

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة محمد بوضياف - المسيلة



ميدان: علوم المادة
فرع: الفيزياء.
تخصص: الفيزياء الطاقوية و
الطاقات المتجددة

كلية: العلوم.
قسم: الفيزياء.
رقم: PH/ENR/18/2024

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): رابح شويه

تحت عنوان

دراسة واستخدام مواد نانوية من أكسيد النحاس للتحويل
الكهروضوئي

تمت المناقشة يوم: 2024 /06/10 أمام اللجنة المكونة من:

البكري دغفل	أستاذ	جامعة محمد بوضياف المسيلة	رئيس
جمال علالي	أستاذ محاضر أ	جامعة محمد بوضياف المسيلة	مقرر و مشرفا
عمار بوخاري	أستاذ محاضر ب	جامعة محمد بوضياف المسيلة	ممتحنا
الحاج بن رزقة	أستاذ محاضر ب	جامعة محمد بوضياف المسيلة	ممتحنا

السنة الجامعية: 2023/2024

إهداء

إذا كان الإهداء يعبر ولو بجزء من الوفاء فالإهداء إلى
الينبوع الذي لا يمل من العطاء إلى من حاكت سعادتي
بخيوط منسوجة من قلبها إلى رمز الحب أمي الغالية

إلى من كلفه الله بهيبة الوقار وعلمي العطاء دون انتظار إلى الذي
أحمل اسمه بكل افتخار أبي الغالي رحمه الله واسكنه فسيح جناته
إلى من حبهم يجري في عروقي ويلهج بذكرهم فؤادي إخواني
الغاليين

إلى من سرنا سويًا نشق الطريق معًا نحو النجاح والإبداع
أصدقائي الأعزاء

إلى من علموني حروفا من ذهب أساتذتي الكرام
إلى كل من نساه قلبي ولم ينساه قلبي أهديكم هذا العمل
راجيا من المولى عز وجل القبول والنجاح

- رابع شويه -

شكر من القلب

الحمد لله نحمد وهو المستحق للحمد و الثناء ونستعين به في السراء و
الضراء ،ونتوكل عليه في جميع أمورنا

ونصلي ونسلم على خير الخلق سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم
نتقدم بأسمى عبارات الشكر والتقدير إلى كل من أوقد لنا مشعل الحياة
وحملنا على سفينة النجاة

إلى كل من صرنا بفضلہ نكتب ونقرأ إلى كل من علمنا علما به ينتفع و
أدب به يرتفع

بدأ من معلمي الابتدائي وصولاً إلى أساتذتنا في التعليم العالي
تحية عطر وشكر خاص للأستاذ المشرف علالي جمال الذي أفادنا
بنصائحه وتوجيهاته

وشكر خاص للأستاذ عماري الربيع الذي أفادنا بنصائحه و توجيهاته و
الدكتور أخي فاتح شوية الذي كان له دور كبير في إعداد هذا العمل و
البروفيسور البحري دغفل الذي كان له الفضل الكبير في إجراء التجارب
وتحية طيبة إلى الأستاذين عمار بوخاري و الحاج بن رزقة أعضاء اللجنة
التي تكرمت بمناقشة هذه المذكرة

وفي الأخير كل من ساهم في مساعدتنا لإنجاز هذا العمل المتواضع من
قريب أو من بعيد .

-رابع شويه-



I	الإهداء.
II	شكر وعرفان.
III	فهرس المحتويات.
VII	فهرس الاشكال.
IX	فهرس الجداول.
X	فهرس الرموز.
01	مقدمة عامة
الفصل الأول الطاقات المتجددة	
04	1.I. مقدمة.
04	2.I. تعريف الطاقات المتجددة
04	3.I. أنواع الطاقات المتجددة
05	1.3.I. طاقة الرياح
06	2.3.I. الطاقة الحيوية
06	3.3.I. الطاقة الحرارية في باطن الأرض
07	1.3.3.I. محطات الطاقة العاملة بطريقة البخار الجاف
08	4.3.I. طاقة المياه
09	5.3.I. الطاقة الشمسية
09	1.5.3.I. الأشعاع الشمسي
10	2.5.3.I. النظام الكهروضوئي
10	3.5.3.I. دراسة النظام الكهروضوئي
11	4.5.3.I. الخلايا الكهروضوئية-
11	3.5.5. نبذة تاريخية على الخلايا الكهروضوئية-
11	I. 6.5.3. مكونات الخلية الكهروضوئية
12	I. 7.5.3. مبدأ عمل الخلية الكهروضوئية
13	I. 4. تصنيف أشباه الموصلات
13	I. 1.4. مواد شبه موصلة نقية
14	I. 2.4. مواد شبه موصلة غير نقية
15	I. 3.4. وصلة P-N

فهرس المحتويات

16	I 5 أنواع الخلايا الكهروضوئية.
16	I 1.5. الخلايا أحادية التبلور.
16	I 2.5. الخلايا متعددة البلورة.
17	I 3.5. الخلايا الغير متبلورة.
18	I 4.5. الخلايا السيليكونية المبلورة الشريطية.
19	I 5.5. الخلايا الشمسية من الأغشية الرقيقة.
19	I 6. الخصائص الكهربائية للخلايا الكهروضوئية.
21	I 7. كفاءة الخلية الكهروضوئية.
21	I 8. الخاتمة.
22	المراجع

الفصل الثاني البنى النانوية وطرق التحليل

26	II 1. مقدمة
26	II 2. تعريف البنى النانوية
26	II 1.2. تصنيف البنى النانوية
28	II 2.2. طرق تصنيع المواد النانوية
29	II 3. الأكاسيد الموصلة الشفافة
29	II 1.3. تعريف الأكاسيد الموصلة الشفافة
29	II 4. أكسيد النحاس CuO وخصائصه.
29	II 1.4. الخصائص البلورية والبنوية .
30	II 2.4. الخصائص الفيزيائية والكيميائية .
31	II 3.4. الخصائص الكهربائية .
31	II 4.4. الخصائص الضوئية .
32	II 5. الطبقات الرقيقة .
29	II 1.5. مفهوم الطبقات الرقيقة.
30	II 2.5. تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة.
34	II 1.2.5. الطرق الفيزيائية.
34	II 1.1.2.5. الترسيب الفيزيائي للأبخرة.
34	II 2.1.2.5. التبخير تحت الفراغ-CVD.

فهرس المحتويات

34	II 3.1.2.5. الرش المهبطي
35	II 4.1.2.5. الإقتلاع بالليزر
36	II 2.2.5. الطرق الكيميائية
36	II 1.2.2.5. الترسيب الكيميائي للأبخرة
36	II 2.2.2.5. طريقة الرش الكيميائي الحراري
37	II 3.2.2.5. تقنية المحلول الهلامي
37	II 1.3.2.2.5. الترسيب بالغمس
38	II 2.3.2.2.5. الترسيب بالطلاء المركزي
39	II 6. تقنيات معاينة وتحليل الأغشية الرقيقة
39	II 1.6. الخصائص البنيوية
39	II 1.1.6. انعراج الأشعة السينية DRX
40	II 2.1.6. مبدأ إنعراج الأشعة السينية
40	II 3.1.6. جهاز إنعراج الأشعة السينية
41	II 4.1.6. المعلومات البنيوية
42	II 2.6. الخصائص الضوئية
42	II 1.2.6. مطيافية الأشعة فوق البنفسجية – المرئية
43	II 2.2.6. تحديد معامل الامتصاص
43	II 7 -تحديد الفاصل الطاقى Eg
43	II 8- تحديد طاقة أورباخ
44	المراجع
47	الفصل الثالث النتائج التجريبية و مناقشتها
48	III 1. مقدمة .
48	III 2. العناصر الكيميائية المستخدمة في تحضير المحاليل
52	III 3. التحضير الكيميائي للمحلول للحصول على السائل
52	III 1.3. تحضير المحلول غير المطعم
52	III 2.3. تحضير محاليل مطعمة بالزنك Zn
53	III 3.3. تحضير الركائز
53	III 4.3. تنظيف الركائز

فهرس المحتويات

54	5.3.III تحضير طبقات رقيقة من أكسيد النحاس
55	III-4. دراسة الخواص البنيوية.
55	III 1.4. دراسة إنعراج الأشعة السينية.
64	III-5. دراسة الخصائص الضوئية
64	III-5-1. أطياف الامتصاص
65	III 2.5. فجوة النطاق الضوئي
67	المراجع
68	الخلاصة

قائمة الاشكال

	الفصل الاول
5	الشكل I - 01 : شكل يوضح تطور عنفات الرياح من أوائل القرن العشرين إلى اليوم
7	الشكل I - 02 : يوضح طريقة عمل محطات البخار الجاف
8	الشكل I - 03: يوضح مقطع عرضي لمحطة مائية لتوليد الكهرباء
9	الشكل I - 04: التوزيع الطيفي للإشعاع الشمسي
10	الشكل I - 05: المراكز الشمسية
12	الشكل I - 06: يوضح مكونات الخلية الكهروضوئية
13	الشكل I - 07: مخطط مبسط لمبدأ عمل خلية شمسية
14	الشكل I - 08: التركيب البلوري لمادة السليكون
15	الشكل I - 09: : أشباه النواقل من النوع P و N
15	الشكل I - 10: : وصلة P-N
16	الشكل I - 11: : بنية خلية شمسية أحادية التبلور
17	الشكل I - 12: : بنية خلية شمسية متعددة البلورات
18	الشكل I - 13: : خلية شمسية من السيليكون الغير متبلور
18	الشكل I - 14: : خلايا شمسية شريطية متعددة الطبقات
19	الشكل I - 15: : بنية الخلايا الشمسية الرقيقة
20	الشكل I - 16: : الخصائص الكهربائية
	الفصل الثاني
27	الشكل II - 1 نموذج يوضح تصنيف المواد النانوية من حيث أبعادها :صفيرية البعد وأحادية ثنائية وثلاثية
27	الشكل II - 2 صورة SEM لمواد نانوية صفيرية الأبعاد A: نقاط كمومية ، E: كرات نانوية
27	الشكل II - 3: صورة SEM لمواد نانوية أحادية الأبعاد A: أسلاك نانوية B: أنابيب نانوية-
28	الشكل II - 4: صورة SEM لمواد نانوية ثنائية الأبعاد A: صفائح نانوية، B: سداسيات نانوية
28	الشكل II - 5: صورة SEM لمواد نانوية ثلاثية الأبعاد A: أزهار نانوية، B: مخروط نانوي
30	الشكل II - 6: : البنية البلورية لأكسيد النحاس CuO
31	الشكل II. 7. النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النحاس وبدرجات حرارة مختلفة
32	الشكل II. 8. بنية الطبقة الرقيقة-
33	الشكل II. 9. طرق ترسيب الأغشية الرقيقة

34	الشكل:10.II. يوضح طريقة الترسيب عن طريق التبخير تحت الفراغ
35	الشكل:11.II. يوضح طريقة الرش المهبطي
35	الشكل 12.II. رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة الاقتلاع بالليزر
36	الشكل: 13.II. رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة البخار الكيميائي
37	الشكل:14.II : رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة الرش الكيميائي الحراري
38	الشكل:15.II. رسم تخطيطي يصف تشكيل الشريحة أثناء عملية الطلاء بالغمس
39	الشكل:16.II. :رسم تخطيطي يوضح طريقة الطرد المركزي-
40	الشكل:17.II. مخطط يوضح إنعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية
41	الشكل: 18.II. مخطط جهاز إنعراج الأشعة السينية
42	الشكل:19.II. رسم تخطيطي يوضح جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية
	الفصل الثالث
51	الشكل 1.III: مخطط لتحضير أغشية رقيقة من أكسيد النحاس CuO غير المطعم و المطعم بالزنك
52	الشكل 2.III: الأدوات المستخدمة والخطوات المتبعة أثناء تحضير المحلول
53	الشكل 3.III : الركائز الزجاجية المستعملة
54	الشكل:4.III : رسم تخطيطي لخطوات تحضير الطبقات الرقيقة.
55	الشكل 5. III – a : طيف انعراج الاشعة السينية لمواد نانوية من أكسيد النحاس غير المطعم عند درجة الحرارة 450°C لمدة ساعتين.
56	الشكل 5. III – b : طيف انعراج الاشعة السينية لمواد نانوية من أكسيد النحاس المطعم بنسبة 1.6% من عنصر الزنك عند درجة الحرارة 450°C لمدة ساعتين
57	الشكل 5. III – c : طيف انعراج الاشعة السينية لمواد نانوية من أكسيد النحاس المطعم بنسبة 3.1% من عنصر الزنك عند درجة الحرارة 450°C لمدة ساعتين.
58	الشكل 6. III : البطاقة المرجعية JCPDS (00-005-0661) لأكسيد النحاس.
59	الشكل 7.III : تغيرات معامل النمو $TC_{(hkl)}$ لمختلف العينات.
61	الشكل 8.III: يبين تعريف β من منحنى حيود الأشعة السينية
63	الشكل 9.III: البنية المجهرية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) لكل من أكسيد النحاس غير المطعم (a)، و المطعم بعنصر الزنك بنسبة 1.6% من Zn (b) و بنسبة 3.1% من Zn (c).
64	الشكل:10.III: أطياف الامتصاص للعينات.
66	الشكل:11.III: فجوة النطاق الضوئي.

قائمة الجداول

	الفصل الأول
14	جدول I- 1 : : مواد شبه موصلة غير نقية
	الفصل الثاني
30	جدول II: 2. الخصائص الفيزيائية والكيميائية لل CuO
	الفصل الثالث
48	الجدول III.1: بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأحادي هيدرات أسيتات النحاس
49	الجدول III.2: بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لخلات الزنك ثنائي الهيدرات
49	الجدول III.3: بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية ايزوبروبانول
50	الجدول III.4: بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية مونو إيثانول أمين
	الجدول III.5: ثوابت الشبكة البلورية للبنية للمواد النانوية لأكسيد النحاس لمختلف العينات و
62	متوسط بعد الحجم البلوري بالنسبة للمستوي (110).
65	الجدول III.6 : فجوة النطاق الضوئي E_g (eV)

اختصارات

الأكاسيد الناقلة الشفافة	TCO
أكسيد النحاس	CUO
الترسيب الفيزيائي للأبخرة	PVD
الترسيب الكيميائي للأبخرة	CVD
انعراج الأشعة السينية	XRD
الفوق البنفسجية	UV
المرئية	VIS
تحت الحمراء	IR

مقدمة عامة

في ظل التحديات البيئية والطاقوية التي تواجه العالم المعاصر، أصبح البحث عن مصادر طاقة نظيفة ومستدامة أمراً حيوياً. يعتبر التحويل الكهروضوئي واحداً من أبرز الطرق الواعدة لتوليد الطاقة النظيفة باستخدام الضوء الشمسي كمصدر أساسي. في هذا السياق، تسعى الأبحاث العلمية إلى تحسين كفاءة أجهزة التحويل الكهروضوئي وتطوير مواد جديدة تساهم في هذا الجهد.

وقد قاد التطور السريع في علم المواد إلى ميلاد عائلات جديدة من المواد اتسعت وتباينت رقعة تطبيقاتها فدفعت البشرية نحو تحقيق ثرواتها الصناعية الكبرى كتكنولوجيا المعلومات والاتصالات وتكنولوجيا النانو الذي يلعب به قرننا هذا هذه الأخيرة قدمت الكثير من التقنيات المبتكرة والطرق الميسرة التي تمكننا من التحكم في البناء الذري الداخلي للمادة وتطوير نمط ترتيب الذرات بمواقع الشبكات البلورية مما أدى إلى ميلاد أنواع جديدة من المواد لغير النمطية التي تختلف في خواصها عن أشباهها من المواد التقليدية [1] ومن بين الأنواع الجديدة نجد الطبقات الرقيقة ولم يكن غريباً أن ترشح الطبقات الرقيقة للأكاسيد الشفافة التي هي عبارة عن أشباه موصلات مركبة من معدن متحد مع الأكسجين على أن توظف كمادة في صناعة الإلكترونيات مجالات الطاقة أجهزة الاستشعار تخزين المعلومات الخلايا الشمسية و ذلك نظراً لخصائصها الفريدة المتمثلة في الناقلية الكهربائية والشفافية العالية في المجال المرئي من الضوء [2].

يعتبر أكسيد النحاس من بين الأكاسيد الشفافة المهمة التي أستخدمت في شكل غشاء رقيق و ذلك نظراً لخصائصه الفريدة وقد تطرقنا في بحثنا هذا الى دراسة استخدام مواد نانوية من أكسيد النحاس للتحويل الكهروضوئي حيث قسمنا هذه الدراسة الى ثلاث فصول [3]

الفصل الاول

تطرقنا فيه إلى تعريف الطاقات المتجددة مع ذكر بعض منها حيث ركزنا على الطاقة الشمسية وكيفيه تحويل الطاقة الشمسية الى طاقة كهربائية عن طريق الخلايا الكهروضوئية حيث تطرقنا الى تعريفها وأنواعها ومبدأ عملها.

الفصل الثاني

تطرقنا فيه إلى التعريف بالبنى النانوية ولأكاسيد الموصلات الشفافة حيث ركزنا على دراسة أكسيد النحاس وخصائصه كما تم التطرق فيه الى ما يعرف بتقنية الاغشية الرقيقة واهم طرق تحضيرها الفيزيائية والكيميائية منها طريقة sol-gel المستخدمة في هذا البحث وختمنا هذا الفصل بمختلف طرق معاينة الخواص الضوئية والبنية والكهربائية للطبقات الرقيقة واهم العلاقات الرياضية المستخدمة في ذلك.

الفصل الثالث

يعتبر هذا الفصل بمثابة حوصلة لعملنا التجريبي حيث ضمنا فيه مختلف محطات العمل التجريبي ابتداءا بمراحل تحضير طبقات رقيقة من اكسيد النحاس بتقنية sol-gel ثم عرض تلك العينات على طرق المعاينة وتلخيص أهم النتائج المتحصل عليها وتحليلها واستخلاص أهم الاستنتاجات.

مراجع المقدمة العامة

[1] A. Moustaghfir, Élaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc, Application à la photo protection du polycarbonate, Thèse doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont-France (2004).

[2] P.A.SAVALE, physical vapor deposition (PVD) methods for synthesis of thin film: a comparative study, Arch.Appl.Sci.Res, vol.8,N°.5,(2016)1-8

.

[3] L.Eckertova, "Physics of Thin Films, Plenum presses, New York and London .1977

الفصل الأول

الطاقات المتجددة

1.I. مقدمة

في ظل التحديات البيئية و الطاقوية التي تواجه العالم المعاصر ، أصبح الاهتمام بالطاقات المتجددة أمراً حيويًا لتلبية الاحتياجات الطاقوية والحد من الانبعاثات الضارة. تعتبر الطاقات المتجددة مصدرًا متجددًا ومستدامًا للطاقة، حيث تعتمد على مصادر طبيعية مثل الشمس والرياح والماء والنفايات العضوية. تشمل الطاقات المتجددة مجموعة متنوعة من التقنيات والمصادر، من بينها الطاقة الشمسية، وطاقة الرياح، والطاقة الحرارية الأرضية، والطاقة النووية البديلة، وغيرها. تتميز هذه المصادر بقدرتها على إنتاج الطاقة بشكل نظيف وصديق للبيئة دون إساءة استخدام الموارد الطبيعية وقد ركزنا في هذا الفصل على الطاقة الشمسية بشكل أكبر منه على الطاقات الأخرى.

2.I. تعريف الطاقة المتجددة (Renewable Energies):

الطاقة المتجددة نوع من أنواع الطاقة التي تُؤد من مصادر طبيعية، مما يعني أنها لا تنفذ مع الاستهلاك الكبير ودائمة التجدد، تختلف عن مصادر الطاقة غير المتجددة بأنها غير محدودة وصديقة للبيئة ولا تؤثر عليها بتأثا، أو أن تأثيرها بسيط لا يُقارن مع تأثير الوقود الأحفوري . تستمد قوتها من مصادر طبيعية متجددة مثل أشعة الشمس، والرياح، والمياه، والحرارة الأرضية، والكتل الحيوية. تتميز هذه المصادر بقدرتها على التجدد بشكل طبيعي في فترة زمنية قصيرة مقارنة بالمصادر الطاقة غير المتجددة مثل الفحم والنفط والغاز الذي يستغرق تجديدها عدة ملايين من السنين. تُعتبر الطاقات المتجددة بديلاً نظيفاً ومستداماً عن الوقود الأحفوري، وتسهم في تقليل انبعاثات الغازات الدفيئة وتقليل التلوث البيئي.^[1]

3.I. أنواع الطاقات المتجددة

1.3.I طاقة الرياح Wind Power

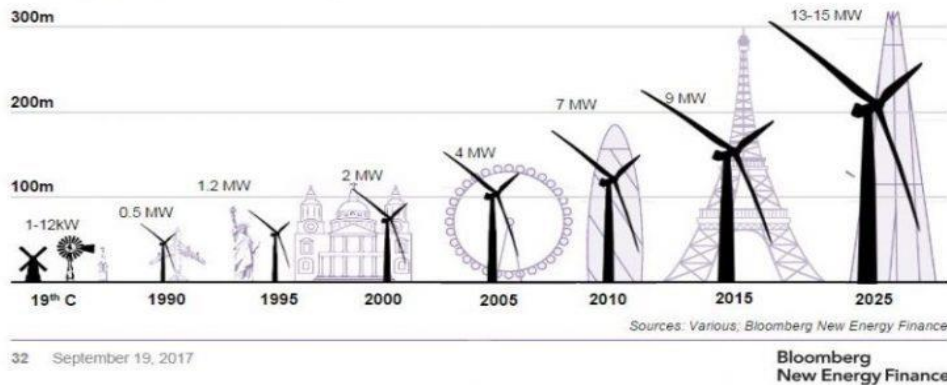
تعد أقدم الطاقات المتجددة استخداماً في التاريخ حيث بدأ الانسان باستخدامها في الطواحين الهوائية لطحن الحبوب وغيرها وتستخدم في يومنا هذا لتوليد الطاقة الكهربائية عن طريق عنفات الرياح حيث تبنى محطات طاقة الرياح بشكل يشبه المزارع وتسمى بالمزارع الريحية ويمكن أيضاً أن يتم تركيب العنفات في المياه للاستفادة من الرياح فوق البحار أيضاً تعد طاقة الرياح مصدراً ضخماً للطاقة الكهربائية ويستمر تطويرها لزيادة استطاعة العنفة الواحدة فقد وصل حالياً حتى 12 ميغا واط للعنفة الواحدة.^[2]

بالنظر إلى الصورة في الأسفل نشاهد كيف تطورت عنفات الرياح منذ أوائل القرن العشرين وحتى اليوم من حيث الارتفاع والاستطاعة التي تنتجها العنفة الواحدة.

حيث كان إرتفاع العنفة لا يصل إلى 100 متر باستطاعة قدرها 500 كيلو واط في عام 1990 أما الآن فقد تجاوز ارتفاع العنفة بعض أشهر المعالم الأثرية في العالم كتمثال الحرية. كما أن هنالك عنفات رياح بارتفاع يصل إلى 190 متر وتنتج استطاعة قدرها 9 ميغا واط أي أكثر ب 180 مرة من العنفات الأولى وهذا التطور يعد مذهلاً خلال فترة عشرين عاماً فقط ويتوقع استمرار هذا التطور في جميع العنفات مع ظهور أفكار جديدة بعضها دخل مرحلة التجريب والآخر التصنيع يتوقع أن يصل مردود العنفة الواحدة إلى 15 ميغاواط في الأعوام القليلة القادمة.

هكذا وتستمر الدول في الاستثمار في مجال طاقة الرياح وتتوسع في إنشاء المحطات حيث وصل إجمالي الإنتاج من الطاقة الكهربائية بواسطة مزارع طاقة الرياح في العالم إلى 591549 MW وذلك في نهاية عام 2018 بزيادة قدرها 9.8% عن عام 2017.

Evolution of wind turbine heights and output



الشكل I-01 : شكل يوضح تطور عنفات الرياح من أوائل القرن العشرين إلى اليوم^[2]

2.3.I الطاقة الحيوية (Bioenergy Basics)

هي الطاقة التي تُستمد من أكثر من مصدر من المواد العضوية والتي تُعرف بالكتلة الحيوية، تُستخدم لإنتاج الوقود والحرارة، والكهرباء، وتتميز بأنها آمنة على البيئة والإنسان، ومتجددة باستمرار، وترفع مستوى اقتصاد البلاد، ومن أهم مصادرها: نفايات المحاصيل الزراعية، مخلفات الغابات بعد قطع الأشجار، الطحالب الدقيقة، نفايات الأخشاب، وتوالف الأطعمة المهدورة. والطاقة المُنتجة منها لها استخدامات عديدة مثل البنزين ووقود الطائرات، بالإضافة لإعادة استخدام الكربون والنفايات في تصنيع وقود السيارات

والشاحنات والطائرات والسفن جميعها ضئيلة الانبعاثات. أي إن الكتلة الحيوية قابلة للتحويل للحالة السائلة تُسمى الوقود الحيوي (Biofuels) ، وهذا الوقود له نوعان: الإيثانول والديزل الحيوي والذي يمتاز بأنه منخفض انبعاث الكربون، وتنتج الطاقة الحيوية من خلال عدة طرق هي: الاحتراق، تحلل البكتيريا، وتحويل الكتلة لغاز أو سائل، ومن أهم خصائصها أنها تستفيد من المواد الضارة للبيئة وتحولها لطاقة كالمواد البلاستيكية والمواد الكيميائية والأسمدة، مما يعني أنها بديل صحي للوقود الأحفوري^[3]

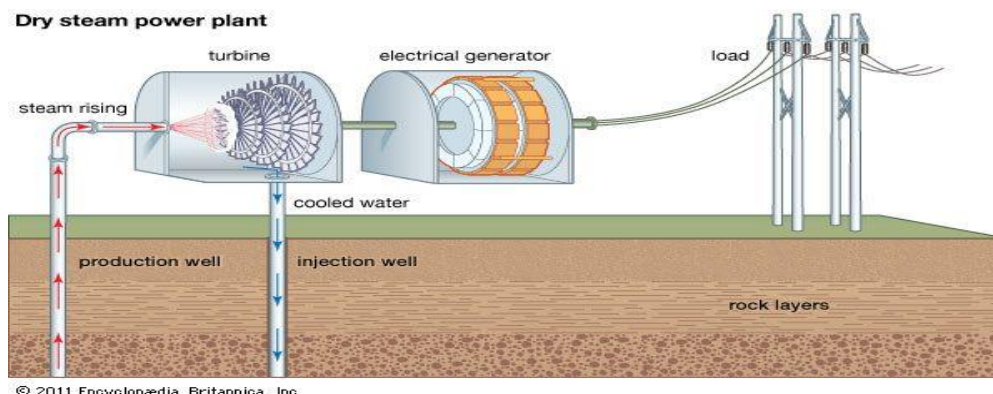
3.3.I الطاقة الحرارية في باطن الأرض

ينتشر في مناطق عديدة من العالم ينابيع مياه حارة استخدمها الناس عبر التاريخ للاسترخاء ولبعض خصائصها العلاجية، ولكن العلماء وجدوا أنه يمكن استخدام حرارة هذه المياه لتوليد الطاقة الكهربائية. إن حرارة هذه الينابيع تأتي من حرارة طبقات الأرض وهذه الطاقة الحرارية تعرف بالطاقة الحرارية الأرضية

1. 3.3.I محطات الطاقة العاملة بطريقة البخار الجاف Dry Steam Power Plant

هي أكثر الأنواع انتشاراً، وتعمل بضخ البخار الساخن مباشرةً من مخزون المياه الحار الموجود في باطن الأرض إلى العنف و التي بدورها يدور المولد الكهربائي المربوط معها وبالتالي تتولد الطاقة الكهربائية. بعد مرور البخار الساخن وتدويره للعنف يتم تكثيف البخار وبالتالي تحويله إلى ماء يعاد إلى جوف الأرض عن طريق بئر الحقن^[4] في الصورة نلاحظ:

يصعد البخار (Steam) عبر بئر الإنتاج (Production Well) ومنه إلى العنف (Turbine) المربوطة مع المولد الكهربائي (Electrical Generator) الموصول مع الشبكة الكهربائية (Electrical Grid/ Load)، أما الماء المتكاثف داخل العنف يعود إلى الأرض عبر بئر الحقن (Injection Well).

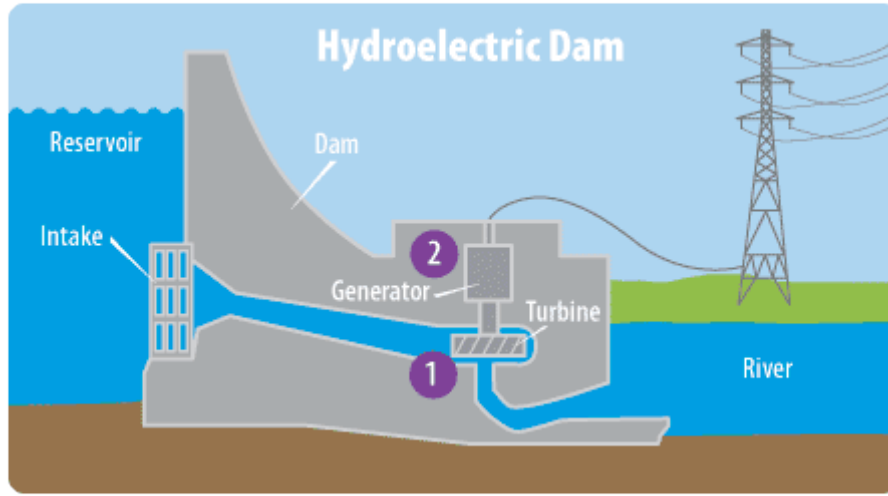


الشكل I - 02: يوضح طريقة عمل محطات البخار الجاف [4]

3.1.4 طاقة المياه Water Power

تعتبر الطاقة المائية من أهم مصادر الطاقة المتجددة حيث تستخدم في معظم البلدان بما فيها العراق . وتشكل حوالي 20% من الإنتاج العالمي الكلي للطاقة الكهربائية، عن طريق تحويل الطاقة الحركية للمياه الجارية أو الساقطة إلى طاقة ميكانيكية كبيرة قادرة على تدوير توربينات ومولدات تدور بمعدل 1500 دورة بالدقيقة. وينتج ذلك طاقة كهربائية تصل كفاءتها بحدود 90% تنشأ محطات التوليد عادة بالقرب من هذه السدود كما هو الحال في مجرى نهر النيل. وقد بني السد العالي وبنيت معه محطة توليد كهرباء بلغت قدرتها المركبة 1800 ميغاواط . وعلى نهر الفرات في شمال سوريا بني سد ومحطة توليد كهرباء بلغت قدرتها المركبة 800 ميغاواط وبصورة عامة أن أية كمية من المياه موجودة على إرتفاع معين تحتوي على طاقة كامنة في موقعها . فإذا هبطت كمية المياه إلى إرتفاع أدنى تحولت الطاقة الكامنة إلى طاقة حركية . وإذا سلطت كمية المياه على توربينة مائية دارت بسرعة كبيرة وتكونت على محور التوربينة طاقة ميكانيكية وإذا ربطت التوربينة مع محور المولد الكهربائي تولد على أطراف العضو الثابت من المولد طاقة كهربائية

[5]



الشكل I -03: يوضح مقطع عرضي لمحطة مائية لتوليد الكهرباء[5]

5.3.I الطاقة الشمسية Solar energy

تعرف الطاقة الشمسية بأنها الطاقة الناتجة عن تحويل أشعة الشمس إلى كهرباء عن طريق استخدام الخلايا الشمسية الكهروضوئية، وتعدّ إحدى أهم مصادر الطاقة المتجددة، والأسرع نمواً من بينها؛ حيث تُعدّ بمستقبل واعد في توفير الطاقة للاستعمالات المختلفة. يتلقّى كل موقع على الأرض كمية من ضوء الشمس على مدار العام، إلّا أنّ كمية الإشعاع الشمسي التي تتلقاها بقعة واحدة تختلف من مكان إلى آخر على سطح الأرض، وتُسمى تلك الكمية الإشعاع الشمسي الذي يُعرف أيضاً بالإشعاع الكهروضوئي؛ حيث ينبعث من الشمس على شكل ضوء تلقطه تقنيات الطاقة الشمسية، وتحوله إلى أشكال مفيدة من الطاقة.

تعتبر أنظمة الطاقة الكهروضوئية من أكثر طرق استخدام الطاقة الشمسية شيوعاً، وتُعرف أيضاً بأنظمة الخلايا الشمسية وهي تُنتج الكهرباء مباشرةً من ضوء الشمس، عندما تتعرض الألواح الشمسية لأشعة الشمس، تقوم هذه الخلايا بامتصاص الطاقة من ضوء الشمس، وتولد هذه الطاقة شحنات كهربائية تتحرك استجابة لمجال كهربائي داخلي في الخلايا مما يؤدي إلى تدفق الكهرباء. يتكون هذا النظام من خلايا شمسية مصنوعة من مواد شبه موصلة، وعندما تتعرض هذه المواد إلى أشعة الشمس، فإنّ الطاقة الشمسية تُحفّز الإلكترونات الموجودة في ذرات هذه المواد للابتعاد عن الأنوية؛ مما يتسبب في حركتها خلال المادة شبه الموصلة، وبالتالي توليد الكهرباء التي يُمكن استخدامها مباشرةً أو تخزينها في بطاريات، وتُسمى عملية تحويل أشعة الشمس (الفوتونات) إلى كهرباء (فولتية) بعملية التأثير الكهروضوئي.[6]

1.5.3.I الإشعاع الشمسي (LE RAYONNEMENT SOLAIRE):

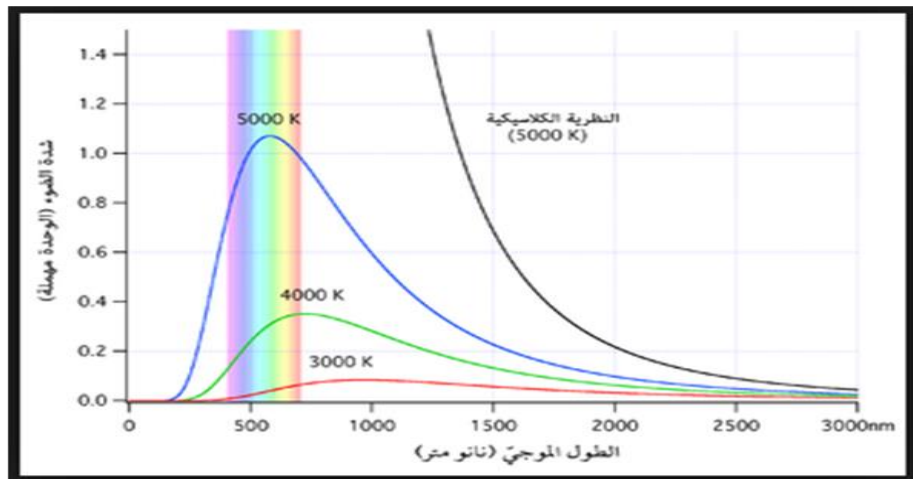
الإشعاع الشمسي هو الإشعاع الكهرومغناطيسي المنبعث من الشمس ، يتوزع ضمن أطوال

الموجات $\lambda \in [0.28\mu\text{m} - 4\mu\text{m}]$ ،

يتكون الطيف من ثلاث أنواع رئيسية^[7]

- 9% من الأشعة فوق بنفسجية و تنتمي إلى المجال الذي يقل على $0.4\mu\text{m}$
- 47% من الأشعة المرئية التي تنتمي إلى المجال $[0.4\mu\text{m} - 0.8\mu\text{m}]$
- 44% من الأشعة تحت الحمراء وتنتمي إلى المجال الذي أكبر $0.8\mu\text{m}$

كما يعد المصدر الرئيسي للطاقة في الغلاف الجوي إذ يساهم بأكثر من 99% من الطاقة المستغلة بالغلاف الجوي على سطح الأرض.



الشكل I-04: التوزيع الطيفي للإشعاع الشمسي^[7]

1.5.3.I النظام الكهروضوئي:

لـ تحويل الطاقة الشمسية:

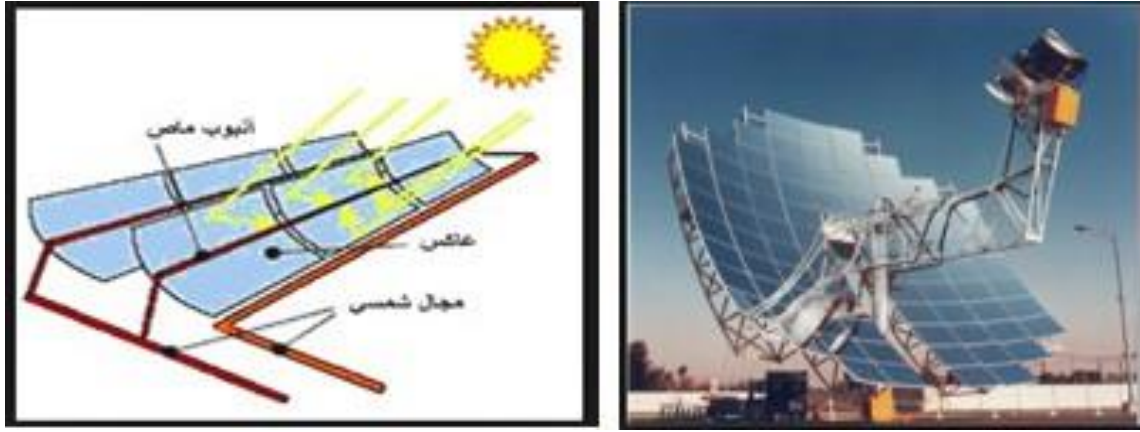
يمكن تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية و طاقة حرارية من خلال آليتين^[8]:

٣.١ التحويل الكهروضوئي:

و يقصد بالتحويل الكهروضوئي تحويل الإشعاع الشمسي أو الضوئي مباشرة إلى طاقة كهربائية بواسطة الخلايا الشمسية الكهروضوئية .

٣.٢ التحويل الحراري :

فيعتمد على تحويل الإشعاع الشمسي إلى طاقة حرارية عن طريق المجمعات الشمسية والمواد الحرارية فإذا تعرض جسم داكن اللون و معزول إلى الإشعاع الشمسي فإنه يمتص الإشعاع و ترتفع درجة حرارته كما يستفاد من هذه الحرارة في التدفئة و تسخين المياه و توليد الكهرباء وغيرها[9]:



الشكل I -05: المركبات الشمسية

3.1.3 دراسة النظام الكهروضوئي :

إن تحويل أشعة الشمس إلى طاقة كهربائية هي أحد المنجزات العلمية الكبرى في القرن العشرين ومن أفضل التقنيات المستخدمة في مجال الطاقات المتجددة، وبهذا أصبح في الوقت الحالي استخدام المنظومات الشمسية الكهروضوئية من المصادر الهامة والمتنامية في مناطق كثيرة من العالم مما أكسبها أهمية وذلك لاستخدامها في كثير من التطبيقات.

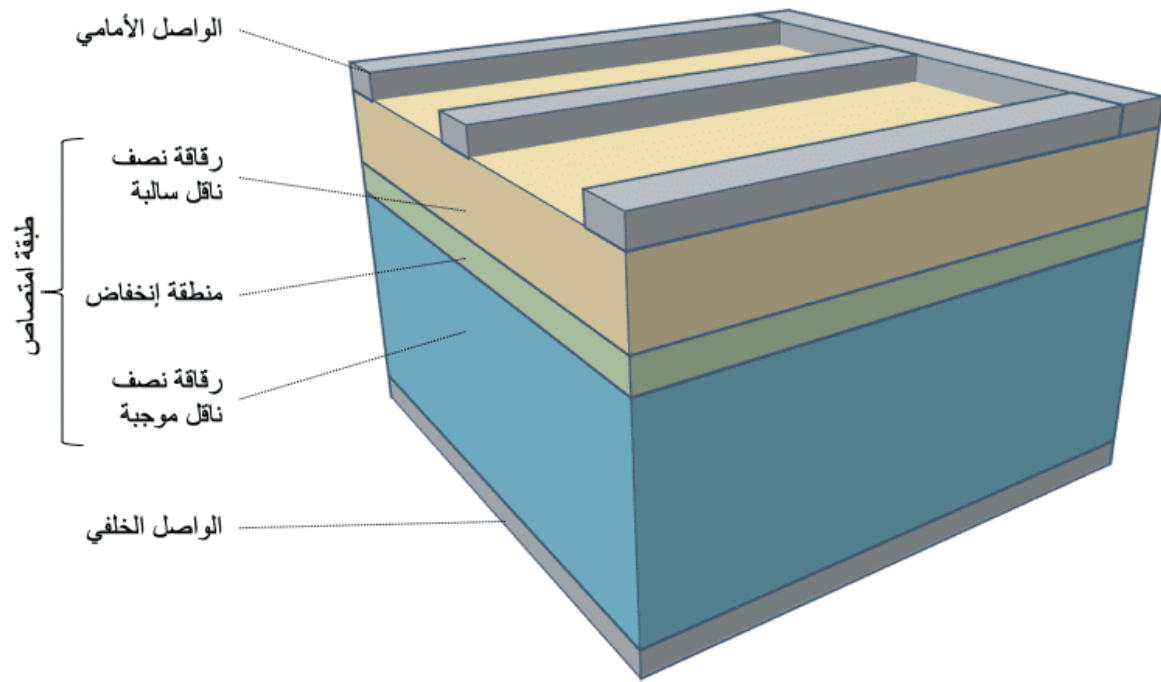
3.1.3.4 الخلايا الكهروضوئية (Photovoltaïque) : الخلية الكهروضوئية تتكون من كلمتين (photo) وهي كلمة من جذور يونانية تعني الضوء و(voltaïque) الفولت هي وحدة تستخدم لقياس الطاقة الكهربائية، وبهذا تعني الكهروضوئية بالتحويل المباشر للأشعة الشمسية إلى كهرباء مستمرة وهي عبارة عن أجزاء مركبة مصنوعة من مواد شبه ناقلة وهي أصغر نظام كهروضوئي. [10]

3.I. 5. 5 نبة تاريخية على الخلايا الكهروضوئية

يعود اكتشاف الخلية الكهروضوئية إلى القرن الماضي الميلادي عندما قام العالم بكيرل في عام 1839م بدراسة تأثير الضوء على بعض المعادن والمحاليل وخصائص التيار الكهربائي الناتج عنها كما أدخل العالمان آدم وسميث (Adams-Smithe) مفهوم الناقلية الكهربائية الضوئية لأول مرة عام 1877م وتم تركيب أول خلية شمسية من مادة السيلينيوم من قبل العالم فرينتز عام 1883م حيث توقع أن تساهم في إنتاج الكهرباء مستقبلاً، وقد سجل عام 1941 تصنيع أول خلية شمسية سيلكونية بكفاءة لا تتجاوز 1% ثم لحق ذلك في عام 1954 إنجازات مختبرات بل الأمريكية (Bell lab) حيث قام ثلاث باحثين (prince), (chapin), (pearson) بتطوير خلية كهروضوئية بكفاءة بلغت 6% استخدمت آنذاك في التطبيقات الفضائية و في عام (1983) تم في إستراليا إختراع أول سيارة تعمل بالطاقة الشمسية تسافر مسافة (4000) كيلومتر [11]

3.I. 5. 6 مكونات الخلية الكهروضوئية وآلية عملها :

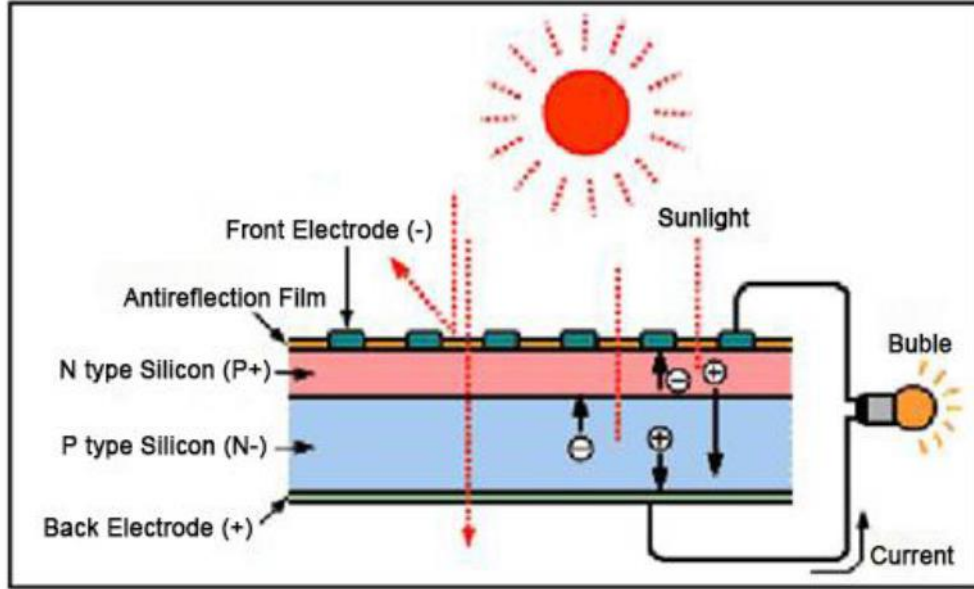
تتكون بنية الخلايا الكهروضوئية من أشباه النواقل وتعرف بأنها مواد عازلة عند درجات الحرارة المنخفضة ولكنها تمتلك قدراً معيناً من التوصيلية الكهربائية عند ارتفاع حرارتها وتنتشر توصيلية شبه الموصل بالحرارة و الضوء و المجال المغناطيسي و تؤثر فيها وجود كميات ضئيلة من الذرات الشائبة تجعل حساسية شبه الموصل اتجاه هذه العوامل مادة بالغة الأهمية في التطبيقات الإلكترونية ومن أبرز هذه المواد المستخدمة في الصناعة هي السيلكون (Si) و الجرمانيوم (Ge) [12]



الشكل I-06: يوضح مكونات الخلية الكهروضوئية^[12]

I.3.5.7. مبدأ عمل الخلية الكهروضوئية

1. التحفيز: إن وصول الفوتون من الشمس إلى طبقة الإمتصاص بطاقة كافية يؤدي إلى تحفيز الإلكترونات و الفجوات
2. الانفصال: طاقة الفوتون الواصل قد تكون كافية لانفصال الإلكترون عن الفجوة و قد تكون كافية لكي ينتقل الإلكترون إلى الرقاقة السالبة من نوع N-type و تنتقل الفجوة إلى الرقاقة الموجبة من نوع P-type .
3. بتطبيق دارة على الخلية الكهروضوئية، تغادر الإلكترونات الخلية الشمسية عن طريق الواجهة المعدنية و تعود عن طريق الواصل الخلفي لتندمج مع الفجوات الوفيرة في الرقاقة الموجبة. هذه الحركة تولد تيارا كهربائيا بعكس جهة الإلكترونات.^[13]



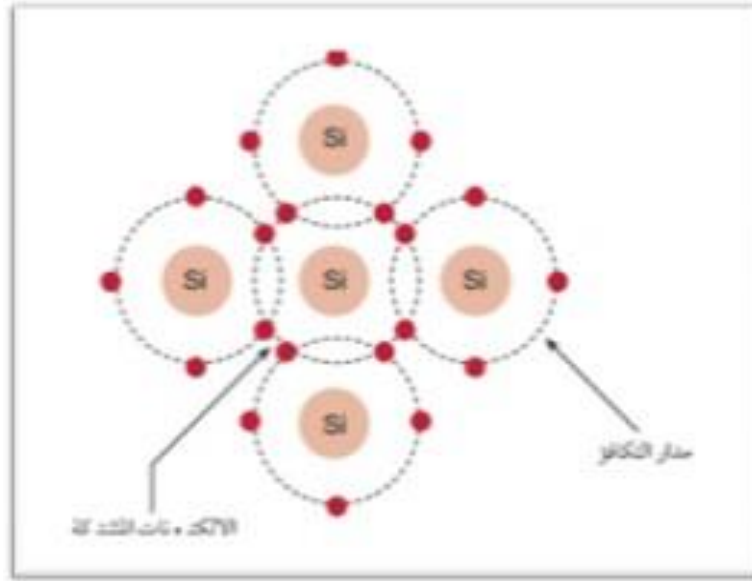
الشكل I- 07 مخطط مبسط لمبدأ عمل خلية شمسية [13]

I.4. تصنيف أشباه الموصلات :

تصنف أشباه الموصلات إلى نوعين

I.4.1 مواد شبه موصلة نقية :

هي العناصر الواقعة في المجموعة الرابعة من الجدول الدوري (أي أن تكافؤها رباعي) وتحتوي مستويات الطاقة الخارجية لذراتها على أربعة إلكترونات ومن أشهر هذه العناصر السيليكون (Si) و الجرمانيوم (Ge)، لتكوين التركيب البلوري لشبه الموصل، كل ذرة ترتبط مع أربعة ذرات متجاورة برابطة تساهمية بحيث تشارك كل ذرة بأربعة إلكترونات موجودة في المستوى الخارجي لترتبط مع أربعة ذرات مكونة أربعة روابط تساهمية وبذلك تصبح كل ذرة محاطة بـ 8 إلكترونات وتصبح خالية من الإلكترونات الحرة، فتكون عازلة في درجة حرارة منخفضة عند درجة الصفر المطلق ($0K = -273C$)، وأهم ما يميز أشباه الموصلات هي أن قدرتها على توصيل الكهرباء عند درجة حرارة معينة (أي أن المقاومة النوعية تقل) والتي تؤدي إلى كسر بعض الروابط التساهمية للبلورة وتحرر بعض الإلكترونات تاركة مكانا فارغا يسمى الفجوة، فينتقل الإلكترون من رابطة إلى أخرى ليملأ هذه الفجوة، وهكذا تبدو منتقلة فتعمل الفجوة عمل الشحنة الموجبة ويمثل الإلكترون الشحنة السالبة، وبذلك يتم التوصيل في أشباه الموصلات بواسطة الإلكترونات و الفجوات . [14]



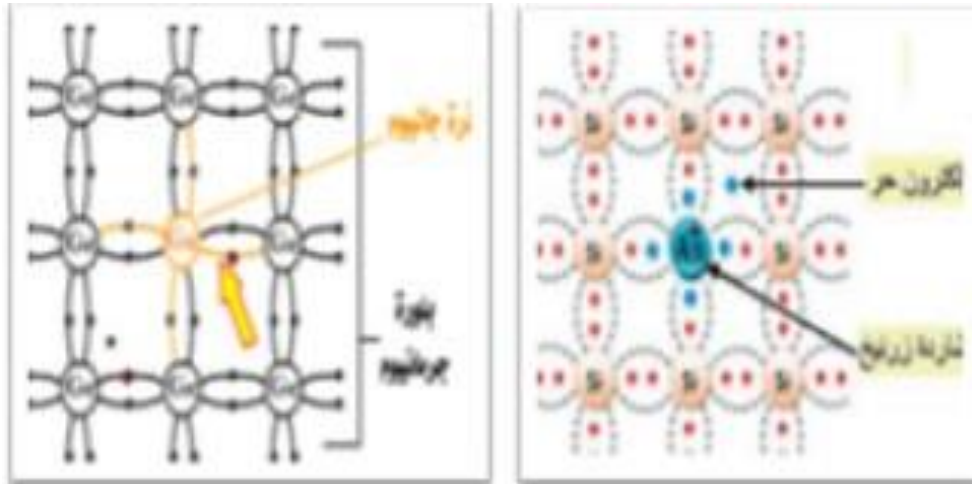
الشكل I -08: التركيب البلوري لمادة السليكون

I.4.2 مواد شبه موصلة غير نقية :

هي عبارة عن أشباه موصلات نقية ولكن تم إضافة نسبة من الشوائب إليها (الزرنيخ , الانتيوم , الفسفور , الجاليوم, الانيوم والبرون) بغرض جعلها تقبل عملية التوصيل الكهربائي وتدعى هذه العملية عملية التطعيم (Dopage) وتنقسم إلى نوعين

جدول I- 1 : : مواد شبه موصلة غير نقية [14]

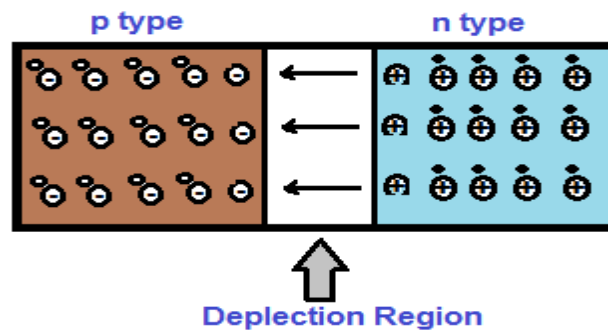
شبه موصل من النوع الموجب (Type - P)	شبه موصل من النوع السالب (Type - N)
نحصل على شبه موصل من النوع الموجب عند تطعيم بلورة من عنصر شبه موصل رباعي التكافؤ مثل (Ge) بذرات من عنصر ثلاثي التكافؤ مثل الجاليوم (Ga)، كل ذرة منه تساهم بثلاثة إلكترونات و ترتبط مع ثلاثة ذرات من (Ge) مكونة ثلاثة روابط تساهمية وتظل الرابطة الرابعة غير مكتملة (فجوة) وتسمح هذه الفجوة بانتقال الإلكترونات إليها من رابطة أخرى وهكذا تبدو الفجوة كأنها تنتقل بين الروابط من موضع لآخر بزيادة عدد الذرات الثانية يزداد عدد الفجوات فتعمل هذه الفجوات على زيادة التوصيل للتيار الكهربائي c	نحصل على شبه موصل من النوع السالب عند تطعيم بلورة من عنصر شبه موصل رباعي التكافؤ مثل (Si) بذرات شوائب من عنصر خماسي التكافؤ مثل الزرنيخ (AS)، كل ذرة منه تساهم بأربعة إلكترونات و ترتبط مع أربعة ذرات من (Si) محيطة بها بينما يظل الإلكترون خامس ل(AS) ضعيف الارتباط بذرة ويتطلب تحريره قدرة ضئيلة من الطاقة وبزيادة ذرات ثانية يزداد عدد الإلكترونات الحرة فتعمل الإلكترونات على زيادة توصيل التيار الكهربائي أي أن البلورة تصبح موصلة للتيار بدرجة أكبر c



الشكل I -09: أشباه النواقل من النوع P و N

4.I.3 وصلة P-N

تتكون الوصلة الثنائية من بلورة من النوع P إذا تم إضافة شوائب من ذرة الزرنيخ (As) إلى ذرة السيلكون (Si) متصلة مع بلورة من النوع N التي تشكلت من إضافة شوائب من ذرة البورون (B) إلى السيلكون (Si)، في البداية تنتقل بعض الإلكترونات الحرة من البلورة عبر N منطقة الاتصال لمتلا فجوات البلورة P، ونتيجة لذلك تكون منطقة على جانبي منطقة الاتصال خالية تماما من حاملات الشحنة السائدة، و نتيجة لفقد البلورة N بعض إلكتروناتها فإنها تكتسب جهدا موجبا، بينما تكتسب البلورة p جهدا سالبا، لاننتقال الإلكترونات سالبة الشحنة إليها، وبذلك يكون عبر منطقة الإتصال فرق جهد كهربائي يزداد تدريجيا مع استمرار عملية الانتقال حتى يصل إلى قيمة معينة تمنع عبور المزيد من الإلكترونات، و يطلق على فرق الجهد هذا اسم الجهد الحاجز [15]

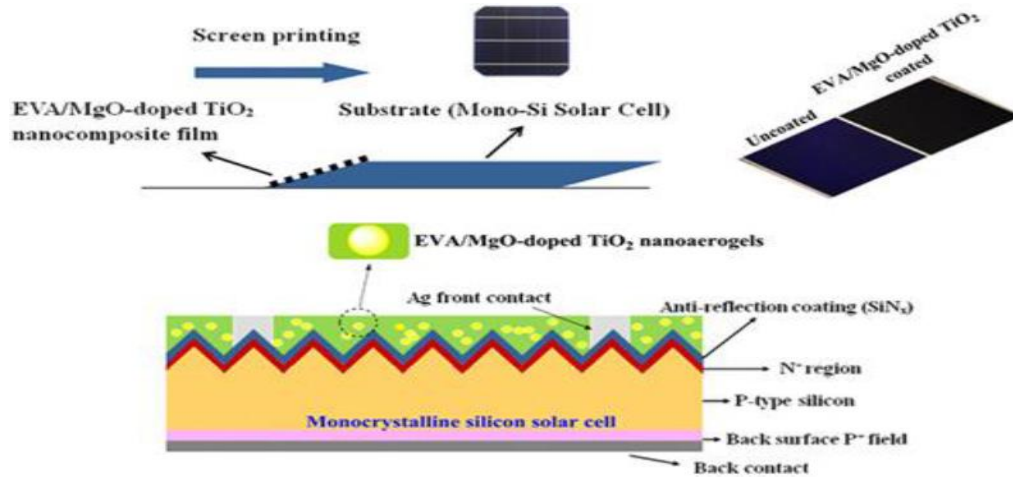


الشكل I -10 : وصلة P-N

5.I. أنواع الخلايا الكهروضوئية :

5.I.1 الخلايا أحادية التبلور (Cellule en silicium monocristallin)

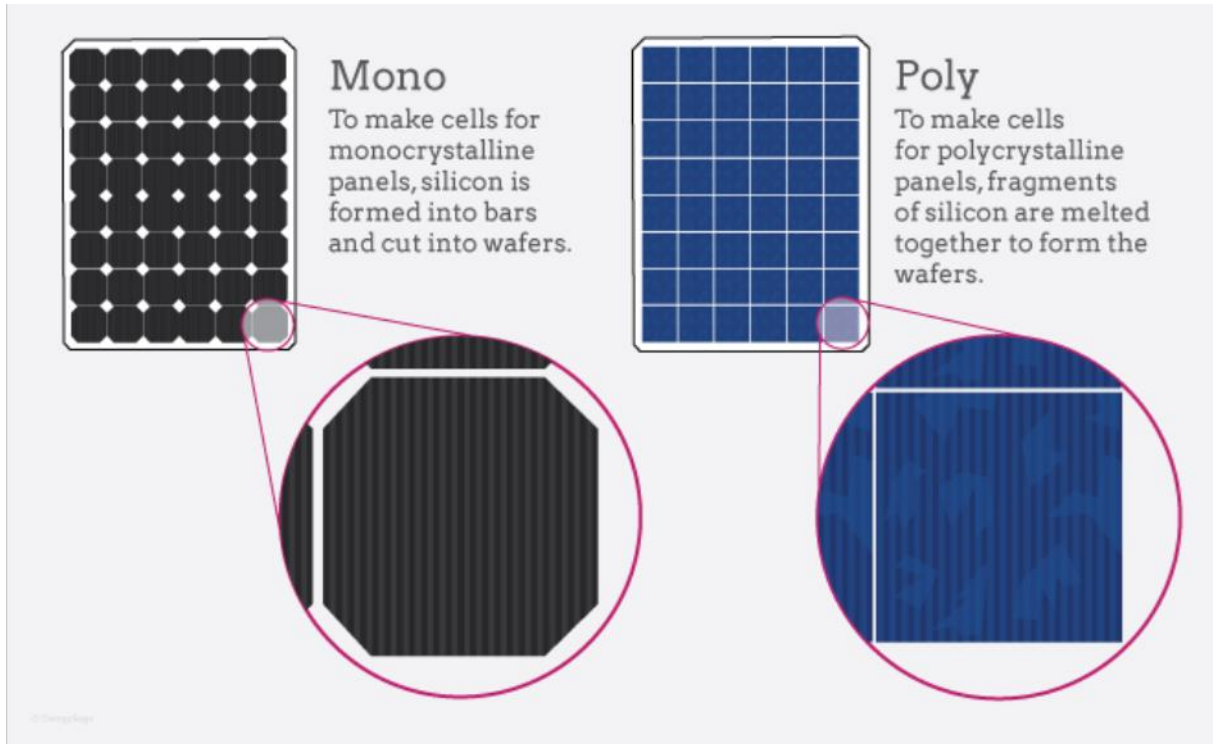
هي خلايا مصنوعة من السيلكون النقي ذات هيكل مستمر أحادي البلورة وبدون شوائب وتنتج باللون الأسود والأزرق ولها كفاءة عالية حوالي 13% إلى 17%، من عيوبها تكلفتها مرتفعة جدا بسبب نقاوتها [16]



الشكل I - 11 : بنية خلية شمسية أحادية التبلور

5.I.2 الخلايا متعددة البلورة (Cellule en silicium polycristallin):

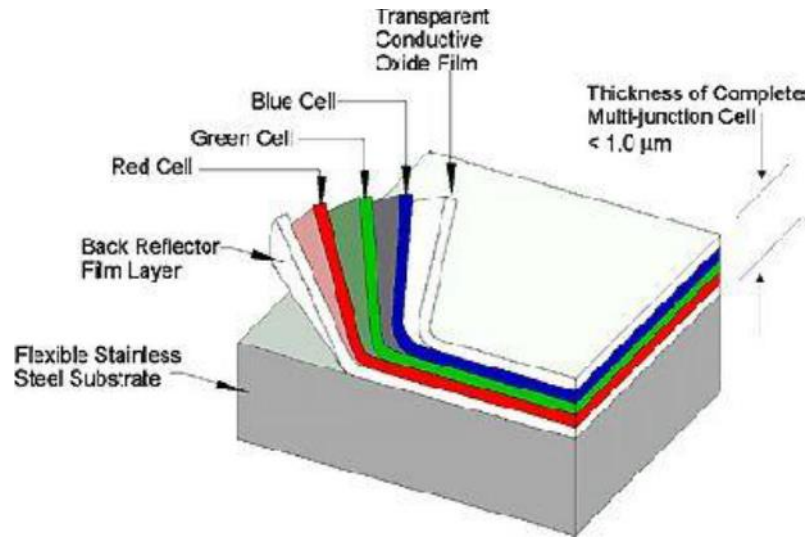
يتكون السيلكون متعدد البلورة من حبيبات الصغيرة من البلور الأحادي وهي ذات كفاءة توليد الكهرباء حوالي 12% إلى 14% وهي بسيطة في التصنيع وأقل تكلفة من الخلايا أحادية البلورة ويمكن التعرف على هذه الخلايا من خلال الأشكال الغير المنتظمة للبلورات التي تظهر بوضوح بالعين المجردة. [17].



الشكل I -12: بنية خلية شمسية متعددة البلورات

5.1.3 الخلايا غير متبلورة (Cellule en silicium amorphe):

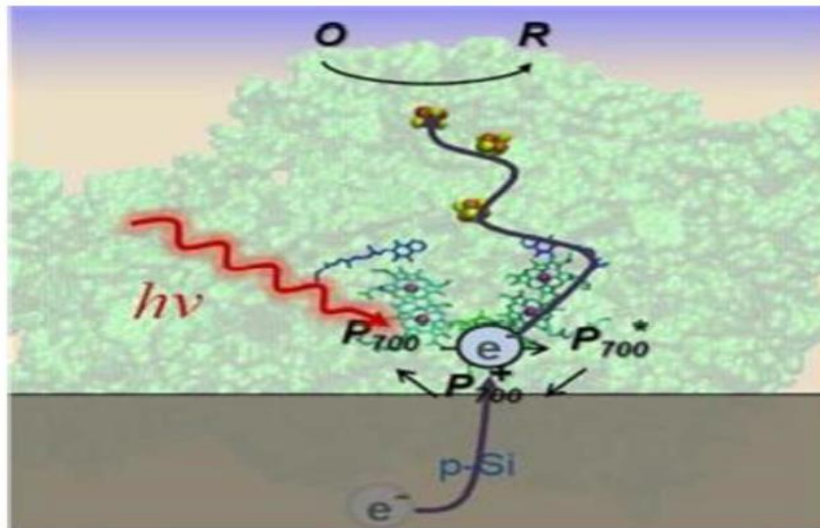
وتدعى الخلايا الرقيقة أو خلايا سيلكونية حيث تكون ذرات سيلكون فيها غير متبلورة يوضع في ورق من الزجاج , غالبا ما يوجد هذا النوع من الخلايا في المنتجات الاستهلاكية الصغيرة كالآلات الحاسبة و الساعات، تأخذ اللون الرمادي الداكن، من مميزات أنها تعمل مع الإضاءة المنخفضة وهي أقل تكلفة من غيرها ، من عيوبها أن أدائها حوالي 10% ويتناقص بشكل كبير مع مرور الوقت [18]



الشكل I- 13: خلية شمسية من السيليكون الغير متبلور

4.5.I. الخلايا الشمسية السيليكونية المتبلورة الشريطية: Biohybrid Solar Cell

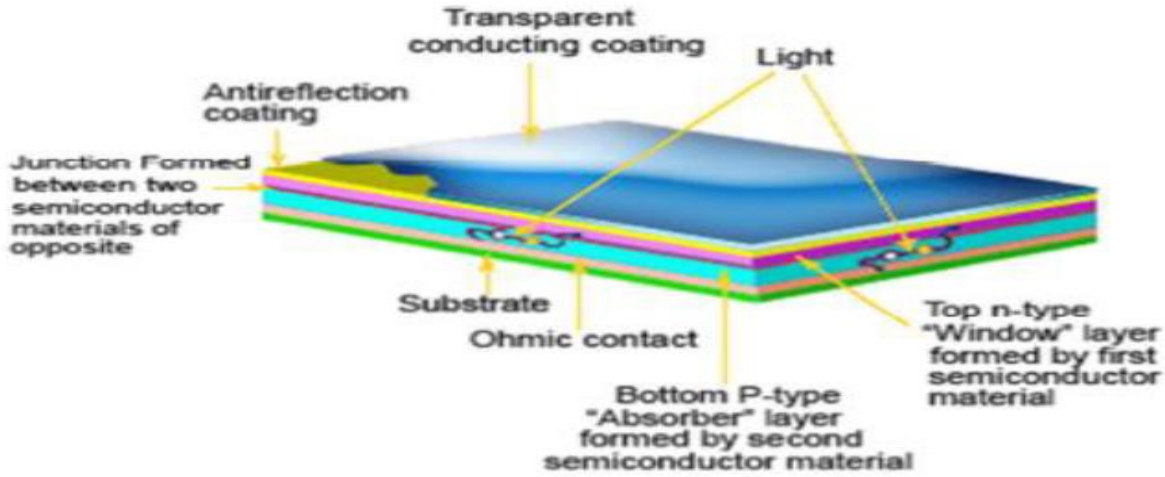
الخلية الشمسية الهجينة العضوية هي أحد أنواع الألواح الشمسية ، التي لا تزال في مرحلة البحث. وقد اكتشفه فريق من الخبراء في جامعة فاندر بيلت. والفكرة الكامنة وراء التكنولوجيا الجديدة هي الاستفادة من البناء (التركيب) الضوئي، (وهو مجمع بروتين نشط ضوئي يقع في غشاء ثايلاكويد) لإعادة إنشاء العملية الطبيعية لعملية البناء الضوئي للحصول على كفاءة أكبر في تحويل الطاقة الشمسية. هذه الخلايا الشمسية الهجينة العضوية هي نوع جديد من الطاقة المتجددة تعمل على محاكاة العملية الطبيعية لعملية البناء الضوئي [19]



الشكل I- 14: خلايا شمسية شريطية متعددة الطبقات

5.I. الخلايا الشمسية من الشرائح الرقيقة: Thin Film Solar Cell (TFSC)

تصنع الخلايا الشمسية ذات الطبقات الرقيقة تجاريا بالعديد من التقنيات و المواد بما في ذلك ال Si غير متبلور و غيرها . يتم تصنيعها عن طريق إيداع طبقة رقيقة أو أكثر من المواد الكهروضوئية مثل Si أو النحاس أو cadmium على المسند مثل الزجاج أو البلاستيك أو المعدن . ما يميز هذه الألواح الشمسية سهولة الإنتاج و التكلفة الأقل [20]



الشكل 1-15: بنية الخلايا الشمسية الرقيقة.

6.I. الخصائص الكهربائية للخلية الكهروضوئية :

لـ جهد دائرة مفتوحة V_{CO} : وهو الجهد المقاس عند أطراف الخلية الشمسية عندما لا يمر في الدارة أي تيار و يعطى بالعلاقة التالية [21]

$$V_{CO} = \eta V_{th} \log(1 + \frac{I_{ph}}{I_S})$$

V_{CO} جهد دائرة مفتوحة

I_{ph} التيار المبعث من الخلية الشمسية

I_S ثابت التشبع للتيار

V_{th} درجة حرارة الخلية

η معامل الفعالية

تيار الدارة القصيرة :

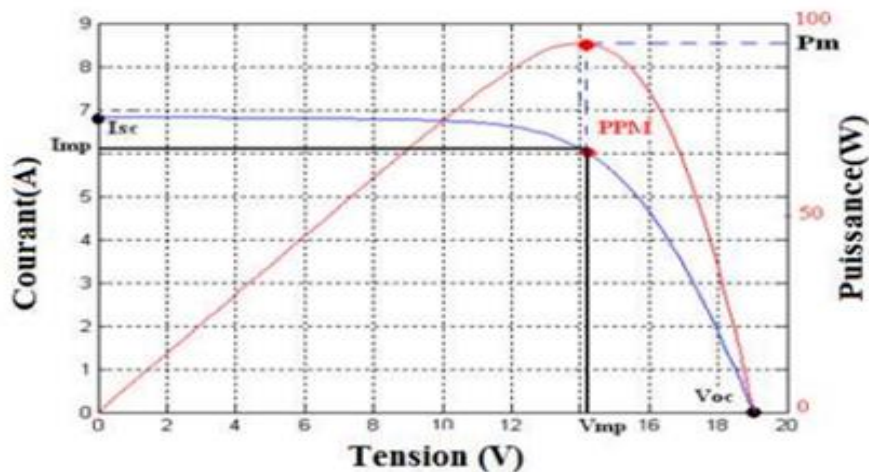
في دارة القصر يكون و يعطي بالعلاقة التالية:

$$I_{CC} = I_{ph}$$

القدرة القصوى (Maximum Power) :

تعرف القدرة الكهربائية القصوى , P_{max} بأنها الناتج الأعلى من حاصل الضرب بين الجهد (V) و التيار (I) عند نقطة التشغيل ، تعطى بالعلاقة:

$$P_{max} = I_{mP} \cdot V_{mP}$$



الشكل I-16: الخصائص الكهربائية

7.I. كفاءة الخلية الكهروضوئية:

تعرف على أنها النسبة بين الطاقة القصوى التي تنتجها الخلية و قوة الإشعاع الشمسي الذي يصل إلى الخلية، و يتم قياس هذه الكفاءة في شروط النظامية التالية :

- شدة الإشعاع الشمسي $H = 1000 [w/m^2]$
- حرارة الخلية $T = 25 [C^\circ]$
- كتلة الهواء $A_m = 1.5$

حيث أن (S) هو سطح الخلية في (m²) و H_{ins} شدة الإشعاع (W /m²) وبالتالي فإن مردود الطاقة يكتب بالعلاقة التالية [21]:

$$\eta = \frac{P_m}{H_{ins} S} \dots\dots\dots$$

أو يكتب بالعلاقة :

$$P_m = FF \times I_{CC} \times V_C$$

$$\eta = \frac{FF \times I_{CC} \times V_C}{H_{ins} S}$$

P_m هو القدرة القصوى (Maximum Power) التي يمكن استخراجها من الخلية الشمسية.

FF هو عامل الامتلاء (Fill Factor) ، الذي يعبر عن كفاءة الخلية في ملء الدائرة الكهربائية بالطاقة.

ICC هو تيار الدائرة المغلقة (Short Circuit Current) ، وهو التيار الذي يتم توليده عندما يكون فرق الجهد عبر الخلية الشمسية صفر

V_C هو الجهد في نقطة القدرة القصوى (Voltage at Maximum Power) ، وهو الجهد الذي يعطي أقصى قدرة للخلية.

الخاتمة:

من خلال دراسة هذا الفصل تم التعرف على أن الطاقة الشمسية من أهم الطاقات المتجددة في الوقت الحالي، كما تم شرح المصدر الرئيسي لهذه الطاقة، ومن أفضل تقنيات تحويلها استعمال الألواح الشمسية الكهروضوئية التي تسمح بإنتاج التيار الكهربائي المستمر وتم التطرق إليها بالتفصيل

مراجع الفصل الأول

- [1] A. Paul Lant "Renewable Energy: Power for a Sustainable Future"
- [2]- "Renewable Energy Resources" - John Twidell and Tony Weir, 3rd Edition, Routledge, 2015.
- [3] "Renewable Energy Systems: A Smart Energy Systems Approach to the Choice and Modeling of 100% Renewable Solutions" - Henrik Lund, Academic Press, 2014.
- [4] Anaerobic Digestion Technology: The Smart Way to Create Value from Waste" (World Council for Renewable Energy
- [5] James F. Manwell, Jon G. McGowan, and Anthony L. Rogers" Wind Energy Explained: Theory, Design and Application" -, 2nd Edition, John Wiley & Sons, 2009.
- [6] Yassin Ali ,Moncef Krarti "Hydropower Generation and Its Environmental Impacts: A Review": Energies-2016
- [7]"A review of design methodologies for achieving high efficiency in organic solar cells": M. A. Hoque و M. A. Uddin و A. K. M. N. Islam: Solar Energy Materials and Solar Cells 2016 :السنة
- [8] سكنية للمباني المعماري وتشكيل الطاقة توفير في الشمسية الخلايا دور – الخطيب رمضان يحيى محمد
العليا الدراسات عمادة غزة الإسلامية جامعة - ية المعمار الهندسة في ماجستير مذكرة - غزة قطاع في
2015 - الهندسة كلية
- [9] الباسط عبد الدكتور ترجمة , الشمسية الطاقة من الكهربائية القدرة توليد كتاب , تر كراو .و.ك. ستيفان
الطبعة الاولى 2011 صالح علي
- [10] Amélioration de l'efficacité et de la fiabilité des cellules photovoltaïques grâce à l'utilisation de techniques de fabrication avancées" - par Leila Abdel Rahman - Soutenu à l'Université d'Alexandrie - 2017
- [11] Radhia DOUMANE- « Modélisation du vieillissement d'un module photovoltaïque »Mémoire de Magister - Université M'hamed BOUGARA, Boumerdes Faculté des Sciences de l'Ingénieur 2010/2011

[12] Ibrahim Mc, Zinsser Bc, El-Sherfi Hc, Hamouda Ec, Makrides Gc, Georghiou GcEc, Schubert Mc, Werner JcHc “Advanced Photovoltaic Test Park in Egypt for Investigating the Performance of Dffierent Module and Cell Technologies” Proceedings of the 24th Symposium Photovoltaic Solar Energy, Staffelstien, Germany, March 2009

[13] AMARA Karima- » Contribution à l'étude de conception d'une centrale photovoltaïque de puissance (1MW)interconnectée au réseau de distribution électrique moyenne tension « - Mémoire de MASTER - Université MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU- 2014/2015

[14] ستيفان كراوتر كتاب توليد القدرة الكهربائية من الطاقة الشمسية ترجمة الدكتور عبد الباسط علي [14] صالح الطبعة الاولى 2011.

[15] BERREZZOUG Hanane - « Principe de fonctionnement et mesure des caractéristiques d'une cellule photovoltaïque » - Mémoire de MASTER Université Dr Moulay Tahar de Saida Faculté des sciences 2015 – 2016

[16] Mlle ZERROUKI Zolikha et Mlle BEREKSI REGUIG Rym «Dimensionnement d'un système photovoltaïque autonome » Mémoire de MASTER - Université ABOU-BEKR BELKAID TLEMCEN Faculté de technologie-Département de génie électrique et électronique2016-2017.

[17] IBRAHIM TAHRAOUI et AMINE HALIL- « Dimensionnement et Etude d'une installation photovoltaïque pour une habitation domestique » Mémoire de MASTER - Université Abou- BEKR BELKAID de Tlemcen Faculté de Technologie2016 –2017

[18] MAKHLOUFI SALIM- « CONTRIBUTION A L'OPTIMISATION DEINSTALLATIONS PHOTOVOLTAIQUES PAR DES COMMANDES INTELLIGENTES » THESE DE DOCTORAT -Université hadj lak dar Batna 2013

[19] محمد رأفت السيد خليل - كتاب الطاقة الشمسية و استخداماتها - دار الكتب العلمية للنشر و التوزيع

القاهرة -2009

[20] Sc Mekhilefa,Rc Saidur,Mc Kamalisarvestani, Effect of dust, humidity and air velocity on efficiency of photovoltaic cells, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Received 12 August 2011

[21]book Solar Energy Fundamentals, Technology, and Systems-2014

الفصل الثاني

البنى النانوية وطرق

التحليل

1.II. مقدمة

تعتبر المناقشة المنهجية المبكرة لتقنية النانو في خطاب ألقاه ريتشارد فاينمان في عام 1959 وكان عنوانها "هناك الكثير من الفراغ في القاع"، حيث ناقش في هذا الخطاب فاينمان أهمية التلاعب والسيطرة على الأشياء على نطاق صغير، وكيف يمكنهم إخبارنا بالاهتمام البالغ بالظواهر الغريبة التي تحدث في الحالات المعقدة ووصف كيف تغير الظواهر الفيزيائية مظاهرها اعتماداً على الحجم. وأستخدم مصطلح تكنولوجيا النانو "أولا من قبل العلماء الياباني نوريوتا نيجوتشي في ورقة عام 1974 الذي عرفها على أنها تكنولوجيا الإنتاج التي تتيح الوصول الى الدقة الفائقة وخلق أشياء متناهية في الصغر^[1]. في السنوات الأخيرة، توليف وتصنيع بنى نانوية تلقى الكثير من الاهتمام البحثي بسبب الخصائص المتميزة والتطبيقات المحتملة لهذا النوع من المواد على سبيل المثال: بنى نانوية من أكاسيد الفلزات الانتقالية، هيدروكسيدات، كبريتيد^[2]

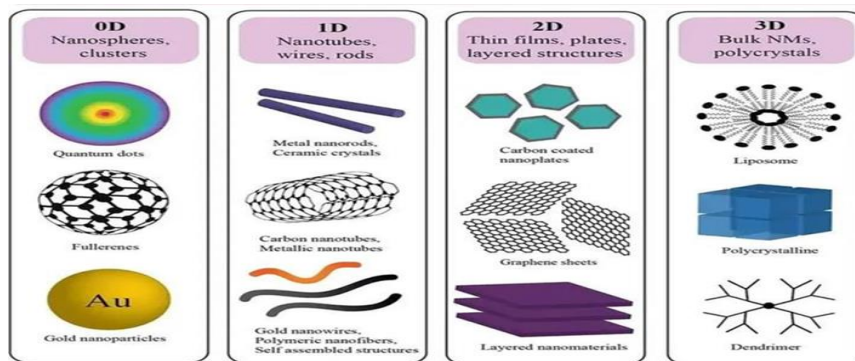
تركيزنا الرئيسي في هذا الفصل كان حول التقدم الذي تم إحرازه مؤخراً لإنشاء وإعداد مواد نانوية التي تدخل بقوة في العديد من التطبيقات في مجالات مختلفة، حيث يتناول هذا الفصل عموميات حول تقنية النانو، والمواد النانوية وخصائصها. كما سنتطرق إلى مفهوم الأكاسيد الموصلة الشفافة وبالتحديد أكسيد النحاس وأهم خصائصه البنيوية، والفيزيائية، الكهربائية والضوئية وسنتطرق أيضاً إلى الطبقات الرقيقة وتقنيات ترسيبها بالإضافة إلى تقنيات معاينة وتحليل هذه الأخيرة.

II. 2. تعريف البنى النانوية

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

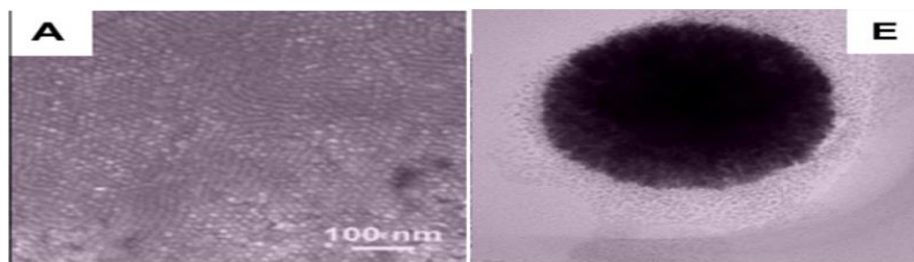
II. 1.2. تصنيف المواد النانوية^[3]

تنقسم المواد النانوية إلى أنواع حسب أبعادها، يتم تصنيفها على أن أبعادها 0D ، 1D ، 2D ، 3D يمكن أن تكون الجسيمات النانوية متبلورة أو غير متبلورة. وتعرض أشكال مختلفة وفقاً للأبعاد الأنايب النانوية، الكرة المجوفة والأغشية والألياف والأسلاك والألواح النانوية كما هو مبين في الشكل II-1



الشكل II- 1 نموذج يوضح تصنيف المواد النانوية من حيث أبعادها: صفيرية البعد وأحادية ثنائية وثلاثية البعد.^[3]

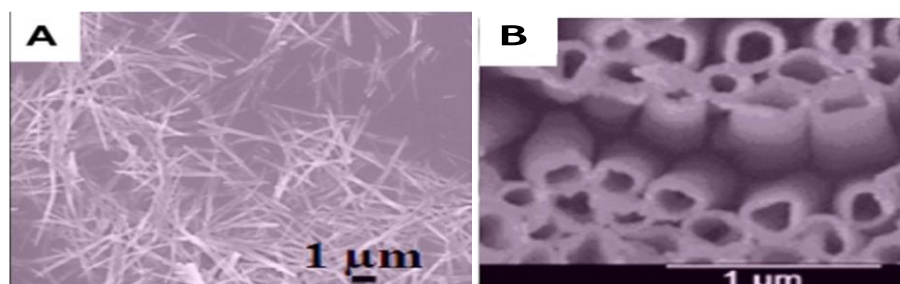
➤ جسيمات نانوية صفيرية البعد: 0D هي المواد التي تكون جميع أبعادها أقل من 100 نانومتر مثل العناقيد النانوية، جسيمات نانوية والنقاط الكمومية، الأغلفة النانوية



II-2 صورة SEM لمواد نانوية صفيرية الابعاد A: نقاط كمومية، E: كرات نانوية^[4]

➤ جسيمات النانوية أحادية البعد: 1D

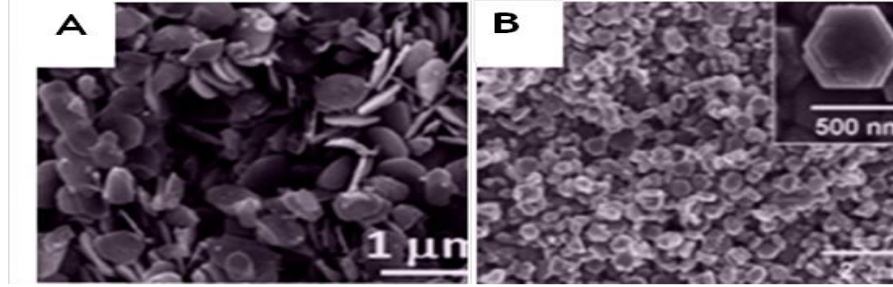
وتدخل تحت هذا الفئة جميع المواد التي يقل قياس أبعادها عن 100 نانومتر التي لها بعد واحد فقط مثل الأسلاك النانوية والأنابيب والألياف النانوية.



الشكل II. 3: صورة SEM لمواد نانوية أحادية الابعاد A: أسلاك نانوية B: أنابيب نانوية^[4].

➤ جسيمات نانوية ثنائية البعد: 2D

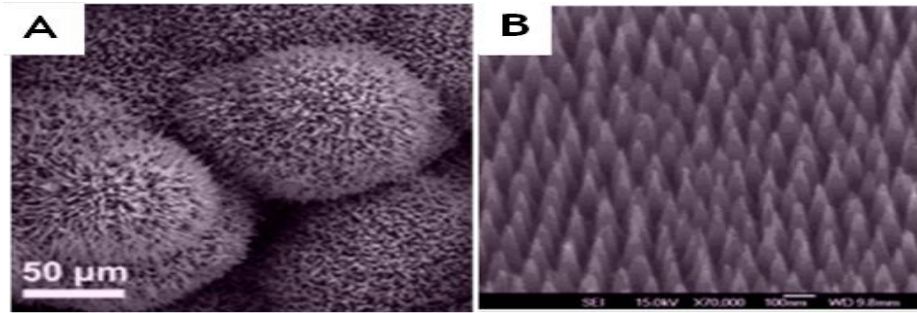
هي مواد متناهية الصغر، أغشية وطبقات وألواح ذات طبقات متناهية الصغر.



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

➤ جسيمات نانوية ثلاثية البعد: 3D

سميت بثلاثية الأبعاد نظرا إلى أن مقاييس أبعادها على المحاور الثلاثة Z ، Y ، X وتشمل المواد السيراميكية فائقة النعومة. وكذا الكريستالات والجسيمات الشحمية.



الشكل II. 5: صورة SEM لمواد نانوية ثلاثية الأبعاد A: أزهار نانوية، B: مخروط نانوي

II 2.2 طرق تصنيع المواد النانوية

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

➤ من الأعلى إلى الأسفل (top-down)

حيث تكسر المواد الأولية شيئا فشيئا وصولا إلى البنية النانوية، باستعمال عدة طرق منها: الحفر الضوئي، القطع، التفقيت... الخ.

➤ من أسفل إلى أعلى (bottom-Up):

حيث تبنى المادة النانوية انطلاقا من ذرات وجزيئات، ترتب للوصول إلى الحجم والشكل النانوي المطلوب. تتميز هذه الطريقة بصغر حجم المواد

المنتجة، والحصول على روابط قوية للمادة النانوية المنتجة، وتعتمد أساساً على طرق كيميائية

كطريقة (sol-gel).

II.3. الأكاسيد الموصلة الشفافة:

II 1.3. تعرف الأكاسيد الموصلة الشفافة [6-7]:

الأكاسيد الناقلة الشفافة هي مواد صلبة تتكون أساساً من الأكسجين مع إضافة عناصر أخرى مثل السيليكون (Si)، والبورون (B)، والألومنيوم (Al)، والنحاس (Cu)، وغيرها. فهنا عناصر لها فجوة واسعة تساوي أو تفوق 3ev وهي شفافة بصرياً في المجال المرئي $400 < \lambda < 800$ [8] بشفافية تقدر ب 80% تتميز هذه المواد بقدرتها على تمرير الضوء بشكل شفاف في مجموعة متنوعة من الأطوال الموجية، بدءاً من الأشعة فوق البنفسجية إلى الأشعة تحت الحمراء، وعلى الرغم من كبر فجوة طاقتها تكون حزمة التوصيل مليئة بالإلكترونات الحرة بسبب فراغات الأوكسجين الناتجة عن عدم التكافؤ الكيميائي وهي نوعان [9]:

➤ الأكاسيد الموصلة الشفافة من نوع n مثل أكسيد الزنك. ZnO

➤ الأكاسيد الموصلة الشفافة من نوع p مثل أكسيد النحاس. CuO

II 4. أكسيد النحاس CuO وخصائصه:

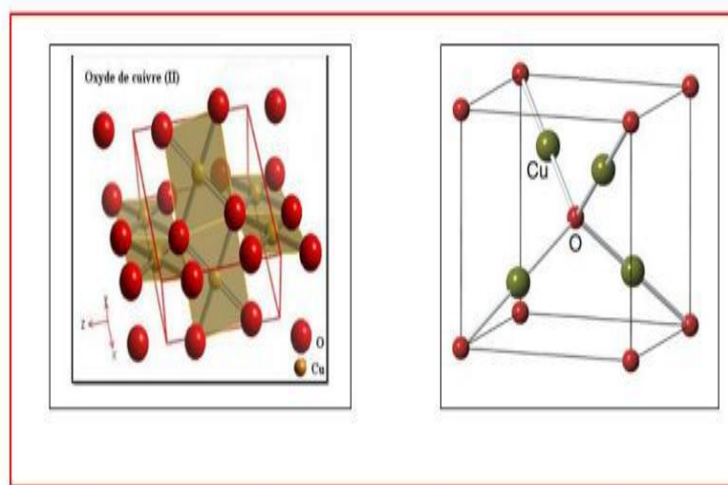
أكسيد النحاس الثنائي CuO هو مادة شبه موصلة شفافة تنتمي إلى عائلة الأكاسيد الموصلة الشفافة من النوع P ويعتبر من الأكاسيد المستقرة يتميز بكونه لا يذوب في الماء أو في الوسط القاعدي وعديم الرائحة كما أنه يمتلك طبيعة غير سامة وفجوة طاقة بصرية 1.5-3 Ev ويمكن الحصول عليه مباشرة من النحاس المعدني أثناء انتقاله من الحالة المعدنية إلى حالة أكسيد أو من (Cu₂O) خلال تغيير الطور وهذا حسب درجة الحرارة ووقت الأكسدة

إن الطول الموجي القاطع لمادة CuO هو 680nm أما معامل الامتصاص فهو 104 cm^{-1} عند الطول الموجي 500nm وقد وجد لأكسيد النحاس العديد من التطبيقات خاصة في مجال الطاقة الشمسية [10].

II 1.4. الخصائص البلورية والبنوية CuO :

يملك أكسيد النحاس هيكل بلوري أحادي الميل، وتمتلك الشبكة أحادية الخط على أربع جزيئات من CuO وثابت البلورية هي $\beta = 99.54^\circ$ و $a=0.47\text{nm}$ ، $b=0.34\text{nm}$ ، $c=0.51\text{nm}$ ، وتحتوي الخلية الواحدة لأكسيد النحاس على أربع جزيئات من CuO، بحيث يكون تنسيق الدرات كمايلي: يحيط بكل ذرة Cu أو O أربع ذرات مجاورة من النوع الآخر عدد الجوار الأقرب $Z=4$ ، وتوجد ذرات النحاس في مركز مستطيل من الأكسجين بينما توجد ذرات الأكسجين في مركز الرباعي سطوح المشوه

و الشكل رض ثوابت وخصائص بلورية أخرى ل CuO [11]



الشكل II. 6 : البنية البلورية لأكسيد النحاس $\text{CuO}^{[11]}$.

II.4.2 الخصائص الفيزيائية والكيميائية: CuO

أكسيد النحاس هو مادة صلبة سوداء بكثافة 6.4 g/cm^3 كما أن لديه نقطة انصهار عالية 1330°C درجة مئوية وغير قابل للذوبان في الماء، ويعتبر من أشباه الموصلات من النوع p له نطاق طاقة واسع 1.4 eV إلى 1.9 eV كما يمكن استخدام العديد من الطرق لتحضير أكسيد النحاس مثل الأكسدة الحرارية والتلييد والرش والترسيب الكهروكيميائي^[12].

في الجدول التالي نلخص بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ CuO

جدول II: 2. الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ $\text{CuO}^{[13]}$

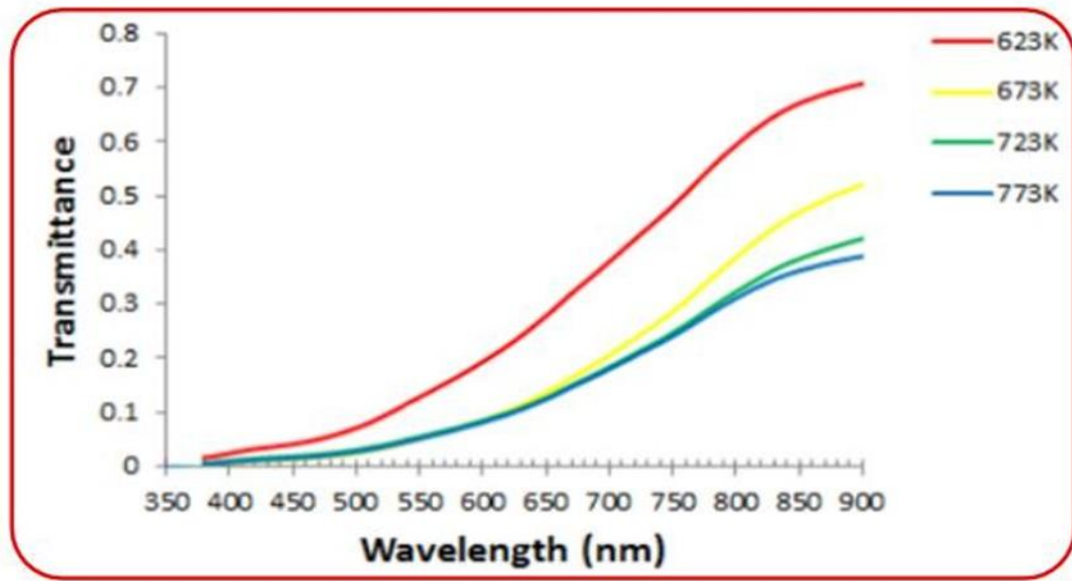
CuO	الصيغة الجزيئية
79.545 g/mol	الكتلة المولية
مسحوق اسود	المظهر
6.4 g/cm^3	الكثافة
1330°C	نقطة الانصهار
2000°C	نقطة الغليان
0.69 A°	نصف القطر الايوني
P	نوع النصف الناقل
غير قابل للذوبان	الذوبان في الماء
3.158 eV	الفصل الطاقي

3.4.II الخصائص الكهربائية والضوئية: CuO

يعتبر أكسيد النحاس CuO من أشباه الموصلات من النوع P نظرا لوجود مستويات متقبلة تعزى إلى الوظائف الشاغرة في النحاس، وله فجوة نطاق يمكن أن تختلف اعتمادا على طريقة التحضير بين 1v و2v وهو عبارة عن مواد ماصة في نطاق الأشعة تحت الحمراء المرئية والقريبة، ويملك نطاق بصري عالي ويمكن أن يتوزع على نطاق واسع مع امتصاص عالي.^[14]

4.4.II الخصائص الضوئية ل CuO:

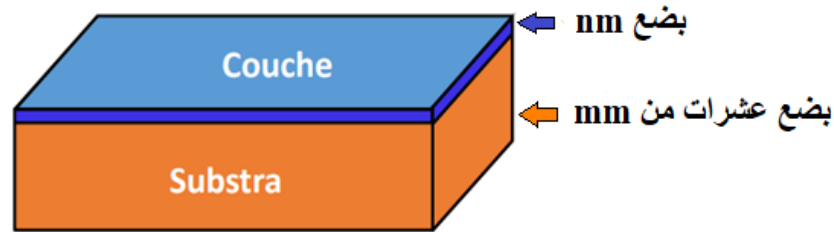
تتمتع الطبقات الرقيقة ل CuO بخواص بصرية عديدة ميزتها عن غيرها من المواد وجعلتها محل إهتمام للعديد من العلماء والباحثين أهمها النفاذية تتراوح بين 0-80 بالمئة كما أنها تختلف حسب درجة حرارة الوضع أو المعالجة الحرارية كما موضح في الشكل 7.II وعوامل أخرى كالتركيز ونسب التطعيم.^[15]



الشكل 7.II. النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية أكسيد النحاس وبدرجات حرارة مختلفة

5.II مفهوم الطبقات الرقيقة:

يطلق لفظ الغشاء الرقيق أو طبقة رقيقة Thin films على وصف طبقة واحدة أو عدة طبقات لا يتعدى سمكها المايكومتر واحد ترسيبها على قواعد صلبة تكون من الزجاج أو السليكون أو بعض الأملاح أو البوليميرات بحسب طبيعة الدارسة، ومن حيث المبدأ الطبقة الرقيقة لمادة معينة هي ترتيب لعناصر هذه المادة في (مستوي) بحيث يكون البعد الثالث صغيرا جدا. تتميز الأغشية الرقيقة بمساحة سطحية كبيرة و أن خواصها الفيزيائية و الكيميائية تختلف عن خواص المادة المكونة لها وهي في حالتها المصمتة Bulk فضلا عن ذلك إمكانية تغير خصائصها البصرية و الكهربائية اعتمادا على طرق تحضيرها وظروفها، كتغير نوع الشوائب المضافة أو نسبتها أو تغير درجة حرارة القاعدة وللأغشية الرقيقة أهمية صناعية وتكنولوجية كبيرة فهي تدخل في التطبيقات التقنية الحديثة مثل صناعة الخلايا الشمسية وفي مجال الأقمار الصناعية والاتصالات وكواشف الأشعة الكهرومغناطيسية.^[16]



الشكل 8.II. بنية الطبقة الرقيقة

1.5.II مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

لغرض ترسيب أغشية رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للأغشية 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 تتفاعل كيميائيا معها. ويمكن أن تكون هذ الجسيمات عبارة عن ذرات ، جزيئات أو أيونات وقد تكون وسيلة نقل المواد إلى الركيزة إما عن طريق المواد الصلبة، السائلة، الغازية أو في الفراغ.

➤ **حالة وسط صلب :** في هذه الحالة تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل طبقة رقيقة، غالبا ما يكون الحصول على أغشية رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعبا للغاية.

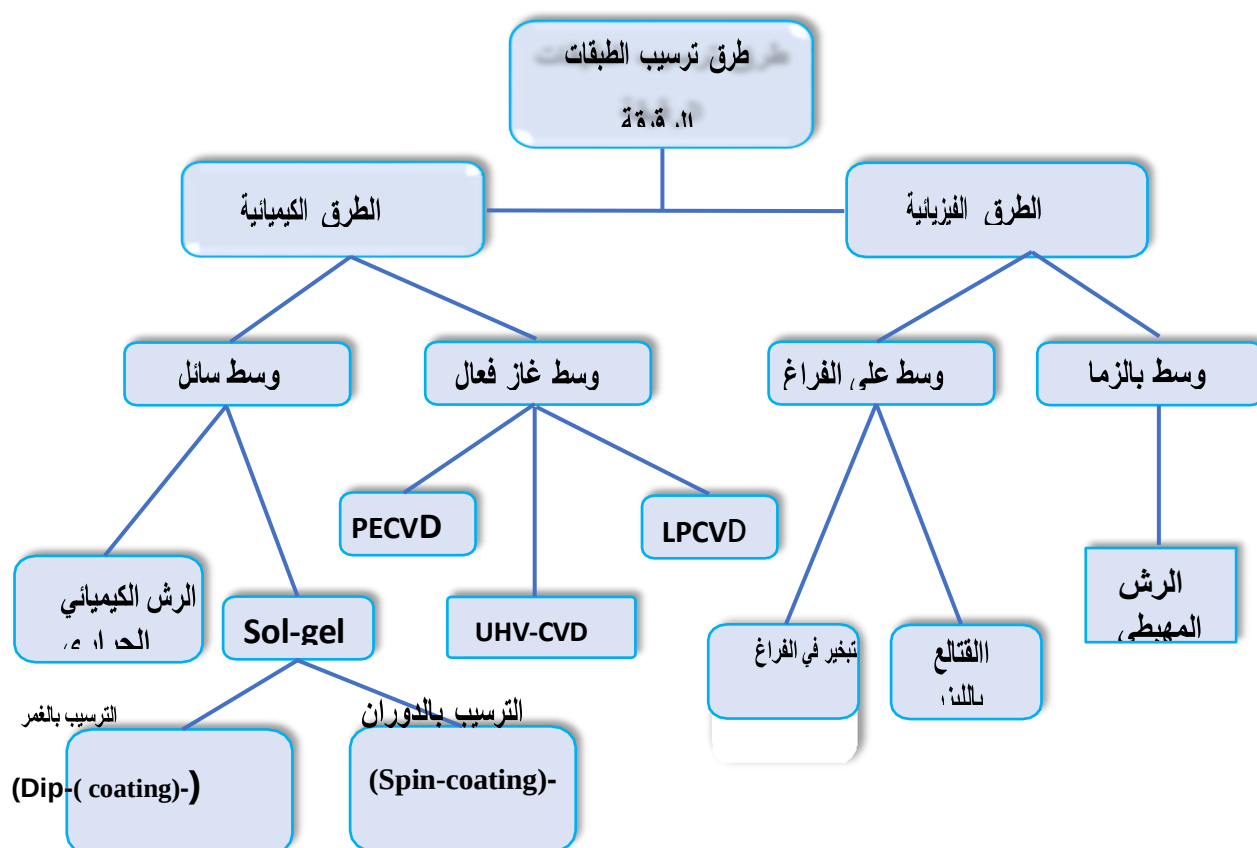
➤ حالة وسط النقل سائل : تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبيا .وكمثال على هذا نذكر الطريقة المعتمدة في دراستنا هلام سائل.

➤ حالة وسط النقل غازي أو فراغ:

يعتبر هذا الوسط أكثر استخداما 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 فان تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على شرائح جيدة ذات التصاق جيد بالركيزة وتستخدم عدة تقنيات وأساليب لتحقيق هذه الأغراض.[17]

II.2.5 تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة

توجد مجموعة كبيرة ومتنوعة من التقنيات لترسيب الاغشية الرقيقة وهذا راجع الى تنوع تطبيقات المواد المترسبة ويمكننا تصنيف طرق انتاج الطبقات الرقيقة الى فئتين الطرق الفيزيائية والطرق الكيميائية يتم تجميع تقنيات ترسيب الطبقة الرقيقة الاكثر استخداما الناتجة عن هاتين الفئتين معا في الرسم البياني التالي الشكل... الشكل II.9.



الشكل II.9. طرق ترسيب الاغشية الرقيقة.[17]

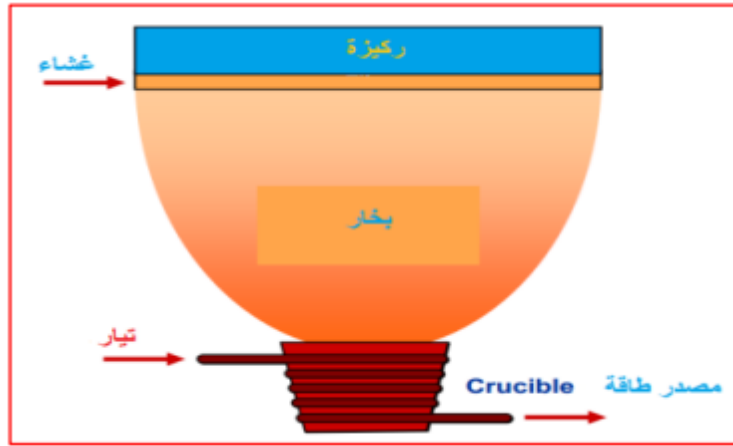
II 1.2.5 الطرق الفيزيائية: توجد عدة طرق نذكر منها

II 1.1.2.5. الترسيب الفيزيائي للأبخرة PVD :

تعمل هذه التقنية على عملية التبخير الحراري للمواد تحت ضغط منخفض كما تمتاز بعدة مميزات مقارنة بطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة CVD ، فهي تعد من التقنيات الغير ملوثة ، كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة و سهلة المراقبة، من بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استخداما :طريقة التبخير تحت الفراغ، الرش المهبطي ،الاقتلاع بالليزر.[18]

II 2.1.2.5. التبخير تحت الفراغ CVD :

عند تبخر هذه المادة يحدث لها تكاثف و تترسب على سطح الركيزة على شكل طبقة رقيقة، سرعة ترسيب هذه المواد تعتمد على عاملين أساسيين و هما :درجة حرارة المصدر و المسافة بين المادة المبخرة والركيزة يتم تسخين هذه المواد بعدة طرق منها : التسخين باستخدام فعل جول بالنسبة للمواد سهلة الذوبان أو التسخين باستخدام حزمة الالكترونات المكثفة عالية الطاقة بالنسبة للمواد المقاومة للحرارة، و من أجل الحصول على أفضل النتائج لابد أن يكون السطح عمودي على تدفق البخار .[19]

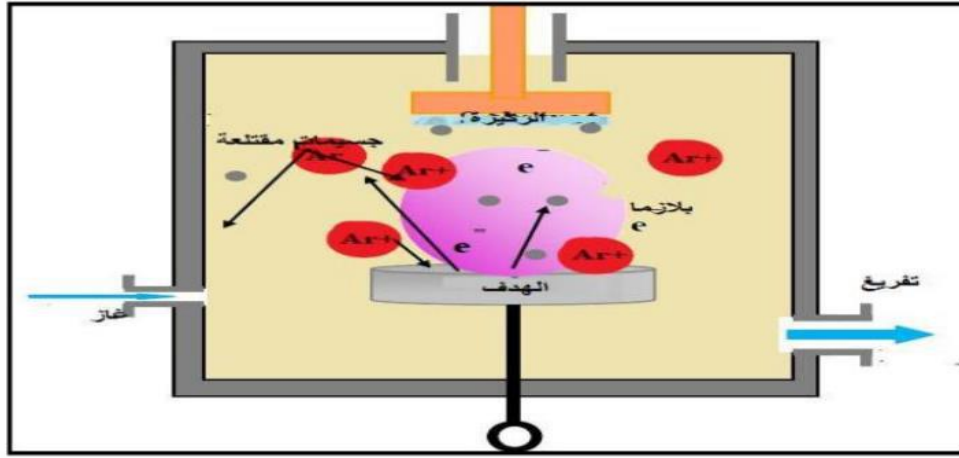


الشكل:II.10. يوضح طريقة الترسيب عن طريق التبخير تحت الفراغ.[19]

II 3.1.2.5. الرش المهبطي:

في هذه الطريقة توضع الركيزة داخل غرفة تحتوي على غاز عموما يكون غاز الأرجون في ضغط منخفض، هذا الأخير يسبب تفريغ شحني، هذا التفريغ يلعب دور 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 و تتوضع

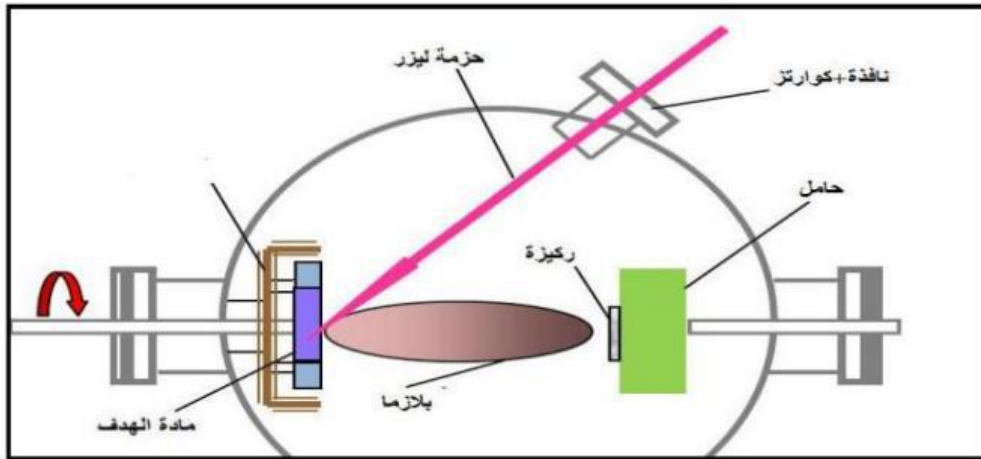
على سطح الركيزة، في بعض الحالات يتم إدخال غاز ثاني بالإضافة للأرغون بحيث يتفاعل كيميائياً مع الذرات المقتلعة لتشكل معها مركبات مرغوبة و تتوضع على الركيزة كما هو مبين في الشكل.[20]



الشكل:II.11. يوضح طريقة الرش المهبطي.[19]

II.4.1.2.5. الاقتلاع بالليزر:

تتكون هذه التقنية من قصف هدف صلب يتكون من المادة المراد ترسيبها بنبضات ضوئية مكثفة ناتجة عن شعاع ليزر عالي الطاقة. وفي ظل ظروف تفاعل معينة، يتم إخراج كمية من المواد الهدف حيث يتم جمعها على الركيزة التي تبعد بضع سنتيمترات من مادة الهدف وبوضعية موازية له. تعتمد طبيعة وجودة الرواسب على العديد من العوامل (طاقة الليزر، وطبيعة وضغط الغاز المتبقي في العلبة ودرجة حرارة الركيزة، وما إلى ذلك).



الشكل II.12. رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة الاقتلاع بالليزر.[21]

II.2.2.5. الطرق الكيميائية :

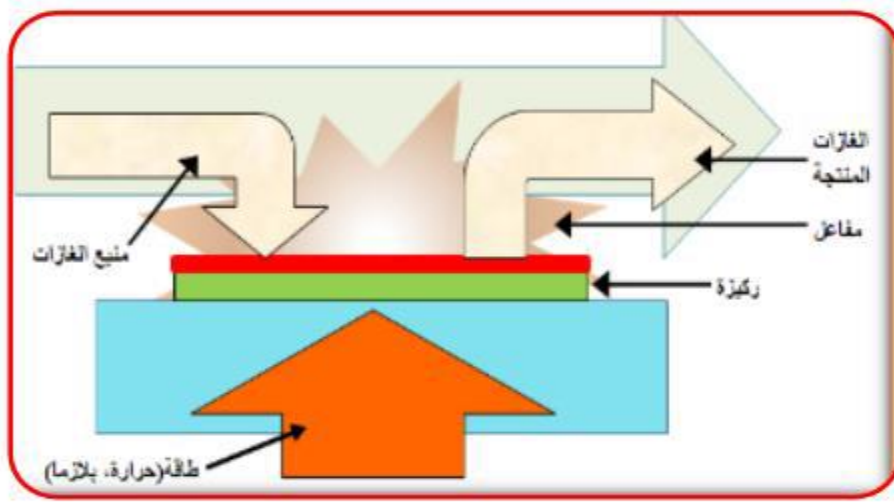
II.2.2.5.1. الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD):

إنها عملية كيميائية لترسيب طبقات رقيقة من مواد مختلفة، تتطلب درجة حرارة عالية وفيه يتفاعل أو يتحلل واحد أو أكثر من المواد الأولية المتطايرة على سطح الركيزة لإنتاج الرواسب المرغوبة، غالبًا ما يتم أيضًا إنتاج منتجات ثانوية متطايرة والتي تتم إزالتها بواسطة تدفق الغاز عبر غرفة التفاعل ولأن الاحتياجات الصناعية تفضل درجات الحرارة المنخفضة، يتم حدوث تحسينات في هذه الطريقة لتخفيض درجة الحرارة منها: [22]

الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما .

الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض.

الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي.

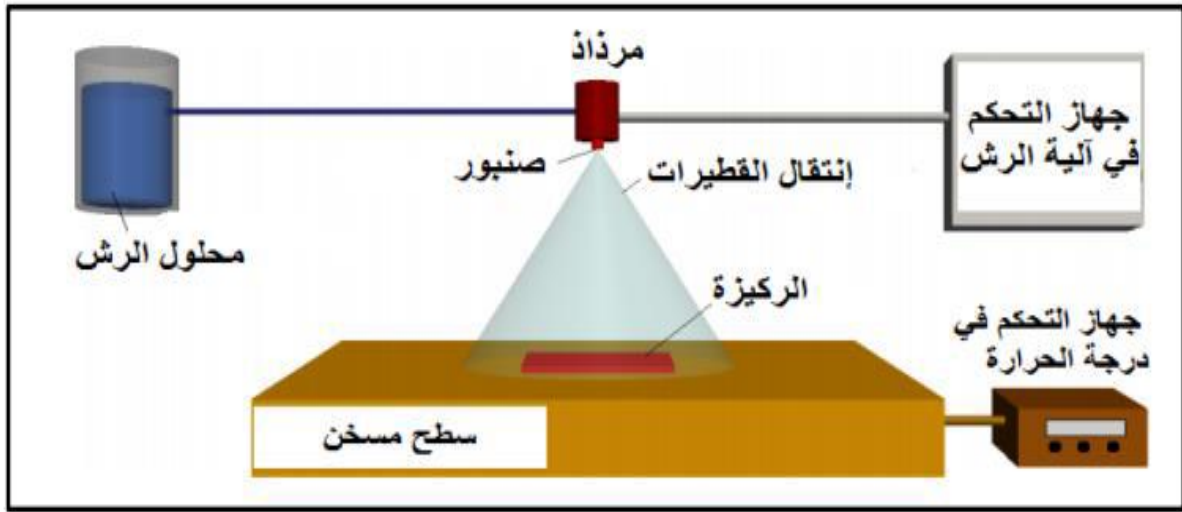


الشكل II.13. رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة البخار الكيميائي [22]

II.2.2.5.2. طريقة الرش الكيميائي الحراري (Spray pyrolyse):

تم رش المحلول الذي يحتوي على المكونات المختلفة للمادة المراد ترسيبها في قطرات دقيقة إما عن طريق نظام هوائي تقليدي أو بواسطة رذاذ باستخدام مولد فوق صوتي، تنتج هذه الأنظمة تحويل المحلول إلى نفاثة من القطرات الدقيقة جدًا التي يبلغ قطرها بضع عشرات من الميكرومترات يصل النفاث إلى سطح الركائز الساخنة عند درجة حرارة كافية للسماح بتحلل المنتجات المذابة في المحلول وتنشيط التفاعلات التي من المحتمل أن تنتج المادة المطلوبة، عند هذه الدرجة من الحرارة سيتم التخلص من

بعض نواتج التفاعلات على الفور (العناصر المتطايرة)، لذلك يبقى المركب فقط ليتم ترسيبه على الركيزة.[23]



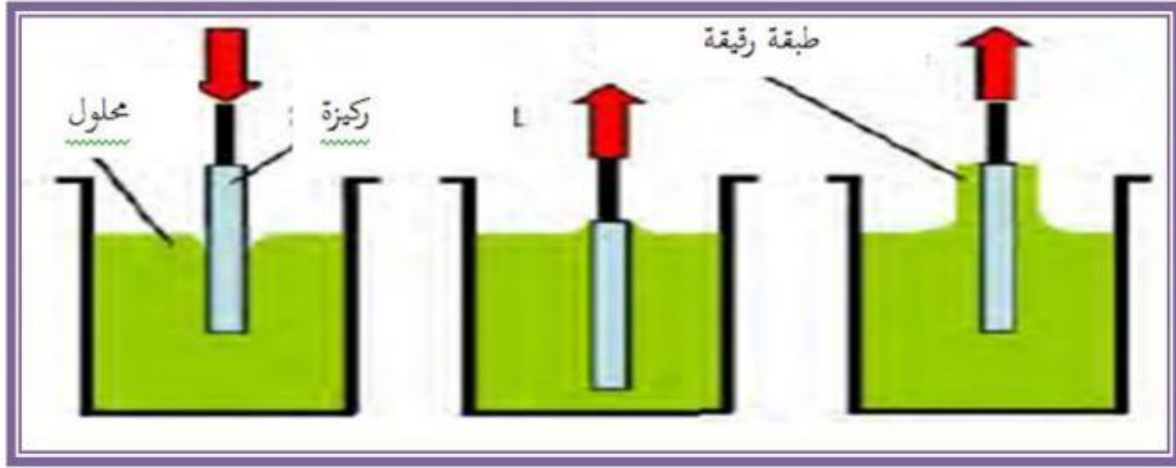
الشكل II.14 : رسم يوضح ترسيب الأغشية بطريقة الرش الكيميائي الحراري [23]

II. 3.2.2.5. تقنية المحلول الهلامي (sol-gel)

تعد من أكثر الطرق الكيميائية استخداماً، عرفت منذ أكثر من 150 عام تطوير بشكل كبير على مدى العقود الثلاثة الماضية. انطلاقاً من محلول مكون من المتفاعلات مذابة في كحول في أغلب الأحيان. استخدمت طريقة المحلول الهلامي بكثرة نظراً لما تملكه من صفات ميزتها عن الطرق الأخرى، وهناك أساليب لتشكل الطبقات الرقيقة إما بالغمس أو عن طريق اللف المركزي [24].

II. 1.3.2.2.5. الترسيب بالغمس (Dip-coating)

درست على نطاق واسع العملية الفيزيائية Dip-Coating من قبل Brinker و Scherer مبدأها تغميس الركيزة في المحلول ويتم سحبها بسرعة ثابتة بدون اهتزاز وفي درجة حرارة محددة. لها ثلاث خطوات أساسية وهي تغميس الركيزة، سحب الركيزة، تبخر المركبات المتطايرة. يتحدد سمك الطبقة الرقيقة بواسطة سرعة السحب والمحلل المغمس فيه. من إيجابيات هذه الطريقة الحصول على طبقة رقيقة وعالية الجودة كما أنه يمكننا التحكم في نسبة التطعيم ويكون العمل في درجة حرارة منخفضة أما سلبياتها غلاء المواد الأولية وضياع المحلول نتيجة تحضير كمية كبيرة واستخدام كميات قليلة [25].



الشكل II.15. رسم تخطيطي يصف تشكيل الشريحة أثناء عملية الطلاء بالغمس [25]

II 2.3.2.2.5. الترسيب بالطلاء المركزي (Spin-coating) :

هذه هي التقنية المتبعة لتشكيل الطبقات الرقيقة في هذا البحث، تتكون هذه الطريقة من إنتاج محلول عن طريق الطلاء المركزي يتم ترسيبه بشكل زائد على الركيزة، يتميز بسهولة التنفيذ وإعطاء نتائج ممتازة على ركائز مسطحة.

يمكن تقسيم طريقة الترسيب هذه إلى أربع مراحل هي:

- ✓ وضع المحلول على الركيزة
 - ✓ بداية الدوران :تسريع الركيزة بدوران حلزوني إلى غاية السرعة المطلوبة حتى يغطي المحلول كامل سطح الركيزة وقد تؤدي مرحلة التسارع إلى تدفق السائل الزائد إلى خارج الركيزة.
 - ✓ الدوران بسرعة ثابتة :يسمح الدوران بسرعة ثابتة بإخراج السائل الزائد على شكل قطرات وتقليل سماكة الفيلم وجعله شبه متجانس
 - ✓ تبخر المذيبات المتطايرة مما يزيد من تقليل سمك الطبقة المترسبة .
- من خصائص هذه التقنية أنها تمكن من الحصول على طبقة ذات سمك منتظم نسبيا وتعتبر طريقة مهمة في صناعة الطبقات الرقيقة في مجال الإلكترونيات الدقيقة والمدمجة [26].
- من إيجابيات هذه الطريقة:

- ✓ كمية صغيرة من سائل الترسيب تكفي لمسح كامل سطح العينة .
- ✓ آلية الترسيب سريعة جدا .
- ✓ سهولة الحصول على المعدات اللازمة .

✓ درجة الحرارة المنخفضة والنقاوة العالية .

أما سلبياتها:

✓ كيميائيا هذه الطريقة معقدة نوعا ما .

✓ غلاء المواد الأولية لصناعة المحاليل اللازمة .

✓ ظهور إشكالية انتظام السمك في الركائز الكبيرة^[27] .



الشكل II.16. :رسم تخطيطي يوضح طريقة الطرد المركزي^[27]

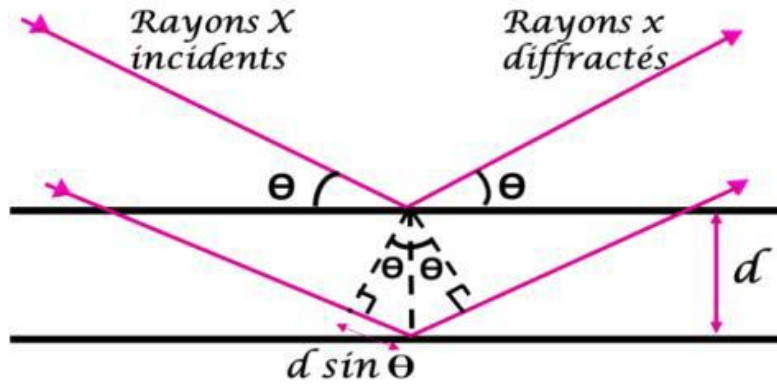
II .6. تقنيات معاينة وتحليل الأغشية الرقيقة :

II1 . 1.6. الخصائص البنيوية :

II . 1.1.6. انعراج الأشعة السينية (DRX):

إن الأشعة السينية هي موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية تقع بين الأشعة فوق البنفسجية وأشعة غاما اكتشفت عام 1895 م من قبل العالم رونتجن، تستخدم الأشعة السينية في معرفة طبيعة التركيب البلوري والأطوار الرئيسية وكذلك الاتجاه السائد للأغشية المحضرة عند ظروف معينة ودراسة التركيب الذري لها.

تعتمد هذه التقنية على تعريض العينة إلى أشعة سينية احادية الطول الموجي، جزء من هذه الأشعة ينعكس عن طريق المستويات الذرية للبلورات في اتجاهات معينة وبشدة مختلفة، وهذا تبعا لتوجيه المستويات وعددها، فيتم تسجيل شدة الأشعة المنعكسة (I) بدلالة زاوية الانحراف (2θ) للشعاع X^[28].



الشكل II.17. مخطط يوضح انعراج الأشعة السينية على المستويات البلورية^[28]

II. 2.1.6. مبدأ انعراج الأشعة السينية

يستند مبدأ هذه التقنية الى قانون براغ:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

d_{hkl} : تمثل المسافة بين مستويين بلوريين متتاليين.

θ : زاوية براغ.

n : عدد صحيح يسمى رتبة الحيود.

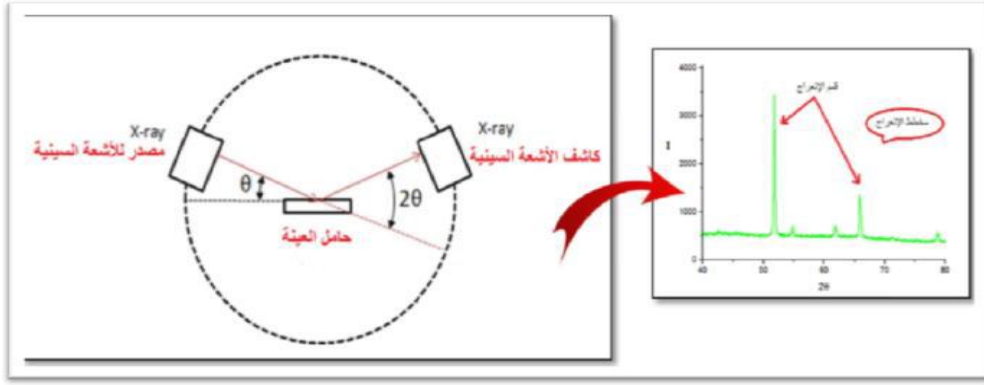
λ : هو الطول الموجي للأشعة السينية.

من خلال قانون براغ نستطيع استنتاج الزاوية التي يحدث عندها الانعكاس لكل المستويات التي تفصل بينها مسافة بينية d_{hkl} وبما أن $\sin \theta$ لا تزيد قيمتها أكثر من الواحد فان قانون براغ يوضح ان القيمة n لا بد ان تكون أقل من $2d_{hk}$ وبالإضافة الى أن أقل قيمة للعدد n هي الواحد على هذا يكون الشرط الواجب توافره لحدوث الحيود عند الزاوية بين شعاع الحيود والشعاع النافذ^[29]

$$\lambda \leq 2d_{hkl}$$

II. 3.1.6. جهاز انعراج الأشعة السينية :

يتكون جهاز انعراج الأشعة السينية من حامل العينة، كاشف الأشعة السينية ومقياس الزاوية الذي يتحرك عليه الكاشف، يقوم جهاز الكاشف بتسجيل شدة الأشعة المنعرجة بدلالة الزاوية 2θ ، حيث تولد وشادات القمم المنعرجة مخططا ثنائي البعد يدعى مخطط الأشعة السينية θ المواضع الزاوية المنعرجة، تمثل كل القمم على هذا المخطط حزمة الاشعة السينية المنعرجة على مجموعة من المستويات الشبكية hkl و يعتبر هذا المخطط مميز وخاص بالمادة المدروسة.



الشكل: 18.II. مخطط جهاز انعراج الأشعة السينية^[30]

II. 4.1.6. المعلومات البنيوية :

تعتمد معرفة العوامل البنيوية الخاصة بأي مادة على طيف حيود الأشعة السينية ويعد أمراً مهماً في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة، ففي حالة التركيب متعدد التبلور من نمط أحادي الميل الذي يمثل النمط السائد للتركيب البلوري CuO ويكون حساب ثوابت الشبكة باستعمال طيف الأشعة السينية باستعمال العلاقة التالية^[24]

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{a^2 \sin^2 \beta}$$

يتعلق D الذي يمثل قطر الحبيبات للطبقات بكل من خواص البنيوية والميكانيكية للمادة، ويعبر عنه باستخدام عبارة شيرر التالية^[24]

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

بحيث:

λ : الطول الموجي للأشعة السينية

β : قيمة العرض عند المنتصف

k: ثابت قيمته 0.9

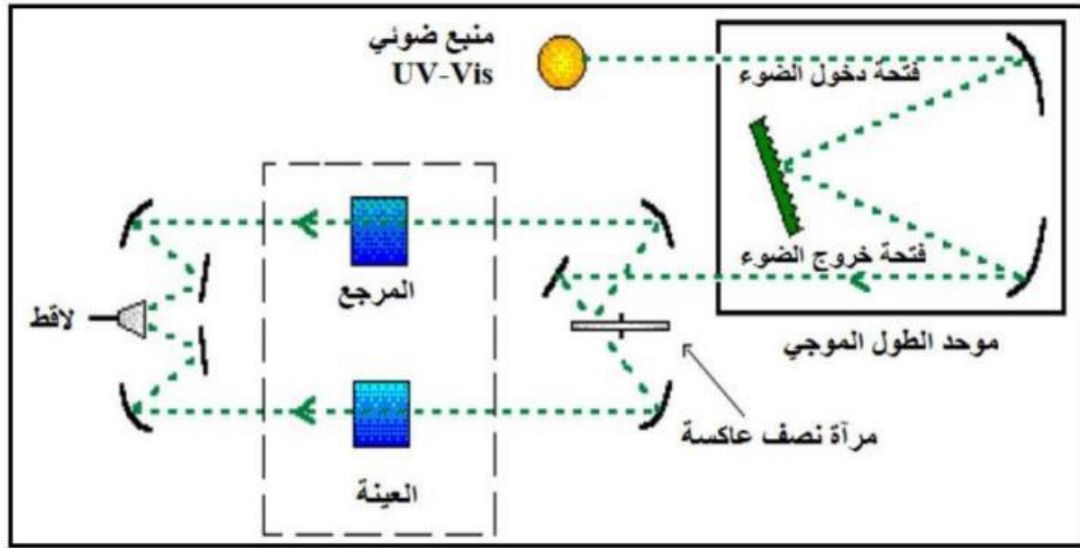
θ : زاوية براغ

II 2.6 الخصائص الضوئية:

II 1.2.6. مطيافية الأشعة فوق البنفسجية – المرئية:

يقيس مقياس الطيف المرئي للأشعة فوق البنفسجية نفاذية عينة مشعة بالإشعاع الكهرومغناطيسي فهو يعتمد على تفاعل الأخير والمادة في النطاق الطيفي فوق بنفسجي-المرئي للأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء القريبة، تسمح هذه التقنية أيضا بتحديد طاقة فجوة النطاق Eg للطبقة الرقيقة. تمتد منطقة الأشعة فوق البنفسجية من 10 إلى 400 نانومتر، وتنقسم إلى منطقة الأشعة فوق البنفسجية البعيدة 10-200 نانومتر والأشعة فوق البنفسجية القريبة من 200-400 نانومتر في المقابل تمتد المنطقة المرئية من 400 إلى 800 نانومتر.

يؤدي امتصاص الإشعاع في منطقة الأشعة فوق البنفسجية المرئية بواسطة عينة إلى إثارة الإلكترونات عن طريق إنتاج انتقالات إلى مستويات إلكترونية أعلى في هذه التقنية يتم توجيه طول موجة من الضوء الصادر من منبع الضوء VIS-UV ثم ينقسم إلى حزمتين عبر المرآة العاكسة فتوجه إحداها إلى العينة والأخرى تمر عبر المرجع الحامل للعينة ليستقبل بعدها الكاشف الحزمتين النافذتين ويتم بعدها مقارنة النتائج المتحصل عليها ورسمها عبر برنامج حاسوبي.^[31]



الشكل: II.19. رسم تخطيطي يوضح جهاز التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية^[31]

من خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية للغشاء الرقيق نتمكن من رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية حيث يكمن استغلال هذه المنحنيات لتحديد الكثير من الخصائص الضوئية والبصرية من بينها

II 2.2.6. تحديد معامل الامتصاص:

يمكننا طيف النفاذية من تحديد معامل الامتصاص α ومعامل الإخماد K للطبقات الرقيقة وذلك باستخدام علاقة (Beer – Lambert – Bouguer) التي تعطى بالعلاقة التالية:

$$T = e^{-\alpha d}$$

حيث:

T : تمثل النفاذية و D هو سمك الطبقة

إذا أخذنا النفاذية، ($T\%$) يتم إعطاء معاملات الامتصاص والإخماد بالعلاقة التالية^[32]

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right)$$

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}$$

II 7. تحديد الفاصل الطاقي E_g :

يعرف الفاصل الطاقي E_g بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى أسفل حزمة النقل، وقد سميت الممنوعة لأن المستويات فيها خالية من حاملات الشحنة ولا تستقر فيها الإلكترونات في أنصاف النواقل النقية وتتواجد فيها لفترة قصيرة في أشباه النواقل المطعمة. المعادلة التي تربط بين معامل الامتصاص α والفاصل الطاقي E_g تعطى بعلاقة (Tauc) كالتالي^[33]:

$$\alpha h\nu = D(h\nu - E_g)^n$$

حيث: $h\nu$ تمثل طاقة الفوتون .

E_g يمثل الفاصل الطاقي .

D ثابت

من أجل نصف ناقل ذات فجوة مباشرة يكون $n=1/2$ ونصف ناقل ذات فجوة غير مباشرة يكون $n=2$

II 8. تحديد طاقة أورباخ E_u :

تعد هذه طاقة من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص الضوئية والبنوية للطبقة الرقيقة وحسب علاقة أورباخ فإن العلاقة بين هذه الطاقة ومعامل الامتصاص هي^[34]

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left(\frac{h\nu}{E_u} \right)$$

حيث α_0 ثابت.

المراجع

- [1] S.Delphine, R. Hynd, «Nanotechnology :from the ancient time to nowadays », Fondations of Chemistry, (2015).
- [2] A.Sabandam,Y.Shihe, « Emergent methods to synthesize and characterize semiconductor CuO nanoparticles with various morphologies-an overview », jornal of experimental nanoscience, (2007).
- [3] E.Gaffet, «Elaboration des Nanomatériaux», French National Centre for Scientific Reasearch, (2004).
- [4] J.Tiwari, R.Tiwari, K.Kim, «Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices»,Progress in Materials Science, (2012).
- [5] صالح، س.م.م «تقنية النانو وعصر علمي جديد «المملكة العربية السعودية ،»، (2015).
- [6] (مقدمة في فيزياء الجسم الصلب)الجزء الثاني الدكتور عزيز داخل، ديوان المطبوعات الجامعية
- [7] S.M.Sze,"Semiconductorsderises and technology ", Translated to Arabic by F.G.Hayaty and H.A.Ahmed, Baghdad, (1990).
- [8] A.Hafdallah, "Etude du Dopage des couches Minces de ZnO Elaborées par spray ultrasonique "Thèse de MAGISTER, Université de Constantine, 2007.
- [9] R.Schropp, and A.Madan," Properties of conductive ZnO films for transparent electrodes applications prepared by rf magnetron sputtering", J. Appl. phys, vol. 66, p-2027, (1989).
- [10] ن. محمد علي الكرخي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO : Sn) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، العراق، 201
- [11] F.Belaid, L.DjouadJ, « Application électrocatalytique des couches minces de Cu₂O vis-à-vis de l'oxydation du fructose et des ions sulfites», Mémoire de Master, Université A. MIRA– Bejaia, (2016).

[12] NOUIOUA RIMA, « Synthèse électrochimique, caractérisation et application d'oxyde de Cuivre CuO de type « p », Master chimie des matériaux, Université Mohammed EL Bachir EL Ibrahimi-Bordj Bou Arreridj, (2020).

[13] حوامدي رجاء، دراسة الخصائص البنيوية والضوئية لأغشية أكسيد النحاس CuO، ماستر أكاديمي، قسم الفيزياء، جامعة الوادي. 2019.

[14] Amina BEJAOU, « Capteurs à base des couches minces d'oxyde de Cuivre (II) (CuO) : Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz » thèse doctorat, Université Aix Marseille et de l'Université de Carthage, page 27.

[15] A. Tabet, Optimisation des conditions d'élaboration (température de substrat distance bacsubstrat) des films minces de ZnO par spray. Mémoire de Magistère Université Mohamed Khider, Biskra, 2013.

[16] ع.ج. حيدر، ن. ب. حسن، دراسة تأثير التطعيم بالمنغنيز (Mn) على الخصائص البصرية لأغشية المحضرة بتقنية الترسيب بالليزر النبضي، مجلة جامعة بابل/ العلوم الصرفة والتطبيقية العدد 1/المجلد 22/2012

[17] A.Rahal, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires, Memoir de Magister, Université d'eloud, 2013

[18] G. Hass and R. E. Thun, "Physics of thin Films", Académie Press, New York, (1966) .

[19] A. Benzagouta, " Effet De La Stoechiométrie Sur Les Propriétés Structurelles, Dynamiques Et Electroniques Des Systèmes Si-C, Etude Par La Dynamique Moléculaire" ,Thèse De Doctorat , Université De Constantine (2004) .

[20] S. Benramache, "Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium ", Univ Mohamed Kheider, Biskra (2012)

[21] F Elaboration et caractérisation des films minces d'oxyde de titane pur. Labrèche, " et dopes Nd et Ag", thèse Doctorat, université de jijel, (2018).

- [22] : N.Moures, "Elaboration et caractérisation d'alliages du Cu-Se dopés par Sn et In", mémoire de master, université de jijel, (2018).
- [23] : A. Bouraiou, "élaboration et caractérisation des couches minces de CuInSe₂ par électrodéposition", Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2009).
- [24] بن عمر سارة، "دراسة الخواص الفيزيائية للطبقات الرقيقة، لأكسيد الزنك (ZnO) المطعم بالحديد، (المتوضع بتقنية رذاذ الإنحلال الحراري"، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2016
- [25] زنو إيمان، "دراسة الخصائص البنيوية و الضوئية للأفلام الرقيقة لـ TiO₂ المحضرة بطريقة الـ Sol-Gel" مذكرة ماستر جامعة قاصدي مرباح ورقلة، (2016
- [26] : S.Labed, "Elaboration des couches minces de ZnO pur et CO- dopée Bismuth-étain par voie sol gel", mémoire de master, université de jijel, (2020).
- [27] سمحي ايمان، "تأثير المعالجة الحرارية على طبقات رقيقة من TiO₂ المرسبة على مساند من الزجاج"، مذكرة ماستر، جامعة ورقلة، (2014
- [28] ر. الدليمي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية ZnO (1-x) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى العراق 2011
- [29] ج. بولص الزكي، "تحضير و توصيف طلاء من أكسيد الألومنيوم للحماية من الأكسدة بتقنية محلول- هلام رسالة ماجستير، المعهد العالي للعلوم التطبيقية و التكنولوجيا، جامعة العراق 2014
- [30] ع. دقة، ط. مصباحي، "تحديد بعض خصائص أغشية أكسيد النيكل (NiO) المطعم بالحديد (Fe) مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة الوادي 2017
- [31] Frank A. Settle, Prentice Hall, "Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry", U.S.A, (1997).
- [32] S. Sagadevan, J. Podder, "optical and electrical properties of nanocrystalline SnO₂ thin films synthesized by chemical bath deposition method", soft nanoscience letters, vol. 5, p.55-64, (2015).
- [33] D. Wojcieszak et al, Journal of Nano Research, 18-19, 2012, 187-193.

[34] A. Tibrewala, "Piezoresistive Effect in Diamond-like Carbon Films", Cuvillier, Germany, (2006).

الفصل الثالث

النتائج التجريبية

ومناقشتها

1.III. مقدمة

تناولنا في هذا الفصل دراسة المواد الأولية المستعملة والطرق التجريبية المتبعة في تحضير الطبقات الرقيقة من أكسيد النحاس CuO غير المطعم والمطعم بتركيز مختلفة من عنصر الزنك بالتقنية الكيميائية (Sol Gel) مع الطرد المركزي (spin-coating) كما تم التطرق كذلك الى مختلف طرق التحليل والقياس المتبعة والأجهزة المخبرية المستعملة في التحضير والتحليل لدراسة بعض الخصائص الفيزيائية

2.III. العناصر الكيميائية المستخدمة في تحضير المحاليل

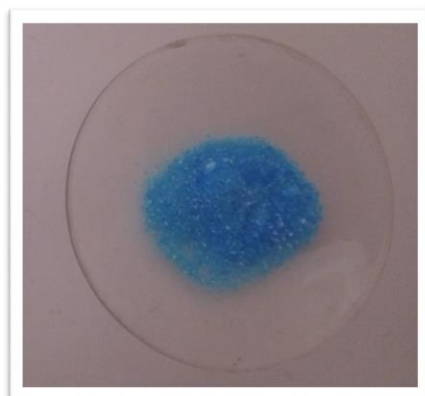
من أجل تحضير محاليل أولية يتم استخدام عدة عناصر كيميائية

1. خلات النحاس الأحادية (أحادي هيدرات أسيتات النحاس)

الخصائص الفيزيائية والكيميائية

الجدول 1.III: يبين بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأحادي هيدرات أسيتات النحاس

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	الصيغة الكيميائية
صلب	الشكل
أزرق	اللون
110°C	درجة الانصهار
249.6g/mol	الكتلة المولية
$1.88-1.9\text{g/cm}^3$	الكثافة عند 20°C
ينحل بشكل جيد في الماء	الذوبانية في الماء



2. خلاات الزنك ثنائي الهيدرات (ثنائي هيدرات أسيتات الزنك)

الخصائص الفيزيائية والكيميائية

الجدول 2.III: يبين بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لخلاات الزنك ثنائي الهيدرات

$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	الصيغة الكيميائية
صلب	الشكل
ابيض	اللون
$237^{\circ}C$	درجة الانصهار
219,49g/mol	الكتلة المولية
$1,74g/cm^3$	الكثافة عند $20^{\circ}C$
430g/L	الذوبانية في الماء $20^{\circ}C$



3. إيزوبروبانول (2-بروبانول): الكحول كمذيب

الخصائص الفيزيائية والكيميائية

الجدول 3.III: يبين بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية إيزوبروبانول

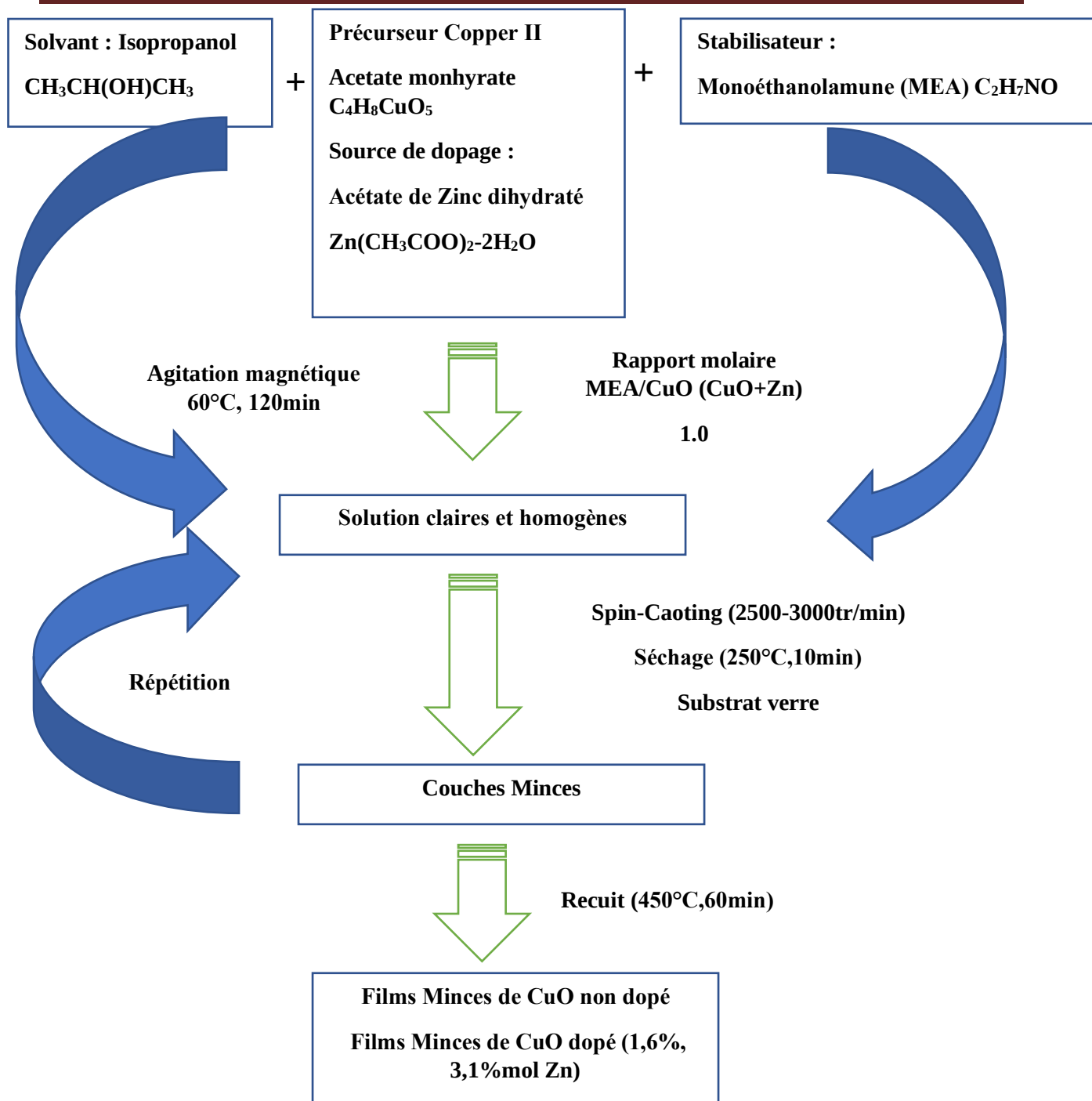
$CH_3CH(OH)CH_3$	الصيغة الكيميائية
سائل	الشكل
لا لون له	اللون
60,1g/mol	الكتلة المولية
$0,786g/cm^3$	الكثافة
$82,2^{\circ}C$	درجة حرارة الغليان

4. مونو إيثانول أمين (MEA): كمنبت أو مادة مضافة.

الخصائص الفيزيائية والكيميائية

الجدول 4.III: يبين بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية مونو إيثانول أمين

NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	الصيغة الكيميائية
سائل	الشكل
عديم اللون إلى الأصفر	اللون
61,08g/mol	الكتلة المولية
1.01/cm ³	الكثافة
170°C	درجة حرارة الغليان



الشكل 1.III: مخطط لتحضير أغشية رقيقة من أكسيد النحاس CuO غير المطعم و المطعم بالزنك

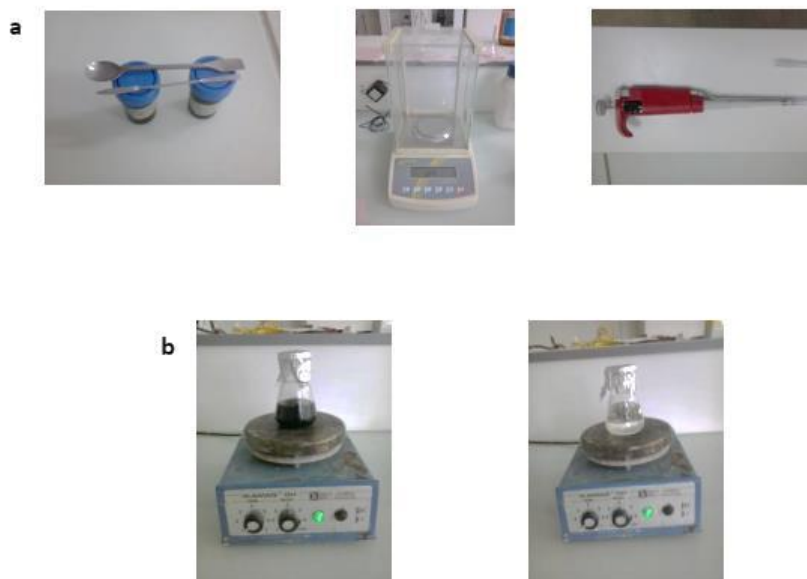
3.III. التحضير الكيميائي للمحلول للحصول على السائل

1.3.III. تحضير المحلول غير المطعم

قمنا في هذا العمل بتحضير المحلول عن طريق إذابة أحادي الهيدرات خلات النحاس في إزوبروبانول، بعد 15 دقيقة من التحريك المغناطيسي. نقوم بعدها بإضافة مونو الإيثانول امين MEA بنسبة مولية $MEA/ZAD=1$. الى زيادة ذوبان خلات النحاس في المذيب ويؤدي إلى الحصول على محلول شفاف يتم بعد ذلك وضع المحلول تحت التحريك المغناطيسي عند درجة حرارة 50 درجة مئوية لمدة 120 دقيقة ليصبح خلالها المحلول نقيا ومتجانسا وشفافا ثم نتركه لمدة 24 ساعة لوضعه على الركائز

2.3.III. تحضير محاليل مطعمة بالزنك Zn

لقد اتبعنا نفس الخطوات في تحضير المحلول غير المطعم. في هذه الحالة تم تحضير المحلول بتركيز مختلفة 1.6% و 3.1% من الزنك عن طريق إذابة أحادي الهيدرات خلات النحاس وثنائي هيدرات خلات الزنك في إزوبروبانول يمثل الشكل 2.III. الأدوات المستخدمة والخطوات المتبعة أثناء تحضير المحلول. تليد الأغشية الرقيقة لإنتاج المادة المتبلورة والمكثفة المطلوبة

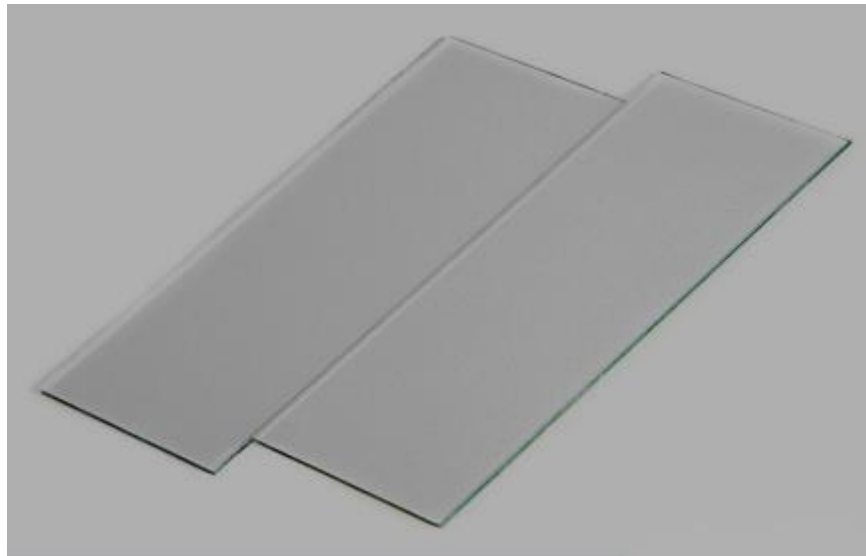


الشكل 2.III: الأدوات المستخدمة والخطوات المتبعة أثناء تحضير المحلول

3.3.III. تحضير الركائز

يبين الشكل 3.III الركائز المستخدمة في عملنا هذا هي شرائح زجاجية تم إعتداد إختيار الزجاج كركيزة ترسيب لثلاثة اسباب

- 1-معامل التمدد الحراري لأكسيد النحاس قريب جدا من الطبقة الرقيقة للزجاج وذلك لتقليل الضغوط في واجهة طبقة الركيزة.
- 2-شفافيتها المناسبة لتمييز الضوء.
- 3-إقتصادية.



الشكل 3.III : الركائز الزجاجية المستعملة

4.3.III. تنظيف الركائز

يعتمد الحصول على طبقات مترسبة ذات نوعية جيدة على حالة سطح الركيزة لذلك يعد تنظيفها خطوة مهمة من الضروري التخلص من الغبار والشحوم والخدوش للحصول على إلتصاق جيد وتوحيد سمكها.

تم تنفيذ عملية تنظيف سطح الركائز وفقا للبرتوكول التالي

- ✓ التنظيف بالموجات فوق الصوتية لمدة 10 دقائق بواسطة حمض الهيدروكلوريك القوي.
- ✓ تنظف لمدة 10 دقائق بالأسيتون.

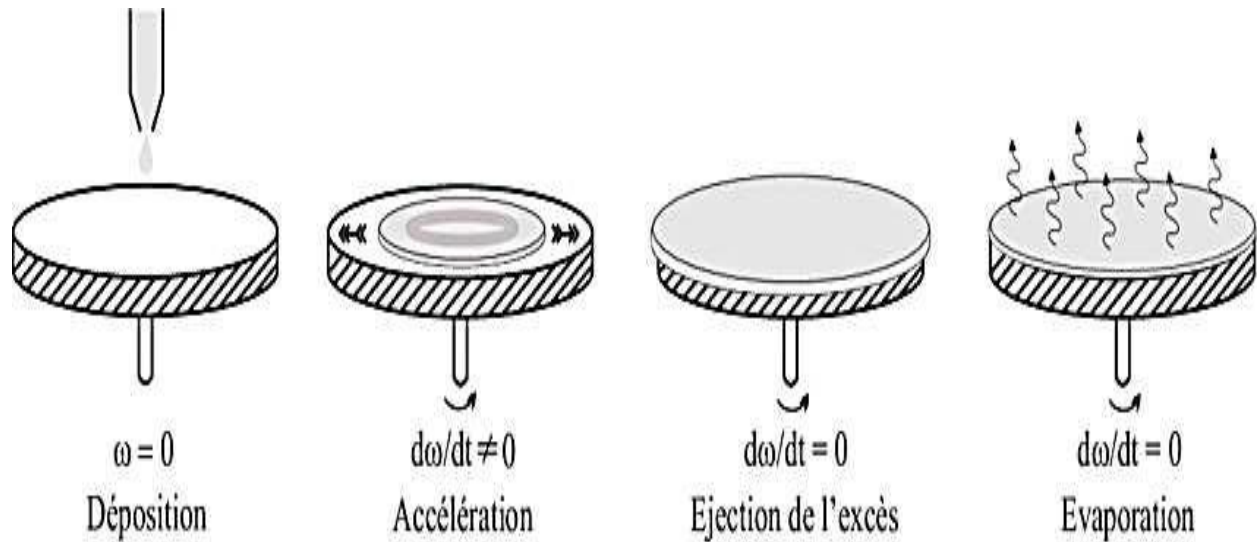
- ✓ يشطف بالماء المقطر
- ✓ التجفيف
- ✓ يتم بعد ذلك الحفاظ على الركائز محمية من جميع انواع الشوائب أو الغبار

5.3.III تحضير طبقات رقيقة من أكسيد النحاس

تتمتع طريقة **المحاليل الغروية** بإمكانيات كبيرة لإنتاج طبقات رقيقة لأكاسيد المعادن مثل CuO لذلك نجد معظم تطبيقات هذه الطريقة في هذا المجال وتدخل في منافسة مع عمليات الترسيب الفراغي. في هذا العمل حاولنا تحسين ظروف الترسيب وذلك عن طريق الترسيب بالطلاء المركزي من أجل تطوير أغشية رقيقة من أكسيد النحاس غير مطعم والمطعم بعنصر الزنك مع محاليل ذات تراكيز مختلفة. يمثل الشكل 4.III رسم تخطيطي لخطوات تحضير الطبقات الرقيقة.

حيث اتبعنا الخطوات التالية في التحضير

- 1-وضع المحلول المحضر على الركيزة الزجاجية المثبتة على دعامة أفقية دوارة .
- 2- بداية الدوران تؤدي مرحلة التسارع إلى تدفق السائل خارج الركيزة .
- 3-يسمح الدوران الثابت للسرعة بإخراج السائل الزائد على شكل قطرات وتقليل سماكة الطبقة بالتساوي.
- 4-تتبخر المذيبات الأكثر تقلبا مما يزيد من انخفاض سمك الغشاء المترسب.

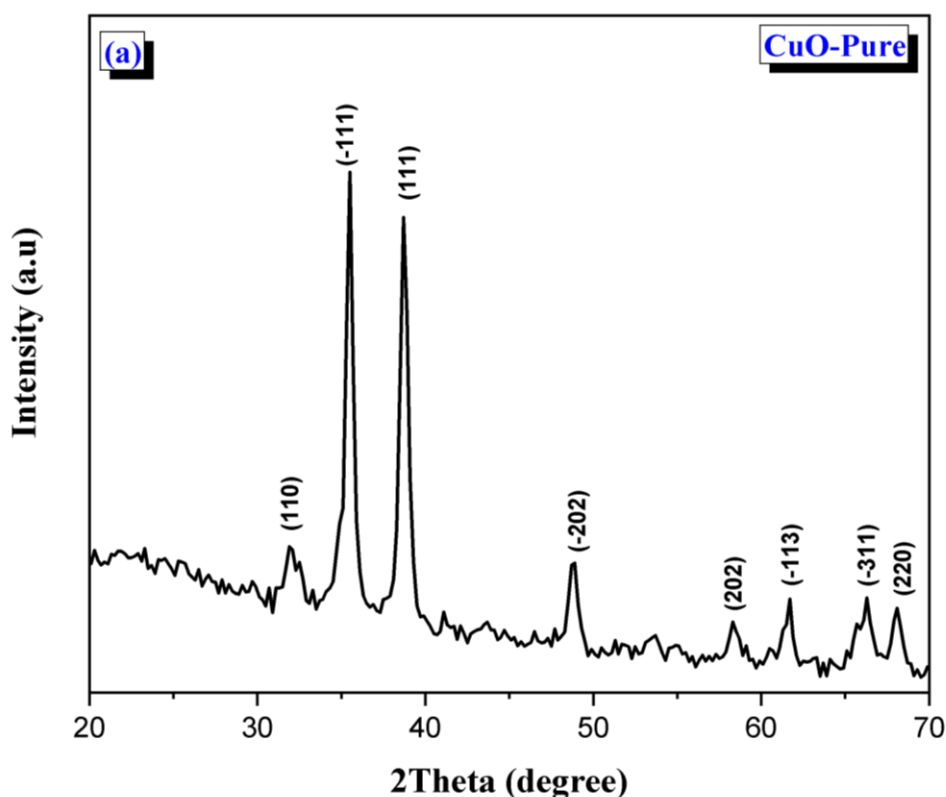


الشكل 4.III : رسم تخطيطي لخطوات تحضير الطبقات الرقيقة.

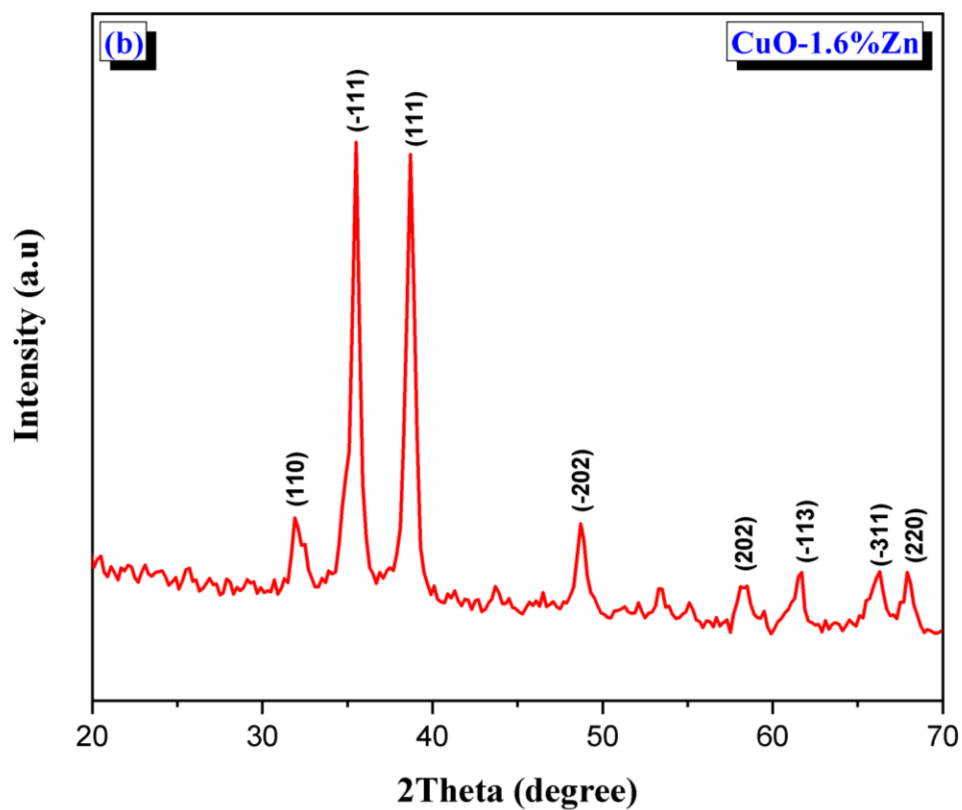
III-4. دراسة الخواص البنيوية

III.1.4. دراسة انعراج الأشعة السينية

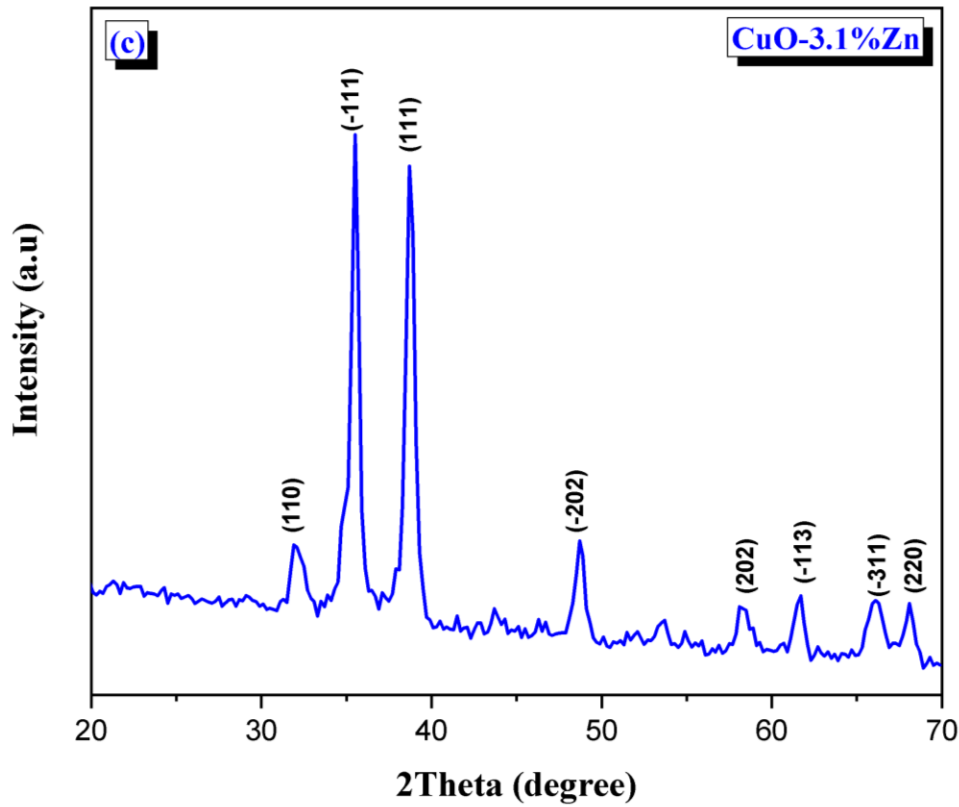
تم تحليل مواد نانوية من أكسيد النحاس غير المطعم و المطعم بعنصر الزنك و المكلسن عند 450°C لمدة ساعتين بواسطة جهاز فلورة الأشعة السينية و ذلك من أجل معرفة زوايا الإنعراج التي تظهر عندها قمم الحيود. و لقد أعطى التحليل بواسطة انعراج الأشعة السينية لجميع العينات الشكل III.5 – (a و b و c) قمم حيود مختلفة عند الزوايا 2θ : 32.00، 35.69، 38.69، 48.87، 58.38، 61.67، 66.32 و 68.08 والتي تتطابق مواقعها جيدًا مع المستويات البلورية (hkl): (110)، (111)، (111)، (202)، (113)، (311) و (220) المدرجة في البطاقة المرجعة JCPDS (0661-005-00) ^[1] لأكسيد النحاس الشكل III.6. وبالتالي جميع العينات لها البنية البلورية أحادية الميل Monoclinic. وعلاوة على ذلك، لم يتم ملاحظة أي قمم إضافية، مما يشير إلى عدم ظهور بنى بلورية ثانوية.



الشكل III.5 – a: طيف إنعراج الأشعة السينية لمواد نانوية من أكسيد النحاس غير المطعم عند درجة الحرارة 450°C لمدة ساعتين.



الشكل III. 5 – *b*: طيف إنعراج الأشعة السينية لمواد نانوية من أكسيد النحاس المطعم بنسبة 1.6% من عنصر الزنك عند درجة الحرارة 450°C لمدة ساعتين.



الشكل III. 5 - c: طيف انعراج الاشعة السينية لمواد نانوية من أكسيد النحاس المطعم بنسبة 3.1% من عنصر الزنك عند درجة الحرارة 450°C لمدة ساعتين.

لمعرفة الإتجاه التفضيلي يمكن حساب معامل النمو (Texture Coefficient: $TC_{(hkl)}$) المعروف بالعلاقة [2]:

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \left[\frac{1}{N} \sum_1^N \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \right]^{-1}$$

حيث: $I_{(hkl)}$: شدة القمة للمستوي البلوري المعروف بمعاملات ميلر (hkl) للعينات.

$I_{0(hkl)}$: شدة القمة للمستوي البلوري المعروف بمعاملات ميلر (hkl) في البطاقة المرجعية JCPDS (0661-005-00)

N : عدد القمم في طيف الاشعة السينية

Reference code: 01-080-1916
 Compound name: Copper Oxide , ICSD name: Copper Oxide
 Empirical formula: CuO, Chemical formula: CuO

Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic
 Space group: Cc
 Space group number: 9

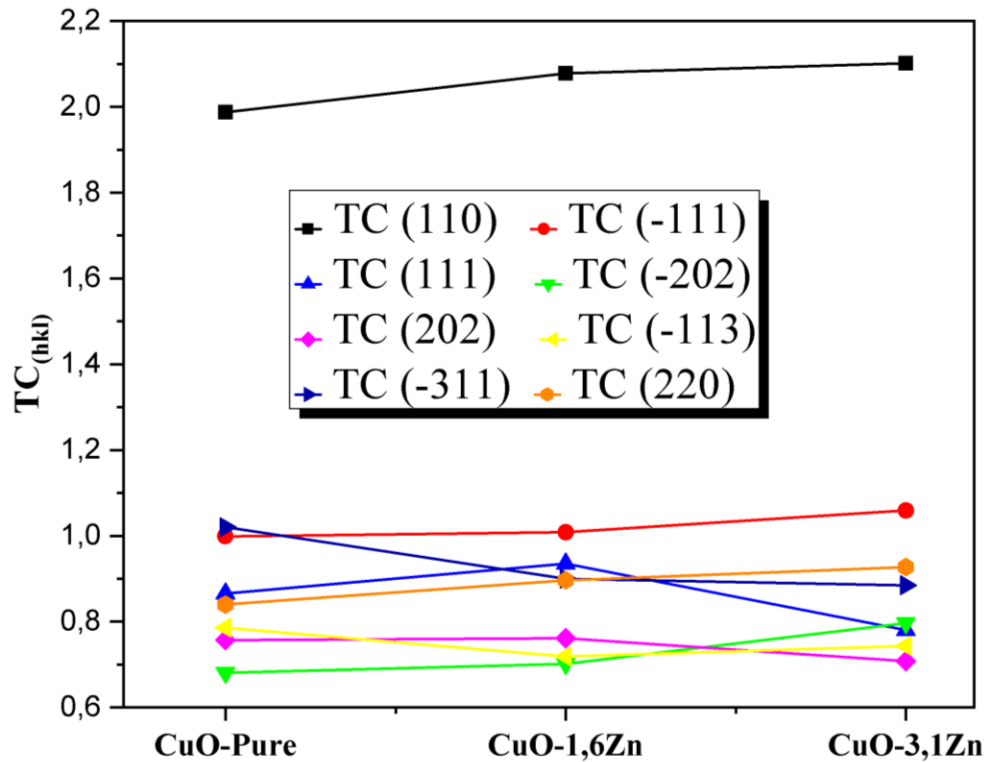
a (Å): 4.6927
 b (Å): 3.4283
 c (Å): 5.1370
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 99.5460
 Gamma (°): 90.0000

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	2.75473	32.476	7.2
2	-1	1	1	2.52703	35.495	95.5
3	1	1	1	2.32563	38.686	100.0
4	2	0	0	2.31386	38.891	28.6
5	-1	1	2	1.96363	46.193	2.0
6	-2	0	2	1.86972	48.659	28.0
7	1	1	2	1.77909	51.313	1.3
8	0	2	0	1.71415	53.407	9.6
9	0	2	1	1.62371	56.642	0.8
10	2	0	2	1.58265	58.250	13.5
11	-1	1	3	1.50750	61.458	18.2
12	0	2	2	1.41962	65.723	13.4
13	-3	1	1	1.41160	66.144	13.5
14	1	1	3	1.38023	67.848	8.4
15	2	2	0	1.37737	68.008	14.6
16	-2	2	1	1.36363	68.789	0.4
17	-3	1	2	1.31726	71.574	0.3
18	3	1	1	1.30550	72.320	5.9
19	2	2	1	1.29709	72.864	0.3
20	0	0	4	1.26647	74.923	5.0
21	-2	2	2	1.26351	75.129	7.6
22	0	2	3	1.20296	79.634	0.2
23	-2	0	4	1.19775	80.050	1.8
24	-3	1	3	1.17145	82.228	3.9
25	2	2	2	1.16282	82.973	3.4
26	3	1	2	1.15693	83.490	3.2
27	-4	0	2	1.12523	86.404	1.3
28	-2	2	3	1.12301	86.617	0.7
29	1	1	4	1.10985	87.904	0.1
30	-1	3	1	1.09287	89.633	4.4

الشكل III.6 : البطاقة المرجعية JCPDS (0661-005-00) لأكسيد النحاس [1].

لتحديد الإتجاه التفضيلي يكفي معرفة قيمة $TC_{(hkl)}$ ، إذا كان $TC_{(hkl)} = 1$ يعني أن نمو البلورات يكون عشوائي، وإذا كانت $TC_{(hkl)} > 1$ فإن الاتجاه (hkl) هو المفضل لنمو البلورات، أما إذا كانت القيمة محصورة بين 0.0 و 1.0 فإنه لا توجد اتجاهات بلورية [2]. من خلال الشكل III.7 نلاحظ أن قيمة $TC_{(hkl)}$ الأكبر من 1.00 لجميع العينات تكون للمستوي (110) وبالتالي هو الإتجاه المفضل للبلورات في كل العينات.



الشكل III.7 : تغيرات معامل النمو $TC_{(hkl)}$ لمختلف العينات.

بالإضافة إلى ذلك، يمكن حساب ثوابت الشبكة البلورية أحادية الميل a و b و c من خلال علاقة براغ [2]:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda$$

حيث:

λ : الطول الموجي للأشعة السينية المستعملة ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)

θ_{hkl} : زاوية حيود الأشعة للمستوي (hkl)

تعطى العلاقة بين ثوابت الشبكة البلورية والفاصلة بين المستويات البلورية d_{hkl} لأكسيد النحاس CuO أحادي الميل بالمعادلة التالية [3] :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2(\beta)} \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2(\beta)}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hlc \cos(\beta)}{ac} \right]$$

- يمكننا أيضا حساب متوسط الحجم البلوري للعينات نانومتريه الأبعاد من أكسيد النحاس وأكسيد النحاس المطعم بعنصر الزنك من خلال علاقة ديبيي شيرير (Debye Scherrer) [4] :

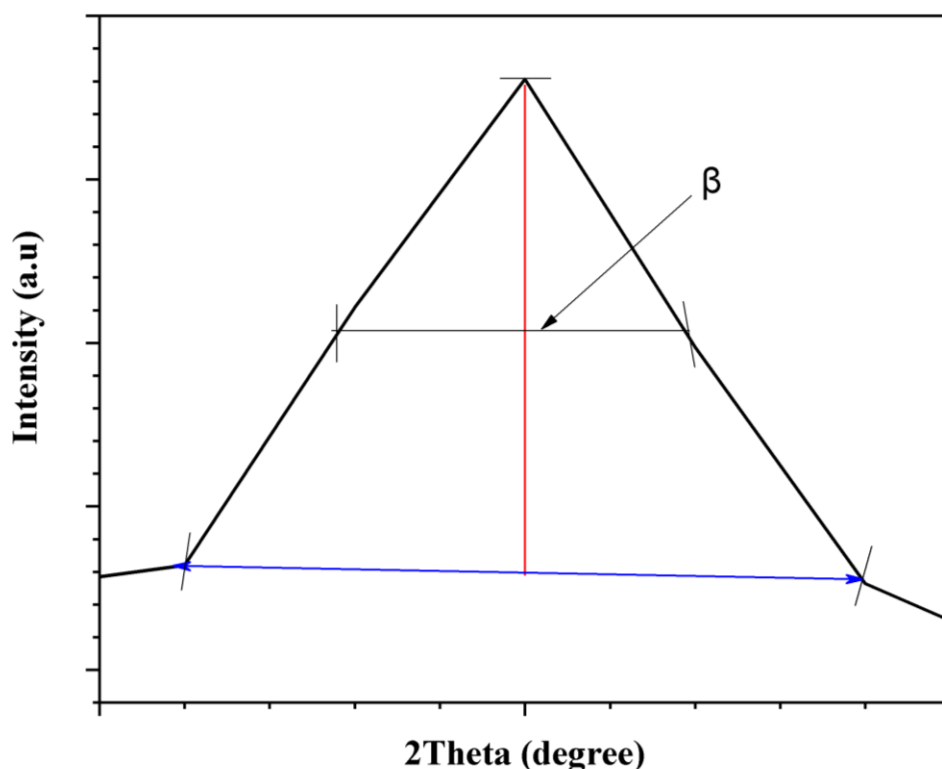
$$D = \frac{K \lambda}{\beta_{hkl} \sin \theta_{hkl}}$$

حيث: K : ثابت يعبر عن الشكل البلوري يساوي 0.9.

λ : الطول الموجي للأشعة السينية المستعملة ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

θ_{hkl} : زاوية براغ عند (hkl) .

β_{hkl} : عرض القمة الموافقة للشدة العظمى للانعراج في منتصفها و هو مبين في الشكل 8.III.



الشكل 8.III: يبين تعريف β من منحنى حيود الأشعة السينية [5]

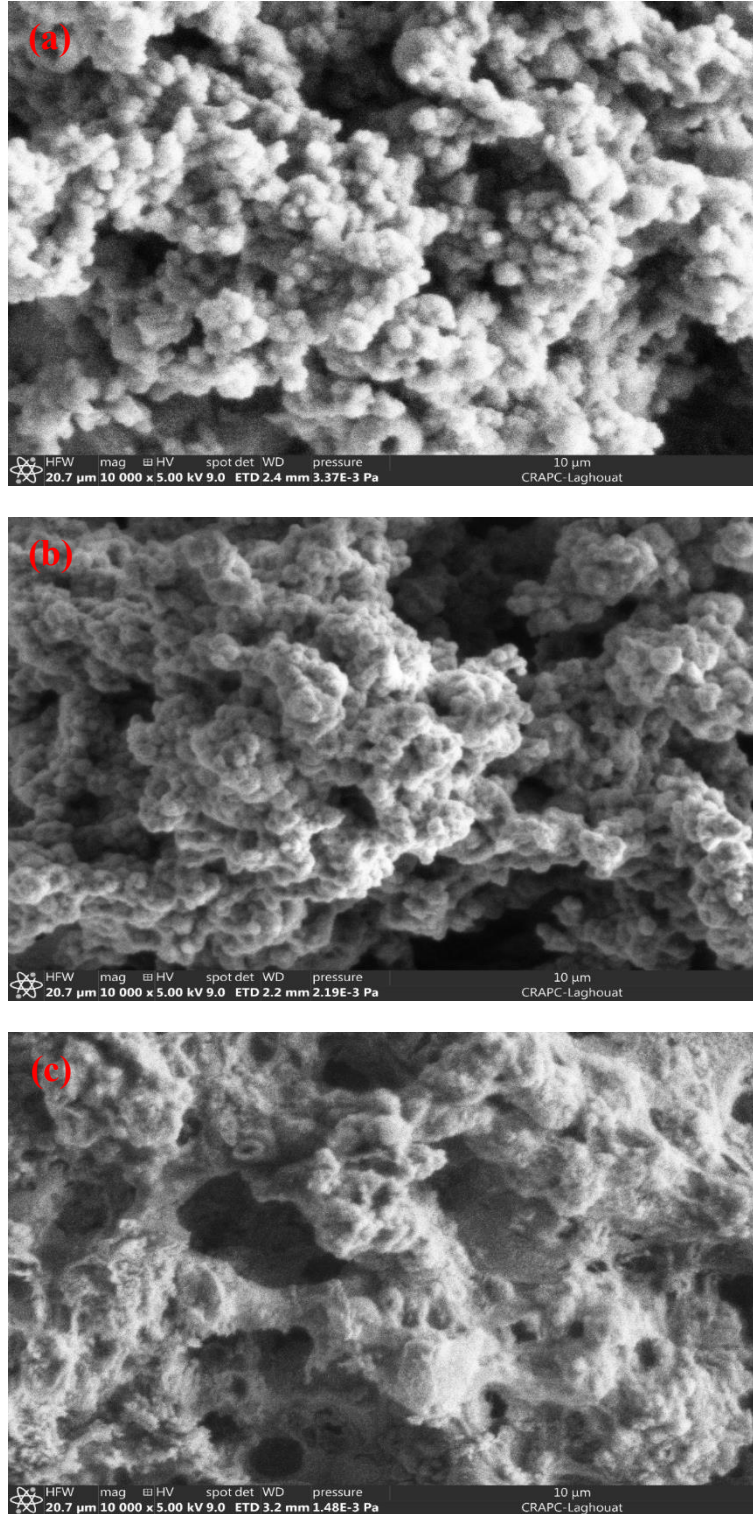
يبين الجدول 5.III ثوابت الشبكة البلورية للبنية البلورية أحادية الميل ومتوسط الحجم البعد البلوري لمختلف العينات ذات الأبعاد النانو مترية. حيث نلاحظ التوافق الجيد بين نتائجنا و النتائج الموجودة في البطاقة المرجعية الشكل 6.III و المرجع [3]. لا يتجاوز الاختلاف النسبي بين القيم المتحصل عليها في عملنا هذا و القيم التجريبية لثوابت الشبكة البلورية للمواد النانوية لأكسيد النحاس في حدود 0.27% و 0.24% و 0.33% على الترتيب. ، كما لا نلاحظ اختلاف كبير بين ثوابت الشبكة البلورية فيما بينها ويمكن إرجاعه لتقارب أنصاف الأقطار الذرية لكل من النحاس والزنك.

الجدول 5.III: يبين ثوابت الشبكة البلورية للبنية للمواد النانوية لأكسيد النحاس لمختلف العينات و متوسط بعد الحجم البلوري بالنسبة للمستوي (110).

$D \text{ (nm)}$	$\beta(^{\circ})$	$c \text{ (\AA)}$	$b \text{ (\AA)}$	$a \text{ (\AA)}$				
30.6236	99.546	5.12 ^a	5.1370	3.42 ^a	3.4283	4.68 ^a	4.6927	<i>CuO – Pure</i>
28.5116	99.632		5.1623		3.4572		4.7123	<i>CuO – 1.6Zn</i>
27.5612	99.6623		5.1802		3.4701		4.7325	<i>CuO – 3.1Zn</i>

^aRef [1]

يبين الشكل 9.III البنية المجهرية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) لكل من أكسيد النحاس غير المطعم (a)، و المطعم بعنصر الزنك بنسبة 1.6% من Zn (b) و بنسبة 3.1% من Zn (c)، و من خلال الصور يظهر أن بنية أكسيد النحاس النقي تشبه الشكل الكروي كما أن بنيته النانوية غير متجانسة بأحجام تقع في نطاق النانومتر كما تشير هذه الصور إلى أنه تم فصل بعض الجسيمات النانوية جيداً عن بعضها البعض بينما كان معظمها موجوداً في شكل متكتل وبشكل عام، ليس لتطعيم أكسيد النحاس بالزنك تأثير كبير على شكل CuO ولكن لوحظ تباين في حجم الجسيمات النانوية CuO مع تكوين بنى نانوية تجمعات كروية وصغيرة.



الشكل 9.III: البنية المجهرية بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (MEB) لكل من أكسيد النحاس غير المطعم (a)، و المطعم بعنصر الزنك بنسبة 1.6% Zn (b) و بنسبة 3.1% Zn (c).

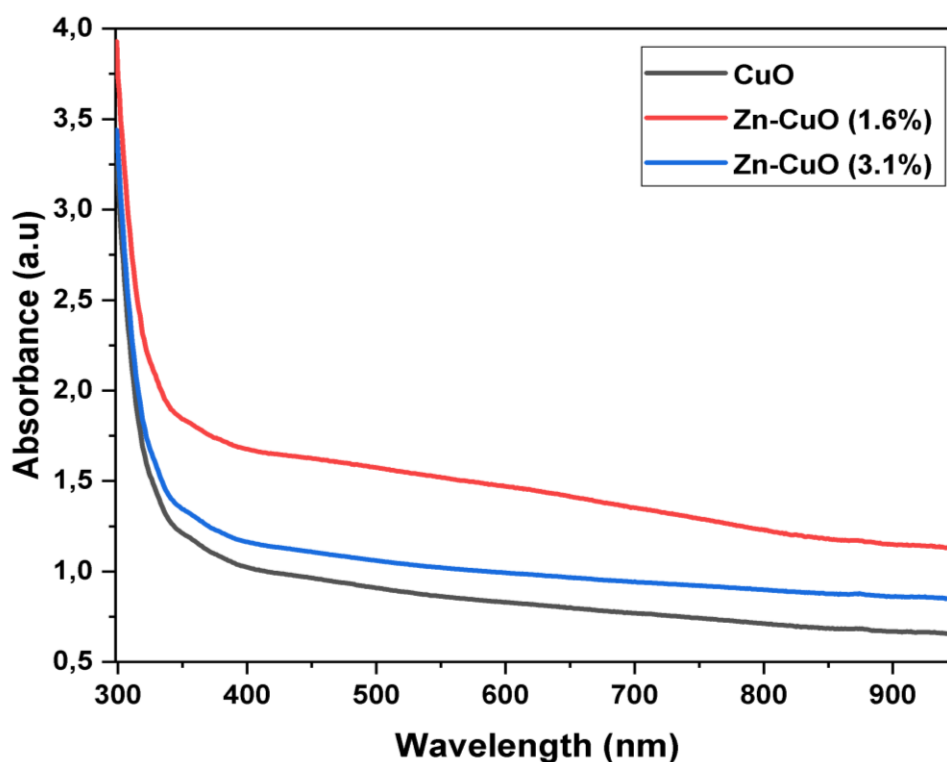
III-5. دراسة الخصائص الضوئية

الدراسة الضوئية للعينات تمت باستعمال التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية - المرئية (*Spectroscopie UV – Visble*). حتى نتمكن أولا من توضيح أطيف الامتصاص وثانيا من أجل تحديد فجوة النطاق الضوئية للعينات قيد الدراسة في المجال الضوئي من 200nm الي 800nm.

III-5-1. أطيف الامتصاص

قمنا بحساب طيف الامتصاص من بيان تغير الامتصاص كدالة للطول الموجي لأكسيد النحاس النقي والمطعم بالزنك في المجال الضوئي من 200nm الي 800nm كما هو مبين في الشكل III.10.

حيث أوضحت هذه النتائج أن أكسيد النحاس النقي (CuO – Pure) يملك امتصاص أقل من أكسيد النحاس المطعم بالزنك.



الشكل III.10: أطيف الامتصاص للعينات.

2.5.III فجوة النطاق الضوئي

تعرف فجوة النطاق الضوئية على الفرق الطاقوي بين أعلى نقطة في عصابة التكافؤ وأدنى نقطة في عصابة التوصيل، من خلال هذا النطاق يمكن تحديد الطبيعة الفيزيائية للعينات من حيث هي عوازل او نواقل أو أنصاف نواقل. لحساب فجوة النطاق الضوئي لكلا من أكسيد النحاس النقي والمطعم بالزنك استخدمنا علاقة توك ($Tauc$) [6]:

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g)$$

حيث: E_g : فجوة النطاق الضوئي ب (eV) و $h\nu$: طاقة الفوتونات ب (eV) و C : ثابت

أما معامل الامتصاص α فيحدد من خلال العلاقة [6]:

$$\alpha = (2.303 A/d)$$

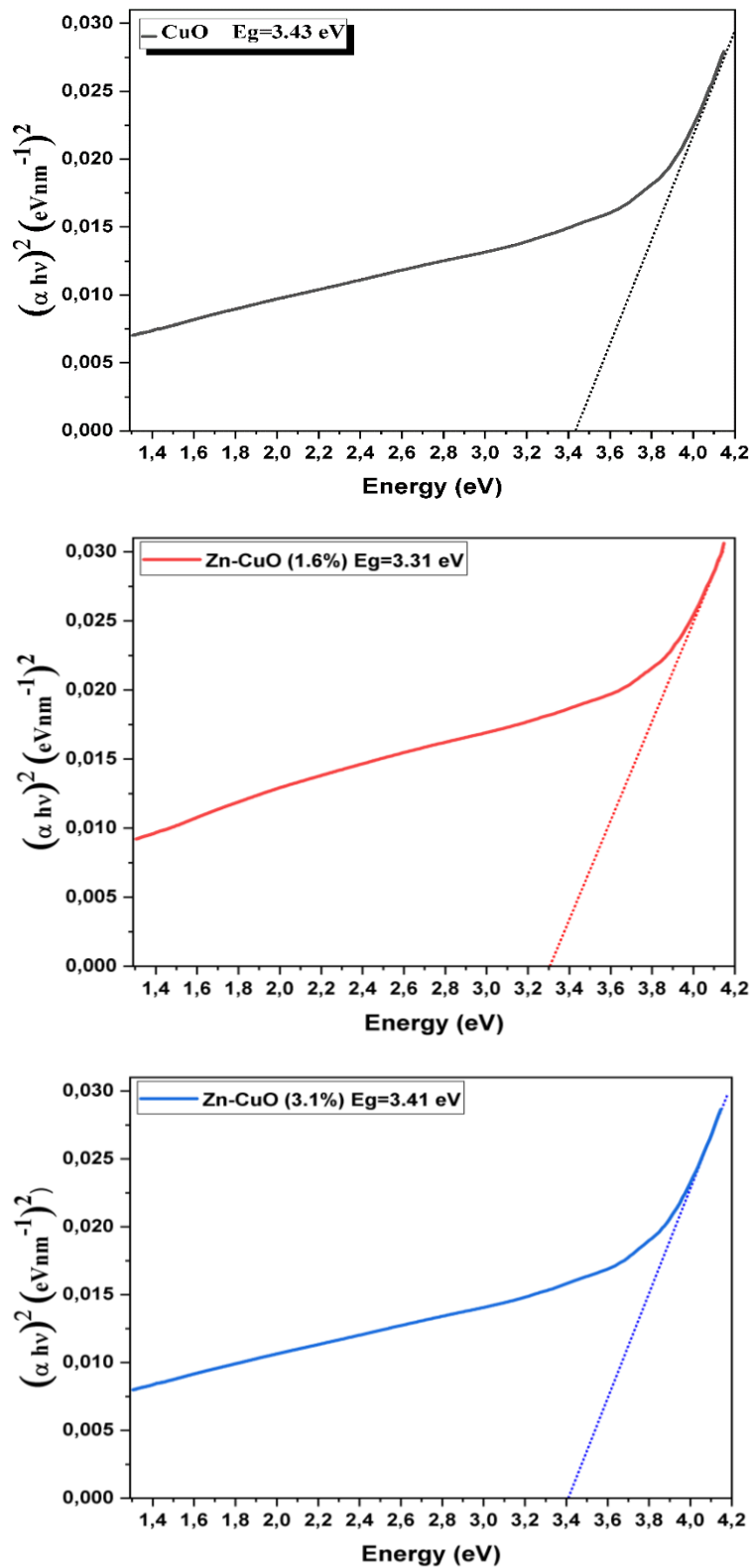
حيث: A : الامتصاص و d : عرض حامل العينة في جهاز الأطياف $Uv - Visble$

وهذا برسم بيان المقدار $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$)، ثم رسم مماس للجزء الخطي للبيان يقطع هذا المماس محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ، نقطة التقاطع هذه قيمة فجوة النطاق الضوئية المباشرة.

الشكل 11.III يبين قيمة فجوة النطاق الضوئي للعينات المدروسة، نلاحظ تغير في قيمة فجوة النطاق الضوئي مما يعني تأثر حافة الامتصاص بالعيوب الناتجة عن التطعيم بالزنك. يبين الجدول 6.III قيمة فجوة النطاق الضوئي للعينات المدرسة وبعض الدارسات السابقة حيث نلاحظ التوافق الجيد بين دراستنا وأبحاث قام بها باحثين آخرين.

الجدول 6.III : فجوة النطاق الضوئي (E_g in eV)

Other	Present	
2.9	3.43	<i>CuO – Pure</i>
	3.31	<i>CuO – 1.6%Zn</i>
	3.41	<i>CuO – 3.1%Zn</i>



الشكل 11.III : فجوة النطاق الضوئي.

- [1] K. Kumar Sahu, B.Raj, S. Basu, and M. Mohapatra, « Calcination Strategy for Scalable Synthesis of Pithecellobium-Type Hierarchical Dual-Phase Nanostructured Cu_2O to Columnar Self- Assembled CuO and Its Electrochemical Performances », ACS Omega 2021, 6, p. 1108–1118.
- [2] R. Amari et al, «Structural, Optical and Luminescence Properties of ZnO Thin Films Prepared by Sol-Gel Spin-Coating Method: Effect of Precursor Concentration, Chinese Physics Letters», 35 (2018), p. 016801.
- [3] E. Arulkumar , S. Shanthosh Shree, S. Thanikaikarasan, « Structure, morphology, composition, optical properties of CuO/NiO nanocomposite for electrochemical energy storage devices», Results in Chemistry 6 (2023), p. 101087.
- [4] E. Benrezgua et al, Experimental and theoretical studies on structural, morphological, electronic, optical and magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$ thin films ($0 \leq x \leq 0.125$), Materials Science in Semiconductor Processing, 134 (2021), p. 106012..
- [5] N.Boufaa, «elaboration de caracterisation des nano poudres d'oxydes d'étain (SnO_2) », mémoire de magister, université Frères Mentouri-constantine, (2012).
- [6] R. Amari et al, Ni doping effect on the electronic, structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by Co-precipitation route, Optical Materials, 128 (2022), p. 112398.

خاتمة عامة

شهدت تطبيقات الأغشية الرقيقة تقدماً ملحوظاً في ميدان الصناعة وخاصة مجال الإلكترونيات وذلك من خلال تتالي الأبحاث والدراسات على هذه المواد، ويرجع الفضل في ذلك إلى الخصائص المتميزة والجيدة التي تتمتع بها من جهة وإلى تعدد وبساطة تقنيات الترسيب المستعملة من بينها طريقة الترسيب بالطلاء المركزي (Spin-coating).

قمنا خلال هذا العمل بتحضير أغشية أكسيد النحاس CuO غير المطعم و المطعم بعنصر الزنك بتركيزات مختلفة باستخدام طريقة الترسيب بالطلاء المركزي على قواعد زجاجية في درجة حرارة في حدود 350°C ، كما تم تلييد (تلدين) العينات المحضرة للمعالجة الحرارية تحت درجة حرارة 450°C لمدة ساعتين. كما تم معاينتها بأجهزة انعراج الأشعة السينية DRX والمجهر الماسح الإلكتروني MEB و جهاز الأشعة فوق البنفسجية – المرئية.

- تم حساب ثوابت الشبكة البلورية اعتماداً على منحنيات إنعراج الأشعة السينية تبين أن البنية البلورية للعينات المحضرة هي بنية أحادية الميل Monoclinic.
- لم يلاحظ قمم جديدة للأغشية المطعمة بالزنك Zn.
- أظهرت صور المجهر الماسح الإلكتروني MEB عدم تأثير تطعيم الأغشية بعنصر الزنك حيث ظهر أكسيد النحاس بشكله الكروي وقد لوحظ تباين في حجم الجسيمات النانوية CuO مع تكوين هياكل نانوية وتجمعات كروية صغيرة.
- من خلال التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية تبين أن طيف الامتصاص لأكسيد النحاس النقي أقل من طيف الامتصاص بالنسبة لأكسيد النحاس المطعم بالزنك.
- تم إيجاد فجوة النطاق الضوئي لأكسيد النحاس غير المطعم أكبر من فجوة النطاق الضوئي لأكسيد النحاس المطعم. و ما هو معلوم أن الأشعة الضوئية الصادرة من الشمس تحتوي على عدة أطيايف من بينها المرئية والفوق البنفسجية والأشعة السينية والأشعة تحت الحمراء، وهذه الأخيرة تكون شدتها كبيرة عندما تكون فجوة النطاق صغيرة. وفي دراستنا وجدنا فجوة النطاق الضوئي لأكسيد النحاس المطعم بالزنك تتناقص، إذا نحن في مجال طيف الأشعة تحت الحمراء التي تمتلك معامل امتصاص كبير ويكون في شكل طاقة فوتون التي تؤثر على الإلكترونات حتى تنتقل من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل وبالتالي تصبح المادة ناقلة.

من خلال هذا العمل تبين أن الأغشية المحضرة ذات نفاذية مما يسمح باستخدامها في التطبيقات الالكترونية وإنتاج الطاقة

إن مجريات هذا العمل اقتصرت فقط على معرفة تأثير التطعيم بتركيزات مختلفة على خصائص أغشية أكسيد النحاس في حين تجدر الإشارة إلى أنه يوجد عوامل أخرى يمكنها التأثير على خصائص هذه

الأغشية كالتغير في درجة حرارة الركيزة التغير في زمن الترسيب التغير في تراكيز المادة المرسبة حيث
يمكن لكل واحد من هذه العوامل ان تكون موضوع بحث في هذا المجال.

ملخص

تم استخدام مركب نانوي من CuO/ZnO تم تصنيعه باستخدام عملية بسيطة للترسيب المشترك لإنتاج مكثف ضوئي فائق عالي الأداء. تم دراسة الطبيعة البلورية، والجسيمات، والتركيب، والحالة الكيميائية، والخصائص الضوئية باستخدام عدة أجهزة منها جهاز حيود الأشعة السينية، وجهاز المسح الإلكتروني مسحوق والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية على التوالي. عند تحليل طيف الأشعة السينية تبين أن أكسيد النحاس يتبلور في بنية بلورية أحادية الميل، و تم حساب ثوابت الشبكة البلورية و مقارنتها مع النتائج التجريبية و جدت أنها متوافقة بشكل جيد، و معامل النمو يكون في الاتجاه (110)، بينت دراسة البنية المجهرية للعينات أن بنية أكسيد النحاس النقي تشبه الشكل الكروي كما ان بنيته النانوية غير متجانسة بأحجام تقع في نطاق النانومتر كما تشير هذه الصور إلى أنه تم فصل بعض الجسيمات النانوية جيداً عن بعضها البعض بينما كان معظمها موجوداً في شكل متكتل وبشكل عام، ليس لتطعيم أكسيد النحاس بالزنك تأثير كبير على شكل CuO ولكن لوحظ تباين في حجم الجسيمات النانوية CuO مع تكوين بنى نانوية تجمعات كروية وصغيرة. أوضحت هذه النتائج ان أكسيد النحاس النقي (CuO – Pure) يملك امتصاص أقل من أكسيد النحاس المطعم بالزنك. وتم إيجاد فجوة النطاق الضوئي لمختلف العينات. تغير فجوة النطاق تفسر تأثير حافة الامتصاص بالعيوب الناتجة عن التطعيم بالزنك.

Abstract

A CuO/ZnO nanocomposite synthesized using a simple co-deposition process was used to produce a high-performance optical supercapacitor. The crystalline nature, particles, composition, chemical state, and optical properties were studied using several devices, including X-ray diffraction, powder electron scanning device, and UV-visible spectroscopy, respectively. When analyzing the The structure of pure copper oxide is spherical and its nanostructure is heterogeneous with sizes falling in the nanometer range. These images also indicate that some nanoparticles were well separated from each other while most of them were present in an agglomerated form. In general, doping copper oxide with zinc does not have a significant effect. In the form of CuO, but variation in the size of CuO nanoparticles was observed with the formation of spherical and small aggregate nanostructures. These results showed that pure copper oxide (CuO-Pure) has a lower absorption than zinc-doped copper oxide. The optical band gap was found for various samples. Band gap change explains the absorption edge effect of defects resulting from zinc doping.