



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
المدرسة العليا لأساتذة التعليم التكنولوجي والبحث العلمي
-سكيكدة-



قسم التكنولوجيا

التخصص: هندسة الطرائق

مذكرة التخرج لنيل شهادة أستاذ التعليم الثانوي

بعنوان

تحضير البولي أنيلين ودراسة خصائصه الفيزيوكيميائية والضوئية

من إعداد:

- قياس روميصة
- كروش مروة

لجنة المناقشة:

رئيسا	أستاذ محاضر ب	الدكتورة زينخري فهيمة
مشرفا	أستاذ مساعد أ	الدكتور جديد نبيل
مناقشا	أستاذ تعليم عالي	البروفيسور بابوري العيدي
مناقشا	أستاذ محاضر ب	الدكتورة دحاس وداد

السنة الجامعية 2024/2023

الإهداء

إلى من لا تطيب اللحظات إلا بذكره... ولا تطيب الآخرة إلا بعفوه...

ولا تطيب الجنة إلا برؤيته

الله جل جلاله

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة... ونصح الأمة... إلى نبي الرحمة ونور العالمين

سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم

إلى الراحل الباقي في قلبي... إلى من كلفه الله بالهيبة والوقار... إلى من أحمل اسمه بكل افتخار...

إلى من علمني العطاء بكل انتظار

والذي رحمه الله

إلى التي لم تطفئ شعلة أحلامي... والتي بجانبها لا توجد عاصفة قادرة على تحطيم أمنياتي..

أمي الحبيبة

إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلمس جراحي إلى أغنى الحبايب

آسيا الغالية

إلى الذين هم ملاذي ورمز فخري واعتزازي فأنا منهم وهم مني... إخوتي وأخواتي...

بشيرة، محمد الحبيب، حنان، عائشة، فاطمة، عبد الرحمان، هبة الرحمان

إلى رفاق الخطوة الأولى والخطوة ما قبل الأخيرة.. إلى من كانوا خلال السنين العجاف سحاباً ممطراً..

فاطمة، هديل، يمينة، مروة، شاهيناز، يسرى، ملاك، ليلى، غفران، عبير، فاطمة، عزيزة، حياة، شيما

إلى من حملوا رسالة الرسل أساتذتي الذين دعموني طيلة مسيرتي الدراسية

إلى من كان له الفضل علي لإكمال دراستي في هذا التخصص الأستاذ "دو محسن" جزاه الله خير الجزاء

إلى أستاذتي بحلقة إمام الرحمان "رجاء" أسأل الله أن يجازيها بالإحسان إحساناً

إلى الذين ساندوني معنوياً ومادياً... إلى الذين ذكروني في دعائهم..

إلى كل من هم في القلب ولم يذكرهم قلبي.

الإهداء

إلى من رباني صغيرا و كبيرا
إلى من كانا سببا في تنشئتي تنشئة صالحة
إلى من كانا دعما لي طوال مسيرتي في الحياة
إلى من وفر لي سبل الراحة و الطمأنينة
إلى والديّ.
"وقل ربّي ارحمهما كما ربياني صغيرا"
إلى زوجي وإخوتي كل باسمه

روميّة

شكر وعرفان

إلى الله قبل كل شيء

الحمد لله كما ينبغي لوجهه ولعظيم سلطانه

وصلى الله على سيدنا محمد خاتم الأنبياء والمرسلين والله الشكر أولاً وآخراً الذي يسر البدايات وأكمل النهايات وبلغنا الغايات.... الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات..... الحمد لله الذي ما تم جهد إلا بعونه وما ختم سعي إلا بفضله

وكل عبارات الحب والشكر للوالدين الذين سعوا لوصولنا بنجاح

ثم نتقدم بأسمى عبارات الشكر والامتنان والتقدير والمحبة إلى الذين مهدوا لنا طريق العلم والمعرفة...أساتذتنا الأفاضل وعلى رأسهم الأستاذ المشرف "الجديد نبيل".

كما نختص بعظيم الشكر والعرفان للدكتور "بن جفال حسان" الذي لم يبخل علينا بعلمه ووقته وآرائه القيمة جزاه الله خير الجزاء .

ونشكر السادة أعضاء لجنة المناقشة الأستاذة زينخري فهيمة رئيساً، الأستاذ بابوري العيدي مناقشاً والأستاذة دحاس وداد مناقشاً على قبولهم مناقشة مذكرتنا.

وعلى من ساعدونا لإنجاز هذه المذكرة "رئيس قسم التكنولوجيا الدكتور صالح رحموني" لك كل الشكر والامتنان على جهودك المبذولة طيلة خمسة سنوات...إلى مؤسسة المدرسة العليا لأساتذة التعليم التكنولوجي التي لظالما كان لنا الشرف أن نكون من طلابها .

يتضمن هذا العمل في إطار تحضير ودراسة الخصائص البنيوية والضوئية لطبقات رقيقة من البولي أنيلين مرسبة على سطح دعامة زجاجية (2.4*2.4cm) باستعمال طريقة الترسيب بالغمس. ومن أجل الحصول على طبقات ذات سمك وجودة عالية أجرينا تجارب الترسيب تحت تأثير عدة عوامل نذكر منها : درجة الحرارة المثالية (55°C)، الزمن المثالي (60min)، تركيز الأنيلين المثالي (0.1 mol/l) ، تركيز $S_2O_8^{2-}$ المثالي (0.0364mol/l)، الطبقات المتحصل عليها تم معاينتها ودراسة خصائصها البنيوية باستعمال عدة طرق تحليلية نذكر منها: مطيافية المجال فوق البنفسجي والمرئي، مطيافية الأشعة تحت الحمراء والمجهر الضوئي، تمكننا هذه الدراسة من تحديد بعض العوامل المميزة لهاته الطبقات من بينها: نوع الانتقالات الإلكترونية، معامل الامتصاص (α) بالإضافة إلى طاقة الغاب (Eg).

الكلمات المفتاحية: الطبقات الرقيقة، الترسيب، البولي أنيلين، الخصائص البنيوية والضوئية، طريقة الترسيب بالغمس.

Résumé

Ce travail est basé sur la déposition et l'étude des propriétés structurales et optique des couches minces de polyaniline déposées sur des lames en verre (2.4*2.4cm), en utilisant comme méthode de déposition la technique trempage. Afin d'obtenir des couches mince homogène et de haute qualité. Les conditions optimales de déposition ont été réalisées à une température de (55°C), concentration d'Aniline (0.1mol/l), concentration d'oxydant $S_2O_8^{2-}$ (0.0364 mol/l) et le temps (60min). Les couches déposées ont été caractérisées par différentes méthodes d'analyse (UV-Vis, spectroscopie infrarouge et microscopes optiques). Nous avons aussi déterminés certains paramètres optiques à savoir: le type de transitions électronique, le coefficient d'absorption (α) et l'énergie de gap (E_g).

Mots-clés : déposition, polyaniline, couches minces, propriétés structurales et optiques, trempage.

Abstract

This work involves the preparation and study of the structural and optical properties of thin layers of polyaniline deposited on glass substrates (2.4 * 2.4 cm) using the dip-coating method. In order to obtain layers with high thickness and quality, we conducted deposition experiments under the influence of several factors, including: temperature(55°C), time (60 min), aniline concentration (0.1 mol/l), $S_2O_8^{2-}$ concentration (0.0364 mol/l). The obtained layers were examined, and their structural properties were studied using several analytical methods, including: UV-Vis spectroscopy, infrared spectroscopy, and optical microscopy. Through this study, we were able to determine some characteristic parameters of these layers, including: the type of electronic transitions, the absorption coefficient (α), and in addition, the energy gap (E_g).

Keywords: thin layers, deposition, polyaniline, structural and optical properties, dip-coating method.

الفهرس

01.....مقدمة عامة.....01

الجزء النظري

الفصل الأول: مفاهيم عامة حول البوليميرات

04.....1.I مقدمة.....04

04.....2.I البوليميرات.....04

04.....1.2.I تعريف البوليميرات.....04

04.....2.2.I تعريف المونوميرات.....04

04.....3.2.I لمحة تاريخية عن البوليمير.....04

05.....4.2.I تصنيف البوليميرات.....05

05.....1.4.2.I التصنيف المعتمد على أساس البوليميرات.....05

05.....2.4.2.I التصنيف المعتمد على الطبيعة الكيميائية للبوليمير.....05

05.....3.4.2.I التصنيف المعتمد على تجانس البوليميرات.....05

06.....4.4.2.I التصنيف المعتمد على سلوك البوليميرات مع ارتفاع درجة الحرارة.....06

06.....5.4.2.I التصنيف المعتمد على البنية (الأبعاد).....06

07.....6.4.2.I التصنيف حسب مجال التطبيق.....07

07.....7.4.2.I التصنيف حسب عملية البلرة.....07

08.....5.2.I العوامل المحددة لصفات البوليميرات.....08

08.....6.2.I خصائص البوليميرات.....08

09.....3.I البوليميرات الناقلة.....09

09.....1.3.I تعريف البوليميرات الناقلة أو الموصلية.....09

09.....	2.3.I تاريخ البوليميرات الناقلة
10.....	3.3.I أنواع البوليميرات الناقلة
10.....	4.3.I تصنيف المواد حسب موصليتها للكهرباء
11.....	5.3.I تعريف الناقلية الكهربائية
11.....	6.3.I آلية الناقلية
12.....	7.3.I أساسيات توصيل البوليميرات
13.....	1.7.3.I مفهوم حوامل الشحنة
13.....	2.7.3.I تطعيم البوليميرات الناقلة (عملية الإشابة)
14.....	8.3.I خصائص البوليميرات الناقلة
14.....	9.3.I مجال تطبيق البوليميرات الناقلة
14.....	10.3.I أهم البوليميرات الناقلة
15.....	1.10.3.I البولي أنيلين
16.....	2.10.3.I بولي بارا فينيلين (PPP).....
16.....	3.10.3.I بولي اسيتيلين.....
18.....	المراجع.....

الفصل الثاني: اصطناع البوليميرات الناقلة.

21.....	1.II مقدمة
21.....	2.II البلورة
21.....	1.2.II تعريف البلورة
21.....	2.2.II البلورة و الوظيفة
21.....	3.2.II أنواع البلورة

21.....	1.3.2.II البهرة بالإضافة
23.....	2.3.2.II البهرة بالتكثيف
24.....	3.3.2.II البهرة فوق الجزئية
24.....	3.II اصطناع البوليمرات الناقلة
24.....	1.3.II البهرة الكيميائية
25.....	2.3.II البهرة الكهرو كيميائية
27.....	3.3.II البهرة الفوتو كيميائية
27.....	4.3.II بلهرة البلازما
27.....	1.4.3.II حالة البلازما
27.....	2.4.3.II البهرة بالبلازما
27.....	4.II اصطناع بعض البوليمرات الناقلة
27.....	1.4.II بولي ثيوفين
29.....	2.4.II بولي بيرول
31.....	3.4.II بولي أنيلين
32.....	4.4.II بولي أسيتيلين
33.....	5.4.II بولي فينيلين فينيلين
34.....	المراجع

الفصل الثالث: الطبقات الرقيقة.

36.....	1.III مقدمة
36.....	2.III لمحة تاريخية
36.....	3.III مفهوم الطبقات الرقيقة
37.....	4.III أنواع الأغشية الرقيقة

37.....	1.4.III أغشية المعادن و السبائك
37.....	2.4.III أغشية مزيج المعادن والعوازل
37.....	3.4.III الأغشية غير المتبلورة
37.....	4.4.III الأغشية الناقلة الكهربائية
37.....	5.III مراحل تشكل و نمو الطبقات الرقيقة
37.....	1.5.III مرحلة التنوية (مرحلة توضع الذرات)
37.....	2.5.III مرحلة الالتحام
38.....	3.5.III مرحلة النمو
38.....	6.III تصنيف أنماط النمو
38.....	1.6.III النمو الطبقي
38.....	2.6.III النمو على شكل جزر
38.....	3.6.III النمو المختلط
39.....	7.III مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة
39.....	1.7.III وسط النقل صلب
39.....	2.7.III وسط النقل سائل
39.....	3.7.III وسط النقل غاز أو فراغ
39.....	8.III تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة
39.....	1.8.III الطرق الكيميائية
39.....	1.1.8.III تقنية سائل - هلام
40.....	2.1.8.III التوضع الكيميائي للطور البخاري CVD
41.....	3.1.8.III طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي
41.....	4.1.8.III طريقة الرش الكيميائي الحراري

42.....	III.2.8.2 (التوضع الفيزيائي للطور البخاري)
42.....	III.2.8.1 الرش المهيطي
42.....	III.2.8.2 الانتزاع بالليزر
42.....	III.2.8.3 التبخير الحراري تحت الفراغ
42.....	III.9 مزايا و عيوب طرق الترسيب
43.....	III.10 معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة
43.....	III.11 تطبيقات الأغشية الرقيقة
44.....	المراجع

الجزء العملي: عملية ترسيب طبقات رقيقة من البولي أنيلين و دراسة خواصها الضوئية.

46.....	IV.1 مقدمة
46.....	IV.2 عملية تنظيف الدعامات
47.....	IV.3 المحاليل والوسائط المستعملة
47.....	IV.3.1 المحاليل المستعملة
48.....	IV.3.2 الوسائط و الأجهزة المستعملة
50.....	IV.4 عملية ترسيب الطبقات الرقيقة
53.....	IV.5 تصميم التجارب
53.....	IV.5.1 مقدمة
54.....	IV.5.2 نبذة تاريخية
54.....	IV.5.3 تعاريف
56.....	IV.5.4 الفائدة من تصميم التجارب
56.....	IV.5.5 خطوات بناء تصميم تجربة
57.....	IV.5.6 اختيار تصميم التجارب المناسب

57.....	7.5.IV أنواع تصاميم التجارب
58.....	8.5.IV وظيفة التحسين
59.....	9.5.IV برامج تصميم التجارب
59.....	6.IV اختيار نموذج التحسين
61.....	1.6.IV تصميم نموذج -بهنكن الكامل 2^4
62.....	2.6.IV تحديد التأثيرات والمعاملات الهامة للنموذج
64.....	3.6.IV مخطط باريتو
65.....	4.6.IV تأثير العوامل الفردية الرئيسية على خصائص الضوئية للطبقات المدروسة
65.....	5.6.IV آثار التداخل بين العوامل المدروسة
66.....	6.6.IV تحديد الظروف المثلى
66.....	7.IV تحسين الاستجابة
67.....	1.7.IV تحليل وتشخيص الطبقات المرسبة
68.....	2.7.IV تحديد الخصائص الضوئية للطبقات المرسبة
70.....	3.7.IV تحديد قيم معامل الامتصاص لطبقات البولي أنيلين
70.....	4.7.IV تحديد قيمة طاقة الغاب لطبقات البولي أنيلين
71.....	المراجع
75.....	خاتمة

قائمة الأشكال

الرقم	العنوان	الصفحة
1.I	تمثيل سلسلة بوليمير خطي.	06
2.I	تمثيل تخطيطي لبوليمير ثنائي البعد.	07
3.I	تمثيل تخطيطي لجزء من بوليمير ثلاثي البعد.	07
4.I	تمثيل تخطيطي يوضح الاقتران في البولي أسيتيلين.	09
5.I	المدارات δ و π لجزء الإيثيلين.	12
6.I	مستويات الطاقة للمدارات π/π^* في المونومير و البوليمير الموصل له.	12
7.I	عرض قطاع الطاقة في المعادن و أنصاف النواقل العوازل.	13
8.I	أنواع المنشطات من النوع n و p المستخدمة للبوليميرات الناقلة.	14
9.I	الناقلية لبعض المعادن و البوليميرات المترافقة المنشطة.	15
10.I	بنية البولي أنيلين.	15
11.I	بنية بولي بارا فينيلين.	16
12.I	بنية بولي أسيتيلين.	16
1.II	بلهرة فينيل كلوريد و تشكل بولي فينيل كلوريد.	23
2.II	الآلية الأساسية لبلهرة هلام سائل.	25
3.II	الآلية الأساسية للبلهرة في المستحلب.	25
4.II	خلية البلهرة الكهروكيميائية و آليتها الأساسية.	26
5.II	اصطناع البولي ثيوفين باستخدام تفاعل غرينارد المحفز.	26
6.II	تفاعل البلهرة التأكسدية لل P3HT.	28
7.II	آلية البلهرة الكهروكيميائية للبولي ثيوفين.	29

29	بنية بولي ألكيل ثيوفين و بولي إيزوثيو نافتين.	8.II
30	تفاعل بلهرة البيروول في وجود $CuCl_2, FeCl_3$.	9.II
31	البلهرة الكهرو كيميائية للبيروول.	10.II
32	حالات مختلفة لأكسدة البولي أنيلين.	11.II
33	طريق Durham Precursor لتشكيل البولي أسيتيلين.	12.II
38	مراحل تشكل و نمو الطبقة الرقيقة.	1.III
39	آلية تكوين طبقة رقيقة.	2.III
40	رسم يوضح طريقة الترسيب الكيميائي بالتبخير CVD.	3.III
41	رسم تخطيطي يوضح طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي.	4.III
41	رسم تخطيطي لأداة ترسيب الرذاذ للانحلال الحراري.	5.III
46	مخطط يوضح مراحل عملية التنظيف للدعامات.	1.IV
48	المحاليل المحضرة.	2.IV
48	بعض الأجهزة المستعملة.	3.IV
49	يوضح مبدأ عمل مطيافية UV-Vis.	4.IV
49	جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء.	5.IV
50	جهاز المجهر الضوئي المركب.	6.IV
50	يوضح طريقة ترسيب لعينتين على الحمام المائي.	7.IV
54	نبذة تاريخية عن تصميم التجارب.	8.IV
54	رسم تخطيطي للعملية.	9.IV
55	مجال دراسة العامل.	10.IV
55	الفضاء التجريبي.	11.IV

58	تصميم Box-Behnken لثلاث عوامل .	12.IV
64	مخطط باريتو يوضح تأثير العوامل الأساسية الفردية والمتداخلة.	13. IV
65	رسوم بيانية للتأثيرات الرئيسية للاستجابات.	14.IV
66	تأثيرات التداخل بين العوامل المدروسة على جودة الترسيب.	15.IV
66	منحنيات لمدى تأثير كل عامل وتوضيح الظروف المثلى .	16.IV
67	صور مجهر ضوئي للدعامة بعد ترسيب طبقة من البولي أنيلين PANI.	17.IV
68	منحنى طيف الامتصاصية والنفاذية لطبقات البولي أنيلين.	18.IV
70	تغير معامل الامتصاص بدلالة طاقة الفوتون لطبقات البولي أنيلين.	19.IV
70	تحديد قيمة طاقة الغاب (Eg) لطبقات البولي أنيلين.	20.IV

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الترقيم
04	تواريخ رئيسية في تاريخ البوليمير.	1.I
16	خصائص و تطبيقات بعض البوليميرات الناقلة .	2.I
42	يمثل مزايا و عيوب طرق الترسيب الفيزيائية والكيميائية.	1.III
51	قيم العوامل للتجارب المحضرة و الملاحظات المرئية بعد عملية الترسيب.	1.IV
56	مثال عن تصميم تجربة من مستويين ذو ثلاث عوامل 2^k .	2.IV
60	المستويات المختلفة للعوامل التي تم اختبارها في دراسة خصائص الضوئية للطبقات المرسبة.	3.IV
61	مصنوفة تصميم BBD وقيم الكفاءة الملحوظة و المتوقعة.	4.IV
63	معاملات الانحدار المقدرة لتحسين جودة الترسيب.	5.IV
67	يوضح أفضل امتصاصية تم الحصول عليها في الظروف المثلى.	6.IV
71	قيم العوامل المثالية للطبقات المرسبة ونتائجها.	7.IV

قائمة الرموز والاختصارات

الرمز	المعنى باللغة العربية
PMMA	بولي ميثيل أكرليك.
Tg	درجة الانتقال الزجاجي.
δ	رابطة أحادية.
π	رابطة مزدوجة.
(SN) _x	بولي سيلفير نيتريد.
(Ti(O-n-But) ₄ -Et ₃ Al)	محفز زيغلر - ناتا.
PCI	البوليميرات الناقلة الأيونية.
PCE	البوليميرات الناقلة الإلكترونية.
P _Z	مدار يضم الإلكترونات الحرة.
SP ₂ , SP ₃	التوزيع المداري.
S , P	مدارات ذرية.
HOMO	المدار الجزيئي الأعلى المشغول.
LUMO	المدار الجزيئي الأدنى غير المشغول.
π^*	حالة مثارة.
Eg	طاقة الغاب.
N	نوع من حوامل الشحنة.
OLED	الثنايات العضوية الباعثة للضوء.
LEB	قاعدة Leucoéméraldine.
EB	قاعدة Eméraldine.

قاعدة Pernigraniline.	PB
بولي بارافينيلين.	PPP
بولي بيروول.	PPY
بولي ثيوفن.	PTH
بولي انيلين.	PANI
بولي 3,4-إيثيل ديوكسي ثيوفن.	PEDOT
بولي بارا فينيلين فينيلين.	PPV
الثيوفين.	C ₄ H ₄ S
الجليكول.	HOROH
المذيب رباعي هيدروفيران.	THF
بولي 3-هكسيل ثيوفن.	P3HT
عامل مؤكسد.	CuCl ₂ , FeCl ₃
بيروكسيد ثنائي كبريتات الأمونيوم.	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈
حمض الهيدروكلوريك المائي.	HCl
ثنائي ميثيل فورمالدهيد.	DMF
حمض طولين سلفونيك.	TSA
حمض كامفور سلفونيك.	CSA
حمض دوديسيل بنزين سلفونيك.	DBSA
حمض ميثانو سلفونيك.	MSA
حمض الكبريتيك.	H ₂ SO ₄
طريقة الترسيب الكيميائي بالتبخير.	CVD

الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض.	LPCVD
الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما.	PACV
الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة أشعة الليزر.	LCVD
طريقة للتحسين في مردود التفاعلات الكيميائية.	OVAT
الاستجابة.	Y
العوامل المدروسة.	X_i
عدد المتغيرات.	K
الكتلة الحجمية.	ρ
الكثافة.	D
الكتلة المولية.	M
الحجم.	V
طريقة تصميم التجارب بدراسة متغير واحد في كل مرة.	OFAT
قيمة العامل عند المستوى المحدد.	A
عدد مستويات العامل.	N
عدد العوامل.	P ، k
وظيفة التحسين.	DF
استجابة فردية.	D
تصميم بوكس-بهنكن.	BBD
مجهر ضوئي.	MO
النفاذية.	T
الامتصاصية.	Abs
معامل الامتصاص المولي.	ε

شدة الاشعاع النافذ.	I_T
شدة الاشعاع الوارد.	I_0
طاقة الفوتون.	$h\nu$
التغير في طاقة الفوتون.	ΔE
كثافة الطبقة المرسبة.	Δm
طول الموجة الأعظمي.	λ_{\max}
سمك الطبقة المرسبة.	D
معامل الامتصاص.	α

تعود فائدة البوليميرات التقليدية بشكل أساسي إلى الخصائص الخاصة مثل الثقل النوعي المنخفض والقوة الميكانيكية وتشوه البلاستيك والمقاومة العالية بشكل غير عادي، وقد سمحت هذه الميزات للبلاستيك باختراق معظم قطاعات مساراتنا، سواء في شكل مرافق بسيطة منخفضة التكلفة أو تقنيات متطورة للغاية مثل تصنيع الطائرات والدوائر الإلكترونية الحديثة^[1].

توجد البوليميرات في صورتها الطبيعية منذ بداية الحياة والتي لها دور مهم في حياة الكائنات الحية. تم استغلالها قديماً في الملابس والديكور والمأوى والأسلحة ومواد الكتابة وغيرها من المتطلبات^[2]. وتوجد هذه البوليميرات في الطبيعة على شكل سليلوز ونشاء في النباتات والاشخاب ويعتبر البروتين والكولاجين والحمض النووي والحرير أمثلة عن البوليميرات التي تنتج من الكائنات الحية. وبعد مرور السنين زادت الحاجة لاستعمال البوليميرات بصورة هائلة وذلك لتعدد مواصفاتها وخصائصها وهذا ما أدى إلى دخول عالم البوليميرات الصناعية فعظم البوليميرات التي نشاهدها هي بوليميرات صناعية حيث يتم إنتاجها من البترول والغاز الطبيعي^[3]، مثل البولي إيثيلين والنايلون والبولي ستيرين كما يمكن إنتاج البوليميرات الموجودة طبيعياً بطريقة صناعية، من أمثلة ذلك المطاط الطبيعي المعروف بإسم بولي إيزوبرين في شكله الصناعي^[4].

يتبادر في ذهن الانسان للوهلة الاولى أن كلمة "بوليمير" تعني مواد بلاستيكية وأنها مواد عازلة^[3] بسبب عدم وجود إلكترونات حرة فيها^[5] إلا أن البوليميرات يمكن أن تظهر في ظل ظروف معينة خصائص إلكترونية رائعة^[6]، حيث يتم تصنيع هذه المواد سواء كيميائياً أو كهروكيميائياً ويمكن أن تكون إما عازلة، شبه موصلة أو موصلة وفقاً لبنيتها^[7].

سعى الباحثون والخبراء في مجالات مختلفة لدراسة المركبات العضوية التي تعطي خصائص ناقلة كهربائية محسوسة، وقسمت إلى ثلاثة أصناف: معقدات نقل الشحنة/أملاح الجذر الأيوني، المركبات العضوية المعدنية و البوليميرات العضوية المترافقة، تسمى بالبوليميرات ذات الناقلية المتأصلة أو البوليميرات الناقلة ذاتياً^[8].

هذه الأخيرة هي موضوع العديد من الدراسات من أجل تحسين خصائصها الإلكترونية ومنه تحسين موصليتها لتعدد استخداماتها في البطاريات ومثبطات التآكل والأقطاب الكهربائية المعدلة ومواد التخزين النشطة من الطاقة^[9].

تم التغلب على ميل البوليميرات لتخزين الشحنات الستاتيكية في الماضي عن طريق إضافة كميات أكبر من المواد الموصلة إلى اللدائن والمواد البلاستيكية لإنتاج مركبات بوليميرية موصلة للحرارة والكهرباء مثل مزج الألياف المعدنية مع الألياف العضوية^[10]. عادة ما تكون مركبات البوليمير الموصلة عبارة عن خليط فيزيائي من بوليمير غير موصل ومادة موصلة مثل المعدن أو مسحوق الكربون الموزع في جميع أنحاء المادة، مثل استخدام أسود الكربون الموصل، ألياف الجرافيت القصيرة، الألياف الزجاجية المطلية بالمعدن، بالإضافة إلى جزيئات أو رقائق معدنية^[11].

يمكن أن تمتد موصلية البوليميرات الناقلة إلى منطقة المعادن الشائعة لذلك يشار إليها غالباً بـ "المعادن الإصطناعية"^[11]، وبذلك يمكن استبدال المعادن في كثير من الحالات بمواد خفيفة وسهلة المعالجة^[1]. الصفة المشتركة في جميع البوليميرات الناقلة هي وجود روابط مفردة ومزدوجة متناوبة على طول سلسلة البوليمير، والتي تسمح بنقل الشحنة على طول البوليمير، ومنه يتم تعيين

الموصلية عن طريق إلغاء تركز الإلكترونات المرتبطة ب π على طول البوليمر، مما يعطي خصائص الكترونية غير عادية، مثل التحولات الضوئية منخفضة الطاقة، وإمكانات التأين المنخفضة والارتباطات الإلكترونية العالية^[11].

و على ضوء ما سبق تحتوي هذه المذكرة على جزئين أساسيين جزء نظري وجزء تطبيقي. الجزء النظري يحتوي على ثلاثة فصول و هي كالتالي:

الفصل الأول تحت عنوان "مفاهيم عامة حول البوليميرات" حيث تستهل الدراسة نبذة تاريخية عن البوليميرات، تصنيفاتها، خصائصها، تتبعها نبذة التاريخية عن البوليميرات الناقلة، أنواعها، خصائصها، تصنيفاتها، مجال تطبيقها، آلية الناقلة، تطعيم البوليميرات الناقلة بالإضافة إلى التطرق إلى أهم البوليميرات الناقلة.

الفصل الثاني بعنوان "اصطناع البوليميرات الناقلة" والذي تطرقنا فيه إلى شرح موجز للبلورة وأنواعها، وكيفية اصطناع البوليميرات من خلال عمليات البلورة المختلفة وخصصنا بالذكر البولي أنيلين و الذي سيكون موضوع الدراسة.

الفصل الثالث تحت عنوان " الطبقات الرقيقة " حيث تناولنا فيه نبذة تاريخية حول الطبقات الرقيقة، مفهومها، أنواعها، مراحل تشكيلها ونموها، مبدأ ترسيبها وكذلك تقنيات الترسيب وخصصنا بالذكر تقنية الترسيب بالغمس والتي اعتمدنا عليها خلال إنجاز العمل المخبري، وذكرنا مزايا وعيوب طريقة الترسيب ومعايير اختيار تقنية الترسيب وختمناه بتطبيقات الأغشية الرقيقة .

أما الجزء العملي و الذي يندرج ضمن الفصل الرابع تحت عنوان "عملية ترسيب طبقات البولي أنيلين و دراسة خواصها الضوئية" و هو عبارة على دراسة تجريبية تتضمن الطرق المخبرية المستخدمة في تنظيف الدعامة، تحضير المحاليل، ترسيب الطبقات الرقيقة بالإضافة الى التطرق لمختلف أجهزة التحليل المستعملة و تحليل النتائج المتحصل عليها من خلال عرض المنحنيات الطيفية و تحديد الخصائص الضوئية و البنيوية للبولي أنيلين لجميع العينات المحضرة في هذا العمل.

وفي الأخير ننهي هذا العمل بخاتمة تلخص أهم النتائج المتحصل عليها و الملاحظات التي ظهرت خلال مشوار هذا العمل.

- [1] Dr.Helmut G.Kiess , Conjugated Conducting. Paul Scherre Institut Zurich. Badenerstrasse 569.CH-8048 Zurich. Switzerland.
- [2] Robert J.Young and Peter A.Lovell, Introduction to polymers, third edition, 2011/07/13.
- [3] جمال الرفاعي، فارس السويلم، البوليميرات، معهد بحوث البتروكيمياويات، المملكة السعودية 2011.
- [4] Joel R. Fried, Polymer Science And Technology, Third Edition, United States, Courier Corporation in Westford, First printing May 2014.
- [5] سائر بصمه جي، تاريخ العلوم المصور، أهم الأحداث في العلوم والتقنية وأعظمها من 1963 الى 1992 ، دار المعرفة بيروت لبنان.
- [6] C.Chssanieux, S.Pascual, Le indispensable en polymères , Eds.G.M.L.Dumas et R.L.Ben-Ani, presse Bréal, Saint-Etienne(2008).
- [7] U. Lange, N.V. Roznyatovskaya, V.M. Mirsky, Conducting polymers in chemical sensors and arrays, *Analytica chimica acta*, 614 (2008).
- [8] C.B. Duke, L. Schein, Organic solids: is energy-band theory enough?, *Physics Today*, 33 (2008).
- [9] Bengherabi Fatiha Ouaad Hafida, Mémoire MASTER, Syntehée, caractérisation et la complexation des cations métalliques Ni^{2+} et Cu^{2+} et Pd^{2+} par le polypyrrole chimique, 21/09/2015.
- [10] Raymond B.Seymour, conductive polymers,1981 ,Plenum Press, New York.
- [11] Michael S.Freund, Bhavana A.Deore, Self-Doped Conducting Polymers, Department of chemistry university of Manitoba, Canada, 2006.

الجزء النظري

الفصل الأول : مفاهيم عامة حول البوليميرات

I.1. المقدمة

تم كسر المفهوم التقليدي للمواد البوليميرية وذلك من خلال اكتشاف مادة البولي أسيتيلين في السبعينيات وفتح آفاق جديدة للبوليمرات الناقلة، حيث تمتلك نظام متعاقب من روابط مفردة ومزدوجة مما يؤدي إلى خواصها الكهربائية الإلكترونية والكهروكيميائية الذاتية^[1]، التي توفر التوصيل الكهربائي لها في درجة حرارة الغرفة^[2].
تدعم علم البوليمير بقوة نظرا للأهمية الاقتصادية لهذه المواد والتي تفوق أهمية جميع القطاعات الأخرى، حيث أنها تستخدم في جميع جوانب الحياة اليومية بسبب تحسن خصائصها مع الوقت وتزايد الجهود البحثية الملحوظة في هذا المجال^[3].

I.2. البوليمرات

I.2.1. تعريف البوليمرات

البوليمرات هي جزيئات كبيرة تتكون من وحدات متكررة بسيطة ذات بنية متماثلة وتسمى المونوميرات^[4]، حيث ترتبط فيما بينها بروابط تساهمية أو أيونية^[5]، هذا الاسم مشتق من الكلمة اليونانية "poly" تعني "متعدد" و "mère" تعني "الجزء" أي متعدد الأجزاء ويسمى أيضا بالجزئيء العملاق. وتعرف بوزن جزيئي عالي يتراوح بين 10^4 و 10^6 ^[6]. وتواجد إما في الحالة الصلبة أو في الحالة السائلة، هذه المواد لها خصائص و وظائف فريدة من نوعها اعتماداً على نوع وكيفية الترابط فيما بينها^[5].

I.2.2. تعريف المونوميرات

هي مركبات كيميائية بسيطة ذات وزن جزيئي صغير تسمى باللاتينية "monomère" أي أحادي الجزئيء والتي تبني منها جزيئة البوليمير وتسمى عملية ارتباط هذه الجزيئات بعملية البلمرة عن طريق تفاعلها مع جزيئات أخرى من نفس النوع او جزيئات لمركبات أخرى^[4].

I.3.2. لمحة تاريخية عن البوليمير

الجدول I.1: تواريخ رئيسية في تاريخ البوليمير^[3].

1803: وصف H.Braconnt نيتروسيليلوز وهو أول بوليمير صناعي.
1838: نجح A. Payen في استخلاص مركب صيغته $C_6H_{10}O_5$ من الخشب اسمه السيليلوز.
1907: أنتج A. Hofmann أول مطاط صناعي بواسطة بلهرة داينينات مترافقة.
1910: قام L.Baekeeland بتطوير أول عملية صناعية لإنتاج بوليمير صناعي. حيث أنتج بوليمرات الفورمالدهيد-فينول باسم البالكيت.
1925: أكد Th. Svedberg وجود الجزيئات الكبيرة بواسطة قياس كتلتها المولية عن طريق الطرد المركزي الفائق.
1943: صنع O. Bayer أول مادة يوريثان.
1947: اقترح T.Alfrey و C.Peice نظرية البلهرة المشتركة المتسلسلة .

الفصل الأول : عموميات حول البوليميرات

1960: اكتشاف اللدائن المرنة بالحرارة وعرض أشكالها المقابلة.
1974: تم تطوير البوليميرات العطرية من طرف شركة Du Pont de Nemours.
1982: قدم T. Otsu فكرة التحكم في البلورة الجذرية.
1987: قدمت جائزة نوبل لـ D.J.Cram و J.M.Lehn لعلهم المبتكر في الكيمياء فوق الجزيئية.
2000: بعد أزيد من عشرين سنة من العمل على البوليميرات الجوهرية الناقلة حصل H.Shirakawa,A.Jheege و A.G.McDiamid على جائزة نوبل في الكيمياء .
2002: قدمت جائزة نوبل في الكيمياء لـ Tanaka و J.B.Fenn عن التنمية طرق جديدة لتوصيف الجزيئات البيولوجية.
2011: يصف L.Leibler عنصر جديد من البوليميرات يسمى بالزجاجيات.

4.2.I. تصنيف البوليميرات: للبوليميرات عدة تصنيفات وذلك بناء على معايير خاصة نذكر منها بعض التصنيفات الشائعة:

1.4.2.I. التصنيف المعتمد على أساس البوليميرات: به ثلاث أنواع وهي:

✚ **البوليميرات الطبيعية:** وهي البوليميرات التي تأتي من الطبيعة أي من الحيوانات والنباتات مثل النشاء والبروتينات والصوف والجلد والمطاط والاحماض النيكلوفيلية.

✚ **البوليميرات شبه اصطناعية (المحورة):** وهي البوليميرات المشتقة من بوليمير طبيعي إما بتغيير تركيبها الكيميائي أو باستعمال عملية التطعيم مثل أسيتات السليلوز ونترات السليلوز... إلخ

✚ **البوليميرات الاصطناعية:** وهي البوليميرات التي يتم تحضيرها بواسطة مواد كيميائية بسيطة، فهي تعتبر من أكثر البوليميرات أهمية، وتضم الجلود الصناعية، أقمشة النايلون، البلاستيك، المطاط الصناعي وبعض الأصباغ الأخرى [7].

2.4.2.I. التصنيف بناءً على الطبيعة الكيميائية للبوليمير: وتنقسم إلى:

✚ **البوليميرات المعدنية (غير عضوية):** وتتكون إما من سلاسل ذات ذرة واحدة مثل الغرافيت، الكبريت أو من سلاسل تحتوي على عدة ذرات مغايرة مثل السيليكات [8]، ومن أمثلة ذلك: الجرانيت، الزجاج، الأسبستوس (من أصل طبيعي) وبوليمير البولي سيليكون (من أصل صناعي) [7].

✚ **البوليميرات العضوية:** تعد الفئة الأكثر شيوعاً [8]، حيث تعتبر ذرة الكربون العنصر الأساسي لتشكيل هذا النوع من البوليميرات مثل السليلوز، الصمغ العربي (من أصل طبيعي) و بولي أستر، بولي أميد، بولي كربونات و بولي إيثيلين (من أصل صناعي) [7].

✚ **البوليميرات المختلطة (عضوية - غير عضوية):** لهذه الفئة من البوليميرات مقاومة حرارية جيدة (300°-350°)، و الأكثر شيوعاً هو السيليكون.

الفصل الأول : عموميات حول البوليميرات

- ✚ البوليميرات القطبية: تحتوي على ذرات في جزيئاتها عادة ما تكون لها شحنة سالبة مثل N،O،Cl،F والتي توفر ثنائيات القطب. تكون لها سماحية permittivité عالية (3.5_10) ومؤشر فقد indice de perte مرتفع (10^{-2} - 10).
- ✚ البوليميرات غير القطبية: تعتبر هذه البوليميرات عموما عوازل جيدة مع مؤشر فقد منخفض، و سماحية ثابتة تقريبا (3_2.5) على نطاق واسع من درجة الحرارة [8].

3.4.2.I. التصنيف المعتمد على تجانس البوليميرات

- ✚ البوليميرات المتجانسة (Homo Polymers): هنا البوليمير يحتوي على نفس المونوميرات لذا يسمى بالبوليمير المتجانس ويكون على الشكل التالي: -A-A-A-A-
- ✚ البوليميرات المشتركة (غير المتجانسة) (Copolymers): وهي البوليميرات التي تحتوي على أكثر من نوع من المونوميرات وهي أنواع:

البوليميرات المنتظمة: مثل -A-A-A-A-B-B-B-

البوليميرات العشوائية (مطاط): يكون ترتيب المونوميرات ترتيب عشوائي مثل: -A-B-A-B-B-A-B-

- البوليميرات المتناوبة: يتناوب نوعان من المونوميرات لتشكيل البوليمير، ويتم تعريف هذه الأنواع من البوليميرات أيضا على أنها بوليميرات متجانسة. -A-B-A-B-A-B-A-B-

الخلائط البوليميرية: وهي التي تحتوي على نوعين أو أكثر من البوليميرات [9].

4.4.2.I. التصنيف المعتمد على سلوك البوليميرات مع ارتفاع درجة الحرارة

✚ البوليميرات المطاوعة للحرارة Les thermoplastiques

هي بوليميرات خطية تتكون من سلاسل طويلة قليلة التفرع [10]. عند تعرض هذه البوليميرات للحرارة تتحول الى منصهرات، تصبح مرنة ولينة ثم تزداد مرونتها وذلك لأن البوليميرات في حالتها المنصهرة تكون حركتها حرة، وبمجرد انخفاض درجة الحرارة تمر البوليميرات بكل المراحل السابقة فتستعيد حالتها الصلبة القوية، مثل البولي مثيل أكرليك (PMMA) والبولي إيثيلين (Polyethylene) والبولي بروبيلين (Polypropylene) [9].

✚ البوليميرات المتصلدة حراريا (غير المطاوعة للحرارة) Les thermodurcissables

هي عبارة عن مادة هشة و ذات لدونة قليلة و لا يمكن إعادة تشكيلها بفعل الحرارة و الضغط، و تكون غير متبلورة بسبب تشابك جزيئاتها. من أمثلها: رانتيج الإيبوكسي و رانتيج البولي أستر و رانتيج الفينوليك.

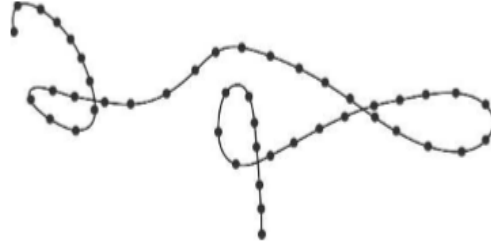
✚ البوليميرات المرنة المطاطية

تتميز بقابليتها على التمدد و التقلص و كذا بانخفاض درجة الانتقال الزجاجي (T_g) ، من أمثلتها المطاط الطبيعي، النيوبرين و النتريل [10].

الفصل الأول : عموميات حول البوليميرات

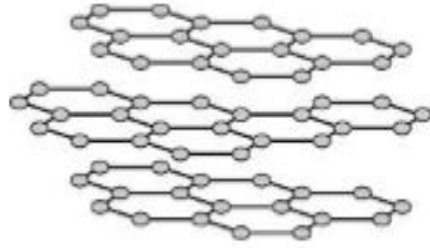
5.4.2.I. التصنيف المعتمد على البنية (الأبعاد)

البوليميرات الخطية (أحادية البعد): تتكون كل سلسلة جزيئية كبيرة من عدد كبير ولكن محدد من وحدات المونومير ثنائية التكافؤ ويمكن تمثيل الجزئيات الخطية الكبيرة بشكل تخطيطي بواسطة خط مستمر إلى فترات تمثل كل منها وحدة مونومير وتتكون سلسلة البوليمير من طول متغير.



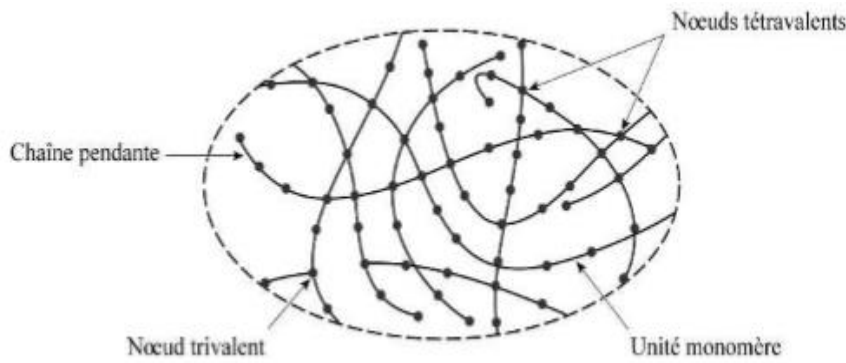
الشكل 1.I : تمثيل سلسلة بوليمير خطي [3].

البوليميرات المتفرعة (ثنائية البعد): ومنها ما يمكن أن تنتجها الطبيعة (جرافيت، الكربون، الكيراتين) أما مجال البوليميرات الاصطناعية لا تزال هذه الأشياء عجيبة فهي توجد في شكل صفائح ثنائية الأبعاد، ذات سمك مماثل لسمك الجزئيات البسيطة.



الشكل 2.I : تمثيل تخطيطي لبوليمير ثنائي البعد [3].

البوليميرات الشبكية (ثلاثية الأبعاد): الناتجة عن بلورة المونوميرات التي يزيد متوسط تكافؤها عن اثنين، ويمكن الحصول عليها أيضا عن طريق التشابك (تكوين شبكة ثلاثية الأبعاد) بالوسائل الفيزيائية والكيميائية للبوليميرات الخطية، يمكن اعتبار البعد الجزيئي لها نهائياً لأن جميع وحدات المونومير المكونة لجسم ما مرتبطة ببعضها البعض تساهميا لتكوين جزيء ضخم واحد.



الشكل 3.I : تمثيل تخطيطي لجزء من بوليمير ثلاثي الأبعاد [3].

الفصل الأول : عموميات حول البوليميرات

I.6.4.2. التصنيف حسب مجال التطبيق

- البوليميرات واسعة الانتشار(السلعية): وهي التي يقدر إنتاجها السنوي بملايين الأطنان، يتم استخدامها يوميا، ويندرج ضمن هذه الفئة مادة البولي إيثيلين و البولي كلوريد فينيل وغيرها، فهي ذات أهمية اقتصادية كبيرة.
- البوليميرات التقنية: لها خصائص ميكانيكية تسمح لها باستبدال المواد التقليدية بشكل متزايد (المعادن وغيرها) فالبولي أميدات و البولي داكتيل هي جزء من هذه العائلة.
- البوليميرات الخاصة: وتعرف أيضا بالبوليميرات الوظيفية فهي تقدم خاصية معينة لاستخدامها لتطبيق معين، في هذه الفئة نجد البوليميرات الناقلة والنشطة ضوئيا و القابلة للحرارة و اللاصقة، و المتوافقة حيويًا أي القابلة للتحلل الحيوي وما إلى ذلك^[4].

I.7.4.2. التصنيف حسب عملية البلمرة

- البلمرة بالإضافة أو بلمرة النمو المسلسل: تتم عن طريق إضافة تسلسلية لوحدات المونومير بشكل متكرر.
- البلمرة بالتكثيف أو بلمرة خطوة النمو: يتم إنشاء هذه البوليميرات عن طريق تفاعل نهائي المونوميرين معا و إزالة جزيئات صغيرة مثل NH_3 و H_2S مثل النايلون و بوليستر^[11].

I.5.2. العوامل المحددة لصفات البوليميرات

- الوزن الجزيئي النوعي: تمتلك البوليميرات وزن جزيئي نوعي كبير نوعا ما مقارنة بالمركبات العضوية العادية^[10].
- طبيعة السلسلة الجزيئية: ونعني بطبيعة السلسلة الجزيئية نوعية المجاميع العضوية والوحدات المتكررة وهيكلتها والروابط الكيميائية التي تتضمنها الوحدة المتكررة. وهذا كله يؤثر على الصفات الكيميائية و الفيزيائية. وعلى سبيل المثال البوليميرات التي تتكون من مركبات حلقيه في وحدات متكررة تكون ذات درجات انصهار عالية. ونأخذ أيضا خيوط الأقمشة والمطاط كأمثلة للبوليميرات التي تحتوي على الروابط الإيثيرية C-O-C التي تعطي المادة سهولة اللوي دون أن تنقطع، أي تمنح المادة قابلية المرونة.

➤ القوى الجزيئية: تضم نوعان وهما:

- القوى الضمنية : ومن اسمها فهي تتضمن قوى الجزيئية نفسها أي المسؤولة عن ارتباط الذرات المكونة لجزيئة البوليمير^[10].
- القوى المؤثرة بين الجزيئات: تتأثر الجزيئات ببعضها البعض سواء كانت من نفس المادة أو من مواد أخرى بقوى متعددة وهي: تأثير الأقطاب بين الجزيئات، الرابطة الهيدروجينية، الاستقطاب بواسطة الحث و قوى فاندر والز^[7].

II.6.2. خصائص البوليميرات

➤ الخصائص الضوئية والكهربائية

- تستعمل البوليميرات على مجال واسع كمواد عازلة كهربائياً، وبصفة خاصة في الكابلات الكهربائية والدارات الإلكترونية، كما أن هناك بوليميرات ناقلة للكهرباء في حالتها الصافية أو بمزجها بدقائق كربون (بوليميرات مركبة).
- لدى البوليميرات خاصية التوجه بتأثير حقل كهربائي، تستعمل هذه الميزة في وسائط العرض التي تحتوي على بوليميرات ذات تركيب بلوري سائل. تكون اتجاهات الجزيئات في حالة فوضى وعشوائية و مادة ذات هيئة معتمة بيضاء اللون وذلك في حالة

الفصل الأول : عموميات حول البوليميرات

عدم تطبيق الحقل، أما عند تطبيق الحقل فتكون حركة الجزيئات في نفس الاتجاه وتسمح للضوء بالمرور من خلالها مما يمكن المادة بالتحول إلى الحالة الشفافة^[4].

✚ الخصائص الميكانيكية

تستخدم معظم البوليميرات للحماية عند الحمولة، فالخواص الميكانيكية للبوليميرات قوية تتأثر بدرجة الحرارة ومعدل الإجهاد، حيث تؤدي الزيادة في درجة الحرارة إلى تغير الحالة من الهشة إلى اللدنة في نفس المادة^[2].

✚ الخصائص الفيزيائية والكيميائية

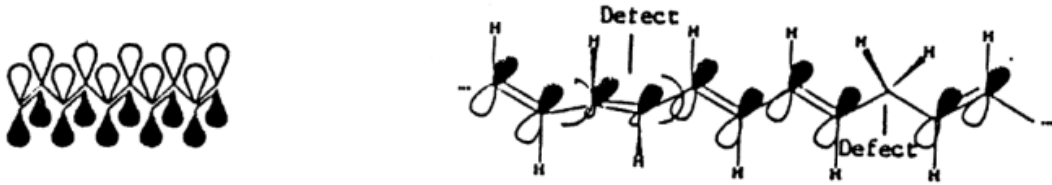
تضم كل من المقاومة الكيميائية للمذيبات، وعدم قابلية النفاذية للغازات والسوائل، تستعمل البوليميرات في صناعة الأقمشة غير النفاذة وفي مجال التعبئة وفي المعلبات الحافظة وفي أدوات المختبرات وفي إنتاج الكابلات... وذلك لمقاومتها للأشعة فوق البنفسجية^[4].

الحالة المرنة المطاطية : والمقصود هو قابلية التشوه الكبير جداً مع إمكانية استرداد كاملة بشكل أساسي. وحتى تتميز المادة بهذه الصفات يجب أن توفر ثلاثة شروط وهي: أن تحتوي المادة على سلاسل بوليميرية، وأن تتميز السلاسل بدرجة عالية من المرونة والتنقل، وأن يتم ربط السلاسل في بنية الشبكة^[12].

3.I. البوليميرات الناقلة

1.3.I. تعريف البوليميرات الناقلة أو الموصلية

عبارة عن جزيئات عضوية كبيرة ذات سلسلة رئيسية تظهر بدمج كل من البوليميرات التقليدية غير الناقلة وخواص المعادن في نظام واحد^[13]، والتي تتكون عموماً من ذرات الكربون C والهيدروجين H وذرات أخرى بسيطة مثل الكبريت S والازوت N، و عدد لا يحصى من الخصائص المنبعثة منها وتنشأ من اقتران وتداخل إلكترونات من النوع p ويكون هذا الاقتران بين روابط أحادية (δ) وروابط ثنائية (π) مترافقة وممتدة على طول السلسلة، ويتم توضيح هذا الاقتران من خلال الشكل أدناه (الشكل 4.I) بالنسبة للبولي أسيتيلين^[14].



الشكل 4.I : تمثيل تخطيطي يوضح الاقتران في البولي أسيتيلين^[14].

تتميز البوليميرات الناقلة العضوية عن غير العضوية بعدة مزايا كسهولة تحويلها لتصنيع المكونات الكهربائية والإلكترونية وخفتها وسهولة استخدامها، حيث تجتمع فيها الخصائص الإلكترونية والبصرية لأشباه النواقل أو حتى المعادن من جهة و الخصائص الميكانيكية وسهولة المعالجة من جهة أخرى^[15].

2.3.1. تاريخ البوليميرات الناقلة

بدأ العمل الأولي على إجراء البوليميرات منذ القرن التاسع عشر من قبل الأستاذ الدكتور ليثي في عام 1862، حاول التحقيق في خصائص إجراء البوليميرات، ونشرت دراسة عن البلورة الكهربائية لكبريتات الأنيلين في مجلة الجمعية الكيميائية^[13]. ومع ذلك، لم يتم التعرف على الناقلة التي تقترب من الناقلة الخاصة بالمعادن. كان الاكتشاف الرئيسي الذي غير المنظور نحو إنتاج بوليميرات عالية التوصيل هو الاكتشاف الذي توصل إليه كل من ماكديارميد و هيجر عام 1973 و الذي مفاده أن البوليمير غير العضوي بولي سيلفير نيتريد (SN)_x عالي التوصيل وأن ناقلته كانت في حدود 10³ ثانية/سم في درجة حرارة الغرفة والتي كانت قريبة من ناقلة النحاس (10⁵ ثانية/سم). أما عند درجة حرارة حرجة أي حوالي 0.3 K فكلن يصبح فائق التوصيل. كما يمكن تعزيز الناقلة لهذا البوليمير في درجة حرارة الغرفة بإضافة البروم أو عوامل مؤكسدة أخرى مماثلة وهذا ما تم التوصل إليه في الفترة ما بين 1976-1977. أقع هذا الاكتشاف المجتمع العلمي بأكمله بإنتاج المزيد من النواقل البوليمرية^[16].

في عام 1957 تمت دراسات حول الأكسدة الكهروكيميائية للهونوميرات العطرية و التي تستخدم الآن على نطاق واسع كطريقة لتخليق البرافينات المكورة، تحت أوصاف مختلفة مثل: المستحضرات الكهروعضوية و الأكسدة الكهربائية^[14].

تم تصنيع البولي أسيتيلين لأول مرة بواسطة ناتا وزملائه في العمل مما أظهر نطاقا من الناقلة بين 10⁻¹¹ و 10⁻³ ثانية/سم في عام 1958. يمكن التلاعب بناقلية هذا البوليمير من خلال عملية التوليف. ومع ذلك، فإن هذا البوليمير أيضا لم يحظى باهتمام واسع النطاق، حتى أضاف زميله في العمل البروفيسور الدكتور هيدكي شيراكاوا بطريق الخطأ (ثلاثة اضعاف الكمية المطلوبة) من محفز زيغلر-ناتا (Ti(O-n-But)₄ - Et₃ Al) مما أدى إلى رقائق من البولي أسيتيلين الفضي في عام 1967. أظهر هذا البوليمير ناقلة أعلى من مسحوق الجرافيت. في الفترة ما بين 1971-1975 قام شيراكاوا بإعداد أغشية بولي أسيتيلين بلورية باستخدام تحسينات في وجود محفز زيغلر ولم يتم التطوير في حقيقة البوليميرات العضوية الناقلة إلى أن تم اكتشاف الناقلة المعدنية في أغشية البولي أسيتيلين البلورية مع المنشطات من النوع p أثناء البحث التعاوني الذي شارك فيه كل من شيراكاوا و ماكديرميد و هيجر في عام 1977، أي أن البولي أسيتيلين الذي يعتبر بوليمير عضوي مترافق يمكن أن يصل لمستويات عالية من الناقلة الإلكترونية عندما يتأكسد بواسطة كواشف معينة^[17]. و بعد مرور عام تم التوصل إلى أنه يمكن إحداث تأثيرات مماثلة مع المنشطات من النوع n^[16]، أعلنت مجموعة الثلاثيات-آلان هيجر وآلان ماكديارميد وهيدكي شيراكاوا بعد ذلك عن اكتشاف بوليميرات ناقلة جديدة أثارت اهتمامات العديد من المجتمعات العلمية حول العالم للمغامرة في مجال إجراء البوليميرات. حصل الثلاثي على جائزة نوبل لإجراء البوليميرات في عام 2000^[13].

3.3.1. أنواع البوليميرات الناقلة: يوجد نوعين من البوليميرات الناقلة :

✚ البوليميرات الناقلة الأيونية (PCI)

في هذه البوليميرات العضوية والتي تعد عوازل كهروكيميائية، يتم نقل الشحنات بواسطة الأيونات في وجود مذيب قطبي مثل الماء حتى يسمح بتفكك أزواج الأيونات لزيادة الذوبانية وبالتالي إنشاء نظام موصل أيوني جيد .

✚ البوليميرات الناقلة الإلكترونية (PCE)

تعكس هذه البوليميرات بنيتها الإلكترونية غير المتمركزة على طول السلسلة الرئيسية المترابطة أحادية البعد. إن تناوب الروابط المفردة و المزدوجة يسمح بخلق نظام حركة للإلكترونات المسؤولة عن التوصيل.

الفصل الأول : عموميات حول البوليميرات

البوليميرات الناقلة الخارجية أو المركبة: عبارة عن مزيج لبوليمير عازل مع مواد موصلة مثل المعدن أو مسحوق الكربون أو بوليميرات موصلة داخلية، نحصل بعد ذلك على بوليمير مشحون ويتم ضمان التوصيل عن طريق ترشيح الجزيئات المدخلة، تكون قيمة الناقلية محدودة في حدود 10 S.cm^{-1} .

البوليميرات الناقلة الداخلية: وهي عبارة عن بوليميرات مترافقة أي أن وجود روابط مفردة و مزدوجة متناوبة على طول سلسلتها الرئيسية و تداخل المدارات يولد نظام من الشحنات غير المتمركزة مما يضمن الناقلية، لكن ليس بالضرورة أنه موصل. في الواقع تظهر الناقلية بصورة جيدة فقط عند إدخال الأنواع الكيميائية "المنشطات" والتي تعطي شحنة زائدة للسلسلة^[15].

4.3.I. تصنيف المواد حسب موصليتها للكهرباء: وتصنف إلى ثلاث أنواع وهي :

➤ **المواد الناقلة:** وهي المواد القادرة على نقل التيار الكهربائي من خلالها و تختلف حسب المقاومة النوعية لكل مادة^[18].

في البوليميرات الناقلة، ترتبط كل ذرة كربون بثلاث ذرات مختلفة فقط مما يترك لكل ذرة كربون إلكترون حرا واحدا، هذه الإلكترونات الحرة الموجودة ضمن المدار P_z والتي تشكل روابط π عن طريق تداخل مع المدارات المجاورة^[19].

➤ **المواد العازلة:** وهي المواد التي لا تستطيع نقل التيار الكهربائي من خلالها بسبب بنيتها و شدة الترابط بين ذراتها^[18].

في البوليميرات العازلة، والتي تسمى بالبوليميرات المشبعة ترتبط كل ذرة كربون في السلسلة الجزيئية بواسطة رابطة واحدة (رابطة) δ بأربع ذرات مجاورة (تهجين SP_3). جميع الإلكترونات الموجودة في الطبقة الإلكترونية الخارجية تشارك بروابط تساهمية وبالتالي لا توجد شحنة حرة قادرة على التحرك والتي بدورها تجعل البوليمير ناقل^[19].

➤ **المواد الشبه موصلة:** تكون موصليتها بين المواد العازلة و الناقلة حيث تنسم بأنها عازلة عند درجة الصفر المطلق ومع رفع درجة حرارتها تنكسر الروابط القوية بين الذرات مما يرفع من موصليتها^[18].

5.3.I. تعريف الناقلية الكهربائية

يمكن إنتاج الكهرباء (التيار الكهربائي) من انتقال إلكترونات خاضعة لقوى معينة من مدار إلى آخر ضمن ذرة أخرى في اتجاه واحد.

و هي قدرة المادة على نقل التيار الكهربائي وهي عكس المقاومة الكهربائية^[20]، والتي تعرف بأنها ممانعة المادة لمرور التيار الكهربائي فيها^[18]، فالمواد ذات المقاومة العالية تكون رديئة التوصيل و المواد ذات المقاومة المنخفضة تكون فاتحة التوصيل^[20].

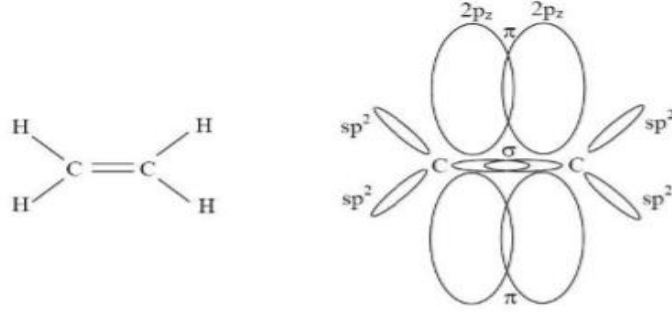
من أفضل الموصلات المعادن مثل النحاس، الألمنيوم و التي تكون حاملات الشحنة فيها عبارة عن إلكترونات حرة و محاليل إلكتروليتيية (تحتوي على أيونات في المحلول). بالنسبة لهذه الأخيرة تعتمد قيمة الناقلية على طبيعة الأيونات و تركيزها في المحلول. تعتمد ناقلية بعض المواد مثل أشباه الموصلات على الظروف الفيزيائية مثل درجة الحرارة أو التعرض للضوء و يتم استخدام هذه الخصائص بشكل كبير في إنشاء أجهزة الاستشعار^[19].

6.3.I. آلية الناقلية

تحتوي ذرة الكربون على إلكترونات تكافؤ، موزعة على المدار الذري 2S و المدارات الذرية الثلاثة 2P، الرابطة الوحيدة بين ذرتي كربون تنتج من تداخل أحد المدارات المهجنة SP_3 لكل ذرة كربون، هاته الرابطة هي رابطة قوية مستقرة ولا يمكن للإلكترونات التحرك ومنه تضمن تماسك الهيكل البوليميري. وتكون المادة التي تحتوي على هذا النوع من الروابط هي مواد عازلة

الفصل الأول : عموميات حول البوليميرات

عند ارتباط ذرتي كربون برابطة مزدوجة أي لديها رابطة δ و رابطة π ذات التهجين SP_2 ، لديها أربع إلكترونات تكافؤ لكن ثلاثة منهم متجاورة وبالتالي فإن أحد إلكترونات التكافؤ (الإلكترون π) يقع ضمن المدار P_z الذي يكون عمودي على مستوى السلسلة. ويشكل تداخل مدارين P_z لذرتي كربون متجاورتين مرتبطين بشكل مزدوج (رابطة مزدوجة) مداراً جزيئياً^[19].

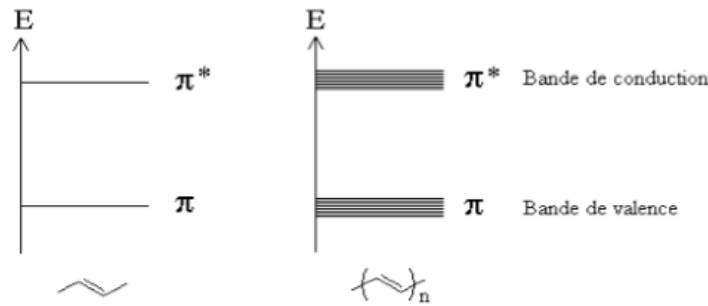


الشكل 5.1: المدارات δ و π لجزيء الإيثيلين^[19].

7.3.1. أساسيات توصيل البوليميرات

تعود الطبيعة الناقلة للبوليميرات المترافقة إلى تناوب الروابط المفردة و المزدوجة بين ذرات الكربون على طول السلسلة مما يسمح للإلكترون التنقل بحرية من ذرة كربون إلى أخرى و بما ان الذرات المجاورة لها أيضا مدار P_z فيتم إنشاء غلاف مداري غير متموضع على طول السلسلة^[19]. فيجب توافر عاملان أساسيان لتحقيق الناقلية الكهربائية و هما وجود حامل الشحنة و وجود المدار π غير المتموضع الناتج عن وجود الرابطة المضاعفة على السلسلة الرئيسية^[21].

إن تداخل المدارات الإلكترونية الجزيئية ينتج عنه قطاع إلكتروني، حيث تتداخل إلكترونات التكافؤ لإنتاج قطاع التكافؤ، في حين تتداخل المدارات الإلكترونية لإنتاج قطاع الناقلية^[14]، بمعنى أنه يمكن للمدارات الجزيئية الناتجة عن ارتباط مدارين ذريين أن تحتوي على مستويين من الطاقة. يطلق على القطاع المملوء (الأعلى طاقة) بقطاع التكافؤ أو المدار الجزيئي الأعلى المشغول (HOMO) و يطلق على القطاع الفارغ (الأقل طاقة) بقطاع الناقلية أو المدار الجزيئي الأدنى غير المشغول (LUMO)^[19].



الشكل 6.1: مستويات الطاقة للمدارات π/π^* في المونومير و البوليمير الموصل له^[19].

بشكل عام تتحدد الخواص الكهربائية للمواد بقياس الطاقة اللازمة لانتقال الإلكترون من قطاع التكافؤ إلى قطاع الناقلية و الذي يسمى بطاقة الغاب يرمز لها بالرمز E_g ويمكن من خلالها تصنيف المواد إلى ناقل أو أشباه ناقل أو عوازل^[21]، فإذا كانت القيمة كبيرة على سبيل المثال 10 فولت فمن الصعب إثارة الإلكترونات في قطاع الناقلية و ينتج عن ذلك مادة عازلة عند درجة حرارة الغرفة، أما إذا كانت صغيرة مثلا 1 فولت فيمكن إثارة الإلكترونات من قطاع التكافؤ إلى قطاع الناقلية

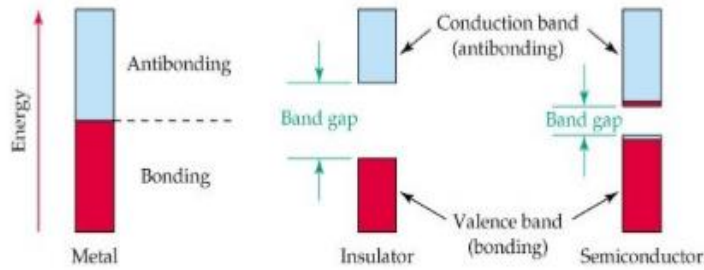
الفصل الأول : عموميات حول البوليميرات

باستخدام الإثارة الحرارية أو الإثارة الاهتزازية أو الإثارة بالفوتونات ومن ثم تصبح الإلكترونات متحركة إلى حد ما وهذا ما يشكل مادة شبه ناقلة، أما إذا اختفت الفجوة بين القطيعين و امتلاء قطاع الناقلية جزئيا فهذا يؤدي للتوصيل المعدني^[14].

في حالة المادة عازلة تكون $E_g > 3$ eV .

في حالة المادة شبه ناقلة تكون $2.5 \text{ eV} < E_g < 3$ eV .

أما في حالة المادة ناقلة تكون $E_g = 0$ [22].



الشكل 7.1 : عرض قطاع الطاقة في المعادن، أنصاف النواقل والعوازل^[21].

يتم تحقيق ناقلية البوليميرات الناقلة من خلال الأكسدة الكيميائية أو الكهروكيميائية أو في بعض الحالات من خلال عملية الاختزال، بواسطة عدد من الأنواع الأيونية أو الكاتيونية البسيطة والتي تسمى بـ "المنشطات dopants"^[14].

كما يحقق عن تخليق بوليمير ذو بنية كيميائية محددة (على سبيل المثال بوليميرات ذات نظام مترافق وتطعيمها) أو عن طريق إدخال حشو موصل للكهرباء (مساحيق معدنية، أسود الكربون، الجرافيت)، حيث يتم استخدام أنواع خاصة من أسود الكربون كمواد موصلة للكهرباء، وغالبا ما تستخدم معادن Au، Al، Zn، Cu، Ni، Ag وهي معادن من النوع الأول^[23].

1.7.3.1 مفهوم حوامل الشحنة

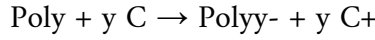
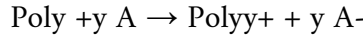
أكسدة البوليمير تنتج حوامل شحنة موجبة (من النوع p) في حين تنتج حوامل شحنة سالبة (من النوع n) عند إرجاع البوليمير. تسمى البنية الناتجة في الحالتين بالبولارون (polaron)، أما عند نزع أو إضافة إلكترونين فتسمى ثنائي بولارون (bipolaron).

كلما زاد عدد bipolarons في بنية البوليمير، زاد تراكم المستويات الطاقوية و منه تشكل مستويات طاقوية جديدة قرب قطاع التكافؤ وبالتالي تناقص الفرق الطاقوي بين المستويين (طاقة الغاب) مما يؤثر على زيادة الناقلية^[21].

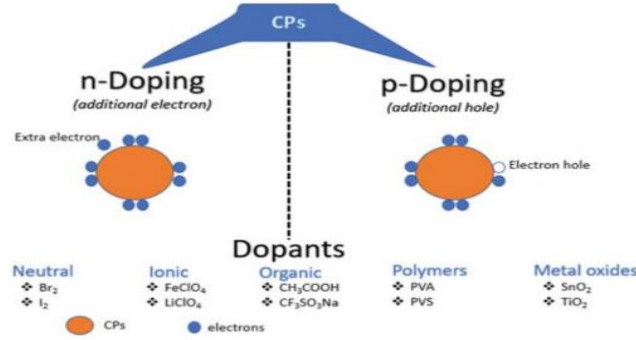
2.7.3.1 تطعيم البوليميرات الناقلة (عملية الإشابة)

يتكون التركيب الجزيئي للبوليميرات الناقلة من روابط مفردة قوية δ و روابط مزدوجة ضعيفة π ، ويتم انتقال إلكترونات الرابطة π على طول هيكل الكربون بين كل ذرتي كربون إلى الذرتين التاليتين، ومع ذلك فإن البوليميرات الأصلية ضعيفة الناقلية، تتراوح بين 10^{-6} و 10^{-10} S/cm حيث تقع في المنطقة الواقعة بين المواد العازلة وأشباه الموصلات. يمكن زيادة موصليتها بمقدار 10 أضعاف أو أكثر (من 1 إلى 10^5 S/cm) عن طريق عملية التطعيم ويفسر ذلك أنه عند إزالة إلكترون من الرابطة غير المتمركزة π ينشأ فراغ إلكتروني فيملاً للإلكترون المجاور هذا الفراغ مما يؤدي إلى فراغ جديد وبالتالي تدفق الشحنة عبر كامل السلسلة^[1]. فلا يعد التركيب الجزيئي الذي يشتمل على روابط مفردة و مزدوجة متناوبة معيارا كافيا لإنشاء

مادة. إن تطعيم البوليمير الموصل هو عموماً تفاعل أكسدة واختزال حيث يتم إدخال أنواع مستقبلية (تطعيم من النوع p) أو مانحين للإلكترون (تطعيم من النوع n) بالقرب من السلاسل الجزيئية الكبيرة المترافقة وذلك من أجل رفع موصليتها حتى تقترب من ناقلية المعادن، ويمكن توضيح المنشطات p و n على التالي على النحو التالي^[24] :



A و C (أيون، كاتيون) المتفاعلات الكيميائية التي تنشط البوليمير^[24].



الشكل 8.I : أنواع المنشطات من النوع n و p المستخدمة للبوليميرات الناقلة^[13].

توجد علاقة طردية بين حركية حوامل الشحنة وناقلية البوليمير، كما تتأثر حركة حوامل الشحنة بمستوى ترافق البوليمير ودرجة تراسبه و قرب السلاسل من بعضها، وكذا درجة الحرارة تأثير طردا^[21].

تعتمد ناقلية البوليميرات الناقلة على طبيعة وتركيز وحجم المنشطات و وقت التنشيط. وفقاً للوزن الجزيئي، يمكن تصنيف المنشطات إلى منشطات كبيرة أو صغيرة. يصعب ترشيح المنشطات الكبيرة من سلسلة البوليمير لأنها مرتبطة بها بقوة وعلى النقيض فإن المنشطات الصغيرة تقوم بسهولة بتنشيط البوليمير في وقت أقصر ويمكن التخلص منها بسهولة. كما تزداد ناقلية البوليمير مع زيادة تركيز البوليميرات. وتوجد عدة طرق للتنشيط منها التنشيط الكيميائي، الكهروكيميائي، التنشيط الضوئي والتنشيط بالحقن^[1].

8.3.1. خصائص البوليميرات الناقلة

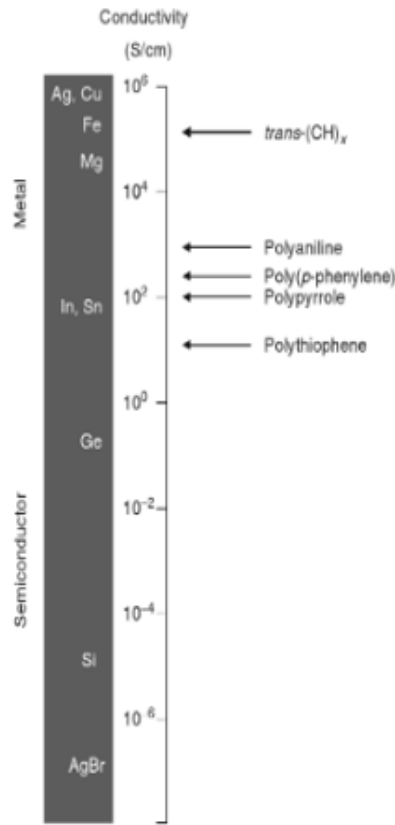
تلعب البوليميرات الناقلة دوراً هاماً في تحديد مجال استخدامها، كما تساعد في تحقيق أداء ممتاز لتطبيقات واسعة النطاق، و يمكن تعديل خصائصها الفيزيوكيميائية بناءً على شروط إعداد العملية ومن هذه الخصائص نذكر: التبلور، الذوبانية^[21]، المقاومة الحرارية، مقاومة الضغط^[25]، التوصيلية الكهربائية، المرونة، قابلية التشكيل والاستقرار الكيميائي^[26].

9.3.1. مجال تطبيق البوليميرات الناقلة

إن الجمع بين الخصائص غير العادية والقيمة للمواد البوليميرية الناقلة جعلها غير قابلة للاستبدال عملياً في العديد من التطبيقات حيث استحوذت على أغلبية المجالات، ومن أهم تطبيقاتها: الحماية من التآكل (كشبهات)، مواد التدريع الكهرومغناطيسي، الأجهزة الإلكترونية، أجهزة الاستشعار، أجهزة تخزين الطاقة^[13]، البطاريات العضوية القابلة لإعادة الشحن، الثنائيات العضوية الباعثة للضوء (OLED)، التحفيز الكهربائي، الخلايا الكهروضوئية المعتمدة على البوليميرات الشبه موصلة^[24]، التغليف، الحماية الكهربائية، الاتصال الكهربائي، التبديل، الحماية ضد التداخل الكهرومغناطيسي^[25].

10.3.I. أهم البوليميرات الناقلة

لقد أحدثت بعض البوليميرات المترافقة المحايدة مثل البولي ثيوفين والبولي بارا فينيلين و البولي بارا فينيلين قدر كبير من الاهتمام. ومن أجل جعلها موصلة إلكترونيا من الضروري إدخال منشطات ضمن النظام المترافق عن طريق تفاعلات الأكسدة والاختزال. إن مفهوم المنشطات فريد من نوعه ويميز البوليميرات الناقلة عن جميع البوليميرات الأخرى. أثناء عملية التطعيم، يتم تحويل البوليمير العضوي سواء كان عازلا أو شبه موصل موصلته في نطاق 10^{-10} إلى 10^{-5} سم/ثانية إلى بوليمير يكون في نظام التوصيل المعدني أي في نطاق من 1 إلى 10^4 سم /ثانية وقد تم الحصول على أعلى قيمة للناقلية (أكبر من 10^5 سم/ثانية) للبولي أسيتيلين المغطى باليود و يبلغ الحد النظري المتوقع حوالي $2 \cdot 10^7$ سم/ثانية، أي في مرتبة أعلى من النحاس. كما هم موضح في الشكل 9.I:

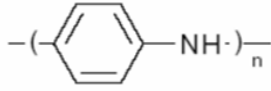


الشكل 9.I: الناقلية لبعض المعادن و البوليميرات المترافقة المنشطة [16].

تعد البوليميرات الناقلة مثل بولي أنيلين، بولي أسيتيلين، بولي بيرول، بولي فينيلين، بولي ثيوفين... إلخ بوليميرات مثيرة للاهتمام نظرا لخصائصها الفيزيائية غير العادية و كذا خصائصها المغناطيسية و إمكانية استخدامها العملي المتنوع و تطبيقاتها في الأجهزة الإلكترونية الدقيقة، و الثنائيات الضوئية و أجهزة الاستشعار و البطاريات و الأغشية التكنولوجية و ما إلى ذلك [27].

1.10.3.I. البولي أنيلين

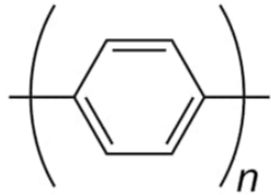
بوليمير موصل له اسم أسود الأنيلين، يعد هذا البوليمير مميّزاً بسبب تحقيقه لمبدأ الاستقرار البيئي و بسبب خصائصه الكهروكيميائية. يتكون من سلسلة متتالية من الحلقات العطرية من نوع بنزن بواسطة ذرة آزوت غير متجانسة (الشكل 10.I).



الشكل 10.I: بنية البولي أنيلين [28].

2.10.3.I. بولي بارا فينيلين (PPP)

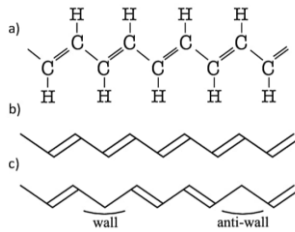
من أهم البوليميرات الناقلة حيث ترتبط سلسلة البوليمير من خلال حلقات عطرية مترافقة (مونومير البارافينيلين) ومن المعروف أنه يتمتع بخاصية حرارية هائلة يمكن أن تصل إلى 600 درجة مئوية وبالرغم من ذلك فإنه يمتلك ذوبانية قليلة وذلك بسبب السلسلة والتي تتكون أساسا من حلقات البنزين [13].



الشكل 11.I: بنية بولي بارا فينيلين.

3.10.3.I. بولي أسيتيلين

أحد البوليميرات الناقلة المعروفة، يتشكل من بلورة مونومير الأسيتيلين الذي يحتوي هيكله على روابط أحادية (CH) وروابط ثنائية (CC). إن اقتران هذه الأخيرة يجعل لإلكترونات الرابطة بي التحرك على طول السلسلة حسب ما يعرف بالطنين. يهيمن هيكل البولي أسيتيلين المقرون في حالة البلورة الطبيعية على البولي أسيتيلين المفروق تم العثور على مادة البولي أسيتيلين متبلورة بنسبة تصل إلى 90-95 % تقريبا. ومنه تصبح عدم قابلية الذوبان والاستقرار الحراري والحساسية تجاه الهواء من سلبيات البوليميرات مما يؤثر على قابلية المعالجة وأداء التوصيل [13].



الشكل 12.I: بنية بولي أسيتيلين.

ويُلخص الجدول (2.I) خصائص وتطبيقات بعض البوليميرات الناقلة.

الجدول I.2 : خصائص وتطبيقات بعض البوليميرات الناقلة [21].

الفصل الأول : عموميات حول البوليميرات

اسم البوليمير	طريقة الاصطناع	الخصائص	التطبيقات
بولي بيرول PPY	بلرة كيميائية أو كهروكيميائية	ناقلية كهربائية مرتفعة عند اشابته ب I ₂ ، هس وعاتم ولا بلوري.	المحسسات الحيوية و الكيمائية، مفعلات حيوية وتطبيقات طبية قلبية.
بولي ثيوفن PTH	بلرة كيميائية أو كهروكيميائية	ناقلية كهربائية جيدة، خصائص ضوئية مميزة.	المحسسات البيولوجية، التعويضات العصبية.
بولي أنيلين PANI	بلرة كيميائية أو كهروكيميائية	هس بسبب الحلقات البنزينية، ناقلية مرتفعة قد تصل 100 S.Cm^{-1} .	المحسسات الحيوية و الكيمائية ، حماية المعادن من التآكل، موصلات دوائية.
بولي 3,4-ايثيل ديوكسي ثيوفن PEDOT	بلرة كيميائية أو كهروكيميائية	استقرارية حرارية مرتفعة، شفاف، كمن تأكسد منخفض.	المحسسات الحيوية و الكيمائية، حماية المعادن من التآكل، موصلات دوائية و تعويضات عصبية.
بولي بارافينيلين PPV	بلرة كيميائية	ناقلية جيدة و خصائص ضوئية و الكترونية مميزة .	الثنائيات المصدرة للضوء ، التجهيزات الفوتوفلطائية.

- [1] Yanmin Wang ,Wei Feng, Conductive Polymers and Their Composites, Springer Nature, Singapore , 21 octobre 2022.
- [2] Candrasekhar Prasanna , Conducting Polymers ; Fundamentals And Applications, 1999 By Springer Science+Business Media, New York.
- [3] Michel Fontanille, Yves Gnanou , Jean Luc Six, Chimie Et Physico-Chimie Des Polymers, 4e Edition, 2002; 2010, 2014, 2021, 11 Rue Paul Bert , 92240 Malakoff.
- [4] جمال الرفاعي ، فارس السويلم ، البوليميرات ، معهد بحوث البتروكيمياويات ، المملكة السعودية 2011.
- [5] أ.د/سري مصطفى أستاذ فيزياء الحالة الصلبة بجامعة المنصورة ، د/الحسيني الطاهر أستاذ الفيزياء المساعد بجامعة أم القرى ، أساسيات كيمياء الجوامد ، النوارس للدعاية والنشر 16 مارس 2017.
- [6] Robert J. Young and Peter A. Lovell, Introduction to polymers, third edition, 2011/07/13.
- [7] عمر بن عبد الله الهزازي ، كيمياء البوليميرات.
- [8] Seghier Sourour , Mémoire de Master , Effet du taux de cristallinité des polymères sur le déclin de potentiel en surface, 2021.
- [9] مذكرة، أ.م.د محمد عبد النبي ثجيل، تأثير الإضافات على التحلل وعمر بقاء البوليمير. كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم، 2015-2016م.
- [10] اسماعيل صالح محمد، مذكرة نيل شهادة الماجستير في علوم الفيزياء، تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية و الميكانيكية لمترابك بوليميري مدعم بجسيمات (ZnO) و الياف النخيل.
- [11] آيات حسين عذاب، مذكرة نيل شهادة الماجستير في الكيمياء ، تحضير و تشخيص بوليمير نانوي ودراسة تأثيره على بعض المعايير الكيميو حيوية و النسيجية في ذكور الجرذان البيض، 2022 جامعة كربلاء العراق.
- [12] JAMES MARK. PHYSICAL PROPERTIES OF POLYMERS. Third Edition. 2003.
- [13] Syed Shahabuddin, Adarsh Kumar Pandey, Mohammad Khalid, Priyanka Jagadish, Advances In Hybrid Conducting Polymer Technology , Springer Nature Switzerland AG 2021.

- [14] Candrasekhar Prasanna ,Conducting Polymers ,Fundamentals And Applications,1999 By Springer Science+Business Media ,New York.
- [15] Hattab Youcef,thèse de doctorat ,Etude de l'évolution des propriétés électriques et thermiques de nanocomposites polymères-argiles en milieux agressifs .
- [16] Michael S.Freund ,Bhavana Deore,Self_Doped Conducting Polymers ,Departement Of Chemistry ,University Of Manitoba, Canada,2007 .
- [17] James M.Margolis, Conductive Polymers And Plastics,1989 by Chapman And Hall.
- [18] المهندس حسين أمين كاتوت، مبادئ الكهرباء، الطبعة الأولى 2009 ،عمان دار دجلة ،رقم الإيداع (3521_10_2008) .
- [19] Mezhoud Fatiha , Chelbabi Imane,Mémoire de licence,Polymeres Conducteurs, 23/06/2013.
- [20] حويتي العروسي ،دريد عبد الرزاق ، تأثير درجة الحرارة على الناقلية و الصلادة للنحاس و سبائك النحاس-المنيوم.
- [21] مازن الجلاد، مذكرة دوكتوراه في الفيزياء التطبيقية ، تحضير مواد مركبة ناقلة (بوليمير- بوليمير ناقل): تحضير حصائر غير منسوجة، نانوية، وناقلة كهربائياً من بوليمير حمض اللبن (PLLA) والبولي أنيلين (PANI) ،إشراف د.يمن السيد سليمان الأتاسي ، دمشق ، حزيران 2016.
- [22] Mme Ahlem Raies,these de doctorat de L'université Paris Saclay "Centrale Supelec",Elaboration de film minces électroluminescents à base de polymère conducteur électronique et de nanotubes de carbone, 12/11/2015.
- [23] V.E.Gul,New Concepts Polymer Science ,Structure And Properties Of Conducting Polymer Composites.
- [24] Mémoire de master,préparé par Abada Hassina ,Nouveaux matériaux composites métal-polymère:Synthèse,caractérisation et application à la catalyse électrochimique, 2018_2019.
- [25] Mr.Mansour Mohamed Ali,Projet de fin d'étude ,Développement des polymères conducteurs dans la protection contre la corrosion,Ecole Nationale polytechnique ,2007.
- [26] Christele Vanga Bouanga ,thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Université du Maine ,Elaboration et caractérisation de composites polymères conducteurs,le 12 octobre 2016.

[27] Artur De Jesus Motheo, Aspects on Fundaments and Applications of Conducting Polymers, Janeza Trdine 9.51000 Rijeka, Croatia ,2011.

[28] Ahmed Yassine Ali Omar ,thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Reims Champagne Ardenne ,Elaboration et modélisation de la cinétique d'électropolymérisation de polymères conducteurs sous champ magnétique, le 12 décembre 2016.

الفصل الثاني :

اصطناع البويميرات الناقلة

1.1.11. مقدمة

تعد قدرة المعادن على نقل الكهرباء و الحرارة سببا رئيسيا لاستخدامها في العديد من التطبيقات، و بالإضافة إلى التوصيل الكهربائي و الحراري فهناك خصائص أخرى مطلوبة و مرغوبة في كثير من الأحيان لتطبيق معين، منها المرونة و انخفاض الوزن و القدرة على تشكيل أشكال معقدة ذات سمك متفاوت. فلهياكل المصنوعة من المعادن ليست مرنة و غالبا ما تزن أكثر من المطلوب، و قد ارتفعت تكاليفها مؤخرا بشكل حاد. لهذه الأسباب تم استخدام أنظمة ناقلة تعتمد على مواد غير معدنية لتوفير أجزاء خفيفة الوزن و مرنة و قابلة للتشكيل و تتمتع بخصائص حماية جيدة^[1].

في إطار سعي الإنسان إلى تحسين خصائص المواد التي يحيط بها أو يصنعها من خلال دمجها بطرق مختلفة. توالى دراسة البوليميرات الناقلة نظرا لميزاتها المكتشفة مرة بعد أخرى، حيث تعددت طرق اصطناعها و معالجتها مع الثورة الصناعية الحالية و كذا تقنيات الأجهزة المتطورة^[2].

تعد البوليميرات الناقلة فريدة من نوعها فهي تظهر خواصا كهربائية و إلكترونية و مغناطيسية و بصرية متأصلة في المعادن من جهة و تحتفظ في الوقت نفسه بتلك الخواص المشتركة في البوليميرات التقليدية^[3].

1.1.2. البلمرة

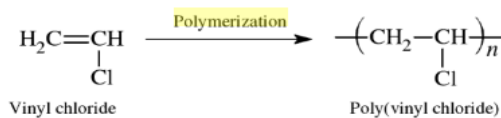
1.1.2.1. تعريف البلمرة: البلمرة هي عملية يخضع فيها المونومير لتفاعل كيميائي لتشكيل سلسلة بوليميرية ذات وزن جزيئي مرتفع^[2].

1.1.2.2. البلمرة و الوظيفة : قد تحدث البلمرة فقط إذا كانت المونوميرات المشاركة في التفاعل تتمتع بالوظائف المناسبة. و وظيفة الجزيء هي عدد المواقع التي يمتلكها للارتباط بجزيئات أخرى في ظل الظروف المحددة لتفاعل البلمرة، و بالتالي فإن المونومير ثنائي الوظيفة يمكن أن يرتبط بجزيئين آخرين في ظل ظروف مناسبة. الحد الأدنى من الوظائف المطلوبة لتفاعل البلمرة هو وظيفتين. على سبيل المثال يتمتع الستيرين "styrene" $C_6H_5CH=CH_2$ بوجود رابطة مزدوجة بين كربونين، أما المونومير متعدد الوظائف هو المونومير الذي يمكنه التفاعل مع أكثر من جزيئين و من أمثلة ذلك ديفينيل بنزين رباعي الوظيفة، الجليسيرين ثلاثي الوظيفة، الجليكول HOROH له وظيفتين هيدروكسيل^[4].

1.1.2.3. أنواع البلمرة: هناك نوعان من آليات البلمرة الأساسية التقليدية هما البلمرة بالإضافة و البلمرة بالتكثيف. في عملية بالإضافة لا ينتج أي ناتج ثانوي و البوليميرات المتكونة تقوم عن طريق بالإضافة المتعاقبة لوحداث المونومير غير المشبعة في تفاعل متسلسل، بينما في عملية التكثيف على سبيل المثال تفاعل الأستر، الإيثر و ما إلى ذلك، يكون المنتج الثانوي منخفض الوزن الجزيئي مثلا H_2O ، حمض الهيدرو كلوريك HCl. و تشكل البوليميرات في هذه الحالة عن طريق التكثيف التدريجي بين الجزيئات ذات المجموعات التفاعلية. كما ظهرت عملية بلمرة جديدة ذات أهمية كبيرة و هي البلمرة فوق الجزيئية^[4].

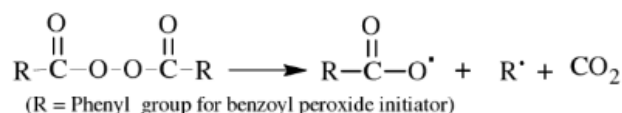
1.1.3.2. البلمرة بالإضافة (البلمرة المتسلسلة)

في هذه البلمرة تتم معالجة جزيء منخفض الوزن الجزيئي أو ما يسمى المونومير يمتلك رابطة مزدوجة بحيث تنكسر تلك الرابطة و تتحد الكترولونات التكافؤ الحرة مع جزيئات أخرى لتشكيل سلسلة البوليمير مثلا^[4]:

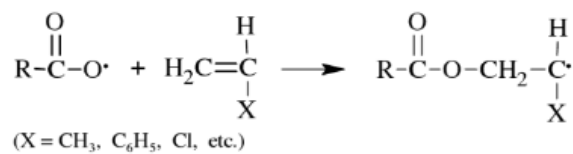


الشكل II.1: بلرة فينيل كلوريد وتشكل بولي فينيل كلوريد [4].

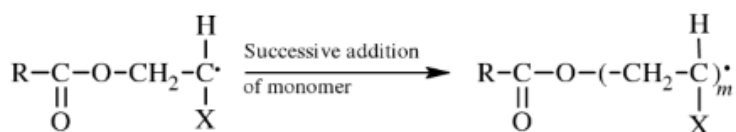
- بلرة الجذور الحرة: تبدأ هذه العملية بهجوم الجذر الحر على وحدة المونومير. الجذر الحر هو مركب تفاعلي له إلكترون غير مرتبط ويتكون من تحلل مركب غير مستقر نسبياً في وجود الحرارة وهو تفاعل بطيء نسبياً. كما في المعادلة [4]:



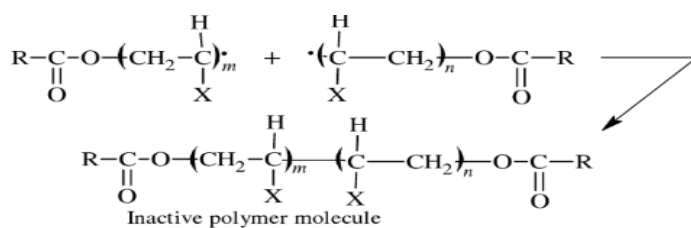
بشكل عام، تكون الجذور الحرة نشطة جداً بسبب إلكتروناتها غير مرتبطة وبالتالي يمكن لهذه الأنواع التفاعل مع المونومير بكسر الرابطة المزدوجة والارتباط على أحد جانبي الرابطة المكسورة مع نقل المركز التفاعلي (الإلكترون غير المقترن) إلى الجانب الأخر من الرابطة المكسورة. كما هو مبين في المعادلة التالية [4]:



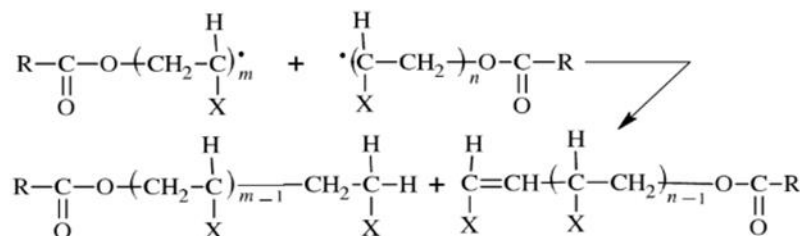
النوع الناتج هو أيضاً جذر حر قادر على مهاجمة مونومير ثان بطريقة مماثلة ونقل مركزه التفاعلي إلى الجزيء المهاجم. تتكرر العملية وتستمر السلسلة في النمو بسرعة كما تبينه المعادلة التالية [4]:



تستمر عملية الانتشار حتى تتدخل عملية أخرى ويتم التخلص من المركز التفاعلي (الإلكترون الحر)، مما يؤدي إلى إنهاء نمو البوليمير على سبيل المثال اقتران اثنان من الجذور الحرة والحصول على بوليمير غير نشط، كما مبين في المعادلة التالية [4]:

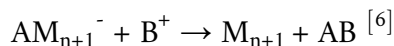
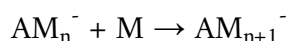
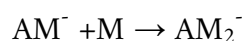
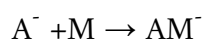


أو يمكن التخلص من الجذور الحرة عن طريق تفاعل البوليمير النشط ذو الجذر الحر مع بروتون H^+ للبوليمير النشط الثاني كما هو موضح في المعادلة التالية [4]:



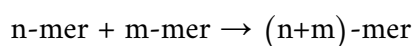
- البلمرة الأنيونية : وهي بلمرة تسلسلية، مركزها النشط عبارة عن نيكليوفيل وهو أنيون من نوع كاربانيون. يتم هجوم الأنيون على المونومير مما يؤدي إلى موقع أنيوني جديد. المونوميرات المتضمنة في هذا النوع من البلمرة هي الأوليفينات والحلقات غير المتجانسة. حيث تسمح هذه الأنواع بإدخال ذرة مغيرة (S,O,...) و وظيفة عضوية (إيثر، أستر،...) في سلسلة الجزيء الضخم^[5].

نلخص آلية تفاعل هذه البلمرة في النقاط التالية^[6] :



- البلمرة الكاتيونية : تختلف البلمرة الكاتيونية عن بلمرة الجذور الحرة في خطوات البدء والإنهاء حيث يتم استخدام أحماض لويس في هذه البلمرة مثل البورون و ثلاثي الفلوريد و كلوريد الألمنيوم و رابع كلوريد التيتانيوم وغيرها. كما تحتاج هذه العملية إلى محفز للتزويد بالهيدروجين. وتم عملية البلمرة بسرعة أكبر لإعطاء بوليميرات ذات وزن جزيئي مرتفع عند درجات حرارة منخفضة^[7].

II.2.3.2. البلمرة بالتكثيف : تحدث البلمرة المرحلية عن طريق التفاعل التدريجي بين المجموعات الوظيفية للمونومير فيتحول بذلك إلى ديمير Dimer ثم تريمير trimer و ما إلى ذلك حتى يتم تكوين البوليمير وفق التفاعل التالي:

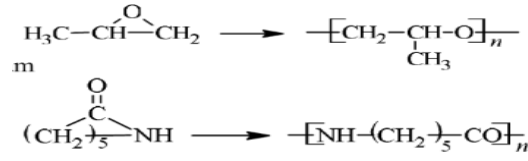


في عملية البلمرة المرحلية لا يتشكل ناتج ذو وزن جزيئي كبير إلا بعد مرور وقت تفاعل طويل. في المقابل تتم البلمرة التسلسلية بشكل فوري بعد تشكيل الجذر الحر أو الأيون^[4].

مع تطور علم البوليميرات و تصنيع بوليميرات جديدة، أصبح التعريف السابق للبلمرة بالتكثيف غير مناسب فهناك بوليميرات مصنفة ضمن بوليميرات التكثيف أي أنها ناتجة عن تفاعل مجموعات وظيفية لمونوميرين ولكن دون نواتج ثانوية، ومن هناك قدم

الفصل الثاني : اصطناع البوليمرات الناقلة

الكيميائيون تعريفاً لبوليمرات التكتيف بأنها تتكون من وحدات هيكلية مرتبطة بمجموعات وظيفية داخلية. و تتضمن هذه البلمرة بلورة فتح الحلقة للمونوميرات الحلقية، مثل أكسيد البروبيلين أو الكابولانكأم (caprolactam)^[4].



II.3.3.2. البلمرة فوق الجزيئية : البوليمرات فوق الجزيئية هي بوليمرات جديدة نسبياً يتم فيها ربط وحدات التكرار المونوميرية مع تفاعلات اتجاهية و عكوسة (غير تساهمية)، على عكس الأنواع الجزيئية الكبيرة التقليدية التي يتم فيها التحكم في تكرار الوحدات المونوميرية بشكل أساسي بواسطة الرابطة التساهمية^[4].

II.3.3. اصطناع البوليمرات الناقلة: هناك ثلاث طرق شائعة تستخدم لتصنيع بوليمر موصل وهي البلمرة الكيميائية، البلمرة الكهروكيميائية و البلمرة الضوئية ولكل مزاياها و عيوبها^[2]، كما توجد طرق أخرى مثل: البلمرة الفوتو كيميائية، البلمرة في المستحلبات المركزة، البلمرة المتضمنة، بلمرة الحالة الصلبة، بلمرة البلازما ،بلمرة الحالة الصلبة، التحلل الحراري بمعزل عن الهواء^[8].

II.1.3. البلمرة الكيميائية

يمكن تصنيف هذا التركيب إلى نوعين: أولاً تركيب من خطوة واحدة حيث يتم تحويل المونومير مباشرة إلى بوليمر مترافق عن طريق عملية الإضافة أو التكتيف و عيبه أن البوليمرات البسيطة الناتجة تكون غير قابلة للذوبان. ثانياً تركيب مكون من خطوتين أو متعدد الخطوات و ميزته الرئيسية هو زيادة المرونة في تصميم هذا التركيب ففي المرحلة الأولى يمكن تكوين البوليمر عن طريق إجراء بلمرة الإضافة أو التكتيف (وهو ما يحدث بالنسبة للتخليق المباشر) ويمكن إنجاز المرحلة الثانية من خلال مجموعة متنوعة من التفاعلات على سبيل المثال التخليق الكيميائي للبوليمر المترافق كخطوة أولى يليها التطعيم، و التنشيط الكهروكيميائي^[3].

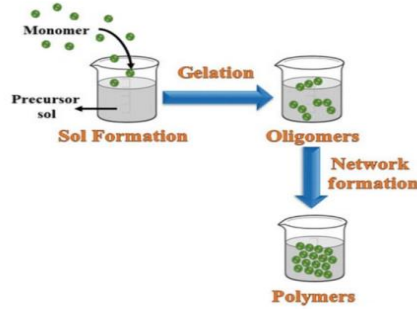
تجرى البلمرة الكيميائية إما بطريقة الأكسدة أو باستخدام تفاعلات غرينارد Grignard المحفزة. تستخدم عادة تفاعلات غرينارد بشكل أساسي في اصطناع البوليمرات الناقلة المركزة على الثيوفين^[9]. بشكل عام، تستخدم طريقة الأكسدة أيونات الإشابة (أيونات نشطة) مثل كبريتات الأمونيوم أو نترات البوتاسيوم للتفاعل مع المونومير المستهدف. علاوة على ذلك، فإن اختيار عامل مؤكسد مناسب أمر بالغ الأهمية و ذلك لإنتاج بوليمرات ناقلة بالخصائص المطلوبة. يمكن تقسيم التركيب الكيميائي إلى قسمين أساسيين هما البلمرة بالإضافة و البلمرة بالتكتيف^[2].

يعتبر التخليق الكيميائي هو الأسلوب الأكثر استخداماً على نطاق واسع في البوليمرات الناقلة بسبب الإنتاج الضخم، التكلفة القليلة وقابلية المعالجة و يوفر طرق مختلفة وفقاً لنوع البوليمر المستخدم، ومع ذلك يمكن أن يكون غير مناسب لتطبيقات معينة، فن عيوبه ضعف التحكم في سمك الفيلم و حواجز التنشيط الكبيرة.

هناك تقنيات أخرى شائعة ضمن عملية التخليق الكيميائي: بلمرة Sol-gel و هي عملية ترسيب غروية لتفريق جزيئات البوليمر في حالة صلبة سائلة. تقدم هذه التقنية العديد من المزايا مثل أنها تحدث في درجة حرارة منخفضة نسبياً، ولديها تجانس عالي

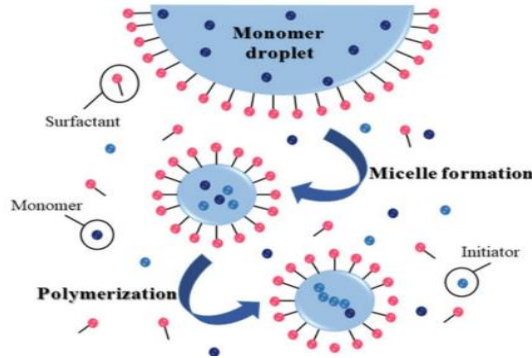
الفصل الثاني : اصطناع البوليمرات الناقلة

للأجزاء العضوية في المواد غير العضوية وهي عملية تصنيع سهلة. و بالرغم من ذلك فغالبا ما تواجه مشاكل في المسامية و ضعف الترابط بين الجزئيات [2].



الشكل II.2: الآلية الأساسية لبلرة هلام سائل [2].

و البلرة في المستحلب (emulsion): هي عملية غير متجانسة تتضمن البادئ (المؤكسد) والمونومير والخافض للتوتر السطحي حيث يتم إضافتها على الفور إلى المذيب (الماء)، مما يؤدي إلى تكوين بنية خيطية. يتم بلرة المونومرات داخل البنية الخيطية وتؤدي إلى تكوين مشتتات غروية مستقرة. تقلل تقنية البلرة هذه من لزوجة التفاعل مما يجعل حركية التفاعل جيدة بين المواد الهجينة. علاوة على ذلك، تنتج هذه التقنية منتجا غير سام وغير قابل للاشتعال، مما يجعلها نهجا صديقا للبيئة، ومع ذلك، فإن استخدام المواد الخافضة للتوتر السطحي يحد من استخدامه في تطبيقات أخرى [2].



الشكل II.3: الآلية الأساسية للبلرة في المستحلب [2].

II.3.2.3. البلرة الكهروكيميائية: يتم تشكيل معظم البوليمرات الناقلة عن طريق البلرة بالتكثيف أثناء التركيب الكهروكيميائي [3]. يتم ذلك بثلاث تقنيات مختلفة ضمن الخلية الكهروكيميائية: تيار مستمر ثابت (جلفانوستاتي)، فرق كيون ثابت (جهد) أو فرق كيون متغير بشكل دوري حلقى. هذه التقنية هي طريقة بسيطة وقابلة للتكرار لبلرة البوليمرات الناقلة. بالإضافة إلى ذلك، يسمح التوليف الكهروكيميائي مع إمكانات كهربائية كافية بالتحكم الجيد في سمك الغشاء [2].

تتمثل التقنية الأولى بشكل أساسي من مجموعة ثنائية القطب مغموسة في محلول إلكتروليتي يحتوي على المونومير، فيؤدي تمرير التيار بالقوة المرغوبة إما إلى ترسب طبقة بوليمير على سطح القطب أو تكوين بوليمير غير قابل للذوبان. يحدث هذا فقط من خلال التركيب في خطوة واحدة، أما التقنية الثانية والثالثة فتستخدم مجموعة من ثلاثة أقطاب [3].

الفصل الثاني : اصطناع البوليميرات الناقلة

عادة ما يستخدم نظام ثلاثي الأقطاب، هذه العملية تسمح بمعالجة حالات الأكسدة الجزيئية وقادر على توليد أنواع عالية التفاعل. يتضمن مبدأ التوليف الكهروكيميائي نظاما يستخدم فيه قطب عمل وقطب مرجعي وقطب عكسي في وجود مونومير والكتروليت (محلول كهربائي) مناسب وإضافات مناسبة في النظام^[2]. تصنع الأقطاب عادة من الكروم، الذهب، النيكل، البالاديوم، البلاتين، السيليسيوم النشط^[9].

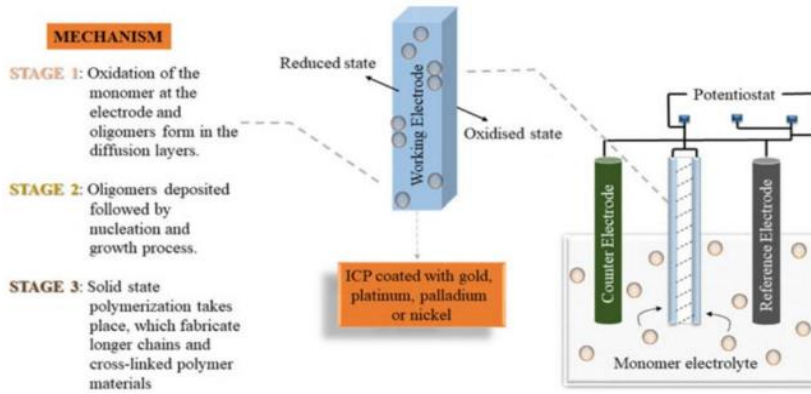
يمكن أن ينتج التوليف الكهروكيميائي أغشية عالية الجودة ذات سماكة مرغوبة، مما يجعل هذا المسار أفضل بكثير للمقارنة مع بلهرة التخليق الكيميائي في إنتاج أغشية متجانسة ومستقرة ونشطة ذاتيا. إلى جانب ذلك، ثبت أن المسار الكهروكيميائي يوفر آلية بلهرة أفضل للبوليميرات الناقلة، والتي تتحكم بسهولة في خطوات البدء والإنهاء أثناء البلهرة. علاوة على ذلك، توفر البلهرة الكهروكيميائية طريقا أنظف وأرخص لأنها لا تتطلب إضافة المؤكسدات والمواد الخافضة للتوتر السطحي وما إلى ذلك. وبالتالي فإنه يجعل هذه الطريقة واحدة من الإجراءات السهلة والحيدة بيئيا^[2].

ومع ذلك، فإن هذه الطريقة لها مضاعفات من حيث إنتاج عينة كبيرة حيث يصعب تفريغ الفيلم الذي تم ترسيبه على سطح القطب. يصبح استخدام الذهب والبلاتين كقطب كهربائي في التوليف الكهروكيميائي أيضا معارضا لأن المادة باهظة الثمن. علاوة على ذلك، تقتصر هذه الطريقة أيضا على المونومير الوحيد الذي يمكن أن يخضع للأكسدة من خلال الإمكانيات التطبيقية^[2].

على الرغم من عيبه، فقد أفاد العديد من المؤلفين أن التوليف الكهروكيميائي يبرز نشاطا كهربائيا وموصلا ممتازا للمادة الهجينة سواء في الأحماض أو القلويات أو الوسط المحايد، مما يجعلها مرشحا مناسباً لتطبيقات مختلفة مثل أجهزة الاستشعار والحفز وأجهزة تحويل الطاقة^[2].

• آلية عمل البلهرة الكهروكيميائية

أولا يتم تشكيل جذور شاردية موجبة عبر أكسدة المونومير، ويكون تركيز الجذور عال قرب سطح القطب وذلك لأن انتشار المونومير المؤكسد أبطأ من حركة الإلكترونات بين الأقطاب. ثانيا يتم اقتران اثنان من الجذور مع تحرير كل منهما بروتونا فيتشكل ديمر (dimer) متعادل كهربائيا. ثم تتم أكسدة الديديمات لينتج جذورا حرة والتي تقترب ببعضها مشكلة سلسلة بوليميرية^[9].



الشكل II.4 : خلية البلهرة الكهروكيميائية وآليتها الأساسية^[2].

الفصل الثاني : اصطناع البوليميرات الناقلة

II.3.3.3. البهرة الفوتوكيميائية: تستخدم هذه الطريقة شدة الضوء في توليد الجذور. تكون إما بالبهرة مباشرة أو بحسس ضوئي^[2].

تعتبر هذه البهرة مفيدة في بعض التطبيقات مقارنة بالبهرة الكيميائية والكهروكيميائية التقليدية. فقد تمت بهرة البيروكسجين إلى البولي بيروكسجين عن طريق التشعيع بالضوء المرئي باستخدام إما $[Ru(bipy)_3]^{+2}$ (bipy=2,2-bipyridine) أو $[Cu(dpp)_2]^+$ كمحسس ضوئي ومستقبل مناسب للإلكترون. في الآونة الأخيرة تم استخدام أنزيم البيروكسيداز في بهرة الأنيلين في وجود بيروكسيد الهيدروجين من خلال تفاعلات اقتران الجذور الحرة المؤكسدة، وتتمثل ميزة هذه الطريقة الاصطناعية في أنه يمكن إجراء بهرة الأنيلين في ظروف معتدلة بيئيا مقارنة بالطرق الكيميائية والكهروكيميائية^[10].

II.4.3.4. بهرة البلازما

II.4.3.1. حالة البلازما: تعتبر البلازما حالة من حالات المواد وهي الحالة الرابعة بعد الحالة الغازية وهي الحالة الأكثر نشاطا، فهي عبارة عن خليط من الإلكترونات والجسيمات المشحونة والذرات والجزيئات المحايدة. تنتقل المواد من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة ثم إلى الغازية ثم إلى البلازما مع ارتفاع درجة حرارة جزيئاتها (الطاقة اللازمة للانتقال).

و عند درجات حرارة تزيد عن بضعة آلاف من الدرجات المثوية، يؤدي الاصطدام الذرات إلى تأينها وهذه هي حالة البلازما ويكون ذلك في مستوى طاقة مرتفع للغاية فلا توجد أي قيود فيما يتعلق بتركيز الجسيمات المشحونة والإلكترونات في هذه الحالة^[11].

II.4.3.2. البهرة بالبلازما

تعد تقنية بهرة البلازما عملية جديدة لتصنيع أغشية رقيقة من مجموعة من المواد الأولية العضوية أو العضوية المعدنية. يمكن بسهولة تشكيل رقائق البوليمير البلازمية بسبك قليل من النانو إلى الميكرو. هذه الرقائق متماسكة للغاية وملتصقة وبالتالي فهي غير قابلة للذوبان ومستقرة حراريا وخاملة كيميائيا وقوية ميكانيكيا. وبسبب هذه الخصائص المتميزة فقد تم استخدامها على نطاق واسع لمجموعة من التطبيقات مثل الأغشية الانتقائية، المواد الطبية الحيوية ودعامات الالتصاق^[8].

II.5.3.5. بهرة الحالة الصلبة

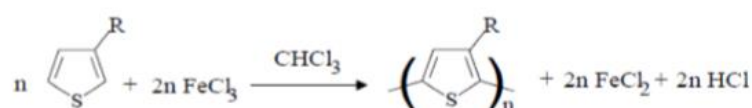
وهي إجراء يتم فيه توسيع أطوال سلسلة البوليمير بالحرارة في غياب الأكسجين والماء. إما عن طريق الفراغ أو الإزالة بغاز حامل للتخلص من النواتج الثانوية بعيدا. يتم التحكم في التفاعل عن طريق درجة الحرارة والضغط. هذه الطريقة مفيدة في الإنتاج الصناعي ورقائق الألياف الصناعية المتقدمة. تركز على استخدام أجهزة بسيطة ورخيصة وعلى تجنب بعض مشاكل إجراءات البهرة التقليدية^[8].

4.II. اصطناع بعض البوليميرات الناقلة

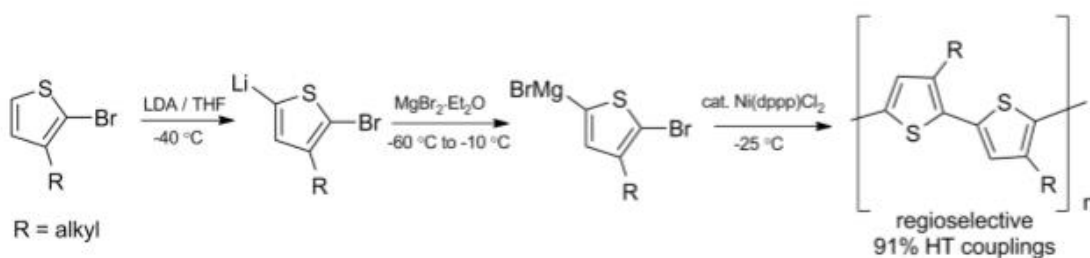
1.4.II. بولي ثيوفين

الثيوفين مركب عضوي حلقي غير متجانس صيغته العامة C_4H_4S . في حالة محايدة تكون موصليته 10^{-11} S/Cm أما عند تنشيطه فتصل إلى 10^3 S/Cm^[12]. فهو يعتبر من البوليميرات الناقلة الجذابة بسبب خصائصه البصرية و الاستقرار البيئي و الناقلية و سهولة البلورة الكهربائية. فعلى الرغم من أنه يمكن تصنيعه كيميائياً و كهروكيميائياً أو عبر تفاعل غرينارد إلا أنه من الصعب معالجته، مما يحد من قابلية استخدامه^[13].

تم البلورة الكيميائية إما عن طريق الأكسدة الكيميائية باستخدام كلوريد الحديدك مثلاً^[9]. حيث تصل نسبة البلورة الكلية إلى 80%. وهي ممثلة في التفاعل التالي^[12]:

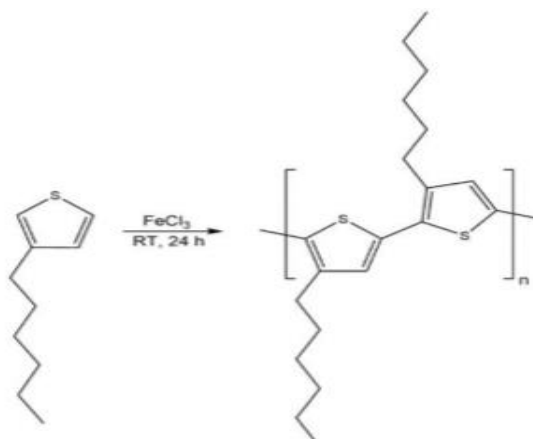


تؤدي هذه التقنية إلى تشكيل بوليمير على شكل مسحوق ناعم جداً لونه أحمر داكن، غير قابل للذوبان في جميع المذيبات المائية أو العضوية^[14]. كما يمكن استخدام تفاعل غرينارد من خلال مفاعلة مشتقات الثيوفين مع المغنيزيوم Mg في وجود المذيب رباعي هيدرو فيران (THF) فتتصلب على مركبات تحتوي على الزمرة -MgBr، وعند إضافة محفزات من مواد معدنية نتحصل على البولي ثيوفين^[9]، تكون موصليته من 1 إلى 10 S/Cm، يتم اقتران المونوميرات على المواضع 2 و 5 لتشكيل بنية البوليمير^[12]، كما يبين الشكل (5.II) التالي:



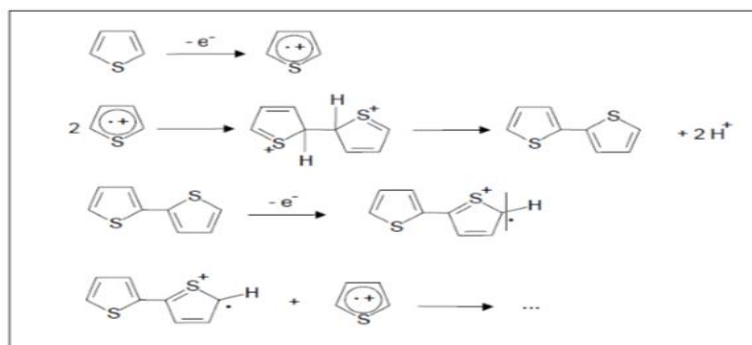
الشكل 5.II: اصطناع البولي ثيوفين باستخدام تفاعل غرينارد المحفز^[9].

يتم إجراء البلورة التأكسدية لبولي 3-هكسيل ثيوفين (P3HT) بشكل شائع باستخدام $FeCl_3$ كعامل مؤكسد في نظام مذيب خال من الماء مثل CH_2Cl_2 و $CHCl_3$ و CH_3CN . وجود الماء يؤدي إلى تشكيل بوليميرات قصيرة السلسلة و انخفاض أداء البوليمير^[13].



الشكل 6.ii : تفاعل البلهرة التأكسدية ل P3HT^[13].

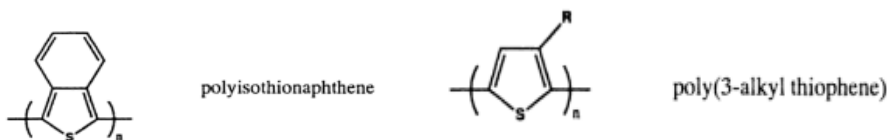
أما البلهرة الكهروكيميائية فيتم تنفيذ التركيب الكهروكيميائي في المذيبات المائية أو العضوية، وذلك باستخدام ثلاثة أقطاب كهربائية: قطب عمل يعمل على أكسدة البوليمر، وقطب مرجعي للتحكم في جهد قطب العمل و القطب الثالث الذي يسمح بمرور التيار الكهربائي. تبدأ عملية البلهرة عن طريق أكسدة المونوميرات على سطح قطب العمل مما يشكل مونوميرات على شكل كاتيونات ثم يتم اقتران الكاتيونات الجذرية مع فقدان اثنين من البروتونات. تعاد عملية الأكسدة لتكوين جذر كاتيوني آخر والذي يرتبط مع جذر حر آخر، حتى تتشكل سلسلة من المونوميرات. وتبين التفاعلات التالية آلية البلهرة الكهروكيميائية^[12].



الشكل 7.ii : آلية البلهرة الكهروكيميائية للبولي ثيوفين^[13].

يتم تحضير البولي ثيوفين بشكل ملائم في الحالة الناقلة عن طريق الأكسدة الكهروكيميائية للبيثيوفين (bithiophene) لكنه يصبح مستعصيا بمجرد تكوينه، ومع ذلك فإن إضافة سلسلة ألكيل إلى الحلقة في الموضع β يمكن أن تجعل البوليمر قابلا للذوبان بسهولة.

لقد تم بذل جهد كبير من أجل تقليل فجوة النطاق بحيث يصبح التنشيط الكيميائي أسهل، ويعتبر البولي إيزو ثيو نافتين بوليمر منخفض الفجوة، حيث تبلغ فجوة طاقته حوالي 1 فولت^[14].



الشكل 8. II: بنية بولي ألكيل ثيوفين و بولي إيزوثيو نافتين [14].

و من تطبيقات البولي ثيوفين نجد البطاريات القابلة لإعادة الشحن، جهاز العرض، مستشعرات الغاز، المحفزات الضوئية [15].

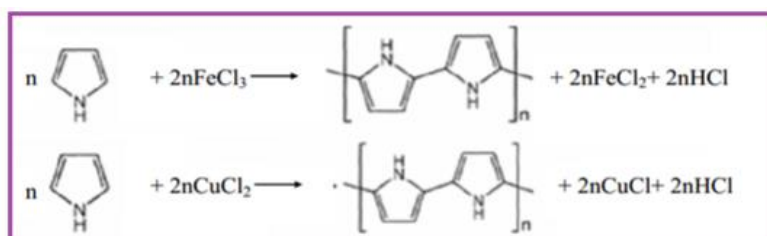
II.2.4. بولي بيروول

يتم تشكيل البولي بيروول بسهولة نسبياً عن طريق الأكسدة الكيميائية أو الكهروكيميائية للبيروول، حيث يوفر هذا البوليمر بالإضافة إلى البولي أنيلين مستوى عال نسبياً من الاستقرار الكيميائي في حالته النشطة، فقد تم الاهتمام به لاعتباره موصلًا مرنا [14]، فقد تم استكشافه على نطاق واسع بسبب تركيبه السهل، والتوصيل القابل للضبط و خاصية الأكسدة و الاختزال القابلة للعكس و الاستقرار البيئي [16].

يمكن تحقيق بلورة البيروول في محلول مائي عند مستويات الرقم الهيدروجيني التي لا تلحق الضرر بالمواد البيولوجية، وهذا يسمح لاستخدامه كوسيلة لتصنيع أجهزة الاستشعار الحيوية [17].

باستخدام البلورة الكيميائية يتم الحصول على البيروول في وجود حمض الهيدروكلوريك أو الماء الأكسجيني الحمضي على مسحوق جديد غير متبلور موصل "بيروول أسود" يحتوي على كميات معتبرة من الأكسجين. بشكل عام يتم من خلال مؤكسدة معدنية مثل أيونات المعادن الانتقالية ($Al^{3+}, Cu^{2+}, Ag^{2+}$) أو كبريتات الأمونيوم في أوساط مائية أو عضوية مختلفة (ماء، كحول، بنزين، كلوروفورم) [18].

تكون ناقلة أغشية البولي بيروول المحضر كيميائياً أقل من تلك المحضرة كهرو كيميائياً ومع ذلك فإن الأكسدة الكيميائية هي المناسبة للإنتاج التجاري الضخم ل PPy وقد تنتج PPy قابل للمعالجة نظراً لأن هذه الطريقة أفضل في التحكم في الوزن الجزيئي و السمات الهيكلية للبوليمر الناتج مقارنة بطريقة الأكسدة الكهروكيميائية [16]. ويمكن تقديم مخطط مبسط لتفاعل بلورة البيروول في وجود $CuCl_2, FeCl_3$ [18].

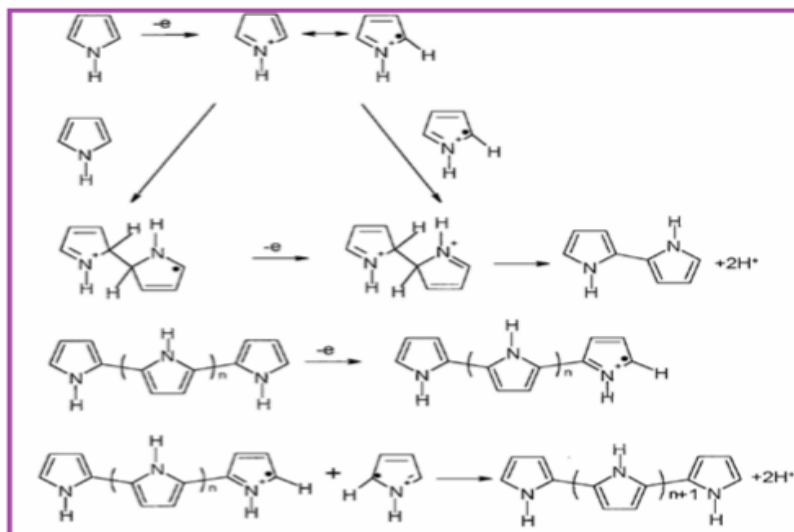


الشكل 9. II: تفاعل بلورة البيروول في وجود $CuCl_2, FeCl_3$ [18].

من أجل تحسين التوصيل و الاستقرار و الذوبان في المذيبات العضوية. يمكن استخدام المواد الخافضة للتوتر السطحي كمواد مضافة عن طريق البلورة الكيميائية من أمثلتها دوديسيل بنزين سلفون، ألكيل نفتالين سلفونات الصوديوم أو ألكيل سلفونات الصوديوم. فقد أظهر PPy الناتج ناقلة معززة مع معدل تفاعل بلورة متسارع [16].

الفصل الثاني : اصطناع البوليميرات الناقلة

يتم استخدام الأكسدة الكهروكيميائية (بلهرة كهروكيميائية) بشكل أكبر لتكوين طبقة رقيقة موحدة على قطب الأنود مع ناقلة أفضل^[19]، عن طريق إذابة البيروول و ملح الإلكتروليت في مذيب مناسب. تعد الأكسدة الكهروكيميائية طريقة سريعة وسهلة ونظيفة^[16]. ويمثل التفاعل في المخطط التالي :



الشكل 10.11: الهمرة الكهرو كيميائية للبيروول^[18].

ومن تطبيقات البولي بيروول : البطاريات القابلة للشحن، المكثف، لوحات الدوائر المطبوعة، أجهزة استشعار الغاز، الطلاء الكهربائي، الأجهزة الكهربائية الصوتية، المواد اللاصقة، الطلاء الشفاف، التدرج الكهرومغناطيسي، الخلايا الكهروكيميائية الضوئية، المنسوجات الناقلة^[15]، الحماية من التآكل (مثبط)^[17].

3.4.11. بولي أنيلين :

البولي أنيلين مادة قديمة نسبياً، أولاً كان الاهتمام به محدوداً إلى أن تجدد الاهتمام به وكذا ببوليميرات أخرى ذات الناقلة العالية كالبولي أسيتيلين عند تطعيمه^[14]. وذلك لأنها تنتمي إلى فئة البوليميرات العضوية التي تتمتع بالقدرة على التوصيل بالإضافة إلى الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية للمعادن والخواص الميكانيكية وقابلية المعالجة، حيث تتمتع بالاستقرار البيئي الجيد وقابلية الذوبان في بعض المذيبات العضوية ويمكن تصنيعها بسهولة نسبياً^[3]. بالإضافة لتركيبه البسيط وتكلفته المنخفضة وثباته العالي مقارنة بالبوليميرات الأخرى^[13].

يتم إنتاج البولي أنيلين بسهولة عن طرق أكسدة الأنيلين إما كهروكيميائياً أو كيميائياً. عادة ما يتم الاقتران الكيميائي في الوسائط المائية، بيروكسيد ثنائي كبريتات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ^[14]، ثنائي كرومات البوتاسيوم، كبريتات البوتاسيوم، في وجود حمض كحمض الهيدروكلوريك المائي (HCl) الذي يعمل على تنشيطه^[20]، ينتج عن هذا مادة خضراء اللون عالية التوصيل (ناقلة تزيد عن 1S/Cm)، وهذا هو شكل الإيميرالدين (emeraldine)^[14].

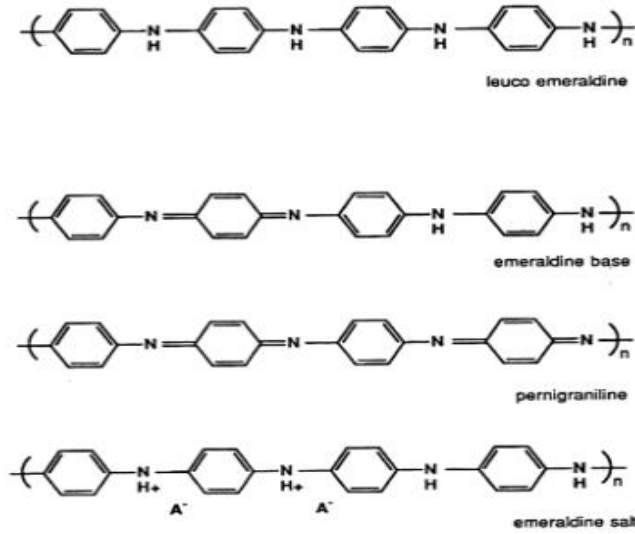
أما كهروكيميائياً، فتم على الطريقة الأنودية باستخدام مذيب عموماً يكون مذيباً قطبياً مثل ثنائي كلورو ميثان، الكلوروفورم، رباعي هيدرو فيران (THF)، ثنائي ميثيل فورمالدهيد (DMF)، في وجود إلكتروليت مناسب الذي يسمح

الفصل الثاني : اصطناع البوليمرات الناقلة

بمرور التيار الكهربائي عن طريق انتقال الأيونات [1]، حيث يتم استخدام محلول حمضي من الأنيلين في خلية ذات حجرة واحدة ومجهزة بقطبين موصلين فعند تدفق التيار الكهربائي عبر النظام يحدث تفاعل القطب ثم بلورة الأنيلين [3]. كما يمكن تخليق البولي عن طريق بلورة البلازما [20].

يتم تحديد حالة الناقلية للبولي أنيلين ليس فقط من خلال الأكسدة و لكن أيضا من خلال حالة البروتون، حيث تمثل هذه الحرية نطاقا أوسعاً من أشكال البولي أنيلين مقارنة بالبوليمرات الأخرى و هي قاعدة الليكوميروالدين حيث يتم اختزال البوليمير بالكامل، قاعدة إيميرالدين التي يوجد بها 50% من النيتروجين في وحدات إيمينية ، وقاعدة البرنيقرانيلين التي تكون فيها جميع ذرات النيتروجين في مجموعات إيمينية ويكون البروتون منزوع بالكامل [14].

ما يعطي للبولي أنيلين أهميته الخاصة هو الشكل المنزوع البروتون جزئياً (قاعدة emeraldine) لأنه يمكن إضافة بروتونات دون تغيير في حالة الأكسدة فيتشكل ملح الإيميرالدين وهو الشكل ذو التوصيل العالي للبوليمير [14].



الشكل 11. II : حالات مختلفة لأكسدة البولي أنيلين [14].

تعتبر البلورة في وسط حمضي ذات أهمية كبيرة بالنسبة للتنشيط، فن الأحماض العضوية نجد حمض طولين سلفونيك (TSA)، حمض كامفور سلفونيك (CSA)، حمض دوديسيل بنزين سلفونيك (DBSA)، حمض ميثانو سلفونيك (MSA)، ومن الأحماض غير العضوية حمض الهيدروكلوريك (HCl)، حمض الكبريتيك (H₂SO₄). ولكن تختلف ذوبانية البوليمير الناتج و قيم الناقلية و الاستقرار على حسب الحمض المستعمل في البلورة [20].

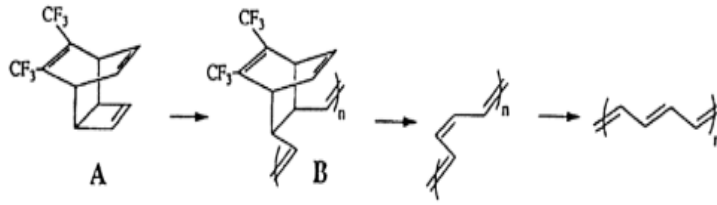
من تطبيقاته: البطاريات القابلة لإعادة الشحن، الأجهزة الكهروضوئية، أجهزة المؤشرات، أجهزة الاستشعار الحيوية [21]، المنسوجات الناقلة، الالكترونيات الدقيقة، الأجهزة الكهروكيميائية، بطاريات الليثيوم [3].

4.4. II بولي أسيتلين

الفصل الثاني : اصطناع البوليمرات الناقلة

تم تحقيق البلرة المباشرة للأستيلين لتكوين البولي أسيتيلين في شكل حصائر ليفية (fibrillar mats) لأول مرة في مجموعة شيراكو في عام 1974 و تمت مراجعتها على نطاق واسع. يمكن التحكم في خصائص البوليمير من خلال التحكم في ظروف البلرة.

يتم تحقيق بلرة المونومير (A) عن طريق استبدال فتح الحلقة لإعطاء المونومير (B) القابل للذوبان بسهولة في الأسيتون و 2- بيتانول، ثم يتم التسخين عادة إلى 100 درجة مئوية إلى التخلص من المجموعة الجانبية ويتم إزالتها على شكل سداسي فلورو-أورتو كسيلين المتطابق، لتعطي في البداية بولي أسيتيلين مقرون ثم بولي أسيتيلين مفروق. يتم تشكيل أغشية يصل سمكها إلى 1 μm بهذه الطريقة و تكون كثيفة و متجانسة و عالية النقاء [14].



الشكل 12. II: طريق Durham Precursor لتشكيل البولي أسيتيلين [14].

يمكن تكوين البولي أسيتيلين عن طريق البلرة الكهروكيميائية ويتم استخدام إحدى طرق البلرة الكهروكيميائية إما طريقة التيار المستمر (جالفانوستاتيك) أو طريقة الجهد الثابت أو طريقة الجهد الديناميكي [22].

يعرف أن ناقلية البولي أسيتيلين تزداد مع زيادة سلسلة البوليمير حيث تؤدي المنشطات مع الهالوجين مثل البروم و اليود إلى زيادة الناقلية بشكل كبير مقارنة بالبولي أسيتيلين غير المنشط ($10^3 - 1.7 \times 10^5$ سم/ثانية). تم العثور على مادة البولي أسيتيلين متبلورة بنسبة تصل إلى 90-95 % تقريبا. ومنه تصبح عدم قابلية الذوبان و الاستقرار الحراري و الحساسية تجاه الهواء من سلبيات البوليميرات مما يؤثر على قابلية المعالجة و أداء التوصيل [2].

من تطبيقاته: البطاريات القابلة لإعادة الشحن، الخلايا الكهروضوئية، أجهزة الاستشعار الكيميائية و الغازية، أجهزة الكشف عن الإشعاع، التغليف، التكنولوجيا الحيوية، الإلكترونيات الضوئية، الخلايا الشمسية [15].

II.5.4. بولي فينيلين فينيلين (poly phenylene vinylene)

يمكن تحضير بولي فينيلين فينيلين عن طريق Durham route قابل للمعالجة يتضمن محلول سلفونوم متعدد الإلكتروليت. يتمتع هذا البوليمير بخصائص جيدة بشكل خاص للتطبيق في هياكل الأجهزة، وهو مستقر في الهواء وعند درجات حرارة مرتفعة (400 درجة مئوية) خارج الهواء، ويظهر ميلا قويا للتبلور، كما يمكن أن تتغير خصائص هذا البوليمير من خلال التخليق الكيميائي المحسن [14]. ومن تطبيقاته البطاريات القابلة لإعادة الشحن، محفزات ضوئية [15].

- [1] Raymond B.Seymour, conductive polymers, 1981 ,Plenum Press , New York.
- [2] Syed Shahabuddin, Adarsh Kumar Pandey, Mohammad Khalid, Priyanka Jagadish, Advances In Hybrid Conducting Polymer Technology , Springer Nature Switzerland AG 2021.
- [3] Faiz Mohammad, Speciality Polymers:materials and applications, International publishing house ,New Delhi ,2007. Faiz Mohammad, Speciality Polymers:materials and applications, International publishing house, New Delhi ,2007.
- [4] Manas Chanda, Intoduction to polymer science and chemistry:A problem solving approach,Taylor & Francis, 2006.
- [5] Thierry Hamaide, Laurent Fontaine, Jean-Luc Six, Chimie des polymères,2014, Lavoisier, Paris.
- [6] Joel R. Fried, Polymer Science And Technology, Third Edition, United States, Courier Corporation in Westford, First printing May 2014.
- [7] G.S.Misra, Introductory polymer chemistry, New age internatioal campany, 1993, New Delhi.
- [8] Ravindra Kumar, Satyendra Singh, B C Yadav, Conducting Polymers:Synthesis, Properties and Applications, International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology, 11 November 2015.
- [9] مازن الجلاد، مذكرة دوكتوراه في الفيزياء التطبيقية، تحضير مواد مركبة ناقلة (بوليمير- بوليمير ناقل): تحضير حصائر غير منسوجة، نانوية، وناقلة كهربائياً من بوليمير حمض اللبن (PLLA) والبولي أنيلين (PANI)، إشراف د.يمن السيد سليمان الأتاسي ، دمشق ، حزيران 2016.
- [10] Michael S.Freund, Bhavana Deore,Self_Doped Conducting Polymers, Departement Of Chemistry, University Of Manitoba, Canada,2007 .
- [11] N.Inagaki,Ph.D, Plasma surface modification and plasma polymerization, Laboratory of polymer chemistry, Shizuoka University, 1996 ,printed in USA by Technomic Publishing Company.
- [12] Mezhoud Fatiha , Chelbabi Imane,Mémoire de licence, Polymeres Conducteurs, 23/06/2013.

- [13] Veronica Livingstone, One-Pot-In-Situ Synthesis of Conductive Polymer/Metal Oxide Composites, Submitted to the Graduate Faculty as partial fulfillment of the requirements for the Doctor of Philosophy Degree in Chemistry, The University of Toledo, May 2020.
- [14] R.H. Friend, conductive polymers II-from science to applications, University of Cambridge, Cavendish Laboratory, 1993.
- [15] Pradip Kar, Doping in conjugated polymers, Scrivener publishing LLC, 2013 in Canada.
- [16] Mr. Suttisak Srisuwan, Synthesis of conductive polymer via graft conductive polymer, For a degree of Docteur of Engineering Program in Chemical Engineering, Chulalongkorn University, 2012.
- [17], Abada Hassina, Nouveaux matériaux composites métal-polymère: Synthèse, caractérisation et application à la catalyse électrochimique, Mémoire de master, 2018_2019.
- [18] BenMerouche Asma, Zefane Rabiha, Thème présenté en vue l'obtention du diplôme de master, coélectrodéposition et caractérisation d'un matériau d'électrode à base d'un polymère conducteurs/oxyde métallique, 12/07/2021.
- [19] Bengherabi Fatiha Ouad Hafida, Mémoire MASTER, Synthèse, caractérisation et la complexation des cations métalliques Ni^{2+} et Cu^{2+} et Pd^{2+} par le polypyrrole chimique, 21/09/2015.
- [20] Christele Vanga Bouanga, thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Université du Maine, Elaboration et caractérisation de composites polymères conducteurs, le 12 octobre 2016.
- [21] C.B. Duke, L. Schein, Organic solids: is energy-band theory enough?, *Physics Today*, 33 (2008) 42-48.
- [22] Ahmed Yassine Ali Omar, thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Reims Champagne Ardenne, Elaboration et modélisation de la cinétique d'électropolymérisation de polymères conducteurs sous champ magnétique, le 12 décembre 2016.

الفصل الثالث :

الطبقات الرقيقة

1.III. مقدمة

أدى التطور السريع في علم المواد إلى ميلاد عائلات جديدة من المواد اتسعت وتباينت لتحقق ثورات صناعية كبرى كتكنولوجيا النانو الذي يلقب به قرننا هذا. لتعطي مواد مختلفة في خواصها عن أشباهها من المواد التقليدية. و من بينها الطبقات الرقيقة^[1].

على الرغم من أن تقنية الطبقات الرقيقة معروفة منذ زمن بعيد إلا أنها لم تدخل حيز التطبيق العلمي إلا منذ أربعة عقود مضت حيث شهد هذا المجال العديد من التطورات نظرا لأهميتها من حيث الوفرة والتنوع والتركيبية البنيوية، حيث أدت هذه البحوث إلى غزو الشرائح العديد من المجالات التكنولوجية لتلبية الحاجيات الصناعية^[2]. إن التطور السريع في مجال الحاسوب أدى إلى الحاجة إلى مواد ذات سعة تخزين عالية مما زاد الاهتمام بدراسة الخواص المغناطيسية للأغشية الرقيقة حيث أن العلماء اهتموا بهذه التقنية لإيجاد مواد عالية القدرة التخزينية لتلبي حاجة السوق العالمي^[3].

ونحن سنهتم في هذا الفصل بتقديم مفهوم للطبقات الرقيقة بصفة عامة و مبدأ ترسيبها وآليات نمو الطبقات ومختلف تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة.

2.III. ملحة تاريخية

شهد العالم منذ النصف الثاني من القرن السابع العديد من البحوث المهمة على خصائص المواد وهي على شكل أغشية رقيقة، وتطورت الدراسات العملية في بداية القرن التاسع. ففي عام 1852 توصل العالمان (Bunsen and Grove) إلى تحضير أغشية معدنية رقيقة بطريقة التفاعل الكيميائي وتقنية الرش بالتفريغ التوهجي، في حين تمكن العالم (Faraday) من حصوله على غشاء رقيق باستخدام تقنية التبخير الحراري سنة 1857^[4].

أما في سنة 1876، قام العالم (Adams) بتحضير أغشية رقيقة من السيلينيوم المرسب على البلاتين، ثم أتبعه العالم (kentt) عام 1887 باستخدام طريقة التبخير تحت الفراغ لتبخير المعادن، وأتم بعد ذلك كل من (Jamin)، (Qunik) و (Fizeau) دراسة الأغشية الرقيقة، ودرس العالم (Drude) الجانب النظري لهذا الموضوع^[5].

3.III. مفهوم الطبقات الرقيقة

يطلق مصطلح الطبقة الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة من ذرات المادة أو عدة مواد. يتراوح سمك هذه الطبقة من بضعة نانومترات إلى عدة ميكرومترات أي أنها هشة، لذا يتم ترسيبها على مادة صلبة (الركيزة) مثل الزجاج أو السيلكون أو بعض الأملاح بحسب طبيعة الدراسة^[6]، وذلك من أجل إضافة خصائص فيزيائية فريدة لم تكن موجودة على الركيزة من قبل مثل المتانة وتقليل الاحتكاك^[7]. ومن حيث المبدأ فالطبقة الرقيقة لمادة معينة هي ترتيب لعناصر هذه المادة في بعدين (مستوي) ويكون البعد الثالث صغيرا جدا وهو السمك^[2].

إن السمة المميزة بين المادة في الحالة صلبة (ثلاث أبعاد) و حالة الطبقات الرقيقة يرتبط بحقيقة أن المادة الحالة الصلبة تهمل فيها تأثير السطوح على الخصائص الفيزيائية والكيميائية أما في حالة الطبقات الرقيقة يكون لتأثير السطوح أثر كبير^[8].

السمة الثانية للطبقات الرقيقة هي أنها دائما ما تكون متصلة بالركيزة أيا كانت التقنية المستخدمة لترسيبها، لذلك يجب الأخذ بعين الاعتبار أن الركيزة تؤثر بشدة على الخصائص الهيكلية للطبقة، فإن طبقة رقيقة من نفس المادة و بنفس السمك قد يكون لها خصائص فيزيائية مختلفة بشكل كبير و ذلك اعتمادا على ما إذا كانت مترسبة على ركيزة عازلة غير متبلورة أو أحادية البلور...^[9].

III.4.4. أنواع الأغشية الرقيقة

III.4.4.1. أغشية المعادن و السبائك: تستخدم هذه الأغشية كمقاومات كهربائية و الصفة المميزة للأغشية المصنعة من المعادن الانتقالية و سبائكها أنها تمتاز بمقاومة عالية بسبب تداخل حزم الطاقة المملوءة جزئيا مع حزم الطاقة الفارغة جزئيا و كذا بسبب محدودية سمكها.

III.4.4.2. أغشية مزيج المعادن والعوازل: منذ سنوات عدة تمت دراسة تعتمد على مبدأ التركيز الحرج للمادة الناقلة فإذا كان تركيز المادة الناقلة أقل من القيمة الحرجة يحصل التوصيل الكهربائي بين جسيمات محددة والذي يتطلب إثارة حرارية للتغلب على القوة الكهربائية المستقرة. و مثل هذه الحرارة تجعل معامل المقاومة سالبا وهي الصفة المكتسبة لمزيج المعادن والعوازل.

III.4.4.3. الأغشية غير المتبلورة: يستخدم هذا النوع في صناعة الأفلام الجافة والمفاتيح الكهربائية وكاشف الأشعة تحت الحمراء وتكمن أهميتها أنه يمكن الاستفادة منها في تطبيقات صناعية واسعة.

III.4.4.4. الأغشية الناقلة الكهربائية: يستخدم هذا النوع من في أجهزة قياس شدة الضوء و كل ما يتعلق بذلك مثل التصوير الفوتوغرافي الضوئي و الاستنساخ الضوئي^[2].

III.5. مراحل تشكل و نمو الطبقات الرقيقة : تخضع نمو الطبقة الرقيقة على عدة مراحل

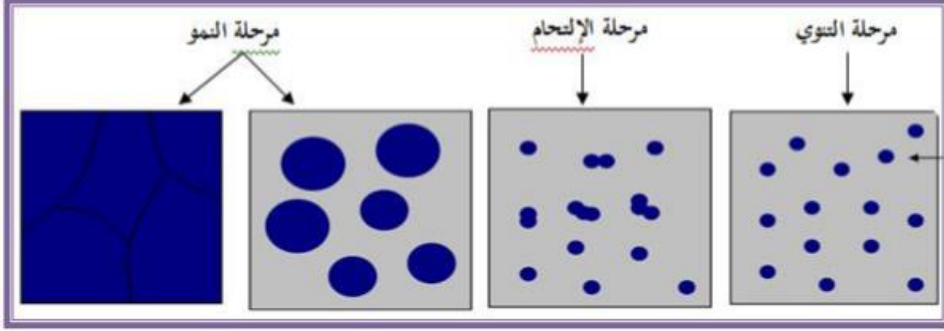
- تحضير المواد المرسبة المناسبة على شكل أيونات، جزيئات، ذرات..... كمحلول.
- نقل هذه المواد المرسبة إلى الركيزة.
- و أخيرا يتم تكثيف هذه المواد على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات صلبة و يحدث في هذه الخطوة الأخيرة المراحل الثلاثة الآتية: التوضع، الالتحام، النمو^[5].

III.5.1. مرحلة التنوية (مرحلة توضع الذرات): في هذه المرحلة تظهر تغيرات في حالة المادة، و تمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة تحول هذه المواد إلى رذاذ وترش على سطح الركيزة، هذه الأنواع ليست في حالة توازن ديناميكي مع الركيزة فهي تتحرك على كامل سطحها بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة والتي تشكل ما يعرف باسم الأنوية المنشأة تكون غير مستقرة وتميل إلى الامتصاص. و في ظل ظروف ترسيب معينة، فإنها تتصادم مع الأنواع الأخرى و تبدأ في النمو و بعد الوصول إلى النقطة الحرجة تصبح هذه التجمعات مستقرة ترمو ديناميكيا^[10].

III.5.2. مرحلة الالتحام: تنمو النوى في الحجم و العدد أيضا حتى تصل إلى الحد الأقصى لكثافة النواة و تكون إما موازية أو عمودية على الركيزة، ثم تتكثف و تتقارب من بعضها تدريجيا لتغطي سطح الركيزة مشكلة جزرا^[10].

الفصل الثالث : الطبقات الرقيقة

III.3.5. مرحلة النمو: تعتبر هذه الخطوة تكمة لعملية الالتحام، حيث يزيد نمو الجزر ويزيد اقترابها من بعضها البعض عن طريق زيادة درجة حرارة الركيزة تاركة فجوات و ثقوب على الركيزة. تتغير بنية الطبقة في هذه المرحلة من جزر غير متصلة إلى شبكة مسامية بحيث يتم تشكيل طبقة مستمرة وذلك عن طريق ملئ الفجوات^[6].



الشكل III.1: مراحل تشكل ونمو الطبقة الرقيقة^[6].

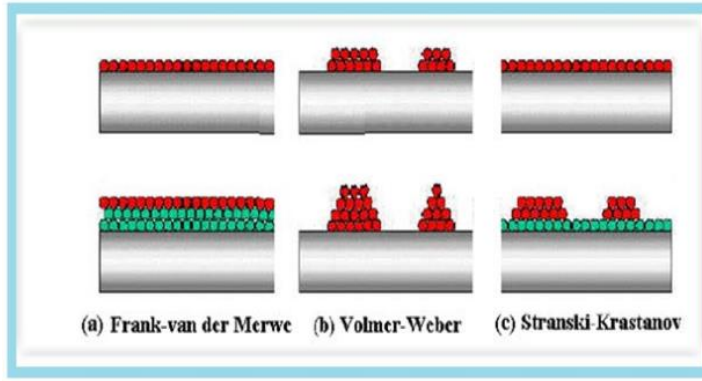
للحصول على الخصائص المثلى للطبقات الرقيقة يفرض إضفاء بنية محكمة على الطبقات ويجب الأخذ بعين الاعتبار لتحقيق هذا النمو جودة الركيزة، درجة حرارة الترسيب، الاتفاق الشبكي بين الطبقة و الركيزة، تقنية الترسيب، التركيبة الكيميائية و سرعة الترسيب^[11].

III.6.0. تصنيف أنماط النمو: يعتمد تصنيف نمو الطبقات الرقيقة على القيم النسبية لطاقت التفاعل بين ذرات الركيزة و ذرات الطبقة المراد ترسيبها، ونجد ثلاث أنماط للنمو:

III.6.1. النمو الطبقي (mode Franck-Van der Merwe): يحدث هذا النمط من النمو عندما يكون التفاعل بين المادة و الركيزة قويا جدا (ثنائي الأبعاد أو طبقة بعد طبقة)، مما يؤدي إلى تكثيف الأنواع ثم تكوين طبقة أحادية^[12].

III.6.2. النمو على شكل جزر (mode Volmer-Weber): في وضع النمو هذا (ثلاثي الأبعاد أو متعدد الطبقات)، تنمو مجموعات صغيرة مباشرة على سطح الركيزة و تنمو على شكل جزر عليها. يحدث هذا النمو عندما يكون لدى الذرات أو الجزيئات التي تصل إلى سطح الركيزة ميل للارتباط مع بعضها البعض أكثر من الركيزة^[13].

III.6.3. النمو المختلط (mode Stranski-Krastanov): يعتبر وضع هذا النمو حالة وسطية بين الحالتين السابقتين، حيث يكون النمو في البداية ثنائي الأبعاد ليشكل الطبقة (الطبقات) الأولى و مع انخفاض طاقة التفاعل بين الركيزة و المادة تدريجيا يميل النمو إلى أن يصبح ثلاثي الأبعاد ليكون جزر^[13].



الشكل III.2: آلية تكوين طبقة رقيقة^[12].

III.7. مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة

لتشكيل طبقة رقيقة على سطح صلب (الركيزة) يجب أن تمر جزيئات المادة المكونة للطبقة الرقيقة عبر وسط موصل للتلامس مع الركيزة و يرتبط جزء منها بالسطح من خلال قوى (Van Der Waals) أو تتفاعل معها كيميائياً. يمكن أن تكون الجسيمات إما ذرات أو جزيئات أو أيونات أو أجزاء من الجزيئات المتأينة. ويكون وسط النقل إما صلب أو سائل أو غاز أو فراغ^[14].

III.7.1. وسط النقل صلب: تكون الركيزة في هذه الحالة في تماس مع المادة التي نريد ترسيبها بحيث الجسيمات تنتشر على سطح الركيزة لتشكل طبقة رقيقة. غالباً ما يكون من الصعب الحصول على الأغشية بهذه الطريقة أي عن طريق التماس^[15].

III.7.2. وسط النقل سائل: هو أسهل في الاستخدام من الحالة الأولى^[15].

III.7.3. وسط النقل غاز أو فراغ: الفرق بين الوسط الغازي والفراغ هو متوسط المسار الحر للجزيئات. لا توجد طريقة قياسية واحدة لترسيب الطبقة الرقيقة فهي تعتبر الطريقة الأسهل للترسيب^[15].

III.8. تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة

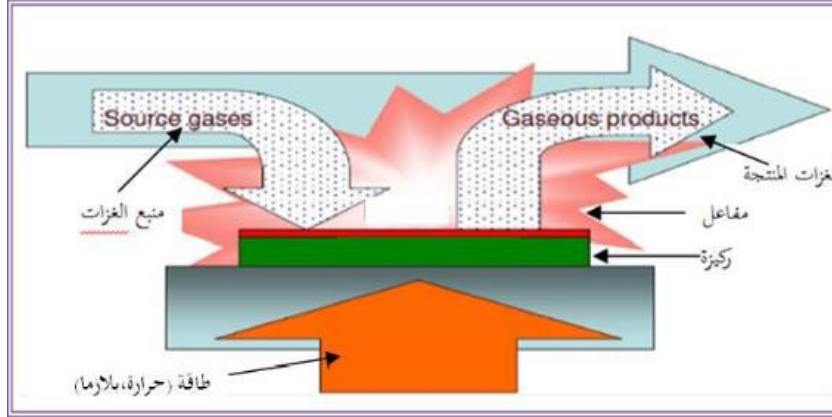
III.8.1. الطرق الكيميائية

III.8.1.1. تقنية سائل - هلام (Sol-Gel)

عرفت منذ أكثر من 150 سنة من طرف العالم ebelman، استخدمت هذه الطريقة بكثرة لميزاتها غير الموجودة في الطرق الأخرى وهناك طريقتين للترسيب إما بالغمس أو عن طريق الطرد المركزي. ففي عملية الترسيب بالغمس تتم بغمس الركيزة في المحلول المراد ترسيبه ثم إزالتها بسرعة ثابتة تحدد سمك الراسب وفي درجة حرارة ثابتة^[16]، أما طريقة الطرد المركزي فهي تقنية سهلة التنفيذ ويتم من خلالها الحصول على طبقات رقيقة جداً ومتجانسة تتم بصب المحلول أو الهلام على ركيزة يتم تدويرها بواسطة آلة دوارة ويتم إخراج السائل الزائد تحت تأثير قوة الطرد المركزي ويكون بعد ذلك سمك الرواسب دلالة على سرعة دوران الركيزة ومدة الترسيب^[17].

III.1.8.2. التوضع الكيميائي للطور البخاري CVD

تعمل هذه الطريقة على تجزير المادة وتفاعل بخارها مع سوائل وغازات وأبخرة أخرى للحصول على أغشية رقيقة صافية خالية من المعادن والعوازل و أشباه النواقل^[8]. يستلزم في هذه الطريقة توليد حرارة من الركيزة من خلال الحث، الاشعاع الحراري، الليزر أو بفعل جول.



الشكل III.3 : رسم يوضح طريقة الترسيب الكيميائي بالتبخير CVD^[6].

❖ الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (LPCVD)

يكون هذا تحت ضغط منخفض، هناك نوعان من التفاعلات :

مفاعل الجدار البارد : هنا تكون الركيزة ساخنة، والتوضع يكون عند الضغط الجوي والتفاعل غير فعال على مستوى الركيزة .

مفاعل الجدار الساخن : هنا التوضع يكون عند ضغط منخفض 9.99 Pa لأن الحالة الحاوية ساخنة كليا، فالتوضع على الركيزة يكون جيد^[18].

❖ الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (PACV)

تعمل هذه الطريقة على تنشيط التفاعل الكيميائي للترسيب في درجات حرارة منخفضة نوعا ما (أقل من 300c°) . والجانب السيئ في هذه الطريقة هو أن البلازما يمكن أن تتفاعل مع الركيزة أي ظهور بعض الشوائب على الطبقة^[2] ولتحسين الجودة لابد من تسخين الركيزة قليلا^[18].

❖ الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة أشعة الليزر (LCVD)

تستخدم أشعة الليزر إما لتسخين الركيزة ليزداد التفاعل مع السطح أو لتفعيل المواد الغازية .

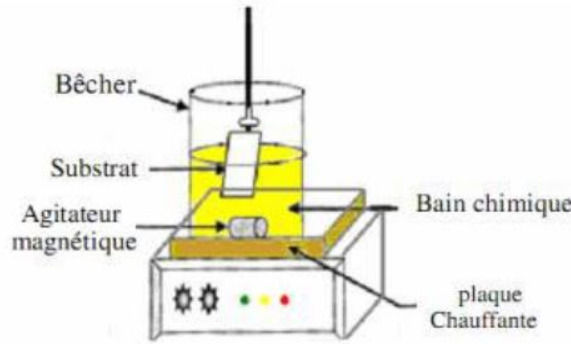
هذه الطريقة لها العديد من المميزات حيث أنها تعطي تركيب متجانس وذو التصاق جيد، وتكون طبقات جد رقيقة ومتماسكة، تعتبر طريقة سهلة وسريعة الترسيب.

الفصل الثالث : الطبقات الرقيقة

ومن السليبات التي تحملها هذه الطريقة هي أنها تتطلب درجة حرارة عالية لإجراء التفاعل، وتكون طبقات ملوثة بواسطة المواد الغازية^[6].

III.3.1.8. طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي

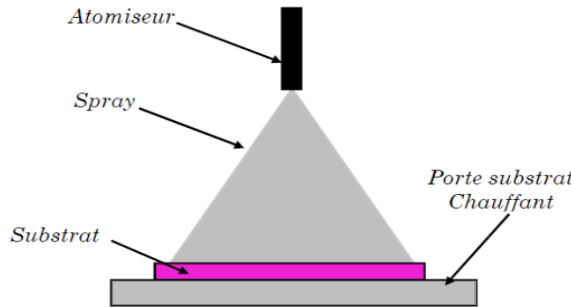
تعد هذه الطريقة من أبسط الطرق من حيث الأجهزة المستعملة ووفرته، حيث أنها ذات تكلفة قليلة وهذا ما جعلها اقتصادية من ناحية الأدوات والمواد المستعملة لتحضير هذه الأغشية^[14]، تعتمد هذه الطريقة على ترسيب الأغشية على الركيزة المغمورة في محلول التفاعل المخفف والذي يحتوي على شوارد معدنية ومصدر شالكوجيني، فهذه الطريقة تهتم بالحد من تمييه الشوارد وذلك باستخدام عامل التعقيد فيحدث تحرر بطيء لشوارد الشالكوجين في المحلول الذي تكون فيه الشوارد المعدنية الحرة والمعقدة بتركيز ضعيف، عندما يكون ثابت الذوبان للمركب المنتج أقل من الجداء الأيوني للشوارد وهنا تتشكل الأغشية الرقيقة^[8].



الشكل III.4: يمثل رسم تخطيطي يوضح طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي^[19].

III.4.1.8. طريقة الرش الكيميائي الحراري

تعتبر طريقة الرش الكيميائي الحراري من أكثر الطرق شيوعاً لتحضير الأغشية الرقيقة والتي شهدت تطوراً خلال الستينات وهذا راجع إلى الاحتياج الكبير للتقنيات ذات تكلفة أقل، وتمثل هذه الطريقة في رش المحلول المكون من المادة المراد الحصول على الغشاء منها فتكون على شكل قطرات جد صغيرة (بضع قطرات الميكرومتر لكل قطرة) عند درجة حرارة معينة وعلى قاعدة ساخنة، حيث أن التفاعل يحدث بين المادة والقاعدة الساخنة ومن هنا يتشكل الغشاء الرقيق^[18]، تعتبر هذه الطريقة سهلة جداً لتشكيل طبقات من أي مادة حيث يمكننا من تحضير رواسب متعددة الطبقات بكل سهولة^[17].



الشكل III.5: رسم تخطيطي لأداة ترسيب الرذاذ للانحلال الحراري^[19].

III.2.8.2. الطرق الفيزيائية (التوضع الفيزيائي للطور البخاري)

III.2.8.1. الرش المهبطي: تستخدم لترسيب مواد مختلفة مثل المعادن المقاومة للانصهار و العوازل و السيراميك. في هذه الطريقة يتم وضع الركيزة في حاوية تحتوي غاز الأرجون عادة عند ضغط منخفض، حيث يحدث تفريغ كهربائي و الذي يؤدي إلى تأين الغاز. ويتم تسريع حركة الأيونات الناتجة بتطبيق فرق جهد لتصطدم بالكاتود المصنوع من المادة المراد ترسيبها. تحت تأثير الأيونات المتسارعة تنفصل الذرات عن الكاتود و ترسب على الركيزة .

في بعض الحالات يتم إضافة غازات أخرى مع الأرجون و الذي يتفاعل كيميائياً مع الذرات المنفصلة لتكوين مواد مرغوبة^[15]. و من بين أهم مميزات هذه الآلية سهولة تنفيذها، الالتصاق الجيد للطبقات. و من عيوبها سرعة بطيئة لتكوين الطبقات مع عدم تجانس في السمك على كامل مساحة السطح و تكلفتها العالية^[16].

III.2.8.2. الانتزاع بالليزر: هذه التقنية تعتمد على إرسال شعاع عالي الكثافة إلى هدف مصنوع من المادة المراد ترسيبها على الركيزة الواقعة على بعد بضع سنتيمترات من مادة الهدف و موازية له. فيمتص هذا الأخير الشعاع جزئياً. تنزع كمية كبيرة من المادة من الهدف على شكل بخار كثيف و مضيء (بلازما) بحيث تعتمد كثافة طاقة البلازما على مادة الهدف و شكلها و خصائص مادة الليزر مثل الطول الموجي و مدة النبض^[1].

أثناء عملية النمو يمكن إدخال غاز محايد أو تفاعلي في الغرفة و الذي يمكن أن يؤثر على نمو الطبقة و سطح الغشاء، كما يمكن تسخين الركيزة أيضاً أثناء النمو لتوفير طاقة إضافية للمواد المترسبة و بالتالي تعزيز تبلور الطبقة الرقيقة^[17].

III.2.8.3. التبخير الحراري تحت الفراغ: تعتمد هذه الطريقة على تبخر أو تسامي المواد المراد ترسيب الطبقة الرقيقة منها عند ضغط منخفض و درجة حرارة عالية، حيث توضع هذه المواد في حوض مفرغ من الهواء و تسخن باستخدام حزمة الكترونات مكثفة عالية الطاقة أو بفعل جول فتتكثف المواد على سطح الركيزة^[8].

III.9. مزايا و عيوب طرق الترسيب: يلخصها الجدول التالي:

الجدول III.1 : يمثل مزايا و عيوب طرق الترسيب الفيزيائية و الكيميائية^[20].

نوع الطريقة	المزايا	العيوب
الطرق الفيزيائية	عدد كبير من المواد التي يتم ترسيبها، بما في ذلك المواد العازلة. كثافة الطبقة عالية. أقل تلوثاً . سهولة التحكم في العملية.	سرعة ترسيب منخفضة. صعوبة المعالجة.
الطرق الكيميائية	عمل الترسيب انتقائي. نوعية جيدة من الطبقات.	كثافة قليلة. تلوث شعاعي.

صعوبة السيطرة على العملية.		
----------------------------	--	--

10.III. معايير اختيار تقنية الترسيب المناسبة

تعتمد الخصائص الكهربائية والضوئية للأغشية الرقيقة بشكل كبير على البنية والتشكل وكذلك طبيعة الشوائب الموجودة، ولذلك فإن الترسيب لمادة معينة بتقنيتين مختلفتين لا يقدم نفس النتائج، لذا يجب الربط بين خصائص الأغشية الرقيقة و تقنيات الترسيب^[5].

11.III. تطبيقات الأغشية الرقيقة: تعد الأغشية الرقيقة تقنية في غاية الأهمية بسبب استعمالها في عدة مجالات خاصة الإلكترونيات الدقيقة حيث شهد هذا المجال تطورا بفضل استخدام طبقات ناقلة أو عازلة رقيقة بشكل متزايد. أما في مجال الكيمياء فن تطبيقاتها الرئيسية طلاءات الأسطح لمقاومة التآكل بترسيب طبقة مقاومة للماء^[21]. كما تستخدم في أجهزة الاستشعار والتي يمكن من خلالها التمييز بين التطبيقات التي تتضمن ركائز معدنية، أو ركائز السيليكون أو ركائز السيراميك^[9]. وكذا تطبيقات العرض، تصنيع الخلايا الشمسية من طبقات متعددة من مواد كهروضوئية (تمتص الطاقة الضوئية وتحولها إلى طاقة كهربائية)، تصنيع أجهزة الكشف التي تعمل بالأشعة تحت الحمراء، الأجهزة الإلكترونية من أشباه الموصلات والاتصالات اللاسلكية والدوائر المتكاملة والمقاومات والترازينستورات والثنائيات الباعثة للضوء وفي شاشات العرض وفي الذاكرات المغناطيسية وأنظمة الصوت و الفيديو والأقراص المدججة والطلاءات البصرية والمكثفات متعددة الطبقات، والعدسات الإلكترونية^[3].

قائمة المراجع

- [1] محمدي عبدالقادر، مذكرة ماستر أكاديمي، دراسة الطبقات الرقيقة ذات الخاصية المغناطيسية، جامعة محمد بوضياف - المسيلة، 2017/06/13.
- [2] نور الدين منصور، مذكرة ماستر، تحضير ودراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) بدلالة عدد الطبقات وقياس سمكها جامعة محمد خيضر بسكرة، 2022/06/26.
- [3] وداد حمود فيحان، البحث مقدم لنيل شهادة بكالوريوس في علوم الفيزياء، الأغشية الرقيقة، جامعة بابل، 2023.
- [4] سميحة عويشات، مذكرة ماستر أكاديمي، دراسة تأثير المذيبات على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك (ZnO) ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2020/09/28.
- [5] مهي حشف، إيمان عيشوش، ماستر أكاديمي، دراسة أكسيد القصدير المطعم بالحديد بطريقة اللف، جامعة الشهيد حمه لخضر، الوادي، 2018/06/09.
- [6] العقون مريم ، ماستر أكاديمي ، دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية جامعة قاصدي مرباح - ورقلة، 2017 .
- [7] Enas y Abdullah, Ali m Abdulameer, Journal of Physics, Design mathematical model for studying properties thin layers, Kufa University, 2020.
- [8] زكري نور الإيمان ، نعموش علي حليلة . تحضير ودراسة فيزيوكيميائية لأغشية كبريتيد الكوبالت المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، جامعة حمه لخضر الوادي، كلية العلوم الدقيقة فيزياء.
- [9] SANA Bakhta, NOUGAL Malika ,Mémoire de Master ETUDE MICROSTRUCTURALE ET OPTIQUE DES COUCHES MINCES DU DISULFURE D'ETAIN (SnS₂) DEPOSEES PAR SPRAY PYROLYSE ULTRASONIQUE, Université Ibn Khaldoun – Tiaret, 26/05/2016.
- [10] Habiba Benamra, Memoire de Magister, L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique, Université Mohamed Kheider-Biskra, 13/06/2013.
- [11] Berrouis Soumia-Bensefira Dalal, MÉMOIRE DE MASTER, Elaboration et caractérisation de couche mince NiO:Co, Université Mohamed Khider de Biskra, samedi 22 juin 2019.

[12] Amel Khediri, Fatma Boualleg, MEMOIRE DE MASTER, Etude de l'influence de la température du substrat sur les propriétés structurales et optiques des couches minces de NiO, Université Larbi Tébessi –Tébessa, 27/05/2018.

[13] Hani Mezenner, Badis Nouicer, Mémoire de Master, Synthèse et caractérisation des couches minces SnO₂ dopées Sb pour des Applications opto-électriques, Université Mohammed Seddik BENYAHIA – Jijel, 21/07/2019.

[14] وردة بن علي، صبرين بوشول، ماستر أكاديمي، تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكادميوم (CdS) المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي (CBD)، جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادين، 2018.

[15] Khaoula Rania, Zatout Amel, Mémoire MASTER ACADEMIQUE, Elaboration des couches minces zns par la méthode spin coating pour application en photocatalyse des polluants organiques, Université kasdi Merbah Ouargla, 2020.

[16] عزوزة أحلام، تحضير ودراسة أفلام رقيقة لأكسيد النحاس النقي (CuO) المطعم بالسترونيوم (Sr)، مذكرة ماستر، جامعة جيجل، جويلية، 2022.

[17] Guelilia Khalil Eddine, contribution à l'étude de l'effet du taux de dopage du nickel sur les propriétés physiques du SnO₂ déposé en couches minces par spray pyrolyse ultrasonique, mémoire de master, Université Ibn Khaldoun_Tiaret, 29/05/2016.

[18] لطرش يسرى، سيدي عثمان فاطمة الزهراء. دراسة تأثير سمك الطبقات الرقيقة الكسيد النيكل على بعض الخصائص الفيزيائية. مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر بسكرة، كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة قسم علوم المادة .

[19] HOUAIDJI Naoual, Synthèse et caractérisation des couches minces du SnO₂: (F, Co) destinées à des applications photovoltaïques. thèse de doctorat. UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA . Faculté des Sciences Département de Physique Laboratoire des Semi Conducteurs (LSC).

[20] Adbelhadi Soumia, Yarou Hadjer, Memoire de Master, Etude de l'influence de temps de dépôt sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par bain chimique (CBD), université Mohamed Seddik Ben Yahia Jijel, 2016.

[21] Monsieur Latreche Laid, Master en Physique, Méthodes de détermination des épaisseurs des couches minces, L'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 02 / 07 / 2013.

الجزء العملي

عملية ترسيب طبقات البولي أنيلين

و دراسة خواصها الضوئية

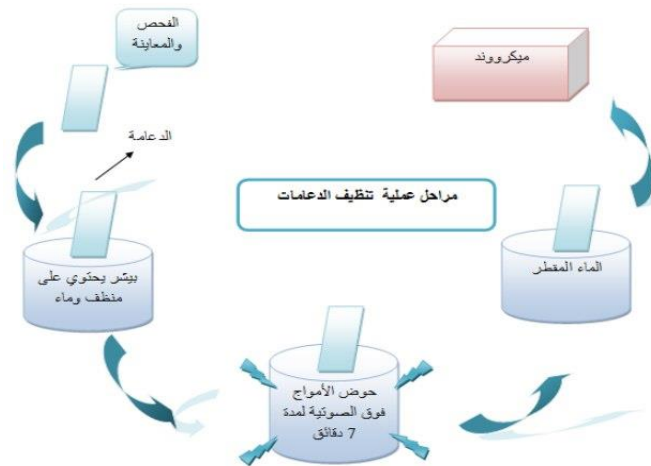
1.IV.1. مقدمة

إن خصائص الطبقات الرقيقة تعتمد بشكل كبير على المواد التي تدخل في تحضيرها و على التقنية المستخدمة في ترسيبها. وعلى هذا الأساس سوف نتطرق في هذا الفصل إلى خطوات تحضير طبقات رقيقة للبولي أنيلين اعتمادا على الطريقة من أكثر الطرق الكيميائية سهولة وأقلها تكلفة، والتي تتمثل في طريقة الترسيب بواسطة الغمس، و كذا معرفة أهم العوامل المؤثرة في تحضيرها، فضلا عن طريقة قياس سمك هذه الطبقات إضافة إلى عرض نتائج المعاينة و تحليل الخصائص التركيبية و الضوئية لهاته الطبقات، ومن اهم التقنيات المستخدمة في هذا العمل التطبيقي نجد المطيافية للأشعة فوق البنفسجية و المرئية و مطيافية الأشعة تحت الحمراء و المجهر الضوئي.

2.IV.2. عملية تنظيف الدعامات

من الجدير بالذكر ضرورة الانتباه عند تحضير طبقات رقيقة على ركائز زجاجية إلى أهمية تنظيف الركائز و العمل ضمن في وسط معقم ، حيث استخدمنا 27دعامة زجاجية ذات مساحة (2.4×2.4cm)، و تم اختيارها بسب وفرتها وتكلفتها المنخفضة وكذلك لأنها تحافظ على اغلب الخصائص الضوئية لكونها ذات شفافية عالية في المجال المرئي و مستقرة كيميائيا. لا بد من تنظيفها للتخلص من الشوائب و المواد العالقة على سطحها، لأن هذه المواد تؤثر على جودة المادة المترسبة و قد تؤدي إلى نتائج غير مرغوب فيها، و تتمثل مراحل التنظيف فيما يلي:

- ❖ فحص الدعامات للتأكد من عدم وجود خدوش.
- ❖ نضع الدعامات في بيشر (به ماء مقطر و منظف) في جهاز الأمواج فوق الصوتية لمدة خمس دقائق.
- ❖ نغسل الدعامات بالماء المقطر جيدا لإزالة أثر المنظف المستعمل.
- ❖ نضع الدعامات في الميثانول .
- ❖ نترك الدعامات تجف بشكل عمودي، و لضمان جفاف الدعامات ندخلها في فرن على درجة حرارة °C 70 لمدة 30 دقيقة.
- ❖ و بعد هذا نقوم بوزن كل دعامة ، ثم يتم تغليفها و ترقيمها.



الشكل 1.IV.1: مخطط يوضح مراحل عملية التنظيف للدعامات.

الفصل الرابع: عملية ترسيب طبقات البولي أنيلين ودراسة خواصها الضوئية

3.IV. المحاليل والوسائل المستعملة : لترسيب الطبقات الرقيقة استعملنا المحاليل والوسائل التالية:

1.3.IV. المحاليل المستعملة

لبدأ عملية الترسيب لابد من تحضير مجموعة من المحاليل اللازمة لتحضير البولي أنيلين، ففي عملنا التجريبي استعملنا ثلاثة محاليل مختلفة تتمثل في محلول حمض كلور الماء، محلول ال S_2O_8 ومحلول الأنيلين.

✓ محلول حمض كلور الماء

مزجنا 16 ml من حمض كلور الماء مع الماء المقطر حتى يصل لخط العيار في قارورة زجاجية سعتها 2 L بواسطة مخلوط كهربائي.

✓ محلول ال S_2O_8

استعملنا ثلاثة تراكيز مختلفة له (0,1،0,01،0,055 mol /l) وباستعمال المخلوط الكهربائي مزجنا كل من المحاليل التالية :

المحلول الأول ذو تركيز $C=0.1 \text{ mol/l}$: مزجنا 5.7 g من S_2O_8 مع 250ml من محلول حمض كلور الماء المحضر سابقا .

المحلول الثاني ذو تركيز $C=0.01 \text{ mol/l}$: حيث مزجنا 0.57 g من S_2O_8 مع 250ml من محلول حمض كلور الماء المحضر سابقا.

المحلول الثالث ذو تركيز $C=0.055 \text{ mol/l}$: مزجنا 2.85 g من S_2O_8 مع 250ml من محلول حمض كلور الماء المحضر سابقا.

✓ محلول الأنيلين

تم تحضير ثلاث محاليل بثلاثة تراكيز مختلفة (0,1،0,01،0,055 mol /l) كما يلي :
لتحضير محلول ذو تركيز $C=0.1 \text{ mol/l}$ مزجنا 4.7 ml من الأنيلين مع حجم من حمض كلور الماء المحضر سابقا حتى يصبح حجم المحلول 250ml .

ولتحضير المحلول الثاني ذو تركيز $C=0.01 \text{ mol/l}$ مزجنا 0.235 ml من الأنيلين مع حجم من حمض كلور الماء المحضر سابقا حتى يصبح حجم المحلول 250ml .

أما المحلول الثالث فكان ذو تركيز $C=0.055 \text{ mol/l}$ مزجنا 2.35 ml من الأنيلين مع حجم من حمض كلور الماء المحضر سابقا حتى يصبح حجم المحلول 250ml .

و بعد تحضير كل محلول نضعه في قارورة زجاجية حاملة عليها اسم المحلول وتركيزه ، كما موضح في الشكل التالي:



الشكل 2.IV : المحاليل المحضرة .

2.3.IV. الوسائل والأجهزة المستعملة

- ❖ حوض الأمواج فوق الصوتية (Bain à Ultrason): يعمل هذا الجهاز على تنظيف المواد بدقة جيدة من خلال غمرها في حمام مائي بواسطة التأثير الميكانيكي للأمواج الصوتية.
- ❖ الفرن الكهربائي Micro-Onde: تعد وظيفة الفرن الكهربائي في المختبر في تسخين العينات من أجل التجفيف والمعالجة وإزالة المذيبات والتعقيم والتلين في بعض الأحيان.
- ❖ حمام مائي: وهو جهاز يوفر مصدرا للحرارة لمختلف المعدات التي تحتاج إلى التسخين فيكون مملوء بالماء الساخن، فالحمام المائي يستخدم للحفاظ على درجة حرارة الماء الثابتة لاحتضان العينات في المختبر فيضبط الجهاز عند درجة الحرارة المطلوبة.
- ❖ ميزان حساس: فهو جهاز حساس يعمل بدقة 0.0001 g يستخدم لتحديد كتلة الأجسام الدقيقة فهو مزود بشاشة ال سي دي لعرض قيمة الوزن.



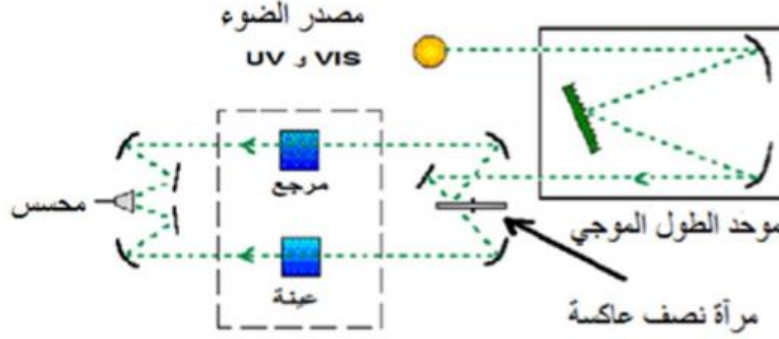
الشكل 3.IV : بعض الأجهزة المستعملة.

❖ جهاز قياس المطيافية UV-Vis

تضم أجهزة مطيافية الأشعة فوق البنفسجية في غالب الأحيان حيز الطيف المرئي، فيكون المدى بين 200-370 nm حيث أنها تحتوي على مصدرين للضوء ديوتريوم أو هيدروجين، ويتكون أيضا من منشور الكوارتز للحصول على شعاع

الفصل الرابع: عملية ترسيب طبقات البولي انيلين و دراسة خواصها الضوئية

موحد اللون، ويحتوي على صندوق ثنوجد فيه خلية العينة والمرجع فيتم قياسهم بالتناوب حيث أن طول العينة المعرض لمسار الإشعاع يكون بين 0.5-10.0 cm. ينقسم الشعاع الضوئي إلى طريقتين متوازيتين فأحدهم يمر بالمرجع والآخر بالعينة، وهذا ما أدى إلى تسميتهم بثنائية الحزمة، فهذا في الأجهزة المتطورة. ويحتوي الجهاز على خلية ضوئي و التي تتمثل في كاشف. [1] والشكل التالي يوضح مخطط الجهاز.



الشكل 4.IV: مخطط يوضح مبدأ عمل مطيافية UV-Vis [2].

❖ جهاز قياس مطيافية الأشعة تحت الحمراء

الأشعة تحت الحمراء هي المنطقة التي تقع بين الأشعة الحمراء في الأشعة المرئية، وطيف الموجات القصيرة (الميكروويف) في الطيف الكهرومغناطيسي، وبذلك تكون طاقة الأشعة تحت الحمراء أقل من طاقة الأشعة الحمراء كما يكون ترددها أقل من الأشعة الحمراء، ولكن طاقتها وترددها أعلى من أشعة الميكروويف. يؤدي امتصاص الأشعة تحت الحمراء إلى حركة اهتزازية للذرات المكونة للجزيء وينشأ عنها تغير دوري في طول الرابطة والزوايا بين هذه الروابط. وترتبط الطاقة الممتصة لهذه الاهتزازات بنوع الذرات وطبيعة الزوايا الكيميائية المتضمنة في الحركة الاهتزازية وعليه فإنه يمكن معرفة طاقة الامتصاص ثم معرفة نوع الذرات والروابط الموجودة في الجزيء. [3]



الشكل 5.IV: جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء. [3]

❖ المجهر الضوئي

يعتبر المجهر من أهم الأدوات المستخدمة في العلوم الحديثة، فهو يستخدم في الكشف ودراسة الأجسام الصغيرة التي لا ترى بالعين المجردة، يستخدم الضوء المرئي ونظام العدسات لتكبير الصور من عينات صغيرة، توجد أنواع مختلفة من المجاهر، والمجهر الضوئي المركب هو الأكثر استعمالاً، إذ به نرى الأجسام 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، السبب في تسميتها بالمجاهر المركبة هو احتوائها على عدستين تكبير، إحداها موجودة في العدسة العينية والأخرى في العدسة الشيئية [4].



الشكل 6.IV: جهاز المجهر الضوئي المركب. [3]

4.IV. عملية ترسيب الطبقات الرقيقة

بعد تنظيف الدعامات و تحضير المحاليل نبدأ في عملية الترسيب، حيث تم استخدام برنامج Minitab لاستخراج عدد التجارب اللازمة وتحديد قيمة العوامل حسب طريقة تصميم التجارب المستخدمة (Box-Behnken)، حيث تم مزج 20 ml من محلول الأنيلين مع 2 ml من محلول الـ $S_2O_8^{2-}$ عند مختلف التراكيز و مختلف درجات الحرارة ($-25^{\circ}C$ - 55) وعند فترات زمنية معينة (10-60 min)، وبعد هذا تم تجفيف الدعامات في درجة حرارة المخبر ثم وزنها، ومنها يتم استخراج الكتل المترسبة Δm . فمثلاً في التجربة الأولى تمزج 20 ml من الأنيلين مع 20 ml من الـ $S_2O_8^{2-}$ في بيشر، ثم نضع الدعامات بشكل عمودي وفي نفس الوقت يوضع البشير في حمام مائي عند درجة حرارة $25^{\circ}C$ نتركهم ل 10 دقائق وبعدها نخرج الدعامات لتجفف تماماً ثم نقوم بوزن الكتل مجدداً.



الفصل الرابع: عملية ترسيب طبقات البولي أنيلين و دراسة خواصها الضوئية

الشكل 7.IV: يوضح طريقة ترسيب لعينتين على الحمام المائي .

وبعد حساب قيمة الكتلة المتشكلة، يحسب سمك الطبقة المتشكلة من خلال قانون الكثافة الموضح كما يلي :

$$d = \frac{\rho_{\text{بولي أنيلين}}}{\rho_{\text{الماء}}}$$

$$\rho = \frac{M}{V}$$

d: الكثافة.

ρ : الكتلة الحجمية.

M: الكتلة المولية للبولي أنيلين.

V: حجم المحلول.

وهذا الجدول يوضح قيم العوامل المستخدمة لكل تجربة و الملاحظات المرئية على الطبقات المتحصل عليها.

الجدول 1.IV: قيم العوامل للتجارب المحضرة و الملاحظات المرئية بعد عملية الترسيب.

العينة	T(°C)	t (min)	[An]	[S ₂ O ₈]	اللون الملاحظ
1	25	10	0.055	0.055	اخضر زيتي فاتح
2	55	10	0.055	0.055	اخضر زيتي فاتح
3	25	60	0.055	0.055	اخضر زيتي داكن قليلا
4	55	60	0.055	0.055	ظهور راسب اخضر وطبقة قشرية
5	40	35	0.01	0.01	لون شفاف
6	40	35	0.1	0.01	/
7	40	35	0.01	0.1	بنفسجي داكن
8	40	35	0.1	0.1	اخضر داكن وطبقة بنفسجية
9	25	35	0.055	0.01	بني مصفر
10	55	35	0.055	0.01	بني
11	25	35	0.055	0.1	كحل خضراء

الفصل الرابع: عملية ترسيب طبقات البولي أنيلين و دراسة خواصها الضوئية

12	55	35	0.055	0.1	ترسب ازرق مخضر
13	40	10	0.01	0.055	وردي فاتح
14	40	60	0.01	0.055	أزرق داكن
15	40	10	0.1	0.055	ازرق داكن
16	40	60	0.1	0.055	أزرق مخضر
17	25	35	0.01	0.055	بنفسجي غامق
18	55	35	0.01	0.055	بنفسجي شفاف
19	25	35	0.1	0.055	ازرق مخضر
20	55	35	0.1	0.055	أمواج حبرية
21	40	10	0.055	0.01	/
22	40	60	0.055	0.01	اخضر زيتي فاتح
23	40	10	0.055	0.1	ازرق
24	40	60	0.055	0.1	ازرق داكن مخضر
25	40	35	0.055	0.055	اخضر داكن مخضر
26	40	35	0.055	0.055	ازرق داكن مخضر
27	40	35	0.055	0.055	ازرق داكن مخضر

تخضع عملية تشكل البولي أنيلين لعدة عوامل منها تركيز الأنيلين وتركيز S_2O_8 و درجة الحرارة و الزمن....الخ، ولدراسة تداخل جميع هذه العوامل قنا باستخدام طريقة تصميم التجارب لدراسة تأثير هذه العوامل بطريقة إحصائية منظمة ومضبوطة.

5.IV. تصميم التجارب

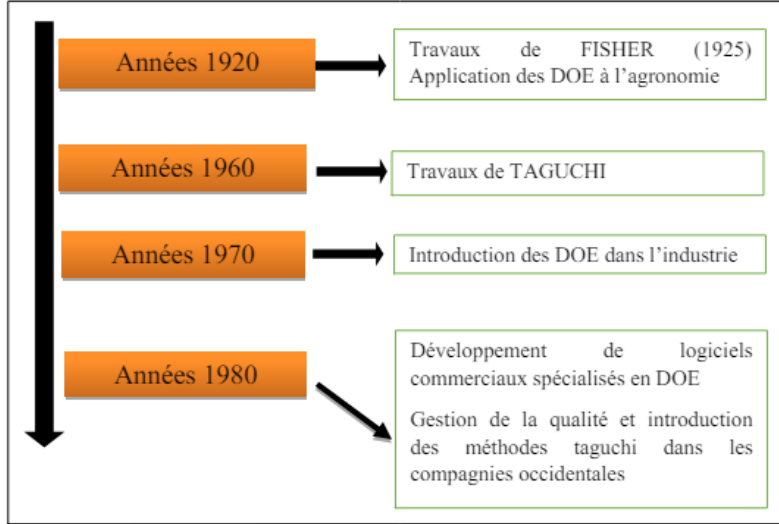
1.5.IV مقدمة

عند تصفح الأوراق البحثية المنشورة في Analytica Chimica Acta عام 2009 فإن القليل منها تحمل قسماً يحتوي طرقاً للتحسين أو التطوير في مردود التفاعلات الكيميائية. القليل من اتباع نهج متعدد المتغيرات فالغالبية منها تم اجراء التحسين بمتغير واحد في كل مرة و كما أظهرت التجارب أن التحسين الذي يتم إجراؤه OFAT (متغير واحد في كل مرة) لا يضمن على الإطلاق الوصول إلى المستوى الأمثل الحقيقي للتفاعل. ذلك لأن هذا النهج لن يكون صالحاً إلا إذا كانت المتغيرات المراد تحسينها مستقلة تماماً عن بعضها البعض^[5].

في السنوات الأخيرة، تم تطبيق أدوات القياس الكيميائي بشكل متكرر لتحسين الطرق التحليلية، مع الأخذ في الاعتبار مزاياها مثل تقليل عدد التجارب التي يجب تنفيذها مما يؤدي إلى انخفاض استهلاك الكاشف وتقليل العمل المخبري بشكل كبير. علاوة على ذلك، تسمح هذه الأساليب بتطوير نماذج رياضية تسمح بتقييم مدى الملائمة والأهمية الإحصائية لتأثيرات العوامل التي تم دراستها، وكذلك تقييم تأثيرات التداخل بين العوامل. إذا كانت هناك تأثيرات تداخل كبيرة بين العوامل، فإن الظروف المثالية التي أشارت إليها الدراسات وحيدة المتغير ستكون مختلفة عن النتائج الصحيحة للتحسين متعدد المتغيرات. كلما زادت تأثيرات التداخل، زاد الفرق الذي سيتم العثور عليه باستخدام استراتيجيات التحسين وحيدة المتغير ومتعددة المتغيرات. لذلك قد يفشل الإجراء أحادي المتغير نظراً لأن تأثير متغير واحد يمكن أن يعتمد على مستوى المتغيرات الأخرى المشاركة في التحسين. ولهذا السبب تتضمن مخططات التحسين متعددة المتغيرات تصميمات يتم فيها تغيير مستويات جميع المتغيرات في وقت واحد^[6]. فمن خلال المقارنة بين طريقة (OFAT) و طريقة تصميم التجارب فإن هذه الأخيرة تأخذ بعين الاعتبار التفاعلات بين المتغيرات، و تتطلب عدد أقل من التجارب على عكس الطريقة التقليدية. توفر طريقة تصميم التجارب جودة في النتائج و تعطي معرفة عامة ضمن المجال التجريبي^[5].

2.5.IV نبذة تاريخية

تصميم التجارب ليس اكتشاف حديثاً و يذكرنا التسلسل الزمني أدناه بذلك (الشكل 8.IV)^[7]. كان العلماء الأوائل الذين تناولوا مشكلة تنظيم التجارب هم المهندسون الزراعيون. كان لديهم في الواقع العديد من العوامل للدراسة ولم يكن لديهم إمكانية مضاعفة عدد التجارب. وبالإضافة إلى ذلك، شكلت مدة التجارب عائقاً إضافياً قوياً. كان فيشر هو الذي اقترح لأول مرة في عام 1925 طريقة يتم من خلالها دراسة عدة عوامل في نفس الوقت. تم تبني هذه الطريقة ثم تطويرها من قبل الإحصائيين وعلماء الرياضيات الذين حددوا جداول التجارب مما جعل من الممكن تقليل عدد التجارب التي سيتم إجراؤها بشكل كبير دون تقليل أهمية نتائج الاختبار. ثم أصبحت الشركات الكبيرة مهتمة بهذه المنهجية كجزء من منهج الجودة بعد عمل الدكتور تاجوشي^[8]. كما سمحت الأساليب الإحصائية في اليابان التي تم تطويرها بين القرنين الثامن عشر و العشرين أن تلعب دوراً هاماً في دراسة العمليات و تحسينها. يمكن الآن تحسين العمليات دون معرفة جميع القوانين الفيزيائية و الكيميائية للظاهرة المدروسة. أدركنا في السنوات الأخيرة أن جودة المنتج (مفهوم أساسي عالم الصناعة والعالم بشكل عام) يعتمد بشكل أساسي على المعرفة الكاملة بتصميم العملية بدلاً من المنتج النهائي نفسه. يمثل تصميم التجارب الأداة المناسبة التي ستسمح لنا بالرد على جميع الأسئلة المتعلقة بالعملية^[7].



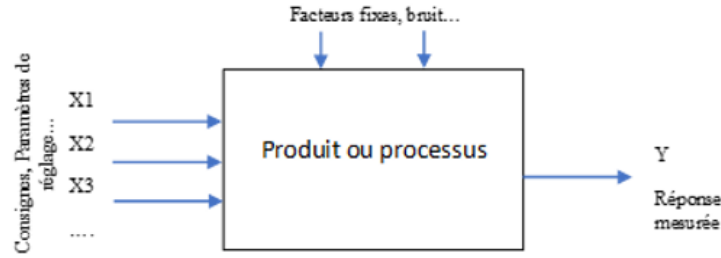
الشكل 8.IV: نبذة تاريخية عن تصميم التجارب [7].

3.5.IV. تعاريف

يسمح تصميم التجارب بتحسين تنظيم الدراسات التجريبية التي سيتم تنفيذها من أجل قياس تأثير عوامل المدخلات المأخوذة بعين الاعتبار على مخرجات النظام قيد الدراسة. حيث تعمل على تغيير مستوى أو أكثر من عوامل المدخلة في وقت واحد وبطريقة مدروسة للحصول على الحد الأقصى من الأبحاث باستخدام أقل عدد من التجارب مع الحفاظ على أفضل جودة ودقة ممكنة في الإجابات ويتم تطبيق تصميم التجارب عند البحث عن العلاقة بين الاستجابة (Y) و العوامل (X_i) [9]. والتي تكون من الشكل:

$$Y = F(X_i)$$

و يمثل الشكل الرسم التخطيطي لهذه العملية [10]:

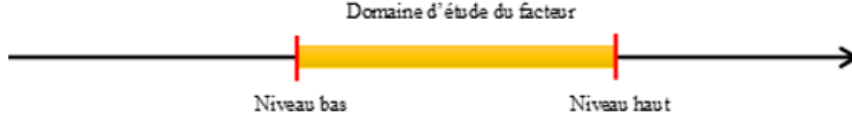


الشكل 9.IV: رسم تخطيطي للعملية .

- ❖ العامل: الكمية المادية القابلة للقياس الكمي، تكون مستمرة أو منفصلة، مسجلة أو مقاسة عند مدخل النظام و التي من المتوقع أن يكون لها تأثير على مخرج النظام [10].
- ❖ الاستجابة: كمية فيزيائية قابلة للقياس، تكون مستمرة أو منفصلة، تقاس عند مخرجات النظام التي تشكل تأثير العوامل على هدف النظام [10].

الفصل الرابع: عملية ترسيب طبقات البولي انيلين و دراسة خواصها الضوئية

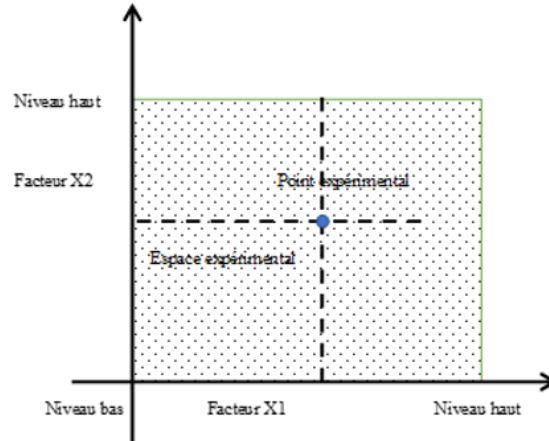
❖ مجال دراسة العوامل: مجموعة القيم التي يمكن أن يأخذها العامل بين أدنى حد يسمى المستوى المنخفض و حد أعلى يسمى المستوى العالي^[10]، وهي عوامل كمية. يتم تحويل العوامل السابقة إلى عوامل مشفرة X_1 و X_2



التي تتراوح بين (-1) و (+1).

الشكل 10.IV: مجال دراسة العامل^[10].

❖ الفضاء التجريبي: المساحة التي يتم فيها تمثيل كل عامل بواسطة محور، ثم تحدد مستويات العوامل نقطة تجريبية^[10].



الشكل 11.IV: الفضاء التجريبي.

❖ الاحداثيات المتغيرة

تدعو الدراسة إلى تغيير العوامل من أجل تبسيط حل المشكلة حيث يتم إجراء تعديلين رئيسين وهما تغيير وحدة القياس و إبدال أصل القياس. وينتج عن ذلك استبدال المستوى المنخفض بالإحداثية (-1) و المستوى العالي بالإحداثية (+1). يتم جمع المتغيرات الأصلية A و المتغيرات المرجعة X في العلاقة التالية:

$$X = \frac{A - A_{(-1)}}{A_{(+1)} - A_{(-1)}} \dots$$

حيث: A قيمة العامل عند المستوى المحدد.

ميزة الاحداثيات المرجعة هي القدرة على تقديم تصميم التجارب بنفس الطريقة مهما كانت مجالات الدراسة المختارة و أحجام العوامل و وحداتها^[10].

❖ مصفوفة التجربة: عبارة عن جدول ثنائي الأبعاد يكون رقم التجربة عموده الأول يليه عمود لكل عامل ثم عمود الاستجابة و الخطوط تمثل المحاكات.

الفصل الرابع: عملية ترسيب طبقات البولي انيلين و دراسة خواصها الضوئية

إجمالي عدد التجارب التي تملئها تصميم التجربة هو:

عدد التجارب N^P حيث N هو عدد مستويات العامل، و P هو عدد العوامل ^[10].

و بالتالي فإن التصميم ذو المستويين ثلاثي العوامل يتكون من $2^3=8$ من التجارب (انظر الجدول 2.IV).

والتصميم ذو ثلاث مستويات ثلاثي العوامل يتكون من $3^3=27$ من التجارب.

الجدول 2.IV: مثال عن تصميم تجربة من مستويين ذو ثلاث عوامل 2^k .

الاستجابة	العامل 3	العامل 2	العامل 1	عدد التجارب
Y ₁	-1	-1	-1	1
Y ₂	-1	-1	+1	2
Y ₃	-1	+1	-1	3
Y ₄	-1	+1	+1	4
Y ₅	+1	-1	-1	5
Y ₆	+1	-1	+1	6
Y ₇	+1	+1	-1	7
Y ₈	+1	+1	+1	8

4.5.IV. الفائدة من تصميم التجارب ^[9]

- ✚ إمكانية الدراسة في وجود عدد كبير من العوامل.
- ✚ الكشف عن التفاعلات المحتملة.
- ✚ تحديد النتائج بدقة جيدة.
- ✚ التحديد السريع للعوامل المؤثرة مع الحد الأدنى من التجارب.
- ✚ تحسين تنظيم التجارب للحصول على أقصى قدر من المعلومات مع الحد الأدنى من التجارب.
- ✚ قلة التكلفة للحصول على المعلومات اللازمة.

5.5.IV. خطوات بناء تصميم تجربة

لإجراء تصميم التجارب، يجب مراعاة الخطوات التالية

1. تحديد الهدف من التجارب.
2. الكشف عن جميع العوامل التي يمكن أن يكون لها تأثير.

3.التخطيط للتجارب بمجرد اختيار العوامل وتحديد مجالها و افتراض النموذج الذي سيتم تطبيقه.
4.اجراء التجارب.

5. تحليل البيانات المتحصل عليها حيث تعمل هذه الخطوة على تحويل البيانات إلى معلومات.
في كثير من الأحيان لا يؤدي تصميم واحد على حل المشكلة. في هذه الحالة، يتم استخدام المعلومات التي تم الحصول عليها في النقطة 5 لإعادة صياغة المشكلة بإزالة المتغيرات غير المهمة وإعادة تعريف المجال التجريبي و تعديل النموذج المفترض ثم يعود إلى الخطوة 3 [5].

IV.6.5. اختيار تصميم التجارب المناسب [11]

يمكن تصنيف تصاميم التجارب المختلفة إلى فئتين اعتمادا على الهدف المرغوب تحقيقه.
أ. تصميم فحص العوامل : تتيح إمكانية تحديد العوامل التي تؤثر على الاستجابة المرصودة. بالنسبة لهذا النوع من التصاميم، يمكن دراسة عدد كبير من العوامل من خلال اختبارات قليلة. النماذج الرياضية هي كثير الحدود من الرتبة 1 والتي يمكن أن تأخذ في الاعتبار تفاعلات عاملين.
نموذج بدون تفاعل:

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^N a_i x_i + e$$

نموذج مع التفاعلات:

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^N a_i x_i + \sum_{i=1, j>i}^N a_{ij} x_i x_j + e..$$

ب. تصاميم التحسين: يتم استخدامها لإنشاء نموذج رياضي تنبؤي للنظام. الهدف هو أن تكون قادراً على نمذجة سلوك الاستجابة المدروسة بأفضل دقة. يتم استخدامها لمرحلة التحسين. النماذج الرياضية هي بشكل عام متعددات الحدود من الدرجة الثانية مع الأخذ بعين الاعتبار التفاعلات بين كل عاملين:

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^N a_i x_i + \sum_{i=1, j>i}^N a_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^N a_i x_i^2 + e..$$

حيث Y هي الاستجابة.

X_i هي مستوى العامل.

IV.7.5. أنواع تصاميم التجارب: يمكن تصنيف تصاميم التجارب حسب الهدف المراد الوصول إليه إلى ثلاث أنواع.
❖ تصاميم فحص العوامل: وهي مصممة لتحديد العوامل الأكثر تأثيراً على إجابة معينة مع الحد الأدنى من الاختبارات.

التصميم العملي الكامل: تعتمد بساطة و تعقيد تنفيذ هذا التصميم على العوامل المعنية و الفرضيات التي سيتم صياغتها. حيث تم في هذه الطريقة دراسة جميع المجموعات الممكنة من العوامل التي تم اخذها بعين الاعتبار في التجربة، و نشير لهذا التصميم ب X^k مما يعني أن هذه التجربة تتعلق بنظام يشتمل على عوامل k عند مستويات X. يعمل التصميم على قياس تأثير العوامل بتغيير مستويات العوامل في نفس الوقت في كل اختبار وهذا يجعل من الممكن تقليل عدد التجارب التي سيتم إجراؤها مع زيادة عدد العوامل التي سيتم دراستها [12].

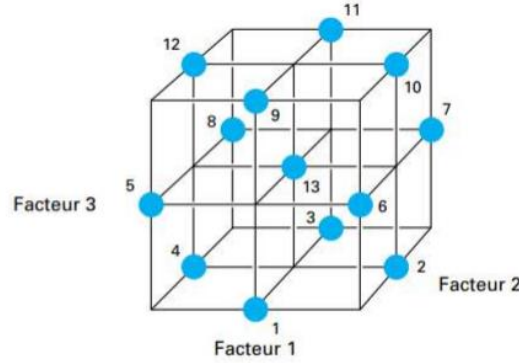
التصميم العامل الكسري: تستخدم هذه التصاميم في المقام الأول لتحديد تلك العوامل ذات التأثير الأكبر على متغير الاستجابة من خلال كمية العوامل المحتملة ذات الصلة في المواقف التي لا يعرف فيها الكثير عن العلاقة بين السبب والنتيجة [13].

تصميم Plackett et Burman: مصفوفات بلاكيت و بيمان ليست سوى مصفوفات Hadamard. حيث قاما العالمان بتبسيط وتنظيم تصميميهما. حيث لا يتم النظر في التداخل بين العوامل الرئيسية وبالتالي يمكننا أن نراها على أنها تصميمات عاملية كسرية [14].

❖ تصاميم التحسين: تهدف إلى إيجاد العلاقة الرياضية التي تربط الاستجابات بالعوامل. وتعد تصاميم العوامل الكسرية والكاملة أيضاً جزءاً من هذه العائلة.

تصميم Box-Behnken: قدم بوكس و بهنكن (1960) نوعاً مختلفاً من التصاميم التجريبية لنماذج الدرجة الثانية التي تسمح بتقدير تفاعلات معينة. جميع العوامل لها ثلاثة مستويات: +1، -1، 0 ونظراً لأن تصميمات Box-Behnken تحتوي على نقاط أقل، فإن تكلفتها أقل من تكلفة التصميمات المركبة المركزية لنفس عدد العوامل. تم بناء التصميم لثلاث عوامل على مكعب لأربعة عوامل.

تصميم Box-Behnken هو نوع من تصميم سطح الاستجابة الذي لا يحتوي على تصميم عاملي كسري أو تصميم عاملي كامل. لذلك فإن تصميم Box-Behnken ثلاثي العوامل يحتوي على 15 اختباراً (12 حافة) و 3 نقاط في الوسط [14]. كما يمثله الشكل:



الشكل 12.IV: تصميم Box-Behnken لثلاث عوامل [14].

❖ تصاميم مختلطة: هدفها هو نفس هدف تصاميم التحسين لكن تكون العوامل غير مستقلة. و من الضروري أن نأخذ في عين الاعتبار في بناء هذا التصميم حقيقة أن مجموعها مساوياً لثابت.

تصميم Taguchi: تم تطوير هذا النهج من قبل مهندس الجودة والإحصائي الياباني G.Taguchi بعد الحرب العالمية الثانية، بهدف جعل الإنتاج أكثر قوة ضد المؤثرات السلبية و تجنب الخسائر في الجودة، و هي سمة رئيسية في النهج الياباني (فلسفة الجودة) [13]. تعمل هذه الطريقة من خلال تحسين كبير على التصاميم العاملة الكاملة و الكسرية على تسليط الضوء على آثار العوامل على الاستجابة حيث تسمح بالحصول على النتائج باستخدام اختبارات تجريبية أقل من الطرق الأخرى، أظهر تاغوشي أنه إذا ما تم اختيار التجارب بشكل مناسب، فليس من الضروري عمل مصفوفات عاملية كاملة [15].

8.5.IV. وظيفة التحسين

تعتبر وظيفة التحسين (DF) تقنية شائعة تم إنشاؤها لاكتشاف الظروف المثالية العالمية. هذا الأخير يميز ويخلق وظيفة لكل استجابة فردية (D). وأخيراً يحدد DF الدالة العالمية (D) التي يجب أن تصل إلى الحد الأقصى بعد اختيار القيمة الشاملة للعوامل المؤثرة مع مراعاة تفاعلاتها. الميزة الرئيسية لهذه الوظيفة هي القدرة على الحصول على استجابات نوعية وكمية من خلال تحويل بسيط وسريع للاستجابات المختلفة للقياس. يجب علينا أولاً تحويل الإجابة (U) إلى دالة معينة للرغبة في الفترة 0-1، حيث تكون قيمة القطع واحدة (1). عندما تكون قيمة الرغبة صفر (0)، لا يتم الحصول على الرغبة، أو يمثل هذا الوضع الحد الأدنى لتطبيق هذه الوظيفة [16]. تتيح وظيفة التحسين (D) تحسين الاستجابة ويتم تعريفها من خلال:

$$D = \begin{cases} 0, & y_i \leq y_{min} \\ \frac{y_i - y_{min}}{y_{max} - y_{min}}, & y_{min} < y_i < y_{max} \\ 1, & y_i \geq y_{max} \end{cases}$$

تتراوح قيم هذه الدالة بين 0 و1. يتم تعيين قيمة 0 عندما تؤدي العوامل إلى استجابة غير مقبولة والقيمة 1 عندما تمثل الاستجابة الحد الأقصى للأداء المطلوب للعوامل قيد الدراسة [17].

9.5.IV. برامج تصميم التجارب

يحتوي برنامج تصميم التجارب على مكتبات للتصميمات الكلاسيكية كما أنها تتيح لك إنشاء تصميمات محددة. يمكننا حساب معاملات الخطط التجريبية بجدول بيانات يحتاج لبرجعة والقليل من الوقت. لذا من الأفضل استخدام البرمجيات التي لا تحسب المعاملات فحسب، بل تقوم بإجراء الحسابات الإحصائية التي تسمح بتقييم جودة النموذج الرياضي، تمت برجعة تصميم التجارب أيضاً لحساب الاستجابات في جميع مجالات الدراسة وإجراء تحليلات التباين ورسم منحنيات الاستجابة وتحديد مواضع الاستجابة. من بين هذه البرامج: JMP، Minitab، Statistica، Statgraphics، Modde، Pirouette، Unscrambler [17].

➤ عرض برنامج Minitab

هو برنامج إحصائي تجاري خاص، تم تطويره بواسطة شركة Minitab لنظام التشغيل Windows فقط. يتم استخدامه على نطاق واسع لتدريس الإحصاء ويوجهه المطورون بشكل خاص إلى الشركات من خلال عرض اهتمامهم لجعله أكثر كفاءة وفقاً لطريقة Six Sigma. تم تطويره سنة 1972 وهو متوفر بـ 8 لغات [7].

6.IV. 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.

الفصل الرابع: عملية ترسيب طبقات البولي انيلين و دراسة خواصها الضوئية

يتألف تصميم بوكس-بهنكن (BBD) من 2^k تجربة (k : تمثل العوامل الأربعة في التجربة ، 2:عدد مستويات كل تجربة)، وهو مفيد جدا 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، تركيز الانيلين C_{An} ، تركيز $S_2O_8^{-2}$)، في تحسين الخصائص الضوئية للطبقات المرسبة .

يوضح الجدول 3 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، تركيز الانيلين C_{An} ، تركيز $S_2O_8^{-2}$ مع التكرارات الثلاثة في النقطة المركزية.

الجدول 3.IV: المستويات المختلفة للعوامل التي تم اختبارها في دراسة خصائص الضوئية للطبقات المرسبة.

العوامل	الوحدة	الرمز	المستوى الأدنى	النقطة المركزية	المستوى الأعلى
تركيز الانيلين	mol/l	CAn	0.01	0.055	0.1
$S_2O_8^{-2}$ تركيز	mol/l	C($S_2O_8^{-2}$)	0.01	0.055	0.1
الزمن	Min	t	10	35	60
درجة الحرارة	°C	T	25	40	55

في هذه الدراسة، تم اختيار السمك L كاستجابة (Y) للحصول على الشروط المثلى للعوامل. تم تحليل البيانات باستخدام البرنامج الإحصائي Minitab18، والذي تم استخدامه لاستنتاج التغييرات الأساسية الفردية والتغييرات الأساسية المتداخلة بين مختلف العوامل المدروسة [18،19]. في هذه الدراسة تم إعطاء العدد الإجمالي للتجارب التي أجريت من خلال هذه المعادلة:

$$N_{exp}^{br} = 2^E + P$$

حيث

E: عدد العوامل المدروسة.

P: عدد نقاط المركز المطبقة لاختيار الحدود التريبية بين المستويات المنخفضة والعالية.

وتستخدم النقاط المركزية لتقدير وضوح وانحناء النموذج المطبق [18،19]. وهكذا تم إجراء 27 تجربة في هذه الدراسة، بما في ذلك مجموعة من مستويات العوامل المدروسة كما هو موضح في الجدول 4.IV. يمكن تطبيق نتائج التصميم المشار إليه من حيث نموذج الانحدار والاستجابة النظرية [18] من خلال المعادلة التالية:

$$(y) = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k a_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (\text{Eq4})$$

حيث

الفصل الرابع: عملية ترسيب طبقات البولي انيلين و دراسة خواصها الضوئية

ξ هو الحد المتبقي.

و a_0 قيمة الاستجابة في متوسط المجال.

و a_i هو المعاملات الخطية.

و a_{ij} ، و a_{ijk} يرمز إلى معاملات التفاعل بين العوامل المختبرة.

و x_i و x_j و x_k هي المتغيرات المستقلة.

تم استخدام برنامج Minitab 18 الإحصائي لنظام ويندوز لإنشاء تصميم التجارب (DoE) وتحليل البيانات التي تم الحصول عليها من التجارب. تم اعتماد اختبار F -value و p -value لتحليل المعاملات. تم استخدام 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 المتغيرات المستقلة على الاستجابات المختارة. تم اختيار أفضل نموذج على أساس أعلى قيم R^2 ، ويجب أن تكون قيم p قيم النموذج أقل من 0.05.

1.6.IV. تصميم نموذج -بهنكن الكامل 2^4

تم إجراء تحسين التصميم التجريبي لنموذج بوكس-بهنكن الكامل في شكل مصفوفة من 27 تجربة لمستويات مختلفة من العوامل المدروسة وقيمة السمك النظرية والمتحصل عليها من التجارب المخبرية، كما هو موضح في الجدول (4.IV). وتظهر النتائج التي تم الحصول عليها بوضوح أن قيمة السمك تراوحت بين (1.62 و 12.16) (10^{-5} cm) ويمكن اعتبار هذه المساحة التجريبية الكبيرة ميزة لدراستنا حيث يمكن أن تحتوي على الظروف المثلى المطلوبة. وباستخدام هذه النتائج، يمكننا تقدير التأثيرات الفردية الرئيسية والتأثيرات التفاعلية بين العوامل التي تم اختبارها.

الجدول 4.IV: مصفوفة تصميم BBD وقيم الكفاءة الملحوظة والمتوقعة.

Exps	T(°C)	T(min)	An(mol /l)	$S_2O_8^{-2}$ (mol/l)	L Exp(10^{-5} cm)	L theo
1	25	10	0.055	0.055	7.4300	7.1313
2	55	10	0.055	0.055	7.3700	7.0677
3	25	60	0.055	0.055	6.7200	7.0332
L ₄	55	60	0.055	0.055	10.6600	10.9696
L ₅	40	35	0.01	0.01	10.1500	10.1482
L ₆	40	35	0.1	0.01	9.6600	9.6830
L ₇	40	35	0.01	0.1	1.6200	1.6079
L ₈	40	35	0.1	0.1	7.6200	7.6327
L ₉	25	35	0.055	0.01	9.8916	9.8806
L ₁₀	55	35	0.055	0.01	10.9500	10.9412
L ₁₁	25	35	0.055	0.1	3.7300	3.7095

الفصل الرابع: عملية ترسيب طبقات البولي انيلين و دراسة خواصها الضوئية

L ₁₂	55	35	0.055	0.1	6.5400	6.5217
L ₁₃	40	10	0.01	0.055	5.6700	5.4395
L ₁₄	40	60	0.01	0.055	6.6400	6.8909
L ₁₅	40	10	0.1	0.055	8.0490	7.7689
L ₁₆	40	60	0.1	0.055	9.9200	10.1212
L ₁₇	25	35	0.01	0.055	7.4700	7.4661
L ₁₈	55	35	0.01	0.055	6.9400	6.9375
L ₁₉	25	35	0.1	0.055	7.7600	7.7809
L ₂₀	55	35	0.1	0.055	12.1600	12.1823
L ₂₁	40	10	0.055	0.01	7.2200	7.7659
L ₂₂	40	60	0.055	0.01	11.5300	10.9827
L ₂₃	40	10	0.055	0.1	3.2200	3.7856
L ₂₄	40	60	0.055	0.1	4.9000	4.3725
L ₂₅	40	35	0.055	0.055	9.7800	9.4567
L ₂₆	40	35	0.055	0.055	9.2500	9.4567
L ₂₇	40	35	0.055	0.055	9.3400	9.4567

2.6.IV. تحديد التأثيرات والمعاملات الهامة للنموذج

تم استخدام تحليل التباين (ANOVA) لتحديد التأثير الهام للتغيرات الأساسية الفردية والمتداخلة على تحسين الخصائص الضوئية. تم تلخيص النتائج التي تم إجراؤها من النماذج التريبيعية المحسوبة للاستجابة في الجدول (5.IV) ويقدم الجدول الفرق في التباين الموضح بالنموذج الرياضي للهرسب الناتج. وجد أن الانحدار ذو دلالة إحصائية عند قيمة F البالغة 73.83 و قيمة الاحتمال $P=0.000$ (أقل من 0.05). من خلال القراءة التحليلية للجدول (5.IV) المتعلق بتحليل التباين (ANOVA) الذي تم الحصول عليه باستخدام ATO. يتم تحديد أهمية البيانات المكتسبة بتحديد قيم p ، والتي يجب أن تكون أقل من 0.05 عند مستوى الثقة 95% لتكون ذات دلالة إحصائية. يمكن استخدام المعادلة الرياضية غير المشفرة التي تربط الاستجابة (L) بالعوامل المؤثرة (t, T, C_{S2O8-2}, C_{An}). تم تحليل قيم الاستجابة لتحسين العوامل. تعبر المعادلة التالية عن نموذج متعدد الحدود الناتج.

معادلة الانحدار بالوحدات غير المشفرة

$$L = 10,96 - 0,0992 T^{\circ} + 0,0893 t - 56,3 An - 26,5 S2O8 - 0,000821 T^{\circ} * T^{\circ} - 0,001954 t * t - 335,9 An * An - 745,0 S_2O_8 * S2O8 + 0,002667 T^{\circ} * t + 1,826 T^{\circ} * An + 0,649 T^{\circ} * S2O8 + 0,200 t * An - 0,584 t * S2O8 + 801 An * S2O8.$$

الفصل الرابع: عملية ترسيب طبقات البولي انيلين و دراسة خواصها الضوئية

كانت تأثيرات الإعدادات المدروسة وتداخلاتها ذات دلالة إحصائية مجال ثقة يزيد عن 95%. يشير مجموع R^2 لكل معلمة إلى أهميتها (AdjSS). زادت أهمية العامل المناظر في نفس النظام مع مجموع R^2 المعدلة (AdjSS)، وبلغت قيمة R^2 98.85 أما قيمة R^2 AdjSS و97.51 و R^2 (prédi) 93.72 ما يشير إلى أن المصطلحات التي تم قياسها في النموذج المتبع ملحوظة بما يكفي لعمل نتائج مرضية. بالإضافة إلى ذلك، فإن قيمة F الجيدة للنسبة (73.83) تؤكد أهمية وصلابة النموذج النظري (انظر الجدول IV. 5).

الجدول IV.5: معاملات الانحدار المقدرة لتحسين جودة الترسيب .

Source	DF	Adj SS	Adj MS	T-Value	F-Value	p-Value
Model	14	169.591	12.1136	/	73.83	0.000
Linear	4	129.402	32.3505	/	197.18	0.000
T°	1	11.249	11.2489	8.28	68.56	0.000
t	1	10.851	10.8509	8.13	66.14	0.000
An	1	23.182	23.1824	11.89	141.30	0.000
$S_2O_8^{-2}$	1	84.120	84.1197	-22.64	512.71	0.000
Square	4	16.883	4.2209	/	25.73	0.000
T°*T°	1	0.182	0.1822	-1.05	1.11	0.313
t*t	1	7.956	7.9564	-6.96	48.49	0.000
An*An	1	2.467	2.4672	-3.88	15.04	0.002
$S_2O_8^{-2}$ * $S_2O_8^{-2}$	1	12.138	12.1375	-8.60	73.98	0.000
2-Way Interaction	6	23.305	3.8842	/	23.67	0.000
T°*t	1	4.000	4.0000	4.94	24.38	0.000
T°*An	1	6.076	6.0762	6.09	37.03	0.000
T°* $S_2O_8^{-2}$	1	0.767	0.7671	2.16	4.68	0.052
t*An	1	0.203	0.2030	1.11	1.24	0.288
t* $S_2O_8^{-2}$	1	1.729	1.7292	-3.25	10.54	0.007
An* $S_2O_8^{-2}$	1	10.530	10.5300	8.01	64.18	0.000
Error	12	1.969	0.1641	/		
Lack-of-Fit	10	1.808	0.1808	/	2.25	0.347

الفصل الرابع: عملية ترسيب طبقات البولي انيلين و دراسة خواصها الضوئية

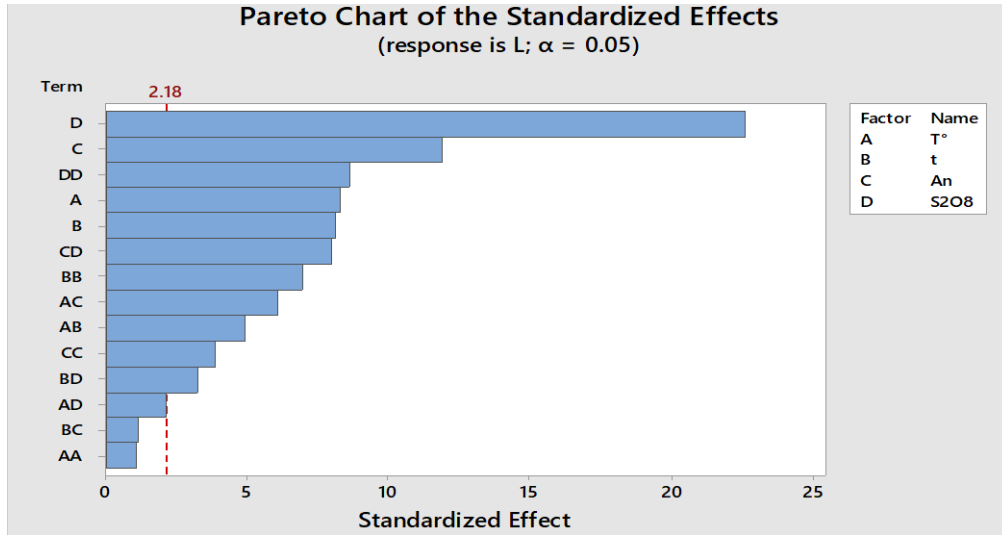
Pure Error	2	0.161	0.0804	/		
Total	26	171.560		4.23		
S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)			
0.405055	98.85%	97.51%	93.72%			

3.6.IV. مخطط باريتو

يعتبر مخطط باريتو المرحلة الأولى في العملية المستمرة لتحسين العوامل المؤثرة على العملية من خلال الاستجابة. أنه يجعل من الممكن تحديد التأثيرات الرئيسية وتفاعلاتها التي تشير الى حالة التقدم في حل المشكلة، لكل إجراء تصحيحي يؤدي إنشاء مخطط باريتو إلى تحسين الجودة [20]. تم إنشاء الرسوم البيانية لكل معلمة للتأثيرات الرئيسية لتمثيل نتائج تحليل الانحدار. فهي تظهر العوامل الهامة في مجال ثقة قدره 95% وتمثل التأثيرات الرئيسية الانحرافات بين المستويات العالية والمنخفضة لكل عامل. عندما يكون تأثير العامل إيجابياً (ينتقل العامل من مستوى منخفض إلى مستوى مرتفع)، تزداد قيمة السمك L. ومن ناحية أخرى، إذا كانت التأثيرات سلبية، يحدث انخفاض في L عند المستوى العالي لنفس العامل.

تم رسم كل تأثير أفقياً على مخطط باريتو بمستوى ثقة قدره 95% وقيمة T تساوي 11.89، وتم إجراء اختبار T للتحقق مما إذا كانت تختلف اختلافاً كبيراً عن الصفر.

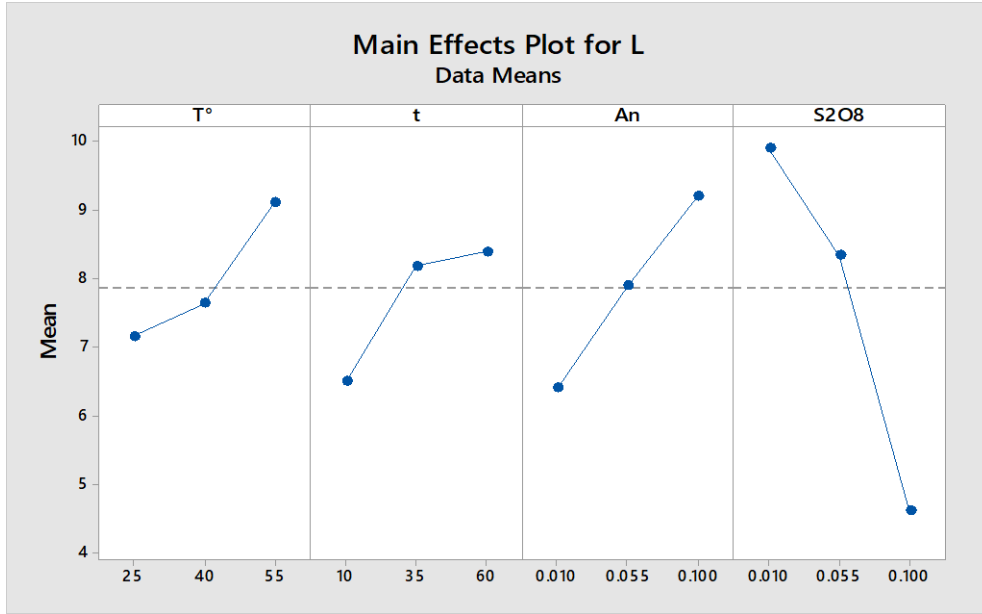
يوضح الشكل (13.IV) أن الأشرطة التي تمثل العوامل T° ، t ، $An * S2O8$ ، $t * t$ ، $T^{\circ} * An$ ، $t * T^{\circ}$ ، $An * An$ ، $t * S2O8$ ، $S2O8$ ، An ، $S2O8 * S2O8$ على مخطط باريتو قد تجاوزت الخط المرجعي عند 2.18. لا يمكن تحديد ما إذا كان تأثير العامل يزيد أو يقلل من قيمة السمك (L)، حيث يمثل هذا الرقم قيمة التأثير المطلق الذي تم تحديده من أكبر تأثير إلى أصغر تأثير.



الشكل 13.IV: مخطط باريتو يوضح تأثير العوامل الأساسية الفردية والمتداخلة.

IV.4.6. تأثير العوامل الفردية الرئيسية على خصائص الطبقات المدروسة

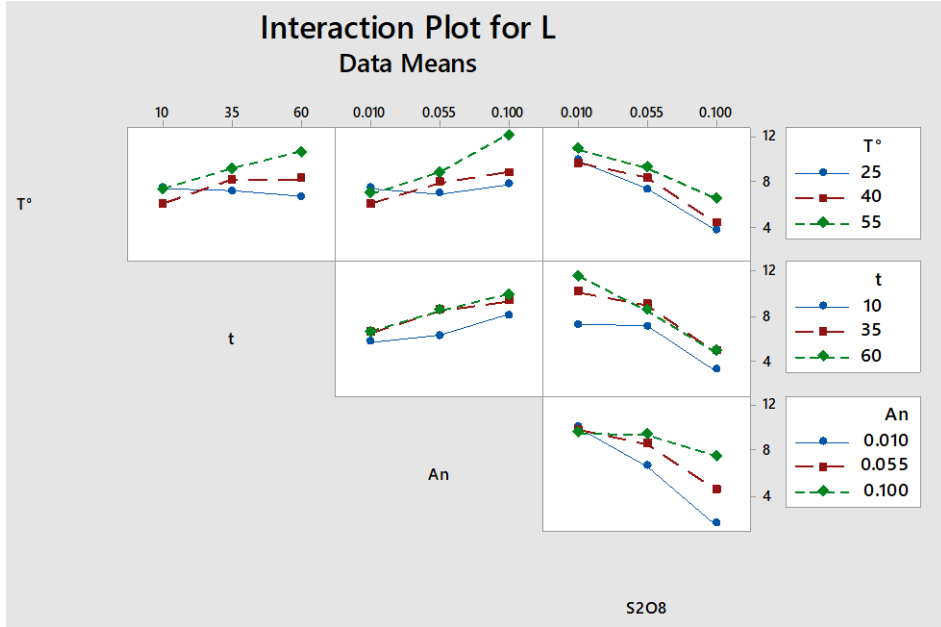
يتبين من خلال منحنيات التأثيرات الفردية للطبقات المدروسة الخاصة بكل من عامل أن تركيز الأنيلين وتركيز $S_2O_8^{2-}$ تتميز بأعلى التأثيرات ذات الدلالة حيث بلغت قيمتها 0,1 و 0,0364 (mol/l) على التوالي، كما هو موضح من خلال انحراف منحنيهما إحداهما من منخفض (-1) إلى مرتفع (+1) والآخر العكس، يُظهر عامل تركيز الأنيلين تأثيراً إيجابياً على تأثيرات الترسيب أما تركيز الـ $S_2O_8^{2-}$ يظهر تأثيراً سلبياً، 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 كلفتها (الجدول IV.4). وقد تم الحصول على أفضل النتائج في حالة الغمر لمدة 60 دقيقة. وقد تم الحصول كذلك على أفضل النتائج عند درجة حرارة 55 درجة مئوية، وكان لها تأثير إيجابي على سمك الطبقات المترسبة.



الشكل IV.14: رسوم بيانية للتأثيرات الرئيسية للاستجابات.

IV.5.6. آثار التداخل بين العوامل المدروسة

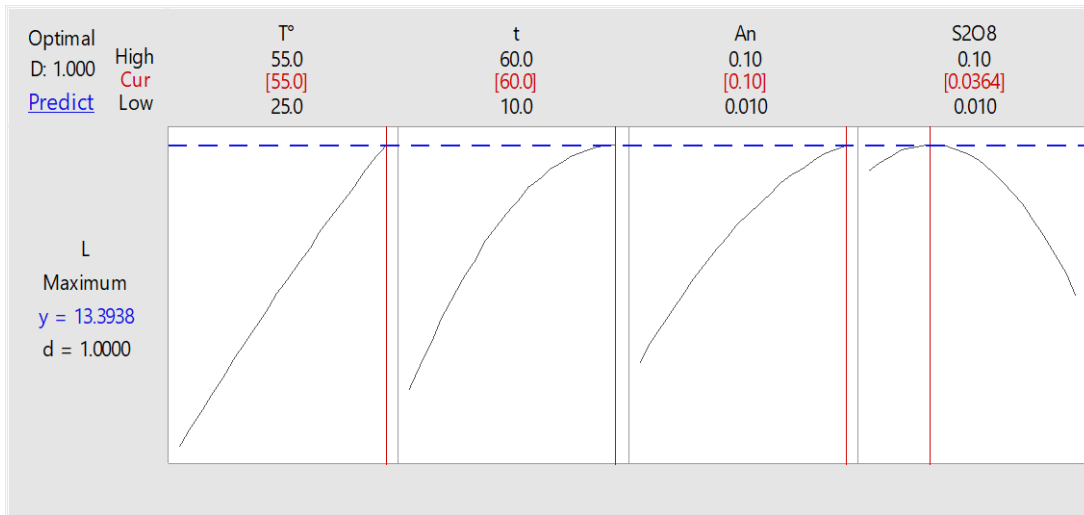
يوضح الشكل التالي التأثيرات التفاعلية بين المستويات الدنيا، الوسطى والعليا للعوامل التي تمت دراستها. إن التفاعلات بين $T^{\circ} * An$ ، $t * T^{\circ}$ ، $T^{\circ} * S_2O_8^{2-}$ و $t * An$ ، $An * S_2O_8^{2-}$ ، $t * S_2O_8^{2-}$ لها تأثيرات كبيرة جداً، تصل إلى قيم 1.826، 0.002667، 0.649، 0.200، 801، -0.584 على التوالي، مع قيم p ذات دلالة إحصائية أقل من 0,05، والتي تمنحها الحدود غير المتوازية لمخططات التأثير، كما هو موضح في الشكل (IV.15). يتفق مخطط باريتو مع هذه الملاحظة.



الشكل 15.IV: تأثيرات التداخل بين العوامل المدروسة على جودة الترسيب.

6.6.IV. تحديد الظروف المثلى

في دراستنا، كان الهدف الرئيسي من التحسين هو تحديد الظروف المثلى للترسيب. وقد تم اعتبار الاستجابة هي نسبة السمك بقيمتها القصوى للحصول على ترسيب جيد (الشكل 16.IV).



الشكل 16.IV: منحنيات مدى تأثير كل عامل وتوضيح الظروف المثلى .

7.IV. تحسين الاستجابة

يعد مُحسِّن الاستجابة خياراً للحصول على أفضل تفاعل بين العوامل المدروسة للحصول على أكبر قيمة في نسبة السمك. يوضح الرسم البياني التحسيني كيفية تأثير المتغيرات على الاستجابات المتوقعة (Y) ويعرض العوامل النظرية المثلى بناءً على القيم المعطاة^[23]. بالإضافة إلى ذلك، تم تطبيق تقنية الدالة المرغوبة المركبة (D) لتقييم مجموعات متعددة من العوامل مثل تركيز الأنيلين، تركيز $S_2O_8^{2-}$ ، الزمن، درجة الحرارة. أشار مُحسِّن الاستجابة إلى أن زيادة قيم مدخلات تركيز الأنيلين و درجة

الفصل الرابع: عملية ترسيب طبقات البولي أنيلين و دراسة خواصها الضوئية

الحرارة و الزمن زادت من كفاءة الترسيب إلى أعلى قيمة، ولكن في حالة عامل تركيز $S_2O_8^{2-}$ ، لوحظ انخفاض شديد في نسبة الترسيب (انظر الجدول 4.IV). وتظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن أقصى كفاءة ترسيب بلغت $(10^2 * 12.16)$ نانو متر) مع $mol/10,1$ تركيز الأنيلين و $0,055 mol/l$ من تركيز $S_2O_8^{2-}$ مع درجة حرارة تساوي 55 وفي 35 دقيقة مع معامل انحدار R^2 أكبر من 98.85%.

الجدول 6.IV: يوضح أفضل امتصاصية تم الحصول عليها في الظروف المثلى.

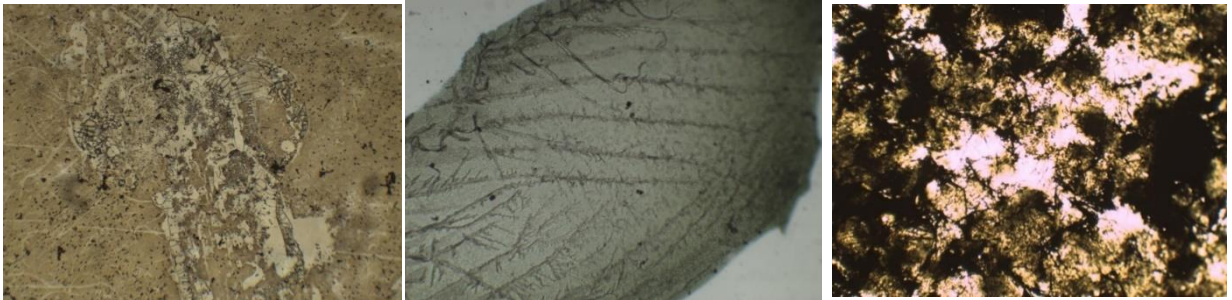
العوامل	الرمز	المستوى	القيمة المثلى	وظيفة التحسين
الزمن	T	+1	60	d = 1.00
درجة الحرارة	T°	+1	55	
تركيز $S_2O_8^{2-}$	mol/l	-0.41	0.0364	
تركيز An	mol/l	+1	0.1	
الامتصاصية المثلى	R^2	/	98.85%	
الامتصاصية المتوقعة	R_{pred}	/	93.72%	

1.7.IV. تحليل وتشخيص الطبقات المرسبة

نتطرق في هذا الجزء لمعرفة عملية تحليل الطبقات الرقيقة المحضرة بهدف معرفة خصائصها الضوئية كالتفافية والامتصاصية بحيث تسمح هاته القياسات الطيفية بتحديد معامل الامتصاص (α) و طاقة الغاب (Eg).

✚ تحليل العينات بواسطة المجهر الضوئي (MO)

تعتبر البنية المجهرية للطبقات الرقيقة من أهم الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمادة الواجب مراعاتها أثناء ترسيبها، فضلاً عن العوامل الفيزيائية للترسيب في كل مرحلة علاوة على ذلك فإن خصائص الطبقات الرقيقة حساسة كذلك لطبيعة الدعامة التي تشكلت عليها. وهذا يفسر على سبيل المثال حقيقة أن الطبقات الرقيقة من نفس المادة وبنفس السماكة يمكن أن تقدم خصائص فيزيائية مختلفة عن ركائز ذات طبيعة مختلفة. تختلف سماكة الطبقات بشكل أساسي وفقاً لطبيعة المادة، معدل الترسيب، درجة حرارة الدعامة والالتصاق بسطحها.

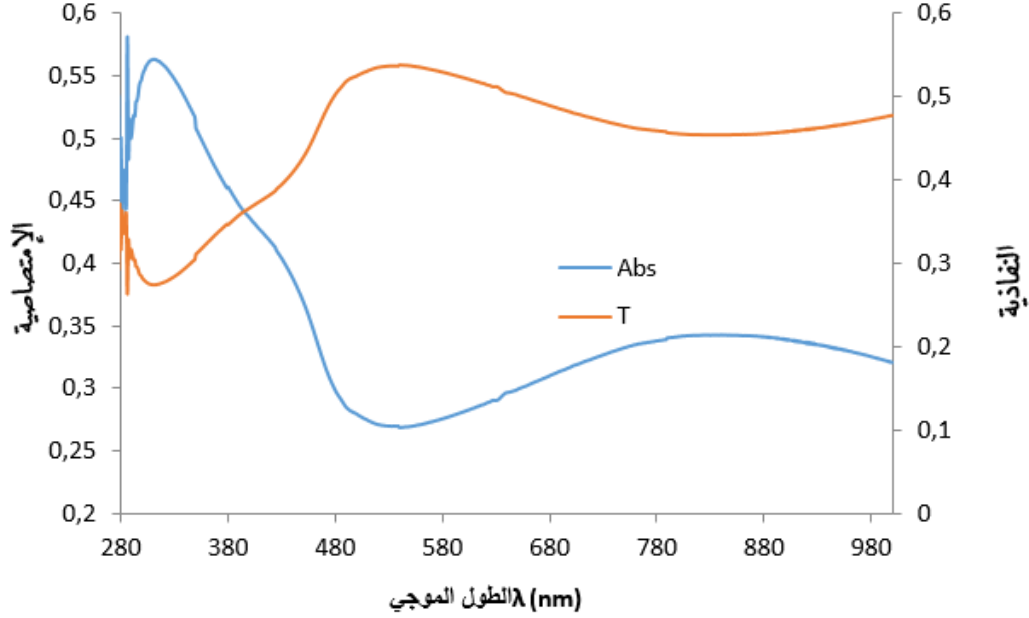


الشكل 17.IV: صور مجهر ضوئي للدعامات بعد ترسيب طبقة من البولي أنيلين PANI.

أظهرت صور المجهر الضوئي المتحصل عليها للطبقة المرسبة من البولي أنيلين، أنها تتميز ببنية مجهرية متفاوتة التجانس وذات تركيبة غير بلورية موزعة على كامل سطح الدعامة وذلك كما هو مبين في الشكل.

2.7.IV. تحديد الخصائص الضوئية للطبقات المرسبة

لدراسة الخصائص الضوئية لطبقات البولي أنيلين المحضرة، قنا باستخدام النتائج المتحصل عليها من التحليل بالأشعة المرئية وفوق البنفسجية.



الشكل 18.IV: منحني طيف الامتصاصية والنفاذية لطبقات البولي أنيلين.

أظهر منحني الامتصاصية و النفاذية أن الطبقات المدروسة لها امتصاصية كبيرة في مجالين رئيسيين حيث تمتص الأشعة المرئية في المجال المحصور بين (700-1000 nm) و بامتصاص أعظمي عند 830 nm، و تمتص كذلك الأشعة فوق البنفسجية في المجال المحصور بين (280-400 nm) و بامتصاص أعظمي عند 323 nm، وذلك راجع للانتقالات الإلكترونية الرئيسية على مستوى المدارات الجزيئية $\sigma^* - \sigma$ ، $\pi^* - \pi$ ؛ سمحت لنا المنحنيات $A=f(\lambda)$ و $T=f(\lambda)$ للطبقات المحضرة المتحصل عليها في الشروط المثالية المحددة سابقا بتحديد خصائصها الضوئية كعامل الامتصاص (α) وطاقة الغاب (Eg) يتم إيجاد وتحديد معامل الامتصاص α من خلال العلاقات التالية [21،22]:

$$A = \epsilon d C \dots \dots (1)$$

$$A = -\log T \dots \dots (2)$$

$$T = 10^{-A} \dots \dots (3)$$

$$T = e^{-\alpha d} \dots \dots (4)$$

A: الامتصاصية.

ε: معامل الامتصاص المولي ب ($1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) .

C: تركيز المحلول ب mol/l .

d: سمك الطبقة (cm) .

α: معامل الامتصاص (cm^{-1}) .

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

$$T = I_T / I_0 \dots \dots \dots (5)$$

T: النفاذية (%) .

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 وفعالا، فعند زيادة سمك الطبقات تزداد الامتصاصية وتقل 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 الأشعة الواردة وبالتالي نقصان نفاذية الطبقات المحضرة، تعطى علاقة معامل الامتصاصية بالنفاذية (%) بالعلاقة التالية^[21,22]:

$$\alpha = (1/d) \ln(100/T\%) \dots \dots \dots (6)$$

يعرف معامل الامتصاص (α) 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 الفجوة)، بالإضافة إلى نوع الانتقالات الإلكترونية التي تحدث بين حزم التكافؤ وحزم التوصيل حيث أن الامتصاصية تعتمد على عدة عوامل:

- نوع وطبيعة التركيب الكيميائي والبلوري للطبقة الرقيقة المرسبة.
- سمك الطبقة الرقيقة المحضرة^[21,22].

العلاقة بين طاقة الفوتون ومعامل الامتصاص الضوئي (α) للانتقال المباشر تعطى بالعلاقة التالية:

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^{1/2} \dots (7)$$

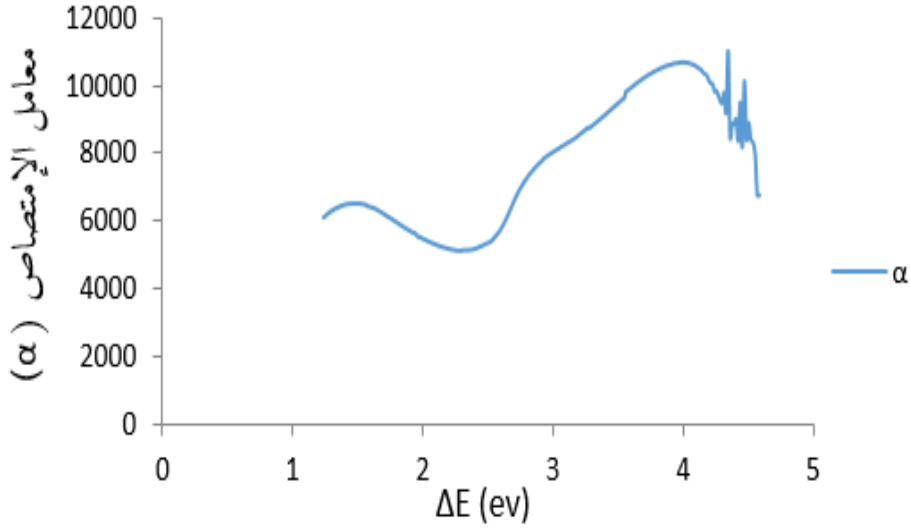
α:معامل الامتصاص (cm^{-1}) .

A: ثابت .

E_g : طاقة الغاب (eV) .

$h\nu$: طاقة الفوتون^[21,22] .

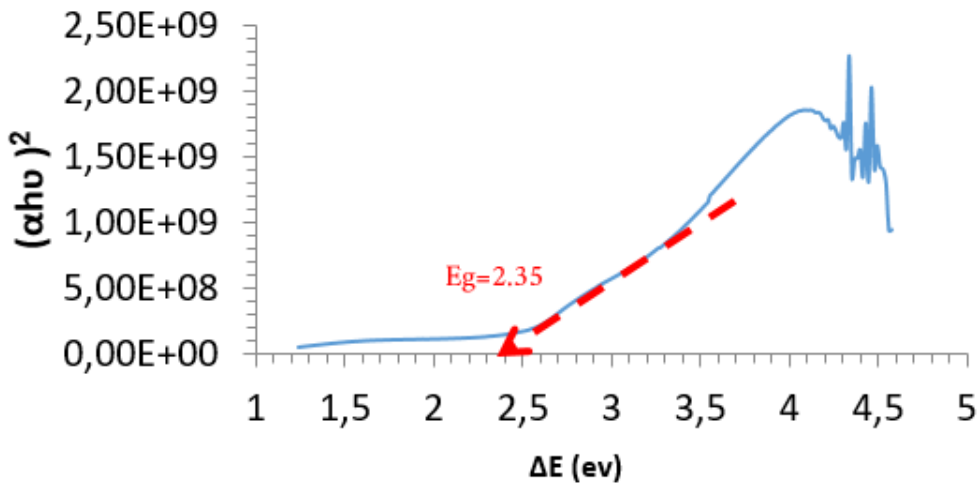
3.7.IV. تحديد قيم معامل الامتصاص لطبقات البولي أنيلين



الشكل 19.IV: تغير معامل الامتصاص بدلالة طاقة الفوتون لطبقات البولي أنيلين.

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 $10651.7283 \text{ cm}^{-1}$.

4.7.IV. تحديد قيمة طاقة الغاب لطبقات البولي أنيلين



الشكل 20.IV: تحديد قيمة طاقة الغاب (E_g) لطبقات البولي أنيلين.

الفصل الرابع: عملية ترسيب طبقات البولي أنيلين و دراسة خواصها الضوئية

أظهرت النتائج المتحصل عليها لطاقة الغاب للطبقات المحضرة أنها تتميز بطاقة غاب تقدر ب $E_g=2.51\text{ev}$ كما هو موضح في الجدول (7.IV) والشكل 20.IV، وبناء على هذا يمكن أن نصنف هذه المواد المرسبة على أنها تمتلك خصائص أنصاف النواقل العضوية ذات الغاب الواسع (Semi-conducteurs à large gap).

الجدول 7.IV: قيم العوامل المثالية للطبقات المرسبة ونتائجها.

مركب البولي أنيلين

Abs _{max}	0.55496	C S2O8-2	0.0364
λ_{max} (nm)	323	C _{An}	0.1
Tr(%)	0.2786	T(°C)	55
α	10651.7283	T	35
Eg(ev)	2.35	L (μm)	1216.00

قائمة المراجع

- [1] أ.د.الجازي بنت إبراهيم العفالق, الشامل في الكيمياء العضوية العملية . العبيكان للنشر .
- [2] F. HADJERSI , Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF; Effet du recuit , Université Ferhat Abbas de Sétif, 2011.
- [3] سماحي فليزة، شيحاني مريك، دراسة اهتزاز وتركيب الجزيء 2.4.5 Trimethoxybenzaldehyde باستعمال أشعة رمان و الأشعة تحت الحمراء و انعراج الأشعة السينية DRX ومقارنتها مع النتائج النظرية DFT ،مذكرة ماستر،جامعة قاصدي مرياح ورقلة،2019.
- [4] غالي عبد الفتاح، حمادة يوسف، تحضير و دراسة بنية طبقات رقيقة لمجموعة من أنصاف النواقل (دراسة تطبيقية حول الخواص الضوئية لأكاسيد و كباريد النيكل و الكوبالت)،مذكرة تخرج لنيل شهادة أستاذ تعليم متوسط،المدرسة العليا للأساتذة سكيكدة،2016.
- [5] Riccardo Leardi , Experimental design in chemistry: A tutorial, Article history , Analytica Chimica Acta, Department of Pharmaceutical and Food Chemistry and Technology, Via Brigata Salerno (ponte), University of Genoa, I-16147 Genoa, Italy, 10 June 2009.
- [6] S.L.C. Ferreira, R.E. Brunsb, H.S. Ferreira, G.D. Matosa, J.M. Davida, G.C. Brandaoa, E.G.P. da Silvaa, L.A. Portugala, P.S. dos Reisc,a, A.S. Souzaa, W.N.L. dos Santosc, Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods,article in chemistry, 23 July 2007.
- [7] Noureddine Salmi,Oqba Belabbas, Analyse et prédiction de la tension de claquage d'un système d'électrodes à champ non uniforme polluée sous Minitab,Memoire de Master,Université Msila,2022.
- [8] J'erome Faucher, Les plans d'exp'ériences pour le réglage de commandes `a base de logique floue,these de Doctorat, Laboratoire d'Electrotechnique et d'Electronique Industrielle de l'ENSEEIH,26 Septembre 2006.
- [9] Belaidi Chanez,Boukhalifa Dihia, Optimisation de la composition et des conditions expérimentales pour stabiliser une émulsion de Pickering,Memoire de Master, Université Mouloud Mammri de Tizi-Oozou, 13/06/2018.

- [10] Hadji Samir, Contrôle et réglage d'une opération d'usinage par les plans d'expériences (plans factoriels et plans de Taguchi),memoire de master, Université Badji Mokhtar - ANNABA, 2019.
- [11] ISMAILI YAMINA, Optimisation des conditions d'immobilisation de la lipase candida rugosa (CRL) par la Méthode des Surfaces de Réponse (RSM),Memoire de Master, UNIVERSITE CHAHID HAMMA LAKHDAR EL-OUED,Mai 2016.
- [12] Kir Ahmed, Effets du régime de coupe sur la qualité de surface, détermination Des performances des machines-outils – Approche par Taguchi,Memoire de Master, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA,2015.
- [13] Quality Management in theBoschGroup |Technical Statistics, Design of Experiments (DoE),SOCOS,06/04/2020.
- [14] 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.
- [15] Brahmia Youssouf, Maximisation de la productivité et minimisation de la rugosité de surface lors de l'usinage du Polyamide PA6, Mémoire de Master, Université 8 mai 1945 – Guelma,2020.
- [16] J. Goupy, plan d'expérience (techniques de l'Ingénieur), 2020.
- [17] HIBACHE Imene, Modélisation et optimisation de l'élimination compétitive de deux composés phénoliques sur un bioadsorbant, Mémoire de Master,Ecole Nationale Polytechnique, 20 /06 / 2016.
- [18] 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, Annaba 2020

[19]H. Bendjeffal, D. Guibedj, G. Chastanet, J-F. Letard, F. Djazi, A. Abbaci , K. Guerfi Y. Bouhedja, *SILAR deposition of Ni(bpy)₃X : { X =(NCS)₂, (Fe(CN)₅NO) and (Ag(CN)₂)₂}* thin films on glass substrates, Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry 46 (2016) 1741–1750.

[20] : Chabot-Tremblay, A. (2022). Réfrigération par adsorption : étude de la concentration optimale d'un composite de chlorure de calcium et de zéolite 13x pour le transport de vaccins. [Mémoire de Master, Université de Sherbrooke-Québec-.

[21]أ.م.د.سلام عباس حسن .طرائق التحليل الطيفي .2015-2014.

[22]رتيبة نسيل. دراسة بعض الخصائص البصرية لزجاج فلورو-فوسفاتي، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، 2019-2018.

[23]: Falek Zohour Lamisse, Abid Fatima, Zohra Belarbi Maroua, Modélisation du processus d'adsorption de l'Atorvastatine par les fibres de Luffa Cylindrica traitées par le Chlorure de Fer et la Soude : Application du Plan de Box-Behnken, Mémoire Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Professeur d'Enseignement Secondaire, Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technologique-Skikda, 2023.

لقد سعينا في مذكرتنا هذه الى دراسة الخصائص الضوئية للبوليميرات الناقلة وفي سبيل ذلك قنا بترسيب طبقات رقيقة من البولي أنيلين بواسطة طريقة ترسيب كيميائية ألا وهي الترسيب بالغمس، والتي أكدت فعاليتها بالرغم من بساطتها و تكلفتها المنخفضة، حيث تحصلنا على طبقات ذات جودة عالية تحت تأثير عدة عوامل فيزيو كيميائية ألا وهي: تركيز الأنيلين C_{An} ، تركيز $S_2O_8^{2-}$ ، الزمن t ودرجة الحرارة T .

قنا بتطبيق تصميم Box-behnken لتحسين العوامل التي تؤثر على جودة ترسيب البولي أنيلين و تمت نمذجة و تنفيذ هذا التصميم باستخدام برنامج Minitab18 مما جعل من السهل علينا حساب معاملات الانحدار و تنفيذ جميع الحسابات الإحصائية التي تسمح بتقييم جودة النموذج الرياضي (R^2, R^2_{aju}, p, F) ، كما سمح لنا بإجراء تحليلات التباين (ANOVA)، ورسم منحنيات الاستجابة و تحسينها للحصول على أعلى جودة في الترسيب.

أظهرت صور المجهر الضوئي أن الطبقات الرقيقة للبولي أنيلين لها بنية لابلورية و غير متجانسة، كما أثبتت التحاليل المنجزة بواسطة مطيافية المجال المرئي و فوق البنفسجي أنه بزيادة تركيز الأنيلين ودرجة الحرارة T و الزمن t مع تناقص تركيز $S_2O_8^{2-}$ تزداد قيمة الامتصاص الأعظمي عند $\lambda_{max} = 323 \text{ nm}$. و بينت كذلك النتائج المتحصل عليها أن السمك (L) أثر بشكل واضح على قيمة معامل الامتصاص (α) للطبقات المرسبة حيث يأخذ القيمة $\alpha = 10651.7283 \text{ cm}^{-1}$ عند سمك $d = 12,16 \mu\text{m}$ ، أما بالنسبة لطاقة الغاب (E_g) فقد أظهرت النتائج المتحصل عليها للطبقات المحضرة أنها تتميز بطاقة غاب تقدر ب $E_g = 2.35 \text{ eV}$ وعلى هذا يمكن أن نصنف هذه المواد على أنها أنصاف نواقل ذات الغاب الواسع. أما تحاليل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء أظهرت أن البولي أنيلين يحتوي على العديد من الوظائف الكيميائية $(C=C, C-H, C-N, N-H)$ وكل منها تهتز في مجال محدد بالنسبة لجميع الطبقات وذلك راجع أساسا إلى نوع الانتقالات الإلكترونية $\sigma - \sigma^*, n - \pi^*, \pi - \pi^*$.

وفي الأخير نتمنى أن تؤخذ نتائج هذا العمل بعين الاعتبار وتكون منطلق لأبحاث علمية أخرى للحصول على نتائج أفضل وأكثر دقة من خلال دراسة تأثير عوامل أخرى على تحضير الطبقات الرقيقة وخصائصها، وأما هدفنا في المستقبل هو ترسيب طبقات رقيقة ذات خصائص محددة على دعائم مرنة لأن الصلابة منها تشكل عائقا أمام بعض التطبيقات.

