



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



دراسة تأثير التشعيع على بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية الالكتروكرومك الرقيق المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

رسالة قدمها الطالب

(مرتضى جمال ثامر جواد)

(بكالوريوس علوم فيزياء 2015)

إلى مجلس كلية العلوم - جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء

بإشراف

أ. د. سمير عطا مكي

أ.م. د. بثينة عبد المنعم ابراهيم

قال تعالى

﴿وَقُلِ اعْمَلُوا فَسَيَرَى اللَّهُ عَمَلَكُمْ
وَرَسُولُهُ وَالْمُؤْمِنُونَ ۖ وَسَتُرَدُّونَ إِلَىٰ عِلْمِ
الْغَيْبِ وَالشَّهَادَةِ فَيُنبِّئُكُمْ بِمَا كُنْتُمْ
تَعْمَلُونَ﴾

صدق الله العظيم

شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين وأصلاة والسلام على سيد المرسلين وعلى آله الطيبين الطاهرين وأصحابه الغر الميامين ومن تبعهم بإحسان الى يوم الدين.

يطيب لي ان اقدم شكري الجزيل مكللاً بالفخر والاعتزاز الى المشرفة الفاضلة أ.م. د. **بثينة عبد المنعم ابراهيم** والمشرف أ. د. **سمير عطا مكي** لدورهم الكبير في اعداد هذا البحث من خلال التوجيهات والمتابعة المخلصة داعين الباري عز وجل لهما بدوام الصحة و الموفقية.

كما اقدم شكري وتقديري الى رئاسة جامعة ديالى وعمادة كلية العلوم – جامعة ديالى للتسهيلات المقدمة خلال البحث وفائق الشكر والعرفان الى **الدكتور زياد طارق خضير** (رئيس قسم الفيزياء) و الى كل اساتذة قسم الفيزياء في جامعة ديالى . كما اقدم شكري وامتناني الى **الدكتور خالد هادي مهدي** لما ابداه من تعاون و مساعدة خلال تشجيع العينات.

كما اشكر **الدكتور عبد الكريم محمد علي السامرائي** جامعة بغداد كلية العلوم قسم الكيمياء لإبدائه المساعدة لإتمام الفحوصات الكهربائية. واخيرا اشكر كل من ساعدني وساندني ونصحتني ولو بكلمة او دعاء والله الموفق...

الباحث

الإهداء

الى منبع الحنان الذي لا ينضب..... والدتي
الى من عانى سنين طويلة لاجل تلك اللحظات المثمرة..... والدي
الى من اشد بهم ازري مثال التعاون والعطاء..... أخوتي واخواتي
الى كل من افادني ولو بكلمة..... اساتذتي
الى من طالت بهم اشواق الانتظار..... اصدقائي
الى كل من ودّني ولو للحظة..... احبائي
الى زهرة الحياة وريحانة فؤادي..... زوجة المستقبل

مرتضى

اقرار المشرفين

نقر أن اعداد هذه الرسالة من قبل مرتضى جمال ثامر قد جرى تحت اشرافنا في قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة ديالى ، وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الفيزياء.

التوقيع:

التوقيع:

اسم المشرف: أ. م. د. بثينة عبد المنعم ابراهيم

اسم المشرف: أ. د. سمير عطا مكي

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

المرتبة العلمية: استاذ دكتور

العنوان: جامعة ديالى - كلية العلوم

العنوان: جامعة بغداد - كلية التربية/ابن الهيثم

التاريخ:

التاريخ:

توصية رئيس قسم الفيزياء

بناءً على التوصية المقدمة من قبل (أ. م. د. بثينة عبد المنعم ابراهيم و أ. د. سمير عطا مكي) أحيل هذه الرسالة الى لجنة المناقشة لبيان الرأي فيها.

التوقيع:

الاسم: م. د. جاسم محمد منصور

المرتبة العلمية: مدرس

العنوان: جامعة ديالى - كلية العلوم

التاريخ:

اقرار المقوم اللغوي

اشهد اني قد اطلعت على رسالة طالب الماجستير (مرتضى جمال ثامر) والموسومة ب(دراسة تأثير التشعيع على بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية الالكتروكرومك الرقيق المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري) وقد قومتها من الناحية اللغوية والاسلوبية وبذلك تكون صالحة لأغراض المناقشة.

التوقيع:

المقوم اللغوي: أ . د. قاسم محمد اسود

العنوان :كلية التربية الاساسية _ جامعة ديالى

الخلاصة

تم تحضير اغشية البرواسي الازرق الرقيقة (الالكتروكرومك) المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري على زجاج (FTO) ولثلاثة اسماك [25 ± (150, 250, 350)]. وقد أجريت بعض الفحوصات لدراسة الخصائص الهيكلية والبصرية والكهربائية باستخدام حيود الأشعة السينية ، والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية ، وقياس الفولتية الدورية و تتبع قياس الامبيرية اللونية (CA).

تم تشعيع اغشية البرواسي الازرق الرقيقة بأشعة كما باستخدام عنصر السيزيوم - 137 بطاقة (0.662 MeV) لمدة نصف ساعة ، وكذلك تم تشعيع بجسيمات بيتا باستخدام الستروننتيوم - 90 بطاقة (0.546 MeV) لمدة نصف ساعة.

وقد اجريت الفحوصات التركيبية و البصرية والكهربائية بعد التشعيع ، وقد و قد اظهرت نتائج حيود الأشعة السينية زيادة شدة الاشعة السينية بعد التشعيع و ازاحة القمم نحو اليمين، و تبين من خلال نتائج حيود الاشعة السينية ان جميع الاغشية هي متعددة التبلور و من النوع المكعب قبل و بعد التشعيع، في حين انخفضت النفاذية بعد التشعيع بأشعة كما و جسيمات بيتا و لجميع الاسماك، وزيادة كل من الامتصاصية و الانعكاسية و معامل الامتصاص و معامل الانكسار و معامل الخمود و فجوة الطاقة البصرية مع زيادة السمك ، و يخفض جهد الغشاء الرقيق للسمك (250 nm) لعملية التحول الى اللون الشفاف (يتغير لون الغشاء الرقيق من الأزرق إلى الشفاف) ، لتغير جسيمات بيتا يتغير جهد التحول الى اللون الشفاف من (75- mV) إلى (50+ mV) ، بينما يتغير الجهد التحول الى اللون الشفاف بعد التشعيع بأشعة كما من (75- mV) إلى (50- mV)، وكذلك انخفض زمن التحول الى اللون الشفاف وزمن التلوين بعد التشعيع ، اذ كان التشعيع بأشعة كما و جسيمات بيتا ، يتغير زمن التحول الى الشفافية من (69.09) ثانية إلى (51.001) ثانية و (48.98) ثانية على التوالي ، وقت التلوين يتغير من (28.07) ثانية إلى (22.2) ثانية و (20.54) ثانية على التوالي.

تشير هذه النتائج إلى زيادة كفاءة الطبقة الرقيقة الكهرولونية التي تعد واحدة من الخصائص الموعودة للطاقات المتجددة التي يتطلع إليها العالم في هذه التقنيات باستعمال طاقات نظيفة للحصول على بيئة غير ملوثة.

المحتويات

رقم الصفحة	العنوان	الفقرة
9-1	مقدمة عامة	الفصل الأول
1	المقدمة	1-1
3	فيروسيانيد البوتاسيوم	2-1
4	كلوريد الحديد المائي	3-1
5	الدراسات السابقة	4-1
9	الهدف من البحث	5-1
27-10	الجانب النظري	الفصل الثاني
10	المقدمة	1-2
10	ظاهرة الالكتروكروميسم	2-2
10	بعض المواد الالكتروكرومك	3-2
10	أكاسيد الفلزات الانتقالية	1-3-2
12	البرواسي الأزرق	2-3-2
12	فايلوجين	3-3-2
13	بولي أنلين	4-3-2
13	بولي ثيوفين	5-3-2
14	حيود الاشعة السينية	4-2
15	الخواص البصرية	5-2
16	النفاذية	1-5-2
16	الامتصاصية	2-5-2
16	الانعكاسية	3-5-2
17	حافة الامتصاص الأساسية	4-5-2
17	معامل الامتصاص	5-5-2
18	الانتقالات الإلكترونية	6-5-2
18	الانتقالات المباشرة	1-6-5-2
18	الانتقالات غير المباشرة	2-6-5-2
19	الثوابت البصرية	7-5-2
19	معامل الخمود	1-7-5-2
20	معامل الانكسار	2-7-5-2
20	أشعة كاما	6-2
21	تفاعل أشعة كاما مع المادة	7-2
21	التأثير الكهروضوئي	1-7-2
23	تأثير كوبتن	2-7-2

25	انتاج الزوج	3-7-2
26	جسيمات بيتا	8-2
27	تفاعلات جسيمات بيتا مع الاوساط المادية	9-2
28	الفولتية الدورية	10-2
38-29	الجزء العملي	الفصل الثالث
29	المقدمة	1-3
29	طريقة التحلل الكيميائي الحراري	2-3
30	منظومة الترسيب الكيميائي الحراري	3-3
30	جهاز التريذ (التريذ)	1-3-3
31	حامل جهاز التريذ	2-3-3
32	السخان الكهربائي	3-3-3
32	المزدوج الحراري	4-3-3
32	مضخة الهواء	5-3-3
32	الميزان الالكتروني	6-3-3
32	تحضير الأغشية الرقيقة	4-3
32	تهيأت القواعد الزجاجية	1-4-3
33	تحضير المحلول المستخدم في تحضير أغشية $(Fe_4[Fe(CN)_6]_3)$ الرقيقة	2-4-3
34	ترسيب الأغشية الرقيقة	3-4-3
34	الظروف المثلى المنتخبة للحصول على اغشية البرواسي الازرق	5-3
34	درجة حرارة القاعدة	1-5-3
34	معدل التريذ	2-5-3
35	مدة التريذ	3-5-3
35	المسافة بين جهاز التريذ والقاعدة الزجاجية	4-5-3
35	ضغط الهواء	5-5-3
35	قياس سُمك الأغشية الرقيقة	6-3
36	فحص وتشخيص الأغشية المحضرة	7-3
37	القياسات البصرية	8-3
37	القياسات الكهربائي	9-3
38	التشيع بأشعة كاما	10-3
38	التشيع بجسيمات بيتا	11-3
60-39	النتائج والمناقشة	الفصل الرابع
39	المقدمة	1-4
39	الخواص التركيبية (قياسات (XRD))	2-4
41	الخواص البصرية	3-4

41	النفاذية	1-3-4
43	الامتصاصية	2-3-4
44	الانعكاسية	3-3-4
46	معامل الامتصاص	4-3-4
47	معامل الانكسار	5-3-4
49	معامل الخمود	6-3-4
51	فجوة الطاقة البصرية	7-3-4
54	الحسابات الكهربائية	4-4
54	الفولتية الدورية (CV) Cyclic voltammetry	1-4-4
57	تتبع القياسات الامبيرية اللونية (CA)	2-4-4
59	الاستنتاجات	
59	المشاريع المستقبلية	
70-61	المصادر	

قائمة الجداول

رقم الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
	مقدمة عامة	الفصل الأول
3	بعض الخصائص الفيزيائية لفيروسيانيد البوتاسيوم	1-1
4	بعض الخصائص الفيزيائية لكلوريد الحديد المائي	2-1
5	بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمادة البرواسي الازرق	3-1
	النتائج والمناقشة	الفصل الرابع
41	بعض النتائج التي تم الحصول عليها من خلال موازنة حيود الأشعة السينية قبل وبعد التشعيع بأشعة كاما و جسيمات بيتا	1-4
51	يبين قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر المسموح للأغشية قبل وبعد التشعيع بأشعة كاما و جسيمات بيتا.	2-4
56	قيم الفولتية لكل تحول من لون الى اخر قبل و بعد التشعيع	3-4
57	الزمن الذي يتغير به لون الغشاء من حالة الى اخرى	4-4

قائمة الأشكال

رقم الصفحة	عنوان الشكل	الرقم
	مقدمة عامة	الفصل الأول
3	التنسيق الهندسي لفيروس سيانيد البوتاسيوم	1-1
	الجزء النظري	الفصل الثاني
12	الصيغة الكيميائية التركيبية للفايلوجين	1-2
15	a- المستويات البلورية وقانون براك. b- التشخيص بالأشعة السينية.	2-2
19	أنواع الانتقالات الإلكترونية	3-2
22	الظاهرة الكهروضوئية	4-2
25	استطارة كومبتن	5-2
26	ظاهرة إنتاج الزوج	6-2
28	توليد إشعاع الكبح	7-2
28	يبين فحص الفولتية الدورية	8-2
	الجزء العملي	الفصل الثالث
30	منظومة التحلل الكيميائي الحراري	1-3
31	مخطط توضيحي لجهاز الترسيب (الترذيد)	2-3
38	جهاز الفولتية الدورية	3-3
	النتائج والمناقشة	الفصل الرابع
39	حيود الأشعة السينية قبل التشعيع	1-4
40	حيود الأشعة السينية بعد التشعيع بأشعة كاما	2-4
40	حيود الأشعة السينية بعد التشعيع بجسيمات بيتا	3-4
40	جزء من بطاقة (ASTM)	4-4
42	العلاقة بين النفاذية والطول الموجي قبل التشعيع	5-4
42	العلاقة بين النفاذية والطول الموجي بعد التشعيع بأشعة كاما	6-4
42	العلاقة بين النفاذية والطول الموجي بعد التشعيع بجسيمات بيتا	7-4
43	منحنى الامتصاصية كدالة للطول الموجي قبل التشعيع	8-4

44	منحنى الامتصاصية كدالة للطول الموجي بعد التشعيع بأشعة كاما	9-4
44	منحنى الامتصاصية كدالة للطول الموجي بعد التشعيع بجسيمات بيتا	10-4
45	علاقة طاقة الفوتون و الانعكاسية قبل التشعيع	11-4
45	علاقة طاقة الفوتون و الانعكاسية بعد التشعيع بأشعة كاما	12-4
46	علاقة طاقة الفوتون و الانعكاسية بعد التشعيع بجسيمات بيتا	13-4
46	تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون قبل التشعيع	14-4
47	تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون بعد التشعيع بأشعة كاما	15-4
47	تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون بعد التشعيع بجسيمات بيتا	16-4
48	العلاقة بين طاقة الفوتون و معامل الانكسار قبل التشعيع	17-4
48	العلاقة بين طاقة الفوتون و معامل الانكسار بعد التشعيع بأشعة كاما	18-4
49	العلاقة بين طاقة الفوتون و معامل الانكسار بعد التشعيع بجسيمات بيتا	19-4
50	العلاقة بين طاقة الفوتون مع معامل الخمود قبل التشعيع	20-4
50	العلاقة بين طاقة الفوتون مع معامل الخمود بعد التشعيع بأشعة كاما	21-4
51	العلاقة بين طاقة الفوتون مع معامل الخمود بعد التشعيع بجسيمات بيتا	22-4
52	فجوة الطاقة قبل التشعيع	23-4
53	فجوة الطاقة البصرية بعد التشعيع بأشعة كاما	24-4
54	فجوة الطاقة البصرية بعد التشعيع بجسيمات بيتا	25-4
55	فحص الفولتية الدورية قبل التشعيع	26-4
56	فحص الفولتية الدورية بعد التشعيع بأشعة كاما	27-4
56	فحص الفولتية الدورية بعد التشعيع بجسيمات بيتا	28-4
57	فحص تتبع الامبيرية اللونية (CA) قبل التشعيع	29-4
58	فحص تتبع الامبيرية اللونية (CA) بعد التشعيع بأشعة كاما	30-4
58	فحص تتبع الامبيرية اللونية (CA) بعد التشعيع بجسيمات بيتا	31-4

قائمة الرموز والوحدات

الوحدة	المعنى	الرمز
eV	طاقة مستوي التوصيل	E_c
eV	طاقة فجوة الطاقة البصرية	E_g
eV	طاقة مستوي التكافؤ	E_v
eV	طاقة الفوتون	$h\nu$
Å	المسافة بين مستويين بلوريين متجاورين	d_{hkl}
-	معاملات ميلر	Hkl
nm	الطول الموجي	λ
nm	طول موجة كومبتن	λ_c
degree	زاوية حيود براك	θ_B
-	معامل الانكسار العقدي	n^*
-	رتبة الحيود (عدد صحيح)	N
-	معامل الانكسار	n_o
Å	ثوابت الشبكة	a,b,c
-	النفاذية	T
nm	سمك الغشاء	T
cm ²	مساحة القاعدة	A_o
m/s	سرعة الضوء في الفراغ	C
cm ⁻¹	معامل الامتصاص	A
eV/m ² . s	شدة الشعاع الساقط	I_o
eV/m ² . S	شدة الشعاع النافذ	I_t
eV/m ² . s	شدة الشعاع الممتص	I_A
-	الامتصاصية	A
cm ⁻¹	المتجه الموجي	K
-	معامل الخمود	k_o
-	الانعكاسية	R
-	معامل أسي يحدد نوع الانتقال	R
-	ثابت يعتمد على نوع المادة	B
eV	طاقة الفونون	E_{ph}
ml	الحجم	V
Hz	تردد الفوتون الساقط	ν
MeV	الطاقة السكونية للإلكترون	$m_o c^2$
g	الوزن المطلوب لإذابته	W_t
g/mol	الوزن الجزيئي	M_{wt}
mol/l	التركيز المولاري	M
g/cm ³	الكثافة الكلية	ρ_{total}

الفصل الأول

المقدمة العامة

1-1 المقدمة

Introduction

يحظى موضوع الطاقات المتجددة والطاقات النظيفة بعناية كبيرة من قبل العلماء والباحثين وذلك لاستعمالاتها الواسعة في مختلف مجالات 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 والدوريات العلمية 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 الالكتروكرومك (Electrochromic) التي تحدث فيها ظاهرة الالكتروكرومسم (Electrochromism)، وهي عبارة عن التغير اللوني الحاصل بمرور تيار كهربائي ضعيف خلال هذه المواد مسببا تفاعلات الاكسدة الكيميائية، والتي تعمل على تغيير كمية الضوء النافذ مما يؤدي الى تغيير اللون من الشفافية الى المعتم وبالعكس [1].

يمكن تصنيف المواد الالكتروكرومك الى مواد عضوية ومواد غير عضوية، اذ ان المواد غير العضوية يكون تحضيرها سهلاً وتكون اكثر استقراراً، وذلك لان تحضيرها من المواد العضوية الصلبة يكون غير نقي و مصحوبا بنواتج ثانوية اخرى او شوائب بنسب مؤنية . تستعمل المواد الالكتروكرومك للسيطرة على كمية الضوء والحرارة في النوافذ الذكية (Smart windows) والتي تعد من اهم استعمالاتها.

يمكن استعمال انواع مختلفة من المواد والتراكيب في تصنيع اجهزة الالكتروكرومك، اذ ان اكاسيد العناصر الانتقالية هي اوسع عائلة تستعمل في هذا المجال ومن ضمنها اوكسيد التنكستن (WO_3) الذي يستعمل لتصنيع الزجاج الذكي، واوكسيد النيكل (NiO) يستعمل بشكل واسع في اقطاب العد في اجهزة الالكتروكرومك 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 [2].

وتوجد انواع اخرى من المواد الالكتروكرومك التي تستعمل في تطبيقات التكنولوجيا والتي تشمل فيلوجين (Viologen) وبولي اوكسوتنجستيت (Poly oxotungstates) وان اكثر استعمالاتها شيوعا في مصانع السيارات اذ يتم تصنيع المرايا باستعمال الفالوجين مع ثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO_2) لتكوين شاشات عرض رقمية ويكون لونها ازرقاً غامقاً ولها قدرة تحليلية عالية موازنة بالأبيض اللامع للتيتانيا (Titania)، ولها استعمالات اخرى في القطارات والطائرات.

من الانواع الشائعة للمواد الالكتروكرومك هو البرواسي الازرق والذي تم استعماله في بحثنا هذا، وهناك عدة دراسات حول خصائص الالكتروكرومك للبرواسي الازرق بدأت سنة 1978م اذ جلبت انظار العديد من العلماء والباحثين وان الغشاء الرقيق من البرواسي الازرق له صيغة معقدة للعلاقة بين الالكتروكيميائية والسلوك البصري بسبب تغير اللون مع تغير الجهد الكهربائي والذي من الممكن اعطاء اربع الوان مختلفة الشدة [3]، اذ يستعمل بشكل واسع في النوافذ الذكية واجهزة الالكتروكرومك لما تحققه من ترشيد في استهلاك الطاقة الكهربائية لأمتلاكها القدرة على توفير تكاليف التدفئة وتكييف الهواء والإضاءة، وذلك بإبقاء درجات الحرارة معتدلة داخل الابنية فضلا عن التحكم في مستويات الإضاءة الداخلية، اذ يمكن تعقيم الزجاج الذكي الى (99.4%) وهو غير نفاذ للاشعة فوق البنفسجية [4].

وان جهود العلماء مستمرة لاستعمال الطاقة المخترنة في الغشاء الالكتروكرومك في النوافذ الذكية لتوفير الطاقة اذ ان تلوينها لمقاومة اشعة الشمس وامكانية تخزين طاقة اشعة الشمس واطلاقها من خلال دائرة كهربائية خارجية وامكانية استعمالها لتشغيل معدات داخل المبنى مما يولد افكار اخرى في استعمال موارد الطاقة، اذ تكون هذه من الاستعمالات الواعدة في المستقبل لأنها تحقق الاهداف التي نطمح لها [5].

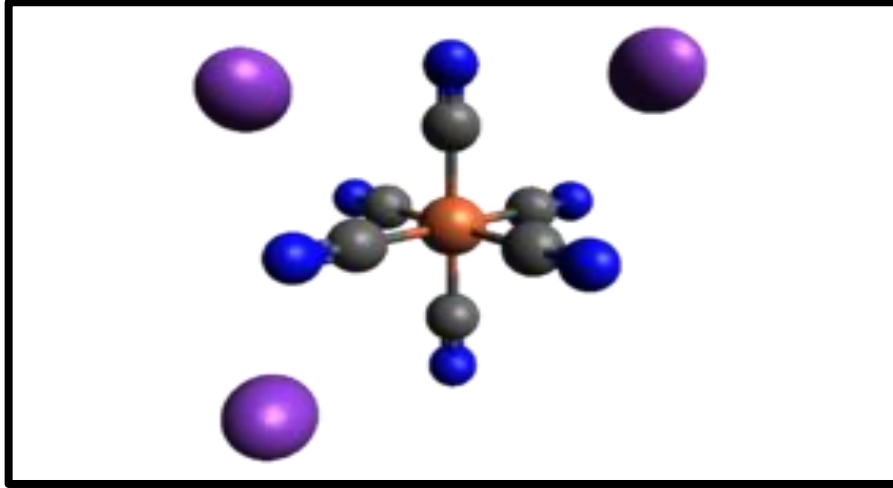
تعد تقنية الاغشية الرقيقة من اهم التقنيات التي اسهمت في دراسة اشباه الموصلات وتطويرها واعطائها فكرة واضحة عن العديد من الخواص الفيزيائية والكيميائية التي تختلف عن خواص المادة المكونة لها وهي في حالتها الحجمية (Bulk) [6].

ويطلق عادة مصطلح الاغشية الرقيقة على طبقة (Layer) اوعدة طبقات من ذرات مادة معينة لا يتعدى سمكها ما يكرونا واحدا [7,8]، ونظراً لكون طبقة الغشاء رقيقة جدا وقابلة للتشقق فأنها ترسب على مواد صلبة تعرف بقواعد الاساس (Substrate) وتعتمد على طبيعة الدراسة والاستعمال ومن هذه المواد الزجاج بأشكاله والسليكون وبعض الاملاح والمعادن [9].

Potassium ferrocyanide

1-2 فيروسيانيد البوتاسيوم

هو مركب يتكون من بلورات حمراء غامقة اللون، تكون على شكل حبيبات صغيرة اومسحوق، يحمل الصيغة $K_3[Fe(CN)_6]$ ، وهو متناسق ثماني السطوح كما في الشكل (1-1). وعند اذابته في الماء يظهر محلوله تالفا ذى لون اصفر مخضر، والجدول (1-1) يوضح بعض الخصائص الفيزيائية لفيروسيانييد البوتاسيوم [10,11].



شكل (1-1): التنسيق الهندسي لفيروسيانييد البوتاسيوم.

الجدول (1-1) يوضح بعض الخصائص الفيزيائية لفيروسيانييد البوتاسيوم [10,11].

Chemical formula	$K_3[Fe(CN)_6]$
Molar mass	329.24 g/mol
Density	1.89 g/cm ³ , solid
Melting point	300 °C (572 °F; 573 K)
Solubility	slightly soluble in alcohol soluble in acid soluble in water
Crystal structure	monoclinic

3-1 كلوريد الحديد المائي Iron (III) chloride hexahydrate

يتكون من بلورات صفراء، يذوب مركب كلوريد الحديد الثلاثي بشكل جيد في الماء مشكلا محلولاً ذي خاصية حامضية اذ ان الأس الهيدروجيني لمحلول (0.1) مولاري مقداره (2.0)، كما يذوب ايضا في الايثانول والاسيتون وثنائي ايثيل الايثر، والجدول (2-1) يوضح بعض الخصائص الفيزيائية لكلوريد الحديد المائي [12,13].

الجدول (2-1) بعض الخصائص الفيزيائية لكلوريد الحديد المائي.

Chemical formula	FeCl ₃ .6H ₂ O
Molar mass	270.295 g/mol
Density	1.82 g/cm ³
Melting point	37 °C (99 °F; 310 K)
Solubility	soluble in water soluble in acid
Crystal structure	Hexagonal

عند دمج فيروسيانيد البوتاسيوم وكلوريد الحديد المائي يتكون البرواسي الازرق (PB) اذ يعد مادة لا عضوية الكترولكرومك، ويعد واحداً من اقدم المواد التي تستعمل في صناعة الاصباغ اللاعضوية، تم إنتاجه لأول مرة من قبل ديسباك (Diesbach) في برلين في 1704 م، تبرز اهميته بشكل كبير في مجال صناعة الاصباغ والاحبار وتكوين المبيدات الحشرية وتوظف بشكل واسع في مجال الطب لتخليص الجسم من السيزيوم المشع المستخدم في علاج اغلب الامراض السرطانية ويستعمل ايضا في علاج حالات التسمم بالثاليوم لطرحة خارج الجسم [14,15]، ويوضح الجدول (3-1) بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للبرواسي الازرق [16-18].

الجدول (3-1) بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمادة البرواسي الازرق [16,17,18].

Molecular formula	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
Molar mass	859.25g/mol
Density	1.83 g/cm ³
Color	Dark blue powder
Crystal structure	Cubic
Solubility in H₂O	Soluble
Solubility in alcohol	Insoluble

4-1 الدراسات السابقة Previous studies

- تمكن الباحث (Andersson et.al. 1989) من تصنيع نوافذ ذكية صلبة من متراكبات بوليمرية الكترولوكرومك، اذ تتكون من طبقتين ولكل طبقة قاعدة شفافة من (In₂O₃:Sn) وطبقة علوية من مركب (WO₃ أو V₂O₅) وهذه الطبقات مصنعة عن طريق التبخير او الترديز، و قاموا باجراء فحص الفولتية الدورية و دراسة الطيف المرئي، وتمكنو من تطوير خصائص الكترولوكرومك جديدة وذلك من خلال تضمن بولي (بروبيلين غلايكول) مركب مع بيركلورات الليثيوم لتكونه [19].
- درس الباحث (Bonhôte et.al. 1999) الاقطاب الكهربائية الالكترولوكرومك النانو بلورية المحضرة بطريقة الترسيب الكهربائي اذ تمكنوا من تضخيم الاشارة الناتجة عن طريق تغيير اللون المرتبط بالأكسدة الكيميائية وقامو بدراسة اهم الاجهزة الالكترولوكرومك التي تستخدم فيها هذه الاقطاب [20].

- درس الباحثان (Somani, Radhakrishnan. 2002) التطبيقات المعاصرة والمستقبلية للمواد الالكتروكرومك اذ وصفوا أساسيات هذه المواد الالكتروكرومك واستعمالاتها. أهم الأمثلة على هذه المواد هي أكاسيد المعادن الانتقالية، البرواسي الأزرق وغيرها [21].
- حضر الباحث (Kaneko et al. 2002) اغشية (PANI) من خلال البلمرة الكهربائية للأنيولين على البلاتين أو زجاج نيسا (Nesa glass) إلى (1 Volt) مقابل (Ag-AgCl) (1 Mol/dm^3) باستخدام الأنيولين المذاب في (2 M) من المحلول المائي ل (HCL) لمدة (15 s) ، وتظهر نتائج دراسة الطيفي المرئي لأغشية (PANI) السوداء أنها تحت ظروف قاعدية لا تظهر أي خصائص إلكتروكروميسم، بينما أظهرت اغشية (PANI) تحت ظروف حامضية انها متعدد الألوان (خصائص إلكتروكروميسم) [46].
- تمكن الباحث (Mortimer et.al. 2005) من دراسة المواد الكتروليتية العضوية والمواد البوليمرية لتطبيقات العرض والمحاضرة بطريقة الترسيب الكهربائي، اذ قاموا بتطبيق الطرق الفيزيائية والكيميائية للسيطرة على اللون للمادة المترابطة الناتجة [22].
- درس الباحثان (Carpi, De Rossi. 2006) البوليمرات الالكتروكرومك المستعملة حاليا من اجل تحقيق اجيال محفزة كهربائيا، وقاموا باستعراض تطبيقات كهرومغناطيسية لأجهزة كهربائية واجهزة الليزر والعروض الناتجة عن تحليل أحدث ما توصلت إليه هذه الاجهزة [23].
- تمكن الباحث (Niklasson et.al) في عام (2007) من تحضير اغشية اوكسيد النيكل واوكسيد التنكستن الالكتروكرومك متعددة الطبقات باستخدام تقنية الترسيب والمستعمل في صناعة النوافذ الذكية ودراسة الخواص البصرية والهيكلية لها اذ تمكنوا من الحصول على أفلام أكسيد النيكل التي لديها بنية مسامية تتكون من الحبوب الصغيرة، يتناول الجزء الأخير التطبيقات، مع التركيز على النوافذ الذكية المعمارية القادرة على تحقيق راحة داخلية محسنة بالاشتراك مع توفير كبير في الطاقة، يتم التطرق إلى تطبيقات النظارات أيضًا [24].
- طور الباحث (Hee Kang et.al) في عام (2008) جهاز كهربائي باسم القرحة البصرية وهو عبارة عن غشاء الكتروليت محضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، اذ تمكنوا من التحكم في نفاذية الضوء اذ يتكون الغشاء من اوكسيد التنكستن والبرواسي الأزرق وهذا الجهاز يمكن أن يعلق مباشرة على عدسة الكاميرا من دون أي معدات ميكانيكية، وبهذه الطريقة سوف يقلل الجهاز من استهلاك الطاقة [25].

- اعد الباحث (A.C. Sonavane et.al) في عام (2010) اغشية اوكسيد النيكل الرقيقة بواسطة تقنية الترسيب الكهربائي على قواعد من زجاج (FTO) المشوب بخليط من الفلور وأوكسيد القصدير اذ تم دراسة تأثير سمك الغشاء على الخصائص الهيكلية والمورفولوجية والبصرية والكهربائية للغشاء الالكتروكرومك [26].
- حضر الباحث (Sani Demiri et.al) في عام (2011) اغشية رقيقة من مادة البرواسي الازرق الالكتروكرومك المحضر بطريقة الترسيب الكهربائي اذ تم دراسة نتائج حيود الاشعة السينية والمجهر الإلكتروني الماسح وقد اظهرت هذه الاغشية استقرارية وعكس ممتاز مما يجعلها مناسبة للاستعمال في الاجهزة الكهربائية [27].
- حضر الباحثان (Baloukas and Martinu) في عام (2012) اغشية بصرية متراكبة من $(WO_3 / SiO_2WO_3 / SiO_2)$ تستعمل مرشحات تداخل الالكتروكرومك في الاجهزة الامنية وفلاتر التداخل الكهربائي، من خلال مطابقة الأطياف بشكل دقيق، يتم تقليل حساسية الجهاز للتغيرات في مصادر الضوء، نظرًا للتحويل اللوني الداخلي لمرشحات التداخل، يمكن إنشاء صورة مخفية تظهر عند زاوية مراقبة محددة، يؤدي وجود الصورة المخفية في بعض الحالات من المواد غير المتقلبة، التي تعمل كمرجع للألوان، وكذلك الكشف التلقائي باستخدام الليزر عند زاوية محددة، وتحليل حساسية المرشحات لأخطاء الترسيب ، وتقييم أداء الأجهزة النموذجية التي أعدها من خلال ترسيب الايونات ثنائية الحزمة. [28].
- حضر الباحثان (Sanetuntikul and Shanmugam) في عام (2014) محفز كهربائي من مادة البرواسي الازرق المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري على قواعد تحتوي على جزيئات الكربون النانوية، المستعمل للحد من الاوكسجين في وسط قلوي وأظهرت قياسات القطب الكهربائي بالتناوب أن PBC / C كان عندها نشاط كتلة أعلى بمقدار 7 أضعاف نشاط كتلة الأوكسجين مقارنة بالمزيج الفيزيائي PB / VXC-72. وقد أظهر المحفز الهجين PBC / C متانة فائقة في وسط قلوي مائي بالمقارنة مع Pt / C ، كما تم توفيره من H_2O_2 production من خلال قياس قطب كهربائي لقياس الحلقة. أظهر محفز PBC / C نشاطًا أفضل وانتقائية ، والتي يمكن أن تعزى إلى تأثيرات اقتران التآزر بين PBnanocubes ودعم الكربون. [29].
- حضر الباحث (Lee K et.al) في عام (2014) اغشية اوكسيد القصدير المرسب عليها كهربائيا البرواسي الازرق وتم فحص تأثير التشكل البيئي على الخصائص الالكتروكرومك للأغشية المحضرة، اذ تمكنوا من تحسين خصائص الالكتروكرومك مثل النفاذية ووقت الاستجابة الاقصر [30].

- درس الباحث (Chung Jaing. et.al) في عام (2014) الثوابت البصرية للأغشية WO_3 الالكتروكرومك وأغشية تخزين أيون نيورو في الحالات المبيضة والملونة ، وأفلام Ta_2O_5 المستخدمة كموصل أيوني ونسبة تباين الاجهزة الالكتروكرومك العاكسة اذ قاموا بتحضير الاغشية بواسطة تبخر الشعاع الالكتروني و كانت نسبة التباين للانعكاس في مدى (400-700 نانومتر (37.91) [31].
- حضر الباحث (Jianxi Liu et.al) في عام (2015) اغشية رقيقة لمادة البرواسي الازرق الالكتروكرومك على قواعد من الزجاج الموصل باستخدام طريقة الترسيب، وتمكنوا من الحصول على اغشية رقيقة متجانسة تكشف الفحوصات عن الاستقرار على المدى الطويل حتى بعد دورات عديدة من الأكسدة والاختزال، كما أن الغشاء لا يزال سليماً أثناء عملية التحويل الالكتروكرومك [32].
- حضر الباحث (M.H. Elshorbagy et.al) في عام (2016) أغشية رقيقة لمادة البرواسي الازرق المحضر بطريقتين الاولى هي طريقة التحلل الكيميائي الحراري والثانية طريقة الترسيب الكهربائي وتم موازنة نتائج فحوصات الاشعة السينية و(UV- visible spectroscopy) والمجهر الالكتروني الماسح للطريقتين واتضح من خلال نتائج الفحوصات ان العينات المحضرة بطريقة التحلل كانت هي الافضل [14].
- حضر الباحث (Boyadjiev .et.al) في عام (2017) اغشية رقيقة من (WO_3) لتطبيقات الالكتروكرومك، اذ تم دراسة مورفولوجيا السطح والخصائص البصرية للأغشية الرقيقة (WO_3) التي حضرت بمساعدة التبخر بنبضات الليزر، و بمساعدة المصفوفة (من MAPLE) من جسيمات أحادية النانوية من WO_3 . تم استخدام ($\lambda = 248nm$) * excimer KrF ، ($\zeta FWHM = 25 ns$) ليزر في جميع التجارب. تمت دراسة الأفلام الرقيقة المحضرة في WAP3 في MAPLE عن طريق الفحص المجهرية للقوة الذرية (AFM) ، حيود الأشعة السينية والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء من فوريير (FTIR). وقد أجريت أيضا قياسات الفولتية الدورية، وقد لوحظ التلون والتبييض. كشفت نتائج الفحوصات الهيكلية الحصول على اغشية WO_3 أحادي الطور تتكون من الحبوب النانوية البلورية جزءا لا يتجزأ من المصفوفة غير متبلور. أظهرت جميع الاغشية الرقيقة خصائص كهروضوئية جيدة ، وبالتالي تحقق صحة تطبيق تقنية ترسيب MAPLE لزيادة تطوير الأجهزة الكهروميكانيكية [33].

5-1 الهدف من البحث

Aim of Research

- 1- تحضير اغشية رقيقة من مادة البرواسي الازرق $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ باستعمال تقنية التحلل الكيميائي الحراري .
- 2- دراسة تأثير زيادة سمك الغشاء على بعض الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية .
- 3- دراسة الخواص البصرية لأغشية $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية من الطيف الكهرومغناطيسي .
- 4- اجراء فحوصات حيود الاشعة السينية و(UV- visible spectroscopy) والفولتية الدورية (Cyclic voltammetry(CV)) وتتبع القياسات الامبيرية اللونية Chronoamperometry traces (CA) .
- 5- دراسة تأثير التشعيع بأشعة كاما (γ) على بعض الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية للأغشية المرسبة .
- 6- دراسة تأثير التشعيع بجسيمات بيتا (β) على بعض الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية للأغشية المرسبة .
- 7- مقارنة نتائج الفحوصات قبل وبعد التشعيع بأشعة كاما وجسيمات بيتا .
- 8- دراسة تأثير التشعيع بطاقة واطئة و لمدة تعرض قليلة على الغشاء الالكترودكرومك وهو امر لم تتم درسته سابقا .

الفصل الثاني

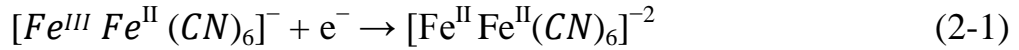
الجزء النظري

1-2 المقدمة Introduction

يتضمن هذا الفصل الجانب النظري لموضوع دراستنا اذ يتطرق الى مقدمة عن ظاهرة الالكتروكروميسم وبعض المواد الالكتروكرومك وتركيبها مع استعراض للخواص البصرية واشعة كما وتفاعلاتها وجسيمات بيتا وتفاعلاتها وبعض الخواص الكهربائية.

2-2 ظاهرة الالكتروكروميسم Electrochromism Phenomenon

الالكتروكروميسم هي ظاهرة تغيير الخصائص البصرية للمادة عن طريق رد فعل الأكسدة الكهروكيميائية، ان المواد إلكتروكرومك (EC) تصنف إلى فئتين رئيسيتين هي المواد العضوية والمواد غير العضوية، و من اهم المواد غير العضوية هي البرواسي الازرق وصيغته التركيبية $(Fe_4[Fe(CN)_6]_3)$ ان رد الفعل الرئيسي لهذه المادة تنتج البرواسي عديم اللون عند امرار تيار كهربائي مستمر ضعيف خلالها والمعادلة توضح ذلك:



PB (blue)

PW (white)

وتستعمل اغشية (PB) الرقيقة في الأجهزة الكهربائية على شكل شطيرة بين اثنين من الموصلات الشفافة بصريا، عندما يمرر تيار كهربائي ضعيف فإنه ينتج (PW) عديم اللون، وعندما يقطع التيار الكهربائي يعود اللون الازرق (PB) للغشاء، وعادة ما يتم الجمع بين اغشية (PB) مع الأغشية الرقيقة من WO_3 في إنتاج أجهزة الالكتروكرومك، ان المواد (EC) تستعمل في العديد من التطبيقات مثل النوافذ الذكية، وقزحية (حدقة) بصرية، وموهنات بصرية متغيرة [14،27].

3-2 بعض المواد الالكتروكرومك Some Electrochromic Materials

يمكن ايجاز اهم المواد الالكتروكرومك والاكثر استعمالا في التطبيقات المختلفة بما يلي :

1-3-2 أكاسيد الفلزات الانتقالية (TMOs) Transition metal oxides

في الآونة الأخيرة، ازدادت العناية بأكاسيد العديد من المعادن الانتقالية (على شكل اغشية)، على سبيل المثال. الايريديوم [34،35]، الروديوم [36]، الروثينيوم [37]، التنكستن [38] والمنغنيز [39] والكوبلت [39]، وما إلى ذلك لامتلاكها الخاصية الالكتروكروميسم، هذه الفئة من مواد إلكتروكرومك (EC) تصنف من المواد غير العضوية.

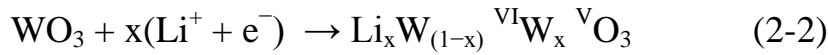
تم تحضير اغشية (TMO) من خلال عدة تقنيات مثل التبخير بالفراغ [40]، الترسيب بالرش [41]، التحليل الكهربائي [42]، الأكسدة الكهروكيميائية [43]، طريقة سول-جيل [43]، الخ. يمكن تحويل اغشية (TMO) بطريقة إلكتروكيميائية إلى حالة عدم الأكسدة اذ ان هذه المواد لها انفعال الكروكرومك تمتص حزمة التكافؤ فيها الالكترونات المنتقلة [43،44].

ومن اهم هذه المركبات هو ثلاثي أكسيد التنكستن (WO_3)، فهو الأكثر استعمالاً، اذ تم التعرف على خصائصه الالكتروكرومك لأول مرة عام (1969) [43,44].

ان أكسيد التنكستن لديه بنية المكعب التي قد تكون ببساطة وصفت بأنها empty-perovskite والتي تتشكل بواسطة الصيغة (WO_6) مجسم بثمانية السطوح التي تشارك الزوايا، توجد مساحة فارغة داخل مكعبات كبيرة وهذا يوفر عدد كبير من المواقع الخلالية اذ يمكن أن تكون أيونات شوائب مدرجة خلالها [45].

في حالة أكسدة التنكستن (+6) (W) يكون الغشاء الرقيق شفاف، وعند التحول الكهروكيميائية الى الحالة (+5) (W) يتم إنشاء مواقع تأثير لإعطاء إلكتروكرومك (اللون الأزرق للغشاء)، على الرغم من ذلك لا يزال هناك جدل حول آلية التلوين، فإن الحقن واستخراج الإلكترونات والكايتونات المعدنية (Li^+ , H^+ , etc) تلعب دوراً مهماً في هذا التغيير، وان (WO_3) هو مادة ادخال الأيونات الكاثودية [45].

ان التلوين الأزرق في غشاء (WO_3) يمكن محوها من قبل الأكسدة الكهروكيميائية، في حالة (Li^+ cations) يمكن كتابة التفاعل الكهروكيميائي كما في المعادلة الآتية:



(transparent) (blue)

والمعادلة العامة يمكن أن تكتب يأتي :



(transparent) (blue)

عدد ضئيل من المواقع يتم شغلها في شبكة WO_3 من قبل (x) بمشاركته في الصيغة العامة M_xWO_3 ، عندما تكون (X) منخفضة يمتلك الغشاء لون أزرق مكثف ناجم عن التأثير الكهروضوئي للإلكترونات المنتقلة من حزمة التكافؤ بين الحالتين (W^V) و(W^{VI})، وعندما تكون قيمة (X) كبيرة تتشكل الصيغة المعدنية البرونزية (bronze) التي تكون ذات لون احمر او ذهبي، وتعزز عملية الاستقطاب الكاثودية التي تحفز إدراج أيون وحقن الإلكترون، في حين أن إدراج أيونات خلال الشبكة من أكسيد الشائبة يؤدي الى تعويض الإلكترونات وتعديل هيكلها الإلكتروني وبدوره خصائصه البصرية [45].

2-3-2 البرواسي الأزرق Prussian blue

البرواسي الأزرق [PB, iron (III) hexacyanoferrate (II)] هو النموذج الأولي لعدد من انتقالات متعددة النوى لمعدن السيانييد السداسي الذي يشكل فئة هامة من مركبات مختلطة غير قابلة للذوبان. لها الصيغة العامة $(M'_k[M''(CN)_6]_l)_n$ اذ ان (k, l) اعداد صحيحة) اذ M' و M'' هي مرحلة مختلف لعدد التأكسد للعناصر الانتقالية، في هذه المركبات يمتلك العنصر حالتي تأكسد مع امكانية نقل شحنة (الالكترون) بينهما.

ان (PB) هو مادة غير عضوية هامة وقد تم تصنيعها على نطاق واسع في الماضي لاستخدامها في عمليات الطلاء، وأحبار الطباعة وغيرها من استعمالات الالوان، من غير الحاجة الى الخاصية الالكتروكيميائية، وقد يكون ذلك بسبب نقص المعرفة، بالإضافة إلى تطبيق إلكتروكروميسم، والأغشية الرقيقة ل (PB) تستعمل ايضا في أجهزة الاستشعار عن الكوليسترول، وامكانية أجهزة استشعار للكشف عن بيروكسيد الهيدروجين في المياه الطبيعية [47,48].

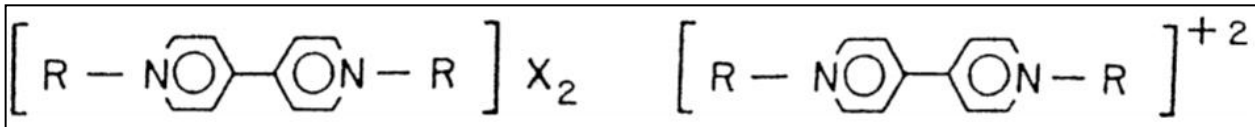
أظهر التقرير الأول في الكيمياء الكهربائية والالكتروكروميسم طريقة التحضير للأغشية الرقيقة من (PB) على البلاتين (Pt) والذهب (Au) وأظهرت سلوك الأكسدة من (PB) [47]، لقد استخدم (PB) باعتبارها متحسس لتحسين الاستجابة الالكتروكرومك CPs (على وجه الخصوص بولي بيروول وبولي انيلين) الحساسة للضوء [49,50].

هناك صيغتان ل (PB)، والتي هي (PB) غير قابلة للذوبان في الماء $[Fe^{III}_4\{Fe^{II}(CN)_6\}_3]$ و $(PB)''$ القابلة للذوبان في الماء $[KFe^{III}Fe^{II}(CN)_6]$ [51,52].

يظهر أن التحول الكهروكيميائي والأكسدة ل (PB) يمكن أن يؤدي إلى البرواسي الأبيض (PW، ملح إيفريت) و البرواسي الأخضر (PG, Berlin green) على التوالي.

3-3-2 فايولوجن Viologen

الصيغة الكيميائية العامة لعائلة فايولوجن كما مبين في الشكل (1-2)، اذ (R) يكون الكيل، او الكيل حلقي أو بديل آخر و X هو هالوجين. تم صياغة اسم فايولوجن من (Michaelis and Hills)، ان ايون فايولوجن ويمكن أن يكون له حالتي تكافؤ (إلكترون واحد أو الكترونين).



شكل (1-2) يبين الصيغة الكيميائية التركيبية للفايولوجن.

ويشار إلى نطاق أنظمة فايلوجن بالملاحظات الآتية [53-55]:

- لون الراسب هو ناتج من ذرات النيتروجين المستبدلة، على سبيل المثال إذا كان المستبدل هو n -هيبتيل ($C_9H_{19}NO_2$) يتم الحصول على راسب أرجواني، إذا كان p -سيانو-فينيل ($C_{14}H_{12}N_2O_2S$) ينتج راسب اخضر.
- الخصائص الكهربائية للراسب يمكن أن تكون ناتجة من قبل اختيار أيون مع ايونات n -هيبتيل فايلوجن ديكات وايونات البروميد الراسبة، يجري استبدال البروميد من قبل أيونات فوسفات هيدروجين التي تؤدي الى انتاج راسب عازل.
- يعرض الالكتروركرومك تحقيق تغيير التباين عن طريق تعديل الضوء باستخدام امتصاص بصري للغشاء إلكتروكرومك، وتستعمل تقنية تشتت الضوء من راسب فايلوجن لتحقيق تغاير عالي جدا في أوقات قصيرة.

4-3-2 بولي أنلين Polyaniline

الخصائص الكهربائية والإلكتروكرومك من بولي أنيلين لا تعتمد فقط على حالة الأكسدة ولكن تعتمد أيضا على حالة البروتونات، وبالتالي قيمة الرقم الهيدروجيني (PH) للمحلول الإلكتروني المستخدم، تم بحث الخصائص الكهروكيميائية للأغشية بولي أنيلين الرقيقة على نطاق واسع في محلول حامض مائي وفي الوسط العضوي، واستخدمت عدة آليات للأكسدة التي تنطوي على دخول اخرج ايون اوبروتون او الكترولون [46].

اغشية بولي أنلين (PANI) (Polyaniline) هي بولي الكترولكرومك (الأصفر شفاف إلى الأخضر، الأزرق الداكن والأسود) ان تبديل اللون والانتقال بين اللون الأصفر والأخضر يكون دائم ومتكرر.

5-3-2 بولي ثيوفين polythiophene

يمكن تحضير الأغشية الرقيقة لبولي ثيوفين بواسطة البلمرة الكهروكيميائية من الثيوفين، ان الخصائص كهربائية لبولي ثيوفين والعديد من البوليمرات من الثيوفينات المستبدلة يمكن ضبط حالة اللون لها من خلال اختيار مونومر ثيوفين مناسب [46].

عندما يتم إنشاء Electrical display devices (EDDs) متعدد الألوان من قبل مجموعة من أنواع مختلفة من مواد conducting polymers (CPs) الإلكترونيكرومك، فان هذه مواد غالبا ما يتم دمجها مع بوليمر الكترولكرومك ثاني فيظهر لون محدد مختلف تماما.

البوليمر الموصل كهربائيا يتكون من صفائح تستعمل في EDD، الطبقة الأولى من البوليمر الكهربائي يضم ركيزة موصل، وطبقة ثانية من بوليمر نشط كهربائي اعد من مونومر يمتلك أكسدة محتملة أعلى من ذلك المونومر الأول الملتصق على الطبقة الأولى [56,57].

4-2 حيود الأشعة السينية X-Ray Diffraction

تستعمل تقنية حيود الأشعة السينية عادة لدراسة التركيب البلوري بوصفه مصدراً أساسياً للمعلومات الدقيقة، وقد تمكن العالم الانكليزي براك (W.L Bragg) في عام (1913) من استنتاج قانونه المبني على اساس ان الفرق في المسار بين شعاعين يساوي مضاعفات الطول الموجي، ويبين الشكل (2-2) (a) الانعكاس الذي يحدث نتيجة سقوط الأشعة السينية على البلورة وقانون براك يكتب كما في المعادلة الآتية [58] :

$$n \lambda = 2d \sin \theta \text{ ----- (4-2)}$$

اذ:

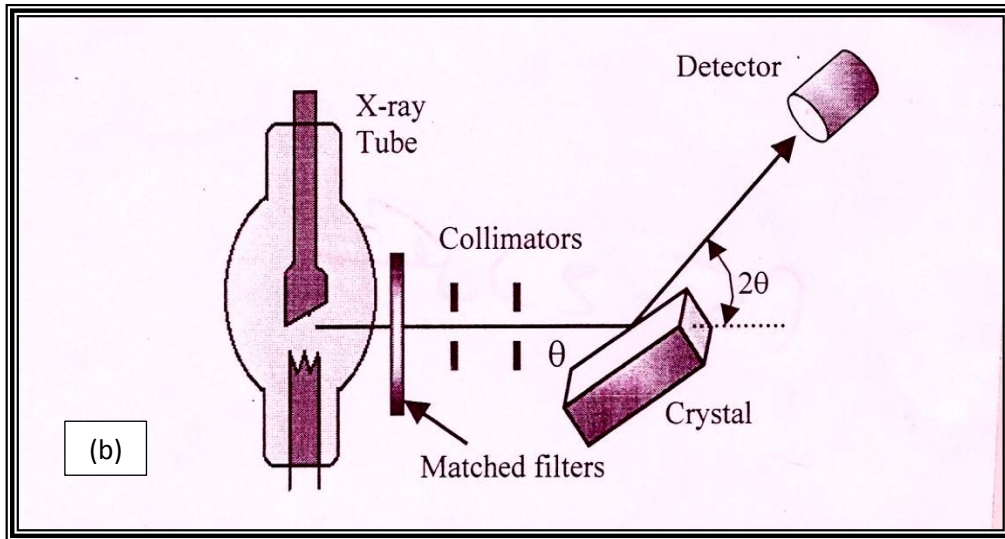
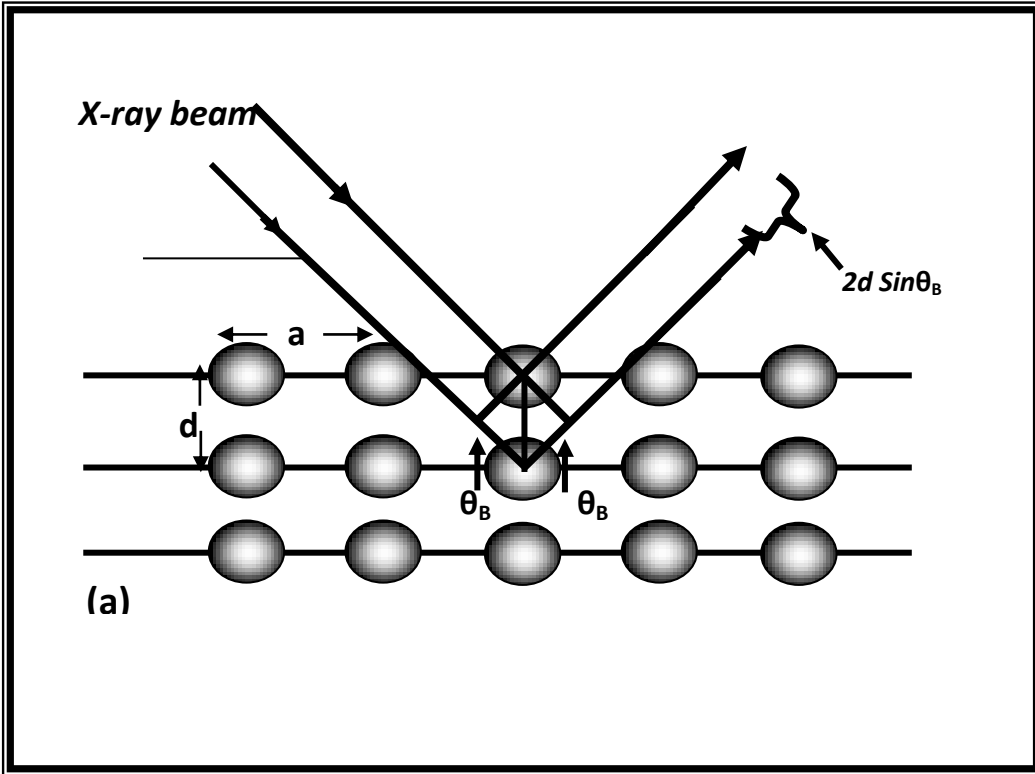
θ : زاوية براك .

λ : الطول الموجي .

n: عدد صحيح يسمى رتبة الانعكاس، (n=1,2,3.....)

d: المسافة بين سطحين او مستويين متعاقبين.

ان انعكاس براك يمكن ان يحدث فقط عندما يكون الطول الموجي (λ) في المعادلة (4-2) اصغر او مساوياً لضعف المسافة البينية (d) بين مستويين متعاقبين في البلورة، اي ان شرط براك اللازم للانعكاس هو ($\lambda \leq 2d$)، ان اسهل طريقة لدراسة البنية البلورية هي تقنية حيود الأشعة السينية وبما ان الحيود يحدث في حالة تحقيق قانون براك فعليه تم تصميم بعض الطرق التجريبية التي يمكن بواسطتها الحصول على نمط الحيود كطريقة لاوي (Laue method) وطريقة تدوير البلورة (Rotating-crystal method) وطريقة المسحوق (Powder method) وغيرها وهذه الطرائق مبنية على اساس اما تغيير (λ) أو (θ) باستمرار خلال تسجيل نمط الحيود، ويبين الشكل (2-2) (b) رسماً تخطيطياً لمخطط حيود براغ لتحقيق قانون براك [59].



شكل (2-2): a- المستويات البلورية وقانون براك.

b- التشخيص بالأشعة السينية. [59].

5-2 الخواص البصرية Optical Properties

لدراسة الخواص البصرية للمواد الالكتروكرومك اهمية تقنية وتطبيقية كبيرة لكونها تزودنا بالكثير من المعلومات عن الخواص المميزة التي تحدد تفاعل الضوء مع المادة [60].

1-5-2 النفاذية (T) Transmittance

تعرف النفاذية بأنها النسبة بين شدة الشعاع النافذ وشدة الشعاع الساقط على السطح، ويرمز للنفاذية بالرمز (T)، وترتبط بالانعكاسية والامتصاصية وفقاً لقانون حفظ الزخم بالعلاقة الآتية [61]:

$$R + T + A = 1 \dots\dots\dots(5-2)$$

2-5-2 الامتصاصية Absorption

عند سقوط حزمة ضوئية بطاقة $E_g < h\nu$ على مادة شبه موصلة بسمك (t)، بشدة ابتدائية I_0 ، سوف يمتص جزء من هذه الحزمة ويعتمد معدل الامتصاص على الطول الموجي للضوء الساقط وسمك النموذج، ويمكن حساب شدة الضوء النافذ I_T خلال النموذج من العلاقة الآتية [62,63]:

$$I_T = I_0 e^{-\alpha t} \dots\dots\dots(6-2)$$

إذ إن α معامل الامتصاص Absorption Coefficient ويقاس بوحدات cm^{-1} . وهذا المعامل يتغير طبقاً للطول الموجي للضوء الساقط وطبيعة المادة.

3-5-2 الانعكاسية Reflectance

تعرف الانعكاسية بأنها النسبة بين شدة الشعاع المنعكس اثناء سقوط حزمة ضوئية ذات طول موجي معين على سطح ما إلى شدة الشعاع الساقط [64].
بالنسبة للشعاع الساقط عمودياً على السطح فإن تأثير الانعكاس على شدة الشعاع المنعكس يعطى بالعلاقة الآتية [65]:

$$R = \frac{(n_o - 1)^2 + k_o^2}{(n_o + 1)^2 + k_o^2} \dots\dots\dots(7 - 2)$$

اذ ان :

n_o معامل الانكسار

k_o معامل الخمود

وعند $k_o \cong 0$ فإن

$$R = \frac{(n_o - 1)^2}{(n_o + 1)^2} \dots\dots\dots(8-2)$$

وفي حالة $n_o = 0$ فإن $R = 1$ عندها يكون شبه الموصل عاكساً كلياً.

يمكن حساب الانعكاسية من طيفي النفاذية والامتصاصية وبموجب قانون حفظ الطاقة كما في العلاقة (5-2) [64].

4-5-2 حافة الامتصاص الأساسية (Fundamental Absorption Edge)

إن حافة الامتصاص الأساسية تمثل الزيادة السريعة بمعدل الامتصاص عندما تكون طاقة الأشعاع الممتصة مساوية تقريباً لفجوة الطاقة، إذ تمثل حافة الامتصاص الأساسية أقل فرقاً في الطاقة بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في حزمة التوصيل [66].

5-5-2 معامل الامتصاص (Absorption Coefficient α)

يعرف معامل الامتصاص على أنه نسبة النقصان في فيض طاقة الأشعاع الساقط بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط، وإن الامتصاص هو عملية تحويل الطاقة الضوئية إلى شكل آخر للطاقة وبهذا يمثل النقص الحاصل في طاقة الأشعاع الكهرومغناطيسي المار خلال غشاء رقيق سمكة (t) إلى قيمة (I) حسب العلاقة الآتية [67]:

$$I = I_0 \exp(-\alpha t) \quad (9-2)$$

إن علاقة النفاذية (T) المتمثلة بالنسبة $\left(\frac{I}{I_0}\right)$ مع الامتصاصية (A) والمتمثلة بالنسبة $\log\left(\frac{I}{I_0}\right)$

كالآتي:

$$A = \log\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

$$A = \text{Log} \frac{1}{T} \quad (10-2)$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = \alpha t$$

$$2.303 \log \frac{I}{I_0} = \alpha t$$

$$\alpha = 2.303 \left(\frac{A}{t}\right) \quad (11-2)$$

إن العوامل التي يعتمد عليها معامل الامتصاص هي طاقة الفوتون الساقط وفجوة الطاقة البصرية ونوع من الانتقالات الإلكترونية [68].

6-5-2 الانتقالات الإلكترونية Electronic Transitions

تقسم الانتقالات الإلكترونية إلى نوعين :

1-6-5-2 الانتقالات المباشرة Direct Transitions

ويكون فيها قعر حزمة التوصيل وقمة حزمة التكافؤ عند نفس النقطة في فضاء \mathbf{k} وفي هذه الحالة سوف يظهر الامتصاص عند $(h\nu=E_g)$ وهذا النوع يحدث دون تغيير ملحوظ في الزخم، وهناك نوعان من الانتقالات المباشرة، فعند حدوث الانتقال بين أعلى وأوطأ نقطة لحزمتي التكافؤ والتوصيل على التوالي فإنه يسمى الانتقال المباشر المسموح (Direct Allowed Transition)، أما عند حدوث الانتقالات بين النقاط المجاورة لأعلى وأوطأ نقطة فإنه يسمى الانتقال المباشر الممنوع (Direct Forbidden Transition). ومعامل الامتصاص لهذا النوع من الانتقالات يمكن حسابه من المعادلة [96].

$$(\alpha h\nu) = B_x (h\nu - E_g)^r \quad \text{-----} (12-2)$$

فإذا كان $(r=1/2)$ يكون الانتقال مباشراً مسموحاً، أما إذا كان $(r=3/2)$ فإن الانتقال يكون مباشراً ممنوعاً، كما في الشكل (3-2) [69].

2-6-5-2 الانتقالات غير المباشرة Indirect Transitions

في الانتقالات البصرية الإلكترونية غير المباشرة يكون قعر حزمة التوصيل وقمة حزمة التكافؤ في مناطق مختلفة لفضاء (\mathbf{k}) ، وهذا النوع من الانتقالات يحدث بمساعدة الفونون من أجل حفظ الزخم (Conservation of Momentum) الناتج عن تغير متجه الموجه (Wave Vector) للإلكترون. وهناك نوعان من الانتقالات غير المباشرة، فعندما تكون الانتقالات بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة من حزمة التوصيل والموجودة في مناطق مختلفة لفضاء (\mathbf{k}) فإنه يسمى الانتقال غير المباشر المسموح. أما إذا كان الانتقال بين نقاط مجاورة لأعلى وأوطأ نقطة في حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل فإنه يسمى الانتقال غير المباشر الممنوع [70,71]، كما في الشكل (3-2). ومعامل الامتصاص لهذا النوع من الانتقالات يمكن الحصول عليه من المعادلة الآتية [72] :

$$\alpha = B/h\nu (h\nu - E_g \pm E_{ph})^r \quad \text{-----} (13-2)$$

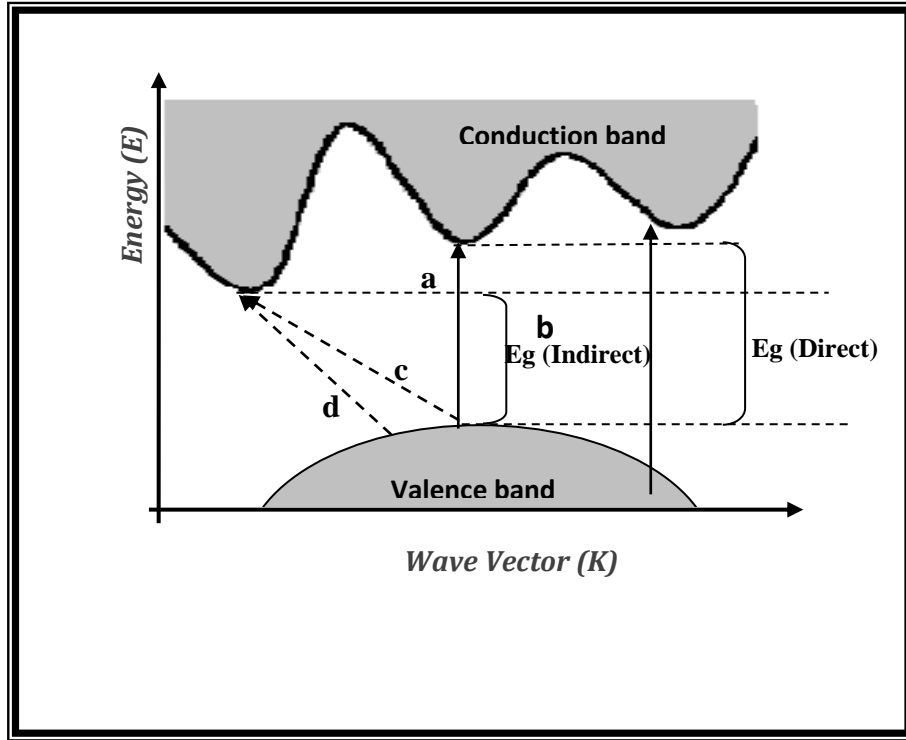
اذ ان:

r : تساوي (2) في الانتقالات غير المباشرة المسموحة، و r تساوي (3) في الانتقالات غير المباشرة الممنوعة.

B: ثابت يعتمد على نوع المادة.

E_{ph} : طاقة الفونون المساعد.

(+): امتصاص الفونون، (-): انبعاث الفونون.



شكل (2-3) أنواع الانتقالات الإلكترونية [69]
 (a) انتقال مباشر مسموح (b) انتقال مباشر ممنوع
 (c) انتقال غير مباشر مسموح (d) انتقال غير مباشر ممنوع

7-5-2 الثوابت البصرية The Optical Constants

إن الخصائص البصرية لأطياف الامتصاصية والنفاذية والانعكاسية تدرس بدلالة الثوابت البصرية من معامل الامتصاص (α) ومعامل الانكسار (n_0) ومعامل الخمود (k) وهناك عدد من الطرق لإيجاد هذه الثوابت [4].

1-7-5-2 معامل الخمود (k) Extinction Coefficient

يمثل الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة، بمعنى انه كمية ما تمتصه الكترونات المادة من طاقة الفوتونات الساقطة [73]، اي ان الفقد من الطاقة بسبب التفاعل بين الموجة والمادة وغيرها من العوامل التي تسبب الفقد في طاقة الموجة [4]، ويمثل معامل الخمود الجزء الخيالي من معامل الانكسار.

ويمكن حساب معامل الخمود من العلاقة الاتية [74]:

$$(k_0) = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \text{-----} (14-2)$$

اذ :

α : معامل الامتصاص.

λ : طول الموجه للأشعة الساقطة.

2-7-5-2 : معامل الانكسار (n_0) Refractive Index

يمثل معامل الانكسار النسبة بين سرعة الموجه بالفراغ الى سرعتها في الوسط المادي ويعطى

كالاتي [60,75] :

$$n_0 = c/v \text{-----} (15-2)$$

$$n_0 = \{(1+R)^2/(1-R)^2 - (k^0^2 + 1)\}^{1/2} + (1+R)/(1-R) \text{-----} (16-2)$$

اذ

c : سرعة الموجه بالفراغ.

v : سرعة الموجه في المادة.

R : الانعكاسية وترتبط بالامتصاصية (A) والنفاذية (T) بالعلاقة (2-2)، ويعطى معامل الانكسار

العقدي (n^*) بالعلاقة الاتية [60]:

$$n^* = n_0 - ik_0 \text{-----} (17-2)$$

اذ:

n^* : معامل الانكسار العقدي.

n_0 : معامل الانكسار الحقيقي.

k_0 : معامل الخمود.

ويعتمد معامل الانكسار على عدة عوامل منها التركيب البلوري للمادة.

6-2 اشعة كاما Gamma-ray

هي اشعة كهرومغناطيسية ذات طول موجي قصير وطاقتها مرتفعة جداً بسبب ترددها الموجي

العالي، وتنتج من التفاعلات النووية، فهي تصدر من الأجرام السماوية ذات الحرارة العالية كالنجوم،

ومن العناصر والنظائر المشعة مثل اليورانيوم، والبلوتونيوم، والبولونيوم.

تنطلق اشعة كاما من نواة الذرة المشعة طبيعياً أو صناعياً اثناء عملية التحلل النووي أو

التفاعلات النووية، نتيجة عودة النواة من حالة التهيج الى حالة الاستقرار ببعث طاقة التهيج بشكل

امواج كهرومغناطيسية [76]، ولها طول موجي قصير جداً يتراوح بين $(3 \times 10^{-8} \text{ - } 10^{-11}) \text{ cm}$

لذلك فإنها تمتلك طاقة عالية جداً وقابلية اختراقها للمواد تكون بنسب متفاوتة اعتماداً على نوع المادة ويتميز طيف كما يكونه احادي الطاقة [77] .

مصادر اشعة كما عديدة منها اشعة كما التي تلي انحلال جسيمات الفا أو بيتا واشعة الكبح، واشعة كما الناتجة من بعض التفاعلات النووية كالتنشيط النيوتروني ونتاج الجسيمات المشحونة من النواة [78,79]، اذ يمكن تمثيل طاقة اشعة كما بالمعادلة الاتية [80]:

$$E_{\gamma} = \frac{hc}{\lambda} = hv \text{ ----- (18-2)}$$

7-2 تفاعلات اشعة كما مع المادة Interaction of Gamma Ray with Matter

توجد عدة انواع من التفاعلات لأشعة كما عند سقوطها على المادة، وتحدث هذه التفاعلات بثلاث طرائق رئيسة وهي [81] :

- 1- التأثير الكهروضوئي Photoelectric Effect .
- 2- تأثير كومبتن Compton Effect .
- 3- انتاج الزوج Pair Production .

1-7-2 التأثير الكهروضوئي Photoelectric Effect

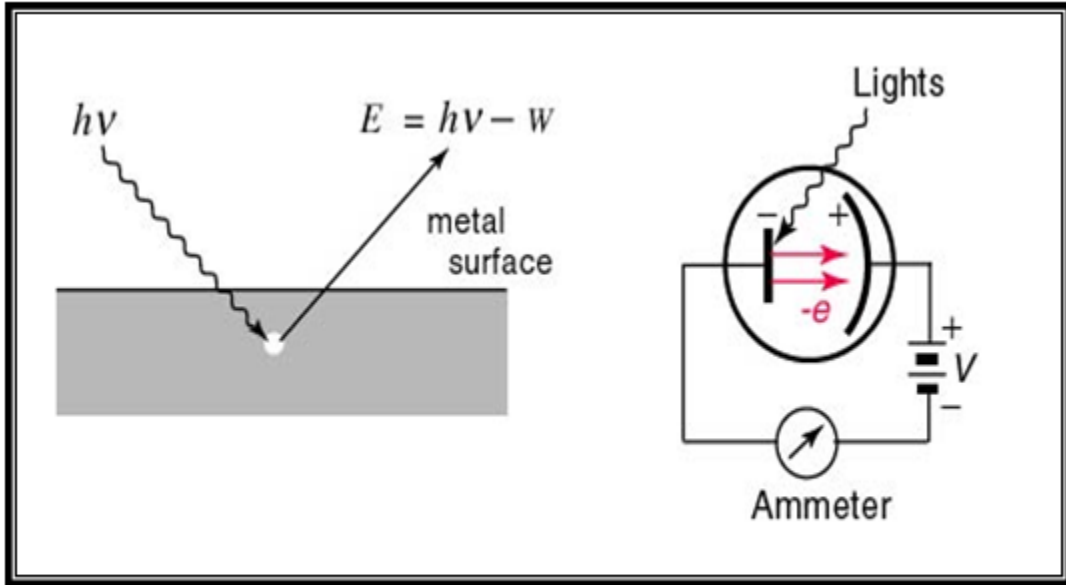
التأثير الكهروضوئي يعد من اهم التفاعلات التي يحدثها فوتون أشعة كما ذو الطاقة الواطئة نسبياً على المادة ويتم في هذا التفاعل امتصاص الفوتون كلياً بعد ان يعطي كل طاقتة (E_{γ}) الى الكترون مداري مقيد بالذرة بطاقة ربط (E_B) [79]، فيترك المدار الذي هو فيه ويتحرك بطاقة حركية (E_e) تعطى بالعلاقة الاتية [82] :

$$E_e = E_{\gamma} - E_B \text{ ----- (19-2)}$$

اول من اكتشف ظاهرة التأثير الكهروضوئي هو العالم (Hertz) وتم تفسيرها حسب

نظريتي (Einstein and blank) وفي هذه العملية يتحقق قانون حفظ الزخم والطاقة [83]

والشكل (4-2) يوضح رسماً تخطيطياً لكيفية حدوث الظاهرة الكهروضوئية [84].



شكل (2-4) الظاهرة الكهروضوئية.

وان احتمالية التفاعل الكهروضوئي (τ_a) تزداد مع زيادة طاقة ربط الالكترن بمداره [83]، ومن شروط حدوث التفاعل الكهروضوئي وتحرير الالكترن الضوئي من الذرة هو ان تكون طاقة الفوتون الساقط اكبر من طاقة ربط الالكترن بمداره [76]، اما عندما تقترب طاقة الفوتون الساقط من طاقة ربط الالكترن بمداره فيلاحظ ظهور سلسلة من القفزات الحادة في منحنى الامتصاص (معامل الامتصاص وطاقة الفوتون الساقط) وتدعى هذه القفزات الحادة في المنحنى بحافات الامتصاص (Absorption Edges) [84].

بالنسبة لإشعاع كما ذي الطاقة الاكبر من (0.5 MeV) فإن اغلب الالكترونات الضوئية المتحررة تنطلق من المدار - K بالذرة [85] وان احتمالية حدوث التفاعل الكهروضوئي مع الكترونات المدار - K تمثل حوالي (80%) من الاحتمالية الكلية [86] وان هذه الاحتمالية تتناسب طردياً مع العدد الذري (Z) وعكسياً مع طاقة كما الساقطة وحسب العلاقة الاتية [87]:

$$\tau_a \propto \frac{Z^p}{E_\gamma^q} \text{----- (20-2)}$$

اذ p تتراوح قيمتها بين (3-5) و q تتراوح قيمتها بين (1-4). قام (Beth) بايجاد علاقة رياضية لاحتمالية تفاعل الفوتون واطى الطاقة مع الكترن المدار - K بالشكل الاتي [88]:

$$(\tau_a)_k = \sigma_o 4\sqrt{2} \left(\frac{1}{137}\right)^4 Z^5 \left(\frac{m_o c^2}{E_\gamma}\right)^{1/2} \text{----- (21-2)}$$

اذ :

Z: العدد الذري للمادة.

$(m_0 c^2)$: الطاقة السكونية للإلكترون (0.511 MeV).

E_γ : طاقة الفوتون الساقط $(h\nu \gg m_0 c^2)$ (MeV) .

σ : تساوي $(8\pi r_0^2 / 3) \text{ cm}^2$.

عند زيادة طاقة الفوتون الساقط (E_γ) بشكل كبير عن (E_B) اي $(h\nu \gg m_0 c^2)$ فإن التناسب بين احتمالية التفاعل والطاقة والعدد الذري يكون بالشكل الاتي [76] :

$$(\tau\alpha)_K \propto Z^5 E_\gamma^{-1} \text{-----} (22-2)$$

2-7-2 تأثير كوبتن Compton Effect

هي عملية استطارة غير مرنة بين الفوتون الساقط والكترونات المدارات الخارجية للذرات اذ تكون طاقة ربط الالكترونات بالنواة ضعيفة، خلال عملية التصادم فان فوتون كما يعطي قسماً من طاقته (E_γ) للإلكترون شبه الحر المصطدم فتكون بشكل طاقة حركية مقدارها (Ee) ويرتد بزاوية (θ) مع اتجاه الفوتون الساقط وبينما لا يمكن للإلكترون حر ان يمتص فوتوناً بصورة كاملة وذلك لعدم تحقيق قانون حفظ الزخم والطاقة [73].

اما الفوتون الاصيلي فإنه بما تبقى من طاقته الاولية سوف ينحرف عن مسار بزاوية (θ) ويسمى عند ذلك بالفوتون المتشتت وان الفوتون الساقط والمستطار والالكترون المرتد يكونون منظومة تحافظ على قانون حفظ الزخم والطاقة [90]، وبما ان الفوتون المستطار تكون طاقته اقل من طاقة الفوتون الساقط، لذلك يكون الطول الموجي (λ') للفوتون المستطار اكبر من الطول الموجي (λ) للفوتون الساقط ولكي تكون محفوظة فان [91]:

$$E_\gamma = E_\gamma' + Ee \text{-----} (23-2)$$

اذ :-

E_γ : طاقة الفوتون الساقط .

E_γ' : طاقة الفوتون المستطار .

Ee : طاقة الحركية للإلكترون.

وبتطبيق قوانين حفظ الزخم والطاقة لعملية التفاعل نحصل على العلاقات الرئيسية وهي على

النحو الاتي [86]:

1. طاقة الفوتون المستطار (E_γ') بدلالة طاقة الفوتون الساقط $(h\nu)$ وزاوية الاستطارة (θ) :

$$E_{\gamma'} = h\nu' = \frac{h\nu}{1+\gamma(1-\cos\theta)} \text{-----}(24-2)$$

2. الطاقة الحركية للإلكترون المرتد (E_e) بدلالة طاقة الفوتون الساقط ($h\nu$) وزاوية الاستطارة (θ):

$$E_e = h\nu \frac{\gamma(1-\cos\theta)}{1+\gamma(1-\cos\theta)} \text{-----} (25-2)$$

1- إذا ان (γ) تكون : $\gamma = \frac{h\nu}{m_0c^2}$

3. زاوية ارتداد الإلكترون بدلالة زاوية استطارة الفوتون:-

$$\text{Cot}(\phi) = (1+\gamma) \tan(\theta/2) \text{-----} (26-2)$$

ومن المعادلتين (24-2) و(25-2) يمكن استنتاج ما يأتي :-

1- اعظم قيمة لطاقة الفوتون المستطار هي $(h\nu)_{\max}$ وهي عند سقوط الفوتون بطاقة واطى ($h\nu \ll m_0c^2$) وبذلك فإنه سيعطي اقل مقدار ممكن من الطاقة للإلكترون المرتد $(E_e)_{\min}$ ويمكن اهمال هذه الطاقة ويستطار الفوتون بزاوية صغيرة ($\theta \approx 0$) وعليه فإن [82]:

$$(h\nu')_{\max} \approx h\nu \quad , \quad (E_e)_{\min} \approx 0$$

2- ان اعظم طاقة يكتسبها الإلكترون بوصفة يمتلك طاقة يمكن ان يرتد بها عندما يسقط الفوتون بطاقة عالية ($h\nu \gg m_0c^2$) اذ ان معظم طاقة هذا الفوتون تنتقل الى الإلكترون بوصفها طاقة حركية ويستطار الفوتون خلفياً (Back Scattering) بزاوية ($\theta \approx 180$) حاملاً اقل مقدار ممكن مما تبقى من الطاقة وعليه فإن [92]:

$$(h\nu')_{\min} = \frac{h\nu}{1+2\gamma} \text{-----}(27-2)$$

$$(E_e)_{\max} = h\nu \frac{2\gamma}{1+2\gamma} \text{-----}(28-2)$$

ان $(h\nu')$ تدعى طاقة الاستطارة الخلفية للفوتون و $(E_e)_{\max}$ تدعى حافة كومومبتن (Compton Edge) فإن، [89،93]:

$$E_{\gamma} = h\nu = (E_e)_{\max} + (h\nu')_{\min} \text{-----}(29-2)$$

ونلاحظ مما سبق ان زاوية الاستطارة (θ) للفوتون تتراوح بين ($0^\circ - 180^\circ$) وتبعاً لذلك تتغير زاوية ارتداد الإلكترون (ϕ) بين ($0^\circ - 90^\circ$) على التوالي وان التغير في طول موجة الفوتون الساقط عندما يستطار بزاوية (θ) يعطي بالعلاقة الاتية [94]:

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0c} (1 - \cos\theta) \text{-----} (30-2)$$

$$\lambda_c = \frac{h}{m_0 c} = 0.0243 \text{ \AA} \text{-----(31-2)}$$

اذ :

λ_c : طول موجة كومبتن .

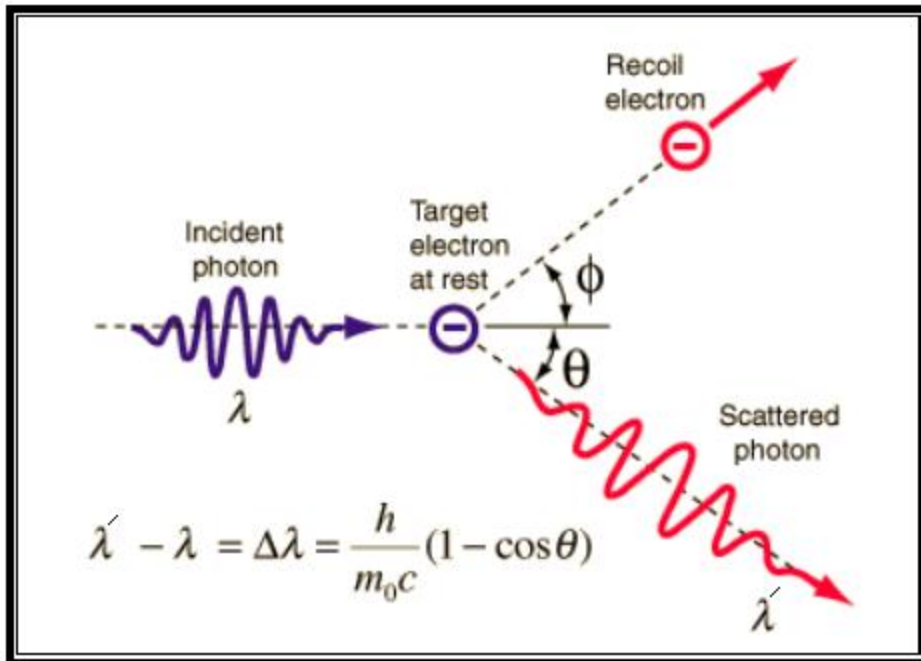
$\Delta\lambda$: التغير في الطول الموجي نتيجة الاستطارة .

λ, λ' : طول موجة الفوتون قبل وبعد الاستطارة على التوالي .

ونلاحظ من المعادلة (30-2) ما يأتي :

1- ان التغير في الطول الموجي يعتمد على زاوية استطارة الفوتون (θ) وليس على طاقة الفوتون الساقط ولا على مادة المستطير.

2- يزداد الطول الموجي (λ) بعد الاستطارة (λ') بمقدار ($\lambda_c (1 - \cos \theta)$) والشكل (5-2) يوضح استطارة كومبتن [94] .



شكل (5-2) استطارة كومبتن [94].

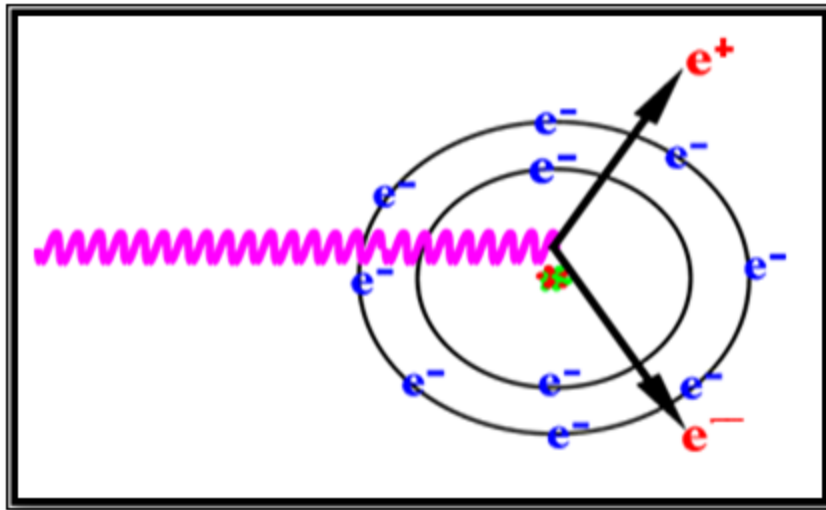
3-7-2 انتاج الزوج Pair Production

يحصل هذا التفاعل الكهرومغناطيسي مع نواة الذرة عندما يسقط فوتون بطاقة ($E_\gamma \geq 2m_0c^2$) في منطقة قريبة من النواة ويتولد زوج الكترون - بوزترون، وعلى هذا الاساس تعد عملية انتاج الزوج عملية تحول الطاقة الى مادة [74] ولكون طاقة العتبة لها ($2m_0c^2=1.022 \text{ MeV}$) تعد العملية الاكثر امكانية لتفاعل الفوتون مع المادة في الطاقات العالية وهذه العملية لا تحدث في

الفراغ وذلك لتحقيق قوانين حفظ الزخم والطاقة نجد ان وجود الجسيمة المشحونة (النواة أو الالكترن) ضروري لحفظ الزخم وتبعاً لذلك فإن قانون حفظ الطاقة [96]:

$$E\gamma = Ee^- + Ee^+ + 2m_0c^2 \text{-----}(32-2)$$

ان شرط انبعاث الزوج بطاقة حركية هو طاقة الفوتون الساقط اكبر من $(2m_0c^2)$ اذ ان الطاقة الزائدة عن $(2m_0c^2)$ هي التي تمثل مجموع طاقتي الزوج الحركية وخلال مسير البوزترون في المادة فانه يفقد طاقته بعمليات التهيج والتأين ويفنى باتحاده مع الالكترن وبعملية تدعى بالفناء، وبصورة عامة ينتج فوتونين من اشعة كما ان طاقة كل منهما (m_0c^2) ويتحركان باتجاهين متعاكسين وذلك لتحقيق قانون حفظ الزخم والطاقة، والشكل (6-2) يوضح ظاهرة انتاج الزوج [97].



شكل (6-2) ظاهرة انتاج الزوج.

8-2 جسيمات بيتا Beta particle

عبارة عن إلكترون أو بوزيترون ذو سرعة وطاقة عاليتين وينبعث من نوى إشعاعية

النشاط مثل البوتاسيوم-40، تتميز جسيمات بيتا بالاتي [98] :

1. تمتلك هذه الجسيمات قابلية اختراق اكبر من جسيمات ألفا بحدود (100) مرة.
2. يمكن أن تقطع عدة سنتمترات في الهواء قبل امتصاصها وبضع مليمترات داخل مادة الألمنيوم.
3. إنها تأين الوسط الذي تمر فيه بدرجة اقل مما تسببه جسيمات ألفا.
4. انحراف جسيمات بيتا بوجود المجال المغناطيسي اكبر من انحراف جسيمات ألفا وبالاتجاه الذي يشير إلى أنها تحمل شحنة سالبة (عبارة عن الكترونات)، وبما أن جسيمات بيتا

- مشحونة فهي تتفاعل مع الوسط الذري تمر فيه وتحدث تأينا بذراته ولهذا السبب أن مداها في الهواء اكبر من مدى جسيمات ألفا في الظروف القياسية بحوالي (280) مره.
5. يعتمد مدى جسيمات بيتا على سرعتها التي قد تصل أحيانا قريبا من سرعة الضوء وهي تنبعث من معظم المصادر الطبيعية والصناعية .
6. لا يمكن إيقاف دقائق بيتا بواسطة قطعة الورق ويمكن إيقاف سريان هذه الأشعة بواسطة قطعه من الخشب وقد تسبب أذى إذا اخترقت الجسم.
7. عندما تنبعث جسيمات بيتا من نواة عنصر مشع فإن العدد الكتلي لا يتغير ولكن عدده الذري يزداد بواحد مع انبعاث إلكترون (جسيم بيتا) .

9-2 تفاعلات جسيمات بيتا مع الاوساط المادية

Reaction between Beta Particles and Materials Medium

تتفاعل جسيمات بيتا مع الأوساط المادية عبر آليتين هما [99]:

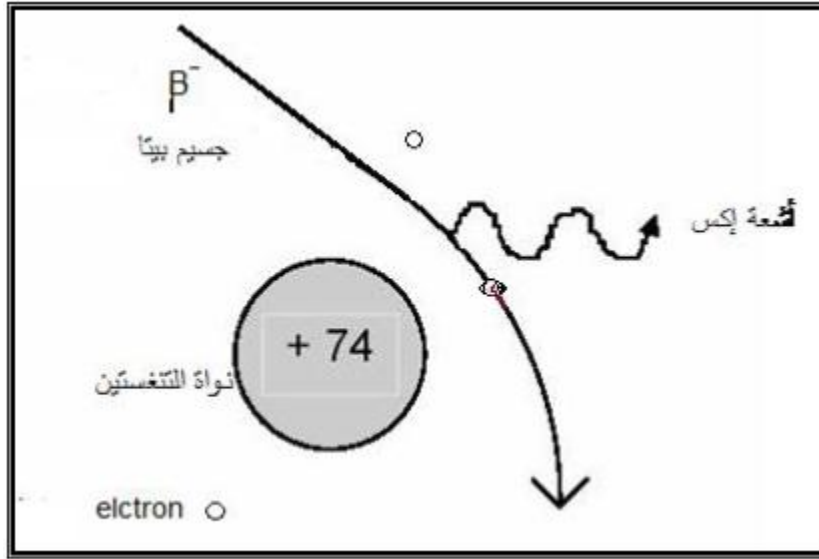
1- تأيين مباشر Direct Ionizations

جسيمات بيتا صغيرة جدا، وهي تحمل شحنة سالبة تساوي الشحنة الكهربائية الأولية (شحنة الإلكترون) ، أما كتلة جسيمات بيتا فهي صغيرة إلى حد يسمح بإهمالها، وفي الحقيقة فإن جسيمات بيتا مماثلة تماما للإلكترونات المدارية في ذرات الوسط الماص، وبسبب تماثلها مع تلك الإلكترونات في شحنتها الكهربائية فإن جسيمات بيتا قادرة على إحداث تأيين مباشر لذرات الوسط عبر دفعها بعض الإلكترونات المدارية بقوة بعيداً عن ذراتها.

2- توليد إشعاع الكبح Generation of arrest Rays

قد يحدث أن يمر بعض جسيمات بيتا، لاسيما تلك التي تحمل طاقات عالية نسبيا قرب النواة في إحدى ذرات الوسط الماص، عندئذ تتعرض جسيمات بيتا لتأثير قوة جذب شديدة تجبرها على الانحراف عن مسارها الأصلي، الأمر الذي يقتضي أن تخسر هذه الجسيمات جزءاً من طاقتها يتم إصداره على شكل أشعة إكس، ويعرف هذا النوع من الإشعاع باسم إشعاع الكبح (Bremsstrahlung).

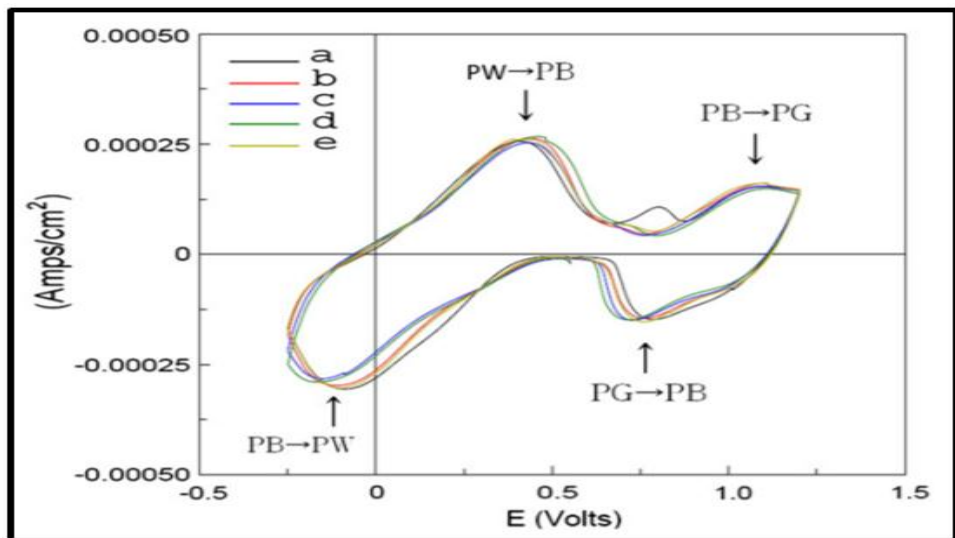
يبين الشكل (7-2) انحراف جسيم بيتا لدى مروره بالقرب من نواة التنكستين (العدد الذري 74) وأشعة إكس المتولدة أثناء العملية [99].



شكل (7-2) توليد إشعاع الكبح

10-2 الفولتية الدورية Cyclic voltameter

تستعمل هذه التقنية لدراسة الخصائص الكهروكيميائية لأغشية البرواسي الازرق الرقيقة الالكتروكرومك تحت ظروف مختلفة، يتضح من خلال الشكل (8-2) ان هناك اربع تحولات للون الغشاء المحضر اذ يتغير لون الغشاء في اعلى نقطة (PW → PB) اي ان الصبغة الزرقاء تبدأ بالظهور عند هذه القمة، اما في القمة المتوسطة (PB → PG) اي يبدأ اللون الزرق بالاختفاء ويظهر اللون الاخضر ولكن بوضوح اقل، اما في المنطقة السفلى اي عند النقطة (PG → PB) يعود اللون الازرق للظهور مرة اخرى، اما في اوطى نقطة (PB → PW) يختفي اللون الازرق ويصبح الغشاء شفاف (عديم اللون) [100].



شكل (8-2) يبين فحص الفولتية الدورية

الفصل الثالث

الجزء العطي

1-3 المقدمة

Introduction

يتناول هذا الفصل الجزء العملي من البحث، ويتضمن وصف منظومة التحلل الكيميائي الحراري، وتحضير المحاليل وترسيب الاغشية، والعوامل المؤثرة عليها، والأجهزة المستعملة لتشخيص طبيعتها، ويتضمن هذا الفصل توضيحاً لطريقة قياس سمك الأغشية الرقيقة للمادة قيد البحث.

2-3 طريقة التحلل الكيميائي الحراري Chemical spray pyrolysis method

ان هذه الطريقة من اكثر الطرق الكيميائية شيوعاً في تحضير الاغشية الرقيقة إذ تلخص بترديد محلول المادة المراد تحضير الغشاء منها على قواعد ساخنة من الزجاج أو الكوارتز بدرجة حرارة معينة اعتماداً على نوع المادة المستعملة، إذ يتكون الغشاء الرقيق بالتفاعل الكيميائي الحراري بين ذرات المادة والقاعدة الساخنة [101].

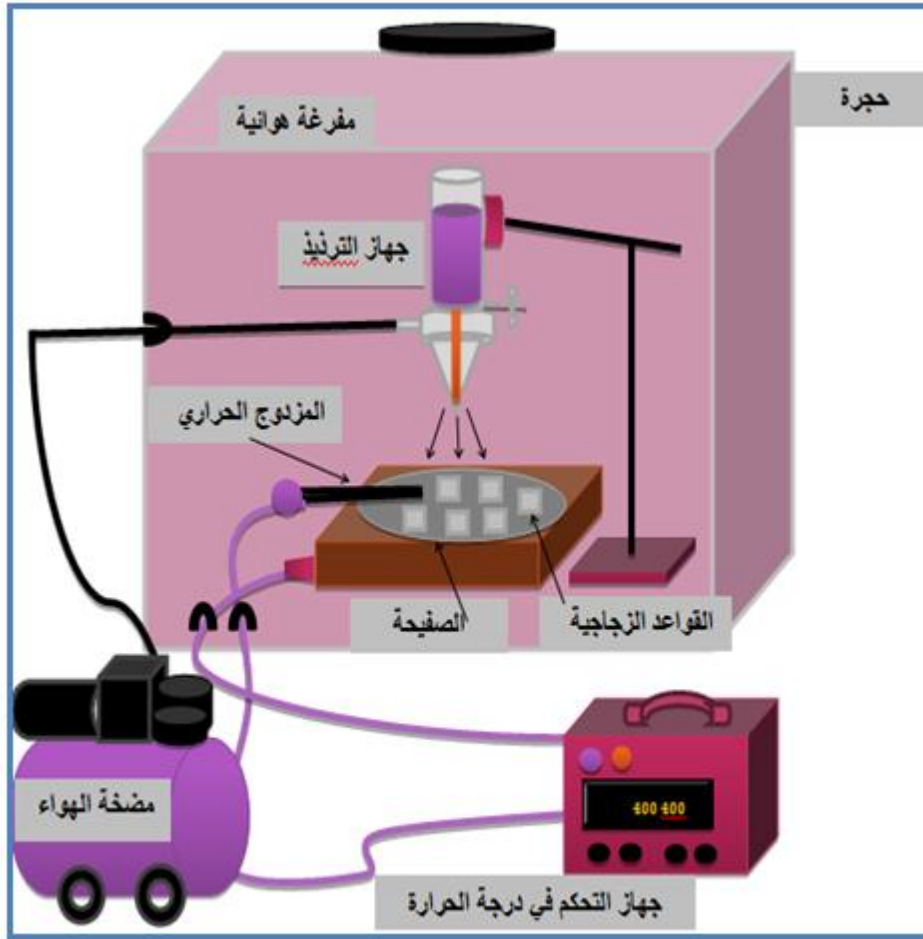
وان ما يميز طريقة التحلل الكيميائي الحراري [102, 103]:

1. تمتاز الاغشية المحضرة بالتصاقها القوي مع القاعدة عند توفر الظروف الملائمة.
 2. تعد طريقة ملائمة لتحضير اكاسيد وكبريتات المواد.
 3. يمكن تحضير أغشية من مزج مادتين أو أكثر، لها درجات انصهار مختلفة.
 4. انها طريقة اقتصادية لقلة تكلفة الاجهزة المستعملة في تحضير الاغشية.
 5. يمكن تحضير أغشية تمتاز باستقراره عالية في صفاتها الفيزيائية مع مرور الزمن وتغير درجات الحرارة.
 6. تستعمل في تحضير أغشية بمساحات واسعة أكثر مما توفره الطرق الأخر.
- أما مساوئ هذه الطريقة فهي [104]:

1. احتمالية عدم تكون المادة المراد ترسيبها بسبب اختلاف في التفاعل الكيميائي وتكوين مادة مختلفة.
2. تُستعمل مع المواد القابلة للذوبان فقط.
3. لا تستعمل السبائك أو مسحوق المادة بشكل مباشر.
4. لا تتكون فيها الأغشية بسهولة فقد تتكون جزر على القاعدة أو ينتشوه الغشاء لذلك يجب أخذ الحذر والانتباه الشديد عند التحلل.

3-3: منظومة التحلل الكيميائي الحراري

تتألف منظومة التحلل الكيميائي الحراري من عدة أجهزة بسيطة، بعضها مصنوع محلياً، والشكل (1-3) يوضح منظومة التحلل التي تم استعمالها لتحضير أغشية البرواسي الازرق، وتتكون هذه المنظومة من:

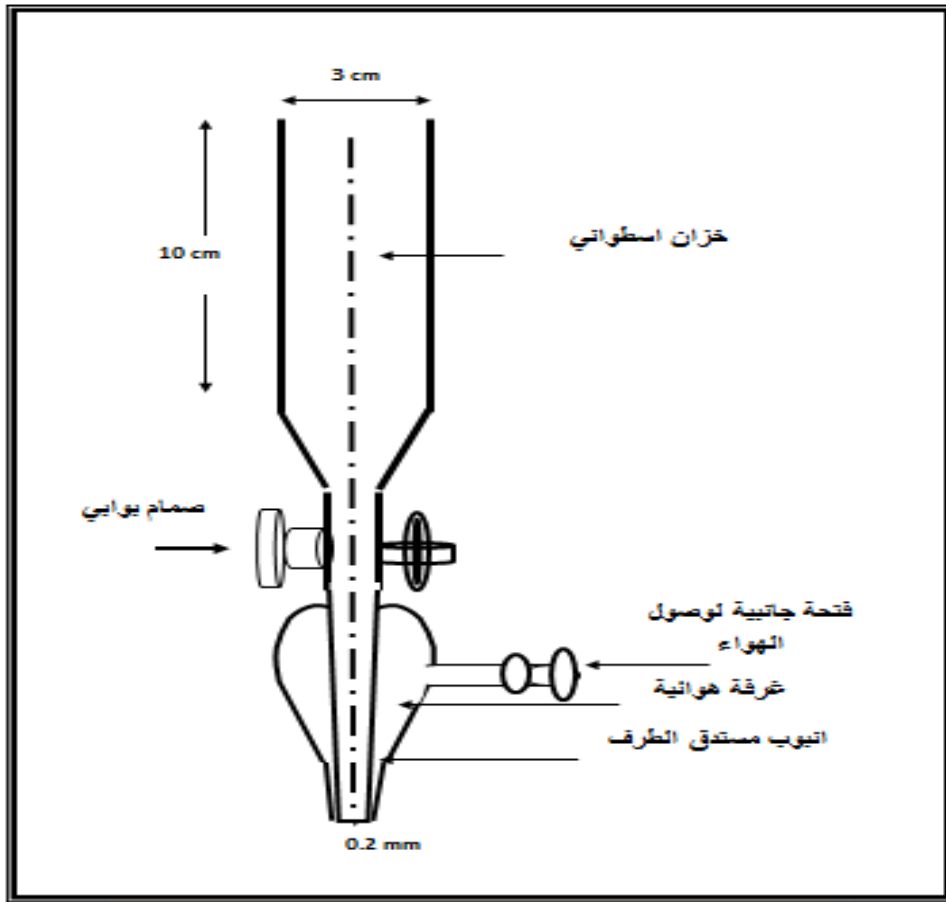


شكل (1-3) منظومة التحلل الكيميائي الحراري

1-3-3 جهاز التبريد Sprayer Nozzle

هو جهاز مصنوع محلياً من الزجاج العادي، ويتكون من خزان بسعة (100 ml) مفتوح من الأعلى بفتحة قطرها (3 cm) و ارتفاعه (8 cm) يوضع فيه محلول المادة المراد تزيدها، ويتصل الخزان من الأسفل بأنبوب شعري قطره (0.1 cm) وطوله (6 cm) ، وهناك صمام في أسفل الخزان للتحكم بكمية المحلول المتدفق إلى الأنبوب الشعري الذي يكون محاطاً بغرفة زجاجية مخروطية الشكل مغلقة من جهة الصمام ومفتوحة من الأسفل وهذه الفتحة تحيط بفتحة الأنبوب الشعري، إذ ان فتحتي الغرفة الزجاجية والأنبوب الشعري تقعان في مستوي واحد،

وتحتوي الغرفة الزجاجية على فتحة جانبية تسمح بمرور الهواء المضغوط داخلها الذي يعمل على تخلخل الضغط داخل الغرفة الزجاجية ومن ثم تحويل المحلول المتدفق بشكل قطرات إلى رذاذ مخروطي الشكل قاعدته باتجاه القاعدة المراد ترسيب الغشاء عليه، والشكل (2-3) يوضح جهاز التريذ المستعمل، ومن العوامل المهمة التي يجب مراعاتها عند تصميم جهاز التريذ، الدقة في أن تكون نهاية الأنبوب الشعري في مركز فتحة الغرفة الهوائية وتفصل بينهما مسافة لا تزيد على (0.1cm) من جميع الجهات، وكذلك أن يكون السطح الداخلي للأنبوب الشعري خالياً من الخدوش والتكسرات.



شكل (2-3) مخطط توضيحي لجهاز التريذ (الرش)

2-3-3 حامل جهاز التريذ Holder Of Sprayer Nozzle

يستعمل الحامل المعدني لتثبيت جهاز التريذ بواسطة ماسك قابل للحركة صعوداً ونزولاً وكذلك يميناً ويساراً، والذي يساعد على وضع جهاز التريذ بصورة عمودية وبارتفاع معين عن سطح السخان الكهربائي.

3-3-3 السخان الكهربائي Electrical Heater

يستعمل السخان الكهربائي لرفع درجة حرارة القاعدة الزجاجية إلى درجة حرارية معينة، والسخان المستعمل هو من صنع محلي ويمكن التحكم بدرجة حرارته عن طريق منظومة الكترونية، ومن الجدير بالذكر أن القاعدة الزجاجية يجب أن توضع على السخان الكهربائي قبل تشغيله، إذ إن وضع القاعدة الزجاجية على السخان الكهربائي وهو ساخن يؤدي إلى تكسر القاعدة الزجاجية، ويعود السبب في ذلك إلى الفرق بين درجات الحرارة لكل من السخان الكهربائي والقاعدة الزجاجية.

4-3-3 المزدوج الحراري Thermocouple

يتكون المزدوج الحراري من مجس يوضع على سطح السخان الكهربائي ويتصل من الجهة الأخرى بمنظومة الكترونية ذو عداد رقمي (Digital) يبين درجة حرارة السخان الكهربائي مقدرة بالدرجة المئوية ($^{\circ}C$) وتتحكم المنظومة الالكترونية بدرجة حرارة السخان الكهربائي عند درجة الحرارة المطلوبة.

5-3-3 مضخة الهواء Air Pump

مضخة الهواء المستعملة مجهزة من شركة (Phywe) الألمانية وتحتوي على منظم للتحكم بضغط الهواء المندفح إلى الغرفة الزجاجية لجهاز التريذ الذي يكون متصلاً بها بواسطة أنبوبة مطاطية عن طريق فتحتها الجانبية، إذ إن ضغط الهواء المندفح إلى الغرفة الزجاجية والذي يخرج من الفتحة السفلى التي تحيط بفتحة الأنبوبة الشعرية يعمل على جعل قطرات المحلول المتدفق من الأنبوبة الشعرية بشكل رذاذ.

Preparation of thin films**4-3 تحضير الأغشية الرقيقة****1-4-3 تهيأت القواعد الزجاجية**

القواعد الزجاجية المستعملة من نوع (FTO) (فلور - اوكسيد القصدير) ذات سُمك (0.1cm) ومساحتها $(1.5 \times 2.5) \text{cm}^2$ ، تمر عملية تنظيف القواعد الزجاجية بعدة مراحل لضمان دقة التنظيف وما لذلك من اثر بالغ الأهمية في تركيب مادة الغشاء المحضر، لأن وجود الشوائب على سطح القاعدة يؤثر سلباً على دقة القياسات، وهذه المراحل هي :

- غسل القواعد الزجاجية بعد مسكها بملقط خاص وغسلها بالماء العادي وباستعمل مساحيق الغسيل لإزالة الأوساخ التقليدية.
- غسل القواعد الزجاجية بالماء المقطر (Distill Water) جيداً .
- تغمر القواعد الزجاجية في بيكر يحتوي على الاسيتون أو الأيثانول ذات نقاوة (99.99%) لإزالة أي آثار عالقة على القاعدة.
- تجفف القواعد الزجاجية باستعمال قماش تجفيف خاص.

2-4-3 تحضير المحلول المستعمل لتحضير أغشية $(Fe_4[Fe(CN)_6]_3)$ الرقيقة

حضرت أغشية $(Fe_4[Fe(CN)_6]_3)$ من مواد كيميائية متاحة تجارياً و التي تستعمل بنقاوة غير تامة مقدارها (99.98%) وهي فيروسيانيد البوتاسيوم $(K_3[Fe(CN)_6])$ القابل للذوبان في الماء وزنها الجزيئي (329.24 g/mol) وكثافتها (1.89 g/cm^3) . وكلوريد الحديد المائي $(FeCl_3 \cdot 6H_2O)$ وزنه الجزيئي (270.295 g/mol) وكثافته (1.82 g/cm^3) . إذ تم حساب الوزن المضاف من كل مادة الى (20 ml) من الماء المقطر من المعادلة الآتية:

$$M_o = (W_t / M_{wt}) \times [(1000 / V_o)] \dots\dots\dots (1-3)$$

إذ إن:

M_o : التركيز المولاري.

W_t : وزن المادة.

M_{wt} : الوزن الجزيئي للمادة.

V_o : حجم الماء المقطر.

إذ تم تحضير المحلول عن طريق خلط (20 ml) من $(0.05 \text{ M}, K_3[Fe(CN)_6])$ وزنها (0.3293 g) مع (20 ml) من $(0.05 \text{ M}, FeCl_3 \cdot 6H_2O)$ وزنها (0.2703 g) في دورق سعته (50 ml) ويستعمل محرك مغناطيسي لمدة (5 min) حتى يخلط بشكل كامل قبل التحلل ثم يتم تصفية المحلول من خلال ورق التترديز لإزالة الجزيئات المتبقية التي لم تنحل، يوضع هذا المحلول في خزان جهاز التريز ويسمح له بالتدفق بسرعة معينة وبفعل ضغط الهواء الذي يمر عبر الغرفة الزجاجية سيتحول إلى رذاذ يسقط على القاعدة الزجاجية، وبتأثير الحرارة القاعدة الزجاجية يتبخر الماء ويترسب البرواسي الأزرق على قواعد (FTO) الزجاجية التي تكون ذات لون أزرق أثناء التكوين.

Thin Films Deposition**3-4-3 ترسيب الأغشية الرقيقة**

توضع قواعد (FTO) الزجاجية على السخان الكهربائي ويتم تشغيل السخان حتى تصل إلى درجة حرارة (190 c°) ويتردذ المحلول لمدة (5 sec) تعقبها فترة توقف لمدة (2 min) كي تعود القواعد الزجاجية إلى درجة حرارة (190 c°) ثم يستأنف التردذ لفترة أخرى حتى الوصول إلى السمك المطلوب تحضيره، تنظم كمية المحلول المتدفق تردذاً وتدور القواعد الزجاجية في أثناء عملية التردذ للحصول على أفضل تجانس للغشاء، بعد انتهاء عملية التردذ يغلق السخان الكهربائي وتترك القواعد الزجاجية فوقه حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة للسماح للأغشية المحضرة إكمال عملية الأكسدة والإنماء البلوري وعدم تكسر القواعد الزجاجية بسبب اختلاف درجات الحرارة.

5-3 الظروف المثلى المنتخبة للحصول على اغشية البرواسي الازرق**1-5-3 درجة حرارة القاعدة Substrate Temperature**

إن درجة حرارة القاعدة لها تأثير كبير وفعال على تجانس الأغشية الرقيقة المحضرة وتماسكها، إذ وجد أن انخفاض أو ارتفاع درجة حرارة القاعدة له أثر كبير في طبيعة التفاعل الكيميائي الحاصل عليها والذي يستمد حرارته منها أثناء تكوين الغشاء الرقيق. لاختيار أفضل درجة حرارة للقاعدة الزجاجية لتكوين أغشية البرواسي الازرق ترفع درجة حرارة القاعدة من (190 c°) إلى (450 c°) في كل زيادة (50 c°) وجد أن:

- عند درجة حرارة (190 c°) تكون الأغشية المرسبة ذي تجانس جيد.
- وعند زيادة درجة حرارة القاعدة عن (240 c°) أدى إلى تكوين غشاء مختلف ليس له علاقة بالغشاء المطلوب، وذلك من خلال تكون غشاء ذو لون جوزي فاتح بدلا من اللون الازرق.

ومن خلال التجربة وجد أن أفضل درجة حرارة للقاعدة الزجاجية هي (190 c°) لتحضير أغشية رقيقة متجانسة للبرواسي الازرق تمتاز بقوة التصاق بالقاعدة وذات لون ازرق.

2-5-3 معدل التردذ Spray rate

للحصول على غشاء متجانس خالي من التشوهات وتجنب تكسر القاعدة الزجاجية، يجب الحفاظ على معدل تردذ ثابت، ويمكن التحكم بمعدل التردذ عن طريق الصمام الموجود في جهاز التردذ، ويحسب معدل التردذ عن طريق تدفق حجم معين من المحلول في دقيقة واحدة، وأن أفضل معدل للتردذ في هذه الدراسة هو (5 ml/min) .

3-5-3 مدة التبريد

في هذه الدراسة تم تبريد المحلول لمدة (5 sec) تعقبها مدة توقف (2 min)، إذ يجب تجنب التبريد لفترات طويلة والذي يؤدي إلى تشوه الغشاء أو تكسر القاعدة الزجاجية بسبب التبريد السريع، وعليه يجب اختيار فترة تبريد وفترة توقف مناسبين لكي تعود القاعدة الزجاجية إلى درجة الحرارة الأصلية وكذلك لضمان حصول الانماء البلوري للمادة المرسبة، تتكرر عملية التبريد والتوقف عدة مرات للحصول على السمك المطلوب.

4-5-3 المسافة بين جهاز التبريد والقاعدة الزجاجية

للحصول على أغشية متجانسة يثبت جهاز التبريد على ارتفاع عمودي ثابت، والمسافة العمودية تقاس من النهاية السفلى لجهاز التبريد إلى سطح السخان الكهربائي، وقد وجد أن أفضل مسافة عمودية كانت بحدود (40 ± 1) cm، إذ إن زيادة المسافة تؤدي إلى تطاير رذاذ المحلول الساقط بعيداً عن سطح القاعدة الزجاجية، وتقليل الارتفاع عن ذلك يؤدي إلى تجمع قطرات المحلول في بقعة واحدة.

5-5-3 ضغط الهواء

تم قياس ضغط الهواء لجهاز مضخة الهواء بجهاز المضاغط (Manometer) من النوع مفتوح الطرفين، وجد أن ضغط الهواء يقل باستمرار عملية التبريد، إذ إن مضخة الهواء يجب أن تستمر بالعمل طيلة فترة ترسيب الأغشية لضمان ثبوت ضغط الهواء الداخل إلى الغرفة الهوائية الزجاجية لجهاز التبريد عند تحضير الأغشية وكان بحدود $(2 \times 10^5 \text{ N/m}^2)$ والذي يضمن تبريد المحلول ووصوله إلى سطح القاعدة الزجاجية على شكل رذاذ.

6-3 قياس سمك الأغشية الرقيقة

يعد سمك الغشاء من العوامل المهمة عند الحديث عن التطبيقات، فهو يدخل في عملية صلاحيته للقياسات لغرض دراسة الخواص الفيزيائية، نتيجة لذلك تعددت طرائق قياس السمك واختلفت فيما بينها بمبدأ العمل والدقة، ويمكن تقسيم هذه الطرائق إلى [105]:

1- الطرائق الكهربائية، ومنها:

- قياس المقاومة الكهربائية Electrical Resistivity Measurement
- قياس السعة Capacitance Measurement

2- الطرائق البصرية، ومنها:

Photometric Measurement

- قياس الشدة الضوئية

Interference Fringes

- أهداب التداخل

Quartz – Crystal Monitor

3- طريقة مراقب بلورة الكوارتز

Gravimetric Method

4- الطريقة الوزنية

وسنتطرق إلى الطريقة المستعملة في هذه الدراسة وهي :

Gravimetric Method الطريقة الوزنية

اعتمدت هذه الطريقة في الدراسة الحالية لقياس سُمك الأغشية الرقيقة المحضرة، وقد استعمل لهذا الغرض الميزان الإلكتروني وهو نوع (Mettler AE-160) وحساسيته $(10^{-4}g)$ واستعمل لمعرفة وزن الغشاء الرقيق، إذ يتم تسجيل وزن القاعدة قبل وبعد التحلل وفرق الوزن يمثل وزن الغشاء الرقيق.

إذ يتم قياس كتلة القاعدة الزجاجية قبل وبعد التحلل وفرق القراءتين يمثل كتلة الغشاء المرسب، ونحسب ابعاد الغشاء للحصول على مساحته وكثافة المادة المرسبة معلومة، فيحسب سُمك الغشاء المحضر من العلاقة :

$$t = \Delta m / \rho A_0 = (m_2 - m_1) / \rho A_0 \dots\dots\dots(2-3)$$

إذ إن :

t : سمك الغشاء المرسب (cm)

A₀ : مساحة القاعدة (cm²)

m₁ : كتلة القاعدة (g)

m₂ : كتلة القاعدة مع الغشاء المحضر (g)

ρ : كثافة المادة المرسبة (g/cm³)

7-3 فحص وتشخيص الأغشية المحضرة

تشخيص تركيب الأغشية بتقنية حيود الاشعة السينية

لدراسة نمط حيود الاشعة السينية لأغشية (Fe₄[Fe(CN)₆]₃) ومعرفة وتشخيص التركيب

البلوري لها استعمل جهاز الاشعة السينية بالمواصفات ادناه:

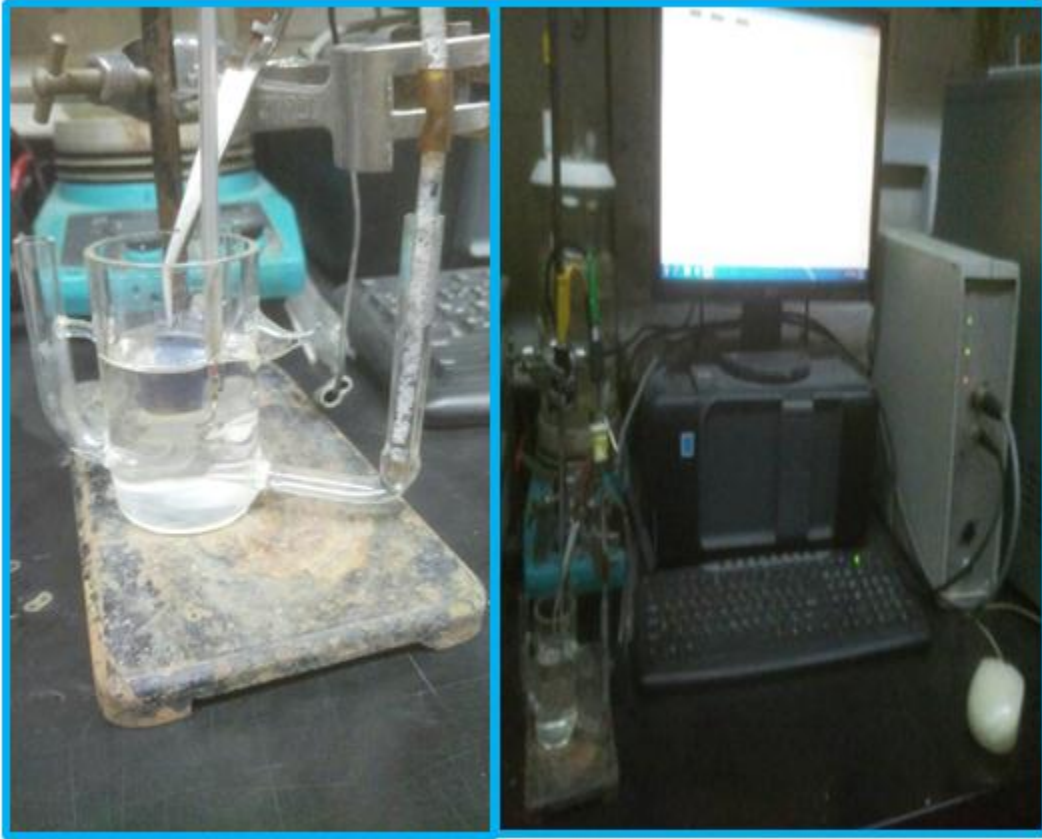
Type	: Philips X-Ray Diffractometer
Traget	: Cu K α
Wavelength	: 1.54060 (Å).
Voltage	: 40 (kV).
Current	: 30 (mA).
Range	: 30 - 40 (deg).
Speed	: 5 (deg/min).

8-3 القياسات البصرية

استعمل مطياف (V-1800 UV-Visible Recording Spectrophotometer) المجهز من قبل شركة (Shimadzu) اليابانية ، وهو من نوع ذي الحزمتين، لأجراء القياسات البصرية يجب وضع قاعدتين زجاجيتين أحدهما في شباك المرجع والأخرى في شباك المصدر وتصفير الجهاز، بعدها يتم استبدال القاعدة الزجاجية من شباك المصدر بالقواعد الزجاجية المرسبة عليها المادة موضوع الدراسة الواحدة تلو الأخرى والتي سُمكها (150-250-350)nm لإجراء القياسات البصرية لمدى الأطوال الموجبة (300-900)nm لقياس الامتصاصية (Absorptance) والنفاذية (Transmittance) لكل غشاء.

9-3 القياسات الكهربائية

في تقنية قياسات الفولتية الدوري (Cyclic Voltmeter) تم استخدام جهاز (AMEL- MODEL 2559)، اذ تم استخدام ثلاثة أقطاب هي القطب الاول يمثل الغشاء (Fe₄[Fe(CN)₆]₃) المرسب على القاعدة (FTO)، اما القطب البلايني استعمل كقطب مقابل في حين استعملت قطب الفضة كقطب مرجعي، و تم العمل باستعمل محلول كلوريد البوتاسيوم بتركيز (0.1M)، و الشكل (3-3) يمثل جهاز الفولتية الدوري.



شكل (3-3) جهاز الفولتية الدوري

10-3 التشعيع باشعة كاما Irradiation of gamma ray

التشعيع هو تعريض المادة لفيض من الاشعة المؤينة او غير المؤينة بهدف تغيير خواصها، استعمل المصدر المشع سيزيوم-137، لغرض تشعيع العينات المستعملة في البحث، إذ ان طاقة اشعة كاما هي (0.662 MeV) ويجري تصحيح الفعالية بمرور الزمن إذ ان زمن عمر النصف للسيزيوم يساوي (30 Year) و كان معدل جرعة تعرض العينة عند التشعيع مساوياً الى (0.047 μ seivert) وشععت العينات لمدة نصف ساعة.

11-3 التشعيع بجسيمات بيتا Irradiation of beta ray

استعمل المصدر المشع سترونتيوم-90 وعمر النصف له (28.8) سنة، بطاقة مقدارها (0.546 MeV) ويجري تصحيح الفعالية بمرور الزمن، تم حساب معدل جرعة التعرض خلال التشعيع و التي تساوي (41.62 μ seivert) وشععت العينات لمدة نصف ساعة.

الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

1-4 المقدمة

في هذا الفصل تم عرض ومناقشة للنتائج التي تم الحصول عليها من خلال اجراء بعض الفحوصات التركيبية والبصرية والكهربائية للأغشية المحضرة فضلا عن الاستنتاجات والمشاريع المستقبلية.

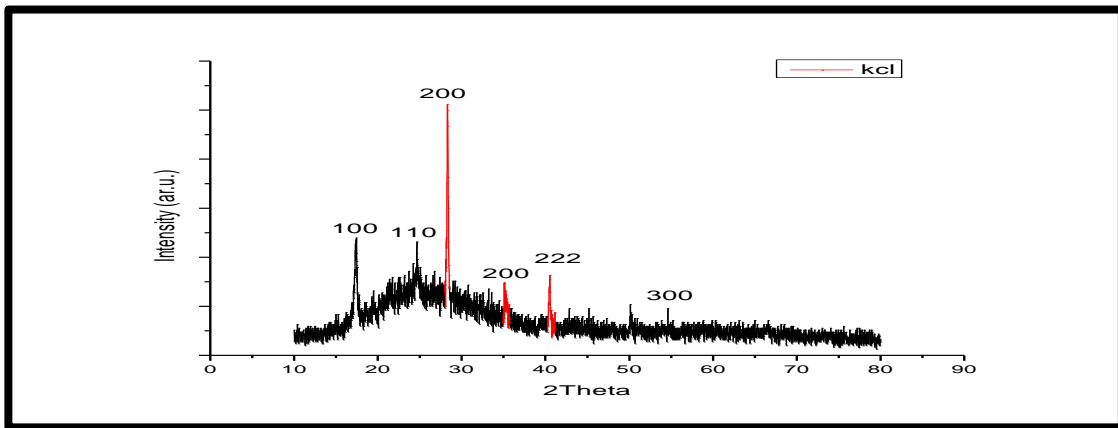
2-4 الخواص التركيبية :

قياسات (X-Ray Diffraction) (XRD)

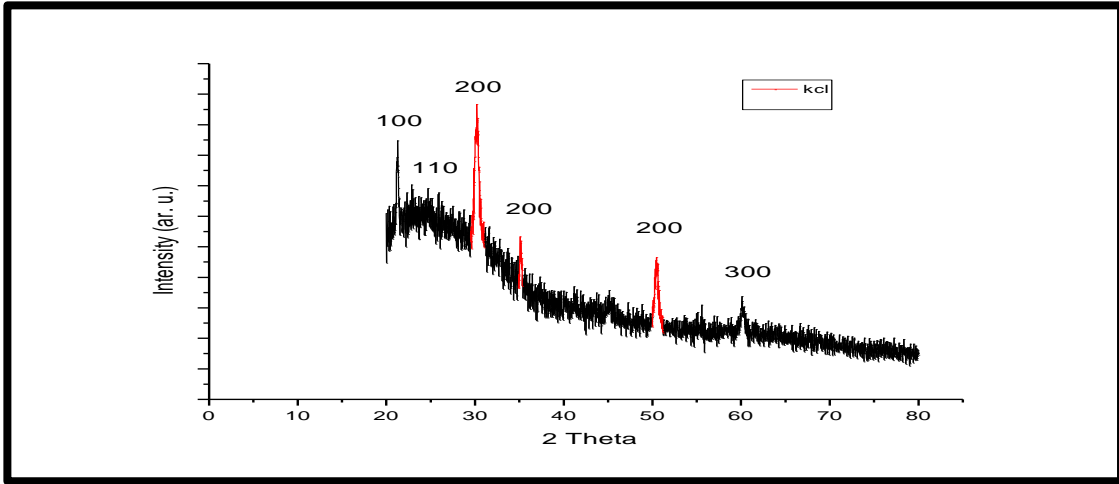
من خلال نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) تم التعرف على طبيعة الأغشية وتبين الاشكال (1-4 و 2-4 و 3-4) نتائج الحيود لأغشية البرواسي الازرق قبل و بعد التشعيع بأشعة كاما وجسيمات بيتا على التوالي للسلك (250 nm)، وأظهرت نتائج حيود الاشعة السينية إن أغشية البرواسي الازرق المشععة وغير المشععة هي ذات طبيعة متعددة التبلور (Polycrystalline) ومن النوع المكعب، ونلاحظ من طيف الأشعة السينية وجود عدة قمم متميزة ونلاحظ ان أعلى شدة تقع عند الاتجاهية (100)، ويمثل هذا الاتجاه الطور السائد [14]، وكما مبين في الشكل (4-4) الذي يبين جزء من بطاقة (ASTM) (American Standard of testing Material).

من موازنة الاشكال (1-4 و 2-4 و 3-4) قبل وبعد التشعيع يتضح ان القمم قد زحفت نحو اليمين أي ان هناك زيادة في مقدار الزاوية مما يؤدي الى نقص المسافة البينية بين المستويات (d) والتي تؤدي الى نقصان الحجم الحبيبي، اما زيادة الشدة بعد التشعيع تعني زيادة نسبة التبلور [107].

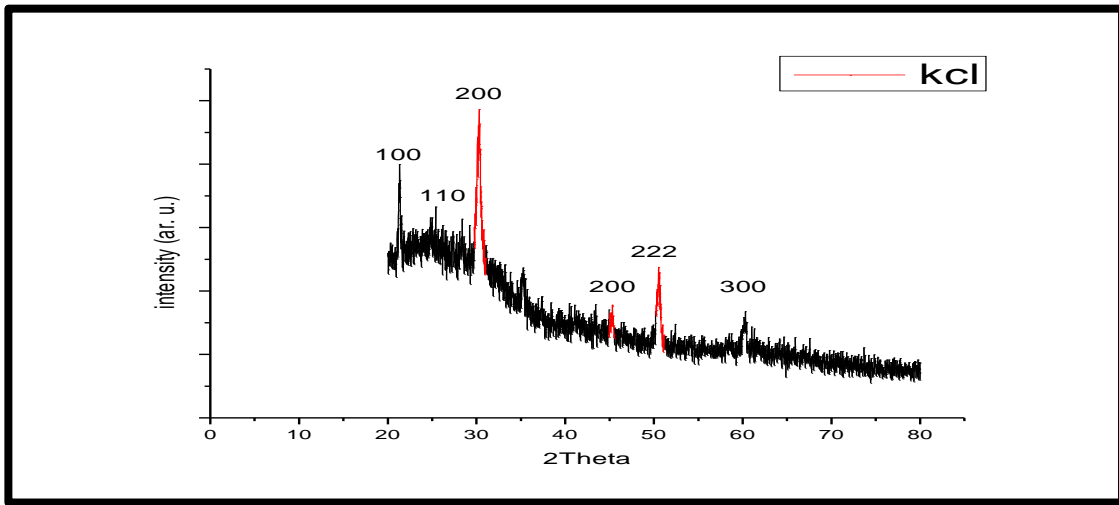
ان القمة (200) و القمة (222) تعود الى ملح (KCl) اذ ينتج اثناء الترسيب وهو لا يؤثر على عمل الغشاء، والجدول (1-4) يبين بعض النتائج التي تم الحصول عليها من خلال موازنة حيود الاشعة السينية قبل وبعد التشعيع بأشعة كاما و جسيمات بيتا.



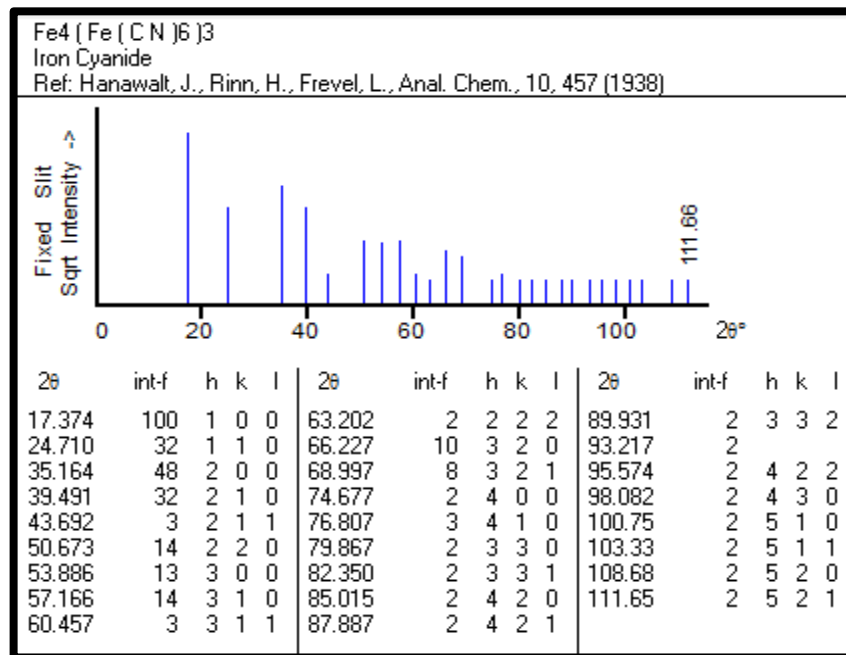
شكل(1-4): حيود الاشعة السينية قبل التشعيع



شكل(2-4): حيود الاشعة السينية بعد التشعيع بأشعة كاما



شكل(3-4): حيود الاشعة السينية بعد التشعيع بجسيمات بيتا



شكل (4-4): جزء من بطاقة (ASTM)

الجدول (1-4): يبين بعض النتائج التي تم الحصول عليها من خلال موازنة حيود الأشعة السينية قبل وبعد التشعيع بأشعة كاما و جسيمات بيتا.

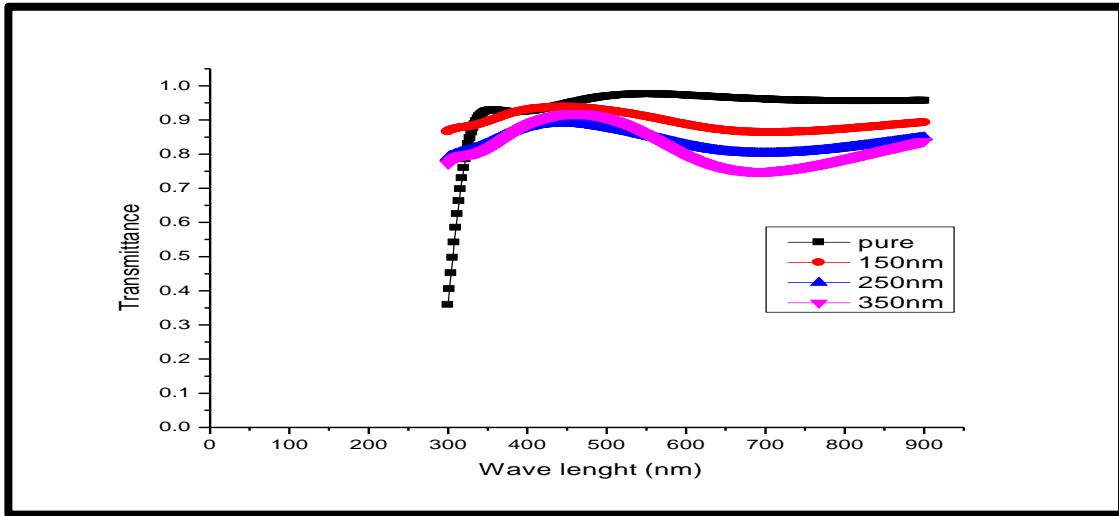
	قبل التشعيع	بعد التشعيع بأشعة كاما	بعد التشعيع بجسيمات بيتا
معاملات ميلر (hkl)	100	100	100
2θ (degree)	17.512	21.270	21.336
d (A°)	5.06	4.93	4.96
D_{av} (A°)	6.81	6.24	6.18

3-4 الخواص البصرية Optical Properties

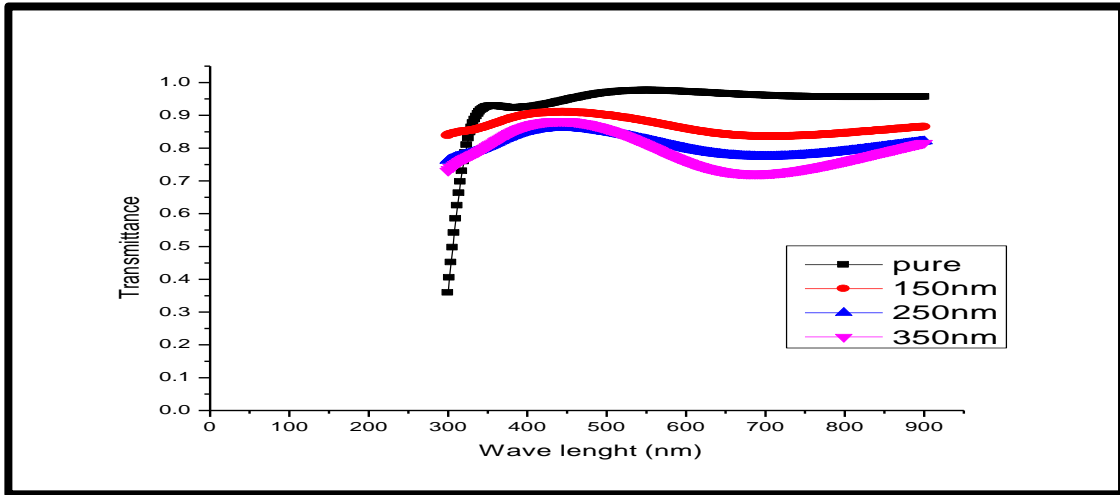
تضمنت دراسة الخواص البصرية لأغشية البرواسي الأزرق دراسة النفاذية والامتصاصية والانعكاسية ومعامل الامتصاص ومعامل الخمود ومعامل الانكسار وفجوة الطاقة البصرية، و موازنة هذه النتائج قبل و بعد التشعيع بأشعة كاما و جسيمات بيتا.

1-3-4 النفاذية

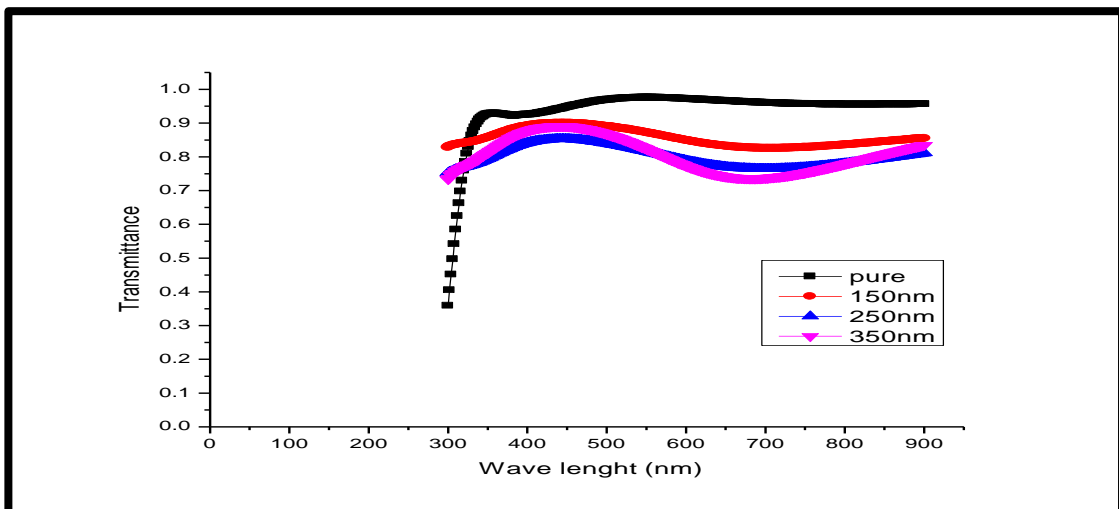
تبين الأشكال (4-5 و 4-6 و 4-7) علاقة النفاذية والطول الموجي قبل و بعد التشعيع إذ ان أغشية البرواسي الأزرق تبدي نفاذية عالية في المنطقة المرئية عند حدود (370-550) nm (المنطقة البنفسجية والزرقة) إذ تصل النفاذية إلى حوالي (90%) في كل العينات، وتكون أقل قيم للنفاذية في المدى (650-720 nm) أي في المنطقة البرتقالية من الطيف المرئي، ينخفض كقدار النفاذية من زيادة السمك و لجميع الأطوال الموجية المسطحة، وكذلك انخفاض مقدار النفاذية بعد التشعيع بأشعة كاما و جسيمات بيتا، يكون سلوك جميع العينات قبل التشعيع و بعد التشعيع متشابه في جميع الأطوال الموجية المسطحة باستثناء الغشاء ذو السمك (350 nm) فان سلوكه يكون مختلف قليلا إذ يكون مقدار التغير بين أعلى مقدار للنفاذية وأقل مقدار لها أكبر من مقدار التغير لبقية الأسماك قبل و بعد التشعيع بأشعة كاما و جسيمات بيتا، وان السبب في ذلك يعود إلى زيادة الكثافة العددية للذرات بسبب زيادة السمك [106].



شكل (4-5): العلاقة بين النفاذية والطول الموجي قبل التشعيع.



شكل (4-6): العلاقة بين النفاذية والطول الموجي بعد التشعيع بأشعة كاما.

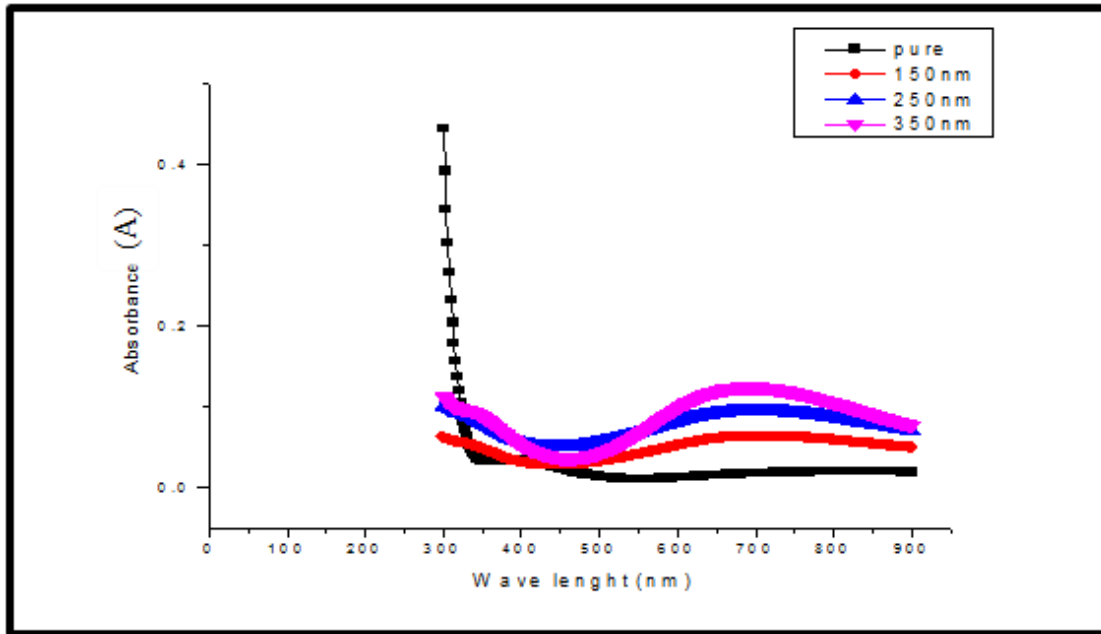


شكل (4-7): العلاقة بين النفاذية والطول الموجي بعد التشعيع بجسيمات بيتا

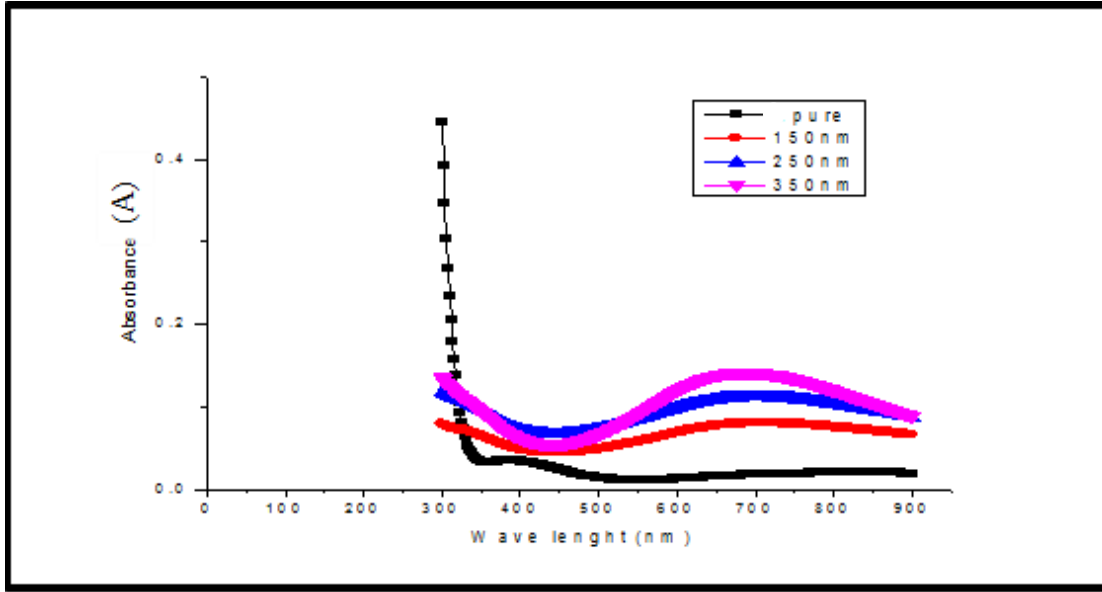
2-3-4 الامتصاصية Absorbance

تتأثر امتصاصية المواد بعدد من العوامل كالسّمك و طول موجة الإشعاع الساقط، ولون المادة.

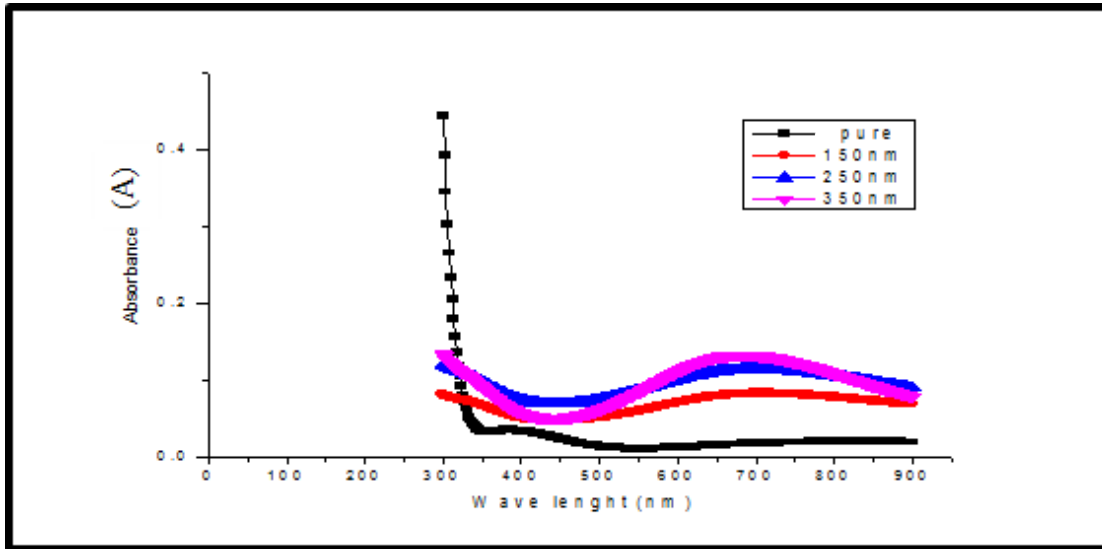
تبين الأشكال (8-4) و(9-4) و(10-4) منحنيات الامتصاصية كدالة للطول الموجي قبل و بعد التشعيع بأشعة كاما و جسيمات بيتا، ان سلوك منحنى الامتصاصية يكون معاكس تماما لمنحنى النفاذية ومن ملاحظة الأشكال يتبين إن الامتصاصية لجميع للأغشية قبل وبعد التشعيع تسلك سلوك متشابهة إذ تكون قليلة عند الأطوال الموجية القصيرة والتي تكون بحدود (400-550)nm في حين تزداد الامتصاصية عند الأطوال الموجية الكبيرة الى ان تصل الى اعلى مقدار لها عند مدى الطول الموجي من (650-720) nm، يتبين من خلال الأشكال ان الامتصاصية ازدادت مع زيادة السمك وكذلك ازادة بعد التشعيع بأشعة كاما و جسيمات بيتا، و ان سلوك العينات نفسه قبل و بعد التشعيع باستثناء الغشاء ذو السمك (350nm) فقد كان سلوكه مختلف قليلا إذ كان مقدار التغير بين اكبر قيمة للامتصاصية و اقل قيمة لها اكبر من مقدار التغير لبقية السمكين و ان السبب في ذلك يعود الى زيادة السمك [106].



شكل (8-4): منحنى الامتصاصية كدالة للطول الموجي قبل التشعيع



شكل (9-4): منحنى الامتصاصية كدالة للطول الموجي بعد التشعيع بأشعة كما.



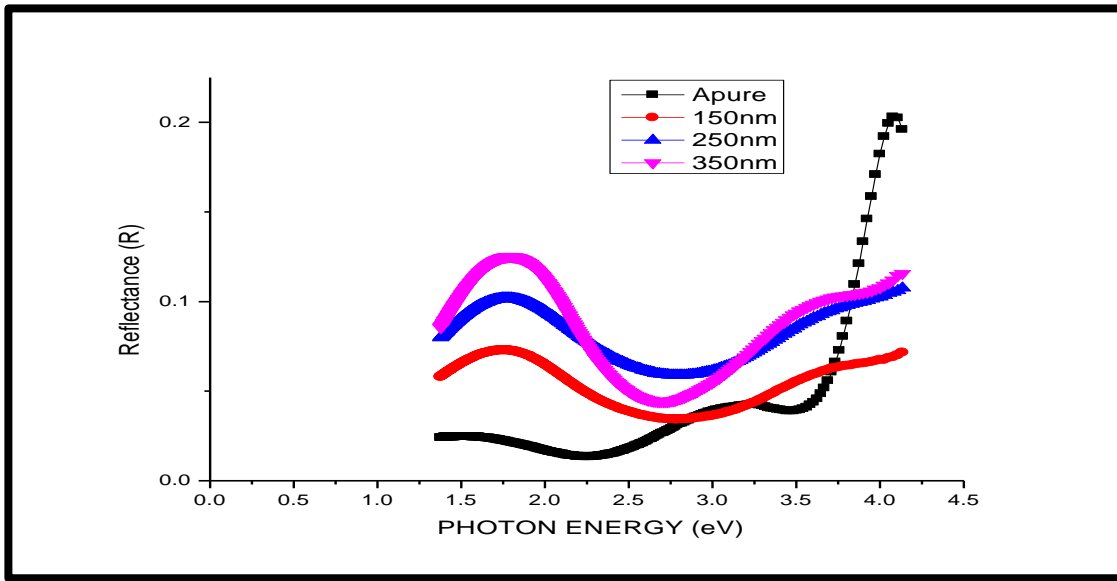
شكل (10-4): منحنى الامتصاصية كدالة للطول الموجي بعد التشعيع بجسيمات بيتا.

3-3-4 الانعكاسية Reflectance

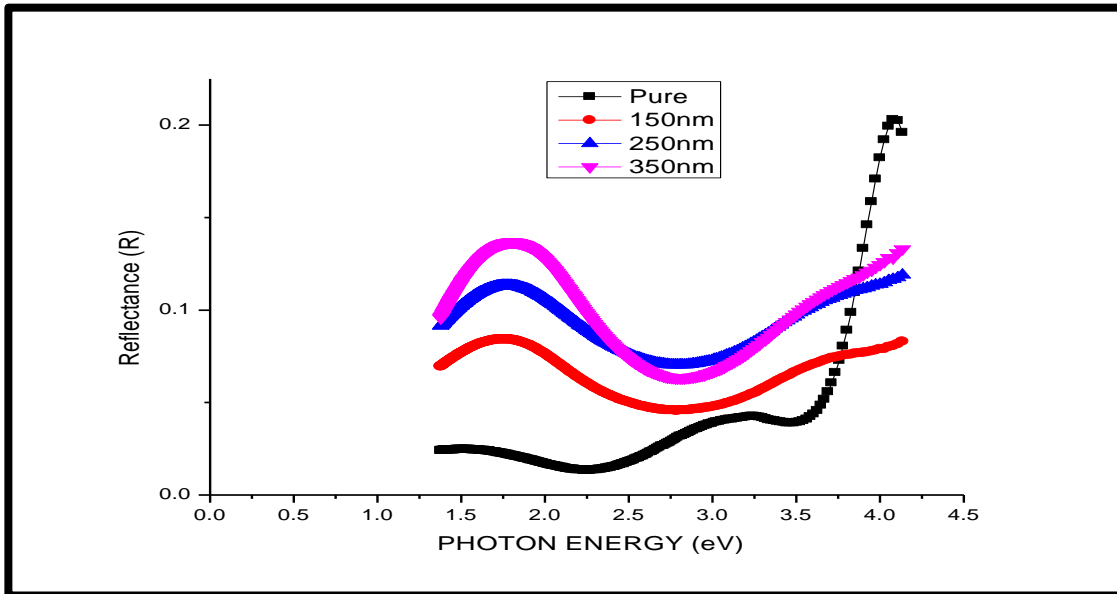
تعرف الانعكاسية (R) بانها النسبة بين شدة الشعاع المنعكس الى شدة الشعاع الساقط والتي حسبت من طيفي الامتصاصية والنفاذية بموجب قانون حفظ الطاقة من المعادلة (5-2) اذ تبين الاشكال (11-4) و (12-4) و (13-4) قيمة الانعكاسية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية البرواسي الازرق قبل وبعد التشعيع بأشعة كما و جسيمات بيتا اذ نلاحظ ان الانعكاسية تبدا بالزيادة كلما زاد مقدار طاقة الفوتون الى ان تصل الى اعظم مقدار للانعكاسية عندما تكون طاقة الفوتون بحدود (1.75 eV) ثم تبدا بالنقصان الى ان تصل الى اقل قيمة لها عندما تكون طاقة الفوتون في حدود (2.7 eV) وتفسير ذلك أن الامتصاص يكون قليلاً جداً عند الطاقات الفوتونية

الاقل من قيمة فجوة الطاقة ($h\nu < E_g$) وعند الطاقة المساوية لقيمة فجوة الطاقة تقريباً يحصل نقصان في قيمة الانعكاسية بسبب زيادة الامتصاص نتيجة الانتقالات الالكترونية بين حزمتي التكافؤ والتوصيل مما يسبب هبوطاً في قيم الانعكاسية. ثم تبدأ الانعكاسية بالزيادة مرة اخرى [107].

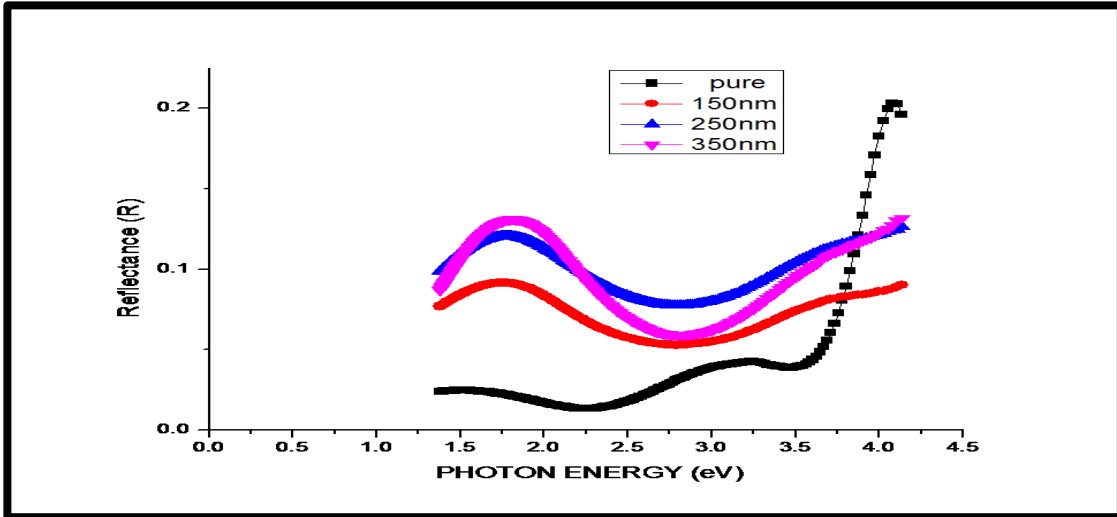
تزداد الانعكاسية مع زيادة السمك لجميع الاسماك قبل و بعد التشعيع، وكذلك ازدادت الانعكاسية بعد التشعيع باشعة كاما و جسيمات بيتا، ان سبب ذلك يعود الى ان زيادة السمك قد اثر في التركيب البلوري لمادة الغشاء و غير في طبيعة سطوح الأغشية [108].



شكل (11-4): علاقة طاقة الفوتون و الانعكاسية قبل التشعيع



شكل (12-4): علاقة طاقة الفوتون و الانعكاسية بعد التشعيع بأشعة كاما

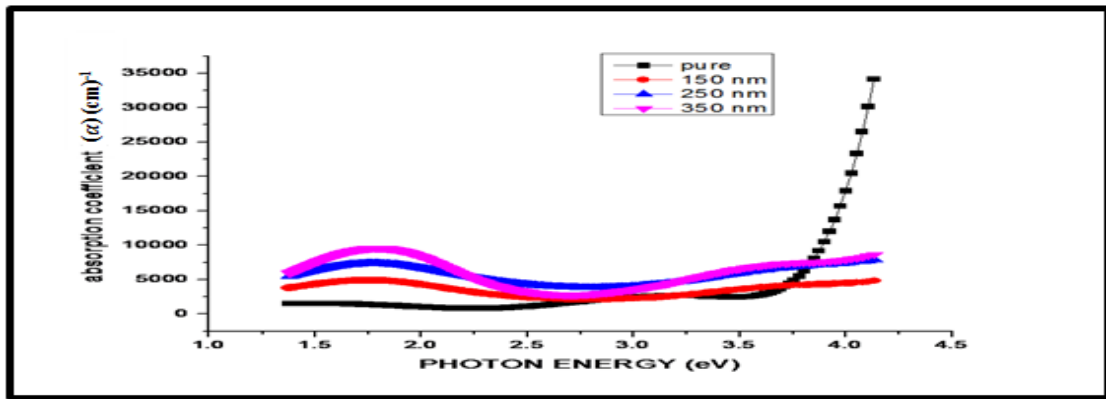


شكل (4-13): علاقة طاقة الفوتون و الانعكاسية بعد التشعيع بجسيمات بيتا

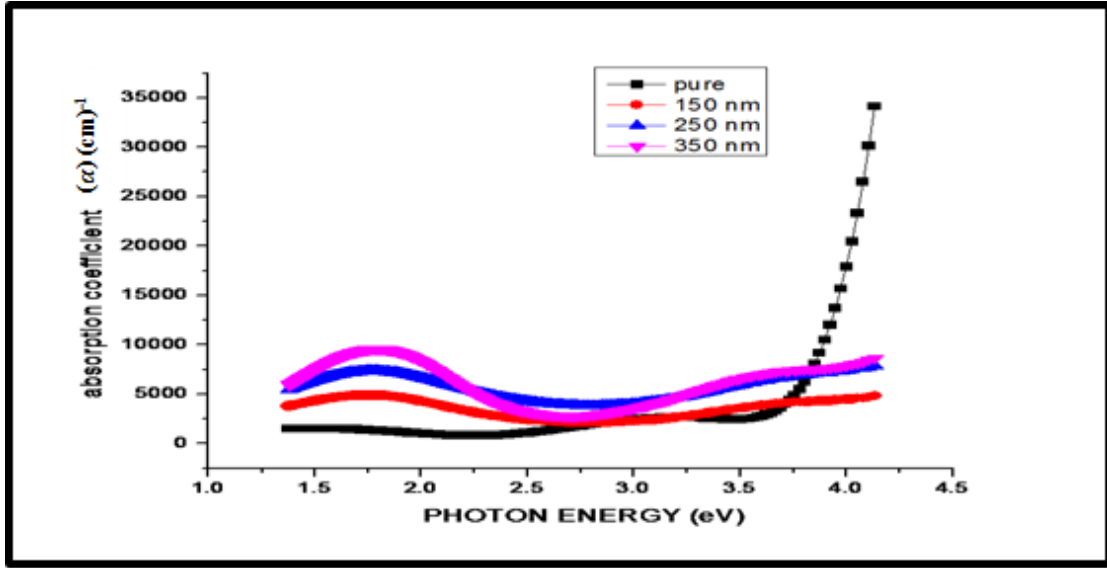
4-3-4 معامل الامتصاص (α) Absorption coefficient

تم حساب معامل الامتصاص من المعادلة (2-11) كدالة لتغير طاقة الفوتون وتبين الاشكال (4-14 و 4-15 و 4-16) تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية البرواسي الازرق قبل و بعد التشعيع بأشعة كاما و جسيمات بيتا، يتضح من خلال الاشكال ان سلوك معامل الامتصاص لجميع الاغشية يكون متشابهاً، إذ يبدأ معامل الامتصاص بالزيادة عند الطاقات الواطئة الى ان يصل الى اعظم مقدار عند طاقة الفوتون المساوية لمقدار فجوة الطاقة اي في المدى من (1.5-2 eV)، ثم تزداد قيم معامل الامتصاص عند حافة الامتصاص الأساسية، وأن معامل الامتصاص يمتلك قيمة اصغر من (10^4 cm^{-1}) مما يدل على حدوث انتقالات الكترونية غير المباشرة [109].

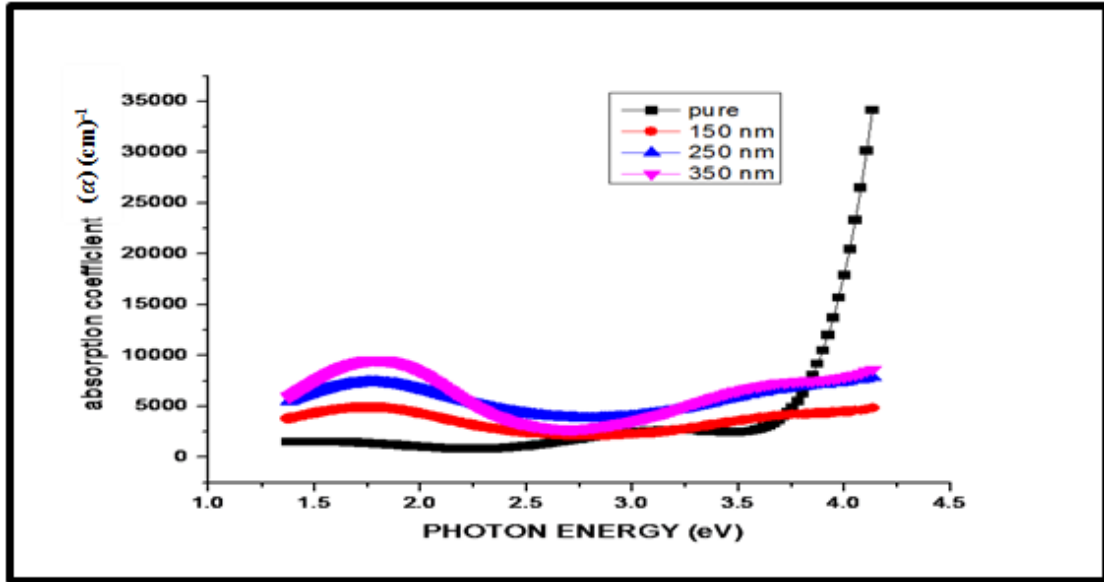
يزداد معامل الامتصاص مع زيادة السمك، وكذلك ازداد بعد التشعيع بأشعة كاما و جسيمات بيتا ولجميع الاسماك، والسبب يعود الى ان الاشعاع ادى الى حدوث عيوب بلورية و زيادة المستويات الموضعية الموجودة داخل فجوة الطاقة مما ادى الى زيادة معامل الامتصاص [110].



شكل (4-14): تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون قبل التشعيع.



شكل (4-15): تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون بعد التشعيع بأشعة كاما.

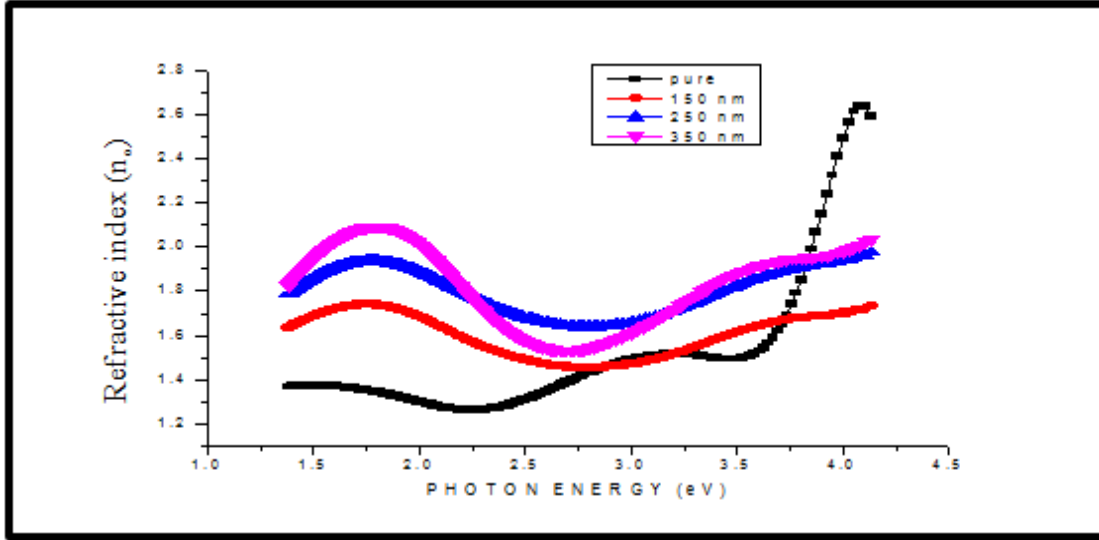


شكل (4-16): تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون بعد التشعيع بجسيمات بيتا

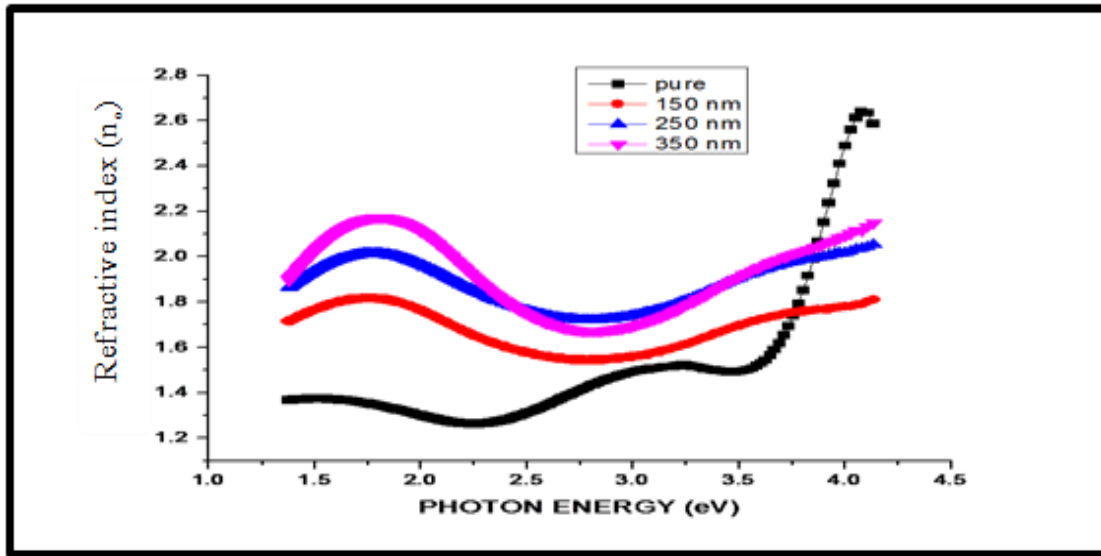
5-3-4: معامل الانكسار Refractive Index

تم حساب معامل الانكسار كدالة للانعكاسية و معامل الخمود وفق المعادلة (2-16) اذ تبين الاشكال (4-17 و 4-18 و 4-19) العلاقة بين معامل الانكسار و طاقة الفوتون للأغشية قيد الدراسة قبل و بعد التشعيع، نلاحظ من خلال الاشكال ان معامل الانكسار يبدا بالزيادة مع زيادة طاقة الفوتون الى ان يصل الى اعظم مقدار له عند قيم الطاقة المقابلة لفجوة الطاقة ثم بعدها يعاني انخفاضاً في قيمته وهذا الانخفاض ناتج عن زيادة الانتقالات الالكترونية غير المباشرة عند تلك الطاقات، ثم يبدا بالزيادة مرة اخرى مع زيادة طاقة الفوتون، ويتضح من خلال الاشكال (4-17 و 4-18 و 4-19) ان معامل الانكسار قد ازداد بمقدار قليل بعد تشعيع الغشاء بأشعة كاما

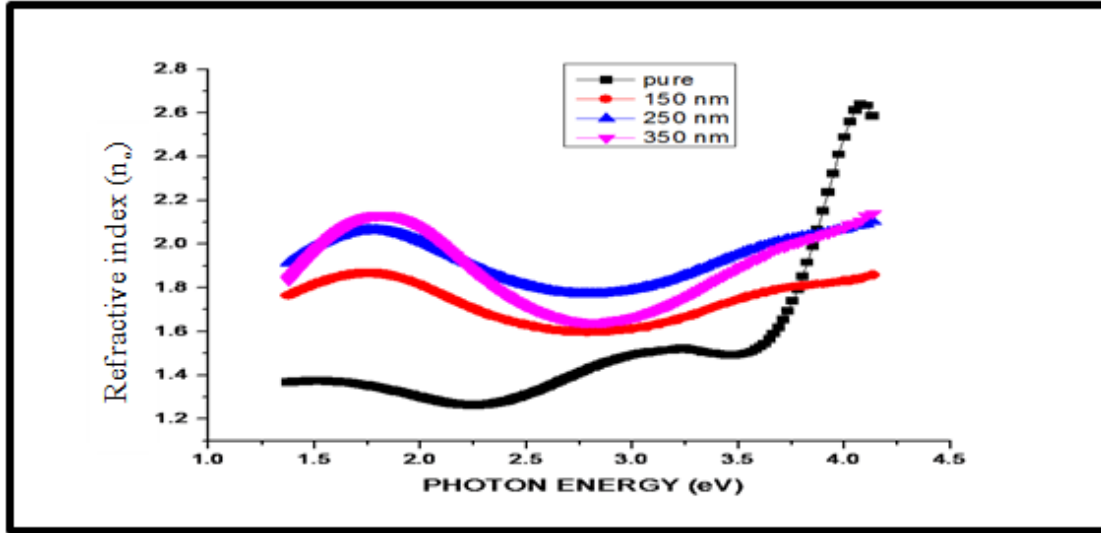
و جسيمات بيتا، يزداد معامل الانكسار مع زيادة السمك [107]، و ان سلوك جميع العينات قبل و بعد التشعيع يكون متشابهها باستثناء السمك (350nm) إذ يكون مقدار التغير بين اعظم قيمة و اقل قيمة لمعامل الانكسار اكبر من السمكين الاخرين و ان السبب في ذلك يعود الى زيادة السمك.



شكل (4-17): العلاقة بين طاقة الفوتون و معامل الانكسار قبل التشعيع.



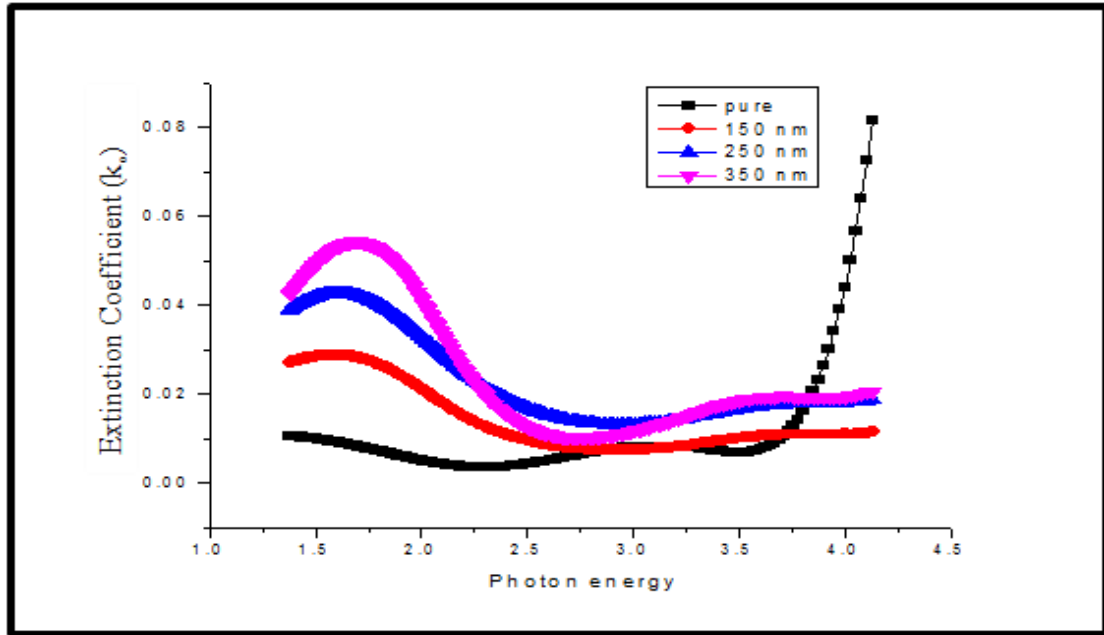
شكل (4-18): العلاقة بين طاقة الفوتون و معامل الانكسار بعد التشعيع بأشعة كاما.



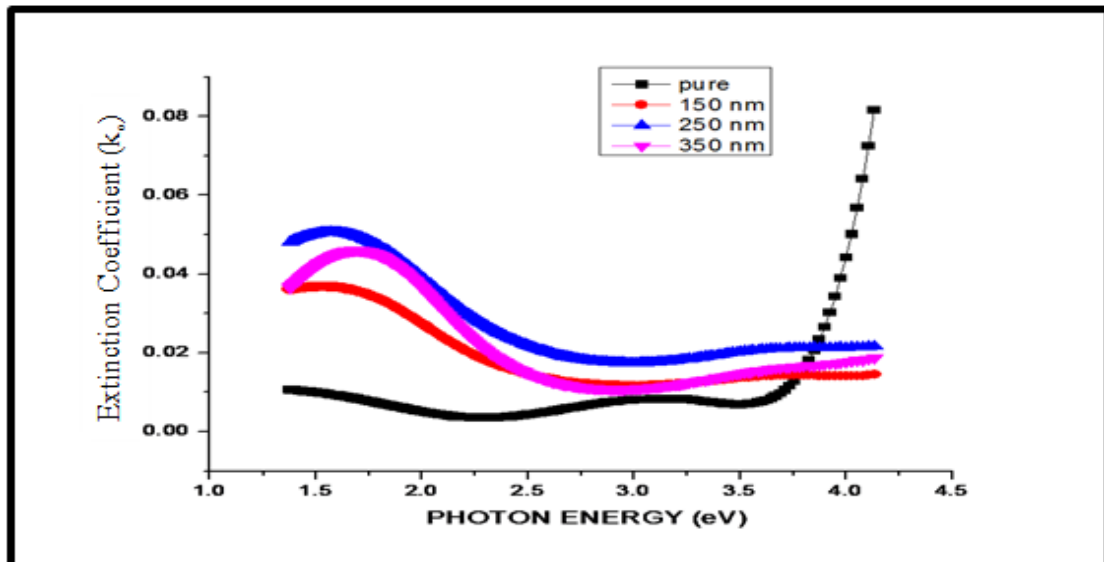
شكل (4-19): العلاقة بين طاقة الفوتون و معامل الانكسار بعد التشعيع بجسيمات بيتا.

6-3-4 معامل الخمود (k_o) Extinction Coefficient

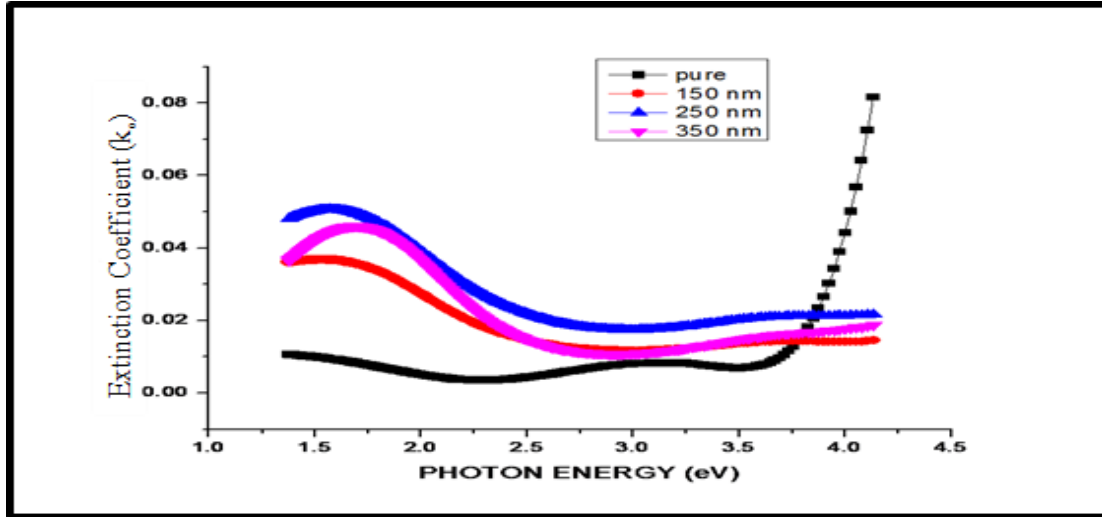
تم حساب معامل الخمود للأغشية قبل وبعد التشعيع وحسب المعادلة (2-14) وبالاعتماد على معامل الامتصاص و ضمن الاطوال الموجية (900-300) nm، و تبين الاشكال (4-20 و 4-21 و 4-22) علاقة معامل الخمود و طاقة الفوتون قبل و بعد التشعيع بأشعة كاما و جسيمات بيتا، ان معامل الخمود يزداد مع زيادة طاقة الفوتون الى ان يصل الى اعلى مقدار له عند الطاقة المساوية لمقدار فجوة الطاقة وذلك بسبب زيادة الانتقالات الالكترونية غير المباشرة ثم يبدأ بالتناقص، ثم يبدأ بالزيادة مع زيادة طاقة الفوتون، كذلك يزداد معامل الخمود بزيادة السمك، نلاحظ من خلال الاشكال (4-20 و 4-21 و 4-22) ان سلوك معامل الخمود لجميع الاسماك قبل و بعد التشعيع كان متشابها باستثناء الغشاء ذو السمك (350nm) إذ ابدى اختلافا عن السمكين الاخرين إذ كان مقدار التغير بين اعظم مقدار لمعامل الخمود و اقل مقدار له اكبر من مقدار التغير للسمكين الاخرين قبل و بعد التشعيع [120]، وكذلك نلاحظ ان معامل الخمود قد ازداد بمقدار طفيف للسمكين (150,250) nm بعد التشعيع بأشعة كاما و جسيمات بيتا، بينما حصل نقصان في معامل الخمود بعد التشعيع بأشعة كاما و جسيمات بيتا للسمك (350) nm وان السبب في هذا الاختلاف يعود الى زيادة الكثافة العددية للذرات بسبب زيادة السمك.



شكل (4-20): العلاقة بين طاقة الفوتون مع معامل الخمود قبل التشعيع.



شكل (4-21): العلاقة بين طاقة الفوتون مع معامل الخمود بعد التشعيع بأشعة كما.



شكل (4-22): العلاقة بين طاقة الفوتون مع معامل الخمود بعد التشعيع بجسيمات بيتا.

7-3-4 فجوة الطاقة البصرية (Optical Energy gap)

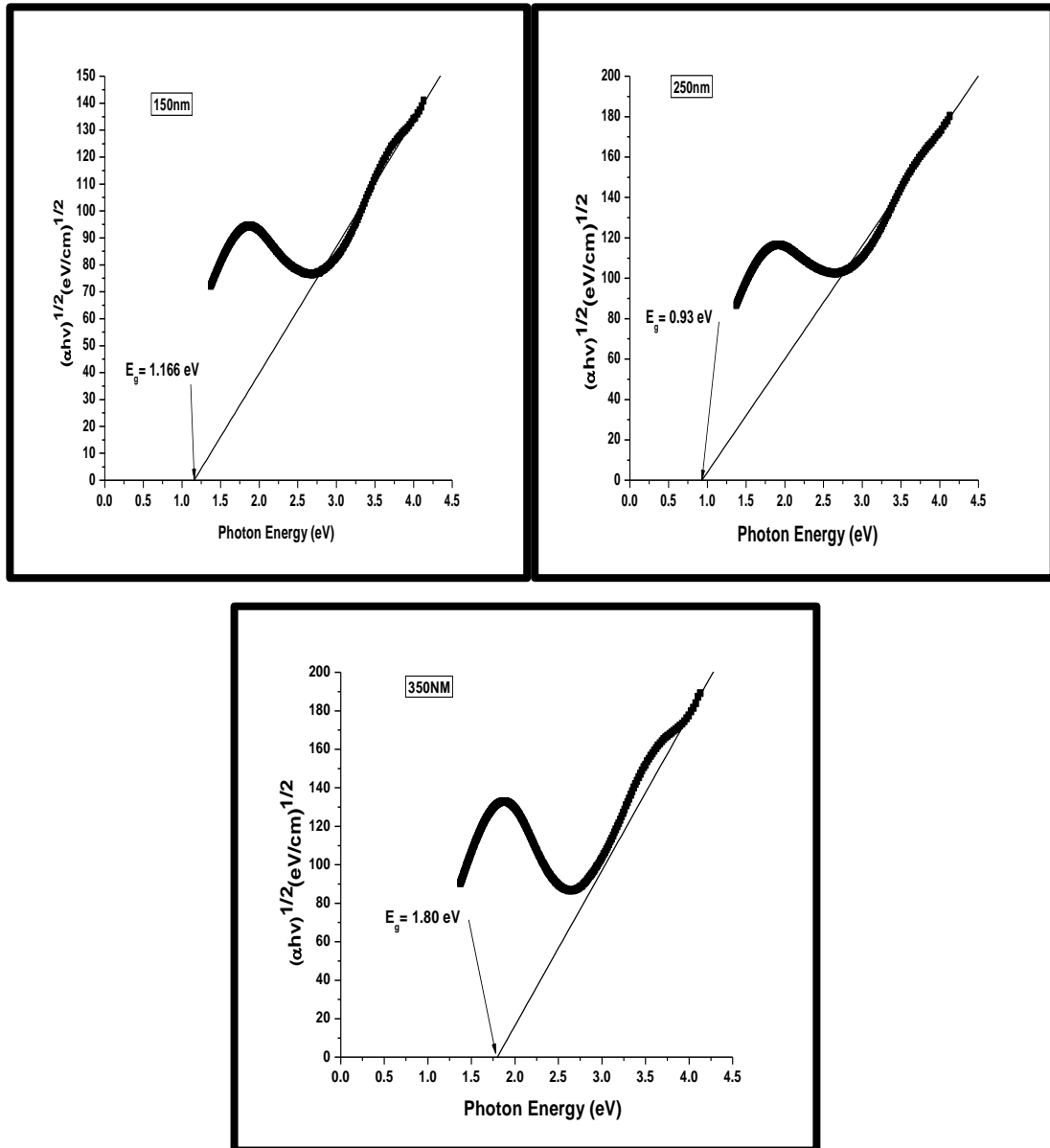
تم حساب فجوة الطاقة للانتقال غير المباشر المسموح للأغشية قيد الدراسة قبل وبعد التشعيع عن طريق المعادلة (2-13).

رسمت العلاقة بين $(ah\nu)^{1/2}$ كدالة لطاقة الفوتون وعن طريق بمد الجزء المستقيم من المنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(ah\nu)^2 = 0$ تمكنا من الحصول على فجوة الطاقة البصرية.

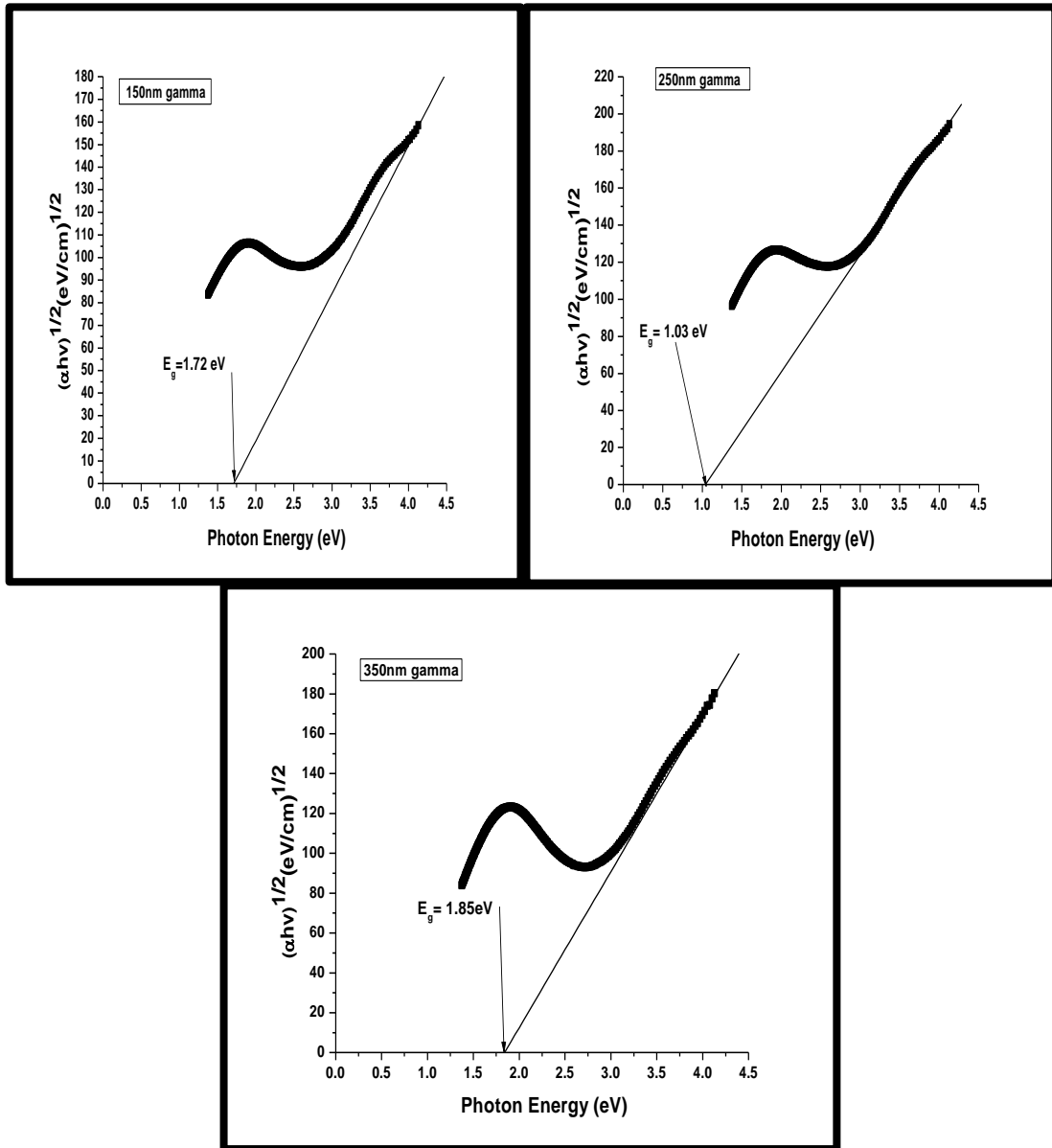
ومن الأشكال (4-23 و 4-24 و 4-25) يتضح ان فجوة الطاقة للأغشية كافة قيد الدراسة بعد التشعيع كانت اكبر من قيم مثيلاتها قبل التشعيع، وهذا يعني ان التشعيع قد ادى الى ازاحة حافة الامتصاص نحو الطاقات العالية، وكذلك مقدار الزيادة في فجوة الطاقة المحظورة بعد التشعيع بأشعة كما كان اكبر من مقدار التغير للعينات التي شععت بجسيمات بيتا لنفس السمك [111]، علما بان سلوك المنحنيات كانت مشابهه لسلوكها قبل التشعيع والجدول (4-2) يبين قيم فجوة الطاقة البصرية المحظورة للانتقال غير المباشر المسموح للأغشية قبل وبعد التشعيع.

الجدول (4-2): يبين قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر المسموح للأغشية قبل وبعد التشعيع بأشعة كما و جسيمات بيتا.

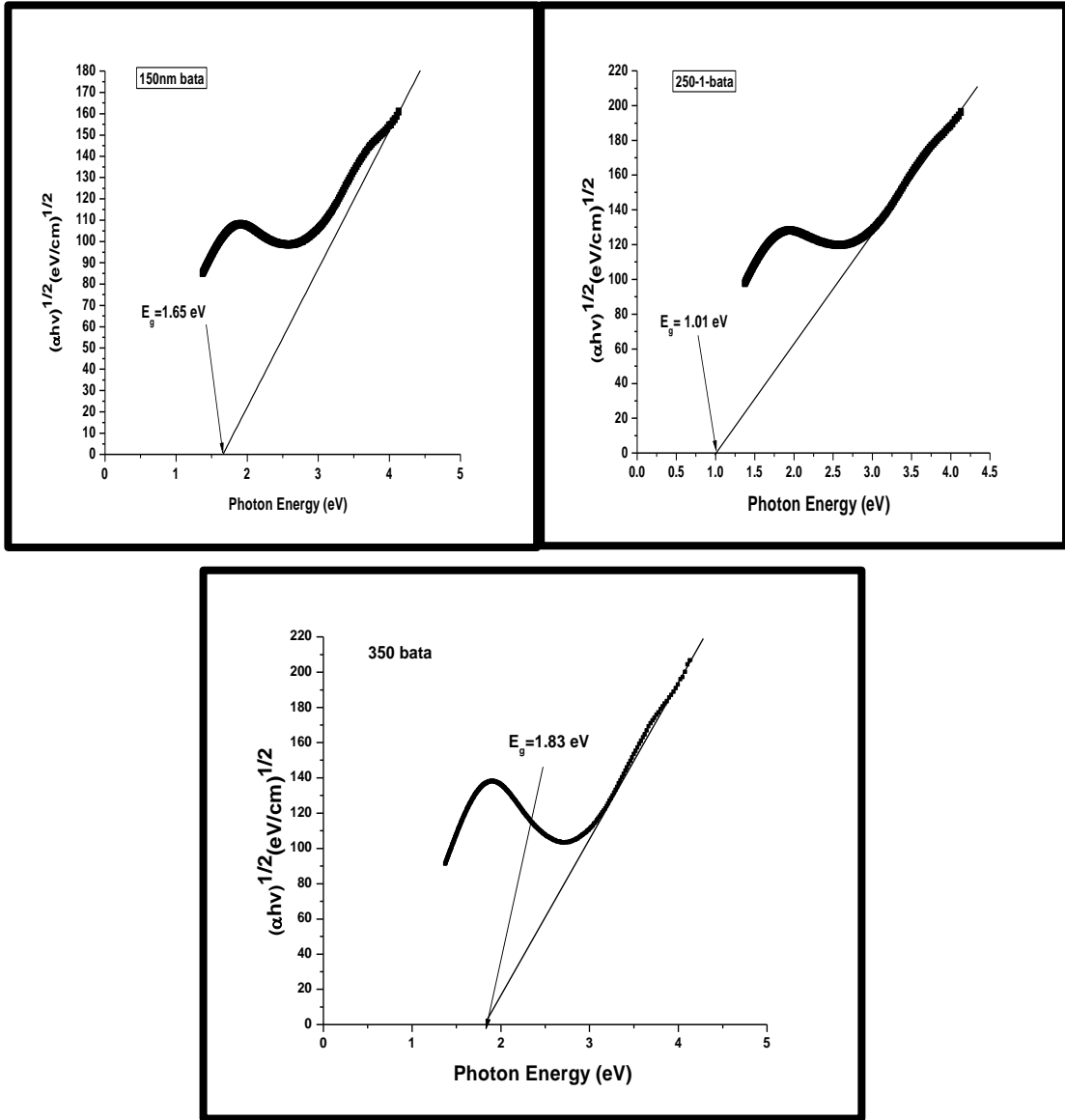
t (nm)	150			250			350		
	Before	After Gamma	After Beta	Before	After Gamma	After Beta	Before	After Gamma	After Beta
Eg (eV)	1.166	1.72	1.65	0.93	1.03	1.01	1.8	1.85	1.83



شكل (4-23): فجوة الطاقة قبل التشعيع.



شكل (4-24): فجوة الطاقة البصرية بعد التشعيع بأشعة كاما.



شكل (4-25): فجوة الطاقة البصرية بعد التشعيع بجسيمات بيتا.

4-4 القياسات الكهربائية

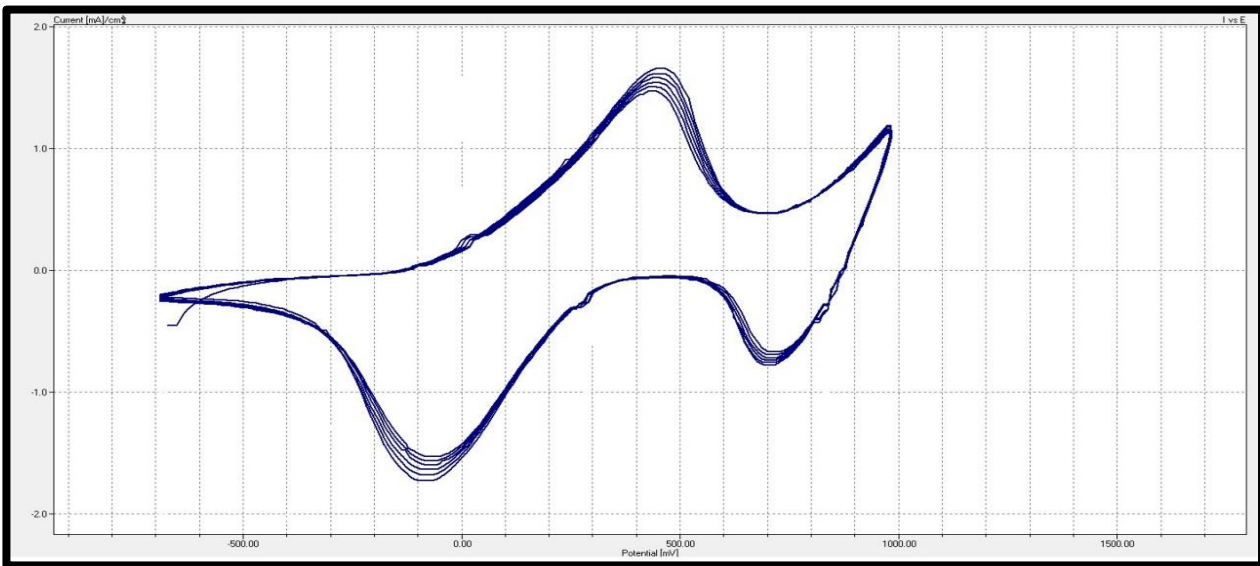
1-4-4 الفولتية الدورية (CV) Cyclic voltammetry (CV)

اجري هذا الفحص من أجل التحقيق في الخصائص الكهروكيميائية لأغشية البرواسي الازرق الرقيقة الالكترودكرومك قبل و بعد التشعيع بأشعة كاما و جسيمات بيتا، وقد اجري هذا الفحص لسته دورات و و للسمك (250 nm) وان مدى الفولتية المسلطة يتراوح بين (-0.7) الى (1) فولت ، حيث اجري هذا الفحص بين كثافة التيار بوحدة (mA/cm²) على محور الصادات و الفولتية بوحدة (mV) على محور السينات و يكون لها نفس الشكل لجميع الاغشية قبل و بعد التشعيع.

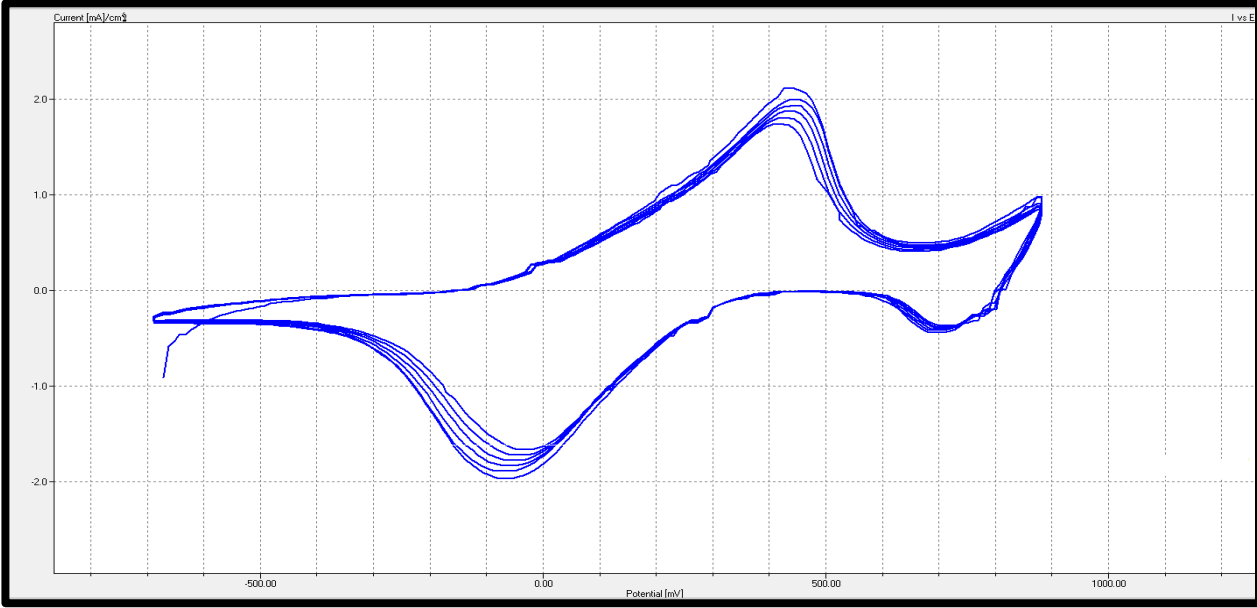
نلاحظ من خلال الاشكال (26-4 و 27-4 و 28-4) ان هناك قمتين و قعرين تأكسد إذ تمثل القمة الاولى تغير لون غشاء سيانيد الحديد من غشاء عديم اللون الى اللون الازرق، و تمثل القمة الثانية الاقل ارتفاعا تغير لون الغشاء من اللون الازرق الى اللون الاخضر المزرق، و يمثل القعر الاول الاصغر اختفاء اللون الاخضر و عودة اللون الازرق للظهور مرة اخرى، اما القعر الثاني فيمثل نقطة اختفاء اللون الازرق ليصبح الغشاء عند هذه النقطة غشاء شفاف عديم اللون.

من خلال موازنة الشكلين (26-4) و (27-4) يتضح ان التشعيع بأشعة كما قد تسبب في نقصان قيمة الجهد الذي يحصل عنده اختفاء اللون الازرق (PB →PW) وكذلك نقصان الجهد الذي يحصل عنده التحول من اللون الازرق الى اللون الاخضر (PB→PG) و ان سبب هذا التغير يرجع الى ان اشعة كما قد تسببت بتحرر الكترولونات بسبب الظاهرة الكهروضوئية والتي ادت الى زيادة الالكترولونات الحرة في الغشاء مما تسبب بخفض قيمة الجهد الذي يحصل عنده التحول من اللون الازرق الى اللون الابيض (عديم اللون) (PB→PW).

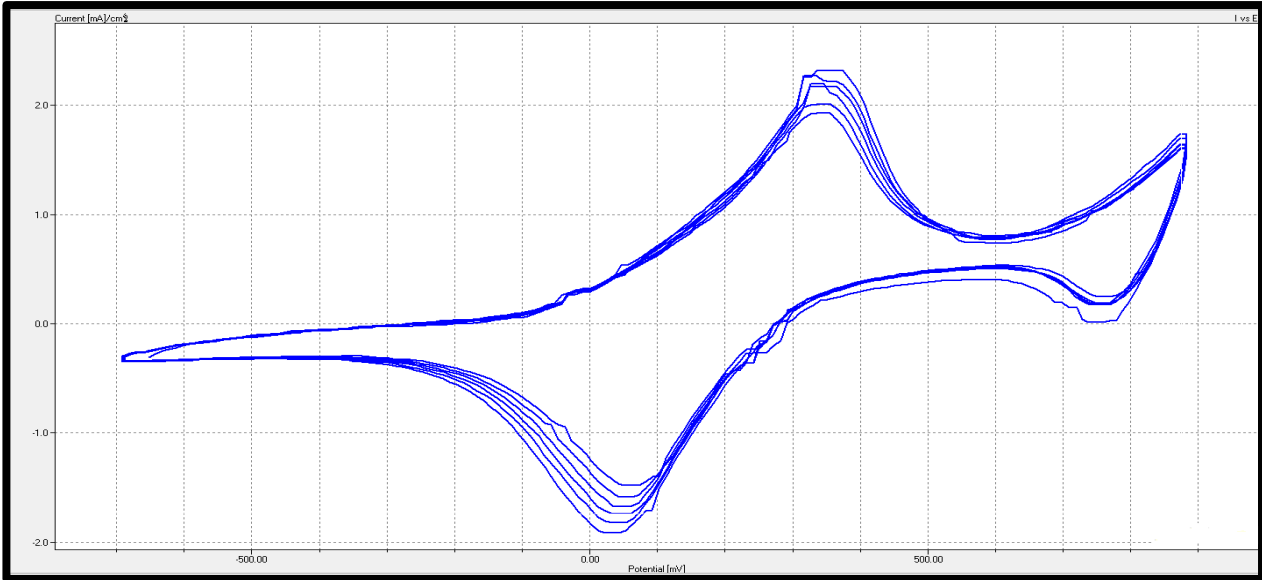
من خلال موازنة الاشكال قبل و بعد التشعيع بجسيمات بيتا يتضح انه قد ازداد حجم الحلقات بعد التشعيع بجسيمات بيتا و كذلك نلاحظ ازاحة القمتين و القعرين نحو اليمين اي ان ذلك سوف يؤدي الى تغيير الفولتية التي يحصل عندها كل تحول من لون الى اخر، و ان سبب ذلك قد يرجع الى ان التشعيع بجسيمات بيتا قد زاد نسبة الالكترولونات في الغشاء مما تسبب في نقصان قيمة التيار الذي يحصل عنده اختفاء اللون [100]، و الجدول (3-4) يبين قيم الفولتية لكل تحول من لون الى اخر قبل و بعد التشعيع.



شكل (26-4): فحص الفولتية الدورية قبل التشعيع.



شكل (4-27): فحص الفولتية الدورية بعد التشعيع بأشعة كاما.



شكل (4-28): فحص الفولتية الدورية بعد التشعيع بجسيمات بيتا.

الجدول (4-3): يبين قيم الفولتية لكل تحول من لون الى اخر قبل و بعد التشعيع.

	قبل التشعيع	بعد التشعيع بأشعة كاما	بعد التشعيع بجسيمات بيتا
PB→PW	-75 mV	-50 mV	+50 mV
PW→PB	+450 mV	+450 mV	+ 350 mV
PB→PG	+ 975 mV	+875 mV	+ 870 mV
PG→PB	+ 700 mV	+ 700 mV	+ 750 mV

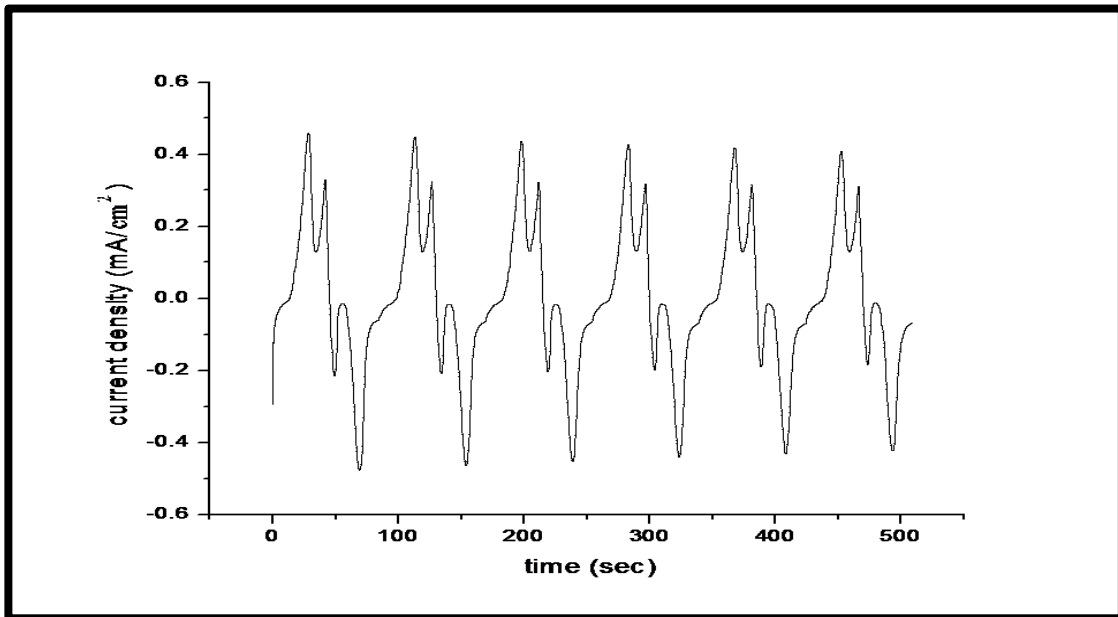
2-4-4 تتبع القياسات الامبيرية اللونية (CA) Chronoamperometry traces

ان الغرض من اجراء هذا الفحص هو معرفة تغير كثافة التيار في الغشاء مع الزمن خلال ستة دورات، إذ توجد قمتين وقعرين، إذ تمثل القمة الاكبر النقطة التي يتغير عندها لون الغشاء من اللون الابيض (عديم اللون) الى اللون الازرق، و يمثل القعر الاكثر انخفاضاً (أوطى نقاط في المنحني) تحول الغشاء من اللون الازرق الى اللون الابيض (عديم اللون).

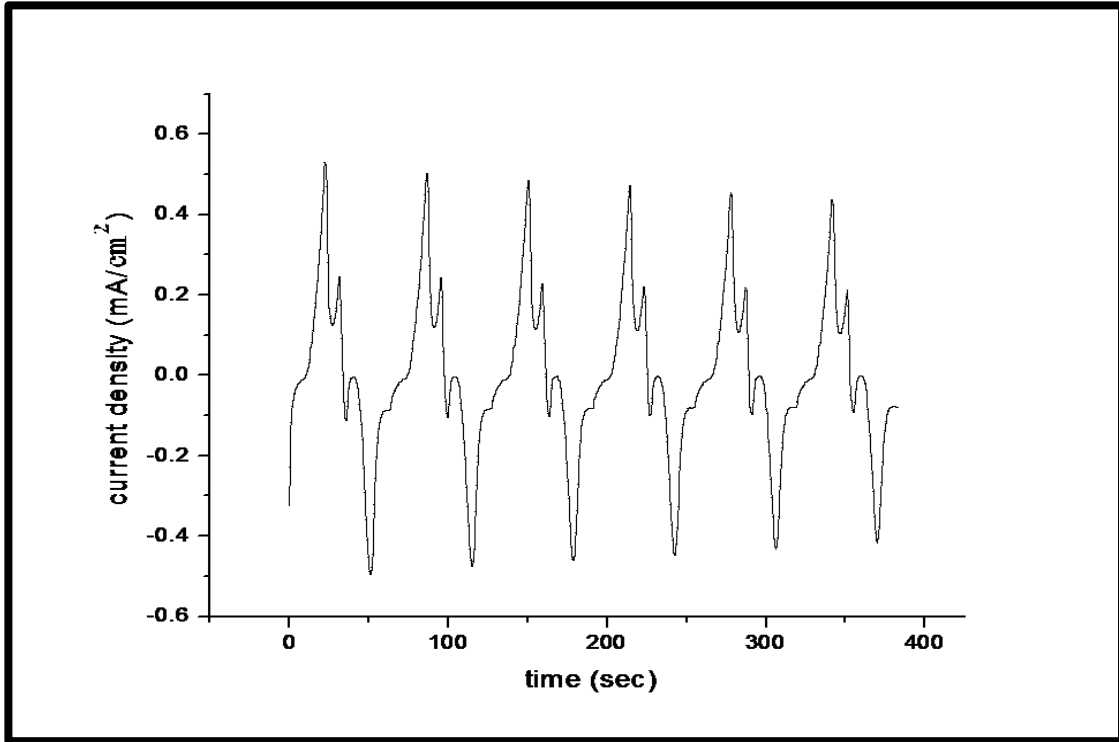
من خلال ملاحظة الاشكال (4-29 و 4-30 و 4-31) يتضح انه قد انخفض مقدار الزمن الذي يستغرقه الغشاء لأجل التحول من حالة اللون الازرق الى اللون الشفاف (عديم اللون) وكذلك انخفاض مقدار الزمن الذي يستغرقه للتحول من اللون الشفاف الى اللون الازرق بعد التشعيع بأشعة كاما و جسيمات بيتا [14]، وكما في الجدول (4-4).

الجدول (4-4): يبين الزمن الذي يتغير به لون الغشاء من حالة الى اخرى.

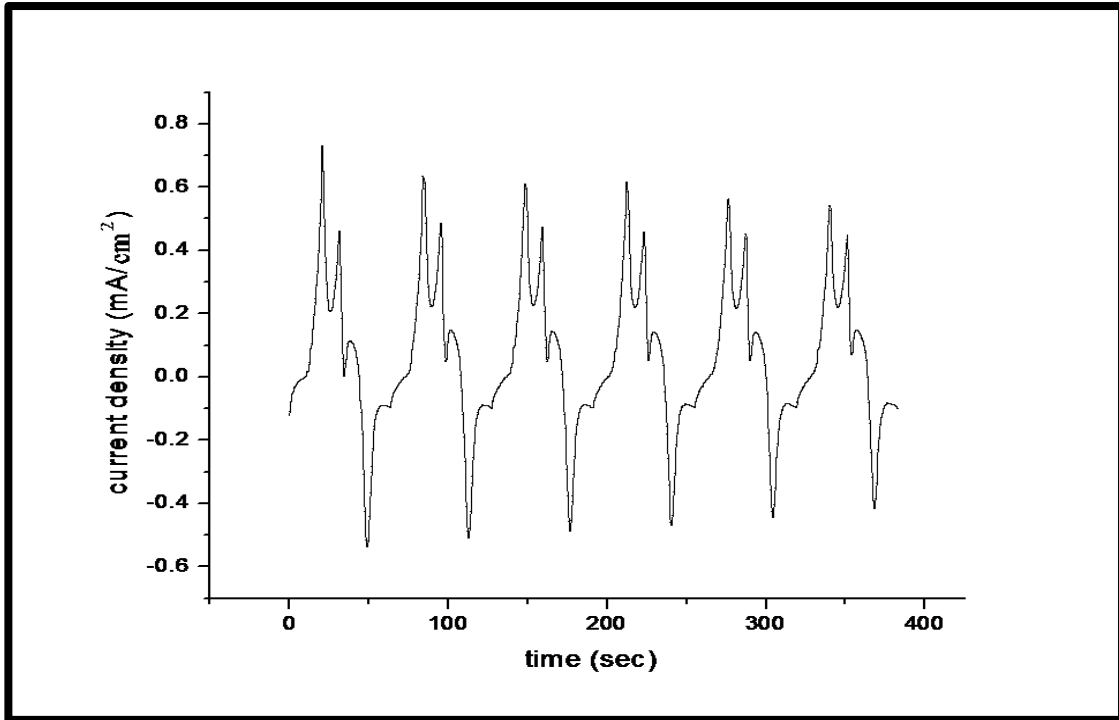
	قبل التشعيع	بعد التشعيع بأشعة كاما	بعد التشعيع بجسيمات بيتا
زمن التحول الى اللون الازرق (sec)	28.07	22.2	20.54
زمن التحول الى اللون الابيض (sec)	69.09	51.001	48.98



شكل (4-29): تتبع قياسات الامبيرية اللونية (CA) قبل التشعيع.



شكل (4-30): تتبع قياسات الامبيرية اللونية (CA) بعد التشعيع بأشعة كاما.



شكل (4-31): يبين تتبع قياسات الامبيرية اللونية (CA) بعد التشعيع بجسيمات بيتا.

الاستنتاجات (Conclusion)

- 1- أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن الأغشية الرقيقة للبرواسي الأزرق قبل و بعد التشعيع بأشعة كاما و جسيمات بيتا هي ذات طبيعة متعددة التبلور (Polycrystalline) ومن النوع المكعب.
- 2- ان التشعيع بأشعة كاما و جسيمات بيتا قد ادى الى انخفاض مقدار النفاذية للطول الموجي من nm (650-720) موازنة بما كانت عليه قبل التشعيع.
- 3- ان التشعيع بأشعة كاما و جسيمات بيتا قد ادى الى زيادة مقدار الامتصاصية و الانعكاسية.
- 4- حصلت زيادة في مقدار معامل الامتصاص ومعامل الانكسار و معامل الخمود بعد التشعيع بأشعة كاما و جسيمات بيتا موازنة بما كانت عليه قبل التشعيع.
- 5- دلت نتائج القياسات البصرية على أن طبيعة الانتقالات الإلكترونية كانت انتقالات إلكترونية غير مباشرة مسموحة.
- 6- قيمة فجوة الطاقة زادت بعد التشعيع بأشعة كاما و جسيمات بيتا عما هي عليها قبل التشعيع.
- 7- من خلال الفحص الكهربائي نستنتج ان التشعيع بأشعة كاما و جسيمات بيتا قد ادى الى خفض مقدار الجهد الذي يتغير فيه لون الغشاء من اللون الأزرق الى اللون الابيض (عديم اللون) وبالعكس.
- 8- ان الزمن قد انخفض بعد التشعيع اذ كانت قيمته (للتحول الى اللون الأزرق) (28.07) ثانية قبل التشعيع واصبح (22.2) ثانية و(20.54) ثانية بعد التشعيع بأشعة كاما و جسيمات بيتا على التوالي، اما زمن التحول الى اللون الابيض (69.09) ثانية قبل التشعيع واصبح (51.001) ثانية و(48.98) ثانية بعد التشعيع بأشعة كاما و جسيمات بيتا على التوالي.
- 9- إن تحول الجهد من السالب الى الموجب عند التشعيع بجسيمات بيتا يدل على ان الغشاء قد تحول من ماص لطاقة الى باعث للطاقة وبذلك من الممكن تزويده بالتيار الكهربائي ذاتيا.

(Future Works)**المشاريع المستقبلية**

- 1- تغيير سمك الاغشية ومادة القاعدة المستخدمة لدراسة تأثير ذلك على الخصائص الكهربائية والبصرية .
- 2- دراسة تأثير المجال المختلط (كاما و النيوترون) على بعض الخواص الفيزيائية لأغشية البرواسي الأزرق المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري.
- 3- تصنيع نباتات نانوية من المواد الالكتروكرومك والمحضرة بطريقة التبخير الحراري في الفراغ ومقارنتها بطريقة التحلل الكيميائي الحراري.
- 4- استخدام طرق متعددة للحصول على الاغشية الرقيقة من البرواسي الأزرق وموازنة النتائج.

5- التركيز على دراسة التشيع بجسيمات بيتا لانها اعطت نتائج واعدة بتحول الجهد الكهربائي (لتحول لون الغشاء من الازرق الى الابيض) من السالب الى الموجب.

المصادر

1. P. M. S. MONK, R. J . MORTIMER, D. R. ROSSEINSKY, "ELECTROCHROMISM AND ELECTROCHROMIC DEVICES" , Cambridge University Press, First published in print format, (2007).
2. Chen, X.,Lin, H.,Deng, J.,Zhang, Y.,Sun, X.,Chen, P.,Fang, X.,Zhang, Z.,Guan, G.,Peng, H.," Electrochromic fiber-shaped supercapacitors", Advanced Materials, Vol 26, Issue 48, , Pages 8126-8132,(2014).
3. Colin D. Wessells, Sandeep V. Peddada, Matthew T. McDowell, Robert A. Huggins, and Yi Cui," The Effect of Insertion Species on Nanostructured Open Framework Hexacyanoferrate Battery Electrodes", Journal of The Electrochemical Society, 159 (2) A98-A103 (2012).
4. B.A. Korgel," Composite for smarter windows", Nature, Vol 500, Issue 7462, P 278-279, (2013).
5. P. Yang, P. Sun and W. Mai, "Materials Today, Electrochromic energy storage devices", Vol 19,No 7, September 2016.
6. O.S. Heuven, "Optical Properties of Thin Solid Films", (1954).
7. K.D. Laver," Thin Films" Wykohom Publications (1971) .
8. محمد أمين سليمان و احمد فؤاد باشا وشريف احمد خيرى ، " فيزياء الجوامد "، مطبعة دار الفكر (2000) .
9. أسيل صبحي جاسم الحسني ، " تحضير دراسة بعض خواص أغشية Te & Cd المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري "، رسالة ماجستير – الجامعة التكنولوجية (2004) .
10. Kwong, "Potassium Ferricyanide, In Paquette, L. Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis", New York: J. Wiley & Sons, doi:10.1002/047084289, (2004).
11. Sharpe, A. G, "The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals", London: Academic Press, (1976).

12. Haynes, William M, "CRC Handbook of Chemistry and Physics (92nd ed.)", Boca Raton, FL: CRC Press. p. 4.69. ISBN 1439855110, (2011).
13. Pray, Alfred R, Richard F. Heitmiller, "Anhydrous Metal Chlorides", Inorganic Syntheses, 28: 321–323, (1990).
14. M.H. Elshorbagy^{ab*}, R. Ramadan^a, K. Abdelhady^a, "Preparation and characterization of spray- deposited efficient Prussian blue electrochromic thin film ", IJLEO 58325, 129:130-139, (2017).
15. دريد عيسى زناد و وجنان حسين محمد و عبد الله سامي مطلق و ايمان وجيه امين، "مجلة بغداد للعلوم"، 11: 2، (2014).
16. Dunbar, K. R. & Heintz, R. A, "Chemistry of Transition Metal Cyanide Compounds: Modern Perspectives. Progress in Inorganic Chemistry. Progress in Inorganic Chemistry", 45: 283–391, (1997).
17. Herren, F.; Fischer, P.; Ludi, A.; Haelg, W, "Neutron diffraction study of Prussian Blue, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Location of water molecules and long-range magnetic order" , Inorganic Chemistry, 19 (4): 956, (1980).
18. C. A. Lundgren, Murray, Royce W, "Observations on the composition of Prussian blue films and their electrochemistry", Inorganic Chemistry, 5:27, (1988).
19. A. M. Andersson, Claes G. Granqvist, and J. R. Stevens , "Electrochromic Li_xWO_3 /polymer laminate/ $\text{Li}_y\text{V}_2\text{O}_5$ device: toward an all-solid-state smart window", Applied Optics, Vol. 28, Issue 16, pp. 3295-3302, (1989).
20. P. Bonhote, E. Gogniat, F. Campus, L. Walder, M. Gratzel, "Nanocrystalline electrochromic displays", 20:137–144, (1999).

21. Prakash R. Somani a,*, S. Radhakrishnan^b , "Materials Chemistry and Physics",77:117–133, (2002).
22. R. J. Mortimer, A.L. Dyer, J.R. Reynolds, "Elsevier B.E", 27 (1):2–18,(2006).
23. F. Carpi and D. De Rossi, "Colours from electroactive polymers: Electrochromic, electroluminescent and laser devices based on organic materials , Opt. Laser Technol",38: 292–305, (2006).
24. G.A. Niklasson, C.G. Granqvist," Electrochromics for smart windows: thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these" , Journal of Materials Chemistry, 17:127–156, (2007).
25. J. H. Kang, S. M. Paek, S. J. Hwang, J. H. Choy," Electrochemistry Communications " , 10:1785–1787, (2008).
26. A.C. Sonavane, A.I. Inamdar^{a, b}, P.S. Shinde^a, H.P. Deshmukh^c, R.S. Patil^a, P.S. Patil^a, "Journal of Alloys and Compounds",489 :667–673, 2010.
27. S. Demiri, M. Najdoski , J. Velevska, "A simple chemical method for deposition of electrochromic Prussian blue thin films", Materials Research Bulletin, 46-12: 2484–2488, (2011).
28. B. Baloukas, L.Martinu, " Metameric interference security image structures" , Applied Optics,Vol. 47,Issue 10,pp. 1585-1593,(2008).
29. J. Sanetuntikul, S. Shanmugam, "Prussian Blue-Carbon Hybrid as a Non-Precious Electrocatalyst for theOxygen Reduction Reaction in Alkaline Medium", Electrochimica Acta,119: 92-98, (2014).
30. Lee K., Kim A.Y., Park J.H., Jung H.G., Choi W., Lee H.Y., Lee J. K. "Effect of micro- patterned fluorine-doped tin oxide films on electrochromic properties of Prussian blue films", Applied Surface Science, Vol.313,.. , 864–869,(2014).

31. C. Chung Jaing, C. Tang, C. Chan, K. Lee, C. Kuo, H. Chen, and C. Lee, " Optical constants of electrochromic films and contrast ratio of reflective electrochromic devices", Applied Optics, 53: A154-A158,(2014).
32. J. Liu, W. Zhou, S. Walheim, Z. Wang, P. Lindemann, S. Heissler, J. Liu, P.G. Weidler, T. Schimmel, C. Wöll, E. Redel, " Electrochromic switching of monolithic Prussian blue thin film devices", Optics Express, Vol. 23, Issue 11, pp. 13725-13733,(2015).
33. S.I.Boyadjiev, N Stefan, I M Szilágyi, N Mihailescu, A Visan, I N Mihailescu, G E Stan, C Besleaga, M T Iliev and K A Gesheva, " Characterization of MAPLE deposited WO₃ thin films for electrochromic applications", IOP Conf. Series: Journal of Physics, 780(1):012013, (2017).
34. D.N. Buckley, L.D. Burke, "J. Chem Soc", 72:1447,(1975).
35. D.N. Buckley, L.D. Burke, J.K. Mukahy, " J. Chem. Soc", 72:1896, (1976).
36. L.D. Burke, E.J.M. O'Sakan, "J. Electroanal. Chem", 93:11, (1978).
37. L.D. Burke, D.P. Whelan, "J. Electroanal. Chem", 103:179,(1979).
38. L.D. Burke, , T.A.M. Thomey, D.P. Whelan, "J. Electroanal. Chem", 107:201, (1980).
39. L.D. Burke, O.J. Murphy, "J. Electroanal. Chem", 109, (1980).
40. B.W. Faughnan, R.S. Crandall, P.H. Heyman, "RCA Rev" 36:177, (1975).
41. P.S. Patil, L.D. Kadam, C.D. Lokhande, "Solar Ener. Mater. Solar Cells", 53:229–234, (1998)

42. L.D. Burke, O.J. Murphy, "J. Electroanal. Chem", 112:379–382, (1980).
43. P.M.S. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, "Electrochromism : Fundamentals and Applications", VCH, Weinheim, 1995.
44. C.G. Granqvist, "Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier", Amsterdam, 1995.
45. H. Byker, D.A. MacArthur , " Electrochromic Materials II, Electrochemical Society Proceeding Series, Pennington", 94: 3–13, (1994).
46. P. R. Somani , S. Radhakrishnan , " Electrochromic materials and devices: present and future", "Materials Chemistry and Physics", 77:117–133, (2002).
47. V.D. Neff, " Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue", J. Electrochem, vol 125, Issue 6, 886-887, (1978).
48. D. Ellis, M. Eckhoff, V.D. Neff, " Electrochromism in the mixed-valence hexacyanides. 1. Voltammetric and spectral studies of the oxidation and reduction of thin films of Prussian blue", J. Phys. Chem, 85 (9), pp 1225–1231, (1981).
49. Somani, P.R.; Mandale, A.B.; Radhakrishnan, S.," Study and development of conducting polymer-based electrochromic display devices. Acta Materilia" , 48, 2859–2861,(2000).
50. P. Somani, S. Radhakrishnan, "Mater. Chem. Phys", 2 (70): 150, (2002).
51. A. Ludi, H.U.Gudel, "Struct. Bond. (Berlin)",14:1,(1973).
52. M.B. Robin, P. Day,. "Inorg. Chem. Radiochem", Adv, 10:247, (1967).

- 53.** D.J. Barclay, D.H. Martin, "Electrochromic displays, in: E.R. Howells (Ed) ", "Technology of Chemicals and Materials for Electronics", p. 266 (Chapter 15)
- 54.** J. Bruinink, "Electrochromic display devices", in: A.R. Kmetz, F.K. VonWilli (Eds.), Sen Non-emissive Electro-optic Displays, Plenum Press, New York, p. 201, (1976).
- 55.** H.R. Zeller, "Principles of electrochromism as related to display applications, in: A.R. Kmetz", F.K. Von Willisen (Eds.), Non-emissive Electro-optic Display Devices, Plenum Press, New York, p. 149, (1976).
- 56.** G. Schopf, G. Kobmehl, "Polythiophenes: electrically conductive polymers, Advances in Polymer Science", Springer, Berlin, 1998.
- 57.** D.M. Welsh, E.W. Anil Kumar, J.R. Meijer, " Reynolds, Adv. Mater", 11:1379,(1999).
- 58.** D.R. Acosta , E. Zironi , W. Estrada and Montoya, "Materials Research Society Society Symposium Proceedings", (1997).
- 59.** فهد غالب حياتي ، حسين علي احمد ، "نبائط اشباه الموصلات " ، مطبعة الموصل ، (1990)
- 60.** K.L.chopra,"Thin film phenomena", Mc.Graw-Hill, New York, (1985).
- 61.** أس. أم. زي، "نبائط أشباه الموصلات فيزياء وتقنية" ، دار الحكمة للطباعة والنشر (الموصل)، ترجمة د. فهد غالب حيالي ود. حسين علي أحمد (1990).
- 62.** F. Scholz , "Compound Semiconductors", book, (2009).
- 63.** S.O. Kasap, "Principles of Electronic Materials and Devices" , Snd Ed, Mc Graw- Hill, New York,(2002).
- 64.** K. L. Chopra, "Thin Film Phenomena", Mc. Graw-Hill, New York , (1985).

65. J. I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", Prentice-Hall , N. J , (1971).
66. A. H. Clark, "Optical Properties of Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices", edited by Lawrence L. Kazemerki, Academic Press, (1980).
67. B. Sapoval and Hermann, "Physics of Semiconductors", Springer Erverlag, New York (1995).
68. A. N. Donald, "Semiconductors Physics and Devices", Mexico University, (1992).
69. A. G. Nilens, "Deep impurity in Semiconductors", Wiley-Interscience publication, (1973).
70. S. Shanthi, C. Subramanian, P. Ramasmy Cryst, "Investigation on the optical properties undoped fluorine doped and antimony doped tin oxide films", "Cryst. Res. Technol", 34: 1037-1046, (1999).
71. P.Rajaram, Y. Goswami, S. Rajagopalan, V. Gupta, "Materials Letters", 54:158, (2002).
72. G. W. Anderson and W. D. Luchrs, "J. App. phys", 38:1934, (1968).
73. لقاء غالب صبحي مصطفى " دراسة اثر التلدين على الخواص التركيبية البصرية لأغشية ZnS المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري " رسالة ماجستير – الجامعة المستنصرية (2009) .
74. E. I .Ugwn, and D.U. Onah, ,"Optical characteristics of chemical Bath Deposited Cds Thin film characteristics within Uv,visible,and NIR Radiation",v.8. n1, (May2007).
75. William D.Callister, "Materials Science and Engineering, Introduction" ,6th edition , John wiley & Sons, Inc.(2003).

76. محمد عاكف جمال، "مصادر الاشعاع في الطب"، منشورات لجنة الطاقة الذرية العراقية (1976).
77. AL-Arif, Maan Safa, "Biophysics Radiation", 1st edition Usama for Publishing, Jordan (1999).
78. G.F.Knoll, "Radiation Detection, and Measurement, John Wiley and Sons", Inc, (1979).
79. رنق قيس ضغبان، "نمذجة نظرية للمواد الواقية من الاشعاع"، رسالة الماجستير – جامعة بغداد (2009).
80. W. H. Tait, "Radiation Detection", Butler Works, U. K. (1980).
81. Comber, "Radiochemical Method in Analysis", Plenum Publishing Corporation, (1975).
82. سامي سلمان جيايد، "الخصائص البصيرية والتركيبية لأغشية (SnO₂) المشوبة بالفلور والمشعة بأشعة كاما"، رسالة ماجستير – جامعة بغداد، (2005).
83. A. A. Harms, "Principles of Nuclear Science and Engineering", John wiley and Sons, Inc, (1987).
84. خالد عبيد الاحمد، "مقدمة في الفيزياء الصحيحة"، جامعة الموصل (1993).
85. C. E. Grouthamel, "Applied Gamma-Ray Spectroscopy", 2nd Pergamon Press, (1970).
86. "1.3: Photoelectric Effect Explained with Quantum Hypothesis", CHEMISTRY Libretexts™, (2017).
87. ميارهوف، "مبادئ الفيزياء النووية"، ترجمة عاصم عبد الكريم عزوز، جامعة الموصل (1982).
88. علي عبد الحسين سعيد، "الكيمياء الاشعاعية"، مطبعة جامعة البصرة، (1983).
89. W.R. Leo, "Techniques for nuclear and practical physics experiments", spring-Verlag, Berlin, (1987).
90. E. Segrc, "Nuclear and Particles", 2nd ed, Benjamin Cummings PUBLISHING Co, Inc, (1977).

91. معن صفاء العارف، "الفيزياء الحياتية الاشعاعية"، دار أسامة للنشر والتوزيع، الاردن (1999).
92. K.N. Mukin, "Experimental Nuclear Physics", Mir Publisher-Moscow ,v.I (1987).
93. S. Glasstone, A. Sesonske, "Nuclear Reaction and Radiations", 3rd ed., Van Nostrand Reinhold Co.(1981).
94. خضير عبد العباس حمزة، غسان هاشم الخطيب، "الطاقة الذرية واستخداماتها السليمة"، منشورات منظمة الطاقة الذرية العراقية، (1989).
95. "TUNL L, PROGRESS REPORT, Triangle Universities Nuclear Laboratory", North Carolina, USA,(2010).
96. A. E. Profio. "Radiation Shielding and Dosimeters", John wiley and Sons, Inc, (1973).
97. "Pair Production, Science Team, Faculty of Pure and Applied Science team", York University,(1997).
98. مصطفى محمد عبد الهادي،"الوقاية الاشعاعية المبادئ و التطبيقات"، موقع الفريد في الفيزياء،(2017).
99. "الفيزياء الاشعاعية"، جامعة الاندلس الخاصة للعلوم الطبية، صفحة (136-137).
100. P. Najafisayar, M.E. Bahrololoom,"Thin Solid Films" , 1542: 45–51, (2013).
101. S. H. Jeong, J. W. Lee, S. B. Lee, and J. H. Boo , "Thin Solid Films", 425:78, (2003).
102. W. Rebert, M. Peter, and T. Murray, "Thin Film Technology", Litton Educational Publishing, Inc. New York, (1968).
103. D. S. Albin and S. H. Risbud, "Thin Solid Films", 147:203-212, (1987).

- 104.** H. D. Hasson, "A Study of the Structural and Optical Properties of SnS:F Thin Films Prepared by the Chemical Spray Pyrolysis", M.Sc. Thesis, Uneversity of Baghdad, (2009).
- 105.** يحيى نور الجمال، "فيزياء الحالة الصلبة"، مطبعة جامعة الموصل، (1990).
- 106.** Rosseinsky, D.R., Lim, H., Jiang, H., and Chai, J.W., "Optical charge- transfer in iron(III)hexacyanoferrate(II): electro-intercalated cations induce lattice-energy-dependent ground-state energies", Inorg. Chem., 42, 6015–6023,(2003).
- 107.** أيمن صفاء نوري، "دراسة تأثير اشعة كاما على بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية اوكسيد الكادميوم الرقيقة المحضرة كيميائياً"، رسالة ماجستير –جامعة ديالى (2017).
- 108.** أسعد أحمد كامل، سامي سلمان جواد، أسامة زيد عبد، "تأثير السمك على الانتقالات الألكترونية لأغشية NiO المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، مجلة ديالى للعلوم، 8:3، (2012).
- 109.** M.G. Yousif , "solid state physics", university of Baghdad (1989).
- 110.** بصيرة قاسم سليمان الموسوي، "دراسة تأثير التشعيع لليزر نديميوم_ياك YAG-Nd على الخواص الضوئية لغشاء ZnO الرقيق"، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، 20 (1) (2015).
- 111.** عبد المجيد عيادة إبراهيم، زهير ناجي مجيد، سوزان عبد اهلل حسن، "دراسة تأثير التلدين والتشويب على بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الخارصين الرقيقة"، مجلة جامعة كركوك، 8:1، (2013).

Abstract

The thin films electrochromic Prussian Blue (PB) were prepared by chemical spray pyrolysis on the conductor substrate (FTO) with three thicknesses [(150,250, 350) \pm 25]nm. Some tests were carried out to study the structural, optical and electrical properties using X-ray diffraction , UV - visible spectroscopy, cyclic voltammetry and Chronoamperometry traces (CA) measurements.

PB thin films were irradiated by gamma rays using cesium-137 with energy (0.662 MeV) for half hour. Also, these thin films are irradiated by Beta particles using strontium-90 with energy (0.546 MeV) for half hour.

After irradiation, the x-ray diffraction results indicate that the peaks intensity was increased and the peaks were shifted to the right. It showed that all PB thin films were polycrystalline and cubic type before and after irradiation.

The transmittance decreased after irradiation by gamma and beta particles for all thicknesses, while increasing absorbance, reflectance, absorption coefficient, refractive index, extinction coefficient and optical energy gap with increasing thicknesses.

After irradiation, the voltages of thin film (250 nm thickness) reduced for bleaching process (the color of the thin film changes from blue to white), for beta particles irradiation the bleaching voltage changes from -75 mV to +50 mV, while for gamma irradiation the bleaching voltage changes from -75 mV to -50 mV.

The bleaching time and coloring time decreased after irradiation, for gamma and beta irradiation the bleaching time changes from 69.09s to 51.001s and 48.98s respectively, but the coloring time changes from 28.07s to 22.2s and 20.54s respectively.

These results indicate that increasing efficiency of the electrochromic thin film which is considered the one of promised properties for Renewable energies, which the world looks to these technologies by using clean energies to get non-polluting environment.



Republic of Iraq
Ministry of Higher
Education and Scientific
Research
University of Diyala
College of Science



Study of the Effect of Irradiation on the Some physion properties of Electrocromic Thin Films Prepared by Chemical Spraypyrolysis Method

A Thesis from the student

Murtatha jammal thamer

(B.Sc. in Physics 2015)

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

Supervised By

**Dr. Buthainah Abdulmunem Ibrahim
Assist. Professor**

**Dr. Samir Ata Maki
Professor**

2018 A. D

1439 A. H