

رقم الترتيب:.....
رقم التسلسلي:.....

جامعة قاصدي مرياح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة



مذكرة ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: فيزياء

التخصص: فيزياء المواد

من إعداد الطالبة: مشيش سمية

الموضوع:

إنماء البلورات النانومترية في المحاليل حالة (ZnO)

نوقشت علنا يوم: 24/05/2016

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

جامعة ورقلة	رئيسا	أ. م. أ.	بن مبروك لزهري
جامعة ورقلة	مناقشا	أ. م. أ.	بن طويلة عمر
جامعة ورقلة	مشرفا	أ. م. أ.	بن بلقاسم خلف الله

الموسم الجامعي: 2015/2016

الإهداء

إلى من رفعت يدي إليه فلم يخيب رجائي

إلى الذي سألته فأجاب دعائي

إليك يا الله كل شكري و ندائي

إلى حبيبي و نور عيني إلى مهجة قلبي و ثمرة فؤادي

إلى محمد و آل محمد

اللهم صلي على محمد و على آل محمد

إلى الجزائر الحبيبة

إلى كل من علمني حرفا

أهدي عملي هذا إلى التي هي بحر من العطف أمواجه الحنان

إلى التي هي سماء من الصفاء و النقاء نجومها سماحة و إطمئنان

إليك يا أمي كل الإمتنان و العرفان

أهدي عملي هذا إلى الذي أثار لي الطريق و علمني كيف أتخطى الصعاب

إلى الذي علمني كيف تكون الأصول الآداب

إليك يا والدي

إلى من عشت معهم الحياة بحلوها ومرها

إلى إخوتي و أخواتي

و إلى جميع الأصدقاء و الزملاء

مشيش سمية

شكر و عرفان

الحمد لله رب العالمين حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه الحمد لله الذي أسعد من شاء من خلقه، ووفقهم للقيام بطاعته، واستعملهم

فيما يرضيه وأطلي وأسلم على حبيبه محمد الصادق الأمين، صلى الله عليه وسلم.

أما بعد فيسعدني أن أتقدم بوافر الشكر لكل من ساعدني وساهم في إعدادي لبحثي، فمن لا يشكر الناس لا يشكر الله، وأبدأ

بتقديم الشكر الجزيل والدعاء الوفير إلى رمزي العطف والحنان والعتاء، **إلى والدي الصريمين**، يامن لهما أشد الأثر في الرقي بي

لأعلى مستويات العلم والدرجات أسأل الله العظيم أن يجزيكما خير الجزاء، وأن يعظم لكما المثوبة والأجر.

يطيب لي أن أضع اللمسات الأخيرة لمذكرتي هذه وأن أتقدم بشكري وامتناني إلى من أفاض علي من بحر علمه الفيض إلى من

تحمل مشاق ومتاعب هذه المذكرة النبيلة إلى من أشرفه بكل تفان ومواظبة على هذه المذكرة وعلى إقتراحه موضوع البحث، وما

بذله من جهد ومتابعة مدة الإشراف إلى السيد الأستاذ: **بن بلقاسم خلفه الله** فلقد تعلمت من خلقه ودماثة طبعه قبل أن أتعلم من

علمه وأستنير بتوجيهاته وعلى ما بذله من جهد كبير وصبر طويل في مختلف مراحل إعداد هذه المذكرة وعلى نقده وملاحظاته

المنهجية الأصيلة الجبارة، إذ ما تأخر أبدا في تقديم ملاحظاته العلمية والمنهجية المثمرة.

أتقدم بالشكر الجزيل إلى أساتذة قسم الفيزياء وأخص بالذكر: الأساتذة **بن مبروك لهر، بن طويلة عمر، عياط زهبة تحة محمد**

كما لا أنسى أن أشكر الأستاذين **دخموش مسعودة وذوادي علي** من قسم الكيمياء على مساعدتهم لي

كما أتقدم بالشكر والعرفان والثناء والإمتنان إلى أختي الغالية وأممي الثانية أختي الكبرى **سامية النبي** ما فتئت أن تشجعني

وتحثني وتنصحتني كلما أصابني الكلال أو الملل، وما أدرت جعدا إلا بذلته من أجلي

أشكر كل من شاركني فرحتي وإمتص فضلي من داخلي

أشكر كل أساتذتي في كل أطوار دراستي

أشكر كل من ساعدني أو قدم لي يد العون بشكل أو بآخر في إعداد وإنجاز وتقديم هذا العمل

كما أتقدم بجزيل شكري إلى كل من ساهم في إنشاء هذه المذكرة قريبا كان أو بعيد وزملاء دفعتي وراعية من المولى عز وجل

التوفيق والسداد للجميع وأن يجعلنا ذخرا لهذه الأمة .

الفهرس

اهداء

شكر وعرهان

الفهرس

فهرس الأشكال والجداول

01..... المقدمه العامه

الفصل الأول : نظريات الإنبات

02..... مقدمه

02..... 1.I المبادئ الأساسية لنظريات الإنبات.

02..... 1.1.I مفهوم التنوي

03..... 2.1.I مفهوم نمو البلورات

03..... 2.I الشروط التجريبية الإبتدائية للتطبيق النظري.

04..... 3.I نظريات الإنبات.

05..... 1.3.I نظرية Lifst and Slyozov (LSW) وتعرف بالنظرية الكلاسيكية للنضج.

05..... 2.3.I نظرية (MLSW) 1972م

06..... 3.3.I نظرية Brailsford and Wynblatt (BW) 1979م

06..... 4.3.I نظرية (LSEM) 1980م

07..... 5.3.I نظرية Tsumuraya and Miyata (TM) 1983م

07..... 6.3.I نظرية Marqusee and Ross (MR) 1984م

07.....	7.3.I نظرية Tokuyama and Kawasaki (TK) 1984م
08.....	8.3.I نظرية Voorhees and Glicksman (GV) 1984م
08.....	9.3.I نظرية ETK 1986م
09.....	10.3.I نظرية YEGG 1993م
09.....	4.I أوجه التشابه بين نظريات الإنبات.....
09.....	5.I أوجه الاختلاف بين نظريات الإنبات.....
10.....	6.I مقارنة بين بعض نظريات نضوج اوستوالد.....

الفصل الثاني: دراسة حالة ZnO

15.....	مقدمة
15.....	1.II المواد النانوية.....
15.....	1.1.II تعريف المواد النانوية.....
15.....	2.1.II تصنيف المواد النانوية.....
16.....	3.1.II تصنيع المواد النانوية.....
17.....	2.II أكسيد الزنك.....
18.....	1.2.II خصائص أكسيد الزنك في الحالة العامة.....
19.....	2.2.II خصائص أكسيد الزنك في الحالة النانوية.....
19.....	3.2.II تطبيقات أكسيد الزنك.....
20.....	4.2.II طرق وتقنيات تحضير ZnO.....
21.....	3.II طريقة المحلول الهلامي.....

21	1.3.II تحضير أكسيد الزنك بطريقة المحلول الهلامي
22	2.3.II الظروف التجريبية
22	3.3.II الخطوات التجريبية
24	4.3.II النتائج التجريبية
27	5.3.II مزايا وعيوب طريقة المحلول الهلامي

الفصل الثالث: النمذجة، النتائج والمناقشة

28	مقدمة
28	1.III القيم الابتدائية المأخوذة من التجربة
28	1.1.III حساب حجم الخلية
28	2.1.III حساب نصف القطر لكل حبيبة خلال أزمنة تهلم (تبلور) مختلفة
29	3.1.III حساب متوسط أنصاف الأقطار
30	2.III الإعتبارات و الحسابات المستخدمة في النموذج الرياضي
31	3.III نتائج البرمجة
33	4.III مناقشة المنحنيات
35	الخلاصة

المراجع

فهرس الأشكال والجداول

1- قائمة الأشكال

الصفحة	الرقم	العنوان
03	1-I	يوضح حالة لامار للتنبوي.
10	2-I	مقارنة بين دوال التوزيع $g(z)$ حيث أن $d = 3$ و $Q = 0,05$.
12	3-I	و MR, BW, TK, ETK, MG بالنسبة للنماذج $K(Q)/K(0)$: مقارنة Marder.
16	1-II	رسم توضيحي لأنواع المواد النانوية.
17	2-II	وصف طرق تحضير المواد النانوية.
18	3-II	التركيب البلوري لأوكسيد الزنك سداسي متراص.
18	4-II	التركيب البلوري لأوكسيد الزنك ركائز الزنك وملح صخري.
22	5-II	خلات الزنك.
23	6-II	مراحل تشكل المادة الهلامية.
24	7-II	تطور إنعراج الأشعة السينية لأطياف المسحوق النانوي النقي لأوكسيد الزنك خلال زمن التهلم (التبلور).
26	8-II	تأثير الإختلاف في زمن التهلم (التبلور) على ثوابت الشبكة.
26	9-II	تأثير إختلاف زمن التهلم (التبلور) على حجم الحبيبات.
31	1-III	منحنى بياني يمثل تغيرات الدالة $R(t)$ النظرية والتجريبية بدلالة الزمن.
32	2-III	منحنى بياني يمثل تغيرات الدالة $\frac{dR(t)}{dt}$ بدلالة الزمن.
32	3-III	منحنى بياني يمثل تغيرات دالة توزيع حجم الحبيبات f والحل النموذجي لها بدلالة نصف القطر R بوحدة النانومتر.
33	4-III	منحنى بياني يمثل تغيرات دالة توزيع حجم الحبيبات f في مجال R_{Min} و R_{Max} .

2- قائمة الجداول

الصفحة	الرقم	العنوان
23	1-II	شرح الشروط التجريبية لتحضير مساحيق أكسيد الزنك.
26	2-II	تأثير زمن التهلُم (التبلور) على ثوابت البنية.
29	1-III	يوضح نتائج الحسابات.

المقدمة العامة

يعود الإهتمام الواسع بتقنية النانو إلى نهاية القرن العشرين ، حيث أثبتت التطبيقات العملية لهذه التقنية أن الأبعاد التي تقل عن مائة نانومتر تعطي للمادة خصائص فيزيائية جديدة، لهذا السبب تعددت الدراسات في هذا المجال في كل الإتجاهات من طرق الإنتاج إلى التحكم في البنية الدقيقة للمادة والخواص الفيزيائية والكيميائية للمادة.

إن الهدف من عملنا هذا هو التعرف على المبدأ الأساسي لعمليات التنوي وذلك من خلال تقريب لدالة توزيع الأنوية انطلاقا من الدراسة النظرية وذلك بتطبيق نموذج من خلال نتائج تجريبية لتجربة المحلول الهلامي لمادة أكسيد الزنك، التي يمكن اعتبارها بالمقاربة الرياضية ك عملية تحول لطور جديد ناتج من خليط متجانس لطورين مختلفين يشكلان مصفوفة في نظرية اوستولد للإنبات، على أي حال يوجد هناك وبشكل واضح إستثناءات لمثل هذا التعميم خاصة في النمو بشكل بلورة شجرية في المحاليل تحت التبريد، أو النمو لبعض المواد المضاءة (المشعة). حاولنا و بقدر من التفصيل معالجة الموضوع من خلال تقسيمه إلى ثلاث مراحل، حيث عرضنا التعريف بنظريات الإنبات والمبادئ الأساسية لها في المرحلة الأولى، ثم قمنا بدراسة أهمية خصائص المواد في حجم النانو أين تطرقنا إلى دراسة تحضير مركب أكسيد الزنك انطلاقا من طريقة المحلول الهلامي وذلك نظرا لتوفر المعطيات التجريبية المتعلقة به، وفي الأخير وباستعمال النتائج المتحصل عليها من خلال هذه الطريقة حاولنا إجراء تقريبات بواسطة المحاكاة لإعطاء تقريب رياضي لدالة توزيع الأنوية وذلك باستخدام البرمجة الحاسوبية.

الفصل الأول نظريات الإنبيات

مقدمة

في هذا الفصل سنتعرف على نظريات الإنبات والمبادئ الأساسية لهذه النظريات حيث أنها تطبق في أغلبها من خلال انتشار محدود النمو، وهي تهدف في مجملها إلى البحث عن تشكيل طور صلب انطلاقاً من طور سائل، ثم نتعرف على أوجه التشابه وأوجه الاختلاف فيما بينها، وفي الأخير نحاول إعطاء مقارنة بين هذه النظريات .

تهدف هذه النظريات إلى إيجاد دالة توزيع الأنوية $f(R,t)$ حيث أن f يعرف كعدد الحبيبات ذات قطر R في وحدة حجم في الزمن t خلال المجال من R إلى $R + dR$ ، وهي تمثل عدد الحبيبات التي نصف قطرها R خلال زمن t .

1.I المبادئ الأساسية لنظريات الإنبات

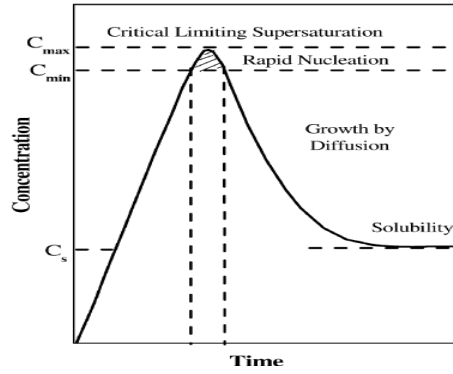
نمو البلورات النانوية في المحلول ينطوي على عمليتين مهمتين هما :

التنوي (تشكل الأنوية) و يليه النمو (الزيادة في الحجم) للبلورات النانومترية .

1.1.I مفهوم التنوي

هو أول مرحلة في عملية تشكيل طور تيرموديناميكي جديد أو بنية جديدة عن طريق التجمع الذاتي أو التنظيم الذاتي للذرات أو الجزيئات، وهو مرحلة حساسة جداً تجاه وجود الشوائب [2، 3].

يجب التمييز بين نمطين من التنوي وهما المتجانس و اللامتجانس، حيث أن التنوي المتجانس يحدث بعيداً عن سطح النظام، في حين أن التنوي اللامتجانس يحدث على مواقع التنوي وذلك على سطح النظام [2، 3].



الشكل (1-1): يوضح حالة لامار للتنوي [2].

2.1.I مفهوم نمو البلورات

هي العملية التي تصف تشكل البلورات أثناء التبلور، يحدث نمو البلورات في العادة من حيث الترتيب بعد عملية

التنوي، إلا في حال استخدام نواة تبلور للحصول على الشكل المطلوب من البلورات [2].

تعطي عملية نمو البلورات جسم صلب تكون فيه الذرات أو الجزيئات مصطفة بشكل متلاصق، مع وجود مسافات

فراغية ثابتة بين بعضها في البلورات المنتظمة، كما أن حالة المادة البلورية متميزة بوجود خاصية التصلب الهيكلي [2].

2.I الشروط التجريبية الإبتدائية للتطبيق النظري

❖ المحلول في المرحلة الأولى ليس في حالة توازن تيرموديناميكي.

❖ فصل التنوي والنمو في الوقت المناسب.

❖ هذه البلورات تتواجد في وسط متجانسا ومشبعاً.

❖ عدد الجزيئات يجب (يشترط) أن يكون بصفة إحصائية.

تظهر ثلاث معادلات في هذه النظريات والتي تتطلب حلا [1، 2، 3، 5، 7] وهذه المعادلات هي:

• معادلة الحركة وهي تصف نمو وتطور الجزيئات في حجم معين وتعطى بالشكل التالي:

$$\nabla^2 \theta = 0 \quad (1. I)$$

حيث أن θ : تمثل التركيز.

- معادلة الإستمرارية والتي تصف تطور دالة توزيع حجم الجسيمات وتعطى بالشكل التالي:

$$J = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial(f \cdot \dot{R})}{\partial R} \quad (2. I)$$

- معادلة إنحفاظ الكتلة للمحلول وتعطى بالشكل التالي:

$$f_n = \int_0^{\infty} R^n f(R, t) dR \quad (3. I)$$

كل هذه النظريات المهدف منها هو البحث عن:

R : نصف قطر الجسيمات المتشكلة.

$\dot{R} \equiv \frac{dR}{dt}$: من خلال هذا التفاضل نكتشف الشكل أو السلوك المختلف لنمو الجسيمات (يعبر عن سرعة تدفق القطر

خلال الزمن).

R_c : نصف القطر الحرج، ومفهومه يوضح الفصل بين أصغر حجم للجسيمات ($R < R_c$) وأكبر حجم للأنوية

($R > R_c$) التي تشكلت مع مرور الزمن، وتبين أنه عندما يكون $R = R_c$ وجد أن النمو يكون صفراً.

\bar{R} : نصف القطر المتوسط للجسيمات في النظام.

3.I نظريات الإنبات

كل النظريات التالية تعتمد (مبنية) على ثلاث شروط رياضيا وتتمثل في:

1- عند دراسة التنوي يشترط أن تأخذ الأجنة شكل كرة نصف قطرها R .

2- الأجنة تكون في مواضع ثابتة في الفضاء.

3- كل من الجسيمات والمصفوفة (الطوريين) تكون سائل متجانس.

1.3.I نظرية Lifst and Slyozov (LSW) وتعرف بالنظرية الكلاسيكية للنضج

الفكرة الأصلية هي آلية النمو، اعتمدت على الطاقة السطحية والتي اقترحها اوستوالد عام 1901م، ومن المثير للاهتمام أن النظرية الكمية مبنية (مستمدة) على أساس هذه الأفكار والتي ظهرت تقريبا بعد 50 عاما من إكتشاف اوستوالد لهذه الظاهرة.

إفتراض LSW هو عبارة عن تقدم في نظرية نضوج اوستوالد ، تعتمد النظرية LSW على نمو محدود الإنتشار وتعتمد على الإفتراضات الأساسية التالية: [1، 3، 6].

- تعالج هذه النظرية جسيمات كروية في وسط مشبع.
- الجسيمات تنمو أو تتقلص وهذا يعتمد على التركيز النهائي للمحلول (للطور، للخليط).
- الكتلة الكلية للمذاب (المنحل) محفوظة.
- توزيع حجم طور النمو يفترض على أنه كروي فقط وذلك من خلال دالة مستمرة تصلح لعدد كافي (أكبر) من الجسيمات في النظام لتبرير استمرارية هذا الوصف.
- العمليات مثل التشكل والتجمع التي تؤدي إلى تشكل جسيمات جديدة لا تكاد تذكر (تكون مهملة).

2.3.I نظرية (MLSW) 1972م

MLSW ظهرت لأول مرة أن نظرية LSW تتوافق إلى حد $Q \rightarrow 0$ واقترح تعديل LSW من خلال أنه في هذه الحالة $Q \neq 0$ وتطورت هذه النظرية ليشمل تأثيرها على حركية الأنوية التي يسيطر عليها انتشار الجزيئات، وقام بتعديل المعادلة الحركية، حيث أن Q تمثل الخطأ النسبي للحجم [3].

- قيمة جيبس - طومسون لتركيز الجسيمات على سطح المذاب تستخدم كما هو الحال في نظرية LSW.
- ولكن لم يتم تحديد متوسط تركيز المذاب في المصفوفة في اللانهاية.
- تنبأت بأن متوسط نصف قطر الجسيمات ينبغي أن يزيد مع مرور الزمن.

3.3.I نظرية Brailsford and Wynblatt (BW) 1979م

- Brailsford and Wynblatt افترض أن معدل نمو الجسيمات في الطور هو عبارة عن دالة توزيع الجسيمات عبر كامل الحجم.

- معدل النمو كان أقل حساسية لجزء من الحجم في نظرية MLSW وأكثر حساسية من نظرية LSEM.

- بسبب التناقض بين نظرية MLSW وتجارب Brailsford and Wynblatt لذلك تم إعادة التحقق في حجم

الحساسية لحشونة الجسيمات، في هذا التحقيق تم تقسيم المشكل إلى قسمين: [1، 3]

- تحديد معدل نمو الجسيمات وأن هذه الجسيمات لها نفس الطبيعة العشوائية وتختلف في أحجامها.
 - وحل معادلة الاستمرارية لتوزيع حجم من الجسيمات ولكنها تتجاهل إمكانية إلتحام الجزيئات الكبيرة.
- في نظرية BW يتم تحديد معدل النمو وسط استمرار وجود معدل فقدان متجانس ومعدل إنتاج متجانس من ذرات المذاب، حيث تعطى المعادلة الحركية في شكل نظرية LSW.

4.3.I نظرية (LSEM) 1980م

- الفكرة المركزية لنظرية LSEM هو أن الإلتحام بين الجسيمات يكون متزايد.

- أثناء تخشين كمية كبيرة من الجسيمات فنحن نتكلم عن الطور الثاني (المرحلة الثانية للتفاعل).

- الجسيمات المتزايدة قد تؤدي سطوحها معا إلى الإلتحام وينتج عنه سيطرة الجسيمات الكبيرة على الجسيمات الأصغر.

- هذا التلاحم بين الجزيئات يزيد من معدل النمو إلى حد صغير ويوسع توزيع حجم الجسيمات.

- وتتوقع النظرية أيضا أن توزيع حجم الجسيمات يكون أكثر توازنا وأوسع مقارنة مع توقع LSW من الناحية

النظرية [1، 3].

5.3.I نظرية Tsumuraya and Miyata (TM) 1983م

- Tsumuraya and Miyata وضعت ستة نماذج لحالة استقرار خشونة الجسيمات وذلك من أجل شرح أشكال التوزيع التي تم الحصول عليها تجريبياً، حجم الجسيمات يمثل من خلال رسوم بيانية.
- يتم تطوير نماذج عملية التخشين والتي يسيطر عليها حجم الانتشار هذا الأخير أدى إلى تخفيض مساحة السطح التي بين الحزيمات و المصفوفة.
- في معالجة TM يتم التعامل مع تركيز التدرج حول الجسيمات الفردية اعتماداً على أنواع التوزيع المكاني للحزيمات في المواد الصلبة.
- معدل النمو يمكن أن يعطي متوسط الجسيمات [1، 3].

6.3.I نظرية Marqusee and Ross (MR) 1984م

- والغرض من هذا العمل هو توسيع نطاق نظرية نضوج اوستوالد إلى أن معادلة الإستمرارية تكون غير صفرية عن غيرها من النظريات الحديثة.
- وتبين أن دالة التوزيع تعتبر فريدة من نوعها ولها شكل مستقل عن الشروط الأولية ولكن تعتمد على حجم التوازن النهائي.
- عموماً هي توسع دالة التوزيع الأمر الذي يؤدي إلى مزيد من معدلات التخشين السريع.
- يتم احتساب معدل الجسيمات تحت افتراض أنها تنتشر محدودة وثابتة في حدود الصفر.
- المنافسة بين الجسيمات يمكن تجاهلها.
- تقوم بالنظر إلى جسيم واحد فقط ومنه يتم الحصول على معدل النمو [1، 3].

7.3.I نظرية Tokuyama and Kawasaki (TK) 1984م

- TK وضعوا نظرية إحصائية ميكانيكية جديدة والتي يسيطر عليها انتشار جسيمات النضج وذلك من أجل إيجاد نظام المعادلات الحركية في توزيعات حجم غير صفرية خلال المرحلة (الطور) الثاني لتشكيل الجسيمات.

- من خلال الباحثين السابقين وبإستثناء النظريات MR و TK تمت دراسة التصادم اللين بين الجسيمات.
- تتبع عملية لينة للتصادم من خلال التفاعلات بين الجسيمات والتي هي قادرة على الحركة ولكن غير مرتبطة.
- تنشأ هذه الإرتباطات من خلال الفترة الزمنية الطويلة للآثار التراكمية لتفاعلات الجسيمات من خلال مجال الإنتشار.

- إعتبروا النظام التقليدي ثلاثي الأبعاد وهو من مكونين محلول التشبع وكروية الجسيمات ذات المواقع الثابتة وذلك خلال المرحلة (الطور) الثانية [1، 3].

8.3.I نظرية (GV) Voorhees and Glicksman 1984م

- GV وضعوا نظرية تصف النمو المتزامن مع إنكماش الطور والتي فرقت بشكل عشوائي في المصفوفة.
- تنص هذه النظرية على وصف التفاعلات الإنتشارية للجسيمات والتي تحدث أثناء الإنماء.
- هذه النظرية تسمح بحساب معدلات التنوي لأعداد كبيرة من الجسيمات.
- من الممكن تحديد تأثير تفاعلات الإنتشار بين الجزئيات على السلوك الجماعي لنزوح الجسيمات في النظام.
- هذه النظرية تنطوي على مشكلة الإنتشار متعدد الجزئيات والتي تنبعث وتمتص في زمن واحد من خلال الإنتشار في مجالات المرحلة (الطور) الثاني والتي توزع في المصفوفة [1، 3].

9.3.I نظرية ETK 1986م

- Enomoto وآخرون تحرى تأثير جزء من حجم محدود من الجزئيات المسرعة على أساس إحصائي نظري على نزوح اوستوالد.
- تأخذ هذه النظرية في الإعتبار كل من الفو التنافسي للجسيمات وهو ناتج من إرتباطات إحصائية بين الجسيمات.
- التصادمات اللينة بين الجسيمات تكون له أهمية في نمو الجسيمات وهو كما كان متوقع من طرف TK.

- في هذه النظرية المعادلة التفاضلية من الدرجة الثانية ودالة توزيع الجسيمات واحدة تم الحصول عليها عددياً من استخدام شكل معادلة Fokker-Planck وهي تؤكد على أهمية العملية اللينة للتصادم أثناء النضوج [3].

10.3.I نظرية YEGG 1993م

- Yao وآخرون و ضعو نهج نظري لطريقة اوستوالد للنضوج من خلال جسيمات مسرعة في البعد $d \geq 2$ كما تم إنشاء نظرية متوسط المجال لدمج وفحص (والتحقق) الآثار التنافسية للجسيمات في النظام.

- دالة توزيع الجسيمات تعتمد على الزمن.

- تم حل المعادلات من أجل مجالات متوسطة لا حصر لها في جزء من الحجم، وإعطاء عبارات تحليلية لمعدلات النمو [3].

4.I أوجه التشابه بين نظريات الإنبات

- التوزيعات ثابتة الزمن تصبح أوسع وأكثر توازناً من توزيع LSW، حيث أن حجم الجسيمات أدى إلى زيادة نسبة Q .

- عندما يكون الزمن ثابت فإنه توجد دوال توزيع في Q محدودة في الفترات الزمنية الأطول.

- عندما يكون انخفاض في Q فإن معدل النمو الثابت يرتفع بسرعة بالموازاة مع زيادة بطيئة في Q .

- توقعات GV و MR ل $K(Q)$ تكون متطابقة لغاية $Q \sim 0,1$.

- $B(\rho)$ في GV و MR تتشابه إلى حد بعيد وتتفق مع بيانات المحاكاة المنجزة من طرف GV [1، 2، 3، 4].

حيث أن $B(\rho)$ تمثل دالة التوزيع بدلالة R و $\rho = \frac{R}{R}$

5.I أوجه الاختلاف بين نظريات الإنبات

- نموذج GV يختلف مع نموذج MR في $Q < 10^{-3}$ وذلك عندما تنبأ MR أن $K(Q) - K(0) \sim Q^{\frac{1}{3}}$

$K(Q)$: يمثل معدل التخشين.

- ترعم نظرية TK أن الفرق (الاختلاف) الصغير بين ثوابت المعدل المتوقع من طرف TK و MR والنتائج من دالة MR هو أن $B(\rho)$ لا تخضع لإنحفاظ الكتلة.

- الخلاف في $K(Q)$ بين التنبؤ GV و MR على أن $Q \geq 0,12$ والذي ينشأ من إختيار في الإفتراضات المستخدمة بواسطة MR ، نظرية MR تفترض أنه لا توجد الارتباطات المكانية بين الجسيمات.

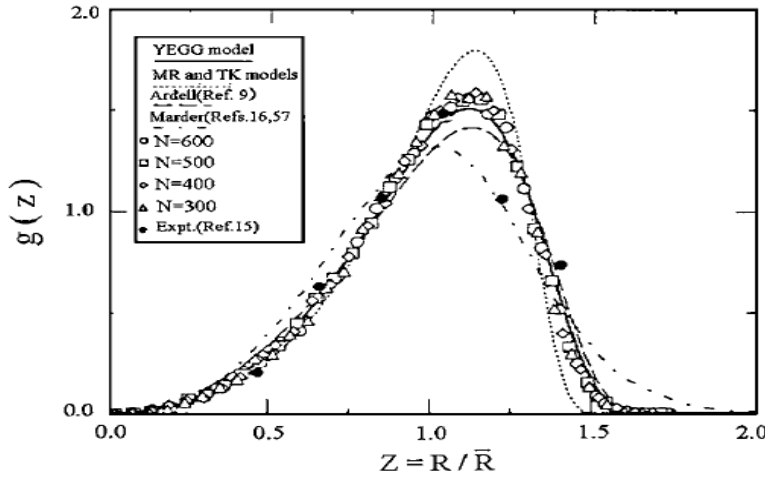
- المحاكاة المنجزة من طرف GV تقر بأن الارتباطات المكانية تحدث لما $Q \sim 0,1$ ، لذلك تمدد نظرية MR فوق $Q \sim 0,1$ وربما ليس له مايرره.

- يتنبأ نموذج TK على وجود تصادمات مرنة في دالة $B(\rho)$ ، وتشير محاكاة GV أيضا على وجود هذه التصادمات والتي تلعب دورا هاما في عملية التخشين، هذه الإصطدامات تم تجاهلها في نموذج MR [1, 2, 3, 4].

6.I مقارنة بين بعض نظريات نضوج اوستوالد

نظرية نضوج اوستوالد تحدد كيفية تغير جسيمات المرحلة (الطور) الثانية مع الزمن

الشكل التالي يوضح مقارنة بين دوال توزيع بعض هذه النظريات



الشكل (2-I): مقارنة بين دوال التوزيع $g(z)$ حيث أن $d = 3$ و $Q = 0,05$ [3].

الخطوط المستقيمة تمثل توقعات كل من MR ، ETK ، $MLSW$ ، $Marder$ و $YEGG$.

• الدوائر الصلبة تمثل نتائج المحاكاة (نتائج تجريبية خلال أزمنة طويلة).

الرموز الأخرى تمثل عدد الجزيئات المختلفة (300 و 400 و 500 و $N \cong 600$) والتي تتوافق مع أزمنة مختلفة.

$f(R,t)$: دالة التوزيع.

$\bar{R}(t)$ متوسط الجسيمات وهي كرة نصف قطرها R .

$N(t)$ العدد الكلي للجسيمات.

✓ النظرية لكلاسيكية LSW قاموا بدراسة المرحلة (الطور) الثانية عندما $Q \rightarrow 0$ في البعد $d=3$ ، وكشف هذا

العمل الهام على حد سواء بقانون قوة النمو والتوسع الديناميكي وهي الآن تعتبر الخصائص المهمة للحركية

(حركية الجسيمات) من الدرجة الأولى.

✓ المرحلة الإنتقالية وهي العمل في زمن سابق على تمديد نظرية LSW إلى عدم صفيرية $Q (Q \neq 0)$ ، وقد حاول

الكثيرون باستخدام كل التحاليل والطرق العددية والجزء الأكبر كانت طرق تحليلية، فقد كانت أعمال كل

من $MLSW$ و TM تضع توسعات غير اضطرابية في Q ، حيث أنها في أعمال MR و ETK تؤخذ عادة من

أجل $Q^{\frac{1}{2}}$ ، وبالإضافة إلى هذا تم تطوير نموذج بواسطة $Marder$ والذي وضع الإرتباطات بين اثنين من الجسيمات

والتي أدرجت لنموذج ثلاثي الأبعاد لنضوج اوستوالد [3].

✓ وهدف نظريات نضوج اوستوالد السابقة هي وصف الأنظمة التي يكون فيها $Q \ll 1$ ، والتي استخدمت نفس

المعادلة المجهرية لوصف معدلات تخشين الجزيئات الفردية ولكنها تختلف في الإجراءات الإحصائية المختلفة،

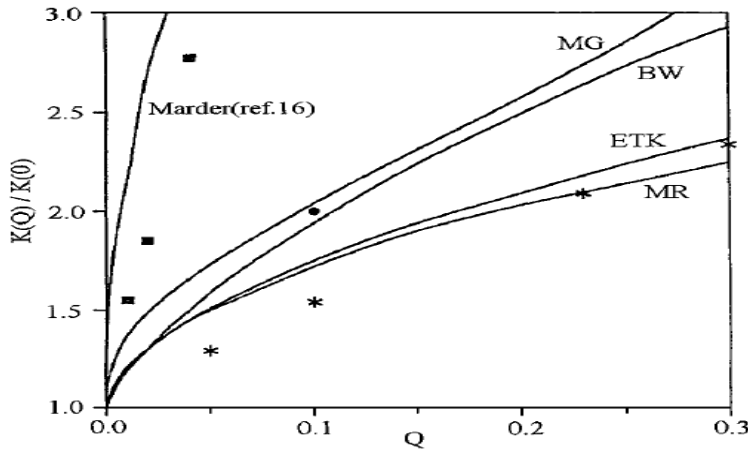
وهي تتميز على النطاق الضيق نظريات كل من MR و BW ، والمحاكاة الحاسوبية المنجزة من طرف GV

هي لا تفسر الارتباطات المكانية بين الجسيمات والتي قد تتطور خلال النضوج بينما نظريات $Marder$ ،

TK و ETK تأخذ بعين الاعتبار التأثيرات المكانية بين الجسيمات، حيث أن هذه الأعمال المتقدمة تغير

فقط صفيرية Q خلال مرحلة التخشين وتحافظ على الأسس الزمنية الموجودة في النظرية الكلاسيكية LSW .

[1, 2, 3, 5].



الشكل (3-I): مقارنة النسبة $K(Q)/K(0)$ بالنسبة للنماذج

[3].Marder وMR ،BW ،TK ،ETK ،MG

من خلال المحاكاة الحاسوبية ثوابت المعدل من طرف كل من:

.Abinandanan and Johnson: ■

.Beenakker: ●

.Voorhees and Glicksman :*

$K(Q)/K(0)$: تمثل طاقة حركية.

✓ بوصفها دالة من جزء حجم من مرحلة التحشين بإستخدام بيانات مأخوذة من أعمال مختلفة (الشكل 3-

I) بإستثناء نظرية Marder، جميع النظريات المذكورة أعلاه تنبأت بزيادة صغيرة نسبياً في نسبة الثابت

$K(Q)/K(0)$ خلال مرحلة التحشين، جميع النظريات تتوقع أن نسبة الثابت تختلف من أجل $Q^{1/2}$ ،

بالإضافة إلى هذا كل النظريات تتوقع أن تحجيم الجسيمات مستقل عن الزمن وتوزيعات نصف قطرها

تصبح أوسع وأكثر توازناً من تلك التي تنبأ بها LSW بإعتبارها جزء من حجم يثليد [3].

✓ نماذج (MR)، Voorhees and Glicksman (GV)، Brailsford and Wynblatt (BW) و

Marqusee and Roos و Tokuyama and Kawasaki (TK) كانت أكثر واقعية لعملية

التخشين في نسب محدودة الحجم [1].

✓ كل هذه النماذج تؤدي إلى قانون النمو التالي [3]:

$$\bar{R}(t) = [\bar{R}^3(0) + \dot{K}(Q)t]^{\frac{1}{3}} \quad (4.1)$$

حيث تكون هناك زيادة في معدل التخشين $K(Q)$ وهو دالة لـ Q ، ودالة توزيع حجم الجسيمات تعطى بـ

$$\frac{f(R, t)\alpha g(z, t)}{\bar{R}^{d+1}} \quad (5.1)$$

حيث: $Z \equiv R/\bar{R}$ ، α : يعبر عن التناسب و d : تمثل أن العملية تتم في ثلاثة أبعاد (أو نقول تكون ثلاثية الأبعاد).

✓ النظريات تنبأت توسع $g(z, t)$ ، نظريات الإضطراب لا يمكن أن تتجاوز (\sqrt{Q}) ولا يتم تطبيقها على

الأنظمة ثنائية الأبعاد، ونهجها تقريبي وغير مضبوط (نتائجها تقريبية) في كثير من الحالات ولما $d = 3$

النظريات أعطت نتائج مختلفة [3، 6].

✓ الإجراءات المستخدمة من طرف (BW)، (GV)، (TK) و (MR) هدفها هو تحديد متوسط نصف

القطر إحصائياً وتحديد معدل النمو حيث بلغ متوسط نصف القطر إحصائياً قوة المصدر/البالوعة

$B(R) = R^2 \dot{R}$ (Source/Sink Strengths) من الجسيمات المعينة في Q محددة بإستخدام المعادلات

$$(6.1) \text{ و } (9.1) [1, 5].$$

إن مجال الإنتشار داخل المصفوفة يخضع إلى:

$$\Delta^2 = 4\pi \sum_{i=1}^N B_i \delta(r - r_i) \quad (6.1)$$

حيث: B_i مجهولة

$\delta(r - r_i)$ دالة ديراك

حل المعادلة (6.I) هو

$$\theta = \theta_m - \sum B_i (r - r_i) \quad (7.I)$$

حيث: r يحدد موقع النقطة المعنية.

r_i موقع الجسيم الذي يقع في المركز.

θ_m و B_i ثوابت غير معدة ويتم تحديدها كما هو الحال في نظرية LSW.

مجموعة الشروط الحدودية أو التجريبية هي:

$$B_j = \theta_m R_j - 1 + R_j \sum_{i=1, i \neq j}^N B_i / R_{ij} \quad (8.I)$$

$$\theta_m = \theta_0 - \alpha \sum_{i=1}^N R_i^3 \quad (9.I)$$

باستخدام قانون غوص حيث: $R_{ij} \equiv |r_j - r_i|$

والمعادلة (6.I) يمكن أن تظهر أن $B_i = R_i^2 R_j$

و باستخدام هذه النتيجة يمكن إعادة صياغة المعادلة (9.I) لما $t \rightarrow \infty$ و $\theta_m \rightarrow 0$:

$$\sum_{i=1}^N B_i = 0 \quad (10.I)$$

حيث أن θ_m تمثل نسبة التغير في درجة الحرارة.

الفصل الثاني
دراسة حالة ZnO

مقدمة

في هذا الفصل سنتطرق إلى أهمية الجسيمات النانوية و التي تكتسب أهمية علمية كبيرة حيث أنها تقع بين التركيب الحجمي الكبير للمادة وبين التركيب الذري والجزيئي، ومن الخصائص المهمة وغير المتوقعة للجسيمات النانوية هو أن الخصائص السطحية للجسيمات تتغلب على الخصائص الحجمية للمادة لذا جلبت هذه الجسيمات إهتمام الباحثين وتعددت دراستها.

ثم نقدم أهم الخصائص الكيميائية والفيزيائية لمركب أكسيد الزنك في الحجم العادي وفي الحجم النانوي وإستعمالاته المختلفة سواء على شكل أفلام (طبقات رقيقة) أو مساحيق، وإخترانا طريقة تحضيره على شكل مسحوق من خلال عملية الصول جال والتي أخذناها من دراسة سابقة كنقطة إنطلاق لبداية دراستنا.

1.II المواد النانوية

النانو هي كلمة مشتقة من اللغة اليونانية القديمة وتعني القزم وهو جزء من المليار من المتر، تستخدم هذه الوحدة للتعبير عن أبعاد أقطار المواد المركبة والجسيمات المجهرية مثل البكتريا والفيروسات [16، 17].

1.1.II تعريف المواد النانوية

يمكننا تعريف المواد النانوية بأنها تلك المواد المتقدمة التي يمكن إنتاجها بحيث تتراوح مقاييس أبعاد حبيباتها الداخلية بين 1 و100 نانومتر [13]. يؤدي صغر أحجام ومقاييس تلك المواد إلى أن تسلك سلوكا مغايرا للمواد التقليدية الكبيرة الحجم التي تزيد أبعادها على 100 نانومتر، حيث تتوافر بها صفات و خصائص شديدة التميز لايمكن أن تتواجد في المواد التقليدية [14].

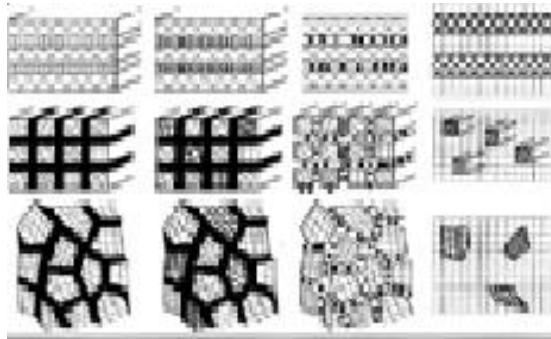
2.1.II تصنيف المواد النانوية

تصنف المواد النانومترية إلى ثلاث أقسام كالتالي :

أ) **المواد النانومترية الأحادية البعد** : هي جميع المواد التي يقل أحد أبعادها عن 100 نانومتر. من أمثلة هذه المواد الرقائق أو الأغشية و الأفلام رقيقة السمك [20].

ب) **المواد النانومترية ثنائية الأبعاد** : يشترط في مجموعة هذه الفئة أن يقل مقياس بعدين من أبعادها عن 100 نانومتر وتعد الأنابيب أو الإسطوانات النانوية (Nanotubes) ومنها أنابيب الكربون النانوية والألياف النانوية وكذلك الأسلاك النانوية (Nanowires) نماذج مهمة لتلك الفئة من المواد [13]، [17].

ج) **المواد النانومترية ثلاثية الأبعاد** : تفضل في الكريات نانوية الأبعاد مثل الحبيبات النانوية وكذلك مساحيق الفلزات والمواد السيراميكية فائقة النعومة، هذه الفئة من المواد التكنولوجية نعتت بأنها ثلاثية نظرا إلى مقياس أبعادها على المحاور الثلاثة X،Y،Z وتقل عن 100 نانومتر [13].



الشكل (II-1): رسم توضيحي لأنواع المواد النانوية [19].

3.1.II تصنيع المواد النانوية

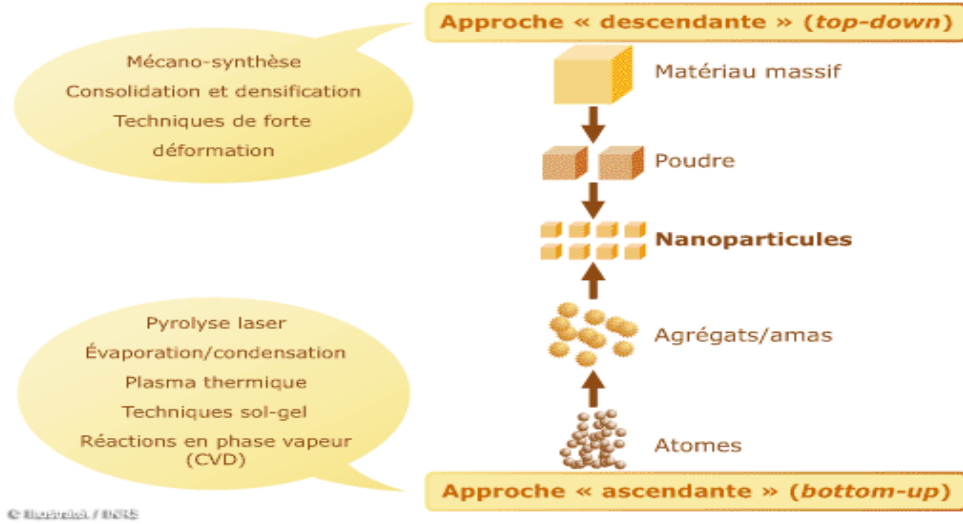
يمكن تحضير المادة بحجم النانو من خلال أحد المسارين التاليين: [19 ، 20].

أ) المسار الأول (Top – down)

يكون من الأعلى إلى الأسفل حيث نبدأ بحجم محسوس من المادة محل الدراسة تصغر شيئا فشيئا حتى الوصول إلى المقياس النانوي، أصغر حجم أمكن الوصول إليه في حدود 100 نانومتر (mn) [16].

ب) المسار الثاني (mottop-pu)

يكون من الأسفل إلى الأعلى وغالبا ما تكون طرق كيميائية ونبدأ بجزيئات منفردة كأصغر وحدة ثم تجمع إلى بعضها شيئا فشيئا في تركيب أكبر ومن خلال هذا المسار قد يصل حجم النواتج في الصغر إلى نانومتر واحد [16].



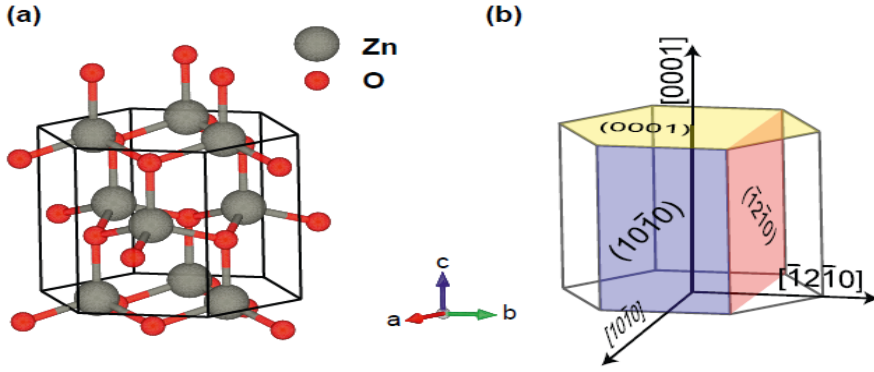
الشكل (2-II) : وصف طرق تحضير المواد النانوية [11].

2.II أوكسيد الزنك

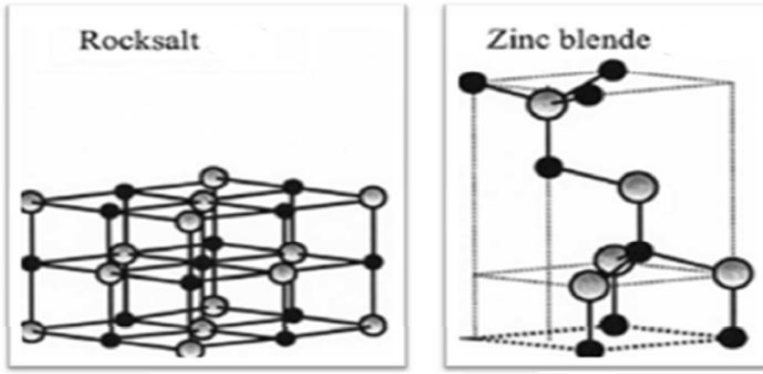
أوكسيد الزنك النقي هو أحد مركبات الزنك الكيميائية و هو مادة شبه موصلة رمزه الكيميائي (ZnO). يتبلور أوكسيد الزنك في البنية السداسية المتراسة و هي الأكثر استقرارا و هي بنية (Wurtzite). كما يمكن أن يتواجد بشكل ركائز الزنك (Zinc-blend) أو أملاح صخرية (Rock salt) [8، 11].

وحدة الخلية البلورية ذات الثوابت $a=3,2499A^0$ و $c=5,2060A^0$ ، حيث الإحداثي u معرف بالعلاقة

$$u = \frac{1}{4} + \frac{a^2}{3c^2} = \frac{3}{8} = 0,375 \text{ (wurtzite)}$$



الشكل (3.II): التركيب البلوري لأوكسيد الزنك سداسي متراس [8].



التركيب البلوري لأوكسيد الزنك ركائز الزنك وملح صخري [21]. الشكل (4.II):

1.2.II خصائص أوكسيد الزنك في الحالة العامة

يتميز مركب أوكسيد الزنك بمجموعة من الخصائص الفيزيائية و الكيميائية [8، 21] أهمها :

1) ينتمي (ZnO) إلى مجموعة الأكاسيد الموصلة الشفافة و التي تمتاز بنفاذية عالية في المنطقة المرئية للطيف

وانعكاسية في المنطقة تحت الحمراء.

2) يمتلك توصيلية كهربائية قيمتها $(22.6 S.Cm^{-1})$ من النوع السالب (n-type)، أوكسيد

الزنك (ZnO) مركب صلب أبيض يصفر عند التسخين بسبب تشوهات الشبكة.

3) مادة غير سامة بعكس مركبات الكاديوم.

4) لا يذوب في الماء والكحول بل يذوب في حامض الخليك والحوامض المعدنية.

2.2.II خصائص أكسيد الزنك في الحالة النانوية

يعتبر أكسيد الزنك العائلة الغنية لكل المواد النانوية، فهو يتواجد في تراكيب مختلفة الأشكال النانو مترية. حيث يمكنه اكتساب أو تحسين خصائص فيزيائية و كيميائية جديدة، [8، 9، 14] أهمها:

(1) الخصائص الكهروضغطية (Piezoelectric Properties): ذلك من خلال الاستقطاب التلقائي على طول المحور C.

(2) الخصائص الكهربائية: تصبح الخصائص الكهربائية لـ ZnO ذات أهمية عندما يكون في الحجم النانوي و خاصة في مجال تنمية محسسات photosensitive فوق البنفسجية ، أو بعث ليزر في فوق البنفسجي.

(3) الخصائص البصرية: يمتاز بخواص بصرية مهمة و ذلك عندما يأخذ شكل البلورات السائلة.

3.2.II تطبيقات أكسيد الزنك

يستعمل أكسيد الزنك في مجالات صناعية متعددة [8، 9، 21، 22] ، نذكر منها مايلي :

(1) في صناعة المطاط بإعتباره المستهلك الأكبر لأوكسيد الزنك حيث يقدر بـ 57% من الانتاج، كما يستعمل في صناعة الطلاء، لإحتفاظه بللون و متانة أعظم و حماية ضد الأشعة فوق البنفسجية بسبب قدرته على امتصاص هذا الإشعاع.

(2) أيضا يدخل ضمن الصناعة الخزفية و صناعة الزجاج حيث يسمح بنحو واسع في حماية الأجهزة الإلكترونية وخصوصا في المحطات الكهربائية الفولطية العالية.

(3) يضاف أكسيد الزنك إلى المنتجات الغذائية كمصدر من الزنك الذي يعتبر من المواد الغذائية الضرورية كما أنها تساعد في أداء مختلف الأنشطة الفسيولوجية مثل النمو.

- 4) أوكسيد الزنك يحتل مكان مهم في صناعة الإلكترونيات بسبب الخصائص الكهروضغطية، أفلام ZnO يمكن أن تكون مستعملة كمحسسات ميكانيكية، أو في أدوات الإلكترونيات مثل المعدلات، مرشحات للإتصالات الإذاعية ومعالجة الصور.
- 5) طبقات أوكسيد الزنك الرقيقة يمكن أيضا أن تستعمل كمحسسات كيميائية حساسة جدا في كاشفات الغاز الطبقات الرقيقة لـ ZnO المطعمة بالألومنيوم لديه حساسية جدو عالية وانتقالية ممتازة للغاز الأميني النوع dimethylamine و triethylamine.
- 6) يستعمل لأقطاب شفافة للصلمامات الثنائية الليزرية، الترانزستورات و في الخلايا الشمسية الحرارية، يستخدم كعامل مساعد بصري ذي فعالية كيميائية عالية، خطوط المايكرويف، الأقطاب الكهربائية الشفافة في لوحات العرض المستوية (البلورة السائلة، (LCD) شاشات البلازما، التآلق الكهربائي).
- 7) يستعمل أوكسيد الزنك في نطاق واسع في الاصبغة المتطايرة خاصة في مجال الخزفيات.
- 8) يستخدم سائلا أو كريم للتحميل، بالإضافة إلى استعماله مرهما طبيا في تعجيل إلتئام الجروح.

4.2.II طرق وتقنيات تحضير ZnO

هناك عدة طرق لإنتاج بلورات ZnO من بينها الترسيب الكيميائي للطور البخاري (CVD) والترسيب الفيزيائي للطور البخاري (PVD)، مؤخرا طورت طريقة الصول جال، وهي طريقة كهروكيميائية، الهدف منها تلبية مطالب البحث العلمي والتنمية الصناعة [21،22].

البنية النانوية لـ ZnO يختلف الأشكال النانومترية مثيرة جدا لأن حجم المواد النانوية لا تسمح لنا فقط بتصغير المقياس، بل الحصول كذلك على الخصائص المختلفة و المرغوب فيها. من بين الطرق العديدة لتحضير المسحوق النانوي لـ ZnO نقى، اخترنا في هذه الدراسة طريقة المحلول الهلامي، التي سنقوم بشرحها فيما يلي:

3.II طريقة المحلول الهلامي

المحلول الهلامي "Solution gelification": تعني محلول في الحالة السائلة يشمل خليط صمغي وصغير، هذا

التفرق المستقر للجزيئات الصمغية في سائل يدعى أرضية "ground" [11].

الجال (الهلام): يشمل شبكة الأوكسيد والتي تضمن تماسكها بالروابط الكيميائية المادة الميكانيكية التي تعطيها ميزة

التصلب، لكي يتم تحول الأرضية "ground" إلى "هلام" يتطلب مدة معينة من الزمن تدعى زمن التبلور

(gelation، تكثيف أو نقطة التهلم) [11].

إن عملية المحلول الهلامي يتم من خلالها تحضير المواد، سيراميك ومركبات عضوية معدنية هجينة وذلك من خلال

الجزيئات المتشكلة في المحلول، طبقات رقيقة تشكل بتكديس (ترسيب) جزيئات أكاسيد النانو المعدنية، هذه الطريقة

تتم في درجات حرارة منخفضة جدا على عكس الطرق التقليدية في التحضير [17].

هذه الطريقة يمكن أن تستعمل في الحقول المختلفة مثل: تطوير المواد، مبدأ المحلول الهلامي مستند على تعاقب

تفاعلات تكثيف في درجة حرارة قرب درجة حرارة الغرفة لتهيئة شبكات الأوكسيد كما يمكن أن تؤدي درجة الحرارة

دور آخر وهو المعالجة [18].

1.3.II تحضير أوكسيد الزنك بطريقة المحلول الهلامي

لتصنيع مساحيق أوكسيد الزنك النقي بطريقة المحلول الهلامي يجب أولاً تحضير المواد التالية :

1 - خلات الزنك الرطب (Acétate de zinc hydraté) تحلل الألكوكسيد يؤدي إلى جزيئات أوكسيد

الزنك.



الشكل (II-5): خلات الزنك [10].

2- حامض الستريك مونوهيدرات (Acide citrique monohydrate) بمثابة التلبد للحفاظ على الجزيئات في شكل معلق.

3- الإثيلين غليكول (Ethylène glycol) يستخدم كمذيب ومساعد في عملية البلورة.

II.3.2 الظروف التجريبية

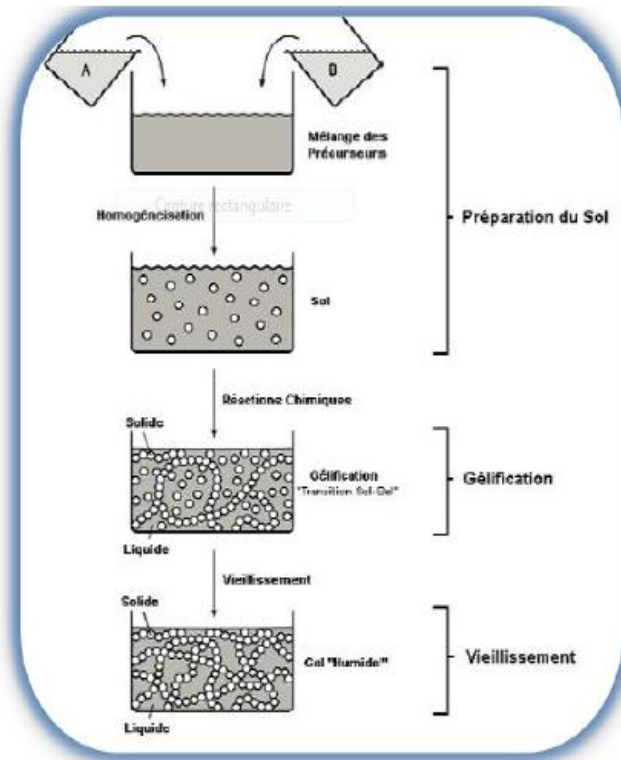
يتطلب إعداد مساحيق على مقياس النانو السيطرة على الظروف التجريبية حتى تتمكن من الإعداد الأمثل، البارامترات التجريبية (الضوابط الهامة) هي [10]:

- تركيز السلائف الكيميائية، - درجة حرارة الحمام، - مدة تشكل الهلام، - درجة حرارة التكلس،
- مدة التكلس.

II.3.3 الخطوات التجريبية

تلخص مراحل التجربة في الخطوات الموضحة في الشكل (II-6)، و من خلال الجدول (II-1) نوضح

الشروط التجريبية المأخوذة بعين الاعتبار خلال التجربة لدراسة سابقة [10].



الشكل (II-6): مراحل تشكل المادة الهلامية [10].

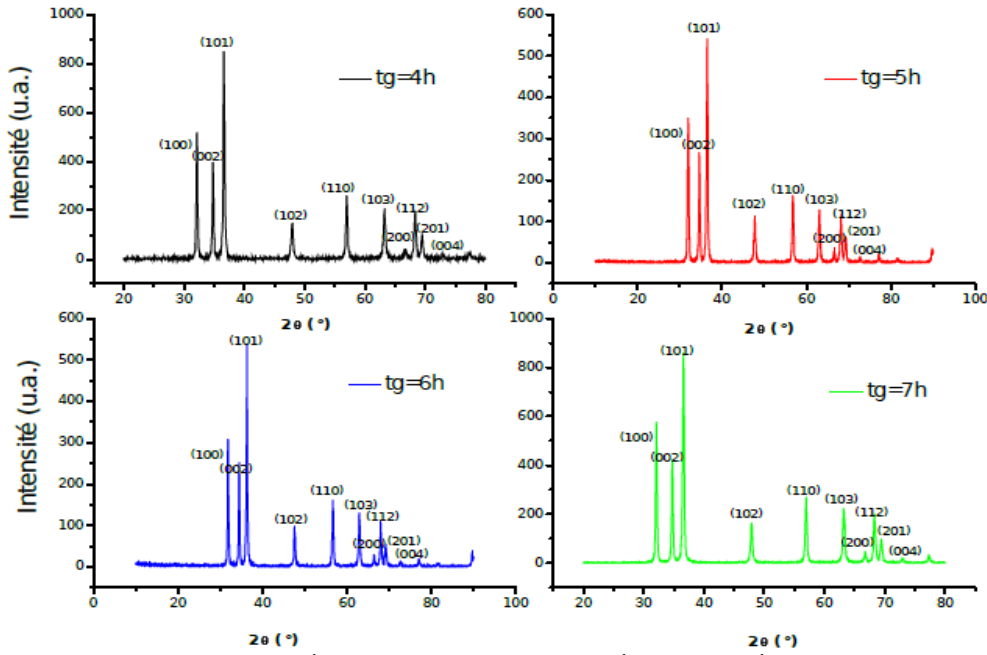
الجدول (II-1): شرح الشروط التجريبية لتحضير مساحيق ZnO [10].

التركيز C_1	التركيز C_2	نسبة التراكيز	زمن التهلم (التبلور)	درجة حرارة التهلم	درجة التكلس T_c
0,15	2,5	0,06	4h	130 °C	500 °C
0,15	2,5	0,06	5h	130 °C	500 °C
0,15	2,5	0,06	6h	130 °C	500 °C
0,15	2,5	0,06	7h	130 °C	500 °C

4.3.II النتائج التجريبية

من خلال التجربة أمكن تحضير أربع عينات و التي عولجت بواسطة الأشعة السينية لتحديد البنية باستعمال

قانون براغ و حجم الحبيبات من خلال علاقة شرر. الأطياف الموافقة للعينات الأربعة موضحة في الشكل التالي :



الشكل (II-7): تطور إنعراج الأشعة السينية لأطياف المسحوق النانوي النقي لأوكسيد الزنك خلال زمن التهلّم (التبلور)[10].

أ) تحديد ثوابت الشبكة

بموجب شرط براغ يحدث الانعراج (Bragg Condition):

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

حيث:

d_{hkl} : يمثل المسافة بين المستويات البلورية.

λ : طول موجة الشعاع الساقط.

θ : زاوية سقوط الأشعة، و n عدد صحيح يمثل رتبة الإنعكاس.

و تحدد المسافة بين المستويات البلورية وثوابت الشبكة

باستعمال القانون

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

هذه المعادلة تسمح لنا بحساب ثوابت الشبكة a ، b و c التجريبية ومقارنتها بالقيم النظرية التي أدرجت في قاعدة البيانات ASTM.

ب) تحديد حجم الحبيبات

منتصف ارتفاع القمم إلى العرض في الطيف يستعمل لحساب ϕ حجم الحبيبات من خلال صيغة (قانون شيرر)
Using Scherrer: [13 ، 22].

$$\phi = \frac{k\lambda(\text{nm})}{\delta(\text{rd}) \cos \theta} \quad (3. II)$$

حيث:

ϕ : حجم الحبيبات.

λ : طول موجة الأشعة السينية المستعملة.

k : ثابت بدون أبعاد ويسمى ثابت شيرر.

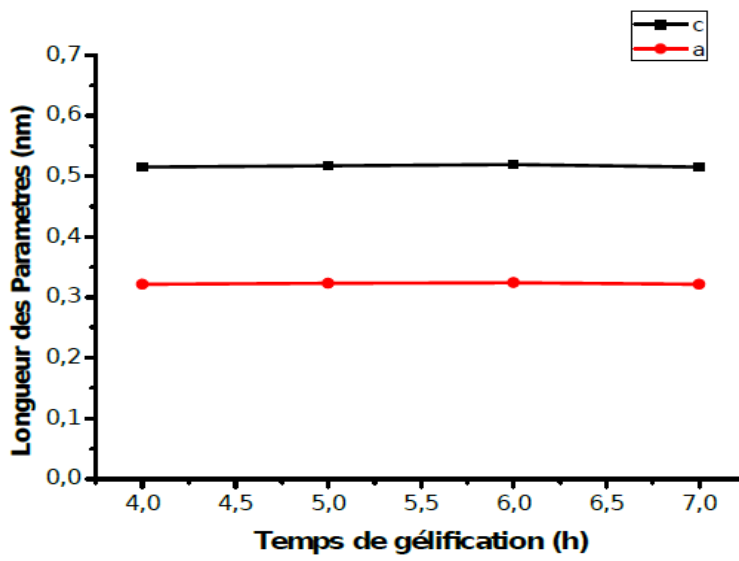
δ : عرض منتصف الإرتفاع لقمم الانعراج.

θ : زاوية إنعراج براغ لكل قمة إنعراج.

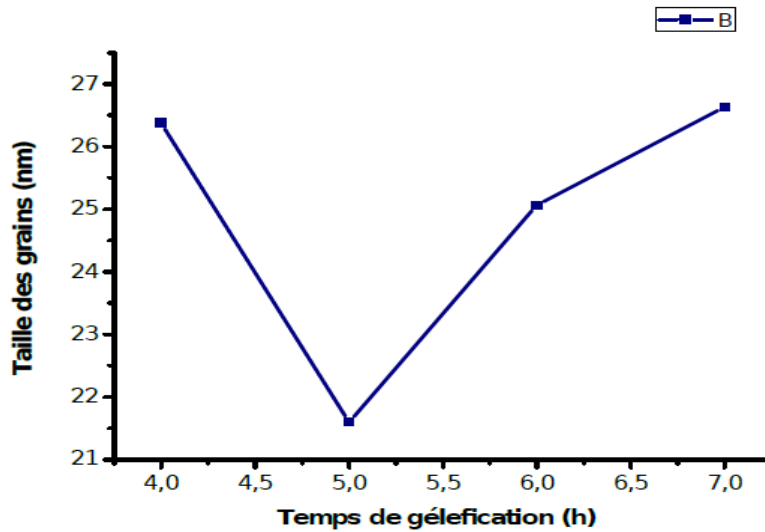
نلخص النتائج في الجدول الموالي بالإضافة إلى الرسوم البيانية المحصل عليها خلال كل أزمدة التجربة.

الجدول (2-II): تأثير زمن التهلّم (التبلور) على ثوابت البنية [10].

t_g (h)	حجم الحبيبات (nm^3)	a(nm)	C(nm)
4	26,38	0,32110	0,51483
5	21,598	0,32266	0,51714
6	25,063	0,32404	0,51914
7	26,635	0,32129	0,51526



الشكل (8-II): تأثير الإختلاف في زمن التهلّم (التبلور) على ثوابت الشبكة t_g و C و a [10].



الشكل (9-II): تأثير إختلاف زمن التهلّم (التبلور) على حجم الحبيبات [10].

5.3.II مزايا وعيوب طريقة المحلول الهلامي

أ) من مزايا المحلول الهلامي

- تكاليف الطاقة منخفضة: المواد الهلامية الجافة يمكن أن تتكلس في درجة حرارة أقل من تلك المستخدمة في صناعة المواد الأولية (الخام) التقليدية.
- الزوجة تسمح للمواد الهلامية بإعداد المواد مباشرة في أشكال مختلفة، طبقات رقيقة، ألياف، مساحيق دقيقة.
- نقاوة وتجانس أفضل للمادة.
- ترسيب طبقات رقيقة على كلا الجانبين الدعم في عملية واحدة، ترسيب متعدد المكونات يحقق في عملية واحدة.

ب) بعض عيوب المحلول الهلامي

- كلفة سلائف الألكوكسيد العالية.
- العملية دقيقة وتستغرق وقتاً طويلاً.
- التعامل مع كمية كبيرة من المذيبات.
- العيب الرئيسي هو انخفاض سماكة الطبقة لذا أولاً يجب أداء متعدد الخطوات ترسيب وتخفيف للحصول على سمك عدة مئات من النانومتر.

الفصل الثالث
النمذجة، النتائج
والمناقشة

مقدمة

في هذا الفصل نحاول إيجاد تقريب لدالة $f(R,t)$ والتي تعبر عن توزيع الحبيبات ذات نصف القطر R خلال زمن t ، وبما أن النموذج المقترح يجب أن يكون قريب مع الواقع التجريبي، حاولنا توظيف النتائج المتحصل عليها في الفصل السابق (نتائج تجربة المحلول الهلامي لأوكسيد الزنك)، بعد إجراء الحسابات اللازمة وبالإضافة إلى بعض الإعتبارات التي حاولنا القيام بها من أجل تقريب الحل إلى دالة توزيع مناسبة للحل النظري لنظرية اوستوالد للإنبات وذلك بهدف المقارنة بين النتائج المحصل عليها تجريبيا مع النظرية أي أننا نستعرض النتائج المتحصل عليها بواسطة استخدام البرمجة الحاسوبية ونناقشها.

1.III القيم الابتدائية المأخوذة من التجربة

أخذت القيم الابتدائية من خلال الحسابات التالية

1.1.III حساب حجم الخلية

نعلم أن حجم الخلية:

$$V_{\text{maille}} = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = a \cdot (b \cdot c \cdot \sin \gamma) \quad (1. III)$$

وبما أن البنية سداسية متراسة فإن:

$$\gamma = 120^0, a = b$$

إذن:

$$\sin \gamma = \sin 120^0 = 0,87$$

2.1.III حساب نصف القطر لكل حبيبة خلال أزمنة تهلم (تبلور) مختلفة

بما أن حجم الحبيبات ϕ على شكل كرة (حسب الفرضية في الفصل الأول) فإن حجم الكرة هو

$$V_{\text{كرة}} = \frac{4}{3} \pi R^3 = \phi \quad (2. III)$$

$$\rightarrow R^3 = \frac{3}{4\pi} \phi$$

$$\rightarrow R = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}\phi} \quad (3. III)$$

حيث أن:

ϕ : حجم الحبيبات.

R : نصف قطر الحبيبات.

3.1.III حساب متوسط أنصاف الأقطار

افتراضنا أن متوسط نصف القطر لا يتغير وذلك باعتبار زمن التجربة صغير جدا مقارنة بالتقريب.

$$\bar{R} = \frac{R_{(4h)} + R_{(5h)} + R_{(6h)} + R_{(7h)}}{4} \quad (4. III)$$

حيث:

\bar{R} : متوسط أنصاف الأقطار.

نتائج الحسابات موضحة في الجدول التالي :

الجدول (1-III): يوضح نتائج الحسابات.

25	25	25	25	درجة حرارة الغرفة ب °C
130	130	130	130	درجة حرارة التهلم ب °C
7	6	5	4	زمن التهلم (التبلور) t_g ب (h)
0,32129	0,32404	0,32266	0,32110	قيمة ثابت الشبكة a ب (nm)
0,51526	0,51914	0,51714	0,51483	قيمة ثابت الشبكة c ب (nm)
26,635	25,063	21,598	26,38	حجم الحبيبات ϕ ب (nm ³)
0,04626	0,04742	0,04683	0,04617	حجم الخلية التجريبية V_{maille} ب (nm ³)
1,85262573	1,81543684	1,72759248	1,8466945	نصف القطر R ب (nm)
0,04783				حجم الخلية النظرية V_{maille} ب (nm ³)
0,96717	0,99142	0,97909	0,9652	النسبة بين حجم الخلية التجريبية و حجم الخلية النظرية
1,810587888				نصف القطر المتوسط \bar{R} ب (nm)

2.III الإعتبارات و الحسابات المستخدمة في النموذج الرياضي

إعتمدنا في وصف النموذج للدالة $f(R, t)$ الإعتبارات والتقريبات التالية :

- المصفوفة هي عبارة عن الخليط (صول جال) ضمن وسط متجانس ومشبع.

- الطور الجديد (الثاني) هو حبيبات ZnO.

- الإعتتماد على نسبة التغير في التركيز ثم التغير في درجة الحرارة كعامل مباشر ووحيد للتبوي.

$$\theta = \frac{C_{\alpha} - C_{\beta}}{C_{\beta}} \quad (5. III)$$

$$= \frac{2,5 - 0,15}{2,5} = \frac{2,35}{2,5} = 0,94$$

حيث :

θ : نسبة التغير في التركيز.

C_{α} : تركيز المحلول المتكون من أسيتات الزنك+إثيلين غليكول.

C_{β} : تركيز المحلول المتكون من حمض الستريك+إثيلين غليكول.

$$\theta_m = \frac{T - T_m}{T_m} \quad (6. III)$$

$$= \frac{130 - 25}{130} = \frac{105}{130} = 0,81$$

حيث :

θ_m : نسبة التغير في درجة الحرارة.

T : درجة حرارة الغرفة.

T_m : درجة حرارة التهلثم (التبلور).

- الحبيبات النانومترية (البليرات) على شكل كرة نصف قطرها R وثابتة في الفضاء.

- التقريب عبارة عن استقطاب لتغير R بدلالة الزمن وفق تقريب كثير حدود من الدرجة الثالثة.

$$R(t) = At^3 + Bt^2 + Ct + D \quad (7. III)$$

حيث أن: $D=9,5446$ و $C=-4,2275$ ، $B=0,74748$ ، $A=-0,042934$

- تقريب الحل من الشكل توزيع غوسي.

$$f(R, 0) = AR^3 \exp(-\beta R) \quad (8. III)$$

مع إعتبار أن :

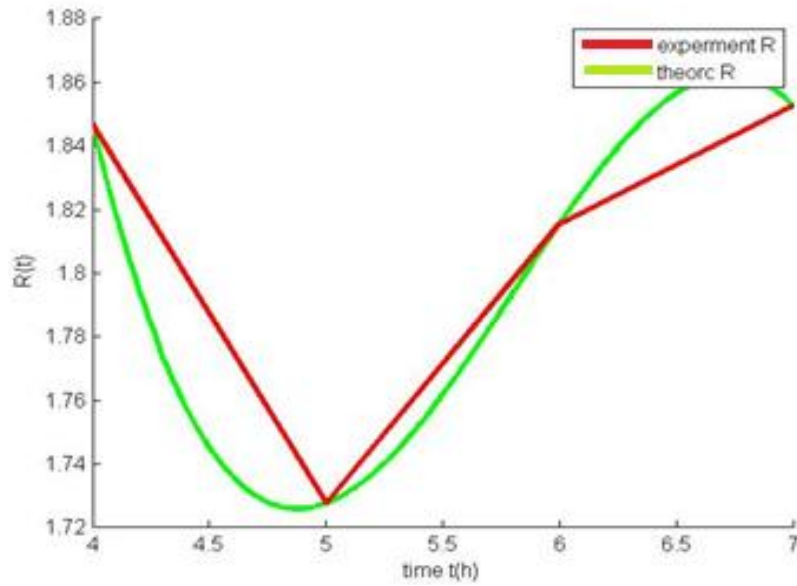
$$A\alpha = \frac{T - T_m}{T_m} = 0,81$$

$$\beta\alpha = \frac{C_\alpha - C_\beta}{C_\beta} = 0,94$$

3.III نتائج البرمجة

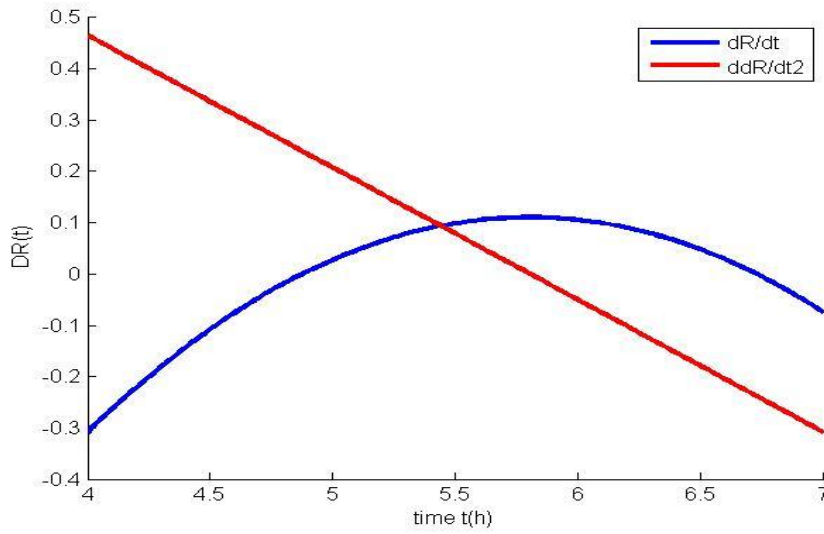
من خلال البرمجة الحاسوبية حصلنا على النتائج التالية والتي تتمثل في المنحنيات الموضحة كمايلي:

- المعطيات التجريبية مع التقريب للدالة $R(t)$ على شكل كثير حدود من الدرجة الثالثة.



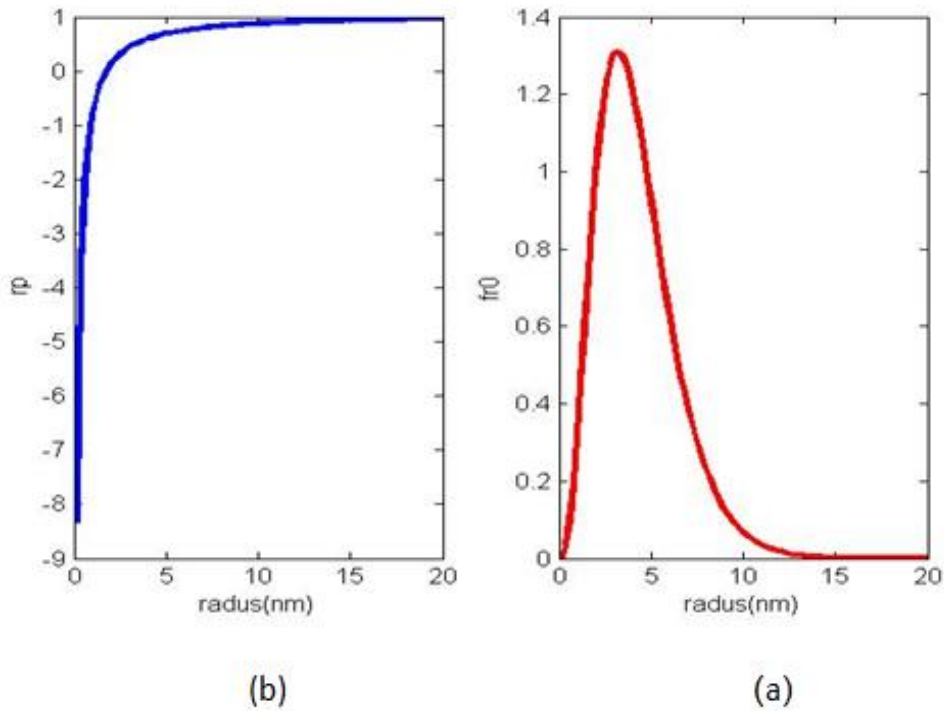
الشكل (III-1): منحنى بياني يمثل تغيرات الدالة $R(t)$ النظرية والتجريبية. بجلالة الزمن.

- تغيرات المشتق الأول والمشتق الثاني للدالة $R(t)$.



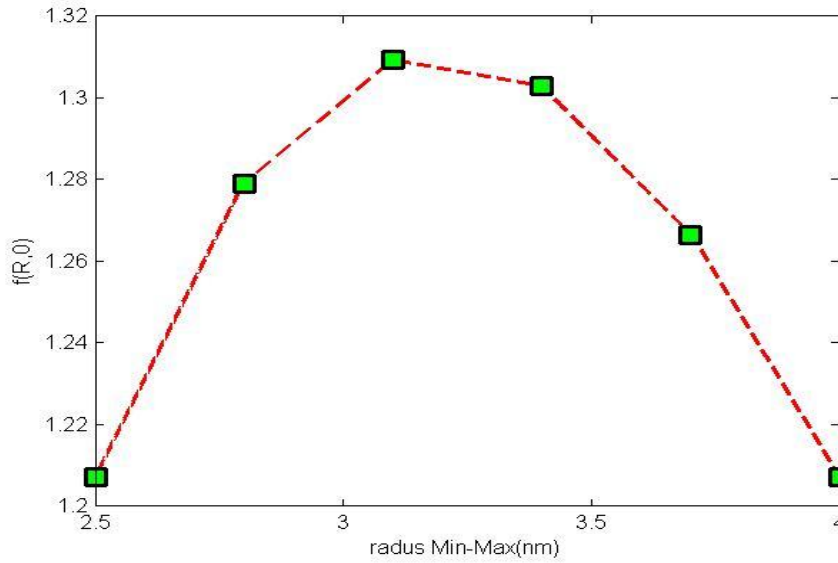
الشكل (III-2): منحنى بياني يمثل تغيرات الدالة $\frac{dR(t)}{dt}$ و الدالة $\frac{d^2R(t)}{d^2t}$ بجلالة الزمن.

- تغيرات دالة التوزيع f والحل النموذجي لها.



الشكل (III-3): منحنى بياني يمثل تغيرات دالة توزيع حجم الحبيبات f والحل النموذجي لها بجلالة نصف القطر R بوحدة النانومتر.

- مجال أعلى قيم لدالة التوزيع بدلالة نصف القطر النظري



الشكل (III-4): منحنى بياني يمثل تغيرات دالة توزيع حجم الحبيبات f في مجال R_{Min} و R_{Max} .

4.III مناقشة المنحنيات

بما أن زمن التجربة قصير جدا مقارنة بالاعتبار النظري، قمنا بحساب نصف القطر المتوسط خلال مدة التجربة كما هو موضح في الجدول (III-1)، ومن جهة أخرى اعتمدنا على التقريب الرياضي لإيجاد \bar{R} المتعلق بأزمة الدالة $R(t)$ ، كما إعتبرنا \bar{R} هي نفسها خلال الأزمنة القريبة (h_4, h_5, h_6 و h_7)، لا تؤثر في دالة التوزيع $f(R, t)$ حيث قمنا بتطبيق الحل النموذجي للدالة f عند قيم ثابتة ل \bar{R} وهو من الشكل الغوسي المعادلة (III-8)، حيث أن دالة التوزيع تأخذ نفس الشكل النظري عموما. من خلال الحلول عند أزمنة قصيرة الشكل (III-3) لوحظ توافق في الشكل العام مع الجانب النظري على الرغم من الإبتعاد في القيم العددية. حيث أجرينا إستقراء إلى غاية 20 h. فوجدنا أن دالة التوزيع تؤول إلى الصفر.

عند حصر القمة القصوى لدالة التوزيع وجدنا القيمة العظمى لأنصاف أقطار الحبيبات $R_{Max} = 4nm$ وهي بعيدة عن القيمة التجريبية و التي تقدر ب : $1,8 nm$ ، أما القيمة الدنيا فهي في حدود $R_{Min} = 2,5 nm$ نظريا و التي تقابل $1,7 nm$ تجريبيا وهي بعيدة كذلك عن القيمة التجريبية، من خلال هذه النتائج نلاحظ أن انحراف قيم الخطأ

بنسبة 0.8 عند القيم الدنيا و 2.2 عند القيم العظمى كما يوضحه الشكل (III-4) ، هذا الانحراف الكبير نوعاً ما سببه الاختزالات و التقريبات التي اعتمدها، حيث لم ندخل بعض التأثيرات على عملية نمو الحبيبات من أهمها التوتر السطحي دراسة معاملات الانتشار و الكمون الكيميائي، من الممكن وجود تأثيرات أخرى إضافية قد تؤدي إلى إحداث تغيرات في دالة التوزيع. و من الأمثلة عن الحلول الأخرى المقترحة الموافقة لتوزيع الجسيمات الحل المولي :

$$\dot{R} = \mu \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{\bar{R}} \right) = - \frac{2CD\gamma V^2}{KT} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{\bar{R}} \right) \quad (9. III)$$

ويأخذ

$$\mu = - \frac{2CD\gamma V^2}{KT}$$

حيث أن:

C: التركيز.

D: معامل الإنتشار.

γ : التوتر السطحي.

V: الحجم الحبيبي.

T: درجة الحرارة بوحدة الكالفن.

K: ثابت بولتزمان.

يمكننا ملاحظة الارتباط الصريح لنصف قطر الحبيبات بمجموعة كبيرة من المتغيرات كما توضحه

المعادلة (9. III) و التي تعتبر حل نموذجي.

الخلاصة

تمكننا هذه الدراسة من إعطاء فكرة عن آلية تبلور المواد الصلبة على شكل مساحيق ذات أبعاد نانومترية وذلك من خلال المقارنة بين الخواص الفيزيائية، شرح وتفسير ظهور الأجنة وكيفية تبلور المواد عند التحولات الطورية لمادة من الحالة السائلة المتجانسة إلى الحالة الصلبة، إمكانية تقدير والتحكم في خصائص المادة على حساب التحكم في الأبعاد المورفولوجية للمادة.

حيث يعتبر الموضوع خطوة هامة لإيجاد دالة لتوزيع الحبيبات ذات أقطار معروفة R وهي دالة مهمة جدا وخاصة في التطبيقات التي تعتمد على إنتاج أحجام معينة ومحددة، حيث أنه بمعرفة المتغيرات الكافية من بينها الزمن، درجة الحرارة، التركيز... الخ، يمكن التحكم في هندسة ونمو المركبات في الأبعاد النانومترية.

على الرغم من بعد النتائج العددية إلا أننا لاحظنا اقتراب الشكل العام من الحلول النموذجية و التي يمكن مستقبلا إضافتها إلى مدخلات البرنامج مع الأخذ بعين الاعتبار كل المتغيرات اللازمة للحصول على نتائج أكثر دقة، بالموازاة القيام بتجربة الحلول الهلامي و إعادة التحقق من النتائج تدريجيا للتأكد من صحة الافتراضات في كل مرة.

قائمة المراجع

- [1] : "**The Theory of Ostwald Ripening**" P. W. Voorhees ' Journal of STATICAL Physics, Vol.38, Nos. 112, 1985.
- [2] : "**Growth of Nanocrystals in Solution**"(R. Viswanatha and D.D. Sarma)Nanomaterials Chemistry. Edited by C.N.R. Rao, A. Müller, and A.K. Cheetham Copyright © 2007 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN:978-3-527-31664-9.
- [3] : "**Review Progress in Ostwald ripening theories and their applications to nickel-base superalloys Part I:Ostwald ripening theories**" A. BALDAN Department of Metallurgical and Materials Engineering, Mersin University, Ciftlikkoy, Mersin, Turkey 37Journal of Materials Science 37 (2002) 2171 -2202.
- [4] : "**Theory and Simulation of Ostwald ripening**", Jian Huayao, K . R.Elder, Hong Guo, and Martin Grant Gill University, Montréal, Québec, Canada(Received 17 August 1992.
- [5] : "**Ostwald Ripening on Nanoscale**" V.M.Burlakov Department of materials, University of Oxford, Parks Road, Oxford, OX1 3PH, UK and Institute for Spectroscopy Russian Academy of Sciences, Troitsk, Moscow Region, 142190, Russia.
- [6] : "**Effective theories for Ostwald ripening**" Barbara Niethammer January 15, 2008.
- [7] : "**Homoepitaxial Ostwald ripening**" M. Petersen a, b, A. Zangwill a, C. Ratsch b, a School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332, USA, b. Department of Mathematics, UCLA, Los Angeles, CA 90095, USA ; Received 21 January 2003.
- [8] : "**Zinc Oxide Nanostructures and Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition**" Norwegian University of Science and Technology, Mathematics and Electrical Engineering Department of Electronics and Telecommunications.
- [9] : "**Zinc Oxide Nanostructures Synthesized by Oxidization of Zinc.**"A Thesis Submitted in Partial Fulfillment Metallurgical & Materials Engineering By MANISH KUMAR (10604026) and SHAKTI SWARUP SAHU (10604041) 2010.
- [10] : "**Elaboration et Caractérisation des nanopoudres de ZnO par Voie Chimique Sol-gel**" Mémoire de Master Université Med Khider Biskra par:Khaled Zhou

2014.

[11] : "**Caractérisation structurale et optique De nanocristaux de ZnO**" Mémoire de Magister Université Constantine1 Par: Bouabdallah Abdelghani 2013..

[12] : "**Growth mechanism of nanocrystals in solution: ZnO**", Indian Institute of Science, Bangalore-560012, Ranjani Viswanatha, Pralay K. Santra, Chandan Dasgupta, and D.D.Sarma.

[13] : "**Propriétés mécaniques et modélisation multi-échelle de l'effet de taille dans les poly cristaux nanométriques**", THESE Présentée A L'université Paul.

[14] : "**Synthesis of zinc oxide nanoparticles with controlled morphology**", Lingna Wang and Mamoun Muhammed, Royal Institute of Technology, SE-100 44 Stockholm, The Royal Society of Chemistry 1999, J.Mater.Chem, 1999, 9, 2871 – 2878.

[15] : Dutta and H.Hofmann "**Nanomaterials**", Electronic Book.(2005).

[16] : Dutta, I.M.Reaney, P.R.I. Cabarocas and H.Hofmann "**Nanomaterials**" , Nanostructured Mater.6(1995)843.

[17]: "**Introduction aux nano-sciences et nano-technologies**" Gi I les LE MAROIS, - Minéfi DGE - Mars 2004 - (PPT - 639 Ko).

[18] : "**Energetic Nanocomposites with Sol-gel Chemistry : Synthesis, Safety, and Characterization**", A.E.Gash, R.L.Simpson, J.H.Satcher, Jr. 29th International Pyrotechnic, Westminster, CO, July 14-19,2002.

[19] : "**La Nanotechnologie (la nanoscience)**", Pascal Vincent, MCF Université Claude Bernard Lyon1 (2013.2014).

[20] : "**Introduction to Nanomaterial**", H.Hofmann Powder Technology Laborator, IMX, EPFL, Version 1 Sept 2009.

[21]: "**دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni(1-x)ZnxO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري**" رسالة تقدمت بها ردينة صديق عبد الستار الدليمي إلى مجلس كلية العلوم – جامعة ديالى وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء 2013م.

[22]: "**دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $(ZnO:Sn)$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري**" رسالة تقدمت بها نور محمد علي الكرخي إلى مجلس كلية العلوم – جامعة ديالى وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء 2012م.

المخلص : أظهرت البنى النانومترية لأوكسيد الزنك خصائص فيزيائية جديدة ومهمة في التطبيقات العلمية الحديثة، التي يمكن

استغلالها في كثير من المجالات الصناعية، لذلك فإن الدراسة البنيوية والمورفولوجية للمساحيق النانومترية وفهم آلية تشكل الطور الصلب وذلك من خلال معرفة كيفية تكون ونمو الأجنة في المجال النانومتري انطلاقا من المحاليل، اخترنا في عملنا هذا أوكسيد الزنك كحالة للدراسة نظرا للمعطيات والمعلومات التجريبية المتوفرة، ذلك نتيجة التجارب الكثيرة والمختلفة التي أجريت لتحضير هذا المركب، والتي من بينها طريقة المجلول الهلامي، التي حاولنا التفصيل فيها واعتبار النتائج المحصل عليها من خلال هذه الطريقة كنتائج تجريبية لهذه الدراسة، وتهدف هذه الدراسة إلى إيجاد دالة توزيع الجسيمات $f(R, t)$ من خلال مقارنة لنموذج رياضي باستعمال البرمجية الحاسوبية.

الكلمات المفتاحية : نظريات الإنبات، المواد النانومترية، أوكسيد الزنك، طريقة المحلول الهلامي، النمذجة الرياضية.

Abstract: The nanostructures of zinc oxide show a new and important physics properties in modern scientific applications, which can be exploited in many industrial fields. So, the structural and morphological study of powders in nanometer scall and understanding the mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution as the solid phases is typically fundamental to the control of nanoparticle properties. In this work we chose an example of zinc oxide growth by sol gel process as case of study, owing to the experimental information and data disponibility of this compound, which, including the sol gel process, and we tried to observe coarsening of nanocrystalline during crystal-growth by consideration results. this study aims to find the particles distribution function $f(R, t)$ through an mathematical model approach using computer codes.

Keywords: ripening theories, nanomaterials, Zinc Oxide, sol gel process, mathematical modeling.

Résumé: Les nanostructures d'oxyde de zinc montrent de propriétés physiques nouvelles et importantes dans les applications scientifiques modernes, qui peuvent être exploitées dans de nombreux domaines industriels. Alors, l'étude structurale et morphologique des poudres dans l'échelle nanométrique et la compréhension des mécanismes de nucléation et la croissance des nanoparticules en solution comme des phases solide est généralement essentielle au contrôle des propriétés des nanoparticules. dans ce travail, nous avons choisi un exemple de croissance de l'oxyde de zinc par le procédé sol-gel comme cas d'étude, en raison de l'information et des données expérimentales disponible de ce composé, qui, y compris le processus sol-gel, et nous avons essayé d'observer la germination des nano -cristallines au cours de la croissance des germes par la considération des résultats obtenu. Cette étude a pour but de trouver une fonction de distribution des particules $f(R, t)$ à travers une approche de modèle mathématique en utilisant des codes informatiques.

Mots-clés: théories de germination, les nanomatériaux, oxyde de zinc, procédé sol-gel, la modélisation mathématique.