

الجمهورية الجزائرية

الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

المدرسة العليا لأساتذة التعليم التكنولوجي - سكيكدة-



مذكرة التخرج لنيل شهادة أستاذ تعليم ثانوي بموضوع

تحضير طبقات رقيقة من معقدات نيتروبروسيات الحديد  
ودراسة خصائصها الضوئية

من إعداد:

❖ رحمان مريية

❖ فلاح رقية

❖ لعباسي يمينة

لجنة المناقشة

الصفة	الرتبة	أعضاء اللجنة
رئيس	MCA	د. كرايم خير الدين
مناقش	MCA	د. بوكرش إكرام
مشرف	MCB	د. مامين هاجر

السنة الجامعية 2024/2023

## إهداء

الحمد لله أقصى مبلغ الحمد.... والشكر لله من قبل وبعد

أيام مضت من عمرنا بدأناها بهمة وعزم وها نحن اليوم نقطف ثمار مسيرة أعوام رغم صعوبتها لكن وصلنا وبيدنا شعلة علم سنحرص عليها حتى لا تنطفئ ، أهدي هذا العمل ثمرة جهدي إلى من كلله الله بالوقار، يقيني وقلبي الذي آوي إليه وعصمتي من حزن الدنيا من أنسب إليه بكل نخر "والدي الغالي" ، إلى من لا يضاهاها أحد في الكون هديتي من الله مأمني وأماني "أمي الغالية" لو كان العمر يهدى لما بخلت به عليكما حفظكما الله وأدامكما تاجا فوق رأسي.

سندي ومن شد سبحانه وتعالى عضدي بهم إخوتي مصدر قوتي " سعيد، سارة، عبد المالك، عبد الرحمان" ربي احفظهم وتمم عليهم الصحة في أبدانهم وابعدهم عنهم كل حزن وشقاء. إلى من حل علينا ضيفا في هذا العام وأصبح جزء من العائلة صفحة بيضاء وحياة صفاء وقلب نقي وروح براءة ابنة أختي "إسراء" حفظها الله ورعاها.

إلى صحبة في الله تحلو الحياة بهم وينجلي همها والجرح يندمل، لي إخوة حبههم في الروح متصل والفكر فيهم وإن غابوا لمنشغل فارقهم جسدا والقلب بينهم والشوق في قلبي يخبو ويشتعل "صونيا، خديجة، خيرة، نهلة، سعاد، زينة، زهية، أمال، إبتها، حنان، إيمان".

إلى من جمعني بهم مقاعد الدراسة "أمينة، روميسة، رقية، يمينة، سمية، جيهان، منال، سلوى، أنفال". إلى أصدقاء طفولتي "أمينة قفي، عربي كريمة، بوجملين خولة" أهديكم هذا العمل تعبيرا عن امتناني لسنواتنا الطوال التي تخطيناها بجزنها وفرحها، إلى من كان لي شرف القرب منهما والنيل من فيض كرمهما الأستاذة "فوزية ذيب" والأستاذة "لومي روفيا". أسرتي الثانية ومن جمعني بهم الاتحاد العام الطلابي الحر "شيماء، ريان، فاتن، سلمى". إلى من جمعني بهم حلقات الذكر في مشروع حافظة الذكر ونحيم أترجة إلى أخواتي في مؤسسة النهضة بالقرآن الكريم فرع سكيكدة .

أخيرا إلى كل عمال وعاملات الإقامة الجامعية عزابة 1 بارك الله فيكم وجزاكم عني خير جزاء.

## إهداء

من قال أنا لها نالها وأنا لها إن أبت رغما عنها أتيت بها  
إن من يسعى ينال ما سعى لأجله كما قال الله تعالى "وأن سعيه سوف يرى"  
مشواري الدراسي أوشك على الانتهاء لتبدأ رحلة تخرجي فالحمد لله الذي يسر البدايات وبلغنا النهايات  
أهدي هذا النجاح إلى نفسي الطموحة وإلى كل من سعى معي لإنهاء مسيرتي الجامعية  
إلى النور الذي يضيء عتمتي عندما تطفئني الأيام والظروف... إلى اليد الخفية التي تمد لي العون  
عندما أتعثر وتدفعني لمقاومة السقوط... إلى التي عانت الكثير من أجل تكويني ووضعت على عاتقها أعباء  
تربيتي بصبرها... أمي الغالية حفظها الله  
إلى من حصد الأشواك عن طريقي ليمهد لي طريق العلم... إلى الرجل العظيم الذي علمني التحدي  
والصمود للوصول إلى طموحاتي... أبي الحبيب رعاه الله  
إلى رمز الوفاء والعطاء... إلى من تقاسمت الحياة معهما بجلوها ومرها... إلى من تقفا خلفي  
كظلي... أختاي الغاليات حورية وسهام حفظهما الله من كل شر  
إلى من قيل فيه "سَنَشُدُّ عَضُدَكَ بِأَخِيكَ" ... إلى ضلعي الثابت... إلى سندي الثاني بعد أبي  
أخي العزيز محمد أمين أنار الله دربه  
إهداء خاص لمن أضافت للحياة حلاوة وبراءة... إلى برعومة العائلة... ابنة أختي رتييل  
إلى صديقتي الغاليات كل بإسمها كنتم خير مؤسسات في هذه الرحلة الرائعة من الطموح  
والتحديات أشكركم على اللحظات الجميلة والدعم المستمر وفقكم الله جميعا  
إلى كل من علمني حرفاً في مسيرتي الدراسية... إلى كل من نساها قلبي ولم ينساها قلبي.

يمينه

## إهداء

الحمد لله وكفى والصلاة على الحبيب المصطفى وأهله ومن وفى أما بعد:

أهدي هذا النجاح إلى رمز الرجولة والتضحية، إلى من أحمل اسمه بكل افتخاره، إلى من عمل من أجلنا طوال السنين دون كلل، إلى من أفنى شبابه وخالط الشيب شعره حتى يرانا شباباً، إلى الذي علمني يوماً أن

الحياة كفاح والكفاح نجاح والنجاح صلاح... إلى **أبي الحبيب**.

إلى التي حملتني وهنا على وهن، إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي، إلى أغلى ما أملك **أمي**

**الغالية**.

إلى توأم روحي ورفيقة دربي، إلى صاحبة القلب الطيب، إلى أختي " **أميرة**".

إلى من هم انطلاقة الماضي وعون الحاضر وسند المستقبل، إلى من تقاسمت الحياة معهم، إلى إخوتي: "

**صلاح الدين، ياسين، مسعود، يعقوب**".

إلى من تقاسمت معهم أجمل وأثمن ذكرياتي... إلى من سأفتقدهم كثيراً... رفيقات مشوار الخمس سنوات:

**يمينة، روميسة، مارية، وثام**...

إلى كل من علمني حرفاً في مسيرتي الدراسية، إلى كل من نساهم قلبي ولم ينسأهم قلبي، إلى كل من

يحبني، إلى كل هؤلاء أهدي ثمرة جهدي

رقية

## شكر وتقدير

الحمد والشكر لله الواحد القهار العزيز الغفار الذي لا تخفى عليه الأسرار ولا تدركه الأبصار اللهم اجعل أول أعمالنا فلاحاً وآخرها نجاحاً اللهم أخرجنا من ظلمات الوهم وأكرمنا بنور الفهم، والصلاة والسلام على خير الأولين والآخرين نبينا الكريم محمد وعلى آله وصحبه أجمعين.  
أما بعد ....

عملاً بقوله تعالى ﴿لئن شكرتم لأزيدنكم﴾ يسرنا أن نضع اللمسات الأخيرة على بحثنا هذا، وأن ندون شكرنا لأهل الفضل الذين قدموا لنا يد المساعدة لإنجاز هذا العمل المتواضع، ونخص بالذكر الأستاذة "مامين هاجر" التي تفضلت بالإشراف على هذه المذكرة ففتحنا من وقتها الثمين وتوجيهاتها ونصائحها القيمة فجزاها الله عنا كل خير، كما نتوجه بخالص شكرنا إلى الأستاذ "بن جفال حسان" الذي كان عوناً لنا ولم يتفانى في توجيهنا ونصحنا نسأل الله أن يرزقه أعلى المراتب في الدنيا والآخرة.

كل الشكر والعرفان لأعضاء لجنة المناقشة على تفضلهم بقبول مناقشة هذه المذكرة وتقييمها لتكون على أفضل صورة ونقطة انطلاق لبحوث أخرى.

لا يفوتنا أيضاً شكر القائمين على المدرسة، وعلى رأسهم الأستاذ الدكتور "بوجعدار جمال" مدير المدرسة، ورئيس قسم التكنولوجيا الدكتور المتواضع "رحموني صالح" وفقهما الله لكل خير لما يبذلانه من اهتمام بطلبة المدرسة.

وفي المقام لا يمكننا أن ننسى أساتذة قسم التكنولوجيا فلهم منا جزيل الشكر على ما بذلوه من جهود خلال مشوارنا الجامعي.

كما لا ننسى أن نتوجه بأرقى عبارات الشكر إلى كافة الأصدقاء والزلاء الذين كانوا سنداً لنا من قريب أو بعيد.

وفي الأخير لا يسعنا إلا أن نسأل الله السداد والتوفيق

## ملخص

يتلخص هذا العمل عموماً في دراسة نظرية وتجريبية لتحضير طبقات رقيقة من نيتروبروسيات الحديد مرسبة على سطح دعامات زجاجية (22\*22mm) باستعمال طريقة الترسيب بالغمس والسحب، تم إجراء تجارب الترسيب تحت تأثير عدة عوامل منها: درجة الحرارة [25,45,65C°]، الستوكيومترية (1,3)، (2,3)، (1,1)، زمن الغمس [30,90, 150s] وعدد الدورات [5, 35,65]، الطبقات المتحصل عليها تم معاينتها ودراسة خصائصها البنيوية باستعمال عدة طرق تحليلية نذكر منها: مطيافية المجال فوق البنفسجي و المرئي، المجهر الضوئي، إضافة إلى ذلك قمنا بدراسة الخصائص الضوئية للطبقات المدروسة من خلال تحديد العوامل المميزة لهاته الطبقات من بينها معامل الامتصاص  $\alpha$ ، طاقة الغاب  $E_g$  قدرت ب 2.8eV وعلى هذا يمكن أن نصنف هذه المواد على أنها أنصاف نواقل، استخدم برنامج تصميم التجارب BBD المخصص لحساب المعاملات وتجميع البيانات الإحصائية.

الكلمات المفتاحية : الترسيب بالغمس و السحب ، نيتروبروسيات الحديد، الطبقات الرقيقة، الخصائص البنيوية و الضوئية، تصميم التجارب BBD .

## Abstract

---

### Abstract

This work is generally summarized in a theoretical and experimental study for the preparation of thin layers of iron nitroprusside deposited on glass supports (22mm x 22mm) using the dip-coating method. The deposition experiments were conducted under the influence of several factors, including temperature [25, 45, 65°C], stoichiometric ratios (1,3), (2,3), (1,1), different time durations [30, 90, 150s], and the number of cycles [5, 35, 65]. The obtained layers were examined and their structural properties were studied using several analytical methods, such as UV-Visible spectroscopy and optical microscopy. Additionally, we studied the optical properties of the layers by determining the characteristic factors of these layers, including the absorption coefficient  $\alpha$  and the band gap energy  $E_g$  was estimated at 2.8 eV. Thus, these materials can be classified as semiconductors. The experimental design software Minitab was used to calculate the parameters and collect the statistical data.

**Keywords:** plans BBD, Iron Nitrosyl, Thin Films, Structural and Optical Properties, Dip-Coating

### Résumé

Ce travail se résume généralement à une étude théorique et expérimentale de la préparation de couches minces de Nitroprussiate de fer déposées sur des supports en verre (22mm x 22mm) en utilisant la méthode trempage-retrait. Les expériences de dépôt ont été réalisées sous l'influence de plusieurs facteurs, notamment : la température [25, 45, 65°C], les rapports stœchiométriques (1,3), (2,3), (1,1), temps d'immersion [30, 90, 150 s] et un le nombre de cycles [5 ,35,65]. Les couches obtenues ont été examinées et leurs propriétés structurales ont été étudiées en utilisant plusieurs méthodes analytiques, telles que : la spectroscopie dans le domaine ultraviolet et visible, le microscope optique. En outre, nous avons étudié les propriétés optiques des couches étudiées en déterminant les paramètres caractéristiques de ces couches, notamment le coefficient d'absorption  $\alpha$  et l'énergie de gap  $E_g$  a été estimée à 2.8 eV. Ainsi, ces matériaux peuvent être classés comme des semi-conducteurs. Le programme de conception d'expériences Minitab a été utilisé pour calculer les paramètres et collecter les données statistiques.

**Mots-clés:** plans BBD, Nitroprussiate de fer, Couches minces, Propriétés structurales et optiques, Trempage-retrait

الفهرس

الصفحة	العنوان
1	مقدمة عامة
3	مراجع
<b>الفصل الأول I : عموميات حول المعقدات</b>	
6	1.I. مقدمة
6	2.I. المعقدات التناسقية
6	3.I. تاريخ المعقدات
8	4.I. مكونات المعقد التناسقي
9	1.4.I. المعادن الانتقالية
10	2.4.I. الليجنادات
12	5.I. بنية المعقدات
12	1.5.I. تشكل المعقدات
13	2.5.I. التماكب
15	6.I. أهم النظريات التي فسرت تكوين المعقدات
19	7.I. خصائص المعقدات
20	8.I. مجالات استعمال المعقدات
22	مراجع
<b>الفصل الثاني II: طرق ترسيب الطبقات الرقيقة</b>	
25	1.II. مقدمة
25	2.II. نبذة تاريخية حول الطبقات الرقيقة

26	3.II مفهوم الطبقات الرقيقة
27	4.II مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة
27	5.II مراحل تشكل الطبقات الرقيقة
29	6.II تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة
30	1.6.II الطرق الفيزيائية
30	1.1.6.II الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD)
30	أ. التبخير تحت الفراغ (ESV)
31	ب. الانتزاع بأشعة الليزر
31	ج. الرش المهبطي (PC)
32	2.6.II التقنيات الكيميائية
32	1.2.6.II الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)
33	أ. الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (LPCVD)
33	ب. الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (PECVD)
33	ج. الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة أشعة الليزر (LCVD)
34	2.2.6.II تقنية المحلول الهلامي
34	أ. الترسيب بالغمر (DC)
35	ب. الترسيب بالطرد المركزي (SC)
35	3.2.6.II الترسيب بالغمس والسحب (SILAR)
37	7.II مجالات استخدام الطبقات الرقيقة
38	8.II أنصاف النواقل
39	مراجع

الطرق والوسائل المستعملة

45	1.III. الطرق والوسائل المستعملة
45	1.1.III. مقدمة
45	2.1.III. تهيئة الركائز
46	3.1.III. المحاليل والوسائل المستعملة
49	4.1.III. ترسيب الطبقات

برنامج تصميم التجارب

52	2.III. برنامج تصميم التجارب
52	1.2.III. مفهوم تصميم التجارب
52	2.2.III. نبذة تاريخية
53	3.2.III. الفضاء التجريبي
53	4.2.III. النموذج الرياضي
54	5.2.III. أساسيات تصميم التجارب
55	6.2.III. الطريقة الإحصائية
56	7.2.III. تصاميم العوامل ذات مستويين
56	8.2.III. التصاميم العاملية ذات العوامل $K$ ( $2^k$ )
56	9.2.III. التصميم العشوائي الكامل
57	10.2.III. برنامج تصميم التجارب
57	11.2.III. تصميم التجارب box- Behnken

تحليل النتائج

59	3.III. تحليل النتائج
59	1.3.III. اختيار نموذج التحسين

61	2.3.III. تصميم نموذج بوكس بهنكن الكامل $2^4$
62	3.3.III. تحديد التأثيرات والمعاملات الهامة للنموذج
64	4.3.III. مخطط باريتو
65	5.3.III. تأثير العوامل الفردية على الخصائص الضوئية للطبقات المدروسة
66	6.3.III. آثار التداخل بين العوامل المدروسة
67	7.3.III. تحديد الشروط المثلى
67	8.3.III. تحسين الاستجابة
68	9.3.III. تحليل وتشخيص الطبقات المدروسة
68	1.9.3.III. تحليل العينات بواسطة المجهر الضوئي (MO)
70	2.9.3.III. تحديد الخصائص الضوئية للطبقات المرسبة
71	أ. تحديد قيم معامل الامتصاص لطبقات معقد نثرو بروسياات الحديد
73	ب. تحديد قيمة طاقة الغاب لطبقات معقد نثرو بروسياات الحديد
74	مراجع
76	خاتمة
77	ملاحق

قائمة الأشكال		
الرقم	العنوان	الصفحة
(1.I)	التركيب البلوري لأزرق البروسي	7
(2.I)	بنية ملح زايس	7
(3.I)	دراسة الخصائص الضوئية لمعقدات الكوبالت بطريقة سيلاز	8
(4.I)	العناصر الانتقالية في الجدول الدوري	9
(5.I)	ليجنادات أحادية المخلب	10
(6.I)	ليجنادات ثنائية المخلب	10
(7.I)	ليجناد EDTA متعدد المخلب	11
(8.I)	أمثلة حول الليجنادات الكيليتية	11
(9.I)	أمثلة حول الليجنادات الجسرية	11
(10.I)	ليجنادات كبريتية مكونة معقدات جسرية	12
(11.I)	تفاعل حمض - أساس لويس	13
(12.I)	تفاعل $Fe^{+2}$ مع السيانيد وفق حمض - أساس لويس	13
(13.I)	نموذج رباعي الوجوه المنتظم للسيسلاتين	14
(14.I)	الصيغة البنوية للسيسلاتين	15
(15.I)	متماكب ضوئي لا يتطابق مع صورته في المرآة	15
(16.I)	معقدات الكوبالت	16
(17.I)	معقد $[CO(NH_3)_6]^{3+}$	16
(18.I)	تشكل الرابطة التساهمية التناسقية	17
(19.I)	مخطط الطاقة لمعقد تحت تأثير مجال ثماني السطوح	18
(20.I)	مخطط الطاقة للمعقدات اللونية	20
(1.II)	دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية لطبقات رقيقة من معقدات الهيدروكسيكينولين	26
(2.II)	أبعاد الغشاء الرقيق	27
(3.II)	مخطط يوضح مرحلة توضع الذرات، مرحلة الالتحام بين النوى ومرحلة النمو	28

## قائمة الأشكال

29	أتماط نمو الطبقات الرقيقة	(4.II)
29	طرق تموضع الطبقات الرقيقة	(5.II)
30	تقنية التبخير تحت الفراغ	(6.II)
31	مبدأ الانتزاع بالليزر	(7.II)
32	تقنية الرش المهبطي	(8.II)
32	رسم تخطيطي يوضح ترسيب الطبقات الرقيقة بتقنية البخار الكيميائي	(9.II)
34	رسم يوضح تقنية الترسيب بواسطة الغمر ودوران الركيزة (الطرد المركزي)	(10.II)
35	رسم تخطيطي يوضح خطوات الترسيب بالطرد المركزي	(11.II)
36	ترسيب الطبقات الرقيقة بتقنية السيلاز	(12.II)
37	مراحل آلية الترسيب بالسيلاز	(13.II)
38	مخطط حزم الطاقة للعناصر الكهربائية: أ - للعوازل ب - لأنصاف النواقل	(14.II)
46	بعض مراحل تهيئة الركائز	(1.III)
46	مخطط يوضح مراحل تنظيف الركائز.	(2.III)
47	حوض الأمواج فوق الصوتية وميزان حساس .	(3.III)
48	الحمام المائي و الفرن الكهربائي.	(4.III)
48	رسم تخطيطي لجهاز التحليل الطيفي في المجال فوق البنفسجي والمرئي.	(5.III)
49	المجهر الضوئي.	(6.III)
50	مراحل ترسيب الطبقات.	(7.III)
50	معقدات نتروروسيات الحديد المرسبة على شكل طبقات رقيقة.	(8.III)
53	مجال تباين العامل.	(9.III)
57	تصاميم Box-Behnken لثلاثة مستويات.	(10.III)
65	مخطط باريتو للتأثيرات الفردية والمتداخلة.	(11.III)
66	منحنيات التأثيرات الرئيسية للاستجابات.	(12.III)
66	نتائج التداخل بين العوامل المدروسة على جودة الترسيب.	(13.III)
67	تحديد الشروط المثلى للترسيب.	(14.III)

## قائمة الأشكال

70	منحنى طيف الامتصاصية والنفاذية لطبقات نثرو بروسيات الحديد.	(15.III)
72	تغير معامل الامتصاص بدلالة طاقة الفوتون لطبقات معقد نثرو بروسيات الحديد.	(16.III)
73	تحديد قيمة طاقة الغاب (Eg) لطبقات معقد نثرو بروسيات الحديد.	(17.III)

قائمة الجداول		
الرقم	العنوان	الصفحة
(1.I)	الأشكال الهندسية لنماذج معقدات ونوع تهجينها	17
(1.III)	التصميم التجريبي بالوحدات المشفرة.	54
(2.III)	المستويات المختلفة للعوامل التي تم العمل بها في دراسة خصائص الضوئية للطبقات المرسبة	59
(3.III)	مصفوفة تصميم BBD وقيم نسبة الامتصاصية المتوقعة والمتحصل عليها.	61
(4.III)	معاملات الانحدار المقدرة لتحسين جودة الترسيب	63
(5.III)	قيم الاستجابة Y التي تم الحصول عليها في الشروط المثلى.	68
(6.III)	صور المجهر الضوئي للطبقات الرقيقة حسب شروط كل تجربة.	69
(7.III)	قيم العوامل الضوئية المثالية للأغشية المرسبة ونتائجها.	73
الملحق 1.	كُل الركائز قبل وبعد الترسيب	79

## قائمة المختصرات والرموز

قائمة المختصرات والرموز	
المختصرات	المعنى باللغة العربية
EDTA	ثنائي أمين الإيثيلين - رباعي حمض الأسيتيك
Oxine	8- هيدروكسي كوينولين
UV,Vis	مطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية
PVD	الترسيب الفيزيائي للأبخرة
CVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة
ESV	التبخير تحت الفراغ
PC	الرش المهبطي
LPCVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض
PECVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما
LCVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة أشعة الليزر
SILAR	طريقة الغمس والسحب المتكرر
SC	الترسيب بالطرد المركزي
Sg	المحلول الهلامي
OFAT	طريقة اختبار عامل واحد في كل مرة
BBD	تصميم بوكس - بهنكن
CRD	التصميم العشوائي الكامل
BU	حوض الأمواج الصوتية

## قائمة المختصرات والرموز

المجهر الضوئي	MO
تصميم التجارب	DOE
طبق تحليل التباين	ANOVA
الرموز	
الطاقة الكلية لاستقرار المجال البلوري (eV)	CFSE
طاقة استقرار المجال البلوري (eV)	$\Delta_0$
طاقة ازدواج الالكترين	P
معامل الامتصاص المولي ( $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ )	$\epsilon$
السمك (cm)	D
معامل الامتصاص ( $cm^{-1}$ )	A
الطول الموجي (nm)	$\lambda$
طاقة الغاب (eV)	$E_g$
الكتلة الابتدائية (g)	$m_i$
الكتلة النهائية (g)	$m_f$
النفاذية (%)	T
الامتصاصية	A
الفرق في الكتلة (g)	$\Delta m$
شدة الاشعاع النافذ	$I_T$
شدة الاشعاع الوارد	$I_0$
طاقة الفوتون	$h\nu$

قائمة المختصرات باللغة الأجنبية	
EDTA	Acide Éthylène Diamine-tétra-acétique
Oxine	8-Hydroxyquinoléine
UV, Vis	Ultraviolet-Visible
PVD	Dépôt physique en phase vapeur
CVD	Chemical Vapor Deposition
ESV	Vacuum evaporation sous vide
PC	Pulviritation cathodique
PACVD	Low pressure chemical vapor deposition
LCVD	Chemical Vapor Deposition using Laser
SILAR	Successive ionic layer adsorption and reaction
SC	Spin-coating
Sg	Sol-gel
BU	Bain Ultrason
MO	Microscope Optique
OFAT	One Factor At a Time
BBD	Box-Behnken Design
CRD	Completely Randomized Design
DOE	Design Of Experiments
ANOVA	Apply Analysis Of Variance

## مقدمة عامة

لقد أدى التقدم السريع في علم المواد إلى إكتشاف أصناف جديدة من المواد المختلفة، والتي انتشرت واتسعت تطبيقاتها مما قادت البشرية إلى تحقيق ثوراتها الصناعية الكبرى كتكنولوجيا المعلومات والاتصالات وتكنولوجيا النانو الذي يلقب به قرننا هذا<sup>[1]</sup>، إن دراسة المواد في شكل طبقات رقيقة أصبحت موضوعا للعديد من الدراسات منذ النصف الثاني من القرن العشرين والتي حظيت باهتمام كبير في مجالات متعددة ومتنوعة جدا من التطبيقات وهذا للتلبية العديد من الاحتياجات، وبسبب التطور التكنولوجي في تطوير هذه الطبقات<sup>[2-3]</sup> تعتبر دراسة المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة إحدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية والتي يصعب الحصول عليها في شكلها الطبيعي<sup>[4]</sup>، يستخدم مصطلح الطبقات الرقيقة لوصف طبقة واحدة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها  $(1\mu\text{m})$ <sup>[5]</sup>، حيث يتم استخدام هاته الطبقات الرقيقة بشكل متزايد في التطبيقات المتكثرة سواء في صناعة الزجاج أو في صناعة السيراميك<sup>[6]</sup>.

مع زيادة التطور العلمي تعددت طرق ترسيب الطبقات الرقيقة وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك وتجانس الطبقة، فلكل طريقة خصوصياتها ومميزاتها لتؤدي الغرض الذي استعملت من أجله<sup>[7]</sup>، يعد تطوير طبقة رقيقة خطوة حاسمة لأن الخصائص الفيزيائية للطبقة الناتجة يعتمد على الطبقة في حد ذاتها لذلك من المهم اختيار تقنية الترسيب الأكثر ملائمة للمجال المطلوب<sup>[8]</sup>، ويمكن تقسيمها إلى تقنيات فيزيائية وكيميائية، وفي هذا السياق وبالاعتماد على الدراسات والبحوث السابقة التي تناولت ترسيب الطبقات الرقيقة باستخدام تقنيات ترسيب مختلفة، قمنا في عملنا هذا بتحضير طبقات رقيقة من معقدات تروبروسيات الحديد بتقنية الترسيب بالغمس والسحب (SILAR) وذلك لدراسة خصائصها الضوئية.

تنقسم هذه المذكرة إلى جزئين أساسيين، جزء نظري وجزء تطبيقي الجزء الأول وهو الجزء النظري والذي يضم فصلين أساسيين:

**الفصل الأول** تحت عنوان عموميات حول المعقدات والذي تم التطرق فيه لدراسة نظرية لأهم المفاهيم العامة حول المعقدات، انطلاقا من تاريخ المعقدات ومكونات المعقد التناسقي تليها الليجندات وأنواعها، شكل وبنية المعقدات، بالإضافة إلى أهم النظريات التي فسرت تكوين المعقدات، وفي الأخير تم تناول بعض

خصائص المعقدات ومجالات استخدامها، أما الفصل الثاني تحت عنوان الطبقات الرقيقة والذي تناولنا فيه نبذة تاريخية حول الطبقات الرقيقة، مفهومها، أنواعها، فائدتها بالإضافة إلى مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة ومراحل تشكيلها ليم في الأخير التطرق إلى التقنيات الفيزيائية والكيميائية.

الجزء الثاني وهو الجزء التطبيقي والذي يشمل "الوسائل والطرق المخبرية وتحليل النتائج" وفيه سوف نعرض الدراسة التجريبية التي قمنا بإنجازها انطلاقاً من تهيئة الركائز، تحضير المحاليل والوسائل المستعملة إلى غاية ترسيب الطبقات الرقيقة تليها عرض المنحنيات الطيفية وتحديد الخصائص الضوئية لمعقد نثرو بروسيات الحديد التي تم الحصول عليها عن طريق المجهر الضوئي (MO) وجهاز قياس مطيافية الضوء المرئي-فوق البنفسجي (UV-Vis) مع التحليل والتعليق على النتائج المتحصل عليها.

أخيراً، نهي عملنا هذا بخاتمة عامة تشمل جميع نتائج هذا البحث مع تسجيل بعض الآفاق المستقبلية وبعض التوصيات لكون هذا البحث نقطة انطلاق لبحوث أخرى.

- [1] ق. نور الإيمان، م. إيمان، دراسة وتحضير أغشية رقيقة لأكسيد الزنك (Zns) بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة (2020).
- [2] Lilia Baghriche, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique, thèse présentée pour obtenir le diplôme de doctorat en physique, université frères Mentouri (2015).
- [3] Kamli Kenza, Elaboration et caractérisations physicochimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain, mémoire Présenté pour obtenir le diplôme de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, (2013).
- [4] ح. مهي، ع. إيمان، دراسة أكسيد القصدير المطعم بالحديد بطريقة اللف (Spin Coating)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي، (2018).
- [5] نور الدين منصور، تحضير ودراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) بدلالة عدد الطبقات وقياس سمكها، مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر بسكرة، (2022).
- [6] Othmane Mohamed, Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse Ultrasonique, Mémoire Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique, Université Mohamed kheider-Biskra, (2010).
- [7] قلاعي إيمان، تحضير وتوصيف أغشية أكسيد الزنك الرقيقة النقية والمطعمة بالحديد بتقنية رش الإنحلال الحراري وأغشية أكسيد الزنك النانوية بالطريقة الكيميائية، مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر بسكرة، (2021).
- [8] Kh. Rania, Z.Amel, Elaboration des couches minces Zns par la méthode spin coating pour application en photocatalyse des polluants organiques, Mémoire MASTER ACADEMIQUE, Université kasdi Merbah Ouargla, (2020).

[9] Mamine Hadjer, Synthèse et déposition d'une matrice de composés inorganiques à base de métaux de transition et étude de leurs propriétés, Thèse Pour l'obtention du diplôme de doctorat, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA, (2020).

## الفصل الأول I

عموميات حول المعقدات

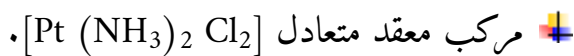
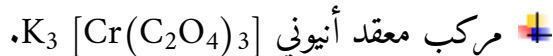
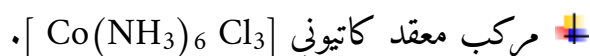
1.1. مقدمة

تعد الكيمياء الغير عضوية فرعاً هاماً في ميدان الكيمياء وهي "كيمياء كل شيء"<sup>[1]</sup>، تشمل جميع العناصر الانتقالية التي تتفاعل مع ذرات أو جزيئات أخرى مكونة مركبات كيميائية تعرف بالمعقدات التناسقية، لهذه المعقدات تطبيقات صناعية و تجارية وذات أهمية حيوية في الطبيعة وجسم الإنسان كالهيموغلوبين و الفيتامين، B<sub>12</sub>، أصبحت تحظى الكيمياء التناسقية في الآونة الأخيرة باهتمام كثير من الباحثين حيث استنبطوا نظريات عديدة لتفسير وتحديد تركيب المعقدات ودراسة خصائصها اللونية والضوئية والمغناطيسية<sup>[2-3]</sup>.

2.1. المعقدات التناسقية

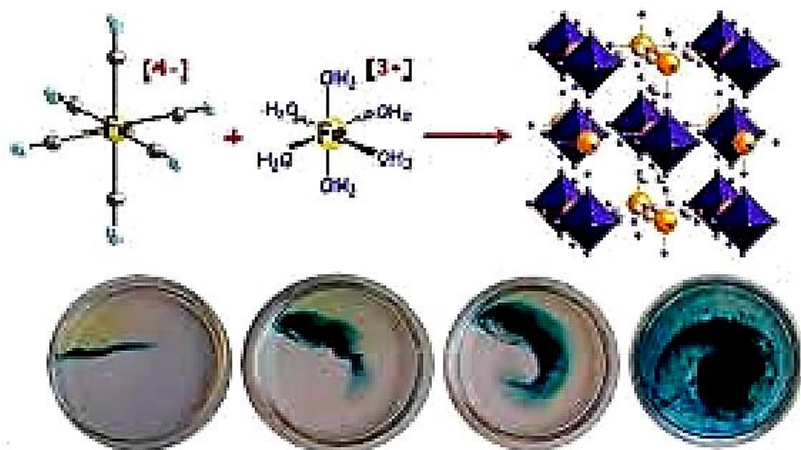
اختلفت المعقدات التناسقية عن بعضها كثيراً من حيث طبيعتها واستقرارها، فلم يتفق الكيميائيون كلياً على تعريف بسيط لها، حيث كانوا قديماً يعتبرون المركبات التي تتفق مع قانون النسب الثابتة هي مركبات معقدة<sup>[4]</sup>، واستناداً لعدة نظريات توصلوا إلى أن المعقد ناتج من اتحاد عدد من الأيونات أو الجزيئات المتعادلة اتحاداً مباشراً مع الذرة المعدنية، بحيث يتعدى هذا العدد التكافؤ الاعتيادي لهذه الذرة (حالة التأكسد). تنتج هذه المركبات من اتحاد ذرتين إحداهما تمنح الزوج الإلكتروني الحر وتسمى بالليجند Legend والأخرى توفر مدارات فارغة يشغلها الزوج الإلكتروني وتسمى معدن وهو العنصر المركزي<sup>[5]</sup>.

صنفت المركبات المعقدة اعتماداً على تركيبها إلى<sup>[4]</sup>:



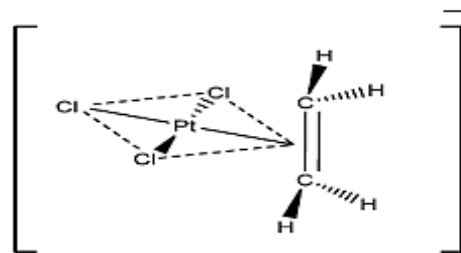
3.1. تاريخ المعقدات

عرفت المعقدات قديماً مع بدء الكيمياء، لكن لم يتم معرفة أي شيء عن بنيتها بالرغم من ذلك تم تحضير بعض المركبات المعقدة واستخدامها في القرن الثامن عشر، وهي عبارة عن خليط من الأملاح المعدنية والمستخلصات النباتية التي شكلت معقدات ملونة، استعمل أقدم معقد معدني وهو أزرق بروسي الحديد  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \text{Fe}_4$  كطلاء في بداية القرن الثامن عشر<sup>[6]</sup>.



الشكل (1.1): التركيب البلوري لأزرق البروسي [7].

في عام 1827 قام العالم زائس بتحضير معقد عضوي عن طريق تسخين مزيج من  $PtCl_2$  و  $PtCl_4$  في الإيثانول عند درجة غليانه، ثم أضاف محلول  $KCl$ ، أثبت بأن الناتج يحتوي على الإيثلين والصيغة الجميلة له هي  $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$  [8].



الشكل (2.1): بنية ملح زائس.

في عام 1893 اقترح فيرنر نظرية لفهم الترابط في المعقدات أدت إلى تطور فهم ميكانيكا الكم للروابط الكيميائية [6]، ووفقا لما تطرق إليه فإن ذرة المعدن تعطي نوعين من التكافؤ: تكافؤ أولي وهو ما يسمى برقم أكسدة المعدن وتكافؤ ثانوي وهو رقم التناسق والذي غالبا ما يكون 6، إن جميع أنواع الأمونيا الستة يمكن أن ترتبط مباشرة بأيون الكوبالت [9].

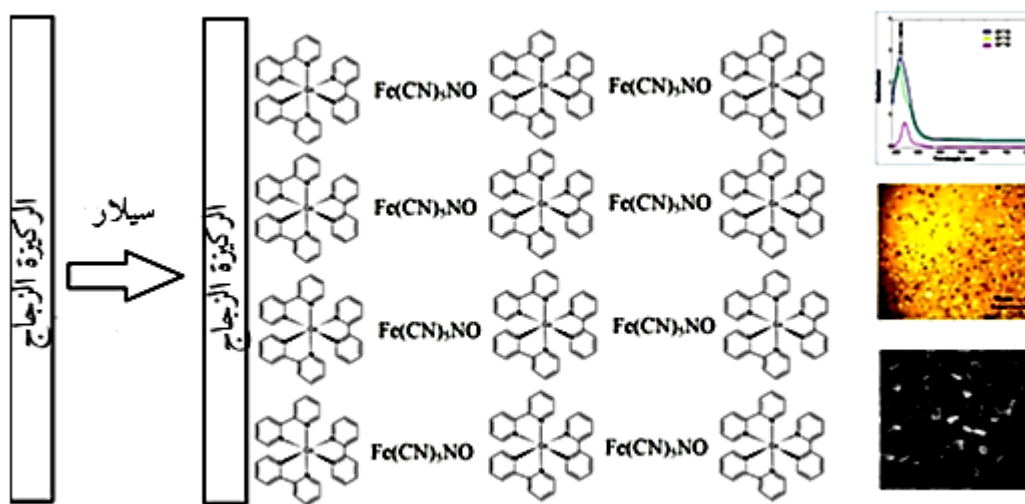
في عام 1930 طور الفيزيائيان فان فيلك وبيث نظرية المجال البلوري التي ساعدت على فهم الخصائص المغناطيسية والطيافية وكذلك إستقرار المعقدات [6].

في عام 1931 قدم بولينج نظرية مبنية على فكرة التهجين الثورية وكانت نظريته قادرة على تفسير الأشكال الهندسية للعديد من المعقدات [10].

في عام 1951 تم تحضير الفيروسين على يد كيبي و بولسون و إنشاء هيكلية على يد ويلكنسون وفينشر، بعد ذلك اكتسبت الكيمياء التناسقية أهمية حيوية مع تطور الكيمياء الحيوية غير العضوية [6].

في عام 2009 تمكن الباحث ح . بن جفال من دراسة تثبيت معقد النيكل و الكوبالت مع بيريديل أزو- ريزورسينول (Azo-Pyridyl- rézorcinol) على سطح كولين طبيعي منشط، تمت دراسة إمتزاز هذه المعقدات المعدنية على الكولين في الوسط المائي من خلال عملية الإمتزاز تحت مجموعة من المتغيرات [11].

عام 2016، تمكن ح . بن جفال وزملائه الباحثين من تكوين مجموعة من معقدات النيكل والكوبالت في شكل طبقات رقيقة على ركائز زجاجية بطريقة سيلار SILAR، ودراسة الخصائص الضوئية والكهربائية للطبقات [13-12].



الشكل (3.I): دراسة الخصائص الضوئية لمعقدات الحديد بطريقة السيلار [13-12].

#### 4.I. مكونات المعقد التناسقي

يتألف المعقد الكيميائي من ذرة مركزية محاطة بليجندات، حيث يمكن أن يشكل المركز نفسه من معادن أخرى أو حتى من المعادن الانتقالية، سنركز في هذه الدراسة على تحليل المعقدات التي تشمل المعادن الانتقالية [5].

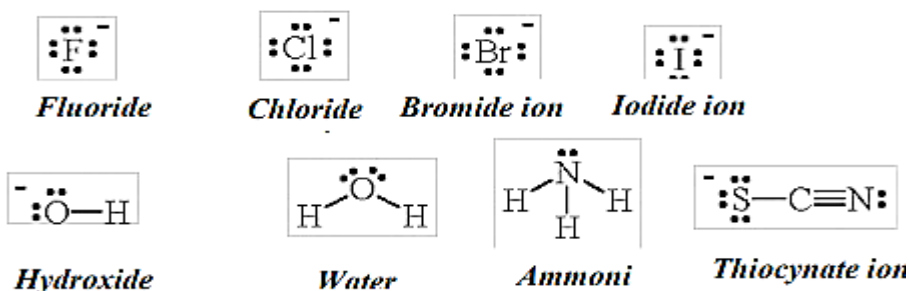


2.4.I. الليجاندات

هي أسس لويس ترتبط بشكل مباشر بذرة المعدن المركزي في المعقد، تساهم في تقديم الأزواج الالكترونية، وقد تكون جزيئات متعادلة ( $\text{NH}_3$  ،  $\text{H}_2\text{O}$ ) أو أيونات ( $\text{CN}^-$  ،  $\text{Cl}^-$ ) تحتوي على الأقل ذرة فيها زوج الكتروني حر، نادراً ما تُستخدم الكاتيونات كليجندات، لأن الزوج الإلكتروني على الكاتيون يكون محمياً بواسطة الشحنة الموجبة (لا يمكن التخلي عنه بسهولة)، لذلك لا تدخل في الربط التساندي<sup>[5]</sup>.

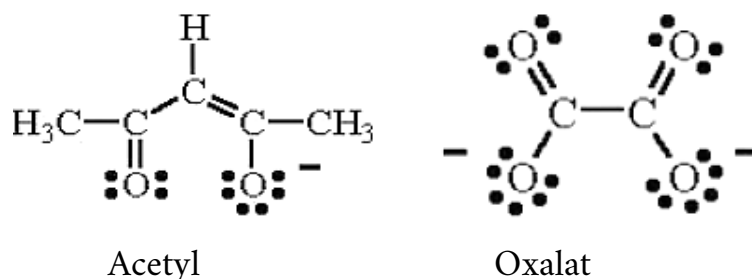
1.2.4.I. أنواع الليجندات

ليجندات أحادية الخلب: تحتوي ذرة واحدة قابلة للارتباط مع الذرة المركزية للمعدن<sup>[5]</sup>.



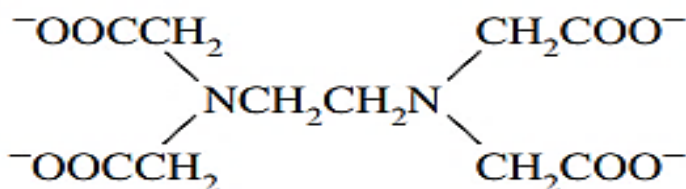
الشكل (5.I): ليجندات أحادية الخلب.

ليجندات ثنائية الخلب: مجموعة من الأيونات والجزيئات تحتوي على ذرتين قادرتين على الارتباط بأيون المعدن المركزي<sup>[5]</sup>.



الشكل (6.I): ليجندات ثنائية الخلب.

✚ **ليجنادات متعددة المخالب:** تحتوي على ثلاثة أو أربعة من الذرات أو أكثر قادرة على المساهمة في الترابط التناسقي، نأخذ كمثال ليجند حامض الخليك اثيلين ثنائي الأمين EDTA.



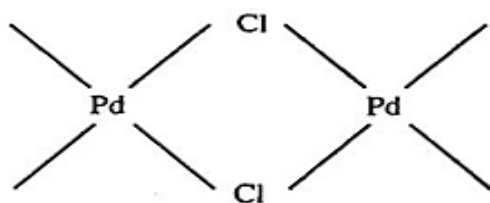
الشكل (7.I): ليجند EDTA متعدد المخالب<sup>[1]</sup>.

✚ **ليجنادات كليئية:** تحتوي على مجموعتين وظيفيتين أو أكثر قادرة على منح زوج من الاكترونات، قد تكون قاعدية مثل مجموعة الأمين  $\text{NH}_2$  أو حامضية فقدت بروتوناتها  $-\text{COOH}$ ، بحيث ترتبط في موقعين أو أكثر في آن واحد مع نفس الأيون المعدني مكونة حلقة أو أكثر<sup>[5]</sup>.



الشكل (8.I): أمثلة حول الليجنادات الكليئية.

✚ **ليجنادات جسرية:** رابطة تربط بين معدنين في نفس التركيب وتشغل مواقع تناسقية في ذرتين مركزيتين، تشكل جسرا وتعطي مركبات معقدة متعددة المركز<sup>[6]</sup>.

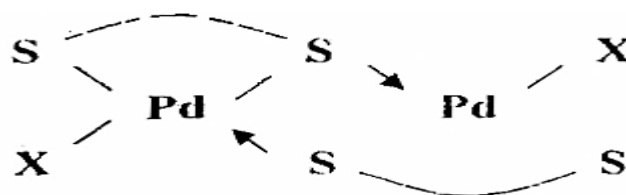


الشكل (9.I): أمثلة حول الليجنادات الجسرية.

✚ **ليجنادات مرنة:** رابطة متعددة المخالب، يمكنها ربط معدن بأعداد مختلفة من مواقع الربط الخاص به، على سبيل المثال EDTA بالرغم من أنه يعمل بشكل ظاهري كروابط سداسية المخالب، إلا أنه يمكن أن يعمل في بعض الأحيان كرابطة ثابتة خماسية أو رباعية المخالب لذلك يطلق عليه اسم ليجند مرن<sup>[6]</sup>.

✚ ليجندات نيتروجينية - أوكسيجينية: تمثل في الجلايسينات -  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$  ، تعتبر بمثابة ليجند كيميائية مع عدد من الأيونات المعدنية التي تسلك أحماض أمينو كربوكسيلك وذلك بعد فقدانها بروتوناً، ومن الليجندات الشائعة هي 8- هيدروكسي كوينولين وتكتب إختصاراً [Oxine]، استعملت هذه الليجندات في تقدير المعادن عن طريق تكوين معقدات معها<sup>[4]</sup>.

✚ ليجندات كبريتية: تكون الأيونات  $\text{Au}^{3+}$  ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Cu}^+$  ,  $\text{Pd}^{2+}$  ,  $\text{Pt}^{2+}$  معقدات كيميائية مع ثايو إثير 2,1- ثنائي مثيل إيثان  $\text{MeS CH}_2\text{CH}_2\text{SMe}$ ، وجدت أن هذه الليجندات تكون معقدات جسرية مع أيون  $\text{Pd}^{2+}$  كما في الشكل التالي:



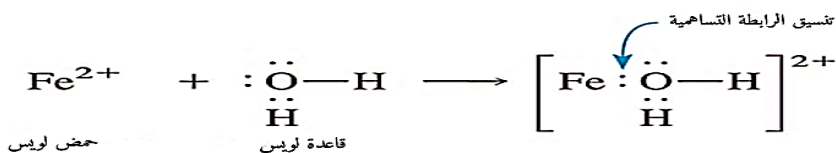
الشكل (10.I): ليجندات كبريتية مكونة معقدات جسرية<sup>[4]</sup>.

✚ ليجندات زرينجية: الليجندات التي تحتوي على ذرتي زرينج تكون معقدات كيميائية مع أغلب المعادن الإنتقالية، تكون فعالة جدا في زيادة ثبات حالات التأكسد المنخفضة و العالية للمعادن، حيث عند إقتران الاوربيتالات  $\pi$  مع نظام الحلقة الأروماتية تزيد ثبات حالات التأكسد المنخفضة، و تزيد من ثبات حالات التأكسد العالية عن طريق الترابط  $\sigma$  القوي الذي تبديه ذرتا الزرينج<sup>[4]</sup>.

5.I. بنية المعقدات

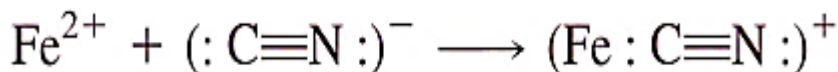
1.5.I. شكل المعقدات

تصرف ذرة المعدن الإنتقالي، غالبا كحمض لويس في التفاعلات الكيميائية، فتقبل أزواجا الكترونية من الجزيئات أو الأيونات، يمكن للجزيء  $\text{H}_2\text{O}$  و أيون  $\text{Fe}^{2+}$  أن يرتبطا مع بعضهما في تفاعل حمض - أساس لويس.



الشكل (11.I): تفاعل حمض - أساس لويس.

تتشكل رابطة تساهمية بين زوج من الالكترونات الموجودة على ذرة الأوكسجين في الماء مع  $\text{Fe}^{2+}$ ، يرتبط أيون  $\text{Fe}^{2+}$  مع ست جزيئات  $\text{H}_2\text{O}$  مشكلا أيون  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ، في تفاعلات حمض - أساس لويس يخضع أيضا  $\text{Fe}^{2+}$  لتفاعل مشابه مع أيون السيانيد، في هذه الحالة يرتبط أيون  $\text{Fe}^{2+}$  مع الزوج الالكتروني على ذرة الكربون في  $\text{CN}^-$ ، مشكلا أيون مستقر  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . يتم فيه ربط أيون الحديد بست أيونات السيانيد، الشحنة على الأيون المعقد تساوي مجموع الشحنات على الأيونات التي يتكون منها<sup>[9]</sup>.



الشكل (12.I): تفاعل  $\text{Fe}^{2+}$  مع السيانيد وفق حمض - أساس لويس.

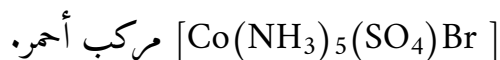
بعد وصفنا لتفاعل تشكل المعقد على أنه تفاعل أساس - حمض لويس، يمكن التعرف على هندسة الأيونات المعقدة ونبحث في الطبيعة الدقيقة للروابط فيها<sup>[9]</sup>.

### 2.5.I. التماكب

المتماكبات هي مركبات تشترك في نفس الصيغة الجزيئية، ولكن تختلف توضع الذرات فيها بسبب ترتيبها المختلف.

🌟 **متماكبات الرابطة:** توجد أنواع متعددة من متماكبات الرابطة في المركبات المعقدة على سبيل المثال، يُظهر

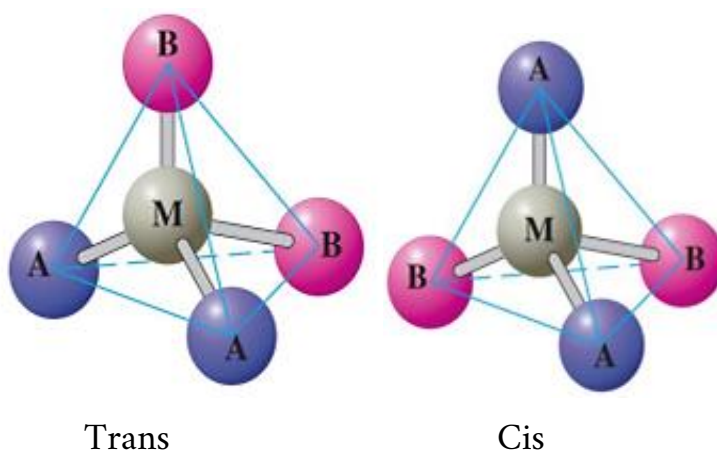
معدن الكوبالت نموذجين متماكبين لتكوين الروابط:



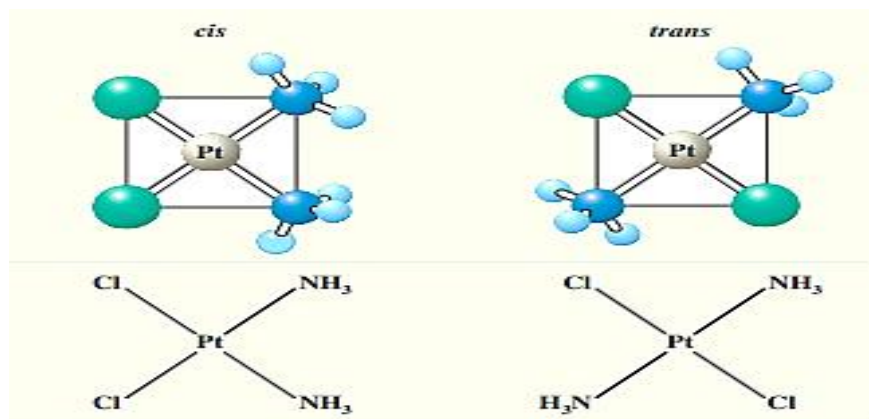
في المتماكب الأول، يرتبط أيون الكبريتات بذرة الكوبالت، بينما أيون البروميدي يرتبط في الشبكة البلورية كأيون مضاد لكاتيون المركب المعدني. وفي المتماكب الثاني، يتواجد أيون الكبريتات في الشبكة البلورية و أيون البروميدي يرتبط بذرة الكوبالت<sup>[15]</sup>.

✚ **متماكبات فراغية:** تواجد المتماكبات البنوية يشكل دعما قويا للنظرية التي تفيد بأن المعقدات توجد كمجموعات متصلة مباشرة بالذرة المركزية. إضافة إلى ذلك، وجود المركبات الفراغية يعزز هذه النظرية و يساهم في شرح ترتيب هذه المجموعات حول الذرة المركزية<sup>[15]</sup>.

✚ **متماكبات فراغية هندسية:** تعرف بأنها متماكبات ترتبط فيها الذرات ببعضها البعض بنفس الطريقة وتختلف لوجود بعض الذرات التي تشغل مواقع نسبية مختلفة في الفضاء، مثل مركب ثنائي أمين ثنائي كلورو البلاتين (سيسبلاتين)  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  لهما نفس التركيب أحدهما مركب أصفر يميل للبرتقالي و الآخر أصفر شاحب، نعبّر عنه بالصيغة  $MA_2 B_2$ ، يتكون من ليجندات A و B حول الذرة المركزية  $M$ <sup>[15]</sup>.

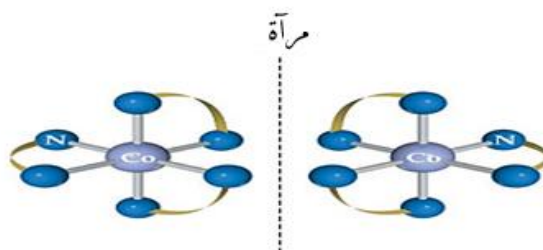


الشكل (13.I): نموذج رباعي الوجوه المنتظم للسيسبلاتين.



الشكل (14.I): الصيغة البنوية للسيسبلاتين.

✚ متماكبات فراغية ضوئية Enantiomers: تشابه صورتين في المرآة لا يطابق أحدهما الآخر، بشكل يشبه إلى حد كبير اليد اليمنى واليسرى، من الأمثلة على المعقدات التي تملك مماكبات ضوئية أيون  $\text{Co(en)}_3^{3+}$ ، حيث أن الذرات والأيونات التي لا تتطابق مع صورها في المرآة تدعى كيرالية.



الشكل (15.I): متماكب ضوئي لا يتطابق مع صورته في المرآة<sup>[15]</sup>.

6.I. أهم النظريات التي فسرت تكوين المعقدات

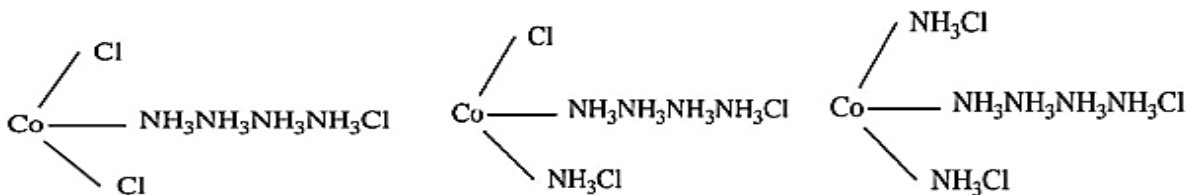
1.6.I. نظرية السلسلة

اكتشفت هذه النظرية سنة 1864 من قبل العالم بلومستراند وقام بتطويرها مع تلميذه جورجسن لشرح وجود المعقدات المعدنية، في ذلك الوقت كان هناك إعتقاد بأن العناصر لها نوع واحد فقط من التكافؤ، فقد افترضوا وجود ثلاث روابط للكوبالت في معقداته، حيث تمكن هذا العالم من تحضير مجموعة من المركبات لتطبيق نظريته عليها<sup>[5-6]</sup>.

✚ المركب الأول  $(\text{CoCl}_3\text{6NH}_3)$ .

✚ المركب الثاني  $(\text{CoCl}_3\text{5NH}_3)$ .

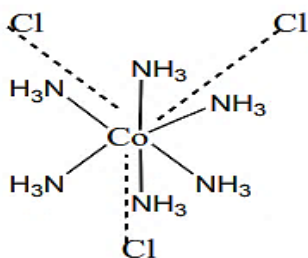
المركب الثالث  $(\text{CoCl}_3\text{4NH}_3)$ .



الشكل (16.I): معقدات الكوبالت.

### 2.6.I. نظرية ألفريد ويرنر Alfred Werner

تعتبر أحد القواعد الأساسية التي تساهم في فهم الكيمياء اللاعضوية و التكافؤ حيث أقرض أنه كل معدن يمتلك نوعين من التكافؤ؛ التكافؤ الأولي المتأين المعروف بحالة التأكسد، والتكافؤ الثانوي غير المتأين المعروف بالعدد التناسقي، يسعى كل عنصر لتحقيق التشبع في التكافؤ الأولي والتكافؤ الثانوي، وتجه التكافؤات الثانوية نحو مواقع ثابتة في الفراغ حول أيون المعدن المركزي<sup>[16]</sup>.



الشكل (17.I): معقد  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .

حسب تفسير ويرنر فإن المعقد  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  تكافؤه الأولي هو 3 لوجود ثلاث ذرات كلور والتكافؤ الثانوي هو 6 لوجود ست جزيئات متعادلة من  $\text{NH}_3$ ، من عيوب هذه النظرية أنها لم تفسر<sup>[6]</sup>:

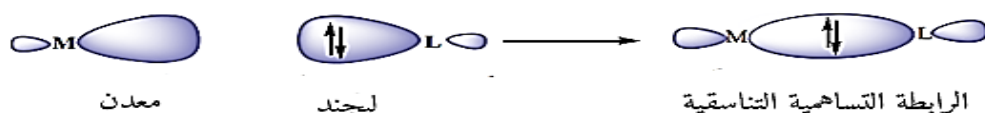
طبيعة الترابط داخل مجال التناسق.

أكثر من 90% من المعقدات المعروفة في زمن ويرنر كانت إما 4 منسقات، أو 6 منسقات.

حقيقة أن بعض المعقدات المنسقة أربعة تكون ذات مستوي مربع بينما بعضها الآخر رباعي السطوح.

### 3.6.I. نظرية الرابطة التساهمية

قدم بولينج نظرية مبنية على مفهوم التهجين الثورية، كانت نظريته قادرة على التفسير وتوقع الأشكال الهندسية للعديد من المعقدات، تم تفسير البنيات والخواص المغناطيسية للمركبات المعقدة، حيث تفسر المركبات التناسقية بأنها تنشأ من تداخل أوربيتالات الليجند الممتلئة و أوربيتالات المعدن الشاغرة لغرض تكوين روابط تساهمية تناسقية<sup>[10]</sup>.



الشكل (18.I): تشكل الرابطة التساهمية التناسقية<sup>[16]</sup>.

تتكون الروابط القوية عموماً من مدارات مهجنة مكونة من مزيج مناسب من المدارات على سبيل المثال، مزيج المدارات s و المدارات p يعطي أربع مدارات مكافئة ذات طاقة متساوية تعرف باسم الهجينة، يعرف هذا النوع من التركيب باسم التهجين  $sp^3$ <sup>[10]</sup>.

### 1.3.6.I. أنماط التهجين المحتملة وأشكال المركب

أعداد التناسق و البنيات الهندسية تحدد بواسطة الأوربيتالات الجاهزة للترابط، الأوربيتالات الهجينة

الشائعة التي نتعامل معها في المركبات التناسقية مبينة في الجدول التالي<sup>[16]</sup>:

الجدول (1.I): الأشكال الهندسية لنماذج معقدات ونوع تهجينها<sup>[10]</sup>.

نوع التهجين	الشكل الهندسي	مثال نموذجي
$d^2sp^3$	ثماني السطوح	$[Fe(CN)_6]^{3-}$
$sp^3d^2$	ثماني السطوح	$[FeF_6]^{3-}$
$sp^3$	رباعي السطوح	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$
$dsp^2$	مستوي مربع	$[Ni(CN)_4]^{2-}$

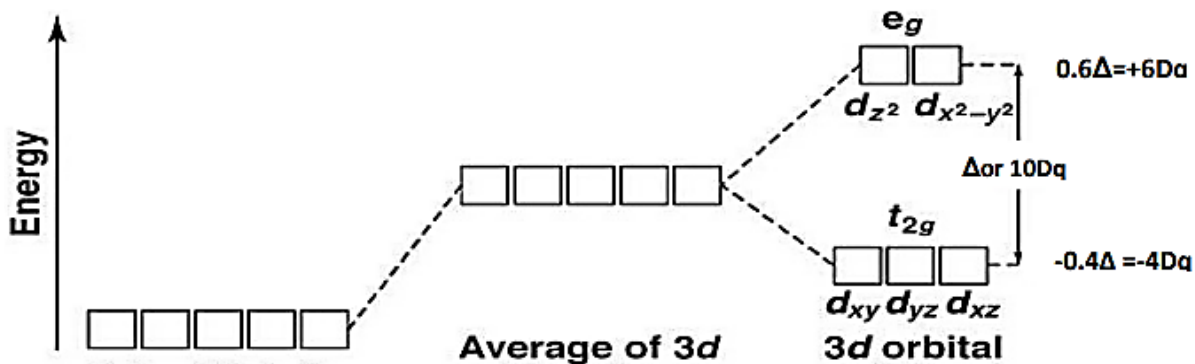
من عيوب هذه النظرية أنها لا تأخذ في الاعتبار إنقسامات مستويات الطاقة d للمعادن، غير قادرة على حساب أو التنبؤ بالطاقات النسبية للهياكل البديلة المختلفة للمعقد، لا تفيد في تفسير أطياف المعقدات، وتفشل في تفسير معدلات و آليات التفاعل مع المعقدات<sup>[6]</sup>.

### 4.6.I. نظرية المجال البلوري

نظرية قدمها بيث و فان فليك، تم تطبيقها بشكل رئيسي على البلورات الأيونية، تهتم هذه النظرية بتفاعل المدارات d للمعدن المركزي مع الروابط المحيطة التي تنتج تأثيرات المجال البلوري، تعمل الأيونات المعدنية و الروابط ك شحنات نقطية والتفاعل بينهما يكون كهروستاتيكي بحتا، وتكون الروابط المعدنية أيونية بنسبة 100 بالمائة، فسرت هذه النظرية السلوك المغناطيسي والطيقي للمعقدات<sup>[10]</sup>.

### 1.4.6.I. تأثير المجال البلوري للمعقدات ثمانية السطوح

بسبب التداخل الإلكتروني على الإحداثيات z, y, x لذرة مركزية M محاطة بست ليجاندا مشحونة فإن الإلكترونات تكتسب استقرارا نسبيا في الأوربيتالات  $d_{xz}, d_{xy}, d_{yz}$  و يطلق عليها  $t_{2g}$  لأن فصوصها تتجه ما بين الإحداثيات، ويحصل العكس لأوربيتالي  $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$  الذي يتجهان مباشرة نحو الشحنات السالبة و يطلق عليها بأوربيتالي  $e_g$ <sup>[16]</sup>.



الشكل (19.I): مخطط الطاقة لمعقد تحت تأثير مجال ثماني السطوح.

### 2.4.6.I. طاقة استقرار المجال البلوري

تتجه الإلكترونات في حالة السكون إلى أوربيتالات  $t_{2g}$  قبل أوربيتالي  $e_g$ ، وهذا الملء التدريجي يعطي استقراره تضاف إلى استقرارية الأيون الحر، هذه الطاقة الإضافية هي طاقة استقرار المجال البلوري، وتحسب الطاقة الكلية لاستقرارية المجال البلوري من المعادلة:

$$CFSE = -0.4\Delta_0 n_{t2g} + 0.60\Delta_0 n_{eg}$$

✚ إذا كان  $\Delta_0 > p$  يكون المجال البلوري قوي، الروابط تسبب درجة كبيرة من انقسام المدارات d.

✚ إذا كان  $\Delta_0 < p$  يكون المجال البلوري ضعيف، الروابط تسبب إنقسامًا صغيرًا.

حيث:

$n_{t2g}$ ،  $n_{eg}$  هي عدد الالكترونات التي تشغل المدارين  $t_{2g}$ ،  $e_g$  على التوالي.

P طاقة الازدواج الإلكتروني.

$\Delta_0$  طاقة استقرار المجال البلوري.

مما يعيب هذه النظرية هو اهمالها للتأثيرات التساهمية، ومنه فإن الفرضية الالكتروستاتيكية التي اعتبرت الليجند كنقاط مشحونة تؤثر على أوربيتالات d للذرة المركزية و تؤدي إلى انقسامها فقط، و بالتالي لا تتداخل أوربيتالاتها مع أوربيتالات الليجند و لا تشترك الالكترونات في حدوث الروابط التي اعتبرت هذه النظرية بأنها رابطة أيونية، لا يتطابق مع حالات كثيرة<sup>[16]</sup>.

### 5.6.I. نظرية المدارات الجزئية

تؤدي نظرية المدارات الجزئية بشكل أساسي إلى نفس النتائج الوصفية لنظرية المجال البلوري التي تخص مستويات طاقة المدارات d، لكنها فسرت بعض الظواهر التي لم تفسرها نظرية المجال البلوري، فهي أكثر واقعية من المنهج الكهروستاتيكي، انطلقت هذه النظرية أساسًا من دراسة الخواص الإلكترونية للجزيء و التأثير المتبادل بين ذراته و ارتباط هذا التأثير بالمسافة بين الذرات، كذلك تعطينا فكرة عن توزيع الكثافة الالكترونية و تفسر بعض العلاقات الميكانيكية الكمية للذرة بصورة أعقد وهي الجزئية<sup>[4]</sup>.

### 7.I. خصائص المعقدات

#### 1.7.I. الخصائص المغناطيسية

المعقدات تتميز بخصائص مغناطيسية مزدوجة.

✚ الخاصية البارامغناطيسية: تظهر في وجود إلكترونات غير مزدوجة (↑) حرة، حيث تحدث تجاذبات بين

المعقدات البارامغناطيسية و المجال المغناطيسي الخارجي المسلط و تنتظم في اتجاهه فيكون لها القدرة على

المغنته، حيث ينشأ العزم المغناطيسي الذي يحدد الشكل الهندسي للمعقدات و يوضح تركيبها.

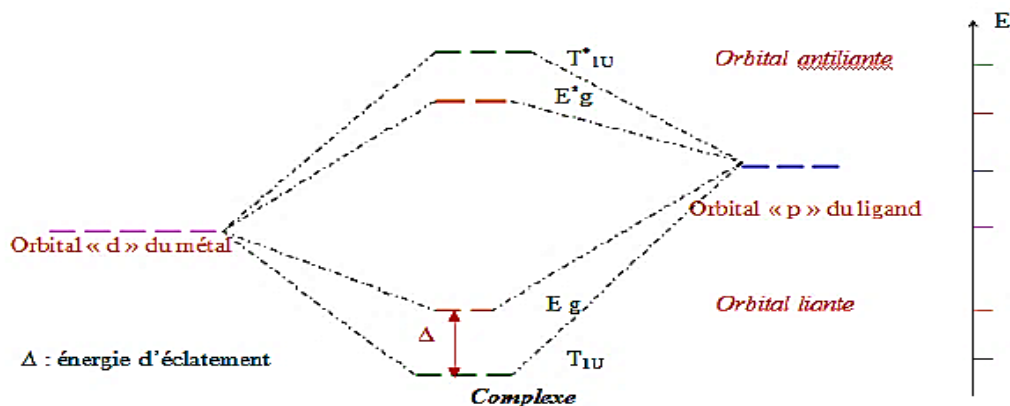
✚ الخاصية الديامغناطيسية: تنشأ عن إلكترون مزدوج ( $\uparrow\downarrow$ ) حيث العزم المغناطيسي  $\mu$  للمعقدات يساوي الصفر<sup>[17]</sup>.

### 2.7.I. الخصائص الكهربائية

تعد التوصيلية الكهربائية المولارية من أهم الطرق لحساب نسبة ليجند ومعدن، تستعمل قياساتها في المحاليل بشكل واسع في الكيمياء التناسقية لمعرفة الصيغ الأيونية للمعقدات، كلما كان عدد الأيونات التي يحررها المعقد في المحلول أكثر كانت درجة موصليته الكهربائية أكبر، والمعقد الذي لا يتأين له موصلية كهربائية منخفضة، كما تعد طريقة قياس pH وفرق الجهد من أساسيات الحسابات الكيميائية في تقدير ثوابت تكوين المعقدات<sup>[18]</sup>.

### 3.7.I. الخصائص اللونية

تعد الدرجة اللونية السمة الملفتة للنظر في الكثير من المعقدات التناسقية للمعادن الانتقالية، وهي خاصية ناتجة عن انتقال الكتروني في المدار d وذلك بتحول الإلكترون المنفرد في المجموعة  $t_{2g}$  إلى المجموعة  $e_g$  في الشكل ثنائي الوجوه، هذه الانتقالات تطلق موجة في المجال المرئي ويظهر اللون المتمم للون الممتص<sup>[19]</sup>.



الشكل (20.I): مخطط الطاقة للمعقدات اللونية

### 4.7.I. الخصائص الضوئية

تم دراسة الخصائص الضوئية للمعقدات باستخدام تحليل الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV, Vis)، يتضمن هذا التحليل الطيفي فوتونات ذات أطوال موجية تقع في المجال الفوق بنفسجي (200nm-400nm) أو المرئي (400nm-750nm)، مما يمكن المعقد من أن يخضع لانتقال إلكتروني من

مستوى طاقة إلى آخر، يتم الحصول على طيف يربط بين شدة الضوء والطول الموجي مما يجعل من الممكن تحديد امتصاص المعقدات والروابط الموجودة فيها [20].

### 8.I. مجالات استعمال المعقدات

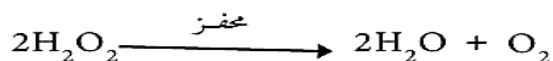
تستخدم المعقدات في الكيمياء بشكل واسع ولها أهمية بالغة في حياتنا اليومية

### 1.8.I. الأصباغ

نظرا للميزة اللونية للمعقدات التناسقية أدت إلى استخدامها كأصباغ، وهذا ما أظهره ألفريد ويرنر في علاقة التنسيق مع الصباغة و أظهر العديد من المركبات القادرة على صبغ القماش المعالج مسبقا بهيدروكسيد الحديد [10].

### 2.8.I. التحفيز

شهدت المعقدات استخداما واسعا كمحفزات في النظام الحي من خلال العديد من الانزيمات، كما استخدمت المعقدات كمحفزات في عملية تحليل بيروكسيد الهيدروجين وفي عملية الهدرجة لإنتاج العديد من المركبات الكيميائية [10].



### 3.8.I. مجال البيولوجيا

أظهرت الكثير من المعقدات فعالية بيولوجية ضد أنواع معينة من البكتيريا، وتشير الدراسات أن معقدات المركب 4.3.1 أوكساديازول لها تأثير على الجهاز العصبي المركزي وفعالية ضد الالتهابات والجراثيم، واستخدمت مشتقات هذا المعقد في المجالات الدوائية كإدوية مضادة للخلايا السرطانية، واستعملت المعقدات بشكل عام في التصوير الطبي وذلك لخصائصها المغناطيسية كما تدخل في صناعة المواد المنظفة والمبيدات الحشرية في المجال الزراعي [10].

- [1] Gary L. Miessler, Paul J. Fische, Donald A. Tarr, Inorganic Chemistry, 2014.
- [2] علي محمود طاهر ، تحضير بعض المعقدات الفلزية غير متجانسة الحلقة الجديدة من ليكاند الثيازوليل ازو واستخدامها كمتحسسات في تفاعل التحطيم الضوئي المحفز لمركب البارا نيترو انيلين، رسالة أعدت لنيل درجة الماجستير في علوم الكيمياء اللاعضوية ، جامعة القادسية - كلية العلوم - قسم الكيمياء ، 2015.
- [3] حسن سلمان جريكوس ، دراسة طيفية فوتومترية لمعقدات الحديد الثلاثي مع حمض اللين ، مجلة جامعة تشرين - للبحوث والدراسات العلمية- سلسلة العلوم الأساسية ، 2016.
- [4] أ.د. محمد مجدي واصل ، أسس الكيمياء التناسقية جامعة الأزهر ، 2008.
- [5] رحيم جعفر، الكيمياء التناسقية للمرحلة الثالثة - كيمياء - قسم العلوم - 2017.
- [6] R.Gopalan,V.Ramalingam,Coordination Chemistry,Departement of Chemistry ,Madras Christian College –Tambaram,Chennai -600 059.
- [7] Mamine Hadjer, These doctorat Synthèse et déposition d'une matrice de composés inorganiques à base de métaux detransition et étude de leurs propriétés , UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA,2020.
- [8] شريشري رانيا ، تحضير ودراسة تأثير الاشباة على الخصائص الضوئية لأغشية رقيقة من معقد هيدروكسيكينولين الألمنيوم، مذكرة تخرج لنيل شهادة أستاذ تعليم ثانوي - قسم الفيزياء والكيمياء ، 2023.
- [9] Darrell D. Ebbing, Steven D. Gammon, General Chemistry-Western Washington University, 2009.
- [10] R.K.Sharma, Text Book Coordination Chemistry-Discovery Publishing NEW DELHI-110002, (2007).
- [11] H. Bendjeffal, K. Guerfi, Y. Bouhedja, N. Rebbani, Immobilization of complexes of some heavy metals with a 2-(4-pyridylazo)-resorcinol "PAR" on Algerian hydrothermal clay, physics procedia 2 (2009) 889-897.

- [12] H.Bendjeffal, D.Guibedj, G.Chastanet, J-F. Letard, F.Djazi, A.Abbaci, K.Guerfi Y.Bouhedja, SILAR deposition of  $Ni(bpy)_3 X$ :  $\{X=(NCS)_2, (Fe(CN)_5NO) \text{ and } (Ag(CN)_2)_2\}$  thin films on glass substrates, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* 46 (2016) 1741-175.
- [13] H. Bendjeffal, D. Guibedj, H. Mamine, K. Guerfi, N. Rebbani, Y. Bouhedja, Optical and electrical properties of  $[Co(bpy)_3Fe(CN)_5NO]$  thin films deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR), *Method Mater*, 5(2016) 1-7.
- [14] عاطف خليفة، العناصر الانتقالية، عبقریات الكيمياء، ثانوية عامة وازهرية، 2016.
- [15] رنا منصور، حلقة بحث علمية - مادة ال كيمياء - الجمهورية العربية السورية المركز الوطني للمتميزين 2015/2014.
- [16] م.حوراء مهدي، محاضرات الكيمياء التناسقية، المرحلة الثالثة، 2014.
- [17] صافي زينب، قدادرية دلال، مذكرة تخرج لنيل شهادة أستاذ تعليم متوسط تربية تكنولوجية، تحضير معقدات النحاس الثنائي مع مجموعة من الأحماض الأمينية ودراسة خصائصها التحفيزية في أكسدة المركبات الفينولية، قسم الفيزياء والكيمياء، 2016.
- [18] م.م.حسن شمران محمد، تحضير ودراسة صبغة آزو جديدة 1-(6-بيورين آزو)-2-نفثيل امين ومعقداتها مع الأيونات  $Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}$ ، قسم الكيمياء، كلية العلوم - كلية التربية، جامعة القادسية، 2009.
- [19] بوخش رحمة، بلهدري سارة، مذكرة تخرج دراسة معقدات النيكل والزنك والرصاص، 2014.
- [20] these Nabila Sourı, Doctorat en Sciences, Synthèse de nouveaux ligands organophosphores et étude de leurs propriétés physicochimiques et complexation des ions lanthanides, UNIVERSITÉ Ferhat ABBAS, SÉTIF, 2017.

## الفصل الثاني II

### طرق ترسيب الطبقات الرقيقة

## 1.II. مقدمة

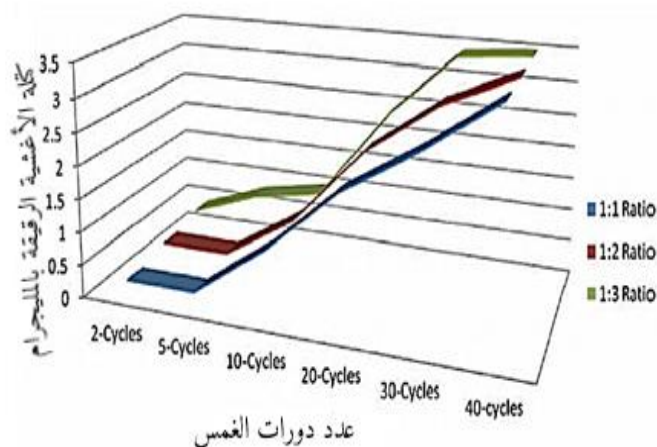
شهدت الطبقات الرقيقة نموا صناعيا كبيرا في منتصف القرن العشرين خاصة في التطبيقات البصرية ومن ثم الإلكترونية، أما اليوم نجدها تستخدم خاصة في تصغير المكونات في العديد من المجالات مثل الإلكترونيات والبصريات والضوئيات [1]، ولقد ساهمت في تطوير دراسة اشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية [2]. كل هذه التطبيقات الواسعة والمهمة جعلتها محط اهتمام كبير من طرف الباحثين مما دفع الى استحداث طرق مختلفة لتحضير هذه الطبقات [3]، حيث تطورت طرق تحضيرها وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك وتجانس هذه الطبقة، اذ تكون بعض الطرق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وتكون بعضها سهلة الاستعمال والبعض الآخر معقد [4].

## 2.II. نبذة تاريخية حول الطبقات الرقيقة

نقول على الغشاء أنه رقيق إذا تكون من طبقة واحدة أو من عدة طبقات من ذرات المادة شرطا ألا يتجاوز سمكها الميكرومتر واحد، استعمل هذا المصطلح منذ أكثر من نصف قرن في مختلف التطبيقات منها البصرية ومازالت تتطور إلى يومنا هذا، وبالرغم من أن تقنية الطبقات الرقيقة تعتبر من أقدم التقنيات إلا أنها مفتاح العديد من التقنيات الحديثة [5].

ففي سنة 1852 توصل كل من بنزن وكروف (Bunsen and Grove) إلى تحضير أغشية معدنية رقيقة بطريقة التفاعل الكيميائي وتقنية التريزيد بالتفريغ التوهجي، في حين تمكن العالم (Faraday) سنة 1857 من حصوله على غشاء رقيق باستخدام تقنية التبخير الحراري، وفي سنة 1876 قام العالم أدماس (Adams) بتحضير أغشية رقيقة من السيلينيوم المرسب على البلاتين. أما في سنة 1887 تم التوصل إلى تبخير المعادن باستخدام طريقة التبخير في الفراغ والتي استخدمت من قبل العالم (Kentt) [6].

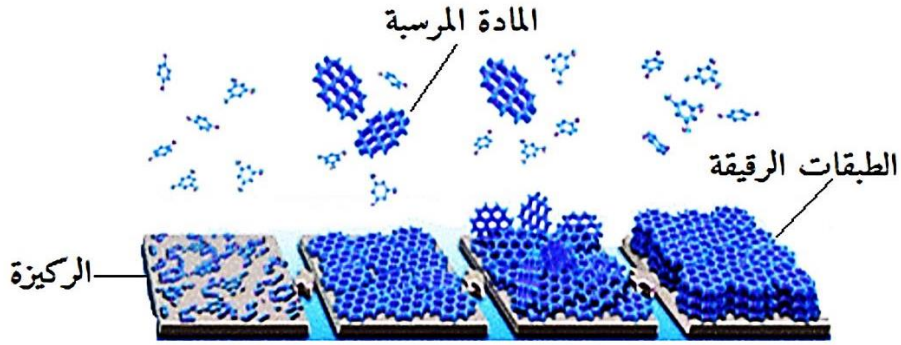
في سنة 2009 قام الباحث أ. محمد بتحضير طبقات رقيقة من معقدات الهيدروكسي كينولين والمترسبة على صفائح زجاجية بطريقة السيلار SILAR [7].



الشكل (1.I): دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية لطبقات رقيقة من معقدات الهيدروكسيكينولين. في سنة 2012 قامت الباحثة ح. بن زروق مع مجموعة من الباحثين بدراسة تأثير الإشابة على الخصائص المورفولوجية، الكهربائية والضوئية لأكسيد الزنك المترسبة بطريقة الرذاذ الحراري spray pyrolysis [8]. فعلى مر السنين اكتشف العلماء وطوروا العديد من الطرق المختلفة لتحضير الطبقات بحيث لكل طريقة مميزات وخواص تميزها عن غيرها لتؤدي الغرض الذي وجدت من أجله [6].

### 3.II. مفهوم الطبقات الرقيقة

عبارة عن طبقة أو عدة طبقات من ذرات المادة (بوليمرات، معقدات، أكاسيد وهيدروكسيديات) لا يتعدى سمكها ميكرومترا واحداً أو عدة نانومترات يتم ترسيبها على مادة صلبة تسمى الركيزة (زجاج، سيلكون أو بعض الأملاح بحسب طبيعة الدراسة)، لتركيب الركيزة أهمية كبيرة حيث تؤثر هذه الأخيرة على الخصائص البنيوية للأغشية الرقيقة، فهي تمتلك خصائص ومميزات لا تتوفر في تركيب المواد الأخرى، فسمكها الصغير وكبر نسبة السطح إلى حجمها منحتهما تركيباً فيزيائياً فريداً يضاهي تركيب أحادي البلورة أحياناً ويفوقها أحياناً أخرى [9].



الشكل (2.0.II): أبعاد الطبقة الرقيقة [10].

#### 4.0.II. مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة

تمر جسيمات المادة المكونة للأغشية الرقيقة عبر وسط ناقل، حيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة، وبمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتماصك مع السطح من خلال قوى (van Der Waals) أو تتفاعل معها كيميائياً، وتكون هذه الجسيمات إما أيونات، جزيئات أو ذرات، أما بالنسبة للوسط فقد يكون صلباً، سائلاً أو غازياً وقد يكون في الفراغ.

الوسط السائل: تمتاز طريقته بسهولة استخدامها ويرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة مثل طريقة المحلول الهلامي gel - Sol، أو الحمام كيميائي.

الوسط الغازي أو في الفراغ: تتمثل هذه الطريقة في تقنيات الترسيب بالأبخرة الكيميائية حيث أن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ هو متوسط المسار الحر للجزيئات بمعنى المسار بين تصادمين [11].

#### 5.0.II. مراحل تشكل الطبقات الرقيقة

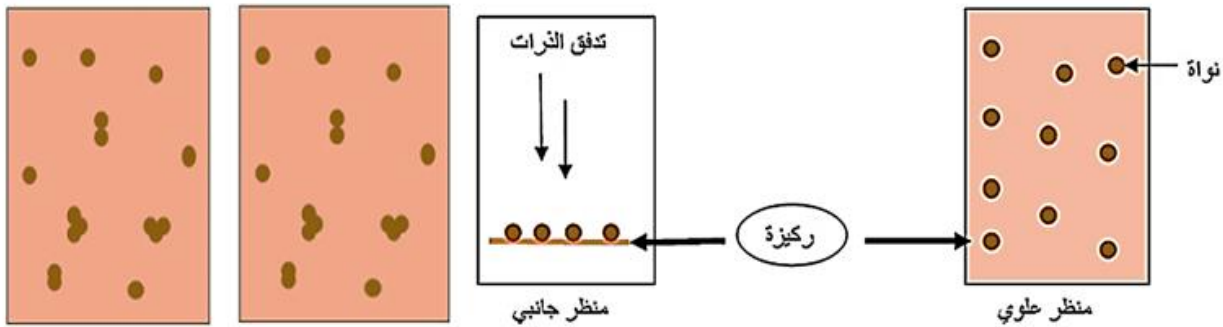
تتميز البنية المجهرية للطبقات الرقيقة بعدة عوامل يجب مراعاتها قبل تحضيرها نذكر منها: ضغط الهواء ودرجة حرارة الركيزة، في كل مرحلة من مراحل تطور الطبقة الرقيقة، تخضع مجمل طرق تركيب الطبقات الرقيقة إلى ثلاث مراحل وهي [4]:

أ. إنتاج المواد المراد ترسيبها على شكل أيونات، جزيئات، ذرات.

ب. نقل المواد التي تم ترسيبها الأيونات، الجزيئات، الذرات إلى الركيزة [12].

ت. تكثيف هذه المواد على الركيزة التي تكون في الغالب زجاج، إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات صلبة حسب المعايير الترموديناميكية ويحدث في هذه الخطوة الأخيرة المراحل الثلاثة الآتية [10]:

➤ **مرحلة التوضع:** حيث ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة في كلا الحالتين الفيزيائية أو الكيميائية، تحول هذه المواد إلى رذاذ وترش على سطح الركيزة ويتم تكثيفها فيزيائياً بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة وتشكل ما يعرف بالمجموعات وتسمى كذلك بالأنوية المنشأة كما هو موضح في الشكل:



الشكل (3.0II): مخطط يوضح مرحلة توضع الذرات، مرحلة الالتحام بين النوى ومرحلة النمو [13].

➤ **مرحلة الالتحام:** في هذه المرحلة تبدأ المجموعات في الالتحام مع بعضها البعض لتشكيل طبقة تغطي تدريجياً الركيزة.

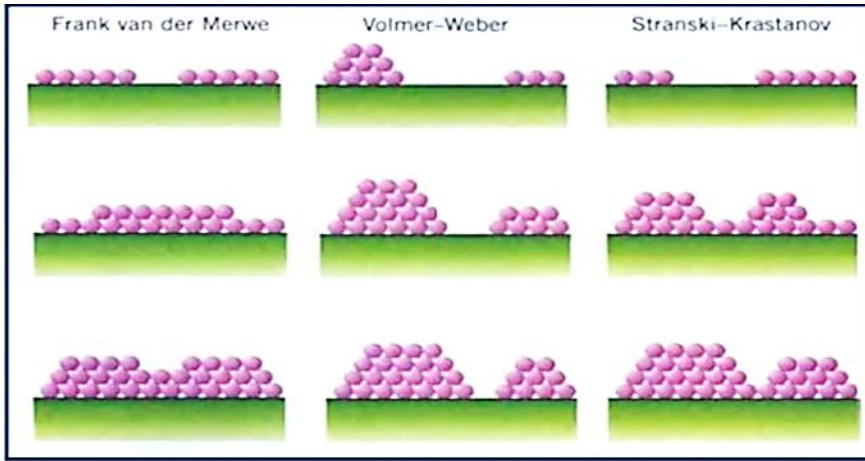
➤ **مرحلة النمو:** تعد هذه المرحلة تكمة لعملية الالتحام بحيث يزيد نمو الجزر فيجعلها متقاربة من بعضها البعض حتى يغطي سطح الركيزة كلياً مشكلاً ذلك طبقة رقيقة.

ولوحظ تجريبياً ظهور ثلاثة أنماط لنمو الطبقات الرقيقة:

➤ **نمو الطبقة:** نمو ثنائي الأبعاد يتم فيه ترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة، وقد يحدث هذا النمو عندما تكون طاقة الربط بين الذرات الموضوعة أقل من أو تساوي طاقة الربط بين الطبقة الرقيقة والركيزة.

➤ **نمو الجزر:** نمو ثلاثي الأبعاد حيث تنمو الطبقات الرقيقة على شكل مجموعات.

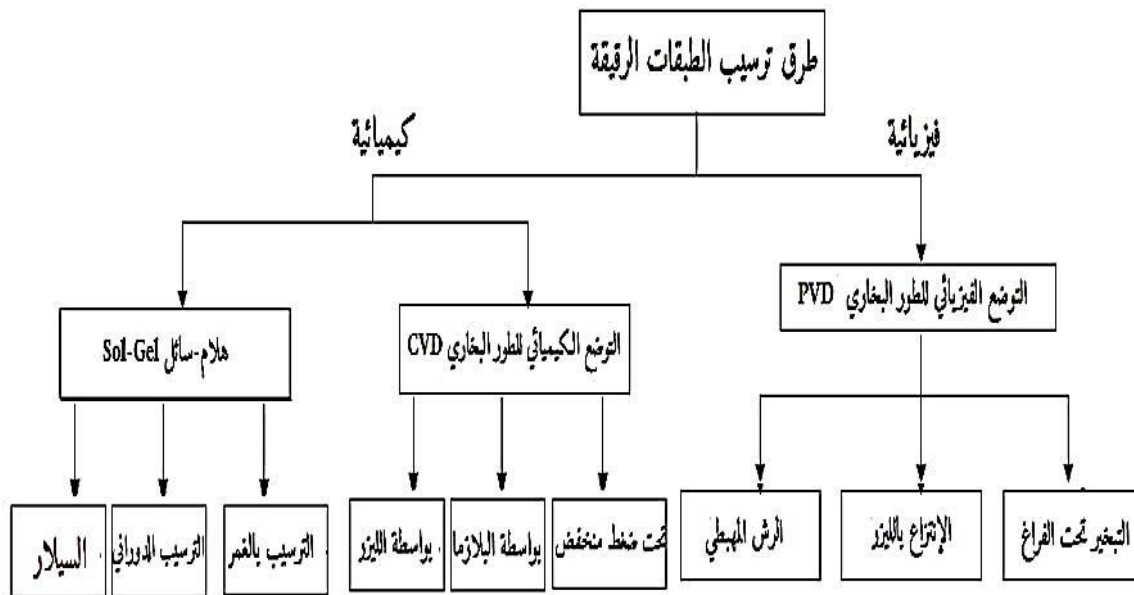
➤ **نمو مختلط:** هذا النمط من النمو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين، حيث تتشكل لنا طبقة أو عدة طبقات من النمط ثنائي الأبعاد ولكن بعد انخفاض طاقة التفاعل بين الذرات الموضوعة على سطح الركيزة يميل إلى أن يصبح ثلاثي الأبعاد لتشكيل الجزر.



الشكل (4.II): أنماط نمو الطبقات الرقيقة [12].

### 6.II. تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة

تنوعت الأساليب المستخدمة في عملية تحضير الطبقات الرقيقة وهذا بسبب استعمالها الكثيرة والمتنوعة، حيث تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الاستعمال وبعضها الآخر تكون معقدة، ويعتمد تحضير الطبقات الرقيقة على عوامل عديدة من بينها: نوع المادة المستخدمة، مجال الاستخدام، تكلفة التحضير وطبيعة الركيزة التي سيتم وضع الشريحة عليها. تصنف هذه الطرق إلى صنفين أساسيين حسب طرق التوضع: فيزيائية وكيميائية موضحة في الشكل أدناه.



الشكل (5.II): طرق تموضع الطبقات الرقيقة.

## II.1.6.1. الطرق الفيزيائية

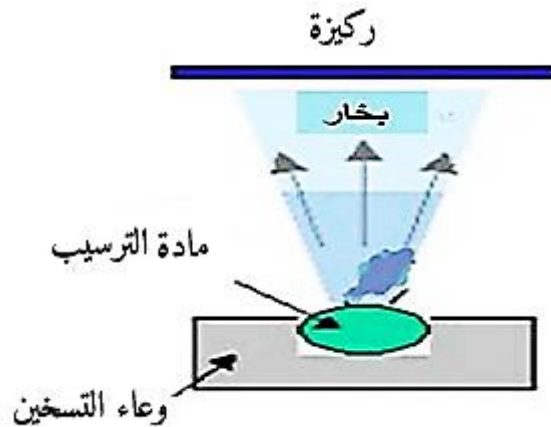
تعتمد الطرق الفيزيائية بشكل عام على عملية التبخير الحراري للمواد تحت الضغوط المنخفضة وتتميز بكونها سهلة المراقبة والتطبيق فوجد تقنيات عديدة من بينها [10]:

## II.1.1.6.1. الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD)

يتميز ترسيب البخار الفيزيائي (PVD) بالعديد من المزايا مقارنة بترسيب البخار الكيميائي (CVD)، على سبيل المثال تكون الطبقات الرقيقة التي تم الحصول عليها بواسطة (PVD) كثيفة ومن السهل التحكم في عملية ترسيبها، وأنها لا تسبب تلوث، تعتمد تقنية (PVD) ببساطة على تبخير أو تسامي المادة المراد ترسيبها، يتم تسخين الأخير الموجودة في بوتقة مفرغة إلى درجة حرارة عالية باستخدام شعاع إلكتروني مكثف وحيوي أو باستخدام الليزر، وترسب المادة عن طريق التكثيف على الركيزة، وبالتالي تشكيل الطبقة الرقيقة [14].

## أ. التبخير تحت الفراغ (ESV)

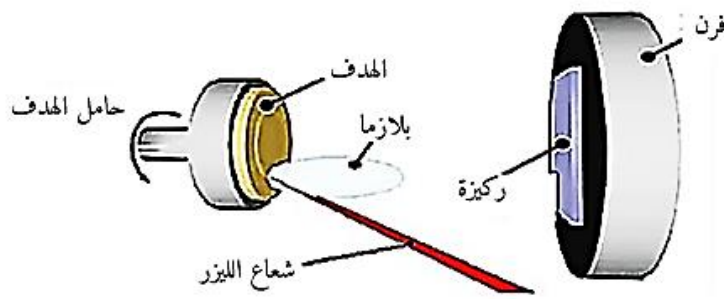
تعتمد على تبخير أو تسامي المادة المراد ترسيبها وذلك بتسخينها لدرجات حرارة عالية وهذه العملية تحدث داخل غرفة مفرغة من الهواء، المواد المبخرة تترسب على الركيزة عن طريق التكثيف، تختلف طرق التسخين منها التسخين باستخدام فعل جول أو باستخدام حزمة الكترونات مكثفة عالية الطاقة من 5 إلى 10KeV، سرعة الترسيب تعتمد على درجة حرارة المصدر والمسافة بين المادة المبخرة والركيزة لكن تبقى تقنية التبخير مفضلة وخاصة في تطوير مواد عالية النقاوة، من سلبيات هذه التقنية أنها تحتاج لطاقة عالية.



الشكل (6.II): تقنية التبخير تحت الفراغ [15].

### ب. الانتزاع بأشعة الليزر

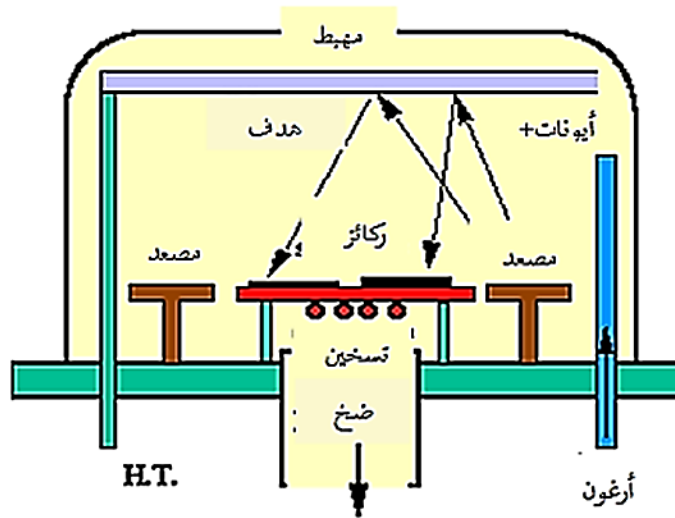
تعتمد هذه التقنية على تركيز شعاع الليزر ذو شدة عالية من خلال نافذة الغرفة المفرغة على سطح هدف كبير فيمتص هذا الأخير الشعاع جزئياً، فيحدث تبخر كثيف ومضئ لكمية كبيرة من المواد فتتشكل سخابة، عندما تتكاثف المواد المنتزعة على الركيزة تحصل على الطبقة، وخلال عملية النمو يمكن ادخال غاز محايد أو تفاعلي الذي يمكن أن يؤثر على نمو الطبقة، كما يمكن تسخين الركيزة أيضاً أثناء النمو لجلب طاقة إضافية للمواد المكثفة وبالتالي تحفيز تبلور الطبقة الرقيقة [16]. تتميز هذه التقنية بالتنفيذ البسيط، الالتصاق الجيد ومصادر الحرارة غير ملوثة داخل الغرفة، أما بالنسبة للسلبات تكمن في تكلفتها العالية والتعامل مع الليزر يحتاج لدقة عالية [12].



الشكل (7.0II): مبدأ الانتزاع بالليزر [16].

### ج. الرش المهبطي (Pulviritation cathodique)

في هذه الطريقة نضع الركيزة داخل غرفة بها غاز حامل كالأرغون في ضغط منخفض يسبب تفرغ شعني، يلعب دورا كبيرا في تأين الغاز، يتم تسريع الأيونات الناتجة بواسطة فرق الكون لتتصادم بالكاتود بطاقة كبيرة ويسمى هذا الأخير بالهدف. تقتلع أيونات الغاز المسرعة المصطدمة بالهدف ذراته وتوضع على سطحه، أحيانا يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة إلى الأرغون بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة لتشكيل معها مركبات مرغوبة، تتموضع على الركيزة [17].

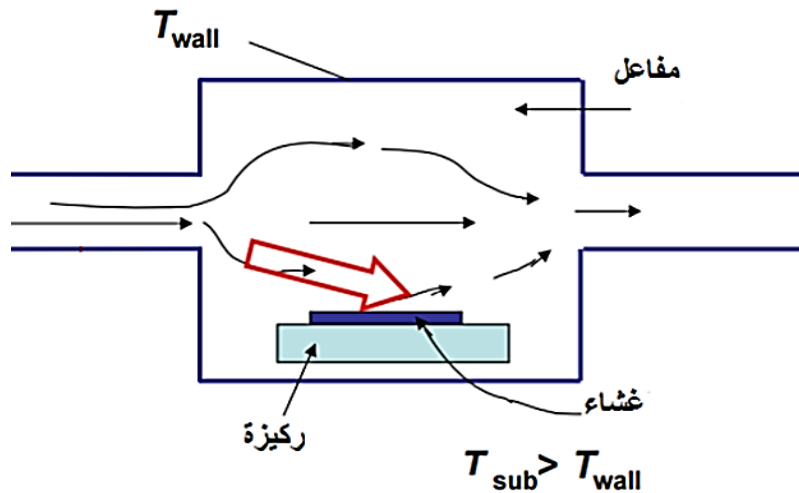


الشكل (8.II): تقنية الرش المهبطي [10].

## 2.6.II. التقنيات الكيميائية

### 1.2.6.II. الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)

المبدأ الأساسي الذي تقوم عليه هذه الطريقة هو التفاعل الكيميائي بين مركب متطاير من المادة المراد ترسيبها بشكل ملامس، إما مع غاز آخر بالقرب من سطح الركيزة أو مع السطح نفسه [18]، يجب تسخين الركيزة إلى درجة حرارة تتراوح بشكل عام ما بين 500°C و 2000°C [19].



الشكل (9.II): رسم تخطيطي يوضح ترسيب الطبقات الرقيقة بتقنية البخار الكيميائي [4].

المواد الأولية المستخدمة هي مواد معدنية عضوية، والتي يتم تخفيفها اختياريًا في غاز حامل ثم إدخالها في حاوية لوضع الركائز، بحيث يحدث تفاعل كيميائي واحد أو أكثر لتكوين طبقة صلبة مترسبة على ركيزة ساخنة [18-20]،

ولكن يبقى عيب هذه التقنية هو حد درجة الحرارة الذي يمكن أن تتحمله الركيزة بحيث لا يمكن تسخين العديد من المواد إلى درجات الحرارة هذه دون أن تتدهور أو تخضع لتغيرات في الخصائص الفيزيائية<sup>[19]</sup>، وهناك عدة طرق لتقنية الترسيب بواسطة الأبخرة الكيميائية نذكر منها:

### أ. الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (LPCVD)

هي عملية ترسيب أغشية رقيقة على ركائز ساخنة عند درجات حرارة عالية أو منخفضة في مفاعل تحت ضغط منخفض<sup>[21]</sup>، ويوجد نوعان من المفاعلات:

- مفاعل الجدار الساخن: في هذه الحالة تكون الغرفة مسخنة بالكامل مما يجعل من الممكن العمل عند ضغط أقل يبلغ حوالي 75 متر مكعب حيث تحدث الرواسب على الركائز كما أنها تحدث على الجدران أيضا.
- مفاعل الجدار البارد: في هذه الحالة يتم تسخين الركيزة فقط، بحيث يكون التفاعل فعالا على مستوى الركيزة الساخنة ويحدث عند الضغط الجوي<sup>[22]</sup>.

لهذه التقنية عدة مزايا نذكر منها: تحسين سمك الغشاء، التحكم في معدل الترسيب من خلال معدل التفاعل السطحي، من عيوبها أنها تتميز بانخفاض معدلات الترسيب وزيادة التكلفة والصيانة<sup>[21]</sup>.

### ب. الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (PECVD)

تعتمد هذه التقنية على تفاعل البلازما الناجمة عموما بواسطة مجال عالي التردد (الميكروويف أو التردد الراديوي) مع المادة الأولية الغازية (الطور الغازي) لتكوين أنواع نشطة كيميائيا مثل الأيونات والجذور الحرة، تسمح هذه العملية بأدنى درجات حرارة الترسيب ( $25^{\circ}\text{C} - 400^{\circ}\text{C}$ ) مما يسمح باستخدام أي نوع من الركيزة<sup>[18]</sup>. العيب الرئيسي لعملية الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما هو صعوبة ترسيب المواد النقية، ونظرا لأن درجة حرارة الركائز منخفضة نسبيا، فإن الغازات الناتجة عن التفاعل لا يتم امتصاصها وبالتالي يتم دمجها في الطبقة<sup>[19]</sup>.

### ج. الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة أشعة الليزر (LCVD)

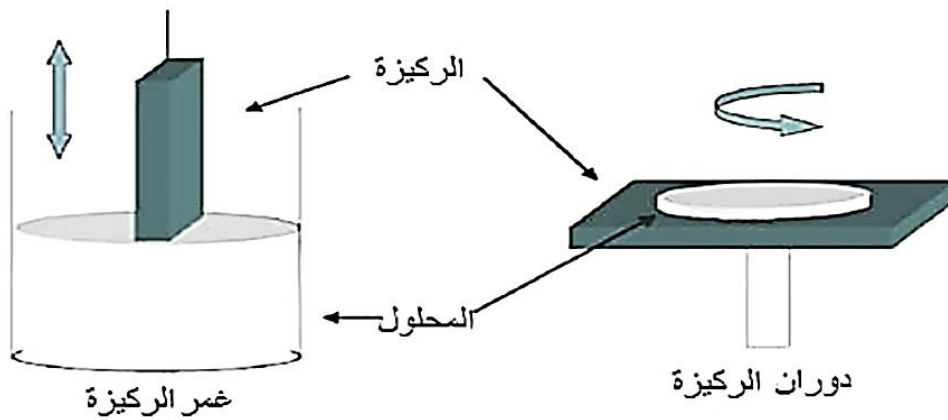
يمكن تحقيق عملية الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة أشعة الليزر (LCVD) باستخدام إما التحلل الحراري (تسخين الركيزة لتعزيز تفاعل السطح ويؤدي إلى تسخين سطح الركيزة فقط) أو التحلل الضوئي

لجزيئات الطور الغازي (تنشيط أو كسر الأنواع الغازية ويحقق الحد الأدنى من تسخين الركيزة) [23-21]، تعتمد هذه الطريقة على الإشعاع وذلك راجع لتحقيق إثارة الجزيئات وبالتالي تفاعل الأنواع الغازية، تستخدم هذه التقنية خاصة في مجال الإلكترونيات الدقيقة، ولكنها محدودة جدا صناعيا بسبب تكلفتها العالية [18].

### II.2.2.6.2. تقنية المحلول الهلامي (sol-gel)

المبدأ الأساسي لهذه التقنية هو تكوين المحلول الأولي عموما من مادة أولية، ومذيب (كحول غالبا) وأحيانا محفز (حمض أو قاعدة) وماء، يتم تحديد جرعات كل مركب بدقة لأن خصائص الهلام تعتمد عليه [24]، ونتيجة لحدوث تفاعلات بين المذيب والمذاب فإن هذا المحلول يتطور إلى مرحلة هلامية، تتم هذه العملية بثلاث خطوات هي:

- ✚ تحضير محلول الترسيب (المحلول الأولي).
- ✚ تكوين طبقات رقيقة (يمكن أن يتراوح سمكها من 1nm إلى 1 μm).
- ✚ المعالجة الحرارية [25-23].



الشكل (10.II): رسم يوضح تقنية الترسيب بواسطة الغمر ودوران الركيزة (الطرد المركزي) [26].

#### أ. الترسيب بالغمر (dip-coating)

تستخدم تقنية الترسيب بالغمر لصنع طبقات شفافة من الأكاسيد على ركيزة شفافة بدرجة عالية من الاستواء وجودة السطح [27]، تغمر الركيزة في محلول يحتوي على المادة الأولية وإزالتها بسرعة ثابتة تحدد سمك الراسب، وبعد كل نقع يتم تجفيف الركيزة في الهواء وتكرار هاتين العمليتين (الغمر والتسخين) عدة مرات من أجل

الحصول على طبقات سميكة، وأخيرا يتم تسخين العينات تحت الأرجون عند درجة حرارة معينة أو تحت الهيدروجين لدراسة تأثير هذا التسخين على خصائص التحفيز الضوئي [23-28].

### ب. الترسيب بالطرد المركزي (spin-coating)

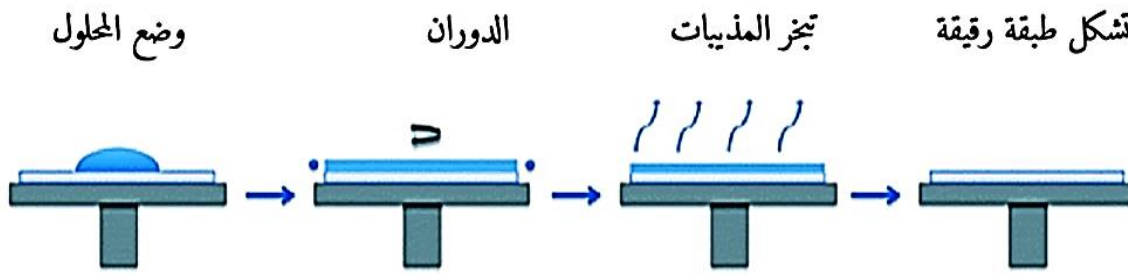
تعتمد هذه التقنية على صب المحلول أو الهلام على ركيزة يتم تدويرها بواسطة قرص دوار ليتم إخراج السائل الزائد تحت تأثير قوة الطرد المركزي، يدل سمك الرواسب على سرعة دوران الركيزة ووقت الترسيب [28]، يمكن تقسيم طريقة الترسيب هذه إلى أربع مراحل هي:

✚ إيداع المحلول على ركيزة ثابتة.

✚ بداية الدوران: تؤدي مرحلة التسارع إلى تدفق السائل من الركيزة نحو الخارج.

✚ الدوران بسرعة ثابتة فهو يسمح بإخراج السائل الزائد على شكل قطرات والتحكم في سمك الطبقة بشكل موحد.

✚ تبخر المذيبات الأكثر تطايرا مما يبرز طبقة هلامية [25].

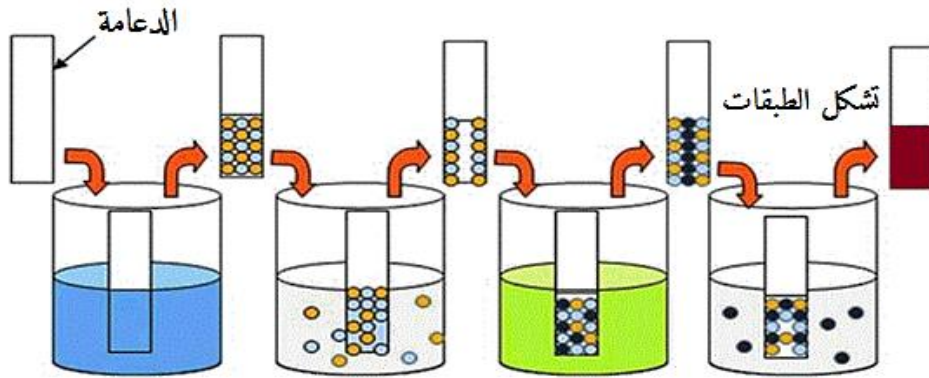


الشكل (11.ii): رسم تخطيطي يوضح خطوات الترسيب بالطرد المركزي [20].

### 3.2.6.II. الترسيب بالغمس والسحب (السيلا ر SILAR)

وهي الطريقة المتبعة في بحثنا الحالي، تعد من الطرائق الكيميائية الأكثر شيوعا في تحضير الطبقات الرقيقة، وأول من استخدم هذه الطريقة الباحث الفرنسي Y.K Nicolau عام 1985. وتتلخص هذه الطريقة في ترسيب محلول المادة المراد تحضير الغشاء منها على شكل طبقات رقيقة مثل: الشالكوجينات، الشالكوجينات الثنائية، أكاسيد المعادن. تستخدم تقنية السيلا ر على نطاق واسع في المختبرات وذلك لسهولة تكلفتها المنخفضة،

ترسيب مجموعة متنوعة من المواد، كما تكمننا من التحكم في سمك الطبقات الرقيقة. من ناحية أخرى، تضمن هذه التقنية تجانس سطح الطبقات [29-30].



الشكل (12.11): ترسيب الطبقات الرقيقة بتقنية السيلار.

#### ✚ مبدأ الترسيب بالسيلار

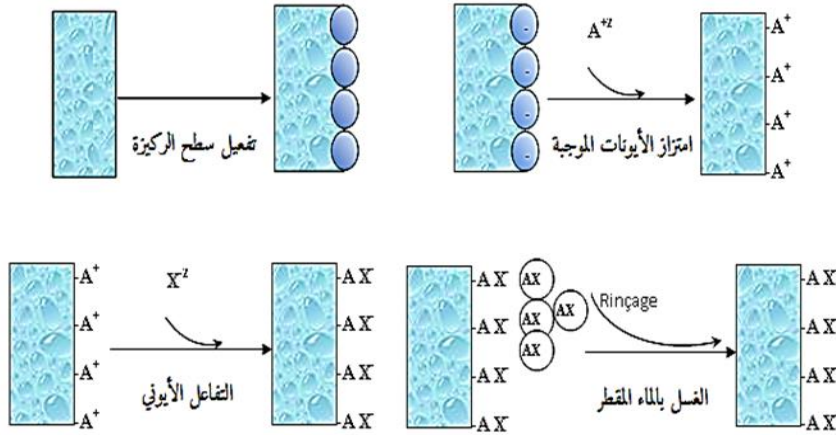
يتم امتصاص وتفاعل الأيونات من محلول السلائف على سطح الركيزة لتكوين طبقة رقيقة. تُغمر الركيزة في محلول يحتوي على كاتيونات ( $A^{+2}$ )، وتُشطف بالماء المقطر، ثم تُغمر في محلول أنيوني يحتوي على الأنيونات المضادة ( $X^{-}$ )، وتُشطف مرة ثانية بالماء المقطر. تعطي هذه الدورة طبقة واحدة، وتكرر هذه الدورة عدة مرات يحقق سماكة الغشاء المطلوبة. تعتمد آلية هذه الطريقة على أربع خطوات [29-30]:

✚ **تفعيل سطح الركيزة:** يتيح تنشيط سطح الركيزة إمكانية إنشاء مواقع نشطة على السطح، عن طريق المعالجة الكيميائية (قواعد قوية)، مما يسمح بالتصاق جيد للطبقة الأولى على الركيزة.

✚ **امتزاز الأيونات الموجبة:** يرجع امتزاز الأيونات الموجبة على المواقع النشطة لسطح الركيزة إلى قوى الجذب (كيميائية و/ أو كهربائية) الموجودة بين الأيونات وسطح الركيزة. يعتمد امتزاز الأيونات الموجبة على التركيز ودرجة حرارة المحلول وطبيعة الركيزة المستخدمة.

✚ **التفاعل الأيوني:** يشكل تفاعل المواد الأيونية مع الكاتيونات الممتزة مسبقاً طبقة أحادية من مادة غير قابلة للذوبان في الماء.

✚ **الغسل:** يمنع الغسل تلوث المحاليل الأولية عن طريق ترسيب المادة المراد ترسيبها، كما يتجنب تكوين مجموعات من المادة المراد ترسيبها على سطح الركيزة.



الشكل (13. II): مراحل آلية الترسيب بالسيلاز [30-29].

## 7. II. مجالات استخدام الطبقات الرقيقة

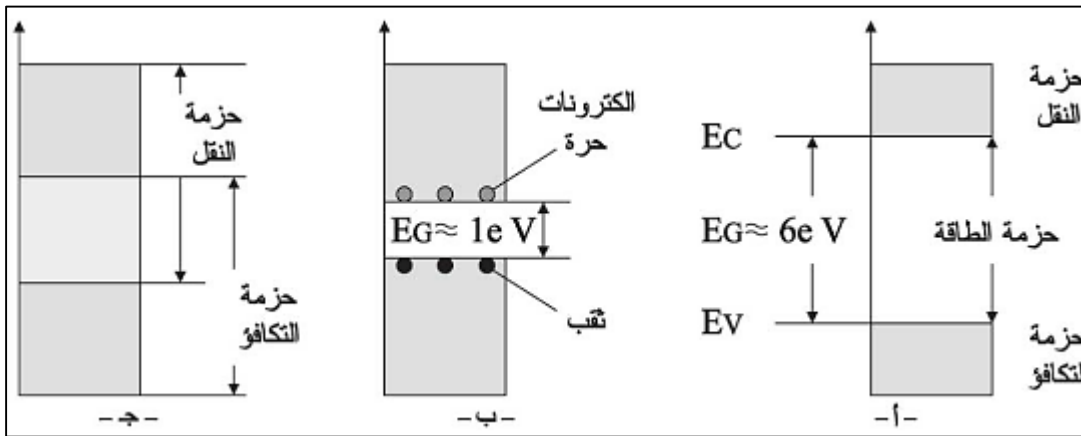
تتنوع مجالات استخدام الطبقات الرقيقة وذلك راجع إلى مختلف الخصائص التي تمتلكها، حيث أن لمجالاتها العلمية المختلفة أثراً واضحاً جداً، ومن بين هذه المجالات نذكر:

- ✚ **مجال الإلكترونيات:** تمكنت من التطور منذ الستينيات بفضل التنفيذ وترسيب طبقات موصلة أو عازلة رقيقة بشكل متزايد، ويمكن العثور عليها في الدارات الكهربائية (الصمام الثنائي، الترانزستور، مصباح LED)، وتستخدم في تحضير مستلزمات الإعلام الآلي (الأقراص المرنة، الأقراص المضغوطة) وفي إنتاج الدوائر الإلكترونية.
- ✚ **مجال البصريات:** أتاحت التطبيقات البصرية للطبقات المجال لتطوير مستشعرات إشعاع أكثر فعالية مثل الطبقات المضادة للانعكاس في الخلايا الشمسية، المعالجة المضادة للانعكاس لعدسات الكاميرا، الكشف الضوئي، تطبيقات طب العيون، شاشات العرض المسطحة.
- ✚ **مجال الكيمياء:** التطبيقات الرئيسية للطلاءات السطحية الموجهة نحو أفضل مقاومة للتآكل من خلال إنشاء طبقة مقاومة للماء (مقاومة للتآكل)، مستشعر الغاز، الطلاءات المحفزة، والطبقات الواقية.
- ✚ **مجال المغناطيسية:** تخزين المعلومات (ذاكرة الكمبيوتر)، أجهزة الأمان، الحساسات.
- ✚ **مجال التقنيات الدقيقة والنانو:** أجهزة الاستشعار الميكانيكية والكيميائية والسوائل الدقيقة والمحركات، أجهزة الكشف، الضوئيات النانوية.

✚ مجال الطاقة الشمسية: تستعمل في تحضير ألواح الطاقة الشمسية (الطبقات المحضرة حساسة للضوء تتميز بظاهرة الفعل الكهروضوئي فهي تحول الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربائية) [22-31].

## 8.II. أنصاف النواقل

هي مواد عازلة تملك شريط ممنوع صغير عند درجة الصفر مئوية وتصبح ناقلة بارتفاع درجة الحرارة أو اي نوع من الطاقة (ضوء، اشعة كهرومغناطيسية.....الخ)، لها ناقلية تقع بين ناقلية النواقل والعوازل أي بحدود  $10^{-8}\Omega\text{cm}^{-1} / 1114\Omega\text{cm}^{-1}$  ، بالإضافة إلى أن الفاصل الطاقي  $E_g$  لديها صغير بالمقارنة مع العوازل  $1\text{eV}$ ، حيث يمكن للإثارة الحرارية أو الضوئية أن تجعل الإلكترونات تنتقل من حزمة النقل Bc لحزمة التكافؤ Bv، وتقل المقاومة بصورة كبيرة في اشباه الموصلات نتيجة اضافة الشوائب لذلك تستخدم اشباه الموصلات المشابة على نطاق واسع. عند رفع درجة حرارة اشباه الموصلات تزداد كمية حاملات الشحنة المتحركة وتقل المقاومة بشكل كبير ولكنها لا تنصف بقابلية التوصيل العالي والعكس صحيح حيث تزداد المقاومة بخفض درجة الحرارة وتصبح قريبة من مقاومة المواد العازلة. تتغير خواص انصاف النواقل في الجدول الدوري من سطر الى اخر ومن عمود الى اخر وتنقسم الى قسمين: انصاف نواقل بسيطة وانصاف نواقل مركبة.



الشكل (14.II): مخطط حزم الطاقة للعناصر الكهربائية: أ - للعوازل ب - لأنصاف النواقل ج - للنواقل [32].

- [1] Bouchenak Khelladi Neseine, étude et réalisation par voie sol-gel de couches minces de ZnO et nanostructures (ZnO/verres) pour l'optique et l'optoélectronique, Docteur en physique, université Abou-Bekr Belkaid de TLEMCEM
- [2] ش. ايمان، ت. زهرة، أ. خديجة، تحضير ودراسة الطبقات الرقيقة لكبريتيد الكاديوم (Cds) المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي (CBS)، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي، (2021).
- [3] قلاعي ايمان، تحضير وتوصيف أغشية أكسيد الزنك الرقيقة النقية والمطعمة بالحديد بتقنية الرش الانحلال الحراري وأغشية أكسيد الزنك النانوية بالطريقة الكيميائية، مذكرة ماستر جامعة محمد خيضر بسكرة، (2021).
- [4] مدخل عبد العالي، ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النحاس (CuxOy) المحضرة بطريقة التريزيد البلازيمي المغناطيسي المستمر، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي، سنة (2019).
- [5] وداد حمود فيحان، الطبقات الرقيقة، شهادة البكالوريوس في علوم الفيزياء، جامعة بابل، (2023).
- [6] سميحة عولشات، دراسة تأثير المذيبات على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO)، ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2020).
- [7] Mohamed E. Mahmoud a,\*, Sawsan S. Haggag a, M. Abdel Rafea b, Tarek M. Abdel-Fattah, Nano-sized Co(II)-8-hydroxyquinolate complex thin film via surface layer-by-layer chemical deposition method: Optimized factors and optical properties, Polyhedron, (2009) .
- [8] H. Benzarouk, A. Drici, M. Mekhnache, M. Guerioune , J. C. Bernède, H. Bendjeffal, Effect of different dopant elements (Al, Mg and Ni) on microstructural, optical and electrochemical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis, Superlattices and Microstructures, 52 (2012) 594-604.

- [9] حمية اكرام، " دراسة تأثير التطعيم على الخواص الضوئية للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل المطعم بالنحاس"،  
 ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2021).
- [10] ن. صبرينة، ن. نريمان، " تحضير طبقات رقيقة من متعدد الأنيلين ودراسة خصائصها الضوئية"،  
 المدرسة العليا لأساتذة التعليم التكنولوجي سكيكدة، (2022).
- [11] العقون مريم، " دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخواص  
 الفيزيائية"، ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2017).
- [12] د. شيماء، خ. سمية، " تحضير ودراسة الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) بدلالة التركيز وعدد  
 الطبقات"، مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر بسكرة، (2021).
- [13] ق. يسرى، ح. زينب، " دراسة تأثير السترونتيوم (Sr) على خصائص الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك  
 (ZnO)"، جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي، (2018).
- [14] K.Rania، Z.Amal، "Elaboration des couches minces Zns par la méthode spin coating  
 pour application en photocatalyse des polluants organiques»، Master academique،  
 université Kasdi Merbah Ouargla ، (2020) .
- [15] ش. خديجة، " دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك ( ) مطعمة ب (ZnO)  
 مترسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2016).
- [16] شريشري رانية، " تحضير ودراسة تأثير الاستاتية على الخواص الضوئية لأغشية رقيقة من معقد  
 هيدروكسي كينولين الألمنيوم"، المدرسة العليا لأساتذة التعليم التكنولوجي سكيكدة، (2023).
- [17] محمدي عبد القادر، " دراسة الطبقات الرقيقة ذات الخواص المغناطيسية" مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة  
 محمد بوضياف المسيلة، (2017).
- [18] Abdelkader Menned، Les techniques de dépôt de couches minces et leurs  
 applications، Revue des Energies Renouvelables، 18 N°4 (2015) 713 – 719.

- [19] BOUCHENAK KHELLADI Nesrine, Etude et Réalisation par voie Sol-Gel de couches minces de ZnO et nanostructures (ZnO / verres) pour l'optique et l'optoélectronique, THESE Pour obtenir le grade de DOCTEUR EN PHYSIQUE, UNIVERSITE ABOU -BEKR BELKAID DE TLEMCEN.
- [20] DJEBLI Abdelkrim, Etude des propriétés physico-chimiques de composés inorganiques à base de métaux de transitions, THESE Présenté en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT en sciences, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA, (2021).
- [21] C.E.MOROSANU, thin films by chemical vapour deposition, thin films science and Technology .
- [22] Sana Hariech, Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (Cds) préparées par bain chimique (CBD), mémoire présenter pour obtenir le diplôme de magister en Physique, Université Mentouri-Constantine, (2009).
- [23] Kamli Kenza, Elaboration et caractérisations physicochimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: Effet des sources d'étain, mémoire Présenté pour obtenir le diplôme de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, (2013).
- [24] ق. نور الإيمان، م. إيمان، دراسة وتحضير أغشية رقيقة لأوكسيد الزنك النقي (ZnO) بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2020).
- [25] Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel: applications ، Sébastien Rabaste  
Mémoire de ،aux ions terre rare d'Eu<sup>3+</sup> et aux nano cristaux semi-conducteurs de CdSe . (2003)، Université Claude Bernard -Lyon1،Doctorat

- [26] بن عمر سارة، دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد المتوضع بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2016).
- [27] Nikolay N. Nikitenkov، Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and coatings، weg of science.
- [28] Lilia Baghriche ،Élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique، thèse présentée pour obtenir le diplôme de doctorat en physique، université frères Mentouri، (2015) .
- [29] H. Mamine، Synthèse et déposition d'une matrice de composés inorganiques à base de métaux de transition et étude de leurs propriétés، thèse de doctorat ،Université Badji Mokhtar-Annaba،(2020) .
- [30] H. Bendjeffal، D. Guibedj، G. Chastanet، J-F. Letard، F. Djazi، A. Abbaci، K. Guerfi Y. Bouhedja، *SILAR deposition of Ni(bpy)<sub>3</sub>X: {X = (NCS)<sub>2</sub>، (Fe(CN)<sub>5</sub>NO) and (Ag(CN)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}* thin films on glass substrates، Synthesis and Reactivity in Inorganic، Metal-Organic، and Nano-Metal Chemistry 46 (2016) 1741–1750.
- [31] غ. عبد الفتاح، ح. يوسف، تحضير ودراسة بنية طبقات رقيقة لمجموعة من أنصاف النواقل (دراسة تطبيقية حول الخواص الضوئية لأكاسيد وكباريد النيكل والكوبالت) ، مذكرة تخرج لنيل شهادة: أستاذ التعليم المتوسط تربية تكنولوجية، المدرسة العليا لأساتذة التعليم التكنولوجي سكيكدة، قسم الفيزياء والكيمياء، (2016).
- [32] د. عبد القادر سويقات ، تحديد مميزات انتشار الأنتيموان في الجيرمانيوم، ماستر ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة ، 2021.

### *III. الجزء العملي*

الوسائل والطرق

المخبرية

## 1.III. الطرق والوسائل المستعملة

## 1.1.III. مقدمة

تحضر الطبقات الرقيقة إما بطرق فيزيائية أو طرق كيميائية، وفي بحثنا هذا اعتمدنا على الطريقة الكيميائية SILAR (successive ionic layer adsorption and reaction) لأنه من السهل التحكم في معدل الترسيب وسمك الطبقة إلى حد كبير، وهي تقنية بسيطة وغير مكلفة، وسنقدم في بحثنا هذا وصفا دقيقا لعملية الترسيب بالغمس والسحب لتحضير طبقات رقيقة من نثرو بروسياات الحديد على سطح دعامات زجاجية (22\*22mm)، إضافة إلى ذلك سيتم التركيز على طرق التحليل المستخدمة والمتمثلة في الأجهزة التالية: المجهر الضوئي (MO)، جهاز قياس مطيافية الضوء المرئي - فوق البنفسجي (UV-Vis) ومبدأ عمل كل منها في قياس وتحليل مختلف خصائص الطبقات الرقيقة كالخصائص البنيوية والضوئية.

## 2.1.III. تهيئة الركائز

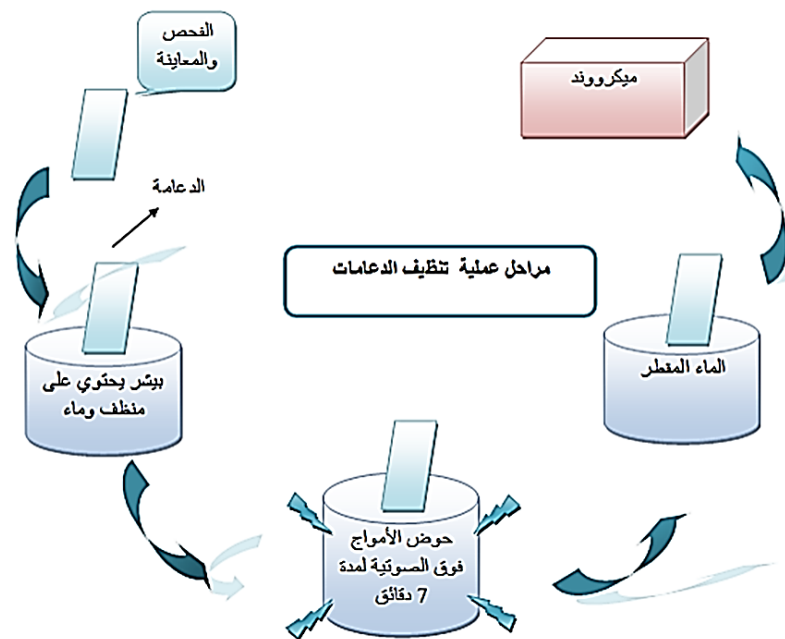
قبل ترسيب الطبقات الرقيقة من نثرو بروسياات الحديد على سطح الركائز قننا أولا بتنظيفها وذلك لإزالة الشوائب العالقة على سطحها لأن وجود الشوائب يؤثر على الخصائص الفيزيائية، الكيميائية والضوئية للطبقات المحضرة، ولتنظيف الركائز اتبعنا الخطوات التالية:

- ✚ فحص الركائز للتأكد من عدم وجود أي كسر فيها.
- ✚ تم وضع الركائز في بيشر به منظم في حمام الأمواج فوق الصوتية لمدة سبع دقائق.
- ✚ تم غسل الركائز بالماء المقطر لإزالة آثار المنظم وبعض الشوائب الأخرى، ثم نضعها في ورق ماص للتجفيف.
- ✚ ومن ثم وضعنا الركائز في بيشر ثاني به الميثانول في حمام الأمواج فوق الصوتية لمدة سبع دقائق.
- ✚ تم إسناد الركائز على دعامات تحتوي على دبابيس ووضعها في فرن للتجفيف لمدة 30 دقيقة في درجة حرارة 70°C، قننا بوزن الركائز بميزان حساس وتغليفيها بورق الألمنيوم مع ترقيمها وتصبح بذلك جاهزة للاستعمال.



الشكل (1.III): بعض مراحل تهيئة الركائز.

من أجل توضيح مراحل العمل أكثر اعتمدنا المخطط أسفله:



الشكل (2.III): مخطط يوضح مراحل تنظيف الركائز.

3.1.III. المحاليل والوسائل المستعملة

1.3.1.III. المحاليل المستعملة

لتموضع الطبقات الرقيقة بطريقة SILAR نستعمل المحاليل التالية:

✚ تحضير محلول اللجنند (Nitroprussid-Natrium-  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}], 2\text{H}_2\text{O}$ )

من أجل تحضير 100 ml من المحلول بتركيز  $\text{C} = 10^{-3} \text{ M}$  نقوم بإذابة كتلة قدرها 0,027g في 100 ml من الماء المقطر.

### ✚ تحضير محلول الذرة المركزية Iron(III) Chloride hexahydrate $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

من أجل تحضير 100ml من المحلول بتركيز  $C=10^{-3}M$  نقوم بإذابة كتلة قدرها 0,027g في 100ml من الماء المقطر .

### III.2.3.1. الوسائل والأجهزة المستعملة

✚ ميزان حساس: من أكثر الأجهزة استخداما في المختبرات، وهو جهاز ميكانيكي حساس جدا يتم استخدامه لتحديد كتلة الأجسام التي تتراوح بين الكيلوغرامات والميكروغرامات.

✚ حوض الأمواج فوق الصوتية (Bain à Ultrason): جهاز يعمل بالتأثير الميكانيكي للأمواج فوق الصوتية ترددها عموما بين 20KHz-400KHz يستعمل لتنظيف المنتجات أو أجزاء منها عن طريق غمرها في الحمام.

✚ الفرن الكهربائي (Micro-Onde): هو عبارة عن جهاز أو فرن إلكتروني يستعمل للتسخين عن طريق التدفئة العازلة.

✚ حمام مائي: عبارة عن جهاز مخبري مملوء بالماء الساخن، يتم استخدامه لاحتضان العينات عند درجة حرارة ثابتة لفترة زمنية طويلة يحتوي على واجهة بمؤشر تمكن المستخدم من ضبط درجة الحرارة المطلوبة.



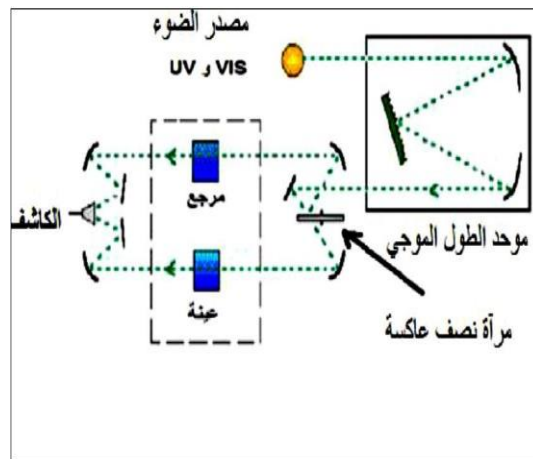
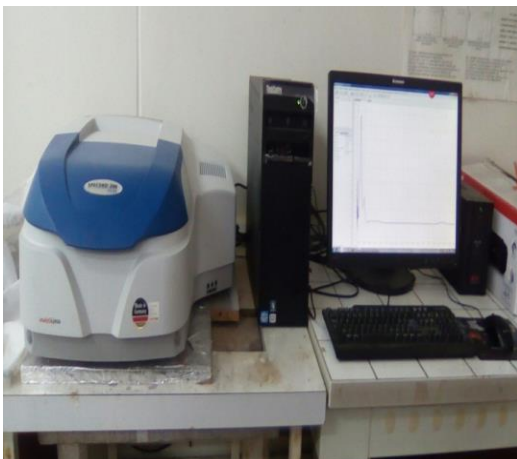
الشكل (III.3): حوض الأمواج فوق الصوتية وميزان حساس.



الشكل (4.III): الحمام المائي و الفرن الكهربائي.

### جهاز قياس المطيافية uv-vis

جهاز مزود بمصدرين للضوء أحدهما مصدر للأشعة المرئية والآخر مصدر للأشعة فوق البنفسجية، تعتبر هذه التقنية أداة لتحديد الخصائص الضوئية مثل الامتصاص، النفاذية الضوئية، تقدير عرض الفاصل الطائي وسمك الشرائح. يعتمد مبدأ التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، حيث جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة. عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة، مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوى طائي أقل إلى مستوى طائي أعلى، نجد أن هذه التحولات الإلكترونية تقع في مجال مرئي (350 - 800nm) والأشعة فوق البنفسجية (190 - 350nm) [1].



الشكل (5.III): رسم تخطيطي لجهاز التحليل الطيفي في المجال فوق البنفسجي والمرئي.

## المجهر الضوئي

يعتبر المجهر الضوئي من بين الأدوات المستخدمة في العلوم الحديثة، فهو يستخدم في دراسة الأجسام الصغيرة التي لا نستطيع رؤيتها بالعين المجردة، يستخدم الضوء المرئي ونظام العدسات لتكبير الصور من عينات صغيرة. قد نجد أنواع مختلفة من المجاهر والنوع الأكثر استعمالاً هو المجهر الضوئي المركب، وبه يمكننا رؤية الاجسام الصغيرة جداً، فعند استخدام عدسات ذات قوة تكبير أعلى تزداد قوة تكبير المجهر بدرجة تمكننا من رؤية تفاصيل أدق، تتراوح قوة التكبير في هذا المجهر من 40 إلى 1500 مرة، والسبب في تسمية هذه المجاهر بالمجاهر المركبة هو احتوائها على عدستين تكبير إحداهما موجودة في العدسة العينية والثانية في العدسة الشيئية<sup>[2]</sup>.



الشكل (6.III): المجهر الضوئي.

## 4.1.III. ترسيب الطبقات

بعد تحضير كل من الركيزة والمحلول نبدأ مباشرة في عملية الترسيب بتقنية السيلار حيث تمر هذه الأخيرة بمجموعة من الخطوات:

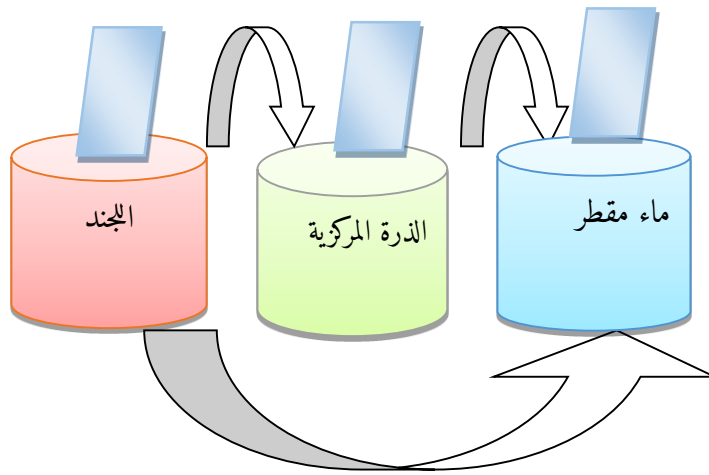
تهيئة الحمام المائي لتحقيق درجة الحرارة المطلوبة في كل تجربة.

وضع 03 بياض تحتوي على محلول نيتروبروسيات النيتريوم، محلول الحديد (III) سداسي هيدرات الكلوريد و الماء المقطر في الحمام المائي.

غمس الركيزة في محلول الحديد (III) سداسي هيدرات الكلوريد للمدة المطلوبة، يتم سحبها ووضعها في الماء المقطر لثوانٍ ثم على ورق التجفيف.

✚ تغمس الركيزة في محلول نيتروبروسيات النيتريوم لمدة محددة في كل تجربة ثم تنقل وتوضع في الماء المقطر لثوانٍ وتوضع على ورق التجفيف، وصولاً إلى هذه الخطوة تكتمل دورة واحدة وتكرر العملية حسب عدد الدورات المدروسة.

✚ تجفف الركائز في درجة حرارة المخبر ثم نقوم بوزنها لمعرفة وزن الطبقة الرقيقة من خلال دراسة الفرق  $\Delta m$ . نتائج حساب الكتلة (انظر الملحق)



الشكل (7.III): مراحل ترسيب الطبقات.



الشكل (8.III): معقدات نيتروبروسيات الحديد المرسبة على شكل طبقات رقيقة.

# برنامج تصميم التجارب

## 2.III. تصميم التجارب

## 1.2.III. مفهوم تصميم التجارب

تصميم التجارب هو أداة من أدوات البحث الحديث الذي يهتم بتطبيق الأساليب الإحصائية في التجربة العلمية، يلعب دوراً رئيسياً في مختلف ميادين العلوم التطبيقية ويوفر خطة تجريبية منهجية وفعالة لتحقيق الأهداف، مما يسمح بتصميم التجارب بدراسة عدة عوامل في آن واحد وتحديد تأثيراتها على أداء المنتج، وتحديد المستويات الأمثل لهذه العوامل من أجل تحسين وثوقية المنتج<sup>[3]</sup>. تستطيع هذه الخطط تنظيم الاختبارات المرافقة للبحث العلمي ويمكن الحصول على أقصى قدر من المعلومات باستخدام أقل عدد ممكن من التجارب<sup>[4]</sup>، يعتمد فهم طريقة التصميم التجريبي على فكرتين أساسيتين: فكرة الفضاء التجريبي وفكرة النمذجة الرياضية للكليات المدروسة، هذه الأداة مهمة للمهندسين والعلماء للتعرف على تصميمات مختلفة وطريقة تنفيذها وتحليل بياناتها وذلك للحصول على قرارات علمية بدرجة كافية من الدقة وبأقل تكلفة. يؤدي استخدامها في وقت مبكر من دورة المنتج إلى منتجات أكثر كفاءة وموثوقية<sup>[5]</sup>.

## 2.2.III. نبذة تاريخية

اعتبرت طريقة OFAT التي تختبر عامل واحد في كل مرة، واحدة من الأساليب العلمية الشائعة جداً والتي كانت سائدة حتى بداية القرن التاسع عشر، وفي هذه الطريقة يتم اختبار عامل واحد في كل تجربة مع تقييد المتغيرات الأخرى باستثناء العامل المدروس، ومع ذلك أثبتت الأبحاث أن اختبار عدة متغيرات في وقت واحد يكون أفضل خاصة في الحالات التي تتطلب تحليل البيانات<sup>[6]</sup>.

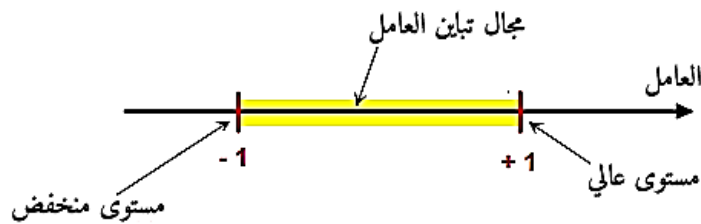
في عام 1919 أجرى رونالد فيشر بحثاً في مجال الزراعة بهدف زيادة إنتاجية المحاصيل في المملكة المتحدة، كان الحصول على البيانات أمراً صعباً إذا اعتمد على الطريقة التقليدية فعملية زراعة المحصول في الربيع والحصول على النتائج في الخريف تتطلب وقتاً طويلاً، باستخدام تصميم التجارب تمكن من إعادة صياغة العملية بشكل يسمح بتحليل العديد من العوامل في وقت واحد وبتكلفة أقل، مما أدى إلى تسريع عملية البحث وتحسين جودة البيانات المتاحة، كان فيشر أول من بدأ باستخدام DOE مما أضاف تحولاً كبيراً في كيفية إجراء التجارب وجمع البيانات في مجال الزراعة وغيرها من المجالات<sup>[7]</sup>.

في عام 1935 كتب فيشر كتاب عن تصميم التجارب شرح فيه كيف يمكن استخلاص نتيجة صحيحة من التجربة في ظل وجود عوامل مزعجة [7]. وفي عام 1975 اهتم جينيتشي تاجوتشي بأساليب تحسين الجودة وإتقان تصميم المنتج قام بنشر جداول قابلة للاستخدام عمليا وطور إجراءات جديدة من أجل ضمان استقرار جيد ووثوقية مناسبة للمنتج ، اقترح أن يتم أخذ العوامل الضجيجية بعين الاعتبار في أي تجربة لتحسين الوثوقية [6].

في عام 1994 استخدم M.S.Hamada تصميم التجارب في تحسين موثوقية المصايح الفلورية والمنظمات الحرارية، وفي عام 2008 استعرض كل من M.S.Hamada وA.G.wilson وF.Martz عدة خوارزميات في مجال الوثوقية لتقدير المعاملات لنماذج إرجاع خطية وغير خطية من أجل توزيعات مختلفة وبوجود تأثيرات عشوائية [8].

### III.3.2. الفضاء التجريبي

التجارب التي تستخدم لدراسة تحسين أداء العمليات يهتم فيها الباحث بدراسة الكمية التي يقيسها في كل اختبار، تعتمد هذه التجارب على تأثير عامل واحد أو عدة عوامل، حيث يحدد الباحث الحد الأدنى (المستوى المنخفض الذي يعبر عنه بالرقم -1) والحد الأعلى (المستوى العالي الذي يعبر عنه بالرقم +1). تسمى جميع القيم التي يمكن أن يأخذها العامل بين المستويين بمجال تباين العامل [4].



الشكل (9.III): مجال تباين العامل.

### III.4.2. النموذج الرياضي

تخطيط التجارب يتطلب تحديد أهداف البحث بوضوح وتحديد العوامل التي يمكن التحكم فيها، التي تؤثر على الظاهرة المدروسة، يجب التركيز على العلاقة بين التجربة والنموذج الذي يمكن للباحث تطويره باستخدام نتائج التجربة. تقديم التجارب المصممة بطريقة إحصائية يوفر أساساً متيناً لتطوير نموذج تجريبي للنظام المدروس، عادة

ما يتم اختيار دالة رياضية تربط الاستجابة بالعوامل المؤثرة، يتم اعتماد تطوير محدود لسلسلة تايلور - ماكلورين، حيث من المفترض أن تكون المشتقات ثابتة، ويأخذ التوسيع شكل كثير حدود ذات درجة عالية [5-7].

$$Y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ii} x_i^2 + a_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z$$

$a_0, a_i, a_{ij}$ : معاملات النموذج الرياضي ويتم حسابها من نتائج التجربة.

$y$ : الإجابة أو مقدار الفائدة يتم قياسه أثناء التجربة بدقة معينة.

$x$ : يمثل المستوى المخصص للعامل من قبل الباحث لإجراء الاختبار.

تعتبر التمثيلات الهندسية ملائمة للتصميم التجريبي ولكم بمجرد أن يتجاوز عدد العوامل ثلاثة لم يعد من الممكن استخدامها نعتمد تمثيلاً على شكل جداول لها ميزة الاستعمال مهما كان عدد العوامل، التمثيل الذي يستخدم الوحدات المشفرة هو الأكثر عموماً من ذلك الذي يستخدم الوحدات المادية المعتادة [4].

الجدول (1.III): التصميم التجريبي بالوحدات المشفرة.

العامل 2	العامل 1	رقم التجربة
-1	-1	1
-1	+1	2
+1	-1	3
+1	+1	4

### III.2.5. أساسيات تصميم التجارب

✚ التكرار: يتطلب الحصول على قيمة تقديرية للخطأ التجريبي تكرار المعالجة عدة مرات في التجربة، وذلك حسب الامكانيات المتاحة ودرجة الدقة المطلوبة ويحقق التكرار العديد من الاهداف نذكر منها: زيادة عدد التكرارات في كل معاملة يساهم في تقليل الخطأ التجريبي لمتوسط المعاملة، و- تكرار التجربة في أكثر من منطقة أو أكثر من موسم يؤدي إلى تعميم نتائج التجربة [3].

✚ التوزيع العشوائي: هو كل وحدة تجريبية لديها نفس الفرصة لتلقي نفس المعاملة، مما يقلل من التحيز لصالح معاملة معينة على حساب الأخرى ويساعد في الحصول على تقدير دقيق للخطأ التجريبي، يشترط تطبيق الطرق الإحصائية واختبارات المعنوية<sup>[3]</sup>.

✚ التحكم في الوحدات التجريبية: يعد التحكم في الوحدات التجريبية أحد الأسس الرئيسية لتصميم ناجح، حيث يتم تقسيم الوحدات التجريبية إلى مجموعات متجانسة تعرف بالقطاعات، وتوزيع المعاملات بشكل عشوائي داخل كل قطاع. يهدف ذلك إلى تحسين دقة التجربة وتعزيز قدرتها على التطبيق الواسع، خاصة عندما تتم إجراء القطاعات في أماكن وأوقات مختلفة<sup>[3]</sup>.

### III.6.2.6. الطريقة الإحصائية

لضمان استخدام الطريقة العلمية أو الإحصائية بشكل فعال في تصميم وتحليل التجارب، يجب على كل باحث فهم الخطوات المنطقية للبحث العلمي. يمكن تلخيص خطوات الطريقة الإحصائية في المراحل التالية:

✚ تحديد الهدف من التجارب: تعتبر الأهداف المرسومة أساسية في تحديد التصميم المناسب، والفرضيات المطلوبة للاختبار والتقدير الإحصائية اللازمة، بعد ذلك يحدد التحليل الإحصائي الذي يساعد في تحقيق هذه الأهداف<sup>[3]</sup>.

✚ اختيار العوامل: يعتبر تحديد العوامل ومستوياتها بدقة أمراً بالغ الأهمية، حيث يتوقف نجاح التجربة على هذه الدقة، يفضل في هذه المرحلة توضيح كل عامل مع تحديد دوره في تحقيق هدف التجربة<sup>[3]</sup>.

✚ تصميم التجربة: المطلوب من الباحث هو تحديد التصميم الأمثل للدراسة المشروعة، مع التركيز على طريقة توزيع العينات بشكل عشوائي وتحديد عدد التكرارات، وذلك وفقاً لأهداف البحث وكمية المواد التجريبية المتاحة. يجب أن يكون التصميم بسيطاً قدر الإمكان، وغير مكلف وسهل التحليل والتفسير<sup>[9]</sup>.

✚ تنفيذ التجربة: ينبغي للباحث أن يشرف على تنفيذ التجربة، بدءاً من وضع التصميم وتوزيع العوامل بطريقة عشوائية، وضمان تنفيذ كل الخطوات وفقاً للبرنامج المخطط له<sup>[9]</sup>.

✚ تحليل البيانات: في هذه المرحلة، ينبغي التحقق من ملاءمة النموذج الخطي المستخدم للبيانات وصحة الافتراضات الإحصائية قبل اتخاذ أي قرارات أو استخلاص أي استنتاجات<sup>[6]</sup>.

📌 النتائج : يتم عرض نتائج التجربة بطرق علمية على شكل تقارير واضحة بحيث تمكن غير المختصين من فهم واستيعاب ما توصل إليه البحث من نتائج [6].

### III.7.2.7. تصاميم العوامل ذات مستويين

يعد التصميم العامل ذي مستويين هو الأسلوب الأكثر شيوعاً في تصميم التجارب، إذا كان النموذج الخطي مناسباً للتنبؤ فإن التصميم العامل ذي مستويين سيكون الاختيار الصحيح، يوصف هذا النوع من التصميم ببساطة أنه  $2^k$  بحيث يشير الأساس 2 إلى عدد مستويات العوامل و k هو عدد العوامل، إن عدد التجارب التي يتطلبها التصميم العامل الكامل الذي يتم فيه دمج المستويات يتوافق مع  $2^k$ ، يمكن استخدام تصميم تجريبي ذي مستويين بغرض استبعاد العوامل المهمة بعدد صغير من التجارب، هناك أنواع مختلفة من التصاميم التجريبية ذات مستويين ولكن يوجد نوعين من التصاميم الأكثر استخداماً هما: تصميمات العوامل (designs factorial) وتصميمات بوكس - بهنكن (BBD) [10]. لغرض هذه الظاهرة سيتم تصنيف المستويين لكل عامل بين -1 و +1 لذلك لدينا  $E_j = \{-1, +1\}$ ، هذه الرموز عملية للغاية ولكن لسوء الحظ لا يمكن توسيعها لتشمل الحالة التي يكون فيها العوامل أكثر من مستويين [7].

### III.8.2.8. التصاميم العاملية ذات العوامل k ( $2^k$ )

يرمز لهذه التصاميم بالرمز  $2^k$  حيث يشير هذا الترميز إلى عدد الاختبارات التي سيتم إجراؤها، سرعان ما يصبح هذا الرقم كبيراً فمثلاً ولسبعة عوامل فقط يجب إجراء 128 اختباراً، في هذه التجارب يكون لدينا k عامل لكل منها مستويان: مستوى منخفض وآخر عالي، لتقليل عدد الاختبارات مع الاحتفاظ بإمكانية دراسة جميع العوامل تم استخدام التصميم العامل الكسري ذو مستويين [3-4].

### III.9.2.9. التصميم العشوائي الكامل (Completely Randomized Design)

يعتبر التصميم العشوائي الكامل من أبسط التصميمات وأسهلها تحليلاً، بحيث يستعمل غالباً عندما تكون الوحدات التجريبية متجانسة أي الاختلافات التي بينها تكون ضئيلة، يتم إجراء هذا التصميم بافتراض t معالجة و n من الوحدات التجريبية فيتم توزيع المعالجات على الوحدات التجريبية بشكل عشوائي بحيث نحصل على  $r_1$  من الوحدات التي تجرى عليها المعالجة الأولى و  $r_2$  وحدة تجريبية تجرى عليها المعالجة الثانية وهكذا إلى آخر معالجة

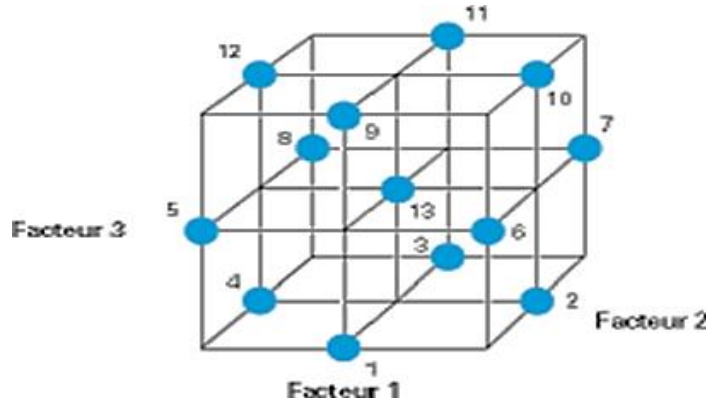
وآخر وحدة تجريبية متبقية وبالتالي يتم التوزيع عشوائياً بدون نظام محدد. إن العيب الرئيسي لهذا التصميم هو انخفاض الكفاءة في حالة عدم تجانس الوحدات التجريبية<sup>[3]</sup>.

### III.10.2. برنامج تصميم التجارب

غالباً ما يكون بناء الخطط التجريبية أمراً سهلاً ويمكن الاعتماد على المصفوفات المنشورة بالفعل. ومع ذلك، فمن الضروري أن تكون الخطة مناسبة للدراسة المحددة ويمكن حساب المعاملات باستخدام جداول البيانات، لكن هذا يتطلب برمجة ووقت. لذا، فمن الأفضل استخدام برامج إحصائية متخصصة تقوم بحساب المعاملات وتجميع البيانات الإحصائية، مما يتيح تقييم جودة النموذج الرياضي بشكل فعال<sup>[4-6]</sup>.

### III.11.2. تصميم التجارب (BBD) Box - Behnken

من السهل تنفيذ تصاميم Box-Behnken لأن جميع العوامل تأخذ ثلاثة مستويات فقط: -1 و 0 و +1، كمتغيرات مشفرة. تقع النقاط التجريبية في منتصف حواف كل ضلع من أضلاع المكعب الشكل (III.10)، تلي تصميمات بوكس-بينكن معيار تحسين معين<sup>[11]</sup>.



الشكل (III.10): تصاميم Box-Behnken لثلاثة مستويات.

# تحليل النتائج

## 3.III. تحليل النتائج

## 1.3.III. اختيار نموذج التحسين

اخترنا في هذه الدراسة العمل مع تصاميم (Box-Behnken BBD)، والتي يتم من خلالها تغيير جميع العوامل من تجربة إلى أخرى من أجل تقدير تأثيراتها المختلفة، بعبارة أخرى ندرس تأثير أحد العوامل بتغيير العوامل الأخرى في الاستجابة، تكمن مزايا التصاميم المعمول بها بشكل أساسي في انخفاض تكلفتها، انخفاض عدد التجارب، ودراسة التداخلات المحتملة بين العوامل. يتألف تصميم بوكس-بهنكن (BBD) من  $2^k$  تجربة (k: تمثل العوامل الأربعة في التجربة، 2: عدد مستويات كل تجربة)، وهو مفيد جداً للدراسات الأولية أو لمرحلة التحسين. في دراستنا هذه، تم استخدام تصميم تجريبي كامل مكون من 27 تجربة لدراسة أهمية العوامل الفيزيوكيميائية (الزمن t، درجة الحرارة T، عدد الدورات Nc، الستوكيومترى St)، في تحسين الخصائص الضوئية للطبقات المرسبة. يوضح الجدول (2.III) عوامل الإدخال ومستوياتها في التجربة. ودراسة التداخلات المختلفة بين العوامل الفيزيوكيميائية التي تؤثر على التفاعل، استخدمنا طريقة التصميم التجريبي بأربعة عوامل مستقلة بمستويات مختلفة، بما في ذلك درجة الحرارة T، الزمن t، عدد الدورات Nc، والعدد الستوكيومترى St مع التكرارات الثلاثة في النقطة المركزية.

الجدول (2.III): المستويات المختلفة للعوامل التي تم العمل بها في دراسة خصائص الضوئية للطبقات المرسبة.

العوامل	الوحدة	الرمز	المستوى الأدنى (-1)	النقطة المركزية	المستوى الأعلى (+1)
St	/	St	0,33	0,66	1
T	°C	T	25	45	65
T	S	T	30	90	150
Nc	/	Nc	5	35	65

في هذه الدراسة، تم اختيار الامتصاصية abs كاستجابة (Y) للحصول على الشروط المثلى للعوامل، تم تحليل البيانات باستخدام البرنامج الإحصائي Minitab 18، والذي استعمل لاستنتاج التغييرات الأساسية الفردية

والتغيرات الأساسية المتداخلة بين مختلف العوامل المدروسة في هذه الدراسة، تم إعطاء العدد الإجمالي للتجارب التي أجريت من خلال هذه المعادلة [12]:

$$N^{br}_{exp} = 2^k + P \dots \dots \dots (1)$$

حيث:

k: عدد العوامل المدروسة.

P: عدد نقاط المركز المطبقة لاختبار الحدود التربيعية بين المستويات المنخفضة والعالية.

وتستخدم النقاط المركزية لتقدير وضوح وانحناء النموذج المطبق ، وهكذا تم إجراء 27 تجربة في هذه الدراسة، بما في ذلك مجموعة من مستويات العوامل المدروسة كما هو موضح في الجدول (2.III)، يمكن تطبيق نتائج التصميم المشار إليه من حيث نموذج الانحدار والاستجابة النظرية ، من خلال المعادلة التالية [13]:

$$(y) = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k a_{ij} x_i x_j + \varepsilon \dots \dots \dots (2)$$

حيث:

ε: هو الحد المتبقي.

a<sub>0</sub>: هو متوسط قيمة النتيجة.

a<sub>i</sub>: هو المعاملات الخطية.

a<sub>ij</sub> و a<sub>ijk</sub>: يرمز إلى معاملات التفاعل بين العوامل المدروسة.

x<sub>i</sub>، x<sub>j</sub> و x<sub>k</sub>: العوامل المستقلة.

تم استخدام برنامج Minitab 18 الإحصائي لنظام ويندوز لإنشاء تصميم التجارب (DoE) وتحليل البيانات المتحصل عليها، باعتماد اختبار F و p-value لتحليل المعاملات واستخدام معادلة رياضية من الدرجة الثانية لحساب معاملات الانحدار، استخدم اختبار عدم التطابق لتقييم مدى التوافق مع النماذج الرياضية، تم التحقق من الدلالة الإحصائية للنموذج باستخدام اختبار F-test. تم تطبيق التمثيل البياني لسطح الاستجابة

لتوضيح تأثيرات العوامل المستقلة على الاستجابات المختارة واختيار أفضل نموذج على أساس أعلى قيم  $R^2$ ، ويجب أن تكون قيم  $p$  أقل من 0.05.

### III.2.3. تصميم نموذج بوكس-بهنكن الكامل $2^4$

تم إجراء تحسين التصميم التجريبي لنموذج بوكس-بهنكن الكامل في شكل مصفوفة من 27 تجربة لمستويات مختلفة من العوامل المدروسة ونسبة الامتصاصية التي تم الحصول عليها والتنبؤ بها، كما هو موضح في الجدول (3.III) وتظهر النتائج التي تم الحصول عليها بوضوح أن كفاءة الامتصاصية (A%) تراوحت بين 1.684% إلى 67,902%؛ ويمكن اعتبار هذه المساحة التجريبية الكبيرة ميزة لدراستنا حيث يمكن أن تحتوي على الشروط المثلى المطلوبة، وباستخدام هذه النتائج يمكننا تقدير التغييرات الأساسية الفردية والتغييرات الأساسية المتداخلة بين العوامل التي تم دراستها.

الجدول (3.III): مصفوفة تصميم BBD وقيم نسبة الامتصاصية المتوقعة والمتحصل عليها.

رقم التجربة	الزمن t	درجة الحرارة T	عدد الدورات Nc	الستيكيومتري St	A% the	A%
1	-1	-1	0	0	0,422220	0,45237
2	1	-1	0	0	0,318928	0,32444
3	-1	1	0	0	0,198053	0,20060
4	1	1	0	0	0,445091	0,42300
5	0	0	-1	-1	0,288770	0,35260
6	0	0	1	-1	0,646208	<b>0,67902</b>
7	0	0	-1	1	0,441593	0,41684
8	0	0	1	1	0,384571	0,32880
9	-1	0	0	-1	0,515233	0,47830
10	1	0	0	-1	0,459117	0,43363
11	-1	0	0	1	0,332837	0,34783
12	1	0	0	1	0,532700	0,55914
13	0	-1	-1	0	0,040513	<b>0,01684</b>

0,46693	0,462052	0	-1	1	0	14
0,64589	0,661262	0	1	-1	0	15
0,15490	0,141720	0	1	1	0	16
0,31684	0,333577	0	-1	0	-1	17
0,34577	0,349315	0	-1	0	1	18
0,43363	0,427650	0	1	0	-1	19
0,57483	0,555659	0	1	0	1	20
0,59140	0,608037	-1	0	-1	0	21
0,16840	0,185985	-1	0	1	0	22
0,20060	0,180580	1	0	-1	0	23
0,52370	0,504629	1	0	1	0	24
0,35370	0,353700	0	0	0	0	25
0,35370	0,353700	0	0	0	0	26
0,35370	0,353700	0	0	0	0	27

### III.3.3. تحديد التأثيرات والمعاملات الهامة للنموذج

طبق تحليل التباين (ANOVA) لتحديد التأثير الهام للتغيرات الأساسية الفردية والمتداخلة على تحسين الخصائص الضوئية، تم تقييم صلاحية النموذج الذي تم إنشاؤه باستخدام تحليل التباين والتباين الشامل، وهو طريقة إحصائية تقسم التباين الكلي لمعاملات الإدخال إلى عدة وحدات مرتبطة بمصادر تباين محددة وتستخدم لاختبار الفرضيات حول العناصر ذات الأهمية، وقد تم تطبيقه لدراسة كيفية تضافر إعدادات البرامترات الرئيسية للتأثير على نسبة الامتصاصية. من خلال تحديد قيم  $p$ ، والتي يجب أن تكون أقل من 0.05 عند مستوى الثقة 95% لتكون ذات دلالة إحصائية. يمكن استخدام المعادلة (3) للتعبير عن العلاقة بين معاملات الإدخال والنتيجة المتوقعة بعد استبدال المتغيرات (i) بقيمها (%A). تم تحليل قيم الاستجابة لتحسين العوامل، تعبر المعادلة (3) عن النموذج متعدد الحدود الناتج.

## معادلة الانحدار بالوحدات غير المشفرة

$$\begin{aligned}
A = & 0,963 - 0,00741 \text{ temps} - 0,00158 T + 0,02392 Nc - 2,030 st \\
& + 0,000011 \text{ temps}*\text{temps} - 0,000122 T*T + 0,000024 Nc*Nc + 0,579 st*st \\
& + 0,000073 \text{ temps}*T + 0,000016 \text{ temps}*Nc + 0,003184 \text{ temps}*st - 0,000392 T*Nc \\
& + 0,02784 T*st - 0,01031 Nc*st \dots\dots\dots(3)
\end{aligned}$$

كانت تأثيرات بارامترات التشغيل وتداخلاتها ذات دلالة إحصائية بمجال ثقة يزيد عن 95%، وبلغت قيمة  $A^2$  (97.42)، حيث كانت قيمة  $A^2$  ajust (94.41) و  $A^2$  préd (85.14) مما يشير إلى أن المصطلحات التي تم قياسها في النموذج ملحوظة بما يكفي لعمل نتائج مرضية، بالإضافة إلى ذلك فإن قيمة F الجيدة (32.37) تؤكد أهمية النموذج المتوقع انظر الجدول (4.III).

الجدول (4.III): معاملات الانحدار المقدرة لتحسين جودة الترسيب

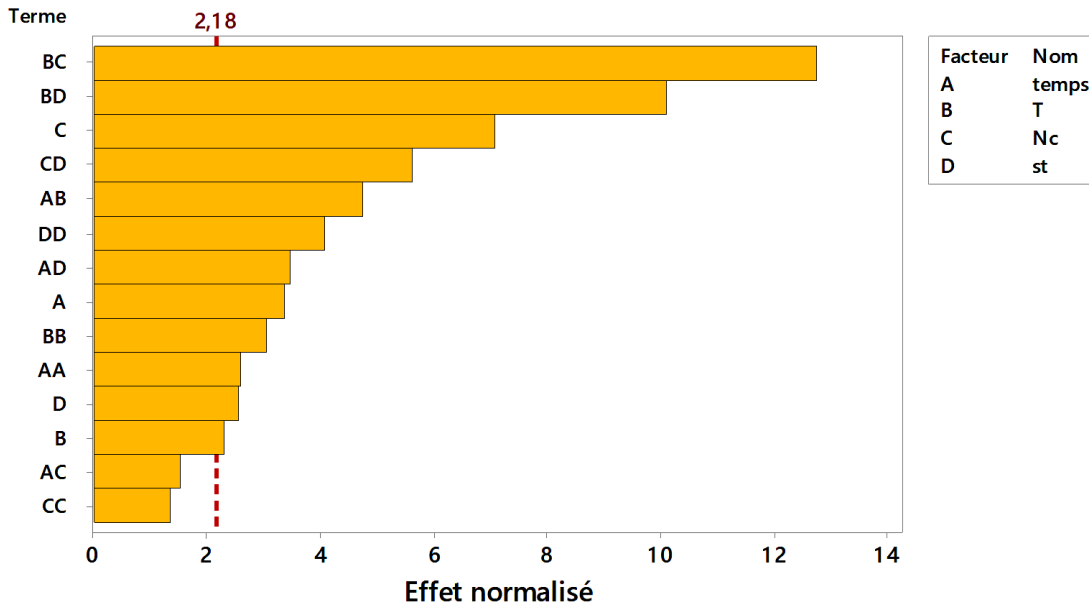
المصدر	DL	Somcar ajust	ajust CM	قيمة F	قيمة t	قيمة P
النموذج	14	0,614970	0,043926	32,37	16.63	0,000
الخطية	4	0,099269	0,024817	18,29	/	0,000
الزمن T	1	0,015497	0,015497	11,42	3,38	0,005
درجة الحرارة T	1	0,007203	0,007203	5,31	-2,30	0,040
عدد الدورات Nc	1	0,067688	0,067688	49,87	7,06	0,000
الستيكيومتري St	1	0,008880	0,008880	6,54	-2,56	0,025
Carré	4	0,061968	0,015492	11,41	/	0,000
t*t	1	0,009083	0,009083	6,69	2,59	0,024
T*T	1	0,012751	0,012751	9,39	-3,07	0,010
Nc*Nc	1	0,002484	0,002484	1,83	1,35	0,201
St*St	1	0,022536	0,022536	16,60	4,07	0,002
تداخل عاملين	6	0,453734	0,075622	55,72	/	0,000

0,000	4,75	22,61	0,030683	0,030683	1	t*T
0,153	1,52	2,32	0,003151	0,003151	1	t*Nc
0,005	3,47	12,07	0,016381	0,016381	1	t*St
0,000	-12,77	163,14	0,221408	0,221408	1	T*Nc
0,000	10,13	102,54	0,139166	0,139166	1	T*St
0,000	-5,63	31,64	0,042944	0,042944	1	Nc*St
/	/	/	0,001357	0,016286	12	الخطأ
/	/	/	0,001629	0,016286	10	عدم الملاءمة في التوافق
/	/	/	0,000000	0,000000	2	الخطأ التقني
/	/	/	/	0,631257	26	المجموع
ملخص النموذج						
/	/	/	A <sup>2</sup> préd	A <sup>2</sup> ajust	A <sup>2</sup>	S
/	/	/	%85,14	%94,41	%97,42	0,0368401

## III.4.3.4. مخطط باريتو

نظراً لإمكانية ظهور تأثير المكونات الرئيسية وعلاقتها على الاستجابة المحددة، فإن مخطط باريتو هو جزء مفيد جداً من المعلومات في دراسات التصميم. تم رسم كل تأثير أفقياً على مخطط باريتو بمستوى ثقة 95% وقيمة t تساوي 16.63، وتم إجراء اختبار t للتحقق مما إذا كانت تختلف اختلافاً كبيراً عن الصفر.

يوضح الشكل (III.11) أن الأشرطة التي تمثل العوامل عدد الدورات Nc، الزمن t، الستوكيومتر St، درجة الحرارة T، (T\*Nc)، (T\*St)، (Nc\*St)، (t\*T)، (St\*St)، (t\*St)، (T\*T) و (t\*t) على مخطط باريتو تقاطع مع الخط المرجعي عند 2.18، مع الشروط الهامة للنموذج الحالي، هذه التأثيرات إحصائية بمستوى ثقة 95%. لا يمكن تحديد ما إذا كان تأثير العامل يزيد أو يقلل من معدل الامتصاص (A%)، حيث يمثل هذا الرقم قيمة التأثير المطلق الذي تم تحديده من أكبر تأثير إلى أصغر تأثير.

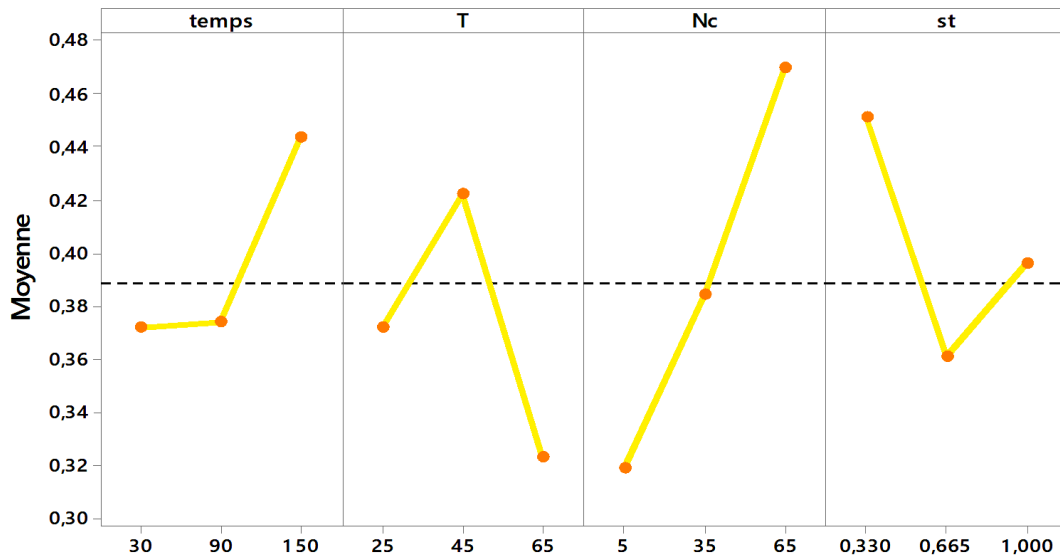


الشكل (11.III): مخطط باريتو للتأثيرات الفردية والمتداخلة.

### III.3.5. تأثير العوامل الفردية على الخصائص الضوئية للطبقات المدروسة

يتبين من خلال منحنيات التغييرات الأساسية الفردية للطبقات المدروسة الخاصة بكل من عامل الوقت وعدد الدورات أنها تتميز بأعلى التأثيرات ذات الدلالة، كما هو موضح من خلال انحراف منحنيهما من منخفض (1-) إلى مرتفع (1)، يُظهر كلا العاملين تأثيراً إيجابياً على تأثيرات الترسيب، وتم العثور على قيم  $p$  ذات دلالة إحصائية عالية، والتي كانت أقل بكثير من 0.05، نلاحظ كذلك أن الزيادة في زمن الغمر يؤدي إلى الزيادة في الكفاءة وذلك راجع للزيادة في سمك الطبقات المترسبة، وهو ما يترجم إلى زيادة كبيرة في كفاءتها، وقد تم الحصول على أفضل النتائج في حالة المعقدات المغمورة لمدة 30 ثانية.

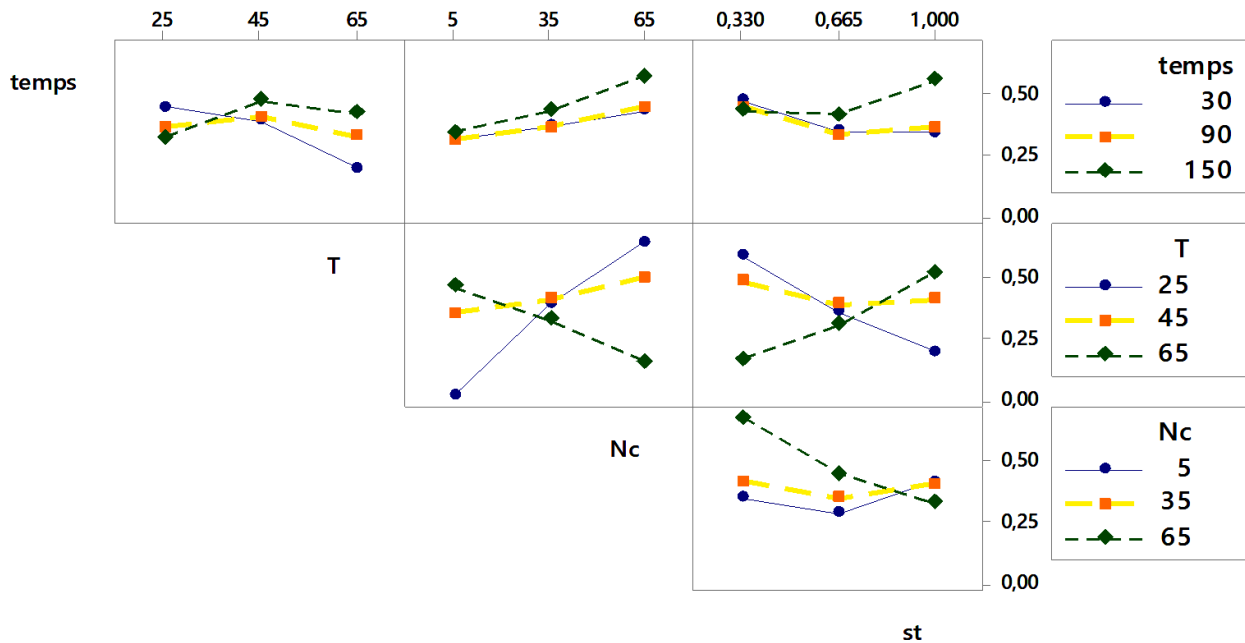
وقد تم الحصول كذلك على أفضل النتائج عند درجة حرارة 45 درجة مئوية، الزيادة في درجة الحرارة بعد 45°C كان لها تأثير سلبي على سمك الطبقات المترسبة، مع انحلال جزئي للرواسب الناتجة. أما بالنسبة لعامل الستيكوميتري نلاحظ انخفاض في المردود مصحوب بانخفاض في سمك الطبقات وهو ما يؤكد التباين في سمك وكتل الطبقات المترسبة.



الشكل (12.III): منحنيات التأثيرات الرئيسية للاستجابات.

### 6.3.III. آثار التداخل بين العوامل المدروسة

يوضح الشكل (13.III) التأثيرات التداخلية بين المستويات الدنيا والعليا لعوامل الأربعة التي تم دراستها.

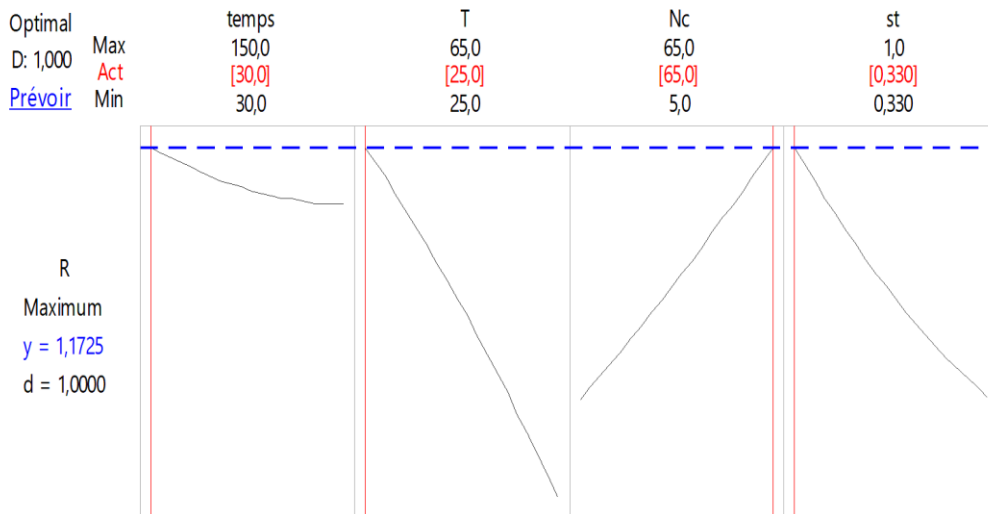


الشكل (13.III): نتائج التداخل بين العوامل المدروسة على جودة الترسيب.

إن التداخلات بين  $(t^*t)$ ،  $(T^*T)$ ،  $(t^*St)$ ،  $(St^*St)$ ،  $(t^*T)$ ،  $(Nc^*St)$ ،  $(T^*St)$ ،  $(T^*Nc)$  لها تأثيرات كبيرة جداً، تصل إلى  $-0,000392$ ،  $0,02784$ ،  $0,01031$ ،  $0,000073$ ،  $0,579$ ،  $0,003184$ ،  $0,000122$ ،  $0,00001$  على التوالي، مع قيم  $p$  ذات دلالة إحصائية أقل من  $0,05$ ، والتي تمنحها الحدود غير المتوازنة لمخططات التأثير، كما هو موضح في الشكل (13.III). يتناسب مخطط باريتو مع هذه الملاحظة.

### 7.3.III. تحديد الشروط المثلى

في دراستنا، كان الهدف الرئيسي من التحسين هو تحديد الشروط المثلى للترسيب وقد تم اعتبار الاستجابة هي نسبة الامتصاصية  $A$  (%) بقيمتها القصوى للحصول على امتصاصية جيدة الشكل (14.III).



الشكل (14.III): تحديد الشروط المثلى للترسيب.

### 8.3.III. تحسين الاستجابة

يعد محسن الاستجابة خياراً للحصول على أفضل تداخل بين عوامل البارامترات للحصول على أكبر قيمة في الامتصاصية [14]، يوضح الرسم البياني التحسيني كيفية تأثير العوامل على الاستجابات المتوقعة ( $y$ ) ويعرض عوامل المتوقعة المثلى بناءً على القيم المعطاة. بالإضافة إلى ذلك، تم تطبيق تقنية الدالة المرغوبة المركبة ( $D$ ) لتقييم مجموعات متعددة من العوامل مثل الزمن، درجة الحرارة، عدد الدورات، الستوكيومتري. تشير الزيادة المحسنة ( $t$  و  $Nc$ ) إلى ارتفاع في قيمة الامتصاصية، ولكن في حالة عامل درجة الحرارة والستوكيومتري، لوحظ انخفاض

في قيمة الامتصاصية الجدول (5.III). وتظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن أقصى استجابة بلغت حوالي  $A^2$  97% مع عدد الدورات المثالي 65 دورة، درجة الحرارة  $25^{\circ}\text{C}$ ، الزمن 30s و الاستوكيومتري 0,33.

الجدول (5.III): قيم الإستجابة Y التي تم الحصول عليها في الشروط المثلى.

العوامل	الرمز	المستوى	القيمة المثلى	الدالة المرغوب فيها D
الزمن	t	-1	30	d=1,00
درجة الحرارة	T	-1	25	
عدد الدورات	Nc	+1	65	
الستوكيومتري	St	-1	0,33	
الامتصاصية المثلى	$A^2$	/	%97,42	
الامتصاصية المتوقعة	Apréd	/	%85,14	


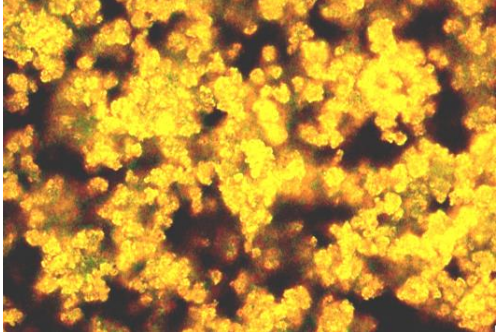
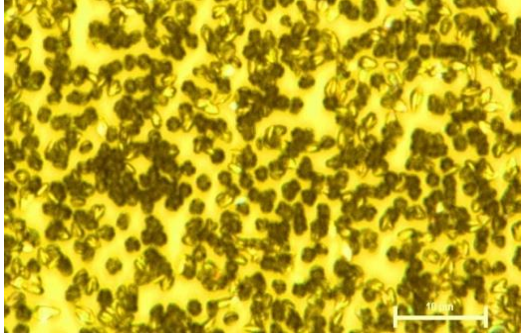
### 9.3.III. تحليل وتشخيص الطبقات المرسبة

تتطرق في هذا الجزء لمعرفة عملية تحليل الطبقات الرقيقة المحضرة بهدف معرفة خصائصها الضوئية: كالفادية والامتصاصية بحيث تسمح هاته القياسات الطيفية بتحديد معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) وطاقة الغاب (Eg).

### 1.9.3.III. تحليل العينات بواسطة المجهر الضوئي (MO)

تعتبر البنية المجهرية للطبقات الرقيقة من أهم الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمادة الواجب مراعاتها أثناء ترسيبها، وخصائص الطبقات الرقيقة حساسة لطبيعة الركيزة التي تشكلت عليها، هذا ما يفسر أن الطبقات الرقيقة من نفس المادة وبنفس السماكة يمكن أن تقدم خصائص ضوئية مختلفة عن ركائز ذات طبيعة مختلفة.

الجدول (6.III): صور المجهر الضوئي للطبقات الرقيقة حسب شروط كل تجربة.

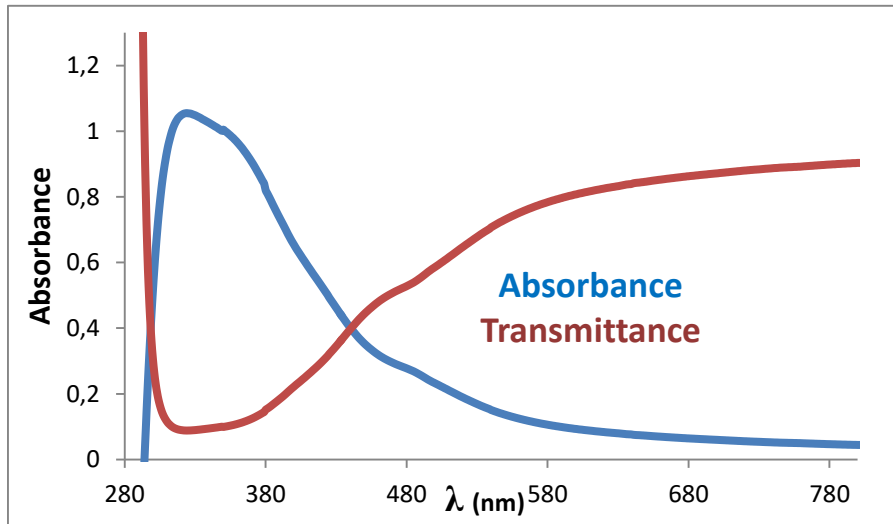
شروط التجربة				طبقات معقد ترو بروسياات الحديد
St	Nc	T(°C)	t(s)	
0,33	65	45	90	
0,33	35	45	150	
0,66	65	65	90	

أظهرت صور المجهر الضوئي المتحصل عليها لمختلف الطبقات المرسبة أنها تتميز ببنية مجهرية متفاوتة التجانس، ففي درجة حرارة 45 °C لاحظنا وجود طبقات مرسبة وبنسب متفاوتة من ركيزة لأخرى باختلاف بقية العوامل، وفي حالة تجاوز درجة الحرارة 45 °C لوحظ تراجع في سمك الطبقات المرسبة كون الزيادة في

درجة الحرارة ذات أثر سلبي على الركيزة، بينما أظهر المجهر الضوئي أن الطبقات المرسبة المغمورة لمدة طويلة تتميز بتركيبية بلورية ووسط متجانس بسبب الزيادة في عدد الدورات الذي أدى إلى الزيادة في سمك الطبقة المرسبة، كما يتبين أنه يوجد حبيبات جديدة متفاوتة الحجم ينقص حجمها بنقص عدد الدورات و زمن الغمر ويزداد زيادتهما، ولوحظ كذلك انتقال الستوكيومتري من التأثير السلبي إلى الإيجابي في النقطة 0.66.

### III.3.9.2. تحديد الخصائص الضوئية للطبقات المرسبة

لدراسة الخصائص الضوئية لطبقات نترو بروسيات الحديد المرسبة، قمنا باستخدام النتائج المتحصل عليها من التحليل بالأشعة المرئية وفوق البنفسجية: أطياف الامتصاصية وأطياف النفاذية الشكل (III.15) من أجل إيجاد العوامل الضوئية الخاصة بهذه الطبقات (معامل الامتصاص  $\alpha$  وطاقة الغاب Eg).



الشكل (III.15): منحني طيف الامتصاصية والنفاذية لطبقات نترو بروسيات الحديد.

يوضح الشكل (III.15) طيف النفاذية الضوئية والامتصاصية بدلالة الطول الموجي ضمن مدى الأطوال الموجية (280-780nm)، حيث تظهر مناطق مميزة عند الأطوال الموجية أقل من 480nm نجد أن الامتصاصية تزداد في حين النفاذية تناقص أقل ما يمكن، كما توضح النتائج أن النفاذية تأخذ أقل قيمة لها في طيف الأطوال فوق البنفسجية (300-350nm) وتزيد في المناطق المرئية (350-780nm) دليل على أن الطبقات المدروسة لا تمتصها.

أ. تحديد قيم معامل الامتصاص لطبقات معقد نثرو بروسياات الحديد

سمحت لنا المنحنيات  $A = f(\lambda)$  و  $T = f(\lambda)$  للطبقات المحضرة المتحصل عليها في الشروط المثالية

المحددة سابقا بتحديد خصائصها الضوئية كمعامل الامتصاص  $\alpha$  وطاقة الغاب Eg، يتم إيجاد وتحديد معامل الامتصاص  $\varepsilon$  من خلال العلاقات التالية<sup>[15-16]</sup>:

$$A = \varepsilon dC \dots \dots \dots (4)$$

$$A = -\log T \dots \dots \dots (5)$$

$$T = 10^{-A} \dots \dots \dots (6)$$

$$T = 10^{-\alpha d} \dots \dots \dots (7)$$

A: الامتصاصية.

$\varepsilon$ : معامل الامتصاص الجزيئي ( $1.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ).

C: تركيز المحلول ب mol/l.

d: سمك الطبقة (cm).

$\alpha$ : معامل الامتصاص ( $\text{cm}^{-1}$ ).

T: النفاذية وتعرف على أنها النسبة بين شدة الإشعاع النافذ عبر المادة إلى الشدة الابتدائية للإشعاع الوارد على المادة.

$$T = I_T / I_0 \dots \dots \dots (8)$$

$I_T$ : شدة الإشعاع النافذ.

$I_0$ : شدة الإشعاع الوارد.

يعتمد طيف النفاذية بشكل كبير على مقدار التركيبة الكيميائية والبلورية للمادة وعلى السمك إذ يلعب دورا كبيرا وفعالاً، فعند زيادة سمك الطبقات تقل نفاذيتها، ويرجع ذلك إلى أن السمك الكبير يؤدي إلى حصول ظاهرة الامتصاص الضوئي بالإضافة إلى عامل مهم وهو وجود العيوب السطحية وخشونة السطح فإنهما يعملان على انعكاس الإشعاع الوارد وبالتالي نقصان نفاذية الطبقات المحضرة، تعطى علاقة معامل الامتصاصية بالنفاذية (%) بالعلاقة التالية<sup>[15-16]</sup>:

$$\alpha = \left(1/d\right) \ln \left(100/T\%\right) \dots \dots \dots (9)$$

يعرف معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) بأنه نسبة النقصان في فيض طاقات الإشعاع بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط، ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتونات الواردة وخواص الطبقة (الطاقة الغاب)، بالإضافة إلى نوع الانتقالات الإلكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة حيث أن الامتصاصية تعتمد على عدة عوامل:

✚ نوع وطبيعة التركيب الكيميائي والبلوري للطبقة الرقيقة.

✚ سمك الطبقة الرقيقة المحضرة.

العلاقة بين طاقة الفوتون ومعامل الامتصاص الضوئي ( $\alpha$ ) للانتقال المباشر تعطى بالعلاقة التالية [15-16]:

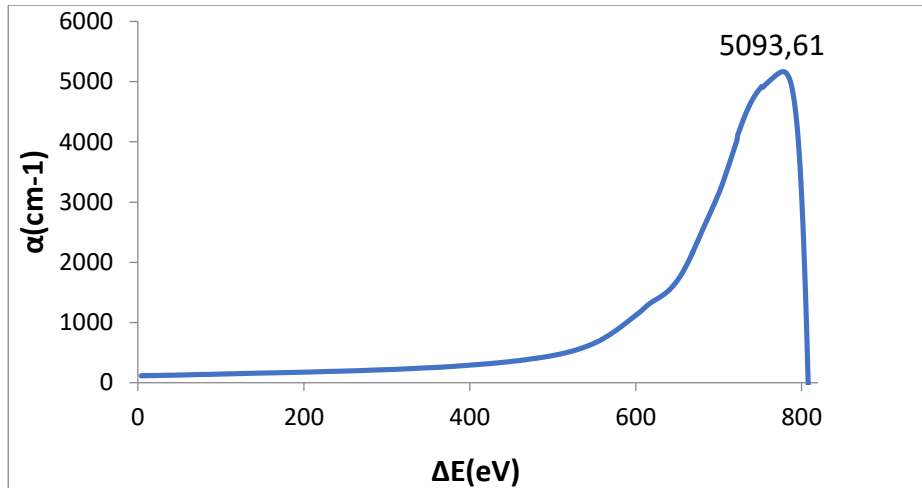
$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \dots \dots \dots (10)$$

A: ثابت الدالة الأسية.

$\alpha$ : معامل الامتصاص ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$E_g$ : طاقة الغاب (eV).

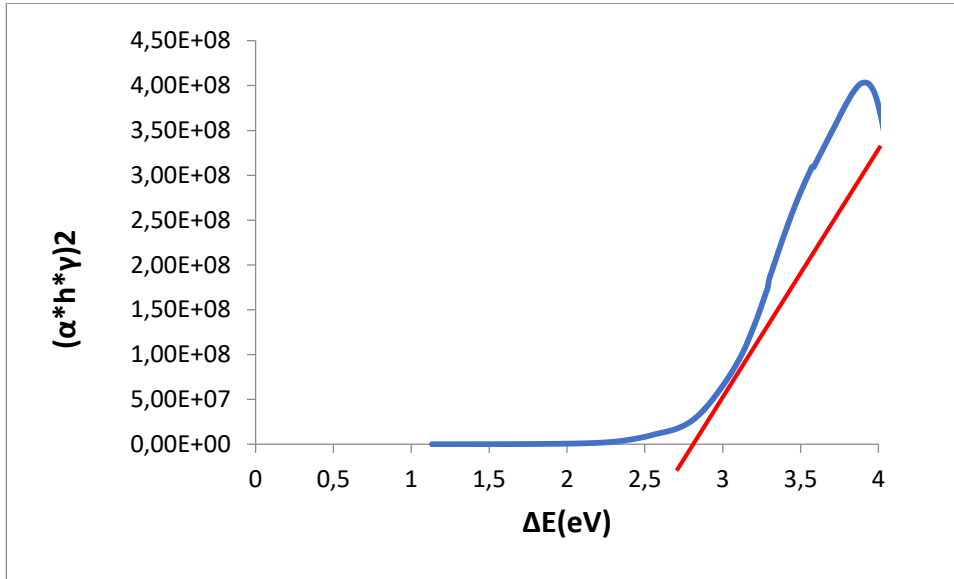
$h\nu$ : طاقة الفوتون.



الشكل (16.III): تغير معامل الامتصاص بدلالة طاقة الفوتون لطبقات معقد نيترو بروسيدات الحديد.

ب. تحديد قيمة طاقة الغاب لطبقات معقد نيترو بروسيدات الحديد

بينت نتائج الدراسة الطيفية للطبقات المرسبة في الشروط المثالية والموضحة في منحنى معامل الامتصاص بدلالة طاقة الفوتون  $\alpha=f(h\nu)$  أن القيمة العظمى لمعامل الامتصاص تقدر ب  $5093.61 \text{ cm}^{-1}$



الشكل (17.III): تحديد قيمة طاقة الغاب ( $E_g$ ) لطبقات معقد نثرو بروسيايات الحديد.

أظهرت النتائج المتحصل عليها لطاقة الغاب للأغشية المحضرة أنها تتميز بطاقة غاب تقدر ب  $E_g=2,8\text{eV}$  كما يمكن أن نصنف هذه المواد على أنها أنصاف نواقل ذات الغاب الواسع (Semi-conducteurs à large gap).  
الجدول (7.III): قيم العوامل الضوئية المثالية للأغشية المرسبة ونتائجها.

معقد نثرو بروسيايات الحديد	
$\alpha$	$5093.61 \text{ cm}^{-1}$
$E_g$	$2,8\text{Ev}$

## مراجع

- [1] شراحي محمد العيد، " الدراسة الطيفية لطبقات أكسيد النحاس المتوضعة على ركائز من أكسيد الزنك (CuO/ZnO) بالغمس " ماجستير أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2017).
- [2] ص. زينب، ق. دلال، " تحضير معقدات النحاس الثنائي مع مجموعة من الأحماض الأمينية ودراسة خصائصها التحفيزية في أكسدة المركبات الفينولية ( كاثيكول-Cathéchol)، المدرسة العليا لأساتذة التعليم التكنولوجي سكيكدة، (2016).
- [3] الدكتور محمد طاهر الامام، تصميم وتحليل التجارب، جامعة الملك سعود - الرياض، 1994.
- [4] Jacques Goupy, les Plans D'expériences, Revue Modulab, 2006.
- [5] Douglas.C.Montgomery, Design and Analysis of experiments, Arizona state University, 2013.
- [6] Benjamin Durakovic, Design of experiments Application, Industrial Engineering International University of Sarajevo, 2017.
- [7] J.B.Clément, les Plans D'experience pour le BTS chimiste, Direction de l'enseignement Scolaire, 1997-1998.
- [8] ابراهيم زعبي، أطروحة لنيل شهادة الدكتوراه، استخدام الطرق الاحصائية لتصميم التجارب و تحليل المعطيات في اختبارات الوثوقية المسرعة، قسم الاتصالات المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا بسوريا، 2006.
- [9] Riccardo leardi, Experimental design in chemistry, Analytical chemical, 2009.
- [10] Heshmatollah. E.N.Riccardo.L.H, Experimental Design in Analytical Chemistry-Part I: Theory, Journal of AOAC International, 2014.
- [11] Stéphane Vivier, Stratégies d'optimisation par la méthode des Plans d'Expériences, et Application aux dispositifs électrotechniques modélisés par Eléments

Finis, Modélisationetsimulation. Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2002. Français

[12] Bendjeffal, H.; Ziati, M.; Aloui, A.; Mamine, H.; Djebli, A.; Bouhedja, Y. Adsorption and Removal of Hydroxychloroquine from Aqueous Media Using Algerian Kaolin : Full Factorial Optimisation , Kinetic , Thermodynamic , and Equilibrium Studies. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 2021, 00 (00), 1–22.

<https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1887162>.

[13] Diaf, R.; Bendjeffal, H.; Djebli, A.; Mamine, H.; Metidji, T.; Bekakria, H.; Hattab, Z.; Bouhedja, Y.  $\alpha$ -FeOOH@Luffa Composite Used as a Cost-Effective, Robust, and Eco-Friendly Adsorbent Material to Remove Methyl Violet 10B From Water. *Chem. Africa*, 2022, No. 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s42250-022-00455-9>.

[14] Bekakria, H.; Bendjeffal, H.; Djebli, A.; Mamine, H.; Metidji, T.; Benrdjem, Z. Heterogeneous Sono-Photo-Fenton Degradation of Methyl Violet 10B Using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a New Photocatalyst. *Inorg. Nano-Metal Chem.*, 2020, 0 (0), 1–16. <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1852430>.

[15] أ.م.د. سلام عباس حسن . طرائق التحليل الطيفي ، 2015.

[16] رتيبة نسيل . دراسة بعض الخصائص البصرية لزجاج فلورو-فوسفاتي، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة.

## خاتمة

في هذا العمل تمت دراسة وترسيب طبقات رقيقة من معقد نيتروبروسيات الحديد باستعمال تقنية الترسيب بالغمس والسحب SILAR، وقد أكدت الدراسة بأن هذه التقنية رغم بساطتها وقلة تكلفتها إلا أنها فعالة في تحضير أغشية رقيقة من المعقدات، إذ تتميز بمواصفات بنيوية وضوئية جيدة لمختلف التطبيقات، حيث تحصلنا على طبقات عالية الجودة تحت تأثير عدة عوامل فيزيوكيميائية نذكر منها عدد الدورات  $N_c(65)$ ، درجة الحرارة  $T(25)$ ، الزمن  $t(30s)$ ، العدد الستوكيومترى  $St(0.33)$ ، وقد تم التركيز على دراسة الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة المحضرة .

أظهرت صور المجهر الضوئي أن الطبقات الرقيقة لمعقد نيتروبروسيات الحديد لها بنية بلورية متفاوتة التجانس، كما أثبتت التحاليل المنجزة بواسطة مطيافية المجال المرئي وفوق البنفسجي أنه بزيادة زمن الغمر  $t$  و عدد الدورات  $N_c$  يزداد سمك الغشاء  $d$  وقيمة الامتصاص العظمى عند الطول الموجي  $\lambda_{max} = 350nm$ ، أما بالنسبة لطاقة الغاب ( $E_g$ ) فقد أظهرت النتائج المتحصل عليها للطبقات المحضرة أنها تقدر ب  $E_g = 2.8ev$ ، وعلى هذا يمكن تصنيف هذه المواد على أنها أنصاف نواقل ذات الغاب الواسع.

وأخيرا نأمل أن تأخذ نتائج هذا العمل بعين الاعتبار وتكون نقطة انطلاق لإجراء بحوث علمية أخرى بهدف الحصول على نتائج أفضل وأكثر دقة، من خلال دراسة تأثير عوامل أخرى على تحضير الطبقات الرقيقة وخصائصها.

إن هذا العمل لا يتوقف عند هذا الحد بل يتعداه، حيث توجد عدة عوامل التي تغير في خصائص الطبقات الرقيقة كالضغط ودرجة الحموضة وإضافة مواد أخرى لتطوير استعمالها في عدة ميادين كصناعة خلايا الطاقة الشمسية والمرشحات الضوئية، وتبقى التجربة خير برهان .

# ملاحق

الجدول (الملحق 1): كتل الركائز قبل وبعد الترسيب .

$\Delta m$	$m_2$	$m_1$	الركيزة	التجربة
0,0003	0,2481	0,2478	L <sub>1</sub>	1
0,0001	0,2257	0,2258	L <sub>2</sub>	2
0,0005	0,2283	0,2278	L <sub>22</sub>	3
0,0007	0,2536	0,2529	L <sub>23</sub>	4
0,0002	0,2283	0,2285	L <sub>6</sub>	5
0,0007	0,2507	0,2500	L <sub>10</sub>	6
0	0,2470	0,2470	L <sub>8</sub>	7
0,001	0,2342	0,2352	L <sub>7</sub>	8
0,0004	0,2405	0,2401	L <sub>11</sub>	9
0,0001	0,2296	0,2297	L <sub>12</sub>	10
0,0002	0,2540	0,2538	L <sub>13</sub>	11
0,0003	0,2358	0,2355	L <sub>14</sub>	12
0,0002	0,2340	0,2338	L <sub>9</sub>	13
0,0001	0,2480	0,2479	L <sub>24</sub>	14
0,0001	0,2343	0,2342	L <sub>5</sub>	15

0,0002	0,2273	0,2271	L <sub>25</sub>	16
0	0,2319	0,2319	L <sub>15</sub>	17
0,0002	0,2420	0,2418	L <sub>18</sub>	18
0,0002	0,2272	0,2274	L <sub>16</sub>	19
0,0001	0,2520	0,2519	L <sub>17</sub>	20
0,0004	0,2402	0,2398	L <sub>3</sub>	21
0,0003	0,2533	0,2536	L <sub>26</sub>	22
0,0002	0,2404	0,2402	L <sub>4</sub>	23
0,0003	0,2330	0,2327	L <sub>27</sub>	24
0,0002	0,2243	0,2241	L <sub>19</sub>	25
0	0,2456	0,2456	L <sub>20</sub>	26
0,0001	0,2251	0,2252	L <sub>21</sub>	27