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

تحضير ودراسة الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لاغشية ($Ni_{1-x}Cu_xO$) الرقيقة نانوية التركيب المتلونة كهربائياً

رسالة تقدمت بها

ميادة كريم حسن

(بكالوريوس علوم فيزياء ٢٠١٥)

إلى

مجلس كلية العلوم - جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء

بـــإشراف

أ.م.د زياد طارق خضير أ.م.د بثينة عبد المنعم أبراهيم

١٤٤٠ هـ

٢٠١٩ م

Republic of Iraq

Ministry of Higher Education and Scientific Research

University of Diyala

College of Sciences

Department of Physics

Prepare and Study of Structural, Optical and electrical Properties of thin film ($Ni_{1-x}Cu_xO$) nano particles electrochromic

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

Mayada Kareem Hassan

(B.Sc. in Physics 2015)
Supervised By

Assis professor. Ziad Tariq Khodair

Assis professor. Buthainah Abdulmunem Ibrahim

2019 A.D **1440 A.H**

(1-1) المقدمة (Introduction)

تعد اليوم دراسة المواد شبه الموصلة من العوامل المهمة التي اسهمت في التطور التقني للعالم الذي نعيشه الأن، فاصبحت الأجهزة الالكترونية الحديثة وغيرها تستند أساساً على هذه المواد.اذ أسهمت تقنية الاغشية الرقيقة (Thin films) التي تعد أحد فروع فيزياء الحالة الصلبة فى دراسة اشباه الموصلات إذ تم تحديد العديد من الخواص الفيزيائية والكيميائية لها بهدف استخدامها فى التطبيقات المختلفة، فقد تم الحصول على أغشية رقيقة لأول مرة عام 1838م عن طريق عملية التحليل الكهربائي، وقد شهد مجال الاغشية الرقيقة تقدما كبيرا على يد عدد من العلماء امثال (Bunsen and Grove) اللذان حضرا أغشية رقيقة من المعادن عام 1852م عن طريق التفاعل الكيميائي والترذيذ بالتفريغ التوهجي، في حين تمكن العالم (Faraday) من الحصول على أغشية رقيقة من المعادن عام 1857م عن طريق التبخير الحراري، أما في سنة (1876) فقام العالم (Adams) بتحضير أغشية رقيقة من السلينيوم الملاصقة للبلاتينيوم. وقد أسهمت قياسات كل من (Jamin) و(Fizean) و(Quink) والجانب النظري من أبحاث العالم (Drude) في تطور دراسة الأغشية الرقيقة [**1**].

يستخدم مصطلح الاغشية الرقيقة لوصف طبقة (Layer) اوعدة طبقات من ذرات المادة لا يتعدى سمكها المايكرون الواحد [**2,3**] ، ونظراً لكون طبقة الغشاء رقيقة جدا وقابلة للتشقق فأنها ترسب على مواد صلبة تعرف بقواعد الاساس (Substrates) مصنوعة من مواد مختلفة وتعتمد على طبيعة الدراسة والاستعمال، ومن هذه المواد الزجاج بأشكاله، والسليكون، وبعض الاملاح والمعادن [**4**].

يحظى موضوع الطاقات المتجددة والطاقات النظيفة في الوقت الحالي بعناية كبيرة من قبل العلماء والباحثين وذلك لاستعمالاتها الواسعة في مجالات مختلفة من الحياة اذ اصبح من ضروريات التقنيات الحديثة في هذا العصر ولما توفره من بيئة نظيفة بعيد عن التلوث الذي يسعى العالم لتقليل اثاره الصحية على البيئة ولما تخلقه من اثار وخيمة تدمر الكرة الارضية، وقد لوحظ من خلال البحوث ان هناك تطورا في هذا المجال خلال عقد الثمانينيات، وما زال في توسع مستمر اذ تعددت التقنيات والمواد المستعملة للحصول على هذا النوع من الطاقة ومنها استعمال المواد المتلونة كهربائياً (Electrochromic) التي تحدث فيها ظاهرة التلون الكهربائي (Electrochromism) ، وهي عبارة عن التغير اللوني الحاصل بمرور تيار

كهربائي ضعيف مسببا تفاعلات الاكسدة الكيميائية، والتي تعمل على تغيير كمية الضوء النافذ مما يودي الى تغيير اللون من الشفافية الى المعتم وبالعكس [5] .

تصنف المواد المتلونة كهربائيا الى مواد عضوية ومواد غير عضوية، اذ ان المواد غير العضوية يكون تحضيرها سهلاً وتكون اكثر استقرارا وتستِعمل المواد المتلونة كهربائيا للسيطرة على كمية الضوء والحرارة في النوافذ الذكية (Smart windows) والتي تعد من اهم استعمالاتها.

يمكن استعمال انواع مختلفة من المواد للحصول على خصائص التلون الكهربائي، اذ ان اكاسيد العناصر الانتقالية هي اوسع عائلة تستعمل في هذا المجال ومن ضمنها اوكسيد التنجستن (WO_3) الذي يستعمل لتصنيع الزجاج الذكي، واوكسيد النيكل (NiO) اذ يستعمل بشكل واسع في اقطاب العد في اجهزة التلون الكهربائي وكذلك النوافذ الذكية، ومن المواد الاخرى هي بولي انيلين (Poly aniline) الذي يمكن تكوينه من التأكسد الكيميائي للانيلين عند غمر اقطاب في حامض الهيدروكلوريك المحتوي على تركيز قليل من الانيلين عندها سيتكون غشاء على القطب من بولي انيلين وبالاعتماد على حالة التأكسد اما يكون لونه اصفر شاحب او اصفر مسود [6] .

توجد انواع اخرى من المواد المتلونة كهربائياً التي تستعمل في تطبيقات التكنولوجيا والتي تشمل فايلوجين (Viologen) وبولي اوكسوتنجستيت (Poly oxotungstates) وان اكثر استعمالاتها شيوعا في مصانع السيارات اذ يجري تصنيع المرايا باستعمال الفالوجين مع ثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO_2) لتكوين شاشات عرض رقمية ويكون لونها ازرقا غامقا ولها قدرة تحليلية عالية موازنة بالأبيض اللامع للتيتانيا (Titania)، ولها استعمالات اخرى في القطارات والطائرات ايضا، ومن الانواع الشائعة لمواد التلوين الكهربائي هو اوكسيد النيكل والذي تم استعماله في بحثنا هذا، وان الغشاء الرقيق له صيغة معقدة للعلاقة بين الالكتروكيميائية والسلوك البصري بسبب تغير اللون مع تغير الجهد الكهربائي والذي من الممكن اعطاء لون مختلف الشدة للناظر[7]، اذ يستعمل بشكل واسع في النوافذ الذكية والاجهزة التي تعمل على هذا المبدأ لما تحققه من ترشيد في استهلاك الطاقة الكهربائية لامتلاكها القدرة على توفير تكاليف التدفئة وتكييف الهواء والإضاءة، وذلك بإبقاء درجات الحرارة معتدلة داخل الابنية فضلا عن التحكم في مستويات الإضاءة الداخلية، اذ يمكن تعتيم الزجاج الذكي الى 99.4 %وهو غير نافذ للاشعة فوق البنفسجية [8] .

ان جهود العلماء مستمرة لاستخدام الطاقة المختزنة في الغشاء المتلون كهربائياً في النوافذ الذكية لتوفير الطاقة وامكانية تخزين طاقة اشعة الشمس واطلاقها من خلال دائرة كهربائية خارجية وامكانية استعمالها لتشغيل معدات داخل المبنى، اذ تكون هذه من الاستعمالات الواعدة في المستقبل لأنها تحقق الاهداف التي نطمح لها وخاصة في توفير الطاقة [**9**] .

ان استخدام تطبيقات الأغشية الرقيقة مثل التطبيقات الالكترونيةُ للاستعاضة عن كثير من اجزاء الدوائر الالكترونية التي تعطي صفات مماثلة بكفاءة اكبر كالمقومات (Rectifiers) والمتسعات (Capacitors) والترانزستورات (Transistors) والحاسبات الرقمية (Digital Computers)، واستعملت الأغشية الرقيقة في طلاء العدسات والمرايا والمرشحات لبعض الاطوال الموجية ذات المواصفات الخاصة للاستفادة منها في الخلايا الشمسية (Solar cells) والكواشف (Detectors) والخلايا الضوئية (Photocells)،وكذلك استخدمت في عملية التداخل المستخدمة في اجهزة الاستنساخ والتصوير الفوتوغرافي [**10,11**].

ان التطور الحاصل في مجال الأغشية الرقيقة ادى الى تنوع البحوث التي تعنى بدراسة الخصائص الفيزيائية لهذه الأغشية، وقد اسهمت الطرائق الحديثة في تحضير أغشية رقيقة ذات مواصفات على درجة عالية من النقاوة والدقة والتي تعتمد على سمك الغشاء وتجانسه مما يتطلب منظومات واجهزة دقيقة ومعقدة تحتاج الى تكاليف باهضة، كل ذلك ادى الى البحث عن طرائق تكون فيها كلفة التحضير منخفضة وبأجهزة اقل تعقيدا، علما أن الأغشية المحضرة بهذه الطرائق قد تكون اقل جودة وكفاءة موازنة بالأغشية المحضرة باستخدام الطرائق المتطورة، ومع ذلك بالامكان تحضير أغشية ذات مواصفات جيدة يمكن الاستفادة منها في تطبيقات عملية مهمة في مجالات متعددة.

(2-1) طرائق تحضير الأغشية الرقيقة

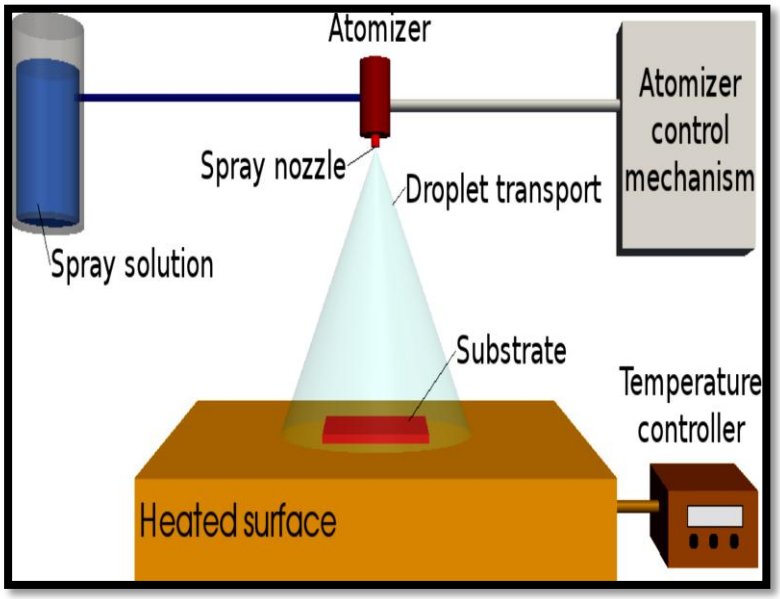
(Thin Films Preparation Methods)

دخلت الأغشية الرقيقة في مجال التطبيقات الواسعة مما دفعت الباحثين إلى استحداث عدة طرائق مختلفة لتحضيرها، ونتيجة لذلك فقد تطورت وتوسعت طرائق التحضير وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد تجانس الغشاء و سُمك الغشاء الرقيق إذ اصبحت لكل طريقة من هذه الطرائق مميزاتها و خصوصياتها لتؤدي الغرض الذي استخدمت من أجله، وتعتمد هذه الطرق على عدة عوامل من أهمها نوع المادة المستخدمة في تحضير الغشاء ومجال استخدامه، وكلفة التحضير، إذ تكون بعض الطرائق مناسبة لتحضير مواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى

وبعضها سهلة الاستخدام وبعضها تكون معقدة [12]. والشكل (1-1) مخطط توضيحي لبعض تقنيات تحضير الاغشية الرقيقة [13].

الشكل (1-1) مخطط توضيحي لبعض تقنيات تحضير الاغشية الرقيقة [13].

وقد تم اختيار طريقة التحلل الكيميائي الحراري في بحثنا الحالي، حيث تحضر الأغشية الرقيقة عن طريق ترسيب محلول المادة المراد تحضير الغشاء منها على قاعدة ساخنة بدرجة حرارة تكون اقل من درجة حرارة تطاير المادة، ويتكون الغشاء بالتفاعل الكيميائي بين المادة و الحرارة، ويمكن التحكم بسمك الغشاء عن طريق السيطرة على مدة الترسيب وعدد الرشات، وتمتاز الأغشية المحضرة بهذه الطريقة بالتصاقها القوي مع القاعدة، وعلى الرغم من أن الأغشية المحضرة بهذه الطريقة قد لاتكون بصفاتها العامة كتلك المحضرة باستخدام طريقة التبخير الحراري مثلا، الا انها يمكن ان تستخدم في تطبيقات الطاقة الشمسية وتصنيع الخلايا الضوئية والكواشف، وكان اول من أستعمل هذه الطريقة الباحثان(Hottel and Hnger) عام (1959) واللذان حضرا غشاءاً من النحاس الاسود على قاعدة الألمنيوم و الشكل (1-2) يُبيِّن الخطوات العملية للرش بتقنية التحلل الكيميائي الحراري[14] .



الشكل (1-2) مخطط لتقنية التحلل الكيميائي الحراري [14].

وتمتاز هذه الطريقة عن طرائق التحضير الاخرى بما ياتي [15,16] :

1- بساطة وقلة تكاليف الاجهزة المستخدمة لتحضير الأغشية مقارنة بتكاليف الاجهزة المستخدمة في الطرائق الاخرى.

2- يمكن تحضير أغشية رقيقة ذات تجانس مقبول وبمساحات واسعة .

3- يمكن تحضير أغشية رقيقة لمواد معينة مثل خلط المواد او تطعيم المواد للحصول على أغشية ذات مواصفات جيدة ، أذ ان الحصول على غشاء مكون من مزج مادتين او اكثر مثل الاكاسيد والكبريتات قد يصعب الحصول عليه باستخدام الطرائق الاخرى .

4- تستخدم هذه الطريقة في عدة تطبيقات تحتاج الى النقاوة العالية ولا تعتمد كثيرا على التجانس العالي في طبيعة الغشاء مثل المجمعات الشمسية.

أما عيوب هذه الطريقة فهي:-

1- هذه الطريقة تحتاج إلى وقت طويل وجهد كبير للحصول على أغشية جيدة و متجانسة.

2- تستعمل فيها المحاليل الكيميائية فقط، إذ لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بصورة مباشرة .

(3-1) آلية تكون الأغشية الرقيقة

(Mechanism of Thin Films Formation)

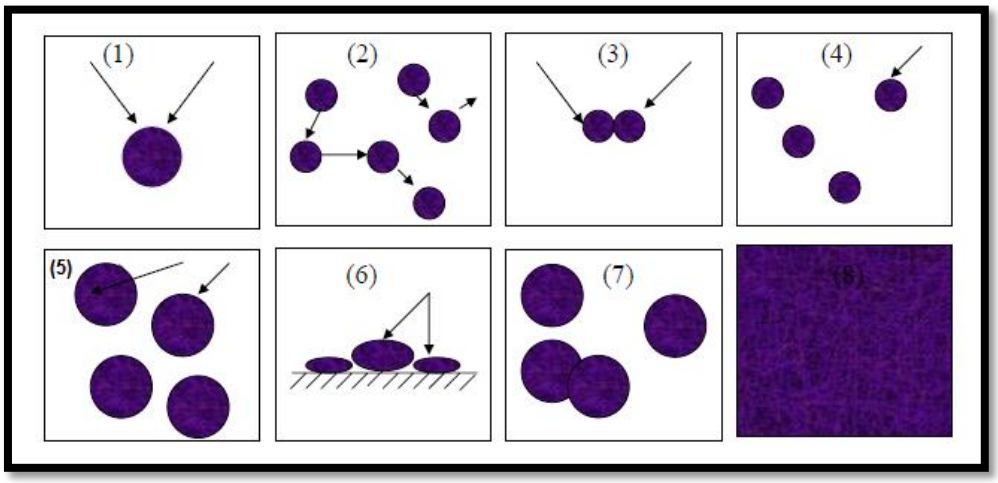
تتميز البنية التركيبية للأغشية الرقيقة بدرجة كبيرة من التعقيد مقارنة مع المواد الكبيرة (Bulk) سواء احادية التبلور أم متعددة التبلور وذلك لأنها مواد ذات حجوم حبيبية صغيرة جدا" وبذلك سوف تمتلك مناطق عدم انتظام وكثافة وعيوب اكبر بكثير مقارنة بالمواد الاخرى. هناك العديد من العوامل تحدد الانتظام في الغشاء والبنية البلورية للأغشية، فضلا" عما تقدم فإن التحلل الكيميائي الحراري يضيف عوامل اخرى لها أثر في البنية التركيبية وبداية نموالأغشية المحضرة مثلا حجم القطرة وكثافة توزيع القطرات على وحدة المساحة وقطر فتحة جهاز الترذيذ. وذلك فأن تأثير هذه العوامل يكون مباشرا" في تجانس الغشاء وبنيته التركيبية التي بدورها تنعكس على الخصائص البصرية والكهربائية [12] .

إن الخطوات الرئيسة لعملية تحضير الاغشية تتلخص بالخطوات الآتية :-

1- إنتاج الجزيئات أو الذرات أو الايونات لمحلول التحلل لمادة الغشاء .
2- إنتقالها الى القواعد المهيئة خلال وسط ناقل (كالهواء) .
3- ترسيبها على القاعدة الساخنة مثل الزجاج .

إن عملية نمو الاغشية تمر بمراحل اساسية وتبدأ بمرحلة التنوية (Nucleation) أي تكوين النويات التي تعد الاساس الذي يبنى عليه الغشاء الرقيق والتي تتكون عند انتقال الذرات او الجزيئات او الايونات من المصدر الى القاعدة وتمتاز النويات الملتصقة بالقاعدة بحجمها الصغيروبعد عملية التنويه تبدأ مرحلة نمو النويات إذ تنمو بالأبعاد الثلاثة ويكون النمو بمحاذاة القاعدة أي يكون أفقيا" أكثر مما هو عموديا" بسبب الانتشار السطحي للذرات إذ تعد هذه الصفة المميزة لنمو الاغشية الرقيقة [12,17] .

بعد نمو النويات تتصل الواحدة بالأخرى وتكون جزر(Island) وهناك عوامل تؤثر في تكوين الجزر وهي (درجة حرارة القاعدة المرسب عليها ومعدل الترسيب وتوفر مواقع التنوية على سطح القاعدة) ، بعدها تبدأ مرحلة تكوين الحدود الحبيبية الثابتة بسبب التحام الجزر مع بعضها لتكوين بلورة احادية التبلور إذا كانت الاتجاهات البلورية للجزر الملتحمة باتجاه واحد. وتستمر الجزر بالالتحام مع بعضها وتبدأ بتغير شكلها فتمتد وتستطيل مرتبطة مع بعضها فتكون مناطق ضيقة بالقرب من منطقة الالتصاق مع بعضها البعض،اذ تمتاز هذه المناطق بأنها غير منتظمة وطويلة تدعى القنوات(Channels)، وعند الاستمرار بعملية الترسيب تنتج نوى وجزر داخل هذه القنوات وتندمج بسرعة عند ملامسة جدران القنوات مكونة ما يشبه الجسور تاركة تجاويف داخل الغشاء(5)،وفي النهاية تتلاشى هذه القنوات مكونة الغشاء المستمر(Continuous Film) من خلال استمرار تكوين الجزر الثانوية التي تلامس حافات الفجوات وتندمج مع الغشاء الرئيس [18]. والشكل (1-3) يبين المراحل الاساسية لتكوين الأغشية الرقيقة [19].



الشكل (1- 3) المراحل الاساسية لتكوين الأغشية الرقيقة [19].

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

(1-4-1) اوكسيد النيكل (NiO)

يمكن الحصول على اوكسيد النيكل (NiO) على شكل مسحوق بلوري اخضر اللون ذي كثافة ($6.67 g/cm^3$) ووزن جزيئي (842.87 g/ mol) ودرجة انصهار(1984 °C) [20].

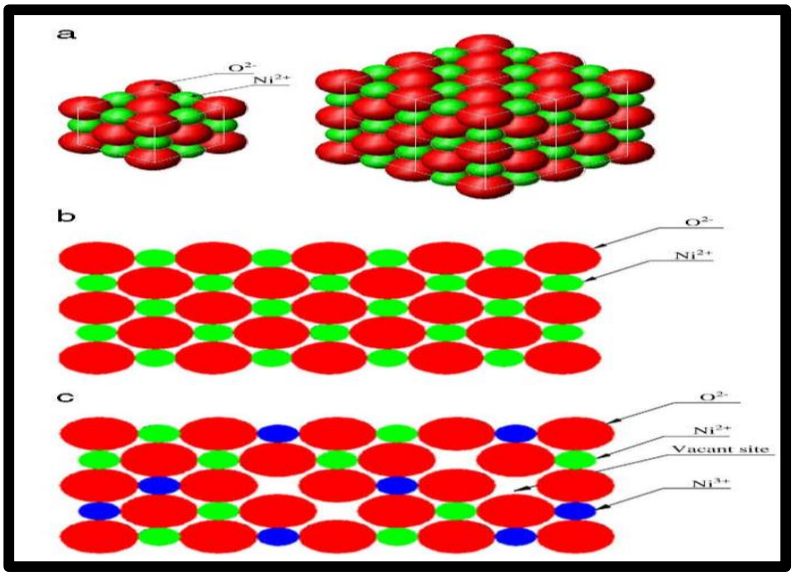
وان أغشية (NiO) ذات تركيب بلوري مكعب (Cubic) متمركز الأوجه وهي تشابه تركيب كلوريد الصوديوم (NaCl) البلوري، أذ ان(Ni) ذو تكافؤ (+2) والاوكسجين (-2)، وتعد هذه الأغشية مهمة لكونها دخلت في كثير من التطبيقات الفيزيائية بسبب خصائصها البصرية والكهربائية المتميزة ،مثلا في تطبيقات المواد ضديدة الفيرومغناطيسية وفي شاشات العرض والمتحسسات والأجزاء المهمة التي تدخل في تصنيع الليزرات والمرشحات والطلاءات غير العاكسة وكثير من التطبيقات الأخرى، وتكون توصيليتها من النوع الموجب(P-type)، والجدول التالي (1-1) يبين بعض خصائص اوكسيد النيكل[20].

الجدول(1-1) خصائص أوكسيد النيكل (NiO) [20].

Molecular formula	Melting point (°C)	Density (g/cm^3)	Molecular weight (g/mol)	Energy gap (eV)	Colour
NiO	1984	6.67	842.84	3.6–4.0	أخضر

وكذلك إن اوكسيد النيكل يكون غيرعازل عند درجة حرارة الغرفة مع مقاومة سطحية جيدة تتجاوز (106 Ω)، ويعد أحد المواد الالكترونية المهمة 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 [20].

ويعد أوكسيد النيكل من المواد التي يتغير لونها عند تسليط مجال كهربائي عليها (Electrochromic Material) وتستخدم بشكل واسع في النوافذ الذكية وفي مرايا السيارات الخلفية [21]. والشكل التالي (1-5) يبين التركيب البلوري لأوكسيد النيكل.



الشكل (1-4) التركيب البلوري المكعب لأغشية أوكسيد النيكل [22]

a–تركيب أوكسيد النيكل في بعد واحد.

b– تركيب أوكسيد النيكل في بعدين.

c– تركيب أوكسيد النيكل في ثلاث ابعاد.

استخدامات أوكسيد النيكل (NiO)

يستخدم اوكسيد النيكل في كثير من التطبيقات اهمها [24,23]:

1- يستخدم في صناعة الخزف الكهربائية مثل الثرمستورات.

2- تم استخدامه كاقطاب كهربائية في الاجهزة البصرية والالكترونية.

3- في أنتاج السبائك وصناعة السيراميك ،وقد فاز العالم الفيزيائي (شارل ادوراغيوم) في جائزة نوبل لعام(1920) لدوره في أنتاج سبائك النيكل الصلب .

4- في بطارية نيكل الحديد والمعروفة أيضا ببطارية أديسون وهي مكونة من خلايا الوقود والكثير من أملاح النيكل، وتم في الآونة الأخيرة أستخدام النيكل لجعل البطاريات قابلة لاعادة الشحن.

5 - يتفاعل مع الاحماض ليكون الاملاح والمركبات الاخرى مثل (سولفات النيكل) لطلي الاقطاب الكهربائية كقطب كهربائي شفاف في المتحسسات الكهروبصرية .

(2-4-1) أوكسيد النحاس (Copper (II) Oxide)

يعد النحاس من المواد شبه الموصلة المهمة وذلك لأنه احد المركبات الكيميائية ورمزه الكيميائي (CuO) يمكن الحصول عليه من أكسدة النحاس المعدني (metallic copper) وهو شبه موصل من النوع الموجب (p-type) ويمتلك فجوة طاقة ضمن المدى (المرئي-المنطقة تحت الحمراء) أما الاسماء العلمية لهذا الأوكسيد فهي (tenorite) و(cupric oxide) [26, 25].و يمكن تحضير أوكسيد النحاس بطرائق مختبرية عديدة ومنها [27]:-

1- يسخن فلز النحاس إلى الاحمرار بدرجة حرارة (800°C) وبمررالهواء على الفلز أي (أكسدة هوائية) بحسب المعادلة :

$$Cu + 1/2\ O_2 \rightarrow CuO$$

2- من ترسيب هيدروكسيد النحاس الناتج من تفاعل كبريتات النحاس مع هيدروكسيد الصوديوم ويسخن المحلول الناتج إلى درجة الغليان ويترسب أوكسيد النحاس بحسب المعادلات :

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

$$Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$$

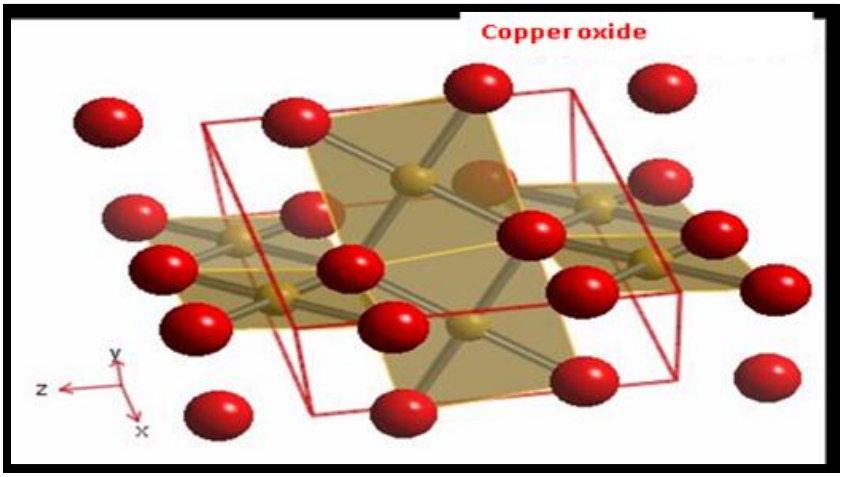
3- من عملية التحلل الكهربائي للماء وذلك بواسطة اقطاب من النحاس وعند عملية التحليل الكهربائي يتكون مسحوق غير ذائب من هيدروكسيد النحاس وعند ارتفاع درجة حرارة المحلول الالكتروليتي أكبـر من (40 °C) يتفكك هيدروكسيد النحاس ليتكون منه أوكسيد النحاس حسب المعادلة :

$$Cu(OH)_2 + H_2O \rightarrow CuO + 2H_2O$$

ومن خصائص اوكسيد النحاس انه ذو لون بني غامق مائل إلى اللون الاسود، ذو تركيب احادي الميل (monoclinic) وحدة الخلية هي متمركزة القاعدة (BCC)[26] ، ذو معامل امتصاص عالٍ في المنطقة المرئية ($10^4 cm^{-1}$) عند الطول الموجي (500nm) [28] ،عديم الرائحة و غير سام [29] ،ويعتبرمادة ضديدة الفيرومغناطيسية (Anti- ferromagnetic) في درجة حرارة (T_N =113 °C) [30].والجـــدول (1-2) يُبيِّن بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية لأوكسيد النحاس (CuO) [26] , والشكل (1-6) يبين التركيب البلوري لأوكسيد النحاس (CuO)[26] .

الجـــدول (1-2) الخواص الفيزيائية والكيميائية (CuO) [26] .

Sym.	Colour	Crystal Structure	M.Wight (g/mol)	Density (g/cm^3)	Melting Point (°C)	Boiling Point (°C)
CuO	dark brown	BCC	79.545	6.31	1201	2000



الشكل (1-5) التركيب البلوري لاوكسيد النحاس (CuO)[26].

ومن استخدامات اوكسيد النحاس في كثير من التطبيقات الأخرى اهمها :-

1- يستخدم في صناعة الخلايا الشمسية وخاصة في الخلايا الضوئية- الحرارية الشمسية (Solar photo-thermal)، التي تحتاج إلى أستقرارية ذات مـدى عالـية وامتصاصية ذات كفاءة عالية ويكونـان عاليين في مـدى الطول الموجي المرئي [31] وفي نبائط تحويل الطاقة الشمسية[32].

2- يستخدم في أوساط الخزن المغناطيسية (magnetic storage media) [33] وفي النبائط المغناطيسية (magnetic devices) [34] .

3- يستخدم في تصنيع النبائط ذات التوصيل الفائق فعند نقص درجة الحرارة يصبح الأوكسيد مادة فائقة التوصيل ، ويستخدم كذلك متحسس للغازات (Gas Sensors) [35].

4- يستخدم في النبائط الكهروضوئية (Optoelectronic Device) إذ له تطبيقات واسعة و مختلفة إذ يستخدم فـي تصنيع النبائط المختلفة مثل الدايـودات الباعثة للضوء [36].

(5-1) الدراسات السابقة (Literature Review)

❁حضرالباحث **(L.D. Kadam)** واخرون عام (2001) اغشية اوكسيد النيكل الرقيقة (NiO) باستخدام تقنية الانحلال الحراري ذات الكلفة البسيطة على قواعد الزجاج الموصل (FTO) المطلية بأوكسيد القصدير بدرجة حرارة (350°C) ، اذا اظهرت فحوصات الاشعة السينية (XRD) ان الاغشية المحضرة من النوع المكعب وبالاتجاه السائد (111) ،اذا تم وضع العينة في محلول قلوي من هيدروكسيد البوتاسيوم بتركيز(0.1M) وفولتية مستمرة ويتغير اللون من الشفاف الى اللون الاسود. وكذلك بينت نتائج الاشعة تحت الحمراء وجود ايونات الهيدروكسيل والماء الحرة[37].

❁ تمكن الباحث **(Niklasson)** واخرون عام (2007) بتحضيرأغشية اوكسيد النيكل واوكسيد التنجستن المتلونة كهربائياً متعددة الطبقات المستعمل في صناعة النوافذ الذكية ودراسة الخواص البصرية والتركيبية لها[38].

❁ حضرالباحث **(A.C. Sotnavane)** واخرون عام (2010) اغشية اوكسيد النيكل الرقيقة بواسطة تقنية الترسيب الكهربائي المتلون كهربائياً على قواعد من الزجاج الموصل (FTO)المشوب بخليط من الفلور وأوكسيد القصدير اذ تم دراسة تأثير سمك الغشاء على الخصائص التركيبية والمورفولوجية والبصرية والكهربائية للغشاء الالكتروكرومك [39].

❁ درست الباحثة **(نبراس فاضل علي الشمري)**عام (2010) الخصائص البصرية لأغشية أوكسيد النيكل (NiO) المحضرة على قواعد زجاجية نظيفة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري وبدرجة حرارة (498K) وبسمك (1451.8 Å) أذا تم دراسة أطياف الأشعة المرئية–فوق البنفسجية للأغشية من حسابات الامتصاص البصري ضمن المدى (300-1100nm). اذ درست الثوابت البصرية مثل فجوة الطاقة البصرية للأنتقال المباشر المسموح والتي كانت بحدود (3.69eV) وللأنتقال المباشر الممنوع بحدود (3.653eV) ومعامل الأمتصاص ومعامل الخمود ومعامل الأنكسار والتوصيلية الضوئية [40].

❁ درس الباحث **(SafwaA.Mahmoud.)** واخرون عام (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) في حين عند درجات العالية (Ts>=275°C) فأن الغشاء يكون ذات تركيب مكعبي أحادي الطور. وتم حساب معامل الأنكسار (n) ومعامل الخمود(K_o) من قياسات النفاذية والأنعكاسية على طول المدى الطيفي (2400nm -250nm). وقد تم ايضا قياس طاقات التشتت البصري (E_o و E_d) وثابت العزل الكهربائي (Ɛ) وتردد البلازما (W_P) [41].

❁ درس الباحث **(AndréVenter)** واخرون عام (2011)الخصائص البصرية والكهربائية لاغشية اوكسيد النيكل الممكنة للتطبيقات العازلة المرسبة على قواعد زجاجية وباستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) ، وحيود الأشعة السينية (XRD) و ومطياف الأشعة المرئية للاشعة فوق البنفسجية لمدئ الاطوال الموجية (1000nm -200nm) ،وجد ان الاغشية المحضرة تمتلك سطح خشن ، وان درجات الحرارة المرتفعة تغير كل من (سمك الغشاء والحجم الحبيبي)،وقد وجد ايضاً معامل الانكسار التي تم الحصول عليه من النفاذية والامتصاصية [42].

❁رسب الباحث **(M. Suganya.)** واخرون عام (2012) أغشية اوكسيد النيكل(NiO) الرقيقة النانوية بأستخدام تقنية التحلل الكيميائي الحراري ،حيث تم تحضير ألاغشية بتراكيز مولارية مختلفة من كلوريد النيكل على قواعد زجاجية. وبينت دراسة حيود الأشعة السينية أن الأغشية من النوع متعددة التبلور ذات تركيب مكعبي، تم حساب أولاً التركيب الدقيق للمتغيرات من خلال بيانات (XRD). أذ تشير التحليلات لمنحنيات الأمتصاص 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 ($-1.34\times10^{-3}/K$) [43].

❁ درس الباحث **(Muhammad Z. Sialvi)** واخرون عام (2013) الخصائص اللونية لاغشية اوكسيد النيكل الرقيقة بتقنية ترسيب البخار الكيميائي تحت الضغط الجوي الاعتيادي (AACVD) لأول مرة في تحضير الاغشية الرقيقة من اوكسيد النيكل (NiO).وكانت الاغشية من النوع المكعب، وفجوة الطاقة تقل من (3.48eV-3.61eV) عند زيادة سمك الغشاء من (1000nm-500nm). وعند تكوين الدائرة الكهربائية من فولتية ومحلول مائي قلوي من هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) بتركيز(0.1M) ،فان خاصية التلون الكهربائي لاغشية اوكسيد

النيكل ذات السمك (500-100-50) تتأكسد بالمحلول القلوي ويتكون اللون البني الغامق وبعد مرور زمن مقداره (10sec) يتم ازالة اللون من البني الغامق الى الشفاف[44].

❁ درس الباحث **(Raid A. Ismail)** واخرون عام (2013) اغشية اوكسيد النيكل الرقيقة ذات التركيب النانوي بأستخدام طريقة التحلل الكيميائي الحراري. تم تحضير اغشية اوكسيد النيكل الرقيقة ذات البلورات الشفافة والنانوية التركيب من كلوريدات النيكل المائية ($NiCL_2.6H_2O$) على قواعد من الزجاج والسليكون من نوع (n) بدرجات حرارة مختلفة (400, 360, 320, 280)ºC وبتراكيزمختلفة (0.1, 0.075, 0.05, 0.025)M. أذا تم دراسة الخصائص التركيبية للأغشية 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=320, 360, 400)ºC وتركيز (0.05, 0.075, 0.1)M فأن الغشاء المرسب يمتلك تركيباً مكعب الشكل غير متبلور وبالاتجاه السائد (111). وان قيمة فجوة الطاقة للغشاء تزداد من (3.4eV) الى (3.8eV) مع انخفاض التركيزمن (0.1M) الى (0.05M) [45].

❁ حضر الباحث **(S. Sriram)** واخرون عام (2013)أغشية أوكسيد النيكل (NiO) الرقيقة باستخدام تقنية الانحلال الحراري بالبخار منخفضة التكلفة. تمت دراسة الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية باستعمال محلولين مختلفين احدهما قديم التكوين والاخر حديث التكوين. اذ بينت الخصائص التركيبية أن الغشاء المحضر من المحلول القديم كان حجم البلوريات لحبيباته (60.3nm) اكبر من الحجم الحبيبي للغشاء المحضر من المحلول الجديد(21nm). واظهرت دراسة الخصائص البصرية أن فجوة الطاقة في المحلول القديم يساوي (3.5eV) بينما فجوة الطاقة في المحلول الجديد تساوي (3.6eV) ،وتم قياس معامل الانكسار (n) باستعمال برنامج (PUMA) وقيمته في المحلول الجديد(1.95) من خلال المنطقة المرئية، في حين قيمة معامل الانكسار في المحلول القديم تتغيرمن (1.78- 2) في المنطقة المرئية ايضا.وقد اظهرت الخصائص الكهربائية أن الاغشية المحضرة من النوع (P -type) . وتظهرقياس المقاومة في الغشائين انها ذات مقاومة منخفضة ($2.271\times10^2\Omega cm$) للغشاء المحضر بمحلول جديد وهو عالي مقارنة مع الغشاء بالنسبة للمحلول القديم وقيمته ($2.725\times10^2\Omega cm$)[46] .

❁درس الباحث **(P.Mallick)** واخرون عام (2013) أثرالتطعيم بالنحاس في الخصائص التركيبية والبصرية لاغشية اوكسيد النيكل (NiO) النانوية التركيب اذا تم تحضير محلول نترات النيكل ونترات النحاس باستخدام الايثانول كمذيب بطريقة المحلول الغروي ، وقد تم تجفيف الاغشية التي تم الحصول عليها عند (300°C) باستخدام تحليل (XRD) وقياسات الطيف المرئي للأشعة فوق البنفسجية على التوالي لدراسة الخصائص التركيبية والبصرية .وقد وجد ان الحجم الحبيبي لاوكسيد النيكل النقي ينخفض من (20-17nm) والاجهاد يزداد (0.18% - 0.23%) لنفس المحلول المتكون مع CuO.وان طاقة اورباخ ايضا تزداد من (0.795-0.548 nm) [47].

❁ درست الباحثة **(Bushra. K.H.al-Maiyaly)** واخرون عام (2014) الخصائص البصرية والتركيبية لاغشية اوكسيد النحاس الاصفرالذي تم تحضيرها بوساطة الاكسدة الحرارية مع وجود الهواء مرة ومع وجود الاوكسجين مرة اخرى، وقد بينت فحوصات الاشعة السينية (XRD) ان اغشية اوكسيد النحاس هي احادية التبلور وذات تركيب بلوري عالي وبالاتجاه السائد (111) وتم اجراء القياسات البصرية لكل من (معامل الامتصاص ومعامل الانكسار ومعامل الخمود وثابت العزل الكهربائي) لمدئ الاطوال الموجية من (300-1100 nm) [48].

❁درس الباحث **(صبري جاسم محمد و رعد قاسم عبد الامير)** الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أوكسيد النحاس CuO النقية والمطعمة بالنيكل بنسب تطعيم وزنية (1,3,5,7%) من محلولي نترات النحاس المائية ($Cu(NO_3)_2.3H2$) وكلوريد النيكل ($NiCl_2$) ، والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية بدرجة حرارة اساس (623K) وبسمك مقداره (120nm) .تمت دراسة أثر التطعيم بالنيكل (Ni) على الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة اذا أظهرت نتائج فحوصات الأشعة السينية (XRD) أن جميع الأغشية المحضرة كانت ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع احادي الميل وبالاتجاه السائد (111)، وأن معدل الحجم الحبيبي يتناقص بزيادة نسب التطعيم مع تغيير قليل في قيم ثوابت الشبيكة وزوايا الحيود . وأظهرت صور مجهرالقوة الذرية (AFM) أن معدل خشونة السطح ومتوسط الجذر التربيعي (RMS) تزداد قيمتها عند التطعيم لجميع الاغشية.ومن خلال تسجيل طيفيّ النفاذية والامتصاصية ، باستخدام مطياف (UV-VIS) وللأطوال الموجية (200-1100 nm) ، وجد أن الامتصاصية تزداد والنفاذية تقل بزيادة نسب التطعيم ، وكذلك وجد بأن معامل

الامتصاص يزداد بالتطعيم ، في حين تقل فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح بزيادة التطعيم بالنيكل من (2.8-2.6 eV) [49].

❁ حضر الباحث **(Fadheela H. Oleiwe)** عام (2015) أغشية اوكسيد النيكل باستخدام كلوريدات النيكل على قاعدة زجاجية بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ,اذا درست الخصائص التركيبية والبصرية للاغشية المحضرة تحت تأثير تغير المولارية بوساطة فحص حيود الأشعة السينية والمجهر الالكتروني الماسح ومجهر القوة الذرية ، والخصائص البصرية درست عند طول موجي من (200-1100nm). اظهر فحص حيود الاشعة السينية ان الشدة تزداد بزيادة المولارية والاغشية تمتلك تركيباً مكعباً ولها حجم حبيبي قيمته تتغيرمن (4.13-11.95) مع تغيير التركيز (0.5,1,2M) وبينت قياسات المجهر الالكتروني ان الاغشية تمتلك سطح ناعم مع انتشار الحبيبات في كافة انحاء السطح, وبينت فحوصات مجهر القوة الذرية ان قيمة مربع متوسط الجذر تزداد من (7.77-20.7) ومعدل الخشونة يزداد من (5.73 -15.6) عندما تتغير قيمة المولارية من (0.5 -2)، ومن دراسة الخصائص البصرية وجد ان السمك يزداد مع زيادة المولارية بينما النفاذية قلت تقريباً من(75%) الى(54%) وفجوة الطاقة لاغشية اوكسيد النيكل تتغيرمن (3.1- 3.65eV)[50].

❁حضر الباحث **(M. Ben Amora)** واخرون عام (2015) أغشية رقيقة من أكسيد النيكل المطعم بالقصدير بطريقة التحلل الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية عند (460°C)، اذا تم دراسة تأثير التطعيم على الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية للاغشية المحضرة. واظهرت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) ان جميع الأغشية الرقيقة المحضرة تمتلك تركيب مكعب ضمن الاتجاه السائد (111).اما نتائج القياسات البصرية فقد بينت ان قيمة فجوة الطاقة تقل من (3.54- 3.633eV) [51].

❁ حضر الباحث **(M. Vigneshkumar)** واخرون عام (2016) اغشية رقيقة من اوكسيد النيكل(NiO) عن طريق تقنية التحلل الكيميائي الحراري بالرش، اذا تم ترسيب الغشاء باستخدام محلول مائي من كلوريدات النيكل بتركيز (0.5M) على قواعد زجاجية وبدرجة حرارة قاعدة(350°C)، أذا اظهرت نتائج حيود الاشعة السينية (XRD)ان الغشاء المتكون ذو تركيب مكعب وبالاتجاه السائد (111) وذي سمك مقداره(0.16nm) وحجم حبيبي (51nm)،وبينت القياسات البصرية ان النفاذية عالية في المنطقة المرئية وذات فجوة طاقة مباشرة قيمتها

(3.5eV) ،أذا تم قياس كل من معامل الامتصاص ومعامل الانكسارمن القياسات البصرية. وبذلك فان هذه الاغشية يمكن استخدامها كطلاء مضاد للانعكاس في الخلايا الشمسية [52].

❁حضرالباحث (**Rafia Barir,**) واخرون عام (2017) أغشية رقيقة من أكسيد النيكل (NiO)على قواعد زجاجية بدرجة حرارة (500°C) باستخدام طريقة التحلل الكيميائي الحراري بتركيز(0.1-0.015M) ،تم دراسة تاثير التركيزعلى الخواص البصرية والتركيبية والكهربائية للاغشية المحضرة ،اذ بينت نتائج حيود الاشعة السينية (XRD) ان الاغشية ذات تركيب مكعب وبالاتجاه السائد المفرد(111) عند الزاوية.°(2θ = 37.24) بتركيز(0.1M). واظهرت صور(SEM) ان مابعد تركيز(0.04M) تصبح العينة مغطاة تماماً باغشية (NiO) اذ تشكل تجمعات نانوية في الجزء العلوي من سطح العينة. واظهرت قياسات (FTIR) أن الاغشية ذات نفاذية تتراوح من(88%- 57)، وفجوة الطاقة تنخفض من (3.60eV - 3.68) مع زيادة تركيز المحلول[53].

❁درس الباحث (**UKoba,O.K**) واخرون عام (2017) تأثير التركيز على خصائص اغشية اوكسيد النيكل باستخدام تقنية الانحلال الحراري بالبخار ضمن تراكيز مختلفة(0.05- 0.025- 0.075 and 0.1M) من أغشية أكسيد النيكل على قواعد زجاجية. بدرجة حرارة قاعدة من(350 °C). وكانت تراكيز الاغشية، اذ اظهرت صور (SEM)ان الاغشية المحضرة ذات حجم حبيبي عالي موزع على السطح ويزداد الحجم الحبيبي مع زيادة التركيز،أما عند تركيز(0.025M) وجد ان الغشاء ذات تركيب مكعب غير متبلور، أذ لوحظ في حيود الاشعة السينية (XRD) في تراكيز أعلى كان الاتجاه السائد(111) [54].

❁حضرت الباحثة (**Buthainah Abdulmunem Ibrahim**) واخرون عام (2018) أغشية التلون الكهربائي الرقيقة من البرواس الازرق (Prussian blue) بتقنية التحلل الكيميائي الحراري المرسبة على قواعد زجاجية من النوع الموصل (FTO) وبسمك (150nm و 250 و350) .وكذلك تم دراسة أثر التشعيع بجسيمات بيتا بطاقة (0.549 Mev) ولمدة نصف ساعة. اذا درس أثر التشعيع على الخصائص التركيبة والبصرية والكهربائية للأغشية المحضرة قبل وبعد التشعيع ،وقد بينت النتائج ان الاغشية تمتلك امتصاصية عالية تزداد من (750-525nm) وكذلك تزداد النفاذية بعد التشعيع وينخفض جهد التبيض من(50-75MV) وكذلك يقل زمن تبيض الاغشية الرقيقة من (48.98-69.07S) وكذلك وقت التلوين انخفض من (20.54S -28.07) بعد التشعيع [55] .

(6-1) الهدف من البحث (Aim of the stude)

تهدف الدراسة الحالية الى تحضير أغشية رقيقة من مادة أوكسيد النيكل غير المطعمة والمطعمة بالنحاس وبنسب تطعيم مختلفة (2, 4, 6 and 8%) بأستخدام طريقة التحلل الكيميائي الحراري من خلال الترسيب على قواعد زجاجية بدرجة حرارة (400 ^{o}C). ودراسة تأثيرالتطعيم بالنحاس على الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية للأغشية المحضرة.

وتهدف الدراسة أيضاً الى تحضير أغشية التلون الكهربائي الرقيقة من مادة أوكسيد النيكل ودراسة تأثير التشعيع بأشعة كاما (γ)على الخواص البصرية والكهربائية للغشاء المحضر. 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 واجهزة التلون الكهربائي وغيرها من التطبيقات المهمة .