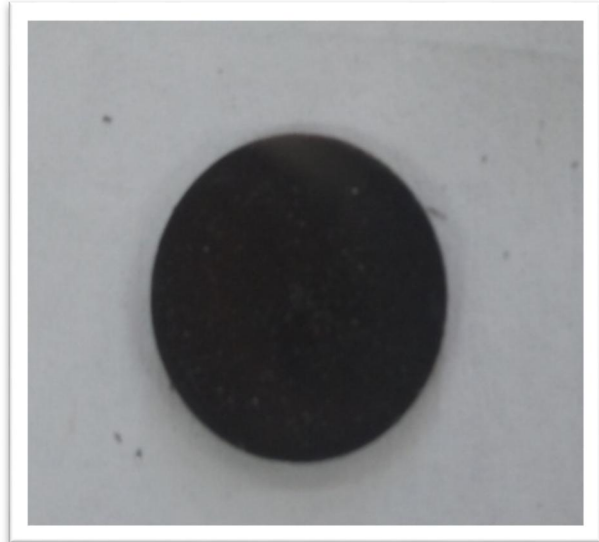
الشكل II.18: مطياف الأشعة تحت الحمراء (FTIR-8400s).

حيث قمنا بالخطوات التالية:

- وزن 0.2 من كايبار KBr.
- وزن 0.01 من CuO النانوي.
- سحق خليط المسحوقين مع بعض داخل هاون.
- وضع خليط المسحوق في قالب.
- الضغط بواسطة آلة ضغط من نوع (Sepecac) لجامعة محمد خيضر بسكرة لنتحصل في الاخير على أقراص التي شخص فيما بعد داخل مطياف الأشعة تحت الحمراء السالف الذكر.







الشكل II.19: صور لبعض خطوات التوصيف بمطياف الأشعة تحت الحمراء.

## 5.II. خلاصة :

بعد شرح مفصل لكل خطوات العمل اللازم لتحضير عينات مسحوق أكسيد النحاس و طرق و تقنيات تشخيصها التي استوفت كذلك الشرح المبسط و الدقيق ليس فقط عن الكيفية و إنما كذلك عن الأجهزة المستعملة, نوعها, خطوات أدائها و كذا مبدأ عملها, سنقوم في الفصل الأتي بعرض و مناقشة النتائج المتحصل عليها نتيجة العمل المعروض في هذا الفصل.

الفصل الثالث

النتائج والمناقشات

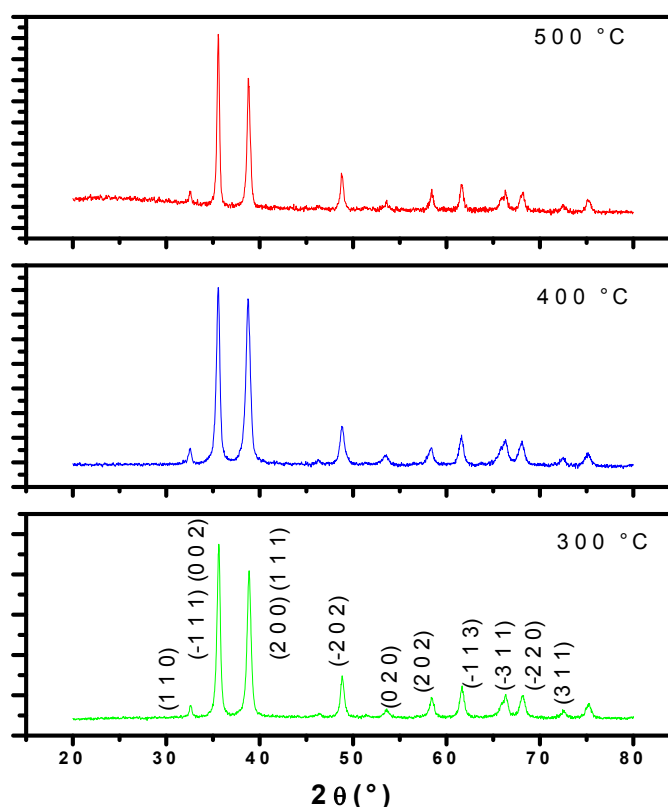
## 1.III. مقدمة:

في هذا الفصل سنعرض ونناقش النتائج المتحصل عليها من تشخيص العينات المحضرة بالطريقتين (تلدين بطيء، تلدين سريع) في درجات الحرارة  $(500,400,300)^{\circ}\text{C}$  وذلك بالتشخيص البينيوي، الضوئي والمورفولوجي.

## 2.III. التشخيص البينيوي باستخدام انعراج الأشعة السينية (XRD) لمسحوق أكسيد النحاس:

في هذا الجزء سنوضح نتائج انعراج الأشعة السينية لعيناتنا المحضرة بطريقة التلدين السريع والبطيء عند درجات حرارة  $(500,400,300)^{\circ}\text{C}$  من اجل تحديد بنية وحجم البلورات للجسيمات النانوية. أطياف حيود الأشعة السينية تم التقاطها بواسطة (Rigaku MiniFlex600) باستخدام  $\text{Cu},\text{K}\alpha$  كمصدر للأشعة السينية ( $1.5416 \text{ \AA}$ ) وبمولد عند  $40\text{kv}$ . مجال الانعراج من  $20$  الى  $80$  درجة مع سرعة المسح الضوئي  $0.5^{\circ}/\text{min}$ .

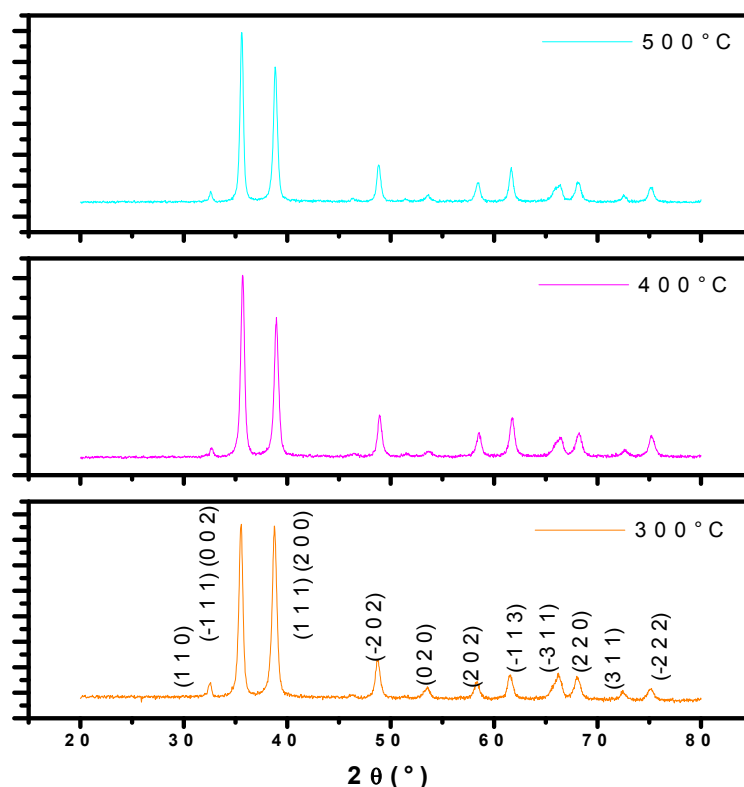
## 1.2.III. المعالجة الحرارية البطيئة (تلدين بطيء):



الشكل 1.III: أطياف XRD لعينات CuO المعالجة بالتلدين البطيء عند مختلف درجات الحرارة.

يبين الشكل (الشكل III.1) أطياف العينات المحضرة بالتلدين البطيء في درجات الحرارة  $(500, 400, 300)^\circ\text{C}$ ، حيث نلاحظ وجود قمتين واضحتين للعينات الثلاث، هذه القمم موافقة للمستويات  $(002)$ ،  $(-111)$ ،  $(200, 111)$ . مما يدل على ان اتجاه تنامي البلورات المفضل هو المستوي  $(002 - 111)$  و  $(200, 111)$ . ونلاحظ كذلك وجود قمم ضعيفة الشدة نسبيا المتمثلة في المستويات  $(110)$ ،  $(-202)$ ،  $(020)$ ،  $(-113)$ ،  $(-220)$ ،  $(311)$  من اجل نفس العينات مع وجود اختلاف طفيف في الزوايا مما يبين التركيبية متعددة البلورات للعينات المحضرة .

### III.2.2. المعالجة الحرارية السريعة (تلدين سريع) :



الشكل III.2: اطياف XRD لعينات CuO المعالجة بالتلدين السريع عند مختلف درجات الحرارة.

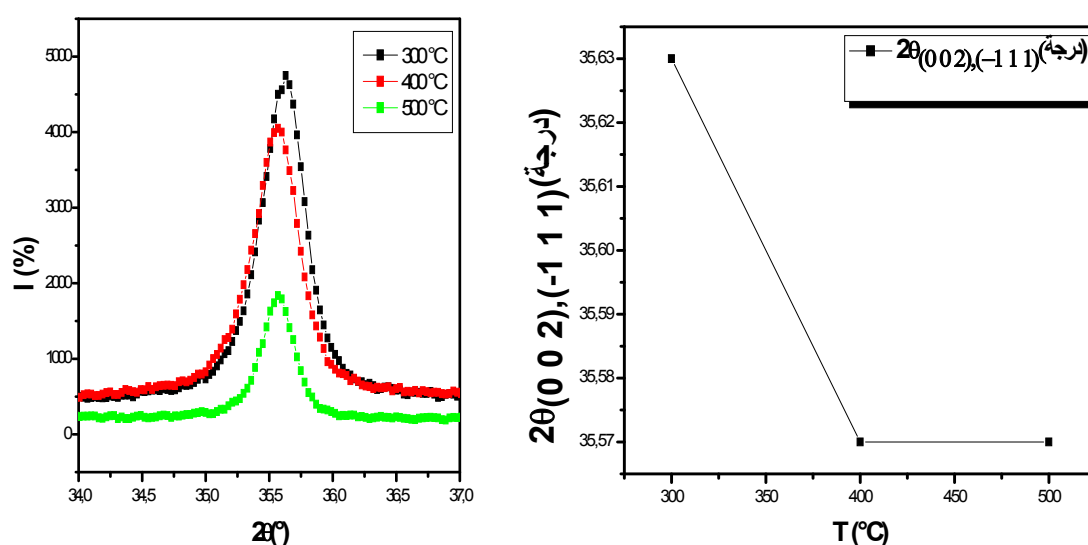
يبين الشكل (الشكل III.2) العينات المحضرة بالتلدين السريع في درجات الحرارة  $(500, 400, 300)^\circ\text{C}$ . نفس الملاحظات نجدها في المنحنيات ذات التلدين السريع. حيث نلاحظ وجود قمتين واضحتين للعينات الثلاث، تدل على ان اتجاه تنامي البلورات المفضل هو في المستوي  $(-111)$ ،  $(002)$  و  $(200, 111)$  الموافقة للمواصفة للزوايا  $\theta_2 = 35.52^\circ$  و  $\theta_2 = 38.77^\circ$  على التوالي عند درجات الحرارة  $300^\circ\text{C}$  مع وجود اختلاف طفيف في الزوايا عند  $400^\circ\text{C}$  و  $500^\circ\text{C}$  .

ونلاحظ كذلك وجود قمم ضعيفة الشدة نسبيا المتمثلة في المستويات (111)، (-202)، (020)، (-113)، (-220)، (311)، من اجل نفس العينات .

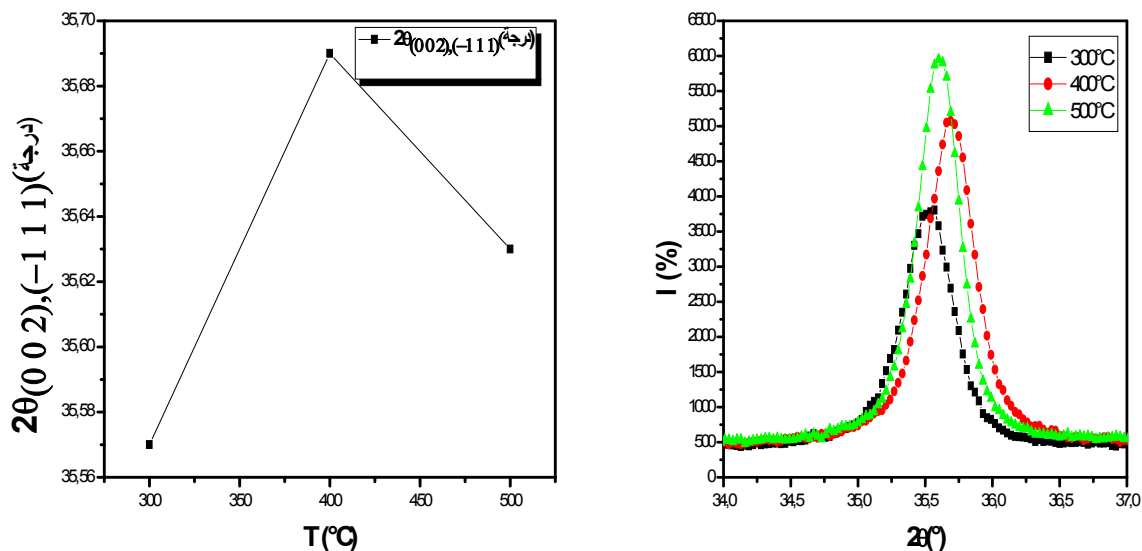
بمقارنة مواقع انعراج الأشعة مع وثائق ASTM لـ CuO، استنتجنا ان مساحيق أكسيد النحاس المحضرة بكلتا الطريقتين، ذات نظام بلوري أحادي (monoclinique) مع مجموعة فضاء متناضرة (C<sub>2</sub>/c). الجدول التالي يلخص الوثائق المقارن بها مع معاملات الشبكة الموافقة لكل عينة.

**جدول 1.III:** الوثائق المقارن بها مع معاملات الشبكة الموافقة لكل عينة:

	رقم الوثيقة	درجة الحرارة (°C)	النوعية	a (°A)	b (°A)	C (°A)	β(°)
تلدین بطيء	01-080-1268	300	C	4.6833	3.4908	5.1294	99.5060
	00-048-1548	400	S	4.6883	3.4229	5.1319	99.5060
	00-045-093	500	S	4.6853	3.4257	5.1303	99.5060
تلدین سريع	01-080-0076	300	C	4.6797	3.4314	5.1362	99.2620
	00-005-0664	400	S	4.6840	3.4230	5.1320	99.4700
	00-041-0254	500	I	4.6850	3.4230	5.1320	99.5200



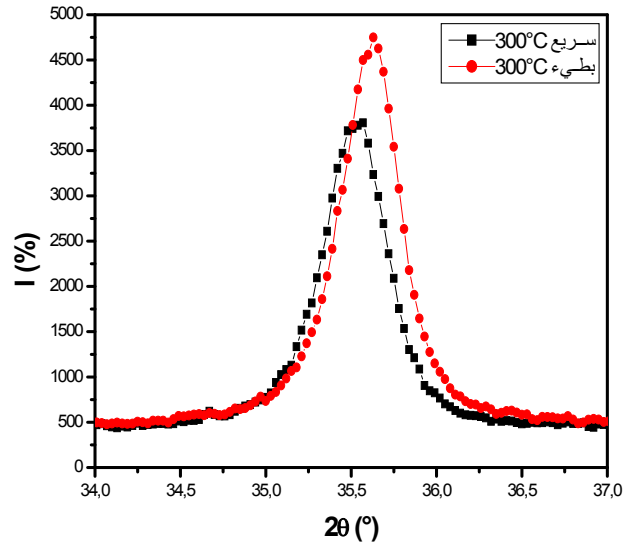
**الشكل 3.III:** موقع القمة (002،-111) بدلالة درجة حرارة التلدين البطيء.



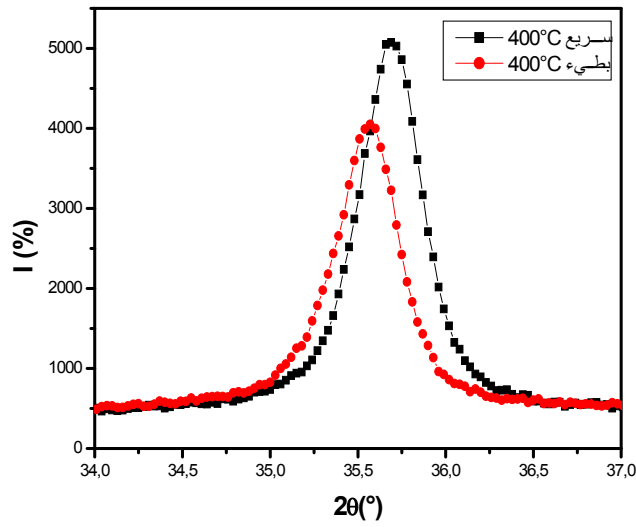
الشكل 4.III: موقع القمة (002،-111) بدلالة درجة حرارة التلدين السريع.

الشكل (الشكل 3.III) يوضح تغيرات في مواقع القمة الأكثر شدة (002، -111) مع تغيرات درجة حرارة التلدين البطيء. نلاحظ تناقص في  $2\theta$  يكون واضحاً في المجال  $(300-400)^\circ\text{C}$  و قليل الوضوح بعد  $400^\circ\text{C}$ .. بينما في حالة المعالجة الحرارية السريعة (الشكل 4.III) نلاحظ زيادة في  $2\theta$  في المجال  $(300-400)^\circ\text{C}$ ، حيث انزياح القمة يكون ب  $0.12^\circ$ ، ثم تناقص في المجال  $(400-500)^\circ\text{C}$ ، حيث انزياح القمة يكون ضعيفاً حوالي  $0.06^\circ$ .

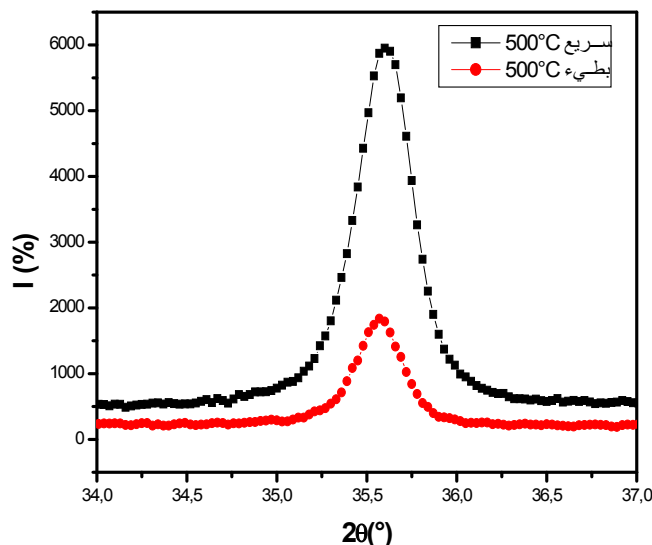
يمكن ان نبرر انزياح القمة (200،-111) بوجود اجتهادات في داخل البلورة أثناء عملية التبلور الناتج عن زيادة درجة الحرارة، بحيث تتمثل هذه الاجتهادات بتمدد في حالة التلدين البطيء. اما في حالة التلدين السريع يبدأ بانضغاط الى غاية  $400^\circ\text{C}$  ثم تمدد طفيف من اجل درجة حرارة عالية.



الشكل III.5: القمة (111، -002) الملدنة بالطريقتين عند 300°C.



الشكل III.6: القمة (111، -002) الملدنة بالطريقتين عند 400°C.



الشكل 7.III: القمة (111، 002-) الممدنة بالطريقتين عند 500°C.

نلاحظ من الشكل (الشكل 5.III, الشكل 6.III, الشكل 7.III) ان بزيادة درجة الحرارة ينحرف طيف انعراج العينات الممدنة بالطريقة السريعة وانزياح القمة الأكثر شدة نحو اليمين، مما يدل على حدوث انضغاط للعينات مقارنة بتلك الممدنة بالتلدين البطيء، وهذا الانضغاط يقل مع ارتفاع درجة الحرارة. كما نلاحظ كلما زادت درجة الحرارة كلما كانت شدة الانعراج اكبر في طريقة التلدين السريع مقارنة بالطريقة الاولى.

### 3.2.III. تحديد العوامل البنيوية (a,b,c,D, ε,δ):

في دراستنا هذه اخترنا القمتين الأكثر شدة الموافقة للمستويات (111، 200)، (002، -111)، من اجل حساب كل عوامل الشبكة البلورية.

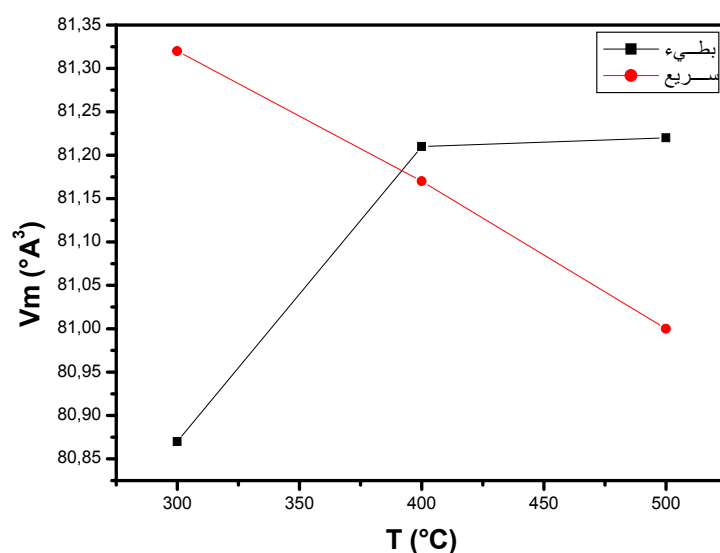
### 4.2.III. تحديد عوامل الشبكة (a,b,c,β):

تم استعمال برنامج CELREF من اجل تصحيح عوامل الشبكة المستخرجة من الوثائق ASTM الموافقة لكل طيف من أطياف XRD المتحصل عليها. عوامل الشبكة لعيناتنا موضحة في الجدول (الجدول 2.III).



الجدول 2.III: تغيرات عوامل الشبكة لمسحوق CuO بدلالة نوع ودرجة حرارة التلدين.

درجة حرارة التلدين (°C)	تلدين بطيء			تلدين سريع		
	300	400	500	300	400	500
a(°A)	4.6788	4.6834	4.6840	4.6833	4.6840	4.6779
b(°A)	3.4206	3.4283	3.4266	3.4296	3.4250	3.4255
c(°A)	5.1241	5.1273	5.1288	5.1345	5.1290	5.1249
β(°)	99.5600	99.4600	99.3900	99.5600	99.4700	99.5000
Vm(°A <sup>3</sup> )	80.8700	81.2100	81.2200	81.3200	81.1700	81.0000



الشكل 8.III: تغيرات حجم الشبكة البلورية بدلالة درجة حرارة التلدين للطريقتين (بطيئة وسريعة).

نلاحظ تغيراً في قيم عوامل الشبكة مع زيادة درجة الحرارة. لكن قيم حجم الشبكة أحادية الميل  $V_m$  المحسوبة تتناسب مع سلوك موضع القمتين بدلالة زيادة درجة الحرارة، حيث نلاحظ مع زيادة درجة الحرارة في الطريقة الأولى (معالجة حرارية بطيئة) يزداد حجم الشبكة، بينما يتناقص حجم هذه الأخيرة مع زيادة درجة الحرارة في الطريقة الثانية (معالجة حرارية سريعة).

5.2.III. تحديد حجم الحبيبات (D):

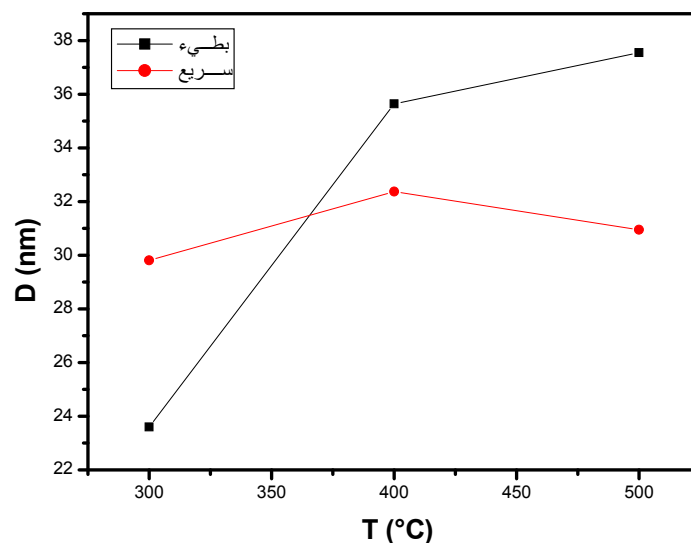
تم حساب حجم الحبيبات انطلاقاً من العرض إلى نصف الارتفاع ( $\beta$ ) بالاعتماد على علاقة ديبي-شرر من أجل القيمتين الأكثر شدة (الثانية والثالثة) الموافقة لـ [(111)،(200)] و [(111)،(200)] للنظام البلوري الأحادي لـ CuO. قيم حجم حبيبات المساحيق المحضرة بالطريقتين (التلدين البطيء، التلدين السريع) في درجات حرارة مختلفة موضحة في الجدول (الجدول 3.III).

الجدول 3.III: تغيرات حجم الحبيبات لمسحوق CuO بدلالة نوع ودرجة حرارة التلدين.

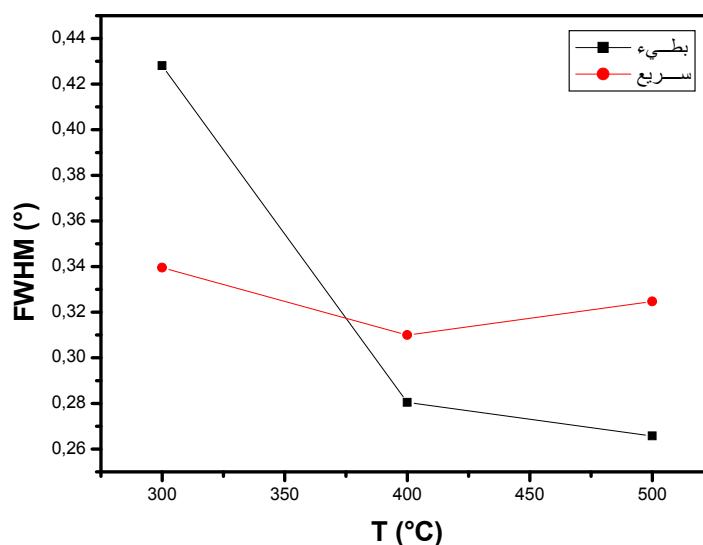
	درجة حرارة التلدين (°C)	2 $\theta$ (°)	المستوي(hkl)	FWHM (°)	حجم الحبيبات (nm)	متوسط حجم الحبيبات (nm)
تلدين بطيء	300	35.63	(002,-111)	0.3838	21.75	19.80
		38.87	(111,200)	0.4723	17.84	
	400	35.57	(002,-111)	0.2657	31.41	29.98
		38.78	(111,200)	0.2952	28.54	
	500	35.57	(002,-111)	0.2657	31.41	31.56
		38.78	(111,200)	0.2657	31.71	
تلدين سريع	300	35.57	(002,-111)	0.2952	28.27	25.11
		38.75	(111,200)	0.3838	21.95	
	400	35.69	(002,-111)	0.3247	25.71	27.13
		38.96	(111,200)	0.2952	28.55	
	500	35.63	(002,-111)	0.2952	28.28	26.04
		38.84	(111,200)	0.3542	23.79	

نلاحظ ان حجم الحبيبات من اجل الطريقتين (معالجة حرارية بطيئة وسريعة) لايتجاوز 31.56nm وهذا ما يدل على أن المساحيق المحضرة تكتسب بنية نانوية.

من اجل ملاحظة تأثير طريقة التلدين ودرجة حرارة التلدين على حجم الحبيبات لعيناتنا، قمنا برسم المنحنى الذي يوضح حجم الحبيبات بدلالة درجة حرارة التلدين لكلا الطريقتين (الشكل 9.III).



الشكل 9.III: منحنى تغيرات حجم الحبيبات بدلالة درجة حرارة التلدين.



الشكل 10.III: تغيرات FWHM بدلالة درجة حرارة التلدين في الطريقتين (تلدين سريع و بطيء).

الشكل (الشكل 9.III) يوضح تغيرات حجم الحبيبات بدلالة درجة حرارة التلدين للطريقتين (معالجة حرارية سريعة و بطيئة).

في التلدين البطيء نلاحظ زيادة في قيم حجم الحبيبات مع زيادة درجة حرارة التلدين من القيمة 19.80 نانومتر من أجل 300°C إلى 31.56 نانومتر من أجل 500°C والذي يتوافق مع تناقص العرض إلى نصف الارتفاع ( $\beta$ ) للقمم (الشكل 10.III).

يمكن ان نفسر هذه الزيادة في حجم الحبيبات بظاهرة اعادة التبلور و تنامي البلورات لعيناتنا تحت تأثير زيادة درجة حرارة التلدين [7]. اذن مسحوق CuO الناتج متبلور جيدا في درجات حرارة مرتفعة.

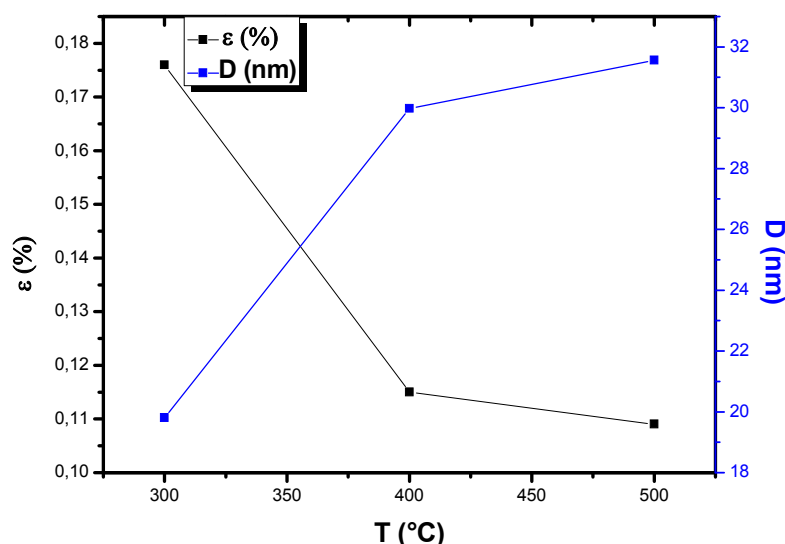
بينما يزداد حجم الحبيبات من 25.11 نانومتر عند 300°C الى 27.13 نانومتر عند 400°C، ثم يتناقص الى 26.04 نانومتر عند 500°C في التلدين السريع. والذي يتوافق مع نقصان ثم زيادة FWHM (الشكل 10.III). يمكن إرجاع ذلك الى حدوث بعض التشوهات الناتجة عن طريقة التلدين السريع في درجات حرارة عالية (فوق 500°) و التي أثرت على عملية تبلور العينة.

### 6.2.III. تحديد التشوه ( $\epsilon$ ):

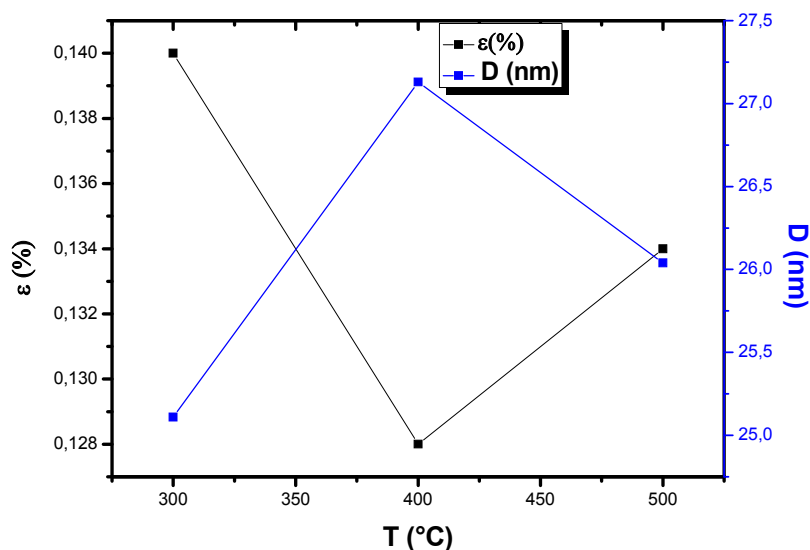
تم حساب التشوهات انطلاقا من العلاقة (4.II)، القيم المتحصل عليها موضحة في الجدول ( الجدول 4.III).

الجدول 4.III: تغيرات قيم التشوه لعينات CuO بدلالة نوع ودرجة حرارة التلدين.

درجة الحرارة (°C)	تلدين بطيء			تلدين سريع		
	300	400	500	300	400	500
التشوه $\epsilon(10^{-2})$	0.176	0.115	0.109	0.140	0.128	0.134



الشكل 11.III: تغيرات التشوه وحجم الحبيبات لمسحوق CuO المعالج بطريقة التلدين البطيء بدلالة درجة حرارة التلدين .



الشكل 12.III: تغيرات  $\epsilon$  وحجم الحبيبات لعينات CuO المدونة بالطريقة السريعة بدلالة درجات الحرارة.

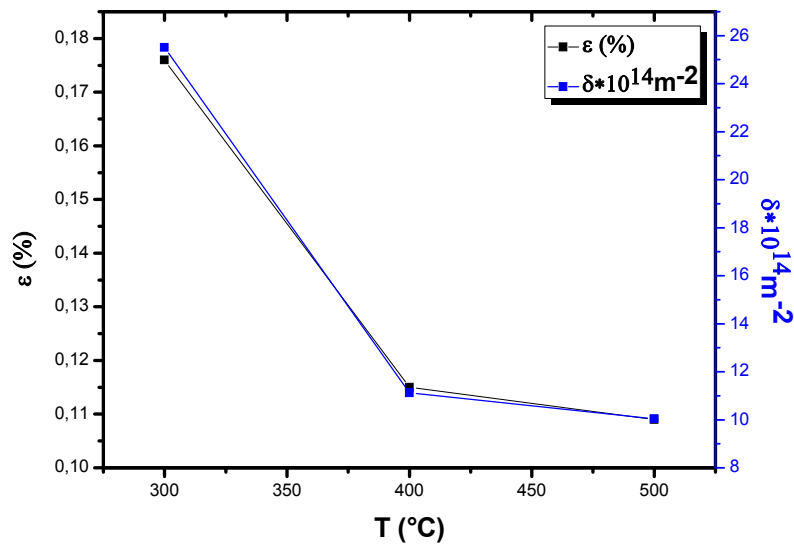
انطلاقاً من الشكل ( الشكل 11.III, الشكل 12.III). يمكن القول ان هناك تناظر بين منحنى تغيرات التشوه وتغيرات منحنى حجم الحبيبات في كلتا الطريقتين. نلاحظ ان في حالة التلدين البطيء قيم التشوه تتناقص مع زيادة درجة حرارة التلدين، هذا النقصان يترافق مع زيادة في حجم الحبيبات و بالتالي نقصان في حدود الحبيبات و الذي يؤثر ايجاباً على الحالة البلورية<sup>[43]</sup>. بينما تتناقص قيم التشوه عند 400°C تم تزداد عند 500°C في حالة التلدين السريع ما يرافقه زيادة حجم الحبيبات حتى 400°C ونقصانها عند درجات حرارة اعلى من ذلك. مما يؤثر على طريقة تبلور العينة، يمكن القول ان هناك تناظر بين منحنى تغيرات التشوه وتغيرات منحنى حجم الحبيبات في كلا الطريقتين.

### 7.2.III. تحديد كثافة الانخلاعات (δ):

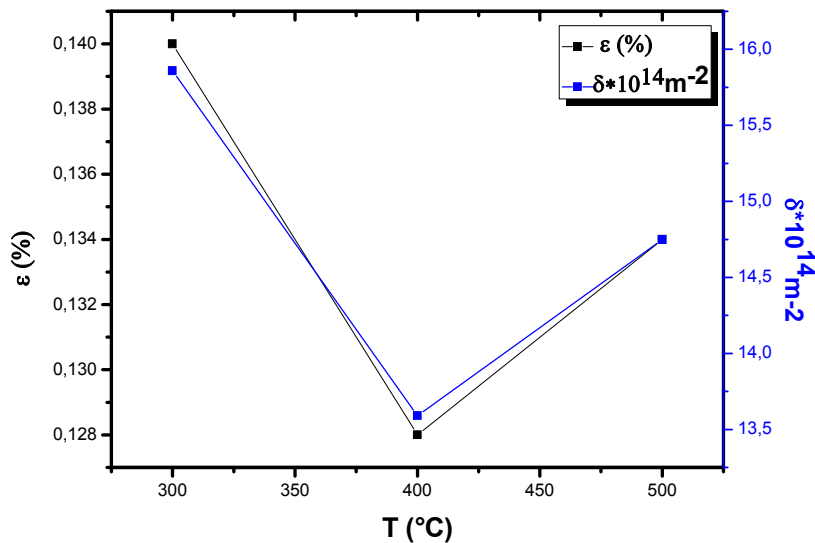
تم حساب كثافة الانخلاعات انطلاقاً من العلاقة (5.II)، النتائج المتحصل عليها موضحة في (الجدول 5.III).

الجدول 5.III: تغيرات كثافة الانخلاعات لعينات مسحوق CuO بدلالة درجة حرارة التلدين.

درجة الحرارة (°C)	تلدين بطيء			تلدين سريع		
	300	400	500	300	400	500
كثافة الانخلاعات $\delta(10^{14})m^{-2}$	25.51	11.13	10.04	15.86	13.59	14.75



الشكل 13.III: تغيرات التشوهات وكثافة الانخلاعات في حالة التلدين البطيء بدلالة درجة حرارة التلدين.



الشكل 14.III: تغيرات التشوهات وكثافة الانخلاعات في حالة التلدين السريع بدلالة درجات الحرارة.

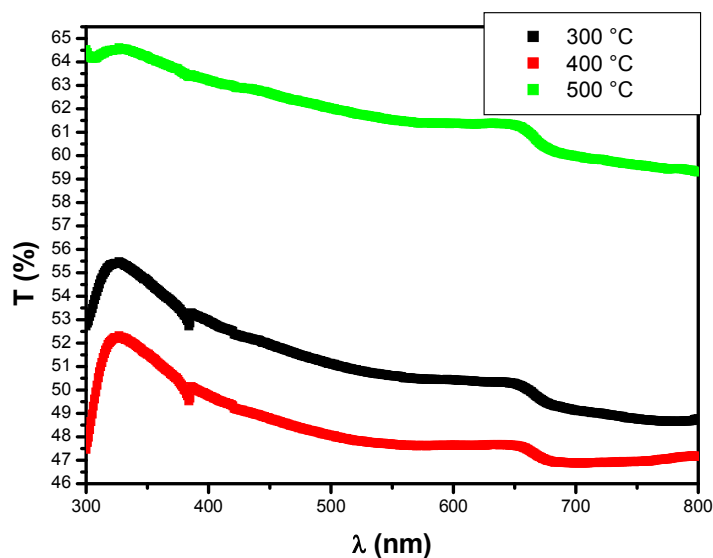
بين الشكل (الشكل 13.III، الشكل 14.III) وجود توافق بين تغير التشوهات وكثافة الانخلاعات بدلالة درجة حرارة التلدين في كلتا الطريقتين. حيث نلاحظ بالنسبة للعينات المعالجة بالتلدين البطيء (الشكل 13.III) تناقص في كثافة الانخلاعات بزيادة درجة حرارة التلدين وذلك راجع إلى زيادة حجم الحبيبات الذي يتوافق مع نقصان العيوب المتمثلة في الفراغات بين حدود الحبيبات كما ذكرنا سابقاً بالنسبة للتشوهات.

بينما في العينات المعالجة بالتلدين السريع (الشكل 14.III) نلاحظ زيادة في كثافة الانخلاعات عند درجات حرارة عالية (فوق 400°C) وهذا راجع إلى احتمال حدوث صدم حراري عند درجات الحرارة العالية الذي من شأنه إنقاص من حجم الحبيبات وزيادة حدود الحبيبات الملاحظ سابقا.

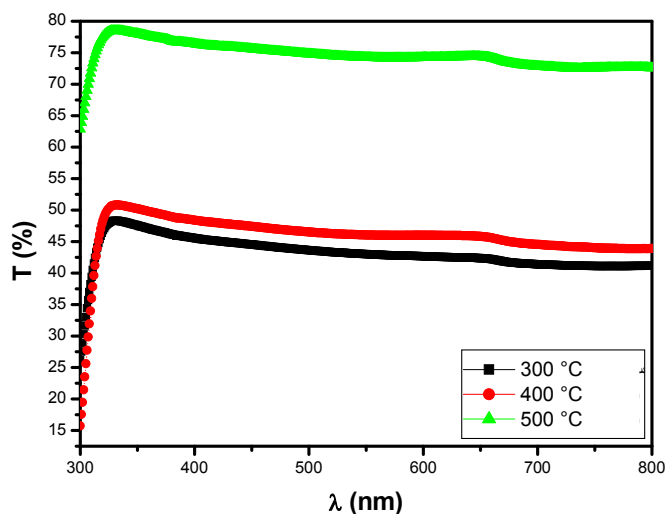
## 3.III. التحليل الطيفي للأشعة UV-Visible:

تم دراسة الخواص البصرية لمسحوق أكسيد النحاس CuO المحضر بطريقة الصول-جل والملدنة بطريقتين تليدين بطريقة سريعة وتليدين بطريقة بطيئة بدرجات حرارة مختلفة. وقد تم حساب الثوابت البصرية من خلال طيفي الامتصاصية و النفاذية كدالة للطول الموجي للفوتونات الساقطة ضمن المنطقة الممتدة بين (300-800)nm.

## 1.3.III. طيف النفاذية



الشكل 15.III: النفاذية عند العينات المحضرة بالطريقة البطيئة.

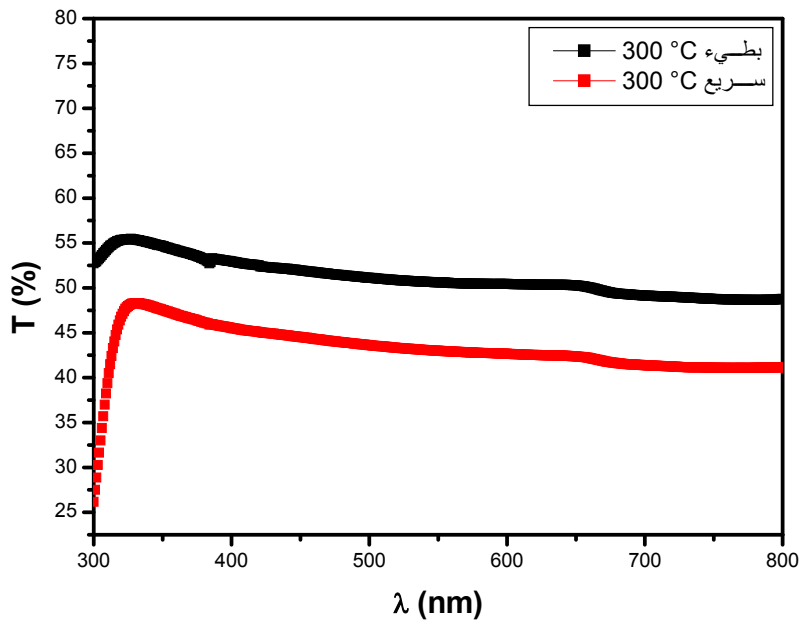


الشكل 16.III: النفاذية عند العينات المحضرة بالطريقة السريعة.

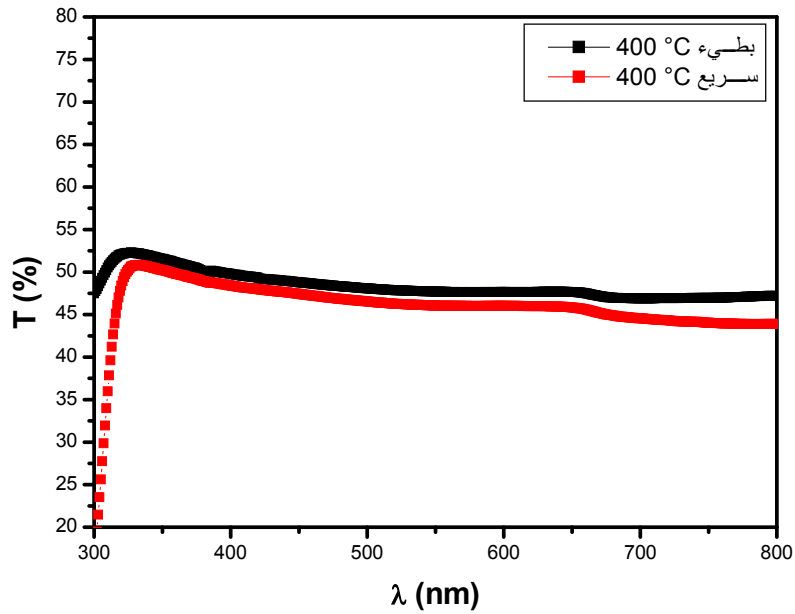


يمثل الشكلين (الشكل III.15 و الشكل III.16) طيفي النفاذية للعينات المحضرة بطريقة التلدين البطيء والتلدين السريع على الترتيب بدرجات الحرارة  $(500,400,300)^\circ\text{C}$ .

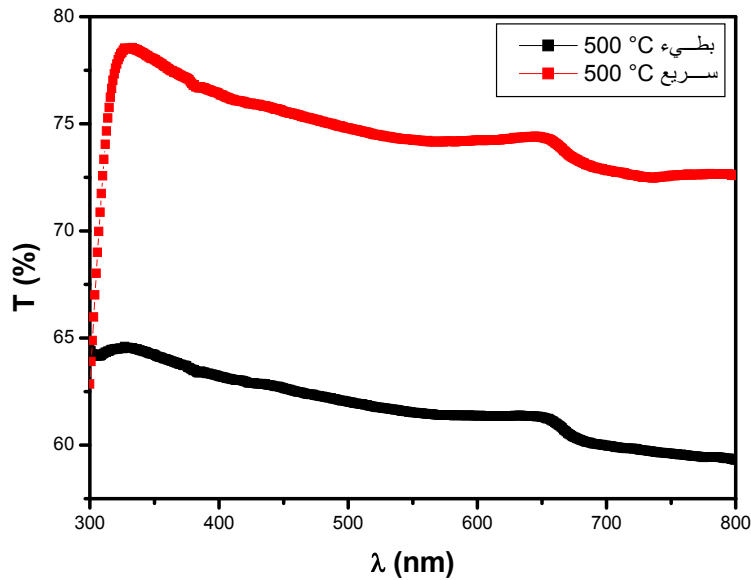
تبدى منحنيات النفاذية زيادة مفاجئة وقوية ابتداء من الطول الموجي 325 نانومتر دخولا في المجال المرئي، وذلك من اجل كل العينات المدنة بدرجات الحرارة  $(500,400,300)^\circ\text{C}$  بالطريقتين البطيئة والسريعة. كما ان الزيادة في النفاذية مرتبطة بدرجة التلدين حيث تزداد النفاذية بزيادة درجة التلدين وذلك ما توضحه تقريبا كل العينات. هذه الزيادة في نفاذية العينات في المجال المرئي، تسمح باستخدامها كنافذة بصرية للخلايا الشمسية لان المنطقة الطيفية الفعالة في الخلايا الشمسية تقع في المنطقة المرئية من الطيف الكهرومغناطيسي.



الشكل III.17: النفاذية للعينات المحضرة بالطريقتين عند  $300^\circ\text{C}$ .



الشكل 18.III: النفاذية للعينات المحضرة بالطريقتين عند  $400^{\circ}\text{C}$ .



الشكل 19.III: النفاذية للعينات المحضرة بالطريقتين عند  $500^{\circ}\text{C}$ .

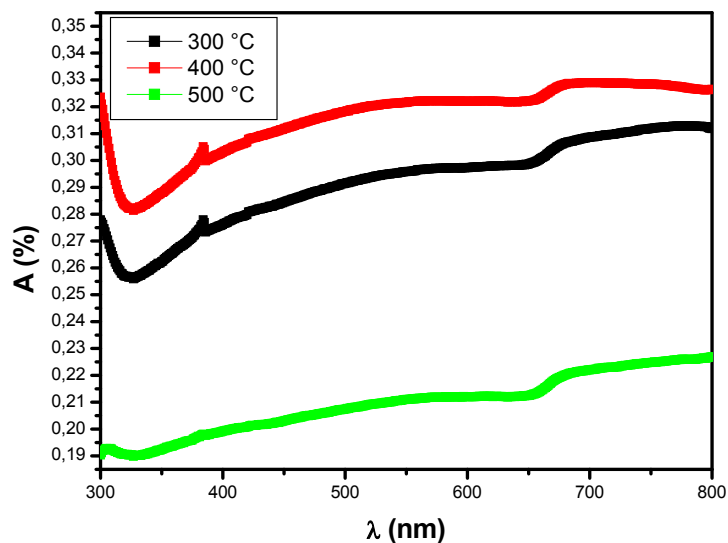
يمثل كل من المنحنيات (الشكل 17.III، الشكل 18.III، الشكل 19.III) مقارنة بين طيفي النفاذية للعينات المحضرة بالطريقة البطيئة والسريعة من اجل نفس درجات الحرارة  $(500,400,300)^{\circ}\text{C}$  على الترتيب.

تبدى العينات المحضرة بالطريقة البطيئة في درجة حرارة  $300^{\circ}\text{C}$  و  $400^{\circ}\text{C}$  نفاذية اكبر من تلك المبينة من طرف العينات المحضرة بالطريقة السريعة في نفس درجات الحرارة. أما بالنسبة لدرجة الحرارة  $500^{\circ}\text{C}$  ، فإننا نلاحظ أن نفاذية العينة المحضرة بالطريقة السريعة اكبر من تلك المحضرة بالطريقة البطيئة حيث تفوق في هذه الحالة 75%. إذن العينة التي تمتلك أعلى نفاذية هي العينة المعالجة بدرجة حرارة  $500^{\circ}\text{C}$  بطريقة التلدين السريع. إذن التلدين الحراري السريع في درجة حرارة عالية يعمل على زيادة النفاذية البصرية لعينات أكسيد النحاس.

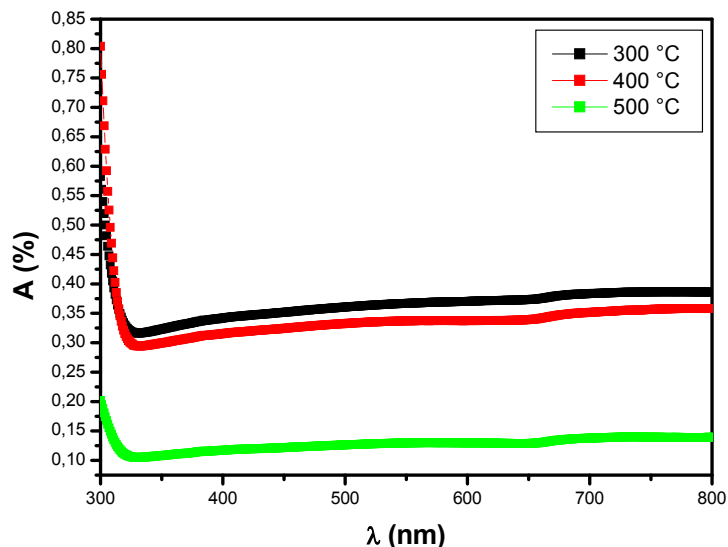
### III.2.3. طيف الامتصاصية

يمكن دراسة العديد من الثوابت البصرية من خلال دراسة طيف الامتصاصية لمجالات واسعة من الأطوال الموجية حيث تتأثر امتصاصية المواد بعوامل عدة مثل سمك المادة، وطول موجة الشعاع الساقط ولون المادة... الخ.

المنحنيات (الشكل III.20، الشكل III.21) التالية تمثل تغير طيف الامتصاصية كدالة لطول الموجي باختلاف طريقة ودرجة حرارة التلدين.

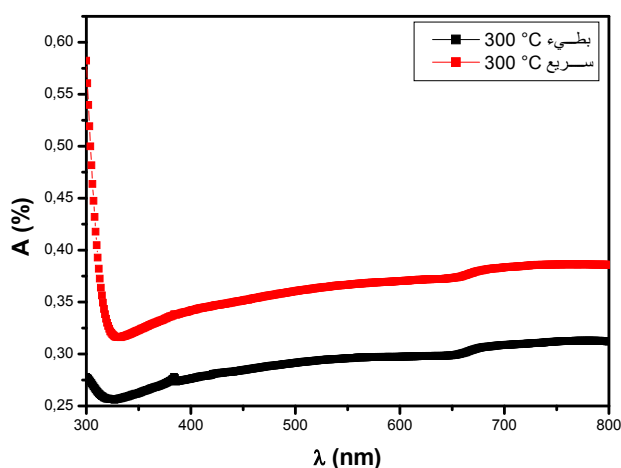


الشكل III.20: الامتصاصية عند العينات المحضرة بالطريقة البطيئة

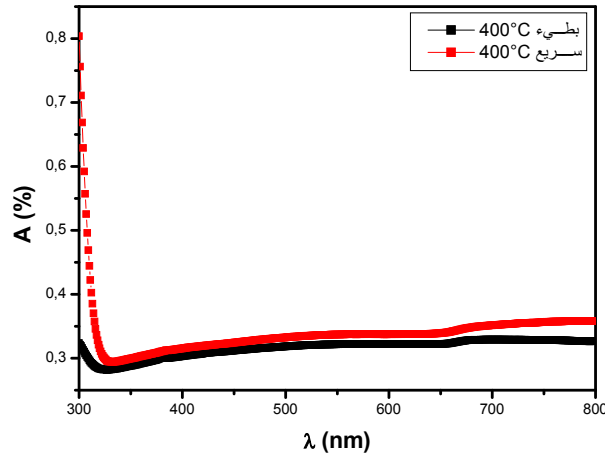


الشكل 21.III: الامتصاصية عند العينات المحضرة بالطريقة السريعة.

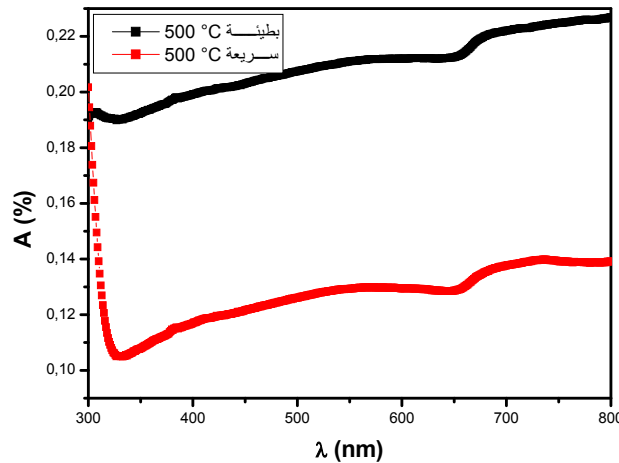
نلاحظ أن قيم الامتصاصية تزداد بشكل سريع في منطقة الأطوال الموجية الأقصر أي في منطقة الطاقات الأعلى و تصبح الزيادة بطيئة في منطقة الأطوال الموجية الطويلة أي في منطقة الطاقات الضئيلة و ذلك بالنسبة لكل العينات المعالجة بدرجة حرارة  $300, 400, 500$  °C بطريقة التلدين البطيء و السريع على حد سواء. من جهة أخرى نلاحظ أن التلدين الحراري بكلتا الطريقتين يؤثر تأثيرا واضحا في خاصية الامتصاصية إذ نجد من المنحنيات (الشكل 20.III، الشكل 21.III) ان بزيادة درجة حرارة التلدين تنقص قيمة الامتصاصية و يظهر هذا التأثير أكثر من اجل درجات حرارة عالية.



الشكل 22.III: الامتصاصية للعينات المحضرة بالطريقتين عند  $300$  °C.



الشكل 23.III: الامتصاصية للعينات المحضرة بالطريقتين عند  $400^{\circ}\text{C}$ .

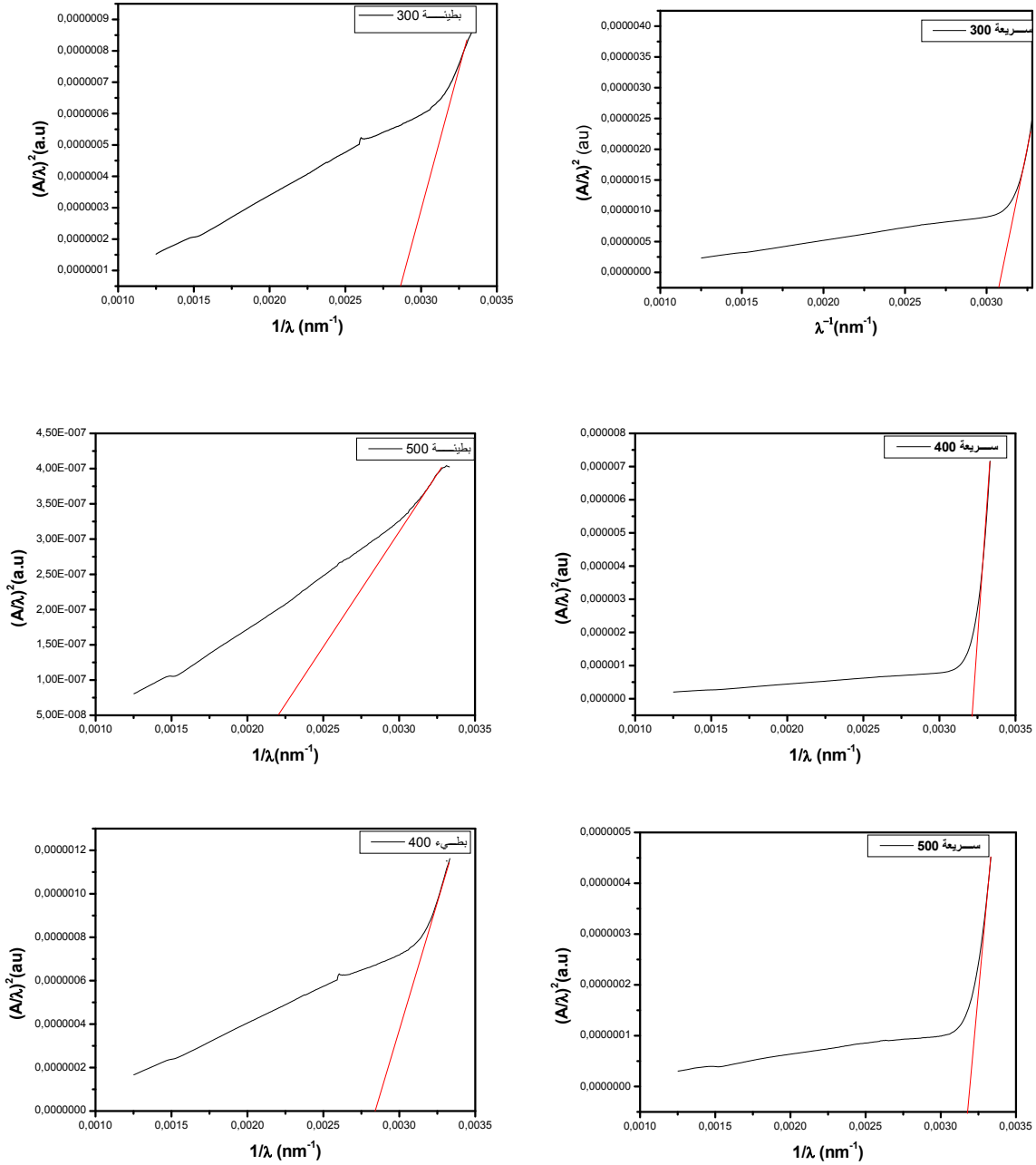


الشكل 24.III: الامتصاصية للعينات المحضرة بالطريقتين عند  $500^{\circ}\text{C}$ .

تمثل المنحنيات (الشكل 22.III، الشكل 23.III، الشكل 24.III) امتصاص العينات المعالجة بطريقتين، الطريقة السريعة و الطريقة البطيئة من اجل نفس درجة حرارة التلدين. نلاحظ انه من اجل درجة حرارة تلدين اقل او تساوي  $400^{\circ}\text{C}$  فإن التلدين السريع يزيد من قيمة الامتصاصية لعينة أكسيد النحاس بالمقارنة بالتلدين البطيء. لكن من اجل درجة حرارة تلدين عالية (فوق  $400^{\circ}\text{C}$ ) فان تأثير التلدين السريع على الامتصاصية ينعكس، حيث نلاحظ تناقص ملحوظ للامتصاصية للعينة المعالجة بتلدين سريع في درجة حرارة  $500^{\circ}\text{C}$  بالمقارنة مع تلك المعالجة بالتلدين البطيء في نفس درجة الحرارة. للتأكد من هذه النتيجة يجب القيام بتضييق مجال زيادة درجة الحرارة و فحص درجات أعلى من  $500^{\circ}\text{C}$ .

3.3.III. النطاق البصري:

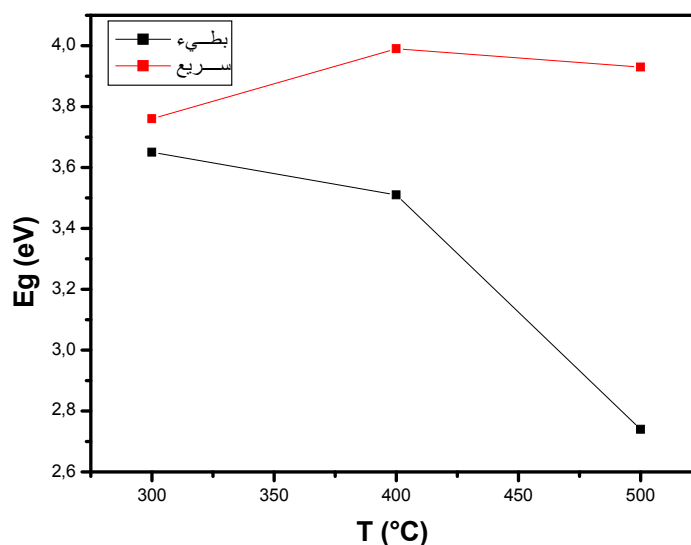
من أجل تحديد قيمة النطاق البصري استخدمنا طيف الامتصاصية وفقا للطريقة الموضحة في الفصل الثاني .



الشكل 25.III: الطاقة Eg لعينات CuO المحضرة بالتلدين السريع والبطيء عند مختلف درجات حرارة.

جدول 6.III: تغيرات  $E_g$  لعينات CuO المحضرة بالتلدين السريع والبطيء عند  $^{\circ}C(500,400,300)$ .

درجة الحرارة ( $^{\circ}C$ )	300	400	500
تلدين بطيء $E_g(eV)$	3.56	3.51	2.74
تلدين سريع $E_g(eV)$	3.76	3.99	3.93



الشكل 26.III: تغيرات  $E_g$  بدلالة درجة حرارة التلدين السريع والبطيء.

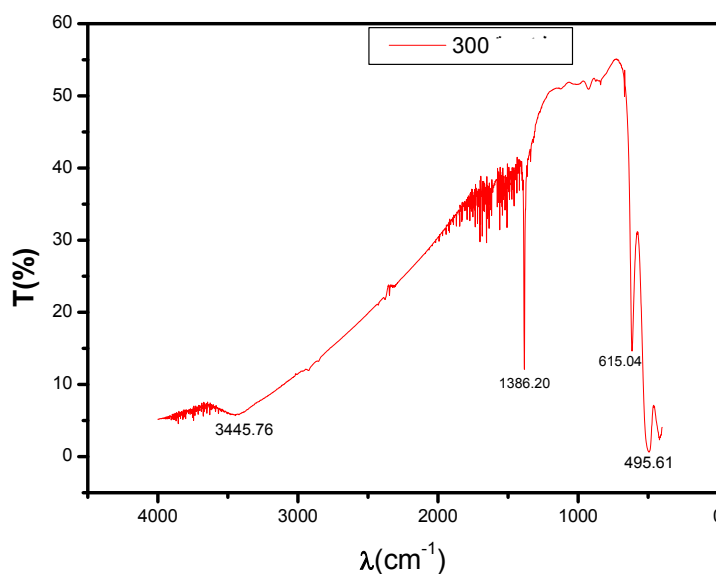
يمثل الجدول (جدول 6.III) تغيرات فجوة الطاقة بدلالة درجة الحرارة عند التلدين السريع و البطيء. نلاحظ من الجدول أن قيم  $E_g$  بالنسبة لطريقة التلدين السريع، تتغير في مجال  $3.76\text{eV}$ - $3.93$ )، حيث تزيد قيمته بارتفاع درجة الحرارة إلى أن تصل إلى  $3.99\text{eV}$  عند درجة حرارة  $400^{\circ}C$ . فوق تلك الدرجة تبدأ قيمة  $E_g$  في النقصان. مما يدل على أن طريقة التلدين السريع تؤثر تأثيراً إيجابياً على فجوة الطاقة عند درجات حرارة عالية و لإثبات ذلك يجب خوض دراسة أكثر دقة في هذا الشأن. وتبقى قيم  $E_g$  في التلدين السريع أكبر من تلك المتحصل عليها بالنسبة لطريقة التلدين البطيء (الشكل 26.III)، حيث تتناقص قيم فجوة الطاقة في هذه الأخيرة بزيادة درجة الحرارة في المجال طاقوي  $3.39$ - $2.74$ )، وتصل إلى  $2.73\text{eV}$  من أجل درجة حرارة  $500^{\circ}C$ . قد يفسر ذلك ارتفاع قيمة الامتصاص عند هذه الدرجة التي لوحظت في الشكل (الشكل 24.III). فإمكانية حدوث انتقالات الكترونية بين حزمي التكافؤ و التوصيل أدت إلى زيادة واضحة في قيمة الامتصاص بالنسبة للعينة المعالجة بالتلدين البطيء عند الدرجة  $500^{\circ}C$  مقارنة بالعينة المعالجة بالتلدين السريع عند نفس درجة الحرارة.

## 4.III. طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)

من أجل التأكد من الطبيعة الكيميائية للمركب المتحصل عليه ومدى خلوه من الشوائب يتم اللجوء إلى أطياف الأشعة تحت الحمراء للعينات التي تم الحصول عليها والتي تم تلدينها بطريقتين طريقة سريعة وبطيئة من أجل تحديد الروابط المختلفة ولرؤية التغيرات التي قد تحدث اعتماداً على عوامل المعالجة.

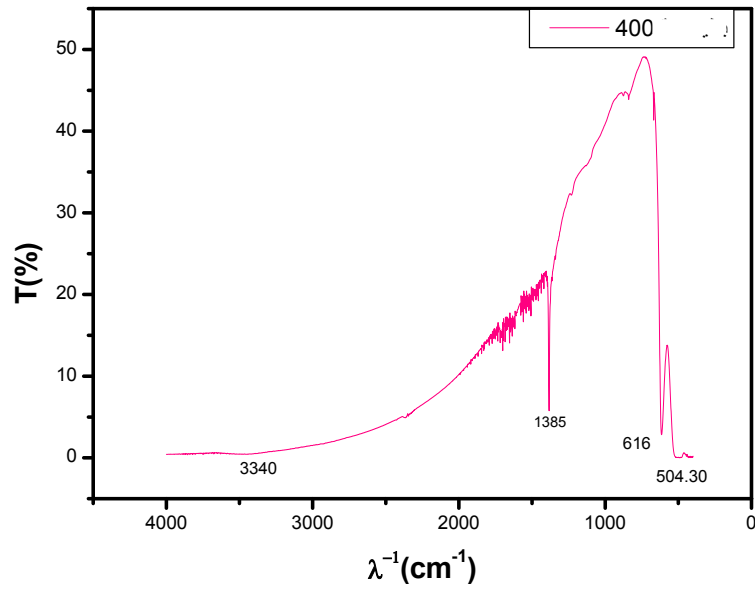
في هذا التحليل استخدمنا مقياس الطيف الضوئي (FTIR-8400s) لمخبر جامعة محمد خيضر بسكرة حيث تم تحليل العينات في نطاق طيفي ( $500\text{ cm}^{-1}$ - $4500\text{ cm}^{-1}$ ) العينات التي تم تحليلها في شكل أقراص مصنوعة من خليط CuO و KBr (مادة مرجعية تستخدم من أجل التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء).

تمثل المنحنيات (الشكل 27.III, الشكل 28.III, الشكل 29.III, الشكل 30.III, الشكل 31.III, الشكل 32.III) نطاقات امتصاص الأشعة تحت الحمراء لمركبنا.

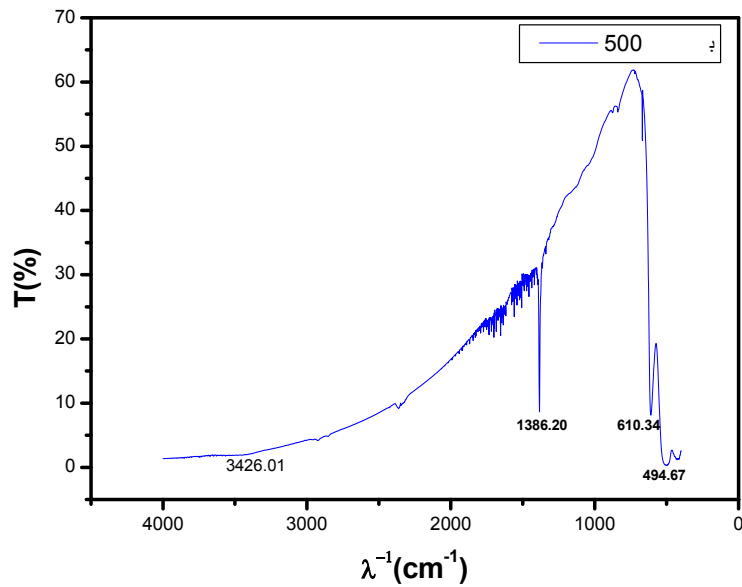


الشكل 27.III: طيف الأشعة تحت الحمراء لمسحوق CuO المعالج بالتلدين البطيء عند  $300^{\circ}\text{C}$ .

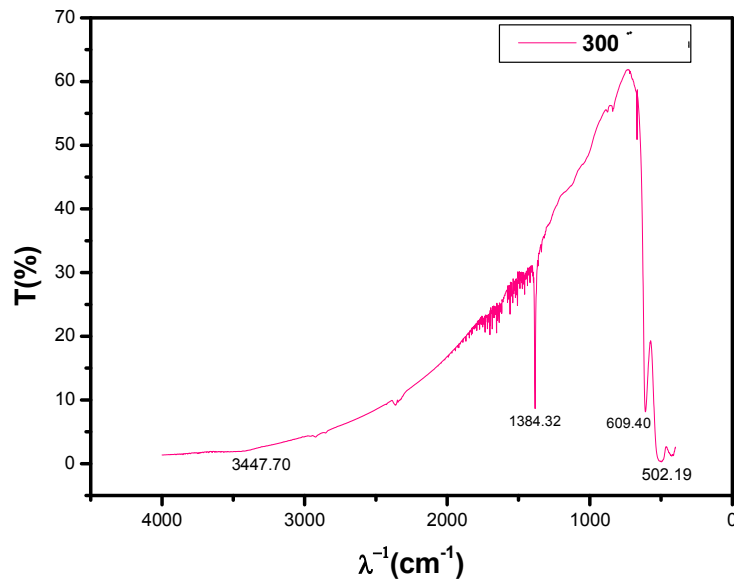




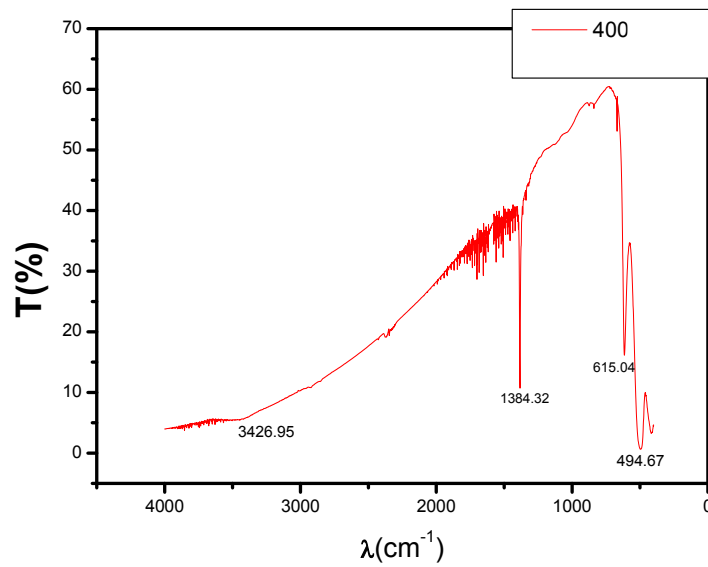
الشكل 28.III: طيف الأشعة تحت الحمراء لمسحوق  $\text{CuO}$  المعالج بالتلدين البطيء عند  $400^\circ\text{C}$ .



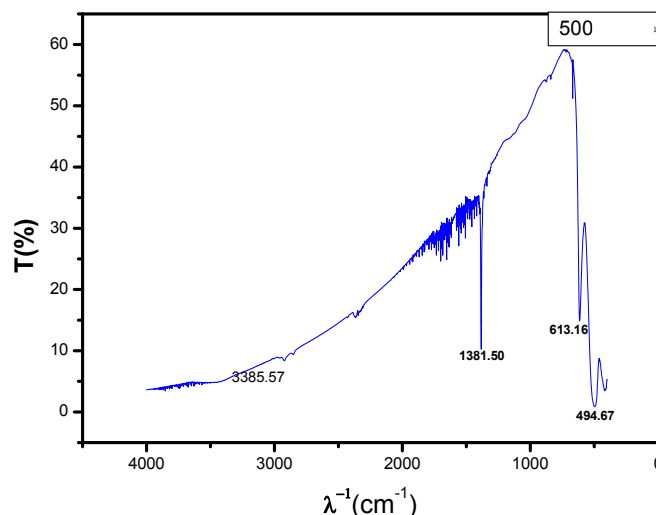
الشكل 29.III: طيف الأشعة تحت الحمراء لمسحوق  $\text{CuO}$  المعالج بالتلدين البطيء عند  $500^\circ\text{C}$ .



الشكل 30.III: طيف الأشعة تحت الحمراء لمسحوق  $\text{CuO}$  المعالج بالتلدين السريع عند  $300^\circ\text{C}$ .



الشكل 31.III: طيف الأشعة تحت الحمراء لمسحوق  $\text{CuO}$  المعالج بالتلدين السريع عند  $400^\circ\text{C}$ .



الشكل 32.III: طيف الأشعة تحت الحمراء لمسحوق CuO المعالج بالتلدين السريع عند 500°C.

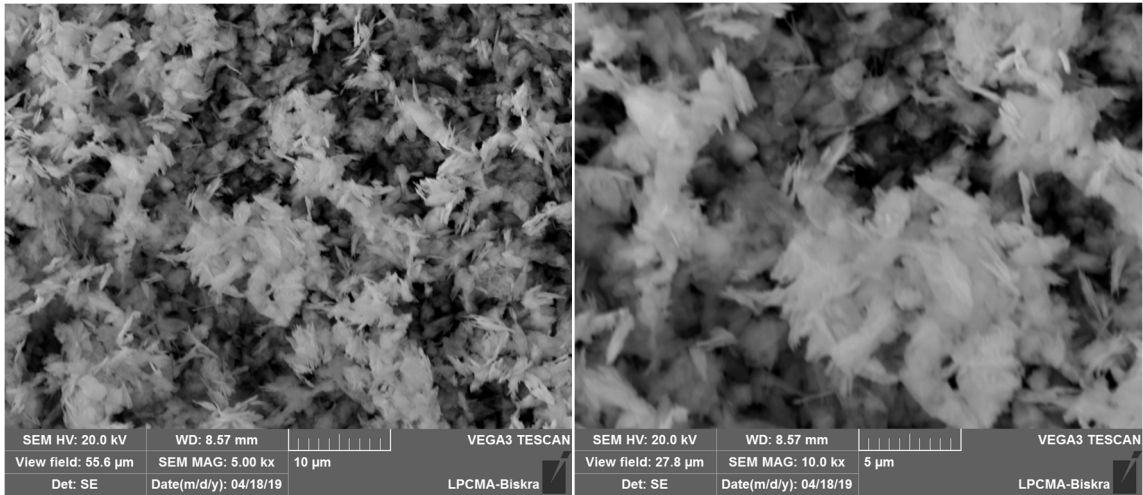
نلاحظ أن جميع المنحنيات تبدي نفس التغيير حيث تظهر نطاقات واسعة تقع في  $3440 \text{ cm}^{-1}$  توافق تجمع OH لجزيء الماء الممتص على سطح الأكسيد [55]، كما نلاحظ كذلك قيمتين ذوات الشدة تقعان حوالي  $613 \text{ cm}^{-1}$  و  $1358 \text{ cm}^{-1}$  وهما ينتسبان لنطاق التجمع [56, 55, 54] Cu-OH.

نطاق واسع آخر ذو شدة أكبر بكثير من النطاقات السابقة يقع في حوالي  $502 \text{ cm}^{-1}$  موافق للتجمع Cu-O للتجمع، ويدل على تكوين أكسيد النحاس [53].

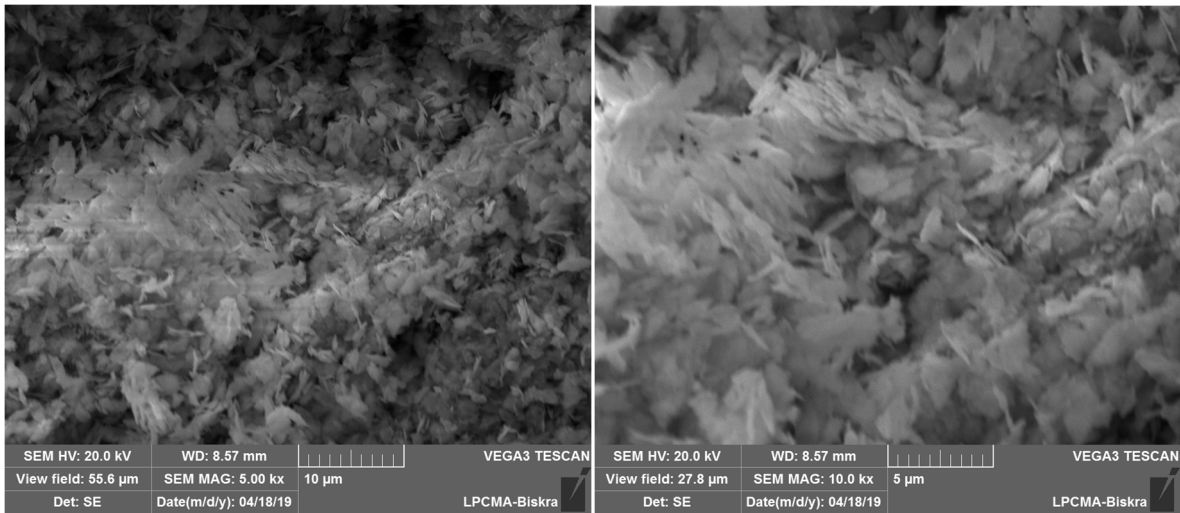
نلاحظ أن بزيادة درجة الحرارة يتناقص نطاق التجمع Cu-OH ويزداد نطاق CuO شدة، الدليل على أن الدرجة  $500^\circ\text{C}$  غير كافية لإزالة كل شوائب تكون أكسيد وخاصة بالنسبة للتلدين السريع.

### 5.III. التوصيف المورفولوجي بالماسح المجهر الإلكتروني SEM:

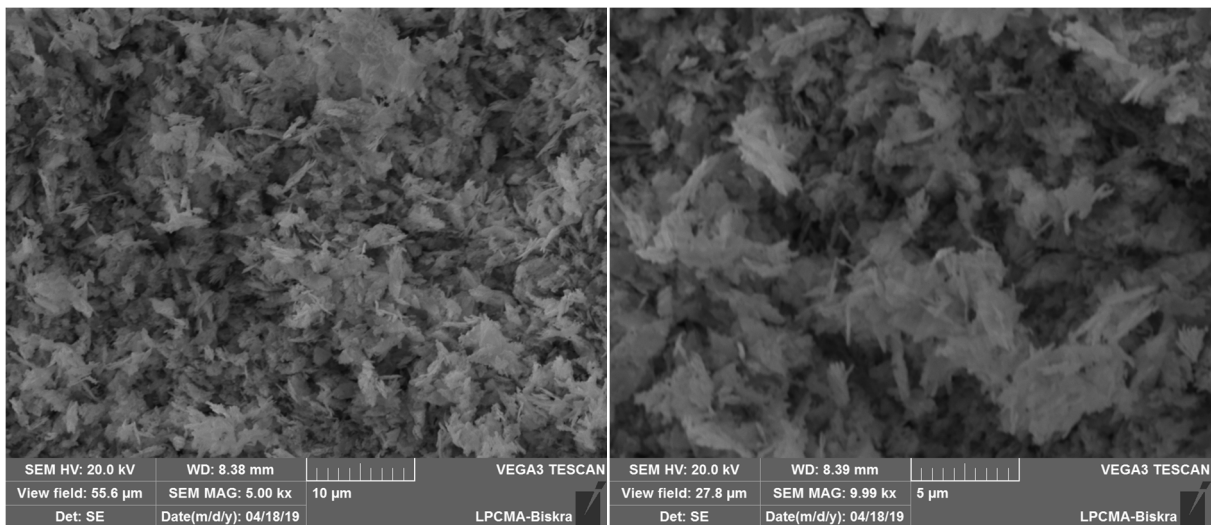
■ منحنيات SEM بتكبير 5 و10 ميكرومتر المحضرة بطريقة التلدين البطيء:



الشكل III.33: صور SEM لمسحوق CuO المحضرة بالتلدين البطيء عند 300°C.

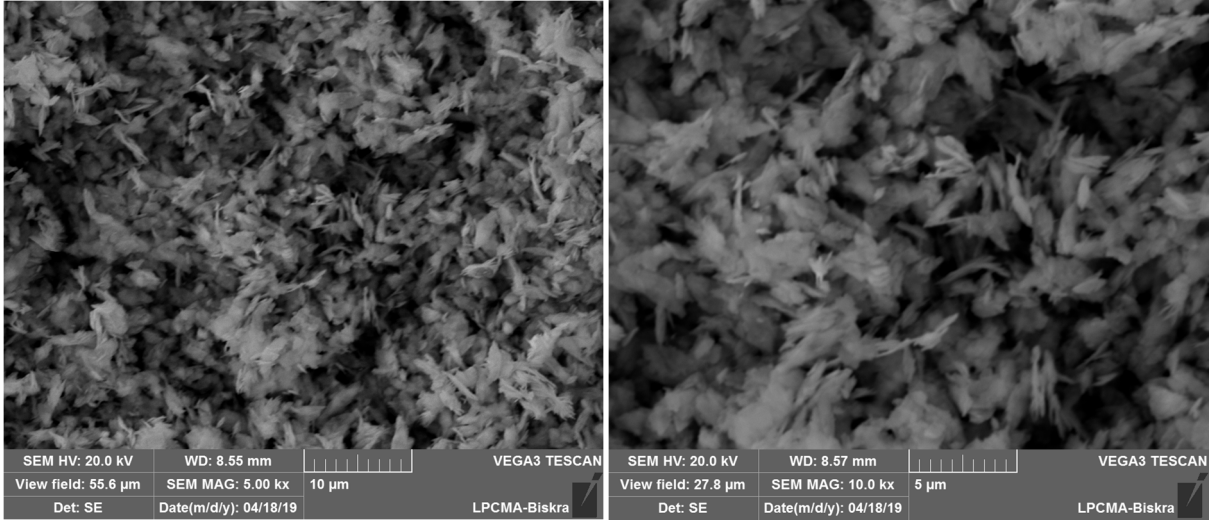


الشكل III.34: صور SEM لمسحوق CuO المحضرة بالتلدين البطيء عند 400°C.

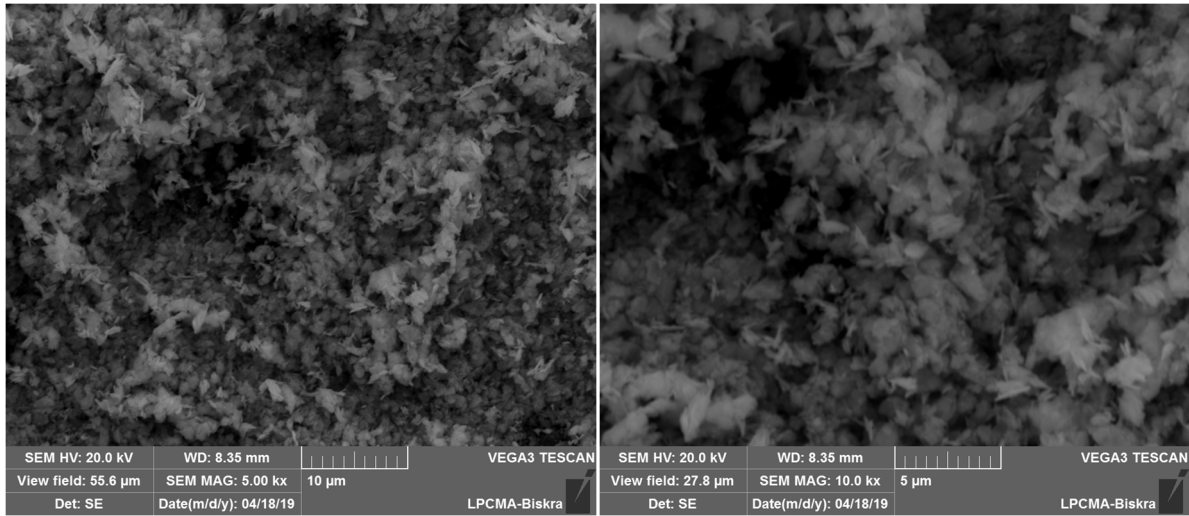


الشكل III.35: صور SEM لمسحوق CuO المحضرة بالتلدين البطيء عند 500°C.

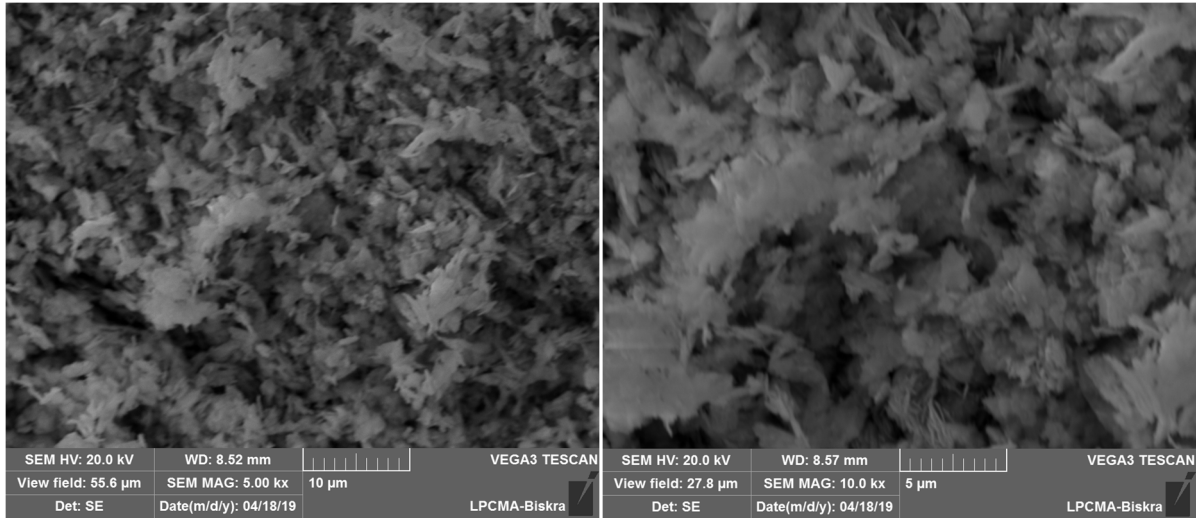
## ■ منحنيات SEM بتكبير 5 و10 ميكرومتر المحضرة بطريقة التلدين السريع:



الشكل III.36: صور SEM لمسحوق CuO المحضرة بالتلدين السريع عند 300°C.



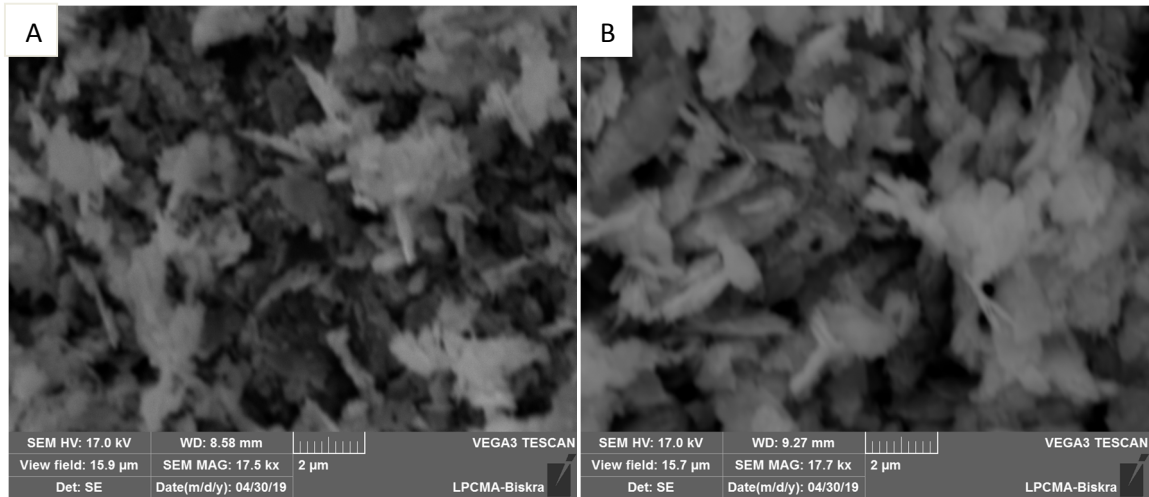
الشكل III.37: صور SEM لمسحوق CuO المحضرة بالتلدين السريع عند 400°C.



الشكل III.38: صور SEM لمسحوق CuO المحضرة بالتلدين السريع عند 500°C.

تظهر صورة الماسح المجهر الإلكتروني (SEM) شكلا مورفولوجيا للعينات المختلفة لعينات أكسيد النحاس CuO عند المعالجة الحرارية بطريقتين (بطيئة، سريعة) بدرجات حرارة مختلفة ، حيث لاحظنا شكل صفائحي لجزيئات متناثرة بشكل عشوائي بأبعاد مختلفة.

■ منحنيات SEM بتكبير 2 ميكرومتر المحضرة بطريقة التلدين البطيء والتلدين السريع :



الشكل III.39: صور SEM لمسحوق CuO المحضرة بالتلدين السريع (A) والبطيء (B) عند

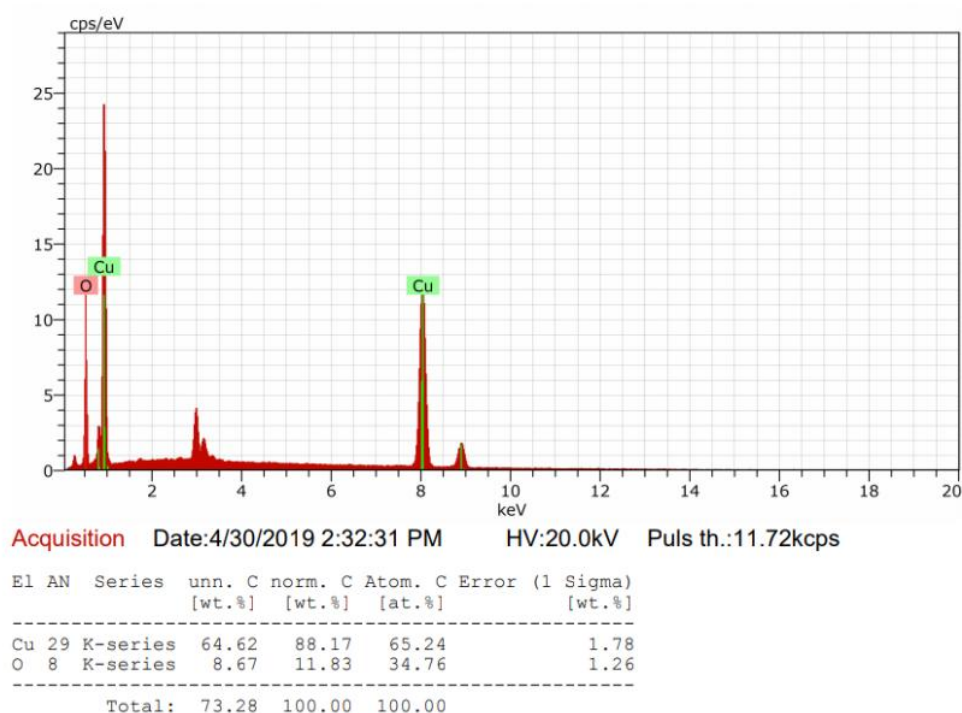
500°C

التكبير بسلم 2 ميكرومتر للعينتين المملدتين بطريقة التلدين السريع و البطيء عند الدرجة 500°C توضحان أكثر الشكل الصفائحي لجزيئات أكسيد النحاس المحضرة بالطريقتين.

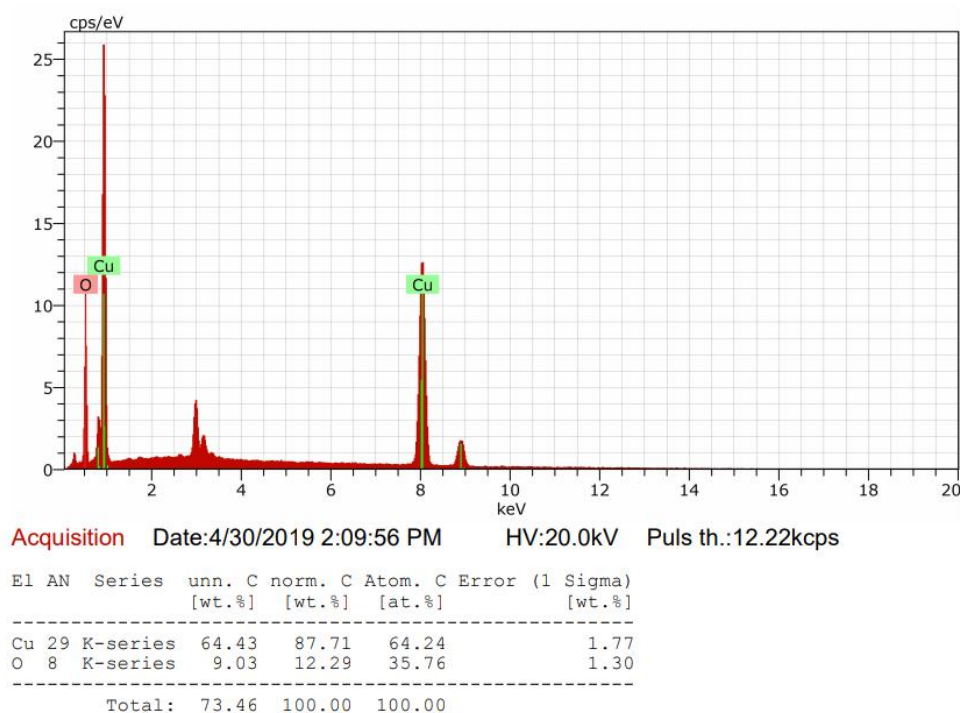
هذا السلم كذلك لا يمكننا من تمييز الفرق بين جزيئات أكسيد النحاس المحضرة بالطريقة البطيئة وتلك المحضرة بالطريقة السريعة لكن نستطيع أن نلاحظ في بعض المناطق من العينتين أن سمك الصفائح يؤول إلى المقياس النانوي.

### III.1.5. الطاقة الطيفية للأشعة السينية المشتتة EDS:

يبين الجدول نسبة وجود كل عنصر كيميائي في العينة عند  $500^{\circ}\text{C}$  المحضرة بالطريقتين (تلدن بطيء، تلدن سريع).



الشكل III.40: تحليل EDS للعينة المحضرة بالطريقة البطيئة عند  $500^{\circ}\text{C}$



### الشكل III.41: الصورة لتحليل EDS للعينة المحضرة بالطريقة السريعة عند 500°C

الصورة تقدم لنا تحليل EDS الذي سمح لنا بتحديد العناصر الكيميائية الأولية في مسحوق أكسيد النحاس CuO الذي تم تحضيره وتلدينه عند 500°C حيث وجدنا أن نسب النحاس والاكسجين بالنسبة لطريقتين متقاربتين .

نلاحظ أن المسحوق ليس ستوكومتری وهذا راجع إلى ارتباط ذرات النحاس بعناصر كيميائية اخرى كما اثبته تشخيص اطياف الأشعة تحت الحمراء

### III.6. الخلاصة:

قمنا في هذا الفصل بعرض النتائج المتحصل عليها من التشخيص البنيوي، الضوئي و المرفولوجي، للمركب المحضر لعينات CuO المحضرة بطريقة الصول-جل والمعالجة حراريا في درجات حرارة (300,400,500)°C بطريقة التلدين السريع والبطيء. النتائج المعروضة بشكل منحنيات، جداول وصور (MEB) تم مناقشتها بالنسبة لتأثير درجة الحرارة وبالنسبة لتأثير طريقتي التلدين على خصائص المركب المحضر.



حكمة الله

# خلاصة عامة

الجسيمات النانوية للأكاسيد المعدنية و خواصها الميكانيكية والحرارية وكذلك الخصائص البصرية والكهربائية جعلت منها محط اهتمام الباحثين لتطوير التكنولوجيا ومواكبة متطلبات العصر. هناك عدة دراسات أنجزت في هذا المجال للبحث عن أنجع الطرق التي تمكن من تحضير هذه المركبات بخصائص جيدة تجعلها مواداً واعدة في مجال التطبيقات التكنولوجية.

الغرض من العمل هو دراسة تأثير طريقة التلدين عند درجات حرارة مختلفة على الخصائص البنيوية والضوئية و المورفولوجية للمسحوق النانوي لأكسيد النحاس CuO. لتحقيق ذلك قمنا بتحضير عينات من مسحوق أكسيد النحاس CuO النانوي بطريقة الصول-جل انطلاقاً من المواد الأولية , كبريتات  $\text{CuSO}_4$  وهيدروكسيد الصوديوم NaOH ثم قمنا بتلدين بعض منها بطريقة التلدين البطيء و أخرى بالتلدين السريع عند درجات حرارة مختلفة. لتشخيص العينات استخدمنا جهاز إنعراج الأشعة السينية (XRD) لدراسة الخصائص البنيوية ، الماسح المجهر الإلكتروني للتوصيف المورفولوجي (SEM)، الأشعة فوق البنفسجية المرئية للتوصيف البصري (UV-Visible)، والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR).

توضح اطياف انعراج الأشعة السينية ان مسحوق أكسيد النحاس المحضر بالطريقتين له بنية احادية الميل واتجاه وفقاً للمستوى (-111,002)، زيادة درجة حرارة في التلدين البطيء تؤدي الى الزيادة في حجم الحبيبات وانخفاض في التشوهات والانخلاعات. بالنسبة للتلدين السريع يبدأ حجم الحبيبات في النقصان عند درجات حرارة عالية و ذلك يرافقه نقصان ثم زيادة في التشوهات وكثافة الانخلاعات. يبقى حجم الحبيبات للعينات المدنة بالتلدين السريع الذي يتراوح ما بين (25.11 إلى 26.04) نانومتر أقل من تلك المدنة بالتلدين البطيء التي يتراوح حجمها بين (19.80 إلى 31.56) نانومتر.

التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء يوضح وجود نطاق مميز يقع في  $502\text{cm}^{-1}$  يوافق روابط Cu-O. بزيادة درجة الحرارة تزداد شدة النطاق CuO وتقل الشوائب في العينات المعالجة بـ كلتا طريقتي التلدين المستعملة. توضح هذه الطريقة ايضاً ان مسحوق النحاس المدن بالطريقتين لم يصل لدرجة النقاء عند درجة  $500^\circ\text{C}$ .

التوصيف المرفولوجي للعينات بتكبير 2 و 5 و 10 ميكرومتر يبين وجود جزيئات لها شكل صفائحي ذات بعد أقل من  $2\mu\text{m}$ . تحليل EDS بين وجود خلل في الستوكومترية نتيجة لوجود نسبة من هيدروكسيد النحاس و ذلك بالنسبة للطريقتين .

التشخيص الضوئي لعيناتنا في مجال درجة الحرارة ( $300^{\circ}\text{C}$ - $500^{\circ}\text{C}$ ) بين أن بزيادة درجة الحرارة تنقص الامتصاصية وتزداد نسبة النفاذية, حيث أن في درجات الحرارة العالية تفوق نسبة النفاذية 75% للعيينة المعالجة بالتلدين السريع مقارنة بتلك المعالجة بالتلدين البطيء. في التلدين البطيء يتناقص النطاق البصري من  $3.39\text{eV}$  عند  $300^{\circ}\text{C}$  إلى  $2.73\text{eV}$  عند  $500^{\circ}\text{C}$  بينما يتغير في المجال ( $3.76\text{eV}$  إلى  $3.93\text{eV}$ ) في التلدين السريع.

انطلاقاً من النتائج المتحصل عليها, نستنتج أن التغيير في طريقة التلدين والزيادة في درجة حرارته يؤثر على الخصائص البنيوية والضوئية للجسيمات النانوية لأكسيد النحاس CuO. من أجل نتائج أكثر دقة, ننصح بخوض نفس الدراسة مع توسيع مجال درجة الحرارة الى درجات اعلى وتصغير هامش تغير درجة الحرارة.

# فائمة المراجع

فائمة المراجع

## قائمة المراجع

- [1] S.Delphine, R. Hynd, «Nanotechnology :from the ancient time to nowadays », Fondations of Chemistry, (2015).
- [2] A.Sabandam,Y.Shihe, « Emergent methods to synthesize and characterize semiconductor CuO nanoparticles with various morphologies-an overview », jornal of experimental nanoscience, (2007).
- [3] E.Gaffet, «Elaboration des Nanomatériaux», French National Centre for Scientific Reasearch, (2004).
- [4] J.Tiwari, R.Tiwari, K.Kim, «Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices», Progress in Materials Science, (2012).
- [5] م.م.س.صالح، «تقنية النانو و عصر علمي جديد»، المملكة العربية السعودية، (2015).
- [6] F.Bulcke, «Synthèses and characterization of copper oxide nanoparticles and investigation of their effects on the vitality and metabolism of astrocytes», Doctorat theses, University Bremen, (2015).
- [7] R.Bacha, «La synthèse des nano particules de CuO avec la méthode de précipitation sol-gel, en utilisant le précurseur CuCl<sub>2</sub> et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques», Mémoire de Magister, Universite Mentouri-Constantine 1, (2015).
- [8] S.Mahmoudi, «Etude des nanoparticules de dioxyde de titane élaborées par voies chimiques», Thèse de doctorat, Universite Constantine 1, (2014).
- [9] T.Hasell, «Synthesis of Metal-Polymer Nanocomposites», Doctorat theses,University of Nottingham, (2008).
- [10] S.Mehadjbi, «La synthèse des nano poudres de Cu O avec la méthode précipitation Sol-Gel en utilisant le précurseur CuSO<sub>4</sub> et l'étude de leurs propriétés structurales et optiques», Mémoire de Magister, Universite Mentouri-Constantine, (2015).
- [11] A.Chapelle, «Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO<sub>2</sub>», Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2012).
- [12] F.Belaid, L.DjouadJ, « Application électrocatalytique des couches minces de Cu<sub>2</sub>O vis-à-vis de l'oxydation du fructose et des ions sulfites », Mémoire de Master, Université A. MIRA– Bejaia, (2016).
- [13] A.Altaweel, «Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique», Thèse de doctorat, Univeresité de Lorraine,(2014).

- [14] A.Kirdous, A.Bouchehchoukh, «Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre : application electrocatalytique sur l'acide ascorbique », Mémoire de Master, Université A. MIRA–Bejaïa, (2012).
- [15] S.Guillaume, «Elaboration et caractérisation de films minces absorbants de lumière à partir de dispersions colloïdales de nanoparticules d'oxydes  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) et  $Cu_2O$ », (2013).
- [16] S.Triboulet, «Etude des effets de deux types de nanoparticules métalliques sur des macrophages murins par une approche protéomique», Thèse de doctorat, Université de Grenoble, (2013).
- [17] S.Mohammed, M.Muath, H.Amjad, H.Belkheir, H.Taibi, B.W.Ismail, «Copper(II)-Oxide Nanostructures: Synthesis, Characterizations and their Applications–Review», *J.Mater.Environ.Sci*,4(5), (2013).
- [18] M.Ghulam, T.Hajira, S.Muhammed, A.Naser, «Synthesis and characterization of cupric oxide (CuO) nanoparticles and their application for the removal of dyes»,12(47), (2013).
- [19] M.H.Habibi, B.Karimi, « Effect of the annealing temperature on crystalline phase of copper oxide nanoparticle by Copper acetate precursor and sol–gel method», *J Therm Anal Calorim*, (2013).
- [20] Y.Bing, C.Ding, «Synthesis of CuO nanoparticles for catalytic application via ultrasound-assisted ball milling», *Processing and Application of Ceramics*,11(1), (2017).
- [21] F.Yousefi, C.Karimi, «The synthesis of CuO nanoparticles and investigating its effect at different temperature », *J advances in environmental Biology*,8(6), (2014).
- [22] S.J.Davarpanah, R.Karimian, v.Goodarzi,F.Piri «Synthesis of Copper (II) Oxide (CuO) Nanoparticles and Its Application as Gas Sensor», *Journal of Applied Biotechnology Reports*,2(4), (2015).
- [23] R.Sivaraj, P.Rahman, P.Rajiv, H.A.Salam, R.Venckatesh, «Biogenic copper oxide nanoparticles synthesis using *Tabernaemontana divaricate* leaf extract and its antibacterial activity against urinary tract pathogené », *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*,133, (2014).
- [24] L.Martin, «Etude de l'oxyde de cuivre CuO, matériau de conversion en film mince pour microbatteries au lithium : caractérisation des processus électrochimiques et chimiques en cyclage», Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, (2013).
- [25] S.Yahiaoui, «L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain  $SnO_2$  élaborées par Spray Ultrasonique», Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider- Biskra, (2014).

- [26] A.Dazzazi, «Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'oxydes métalliques par voie organométallique: vers des applications biomédicales», Thèse de doctorat, Université Mohamed V-Agdal Rabat, (2013).
- [27] S.M.Jabbar, «Synthesis of CuO Nano structure via Sol-Gel and Precipitation Chemical Methods», Al-Khwarizmi Engineering Journal,12(4), (2016).
- [28] J.Jayaprakash, N.Srinivasan, P.Chandrasekaran, E.K.Girija, «Synthesis and characterization of cluster of grapes like pure and Zinc-doped CuO nanoparticles by sol-gel method», Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, (2014).
- [29] P.Mallick, S.Sahu, «Structure, Microstructure and Optical Absorption Analysis of CuO Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Route», Nanoscience and Nanotechnology,2(3), (2012).
- [30] J.M.Kshirsagar, R.Shrivastava, P.S.Adwani, «Preparation and characterization of copper oxide nanoparticles and determination of enhancement in critical heat flux», Thermal Science,21(1A), (2017).
- [31] A.A.Radhakrishnan, B.B.Beena, «Structural and Optical Absorption Analysis of CuO Nanoparticles», Indian Journal of Advances in Chemical Science,2(2), (2014).
- [32] A.S.Lanje, S.J.Sharma, R.B.Pode, R.S.Ningthoujam, «Synthesis and optical characterization of copper oxide nanoparticles», Advances in Applied Science Research,1(2), (2010).
- [33] O.H.Abd-Elkader, N.M.Deraz, «Synthesis and Characterization of New Copper based Nanocomposite», Int. J. Electrochem. Sci, 8,(2013).
- [34] R.Ahmadi, A.Razzaghian, Z.Eivazi, K.Shahidi «Synthesis of Cu-CuO and Cu-Cu<sub>2</sub>O Nanoparticles via Electro-Explosion of Wire Method», Int. J. Nanosci. Nanotechnol,14(2), (2018).
- [35] Y.Aparna, K.V.E.Rao, P.S.Subbarao, «Synthesis and Characterization of CuO Nano Particles by Novel SolGel Method», International Conference on Environment Science and Biotechnology,48(30), (2012).
- [36] Z.Khaled, «Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel», Mémoire de master Université Med Khider Biskra, (2014).
- [37] H.Youcef, «Elaboration et caractérisation d'un nano-pouder d'oxyde de cuivre CuO avec la méthode sol-gel : etude de l'effet de température de recuit », Mémoire de master Université Med Khider Biskra, (2018).
- [38] B.Harieche, «Elaboration et Caracterisation des matrices dopees par des agregates des semi-conducteurs», Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2012).

- [39] L.Baghriche, «Elaboration et Caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique», Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri, (2015).
- [40] F.Ynineb, «Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)», Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, (2010).
- [41] S.Addala, «Elaboration et caractérisation de matériaux composites à base des nanoparticules du semi-conducteur CuO et de l'oxyde de terre rare Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersées dans les matrices diélectriques KBr, KCl et NaCl», Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2015).
- [42] N.Ghobadi, «Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure », Ghobadi International Nano Letters,3(2), (2013).
- [43] M.Attallah, «Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel», Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine, (2010).
- [44] S.Kendouli, «préparation et fonctionnalisation de quelques nanostructures sous forme de nanofibers », Université Mentouri-Constantine, (2012).
- [45] L.Zahou, S.Wang, H.Ma, S.Ma, D.Xu, Y.Guo, «Size-controlled synthesis of copper nanoparticles in supercritical water», chemical engineering research and design 98 (2015).
- [46] M.Bordbar, Z.S. Zarchi , B.Khodadadi, «Green synthesis of copper oxide nanoparticles /clinoptilolite using Rheum plamatum L. root extract catalytic activity for reduction of 4-ntiro phenol,rhodamine B, and methylene blue », J sol-Gel Technol, (2016).
- [47] N.V.Suramwar, «Synthesis and catalytic properties of nano CuO prepared soft chemical method», Int J .Nano Dimens, 3(1), (2012).
- [48] H.Benelmadjat, «Elaboration et caractérisation de matériaux cristallins ou amorphes purs et dopés », thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2011).
- [49] L.Truffault, synthèse et caractérisation de nanoparticules a base d'oxydes de cérium et de fer pour la fultration des UV dans les produits solaires », thèse de doctorat, université d'orléans, (2010).
- [50] N.Boufaa, «elaboration de caractérisation des nano poudres d'oxydes d'étain (SnO<sub>2</sub>) », mémoire de magister, université Frères Mentouri-constantine, (2012).
- [51] I.B.Kherkhachi, «study of thin layers of tin Sulfide (SnS) Elaborated by chemical Means for technological application », thèse de doctorat, universiy Med Khider-Biskra, (2016).
- [52] A.Taabouche, «Etude structurales et optique de films minces ZnO élaborés par voie physique et /ou chimique», thèse de doctorat, université Frères Mentouri-constantine, (2015).



- [53] J.Liu, X. Huang, Y.Li, K.Suliman, X. He, F. Sun, «Hierarchical nano structures of cupric oxide on a copper substrate: controllable morphology and wettability», *J. Mater. Chem*, 16 (45), (2006).
- [54] R.K.Rathi, S.Subramanian, V.Sivanandam, T.Pradeep, «Studies on the interaction of Guar gum with Chalcopyrite», *Canadian Metallurgical Quarterly*, 40, (2001).
- [55] J.Mauricio, A.Aguirre, A.D.Gutiérrez, C.D.O.iraldo, «Simple Route for the Synthesis of Copper», *Hydroxy Salts. J. Braz. Chem. Soc*, 22, (2011).
- [56] C.Henrist, K.T.Hubert, T.G.A.Rulmont, R.Cloots, «Study of the morphology of copper hydroxynitrate nanoplates obtained by controlled double jet precipitation and urea hydrolysis», *J. Cryst. Growth*, 254, (2003).

## ملخص:

في هذا البحث تمت دراسة تأثير التلدين على الخواص البنيوية والبصرية لمسحوق أكسيد النحاس CuO المحضر باستخدام تقنية الصول-جل. حضر المحلول بواسطة (5H<sub>2</sub>O+CuSO<sub>4</sub>) كمادة اساسية، وتم تلدينه بطريقتين (تلدين سريع، تلدين بطيء) بدرجات حرارة (300,400,500)°C لمدة ساعة واحدة. تم دراسة الخصائص البنيوية من خلال تحليل (XRD,MEB)، تبين أن المسحوق أن له بنية أحادية الميلان، و جزيئات العينات لها شكل صفائحي. في التلدين البطيء حجم الحبيبات يتغير من 19.80 إلى 31.56 نانومتر، في التلدين السريع يتغير من 25.11 إلى 26.04 نانومتر. اما الخصائص البصرية تم فحصها ب (UV-Visible, IR) حيث بينت النتائج ان النطاق البصري يتغير من 3.56 إلى 2.74 إلكترون فولط، والنفاذية حوالي 65% ، أما في التلدين السريع فان النطاق البصري يتغير من 3.67 إلى 3.93 إلكترون فولط، والنفاذية تفوق 75% في درجات حرارة تفوق 400°C.

**الكلمات المفتاحية:** أكسيد النحاس، مساحيق نانومترية، صول-جل، طرق التلدين.

## Résumé :

Dans cette étude, Nous avons étudié l'effet de la méthode de recuit sur les propriétés structurales, optiques et morphologiques de CuO sous forme de poudre. L'élaboration de notre composé s'est fait en utilisant la technique sol-gel. Les échantillons sélectionnés de notre produit obtenus ont été traités thermiquement à des températures différentes (300°C, 400°C, 500°C) par deux méthodes de recuit ; la méthode de recuit lente et rapide. La caractérisation de nos échantillons a été faite en utilisant DRX, MEB, spectroscope UV-Visible, et spectroscope infra-rouge. A travers Les résultats obtenus, le recuit lent nous a permet d'obtenir une taille du grain qui variée entre 19.80 et 31.56 nm, un gap optique qui varié entre 3,56 et 2,74 eV, avec une transmittance qui peut atteindre 65%. En revanche, le recuit rapide donne une taille du grain qui variée entre 25.11 et 26.04 nm, un gap optique qui varie de 3,67 à 3,93 eV et une transmittance qui peut dépasser le 75% à des températures supérieures à 400°C.

**Mots-clés :** CuO, sol-gel, nanopoudre, méthode de recuit.

## Abstract:

In this study, the effect of annealing on the structural and optical properties of CuO powder prepared using the sol-gel technique was investigated. The obtained samples were Treated in two methods (rapid and slow annealing) at different temperatures (300°C,400°C,500°C). Samples were characterized by means of XRD, MEB, UV-Visible and IR spectroscopy. The main results show that in slow-annealing, the crystallite size varies from 19.80 to 31.56 nm, optical gap varies from 3.56 to 2.74 eV. as for the transmittance, it can rich 65%. Whereas, rapid annealing changes the crystallite size from 25.11 to 26.04 nm, and the optical gap from 3.67 to 3.93eV. However, the transmittance, in this case can exceed 75% beyond 400°C.

**Key-words :** CuO, sol-gel, nanopowder, annealing methods.