

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique

Ecole Normale Supérieure d'Enseignement

المدرسة العليا لأساتذة التعليم التكنولوجي، بـمـصـيـدة

Technologique

Département de Physique et Chimie

قسم الفيزياء والكيمياء



Mémoire de fin d'étude مذكرة التخرج

En vue de l'obtention du diplôme : Professeur d'enseignement moyen
لنيل شهادة : أستاذ التعليم المتوسط

التخصص: فيزياء

Spécialité: Physique

من إعداد :

بعطوش ملاك

خيطر ملاك

الموضوع Thème

تحضير طبقات رقيقة من بولي البنزيدين باستعمال طريقة SILAR ودراسة الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة

لجنة المناقشة

رئيسا
مشرفا
ممتحنا

أستاذ التعليم العالي
أستاذ مساعد قسم أ
أستاذة محاضرة قسم ب

بن جفال حسان
جديد نبيل
بوالمش حكيمة

الأستاذ
الأستاذ
الأستاذ

دفعة Promotion 2025

❖ الإهداء ❖

بسم الله عزّ وجل، أحمده وأشكره على ما وهبني من قوة وسداد وتوفيق.

وأصلي وأسلم على خير خلقه، محمد صلى الله عليه وسلم، معلّم البشرية ومخرجها من الظلمات إلى النور.

إلى نفسي التي صبرت وكافحت، ولم تستسلم رغم كل العثرات والظروف.

إلى النورين في دربي أمي التي كان دعاؤها زادي، وإلى أبي السند الذي لا يميل، لكما كل الشكر والحب.

إلى جدتي الغالية التي كانت دائماً تدعو لي بالنجاح والتوفيق، وتغمرنني بحبها وحنانها، رحمك الله وجعل دعواتك نوراً يضيء طريقي، وجزاك عني كل خير. سأظل أحمل حبك ودعاءك في قلبي ما حييت.

إلى إخوتي عبد السلام، إبراهيم، عبد العزيز... من كانوا دوماً لي السند والرفقة الطيبة.

إلى ريتاج وإيلين ومحمد مقيم، زهور قلبي الصغار... أحبكم بكل ما في قلبي وأدعو الله أن يحفظكم ويجعل أيامكم سعادة وتوفيق.

إلى كل من قدّم لي يد العون خلال مسيرتي الجامعية من أساتذة، وزملاء، وأصدقاء...

وأخصّ بالذكر صديقتي ورفيقة دربي آية نصايبية، التي تقاسمت معي سنوات الدراسة بحلّوها ومرّها، فكانت خير أنيس وسند. فشكراً لوجودك الصادق والداعم.

إلى صديقتي الطيبة ورفيقتي في هذا العمل المشترك ملاك بعطوش، التي جمّلت الرحلة بروحها الهادئة وقلبها النقي.

خيّطر

❖ الإهداء ❖

إلى من غرسا في قلبي حب العلم،
إلى من كانا سندي ودعمي في كل خطوة،
إلى أمي الحبيبة وأبي الغالي...
لكما كل الامتنان، وكل الحب، وكل النجاح.

إلى إخوتي الأعزاء،
أتم نعمة رافقتني، وقوة ساندتني...
شكراً لوجودكم في حياتي.

إلى زميلتي العزيزة ملاك خيطر،
شكراً لك على المشاركة، على الصبر، وعلى الدعم المتبادل...
كانت الرحلة أجمل بك.

وإلى كل صديقاتي العزيزات،
كنتنّ النور في أيامي، والضحكة في لحظات التعب...
لكنّ من القلب كل المحبة.

هذا الإنجاز ليس لي وحدي،
بل هو لكم، ومعكم، ومن أجلكم.

بعطوش

شكر وعرقان

بسم الله عزّ وجل، والصلاة والسلام على خير الخلق، محمد صلى الله عليه وسلم، نحمده ونشكره على توفيقه وفضله،

الحمد لله الذي وفقنا وأعاننا، ومكّننا من إتمام هذا العمل بعد مشوار طويل من الاجتهاد والتعب والسهر، راجين منه القبول والتوفيق فيما هو آت.

نتقدّم بأسمى عبارات الشكر والعرقان إلى الأساتذة الأفاضل الذين رافقونا خلال هذا العمل العلمي، فكانوا لنا مرشدين وميسرين، لم ييخلوا علينا بعلمهم، ونصحهم، وتوجيهاتهم السديدة.

نتوجه بخالص الشكر والتقدير إلى الأستاذ المشرف جديد نبيل، على دعمه وتسهيله مراحل هذا العمل.

ونختص به عظيم الشكر والامتنان للبروفيسور بن جفال حسان، الذي قدّم لنا من وقته وجهده أكثر مما كنا نأمل، ووقف إلى جانبنا في أدق التفاصيل، فكان نعم الأستاذ والموجه، فله منا كل التقدير والاحترام.

كما لا ننسى أن نتوجه بالشكر إلى كل من ساعدنا وساندنا خلال سنوات الدراسة، من أساتذة، وموظفين، وزملاء، وأصدقاء... كل من كان لهم بصمة طيبة في رحلتنا.

وإلى المدرسة العليا التي كان لنا شرف الانتماء إليها، والتي وقّرت لنا بيئة علمية راقية وأطرًا تربوية نفتخر بها... فكل الفضل بعد الله يعود إلى ما تعلمناه فيها.

ملخص

يتناول هذا العمل تحضير طبقات رقيقة من البولي بنزيدين على دعائم زجاجية بأبعاد 2.4×2.4 سم، وذلك باستخدام تقنية SILAR (الترسيب الأيوني المتتابع والامتصاص التفاعلي)، والتي تُعدّ من الطرق البسيطة والفعالة لترسيب طبقات رقيقة بطريقة متدرجة. تم تنفيذ عملية الترسيب تحت تأثير مجموعة من العوامل التجريبية بهدف تحديد الظروف المثالية التي تسمح بالحصول على طبقات ذات تجانس وسمك مناسب. من بين هذه العوامل نذكر: عدد دورات الترسيب (من 10 إلى 60 دورة)، زمن الغمر (من 20 إلى 120 دقيقة)، تركيز المحاليل (من 0.055 إلى 0.1 مول/ل)، ودرجة حرارة الوسط (من 25°C إلى 55°C). يهدف هذا العمل إلى فهم تأثير هذه المعاملات على جودة الطبقة المترسبة، مما يسمح باكتساب رؤية أفضل حول كيفية التحكم في عملية الترسيب باستخدام طريقة SILAR دون اللجوء إلى تقنيات تحليل متقدمة. الطبقات المتحصلة عليها تم معاينتها ودراسة خصائصها البنيوية باستعمال عدة طرق تحليلية نذكر منها: مطيافية المجال فوق البنفسجي و المرئي، المجهر الضوئي، إضافة إلى ذلك قمنا بدراسة الخصائص الضوئية للطبقات المدروسة من خلال تحديد العوامل المميزة لهذه الطبقات من بينها معامل الامتصاص α ، طاقة الغاب E_g ، أظهرت النتائج المتحصلة عليها لطاقة الغاب للطبقات المحضرة أنها تقدر ب 3.1eV وعلى هذا يمكن أن نصنف هذه المواد على أنها أنصاف نواقل، استخدم برنامج تصميم التجارب BBD المخصص لحساب المعاملات وتجميع البيانات الإحصائية.

◆ **الكلمات المفتاحية:** الطبقات الرقيقة، البولي بنزيدين، طريقة SILAR، الخصائص الضوئية والبنيوية،

العوامل المؤثرة في ترسيب الطبقات الرقيقة.

Résumé

Ce travail porte sur la préparation de couches minces de poly benzidine sur des substrats en verre de dimensions $2,4 \times 2,4$ cm, en utilisant la méthode SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Réaction), une technique simple et efficace permettant le dépôt progressif de couches minces. Le dépôt a été réalisé sous l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux, dans le but de déterminer les conditions optimales permettant d'obtenir des couches homogènes avec une épaisseur adéquate. Parmi ces paramètres, on cite : le nombre de cycles de dépôt (de 10 à 60 cycles), le temps d'immersion (de 20 à 120 minutes), la concentration des solutions (de 0,055 à 0,1 mol/L) et la température du milieu (de 25°C à 55°C).

Ce travail vise à comprendre l'effet de ces paramètres sur la qualité des couches déposées, ce qui permet une meilleure maîtrise du procédé SILAR sans recourir à des techniques d'analyse avancées.

Les couches obtenues ont été observées et leurs propriétés structurales ont été étudiées à l'aide de plusieurs méthodes d'analyse, telles que la spectroscopie UV-Visible et la microscopie optique. Par ailleurs, les propriétés optiques des couches ont été examinées en déterminant certains paramètres caractéristiques, notamment le coefficient d'absorption α et l'énergie de gap E_g . Les résultats obtenus ont montré que l'énergie de gap est de 3,1 eV, ce qui permet de classer ces matériaux comme des semi-conducteurs.

Le logiciel de planification expérimentale BBD a été utilisé pour le calcul des coefficients et la collecte des données statistiques.

◆ **Mots-clés** : couches minces, poly benzidine, méthode SILAR, propriétés optiques et structurales, paramètres influençant le dépôt des couches minces.

Abstract

This work focuses on the preparation of thin films of polybenzidine on glass substrates with dimensions of 2.4×2.4 cm, using the SILAR technique (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction), which is a simple and effective method for the stepwise deposition of thin films. The deposition process was carried out under the influence of several experimental parameters in order to determine the optimal conditions that allow the formation of homogeneous films with suitable thickness. These parameters include: the number of deposition cycles (ranging from 10 to 60), immersion time (from 20 to 120 minutes), solution concentration (from 0.055 to 0.1 mol/L), and ambient temperature (from 25°C to 55°C).

The objective of this work is to understand the effect of these parameters on the quality of the deposited films, providing better insight into controlling the deposition process using the SILAR method without resorting to advanced analytical techniques.

The obtained films were examined and their structural properties were analyzed using several techniques, including UV-Visible spectroscopy and optical microscopy. Additionally, the optical properties of the studied films were evaluated by determining characteristic parameters such as the absorption coefficient α and the band gap energy E_g . The obtained results showed a band gap energy of 3.1 eV, classifying the prepared material as a semiconductor.

The BBD experimental design software was used to calculate coefficients and compile statistical data.

◆ **Keywords:** thin films, polybenzidine, SILAR method, optical and structural properties, factors affecting thin film deposition.

قائمة الأشكال

الرقم	العنوان	الصفحة
1.I	يوضح الية البلمرة	11
2.I	يوضح بلمرة البنزيدين الى بوليمير البنزيدين	12
3.I	بلمرة فينيل كلوريد وتشكل بولي فينيل كلوريد	13
4.I	تمثيل سلسلة بوليمير خطي.	17
5.I	تمثيل تخطيطي لبوليمير ثنائي البعد.	17
6.I	تمثيل تخطيطي لجزء من بوليمير ثلاثي البعد.	18
7.I	منحنى بياني يوضح اعتماد الانفعال على الزمن عند تطبيق اجهاد شد ثابت	19
8.I	تمثيل تخطيطي يوضح الاقتران في البولي أسيتيلين	21
9.I	بنية البولي أنيلين.	23
10.I	بنية بولي بارا فينيلين.	24
11.I	بنية بولي اسيتيلين.	24
1.II	مراحل تشكل ونمو الطبقات الرقيقة	33
2.II	آلية تكوين طبقة رقيقة.	34
3.II	طرق تموضع الطبقات الرقيقة.	36
4.II	رسم يوضح طريقة الترسيب الكيميائي بالتبخير.	37
5.II	رسم تخطيطي يوضح طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي.	38
6.II	رسم تخطيطي لأداة ترسيب الرذاذ للانحلال الحراري.	39
7.II	ترسيب الطبقات الرقيقة بتقنية السيلار.	41

49	مخطط يوضح عملية تنظيف للدعامات	1. III
50	المحاليل المحضرة	2. III
52	بعض الأجهزة المستعملة	3. III
53	يوضح طريقة ترسيب لعينة على الحمام المائي.	4. III
56	يوضح بعض العينات المترسبة	5. III
57	نبذة تاريخية عن تصميم التجارب	6. III
58	رسم تخطيطي للعملية	7. III
59	مجال دراسة العامل	8. III
59	الفضاء التجريبي	9. III
63	تصميم Box-Behnken لثلاث عوامل	10. III
70	مخطط باريتو يوضح تأثير العوامل الأساسية الفردية والمتداخلة.	11. III
71	رسوم بيانية للتأثيرات الرئيسية للاستجابات.	12. III
72	تأثيرات التداخل بين العوامل المدروسة على جودة الترسيب.	13. III
73	منحنيات مدى تأثير كل عامل وتوضيح الظروف المثلى.	14. III
75	منحنى طيف الامتصاصية والنفاذية لطبقات بولي البنزيدين	15. III
78	منحنى تغير معامل الامتصاص بدلالة طاقة الفوتون لطبقات بولي البنزيدين	16. III
79	تحديد قيمة طاقة الغاب (Eg) لطبقات البولي بنزدين.	17. III

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الترقيم
10	تواريخ رئيسية في تاريخ البوليمير .	1.I
55	قيم العوامل للتجارب المحضرة والملاحظات المرئية بعد عملية الترسيب بطريقة .silar	1.III
60	مثال عن تصميم تجرية من مستويين ذو ثلاث عوامل 2^K .	2.III
65	المستويات المختلفة للعوامل التي تم اختبارها في تحضير الطبقات الرقيقة.	3.III
67	مصنوفة تصميم BBD وقيم الكفاءة الملحوظة والمتوقعة.	4.III
69	معاملات الانحدار المقدرة لتحسين جودة الترسيب.	5.III
73	المستويات المختلفة للعوامل التي تم اختبارها في تحضير الطبقات الرقيقة.	6.III
80	يوضح أفضل امتصاصية تم الحصول عليها في الظروف المثلى.	7.III

قائمة الرموز

الرمز	المعنى باللغة العربية
Tg	درجة الانتقال الزجاجي.
δ	رابطة أحادية.
π	رابطة مزدوجة.
SP2, SP3	التوزيع المداري.
S, P	مدارات ذرية.
π^*	حالة مثارة.
Eg	طاقة الغاب.
N	نوع من حوامل الشحنة.
Y	الاستجابة.
Xi	العوامل المدروسة.
K	عدد المتغيرات.
ρ	الكتلة الحجمية.
D	الكثافة.
M	الكتلة المولية.
V	الحجم.
A	قيمة العامل عند المستوى المحدد.
N	عدد مستويات العامل.
P , k	عدد العوامل.
DF	وظيفة التحسين.
D	استجابة فردية.
T	النفاذية.
Abs	الامتصاصية.
IT	شدة الاشعاع النافذ.

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

قائمة المختصرات

المختصر	المعنى
SILAR	الترسيب الأيوني المتتابع والامتصاص التفاعلي
PMMA	بولي ميثيل أكريليك.
(SN)X	بولي سيلفر نيتريد.
Ti(O-n-But) ₄ – (Et ₃ Al)	محفز زيجلر – ناتا.
PCI	البوليميرات الناقلة الأيونية.
PCE	البوليميرات الناقلة الإلكترونية.
PZ	مدار يضم الإلكترونات الحرة.
HOMO	المدار الجزيئي الأعلى المشغول.
LUMO	المدار الجزيئي الأدنى غير المشغول.
OLED	الثنايات العضوية الباعثة للضوء.
LEB	قاعدة . Leucoéméraldine
EB	قاعدة . Eméraldine
PB	قاعدة . Pernigraniline
PBz	بولي البنزين
PPP	بولي بارافينيلين.
PPY	بولي بيرول.
PTH	بولي ثيوفن.
PANI	بولي انيلين.
PEDOT	بولي 3,4-إيثيل ديوكسي ثيوفن.
PPV	بولي بارافينيلين فينيلين.
C4H4S	الثيوفين.
HOROH	الجليكول.
THF	المذيب رباعي هيدروفيوران.
P3HT	بولي 3-هكسيل ثيوفين.
CuCl ₂ , FeCl ₃	عامل مؤكسد.
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	بيروكسيد ثنائي كبريتات الأمونيوم.
HCl	حمض الهيدروكلوريك المائي.

ثنائي ميثيل فورمالدهيد.	DMF
حمض طولين سلفونيك.	TSA
حمض كامفور سلفونيك.	CSA
حمض دوديسيل بنزين سلفونيك.	DBSA
حمض ميثانو سلفونيك.	MSA
حمض ال كبريتيك.	H2SO4
طريقة الترسيب ال كيميائي بالتبخير.	CVD
الترسيب ال كيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض.	LPCVD
الترسيب ال كيميائي للأبخرة بواسطة البلازما.	PACV
الترسيب ال كيميائي للأبخرة بواسطة أشعة الليزر.	LCVD
طريقة للتحسين في مردود التفاعلات ال كيميائية.	OVAT
طريقة تصميم التجارب بدراسة متغير واحد في كل مرة.	OFAT
تصميم بوكس-بهنكن.	BBD
مجهر ضوئي.	MO

الفهرس

1	مقدمة عامة:
6	1.1. المقدمة: I
6	2. البوليمرات: I
6	1.2. تعريف المونوميرات: I
6	2.2. تعريف البوليمرات: I
7	3.2. تعريف بولي البنزيدين: I
7	4.2. لمحة تاريخية موجزة: I
8	5.2. اصطناع البوليميرات: I
8	1.5.2. تعريف البلمرة: I
9	2.5.2. البلمرة والوظيفة: I
9	3.5.2. أنواع البلمرة: I
12	6.2. تصنيف البوليمرات: I
12	1.6.2. التصنيف المعتمد على أساس البوليمرات: I
12	2.6.2. التصنيف بناءً على الطبيعة الكيميائية للبوليمير: I
13	3.6.2. التصنيف المعتمد على تجانس البوليميرات: I
13	4.6.2. التصنيف المعتمد على سلوك البوليميرات مع ارتفاع درجة الحرارة: I
14	5.6.2. التصنيف المعتمد على البنية (الأبعاد): I
15	6.6.2. التصنيف حسب مجال التطبيق: I
15	7.6.2. التصنيف حسب عملية البلمرة: I
16	7.2. خصائص البوليمرات: I
16	1.7.2. الخصائص الميكانيكية: I
16	2.7.2. الخصائص الكهربائية: I

17 الخصائص الفيزيائية والكيميائية: 3.7.2. I
17 خصائص البولي بنزدين: 4.7.2. I
18 البوليميرات الناقلة: 3. I
18 تعريف البوليميرات الناقلة: 1.3. I
19 أنواع البوليميرات الناقلة: 2.3. I
19 البوليميرات الناقلة الأيونية (PCI): 1.2.3. I
19 البوليميرات الناقلة الإلكترونية (PCE): 2.2.3. I
19 البوليميرات الناقلة الخارجية أو المركبة: 3.2.3. I
19 البوليميرات الناقلة الداخلية: 4.2.3. I
19 خصائص البوليميرات الناقلة: 3.3. I
20 مجال تطبيق البوليميرات الناقلة: 4.3. I
20 اهم البوليميرات الناقلة: 5.3. I
26 مقدمة: 1. II
26 لمحة تاريخية: 2. II
27 مفهوم الطبقات الرقيقة: 3. II
27 أغشية مزيج المعادن والعوازل: 2.4. II
28 الأغشية غير المتبلورة: 3.4. II
28 مراحل تشكل وغو الطبقات الرقيقة: 5. II
28 مرحلة الالتحام: 2.5. II
29 تصنيف أنماط النمو: 6. II
29 النمو الطبقي: 1.6. II
29 النمو على شكل جزر: 2.6. II
29 النمو المختلط: 3.6. II

30.....	7. II . مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة:
30	3.7. II . حالة وسط غازي أو فراغ:
31.....	8. II . تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة:
32	1.8. II . الطرق الكيميائية:
32	1.1.8. II . تقنية سائل هلام:
32	1.1.1 .8. II . طريقة الترسيب بالغمس
32	2.1.1. .8. II . طريقة الترسيب بالدوران:
33	2.8. II . التوضع الكيميائي للطور البخاري CVD:
33	3.8. II . طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي:
34	4.8. II . طريقة الرش الكيميائي الحراري:
35	5.8. II . طريقة SILAR:
35	1.5.8. II . تعريف:
35	2.5.8. II . خطوات طريقة SILAR:
36	3.5.8. II . مزايا طريقة SILAR:
37	4.5.8. II . عيوب طريقة SILAR:
37	5.5.8. II . تطبيقات طريقة SILAR:
37	2.8. II . الطرق الفيزيائية (التوضع الفيزيائي للطور البخاري):
38	1.2.8. II . طريقة الرش المهبطي:
38	2.2.8. II . طريقة الانتزاع بالليزر:
38	3.2.8. II . طريقة التبخير الحراري تحت الفراغ:
39.....	9. II . تطبيقات الأغشية الرقيقة:
39	1.9. II . التطبيقات الالكترونية:
39	2.9. II . التطبيقات الضوئية:

39	II	3.9.	التطبيقات المغناطيسية:
39	II	4.9.	التطبيقات الكيميائية:
39	II	5.9.	التطبيقات البيولوجية:
40	II	6.9.	التطبيقات في المجالات الحرارية:
44	III	1.	مقدمة:
44	III	2.	الهدف من هذا الجزء التطبيقي:
44	III	3.	عملية تنظيف الدعامات:
45	III	4.	المحاليل والوسائل المستعملة:
46	III	1.4.	المحاليل المستعملة:
48	III	2.4.	الوسائل والأجهزة المستعملة:
48	III	5.	عملية ترسيب الطبقات الرقيقة:
51	III	6.	مناقشة أولية لنتائج الترسيب تحت شروط مختلفة:
52	III	7.	تصميم التجارب:
52	III	1.7.	مقدمة:
53	III	2.7.	نبذة تاريخية:
54	III	3.7.	تعريف:
56	III	4.7.	الفائدة من تصميم التجارب:
56	III	5.7.	خطوات بناء تصميم تجربة:
57	III	6.7.	اختيار تصميم التجارب المناسب:
57	III	7.7.	أنواع تصاميم التجارب:
59	III	8.7.	وظيفة التحسين:
60	III	9.7.	برامج تصميم التجارب:
60	III	8.	اختيار نموذج التحسين:

- 62 III.8.1. تصميم نموذج -بهنكن الكامل:
- 64 III.8.2. تحديد التأثيرات والمعاملات الهامة للنموذج:
- 65 III.8.3. مخطط باريتو:
- 66 III.8.4. تأثير العوامل الفردية الرئيسية على خصائص الضوئية الطبقات المدروسة:
- 67 III.8.5. آثار التداخل بين العوامل المدروسة:
- 68 III.8.6. تحديد الظروف المثلى:
- 69 III.9. تحسين الاستجابة:
- 69 III.9.1. تحليل وتشخيص الطبقات المرسبة:
- 70 III.9.2. تحديد الخصائص الضوئية للطبقات المرسبة :
- 74 III.9.4. تحديد قيمة طاقة الغاب لطبقات البولي البنزين:

مقدمة عامة:

يرتبط تاريخ البوليمرات بتطور الإنسان، إذ استخدمها في صناعة الملابس وفي صناعة الأصباغ والأصماغ واستعملت فيما بعد في الوقاية من الماء كما في الإسفلت المستخدم في طلاء القوارب [1]. أما بدايات الدراسات المخبرية للبوليمرات ترجع إلى بداية القرن العشرين وبالتحديد إلى دراسات العالم (Staudinger) (1920) الرائدة في دراسة السلاسل الجزيئية الطويلة الداخلة في تركيب البوليمر لتكون الحجر الأساس في بناء علم البوليمرات [2]. وقد نال موضوع البلمرة (Polymerization) والبوليمرات انتباه الأوساط العلمية والصناعية، وقد شغص عدد من الباحثين البوليمرات ووسائل دراسة خصائصها وتصنيعها مما أدى إلى تحسينها وزيادة مجال استخدامها في مختلف جوانب الحياة، فقد دخلت البوليمرات في إنتاج معظم المواد الصناعية من ألعاب الأطفال وهياكل السيارات و الطائرات، كما برز استخدام البوليمرات في تصنيع الخلايا الشمسية والخلايا الكيمائية، وقد صنفت عدد من البوليمرات ضمن العوازل حيث استخدمت في مجال الصناعات الالكترونية لإنتاج مواد مفيدة كألواح الدوائر الالكترونية ومواد العزل الكهربائي وطلاء الاسلاك الكهربائية والتوصيلات الكهربائية وهي استخدامات تلائم الطبيعة العازلة لأغلب البوليمرات، ونظرا إلى ما تتصف به عدد من البوليمرات من درجات حرارة وإجهاد عاليين فقد أصبحت بديلا لكثير من معادن البناء التقليدية، في حين برز استخدام البوليمرات المسلحة في البناء الجاهز والعزل الحراري والصوتي الجيد ومقاومتها للظروف الجوية [3].

تعد دراسة المادة بشكل غشاء رقيق من الموضوعات المهمة لفيزياء احالة الصلبة، وقد أسهمت تقنية الأغشية الرقيقة مساهمة كبيرة في دراسة أشباه الموصلات، وتم تحديد العديد من الخواص الفيزيائية والكيميائية لها بهدف تحديد استخدامها في التطبيقات المختلفة [4].

في هذا البحث سنركز على تحضير طبقات رقيقة من بوليمر البنزيدين باستخدام طريقة SILAR، مع دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذه الطبقات، سيتم ايضا تحليل ظروف التحضير مثل تركيز المحلول ودرجة الحرارة ووقت الترسيب.

وعلى ضوء ما سبق لقد قسمت هذه المذكرة إلى جزئين جزء نظري وجزء تطبيقي، الجزء النظري يحتوي على فصلين: الفصل الأول بعنوان "عموميات حول البوليميرات" تم تقديم نظرة شاملة حول البوليميرات، حيث تناولنا أولاً تعريف البوليميرات وركزنا بالذكر على تعريف بولي البنزيدين، باعتباره أحد البوليميرات الناقلة ذات الأهمية البالغة، ثم استعرضنا نبذة تاريخية موجزة، بعد ذلك، ناقشنا طرق اصطناع البوليميرات، مع التركيز على

آليات البلمرة المختلفة، سواء كانت إضافة، تكاثف، أو بلمرة كهربائية، حيث وضحنا دور كل تقنية في تحديد الخواص النهائية للبوليمير.

كما تطرقنا إلى أنواع البوليميرات المختلفة، مصنفة إياها بناءً على بنيتها وخصائصها الوظيفية، مما يساعد في إدراك الفروقات الأساسية بينها. وتم تخصيص جزء مهم من الفصل لشرح خصائص البوليميرات، من حيث التوصيلية الكهربائية، البنية الجزيئية، والاستقرار الكيميائي، مما يبرز أهميتها في التطبيقات التكنولوجية المتقدمة وكذا خصائص البولي بنزدين الذي هو محور دراستنا في هذا البحث. كما لم نهمل في هذا الفصل التطرق إلى البوليميرات الناقلة، التي تمثل ثورة في مجال المواد الذكية، حيث تتميز بقدرتها على التوصيل الكهربائي مع الاحتفاظ بمرونة البوليميرات التقليدية، مما يجعلها مثالية لتطبيقات الإلكترونيات العضوية وأجهزة الاستشعار.

الفصل الثاني بعنوان " الطبقات الرقيقة" والذي تطرقنا فيه إلى نبذة تاريخية عن الطبقات الرقيقة ومفهومها وأنواعها، مراحل تشكيلها ونموها ومبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة وتقنيات ترسيبها، وخصصنا بالذكر طريقة SILAR والتي اعتمدنا عليها في العمل المخبري من أجل ترسيب الطبقات الرقيقة، وذكرنا كذلك مزايا وعيوب هذه الطريقة ومعايير اختيار تقنية الترسيب وأخيرا تطبيقات الأغشية الرقيقة.

أما في الجزء العملي والذي يندرج ضمن الفصل الثالث تحت عنوان "عملية ترسيب البولي بنزدين بطريقة SILAR وهو عبارة عن دراسة تجريبية تتضمن الطرق المخبرية المستخدمة في تنظيف الدعامات، تحضير المحاليل، ترسيب الطبقات الرقيقة بالإضافة إلى الأجهزة المستخدمة خلال هذا العمل المخبري وتحليل النتائج المتحصل عليها من خلال عرض المنحنيات الطيفية.

وفي الأخير ننهي هذا العمل بخاتمة تلخص أهم النتائج المتحصل عليها والملاحظات المسجلة خلال إنجاز هذا العمل.

المراجع:

- [1] Collins E. A., "Experiments in Polymers Science". John Wiley and Sons, New York. (1973).
- [2] Billmer F. W., "Text book of polymers science", 2nd ed., John Wiley and Sons. New York, (1971).
- [3] W. J. Work, K. Horie and R. F. T. Stepto, "Polymer Blends Definitions", International Union of Pure and Applied Chemistry, Koba, (2004).
- [4] العقون مريم، ماجستير أكاديمي، دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) على بعض الخصائص الفيزيائية جامعة قاصدي مرباح _ ورقلة، 2017.

الجزء النظري

الفصل الأول: عموميات حول البوليمرات

1.1. المقدمة:

تشكل البوليمرات مكونات بالغة الأهمية في حياتنا اليومية. وتعتبر البوليمرات مفيدة للغاية في المجالات الصناعية والطبية المنزلية. وتشكل البوليمرات فئة بالغة الأهمية من المواد التي تبدو الحياة صعبة للغاية بدونها. وهي موجودة في كل مكان حولنا في الاستخدام اليومي؛ في المطاط والبلاستيك والراتنجات والمواد اللاصقة وأشرطة اللصق. وفيما يلي أسباب الاستخدام الواسع لنطاق للبوليمرات:

- معظم البوليمرات غير سامة وآمنة للاستخدام.
- لها كثافة منخفضة (خفيفة الوزن) لذلك سيكون نقل البوليمرات سهلاً.
- تمتلك قوة ميكانيكية جيدة.
- إنها مقاومة للتآكل ولا تمتص الرطوبة عند تعرضها للجو.
- يمكن أن تعمل كعوازل حرارية وكهربائية جيدة.
- يمكن تجميعها وتصنيعها بسهولة.
- لديهم ألوان جميلة. [1].

2.1. البوليمرات:

1.2.1. تعريف المونوميرات:

هي مركبات كيميائية بسيطة ذات وزن جزيئي صغير تسمى باللاتينية "monomere" أي أحادي الجزيء والتي تبنى منها جزيئة البوليمير وتسمى عملية ارتباط هذه الجزيئات بعملية البلمرة عن طريق تفاعلها مع جزيئات أخرى من نفس النوع أو جزيئات المركبات أخرى [2].

2.2.1. تعريف البوليمرات:

البوليمرات هي جزيئات كبيرة تتكون من وحدات متكررة بسيطة ذات بنية متماثلة وتسمى المونوميرات [2]، حيث ترتبط فيما بينها بروابط تساهمية أو أيونية [3]، هذا الاسم مشتق من الكلمة اليونانية "poly" تعني "متعدد" و "mère" تعني "الجزء" أي متعدد الأجزاء ويسمى أيضا بالجزيء العملاق، وتعرف بوزن جزيئي عالي يتراوح بين 10^4 و 10^6 (غرام/مول) [4]. وتتواجد إما في الحالة الصلبة أو في الحالة السائلة، هذه المواد لها خصائص وظائف فريدة من نوعها اعتمادا على نوع وكيفية الترابط فيما بينها [3].

3.2.I. تعريف بولي البنزيدين:

يعد البولي بنزيدين واحدة من أهم المواد البوليمرية التي تلعب دورًا محوريًا في الصناعات الحديثة بسبب خصائصها الفريدة وتطبيقاتها الواسعة [5]. وهو بوليمر صناعي يتكون من وحدات متكررة من البنزيدين ($C_6H_4N_2$)، وهي وحدة تحتوي على حلقة بنزين. يتم تصنيعه من خلال عملية البلمرة، حيث ترتبط وحدات البنزيدين معًا لتشكيل سلاسل بوليمرية طويلة [6]، هذه البوليمرات تتمتع بخصائص ميكانيكية وحرارية وكهربائية ممتازة، مما يجعلها مواد مثالية للاستخدام في مجالات متعددة، بما في ذلك التغليف، البناء، الإلكترونيات، وحتى الطب [7].

4.2.I. لمحة تاريخية موجزة:

الجدول 1.1: تواريخ رئيسية في تاريخ البوليمير.

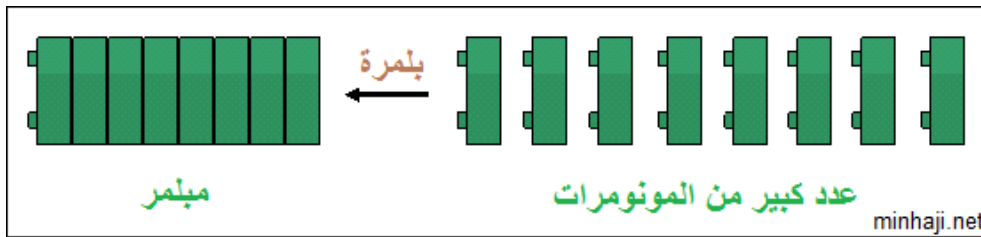
التاريخ	الحدث
قبل 1800	ألياف القطن والكتان والصوف والحزير؛ مواد السد البيتومينية؛ الزجاج والأسمنت الهيدروليكي؛ الجلود وصفائح السليلوز (الورق)؛ المطاط الطبيعي (<i>Hevea brasiliensis</i>).
1803	وصف H. Bracoant نيتروسيليلوز وهو أول بوليمير صناعي.
1820	المطاط المبركن، الباركيسين، السليلوز.
1838	نجح A. Payen في استخلاص مركب صيغته CH100 من الخشب اسمه السليلوز.
1851	مطاط صلب (نيلسون جودبير).
1907	أنتج A. Hofmann أول مطاط صناعي بواسطة بلمرة داينات مترافقة.
1910	قام Baekeeland بتطوير أول عملية صناعية لإنتاج بوليمير صناعي، حيث أنتج بوليمرات الفورمالدهيد - فينول باسم.
1910	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 وC Peice نظرية البلمرة المشتركة المتسلسلة.
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 البلمرة الجذرية.
1987	قدمت جائزة نوبل D.J. Grand وM. Lehn لعلمهم المبتكر في الكيمياء فوق الجزيئية.

2000	بعد أزيد من عشرين سنة من العمل على البوليمرات الجوهريّة الناقلّة حصل H. Shiraka, A. Jheege و A.G. McDiamid على جائزة نوبل في الكيمياء.
2002	قدمت جائزة نوبل في الكيمياء Tanakad و J.B. Fenn عن التنمية طرق جديدة لتوصيف الجزيئات البيولوجية.
2011	يصف eibler... عنصر جديد من البوليمرات يسمى بالزجاجيات.

I.2.5. اصطناع البوليمرات:

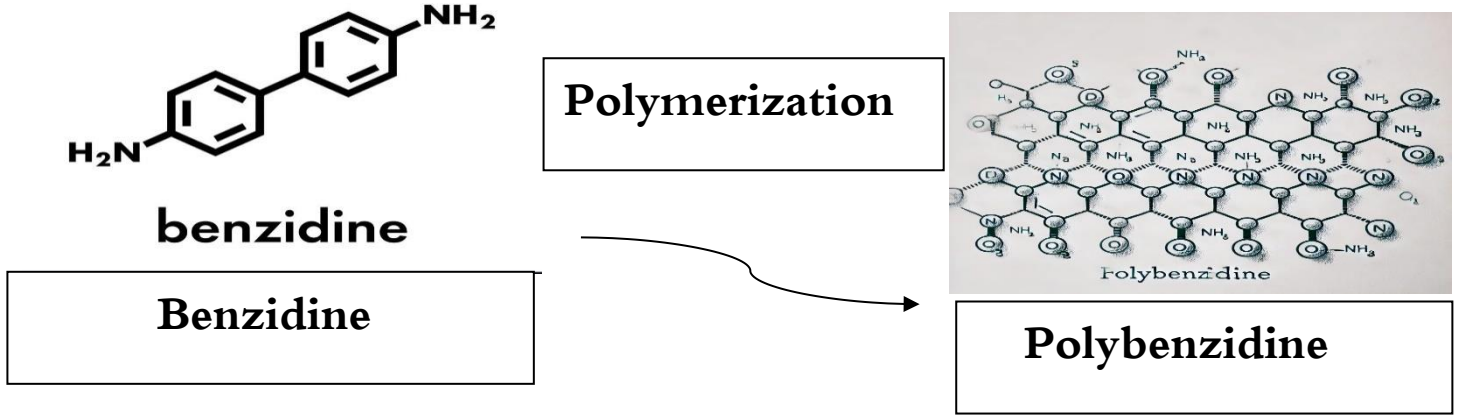
I.2.5.1. تعريف البلمرة:

عملية البلمرة أو polymérisation هي عبارة عن ارتباط مجموعة من الجزيئات الصغيرة تسمى monomères مع بعضها البعض لتكوين جزيء كبير اسمه polymère، ويذكر التاريخ أن أول بوليمر تم تصنيعه كان عن طريق condensation réaction بين الـ [7] phénol formaldéhyde. ويوضح الشكل I.1 الية البلمرة.



الشكل I.1: يوضح الية البلمرة

تم عملية بلمرة البنزيدين عبر آليات مختلفة، مثل البلمرة بالجذور الحرة (Free Radical polymérisation) أو البلمرة الأيونية (Ionic Polymérisation)، والتي تتحكم في الخصائص النهائية للبوليمر [5]. ويوضح الشكل I.2 بلمرة البنزيدين.



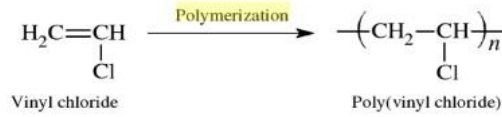
الشكل 2.1: يوضح بلمرة البنزيدين الى بوليمير البنزيدين.

2.5.2.I. البلمرة والوظيفة: قد تحدث البلمرة فقط إذا كانت المونوميرات المشاركة في التفاعل تتمتع بالوظائف المناسبة، ووظيفة الجزيء هي عدد المواقع التي يمتلكها للارتباط بجزيئات أخرى في ظل الظروف المحددة لتفاعل البلمرة، وبالتالي فإن المونومير ثنائي الوظيفة يمكن أن يرتبط بجزيئين آخرين في ظل ظروف مناسبة، الحد الأدنى من الوظائف المطلوبة التفاعل البلمرة هو وظيفتين. على سبيل المثال يتمتع الستيرين CHCHCH "styrene" بوجود رابطة مزدوجة بين كربونين، أما المونومير متعدد الوظائف هو المونومير الذي يمكنه التفاعل مع أكثر من جزيئين ومن أمثلة ذلك دي فينيل بنزين رباعي الوظيفة، الغليسرين ثلاثي الوظيفة، الجليكول HOROH له وظيفتين هيدروكسيل [8].

3.5.2.I. أنواع البلمرة: من بين آليات البلمرة الأساسية التقليدية نجد البلمرة بالإضافة والبلمرة بالتكثيف. في عملية الإضافة لا ينتج أي ناتج ثانوي والبوليميرات المتكونة تقوم عن طريق الإضافة المتعاقبة الوحدات المونومير غير المشبعة في تفاعل متسلسل، بينما في عملية التكثيف على سبيل المثال تفاعل الأستر، الإيثر وما إلى ذلك، يكون المنتج الثانوي منخفض الوزن الجزيئي مثلا H_2O الهيدرو كلوريك HCl وتتشكل البوليميرات في هذه الحالة عن طريق التكثيف التدريجي بين الجزيئات ذات المجموعات التفاعلية. كما ظهرت عملية بلمرة جديدة ذات أهمية كبيرة وهي البلمرة فوق الجزيئية [8].

➡ **البلمرة بالإضافة (البلمرة المتسلسلة):** في هذه البلمرة تتم معالجة جزيء منخفض الوزن الجزيئي أو ما يسمى المونومير يمتلك رابطة مزدوجة بحيث تنكسر تلك الرابطة وتتحد الكترولونات التكافؤ الحرة مع جزيئات أخرى لتشكيل سلسلة البوليمير مثلا [8].

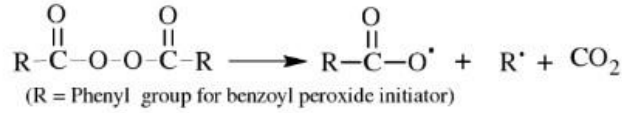
الفصل الأول: عموميات حول البوليمرات



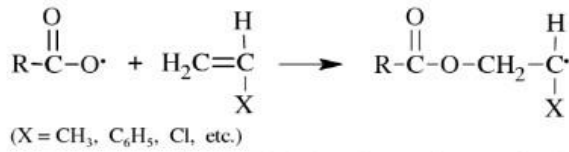
الشكل 3.I: بلمرة فينيل كلوريد وتشكل بولي فينيل كلوريد.

هذا النوع من التفاعل يتطلب سلسلة من تفاعلات الإضافة، بحيث تتم إضافة جزيئين سويتا ثم إضافة الثالث لهما وهكذا حتى يتم تشكيل البوليمر. الجدير بالذكر أن هذا النوع من التفاعلات يتم مع ال monomères التي لديها وزن جزيئي صغير [7].

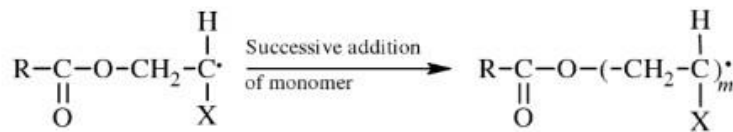
● **بلمرة الجذور الحرة:** تبدأ هذه العملية بهجوم الجذر الحر على وحدة المونومير. الجذر الحر هو مركب تفاعلي له إلكترون غير مرتبط ويتكون من تحلل مركب غير مستقر نسبيا في وجود الحرارة وهو تفاعل بطيء نسبيا [10]. كما هو في المعادلة التالية:



بشكل عام، تكون الجذور الحرة نشطة جدا 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 الآخر من الرابطة المكسورة [10]. كما هو مبين في المعادلة التالية:



النوع الناتج هو أيضا جذر حر قادر على مهاجمة مونومير ثان بطريقة مماثلة ونقل مركزه التفاعلي إلى الجزيء المهاجم. تتكرر العملية وتستمر السلسلة في النمو بسرعة [10]. كما تبينه المعادلة التالية:

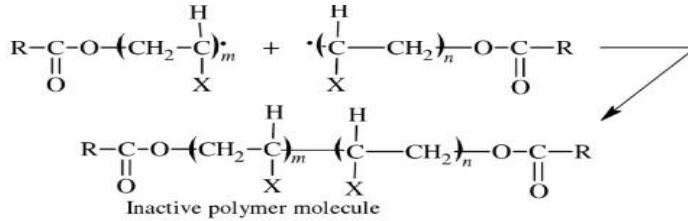


الفصل الأول: عموميات حول البوليمرات

تستمر عملية الانتشار حتى تتدخل عملية أخرى ويتم التخلص من المركز التفاعلي (الإلكترون الحر)، مما يؤدي إلى

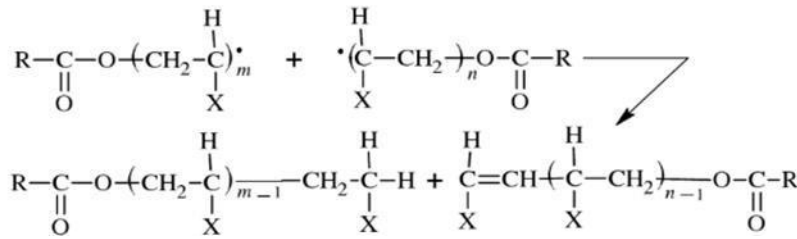
إنهاء نمو البوليمير على سبيل المثال اقتران اثنان من الجذور الحرة والحصول على بوليمير غير نشط، كما تبينه المعادلة

التالية:



أو يمكن التخلص من الجذور الحرة عن طريق تفاعل البوليمير النشط ذو الجذر الحر مع بروتون II للبوليمير النشط

الثاني [10]. كما هو موضح في المعادلة التالية:



- **البلمرة الأيونية:** وهي بلمرة تسلسلية، مركزها النشط عبارة عن نيكليوفيل وهو أنيون من نوع كاريانيون. 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 مغايرة (...). ووظيفة عضوية (ايثر، أستر....) في سلسلة الجزيء الضخم [10].

◀ **البلمرة بالتكثيف (المرحلية):** وهذا النوع من التفاعل قد يتم بين ال monomers المتشابهة كما هو الحال مع ال addition polymerization أو مع ال monomers المختلفة. والجدير بالذكر حول هذا النوع هو تكون ناتج جانبي من التفاعل، فمثلا تفاعل الإستر ينتج جزيء ماء [7].

تحدث البلمرة المرحلية عن طريق التفاعل التدريجي بين المجموعات الوظيفية للمونومير فيتحول بذلك إلى ديمير Dimer ثم تريمير trimer وما إلى ذلك حتى يتم تكوين البوليمير، 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. مع تطور علم البوليميرات وتصنيع 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 الكيميائيون تعريفا لبوليميرات التكثيف بأنها تتكون من وحدات هيكلية مرتبطة بمجموعات وظيفية داخلية، وتتضمن هذه البلمرة بلمرة فتح الحلقة للمونوميرات الحلقية، مثل أكسيد البروبيلين أو الكابر ولاكتام (caprolactam) [8].

← **بلمرة فوق الجزيئية:** البوليميرات فوق الجزيئية هي جديدة نسبيا يتم فيها ربط وحدات التكرار المونوميرية مع تفاعلات الاتجاهية وعكوسة، على عكس الأنواع الجزيئية الكبيرة التقليدية التي يتم فيها التحكم في تكرار الوحدات المونوميرية بشكل أساسي بواسطة المرابطة التساهمية [8].

I.6.2. تصنيف البوليمرات:

البوليمر هو اسم عام يطلق على عدد كبير من المواد ذات الوزن الجزيئي المرتفع. توجد هذه المواد بأعداد وأشكال لا حصر لها بسبب العدد الكبير جدًا ونوع الذرات الموجودة في جزيئاتها. يمكن أن يكون للبوليمر بنية كيميائية مختلفة وخصائص فيزيائية وسلوك ميكانيكي وخصائص حرارية وما إلى ذلك، وعلى أساس هذه الخصائص يمكن تصنيف البوليمر بطرق مختلفة.

I.6.2.1. التصنيف المعتمد على أساس البوليمرات : به ثلاث أنواع وهي :

- **البوليمرات الطبيعية:** وهي البوليمرات التي تأتي من الطبيعة أي من الحيوانات والنباتات مثل النشاء والبروتينات والصوف والجلد والمطاط والاحماض النيكلوفيلية.
- **البوليمرات شبه اصطناعية (المحورة):** وهي البوليمرات المشتقة من بوليمر طبيعي إما بتغيير تركيبها الكيميائي أو باستعمال عملية التطعيم مثل إضافة أسيتات السليلوز ونترات السليلوز... إلخ.
- **البوليمرات الاصطناعية:** وهي البوليمرات التي يتم تحضيرها بواسطة مواد كيميائية بسيطة، فهي تعتبر من أكثر البوليمرات أهمية، وتضم الجلود الصناعية، أقمشة النايلون البلاستيك، المطاط الصناعي وبعض الأصباغ الأخرى [9].

I.6.2.2. 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 [10]، ومن أمثلة ذلك الجرانيت، الزجاج، الأسبستوس (من أصل طبيعي) وبوليمير البولي سيليكون (من أصل صناعي) [9]. **والبوليميرات العضوية والتي تعد الفئة الأكثر شيوعاً [6]**، حيث تعتبر ذرة

الفصل الأول: عموميات حول البوليمرات

الكربون العنصر الأساسي لتشكل هذا النوع من البوليميرات مثل السليلوز، الصمغ العربي (من أصل طبيعي وبولي أستر، بولي أميد، بولي كربونات وبولي إيثيلين (من أصل صناعي) [9].

- البوليميرات المختلطة عضوية غير عضوية: لهذه الفئة من البوليميرات مقاومة حرارية جيدة (300-350)، والأكثر شيوعا هو السيليكون.
- 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 permittivity عالية (F/m) 3.5 - 10 ومؤثر فقد indice de perte مرتفع (10⁻² - 10).
- البوليميرات غير القطبية: تعتبر هذه البوليميرات عموما عوازل جيدة مع مؤشر فقد منخفض، وسماحية ثابتة تقريبا (2.5-3) على نطاق واسع من درجة الحرارة [6].

I.3.6.2. 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: B-B-B-A-A-A-
 - ← لبوليميرات 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 أيضا على أنها بوليميرات متجانسة.

← الخلائط البوليميرية: وهي التي تحتوي على نوعين أو أكثر من البوليميرات [11].

I.4.6.2. التصنيف المعتمد على سلوك البوليميرات مع ارتفاع درجة الحرارة:

- البوليميرات المطاوعة للحرارة **Les thermoplastiques**: هي بوليميرات خطية تتكون من سلاسل طويلة قليلة التفرع [12]. عند تعرض هذه البوليميرات الحرارة تتحول إلى منصهرات، تصبح مرنة ولينة ثم تزداد مرونتها وذلك لأن البوليميرات في حالتها المنصهرة تكون حركتها حرة، وبمجرد انخفاض درجة الحرارة تمر

الفصل الأول: عموميات حول البوليمرات

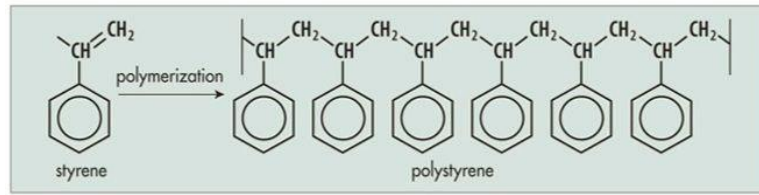
البوليميرات بكل المراحل السابقة فتستعيد حالتها الصلبة القوية، مثل البولي مثيل أكريليك (PMMA) والبولي إيثيلين. Polypropylene (والبولي بروبلين) Polyethylene [11].

• البوليميرات المتصلدة حراريا (غير المطاوعة للحرارة) **Thermodurcissables**: هي عبارة عن مادة هشة وذات لدونة قليلة ولا يمكن إعادة تشكيلها بفعل الحرارة والضغط، وتكون غير متبلورة بسبب تشابك جزيئاتها، مثل: راتنج الإيبوكسي وراتنج البولي أستر وراتنج الفينوليك.

• البوليميرات المرنة المطاطية: تتميز بقابليتها على التمدد والتقلص وكذا بانخفاض درجة الانتقال الزجاجي (Tg)، من أمثلتها المطاط الطبيعي، النيوبرين والنتريل [12].

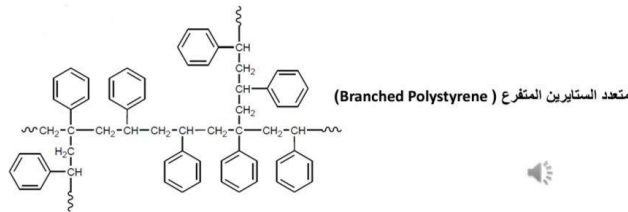
I.2.6.5. التصنيف المعتمد على البنية (الأبعاد):

• البوليميرات الخطية (أحادية البعد): تتكون كل سلسلة جزيئية كبيرة من عدد كبير ولكن محدد من وحدات المونومير ثنائية التكافؤ ويمكن تمثيل الجزيئات الخطية الكبيرة بشكل تخطيطي بواسطة خط مستمر إلى فترات تمثل كل منها وحدة مونومير وتتكون سلسلة البوليمير من طول متغير. ومن الأمثلة على هذا النوع متعدد الايثيلين على الكثافة.



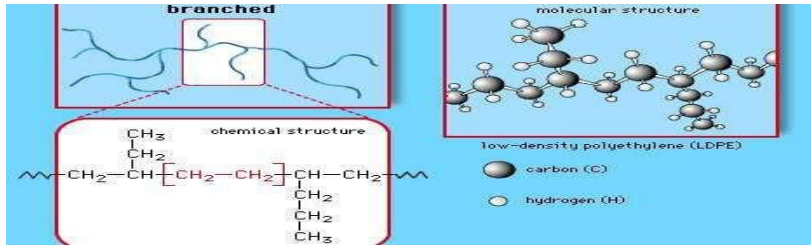
الشكل I.4: تمثيل سلسلة بوليمير خطي

• 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 الجزيئات البسيطة.



الشكل I.5: تمثيل تخطيطي لبوليمير ثنائي البعد

- البوليميرات الشبكية (ثلاثية الأبعاد): الناتجة عن بلمرة 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 نهائيا لأن جميع وحدات المونومير المكونة لجسم ما مرتبطة ببعضها البعض تساهميا جزيء ضخم واحد ومثال ما يحدث في التشابك الخفيف هو فلكنة المطاط.



الشكل 6.I: تمثيل سلسلة بوليمير ثلاثي البعد.

I.6.6.2. 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 والبولي كلوريد فينيل وغيرها، فهي ذات أهمية اقتصادية كبيرة. البوليميرات التقنية لها خصائص ميكانيكية تسمح لها باستبدال المواد التقليدية بشكل متزايد (المعادن وغيرها) فالبولي أميدات والبولي أكتيل 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 والقابلة للحرارة واللاصقة، والمتوافقة حيويًا أي القابلة للتحلل الحيوي وما إلى ذلك [2].

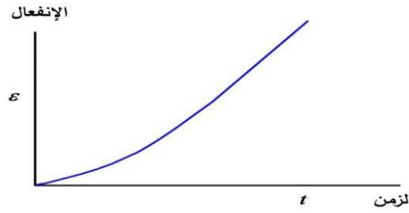
I.7.6.2. التصنيف حسب عملية البلمرة:

- البلمرة بالإضافة أو بلمرة النمو المسلسل: تتم عن طريق إضافة تسلسلية لوحدة المونومير بشكل متكرر.
- البلمرة بالتكثيف أو بلمرة خطوة النمو: يتم إنشاء هذه البوليميرات عن طريق تفاعل نهائي المونوميرين معا وإزالة جزيئات صغيرة مثل NH و S_2H مثل النايلون وبوليستر [13].

7.2.I. خصائص البوليمرات:

1.7.2.I. الخصائص الميكانيكية:

تعتبر الخصائص الميكانيكية للمواد المتبلرة من الخصائص المهمة نظراً للتطبيقات التكنولوجية التي تستخدم فيها هذه المواد. في هذه المواد تعتمد الخصائص الميكانيكية على حالة المادة. فعند تطبيق إجهاد شد على بوليمر زجاجي فإن سلوك المادة يكون كما هو موضح بالشكل بين هذا الشكل اعتماد الانفعال على الزمن عند تطبيق إجهاد شد ثابت ونلاحظ من الشكل 8.I أن المادة تعمل كسائل لزج. ويمكن القول إن البوليمر يتصف بخاصية تسمى المرونة اللزوجية، وهي صفة تجمع بين المرونة واللزوجة معاً. كما توجد خاصية أخرى وهي المقدرة الكبيرة للبوليمر على التمدد والمرونة حيث يمكن أن يزداد الطول بأضعاف الطول الأصلي عند تطبيق شد. تسمى المواد التي تظهر مثل هذه الخصائص بالمركبات الصناعية المرنة (elastomer) والمطاط خير مثال لهذه المواد. [3].



الشكل 7.I: منحنى يباني يوضح اعتماد الانفعال على الزمن عند تطبيق إجهاد شد ثابت

2.7.2.I. الخصائص الكهربائية:

نظراً للروابط التساهمية التي تربط بين جزئيات البوليمر فإن البوليمرات النقية تظهر توصيلية كهربية منخفضة جداً، لذلك فإن مثل هذه البوليمرات تستخدم في أغراض العزل الكهربائي. وقد وجد أن إضافة الشوائب إلى البوليمرات أساسيات كيميائية الجوامد النقية يزيد من التوصيلية الكهربائية للمادة بشكل ملحوظ. كما وجد أن البوليمرات الممتصة للماء (hydrophilic polymers) تظهر توصيلية كهربية عالية عندما تكون رطبة وعلى النقيض عندما تكون جافة. يبدو أن مثل هذه التوصيلية تكون من النوع الأيوني والذي يتم بواسطة أيونات الهيدروجين. على عكس النوع السابق توجد بوليمرات تكون مضادة للماء (hydrophobic polymers) وتظهر مقاومة كهربية عالية. بالإضافة إلى ما سبق، تظهر بعض أنواع البوليمرات توصيلية كهربية ذات طابع إلكتروني وتطيع معادلة أرهينيوس الشهيرة [3].

I.2.7.3. الخصائص الفيزيائية والكيميائية:

تضم كل من المقاومة الكيميائية للمذيبات، وعدم قابلية النفاذية للغازات والسوائل، تستعمل البوليمرات في صناعة الأقمشة غير النفاذة وفي مجال التعبئة وفي المعلبات الحافظة وفي أدوات المختبرات وفي إنتاج الكابلات وذلك لمقاومتها للأشعة فوق البنفسجية [2].

ويمكن تلخيص خصائص البوليمرات فيما يلي:

- الجزيئات البوليمرية هي جزيئات كبيرة جدًا، حيث قد يصل متوسط وزنها الجزيئي إلى 105 أو أكثر. ولهذا السبب، تُعرف أيضًا بالجزيئات الكبيرة.
- البوليمرات هي مواد شبه بلورية. وهذا يعني أنها تحتوي على مناطق بلورية وغير بلورية. في الواقع، تحتوي البوليمرات على مناطق بلورية، تسمى البلورات، مدمجة في مناطق غير بلورية. توفر البلورات القوة والصلابة وتوفر المناطق غير البلورية المرونة للمادة البوليمرية.
- يمكن أن تكون القوى بين الجزيئات في البوليمرات عبارة عن قوى فاندر فالس، أو جاذبية ثنائي القطب، أو رابطة هيدروجينية. هذه القوى بين الجزيئات تضاف إلى الروابط التساهمية التي تربط الوحدات المتكررة في جزيء كبير.
- تعتمد الخواص الكيميائية والكهربائية والبصرية والميكانيكية والحرارية للبوليمرات على حجم وشكل البوليمرات. وجود أو غياب القوى بين الجزيئات المميزة. لا تحدد هذه المعلومات خصائص البوليمرات فحسب، بل تحدد أيضًا أداء هذه المواد في تطبيقات معينة.
- تظهر البوليمرات خصائص تعتمد على الوقت.
- البوليمرات هي مواد قابلة للاشتعال.
- تتميز البوليمرات بكثافتها المنخفضة وتظهر مقاومة ممتازة للتآكل.
- بشكل عام، البوليمرات هي عوازل حرارية وكهربائية.
- المواد البوليمرية قابلة للتشكيل بسهولة حتى في أشكال معقدة ذات أبعاد قابلة للتكرار مع الحد الأدنى من تكاليف التصنيع والتشطيب [1].

I.2.7.4. خصائص البولي بنزدين:

- يتميز بولي بنزدين بخصائص مثل الاستقرار الحراري العالي والمقاومة الكيميائية، مما يجعله مناسبًا للاستخدام في تطبيقات متعددة مثل المواد المركبة والطلاءات المقاومة للحرارة [8].

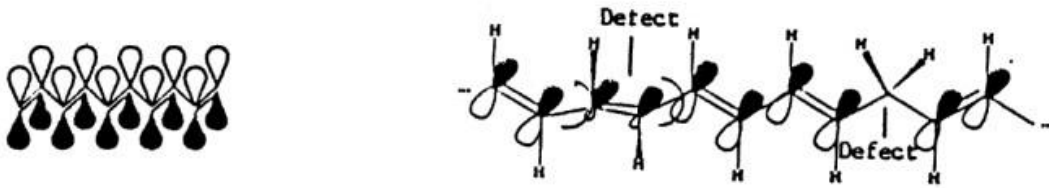
الفصل الأول: عموميات حول البوليمرات

- بولي البنزيدين (PBI) هو بوليمر اصطناعي عالي الأداء يتميز بمقاومة حرارية عالية (تصل إلى 500 درجة مئوية) واستقرار كيميائي ممتاز. يستخدم في تطبيقات متقدمة مثل أغشية خلايا الوقود، مواد العزل الحراري، وأنايب نقل الغازات الساخنة [16].
- بولي البنزيدين هو بوليمر حراري غير قابل للذوبان في معظم المذيبات العضوية، ويتميز بثبات حراري وكيميائي عالٍ. يستخدم على نطاق واسع في صناعات الطيران والفضاء بسبب قدرته على تحمل درجات حرارة مرتفعة لفترات طويلة [17].
- بولي البنزيدين هو بوليمر يتم تصنيعه من خلال تفاعل البوليمر بين مركبات البنزيدين، ويتميز بصلابة ميكانيكية عالية ومقاومة للتآكل الكيميائي [18].

I.3. البوليمرات الناقلة:

I.3.1. تعريف البوليمرات الناقلة:

عبارة عن جزيئات عضوية كبيرة ذات سلسلة رئيسية تظهر بدمج كل من البوليمرات التقليدية غير الناقلة وخواص المعادن في نظام واحد [14]، والتي تتكون عموماً من ذرات الكربون والهيدروجين H و ذرات أخرى بسيطة مثل الكبريت و الأزوت ، وعدد لا يحصى من الخصائص المنبعثة منها و تنشأ من اقتران و تداخل إلكترونات من النوع P و يكون هذا الاقتران بين روابط أحادية وروابط ثنائية مترافقة و ممتدة على طول السلسلة، ويتم توضيح هذا الاقتران من خلال الشكل أدناه بالنسبة للبولي أسيتيلين [15].



الشكل 8.I: تمثيل تخطيطي يوضح الاقتران في البولي أسيتيلين.

تتميز البوليمرات 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 والخصائص الميكانيكية وسهولة المعالجة من جهة أخرى [16].

I.2.3. أنواع البوليمرات الناقلة:

اعتمادا على الطبيعة والموصلية، هناك نوعان من البوليمرات الموصلة:

I.1.2.3. البوليمرات الناقلة الأيونية (PCI):

في هذه البوليمرات 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.

I.2.2.3. البوليمرات الناقلة الإلكترونية (PCE):

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

I.3.2.3. البوليمرات الناقلة الخارجية أو المركبة:

عبارة عن مزيج البوليمير عازل مع مواد موصلة مثل المعدن أو مسحوق الكربون أو بوليمرات موصلة داخلية، تحصل بعد ذلك على بوليمير مشحون ويتم ضمان التوصيل عن طريق ترشيح الجزيئات المدخلة، تكون قيمة الناقلية محدودة في حدود 10 s.

I.4.2.3. البوليمرات الناقلة الداخلية:

وهي عبارة عن بوليمرات مترافقة أي أن وجود روابط مفردة ومزدوجة متناوبة على طول سلسلتها الرئيسية وتداخل 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 [16].

I.3.3. خصائص البوليمرات الناقلة:

تلعب البوليمرات الناقلة دورا هاما في تحديد مجال استخدامها، كما تساعد في تحقيق أداء ممتاز لتطبيقات واسعة النطاق، ويمكن تعديل خصائصها الفيزيوكيميائية بناء على شروط إعداد العملية ومن هذه الخصائص تذكر:

التبلور، الذوبانية [17]، المقاومة الحرارية، مقاومة الضغط [22] ، التوصيلية الكهربائية، المرونة، قابلية التشكيل والاستقرار الكيميائي [23] .

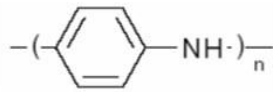
I.4.3. مجال تطبيق البوليمرات الناقلة:

إن الجمع بين الخصائص غير العادية و القيمة للمواد البوليمرية الناقلة جعلها غير قابلة للاستبدال عمليا في العديد من التطبيقات حيث استحوذت على أغلبية المجالات، ومن أهم تطبيقاتها: الحماية من التآكل (كمثبطات)، مواد التدرج الكهرومغناطيسي، الأجهزة الإلكترونية، أجهزة الاستشعار، أجهزة تخزين الطاقة [14]، البطاريات العضوية القابلة لإعادة الشحن، الثنائيات العضوية الباعثة للضوء (OLED)، التحفير الكهربائي الخلايا الكهروضوئية المعتمدة على البوليمرات الشبه موصلة [24] ، التغليف، الحماية الكهربائية، الاتصال الكهربائي ، التبديل الحماية ضد التداخل الكهرو مغناطيسي [22].

I.5.3. اهم البوليمرات الناقلة:

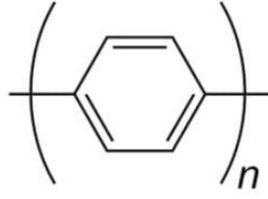
تعد البوليمرات الناقلة مثل بولي أنيلين بولي أسيتيلين بولي بيرول، بولي فينيلين، بولي ثيوفين... إلخ بوليمرات مثيرة للاهتمام نظرا لخصائصها الفيزيائية غير العادية وكذا خصائصها المغناطيسية وإمكانية استخدامها العملي المتنوع وتطبيقاتها في الأجهزة الإلكترونية الدقيقة، والثنائيات الضوئية وأجهزة الاستشعار والبطاريات والأغشية التكنولوجية وما إلى ذلك [18] ومن أهم البوليمرات الناقلة:

- **البولي أنيلين:** بوليمر موصل له اسم أسود الأنيلين يعد هذا البوليمير مميّزاً بسبب تحقيقه لمبدأ الاستقرار البيئي وبسبب خصائصه الكهروكيميائية. يتكون من سلسلة متتالية من الحلقات العطرية من نوع بنزن بواسطة ذرة آزوت غير متجانسة.



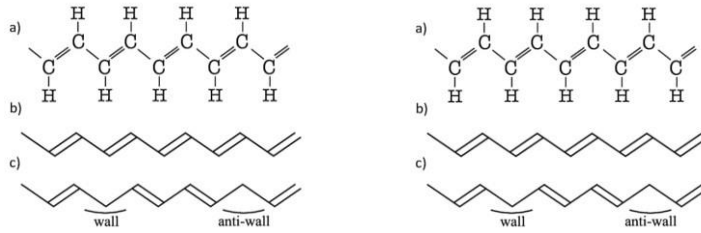
الشكل I.9: بنية البولي أنيلين.

- **بولي بارا فينيلين:** من أهم البوليمرات 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 [14] .



الشكل I. 10: بنية بولي بارافينيلين.

- **بولي أسيتيلين:** أحد البوليمرات الناقلة المعروفة، يتشكل من بلمرة مونومير الأسيتيلين الذي يحتوي هيكله على روابط أحادية (CH) وروابط ثنائية (CC) إن اقتران هذه الأخيرة يجعل لإلكترون الرابطة في التحرك على طول السلسلة حسب ما يعرف بالطين. يهيمن هيكل البولي أسيتيلين المقرون في حالة البلمرة 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 البوليمرات مما يؤثر على قابلية المعالجة وأداء التوصيل [19].



الشكل I. 11: بنية بولي أسيتيلين.

- **البولي بنزين:** يعتبر من أهم البوليمرات الناقلة، وهو بوليمر عضوي موصل يتميز بوجود روابط مزدوجة متناوبة على طول السلسلة البوليمرية، مما يسمح بانتقال الشحنات الكهربائية بكفاءة. يُحضَّر عادةً عن طريق تأكسد مادة البنزين في وسط مناسب، ويُستخدم في تطبيقات متعددة مثل الخلايا الشمسية، المكثفات، وأجهزة الاستشعار، نظراً لخواصه الكهربائية والضوئية الجيدة. كما يتميز بإمكانية ترسيبه على أسطح مختلفة على شكل طبقات رقيقة، مما يجعله مناسباً للاستعمال في الأجهزة الإلكترونية الدقيقة.

المراجع:

[1] R.K.Bargah , "POLYMER CHEMISTRY: The Basic Concept And Application" ,INDIA: Dr.Rohit Kumar.Bargah .2024 .

[2] ج. ا. ف. السويلم، البوليمرات، معهد بحوث البيتروكيماويات، المملكة السعودية 2011.

[3] ا.د/يسرى مصطفى استاذ فيزياء الحالة الصلبة بجامعة المنصورة دالحسيني الطاهر استاذ الفيزياء المساعد بجامعة ام القر، كيمياء الجوامد، النوارس للدعاية والنشر، 16 مارس 2017.

[4] Robert Young and Peter A. ,Lovel Introduction to Polymers Third edition .2011/07/13

[5] G. Odian ,principales of polymerization, ,wiley_Interscience, .2004

[6] P. C. Hiemenz and T. P. Lodge , "Polymer Chemistry", ,USA: CRC Press 2017 .

[7] AIChE SUSC ,AIChE Technical Book ,AIChE SUSC, 19 April 2020 .

[8] Manas Chanda ,Intoduction to polymer science and Chemistry: A problème solving approach, ,Taylor & Francis 2006 .

[9] عمر بن عبد الله الهزازي، كيمياء البوليميرات 2017(د.ن).

[10] S. Sourour "،effet de toux de cristallinité des polyméressur le déclin de potentiel en surface" 2021 .

[11] م. أ. ع. ا. ثجيل، "تأثير الإضافات على التحلل وعمر بقاء البوليمير،" كلية العلوم الصرفة / ابن الهيثم، 2015-2016.

[12] ا. ص. محمد، "مذكرة نيل شهادة الماجستير في علوم الفيزياء تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمركب بوليميري مدعم حبيبات (ZnO) والياف النخيل المقطع"، 2021.

[13] آ. ح. عذاب، "مذكرة نيل شهادة الماجستير في الكيمياء تحضير وتشخيص بوليمر نانوي ودراسة تأثيره على بعض المعايير الديمو حيوية والنسجية في ذكور الجردان البيض،" جامعة كربلاء العراق، 2022.

[14] M. K. P. J. Syed Shahabuddin. Adarsh Kumar Pandey, Advances in Hybrid Conducting Polymer Technology ،Springer Nature Switzerland AG,2021.

[15] C. Prasanna،Conducting Polymers Fundamentals And Applications, ،New York: By Springer Science Business Media, 1999

[16] Hattab Youcef, "these de doctorate Etude de evolution des proprietes electrocutes et thermiques de nanocomposites polymères-argiles en milieux agressifs"2015 .

[17] م. الجلاد، "مذكرة دكتوراه في الفيزياء التطبيقية، تحضير مواد مركبة ناقلة (بوليمير - بوليمير ناقل): تحضير حصائر غير منسوجة، نانوية، وناقلة كهربائياً من بوليمير حمض اللبن (PLLA) والبوني أثيلين (PANI) إشراف د. يمن السيد سليمان الأتاسي، دمشق، حزيران 2016".

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

[19] مذكرة دكتوراه في الفيزياء التطبيقية، تحضير مواد مركبة ناقلة، تحضير حصائر غير منسوجة، نانوية، وناقلة

كهربائيا من بوليمر حمض اللبن وبولي الأنيلين، دمشق: مازن الجلاذ، حزيران 2016.

[20]Fatiha Bengharbi et Hafida Oaad "synthese;caracterisation et la complexation des cations métalliques par le polypyrrole chimique etude de lactivite antibacterienne",2015 .

[21]Mr.Mansour Mohamed Ali, Projet de fin d'étude Développemet des polymères conducteurs dans la protection contre la corrosion. Ecole Nationale polytechnique 2007 .

[22] Christele Vanga Bouanga thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Université du Maine Elaboration,2010 .

[23] "**Mémoire** de master préparé par Abada Hassina,Nouveaux matériaux composites métal- polymère:Synthèse, caractérisation et application à la catalyse électrochimique ", 2018-2019 .

[24]R. J. y. &. A. Lovell ،introduction to Polymers, ،CRC Press, 2011

الفصل الثاني: الطبقات الرقيقة

II. 1. مقدمة:

إن فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة حيث تبلورت وأصبحت فرعاً قائماً بذاته، كما ساهمت تقنية الأغشية الرقيقة إسهاماً كبيراً في دراسة أنصاف النواقل التي بدأ الاهتمام بها في أوائل القرن التاسع عشر حيث أعطت فكرة واضحة عن العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية لهذه المواد بهدف استخدامها في عدة تطبيقات مهمة وحديثة [1].

إن التطبيقات الواسعة في مجال الطبقات الرقيقة دفعت الباحثين إلى استحداث طرائق مختلفة لتحضير هذه الأغشية، يرجع هذا الاختلاف إلى تنوع مجالات هذه الطبقات وبشكل عام يتم تقسيم طرق التحضير إلى طريقتين طريقة فيزيائية وطريقة كيميائية [2].

إذا فما هو مفهوم الطبقات الرقيقة وماهي طرق ترسيبها وتحليلها؟

II. 2. لمحة تاريخية:

منذ النصف الثاني من القرن السابع عشر آثار انتباه الفيزيائيين دراسة صفات المادة وهي على شكل أغشية رقيقة حيث أجريت العديد من البحوث المهمة في هذا المجال. في بداية القرن التاسع عشر تقدمت وتطورت دراسة الجانب العملي للأغشية الرقيقة، حيث تم استخدام العديد من أنصاف النواقل في تحضير أغشية رقيقة مثل السليسيوم والسيلكون، وقد شهد هذا المجال تقدماً كبيراً من العديد من العلماء ففي سنة 1852 توصل كل من ينزن وكروف (Bunsen and Grove) إلى تحضير أغشية معدنية رقيقة بطريقة التفاعل الكيميائي وتقنية التزديد بالتفريغ التوهجي، في حين تمكن العالم (Faraday) سنة 1857 من حصوله على غشاء رقيق باستخدام تقنية التبخير الحراري. وفي سنة 1876 قام العالم (Adams) بتحضير أغشية رقيقة من السيلينيوم المرسب على البلاتين وفي سنة 1887 تم التوصل إلى تبخير المعادن باستخدام طريقة التبخير في الفراغ والتي استخدمت من طرف العالم Kentt. وتقدمت دراسة الأغشية الرقيقة من خلال دراسات كل من (Qunik)، (Fizeau) و (Jamin) أما بالنسبة إلى الجانب النظري فقد درس من قبل العالم (Drude) حيث بدأت دراسة الخصائص الفيزيائية مع بداية القرن العشرين وحققت البحوث قفزة سريعة في هذا المجال، حيث تنوعت وتعددت طرق تحضير الأغشية الرقيقة حيث لكل طريقة مميزات وصفاتها التي تميزها عن غيرها بغية الحصول على أغشية ذات مواصفات جيدة تتلاءم مع التطبيقات العلمية المختلفة [1].

II. 3. مفهوم الطبقات الرقيقة:

يطلق مصطلح الطبقات الرقيقة على طبقة أو عدة طبقات من ذرات معينة ناتجة عن تكثيف الذرات أو الجزيئات على مسند (ركيزة) حيث يمتلك خواص ومميزات هامة تختلف عما إذا كان جسيم سميك كالخصائص البلورية والكهربائية والضوئية حيث ساهمت هذه الخصائص في استخدامها الكثير من التطبيقات الصناعية والعلمية المختلفة، تكون هذه الركيزة من الزجاج السليكون الألمنيوم أو الكوارتز وغيرها تعتمد على طبيعة الدراسة أو الحاجة العلمية، أما من حيث المبدأ فالطبقة الرقيقة. المادة ما هي ترتيب العناصر هذه المادة في بعدين أي مستوي والبعد الثالث صغير جدا، حيث أعطت فكرة واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية وهي تحويل المادة في حالتها الصلبة أو السائلة أو الغازية إلى طبقات رقيقة جدا يتغير سمكها من عدة طبقات ذرية إلى عشرات الميكرونات [1].

II. 4. أنواع الأغشية الرقيقة ومجالات استخدامها:

II. 1.4. أغشية المعادن والسبائك :

تستخدم هذه الأغشية كمقاومات كهربائية، ومن المعادن المفضلة في هذا المجال المعادن الانتقالية وسبائكها، حيث تمتاز بمقاومتها العالية مقارنة بالسبائك الأخرى وذلك بسبب تداخل حزم الطاقة المملوءة جزئيا مع حزم الطاقة الفارغة جزئيا، إضافة إلى ذلك فإن محدودية الغشاء الرقيق تساهم في تغيير المقاومة النوعية بسبب الاستطارة السطحية، وهي صفة مميزة للأغشية المصنعة من هذه المواد. يمكن التحكم بمقاومة الأغشية عندما يكون سمك الغشاء أقل من معدل المسار الحر للإلكترونات، فتستطيع الإلكترونات عند السطح في حالة تسليط مجال كهربائي وكذلك عند اصطدام الإلكترونات مع النويات والتي يكون حجمها مساويا أو أقل من معدل المسار الحر للإلكترونات مما يزيد من مقاومة أغشية المعادن والسبائك تستخدم مثل هذه الأنواع من الأغشية كموصلات في الدوائر الكهربائية وفي بناء المتسعات [2].

II. 2.4. أغشية مزيج المعادن والعوازل :

درست هذه الأغشية منذ سنوات عدة والنظرية التي تفسر سلوك المزيج المصنع كغشاء رقيق تدعم المسامية، حيث تعتمد على مبدأ التركيز الحرج للمادة الموصلة فعندما يكون تركيز المادة أعلى من القيمة الحرجة عندها يمكن اعتبار الغشاء شبكة متصلة من الشعيرات المعدنية أما إذا كان تركيز المادة الموصلة أقل من القيمة الحرجة فلا تكن الفواصل متصلة مع بعضها بصورة جيدة لتمثل مسارات معدنية ولذلك يحصل التوصيل الكهربائي بين جسيمات محددة

الفصل الثاني: الطبقات الرقيقة

حيث أن انتقال الإلكترونات يتطلب إثارة حرارية للتغلب على القوة الكهربائية المستقرة. ومثل هذه الحرارة تجعل معامل المقاومة سالبا وهي الصفة المكتسبة لمزيج المعادن والعوازل [2].

II. 3.4. الأغشية غير المتبلورة :

يستخدم هذا النوع من الأغشية في صناعة الأفلام الجافة والمفاتيح الكهربائية وكاشف الأشعة تحت الحمراء والتصوير الضوئي. أما أكاسيد المواد الداخلة فتكون تلك الأغشية فتستخدم في الدوائر الكهربائية المتكاملة، وترجع أهمية الأغشية الرقيقة غير المتبلورة إلى إمكانية تحضيرها في مساحات كبيرة يمكن الاستفادة منها في التطبيقات الصناعية [2].

II. 4.4. الأغشية الموصلة الكهربائية:

يستخدم هذا النوع من الأغشية في أجهزة قياس شدة الضوء وفي التصوير الفوتوغرافي الضوئي وكواشف حزم الضوء لأغراض التنبيه وفي الاستنساخ الضوئي. إن هذه التطبيقات تعتمد على فكرة التوصيل الكهربائي الضوئي حيث أن تفاعل الإشعاع مع المواد الموصلة ضوئيا يؤدي إلى تغيير تلك المواد، وإن أكثر الموصلات الضوئية تظهر امتصاصية عالية لجزء محدود من الطيف وخاصة عند الطبقات الرقيقة من سطوح المواد الموصلة. ولكون أن الصفات الأصلية للمادة لا تتأثر بالسلك لذلك تستخدم أغشية رقيقة لا يتعدى سمكها مايكرونا واحدا [2].

II. 5. مراحل تشكل ونمو الطبقات الرقيقة:

II. 1.5. مرحلة التنوية (توضع الذرات) :

ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة، وتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية وكيميائية جديدة تحوّل هذه المواد إلى رذاذ و ترش على الركيزة تشكل تجمعات تسمى نوى غير مستقرة و تكون نقاط لتجمع الذرات الأخرى لبداية نمو الطبقة [3].

II. 2.5. مرحلة الالتحام:

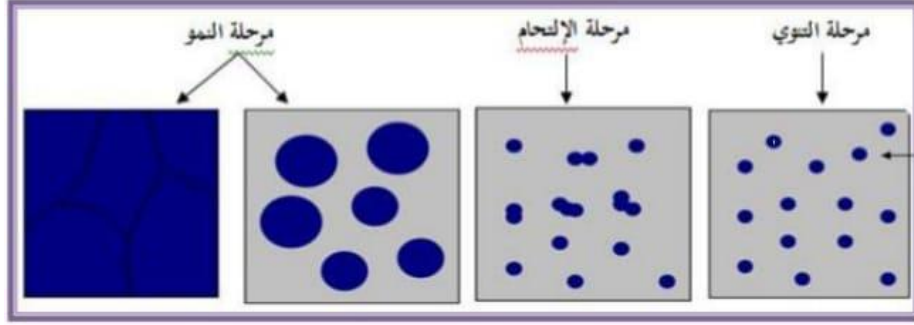
عند زيادة حجم النوى المشكلة من المرحلة السابقة تلتحم فيما بينها وتقترب من بعضها تدريجيا مشكلة جزرا على سطح الركيزة، حيث هذه المرحلة تتميز بالتحام المجموعات فيما بينها لتشكيل طبقة تغطي تدريجيا الركيزة [3].

II. 3.5. مرحلة النمو :

تعد هذه الظاهرة بمثابة تكملة حيث يزداد حجم الجزر ويزداد اقترابها من بعضها لتلتحم مشكلة طبقة رقيقة على سطح الشريحة، ويفصل ما بين الجزر ما يسمى بحدود الحبيبات.

الفصل الثاني: الطبقات الرقيقة

فقد لوحظ تجريبيا ظهور ثلاث أنماط لنمو الطبقات الرقيقة وهي: نمط نمو ثنائي الأبعاد $2D$ وفي هذا النمط يتم الترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة ويدعى عادة بنمط (Frank Vander Merwe)، ثم يليه نمط نمو ثلاثي الأبعاد $3D$ وفيه تنمو الطبقات الرقيقة على شكل مجموعات ويسمى بنمط (weber) (Volmer [3]).



الشكل II. 1: مراحل تشكل ونمو الطبقة الرقيقة.

II. 6. تصنيف أنماط النمو:

II. 1.6. النمو الطبقي:

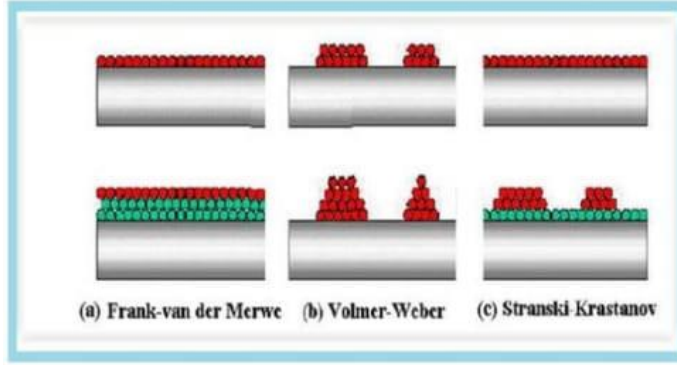
نمو ثنائي الأبعاد ($2D$) طبقة أو نمو (Frank - Vander Merwe)، يحدث عندما تكون طاقة الربط بين الذرات المتوضعة أقل من أو تساوي طاقة الربط بين الطبقة الرقيقة والركيزة. الذرات الأولى التي تصل إلى سطح الركيزة تتكثف وتشكل طبقة أحادية التي تغطي كامل السطح، وبعد ذلك نمو طبق طبقة [4].

II. 2.6. النمو على شكل جزر:

نمو ثلاثي الأبعاد ($3D$) أو نمو (Volmer-Weber) في هذا النمط من النمو أنوية صغيرة تتشكل على سطح الركيزة ثم تنمو لتشكيل الجزر ثم تلتحم لتعطي طبقة مستمرة. هذا النمط من النمو عادة ما يفضل لأن الذرات التي تشكل الطبقة المتوضعة تكون شديدة الاتصال مع الركيزة مثل نمو طبقة من معدن على ركيزة عازلة [5].

II. 3.6. النمو المختلط:

هذا النمط من النمو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين، تتشكل طبقة أو عدة طبقات من النمط ثنائي الأبعاد ولكن بعد انخفاض طاقة التفاعل بين الذرات المتوضعة على سطح الركيزة يميل إلى أن يصبح ثلاثي الأبعاد لتشكيل الجزر [5].



الشكل II. 2: آلية تكوين طبقة رقيقة.

II. 7. مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة:

لترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة، بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى Van der Waals أو التفاعل كيميائياً معها بحيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات وقد تكون ذرات أما بالنسبة لوسط النقل قد يكون سائل أو صلب أو غاز أو فراغ [5].

II. 1.7. حالة وسط صلب :

في هذه الحالة تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل طبقة رقيقة، غالباً ما يكون الحصول على أغشية رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعباً للغاية [5].

II. 2.7. حالة وسط النقل سائل :

يمتاز هذا الوسط بسهولة استخدامه ويرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة مثل طريقة المحلول الهلامي [sol – gel] [5].

II. 3.7. حالة وسط غازي أو فراغ:

يعتبر هذا الوسط أكثر استخداماً في مختلف طرق الترسيب مثل الترسيب الكيميائي للأبخرة، ويختلف الوسط الغازي عن وسط الفراغ في قيمة المسار الوسطي الحر (المسار بين التصادمات).

تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة، حيث يمكن استخدام طرق متنوعة، إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على شرائح جيدة ذات التصاق جيد بالركيزة.

وتستخدم عدة تقنيات وأساليب لتحقيق هذه الأغراض [6].

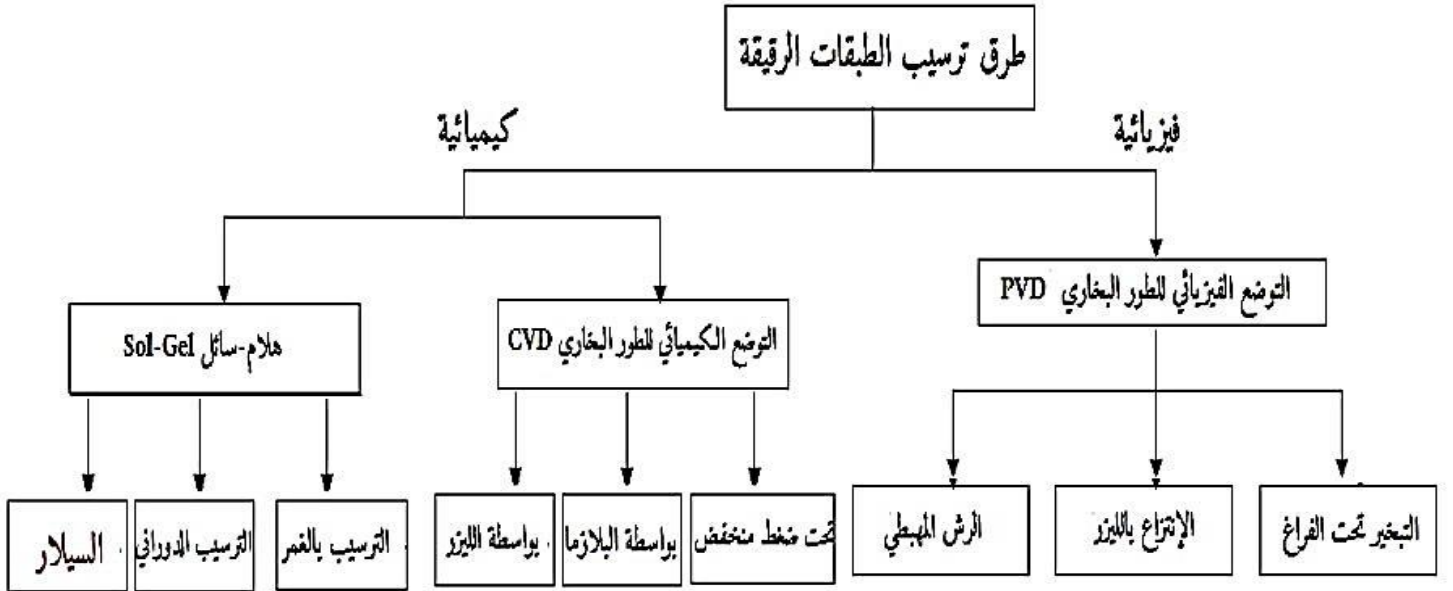
II. 8. تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة:

مع زيادة التطور العلمي والتكنولوجي تنوعت التقنيات المستخدمة في عملية التحضير، هذا راجع الى التوسع الكبير في استخدامات الأكاسيد الناقلة الشفافة كطبقات رقيقة، وانسجام هذه التقنيات مع خصائص وتطبيقات مختلف المواد ومواصفاتها، مما دفعت الباحثين الى ابتكار طرائق مختلفة لتحضير هذه الأغشية، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت الطرائق في تحضير الأغشية وأصبحت على درجة عالية من الدقة، كما أن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها:

- نوع المادة المستخدمة.
- مجال استخدام الطبقات المحضرة.
- كلفة التحضير.
- طبيعة الركيزة التي سيتم ايداع الشريحة عليها.

حيث تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الاستعمال وبعضها الآخر تكون معقدة أو أقل توفراً. وتصنف هذه الطرق الى صنفين اساسيين حسب طرق الترسيب: فيزيائية

وكيميائية [6]. الموضحة في الشكل II 3:



الشكل II 3: طرق تموضع الطبقات الرقيقة.

II. 1.8. الطرق الكيميائية:

II. 1.1.8. تقنية سائل هلام:

تعتبر هذه التقنية من أقدم التقنيات المكتشفة، إلا أن العمل بها بدأ فعليا في ستينات القرن الماضي مع رواج استخدام هذه التقنية بسبب ما تملكه من مميزات لا توجد في التقنيات الأخرى. تتمثل هذه العملية في وضع محلول مستقر يكون مكونا من مركبات كيميائية مذابة بوسط الكحول غالبا، ونتيجة لحدوث تفاعلات بين المذيب والمذاب فإن هذا المحلول يتطور إلى مرحلة هلامية. تحدث هذه التقنية بطريقتين هما:

II. 1.1.1.8. طريقة الترسيب بالغمس:

تعتمد هذه الطريقة على غمس الركيزة في المحلول حتى يتشكل غشاء رقيق على سطحها حيث يتأثر سمك الغشاء الرقيق بالسرعة العمودية لسحب الركيزة، وبالإضافة إلى سرعة السحب يتحدد سمك ونظامية الغشاء المرسب بدرجة الاهتزازات ولزوجة السائل والتي تلعب أيضا دورا في تحديد الخواص المورفولوجية، ونتيجة لوجود قوى يتم الحصول على هذا السمك وهذه القوى هي لزوجة المحلول الضغط، قوة السحب قوة الجاذبية، التوتر السطحي والتدرج في التوتر السطحي، تتم هذه الطريقة في 3 خطوات يمكن تلخيصها:

- عمر الركيزة.
- سحب الركيزة بسرعة.
- تبخر المركبات المتطايرة [5].

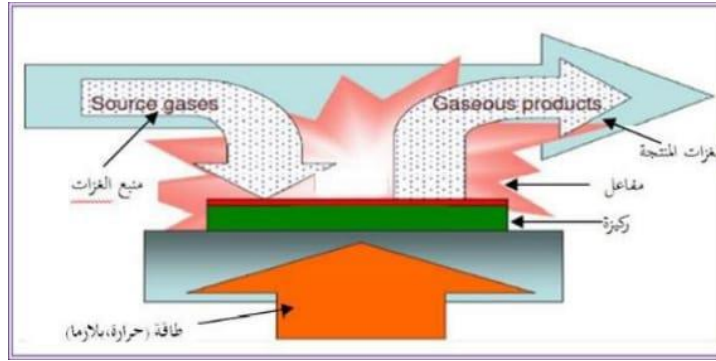
II. 2.1.1.8. طريقة الترسيب بالدوران:

تتمثل هذه الطريقة في صب المحلول قطرة قطرة على ركيزة تدور بسرعة كبيرة فتنتشر مادة الترسيب على سطح الركيزة بسبب قوة الطرد المركزي ثم تترك لتبخر المذيب، يلي ذلك تعريضها للمعالجة الحرارية من أجل التخلص من المذيب بشكل نهائي. تتم هذه الطريقة وفق 4 مراحل أساسية هي كالآتي:

- صب محلول الترسيب على الركيزة قطرة قطرة، بعدها يتم توزيع المحلول على سطح الركيزة.
- يتم تدوير الركيزة إلى غاية الوصول إلى السرعة القصوى المطلوبة حتى يتجانس المحلول بسبب قوة الطرد المركزي.
- يتم إخراج فائض المحلول المرسب وتثبيت سرعة الركيزة من أجل التحكم في سمك الغشاء.
- أخيرا يتم تبخير المذيبات ويتشكل غشاء رقيق [5].

II. 2.8. التوضع الكيميائي للطور البخاري CVD:

تستخدم هذه الطريقة في عدد كبير من المجالات تذكر منها الاستعمال الكبير في مجال أنصاف النواقل، ففي هذه الطريقة تتفاعل الغازات كيميائيا مع سطح الركيزة المسخنة من أجل تكوين طبقة رقيقة صلبة على سطح الركيزة و من أجل تنشيط التفاعل الكيميائي يجب أن تكون درجة حرارة الركيزة من بين 500°C و 2000°C حسب طبيعة المادة المرسبة، كما أن هذه الطريقة تتطلب درجة حرارة عالية لتلبية احتياجات التفاعل (طاقة التنشيط) بينما الاحتياجات الصناعية تفضل درجات الحرارة المنخفضة، لهذا تحتاج هذه الطريقة بعض التحسينات لتخفيض درجة الحرارة [2].

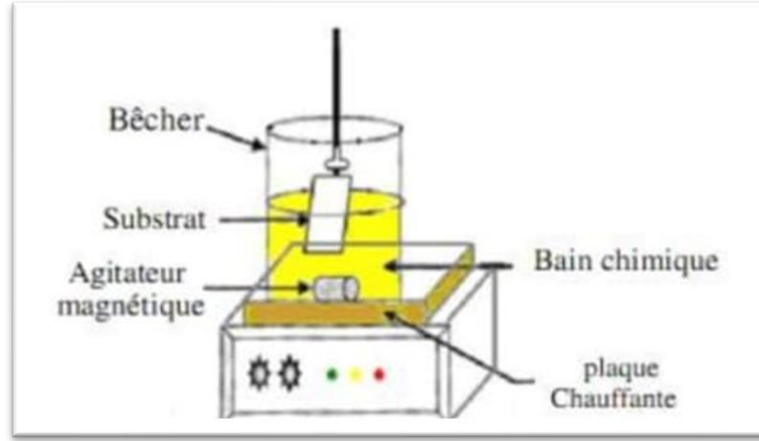


الشكل II. 4: رسم يوضح طريقة الترسيب الكيميائي بالتبخير.

II. 3.8. طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي:

إن الترسيب الكيميائي هو تقنية قديمة جدا، وتعرف أيضا باسم تقنية نمو المحلول، إن الأغشية الرقيقة المتحصل عليها عن طريق الترسيب الكيميائي ناتجة عن تفاعلات كيميائية تحدث داخل محلول كيميائي فهي تقنية ترسب فيها الأغشية الرقيقة على ركيزة مغمورة جزئيا في محلول مخفف يحوي على شوارد معدنية ومصدر شالكوجيني. ويمكن التحكم في التفاعل من خلال عدة عوامل منها:

- تركيز المصادر.
- درجة حرارة المحلول.
- درجة الحموضة المحلول.
- زمن الترسيب [7].



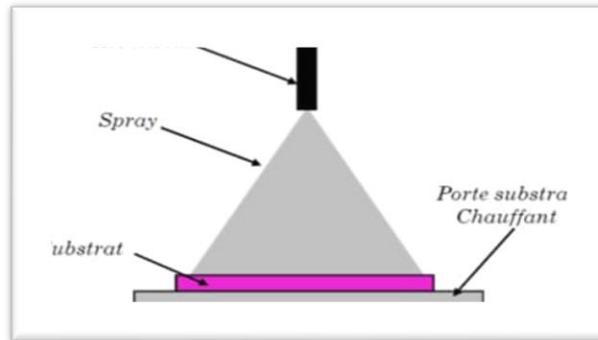
الشكل II 5: يمثل رسم تخطيطي يوضح طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي.

II 4.8. طريقة الرش الكيميائي الحراري :

تعد هذه التقنية من الطرائق الكيميائية، وقد تطورت في الستينيات من القرن الماضي وذلك بسبب الحاجة الملحة إلى تقنية أقل كلفة لتحضير النبائط ذات المساحة الكبيرة في الصناعات الفوتوفولتائية، تحضر الأغشية الرقيقة للكبريتيدات والسيانيدات غير العضوية بالتحلل على قاعدة ساخنة، وأول من استخدم هذه الطريقة الباحثان (Auger & Hotley) عام (1959) إذ قاما بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحا انتقاليا [4].

● مبدأ هذه التقنية:

بعد طريقة الرش الكيميائي الحراري الأكثر شيوعا من بين الطرائق الكيميائية لتحضير الأغشية الرقيقة، وتتلخص هذه الطريقة برش محلول المادة المراد تحضير الغشاء منها على شكل قطرات دقيقة جدا (بضع عشرات المايكرومتر القطرة الواحدة على قواعد ساخنة وبدرجة حرارة معينة تعتمد على نوع المادة المستخدمة، يحدث تفاعل كيميائي بين ذرات المادة والقاعدة الساخنة ونتيجة هذا التفاعل يتكون الغشاء الرقيق [4].



الشكل II 6: رسم تخطيطي لأداة ترسيب الرذاذ للانحلال الحراري.

II. 5.8. طريقة SILAR:

II. 1.5.8. تعريف:

طريقة SILAR هي اختصار لـ Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction،

وتعني: "الامتزاز والتفاعل المتتالي للطبقات الأيونية".

تُعدّ هذه الطريقة إحدى التقنيات الكيميائية المعتمدة لتحضير الطبقات الرقيقة على الأسطح الصلبة (Substrates)، خصوصاً في مجال المواد شبه الموصلة والخلايا الشمسية وأجهزة الاستشعار.

تتميز هذه التقنية بكونها بسيطة، منخفضة التكلفة، وتُجرى في درجة حرارة الغرفة دون الحاجة لأجهزة معقدة. تحضير الركيزة: يتم تنظيف الركيزة جيداً باستخدام الإيثانول أو الأسيتون لإزالة الشوائب ثم نقوم بتجفيف الركيزة باستخدام تيار من النيتروجين أو الهواء الجاف.

II. 2.5.8. خطوات طريقة SILAR:

تتكوّن هذه الطريقة من سلسلة خطوات تكرارية، يُعاد تنفيذها للحصول على السماكة المرغوبة، وهي:

➔ الخطوة 1: تحضير الركيزة (Preparation of the Substrate)

- يتم تنظيف الركيزة (عادة من الزجاج أو سبيكة موصلة مثل FTO أو ITO) بدقة لضمان جودة الالتصاق والترسيب.
- يُستخدم عادةً مزيج من الماء المقطر، الإيثانول، والأسيتون، ويتم التنظيف بالموجات فوق الصوتية لمدة تتراوح بين 10 إلى 15 دقيقة.
- تُجفف الركيزة في فرن عند درجة حرارة منخفضة ($60-80^{\circ}\text{C}$) أو تترك لتجف في الهواء.

➔ الخطوة 2: الغمر في محلول الكاتيونات (Cationic Precursor Immersion)

- تُغمر الركيزة في محلول مائي يحتوي على كاتيونات العنصر المراد ترسيبه (مثال: محلول البنزيدين).
 - يُضبط التركيز عادةً بين 0.01 M و 0.1 M حسب المادة المستهدفة.
 - مدة الغمر حوالي 60 ثانية، وتُضبط حسب طبيعة الركيزة والمادة المراد ترسيبها.
- خلال هذه المرحلة، يحدث امتزاز أيوني سطحي (Ionic Adsorption) للكاتيونات على سطح الركيزة.

➔ الخطوة 3: الغمر في محلول الأنيونات (Anionic Precursor Immersion)

- تُغمر الركيزة في محلول يحتوي على الأنيونات اللازمة لتكوين المركب (مثال: إذا كنا نحضر CdS).

الفصل الثاني: الطبقات الرقيقة

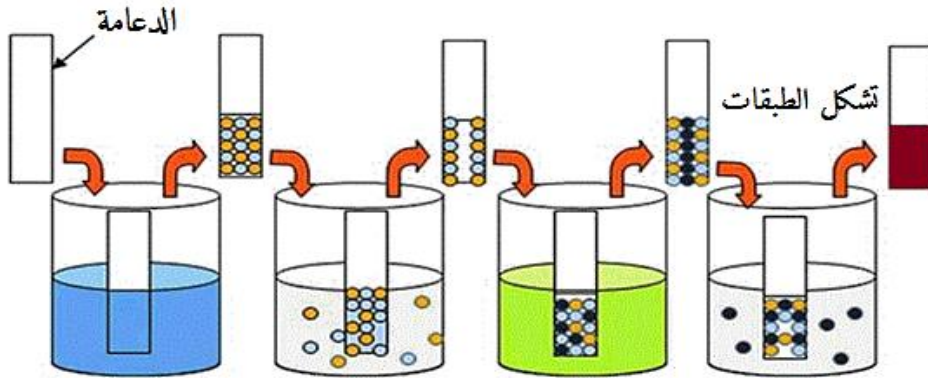
- يحدث تفاعل فيزيائي/كيميائي بين الأيونات الممتزة والأيونات في المحلول، مما يؤدي إلى تشكّل طبقة رقيقة من المركب المرغوب مباشرة على السطح.
- مدة الغمر عادة تكون نفس مدة الغمر في المحلول الأول وهي 60 ثانية، وتكون حسب سرعة التفاعل وخصائص المادة.

← الخطوة 4: الشطف بالماء المقطر (Rinse 2)

- تُعاد عملية الشطف بالماء المقطر لإزالة بقايا الأيونات أو الأملاح الثانوية المتكوّنة في المحلول.
- يستغرق الشطف عادة 10 إلى 20 ثانية لتجنّب تلوث الطبقة أو تشوهها.

← الخطوة 5: تكرار الدورة (Cycle Repetition)

- تُعاد الخطوات لعدد معين من الدورات (cycles)، يُحدده الباحث حسب السماكة المطلوبة.
- كل دورة تُضيف طبقة جديدة بمقدار نانوي محدد.
- بعد الانتهاء من عدد الدورات، يمكن تجفيف العينة، وأحياناً إجراء معالجة حرارية (Annealing) لتحسين البلورة أو التلاصق.



الشكل 7.II: ترسيب الطبقات الرقيقة بتقنية السيلار.

II. 3.5.8. مزايا طريقة SILAR:

- التحكم الدقيق في السمك: يمكن التحكم في سمك الطبقة بدقة عن طريق تغيير عدد الدورات.
- التكلفة المنخفضة: لا تتطلب معدات معقدة أو ظروف تفرغ عالية.
- تنوع المواد: يمكن استخدامها لترسيب مجموعة واسعة من المواد العضوية وغير العضوية.
- البساطة: سهولة التطبيق ولا تتطلب مهارات تقنية عالية.

II. 4.5.8. عيوب طريقة: SILAR

- البطء: قد تكون العملية بطيئة بسبب الحاجة إلى تكرار الدورات.
- التحكم في التركيز: يتطلب تحكمًا دقيقًا في تركيز المحاليل ووقت التفاعل.
- التجانس: قد تكون الطبقات غير متجانسة إذا لم يتم التحكم في الظروف التجريبية بشكل جيد.

II. 5.5.8. تطبيقات طريقة: SILAR

- تحضير الأغشية الرقيقة لأشباه الموصلات (Semiconducting Thin Films): مثل كبريتيد الكادميوم (CdS)، كبريتيد الزنك (ZnS)، أكسيد الزنك (ZnO)، وهي مواد أساسية في الخلايا الشمسية والمكونات الإلكترونية.
- الخلايا الشمسية (Solar Cells): تُستخدم لترسيب الطبقات الماصة للضوء أو الطبقات الحاجزة في الخلايا الشمسية من نوع حالة صلبة أو صديقة للبيئة، مثل خلايا السيلينيد والكبريتيد.
- أجهزة الاستشعار (Sensors): تُستخدم لترسيب مواد نشطة على أقطاب أو أسطح حساسة لإنشاء مستشعرات كيميائية أو بيئية (مثل استشعار الغازات أو الـ pH).
- التحفيز الضوئي (Photocatalysis): تُستخدم لتحضير مواد محفزة ضوئيًا (مثل ZnO ، TiO_2) لتطبيقات معالجة المياه أو تكسير المركبات العضوية تحت تأثير الضوء.
- المكثفات الفائقة والبطاريات (Supercapacitors & Batteries): تدخل في تصنيع الأقطاب ذات المساحة السطحية العالية والخاصة بتخزين الطاقة، مثل أكاسيد المعادن المترسبة بطبقات نانوية.
- الطلاءات البصرية والحرارية (Optical and Thermal Coatings): تُستخدم لتعديل الخصائص الانعكاسية أو الامتصاصية للأسطح، مثل طلاءات مضادة للانعكاس أو عازلة حراريًا.
- الأجهزة النانوية (Nano-devices): تُستخدم في تحضير تراكيب نانوية بدقة، تُوظف في إلكترونيات الجيل القادم أو أنظمة المعالجة الدقيقة.

II. 2.8. الطرق الفيزيائية (التوضع الفيزيائي للطور البخاري):

- لها العديد من المزايا مقارنة بالتوضع الكيميائي لطور البخاري، على سبيل المثال الأفلام التي يتم الحصول عليها عن طريق الترسيب الفيزيائي للأبخرة تكون أكثر كثافة ويتم التحكم في عملية التوضع بسهولة كما أنها لا تسبب التلوث الجوي مقارنة بتقنية الترسيب الكيميائي للأبخرة [4].

الفصل الثاني: الطبقات الرقيقة

II. 1.2.8. طريقة الرش المهبطي:

في هذه الطريقة توضع الرقيقة داخل غرفة تحتوي على غاز (عموماً يكون غاز الأرجون) في ضغط منخفض، هذا الأخير يسبب تفرغ شحني، هذا التفرغ يلعب دوراً في تأين ذرات الغاز، الأيونات الناتجة تسرع بفرق جهد لتصطدم بالمهبط بطاقة كبيرة المهبط يكون مكون من المادة المراد ترسيبها بحيث يسمى المهبط بالهدف. تحت تأثير الأيونات الغاز المسرع المصطدم بالمهبط تقتلع منه ذرات وتتوضع على سطح الرقيقة، في بعض الحالات يتم ادخال غاز ثاني بالإضافة للأرجون بحيث يتفاعل كيميائياً مع الذرات المقتلعة لتشكل معها مركبات مرغوبة وتتوضع على الرقيقة، ومن بين أهم مميزات هذه الآلية سهولة تنفيذها، السماح بترسيب كل أنواع المواد الصلبة، وبالمقابل تظهر سرعة بطيئة لتكوين الطبقات مع عدم تجانس في السمك على كامل مساحة السطح [6].

II. 2.2.8. طريقة الانتزاع بالليزر:

تعتمد على تركيز شعاع الليزر ذو شدة عالية من خلال نافذة الغرفة المفرغة على الهدف (المادة المراد الترسيب عليها) فيمتص هذا الأخير الشعاع جزئياً، انطلاقاً من كثافة الطاقة الموجهة على الرقيقة فيحدث تبخر كثيف و مضيء لكمية كبيرة من المواد فتتشكل سحابة (بلازما) بحيث تعتمد عتبة كثافة طاقة هذه الأخيرة على مادة الرقيقة و خصائص مادة الليزر مثل الطول الموجي و مدة النبض، تبعد الرقيقة بضع سنتيمترات من مادة الهدف و بوضعية موازية له، عندما تتكاثف المواد المنتزعة على الرقيقة تتحصل على طبقة بعد عدة نبضات متتالية، كما يمكن تسخين الرقيقة أيضاً أثناء النمو الجلب طاقة إضافية للمواد المكتفة و بالتالي يتم تحفيز لتبلور الطبقة الرقيقة [8].

II. 3.2.8. طريقة التبخير الحراري تحت الفراغ:

تعتمد هذه التقنية على تبخر المادة المراد ترسيبها وذلك بتسخينها تحت درجات حرارة عالية وتتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء في ضغط يتراوح بين (10^{-3} Pa و 10^{-4}) ، عند تبخر هذه المادة يحدث لها تكاثف وترسب على سطح الرقيقة على شكل طبقة رقيقة سرعة ترسيب هذه المواد تعتمد على عاملين أساسيين وهما درجة حرارة المصدر والمسافة بين المادة المبخرة الرقيقة. يتم تسخين هذه المواد بعدة طرق منها التسخين باستخدام فعل جول بالنسبة للمواد سهلة الذوبان، أو التسخين باستخدام حزمة الإلكترونات المكثفة عالية الطاقة بالنسبة للمواد المقاومة للحرارة ومن أجل الحصول على أفضل النتائج لا بد أن يكون السطح عمودي على تدفق البخار [8].

II. 9. تطبيقات الأغشية الرقيقة:

استخدمت الأغشية الرقيقة في مجالات علمية وتقنية عديدة حيث كانت لتطبيقاتها العملية المختلفة أثرًا واضحًا ومن هذه التطبيقات:

II. 1.9. التطبيقات الالكترونية:

تم استثمار الأغشية الرقيقة في صناعة المتسعات (Capacitors)، الثنائيات (Diodes)، الدارات المتكاملة المقاومات وفي الترانزستورات. إضافة إلى الاستعانة بها في الوصلة (PN)، أقطاب التوصيل وفي دوائر الفتح والغلق. كما استخدمت الأغشية في صناعة الثنائيات الباعثة للضوء (LEDs) ولوحات العرض البلازمية إضافة إلى الحاسبات الرقمية (Digital computers).

II. 2.9. التطبيقات الضوئية:

في المجالات الضوئية تم استعمال الأغشية الرقيقة في صناعة الخلايا الشمسية والصمامات الضوئية وكذا صناعة الألياف البصرية المستخدمة في نقل المعلومات والاتصالات والكواشف الضوئية كما استخدمت في عمليات التداخل التي وظفت في عملية التصوير الفوتوغرافي وأجهزة الاستنساخ، كما تم استخدام الأغشية الرقيقة في صناعة المرشحات الضوئية (Optical filters) التي بدورها تتضمن تصميم مضادات الانعكاس (Antireflection) إضافة إلى المرايا والمرشحات القطعية (Edg Filters).

II. 3.9. التطبيقات المغناطيسية:

تم توظيف الأغشية الرقيقة في صناعة أجهزة الذاكرة المغناطيسية (Magnetic memory Devices)، المضخات (Amplifiers) والكواشف (Detectors)، كما تم استعمال الأغشية في صناعة الأقراص الليزرية المدججة.

II. 4.9. التطبيقات الكيميائية:

تستعمل في مواد الطلاء لمقاومة التآكل، أجهزة استشعار الغاز، الدهانات الواقية.

II. 5.9. التطبيقات البيولوجية:

أجهزة الاستشعار البيولوجية الدقيقة، الرقائق الحيوية المواد المتوافقة حيويًا.

II. 6.9. التطبيقات في المجالات الحرارية:

استخدمت الأغشية الرقيقة في عدة مجالات من بينها المجال الحراري، حيث ظهرت في المفاعلات الحرارية، وذلك باستخدام طبقة أو حاجز ليقفل من التبادل الحراري بين الوسط الداخلي والخارجي، وبالتالي تحسين أداء المفاعلات زيادة درجة الحرارة الداخلية [9].

- [1] مذكرة ماستر أكاديمي، إعداد الطالبة عويشات سميحة دراسة تأثير المذيبات على الخصائص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك 2020/2019، جامعة قاصدي مرباح ورقة
- [2] مذكرة ماستر أكاديمي، نور الدين منصورى دراسة وتحضير الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة لأكسيد الزنك بدلالة عدد الطبقات وقياس سمكها 2022، جامعة محمد خيضر بسكرة
- [3] مذكرة ماستر أكاديمي، مهى حشف إيمان عيشوش، دراسة أكسيد القصدير المطعم بالحديد بطريقة اللف 2018/2017، جامعة حمه لخضر الوادى
- [4] لعقون مريم، ماستر أكاديمي، دراسة تأثير زمن ترسيب الطبقات الرقيقة لأكسيد النيكل (NiO) (على بعض الخصائص الفيزيائية جامعة قاصدي مرباح _ ورقة، 2017.
- [5] مذكرة ماستر أكاديمي، قمو نور الإيمان، ميموني إيمان، دراسة وتحضير اغشية رقيقة لأكسيد الزنك النقي ZnO بتنقية الرذاذ والانحلال الحرارى 2020/2019، جامعة قاصدي مرباح ورقة.
- [6] مذكرة ماستر أكاديمي دروج شيماء خذري سمية، دراسة وتحضير الشرائح الرقيقة لأكسيد الزنك ZnO بدلالة التركيز وعدد الطبقات جامعة محمد خيضر بسكرة، 2020
- [7] بلهاني سمية، تحضير ومعاينة الطبقات الرقيقة من أكسيد الزنك المطعم بالمغنيزيوم واختبار آداها في التحفيز الضوئي 2024 /2023، جامعة قاصدي مرباح ورقة
- [8] حمية إكرام دراسة تأثير التطعيم على الخواص الضوئية للأغشية الرقيقة لأكسيد النيكل المطعم بالنحاس، 2020/2021 جامعة قاصدي مرباح ورقة
- [9] وردة بن علي، صبرين بوشول، ماستر أكاديمي، تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم (CdS) (المرسبة بطريقة الحمام ال كيميائي (CBD)، (جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادين، 2018.

الجزء العملي

الفصل الثالث:

عملية ترسيب طبقات البولي

بنزدين باستعمال طريقة **silar**

III.1. مقدمة:

تُعدّ الطبقات الرقيقة من المواضيع الهامة في مجال المواد، حيث تُستخدم لتحسين أو تعديل خصائص الأسطح مثل الناقلية الكهربائية، الخصائص البصرية، أو المقاومة الكيميائية. وتختلف هذه الخصائص حسب طبيعة المادة المترسبة، سُمك الطبقة، وبنيتها المجهرية، وهي عوامل تعتمد بدورها على طريقة التحضير والمعاملات المعتمدة أثناء الترسيب. وفي هذا السياق، سنقوم في هذا العمل بترسيب البوليمر الناقل البولي بنزيدين (Poly benzidine) على دعامة صلبة باستخدام طريقة (SILAR) (Successive Ionic Layer Adsorption and Réaction)، وهي تقنية تعتمد على التناوب بين غمر الدعامة في محاليل كيميائية مختلفة مع عمليات شطف متكررة، مما يسمح بتكوين طبقات متعددة بطريقة متدرجة ومنضبطة.

III.2. الهدف من هذا الجزء التطبيقي:

يهدف هذا الجزء إلى دراسة أهم العوامل المؤثرة على جودة الطبقة المترسبة، من بينها: عدد دورات الغمر، زمن البقاء في كل محلول، تركيز المواد المتفاعلة، درجة حرارة الوسط. تُسهم دراسة هذه العوامل في فهم كيفية التحكم بخصائص الطبقة الرقيقة المحضّرة، مما يتيح تحسين أدائها في التطبيقات المستقبلية.

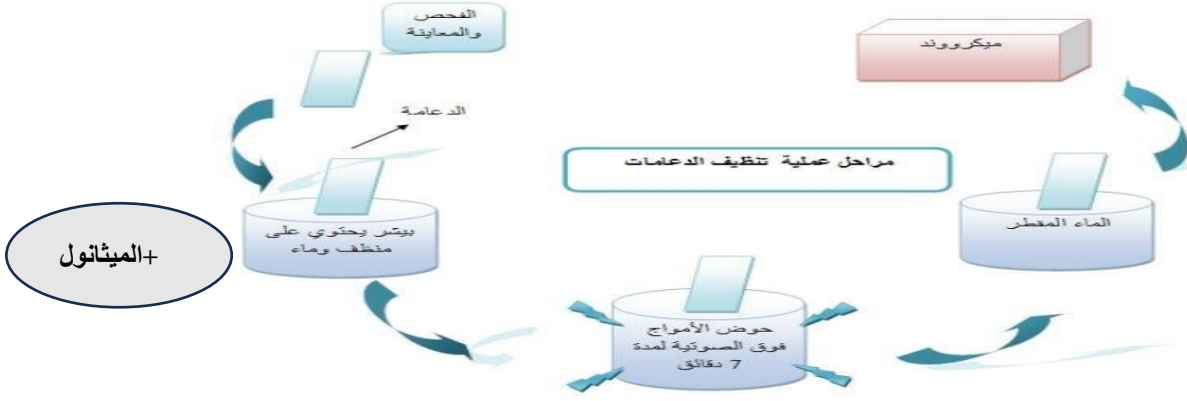
III.3. عملية تنظيف الدعامات:

من الجدير بالذكر ضرورة الانتباه عند تحضير طبقات رقيقة على ركائز زجاجية إلى أهمية تنظيف الركائز والعمل ضمن بيئات معقمة، حيث استخدمنا 27 دعامة زجاجية ذات مساحة (2.4x2.4 cm²)، وتم اختيارها بسبب وفرتها وتكلفتها المنخفضة وكذلك لأنها تحافظ على الغلب الخصائص الضوئية لكونها ذات شفافية عالية في المجال المرئي ومستقرة كيميائياً. لا بد من تنظيفها للتخلص من الشوائب والمواد العالقة على سطحها، لأن هذه المواد تؤثر على جودة المادة المترسبة وقد تؤدي إلى نتائج غير مرغوب فيها، وتتمثل مراحل التنظيف فيما يلي:

- فحص الدعامات للتأكد من عدم وجود خدوش.
- نضع الدعامات في بيشر (به ماء مقطر ومنظف) في جهاز الأمواج فوق الصوتية لمدة خمس دقائق.
- نغسل الدعامات بالماء المقطر جيداً لإزالة أثر المنظف المستعمل.
- نضع الدعامات في الميثانول.

الفصل الثالث: عملية ترسيب طبقات رقيقة من بولي البنزيدين باستعمال SILAR

- نترك الدعامة تجف بشكل عمودي، ولضمان جفاف الدعامة تدخلها في فرن على درجة حرارة 70°C لمدة 30 دقيقة.
- وبعد هذا نقوم بوزن كل دعامة، ثم يتم تغليفها وترقيمها.






III. 1. الشكل: مخطط يوضح مراحل عملية التنظيف للدعامة.

III. 4. المحاليل والوسائل المستعملة:

لترسيب الطبقات الرقيقة استعملنا المحاليل والوسائل التالية:

III.1.4.1. المحاليل المستعملة:

	<p>1 محلول حمض كلور الماء الصيغة الجزيئية HCl الكتلة المولية 36.46 غ/مول المظهر سائل شفاف عديم اللون إلى أصفر الكثافة 1.19 غ/سم³ (محلول 37%) نقطة الانصهار - 30 °س (محلول 37%) نقطة الغليان - 85 درجة حرارة مئوية</p>
	<p>2 محلول بيروكسيد الكبريتات الكتلة المولية: 270.32 غ/مول (كبريتات البيروكسيد ثنائي البوتاسيوم) 228.2 غ/مول (كبريتات البيروكسيد ثنائي الأمونيوم) المظهر: مسحوق بلوري أبيض يذوب في الماء ليعطي محلولاً شفافاً الكثافة: 1.98 غ/سم³ (الحالة الصلبة) درجة الانصهار: يتحلل قبل أن ينصهر، عند حوالي 100-120 درجة مئوية درجة الغليان: غير محددة، لأنه يتحلل حرارياً</p>
	<p>3 محلول البنزيدين (Benzidine Solution) الصيغة الجزيئية: C₁₂H₁₂N₂ الكتلة المولية: 184.24 غ/مول الكثافة: 1.25 غ/سم³ (في الحالة الصلبة) درجة الانصهار: 122-128 درجة مئوية درجة الغليان: 400 درجة مئوية (يتحلل قبل الوصول إليها) يذوب في الأحماض ليعطي أملاح البنزيدينيوم</p>

الشكل III.2: المحاليل المحضرة

الفصل الثالث: عملية ترسيب طبقات رقيقة من بولي البنزيدين باستعمال SILAR

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

• محلول حمض كلور الماء:

مزجنا من حمض كلور الماء مع الماء المقطر حتى يصل الخط العيار في قارورة زجاجية سعتها بواسطة مخلوط كهربائي.

• محلول ال $S_2O_8^{-2}$:

استعملنا ثلاثة تراكيز مختلفة له (0,01/ 0,055 /0,1) وباستعمال المخلوط الكهربائي مزجنا كل من المحاليل التالية: المحلول الأول ذو تركيز $0.1M$: حيث قمنا بإذابة $11,4g$ من S_2O_8 في $500 ml$ من محلول حمض كلور الماء المحضر سابقا.

المحلول الثاني ذو تركيز $0,055 M$: حيث قمنا بإذابة $12,54g$ من S_2O_8 في 1 لتر من محلول حمض كلور الماء المحضر سابقا.

المحلول الثالث ذو تركيز $0,01 M$: حيث قمنا بإذابة $1,14g$ من S_2O_8 في $500 ml$ من محلول حمض كلور الماء المحضر سابقا.

• محلول البنزيدين:

تم تحضير ثلاث محاليل بثلاثة تراكيز مختلفة ($0.01/ 0.055/0,1 M$) كما يلي:

التحضير محلول ذو تركيز $0,1mol/l$: حيث قمنا بإذابة $9,21g$ من البنزيدين في $500 ml$ من محلول حمض كلور الماء المحضر سابقا.

ولتحضير المحلول الثاني ذو تركيز $0,055mol/l$: حيث قمنا بإذابة $10,13g$ من البنزيدين في 1 لتر من محلول حمض كلور الماء المحضر سابقا.

أما المحلول الثالث فكان ذو تركيز $0,01mol/l$: حيث قمنا بإذابة $0,921g$ من البنزيدين في $500 ml$ من محلول حمض كلور الماء المحضر سابقا.

وبعد تحضير كل محلول نضعه في قارورة زجاجية حاملة عليها اسم المحلول وتركيزه.

III.2.4. الوسائل والأجهزة المستعملة:

	<p>حوض الأمواج فوق الصوتية (Bain a Ultrason): يعمل هذا الجهاز على تنظيف المواد بدقة جيدة من خلال غمرها في حمام مائي بواسطة التأثير الميكانيكي للأمواج الصوتية.</p>
	<p>الفرن الكهربائي Micro-Onde: تعد وظيفة الفرن الكهربائي في المخبر في تسخين العينات من أجل التجفيف والمعالجة وإزالة المذيبات والتعقيم والتليين في بعض الأحيان.</p>
	<p>حمام مائي: وهو جهاز يوفر مصدرا للحرارة المختلف 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.</p>
	<p>ميزان حساس: فهو جهاز حساس يعمل بدقة 0.00018 يستخدم لتحديد كتلة الأجسام الدقيقة فهو مزود بشاشة ال سي دي العرضة قيمة الوزن.</p>

الشكل III.3: بعض الأجهزة المستعملة

III.5. عملية ترسيب الطبقات الرقيقة:

بعد تنظيف الدعامات وتحضير 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 وضع 20 ml من محلول البنزيدين في بيشر و 20 ml من محلول ال $S_2O_8^{2-}$ في بيشر اخر عند مختلف التراكيز ومختلف درجات الحرارة $25^{\circ}C - 55^{\circ}C$ وعند فترات زمنية معينة (20-120 min)، وبعد هذا تم تجفيف الدعامات في درجة حرارة المخبر ثم وزنها، ومنها يتم استخراج الكتلة المترسبة Δm . فمثلا في التجربة الأولى نضع 20 ml من البنزيدين في بيشر

الفصل الثالث: عملية ترسيب طبقات رقيقة من بولي البنزيدين باستعمال SILAR

و 20 ml من ال $S_2O_8^{-2}$ في بيشر اخر، ثم نضع الدعامة بشكل عمودي وفي نفس الوقت يوضع البشيرين في حمام مائي عند درجة حرارة $25^{\circ}C$ ثم نقوم بالغمس في كل محلول لمدة دقيقة حتى اكتمال 20 دقيقة، وبعدها نخرج الدعامة لتجفف تماما ثم نقوم بوزن الكتلة مجدداً.



الشكل III.4: يوضح عملية ترسيب بعض العينات

اللون الملاحظ	T°	$t(min)$	[BZ]	$[S_2O_8]$	الكتلة بعد الترسيب	الكتلة قبل الترسيب	العينة
أسود قاتم مائل للبني	25°	20	0,055	0,055	0.7992	0.7888	S_1
بني محمر داكن	25°	70	0,055	0,01	0.9612	0.9412	S_2
رمادي غامق الى اسود خفيف	25°	70	0,055	0,1	0.9023	0.8653	S_3
بني فاتح مائل الى النحاسي او الوردي	25°	70	0,01	0,055	1.3300	1.3277	S_4

الفصل الثالث: عملية ترسيب طبقات رقيقة من بولي البنزيدين باستعمال SILAR

أسود في الأعلى مع انتقال تدريجي الى رمادي الفاتح في الأسفل	25°	70	0,1	0,055	1.9893	1.7537	S₅
أسود داكن	25°	120	0,055	0,055	2.5379	1.1581	S₆
أبيض مائل الى الشفاف	40°	120	0,01	0,055	1.2262	1.2237	S₇
بني داكن مائل الى الأسود	40°	120	0,1	0,055	2.5213	1.3302	S₈
رمادي باهت مائل الى بني فاتح	40°	120	0,055	0,01	0.8658	0.8582	S₉
شفاف	40°	70	0,01	0,01	1.3347	1.3344	S₁₀
شفاف	40°	70	0,1	0,01	1.2238	1.2236	S₁₁
رمادي خفيف	40°	70	0,01	0,1	1.0894	1.0890	S₁₂
شفاف	40°	20	0,01	0,055	0.7921	0.7919	S₁₃
خطوط رمادية	40°	20	0,1	0,055	1.0169	1.0162	S₁₄
رمادي خفيف	40°	20	0,055	0,01	0.7584	0.7575	S₁₅
أسود قاتم ترسيب واضح وموحد	40°	70	0,1	0,1	1.1156	1.0796	S₁₆
أسود قاتم	40°	20	0,055	0,1	1.2172	1.1855	S₁₇
أسود داكن ترسيب واضح جدا	40°	120	0,055	0,1	1.5831	1.0349	S₁₈
بني غامق	40°	70	0,055	0,055	1.2382	1.1835	S₁₉

الفصل الثالث: عملية ترسيب طبقات رقيقة من بولي البنزيدين باستعمال SILAR

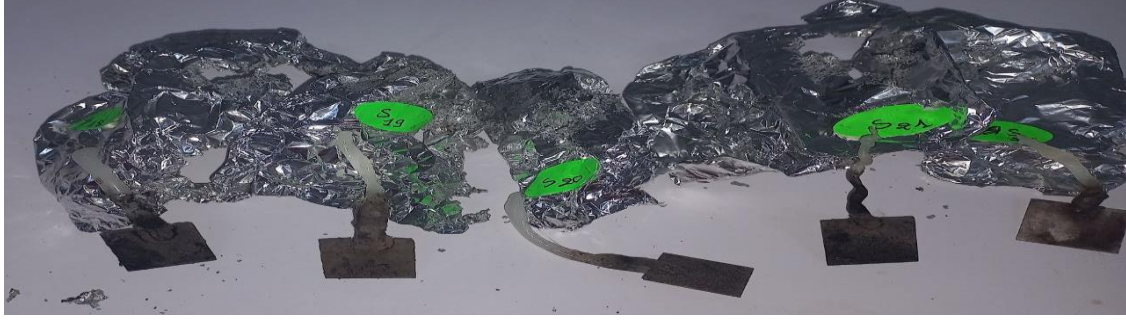
رمادي داكن	40°	70	0,055	0,055	1.6900	1,6792	S ₂₀
أسود داكن	40°	70	0,055	0,055	0.6167	0.5313	S ₂₁
أسود مائل للبني	55°	20	0,055	0,055	0.7824	0.7776	S ₂₂
أسود داكن	55°	120	0,055	0,055	1.2647	1.1528	S ₂₃
شفاف	55°	70	0,055	0,01	1.5798	1.5782	S ₂₄
أسود واضح ذو ترسيب منتظم	55°	70	0,055	0,1	1.7413	1.5444	S ₂₅
طبقة رقيقة شفاف	55°	70	0,01	0,055	1.1110	1.1089	S ₂₆
شفاف يميل للرمادي	55°	70	0,1	0,055	1.7665	1.7608	S ₂₇

الجدول III.1: قيم العوامل للتجارب المحضرة والملاحظات المرئية بعد عملية الترسيب بطريقة silar

III.6. مناقشة أولية لنتائج الترسيب تحت شروط مختلفة:

تظهر النتائج أنّ اختلاف شروط التحضير مثل تركيز المؤكسد، تركيز بولي البنزيدين، الزمن ودرجة الحرارة، يؤثر بشكل واضح على مظهر الترسيب النهائي. تم تسجيل تغيرات في اللون من الأبيض إلى البني الغامق والأسود، مما يعكس تدرجات مختلفة في تكوّن البوليمر ودرجة أكسدته. يشير ذلك إلى أهمية ضبط العوامل التجريبية بدقة للحصول على طبقة ترسيب متجانسة وذات خصائص مرغوبة.

وتعدّ هذه المعطيات خطوة مهمة نحو فهم سلوك البوليمر أثناء تحضير وترسبه، بما يساهم في تحسين أدائه في التطبيقات المستهدفة.



الشكل III.5: يوضح بعض العينات المترسبة.

III.7. تصميم التجارب:

III.7.1. مقدمة:

عند تصفح الأوراق البحثية المنشورة في *Analytica Chimica Acta* عام 2009 فإن القليل منها تحمل قسما يحتوي طرقا للتحسين أو التطوير في مردود التفاعلات الكيميائية. القليل من اتباع نهج متعدد المتغيرات فالغالبية منها تم اجراء التحسين بمتغير واحد في كل مرة وكما 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 صالحا إلا إذا كانت المتغيرات المراد تحسينها مستقلة تماما عن بعضها البعض [1].

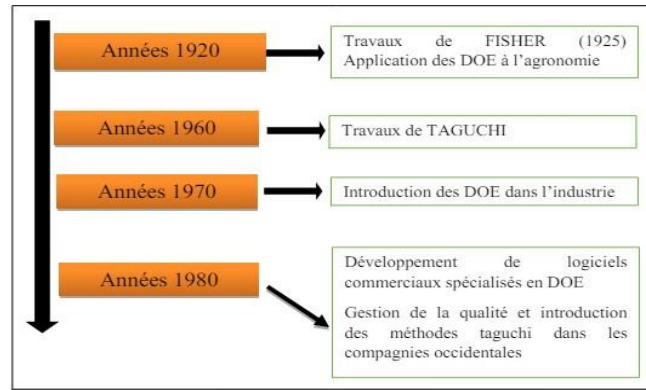
في السنوات الأخيرة، تم تطبيق أدوات القياس الكيميائية بشكل متكرر لتحسين الطرق التحليلية، مع الأخذ في الاعتبار مزاياها مثل تقليل عدد التجارب التي يجب تنفيذها مما يؤدي إلى انخفاض استهلاك الكاشف وتقليل العمل المخبري بشكل كبير. علاوة على ذلك، تسمح هذه الأساليب بتطوير نماذج رياضية تسمح بتقييم مدى الملائمة والأهمية الإحصائية لتأثيرات العوامل التي تتم دراستها، وكذلك تقييم تأثيرات التداخل بين العوامل. إذا كانت هناك تأثيرات مختل 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 [2]. فمن خلال المقارنة بين طريقة (OFAT) وطريقة تصميم التجارب فإن هذه الأخيرة تأخذ

الفصل الثالث: عملية ترسيب طبقات رقيقة من بولي البنزيدين باستعمال SILAR

بعين الاعتبار التفاعلات بين المتغيرات، وتتطلب عدد أقل من التجارب على عكس الطريقة التقليدية. توفر طريقة تصميم التجارب جودة في النتائج وتعطي معرفة عاملة ضمن المجال التجريبي [1].

III.2.7. نبذة تاريخية:

تصميم التجارب ليس اكتشاف حديثاً ويذكرنا التسلسل الزمني أدناه بذلك الشكل III.6 [3]. 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 ال كبيرة مهتمة بهذه المنهجية كجزء من منهج الجودة بعد عمل الدكتور تاجوش [4]. كما سمحت الأساليب الإحصائية في اليابان التي تم تطويرها بين القرنين الثامن عشر والعشرين أن تلعب دوراً هاماً في دراسة العمليات وتحسينها. يمكن الآن تحسين العمليات دون معرفة جميع القوانين الفيزيائية والكيميائية للظاهرة المدروسة. أدركوا في السنوات الأخيرة أن جودة المنتج 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 [3].



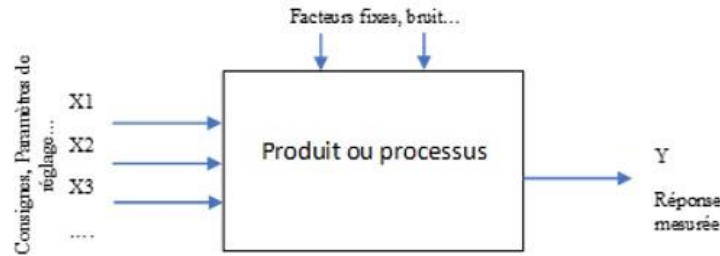
الشكل III.6: نبذة تاريخية عن تصميم التجارب .

III.3.7. 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 والعوامل X_i [5]. والتي تكون من الشكل:

$$Y = F(X_i)$$

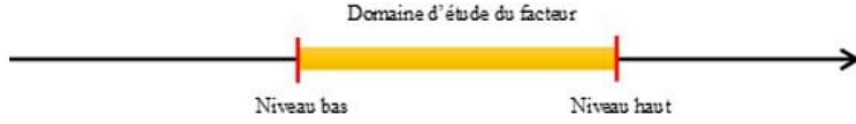
ويمثل الشكل III.7 الرسم التخطيطي لهذه العملية [6].



الشكل III.7: رسم تخطيطي للعملية

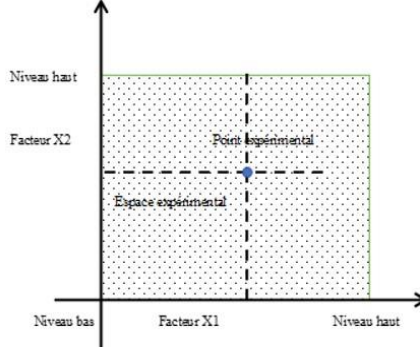
- **العامل:** الكمية المادية القابلة للقياس الكمي، تكون مستمرة أو منفصلة، مسجلة أو مقاسة عند مدخل النظام والتي من المتوقع أن يكون لها تأثير على مخرج النظام [6].
- **الاستجابة:** كمية فيزيائية قابلة للقياس، تكون مستمرة أو منفصلة، تقاس عند مخرجات النظام التي تشكل تأثير العوامل على هدف النظام [6].
- **مجال دراسة العوامل:** مجموعة القيم التي يمكن أن يأخذها العامل بين أدنى حد يسمى المستوى المنخفض وحد أعلى يسمى المستوى العالي [6]، وهي عوامل كمية. يتم تحويل العوامل السابقة إلى عوامل مشفرة X_1 و X_2 والتي تتراوح بين (+1) و (-1).

الفصل الثالث: عملية ترسيب طبقات رقيقة من بولي البنزيدين باستعمال SILAR



الشكل III.8: مجال دراسة العامل [6]

- الفضاء التجريبي: المساحة التي يتم فيها تمثيل كل عامل بواسطة محور، ثم تحدد مستويات العوامل نقطة تجريبية [6].



الشكل III.9: الفضاء التجريبي

- الاحداثيات المتغيرة: تدعو الدراسة إلى تغيير العوامل من أجل تبسيط حل المشكلة حيث يتم إجراء تعديلات رئيسيين وهما تغيير وحدة القياس وإبدال أصل القياس. وينتج عن ذلك استبدال المستوى المنخفض بالإحداثيات (-1) والمستوى العالي بالإحداثيات (+1) يتم جمع المتغيرات الأصلية A والمتغيرات 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 وأحجام العوامل ووحداتها [6].

- مصفوفة التجربة: عبارة عن جدول ثنائي الأبعاد يكون رقم التجربة عموده الأول يليه عمود لكل عامل ثم عمود الاستجابة والخطوط تمثل المحاكات. إجمالي عدد التجارب التي تملئها تصميم التجربة هو:

عدد التجارب = N^P ... حيث N هو عدد مستويات العامل، و P هو عدد العوامل [6].

وبالتالي فإن التصميم ذو المستويين ثلاثي العوامل يتكون من $2^3=8$ من التجارب انظر الجدول III.2.

والتصميم ذو ثلاث مستويات ثلاثي العوامل يتكون من $3^3=72$ من التجارب.

الفصل الثالث: عملية ترسيب طبقات رقيقة من بولي البنزيدين باستعمال SILAR

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

عدد التجارب	العامل 1	العامل 2	العامل 3	الاستجابة
1	-1	-1	-1	Y_1
2	+1	-1	-1	Y_2
3	-1	+1	-1	Y_3
4	+1	+1	-1	Y_4
5	-1	-1	+1	Y_5
6	+1	-1	+1	Y_6
7	-1	+1	+1	Y_7
8	+1	+1	+1	Y_8

III.4.7. الفائدة من تصميم التجارب:

- 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].

III.5.7. 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 وافترض 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 وتعديل النموذج المفترض ثم يعود إلى الخطوة 3 [1].

III.6.7. اختيار تصميم التجارب المناسب:

يمكن تصنيف تصاميم التجارب المختلفة إلى فئتين اعتماداً على الهدف المرغوب تحقيقه.

- **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:

- **تصاميم التحسين:** يتم استخدامها لإنشاء نموذج رياضي تنبؤي للنظام. الهدف هو أن تكون قادرًا 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 [7].

III.7.7. أنواع تصاميم التجارب: يمكن تصنيف تصاميم التجارب حسب الهدف المراد الوصول إليه إلى ثلاث أنواع.

الفصل الثالث: عملية ترسيب طبقات رقيقة من بولي البنزيدين باستعمال SILAR

➡ **تصاميم فحص العوامل:** وهي مصممة لتحديد العوامل الأكثر تأثيراً على إجابة معينة مع الحد الأدنى من الاختبارات.

● **التصميم العاملي الكامل:** تعتمد بساطة وتعقيد تنفيذ هذا التصميم على العوامل المعنية والفرضيات التي سيتم صياغتها. حيث تتم في هذه الطريقة دراسة جميع المجموعات الممكنة من العوامل التي تم أخذها بعين الاعتبار في التجربة، ونشير لهذا التصميم بـ 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 [8].

● **التصميم العاملي 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 [9].

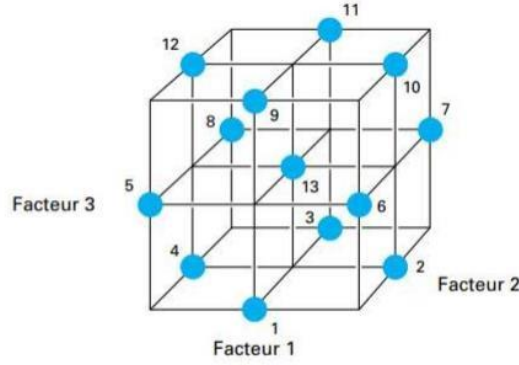
● **تصميم Plackett et Burman:** مصفوفات بلاكيو بيما ليست سوى مصفوفات Hadamard. حيث قاما العالمان بتبسيط وتنظيم تصميميهما. حيث لا يتم النظر في التداخل بين العوامل الرئيسية وبالتالي يمكن أن نراها على أنها تصميمات عاملية كسرية [10].

➡ **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 وبهنكن (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 و12 حافة و3 نقاط في الوسط [10].

كما يمثل الشكل III.10.



الشكل III.10: تصميم Box-Behnken لثلاث عوامل.

➡ **تصاميم مختلطة:** هدفها هو نفس هدف تصاميم التحسين ل كن تكون العوامل غير مستقلة. ومن الضروري أن نأخذ في عين الاعتبار في بناء هذا التصميم حقيقة أن مجموعها مساويا لثابت.

- **تصميم Taguchi:** تم تطوير هذا النهج من قبل مهندس الجودة و الإحصائي الياباني 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 [9]). تعمل هذه الطريقة من خلال تحسين كبير على التصاميم العاملة الكاملة و ال كسرية 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 عاملي كاملة [11].

III.7.8. وظيفة التحسين:

تعتبر وظيفة التحسين (DF) تقنية شائعة تم إنشاؤها لاكتشاف الظروف المثالية العالمية. هذا الأخير يميز ويخلق وظيفة لكل استجابة فردية (D). وأخيرا 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 أولا تحويل الإجابة (U) إلى دالة معينة للرجبة في الفترة 0-1، حيث تكون قيمة القطع واحدة (1). عندما تكون قيمة الرجبة صفر (0)، لا يتم الحصول على الرجبة، أو يمثل هذا الوضع الحد الأدنى لتطبيق هذه الوظيفة [12].

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 و 1. يتم تعيين قيمة 0 عندما تؤدي العوامل إلى استجابة غير مقبولة والقيمة 1 عندما تمثل الاستجابة الحد الأقصى للأداء المطلوب للعوامل قيد الدراسة [13].

III.9.7. 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 لبرمجة 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 برمجة تصميم التجارب أيضا لحساب الاستجابات في جميع مجالات الدراسة وإجراء تحليلات التباين ورسم منحنيات الاستجابة وتحديد مواضع الاستجابة. من بين هذه البرامج: Statgraphics، Statistica، Minitab، JMP، Modde، Pirouette، Unscrambler [13].

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 وفقا لطريقة Six Sigma. تم تطويره سنة 1972 وهو متوفر بـ 8 لغات [2].

III.8. اختيار نموذج التحسين:

اخترنا في هذه الدراسة العمل مع تصاميم (Box-Behnken BBD)، والتي يتم من خلالها تغيير جميع العوامل من تجربة إلى أخرى من أجل تقدير تأثيراتها المختلفة. بعبارة أخرى ندرس تأثير أحد العوامل بتغيير العوامل الأخرى في الاستجابة. تكمن مزايا التصاميم المعمول بها بشكل أساسي في انخفاض تكلفتها، انخفاض عدد التجارب، ودراسة التداخلات المحتملة بين العوامل. يتألف تصميم بوكس-بهنكن BBD من 2^k تجربة (k: تمثل العوامل الأربعة في التجربة، 2: عدد مستويات كل تجربة)، وهو مفيد جداً للدراسات الأولية أو لمرحلة التحسين.

في دراستنا هذه تم استخدام تصميم تجريبي كامل مكون من 27 تجربة لدراسة أهمية العوامل الفيزيوكيميائية من الزمن (عدد الدورات)، درجة الحرارة T، تركيز البنزيدين Cbz، تركيز $S_2O_8^{2-}$ لتحضير طبقات رقيقة من بولي البنزيدين.

الفصل الثالث: عملية ترسيب طبقات رقيقة من بولي البنزيدين باستعمال SILAR

يوضح الجدول III.3 عوامل الإدخال ومستوياتها في التجربة. ولدراسة التداخلات المختلفة بين العوامل الفيز وكيميائية التي تؤثر على التفاعل، استخدمنا طريقة التصميم التجريبي بأربعة عوامل مستقلة بمستويات مختلفة، بما في ذلك درجة الحرارة T، الزمن t، تركيز البنزيدين Cbz، تركيز $S_2O_8^{-2}$ مع التكرارات الثلاثة في النقطة المركزية. الجدول III.3: المستويات المختلفة للعوامل التي تم اختبارها في تحضير الطبقات الرقيقة.

العوامل	الوحدة	الرمز	المستوى الأدنى	النقطة المركزية	المستوى الأعلى
			(1-)	(0)	(1+)
تركيز البنزيدين Cbz	mol/l	Cbz	0.01	0.055	0.1
تركيز $S_2O_8^{-2}$	mol/l	C(S ₂ O ₈ -2)	0.01	0.055	0.1
الزمن (عدد الدورات)	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 18Minitab، والذي تم استخدامه لاستنتاج التغييرات الأساسية الفردية والتغييرات الأساسية المتداخلة بين مختلف العوامل المدروسة [14, 15] في هذه الدراسة تم إعطاء العدد الإجمالي للتجارب التي أجريت من خلال هذه المعادلة:

$$N \exp^{br} = 2\varepsilon + P$$

حيث

ε: عدد العوامل المدروسة.

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

وتستخدم النقاط المركزية لتقدير وضوح وانحياز النموذج المطبق. وهكذا تم إجراء 27 تجربة في هذه الدراسة، بما في ذلك مجموعة من مستويات العوامل المدروسة كما هو موضح في الجدول III.4. يمكن تطبيق نتائج التصميم المشار إليه من حيث نموذج الانحدار والاستجابة النظرية [14] 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

ε هو الحد المتبقي.

و a_0 قيمة الاستجابة في متوسط المجال .

و a_i هو المعاملات الخطية.

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. استُخدم 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 $2R$ ، ويجب أن تكون قيم p قيم النموذج أقل من 0.05.

III.1.8. تصميم نموذج -بهنكن الكامل:

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 III.4. وتظهر النتائج التي تم الحصول عليها بوضوح أن قيمة السمك تراوحت بين (0.0002 cm و 0.3798 cm) ويمكن اعتبار هذه المساحة التجريبية ال كبيرة 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 III.4: مصفوفة تصميم BBD وقيم ال كفاءة الملحوظة والمتوقعة.

Exps	T°	t (min)	C_{Bnz} (mol/l)	$C_{S_2O_8}$	$L_{Exp}(\mu m)$	$L_{theo}(\mu m)$
------	-----------	------------	----------------------	--------------	------------------	-------------------

الفصل الثالث: عملية ترسيب طبقات رقيقة من بولي البنزيدين باستعمال SILAR

1	25	10	0.055	0.055	8,21	9,297
2	55	10	0.055	0.055	36,34	41,429
3	25	60	0.055	0.055	45,89	49,052
L4	55	60	0.055	0.055	100,98	108,144
L5	40	35	0.01	0.01	3,33	4,078
L6	40	35	0.1	0.01	34,98	45,361
L7	40	35	0.01	0.1	10,10	7,971
L8	40	35	0.1	0.1	158,89	166,394
L9	25	35	0.055	0.01	9,88	12,630
L10	55	35	0.055	0.01	22,85	29,066
L11	25	35	0.055	0.1	48,57	45,918
L12	55	35	0.055	0.1	119,89	120,705
L13	40	10	0.01	0.055	5,40	6,628
L14	40	60	0.01	0.055	13,11	5,223
L15	40	10	0.1	0.055	40,39	51,841
L16	40	60	0.1	0.055	157,38	159,716
L17	25	35	0.01	0.055	11,89	19,645
L18	55	35	0.01	0.055	13,68	13,966
L19	25	35	0.1	0.055	80,31	68,208
L20	55	35	0.1	0.055	184,68	165,110
L21	40	10	0.055	0.01	20,01	6,443
L22	40	60	0.055	0.01	20,02	13,493
L23	40	10	0.055	0.1	28,01	22,721
L24	40	60	0.055	0.1	120,39	122,141
L25	40	35	0.055	0.055	50,00	51,667
L26	40	35	0.055	0.055	51,00	51,667
L27	40	35	0.055	0.055	54,00	51,667

III.2.8. 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 التربيعية المحسوبة للاستجابة في الجدول III.5 و يقدم الجدول الفرق في التباين الموضح بالنموذج الرياضي للمرسيب الناتج. وجد أن الانحدار ذو دلالة إحصائية عند قيمة F البالغة 83.73 و قيمة الاحتمال $P=0.000$ (أقل من 0.05). من خلال القراءة التحليلية للجدول III.5 (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 C_{Bz} ، C_{S2O8} ، T ، t . تم تحليل قيم الاستجابة لتحسين العوامل. تعبر المعادلة التالية عن نموذج متعدد الحدود الناتج.

معادلة الانحدار بالوحدات غير المشفرة

$$L = 10,96 - 0,0992 T^{\circ} + 0,0893 t - 56,3 Bz - 26,5 S2O8 - 0,000821 T^{\circ} * T^{\circ} - 0,001954 t * t - 335,9 Bz * Bz - 745,0 S2O8 * S2O8 + 0,002667 T^{\circ} * t + 1,826 T^{\circ} * Bz + 0,649 T^{\circ} * S2O8 + 0,200 t * Bz - 0,584 t * S2O8 + 801 Bz * S2O8^{-2}$$

كانت تأثيرات الإعدادات المدروسة وتداخلاتها ذات دلالة إحصائية بمجال 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 85.98 أما قيمة R^2 AdjSS 51.97 R^2 (prédi) 72.93 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 83.73 تؤكد أهمية وصلابة النموذج النظري انظر الجدول III.5.

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

Term	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value	F-Value	VIF
------	------	---------	---------	---------	---------	-----

الفصل الثالث: عملية ترسيب طبقات رقيقة من بولي البنزيدين باستعمال SILAR

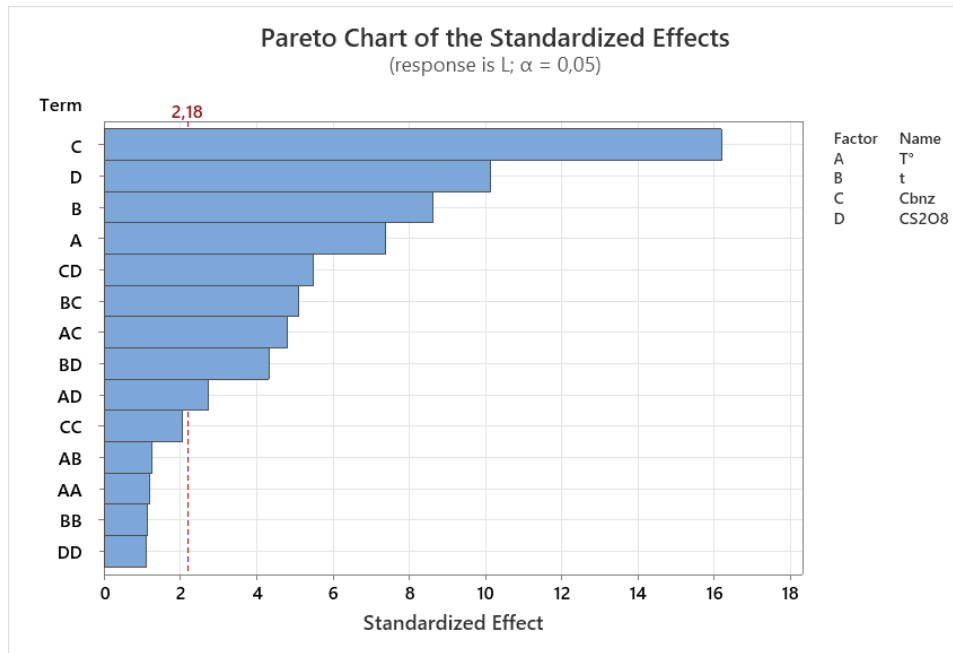
Model	/	/	/	0,000	43,83	/
Constant	51,67	6,16	8,38	0,000	/	/
T°	22,81	3,08	7,40	0,000	54.75	1,00
t	26,62	3,08	8,64	0,000	74.59	1,00
C _{bnz}	49,93	3,08	16,20	0,000	262.42	1,00
C _{S2O8}	31,23	3,08	10,13	0,000	102.69	1,00
T°*T°	5,60	4,62	1,21	0,249	1.47	1,25
t*t	-5,28	4,62	-1,14	0,275	1.31	1,25
C _{bnz} *C _{bnz}	9,47	4,62	2,05	0,063	4.19	1,25
C _{S2O8} *C _{S2O8}	-5,18	4,62	-1,12	0,284	1.26	1,25
T°*t	6,74	5,34	1,26	0,231	1.59	1,00
T°*C _{bnz}	25,64	5,34	4,80	0,000	23.08	1,00
T°*C _{S2O8}	14,59	5,34	2,73	0,018	7.47	1,00
t*C _{bnz}	27,32	5,34	5,12	0,000	26.19	1,00
t*C _{S2O8}	23,09	5,34	4,33	0,001	18.71	1,00
C _{bnz} *C _{S2O8}	29,28	5,34	5,49	0,000	30.10	1,00
		R-	R-	/	/	/
S	R-sq	sq(adj)	sq(pred)			
10,6764	98,08%	95,84%	89,00%	/	/	/

III.8.3. 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 إلى حالة التقدم في حل المشكلة، لكل إجراء تصحيحي يؤدي إنشاء مخطط باريتو إلى تحسين الجودة [16]. 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،

الفصل الثالث: عملية ترسيب طبقات رقيقة من بولي البنزيدين باستعمال SILAR

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 89.11، وتم إجراء اختبار T للتحقق مما إذا كانت تختلف اختلافاً كبيراً عن الصفر. يوضح الشكل 11.III أن الأشرطة التي تمثل العوامل t ، T° ، Bz ، $S_2O_8^{2-}$ على مخطط باريتو قد تجاوزت الخط المرجعي عند 18.2. 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.



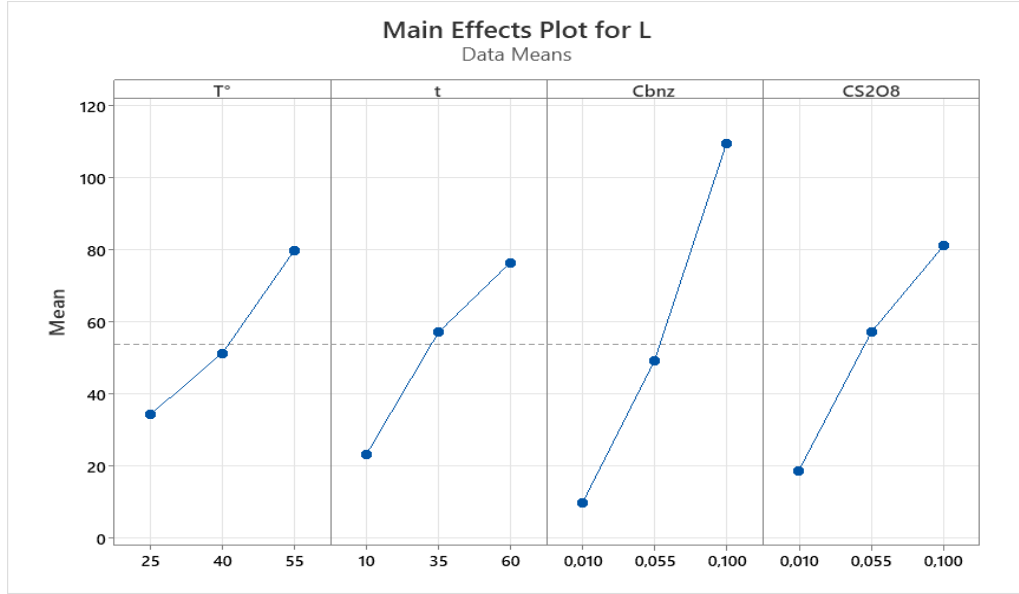
الشكل 11.III: مخطط باريتو يوضح تأثير العوامل الأساسية الفردية والمتداخلة.

III.4.8. تأثير العوامل الفردية الرئيسية على خصائص الضوئية الطبقات المدروسة:

يتبين من خلال منحنيات التأثيرات الفردية للطبقات المدروسة الخاصة بكل من عامل أن تركيز البنزيدين و تركيز $S_2O_8^{2-}$ 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 البنزيدين 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 ال كفاءة وذلك راجع للزيادة في سمك الطبقات المترسبة، وهو ما يترجم إلى زيادة كبيرة في كتلتها الجدول 4.III. وقد تم الحصول على أفضل النتائج في

الفصل الثالث: عملية ترسيب طبقات رقيقة من بولي البنزيدين باستعمال SILAR

حالة الغمر لمدة 60 دقيقة. وقد تم الحصول كذلك على أفضل النتائج عند درجة حرارة 55 درجة مئوية، وكان لها تأثير إيجابي على سُمك الطبقات المترسبة.

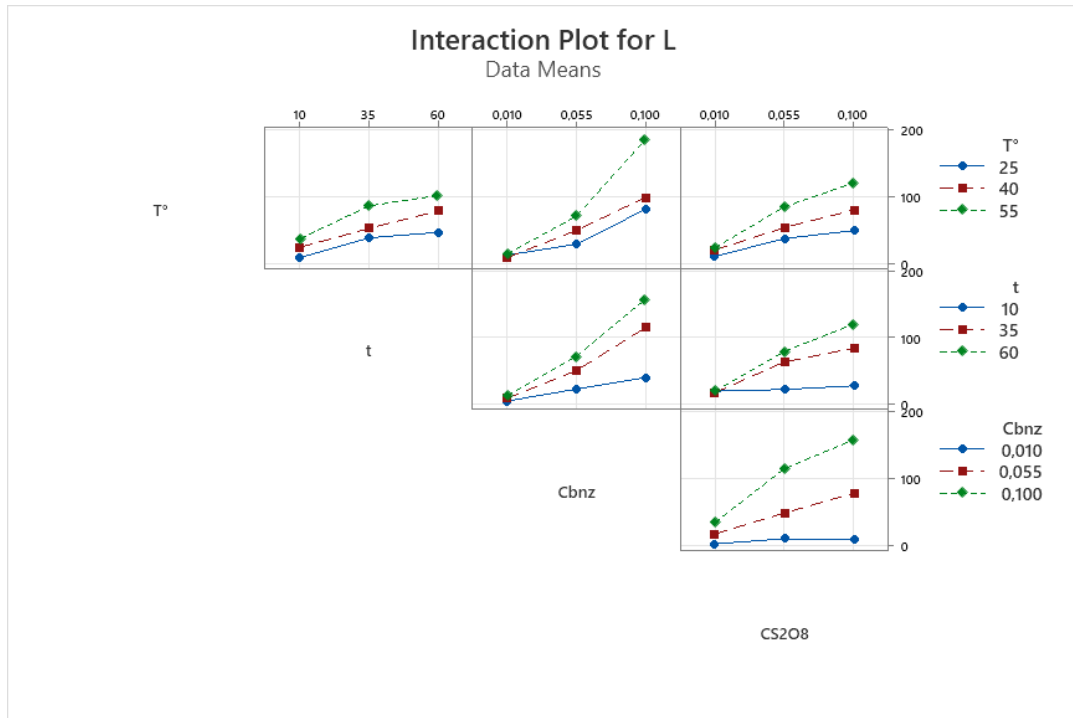


الشكل 12.III: رسوم بيانية للتأثيرات الرئيسية للاستجابات.

III.5.8. آثار التداخل بين العوامل المدروسة:

يوضح الشكل التالي التأثيرات التفاعلية بين المستويات الدنيا، الوسطى والعليا للعوامل التي تمت دراستها. إن التفاعلات بين $T^{\circ} * Bz$ ، $t * T^{\circ}$ ، $T^{\circ} * S_2O_8^{-2}$ و $Bz * S_2O_8^{-2}$ ، $t * S_2O_8$ ، $t * Bz^{-2}$ إلى قيم -0.548 0.801 -0.200 -0.649 -0.002667 1.826 ، على التوالي، مع قيم p ذات دلالة إحصائية أقل من 0.05، والتي تمنحها الحدود غير المتوازية لمخططات التأثير، كما هو موضح في الشكل 13.III. يتفق مخطط باريتو مع هذه الملاحظة.

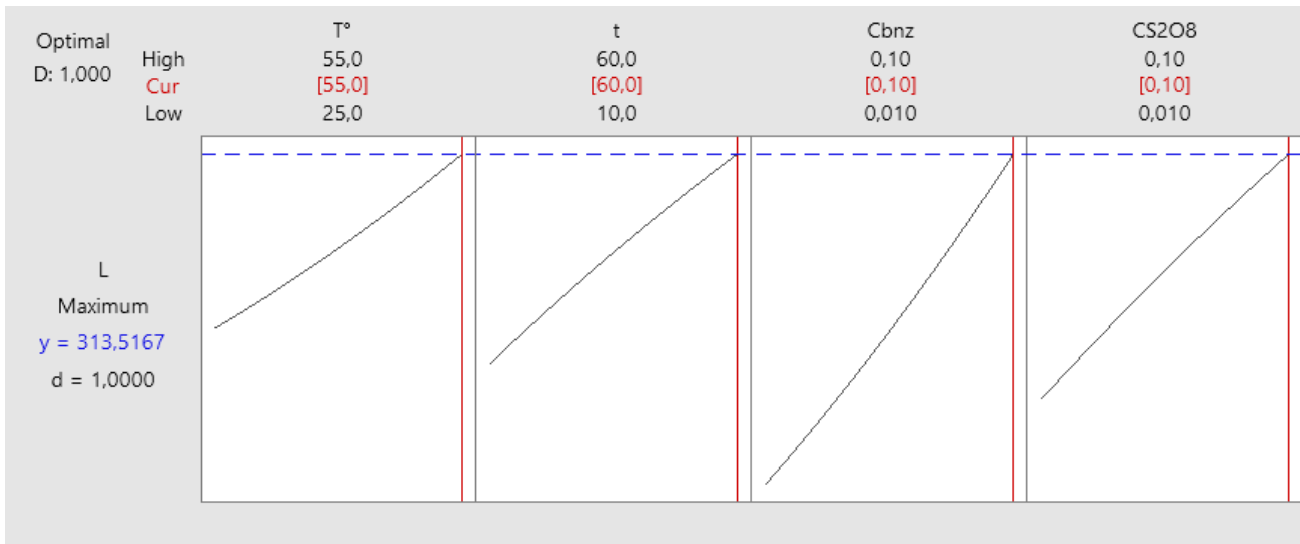
الفصل الثالث: عملية ترسيب طبقات رقيقة من بولي البنزيدين باستخدام SILAR



الشكل III.13: تأثيرات التداخل بين العوامل المدروسة على جودة الترسيب.

III.6.8. 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 III.14 .



الشكل III.14: منحنيات مدى تأثير كل عامل وتوضيح الظروف المثلى.

III.9. تحسين الاستجابة:

يعد مُحسن 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 بناء على القيم المعطاة [17]. بالإضافة إلى ذلك، تم تطبيق تقنية الدالة المرغوبة المركبة (D) لتقييم مجموعات متعددة من العوامل مثل تركيز البنزيدين، تركيز $S_2O_8^{2-}$ ، الزمن، درجة الحرارة. أشار مُحسن الاستجابة إلى أن زيادة قيم مدخلات تركيز البنزيدين ودرجة الحرارة والزمن زادت من كفاءة الترسيب إلى أعلى قيمة، ولكن في حالة عامل تركيز $S_2O_8^{2-}$ مع درجة الحرارة لوحظ انخفاض شديد في نسبة الترسيب (انظر الجدول III.4).

وتظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن أقصى كفاءة ترسيب بلغت 184 نانو متر مع 0.1 mol/l تركيز البنزيدين و 0.1 mol/l من تركيز $S_2O_8^{2-}$ مع درجة حرارة تساوي 55 وفي 60 دقيقة (أي 30 دورة) مع معامل انحدار R^2 أكبر من 85.98%.

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

العوامل	الرمز	الوحدة	المستوى	القيمة المثلى	وظيفة التحسين
درجة الحرارة	T°	$^\circ\text{C}$	+1	55	
الزمن (عدد الدورات)	T	min	+1	60	
تركيز Bnz	C_{bnz}	mol/l	+1	0.1	d = 1.00
تركيز $S_2O_8^{2-}$	$C_{S_2O_8}$	mol/l	+1	0.1	
السمك المثالي المتحصل عليه	L_{Exp}	μm	/	184	
السمك المثالي المتوقع	$L_{\text{pré}}$	μm	/	313,517	

III.1.9. تحليل وتشخيص الطبقات المرسبة:

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

- تحليل العينات بواسطة المجهر الضوئي (MO):

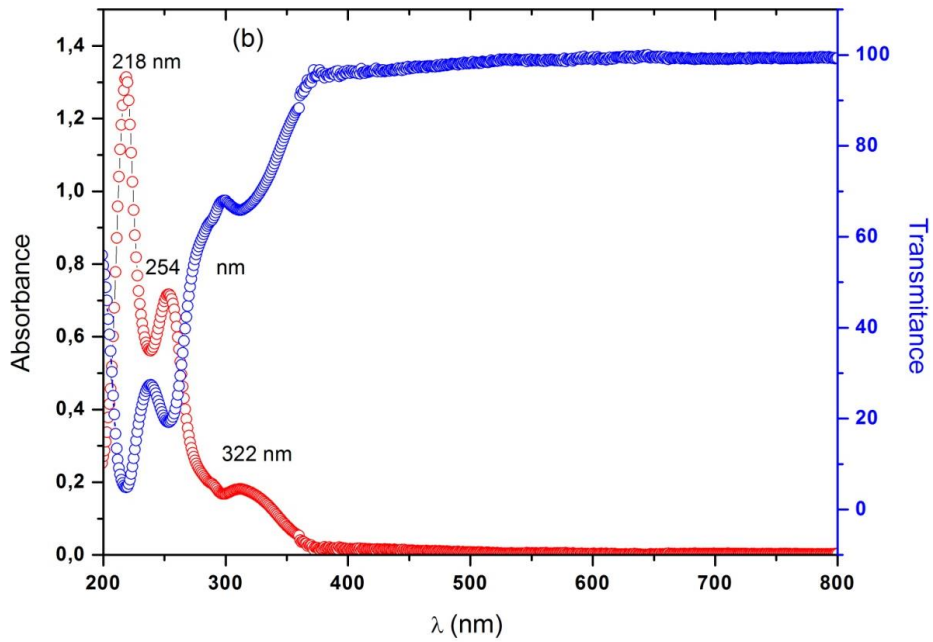
الفصل الثالث: عملية ترسيب طبقات رقيقة من بولي البنزيدين باستعمال SILAR

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.

أظهرت صور المجهر الضوئي المتحصل عليها للطبقة المرسبة من البولي بنزيدين أنها تتميز ببنية مجهرية متفاوتة التجانس وذات تركيبة غير بلورية موزعة على كامل سطح الدعامة.

III.2.9. تحديد الخصائص الضوئية للطبقات المرسبة :

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



الشكل III.15: منحني طيف الامتصاصية والنفاذية لطبقات البولي بنزيدين.

يمثل الشكل III.15 منحنيي الامتصاصية (Absorbance) والنفاذية (Transmittance) لطبقات البولي بنزيدين المرسبة على دعامة زجاجية، بدلالة طول الموجة في المجال [200–800 nm]. حيث نلاحظ من منحني الامتصاصية (المنحنى الأحمر) وجود قمتين واضحتين تدلان على الانتقالات الإلكترونية في بنية البوليمر:

الفصل الثالث: عملية ترسيب طبقات رقيقة من بولي البنزويدين باستعمال SILAR

- القمة الأولى تقع عند 218 nm، وتمثل الامتصاصية العظمى للطبقات المدروسة، بقيمة تقارب 1.4، وتُعزى هذه القمة إلى الانتقال الإلكتروني من نوع $\pi \rightarrow \pi^*$ ، والذي يحدث داخل السلسلة العطرية للبولي بنزويدين وهو نموذجي في المواد العضوية ذات الروابط المزدوجة المتناوبة.
 - القمة الثانية تقع عند 322 nm، وتشير إلى انتقال إلكتروني من نوع $n \rightarrow \pi^*$ ، ناتج عن انتقال الإلكترونات غير الرابطة (من ذرات النيتروجين مثلاً) إلى المدار المضاد للترابط π^* . هذا النوع من الانتقالات أقل طاقة، لذا يظهر عند أطوال موجية أكبر.
 - أما منحنى النفاذية (المنحنى الأزرق)، فنلاحظ انخفاضاً حاداً في المنطقة ما بين 200 nm إلى 400 nm، مما يدل على أن الطبقات تمتص بشكل كبير في هذا المجال، وتمنع مرور الضوء خلاله وهو ما يتوافق مع القيم العالية للامتصاصية في هذا المجال.
 - الامتصاصية العظمى (Maximum absorbance) سُجلت عند 218 nm، وهي القيمة الأعلى على المنحنى، مما يعني أن هذا هو الطول الموجي الذي تمتص فيه الطبقات أكبر قدر ممكن من الضوء.
- سمحت لنا المنحنيات $A=f(\lambda)$ و $T=f(\lambda)$ للطبقات المحضرة المتحصل عليها في الشروط المثالية المحددة سابقاً بتحديد خصائصها الضوئية كمعامل الامتصاص (α) وطاقة الغاب (Eg) يتم إيجاد وتحديد معامل الامتصاص α من خلال العلاقات التالية [18, 19]:

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

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

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

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

A: الامتصاصية.

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

C: تركيز المحلول ب mol/l.

d: سمك الطبقة cm.

الفصل الثالث: عملية ترسيب طبقات رقيقة من بولي البنزيدين باستعمال SILAR

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 [18, 19] :

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

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 [18, 19].

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

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

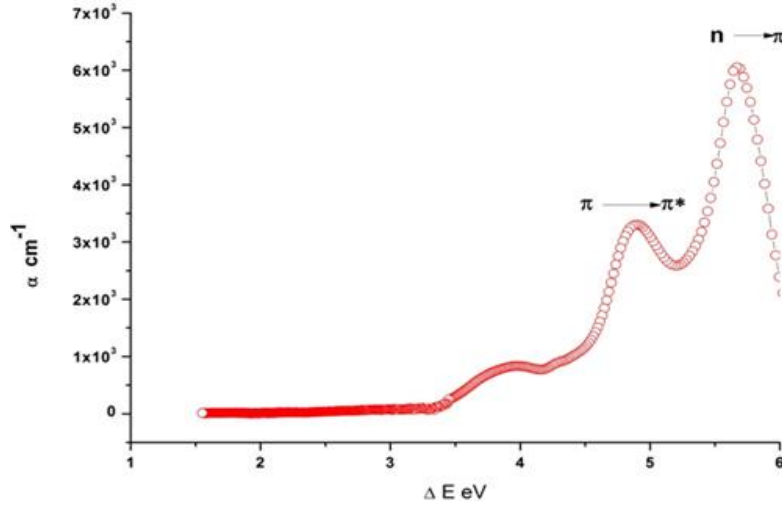
α : معامل الامتصاص (cm^{-1}).

A : ثابت.

E_g : طاقة الغاب (eV).

· $h\nu$: طاقة الفوتون [18, 19]

III. 3.9. تحديد قيم معامل الامتصاص لطبقات البولي بنزيدين:



الشكل III.16: منحنى تغير معامل الامتصاص بدلالة طاقة الفوتون لطبقات البولي بنزيدين

يمثل المنحنى في الشكل III.16 تغير معامل الامتصاص بدلالة طاقة الفوتون $\alpha = f(h\nu)$ لطبقات البولي بنزيدين. حيث نلاحظ من خلاله كيف تتفاعل الطبقات مع الإشعاع الكهرومغناطيسي في المجال الطاقوي من 2 إلى 6 إلكترون فولت (eV).

في البداية، يظهر أن أدنى قيمة لمعامل الامتصاص تكون في المنطقة الأقل من 2.5 eV، حيث يكون α تقريباً صفراً أو ضعيفاً جداً، مما يشير إلى أن المادة شفافة تقريباً في هذه المنطقة الطاقوية.

يبدأ الامتصاص بالارتفاع انطلاقاً من حوالي 2.8 eV، وهو ما يمثل بداية الانتقالات الإلكترونية (بداية فجوة الطاقة البصرية). يواصل المنحنى الارتفاع تدريجياً إلى أن تظهر أول قمة بارزة عند حوالي 4.6 eV، والتي تُنسب إلى الانتقال الإلكتروني من π إلى π^* ، وهو انتقال شائع في المركبات العطرية مثل البولي بنزيدين.

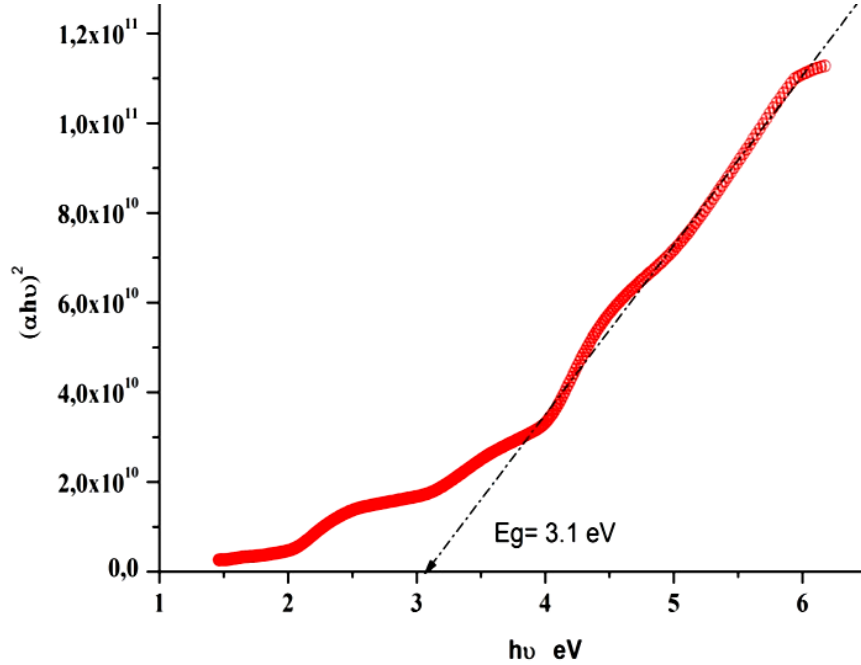
تليها قمة ثانية أكثر بروزاً عند حوالي 5.3 eV، تمثل انتقالاً من n إلى π^* (تمثل الأزواج غير الرابطة).

كما نلاحظ أن أعلى قيمة لمعامل الامتصاص تم تسجيلها هي حوالي: $\alpha \approx 6.8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ وأقل قيمة لمعامل الامتصاص تظهر في المنطقة قبل 2.5 eV وتكاد تكون: $\alpha \approx 0 \text{ cm}^{-1}$.

الفصل الثالث: عملية ترسيب طبقات رقيقة من بولي البنزيدين باستعمال SILAR

تُظهر هذه النتائج أن البولي بنزيدين له نشاط امتصاصي قوي في منطقة الأشعة فوق البنفسجية، مما يجعله مرشحاً جيداً للتطبيقات البصرية والإلكترونية مثل الكواشف الضوئية أو الأغشية الموصلة الشفافة.

III.9.4. تحديد قيمة طاقة الغاب لطبقات البولي البنزيدين:



الشكل III.17: تحديد قيمة طاقة الغاب (E_g) لطبقات البولي بنزيدين.

أظهرت النتائج المتحصل عليها لطاقة الغاب للطبقات المحضرة أنها تتميز بطاقة غاب تقدر ب $E_g = 3.1 \text{ eV}$ كما هو موضح في الجدول III.7 الشكل III.17، وبناء على هذا يمكن أن نصنف هذه المواد المرسبة على أنها تمتلك خصائص أنصاف النواقل العضوية ذات الغاب الواسع (Semi-conducteurs à large gap) وهذا لأن قيمة طاقة الغاب تقع ضمن المجال الطاقوي لأشباه الموصلات من (1 eV إلى 3.5 eV) مما يبرز تصنيف البولي بنزيدين كمواد نصف ناقلة.

الجدول III.7: قيم العوامل المثالية للطبقات المرسبة ونتائجها. مركب البولي بنزيدين

Absmax	1.32	C S2O8-2	0.1
$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	218	CBz	0.1
Tr(%)	10	T(°C)	55
α	6.8×10^4	t	60
$E_g(\text{eV})$	3.1	L (μm)	313.517

قائمة المراجع:

- [1] 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, 1-16147 Genoa, Italy, 10 June 2009.
- [2] S.L.C. Ferreira, R.E. Brunsh, H.S. Ferreira, G.D. Matosa, J.M. Davida, G.C. Brandaoan, 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.
- [3] 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.
- [4] Jerome Faucher, Les plans d'experiences pour le r'eglage de commandes a base de logique floue, these de Doctorat, Laboratoire d'Electrotechnique et d'Electronique Industrielle de l'ENSEEIH, 26 Septembre 2006.
- [5] Belaidi Chanez, Boukhalfa 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.

[6] 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.

[7] 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.

[8] 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,

[9] Quality Management in the Bosch Group Technical Statistics, Design of Experiments (DOE), SOCOS, 06/04/2020.

[10] Stéphane Vivier, Stratégies d'optimisation par la méthode des Plans d'Expériences, et Application aux dispositifs électrotechniques modélisés par Eléments Finis, Modélisation et simulation. Université des Sciences et Technologie de Lille Lille 1, 2002. Français.

[11] 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.

[12] J. Goupy, plan d'expérience (techniques de l'Ingénieur), 2020.

[13] 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.

[14] H. Mamine, Synthèse et déposition d'une matrice de composés inorganiques à base de métaux de transition et étude de leurs propriétés, these de doctorat, Annaba 2020.

[15] 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) 5 NO) 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.

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

[17] 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.

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

[19] رتيبة نسييل دراسة بعض الخصائص البصرية لزجاج فلورو - فوسفاتي، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي
مرباح 2019-

في هذا العمل تمت دراسة وترسيب طبقات رقيقة من بولي البنزيدين باستعمال تقنية الترسيب بالغمس والسحب SILAR، وقد أكدت الدراسة بأن هذه التقنية رغم بساطتها وقلة تكلفتها إلا أنها فعالة في تحضير أغشية رقيقة من البوليميرات، إذ تتميز بمواصفات بنيوية وضوئية جيدة لمختلف التطبيقات، حيث تحصلنا على طبقات عالية الجودة تحت تأثير عدة عوامل فيزيوكيميائية نذكر منها زمن الغمر (عدد الدورات N_c)، درجة الحرارة T، تركيز البنزيدين C_{BZ} ، تركيز $S_2O_8^{-2}$ ، وقد تم التركيز على دراسة الخصائص الضوئية للطبقات الرقيقة المحضرة.

قمنا بتطبيق تصميم Box-behnken لتحسين العوامل التي تؤثر على جودة ترسيب البولي بنزيدين 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} ، 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 بنزيدين لها بنية لابلورية و متجانسة، كما أثبتت التحاليل المنجزة بواسطة مطيافية المجال المرئي وفوق البنفسجي أنه بزيادة تركيز البنزيدين ودرجة الحرارة T و الزمن t مع تزايد تركيز $S_2O_8^{-2}$ تزداد قيمة الامتصاص الأعظمي عند $\lambda_{max}=218 \text{ nm}$. وبينت كذلك النتائج المتحصل عليها أن السمك L أثر بشكل واضح على قيمة معامل الامتصاص α للطبقات المرسبة حيث يأخذ القيمة $\alpha=6.8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ عند سمك $d=1,0000 \mu\text{m}$ ، أما بالنسبة لطاقة الغاب Eg فقد أظهرت النتائج المتحصل عليها للطبقات المحضرة أنها تتميز بطاقة غاب تقدر ب $E_g=3.1 \text{ eV}$ وعلى هذا يمكن أن نصنف هذه المواد على أنها أنصاف نواقل ذات الغاب الواسع. أما تحاليل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء أظهرت أن البولي بنزيدين 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 $\pi-\sigma$ و $n-\pi^*$.

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

الفصل الثالث: عملية ترسيب طبقات رقيقة من بولي البنزوين باستعمال SILAR

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