جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ديالى-كلية العلوم

قسم الفيزياء

تأثير التطعيم والتلدين على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Mn_xO$ الرقيقة

رسالة مقدمة إلى

مجلس كلية العلوم – جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء

من قبل

يمامة خالد عبدالله

(بكلوريوس علوم فيزياء ٢٠١٣)

بإشراف

أ.م.د. زياد طارق خضير

أ.م. أسعد أحمد كامل

١٤٣٧ هـ ٢٠١٦ م

Republic of Iraq
Ministry of Higher Education
and Scientific Research
Diyala University
College of Sciences- Department
of Physics

Effect of Doping and Annealing on the Structural and Optical Properties of $Ni_{(1-x)}Mn_xO$ Thin Films

A Thesis
Submitted to the Council of College of Science
University of Diyala in Partial Fulfillment
of the Degree of M.Sc. in Physics

By
Yamamah Khaled Abdalaah
(B.Sc. in Physics 2012)

Supervised By

Asst. Prof. Dr. Ziad Tariq Khodair
Asst. Prof. Asaad Ahmed Kamel

2016 A. D 1437 A. H

(1-1) مقدمة Introduction

تعد المواد شبه الموصلة من العوامل المهمة التي ساهمت في التطور التقني للعالم الذي نعيشه الأن، فالأجهزة الألكترونية الحديثة وغيرها تستند أساساً على هذه المواد، لقد أسهمت تقنية الاغشية الرقيقة التي تعد أحد فروع فيزياء الحالة الصلبة فى دراسة اشباه الموصلات إذ تم تحديد العديد من الخواص الفيزيائية والكيميائية لها بهدف إستخدامها فى التطبيقات المختلفة، فقد تم الحصول على أغشية رقيقة لأول مرة عام (1838م) عن طريق عملية التحليل الكهربائي، إذ تمكن العالمان (Bunsen and Grove) من الحصول على أغشية رقيقة من المعادن عام (1852م) عن طريق التفاعل الكيميائي والترذيذ بالتفريغ التوهجي، وتمكن العالم (Faraday) من الحصول على أغشية رقيقة من المعادن عام (1857م) عن طريق التبخير الحراري، ويستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة واحدة أو طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكروناً واحداً ناتجة عن تكثيف الذرات أو الجزيئات التي تمتلك خواص فريدة ومهمة تختلف عما إذا كانت في الحالة المصمتة (Bulk) كألصفات الفيزيائية والهندسية، ونظراً لكون طبقة الغشاء رقيقة جداً فأنها ترسب على قواعد مصنوعة من مواد مختلفة تعتمد على طبيعة الدراسة كالزجاج والكوارتز والسيراميك [1].

(2-1) تطبيقات الأغشية الرقيقة Applications of Thin Films

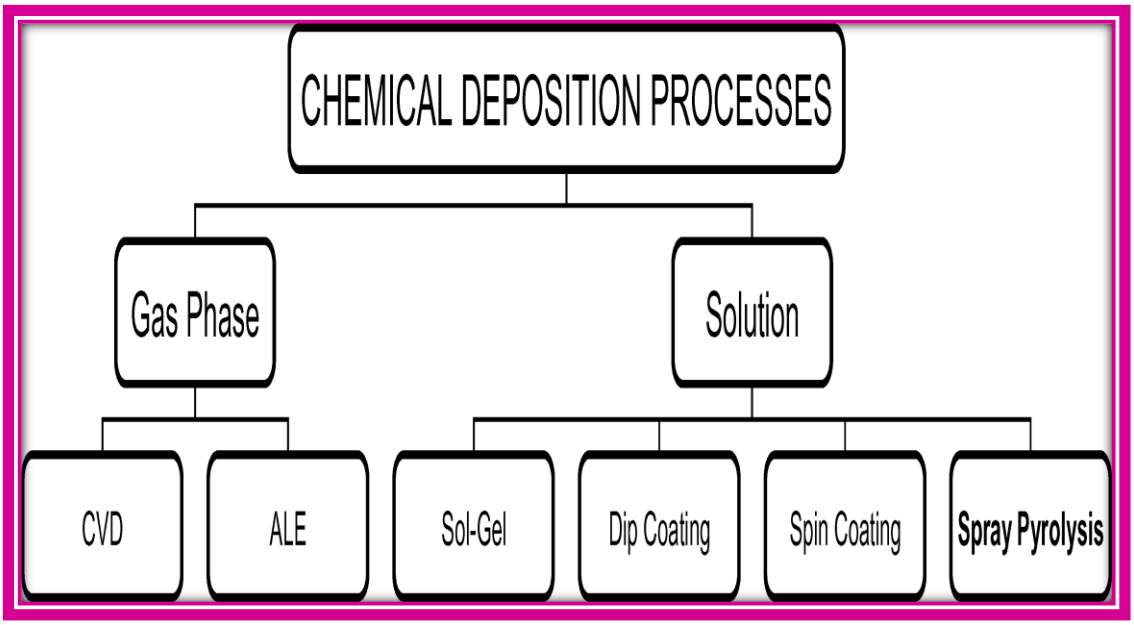
جذبت الأغشية الرقيقة الأنتباه إليها بسبب المدى الواسع من التطبيقات المختلفة التي دخلت فيها سواء كانت في مجالات العلوم والتكنلوجيا أو البحوث [2]. فقد أسهمت الأغشية الرقيقة في التطور الحالي في مجال الحاسبات الإلكترونية الرقمية (Digital Computer) نظراً لصغر حجمها وخفة وزنها، وتم استخدامها في الدوائر المتكاملة (Integrated Circuits) وفي دوائر الفتح والغلق وفي صناعة الترانستورات (Transistors) وفي أجهزة الذاكرة المغناطيسية والمضخمات (Amplifiers) والكواشف (Detectors) والخلايا الشمسية (Solar Cells) وفي أجهزة الأستشعار، وفي المجالات البصرية فقد استخدمت الأغشية الرقيقة عام (1912م) لأول مرة في صناعة المرايا بواسطة تبخير المعادن، ومنذ ذلك الوقت زاد الأهتمام بالأغشية الرقيقة وبدأت تستخدم في تطبيقات بصرية واسعة، كعملية التصوير الفوتوغرافي وأجهزة الاستنساخ وصناعة المرشحات البصرية (Optical Filters) وغيرها [3].

(3-1) طرائق تحضير الأغشية الرقيقة Preparing Methods of Thin Films

شهد مجال تحضير الأغشية الرقيقة على أختلاف أنواع ومواصفات المواد تطوراً هائلاً مما أدى ذلك إلى تنوع البحوث الخاصة بد راسة الخواص الفيزيائية لهذه الأغشية، ولتحضير أغشية رقيقة ذات مواصفات على درجة عالية من النقاوة والدقة والسيطرة على سمك الغشاء وتجانسه يتطلب منظومات وأجهزة دقيقة ومعقدة تحتاج إلى تكاليف باهضة، كل ذلك أدى إلى البحث عن طرائق تكون فيها كلف التحضير منخفضة وبأجهزة أقل تعقيداً ومنها طريقة التحلل الكيميائي الحراري، التي باستعمالها يمكن الحصول على أغشية ذات مواصفات جيدة للدراسة ويمكن الافادة منها في تطبيقات عملية مهمة في مجالات متعددة [1]، لذلك اختيرت في هذا البحث طريقة التحلل الكيميائي الحراري .

وبشكل عام يمكن تقسيم طرائق تحضير الأغشية الرقيقة الى قسمين اساسيين هما [4]:-

1) **الطرائق الفيزيائية (Physical Methods):** مثل الترسيب بالبخار الفيزيائي (PVD)، الترسيب الطبقي (Molecular Beam Epitaxy)، الترذيذ (Sputtering)، وغيرها من الطرائق.
2) **الطرائق الكيميائية (Chemical Methods):** وتشمل الترسيب بالطور الغازي (Gas Phase) والترسيب بالمحلول (Solution) كما موضح بالمخطط التالي:



مخطط (1-1) طرق الترسيب الكيميائية [4]

(4-1) التحلل الكيميائي الحراري Chemical Spray Pyrolysis (CSP)

تعد تقنية التحلل الكيميائي الحراري من تقنيات الترسيب الكيميائية إذ تم إستخدامها لترسيب تشكيلة واسعة من الأغشية الرقيقة لغرض إستخدامها في تطبيقات وأجهزة مختلفة كالخلايا الشمسية وأجهزة الأستشعار وغيرها من التطبيقات، إن خصائص هذه الأغشية المرسبة تعتمد بدرجة كبيرة على ظروف التحضير.

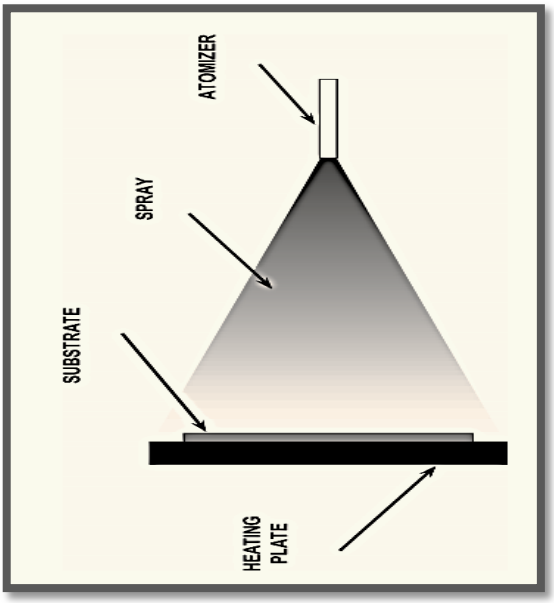
ومن مميزات هذه الطريقة [4]:-

- ❖ تعد بسيطة جداً واقتصادية، نظراً لقلة تكلفة الأجهزة المصنعة.
- ❖ يمكن أستخدامها في الظروف الجوية الأعتيادية.
- ❖ يمكن تحضير أغشية لمواد ذات درجات انصهار عالية.
- ❖ يمكن تحضير أغشية ذات تجانس جيد وبمساحات كبيرة.
- ❖ تعد الطريقة ملائمة لتحضير أكاسيد وكبريتات المواد.
- ❖ لا تتطلب أهدافاً أو قواعد ترسيب عالية الجودة ولا تتطلب الفراغ في أي مرحلة من مراحل الترسيب مما يجعلها شائعة الأستعمال.
- ❖ تستخدم لترسيب أغشية متعددة الطبقات بسهولة.

لكن على الرغم من المزايا الكثيرة التي تمتلكها هذه الطريقة (التحلل الكيميائي الحراري) إلاّ إنها في الوقت نفسه توجد عيوب أو مساوئ تتصف بها:-

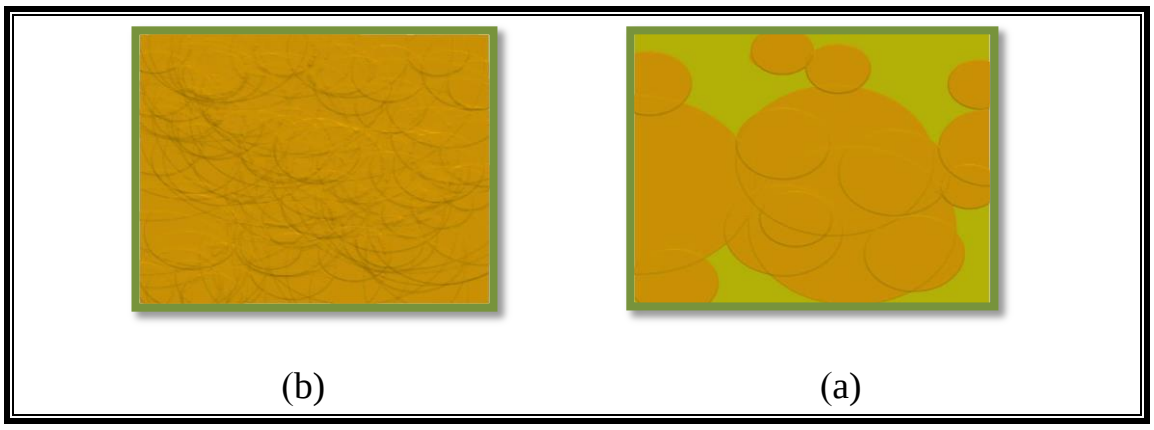
- ❖ تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على أغشية متجانسة.
- ❖ تستخدم فيها المحاليل فقط، اي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر أو بأستخدام السبائك.

تتلخص هذه الطريقة من خلال رش محلول المادة المراد تحضير الغشاء منها على قاعدة ساخنة كما في الشكل التالي (1-2):-



الشكل (1-2) رسم تخطيطي لعمل تقنية التحلل الكيميائي الحراري [4]

إذ إن قطرات المحلول سوف تنتشر على شكل أقراص وإن شكل هذه الأقراص يعتمد على كمية وحجم القطرات ودرجة حرارة القاعدة، ونتيجة لذلك فأن الأغشية سوف تتشكل من تداخل هذه الأقراص مع بعضها البعض بحيث تتحول بعد ذلك الى أكاسيد على سطح القاعدة الساخنة [4]. يبين الشكل التالي (1-3) قاعدة من السليكون مساحتها (250μm * 250μm) تتضمن العديد من القطرات المتداخلة على شكل أقراص على السطح أثناء عملية الترسيب [5].

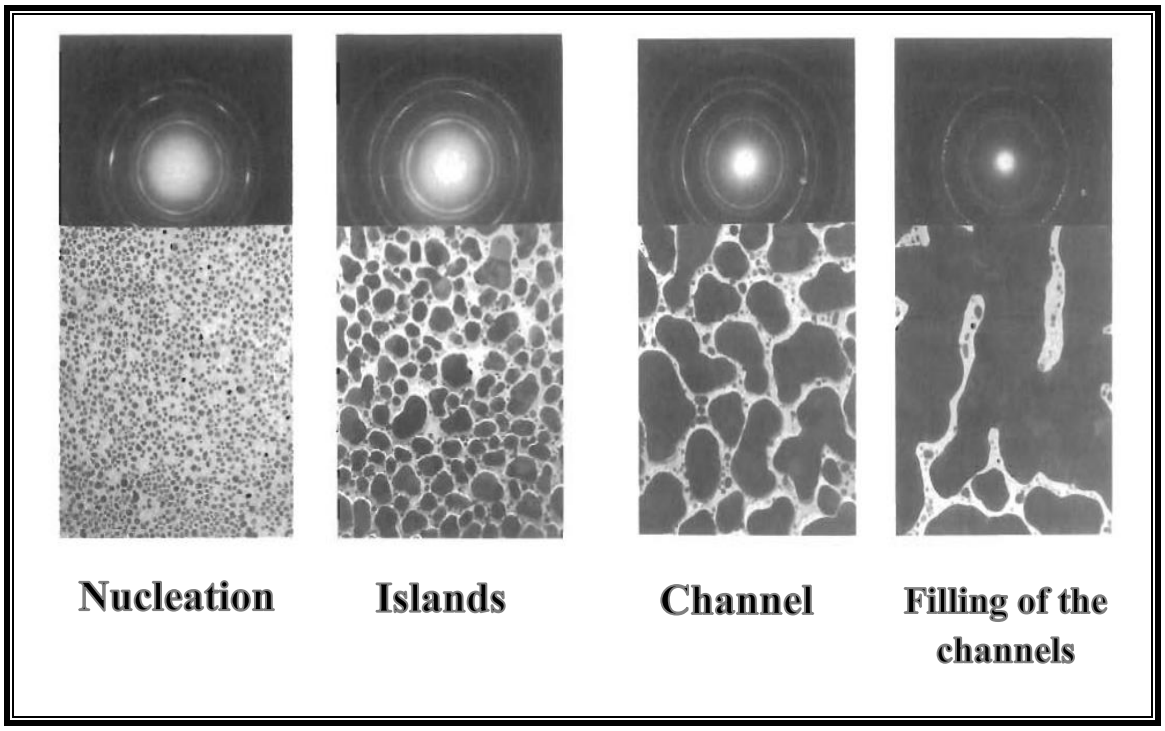


الشكل (1-3) الترسيب بالتحلل الكيميائي الحراري [5]

(a) يمثل 15 قطرة مترسبة و(b) يمثل 100 قطرة مترسبة

بعد أن تصل قطرات المحلول المراد تحضير الغشاء منها الى القاعدة الساخنة سوف تبدأ عملية نمو الغشاء التي تمر بعدة مراحل أساسية كما موضح في الشكل (1-4) وهي كالأتي [6] :

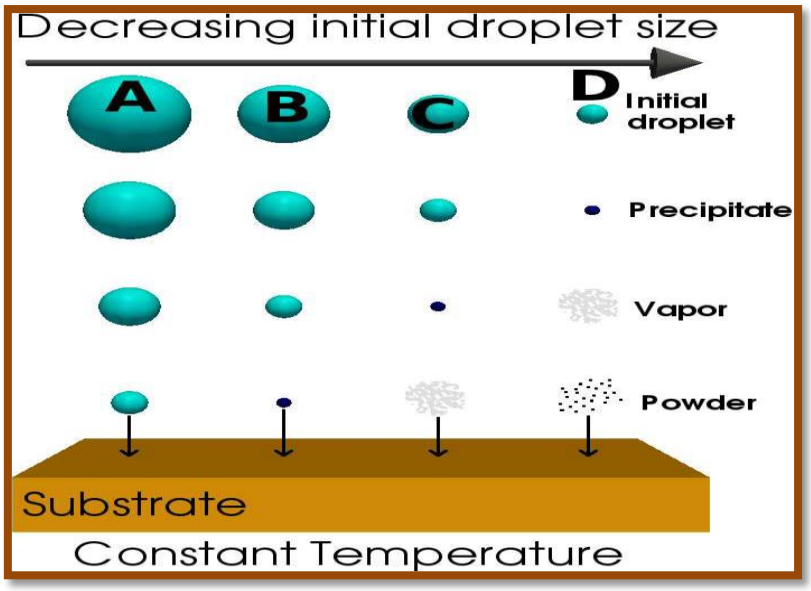
- مرحلـــة التنـوية، يتم فيـها تشـكيل نوى صـغيرة على سـطح الركـيزة السـاخنة.
- نمو النوى الصغيرة وتشكيل جزر كبيرة التي غالباً ماتكون على شكل بلورات صغيرة.
- إلتحام الجزر (البلورات) من خلال القنوات التي تصل بينها.
- تمتلأ القـنوات الـى أن تتلاشـى مكونـةً غشـاءاً مستمراً.



الشكل (1-4) المراحل الأساسية لتكوين الأغشية الرقيقة [6]

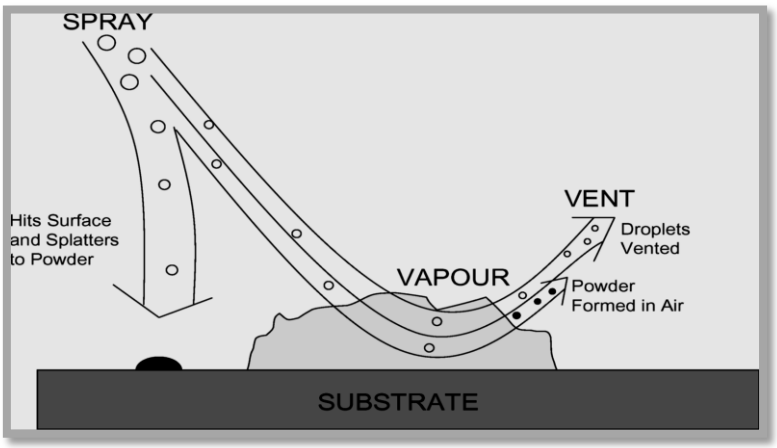
(1-5) تأثير حجم القطرة The Drops Size Effect

بعد أن تغادر القطرة جهاز الترذيذ فأنها تنتقل خلال الوسط المحيط بها متجهة نحو القاعدة بسرعة أبتدائية مختلفة يحددها جهاز الترذيذ وتوجد اربعة مسارات محتملة يمكن أن تأخذها القطرة عندما تتحرك بأتجاه القاعدة (A,B,C,D) كما في الشكل (1-5) [5]:



الشكل (1-5) تأثير حجم القطرة [5]

تمر القطرة بعدة تغيرات كيميائية وفيزيائية خلال مسارها وهي التبخر، التشكل غير المنتظم والتبخر الكلي، إذ يحدث ذلك أعتماداً على حجم القطرة ودرجة حرارة المحيط وكمية الهواء. جميع المسارات الأربعة تحدث أثناء الترسيب، وإن المسار C هو المسار المطلوب أثناء عملية الترسيب الذي يقود الى غشاء متجانس عالي الجودة، إذ أن القطرة تتبخر قبل الوصول الى القاعدة بقليل وسوف يتشكل الراسب بوقت مبكر وسيصل الى محيط القاعدة فوراً كما في الشكل (1-6)، وبعد ذلك فأن الجزيئات المتفاعلة سوف تنتشر على السطح وسيحدث أمتزازلبعض الجزيئات على السطح فضلاً عن ذلك سوف يحدث دمج للأنتشار السطحي والتفاعل الكيميائي داخل الشبيكة [5].

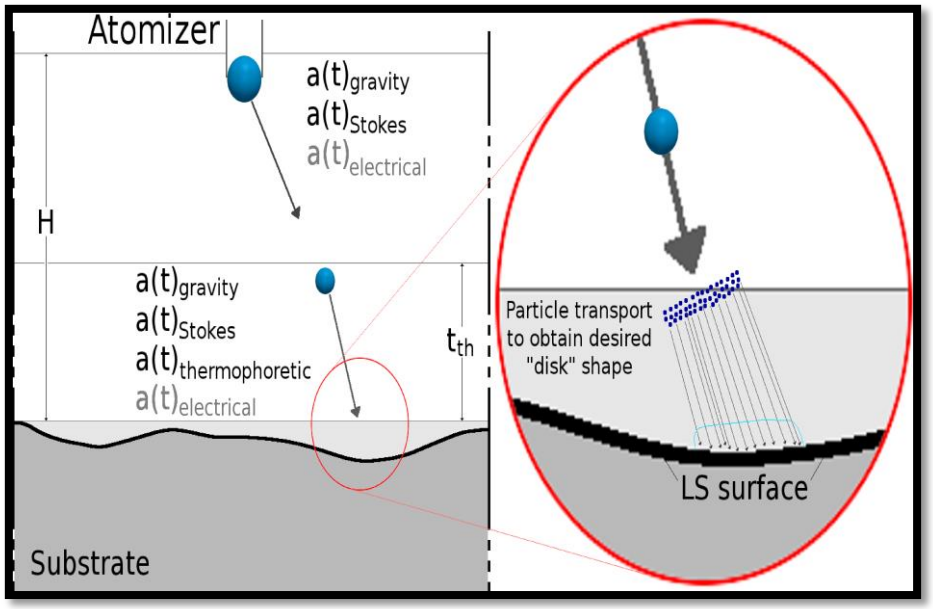


الشكل (1-6) بخار القطرة المترسب [4]

(1-6) القوى المؤثرة على مسار القطرة

The force effects on the droplet transport

توجد اربع قوى تؤثر على مسار القطرة عندما تخترق الوسط المحيط بها إذ تعمل في وقت واحد كما في الشكل (1-7):



الشكل (1-7) القوى المؤثرة على مسار القطرة [5]

حيث إن:

H: تمثل المسافة بين جهاز الترذيذ والقاعدة، t_{th}: أرتفاع المنطقة الحرارية

وتلك القوى هي [5]:

1) قوة الجاذبية: هي القوة التي تعمل على سحب القطرة بأتجاه الأسفل وإن هذه القوة تعتمد على كتلة القطرة المنتقلة، فعندما تكون القطرات صغيرة الحجم فأن هذه القوة تكون قليلة بحيث تسمح لها بالوصول الى سطح القاعدة قبل أن تتبخر كلياً لكن عندما تكون القطرات كبيرة فأن قوة الجاذبية تكون كبيرة أيضاً بحيث لا تسمح للقطرة أن تتبخر كلياً قبل الوصول الى القاعدة مما يؤثر ذلك على سمك الغشاء وتجانسه.
2) القوة الكهربائية: هي القوة التي تزود منظومة التحلل الكيميائي الحراري بحيث تشتمل هذه المنظومة على مصدر كهربائي أضافي ينظم مسار القطرة. يستخدم جهاز الترذيذ

لدخول الهواء المضغوط حيث أن السرعة العالية للهواء تسبب الأنحلال للقطرات وبالتالي تتحول الى رذاذ.

3) قوة ستوكس: قوة ستوكس هي القوة التي تحدث نتيجة للأحتكاك بين القطرة وبين جزيئات الهواء المحيط بها.

4) القوة المعرقلة: القوة المعرقلة هي القوة التي تعمل على تأخير القطرة، أي تعمل على خفض سرعتها بشكل كبير عندما تقترب من القاعدة الساخنة. إن هذه القوة هي القوة المهيمنة في منطقة التدرج الحراري العالية.

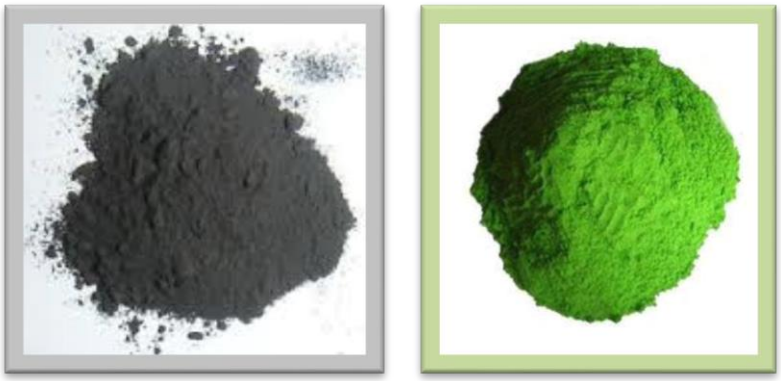
(1-7) الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمواد المستخدمة

Chemical and Physical Properties of Used Materials

تم في الأونة الأخيرة دراسة مواد أكاسيد المعادن بشكل واسع بسبب خصائصها المختلفة كالخصائص البصرية والكهربائية والمغناطيسية، وكذلك بسبب تطبيقاتها الواسعة في كثير من المجالات كأستخدامها كمحفزات وفي أجهزة الأستشعار وغيرها من التطبيقات [7]. وفي دراستنا الحالية تم أستخدام مادة أوكسيد النيكل ومادة أوكسيد المنغنيز.

(1-7-1) اوكسيد النيكل (NiO) Nickel Oxide

إن اوكسيد النيكل مادة شبه موصلة يكون على شكل مسحوق بلوري إما اخضر (NiO) او اسود (Ni_2O_3) اللون [8] كما في الشكل التالي (1-8):



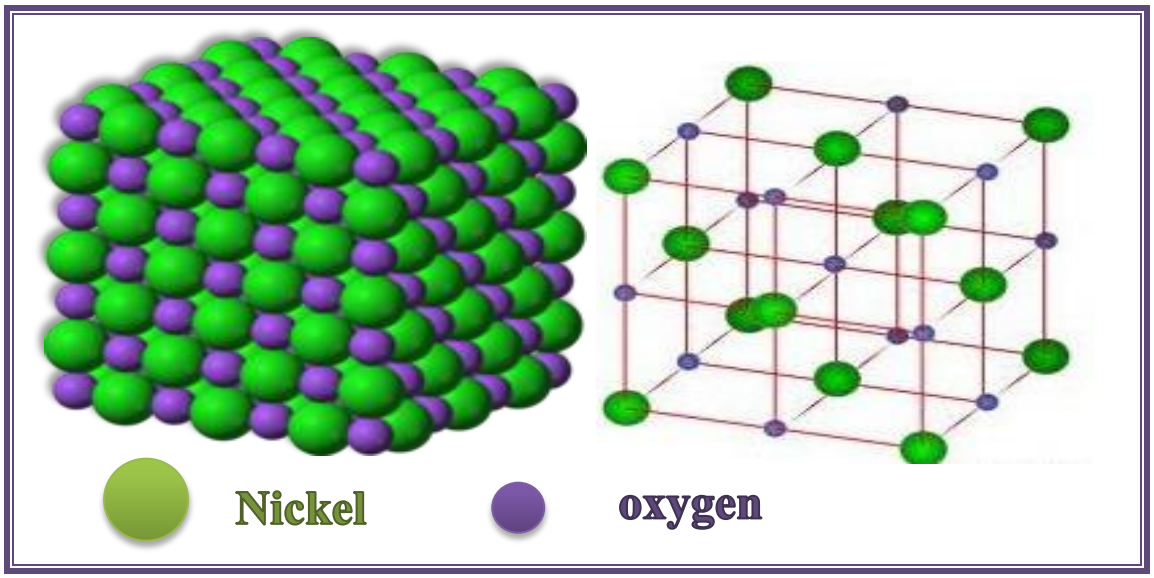
الشكل (1-8) مادة اوكسيد النيكل

تكون أغشية أوكسيد النيكل (NiO) ذات تركيب بلوري مكعب (Cubic) متمركز الأوجه وهي تشابه تركيب كلوريد الصوديوم (NaCl) البلوري، أذ ان (Ni) ذو تكافؤ (+2) والاوكسجين (-2)، وتكون توصيليتها من النوع الموجب (p-type)، والجدول التالي يبين بعض خصائص أوكسيد النيكل (NiO) [8]:

جدول (1-1) بعض خصائص أوكسيد النيكل

Molecular formula	Melting point (°C)	Density (g/cm^3)	Molecular weight (g/mol)	Energy gap (eV)	Colour
NiO	1984	6.67	248.87	3.6–4.0	Green powder

تعد هذه الأغشية مهمة لكونها دخلت في كثير من التطبيقات الفيزيائية بسبب خصائصها البصرية والكهربائية المتميزة كالمتحسسات والأجزاء المهمة التي تدخل في تصنيع الليزرات والمرشحات والطلاءات غير العاكسة [8]. فضلاً عن ذلك فأن مادة أوكسيد النيكل هي من المواد التي يتغير لونها عند تسليط مجال كهربائي عليها (Electrochromic Material) لذلك تستخدم بشكل واسع في النوافذ الذكية وفي مرايا السيارات الخلفية (Car rear-view Mirrors) وتستخدم كورقة ألكترونية (e-paper) في أجهزة العرض المتحركة ذات الدقة العالية [9]. والشكل التالي (1-9) يبين التركيب البلوري لأوكسيد النيكل.



الشكل (1-9) التركيب البلوري لأوكسيد النيكل [10]

إن اوكسيد النيكل يكون غير عازل عند درجة حرارة الغرفة ومادة ضديدة الفيرومغناطيسية مع مقاومة سطحية جيـدة تتجاوز (106 Ω)، ويعد أحد المواد الالكترونية المهمـة بعد اوكسيد التنكستن ويستعمل في صنع الانود الكهربائي وله عدة استخدامات بسبب الكفاءة الالكترونية العالية ويمتلك غشاء اوكسيد النيكل كذلك استقرارية عالية وهو ذو متانة عالية وقابل للطلي [8].

(1-7-2) استخدامات أوكسيد النيكل Applications of Nicke Oxide (NiO)

يستخدم اوكسيد النيكل في كثير من التطبيقات الأخرى اهمها [11،12]:

- يستخدم في صناعة الخزف الكهربائية مثل الثرمستورات.
- يستخدم في اصباغ النظارات والخزف والتزجيج.
- تم أستخدامه كاقطاب كهربائية في الاجهزة البصرية والالكترونية.
- في أنتاج السبائك وصناعة السيراميك.
- في بطارية نيكل الحديد والمعروفة أيضا ببطارية أديسون وهي مكونة من خلايا الوقود والكثير من أملاح النيكل والمواد المحفزة، وقد تم في الآونة الأخيرة أستخدام النيكل لجعل البطاريات قابلة لأعادة الشحن.

(1-7-3) المنغنيز (Mn) Manganese

المنغنيز معدن صلب لونه رمادي فضي لامع كما في الشكل (1-10)، وله خواص فيرومغناطيسية، عدده الذري (25) ويتميز بأن أيوناته لها ألوان مميزه والجدول التالي يبين بعض من خصائصه.

الجدول (1-2) بعض خصائص المنغنيز

Atomic symbol	Melting point (^oC)	Density (g/cm^3)	Atomic weight	Colour
Mn	1244	7.43	54.938045	Silvery

المنغنيز من العناصر الإنتقالية (Transition) ويوجد فى الدوره الطويلة الأولى من الجدول الدورى، حيث يقع بين الكروميوم والحديد، والمنغنيز النقى له أهمية عظمى فى صناعة الصلب والسبائك الحديدية (Ferrous Alloys) [13,14].

تم إكتشاف المنغنيز علي يد العالم السويدي (Scheele) عام (1774م)، وفى العام نفسهِ قام زميله (Johann Gahn) بفصل العنصر، وكلمة منغنيز (Manganese) مشتقه من اللغة اللاتينية والتي تعني ممغنط (Magnet)، ويرجع السبب فى هذا إلى أن المنغنيز عندما يتحد مع الألمنيوم أو النحاس أو الأنتيمون في تكوين السبائك فإن هذه السبائك تكون ذات خواص مغناطيسيه، ويعود إستخدام المنغنيز في صناعة الصلب إلى عام (1839م) [13,14]. والشكل (1-10) يبين شكل معدن المنغنيز.

شكل (1-10) معدن المنغنيز

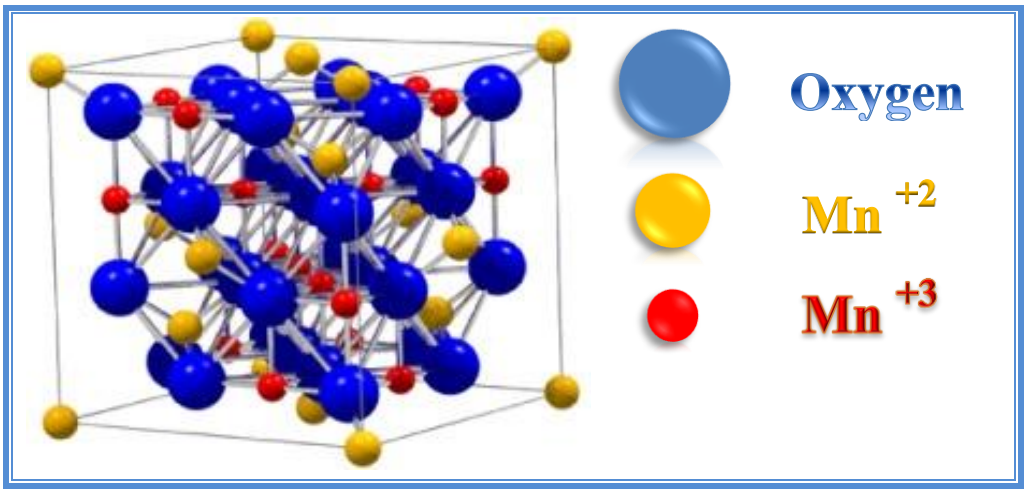
(1-7-4) استخدامات المنغنيز (Mn) Applications of Manganese

خام المنغنيز له أهمية كبيرة في مجال صناعة الصلب والسبائك الحديدية كما أنه يدخل في صناعات مختلفة منها صناعة الدوائرالالكترونية والأدوات المعدنية وإستخدامات صناعية أخرى متعددة يمكن إيجازها كألتالي [13] :-

- صناعة الصلب (Steel) .
- صناعة السبائك الحديدية (Ferrous Alloys) أو غير الحديدية (Nonferrous Alloys).
- صناعة الدوائر الإلكترونية والأدوات المعدنية في المطابخ والمسامير وأدوات الحلاقة.
- صناعة مصابيح الفلورسنت، كما يدخل المنغنيز ضمن مكونات الأسمدة الزراعية وبعض الأغذية الحيوانية.
- صناعة كثير من سبائك الألومنيوم والأحواض المعدنية وورق القصدير وصناعة الصابون والشامبو .
- يدخل المنغنيز فى صناعة مضادات الحموضة، كما يدخل بنسبة (3.5%) في صناعة العملات المعدنية.

(5-7-1) أوكسيد المنغنيز (Mn_3O_4) Manganese Oxide

جذبت أكاسيد المنغنيز قدراً كبيراً من الإهتمام بسبب تطبيقاتها المختلفة كمواد كهربائية ومكثفات كهروكيميائية فائقة وبطاريات قابلة للشحن [7]. يمتلك أوكسيد المنغنيز أطواراً أو تراكيب بلورية مختلفة مثل ($MnO, Mn_3O_4, Mn_2O_3, MnO_2$)، ومن بين هذه التراكيب أوكسيد المنغنيز (Mn_3O_4) ويمكن كتابة صيغته الكيميائية بشكل أخر ($MnO.Mn_2O_3$)، يعتبر من أكاسيد المعادن الأنتقالية ويمتلك حالتين من التكافؤ (Mn^{+2}) و (Mn^{+3}) ولديه تركيب برمي أو مغزلي الشكل (Spinel Structure) إذ إن أيونات الأوكسجين تكّون مكعب مغلق وأيونات المنغنيز الثنائية (Mn^{+2}) تحتل مواقع رباعي السطوح وتكّون حالة برمية عالية بسبب أمتلاكها خمس ألكترونات في الغلاف (d^5)، بينما أيونات المنغنيز الثلاثية (Mn^{+3}) تحتل مواقع ثماني السطوح في التركيب البرمي وتكّون حالة برمية منخفضة بسبب أمتلاكها أربعة ألكترونات في الغلاف (d^4) كما موضح في الشكل (1-11)، يعتبر أوكسيد المنغنيز (Mn_3O_4) مادة بارامغناطيسية عند درجة حرارة الغرفة لكن عند درجات الحرارة المحصورة ضمن المدى (41–43) K^o يكون مادة فيرومغناطيسية [7].



الشكل (1-11) التركيب البلوري لأوكسيد المنغنيز (Mn_3O_4).

إن مادة أُوكسيد المنغنيز (Mn_3O_4) من المواد الموضوعة ضمن المقياس النانوي لكونها تحمل خواص بصرية ومغناطيسية وحرارية وكهربائية أفضل من المواد المصمتة (Bulk) [15].

(1-7-6) أستخدامات أوكسيد المنغنيز (Mn_3O_4)

Applications of Manganese Oxide

- ❖ يستخدم كمحفز لمجموعة من التفاعلات كأكسدة الميثان وأول أوكسيد الكربون وتحلل $(NO_3)_2$ والحد من نترات البنزين والأحتراق المحفز للمركبات العضوية [7,15].
- ❖ يستخدم كمادة أولية في أنتاج طبقة حديدية لينة مثل منغنيز الفرايت زنك وأوكسيد الليثيوم منغنيز.
- ❖ يستخدم في بطاريات الليثيوم.
- ❖ يستخدم في وسائط التخزين المغناطيسي وفي أجهزة الأستشعار.

والجدول التالي يبين بعض من خصائص أوكسيد المنغنيز (Mn_3O_4):-

جدول (1-3) بعض خصائص أوكسيد المنغنيز (Mn_3O_4)

Molecular formula	Melting point (°C)	Density (g/cm^3)	Molecular weight (g/mol)	Colour
$MnO.Mn_2O_3$ (Mn_3O_4)	1.567	4.86	228.812	pink Powder

(1-8) الدراسات السابقة Previous Studies

درس الباحث (H. L. Chen et al.) سنة (2005) أغشية أوكسيد النيكل (NiO) الرقيقة المحضرة بطريقة الترذيذ المغناطيسي. إذ دُرست الخواص الكهربائية والبصرية للأغشية المحضرة وقد بينت النتائج ان المقاومية تزداد بزيادة قدرة الترذيذ من (100w) الى (200w) بثبوت درجة حرارة القاعدة، بينت تحليلات الأشعة السينية ايضاً ان الاتجاه السائد للأغشية تغير من (111) الى (200) حيث كانت درجة حرارة القاعدة (350 °C) ووجد أن النفاذية تنخفض عند القواعد غير المسخنة بالمقارنة مع أغشية محضرة بدرجة (350 °C) وإن أعلى درجة حرارة تنتج أكبر حجم حبيبي وتركيب بلوري تام تقود الى أقل مقاومية للأغشية [16].

درس الباحث (H. L. Chen et al.) سنة (2006) تأثير السمك على الخصائص البصرية والتركيبية لأغشية أوكسيد النيكل النقية المحضرة بطريقة الترذيذ الماكنتروني وبوجود

غاز الأوكسجين إذ وجد أن فجوة الطاقة البصرية تتناقص بزيادة السمك وأن الأتجاه السائد لغشاء أوكسيد النيكل هو (111) عندما تكون القواعد غير ساخنة ويصبح الأتجاه (200) عند تسخين القواعد عند (400 ^{o}C) [17].

درس الباحث (B. A. Reguig et al.) سنة (2006) تأثير تركيز المحلول المحضر على خصائص أغشية اوكسيد النيكل (NiO) الرقيقة المحضرة بالتحلل الكيميائي الحراري. تم ترسيب أغشية (NiO) الرقيقة من محلول كلوريدات النيكل المائية السداسية في الماء وكانت درجة حرارة القاعدة (350°C) وكانت نسبة تدفق المحلول (10 ml/min) والسمك حوالي (0.3µm). تم أستخدام تراكيز مختلفة من المحلول في المذيب وهي تتراوح من (0.05M) الى (0.5M). تقل التوصيلة عندما يزداد التركيز المولاري لتثبت بحدود (0.3M) [18].

درس الباحث (F. I. Ezema et al.) سنة (2008) الخصائص البصرية لأغشية اوكسيد النيكل (NiO) الرقيقة بأستخدام طريقة الحمام الكيميائي من محاليل مائية من كلوريد النيكل والأمونيا من خلال وضعها على شرائح زجاجية. دُرس الغشاء بأستخدام حيود الأشعة السينية وصور مجهرية للتركيب وطيف الأمتصاص لخصائصه البصرية. بينت الخصائص البصرية بأن الغشاء له فجوة طاقة تتراوح بين (3.90eV–2.10eV) والسمك يكون بين (0.346µm–0.061µm). اما معدل النفاذية للغشاء وجد انه يكون بين (50%–91%) في المنطقة فوق البنفسجية والمرئية وتحت الحمراء القريبة [19].

درس الباحث (A. K. Srivastava et al.) سنة (2008) إمكانية تحضير أغشية أوكسيد النيكل بواسطة الطلاء بالبرم وإستخدام محلول بوليمري على قواعد زجاجية، بينت نتائج حيود الأشعة السينية بأن الأغشية المحضرة كانت متعددة التبلور ومن النوع المكعب، وهو يشبه تركيب كلوريد الصوديوم (NaCl) وبأتجاه سائد (111)، أما النتائج البصرية فبينت بأن النفاذية عالية جدا تتراوح بين (80%–95%) عند مدى الأطوال الموجية nm (400–800)، وأن قيمة فجوة الطاقة البصرية (E_g) تتناقص بزيادة درجة الحرارة والتركيز المولاري، بينما كانت أكبر قيمة لفجوة الطاقة عند نسبة التبلور القليلة [20].

درس الباحث (M. M. Ibrahim et al.) سنة (2009) الخصائص الكهروكيميائية والكهروبصرية لأغشية أوكسيد النيكل المحضرة بواسطة التبخير بالحزمة الألكترونية (Electron Beam Evaporation)، إذ أظهرت دراسة حيود الأشعة السينية بأن هذه الأغشية

متعددة التبلور، أمـا النتـائج البصـرية فقد بينـت بـأن قيمـة فجـوة الطاقـة لهذه الأغشـية (3.6 eV) وطبيعة الأنتقال الألكتروني مباشر مسموح [21].

تمكن الباحث (H. U. Igwe et al.) سنة (2009) من إجراء دراسة لمعرفة تـأثير التلدين الحراري لأغشية أوكسيد النيكل المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري والمرسبة على قواعد زجاجية بدرجات حرارة (^{o}C) (100, 150, 200, 250, 300)، أذ أوضحت الدراسة بأن قيمة فجوة الطاقة تتراوح بين eV (1.9 - 4.4) وأن معامل الانكسار (Refractive Index) يتراوح بين (3.0 – 1.0) ولأسماك مختلفة تتراوح بين (0.12µm - 14.00) [22].

درست الباحثة (N. F. Al.Shammary) سنة (2010) الخصائص البصرية لأغشية أوكسيد النيكل (NiO) المحضرة على الزجاج بطريقة التحلل الكيميائي الحراري. تم تحضير غشاء أوكسيد النيكل على قواعد زجاجية نظيفة بدرجة حرارة (498k) وبسمك (1451.8 Å) تم دراسة أطياف الأشعة المرئية–فوق البنفسجية للأغشية من حسابات الامتصاص البصري والتي أخذت من المنطقة الطيفية من (300nm) الى (1100nm). كما درست الثوابت البصرية مثل فجوة الطاقة البصرية للأنتقال المباشر المسموح (3.69eV) وللأنتقال المباشر الممنوع (3.653eV) ومعامل الأمتصاص ومعامل الخمود ومعامل الأنكسار والتوصيلية الضوئية [23].

درس الباحث (S. A. Mahmoud et al.) سنة (2011) الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية اوكسيد النيكل الرقيقة (NiO) بأستخدام التحلل الكيميائي الحراري (CSP) من محلول خلات النيكل المائية على قواعد زجاجية عند درجات حرارة مختلفة من (225°C) الى (350°C). تم فحص تركيب أغشية (NiO) الرقيقة المرسبة بأستخدام حيود الأشعة السينية (XRD) ومجهر القوة الذرية (AFM) حيث اظهرت النتائج أن الأغشية ذات تركيب غير متبلور عند درجات الحرارة المنخفضة (Ts=225°C) بينما عند درجات العالية (Ts>=275°C) فأن الغشاء يكون ذات تركيب مكعبي أحادي الطور. وتم حساب معامل الأنكسار (n) ومعامل الخمود من تصحيح قياسات النفاذية والأنعكاس على طول المدى الطيفي nm (2400-250) بأستخدام مطياف (UV-Vis-NIR; UV 3101 PC) ذو الحزمتين. بعض من متغيرات الأمتصاص البصري مثل طاقات التشتت البصري $E_{\circ}$ و E_d وثابت العزل Ɛ [24].

درس الباحث (A. R. Balu et al.) سنة (2012) أغشية (NiO) الرقيقة النانوية بأستخدام تقنية التحلل الكيميائي الحراري، حيث تم تحضير أغشية اوكسيد النيكل الرقيقة بمولاريات مختلفة من كلوريد النيكل على قواعد زجاجية نظفت جيداً بجهاز الموجات الفوق الصوتية وبدرجة حرارة (350°C) بأستخدام تقنية مبسطة وأقتصادية. تشير دراسات حيود الأشعة السينية أن الأغشية متعددة التبلور ذات تركيب مكعبي، تم حساب أولاً التركيب الدقيق للمتغيرات من خلال بيانات (XRD). أذ تشير التحليلات لمنحنيات الأمتصاص مقابل طاقة الفوتون الى الأنتقال غير المباشر وأن فجوة الطاقة تقل مع أزدياد تركيز المحلول. وأظهرت قياسات المقاومة الكهربائية بأن قيمة معامل المقاومة الحرارية للأغشية المرسبة بـ (0.2M) كانت قليلة جداً ($-1.34*10^{-3}$/K) [25].

درس الباحث (نبيل علي بكر وجماعته) سنة (2013) الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أوكسيد النيكل المطعمة بالخارصين ($Ni_{(1-x)}Zn_xO$) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري. تم تحضير الأغشية بنسب التطعيم الحجمية (2, 4, 6 and 8%) على قواعد زجاجية وبدرجة حرارة (370°C)، وقد تم دراسة أثر التطعيم بالخارصين في بعض الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة. أظهرت نتائج فحوصات الأشعة السينية أن الأغشية المحضرة ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع المكعب وبالأتجاه السائد (111) لجميع نسب التطعيم عدا الأغشية المحضرة بنسبة التطعيم (4%) اذ كان الأتجاه السائد لها هو (200). تم دراسة الخصائص البصرية للأغشية من خلال تسجيل طيفي النفاذية والأمتصاصية ولمدى الأطوال الموجية (300–900nm)، أذ تم حساب فجوة الطاقة البصرية للأنتقال الألكتروني المباشر المسموح بأستخدام معادلة Tauc لأغشية (NiO) غير المطعمة (3.59eV) وتزداد قيمتها بزيادة نسبة التطعيم لتصل الى (3.75eV) عند نسبة التطعيم (8%) [8].

درس الباحث (R. A. Ismail et al.) سنة (2013) اغشية اوكسيد النيكل الرقيقة ذات التركيب النانوي بأستخدام طريقة التحلل الكيميائي الحراري. تم تحضير اغشية اوكسيد النيكل الرقيقة ذات البلورات الشفافة والنانوية التركيب بأستخدام تقنية بسيطة وهي التحلل الكيميائي الحراري من المحلول الملحي لكلوريدات النيكل المائية ($NiCL_2.6H_2O$) على قواعد من الزجاج والسليكون من نوع (n) بدرجات حرارة مختلفة (400, 360, 320, 280) ºC مع أختلاف التراكيز (0.1, 0.075, 0.05, 0.025)M. تم دراسة الخصائص التركيبية للأغشية النامية بأستخدام حيود الأشعة السينية (XRD) ومجهر القوة الذرية أما الخصائص البصرية والتحليل الكيميائي فقد درست بأستخدام جهاز الأشعة الفوق البنفسجية وطيف الأمتصاص وطيف

الأشعة تحت الحمراء على التوالي. أظهرت نتائج ال(XRD) أن الغشاء المرسب عند درجة حرارة (T_s=280ºC) وتركيز (0.025M) يكون ذو تركيب غير متبلور لكن عند درجات حرارة اعلى (T_s=400, 360, 320)ºC وتركيز M(0.05, 0.075, 0. 1) فأن الغشاء المرسب يمتلك تركيب مكعبي الشكل غير متبلور تشكل على طول السطح (111). ان فجوة الطاقة للغشاء تزداد من (3.4eV) الى (3.8eV) بينما المولارية تقل من (0.1M) الى (0.05M) [26].

درس الباحثان (W. C. Ching And Y. C. Fu) سنة (2013) التحقيق في خصائص أغشية اوكسيد النيكل (NiO) النانوية التركيب المطعمة بالليثيوم بأستخدام تقنية التحلل الحراري المعدلة (SPM)، إذ تم تطعيم أغشية أوكسيد النيكل بالليثيوم وتم الحصول على أغشية (Li-NiO) وكانت الأغشية ذات الخصائص الأمثل هي عندما يكون تركيز الليثيوم (Li=8%) والمقاومية ($4.1*10^{-1}\Omega$ cm) من نوع p والشفافية الضوئية فوق (76%) في المنطقة المرئية. الأتجاه السائد هو على طول السطح (200) لأغشية أوكسيد النيكل المطعمة بالليثيوم ويزداد فوق طول السطح (111) عند زيادة تركيز الليثيوم، كما إن الحجم الحبيبي يزداد بزيادة نسبة التطعيم مما يؤدي الى خصائص توصيلية أفضل. النفاذية تقل بزيادة نسبة التطعيم وكذلك فجوة الطاقة تقل من (3.08eV) عند نسبة التطعيم 2% لتصل الى (2.75eV) عند نسبة التطعيم 10%[27].

تمكن الباحث (U. Alver et al.) سنة (2013) وصف وتركيب أغشية أوكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالبورون المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، حيث تم ترسيب أغشية (NiO) المطعمة بالبورون على قواعد زجاجية عند درجة حرارة (400°C) مستخدمين محلول نترات النيكل المائية، بينت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) إن الأغشية ذات تركيب مكعب بمعلمات شبيكية متغيرة مع تركيز البورون. تم فحص مورفولوجية السطح للأغشية بأستخدام المجهر الألكتروني، تم قياس الحجم الحبيبي ووجد إنه ضمن المدى (30–50 nm). أظهرت القياسات البصرية إن فجوة الطاقة في البداية تقل ثم تزداد بزيادة تركيز البورون [28].

تمكن الباحث (K. Vallalperuman et al.) سنة (2013) وصف وتشخيص أغشية NiO النانوية المطعمة بالمنغنيز (Mn) والكوبلت (Co). تم تحضير أغشية أوكسيد النيكل (NiO) المطعمة بالمنغنيز والكوبلت ($Ni_{(1-x)}Mn_xO$) و ($Ni_{(1-x)}Co_xO$) حيث إن (x= 1% and 2%) بطريقة الترسيب الكيميائية (co-precipitation method)، بينت قياسات حيود الأشعة السينية (XRD) إن هذه الأغشية ذات تركيب أحادي الطور تم تلدينها بدرجة حرارة

(800 ºC) لمدة (4) ساعات بوجود الهواء كما إن قمم الحيود تنزاح بأتجاه الزوايا العالية بزيادة تركيز المنغنيز، لوحظ أيضاً من خلال أستخدام مقياس المغناطيسية للعينة المهتزة إن أغشية ($Ni_{0.99}Mn_{0.01}O$) و ($Ni_{0.98}Mn_{0.02}O$) تسلك سلوك مغناطيسي، كما تم أيضاً دراسة الخصائص الكهربائية للأغشية [29].

درس الباحثون (M. Abdulnabi et al.) سنة (2014) الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية اوكسيد النيكل (NiO) الرقيقة بأستخدام طريقة التحلل الكيميائي الحراري، حيث تم تحضير أغشية (NiO) الرقيقة بأستخدام تقنية بسيطة ورخيصة من خلال ترسيب محلول ملحي من كلوريدات النيكل المائية على قواعد زجاجية. تم دراسة تأثير السمك والمولارية على الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية بأستخدام حيود الأشعة السينية (XRD) والأمتصاص البصري وتأثير الفجوة. وجد أن سمك الغشاء البلوري يزداد لذلك فأن فجوة الطاقة تزداد من (3.1eV) الى (3.4eV). بينت الفحوصات الكهربائية إن الغشاء الذي يكون سمكه (100nm) يمتلك توصيلية من نوع n بينما الغشاء الذي يكون سمكه (300nm) يمتلك توصيلية من نوع p [30].

درس الباحثان (S. I. Abbas And A. Q. Ubaid) سنة (2014) الخصائص التركيبية والبصرية واللمعان الضوئي لأغشية أوكسيد النيكل (NiO) النانوية التركيب الرقيقة ، إذ تم ترسيب أغشية اوكسيد النيكل بنجاح بأستخدام تقنية التحلل الكيميائي الحراري من المحلول الملحي (كلوريدات النيكل المائية) على قواعد زجاجية بدرجة حرارة (450°C). تم دراسة الخصائص التركيبية للأغشية بأستخدام حيود الأشعة السينية (XRD) ومجهر الماسح الضوئي (SPM)، أظهرت نتائج (XRD) إن الأغشية متعددة التبلور ذات تركيب مكعبي الشكل على طول السطح (111) تم حساب الحجم البلوري (21.63nm) بأستخدام معادلة شيرر. تم حساب مورفولوجية السطح والحجم البلوري بأستخدام مجهر القوة الذرية (AFM)، حيث أظهرت النتائج جسيمات كروية على السطح غير متجانسة وناعمة جداً بالمقياس النانومتري. تم حساب فجوة الطاقة (3.8eV) من أطياف الامتصاص البصري وقد تبين أن هناك زيادة في فجوة الطاقة للأغشية النانوية التركيب. تم حساب طيف اللمعان الضوئي لهذه العينات عند الطول الموجي (250nm) ويحتوي على فجوة الأنبعاثات عند الطول الموجي (240nm) و (490nm) [31].

درس الباحث (D. Hong et al.) سنة (2014) الخصائص التركيبية والمغناطيسية لأغشية NiO المطعمة بالمنغنيز. إن أغشية ($Ni_{(1-x)}Mn_xO$) الرقيقة ($0.01 \leq x \leq 0.03$) رُسبت

بطريقة الترسيب بالنبضة الليزرية، حيث أظهرت نتائج الأشعة السينية بأن مادة المنغنيز الشائبة قد دخلت الى مادة NiO المظيفة وتكون ذات حالة تأكسد مختلطة (+3 and +2). أشارت القياسات المغناطيسية إلى تحسن وتشبع العزم المغناطيسي لأغشية $Ni_{(1-x)}Mn_xO$ بزيادة محتوى أيونات Mn^{+3} [32].

درس الباحث (M. O. Dawood) سنة (2015) تأثير التطعيم بالنحاس (Cu) على طاقة أورباخ ومعلمات التفريق لأغشية (NiO:Cu) الرقيقة المرسبة بأستخدام طريقة التحلل الكيميائي الحراري (CSP)، إذ تم أستخدام مطياف (UV-Visible) ضمن المدى (300-900 nm) لحساب طيف الأمتصاص لنسب التطعيم المختلفة، الأمتصاصية والتوصيلية البصرية تزداد بزيادة نسبة التطعيم في الأغشية المحضرة، بينما معلمات التشتت تقل بزيادة نسبة التطعيم بينما طاقة أورباخ تزداد [33].

درس الباحث (N. A. Bakr et al.) سنة (2015) تأثير التطعيم بالكوبلت على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (NiO) الرقيقة بأستخدام تقنية التحلل الكيميائي الحراري. حيث تم تطعيم أغشية أوكسيد النيكل $(Ni_{(1-x)}Co_xO)$ بنجاح بنسب تطعيم مختلفة (X=0, 4, 6 and 8%) على قواعد زجاجية عند درجة حرارة (400°C) وسمك حوالي (300nm). أشارت نتائج (XRD) أن جميع الأغشية متعددة التبلور ذات تركيب مكعبي وأن الأتجاه السائد يكون على طول السطح (111). تم حساب الحجم الحبيبي (51.16nm) بأستخدام صيغة شيرر. أظهرت نتائج (AFM) أن الغشاء متجانس وناعم. تم دراسة الخصائص البصرية من أطياف الأمتصاصية والنفاذية التي تكون مسجلة ضمن المدى (300–900nm). تم حساب فجوة الطاقة البصرية للأنتقالات الألكترونية المباشرة المسموحة بأستخدام معادلة (Tauc)، وهي ضمن المدى (3.58–3.66 eV) حيث تتناقص عندما يزداد تركيز الكوبلت (Co)، بينما فجوة الطاقة لأغشية أوكسيد (النيكل-كوبلت) الرقيقة هي (3.58eV). تم حساب الثوابت البصرية مثل (معامل الأمتصاص، الجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل) من خلال معادلة طاقة الفوتون. تم حساب معامل الأنكسار ومعامل الأنحلال لأغشية أوكسيد (نيكل-كوبلت) الرقيقة من معادلة الطول الموجي [34].

درس الباحث (S. S. Chiad) سنة (2015) التشخيص البصري لأغشية أوكسيد النيكل NiO المطعمة بـ (Fe_2O_3) الرقيقة المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، إذ تم تحضير أغشية Fe_2O_3 الرقيقة بنسب تطعيم مختلفة لـ NiO على قواعد زجاجية بدرجة حرارة

(400°C)، إذ إن المحلول الأبتدائي يتضمن (0.1M/L) لكلا ($NiCl_2$) و ($FeCl_3$) المخفف بالماء المقطر وقطرات قليلة من حامض (HCl)، تم دراسة تأثير التطعيم على الخصائص البصرية بأستخدام مطياف (UV-Visible) لحساب طيف الأمتصاص ضمن مدى الأطوال الموجية (300-900 nm)، إذ وجد إن النفاذية تزداد بزيادة محتوى NiO في أغشية $NiO:Fe_2O_3$ الرقيقة نفس سلوك معامل الأنحلال وعمق الأختراق. فجوة الطاقة تزداد من (2.45eV) قبل التطعيم الى (2.86eV) بعد التطعيم بـ (3%)، بينما الأنعكاسية ومعامل الأمتصاص ومعامل الأنكسار تقل بزيادة محتوى NiO في أغشية Fe_2O_3 الرقيقة [35].

(1-9) الهدف من الدراسة Aim of the study

إن الهدف من الدراسة الحالية هو تحضير أغشية رقيقة من مادة أوكسيد النيكل غير المطعمة والمطعمة بالمنغنيز وبنسب تطعيم مختلفة (2, 4, 6 and 8%) بأستخدام طريقة التحلل الكيميائي الحراري من خلال الترسيب على قواعد زجاجية بدرجة حرارة (400ºC). ودراسة تأثير التطعيم بالمنغنيز على الخواص التركيبية والخواص البصرية للأغشية المحضرة كقياس النفاذية والأمتصاصية ومعامل الامتصاص وفجوة الطاقة البصرية وطاقة اورباخ وكذلك حساب الثوابت البصرية كافة والمتمثلة بمعامل الانكسار ومعامل الخمود وثابت العزل بجزئيه الحقيقي والخيالي والانعكاسية والتوصيلية البصرية بالأضافة الى ذلك حساب حجم البلوريات والمعلمات التركيبية كثابت الشبيكة وعامل التشكيل وكثافة الأنخلاع وعدد البلورات لوحدة الحجم. ومن ثم التعرف على طبوغرافية السطح للأغشية المحضرة. كما يهدف البحث الى دراسة تأثير التلدين على الخواص التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة. وذلك سعياً للحصول على غشاء بمواصفات جيدة من خلال تحسين صفاته الفيزيائية في منطقة الطيف المرئي، لما تمتاز به من تطبيقات عملية في مجال تصنيع الخلايا الشمسية والتطبيقات الألكتروبصرية وغيرها من التطبيقات المهمة.