جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ديالى – كلية العلوم
قسم الفيزياء

تحضير ودراسة تأثير التطعيم والتشعيع على بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية (Co_3O_4) الرقيقة الالكتروكرومك نانوية التركيب

رسالة مقدمة إلى

مجلس كلية العلوم ـ جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء

من قبل

مروان مزهر فرحان

(بكالوريوس علوم فيزياء- ٢٠٠٩)

بإشراف

أ. د. زياد طارق خضير

أ. م. د. بثينة عبد المنعم أبراهيم

١٤٤١ هـ

٢٠٢٠ م

بِسۡمِ ٱللَّهِ ٱلرَّحۡمَٰنِ ٱلرَّحِيمِ

ٱقۡرَأۡ بِٱسۡمِ رَبِّكَ ٱلَّذِي خَلَقَ ﴿١﴾ خَلَقَ ٱلۡإِنسَٰنَ مِنۡ عَلَقٍ

﴿٢﴾ ٱقۡرَأۡ وَرَبُّكَ ٱلۡأَكۡرَمُ ﴿٣﴾ ٱلَّذِي عَلَّمَ بِٱلۡقَلَمِ ﴿٤﴾ عَلَّمَ

ٱلۡإِنسَٰنَ مَا لَمۡ يَعۡلَمۡ﴿٥﴾

صدق الله العظيم

سورة العلق: ١ - ٥

إقرار المشرفين

نقر بأن اعداد الرسالة الموسومة (**تحضير ودراسة تأثير التطعيم والتشعيع على بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية (Co_3O_4) الرقيقة الالكتروكرومك نانوية التركيب**) تم تحت أشرافنا في قسم الفيزياء / كلية العلوم- جامعة ديالى، وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء.

التوقيع

المشرف الاول : **د. زياد طارق خضير**

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة ديالى / كلية العلوم / قسم الفيزياء

التاريخ : ١٥/ ٧ / ٢٠٢٠م

التوقيع

المشرف الثاني : **د. بثينة عبد المنعم ابراهيم**

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : جامعة ديالى / كلية العلوم / قسم الفيزياء

التاريخ : ١٥/ ٧ / ٢٠٢٠م

توصية رئيس القسم

بناءً على التوصيات المتوافرة من المشرفين، ارشح هذه الرسالة للمناقشة.

التوقيع

المشرف الاول : **د. زياد طارق خضير**

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة ديالى / كلية العلوم / قسم الفيزياء

التاريخ : ١٥/ ٧ / ٢٠٢٠م

إقرار المقوم العلمي

أقر بتقويم رسالة الماجستير المعنونة (**تحضير ودراسة تأثير التطعيم والتشعيع على بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية (Co_3O_4) الرقيقة الالكتروكرومك نانوية التركيب**) للطالب (**مروان مزهر فرحان**) علمياً من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء ولأجله وقعت.

التوقيع

الاسم : د. خليل ابراهيم حسون

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : الجامعة التكنولوجية / قسم العلوم التطبيقية

التاريخ : ٢٠/ ٧ / ٢٠٢٠م

إقرار المقوم اللغوي

أقر بتقويم رسالة الماجستير المعنونة (**تحضير ودراسة تأثير التطعيم والتشعيع على بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية (Co_3O_4) الرقيقة الإلكتروكرومك نانوية التركيب**) للطالب (**مروان مزهر فرحان**) لغوياً من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء ولأجله وقعت.

التوقيع

الاسم : د. لؤي صيهود فواز

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : جامعة ديالى / كلية التربية للعلوم الانسانية

التاريخ : ٢٦ / ٦ / ٢٠٢٠م

إقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة نشهد بأننا اطلعنا على رسالة الماجستير الموسومة **(تحضير ودراسة تأثير التطعيم والتشعيع على بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية (Co_3O_4) الرقيقة الالكتروكرومك نانوية التركيب)** المقدمة من قبل الطالب **(مروان مزهر فرحان)** وقد ناقشنا الطالب في محتوياتها وكل ما له علاقة بها فوجدناها جديرة بالقبول لنيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء ولأجله وقعنا.

رئيس اللجنة

التوقيع:

الاسم : **د. غصون حميد محمد**

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة بغداد / كلية العلوم

التاريخ : ٢٨ / ٤ / ٢٠٢٠م

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم : **د. مشتاق عبد داود**

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : جامعة الموصل / كلية التربية للعلوم الصرفة

التاريخ : ٥ / ٨ / ٢٠٢٠م

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم : **د. محمد حميد عبدالله**

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : جامعة ديالى / كلية العلوم

التاريخ : ٢٦ / ٧ / ٢٠٢٠م

المشرف

التوقيع:

الاسم : **د. زياد طارق خضير**

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة ديالى / كلية العلوم

التاريخ : ٢٧ / ٧ / ٢٠٢٠م

المشرف

التوقيع:

الاسم : **د. بثينة عبدالمنعم ابراهيم**

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : جامعة ديالى / كلية العلوم

التاريخ : ٢٧ / ٧ / ٢٠٢٠م

مصادقة عمادة كلية العلوم/ جامعة ديالى

التوقيع:

الاسم : **د. تحسين حسين مبارك**

المرتبة العلمية : أستاذ

التاريخ : / / ٢٠٢٠م

شكر وتقدير

الحمد لله حمد الشاكرين، والشكر له شكر الحامدين، والصلاة والسلام على محمد النبي الأمين المبعوث رحمة للعالمين وعلى اله وصحبه اجمعين...

فبعد أن وفقني الله جل وعلا في إتمام هذه الدراسة، لا يسعني إلا ان اتقدم بجزيل الشكر إلى رئاسة جامعة ديالى-عمادة كلية العلوم-رئاسة قسم الفيزياء لأتاحتهم لي الفرصة لإكمال مسيرتي العلمية وتذليل الصعوبات التي واجهتنا في فترة الدراسة. وبهذا المناسبة اتقدم بوافر الشكر والتقدير إلى (أ. **د. زياد طارق خضير**)، و(أ. **م. د. بثينة عبد المنعم ابراهيم**) لاقتراحهما موضوع البحث وإشرافهما على الرسالة ومتابعتهم ودعمهم اللامحدود طيلة فترة البحث، فلولا جهودهما لما خرجت الرسالة بهذه الصورة فأسال الله تعالى أن ينعم عليهم بدوام الصحة والعافية وأن يوفقهم في عملهم خدمة للمسيرة التعليمية.

اتقدم بجزيل الشكر والعرفان إلى جميع اساتذة قسم الفيزياء في كلية العلوم الذين كان لي الشرف بأن تتلمذت على أيديهم لما بذلوه من جهد في تعليمنا ودعمنا وتذليل الصعاب التي واجهتنا طوال فترة الدراسة. كما اسجل كلمة شكر وتقدير لكل من سهل لي عملية أجراء الفحوصات واخص بالذكر منهم (أ. **د. رعد الحداد**)، و(أ. **د. عبد الكريم السامرائي**)/ جامعة بغداد - كلية العلوم. والاساتذة العاملين في المختبر الخدمي- ابن الهيثم. كما اتقدم بالشكر والامتنان الى طالبة الدكتوراه (**وديان كاظم**)/ كلية التربية ابن الهيثم وجميع زملائي طلبة الدراسات العليا في كلية العلوم جامعة ديالى واخص بالذكر منهم (**محمد علي، وميادة كريم، وصابرين عبد الكريم**) لما قدموه لي من دعم ومشورة فلهم مني كل التقدير والاحترام. وختاماً أقدم خالص شكري وتقديري لكل من دعا لي بدعاء ومد يد العون والمساعدة من الأهل والزملاء والأصدقاء فجزاهم الله عني خير الجزاء.

مروان

الإهداء

اذا كان الاهداء يُعبر ولو بجزء من الوفاء فالإهداء يكون

الى معلم البشرية ومنبع العلم والمعرفة نبينا محمد (ﷺ)

الى من فدو الوطن بأرواحهم الطاهرة... شهداء العراق

الى مثل الأبوة الأعلى قدوتي وعزي وافتخاري... والدي العزيز

الى من لا اقدر على وصفها رمز الحنان ومأوى الأمان... امي الحنونة

الى الحب كل الحب، سندي ورفعتي... إخوتي وأخواتي

الى جميلتي واميرتي ، الروح التي سكنت قلبي... زوجتي

الى فرحة عمري ، نبض قلبي ، وبسمتي... اولادي (جمانة، أحمد وأمجد)

الى من مهدوا طريق العلم امامي... أساتذتي الاعزاء

الى كافة الاهل والاصدقاء والزملاء ومن دعا لي بدعاء...

اهدي هذا الجهد المتواضع.

مروان

المشاركة في المؤتمرات العلمية والبحوث المنشورة

- شارك الباحث في المؤتمر العلمي الدولي الاول لنقابة الاكاديميين العراقيين- فرع كربلاء المنعقد للمدة من (٢٦-٢٧ شباط / ٢٠٢٠) بالبحث الموسوم:

Study of the Structural and Optical Properties of Ni doped Co_3O_4 Thin Films Using Chemical Spray Pyrolysis Technique.

ونشر البحث ضمن مستوعب سكوبس من خلال دار النشر البريطانية:

"IOP Conference Series: Materials Science and Engineering"

- تم الحصول على قبول نشر للبحث الموسوم:

Study of some physical properties and the effect of gamma irradiation on optical properties of electrochromic Co_3O_4 thin film.

من قبل مجلة ***"Materials Scince Forum"*** الماليزية وهي ضمن مستوعب سكوبس.

الخلاصة

رسبت أغشية رقيقة من أوكسيد الكوبالت غير المطعم والمطعم بالنيكل (Co_3O_4:Ni) بنسب حجمية (0, 3, 6, 9)% باستخدام تقنية التحلل الكيميائي الحراري بدرجة حرارة القاعدة (400℃) وبسمك (200 nm). اذ تمت دراسة أثر التطعيم بالنيكل على الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية للأغشية المرسبة على قواعد من زجاجية. ولقد تمت دراسة الخصائص التركيبية والسلوك الالكتروكرومك وتأثير التشعيع بأشعة كاما على الخصائص البصرية لأغشية (Co_3O_4) الالكتروكرومك المرسبة علي قواعد من زجاج (FTO).

أظهرت فحوصات(XRD) أن جميع الأغشية المحضرة ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع المكعب وبالاتجاه السائد (111). وبينت صور فحوصات مجهر القوة الذرية (AFM) نعومة وتجانس الاغشية المحضرة. كما بينت نتائج القياسات البصرية انخفاض مقدار فجوة الطاقة من (2.53eV) للأغشية غير المطعمة إلى (2.32eV) للغشاء المطعم بالنيكل بنسبة (9%).

أظهرت نتائج القياسات الكهربائية أن معامل هول لأغشية (Co_3O_4) غير المطعمة من النوع الموجب (p-type)، وبزيادة نسبة التطعيم يتحول إلى النوع السالب (n-type). وأظهرت نتائج القياسات البصرية انخفاض مقدار فجوة الطاقة البصرية لغشاء (Co_3O_4) الالكتروكرومك من (3.68eV) قبل التشعيع إلى (3.55eV) بعد التشعيع. كما تم تحليل الأداء الالكتروكرومك لأغشية (Co_3O_4) الرقيقة من خلال فحص الفولتية الدورية وتتبع قياسات الامبيرية اللونية. إذ أظهرت النتائج تغير لون الغشاء الالكتروكرومك من اللون الرمادي الداكن (حالة التلوين) الى اللون الاصفر الباهت (حالة التبييض) وبالعكس بزمن (40 s) لحالة التلوين و(55s) لحالة التبييض.

المحتويات

الفقرة	العنـــوان	الصفحة
الفصل الأول	**مقدمـــة عـامـــة** **General Introduction**	**1-16**
(1-1)	المقدمة Introduction	1
(2-1)	طرائق تحضير الأغشية الرقيقة Thin Films Preparation Methods	3
(3-1)	آلية تكون الأغشية الرقيقة Mechanisms of Thin Films Formation	5
(4-1)	خصائص مادة الأغشية Properties of Films Material	6
(1-4-1)	أوكسيد الكوبالت Cobalt Oxide	6
(2-4-1)	اوكسيد النيكل Nickel Oxide	8
(5-1)	الدراسات السابقة Literature Review	10
(6-1)	الهدف من الدراسة Aim of the Study	16
الفصل الثاني	**الجزء النـظري** **Theoretical Part**	**17-41**
(1-2)	المقدمة Introduction	17
(2-2)	ظاهرة الالكتروكروميسم Electrochromsim Phenomenon	17
(3-2)	المواد الالكتروكروميك Electrochromic Materials	17
(1-3-2)	أكاسيد العناصر الانتقالية Transition metal oxides	17
(2-3-2)	البوليمرات الموصلة Conducting Polymers	18
(3-3-2)	الفايلوجين Viologens	18
(4-2)	أشبـاه الموصـلات Semiconductors	19
(1-4-2)	أشباه الموصلات البلورية Crystalline Semiconductors	19
(2-4-2)	أشباه الموصلات العشوائية Amorphous Semiconductors	20
(5-2)	أنواع أشباه الموصلات Semiconductors Types	21
(1-5-2)	أشباه الموصلات الذاتية Intrinsic Semiconductors	21
(2-5-2)	أشباه الموصلات غير الذاتية Extrinsic Semiconductors	21
(6-2)	العيوب البلورية Crystal Defects	22
(7-2)	الخصائص التركيبية Structural Properties	23
(1-7-2)	حيود الأشعة السينية X-Ray diffraction	23
(2-7-2)	قانون براك Bragg's Law	24
(3-7-2)	المعلمات التركيبية Structural parameters	25

(4-7-4)	مجهر القوة الذّرية Atomic Force Microscope (AFM)	27
(8-2)	الخصائص البصرية Optical Properties	28
(1-8-2)	حافة الامتصاص الأساسية Fundamental Absorption Edge	28
(2-8-2)	النفاذية Transmittance	30
(3-8-2)	الامتصاصية Absorbance	30
(4-8-2)	الانعكاسية Reflectance	30
(5-8-2)	معامل الامتصاص Absorption Coefficient	31
(9-2)	الثوابت البصرية The Optical Constants	31
(10-2)	الانتقالات الإلكترونية Electronic Transitions	33
(1-10-2)	الانتقالات الالكترونية المباشرة Direct Electronic Transition	33
(2-10-2)	الانتقالات الالكترونية غير المباشرة Indirect Electronic Transitions	34
(11-2)	الخصائص الكهربائيـة Electrical Properties	36
(1-11-2)	تأثير هول Hall Effect	36
(2-11-2)	الخصائص الالكتروكرومك Electrochromic Properties	38
(12-2)	اشعة كاما Gamma-ray	39
(13-2)	تفاعلات اشعة كاما مع المادة Interaction of(γ-Ray) with Matter	39
(1-13-2)	التأثير الكهروضوئي Photoelectric Effect	39
(2-13-2)	تأثير كومبتن Compton Effect	40
(3-13-2)	انتاج الزوج Pair Production	41
الفصل الثالث	**الجزء العمـلي Experimental Part**	**42-54**
(1-3)	المقدمة Introduction	42
(2-3)	تصميم منظومة التحلل الكيميائي الحراري Design of Chemical Spray Pyrolysis System	42
(3-3)	تحضير الأغشية الرقيقة Preparation of Thin Films	44
(1-3-3)	تنظيف القواعد الزجاجية Cleaning Substrates Deposition	44
(2-3-3)	تحضير المحاليل Preparation of The Solutions	46
(4-3)	العوامل المؤثرة في تحضير الأغشية الرقيقة Factors Affecting on the Preparation of Thin Films	48
(5-3)	ترسيب الأغشية الرقيقة Thin Films Deposition	49

50	Thin Films Thickness Measurement قياس سُمك الأغشية الرقيقة	(6-3)
51	Structural Measurements القياسات التركيبية	(7-3)
51	X-Ray Diffraction Measurements قياسات حيود الأشعة السينية	(1-7-3)
52	Atomic Force Microscope (AFM) مجهر القوة الذرية	(2 -7-3)
52	Optical Measurements القياسات البصرية	(8-3)
53	Electrical Measurements القياسات الكهربائية	(9-3)
54	Radiation irradiation Gamma التشعيع بأشعة كاما	(10-3)
55-82	**Results and Discussion النتائج والمناقشـــــة**	**الفصل الرابع**
55	Introduction المقدمة	(1-4)
55	الفحوصات التركيبية (حيود الأشعة السينية) Structural Measurements (X-Ray Diffraction)	(2-4)
57	Structural parameters المعلمات التركيبية	(3-4)
59	فحوصات مجهر القوة الذرية (AFM) Atomic Force Microscopy Measurements (AFM)	(4-4)
61	Optical Measurements القياسات البصرية	(5-4)
61	Absorbance (A) الامتصاصيه (A)	(1-5-4)
62	Transmittance (T) النفاذية (T)	(2-5-4)
62	Absorption Coefficient (α) معامل الامتصاص(α)	(3-5-4)
63	Energy gap (E_g) فجوة الطاقة (E_g)	(4-5-4)
65	Optical Constant الثوابت البصرية	(6-4)
65	Extinction Coefficient (k_o) معامل الخمود (k_o)	(1-6-4)
66	Refractive Index (n_o) معامل الانكسار (n_o)	(2-6-4)
67	Dielectric Constant (ε) ثـابـت العـزل (ε)	(3-6-4)
68	Optical Conductivity (σ_{op}) التوصيلية البصرية (σ_{op})	(4-6-4)
69	Electrical Measurements القياسات الكهربائية	(7-4)
69	Hall effect تـأثـيرهـول	(1-7-4)
71	القياسات التركيبية (حيود الأشعة السينية) للغشاء الالكتروكرومك Structural Measurements(X-Ray) of Electrochromic film	(8-4)
72	الخصائص البصرية للغشاء الالكتروكرومك. Optical Properties of Electrochromic film.	(9-4)

(1-9-4)	النفاذية (T) Transmittance(T)	72
(2-9-4)	الامتصاصية (A) Absorbance(A)	73
(3-9-4)	معامل الامتصاص (α) Absorption coefficient (α)	73
(4-9-4)	معامل الانكسار (n_o) Refractive Index (n_o)	74
(5-9-4)	معامل الخمود (k_o) Extinction Coefficient (k_o)	75
(6-9-4)	فجوة الطاقة (E_g) Energy gap (E_g)	75
(10-4)	القياسات الكهربائية للغشاء الالكتروكرومك. Electrical Measurements of Electrochromic film.	76
(1-10-4)	الفولتية الدورية (CV) Cyclic voltammetry (CV)	76
(2-10-4)	تتبع القياسات الامبيرية اللونية Chronoamperometry traces (CA)	78
(11-4)	الاستنتاجات Conclusions	79
(12-4)	المشاريع المستقبلية Future Works	80
المصـــــــادر	**References**	81

قائمة الاشكال

الرقم	الشكـــل	الصفحة
(1-1)	مخطط توضيحي لبعض تقنيات تحضير الاغشية الرقيقة.	3
(2-1)	مخطط لتقنية التحلل الكيميائي الحراري.	4
(3-1)	المراحل الاساسية لتشكيل الأغشية الرقيقة.	6
(4-1)	التركيب البلوري للكوبالت وأوكسيد الكوبالت (Co_3O_4).	7
(5-1)	التركيب البلوري لأوكسيد النيكل.	9
(1-2)	ألية عمل الزجاج الذكي الالكتروكرومك.	19
(2-2)	التركيب البلوري للمواد.	20
(3-2)	حزم الطاقة في المواد شبه الموصلة النقية (الذاتية).	21
(4-2)	الشوائب السطحية : (a) شوائب سطحية مانحة. (b) شوائب سطحية قابلة.	22
(5-2)	بعض أنواع العيوب البلورية.	23
(6-2)	حيود الأشعة السينية للمواد:(a)العشوائية. (b)المتبلورة.(c) المتعددة التبلور.	24
(7-2)	المستويات البلورية (حيود براك).	25

(8-2)	عملية المسح بمجهر (AFM) والقوّة المتبادلة بين رأس المجس وسطح العينة.	27
(9-2)	مناطق حافة الامتصاص:(A)منطقة الامتصاص العالي, (B) منطقة الامتصاص الأسي, (C) منطقة الامتصاص الواطئ.	30
(10-2)	انواع الانتقالات الإلكترونية:(a) مباشر مسموح, (b) مباشر ممنوع, (c) غير المباشر المسموح, (d) غير المباشر الممنوع.	35
(11-2)	تأثير هول في أشباه الموصلات.	37
(12-2)	الخلية الكهروكيميائية.	38
(13-2)	الظاهرة الكهروضوئية.	40
(14-2)	استطارة كومبتن.	41
(15-2)	ظاهرة انتاج الزوج.	41
(1-3)	منظومة التحلل الكيميائي الحراري.	42
(2-3)	جهاز الترذيذ.	43
(3-3)	حمام الموجات فوق الصوتية (Ultrasonic Path).	45
(4-3)	كلوريد الكوبالت.	46
(5-3)	كلوريد النيكل.	47
(6-3)	جهاز حيود الأشعة السينية.	51
(7-3)	مجهر القوة الذرية.	52
(8-3)	مطياف (UV-Visible 1800).	52
(9-3)	تأثير هول: (a) قاعدة النماذج, (b) مواقع ترسيب الأقطاب.	53
(10-3)	جهاز فحص الفولتية الدورية والخلية الكهروكيميائية.	54
(1-4)	منحنيات حيود الأشعة السينية لأغشية أوكسيد الكوبالت غير المطعمة والمطعمة بالنيكل	56
(2-4)	نتائج مجهر القوة الذرية لأغشية أوكسيد الكوبالت غير المطعمة والمطعمة بالنيكل.	60
(3-4)	طيف الامتصاصية (A) كدالة للطول الموجي لأغشية أوكسيد الكوبالت غير المطعمة والمطعمة بالنيكل.	61
(4-4)	طيف النفاذية (T) كدالة للطول الموجي لأغشية أوكسيد الكوبالت غير المطعمة والمطعمة بالنيكل.	62
(5-4)	معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أوكسيد الكوبالت غير المطعمة والمطعمة بالنيكل.	63
(6-4)	فجوة الطاقة (E_g) للانتقال الإلكتروني المباشر المسموح كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أوكسيد الكوبالت غير المطعمة والمطعمة بالنيكل .	64
(7-4)	معامل الخمود (k_o) كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أوكسيد الكوبالت غير المطعمة والمطعمة بالنيكل .	65

(8-4)	معامل الانكسار (n_o) كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أوكسيد الكوبالت غير المطعمة والمطعمة بالنيكل .	66
(9-4)	ثابت العزل الحقيقي (ε_1) كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أوكسيد الكوبالت غير المطعمة والمطعمة بالنيكل .	67
(10-4)	ثابت العزل الخيالي (ε_2) كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أوكسيد الكوبالت غير المطعمة والمطعمة بالنيكل .	68
(11-4)	التوصيلية البصرية (σ) كدالة لطاقة الفوتون لأغشية أوكسيد الكوبالت غير المطعمة والمطعمة بالنيكل .	69
(12-4)	حيود الاشعة السينية لغشاء (Co_3O_4) المرسب على قواعد من الزجاج الموصل.	71
(13-4)	النفاذية بدلالة الطول الموجي لغشاء (Co_3O_4) قبل وبعد التشعيع.	72
(14-4)	الامتصاصية بدلالة الطول الموجي لغشاء (Co_3O_4) قبل وبعد التشعيع	73
(15-4)	معامل الامتصاص بدلالة طاقة الفوتون لغشاء (Co_3O_4) قبل وبعد التشعيع.	74
(16-4)	معامل الانكسار بدلالة طاقة الفوتون لغشاء (Co_3O_4) قبل وبعد التشعيع.	74
(17-4)	معامل الخمود بدلالة طاقة الفوتون لغشاء (Co_3O_4) قبل وبعد التشعيع.	75
(18-4)	فجوة الطاقة لغشاء (Co_3O_4): (a) قبل التشعيع. (b) بعد التشعيع.	76
(19-4)	الفولتية الدورية لغشاء أوكسيد الكوبالت (Co_3O_4) الالكتروكروميك لستة دورات.	77
(20-4)	القياسات الامبيرية اللونية (CA) لغشاء (Co_3O_4) الالكتروكروميك.	78
(21-4)	التغير اللوني لغشاء (Co_3O_4) الالكتروكرومك في محلول NaOH	78

قائمة الجداول

الرقم	عنوان الجدول	الصفحة
(1-1)	بعض خصائص أوكسيد الكوبالت	8
(2-1)	بعض خصائص أوكسيد النيكل (NiO)	8
(1-3)	النسب الحجمية لكلوريد النيكل المضاف الى كلوريد الكوبالت.	48
(1-4)	النتائج التي تم الحصول عليها من حيود الأشعة السينية لأغشية أوكسيد الكوبالت غير المطعمة والمطعمة بالنيكل.	57
(2-4)	المعلمات التركيبية التي تم الحصول عليها من فحص (XRD).	59
(3-4)	نتائج قياسات مجهر القوة الذرية (AFM) لأغشية أوكسيد الكوبالت غير المطعمة والمطعمة بالنيكل.	59
(4-4)	نتائج فحص تأثير هول.	70
(5-4)	المعلمات التركيبية لغشاء (Co_3O_4) الالكتروكروميك التي تم الحصول عليها من فحص (XRD).	71

قائمة المختصرات

الاختصار	المعنى
CSP	Chemical Spray Pyrolysis
XRD	X-Ray Diffraction
ICDD	International Committee for Diffraction Data
FWHM	Full Width at Half Maximum
AFM	Atomic Force Microscope
RMS	Root Mean Square
SR	Surface Roughness
UV	Ultra Violet
CV	Cyclic Voltammetry
CA	Chrono Amperometry

قائمة الرموز

الرمز	المعنى
α	معامل الامتصاص
μ_H	تحركية هول
R_H	معامل هول
n_H	تركيز هول لحاملات الشحنة
E_{ph}	طاقة الفونون
E_g	فجوة الطاقة البصرية
k_B	ثابت بولتزمان
h	ثابت بلانك
M	التركيز المولاري
M_{wt}	الوزن الجزيئي
d_{hkl}	المسافة البينية بين المستويات البلورية
λ	الطول الموجي
θ	زاوية سقوط الأشعة السينية

σ	التوصيلية الكهربائية
w	التردد الزاوي
ε_o	سماحية الفراغ
σ_{ph}	التوصيلية البصرية
I_x	الشدة النافذة
I_O	الشدة الساقطة
a_0	ثابت الشبيكة
V_H	فولتية هول
B_z	شدة المجال المغناطيسي
A''	مساحة الغشاء
ρ	كثافة مادة الغشاء
μ_n	تحركية الإلكترونات
μ_p	تحركية الفجوات
τ	متوسط زمن المسار الحر
T	النفاذية
R	الانعكاسية
A	الامتصاصية
N	معامل الانكسار المعقد
n_o	الجزء الحقيقي من معامل الانكسار
k_o	معامل الخمود
ε	ثابت العزل الكهربائي
ε_1	الجزء الحقيقي لثابت العزل
ε_2	الجزء الخيالي لثابت العزل
n	عدد صحيح يمثل مرتبة الحيود
hkl	معاملات ميلر
D_{av}	معدل حجم البلوري
FWHM	عرض المنحني عند منتصف الشدة
K	عامل الشكل

T_c	عامل التشكيل
N	عدد القمم الظاهرة في حيود الاشعة السينية
δ	كثافة الأنخلاعات
N_o	عدد البلوريات لوحدة المساحة
I_t	شدة الضوء النافذ
I_o	شدة الضوء الساقط
I_A	شدة الشعاع الممتص
t	سمك الغشاء
r	معامل اسي يحدد طبيعة الانتقال الالكتروني
E_u	طاقة اورباخ وعرض الذيول
E_i	طاقة الالكترون الابتدائية في حزمة التكافؤ
E_f	طاقة الالكترون النهائية في حزمة التوصيل
E_e	الطاقة الحركية للإلكترون
K_i	متجه الموجة الابتدائي للإلكترون في حزمة التكافؤ
K_f	متجه الموجة النهائي للإلكترون في حزمة التوصيل
C	سرعة الضوء في الفراغ
$h\upsilon$	طاقة الفوتون الساقط

الفصل الأول

مقدمة عامة

(1-1) المقدمة Introduction

تمثل دراسة أشباه الموصلات احد اهم العوامل التي ادت إلى التقدم والتطور التقني في العالم والذي نعيشه كواقع ملموس في مختلف المجالات ، فمبدأ عمل معظم الأجهزة الكهربائية والالكترونية والخلايا الشمسية وغيرها من التقنيات تستند أساساً على المواد شبه الموصلة. لقد ساهمت تقنيات الاغشية الرقيقة (Thin films Techniques) والتي تمثل أحد فروع فيزياء الحالة الصلبة (Solid State Physics) في تطور الدراسات المختصة بالمواد شبه الموصلة، إذ تم تحديد العديد من خواصها الكيميائية والفيزيائية بهدف استخدامها في مختلف التطبيقات، وقد شهدت تقنيات الاغشية الرقيقة تقدما ملحوظاً على ايدي عدد من العلماء والباحثين فقد تمكن العالمان (Bunsen and Grove) عام 1852م من تحضير الأغشية الرقيقة من المعادن بواسطة التفاعل الكيميائي ، وفي عام 1857م تمكن العالم فارداي (Faraday) من الحصول على الأغشية الرقيقة من المعادن بطريقة التبخير الحراري ، وفي عام 1876م تمكن العالم (Adams) من تحضير الأغشية الرقيقة من السلينيوم الملاصقة للبلاتين ، إضافة لما سبق فقد أسهمت أبحاث العالم (Drude) النظرية وقياسات كل من (Jamin, Quink and Fizean) في تطوير دراسة تقنيات الأغشية الرقيقة [1]. إن مصطلح الاغشية الرقيقة يستخدم لوصف طبقة واحدة (Layer) أو عدة طبقات من ذرات المادة التي لا يتجاوز سمكها اكثر من مايكرومتر واحد [3,2] ، ولأن طبقة الغشاء تكون رقيقة جداً وقابلة للتشقق لذا فهي ترُسب على سطوح صلبة تعرف بقواعد الاساس (Substrates) التي تصنع من مواد مختلفة مثل الزجاج بمختلف انواعه والسليكون، وبعض المعادن والاملاح ويعتمد ذلك على طبيعة الدراسة ومجال استعمال الاغشية المحضرة [4].

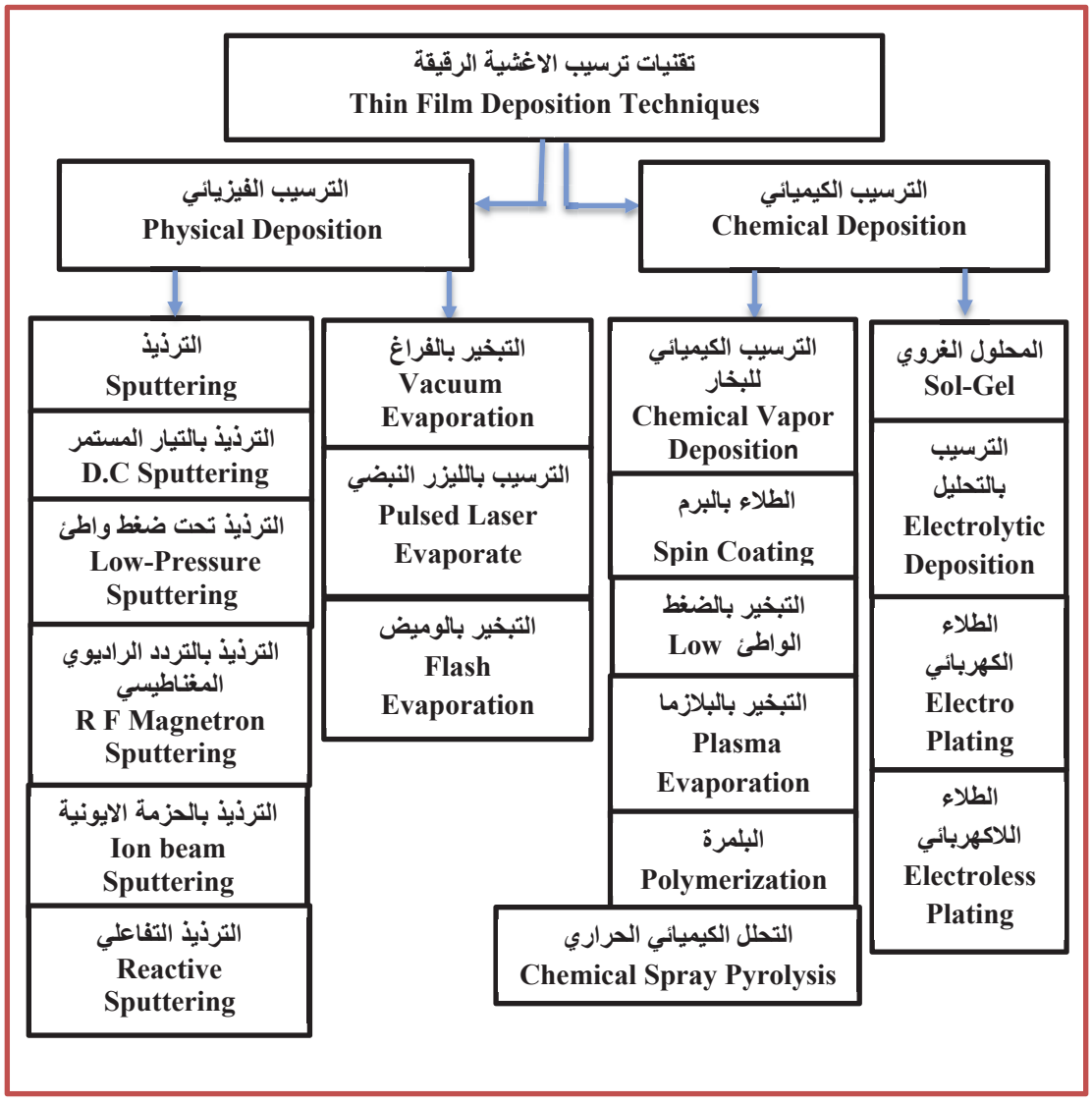
تستخدم الأغشية الرقيقة في العديد من تطبيقات الاجهزة الالكترونيةُ لأنها تظهر صفات مماثلة وبكفاءة اكبر من الاجزاء التقليدية للدوائر الالكترونية كما في الترانزستورات (Transistors) والمتسعات (Capacitors) والحاسبات الرقمية (Digital Computers) ، كذلك تستعمل الأغشية الرقيقة في طلاء المرايا والعدسات ومرشحات بعض الاطوال الموجية ذات المواصفات الخاصة وذلك للإفادة منها في تصنيع الخلايا الشمسية (Solar cells) والخلايا الضوئية (Photocells) والكواشف (Detectors)، كذلك تستخدم في عملية التداخل المستعملة في أجهزة التصوير الفوتوغرافي والاستنساخ [6,5]. ويحظى مجال استكشاف وتطوير الطاقة النظيفة والطاقة المتجددة (كالطاقة الشمسية وطاقة الرياح وغيرها) منذ الربع الاخير من القرن الماضي بعناية كبيرة لأنها تمتاز بانخفاض تكلفتها وتوفر مصادرها وقلة اضرارها البيئية والصحية فدعمت العديد من دول العالم العلماء والباحثين المختصين في هذه المجالات من اجل استكشاف وتطوير مصادر للطاقة تكون بديلة عن مصادر الطاقة التقليدية كالفحم والنفط والغاز وغيرها، وقد شهد العالم تطوراً

ملحوظاً في هذا الجانب منذ ثمانينيات القرن الماضي إذ تعددت المواد والتقنيات المستعملة للحصول على هذه الطاقات. كذلك تمكن العلماء من تصنيع وتطوير اغشية رقيقة من اكاسيد بعض المواد الالكتروكرومك (EC) (Electrochromic Materials) ذات اداء فعال في العديد من التطبيقات. إذ استخدمت هذه المواد والتي تحصل فيها ظاهرة الالكتروكرومسم او التغير اللوني (Electrochromism) ، والتي تتمثل في تغيير او اختفاء لون الغشاء الرقيق نتيجة مرور تيار كهربائي ضعيف والذي ينتج عنه تفاعلات الأكسدة والاختزال الكيميائية ، والتي تتسبب في تغيير كمية الضوء النافذ من خلالها مما يؤدي الى تغيير لون غشاء هذه المواد من الشفاف الى المعتم ، او من لون إلى أخر وبالعكس حسب طبيعة الغشاء [7]. وتصنف المواد الالكتروكرومك (EC) إلى مواد عضوية وأخرى غير عضوية، إذ أن تحضير المواد غير العضوية يكون اسهل واكثر استقراراً من المواد العضوية.

إن أكاسيد المعادن الانتقالية هي أنسب فئة من المواد لتطبيقات الأجهزة الالكتروكرومك (EC) مثل النوافذ الذكية والاجهزة الرقمية وأجهزة العرض ومرايا الرؤية في المركبات وغيرها من التطبيقات[8]. ويعُد أوكسيد التنجستن (WO_3) من المواد الأكثر شيوعا لدراسة التطبيقات الالكتروكرومك لأنه يمتاز بكفاءة تلوين عالية، وطبيعة غير سامة، وسهولة التحضير بواسطة معظم تقنيات الترسيب [9]. كذلك تمت دراسة أكاسيد معادن أخرى مثل (V_2O_5)[10]، (Nb_2O_5)[11] و(NiO)[12] على نطاق واسع للتطبيقات المذكورة. ففي هذه الدراسة تم العمل على ترسيب ودراسة الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية اوكسيد الكوبالت المطعم بالنيكل بالإضافة الى ترسيب ودراسة الخواص الالكتروكرومك لأغشية أوكسيد الكوبالت والذي يُعد واحد من اكثر المواد إثارة للاهتمام ضمن مجموعة اكاسيد العناصر الانتقالية. أوكسيد الكوبالت هو واحد من مواد أكسيد المعادن الانتقالية الواعدة التي لها العديد من التطبيقات الصناعية ، إذ يوجد أوكسيد الكوبالت عادةً في ثلاث حالات تكافؤ هي (CoO)، (Co_2O_3)، (Co_3O_4) ومن بين هذه الحالات الثلاث يُعد اوكسيد الكوبالت ثلاثي التكافؤ (Co_3O_4) مركب مستقر للغاية وأكثر فائدة لتطبيقات الجهد كالاستشعار عن الغاز (gas sensing) والمكثفات الفائقة (super capacitors) وكمواد أنودية في البطاريات (anodic material in batteries) وكمحفز ضوئي (photocatalyst)، ويدخل في تصنيع الخلايا الشمسية، كما يستعمل في تطبيقات الأجهزة الالكتروكرومك وفي طلاء الزجاج والنظارات الخ. [13].

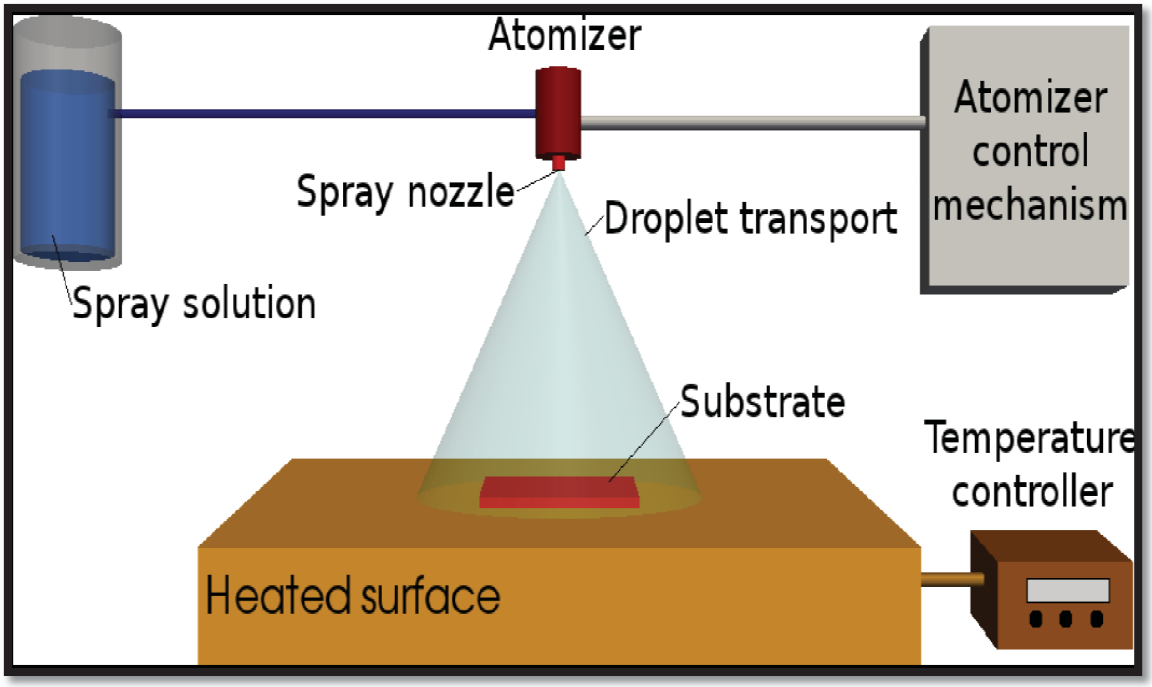
(2-1) طرائق تحضير الأغشية الرقيقة Thin Films Preparation Methods

أدى استعمال الأغشية الرقيقة في مختلف التطبيقات التقنية إلى توجه الباحثين إلى استحداث طرق مختلفة لتحضيرها ، مما ادى إلى تطور وتوسع كبير في طرائق تحضير الأغشية امتازت بالدقة العالية في تحديد سُمك الغشاء الرقيق و تجانسه ، إذ اصبحت كل طريقة من هذه الطرق تمتاز عن غيرها بمميزات وخصوصيات لتؤدي الغرض الذي استعملت من أجله , إذ تؤثر عدة عوامل منها نوع المادة المستعملة في تحضير الأغشية ومجال استخدامها، إضافةً إلى كلفة التحضير، إذ إن بعض هذه الطرائق مناسبة لتحضير أغشية من مواد معينة وغير مناسبة لتحضيرها من مواد أخرى، ومنها سهل الاستعمال ومنها ما تكون معقدة الاستعمال [14]. والشكل (1-1) يمثل مخطط توضيحي لبعض التقنيات المستعملة في تحضير الاغشية الرقيقة [15]



الشكل (1-1) : مخطط توضيحي لبعض تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة

ففي هذه الدراسة تم العمل بتقنية التحلل الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis)، إذ يتم تحضير الأغشية الرقيقة من خلال رش محلول ملح المادة الكيميائية المراد تحضير الغشاء الرقيق منها على قواعد ساخنة بدرجة حرارة أقل من درجة حرارة تطايرها ، إذ يتكون الغشاء الرقيق بالتفاعل الكيميائي بين محلول المادة و الحرارة ، ويتم التحكم بسمك وتجانس الغشاء من خلال التحكم بمدة الترسيب وعدد مرات الترذيذ ، إذ تمتاز الأغشية المحضرة بهذه التقنية بالتصاقها القوي مع قاعدة الترسيب ، وبالرغم من إن الأغشية الرقيقة المحضرة بهذه التقنية قد لا تكون بنفس مواصفات الأغشية المحضرة باستخدام تقنية التبخير الحراري وغيرها من التقنيات ، إلا انها ملائمة لكثير من التطبيقات فيمكن استخدامها في تصنيع الكواشف والخلايا الضوئية وخلايا الطاقة الشمسية، والشكل (1-2) مخطط توضيحي للأجهزة والادوات المستعملة في هذه التقنية.



الشكل (1-2) : مخطط لتقنية التحلل الكيميائي الحراري[16].

لهذه التقنية مميزات وعيوب ، فهي تمتاز عن غيرها من تقنيات التحضير بما يأتي [18,17]:

1. بساطة الأجهزة والأدوات وقلة تكاليفها مقارنة مع الاجهزة المستخدمة في باقي الطرائق .
2. يمكن تحضير أغشية ذات تجانس مقبول وبمختلف المساحات .
3. تستعمل هذه التقنية في تطبيقات تحتاج الى درجة عالية من النقاوة ، وليس بالضرورة ان تكون على درجة عالية من تجانس الغشاء كما في المجمعات الشمسية .
4. يمكن تحضير الأغشية الرقيقة في هذه التقنية من خلال تطعيم او خلط مادتين أو أكثر للحصول على أغشية رقيقة ذات مواصفات جيدة ، فقد يصعب الحصول غشاء ناتج من تطعيم او مزج مادتين او اكثر باستعمال التقنيات الاخرى .

ومن عيوب هذه التقنية هي :

1- انها تحتاج إلى جهد كبير و وقت طويل للحصول على أغشية ذات سمُك وتجانس .

2- تستعمل في تحضيرها فقط المحاليل الكيميائية ، إذ تتم عملية الترسيب من خلال إذابة وترسيب أملاح المواد الكيميائية إذ لا يمكن ترسيب الغشاء من مسحوق المادة بشكل مباشر .

(3-1) آلية تكون الأغشية الرقيقة Mechanism of Thin Films Formation

تمتاز الأغشية الرقيقة ببنية تركيبية على درجة عالية من التعقيد بالمقارنة مع المواد الكبيرة احادية التبلور كانت أو متعددة التبلور ، لأن لها حجوم حُبيبية صغيرة جداً وبذلك فإنها تمتلك مناطق من عدم الانتظام وكثافة وعيوب بلورية اكبر من بقية المواد ، ففي تقنية التحلل الكيميائي الحراري توجد عدة عوامل تؤثر في انتظام الغشاء وبداية نمو الأغشية وتحديد طبيعة البنية التركيبية للأغشية المحضرة ، ومن هذه العوامل حجم قطرة المحلول وكثافة توزيع القطرات الساقطة على وحدة مساحة قواعد الترسيب وقطر فتحة انبوبة الترذيذ في جهاز الترذيذ. إذ إن لهذه العوامل تأثير مباشر في تجانس الغشاء المرسب وبنيته التركيبية والتي لها تأثير على الخصائص الكهربائية والبصرية والتركيبية للغشاء [19] .

يمكن تلخيص الخطوات الأساسية في عملية تحضير الاغشية كما يأتي :

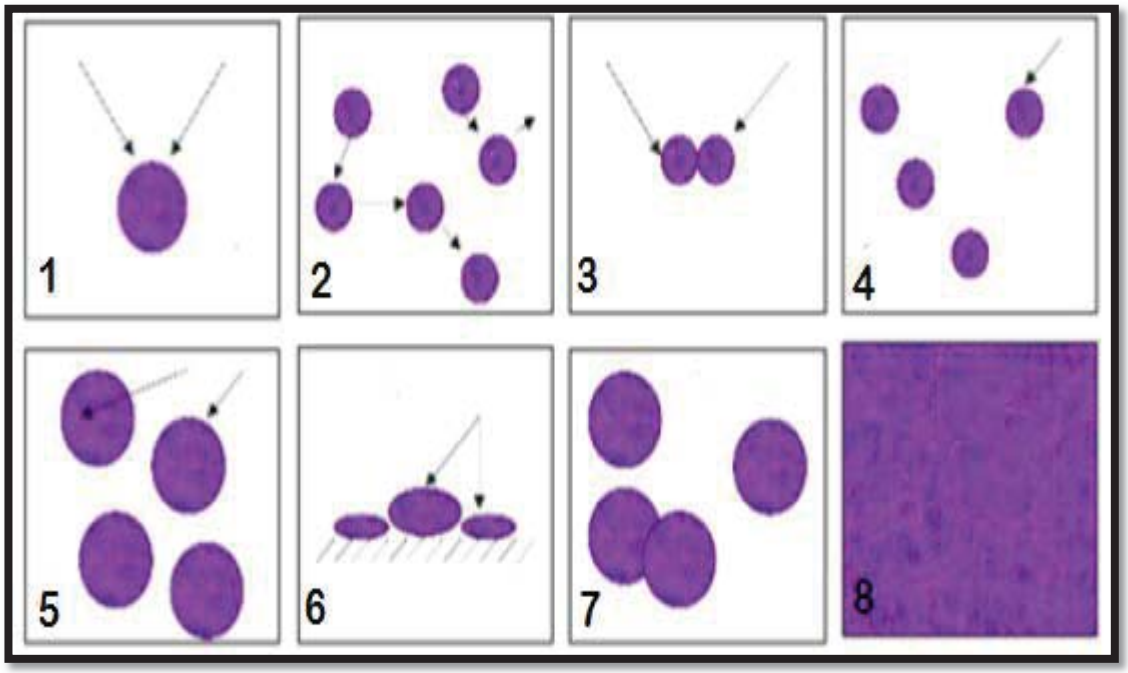
1- إنتاج الجزيئات أو الايونات أو الذرات لمحلول مادة الغشاء .

2- انتقال الجزيئات أو الايونات أو الذرات الى قواعد الترسيب خلال الوسط الناقل (مثل الهواء).

3- ترسيبها على القواعد الساخنة مثل الزجاج .

تمر عملية نمو الأغشية بعدة مراحل ، تبدأ بمرحلة التنوية (Nucleation) إذ تتكون النويات التي تمثل الاساس الذي تبنى عليه الأغشية والتي تتكون بعد انتقال الجزيئات او الايونات من جهاز الترذيذ الى القواعد إذ تمتاز النويات الملتصقة بالقواعد بحجمها الصغير. بعد عملية التنويه تبدأ النويات بالنمو بثلاثة أبعاد ويكون النمو أفقياً أي بمحاذاة قواعد الترسيب أكثر من نموها عمودياً وسبب ذلك يعود إلى الانتشار السطحي لذرات المادة وهي صفة مميزة لنمو الاغشية الرقيقة [20,19]. بعد نمو النويات تتصل مع بعضها البعض فتكون ما يسمى بالجزر (Island)، التي تتأثر بعدة عوامل مثل درجة حرارة القاعدة والمعدل الزمني للترسيب وتوفر مواقع للتنويه على سطح القاعدة ، ثم تبدأ مرحلة نشوء الحدود الحبيبة الثابتة الناتجة من التحام الجزر مع بعضها البعض لتكوين بلورة أحادية التبلور عندما تكون الاتجاهات البلورية لهذه الجزر باتجاه واحد ، وتستمر عملية التحام الجزر مع بعضها فتبدأ بتغيير شكلها فتستطيل وتمتد مرتبطة بعضها ببعض فتتكون مناطق ضيقة بالقرب من منطقة التصاق الجزر مع بعضها البعض وتمتاز المناطق الضيقة بانها

غير منتظمة وطويلة تسمى القنوات(Channels) ، وباستمرار عملية الترسيب سوف تنُتج نوى وجزر جديدة داخل هذه القنوات فتندمج بسرعة عند ملامستها لجدران القنوات فتكون ما يشبه الجسور (Bridges) مخلفةً تجاويف داخل الغشاء ، وتستمر العملية إلى أن تتلاشى القنوات فيتكون الغشاء المستمر (Continuous Film)، وباستمرار انشاء الجزر الثانوية التي بدورها تلامس حافات الفجوات الناتجة عن اندماج الجزر فتندمج مع الغشاء الرئيسي [21]. والشكل (1-3) يوضح المراحل الاساسية الثمانية لتشكيل الأغشية الرقيقة .



الشكل (1-3) : المراحل الاساسية لتشكيل الأغشية الرقيقة [22].

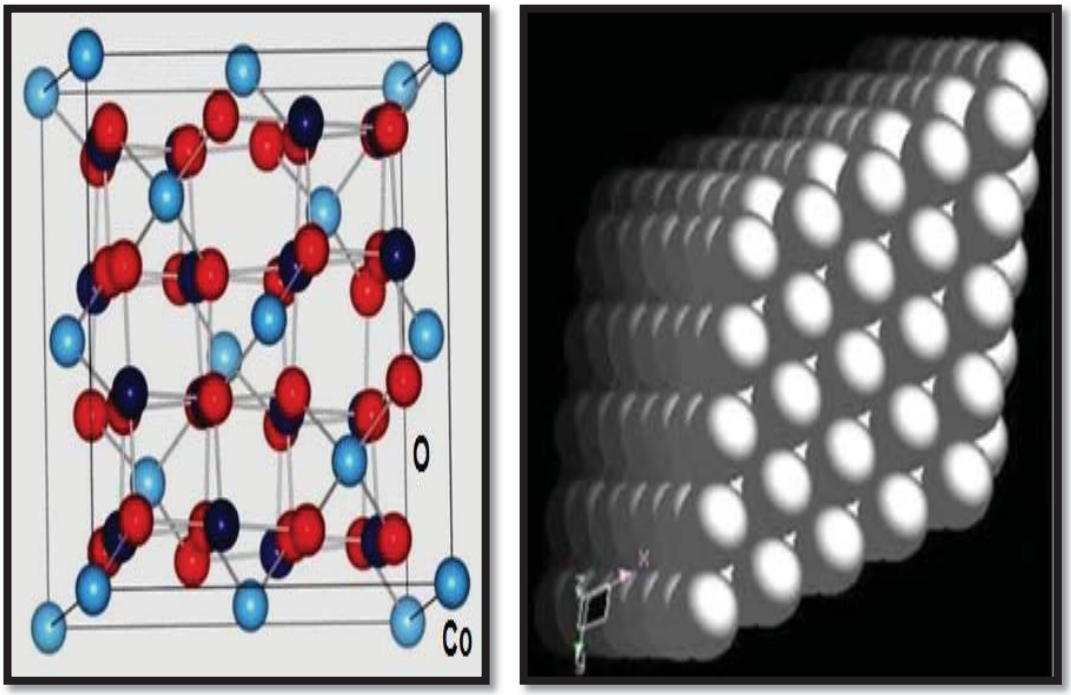
(4-1) خصائص مادة الأغشية Properties of Films Material

(1-4-1) أوكسيد الكوبالت Cobalt Oxide

الكوبالت (Co) هو أحد العناصر الانتقالية في الجدول الدوري عدده الذري (27) ، وهو عنصر معدني لامع ، ذو لون فضي - رمادي ، صلب ولكن يكون هش وغير موجود في الطبيعة بصورة معدن حر ، ويوجد الكوبالت بصورة عامة في الخامات ، والكوبالت مادة فيرو مغناطيسية فهو ذاتي التمغنط ، مستقر في الهواء ، يتأثر بالحوامض المخففة ولا يتأثر بالماء. الكوبالت من العناصر النشطة كيميائياً إذ يمتاز بسهولة الاندماج مع العناصر الأخرى مشكلاً العديد من المركبات مثل الاملاح والأكاسيد، ويستعمل الكوبالت في انتاج سبائك مقاومة للتآكل المغناطيسي والسبائك شديدة الصلابة وتستعمل مركبات الكوبالت في انتاج الأحبار والأصباغ[23]. أوكسيد الكوبالت هو مركب كيميائي صيغته (CoO) ، هو شبه موصل من نوع (p-type) ، وله حالتي تكافؤ (Co^{+2}) و (Co^{+3}) ، ويكون على هيئة مسحوق بلوري ذو لون أخضر زيتوني في حالته النقية، ولكنه يوجد

على الأغلب في حالة شائبة فيكون لونه رمادي غامق ، وفي حالة وجود الرطوبة فانه يتأكسد إلى هيدروكسيد الكوبالت الثلاثي .

ويُعد أوكسيد الكوبالت من أكثر الأكاسيد التلوينية قوةً واستقراراً في مختلف درجات الحرارة من حيث تأثيره اللوني إذ يُعد مركب أوكسيد الكوبالت الثنائي غير مُنحل في الماء ، لكن ينحل في القلويات والاحماض ، يتماثل أوكسيد الكوبالت الثنائي في بنيته البلورية مع كلوريد الصوديوم. يستعمل أوكسيد الكوبالت بشكل رئيسي كخُضاب في صناعه الزجاج والسيراميك، لأنه يمتلك خاصية تلوين مصهور كل من الالومينا و السيليكا والفوسفات والبورات باللون الازرق لذا فأن الزجاج ذو اللون الازرق دائما يحتوي على عنصر الكوبالت [23]. إن استخدام أغشية أوكسيد الكوبالت مع الزجاج يعرف بالزجاج شبه العاكس لأنه يعكس الطيف الشمسي بشكل جزئي مما يؤدي إلى تقليل كمية حرارة الشمس النافذة من خلال الزجاج، اضافة إلى انه يعتبر من المواد الاقتصادية ، بالإضافة الى إمكانية تحضير هذا النوع من الطلاء بسهولة[25,24]. لأوكسيد الكوبالت ثلاث حالات تكافؤ هي [(CoO)، (Co_2O_3)، (Co_3O_4)] ومن بين هذه الحالات فأن أوكسيد الكوبالت ثلاثي التكافؤ (Co_3O_4) والذي يمتلك تركيب بلوري من النوع المكعب يكون اكثر استقراراً، والشكل(1-4) يوضح التركيب البلوري للكوبالت(Co) وأوكسيد الكوبالت (Co_3O_4).



b **a**

الشكل (1-4): a- التركيب البلوري للكوبالت(Co), b- التركيب البلوري لأوكسيد الكوبالت[26].

كما يوضح الجدول (1-1) بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأوكسيد الكوبالت (Co_3O_4).

الجدول (1-1) بعض خصائص أوكسيد الكوبالت.

Molecular formula	color	Density (g/cm^3)	Molecular weight(g/mol)	Melting point (°C)
Co_3O_4	Silver/Dark Gray	6.11	240.8	895

تمتاز أغشية أوكسيد الكوبالت الرقيقة بمواصفات انتقائية ذاتية من خلال امتصاص اطوال موجية من الطيف الشمسي ، لذلك يفضل استعمالها في عمليات الطلاء مثل الطلاء الانتقائي الطيفي (Spectrally Selective Coating) لأنابيب مجمعات تحويل الطاقة الشمسية الى طاقة حرارية[18]. وأيضاً تستعمل كطلاء لتوصيلات السيطرة الكهربائية الحرارية المستعملة في تطبيقات الفضاء ، كما توفر أغشية أوكسيد الكوبالت الرقيقة حماية عالية ضد التآكل ، كذلك يستعمل أوكسيد الكوبالت في المسخنات الكيميائية والمسخنات المقاومة (Resistive Heaters) وأجهزة التحسس الحراري (Temperature Sensors) نظراً لما يتصف به من استقراريه حرارية كبيرة عند درجات الحرارة العالية [27].

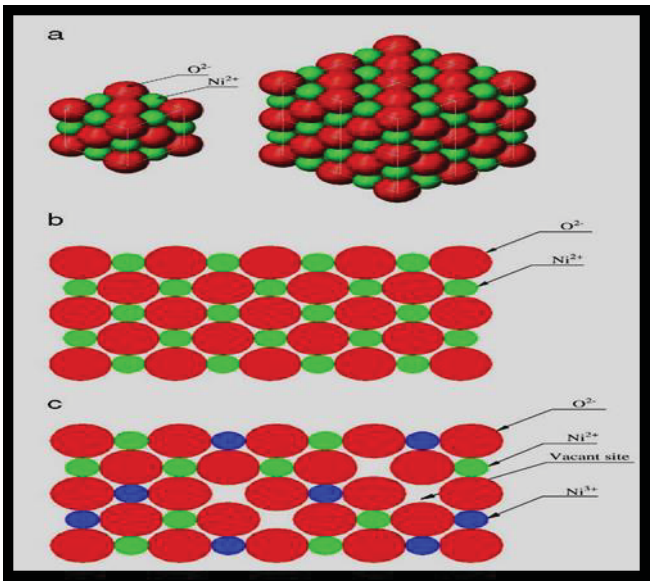
(2-4-1) أوكسيد النيكل Nickel Oxide

يوجد أوكسيد النيكل (NiO) بشكل مسحوق بلوري اسود اللون كثافته تساوي ($6.67g / cm^3$) ووزنه الجزيئي (842.87 g/ mol) ودرجة انصهاره (1984 °C) [28]. إن اغشية (NiO) ذات تركيب بلوري مكعبي متمركز الأوجه (FCC) ، وهي تماثل التركيب البلوري لكلوريد الصوديوم إذ أن تكافؤ النيكل (2+) وتكافؤ الأوكسجين (2-)، وتعد أغشية أوكسيد النيكل ذات اهمية كبيرة بسبب خصائصها الكهربائية والبصرية فهي تدخل في صناعة كثير من التقنيات والتطبيقات مثل المتحسسات وشاشات العرض كذلك تدخل في تصنيع اجزاء من الليزر والطلاءات غير العاكسة والمرشحات وغيرها. والجدول (1-2) يبين خصائص أوكسيد النيكل.

الجدول (1-2): بعض خصائص أوكسيد النيكل[28].

Molecular formula	color	Density (g/cm^3)	Molecular weight (g/mol)	Melting point ($^{\circ}C$)
NiO	Black	6.67	842.87	1984

وكذلك يمتاز أوكسيد النيكل بكونه غير عازل ويمتلك مقاومة سطحية بحدود (106 Ω) عند درجة حرارة الغرفة ، ويعد من أهم المواد الالكترونية من بعد أوكسيد التنكستن (WO_3) بسبب كفاءته الالكترونية العالية وأستقراريته العالية وهو قابل للطلي و ذو متانة عالية فيستعمل في صناعة الانود الكهربائي وله عدة استخدامات أخرى [28]. ويمثل أوكسيد النيكل أحد المواد الالكتروكرومك فيتغير لونه عند تسليط جهد كهربائي عليه ويستخدم بشكل واسع في صناعة مرايا السيارات والنوافذ الذكية [29]. الشكل (1-5) يوضح التركيب البلوري لأوكسيد النيكل .



الشكل (1-5): التركيب البلوري لأوكسيد النيكل

يستعمل أوكسيد النيكل في الكثير من التطبيقات منها [32,31] :

1. يستعمل في صناعة الخزف الكهربائية ومنها الثرمستورات (Thermistors) .
2. يستعمل كأقطاب كهربائية في العديد من الأجهزة الالكترونية والبصرية.
3. يستعمل في صناعة السيراميك وانتاج السبائك.
4. يستعمل في صنع بطارية (نيكل – الحديد) والمعروفة باسم (بطارية أديسون) التي تتكون من خلايا الوقود وأملاح النيكل والتي طورت لتكون قابلة لإعادة الشحن .
5. يتفاعل مع الحوامض ليكون أملاح ومركبات أخرى مثل (كبريتات النيكل nickel sulfate) المستعملة في طلاء الأقطاب الكهربائية كقطب كهربائي شفاف في الحساسات الكهرو بصرية.

(5-1) الدراسات السابقة Literature Review

۞ حضر الباحث (F. Svegl) وآخرون عام (2000) أغشية رقيقة من أوكسيد الكوبالت غير المطعم والمطعم بالليثيوم بطريقة المحلول الغروي إذ رُسبت الأغشية الرقيقة على قواعد من الزجاج الموصل باستعمال كبريتات الكوبالت كمصدر لأوكسيد الكوبالت ، وقد اظهرت نتائج فحص (XRD) أن الغشاء متعدد التبلور ومن النوع المكعب بالاتجاه السائد (311). كما درس الباحث الخصائص الالكتروكرومك (EC) لغشاء (Co_3O_4) غير المطعم والمطعم بالليثيوم عند درجة حرارة قاعدة (300,500℃) على التوالي من خلال فحص الفولتية الدورية (C.V) وأظهرت النتائج الصفات الالكتروكرومك للأغشية المحضرة [33].

۞ رسب الباحث (L.D. kadam) واخرون عام (2001) أغشية رقيقة من أوكسيد الكوبالت على قواعد من الزجاج الموصل نوع (FTO) باستعمال محلول كلوريد الكوبالت عند درجة حرارة (℃ 300) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري إذ تم دراسة الفولتية الدورية (C.V) والامبيرية اللونية (C.A) والخصائص البصرية للأغشية المحضرة باستخدام محلول الكتروليتي من (KOH) بتركيز (0.1 M) وقطب مشبع إذ تم ملاحظه تغير لون الاغشية من اللون الرمادي الداكن الى الاصفر الشاحب وبالعكس[34].

۞ درس الباحث (Antonion Gulino) وآخرون عام (2003) الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية اوكسيد الكوبالت (CoO) و (Co_3O_4) الرقيقة المحضرة بطريقة ترسيب الابخرة الكيميائية للمعادن العضوية (MOCVD) إذ تم ترسيب الاغشية على قواعد من اوكسيد السيليكون(SiO_2) الشفافة بصرياً. واظهرت نتائج الفحوصات التركيبية باستخدام حيود الاشعة السينية (XRD) ان أغشية (CoO) تتكون من بلورات مكعبة الشكل بالاتجاه السائد (100) بينما الاتجاه السائد في اغشية (Co_3O_4) كان (311). وتم حساب فجوة الطاقة من خلال نتائج الفحوصات البصرية. وتم فحص طبيعة سطح الأغشية بواسطة طيف الاشعة السينية الضوئي (XPS)[35].

۞رسب الباحث (Hidero Unuma) وأخرون عام (2004) أغشية أوكسيد الكوبالت (Co_3O_4) الرقيقة على قواعد من الزجاج العادي والزجاج المطلي بالانديوم المطعم بالقصدير(ITO) مباشرة من المحاليل المائية عند درجة حرارة (323 K) وباستعمال طريقة الحمام الكيميائي المعدلة. ودرس الباحث الخصائص التركيبية للأغشية باستعمال تقنية حيود الاشعة السينية (XRD) والخصائص الالكتروكرومك (EC) من خلال فحص الفولتية الدورية (C.V). إذ تكونت الأغشية الرقيقة من جزيئات يقل قطرها عن (100 nm) مع تبلور منخفض وأظهرت الصفات الالكتروكرومك عند تطبيق جهد (انودي / كاثودي) في خلية إلكتروليتية [36].

۞ حضر الباحث (V. R. Shinde) وآخرون عام (2005) أغشية رقيقة من أوكسيد الكوبالت من خلال رش محلول كلوريد الكوبالت المائي بتركيز (0.5 M) على قواعد من الزجاج الموصل نوع (FTO)باستخدام تقنية الانحلال الحراري بالرش. إذ تمت دراسة الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية للأغشية المحضرة باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) والمجهر الالكتروني الماسح (SEM) والامتصاص البصري وقياسات المقاومة الكهربائية لغرض اقتراح استعمال أغشية (Co_3O_4) في اجهزة تخزين الطاقة، كما تمت دراسة الخصائص الكهروكيميائية للمكثف الفائق في محلول (KOH) القلوي ، وقد اظهر فحص حيود الاشعة السينية ان الأغشية المحضرة مكعبة التركيب بالاتجاه السائد (111)، وكشفت دراسة التضاريس السطحية من خلال فحص (SEM) ان الحبيبات البلورية نانوية الى جانب بعض المجموعات المتضخمة من أوكسيد الكوبالت، واظهر قياس المقاومة الكهربائية ان الأغشية تسلك سلوك اشباه الموصلات مع المقاومة الكهربائية في درجه حراره الغرفة [37].

۞ رسب الباحثان (Han-Chang Liu and Shiow-Kang Yen) عام (2007) أغشية رقيقة من أوكسيد (Co_3O_4) بطريقة الترسيب الكهربائي على الفولاذ المقاوم للصدأ في محلول نترات الكوبالت المائية كقطب انود في بطاريات أغشية ايون الليثيوم الرقيقة. ودرس الباحثان الخصائص التركيبية والبصرية فضلاً عن دراسة الخصائص الكهربائية من خلال فحص الجهد الدوري (CV). اظهرت نتائج الفحوصات نجاح طريقة الترسيب الكهربائي في تصنيع أقطاب من أغشية (Co_3O_4) الرقيقة لبطاريات الليثيوم. إذ يتكون غشاء رقيق مغلف بـهيدروكسيد الكوبالت المائي، ويتم تكثيفه إلى (CoO) ويتأكسد أيضاً إلى جزيئات (Co_3O_4) بأحجام نانوية [38] .

۞ درس الباحث (X.H. Xia) وأخرون عام (2008) الخصائص الالكتروكرومك (EC) لأغشية رقيقة من أوكسيد الكوبالت (Co_3O_4) المترسبة على قواعد من الزجاج الموصل نوع (FTO) بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD) واستعمل لدراسة هذه الخصائص محلول قلوي من (KOH) بتركيز(0.1M)، إذ تم قياس الفولتية الدورية (C.V) والامبيرية اللونية (CA)والنفاذية ، إذ اظهر الغشاء الرقيق استجابة للخواص الالكتروكرومك (EC) من خلال تغير لون الغشاء من الاصفر الباهت الى الرمادي الداكن وبنفاذية تصل الى (36%) ضمن مدى الطول الموجي للضوء المرئي . ويظهر الغشاء الرقيق لأوكسيد الكوبالت تفاعلات حركية جيدة مع سرعة في تبديل لون الغشاء، وبزمن استجابة للتلوين (2s) وزمن استجابة لتبييض الأغشية (2.5 s)[39].

۞ حضر الباحث (Y. F. Yuan) وآخرون عام (2010) أغشية رقيقة نانوية من أوكسيد الكوبالت (Co_3O_4)على قواعد من الزجاج الموصل نوع (ITO) بطريقة الترسيب الكهربائي

وتلدين الاغشية المحضرة عند درجة حرارة قاعدة (200, 250, 300 ℃) لمدة (1h). ودرس الباحث الخواص التركيبية من خلال فحص حيود الاشعة السينية (XRD) إذ اظهرت النتائج ان الاغشية المحضرة كانت ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع المكعبي وبالاتجاه السائد (220). فضلاً عن ذلك درس الباحث الالكتروكرومك (EC) للأغشية المحضرة من خلال قياس النفاذية والفولتية الدورية (C.V) والامبيرية اللونية (CA). إذ اظهرت الأغشية المُلدنة نفاذية بنسبة (40%) عند (633 nm) مع كفاءة تلوين جيدة وزمن استجابة لتلوين الغشاء يساوي (2.5 s) وزمن استجابة للتبييض يساوي (2 s) [40].

۞ درس الباحث (A.Louardi) وآخرون عام (2011) تأثير التركيز المولي ودرجه حرارة القاعدة على الخواص التركيبية والمورفولوجية والبصرية لأغشية أوكسيد الكوبالت الرقيقة المحضرة بواسطة تقنية الانحلال الحراري بالرش، إذ استخدم محلول كلوريد الكوبالت المائي كمصدر لأوكسيد الكوبالت، وتم ترسيب الاغشية الرقيقة على قواعد من الزجاج غير المتبلور في درجات حرارة مختلفة (300 – 500℃) . إذ اظهرت نتائج قياسات الاشعة السينية (XRD) للأغشية ذات التركيز المولاري اكبر من (0.025 M) انها ذات تركيب مكعب ومتعدد التبلور ويتغير الاتجاه السائد لبلورات هذا الاغشية تدريجياً من (622) إلى (111) عند ارتفاع درجة حرارة القاعدة. وأظهرت صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) بنية مسامية مايكروية للعينات مع حبيبات رقيقة جدا قطرها أقل من (50 nm) وأظهرت هذه الأغشية ايضاً نفاذية عالية تصل الى (70 %) في مدى الطول الموجي للضوء المرئي والاشعة تحت الحمراء [41].

۞ رسب الباحث (Ling Wang) وأخرون عام (2012)أغشية رقيقة نانوية من أوكسيد الكوبالت (Co_3O_4) على قواعد من الزجاج الموصل(FTO) بواسطة الترسيب بالتفريغ الكهربائي. درس الباحث تضاريس السطح وتكوين الغشاء النانوي بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح(SEM) وتحليل الأشعة السينية المشتت للطاقة والتحليل الطيفي بالأشعة السينية، كذلك تم فحص الخواص الالكتروكرومك (EC) للغشاء في محلول قلوي باستخدام (0.1M KOH) من خلال قياس النفاذية والفولتية الدورية (C.V) والامبيرية اللونية (CA) إذ أظهرت أغشية (Co_3O_4) النانوية سلوك الأغشية الالكتروكرومك من خلال تغير لون الغشاء من اللون الاصفر الباهت الى الرمادي الداكن وكانت سرعه تغير لون الغشاء (3.0, 2.6 s) [42].

۞ حضر الباحث (Sami S. Chiad) وآخرون عام (2013) أغشية رقيقة من أوكسيد الكوبالت غير المطعم والمطعم بالنحاس على قواعد زجاجية عند درجة حرارة (450℃) باستخدام تقنية التحلل الكيميائي الحراري باستعمال (0.1 M) من كلوريد الكوبالت كمصدر لأوكسيد الكوبالت، و

(0.1M)من كلوريد النحاس كمصدر لأوكسيد النحاس ، وتمت دراسة الخواص البصرية للأغشية المحضرة كدالة لتغير تركيز (Cu) . إذ اظهرت نتائج القياسات البصرية ازدياد فجوة الطاقة من (1.48, 1.95eV) لغشاء أوكسيد الكوبالت الغير مطعم إلى (2.05 eV , 1.55) بزيادة نسبة التطعيم حتى (5 %)، كذلك تم دراسة تأثير التطعيم على المعلمات والثوابت البصرية مثل النفاذية والانعكاسية ومعامل الامتصاص ومعامل الخمود وثابت العزل الكهربائي [43].

۞ رسب الباحث (A.Elsakhi S.M. Hamed) وآخرون عام (2015) أغشية رقيقة من أوكسيد الكوبالت (Co_3O_4) بتقنية التحلل الكيميائي الحراري باستعمال نترات الكوبالت كمصدر لأوكسيد الكوبالت ، إذ تمت دراسة تأثير التلدين بدرجات حرارة مختلفة (300 ℃ - 100) بزيادة (50 ℃) في كل مرة ، على الخصائص البصرية للأغشية المحضرة. إذ تم حساب فجوة الطاقة ومعامل الامتصاص ومعامل الخمود ومعامل الانكسار ، فقد اثر التلدين بشكل طفيف في قيم فجوة الطاقة إذ كانت قيم فجوة الطاقة (2.57 eV, 2.60 , 2.60 ,2.70) على التوالي. وازدادت قيم معامل الامتصاص ومعامل الخمود ومعامل الانكسار مع ارتفاع درجة حرارة التلدين [44].

۞ درس الباحثان (Sabah H. Sabah and Rahab J. Abd Al-Hassan) عام (2016) تأثير قيمة (pH) ودرجة حرارة التلدين (600 ℃ - 300)على الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أوكسيد الكوبالت (Co_3O_4) المترسبة على قواعد زجاجية باستخدام تقنية المحلول الغروي (sol-gel) التي تمتاز بكونها طريقة بسيطة واقتصادية. إذ تم فحص الأغشية المحضرة بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية (XRD) ، والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ، والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-VIS). إذ وضحت قياسات(XRD) أن جميع الأغشية متبلورة ولها تركيب مكعبي وأن جودة الأغشية تتحسن مع زيادة قيمة (pH) ودرجات حرارة التلدين. وتظهر نتائج (SEM) زيادة حجم الحبيبات الكروية (65) إلى (83) نانومتر مع زيادة قيمة (pH) من (10.5) إلى (11.5). بينما حسنّت درجة حرارة التلدين طبيعة السطح المتشكل. واظهرت القياسات البصرية انخفاض فجوة الطاقة البصرية من (2.7eV) إلى (2.4eV) عندما تزداد قيمة (pH) من (9.5) إلى (11.5) بينما ينخفض من (2.5 eV) إلى (2 eV) بزيادة درجة حرارة التلدين [45].

۞ رسب الباحث (M. Manickam) وآخرون عام (2016) أغشية رقيقة من أوكسيد الكوبالت (Co_3O_4) باستخدام محلول كلوريد الكوبالت المائي بواسطة تقنية الانحلال الحراري بتراكيز مولية مختلفة. وتمت دراسة الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية للأغشية المحضرة. إذ أظهرت نتائج تحليل حيود الأشعة السينية (XRD) ان الاغشية متعددة التبلور ذات بنية مكعبة وبالاتجاه السائد (220). وان الحد الأقصى لحجم البلورات يساوي (21 nm) تقريباً، وبينت نتائج الفحوصات

البصرية تناقص قيمة فجوة الطاقة البصرية بزيادة التركيز المولي. وان اعظم قيمة لفجوة الطاقة التي تم الحصول عليها هي (1.56 eV , 2.88) للأغشية التي تم إعدادها بتركيز (0.025M). وأظهرت نتائج فحص المجهر الإلكتروني الماسح تضخم البلورات. وتُظهر نتائج الفحوصات الكهربائية ان التوصيل الكهربائي للأغشية يزداد بزيادة التركيز المولي [46].

۞ درس الباحث (C. Ravi Dhas) عام (2016) تأثير درجة حرارة القاعدة على الخواص الالكتروكرومك لأغشية أوكسيد الكوبالت الرقيقة. إذ تم ترسيب أغشية (Co_3O_4) الرقيقة على ركائز من الزجاج العادي والزجاج الموصل نوع (FTO) باستعمال تقنية الانحلال الحراري بالرش باستخدام نترات الكوبالت. واظهرت النتائج التركيبية بواسطة جهاز حيود الاشعة السينية (XRD) أن الأغشية متعددة التبلور بالاتجاه السائد (311) لجميع الأغشية المحضرة بمختلف درجات حرارة الترسيب. وكشفت صور المجهر الإلكتروني الماسح عن التشكيل المسامي للغشاء الذي تم إعداده عند (623 K). وتم حساب فجوة الطاقة معامل الانكسار ومعامل الخمود من الطيف المرئي للأغشية المحضرة. وتم تحليل الأداء الالكتروكرومي لغشاء (Co_3O_4) المرسب على قواعد من الزجاج الموصل (FTO) من خلال قياس الجهد الدوري وتتبع قياسات الأمبيرية اللونية [47].

۞ رسب الباحث (Abdelhak Lakehal) وآخرون عام (2017) أغشية رقيقة ومسحوق من أوكسيد الكوبالت المطعم بالنيكل بنسب تطعيم (3, 5,7, 9%) على قواعد زجاجية باستخدام طريقة المحلول الغروي . إذ درس الباحث الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية للأغشية المحضرة. وقد أظهرت نتائج الفحوصات التركيبية بواسطة حيود الاشعة السينية (XRD) أن أغشية (Co_3O_4) ذات تركيب مكعب ومتعددة التبلور وبالاتجاه السائد (311). وأظهرت نتائج الفحوصات البصرية بواسطة مطياف (UV) شفافية عالية للأغشية المحضرة في منطقة الضوء المرئي تصل الى (85%) لأغشية اوكسيد الكوبالت غير المطعم وبنفاذية (75%- 60) تقريباً لجميع العينات المطعمة. وتم حساب فجوة الطاقة البصرية والتي تساوي(2.20 eV) لغشاء (Co_3O_4) الغير مطعم وتتناقص بصورة طفيفة بزيادة نسب التطعيم. واظهرت نتائج القياسات الكهربائية تناقص المقاومة وازدياد السعة بزيادة نسب التطعيم [48].

۞ درس الباحث (Murtatha Jammal) وأخرون عام (2017) أثر التشعيع على أغشية البرواسي الأزرق (Prussian Blue) الالكتروكرومك (EC) إذ تم ترسيبها على قواعد من الزجاج الموصل (FTO) بثلاثة اسماك (150, 250,350 nm)، باستخدام تقنية التحلل الكيميائي الحراري بالرش. إذ تم تشعيع الأغشية الرقيقة بأشعة كاما باستخدام نظير السيزيوم (Cs-137) وبطاقة (0.662 MeV) لمدة نصف ساعة. وتمت دراسة الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية

بواسطة جهاز حيود الأشعة السينية ، والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية، والفولتية الدورية ، على التوالي. إذ أظهرت نتائج الفحوصات التركيبية ان الاغشية المحضرة متعددة التبلور من النوع المكعب وبالاتجاه السائد (100). وأظهرت نتائج الفحوصات البصرية أن التشعيع يتسبب بزيادة امتصاص الإشعاع لطول الموجة (525-750 nm)، فضلاً عن انخفاض النفاذية عند منطقة الاطوال الموجية المنخفضة. وتظهر نتائج فحص الفولتية الدورية والامبيرية اللونية ان زمن تلوين الغشاء يساوي (28.07 s) وزمن التبييض يساوي (69.09 s) قبل التشعيع، وبعد التشعيع بأشعة كاما ينخفض زمن التلوين الى (22.2 s) وينخفض زمن التبييض الى (51 s) [49].

۞ استخدمت الباحثة (Mayada Kaream Hassan) وأخرون عام (2018) نترات النيكل المائية [$Ni\ (NO_3)_2.6H_2O$] والكارباميد (CH_4N_2O). لتحضير أغشية أوكسيد النيكل الرقيقة الالكتروكرومك بسمك (200 nm) على قواعد من الزجاج الموصل (FTO)، بدرجة حرارة (250 ℃) باستخدام تقنية التحلل الكيميائي الحراري بالرش. ودرست الباحثة أثر التشعيع بأشعة كاما باستخدام السيزيوم (Cs-137) وبطاقة (0.662 MeV) لمدة نصف ساعة على الخواص البصرية والكهربائية للأغشية المحضرة. وأظهرت النتائج ، انخفاض النفاذية وزيادة الامتصاصية في مدى الأطوال الموجية (300 - 700 nm) بعد التشعيع، بالإضافة إلى انخفاض جهد التبييض لغشاء (NiO) بعد التشعيع من (70 mV -) إلى (45+ mV) ، فضلاً عن انخفاض زمن التبييض من (65 s) إلى (50 s) وانخفض زمن التلوين من (25 s) إلى (20 s) [50].

(6-1) الهدف من الدراسة Aim of the study

تهدف الدراسة الحالية الى تهيئة أغشية رقيقة من أوكسيد الكوبالت غير المطعمة والمطعمة بالنيكل بنسب حجمية (0, 3, 6, 9)% على قواعد من الزجاج نوع (Soda Lime Glass) بدرجة حرارة قاعدة (400 ℃) باستخدام تقنية التحلل الكيميائي الحراري, لغرض دراسة تأثير التطعيم على الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية للأغشية المحضرة.

فضلاً عن تحضير أغشية رقيقة الكتروكروم من أوكسيد الكوبالت المُرسبة على قواعد من الزجاج الموصل نوع (FTO) بدرجة حرارة (400 ℃) بنفس التقنية ودراسة خواصها التركيبية والكهربائية بالإضافة إلى دراسة خواصها البصرية قبل وبعد التشعيع بأشعة كاما (γ-Ray) بطاقة تشعيع (0.662 MeV) باستعمال مصدر (السيزيوم-137) (CS^{137}) المشع لمدة نصف. لغرض الحصول على غشاء رقيق بمواصفات فيزيائية جيدة في منطقة طيف الضوء المرئي، وذلك لأهمية هذه الاغشية التي تستخدم في العديد من التطبيقات العملية مثل إنتاج الخلايا الشمسية والخلايا الضوئية والكواشف وتصنيع الزجاج الذكي وغيرها من التطبيقات المهمة .