



جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ديالى

كلية العلوم

دراسة تأثير ظروف التحضير على الخصائص التركيبية  
والبصرية والكهربائية لأغشية أوكسيد النحاس الرقيقة  
المحضرة بطريقة الطلاء البرمي للمحلول الهلامي

رسالة مقدمة إلى

مجلس كلية العلوم / جامعة ديالى

وهي جزء من نيل متطلبات درجة ماجستير علوم في الفيزياء

من قبل

**نبيل خليل حسين**

(بكالوريوس علوم فيزياء 2006)

بإشراف

**أ.م. د. جاسم محمد منصور**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

هُوَ الَّذِي جَعَلَ الشَّمْسَ ضِيَاءً وَالقَمَرَ نُورًا وَقَدَرَهُ

مَنَازِلٍ لِتَعْلَمُوا عَدَدَ السِّنِينَ وَالْحِسَابَ مَا خَلَقَ

اللَّهُ ذَلِكَ إِلَّا بِالْحَقِّ يُفْصِلُ الْآيَاتِ لِقَوْمٍ يَعْلَمُونَ

صَدَقَ اللَّهُ الْعَظِيمُ

(سورة يومن - الآية 5)

# إهداء

إلى أعز الناس واقربهم إلى قلبي والدتي العزيزة وأختي اللتان كانتا عوناً لي، وكان لدعائهما المبارك أعظم الأثر في تسخير سفينة البحث حتى ترسو على هذه الصورة إلى سدي وعضدي وساعدني إخوتي هديتي من الأقدار وأولاد إخوتي

إلى من ساندتني وخطت معي خطواتي، ويسرت لي الصعب إلى زوجتي العزيزة التي تحملت الكثير وعانت، ووقفت في هذا المكان ما كان ليحدث لو لا تشجيعها المستمر لي.

إلى زهراتي وفلذات كبدي، ولدي العزيزين وابنتي العزيزة. الذين حرموا مني طيلة المدة التي قضيتها في أعداد هذا البحث. إلى أساتذتي وأهل الفضل الذين غمروني بالحب والتقدير والنصيحة والتوجيه والإرشاد.

إلى كل من علمني حرفاً وساندني ولو بابتسامة إلى كل هؤلاء أهديهم هذا العمل المتواضع، سائلة الله العلي التقدير أن ينفعنا به ويمدنا بتوفيقه

## الشكر والتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلوة والسلام على سيدنا محمد وعلى آله الطيبين الطاهرين وأصحابه الغر الميامين آبدا بشكر الله (ﷺ) على عظيم فضله ونعمه وأسئلته التوفيق في كل ما أسعى إليه إنه نعم المولى ونعم النصير.

أود أن أتقدم بجزيل الشكر و الامتنان إلى مشرفي أ.م.د .جاسم محمد منصور لاقتراحته موضوع البحث وتوجيهاته العلمية المستمرة التي كان لها الفضل الكبير في إنجاز هذا البحث أسأل الله له بدوام الصحة والعافية وان يحفظه خدمةً للعلم .

من الوفاء أن أتقدم بأسمى آيات الشكر والامتنان والتقدير إلى عمادة كلية العلوم و رئاسة قسم الفيزياء - جامعة ديالى لتعاونهم وإتاحة الفرصة لي لإكمال مسيرتي العلمية سال المولى عز وجل التوفيق لهم خدمتا للمسيرة العلمية.

وبالاعتذار والتقدير أتقدم بالشكر والامتنان إلى أستاذة قسم الفيزياء جميعاً و إلى زملائي طلبة الدراسات العليا أجمعين بقسم الفيزياء.

وفي الختام أقدم شكري وامتناني إلى مديرية التربية ديالى التي منحتني هذه الفرصة لإكمال مسيرتي العلمية .

الباحث

نبيل الربيعي

## الخلاصة

تم في هذه الدراسة، ترسيب أغشية أوكسيد النحاس ( $\text{CuO}$ ) الرقيقة غير المطعمة الملنة بدرجات حرارة (425, 475, 525 and 575°C)، والمطعمة ثانياً بالكادميوم ( $\text{Cd}$ )، والكوبالت (Co) بنسوب وزنية متساوي [wt% (1+1), (3+3), (5+5), and (7+7)] ، والمحضرة بتقنية الطلاء البرمي للمحلول الهلامي على قواعد زجاجية، وتم دراسة الخواص التركيبية، و المورفولوجية، والبصرية، والكهربائية باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD) ، والمجهر الإلكتروني الماسح الباعث لل المجال (FESEM) ، والتحليل الطيفي المشتت للطاقة (EDS) ، ومجهر القوة الذرية (AFM) ، ومطيافية الأشعة المرئية، وال فوق البنفسجية (UV-Vis spectroscopy) ، وتأثير هول (Hall effect). كذلك تمت دراسة التحسس الغازي للعينات غير المطعمة، والمطعمة.

أظهرت نتائج أنماط حيود الأشعة السينية (XRD) أن جميع الأغشية المحضرة متعددة التبلور (Polycrystalline) بطبيعتها، وبتركيب من النوع أحادي الميل (Monoclinic) ، وبالاتجاه السائد المفضل للنمو (002) و (111) ، ولا يوجد تغيير للاتجاه السائد بارتفاع درجة حرارة التلدين أو تغير نسب التطعيم الثنائي، إذ أن ارتفاع درجة حرارة التلدين، وكذلك التطعيم الثنائي بالكادميوم والكوبالت بنسوب (1+1) و(3+3) يؤدي إلى زيادة في شدة القمة لنطح حيود الأشعة السينية مع زيادة قيمة حجم البلوريات يرافقها نقص في قيم كل من الانفعال المايكروي، وكثافة الانحلالات، وعدد البلوريات مقارنة بأغشية  $\text{CuO}$  غير المطعمة والملنة بدرجة حرارة واطئة، أما التطعيم بنسوب (5+5) و (7+7) لوحظ تناقص بالحجم البلوريات.

تم التأكد من وجود التراكيب النانوية للأغشية الرقيقة المحضرة من خلال التقنيات (XRD, FE-SEM, and AFM) ، إذ أظهرت نتائج قياسات للمجهر القوة الذرية (AFM) تأثيراً واضحاً في قيم كل من حجم الحبيبات وخشونة السطح، والجزر التربيعي لمربع متوسط الخشونة بتغير درجة حرارة التلدين، ونسب التطعيم للأغشية المحضرة. أما صور FE-SEM فأظهرت النمو الجيد، وشبه المنتظم لأغشية  $\text{CuO}$  غير المطعمة، إذ تمتلك تركيباً شبه كروي عند درجات حرارة التلدين

(425°C, and 475°C) ثم تصبح أشكالاً تشبه الأزهار النانوية عند درجات الحرارة العالية يصاحبها ظهور فراغات وزيادة في الحجم الحبيبي واتخاذ الحبيبات أشكال تشبه الصخور عند تعليم الغشاء بالكادميوم والكوبالت واتخاذ الحبيبات أشكالاً تشبه الأحجار الصخرية الصغيرة (Rock Stones)، والقرنبيط النانوي (Caulis-Flower) للأغشية المطعمة ثانياً مع اختلاف في قيم حجم الحبيبات، كما

بيّنت صور المقطع العرضي (Cross Sectional FE-SEM) تأثير سمك الأغشية بعمليّي التلدين والتطعيم. وتم التحقق من العناصر المكوّنة للأغشية (Cd, Co, Cu, and O) بوساطة التحليل الطيفي المشتت للطاقة (EDS).

تم دراسة الخصائص البصرية من خلال تسجيل طيفي الامتصاصية، والنفاذية ضمن مدى الأطوال الموجية (300-1100nm)، إذ بيّنت النتائج نقصان امتصاصية الأغشية للضوء الساقط مع زيادة في قيم النفاذية بزيادة الطول الموجي، و لوحظ أنها تسلك سلوكاً متقارباً في درجات حرارة التلدين (425°C, and 475°C) من ثم تزداد الامتصاصية عند 525°C لقل بعدها عند 575°C بارتفاع درجات حرارة التلدين. أما عند تطعيم اغشية CuO بالكادميوم والكوبالت كانت أفضل امتصاصية لأغشية CuO غير المطعمة وتقل إلى أقل قيمة عند نسبة التطعيم (1+1) ثم تزداد بزيادة نسب التطعيم لتقترب لامتصاصية اغشية CuO النقية، وأن قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقالات المباشرة المسماومة أظهرت تناقصاً بارتفاع درجة حرارة التلدين وتتراوح قيمها (2.07eV-1.94eV)، وعند التطعيم زاد مقدارها عن الغشاء غير مطعم (2.15eV-2eV) عند نسبة تطعيم (1+1) وبزيادة نسب التطعيم الثاني تأخذ بالانخفاض لتقترب من فجوة الطاقة للغشاء CuO النقية

إنَّ دراسة الخصائص الكهربائية أظهرت أنَّ نوع حاملات الشحنة هو من النوع الموجب

(p-type) لجميع أغشية CuO غير المطعمة إذ لم تتأثُّر نوعية الحاملات بارتفاع درجة حرارة التلدين، فيما أظهرت الأغشية المطعمة اختلافاً في نوع حاملات الشحنة لجميع نسب التطعيم الثنائي، إذ تغيرت نوعية حاملات الشحنة إلى النوع السالب (n-type)، وأظهرت النتائج أنَّ التطعيم الثنائي بالكادميوم والكوبالت يساهِم بصورة عامة في تحسين الخصائص الكهربائية لأغشية أوكسيد النحاس وأنَّ أعلى توصيلية كهربائية كانت للغشاء المطعم ثنائي بنسبة (7+7) [3.50 × (Cd + Co) wt.%] تقابلاً [2.86 × 10<sup>-2</sup> (Ω.cm)<sup>-1</sup>]

وأظهرت نتائج دراسة التحسس لغاز الأمونيا (NH<sub>3</sub>) باستخدام أغشية أوكسيد النحاس غير المطعم والمطعم بالكادميوم والكوبالت، أنَّ أعلى تحسّس تم الحصول عليه كان لغشاء CuO غير المطعم إذ بلغت التحسسيّة لغاز (NH<sub>3</sub>) بمقدار (28.8%) خلال زمن استجابة (Response time) مقداره (12s) وזמן استرداد (Recovery time) مقداره (104s) عند درجة حرارة الغرفة بينما أظهر الغشاء النقى تحسّس لغاز بقيمة (29.11%) خلال زمن استجابة (27.9s) وזמן استرداد (41s) عند درجة حرارة (200K)، بينما كان أفضل تحسسيّة للأغشية المحضرة عند نسبة تطعيم

# المحتويات

رقم الصفحة	المحتوى	رقم الفقرة
<b>I</b>	المحتويات	
<b>IV</b>	قائمة الأشكال	
<b>IX</b>	قائمة الجداول	
<b>X</b>	قائمة الرموز	
<b>XI</b>	قائمة المختصرات	
	<b>المقدمة والدراسات السابقة</b>	<b>الفصل الأول</b>
<b>1</b>	المقدمة	(1 – 1)
<b>2</b>	طرائق تحضير الأغشية	(2 – 1)
<b>3</b>	عملية محلول الهلامي	(3 – 1)
<b>4</b>	عملية الطلاء البرمي	(4 – 1)
<b>7</b>	الأكسيد الموصلة الشفافة	(5 – 1)
<b>7</b>	أوكسيد النحاس	(1-5-1)
<b>8</b>	الكامديوم	(2-5-1)
<b>9</b>	الكوبالت	(3-5-1)
<b>11</b>	الدراسات السابقة	(6 – 1)
<b>17</b>	هدف الدراسة	(7 - 1)
	<b>الجزء النظري</b>	<b>الفصل الثاني</b>
<b>18</b>	المقدمة	(1 – 2)
<b>18</b>	المواد الصلبة	(2 – 2)
<b>19</b>	البنية البلوريات لأشباء الموصلات	(3 – 2)
<b>19</b>	أشباء الموصلات البلوريات	(1 – 3 – 2)
<b>20</b>	أشباء الموصلات العشوائية	(2- 3 – 2)
<b>21</b>	حرزم الطاقة في أشباه الموصلات	(4 – 2)
<b>23</b>	العيوب في المواد البلوريات	(5 – 2)
<b>24</b>	تصنيفات أشباه الموصلات	(6 – 2)
<b>24</b>	أشباء الموصلات النقية (الذاتية)	(1- 6 –2)
<b>25</b>	أشباء الموصلات غير نقية (غير ذاتية)	(2- 6 – 2)
<b>26</b>	تطعيم أشباه الموصلات	(7 – 2)
<b>27</b>	تقنيات تطعيم أشباه الموصلات	(8 – 2)
<b>28</b>	الخصائص التركيبية	(9 – 2)

28	حيود الأشعة السينية	(1- 9 - 2)
29	قانون براك	(2- 9 - 2)
30	المعلمات التركيبية	(3 - 9 - 2)
32	المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال	(10 - 2)
33	مجهر القوة الذرية	(11 - 2)
34	الخصائص البصرية	(12 - 2)
35	تفاعل الضوء مع أشباه الموصل	(1- 12 - 2)
35	الامتصاصية	(2 - 12 - 2)
36	النفاذية	(3 - 12 - 2)
36	الانعكاسية	(4 - 12 - 2)
37	حافة الامتصاص الأساسية	(5 - 12 - 2)
38	الانتقالات الإلكترونية	(6 - 12 - 2)
39	الثوابت البصرية	(8 - 12 - 2)
41	الخواص الكهربائية	(13 - 2)
43	مستشعر الغاز	(14 - 2)
44	الحساسية	(1 - 14 - 2)
44	أوقات الاستجابة والاسترداد	(2 - 14 - 2)
45	تطبيقات متحسسات الغاز	(3 - 14 - 2)
	<b>الجزء العلمي</b>	<b>الفصل الثالث</b>
46	المقدمة	(1 - 3)
46	منظومة الطلاء البرمي	(2 - 3)
47	تحضير الأغشية الرقيقة	(3 - 3)
47	تهيئة قواعد الترسيب	(1 - 3 - 3)
48	تحضير المحاليل	(2 - 3 - 3)
51	العوامل المؤثرة في تحضير الأغشية الرقيقة	(3 - 3 - 3)
52	ترسيب الأغشية	(4 - 3 - 3)
53	قياس سمك الأغشية الرقيقة	(4 - 3)
54	القياسات التركيبية	(5 - 3)
54	حيود الأشعة السينية	(1- 5 - 3)
54	مجهر القوة الذرية	(2 - 5 - 3)
54	المجهر الإلكتروني الماسح - الباعث للمجال	(3 - 5 - 3)
55	القياسات البصرية	(6 - 3)
55	القياسات الكهربائية (تأثير هول)	(7 - 3)
57	قياس استشعار الغاز	(8 - 3)

	النتائج والمناقشة	الفصل الرابع
58	المقدمة	(1 – 4)
58	القياسات الترکيبية	(2 – 4)
58	حيود الأشعة السينية	(1 – 2 – 4)
74	المجهر الإلكتروني الماسح-الباعث للمجال	(2 – 2 – 4)
86	مجهر القوة الذرية	(3- 2 – 4)
92	القياسات البصرية	( 3 – 4)
92	الامتصاصية	(1 – 3 – 4)
94	النفاذية	(2 – 3 – 4)
96	الانعكاسية	(3 – 3 – 4)
97	معامل الامتصاص	(4 – 3 – 4)
99	فجوة الطاقة البصرية	(5 – 3 – 4)
102	طاقة اورباخ	(6 – 3 – 4)
104	الثوابت البصرية	(7 – 3 – 4)
104	معامل الانكسار	(1- 7 – 3 – 4)
106	معامل الخمود	(2 - 7 – 3 – 4)
108	ثابت العزل البصري المعقد	(3- 7 – 3 – 4)
111	نتائج القياسات الكهربائية	(4 – 4)
114	قياسات حساس الغاز	(5 – 4)
114	قياسات استشعار اتجاه اختزال الغاز (NH3)	(1 – 5 – 4)
124	لاستنتاجات	(6 – 4)
125	المشاريع المستقبلية	(7 – 4)
126	المصادر	

## قائمة الأشكال

رقم الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
<b>الفصل الأول</b>		
6	مراحل عملية الطلاء البرمي	(1 – 1)
7	التركيب البلوريات لأكسيد النحاس	(2 – 1)
9	التركيب البلوريات لأكسيد الكادميوم	(3 – 1)
10	التركيب البلوريات لأكسيد الكوبالت	(4 – 1)
<b>الفصل الثاني</b>		
21	التركيب البلوريات لا شبة الموصلات	(1 – 2)
22	حزم الطاقة في المواد الصلبة	(2 – 2)
22	فجوة الطاقة في المواد الصلبة	(3 – 2)
24	أنواع العيوب	(4 – 2)
26	شبة موصل النقي والتطعيم في أشباه الموصلات	(5 – 2)
28	تشخيص بالأشعة السينية	(6 – 2)
29	حبيبات الأشعة السينية	(7 – 2)
30	مخطط لمستويات البلورة وحبوب برابغ	(8 – 2)
33	مخطط أجزاء مجهر إلكتروني الماسح – الباعث	(9 – 2)
34	رسم تخطيطي يمثل مجهر القوة الذرية	(10 – 2)
37	مناطق الامتصاص لا شبة الموصلات	(11 – 2)
39	أنواع الانتقالات الإلكترونات	(12 – 2)
43	ظاهرة تأثير هول	(13 – 2)
45	البنية النموذجية كحساس التوصيل	(14 – 2)
<b>الفصل الثالث</b>		
46	جهاز الطلاء البرمي	(1 - 3)
48	مخطط تفصيلي لتحضير الأغشية غير المطعم والمطعم	(2 - 3)
51	صور محلول الهلامي غير مطعم والمطعم بنسب متساوية من الكادميوم والكوبالت	(3 - 3)
53	صور النماذج بعد التلدين بدرجات حرارة مختلفة	(4 - 3)
57	جهاز قياس الخصائص الكهربائية	(5- 3)
56	صور القاعدة النماذج التي توضع عليها العينات	(6 - 3)
57	رسم تخطيطي لاستشعار الغاز والدائرة الكهربائية	(7- 3)

الفصل الرابع		
60	البطاقة الدولية القياسية (ICSD)	(1 – 4)
61	أنماط حيود الأشعة السينية لأغشية $\text{CuO}$ غير المطعمة المدنة بدرجات حرارة مختلفة	(2– 4)
61	نمط حيود الأشعة السينية لأغشية $\text{CuO}$ المدنة بدرجات حرارة مختلفة لاتجاهين السائدin (002) and (111)	(3 – 4)
62	أنماط حيود الأشعة السينية لأغشية $\text{CuO}$ المطعمة بالعناصرin (Cd-Co) بدرجة حرارة $475^{\circ}\text{C}$	(4 – 4)
62	نمط حيود الأشعة السينية لأغشية $\text{CuO}$ المطعمة بالعناصرin (Cd-Co) بدرجة حرارة $475^{\circ}\text{C}$ لاتجاه السائد (111)	(5 – 4)
65	ثوابت الشبكة كدالة لدرجات حرارة التلدين مختلفة لأغشية $\text{CuO}$ غير مطعمة	(6 – 4)
65	ثوابت الشبكة كدالة لنسب التطعيم المتساوية لأغشية $\text{CuO}$ المطعمة تطعيم ثانوي بالكادميوم وكوبالت	(7 – 4)
67	حجم البلوريات كدالة لدرجات حرارة التلدين لأغشية $\text{CuO}$ الرقيقة المحضرة غير المطعمة لدرجات حرارة تلدين مختلفة	( a8 – 4)
67	حجم البلوريات كدالة لنسب التطعيم لأغشية $\text{CuO}$ الرقيقة المحضرة المطعمة تطعيم ثانوي بالكادميوم والكوبالت بنس比 متساوية عند درجة تلدين ( $425^{\circ}\text{C}$ )	(b 8 – 4)
68	العلاقة بين ( $D_{111}$ ) الحجم البلوري و ( $\beta_{111}$ ) عرض منتصف القمة كدالة لدرجات حرارة تلدين لأغشية $\text{CuO}$ الرقيقة المدنة بدرجات حرارة مختلفة	(c8 – 4)
68	العلاقة بين ( $D_{111}$ ) الحجم البلوري و ( $\beta_{111}$ ) عرض منتصف القمة كدالة لنسب التطعيم لأغشية $\text{CuO}$ الرقيقة المطعمة تطعيم ثانوي متساوي	(e8 – 4)
69	عامل تشكيل كدالة لدرجة حرارة تلدين لأغشية $\text{CuO}$ الرقيقة المدنة بدرجات حرارة مختلفة	(a9 – 4)
70	عامل التشكيل كدالة لنسب تطعيم لأغشية $\text{CuO}$ الرقيقة مطعمة تطعيم ثانوي متساوي بعناصرin الكادميوم والكوبالت مدنده بدرجة حرارة ( $475^{\circ}\text{C}$ )	(b9 – 4)
71	الانفعال المايكروي وكثافة الانخلافات وعدد البلوريات كدالة لدرجة حرارة التلدين لأغشية $\text{CuO}$ غير المطعمة لدرجات حرارة مختلفة	( a10 – 4)
72	الانفعال المايكروي وكثافة الانخلافات وعدد البلوريات لأغشية $\text{CuO}$ غير المطعمة والمطعمة بنسب متساوية بالعناصرin الكادميوم والكوبالت عند درجة حرارة ( $475^{\circ}\text{C}$ )	(b10 – 4)

72	العلاقة بين حجم البلوريات والانفعال المايكروي وكثافة الانخلاءات وعدد البلوريات لأغشية $\text{CuO}$ الملندة بدرجات حرارة مختلفة	(c10- 4)
73	العلاقة بين حجم البلوريات والانفعال المايكروي وكثافة الانخلاءات وعدد البلوريات لأغشية $\text{CuO}$ غير والمطعمة ثنائياً بنسب متساوية بالكادميوم والكوبالت والملندة عند درجة حرارة ( $475^{\circ}\text{C}$ )	(d10- 4)
76	صور (SEM) مخطط توزيع الحجمي الحبيبي لأغشية $\text{CuO}$ غير المطعمة الملندة بدرجة حرارة ( $425^{\circ}\text{C}$ )	(a11 - 4)
77	صور (SEM) مع المقطع العرضي (Cross-Section) مع مخطط توزيع الحجمي الحبيبي لأغشية $\text{CuO}$ غير المطعمة الملندة بدرجة حرارة ( $475^{\circ}\text{C}$ )	(b11 - 4)
78	صور (SEM) مع مخطط توزيع الحجمي الحبيبي لأغشية $\text{CuO}$ غير المطعمة الملندة بدرجة حرارة ( $525^{\circ}\text{C}$ )	(c11 - 4)
79	صور (SEM) مع مخطط توزيع الحجمي الحبيبي لأغشية $\text{CuO}$ غير المطعمة الملندة بدرجة حرارة ( $575^{\circ}\text{C}$ )	( d11- 4)
80	صور (SEM) مع مخطط توزيع الحجمي الحبيبي لأغشية $\text{CuO}$ المطعمة الملندة بدرجة حرارة ( $475^{\circ}\text{C}$ )	( e11- 4)
81	صور (SEM) مع مخطط توزيع الحجمي الحبيبي لأغشية $\text{CuO}$ المطعمة والملندة بدرجة حرارة ( $475^{\circ}\text{C}$ )	( f11- 4)
82	صور (SEM) مع مخطط توزيع الحجمي الحبيبي لأغشية $\text{CuO}$ المطعمة والملندة بدرجة حرارة ( $475^{\circ}\text{C}$ )	( g11- 4)
83	صور (SEM) مع المقطع العرضي (Cross-Section) مع مخطط توزيع الحجمي الحبيبي لأغشية $\text{CuO}$ المطعمة والملندة بدرجة حرارة ( $475^{\circ}\text{C}$ )	( h11- 4)
85	صور تحليلات (EDS) مع صور (Electron Image) لأغشية $\text{CuO}$ المحضرة	(12-4)
88	صور ثلاثة الابعاد AFM لأغشية $\text{CuO}$ غير المطعمة والملندة بدرجات حرارة مختلفة	(a-13 - 4)
89	صور ثلاثة الابعاد AFM لأغشية $\text{CuO}$ المطعمة ثنائياً بنسب متساوية بالكادميوم والكوبالت	(b-13 - 4)
90	تغير الحجم الحبيبي مع درجات حرارة التلدين ونسب التطعيم للأغشية $\text{CuO}$ غير المطعمة والمطعمة تطعيم ثنائي متساوي بالكادميوم والكوبالت	(14 - 4)
91	(a) تغير الخشونة مع درجات حرارة التلدين (b) نسب التطعيم المتساوية لأغشية $\text{CuO}$	(15 - 4)

93	طيف الامتصاصية لأغشية $\text{CuO}$ غير المطعمية والمลดن بدرجات حرارة مختلفة	(a16 – 4)
93	طيف الامتصاصية لأغشية $\text{CuO}$ غير مطعمية والمطعمية تعليم ثانوي بنسب متساوية بالكادميوم والكوبالت والمลดن بدرجة حرارة $475^{\circ}\text{C}$	(b16 – 4)
95	طيف النفاذية لأغشية $\text{CuO}$ غير المطعمية لدرجات حرارة تلدين مختلفة	(a17 – 4)
95	طيف النفاذية لأغشية $\text{CuO}$ غير المطعمية والمطعمية تعليم ثانوي بنسب متساوية بالكادميوم والكوبالت والمลดن بدرجة حرارة $475^{\circ}\text{C}$	(b17 – 4)
96	الانعكاسية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية $\text{CuO}$ غير المطعمية والمลดن بدرجات حرارة مختلفة	(a18 – 4)
97	الانعكاسية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية $\text{CuO}$ غير المطعمية والمطعمية بالعنصر الكادميوم والكوبالت وبدرجة حرارة تلدين $474^{\circ}\text{C}$	(b18 – 4)
98	معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) للأغشية $\text{CuO}$ المحضرة غير مطعمية والمลดن بدرجات حرارة مختلفة	(a19 – 4)
99	معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) للأغشية $\text{CuO}$ غير مطعمية المطعمية بنسب متساوية من الكادميوم والكوبالت المลดنة بدرجة حرارة $475^{\circ}\text{C}$	(b19 – 4)
101	قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسماوح به للأغشية $\text{CuO}$ غير المطعمية المลดنة بدرجات حرارة مختلفة	(a20 – 4)
102	قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسماوح به للأغشية $\text{CuO}$ غير المطعمية والمطعمية بنسب متساوية من أيونات الكادميوم والكوبالت المลดنة بدرجة حرارة $475^{\circ}\text{C}$	(b20 – 4)
103	العلاقة بين طاقة الفوتون ( $h\nu$ ) و $[\ln(\alpha)]$ للأغشية $\text{CuO}$ غير المطعمية المลดنة بدرجات حرارة مختلفة	(a21 – 4)
104	العلاقة بين طاقة الفوتون ( $h\nu$ ) و $[\ln\alpha]$ للأغشية $\text{CuO}$ غير المطعمية والمطعمية تعليم ثانوي بالكادميوم والكوبالت المลดنة بدرجة حرارة $475^{\circ}\text{C}$	(b21 – 4)
105	معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون ( $h\nu$ ) للأغشية $\text{CuO}$ غير المطعمية المลดنة بدرجات حرارة مختلفة	(a22 – 4)
106	معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون ( $h\nu$ ) للأغشية $\text{CuO}$ غير المطعمية والمطعمية بنسب متساوية من الكادميوم والكوبالت المลดنة بدرجة حرارة $475^{\circ}\text{C}$	(b22 – 4)
107	معامل الخمود ( $K_o$ ) كدالة لطبقات الفوتون للأغشية $\text{CuO}$ غير المطعمية المลดن بدرجات حرارية مختلفة	(a23 – 4)
107	معامل الخمود ( $K_o$ ) كدالة لطبقات الفوتون للأغشية $\text{CuO}$ غير المطعمية والمطعمية تعليم ثانوي المลดنة بدرجة حرارة $475^{\circ}\text{C}$	(b23 – 4)

109	ثابت العزل الحقيقي ( $\epsilon_1$ ) كدالة لطاقات الفوتونات ( $h\nu$ ) لأغشية CuO غير المطعمه والملندة بدرجات حرارة مختلفة	(a24 – 4)
109	ثابت العزل الحقيقي ( $\epsilon_1$ ) كدالة لطاقات الفوتونات ( $h\nu$ ) لأغشية CuO غير المطعمه والمطعمه تعليم ثنائي بالكادميوم والكوبالت بدرجات حرارة 475 °C والملندة بدرجة حرارة	( b24 – 4)
110	ثابت العزل التخيلي ( $\epsilon_2$ ) كدالة لطاقات الفوتونات ( $h\nu$ ) لأغشية CuO غير المطعمه والملندة بدرجات حرارة مختلفة	(a25 – 4)
110	ثابت العزل التخيلي ( $\epsilon_2$ ) كدالة لطاقات الفوتونات ( $h\nu$ ) لأغشية CuO غير المطعمه والمطعمه تعليم ثنائي بالكادميوم والكوبالت بدرجات حرارة 475°C والملندة بدرجة حرارة	(b25 – 4)
112	الوصيلية الكهربائية والمقاومة ومعامل هول كدوال لدرجة حرارة التدین المختلفة لأغشية CuO غير مطعمه	( a26 – 4)
113	الوصيلية الكهربائية والمقاومة النوعية ومعامل هول كدوال لنسب التعليم لأغشية CuO غير المطعمه والمطعمه بالكادميوم والكوبلت بدرجات حرارة (475°C) الملن بدرجة حرارة	(b26 – 4)
116	تغير المقاومة كدالة للوقت لغشاء CuO غير المطعمه والملن بدرجة حرارة 475°C لدرجات تشغيل (25, 80, 140, and 200°C)	(a 27 – 4)
117	تغير المقاومة كدالة للوقت لغشاء CuO المطعمه بنسبة (1% Cd+ 1% Co) والملن بدرجة حرارة 475°C لدرجات تشغيل (25, 80, 140, and 200°C)	(b27 – 4)
118	تغير المقاومة كدالة للوقت لغشاء (CuO) المطعمه بنسبة (3% Cd+ 3% Co) والملن بدرجة حرارة 475°C لدرجات تشغيل (25, 80, 140, and 200°C))	(c27 – 4)
119	تغير المقاومة كدالة للوقت لغشاء (CuO) المطعمه بنسبة (5% Cd+ 5% Co) والملن بدرجة حرارة 475°C لدرجات تشغيل (25, 80, 140, and 200°C)	(d27 – 4)
120	تغير المقاومة كدالة للوقت لغشاء (CuO) المطعمه بنسبة (7% Cd+ 7% Co) والملن بدرجة حرارة 475°C لدرجات تشغيل (25, 80, 140, and 200°C)	(e27 – 4)
121	التحسيسية كدالة لدرجة الحرارة لجميع اغشيه أوكسيد النحاس CuO غير المطعمه والمطعمه بنسبة متساوية بالكادميوم (Cd) والكوبالت (Co) الملن بدرجة حرارة 475°C	(28 – 4)
122	العلاقة بين زمن الاستجابة والاسترداد مع درجات الحرارة تشغيل المختلفة	(29 – 4)

## قائمة الجداول

رقم الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
<b>الفصل الثالث</b>		
50	(a) الكميات والنسب المستعملة في تحضير أغشية (CuO) غير المطعمة و(b) الكميات والنسب المستعملة في تحضير أغشية (CuO) المطعمة ثانوي بنسب متساوية بالكادميوم والكوبالت.	(1 – 3)
<b>الفصل الرابع</b>		
63	زوايا الحيود ومعاملات ميلر وعرض منتصف القيمة العظمى والمسافات البينية وحجم البلوريات للأغشية المحضرة	(1 – 4)
64	قيم الثوابت شبيكة (a, b, c) لـ CuO غير المطعمة والمطعمة بعنصري الكادميوم والكوبالت	(2 – 4)
73	عرض منتصف القيمة ( $\beta$ ) وحجم البلوريات (D) وعامل التشكيل (CT) والانفعال المايكروي ( $\epsilon$ ) وكثافة الانخلاءات ( $\delta$ ) وعدد البلوريات لوحدة المساحة ( $N_0$ ) التي تم الحصول عليها من فحوصات حيود الأشعة السينية للأغشية المحضرة	(3 – 4)
75	قيم أصغر وأكبر حجم حبيبية وواسط ومعدل الحجم الحبيبي والانحراف المعياري للأغشية المحضرة غير المطعمة والمطعمة تطعيم ثانوية بالكادميوم والكوبالت	(4 – 4)
87	قيم خشونة السطح والجزر التربيعي لمربع متوسط الخشونة والحجم الحبيبي للأغشية المحضرة.	(5 – 4)
102	قيم فجوة الطاقة البصرية ( $E_g$ ) للانتقالات الإلكترونية المباشرة	(6 – 4)
103	قيم طاقة اورباخ	(7 – 4)
113	نتائج قياسات تأثير هول للأغشية CuO غير المطعمة والمطعمة ثانوية بالكادميوم والكوبالت	(8 – 4)
123	بيانات قياسات التحسس لغشاء CuO غير مطعم والمطعم بنسب متساوية من الكادميوم والكوبالت كمستشعرات لغاز $NH_3$	(9 – 4)

## قائمة الرموز

وحدة القياس	المعنى	الرمز
Nm	الطول الموجي	$\Lambda$
Degree( $^{\circ}$ )	زاوية حيود براك	$\Theta$
---	معاملات ميلر	(hkl)
$\text{\AA}$	المسافة بين المستويات البلوريات	$d_{\text{hkl}}$
---	مرتبة الحيود	N
$\text{\AA}$	ثابت الشبكة	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 الممتصص	$I_A$
radian	عرض منحني منتصف القمة (FWHM)	B
Nm	معدل الحجم البلوريات	Dave
Nm	حجم البلوريات للمستوي (hkl)	$D_{\text{hkl}}$
---	الشدة النسبية المقاسة للمستوي (hkl) باستخدام XRD	$I(\text{hkl})$
---	الشدة القياسية للمستوي (hkl) المعتمدة في البطاقة الدولية	$I_o(\text{hkl})$
---	عدد القمم الظاهرة في حيود الأشعة السينية	N
---	الانفعال المايكروي	E
$cm^{-2}$	كثافة الانخلاءات	$\Delta$
$cm^{-2}$	عدد البلوريات	$N_o$
---	الانعكاسية	R
---	الامتصاصية	A
---	النفاذية	T
Nm	سمك الغشاء	T
$cm^{-1}$	معامل الامتصاص	A
---	ثابت التنااسب	$A_o$
eV	فجوة الطاقة البصرية	Eg
eV	طاقة الفوتون	$h\nu$
---	معامل أسي يعتمد على نوع الانتقال	R
---	ثابت يعتمد على طبيعة المادة	P
eV	طاقة اورباخ	$E_u$
eV	طاقة الفونون	$E_{\text{ph}}$
---	معامل الانكسار المعقد	$N^*$
m/s	سرعة الضوء في الوسط	v

m/s	سرعة الضوء في الفراغ	C
----	معامل الانكسار الحقيقي	$n_0$
---	معامل الخمود	$K_0$
---	ثابت العزل البصري المعقد	$\epsilon_0$
---	الجزء الحقيقي لثابت العزل البصري	$\epsilon_1$
---	الجزءخيالي لثابت العزل البصري	$\epsilon_2$
V	فولتية هول	$V_H$
$cm^3/c$	معامل هول	$R_H$
$cm^2/v_s$	تحركية هول (الشحنة)	$M_H$
$cm^{-3}$	تركيز حاملات الشحنة	$n_H$
Tesla	شدة المجال المغناطيسي	$B_Z$
m/s	سرعة الانجراف	$v_d$
$(\Omega.cm)^{-1}$	التوصيلية الكهربائية	$\sigma$
mol/L	المولارية	M
g/mol	الوزن الجزيئي	$M_{wt}$
g/cm <sup>3</sup>	كثافة مادة الغشاء	$\rho$
rotation/min	rotation per minute	Rpm

## قائمة المختصرات

المعنى	المصطلح العلمي	المختصر
حيود الأشعة السينية	X-Ray Diffraction	XRD
عرض المنحني لمنتصف القمة	Full Width at Half Maximum	FWHM
المجهر الإلكتروني الباعث للمجال	Field-Emission Scanning Electron Microscopy	FE-SEM
مجهر القوة الذرية	Atomic Force Microscopy	AFM
الأشعة فوق البنفسجية	Ultra Violet	UV
حرزمه التكافؤ	Valence Band	V.B
حرزمه التوصيل	Conduction Band	C.B
الترسيب الفيزيائي بالبخار	physical vapor deposition	PVD

**الفصل الأول**

**المقدمة والدراسات**

**السابقة**

## Introduction

### (1-1) المقدمة

تميز العصر الحالي بهيمنة العلوم الحديثة على كل مظاهر الحياة وعلى مصير وتقدير الأمم والشعوب. كان لابد من إيجاد مكونات تفي بالغرض نتيجة التطورات والتقدم الصناعي والتكنولوجي بشكل سريع، وهذا يعود بدوره إلى تطلب دراسة شاملة وملمة بالعلم، وأن بروز علم الإلكترونيات الدقيقة أو ما يسمى بعلم أشباه الموصلات جعل منها مواد ذات خصائص الكرتونية جيدة [1]. تعد الأكسيد الموصلة المساهمة الأكبر في دراسة مواد أشباه الموصلات لما لها من خصائص كهربائية وضوئية كما يعود الفضل لبنيتها المتميزة والمختلفة واستخدامها في مجالات متعددة مثل الكواشف ومرشحات التداخل ودخولها في تصنيع مكونات الأجهزة الإلكترونية كما لصغر حجمها وخفتها وزنها دخلت في بناء الحاسوبات الإلكترونية الرقمية وتطوير أجهزة الفضاء [2,3]. ومن أبرز هذه الأكسيدات أوكسيد النحاس ( $CuO$ ) ، وهو من أشباه الموصلات المهمة بوصفه أحد ابرز مركبات النحاس الكيميائية الذي لا يذوب في الماء أو القواعد، لكنه يذوب في الحموض كما يمتاز بتركيب بلوري أحادي الميل، وتتراوح قيمه فجوة نطاق الطاقة بين (1.2 الكترون فولت إلى 2.1 الكترون فولت) ويظهر تموصلية الكهربائية من نوع (p-type) نتيجة لوجود فائض من الأكسجين (O) أو النحاس (Cu) في هيكله البلوريات، يحتوي ( $CuO$ ) أيضاً على فجوة طاقة مباشرة، ولديه امتصاص بصري عالي في منطقة الضوء المرئي، ومنطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة NIR. بالإضافة إلى ذلك، فإنه مادة غير سامة، ومنخفضة التكلفة. تؤدي خصائص  $CuO$  هذه إلى استخدام وتطبيق أغشية الرقيقة ذات البنية النانوية في التطبيقات المحتملة المختلفة مثل الخلايا الشمسية، والديود الضوئي، ووسط استشعار الغاز، وتطبيقات أشباه الموصلات [4]. وهناك طرائق مختلفة يتم استخدامها في إنتاج أغشية الرقيقة وبدرجات متفاوتة من الجودة والسرعة والتكلفة، ويمكن إدراج هذه الطرائق تحت أسلوبين هما الطرائق الفيزائية، والطرائق الكيميائية، وتشمل هذه الطرائق تحضير الأغشية الرقيقة بطرائق التخليق الكيميائي الرطب، والرش الكيميائي، وترسيب الليزر النبضي، وتكسير الحزم الجزيئية، والترسيب الكهربائي [6]. ومن بين الطرائق واهمها لتحضير الأغشية الرقيقة هي طرائق الطلاء البرمي (spin coating) اذ تتميز ببساطتها في التحضير، وقلة التكلفة، وإمكانية الحصول على أغشية متجانسة لمساحة كبيرة وكما تتمتع هذه الطرائق بإمكانية تصميم الخصائص النهائية للأغشية الرقيقة المحضرة، حسب النوع وتراكيز المواد وكذلك درجات حرارة التلدين [7].

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

إنَّ التطور العلمي والتكنولوجي الكبير أدى إلى تنوع البحوث الخاصة في دراسة الخواص الفيزيائية لذا تعددت تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة وتطورت وتعقدت الأجهزة الدقيقة والمكلفة جداً المستخدمة في تحضيرها، مما أدى هذا إلى البحث عن تقنيات أقل تعقيداً وتكلفة وبنفس المميزات وكل تقنية من هذه التقنيات تمتاز بميزات خاصة بها من حيث الدقة والسيطرة على سمك الغشاء وتجانسه ودرجة عالية من النقاوة تحضيرها للغشاء [3, 4]. يمكن تقسيم تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة على قسمين أساسيين هما [5]:

أولاً: تقنيات فизيائية (Physical Techniques)؛ وتمثل بترسيب طبقات للشعاع الجزيئي، والترذيد (Sputtering) والترسيب البخاري (PVD) وغيرها من التقنيات

ثانياً : تقنيات كيميائية (Chemical Techniques)؛ تتمثل بالترسيب بالطور الغازي (Gas Phase) والترسيب بال محلول (Solution Deposition) والطلاء الكهربائي (Electro polarity) والمحلول الغروي (Sol-Gel) [6].

#### physical Methods طرائق الترذيد (a)

من طرائق ترسيب الأغشية الرقيقة لمجموعة من المواد بما في ذلك الأكسيد الموصلة الشفافة هي طرائق الفيزيائية ذكر منها .

#### Sputtering Method

#### طرائق الترذيد

هي طرائق تعتمد على قصف جسيمات دقيقة بسرعة عالية على المادة (الهدف) التي يراد تحضير الغشاء منها إذ تؤدي الجسيمات الدقيقة ذات السرعة العالية على قلع ذرات من سطح الهدف لتسقُر على القاعدة المكونة لذلك الغشاء الرقيق، عند استخدام جسيمات ذات أيونات موجبة عند ذلك تدعى طرائق بطرائق الترذيد السالب(D.C sputtering) من مميزاتها هذه الطرائق أنَّ الأغشية تكون شديدة الالتصاق بالقاعدة ويمكن الحصول منها على أغشية رقيقة ذات مساحات كبيرة ومتجانسة [7].

**• طرائق الرش بالأمواج الفوق الصوتية Ultrasound spray method**

تعتمد الطرائق على طاقة الأمواج الفوق الصوتية لرش المحلول متكون من عناصر متفاعلة بشكل رذاذ. يتم توليد الموجات الفوق الصوتية بواسطة مولد موجات عالية التردد (40 khz)، إذ يتم تقسيم المحلول المتفاعل بشكل حبيبات صغيرة جداً يبلغ قطر كل قطرة بحدود ( $40\mu m$ ) على قاعدة ساخنة، و تكون درجة حرارة القاعدة كافية لتشييط التفاعل الكيميائي حتى يمكننا تحقيق هذه التقنية في الهواء (الضغط الجوي) أو في غرف تحت الفراغ [8].

**Chemical Methods****(b) الطرائق الكيميائية**

يمكن استخدام طرائق كيميائية لترسيب مجموعة من المواد ومن ضمنها الأكاسيد الموصولة الشفافة ذكر منها :

**Chemical Vapor Deposition****• طرائق الترسيب بالبخار الكيميائي**

يمكن استخدام هذه الطرائق للحصول على أغشية رقيقة نفية من المعادن وأشباه الموصلات والعوازل. إذ تعتمد تقنية هذه الطرائق على تفاعل بخار المادة مع الغازات أو السوائل أو الأبخرة أخرى على قاعدة المراد الترسيب عليها الغشاء، ناتج هذا التفاعل غير المتطاير ترسب تدريجياً بشكل ذرة بعد ذرة على القاعدة [9].

**Sol-Gel process****(3-1) عملية المحلول الهلامي**

على الرغم من اكتشاف هذه الطرائق منذ ما يقارب من 200 سنة، إذ اتّخذت هذه الطرائق موضعها في الصناعة منذ ستينيات القرن الماضي، وفي السنوات الأخيرة قد تزايد استخدامها لما تقدمه من مميزات لا تمتلكها الطرائق الأخرى وخصوصاً الحرارية منها. فهي طرائق موجهة لتشكيل الأكاسيد العضوية، وتحويلها من بنى هلامية إلى بنى زجاجية (غير متبلورة) صلبة عند درجات حرارة منخفضة [10]. فهي طرائق تجمع بين التحكم في البنية المجهرية للتركيب للمستوى الذري والجزيئي وكذلك لها القدرة على تشكيل المواد وفق تكوينات مختلفة. تعد طرائق المحاليل الهلامي من الطرائق المثالبة في تحضير كل من المواد النانوية والمواد الخزفية والألياف والأغشية الرقيقة. يعتمد مبدأ التوليف للمحلول الهلامي على مواد أولية ذات حالة صلبة وقابلة الذوبان في المذيبات لينتج عنها محاليل رائقة متجانسة في ظروف قابلة للرقابة كدرجة الحرارة، والوقت، والضغط، وغيرها بعد ذلك.

يتحول محلول لمادة لزجة تحت تأثير الظروف ذاتها [11, 12]. إن التقنية الكيميائية لتحول المادة من الحالة السائلة إلى الحالة اللزجة تدعى بعملية محلول الهلامي (Sol-Gel) [13]، إن التقنية الكيميائية الرطبة المستخدمة في تحضير جسيمات نانوية غروية أو أكسيد غروية من المحاليل الكيميائية تدعى (Sol) ومن ثم نظام متكامل هلامي يدعى (Gel)، وتعد طرائق محلول الهلامي من أكثر العمليات تنوعاً لتحضير الأكسيد اذ تخضع لأشكال متعددة من تفاعلات التحلل المائي والتكتيف المتعدد لتكوين المادة الهلامية، يتكون النظام من جسيمات صغيرة صلبة يتراوح قطرها بين (1 نانومتر- 1 ميكرومتر) متجانس داخل المذيب، وتنطلب العملية إزالة السوائل متمثلة بالمذيبات بعملية التجفيف وعادة مصحوبة بكميات كبيرة ولتكوين مادة مسامية ويتم زيادة عملية التكتيف وتعزز الخواص الميكانيكية بالمعالجة الحرارية [12, 14]، هناك معلمات كثيرة تؤثر على عملية التحلل المائي والتكتيف وهذه المعلمات لها أثر مهم في تحديد تركيبوخصائص المواد المركبة منها: الأس الهيدروجيني، والنسبة المولية، ودرجة حرارة، ونوع المادة، ونوع المذيب، وظروف التعقيم، والتجفيف [15]. و من مميزات طرائق محلول الهلامي هي إمكانية تحضير بحرارة واطئة تعمل على تقليل خطر التبلور وانفصال الأشكال والتفاعل بين المواد ذات الحرارة الواطئة ، والحصول على مقاومة عالية [16].

يمكن تقسيم عمليات الطلاء بطرائق محلول الهلامي إلى ما يلي:

- .1. الطلاء البرمي (spin coating)
- .2. الطلاء بالغمر (Dip coating)
- .3. الطلاء المسحوب (Drawdown coating)
- .4. الطلاء بالترذيز (Spray coating)

### **Spin Coating process**

### **(4-1) عملية الطلاء البرمي**

هي التقنية التي سوف نستخدمها في بحثنا لتحضير الأغشية الرقيقة ، إذ تعد طرائق الطلاء البرمي من الطرائق التي تم وصفها قديماً إذ تم وصفها لأول مرة من قبل (Emslie) وجماعته عام (1958)، ومن قبل (Meyerhofer) بعد إجراء العديد من التبسيط عليها عام (1987)[17]، تقنية الطلاء البرمي من الطرائق المستخدمة بشكل واسع لترسيب اغشيه بسمك واحد على قواعد صلبة مستوية [18]. في هذه التقنية يتم وضع قطرة من محلول المراد ترسبيه في منتصف القاعدة ويتم

تدويرها حتى تصل إلى السرعة المطلوبة ومن خلال الاستفادة من قوة الطرد المركزي التي تعمل على انتشار محلول المرسوب إلى حافة القاعدة والتخلص من الفائض خارج هذه الحافة [19] وأخيراً يترك محلول المرسوب ليجف للحصول على السمك المطلوب من الغشاء مع التجفيف والتلدين إذ يعمل التلدين على زيادة صلادة الغشاء وزيادة قوة التصاق مع القاعدة. أما بقية الخصائص فتعتمد على طبيعة كل من (لزوجة محلول المراد ترسيبه، ونسبة التجفيف، ومقدار أو تركيز المواد الصلبة المستخدمة والشد السطحي وغيرها). ويمكن تقسيم عملية الطلاء البرمي على عدد من المراحل الأساسية كما بينها الشكل (2-1) [20, 21]-:

#### 1- المرحلة الأولى ترسيب محلول أو الطلاء (Deposition or Coating)

يتم في هذه المرحلة توزيع محلول على القاعدة ويمكن الترسيب بعدة طرائق منها

- يتم وضع قطرة صغيرة في منتصف القاعدة .
- يتم الترسيب بشكل التدفق المستمر على القاعدة إلى أن يتم تغطية القاعدة بالكامل.
- يتم بوضع قطرة كبيرة تغطي القاعدة بالكامل.

ويعتمد معدل قطرات على مقدار مساحة السطح ولزوجة محلول

#### 2- المرحل الثانية مرحلة بدء البرم (Spin up)

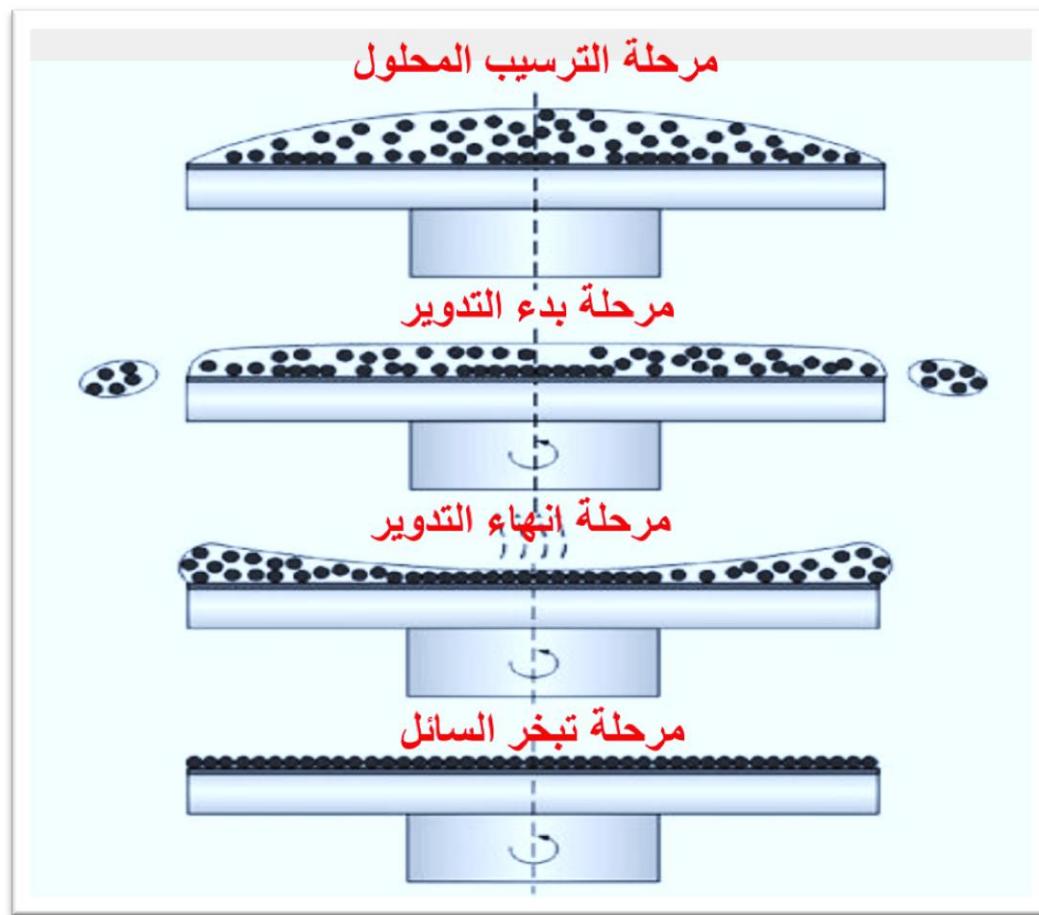
يتم في هذه المرحلة تدوير القاعدة وصولاً إلى السرعة المطلوبة وبتأثير قوة الطرد المركزي يتم نشر محلول الهمامي المراد ترسيبه على القاعدة (في هذه المرحلة يتم تحديد السمك عن طريق السرع والزمن للدوران )

#### 3- المرحلة الثالثة مرحلة أنتهاء التدوير (Spin off)

يتم في هذه مرحلة إزالة السائل الفائض من سطح القاعدة بشكل قطرات متباينة خارج حافة القاعدة بسبب التناقض في سرعة التدوير قد يكون عدد الألف إلى بضعة عشرات

#### 4- المرحلة الرابعة مرحلة تبخر المذيب (Solvent Evaporation)

يتم في هذه المرحلة التي فيها تبخر المذيب وبدأ عملية التنشيط والنما للمواد العالقة أو المذابة في السائل المرسوب لتنتج طبقة ذات انتشار منخفض تدعى الغشاء الرقيق



الشكل (1-1): مراحل عملية الطلاء البرمي [21] (Spin Coating).

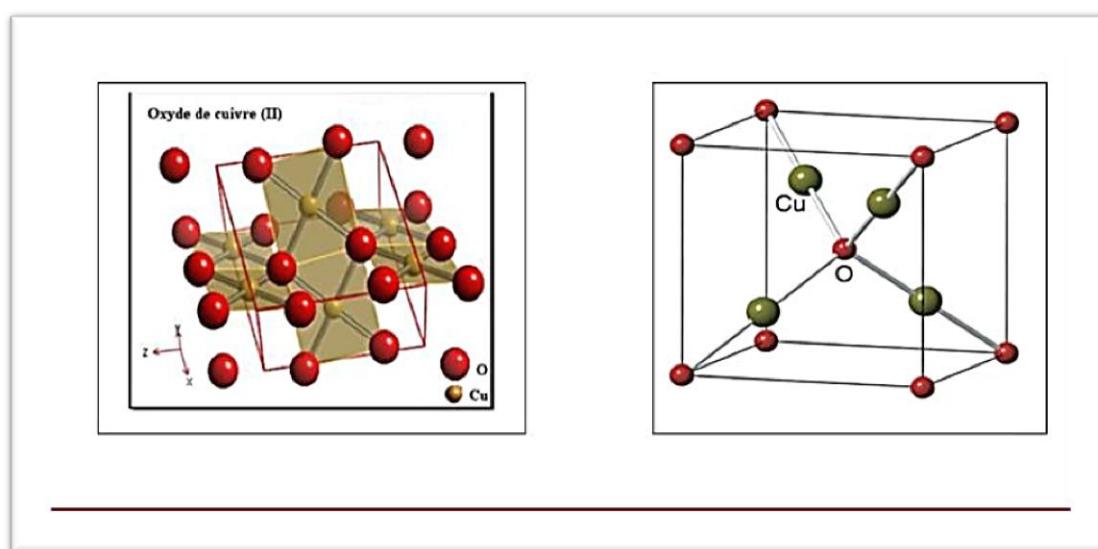
هناك عوامل تؤثر على تجانس الغشاء المحضر بتقنية الطلاء البرمي والتي يتبع النظر إليها منها لزوجة المحلول، وتركيز المحلول المرسيب، وسرعة دوران القاعدة، وزمن دوران القاعدة، ونسبة تبخر المذيب من المحلول المرسيب. ولكل تقنية إيجابيات وسلبيات من إيجابيات تقنية الطلاء البرمي سهولة الحصول على المعدات المستخدمة في الترسيب، وإمكانية الحصول على أكثر من طبقة مختلفة على القاعدة نفسها، والسرعة في الية الترسيب، وإمكانية تغطية سطح القاعدة الواسع بكميات صغيرة من المحلول المراد ترسيبه أما السلبيات منها إشكالية في سمك الغشاء في القواعد الكبيرة، وصعوبة الحصول على نقاوة في طبقاتها، وتتطلب مذيبات ضمن خواص محددة [22].

**Transparent conductive oxides****(5-1) الأكسيد الموصلة الشفافة**

جذب في السنوات الماضية الأكسيد الموصلة الشفافة (TCO) الكثير من الاهتمام من قبل الباحثين لما تمتاز فيه هذه المواد من مميزات عن غيرها من المواد ، اذ تمتلك هذه الأكسيد انعكاسية عالية في مناطق تحت الحمراء ونفاذية بصرية عالية في المنطقة المرئية هي أشباه موصلات مركبة من معدن متعدد مع الأوكسجين . أي بصورة أخرى أشباه الموصلات أوكسيد مثل أوكسيد النحاس (CuO) أو أوكسيد الزنك (ZnO) أو أوكسيد никел (NiO) الخ[23]. ويرمز لها بصورة عامة برمز  $M_xO_y$  إذ يمثل M الرمز الكيميائي للمعدن أما O فيمثل رمز الأوكسجين الكيميائي وتمثل كل من x و y أعداد الستيوكتمترية[24]. سنتناول بعض الأكسيد التي تخص دراستنا في هذا البحث

**Copper Oxide (CuO)****(1-6-1) أوكسيد النحاس**

أوكسيد النحاس هو مركب كيميائي ذو صيغة (CuO) ويعد أحد أهم أوكسيد من أشباه الموصلات التي تتنتمي لعائلة الأكسيد الموصلة المعتنة. إنّ أوكسيد النحاس معروف بتركيبة البلوريات أحادي الميل (Monoclinic) ذو ثابت شببيكة ( $a=4.683\text{\AA}$ ) تحتوي الخلية الواحدة منه على اربع جزيئات من O تحيط بكل ذرة من Cu أو O اربع ذرات من نوع الآخر كما موضح في الشكل (1-1).[25](3)



الشكل (2-1): البنية البلورية لأوكسيد النحاس [26].

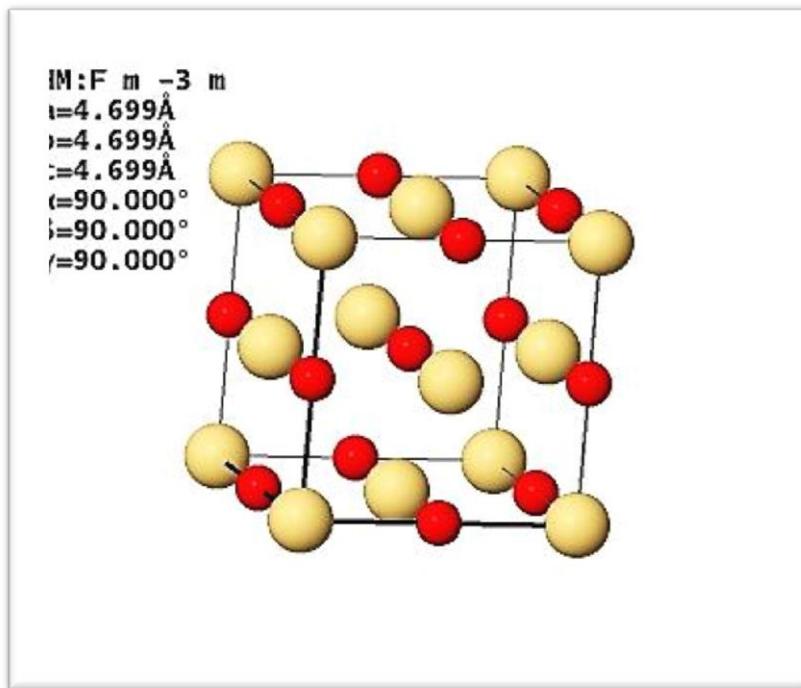
وأن أوكسيد النحاس ذو موصليّة من نوع (p-type) إذ يُعرف كمادة وفيرة وذو مغناطيسية مضادة، وهو ذي عزم مغناطيسي محلي يبلغ ( $\mu_B$ ) 6.65-0.69 [27] وأن أوكسيد النحاس ذو ناقلية منخفضة .وله تباين في قيم المقاومة وذلك بحسب طرائق الترسيب [27] ، ولا يذوب في الماء أو القاعدة وعديم الراحة ، وله فجوة الطاقة مستقرة (2.1eV-1.3eV) [28]. يتمتع أوكسيد النحاس بخصائص بصريّة مميزة عن غيره مما جعله محط اهتمام الباحثين والعلماء منها: امتصاصه العالية في المجال المرئي إذ يبلغ معامل الامتصاص ( $cm^{-1}$ )  $10^4$  عند (500 nm) و له نفاذية تتراوح بين (0%-80%) ومعامل انكسار عالي يتراوح بين (1.3-3)[29]. من خلال الخصائص الفريدة لاغشية أوكسيد النحاس رقيقة لقيت اهتمام في السنوات الخيرة لدخولها في تطبيقات واسعة منها في تطبيقات الخلايا الشمسية إذ استخدمت في تطبيقات نبأط تحويل الطاقة الشمسية، وفي متحسسات الغاز (Gas Sensors) وبطاريات الليثيوم، ووسائل الحزن المغناطيسي (Magnetic storage Media)، وفي الـ (Magnetic Devices)، وفي صناعة الـ diodes (الدائيودات) للضوء، والـ (transistor)، وفي الأجهزة الكهروضوئية، ومن خلال ميزة انخفاض درجة حرارة النحاس استخدمت كموصل الإلكتروني[30].

### Cadmium (Cd)

### 2-6-1) الكادميوم

يعدُ الكادميوم من الفلزات الانتقالية. والرمز الكيميائي له (Cd) والطبقة الإلكترونية ما قبل الخارجية في ذرتها شبة مشبعة (18 الكترون ) في حين طبقته الخارجية بالكترونين والكادميوم شبيه بعنصر الخارصين في الجدول الدوري، يمتلك الكادميوم حالتين من الأكسدة ( $Cd^{+1}, Cd^{+2}$ ) وبفضل خواصه الممتازة يعمل كناقل كهربائي، ويشبه الكادميوم في سلوكه الكيميائي عناصر المعادن القلوية الترابية وخاصة المغنيسيوم (Mg) فدرجة أكسدة (+2) ولا يأخذ أعلى من ذلك بسبب جهد التأين الثالث اللازم لا بعد الكترون (d) كما أن أوكسيده صعب الانحلال في الماء ويشكل الكادميوم أملاحاً كثيرة تشبه أملاح المغنيزيوم من حيث البنية البلورية والتركيب[31]. ومن أوكسيده أوكسيد الكادميوم ( $CdO$ ) من أشباه الموصلات ذات الحاملات من (n-type) ويمتلك فجوة طاقة ضيقة (2.2 eV-2.6 eV) ذو تركيبة مكعب متتركز الأوجه (Fcc)، إذ تكون الخلية الواحدة الاعتيادية من أربع نقاط شبكة يرافق كل نقطة من هذه النقاط أساس مكون من أيونين أحدهما أيون الأوكسجين السالب ( $O^{2-}$ ) وأيون الكادميوم الموجب ( $Cd^{+2}$ ) وكما في الشكل (3-1)، وبذلك تكون الخلية الواحدة تحتوي على أربع

أيونات كادميوم موجبة تحتل رؤوس المكعب ومراكثر أوجه المكعب أما أيونات الأوكسجين السالبة فتحتل أنصاف أضلع المكعب وهو ذو نصف قطر أيوني ( $0.95\text{\AA}$ ). [33].



الشكل (3-1): التركيب البلوري لأوكسيد الكادميوم ( $\text{CdO}$ ). [33].

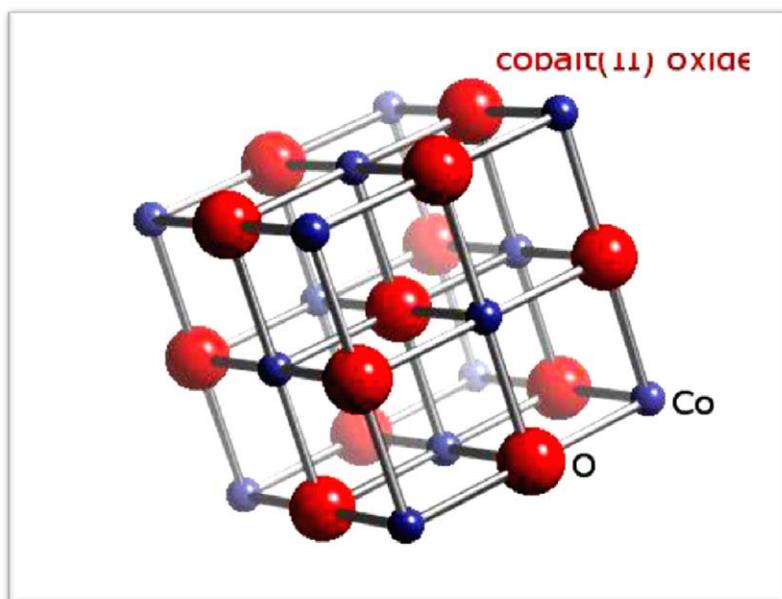
إنَّ تركيبة أوكسيد الكادميوم مع أنواع من المواد الأخرى مختلفة تؤكِّد إمكانية ضبط خصائص المواد الخاصة ليتم تطويرها واستخدامها في تطبيقات جديدة منها أجهزة تحسس الإلكتروني الضوئي، وفي المنظومات الشمسية لزيادة كفاءتها بسبب امتلاكها عامل امتصاص عالي بالإضافة لاستخدامها في ثنيات الباعثة للضوء أو النوافذ الذكية أو ترانزستورات أو متحسس الغازات [34].

## Cobalt

### (3-6-1) الكوبالت

الكوبالت معدن رمزه الكيميائي  $\text{Co}$ ، عدده الذري 27، وهو في زمرة الحديد (الفصيلة 8) التي تشمل إضافة إلى الكوبالت في هذه الزمرة الحديد  $\text{Fe}$  (عدده الذري 26)، والنikel  $\text{Ni}$  (عدده الذري 28)، وصنفت هذه العناصر في ثلاثة واحدة؛ لأن التشابه بينها أشدّ من التشابه المعتمد بين العنصر والعناصر التي تقع تحته في عمود واحد في الجدول الدوري. الكوبالت عنصر كيميائي فلزي لونه أبيض فضي، يستخدم أصلًا في صناعة السباائك. وله كثير من الخصائص الحديد والنikel،

والفلزات الثلاثة الصلبة والمغناطيسية، ويتفاعل مع الأحماض العادمة لتكوين الهيدروجين. له تكافؤان  $2+$  و  $3+$ . درجة الأكسدة  $2+$  أثبتت في حالة المركبات البسيطة. مثل ذلك مركبات الكلور مع الكوبالت، فالمركب  $\text{CoCl}_2$  ذو اللون الذهبي أثبتت من  $\text{CoCl}_3$  لأن الأيون ( $\text{Co}^{3+}$ ) ذو قوة مؤكسدة كبيرة؛ فهو يؤكسد الماء، وينطلق الأكسجين. يسلك الكوبالت - كيميائياً - سلوك معدن انتقالي (transition metal) نموذجي. ومن أكسايداته أوكسيد الكوبالت ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) هو من الأكسايدات متعددة الاستخدامات من بين العديد من الأكسايدات الفلزات الانتقالية. وهو عبارة عن أشباه موصلات من أكسايد الحديد المغناطيسي المضاد من نوع (p-type) عند درجات حرارة منخفضة وموصلية من (n-type) عند درجات حرارة عالية ولها فجوة نطاق مدارها ( $1.6\text{eV}$ ) [35]. أما التركيب البلوريات فهو ذو تركيب من نوع المكعب يحتوي على أيونات  $\text{Co}^{+2}$  بحاليه أكسدة ( $\text{Co}^{+2}$ ) و ( $\text{Co}^{+3}$ ) مختلفين شاغلة بذلك موقع رباعي الأسطح وثماني الأسطح كما في الشكل (4-1)، وثبتت شبكة ( $8.08\text{\AA}$ ) ونصف قطر أيوني مداره ( $0.72\text{\AA}$ ) [36]. جذبت المواد التي تعتمد على أكسايد الكوبالت اهتمام كبير نظراً لتطبيقاتها المحتملة في الاستخدامات العلمية والتكنولوجية فهي تدخل في إنتاج مستشعرات الحالة الصلبة ومحفزات غير متجانسة وكمركبات اقتحام لتخزين الطاقة وغالباً ما يتم استخدامها أقطاب كهربائية مضادة بسبب التلوّن الأيوني كما يتم استخدامها في تكسير الخام [37, 38].



الشكل (4-1): التركيب البلوريات لأوكسيد الكوبالت [38].

**Literature Survey****(7-1) الدراسات السابقة**

♣ درس الباحث Yunus Akaltun عام 2015 م [39] تأثير سمك الغشاء على الخصائص التركيبية والبصرية الرقيقة النحاس والتي نمت من خلال امتصاص وتفاعل الطبقة الأيونية المتتالية إذ حضر أغشية CuO الرقيقة على قواعد زجاجية في درجة حرارة الغرفة باستخدام امتصاص الطبقة الأيونية المتتالية والتفاعل (SILAR). تأثير سمك الغشاء على المعلمات المميزة مثل التركيبية، إذ تم دراسة الخصائص المورفولوجيا والبصرية للأغشية من خلال حيود الأشعة السينية (XRD) والمسح الضوئي. أظهرت دراسات المجهر الإلكتروني (SEM) أن جميع الأغشية أظهرت بنية متعددة الببورات مع أحادية الميل وتغطي القواعد الزجاجية جيداً، وتحسن الببورية وتشكل الأغشية مع زيادة سمك الغشاء. كما انخفضت فجوة النطاق البصري من 2.03 إلى 1.79 الكترون فولت اعتماداً على سمك الغشاء. معامل الانكسار (n) والكتلة الفعالة للإلكترون ( $m_e/m_0$ ) وثوابت العزل الكهربائي الثابت والتردد (٤٠٠٠٤) تم تحديدها باستخدام قيمة فجوة نطاق الطاقة.

♣ حضر الباحثون shariffudin et al. سنة 2015 م [40] أغشيه رقيقة نانوية لأوكسيد النحاس وذلك بترسيبها على قواعد من الكوارتز باستعمال طرائق (sol-gel) تم من خلال إذابة خلات النحاس في الايزوبروبانول و بمولاريه (0.25M) وأجريت عليه إعادة تسخين وبدرجات حرارة ثابتة (250°C) ولدنت في درجة حرارة (600°C) وتم تغيير السمك للأغشية المحضرة، إذ تم دراسة سمك الغشاء الذي يتراوح بين (87.14nm-253.58nm) وعلاقته بالخصائص الكهربائية وتركيب سطح الغشاء وذلك باستعمال المجهر الإلكتروني الماسح. كذلك درسوا الخصائص البصرية باستعمال جهاز تحليل الطيف الضوئي للأشعة فوق البنفسجية (UV-VIS) وأوجدت قيمة فجوة الطاقة ضمن القيم (1.9-2.35 eV) ومعروف أنَّ هذه الأغشية تكون أكثر كثافة عند أعلى سمك بسبب قلة الفراغات الموجودة على السطح وان أقل مقاومة كانت عند سمك (235.58 nm).

♣ درس الباحث Amaliyana Raship et al. عام 2016 م [41] تأثير قيمة pH على تحضير أغشيه النحاس الرقيقة بالأوكسيد بتقنية الطلاء بالغمس أو الغمر، إذ تم استخدام هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) للتحكم في درجة الحموضة في المحاليل. تختلف قيم الأس الهيدروجيني للمحلول ومن ثم تم تحديد 12.0 و 12.3 و 12.5 للأس الهيدروجيني لتحديد الحالة المثلثى لعملية الطلاء بالغمس. بعدها تم فحص بنية وتشكل الأغشية الرقيقة بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD) والماسح انبعاث المجال المجهر الإلكتروني (FESEM)، على التوالي. وفي الوقت نفسه، تم قياس سمك الأغشية باستخدام

بروفيل السطح وأكدت مع المقطع العرضي FESEM. كذلك تم تحديد الخواص الكهربائية باستخدام أداة من أربع نقاط. كشفت نمط XRD أن الأغشية المشوبة متعددة البلوريات بطبيعتها مع تشكيل طور أحادي الميل من CuO. وكشفت الدراسات المورفولوجية أن (petals) الفردية تصبح أكبر، والأغشية كان سمكها 19.6 ميكرومتر عند الرقم الهيدروجيني 12.0 الذي زاد إلى 25.3 ميكرومتر و 52.4 ميكرومتر عند الرقم الهيدروجيني 12.3 و الرقم الهيدروجيني 12.5، على التوالي. وبالتالي فإنه لوحظ أن قيم الأس الهيدروجيني المختلفة لها تأثيرات قوية على الخصائص التركيبية، والمورفولوجيا الكهربائية.

♣ قام الباحث (Rajeev R. Prabhu et al.) [42] عام 2016 م بتصنيع الصمام الثنائي غير المتجلانس p-CuO / n-ZnO عبر طلاء محلول الهلامي بتقنية البرم. تم فحص تأثير درجة حرارة التلدين على الخواص الفيزيائية للأغشية الرقيقة CuO و ZnO.. تمت دراسة الخواص الكهربائية والبصرية للأغشية الرقيقة، إذ تم الحصول على أغشية رقيقة من CuO و ZnO في المنطقة الطيفية المرئية أعلى من 80% و 95% على التوالي. تم فحص تغيرات طاقة فجوة النطاق على درجة حرارة التلدين للأغشية CuO وكذلك ZnO. يوضح الشكل السطحي الذي تم تحليله بواسطة FESEM أن الأغشية المحضرة سلسة أو ناعمة للغاية. وكل المحاليل التي تم تصنيع الوصلة غير المتجلانسة (p-n) باستخدام أغشية CuO و ZnO في التركيب Au / ITO / n-ZnO / p-CuO / Au أظهرت سلوك تصحيح بجهد 2.5 فولت وعامل مثالي 3.15.

♣ قام الباحث (Silan Baturay et al.) [43] عام 2016 م بتعديل الخواص الكهربائية والبصرية للأغشية CuO الرقيقة بواسطة أيونات Ni المضافة، إذ تم ترسيب أغشية CuO الرقيقة غير المطعمية والمغطاة بالنikel على قواعد زجاجية باستخدام تقنية الطلاء البرمي بتراكيز مختلفة (0, 2, 4, 6, 8, 10%) and، وأشارت أنماط حيود الأشعة السينية للأغشية الرقيقة غير المطعمية والمطعمية إلى أن الأغشية كانت متعددة البلورات، مع نمو تفضيلي في الاتجاهات (002) و (111) و (311). كشفت الصور المجهرية للقوة الذرية أن الأشكال السطحية للأغشية لم تكن موحدة، واكد الفحص المجهي الإلكتروني وجود جزيئات متكتلة على الأسطح؛ إذ تزداد مع زيادة التطعيم بـ Ni. تم استخدام نظام تأثير (Hall) للتحقيق في الخواص الكهربائية للأغشية CuO. إذ انخفض تركيز حامل الشحنة السالبة وزادت قابلية النقل بالفجوات مع زيادة تركيز النikel، باستثناء العينة 10% من أوكسيد النحاس المشبع بالنikel.

♣ درس الباحث Mehdi Dhaouad عام 2018 م [44] الخواص الفيزيائية للأغشية أوكسيد النحاس المحضرة من خلات النحاس المائية  $(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$  و 2-ميثوكسي إيثانول  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$  واحدي إيثانول أمين كمنيب ومذاب وعامل مساعد على توالى مستخدم طرائق Sol-Gel) إذ وجد الباحث ان تغير درجة حرارة التلدين تؤثر على الخواص التركيبية والبصرية للأغشية الرقيقة كما وجد أنَّ في نفس الظروف التحضير. إذ بين التحليل التركيبى عن طريق حيد الأشعة (XRD) أن جميع العينات متعددة التبلور مع تركيب بلوري أحادى الميل. وكما أظهرت قياسات رaman لجميع الأغشية الرقيقة تؤكد ان تركيب البلوري  $\text{CuO}$ ، وتميزت الخواص الفيزيائية البصرية بقياس الطيف الضوئي (NIR - visible - UV) وأن جميع الأغشية تظهر امتصاصية عالية في المنطقة المرئية. نقل الفجوة النطاق البصري من (3.68eV to 2.44eV) عند تزايد تركيز المحاليل من 0.1 إلى 0.5 مولاري وكما أظهرت قياسات الكهربائية أنَّ المقاومة تتغير من 84  $\Omega \cdot \text{cm}$  to 124  $\Omega \cdot \text{cm}$  مع زيادة التركيز المولي.

♣ قام الباحث (Aymen Sendi et al.) [45] بدراسة طرائق الكشف والتمييز لثاني أوكسيد النيتروجين (NO<sub>2</sub>) مع مستشعر أوكسيد النحاس. تم العمل مع تعديل درجة الحرارة إذ تم الكشف عن الحاجة ملحة متطلبه لتطوير أساليب وتقنيات فعالة ورخيصة للكشف ومعالجة البيانات في هذا المجال، يعَدُّ أوكسيد النحاس أوكسيداً فلزياً مرشحاً جيداً وحساساً وانتقائياً لثاني أوكسيد النيتروجين بتركيزات أقل من جزء في المليون. استخدم  $\text{CuO}$  المكون من جسيمات نانوية تم ترسيبها تقنية التحلل الكيميائي على لوح تسخين دقيق. يتم الحصول على قدرة الكشف المثلثى بفضل تعديل درجة الحرارة المخصص. بفضل وضع التشغيل هذا، طرائق بسيطة لمعالجة البيانات واستغلالها من أجل الحصول على انتقائية جيدة لثاني أوكسيد النيتروجين على عدد قليل من الغازات المتداخلة، وأربعة معلمات فقط تم تحصل عليها من استجابة المستشعر، وتسمح هذه التقنية بالتمييز الفعال بين الغازات الفردية وأيضاً في الخلائق الغازية في الجو الرطب.

♣ درس الباحث Naoual Al Armouzi et al.) [46] تأثير درجة حرارة التلدين على الخصائص الفيزيائية لـ  $\text{CuO}$  ربست الأغشية بواسطة الطلاء البرمي باستعمال تقنية sol-gel على قواعد زجاجية عن طريق البرم من المحاليل، يمكن ببساطة تحسينها باستخدام درجة حرارة تلدين مناسبة. الخصائص المورفولوجية والضوئية والكهربائية، جنباً إلى جانب مع خشونة السطح ونقائص الطور والحجم البلوريات للأغشية المحضرة كلها تتأثر في درجات حرارة التلدين في النطاق من 300

درجة مئوية إلى 500 درجة مئوية. درجة الحرارة الموصى بها لإنتاج طبقة رقيقة من  $\text{CuO}$  أحادية الميل مع الخصائص المفضلة هي 500 درجة مئوية. تم فحص الغشاء الرقيق المصنوع من  $\text{CuO}$  باستخدام مطيافية فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء (FTIR) ، وان دراسات الأطيف فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis) تؤكد النتائج أن اغشية  $\text{CuO}$  لها قيم فجوة نطاق ضيقة إلى متوسطة، في النطاق 2.7-1.8 الكترون فولت. لذلك ، فإن اغشية  $\text{CuO}$  تكون غير مستقرة في درجات الحرارة الأعلى.

♣ قام الباحث ( Permyakov et al.) بدراسة تأثير التلدين على الخواص الكهربائية لاغشية  $\text{CuO}$  المحضرة بطرائق Sol-Gel اذ تناولت هذه دراسة تأثير وقت التلدين في درجات حرارة تصل إلى 400 و 500 درجة مئوية الخصائص الكهربائية الفيزيائية لاغشية  $\text{CuO}$  المحضرة بطرائق sol-gel على أساس الأيزوبروبيل الكحول وخلات النحاس وثنائي إيثانول لأمين. كان سمك الغشاء 440 نانومتر، تم تحديد المقاومة الكهربائية ونوع التوصيل والخصائص البصرية للأغشية، عند 500 درجة مئوية ، استقرت مقاومة الغشاء بشكل أسرع من 400 درجة مئوية. كان سمك الأغشية 440 نانومتر. لدراسة تكوين المرحلة لاغشية، تم إجراء حيد الأشعة السينية. أظهرت المعلومات الضوئية شفافية حوالي 45% ، ومعامل امتصاص  $4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$

♣ قام الباحث ( M.H. Babu et al.) بدراسة الانتقال توصيلية من النوع p إلى النوع n مع فجوة واسعة في النطاق البصري إذ تم في هذه الدراسة استعمال طرائق الانحلال الحراري بالرش لتحضير اغشية أوكسيد النحاس  $\text{CuO}$  المطعمة ب Cd لعدد من تطبيقات الأجهزة الإلكترونية الضوئية وامكن تعديل توصيلية الكهربائية الضعيفة من (p-type) لغشاء الرقيق  $\text{CuO}$  عن طريق تعويمه بالعناصر المناسبة. في هذا العمل، حصل الباحث على موصلية كهربائية من النوع n في الغشاء الرقيق  $\text{CuO}$  بواسطة أيونات الكادميوم (Cd) المضافة له لأول مرة. تم تصنيع اغشية  $\text{CuO}$  الرقيقة، والمغطاة ب Cd عند 325 درجة مئوية باستخدام تقنية الانحلال الحراري بالرش البسيطة بتركيزات منشطات مختلفة ( $x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06, \text{ and } 0.08$ ). تتطابق أطيف حيد الأشعة السينية (XRD) لاغشية  $\text{CuO}$  الرقيقة المطعمة بالكادميوم مع البلوريات ذات بنية أحادية الميل ولا توجد ذروة تقابل شوائب الكادميوم أو الأطوار غير المتكافئة في نمط XRD. بناءً على أنماط XRD . علاوة على ذلك، يتم تأكيد الجسيمات النانوية المتقاربة عن طريق المجاهر الإلكترونية الماسحة للأنبعاثات الميدانية (FE-SEM). يوضح تحليل تشتت الطاقة أطيف الأشعة السينية (EDAX) تأثير

استبدال أيونات  $Cu^{+2}$  بوساطة أيونات  $Cd^{+2}$  في شبكة شعرية  $CuO$  البكر. كشفت قياسات تأثير هول أن توصيلية من النوع p لأغشية  $CuO$  الرقيقة تتغير إلى النوع n نتيجة التعقيم من خلال أيونات الكادميوم. تزايد المقاومة الكهربائية للأغشية  $CuO$  الرقيقة المعززة بـ  $Cd$  مع تقليل تركيز الحاملات وزيادة حركة الناقلات للشحنة مع زيادة تركيز الكادميوم في الأغشية.

♣ حضر الباحث Emeka Charles عام 2021م [49]، أغشية أوكسيد النحاس الرقيقة بعدّها أشباه الموصلات من النوع P لتطبيقات الخلايا الشمسية وتم استخدام طرائق السائل الهلامي بتقنية الطلاء البرمي لتخليق أغشية  $CuO$  الرقيقة . تم فحص الغشاء الرقيق المحضر من  $CuO$  باستخدام مطيافية فورييه لتحويل الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، ودراسات الأطيف فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis). وتشتت الطاقة التحليلي الطيفي للأشعة السينية (EDX) وتحليل حيود الأشعة السينية (XRD) والمسح بالمجهري الإلكتروني (SEM).

♣ درس الباحث Mohammed et al. عام 2021 م [50] تأثير المثبت على محلول هلامي لغشاء  $CuO$  الرقيق، إذ تم تصنيعها بواسطة طرائق محلول الهلامي بتقنية طلاء البرمي وتم تغيير درجة حرارة التلدين لتعزيز التبلور مع تحسن الخصائص البصرية. تم تأكيد ان الأغشية المحضرة الرقيقة ذات بنية بلورية أحادية الميل متعددة البلورات باستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD). كان الحد الأقصى من التبلور واضحًا لأمثل درجة حرارة تلدين ( 550 درجة مئوية ) مع حجم بلوري ( 31 نانومتر ). تم تقليل فجوة النطاق البصري المباشر من 3.72 إلى 3.48 الكترون فولت لدرجة حرارة التلدين من 450 إلى 550 درجة مئوية مع إظهار إزاحة حمراء في أطيف الامتصاص. واختلفت النسبة المولية من 1 : 1 إلى 3 مما أدى إلى تمدد استقرار محلول من 1 ساعة إلى 24 ساعة. يمكن أن تكون هذه النتائج مفيدة للغاية لاستغلال المزايا تعزيز طويل الأمد لمحلول المائي لتحسين الخصائص الإلكترونات الضوئية.

♣ حضر الباحث Wenbo Peng et al. (2021) [51] أغشية  $CuO$  عن طريق رش المغناطرون بالترددات الراديوية (RF) ومن ثم تلدين الأغشية المرسبة بواسطة فرن التلدين الحراري تحت درجات حرارة ( 300, 500, 700, and 900°C ) على التوالي، إذ تم فحص التركيب البلوري، ومورفولوجيا السطح، والخصائص البصرية والكهربائية للأغشية  $CuO$  الرقيقة بشكل منهجي. أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن شدة حيود ذات معامل ميلر (002) للغشاء  $CuO$  الرقيق قد تحسنت بشكل كبير بينما لم يتغير الاتجاه البلوريات بعد التلدين. علاوة على ذلك، تم أيضًا تحديد الحجم البلوريات،

والتباعد بين مستويات البلورات. من صورة المجهر الإلكتروني الماسح أظهر التشكل السطحي لاغشية  $\text{CuO}$  انتقالاً من الشكل الهرمي إلى الشكل البيضاوي مع زيادة درجة الحرارة التدرين. أظهر قياس الامتصاص اختلاف فجوة الطاقة البصرية لاغشية  $\text{CuO}$  المحضرة عن 1.485 إلى 1.631 الكترون فولت. علاوة على ذلك ، وأشار تأثير هول إلى إمكانية تحسين التوصيلية وتركيز الحاملات للشحنة لاغشية  $\text{CuO}$  الرقيقة يمكن ضبطه.

♣ قام الباحث ( Anil Maini et al. ) [52] بدراسة الخصائص الفيزيائية لأوكسيد النحاس النانوي ( $\text{CuO}$ ) مطعم بالكوبالت (Co): إذ أظهرت هذه الدراسة تحضير وتوصيف جسيمات أوكسيد النحاس نانوية ( $\text{CuO}$ ) مطعمة بنسب من الكوبالت عند درجة حرارة منخفضة بواسطة طرائق محلول الهلامي. تم استخدام تقنيات التوصيف مثل حبيبات الأشعة السينية (XRD)، المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، مطيافية رaman، والتحليل الطيفي للانعكاس (DRS)، وقياس التيار المستمر. لتأكيد تشكيل الطور بشكل أحادي الميل، ويؤكد الانزياح لقمم رaman حسب الفونون البصري، في حين أن زيادة فجوة النطاق تشير إلى تأثير الحبس الكمي. تمت ملاحظة طبيعة شبه الموصلة للعينات من خلال طريقتين للمطياف. علاوة على ذلك ، ركزت الدراسة بالتفصيل على تأثير التعقيم بالكوبالت بنسب متفاوتة لتركيزاتها التركيبية، والبصرية والتوصيلية.

♣ درس الباحث ( Wen-Jen Lee et al. ) [53]. الخصائص التركيبية، والبصرية والكهربائية لاغشية أوكسيد النحاس التي نمت بطرائق ( SILAR ) مع التدرين اللاحق، إذ تم ترسيب أغشية أوكسيد النحاس على قواعد زجاجية بواسطة طرائق امتصاص وتفاعل الطبقة الأيونية المتتالية (SILAR) مع التدرين اللاحق تحت ظروف بيئية الغلاف الجوي. تم تمييز الأغشية المحضرة باستخدام مقياس حبيبات الأشعة السينية (XRD) ومطياف Raman ومجهر المسح الإلكتروني (SEM) ومقاييس الطيف الضوئي (UV-Visible-NIR) وقياس تأثير هول. إذ أظهرت النتائج أن الغشاء المرسّب يحتوي على تركيب بلوري من نوع  $\text{Cu}_2\text{O}$ ،

### (1 – 7) هدف الدراسة

- 1- تهدف الدراسة الحالية إلى تحضير أغشية أوكسيد النحاس ( $\text{CuO}$ ) الرقيقة بطرائق المحلول الهلامي (Gel-Sol) والمرسبة بتقنية الطلاء البرمي .Spin-coting
- 2- دراسة الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية للأغشية  $\text{CuO}$  الرقيقة المحضرة عند درجات حرارة تلدين مختلفة.
- 3- تحضير أغشية  $\text{CuO}$  المطعمة بنسب متساوية من العنصرين الكادميوم (Cd) والكوبالت (Co) بطرائق المحلول الهلامي (Gel-Sol) والمرسبة بطرائق الطلاء البرمي .Spin-coting
- 4- دراسة تأثير التطعيم الثنائي بالكادميوم والكوبالت على الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية للأغشية المحضرة،
- 5- تطبيق الأغشية المحضرة غير المطعمة والمطعمة بالعناصر (Cd+ Co) في تصنيع متحسس كيميائي لـ أجل الحصول على غشاء رقيق متجانس بمواصفات جيدة ليكون مناسبا للاستعمال في التطبيقات الفوتو VOLTAIC Application (Photovoltaic Application)، وتطبيقات تحسس الغاز والتطبيقات المختلفة الأخرى.

**الفصل الثاني**

**الجزء النظري**

**Introduction****(1-2) المقدمة**

سنحاول في هذا الفصل أن نقدم وصفاً عاماً للجانب النظري لموضوع الدراسة الحالية، من حيث المفاهيم والأفكار الفيزيائية النظرية والتفسيرات العلمية وال العلاقات والقوانين الرياضية التي يمكن من خلالها حساب النتائج وتفسيرها. ينقسم هذا الفصل على قسمين: القسم الأول يتناول الجانب النظري لموضوع الدراسة الحالية ، والقسم الثاني يتناول الجانب العملي لموضوع الدراسة الحالية..

**Solid Materials****(2-2) المواد الصلبة**

التوصيلية الكهربائية ("Electrical Conductivity") للمواد الصلبة هي المعيار الأساسي المستخدم في تصنیف المواد الصلبة الموجودة في الطبيعة عند درجة حرارة الغرفة إلى:

- **المواد الموصلة (Conductor)** تكون توصيلتها الكهربائية عالية بحدود  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1} - 10^3$  كالألمنيوم والفضة وتكون فجوة الطاقة فيها صغيرة جداً أو معدومة أي أنَّ حزمو التوصيل والتكافؤ متداخلتان مع بعضهم
- **المواد العازلة (Insulator)** تكون توصيلتها واطئة جداً بحدود  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1} - 10^{10} - 10^{18}$  مثل الزجاج والكوارتز ، ولها فجوة طاقة كبيرة نسبياً.
- **المواد شبه الموصلة (Semiconductor)** تكون توصيلتها تقع بين المواد الموصلة والعازلة بحدود  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1} - 10^3 - 10^{10}$  ، بعبارة أخرى، يتغير أشباه الموصلات النقية إلى موصل عند زيادة درجة الحرارة لأن الإلكترونات يتم تحفيزها حرارياً لعبور فجوة الطاقة المحظورة. من ناحية أخرى ، تتحول أشباه الموصلات إلى عازل عندما تقترب درجة حرارته من الصفر المطلق لأن الإلكترونات غير قادرة على التحفيز حرارياً، ومن الممكن أن نقول إن توصيليتها تزداد مع زيادة درجة الحرارة [54].

ويمكن تقسيم السمات الرئيسية لمواد أشباه الموصلات على الفئات الآتية: [55]

❖ **أشباه الموصلات ذات المعامل السالب للمقاومة لها اعتماد معاكس لتوصيلها الكهربائي على درجة الحرارة.** ذلك لأن مقاومة أشباه الموصلات تتناقص مع ارتفاع درجة الحرارة ، بينما مقاومة المعادن تكون في زيادة.

- ❖ على عكس المواد الموصلة، تشمل أشباه الموصلات كلاً من الإلكترونات والفجوات كحاملات شحنتها. وتحتوي المواد الموصلة على إلكترونات فقط كحاملة لشحنتها.
  - ❖ يمكن تغيير نوع موصلية أشباه الموصلات بواسطة الشوائب، من السالبة إلى الموجبة أو العكس.
  - ❖ ستظهر أشباه الموصلات ذات المستوى العالي للغاية من النقاء علامات توصيلية الذاتية وسيكون مستوى فيرمي في منتصف فجوة الطاقة.
  - ❖ الإمكانيات الكهروحرارية التي تنتجها هذه المواد أعلى بكثير من تلك التي تنتجها المعادن.
  - ❖ الشوائب هي أحد المساهمين الأساسيين في زيادة التوصيل الكهربائي لأشباه الموصلات عند وجودها.
  - ❖ لا تصرف بطرائق مقاومه اومية. "Non- Ohmic Behaviour"
  - ❖ تتغير التوصيلية عند تطبيق مجال مغناطيسي عليها.
  - ❖ تتغير مقاومة أشباه الموصلات عندما تتعرض للضوء ذي الطول الموجي الفعال لأن المواد شبه الموصلة حساسة للضوء.
- (3-2) البنية البلورية لأشباه الموصلات**

### **Crystal Structure for Semiconductors**

يمكن لأشباه الموصلات أن تصنف كما هو الحال في الحالة الصلبة اعتماداً على تركيبها البلوريات إلى :

#### **Crystalline Semiconductors**

#### **أشباه الموصلات البلورية (1-3-2)**

يكون ترتيب الذرات في أشباه الموصلات البلورية بطرائق هندسية منتظمة، أي تكرر بشكل دوري منتظم في ثلاثة أبعاد بترتيب طويل المدى (long range order) مشكلة بنية هندسية منتظمة، لذلك تمتلك نوع من التنااظر (Symmetry) ويمكن عدّه مثلاً لنوع معين من النموذج الهندسي. يمكن أن يحدث التبلور بإحدى طريقتين مختلفتين:

## **1-أشباه الموصلات أحادية التبلور**

### **Single Crystalline Semiconductors**

يتم ترتيب الذرات أو الجزيئات في أشباه الموصلات أحادية التبلور بطرائق هندسية منتظمة، أي أنها تكرر نفسها بشكل دوري في ثلاثة أبعاد لتشكيل بنية هندسية منتظمة، لذلك تمتلك نوعاً من التمايز (Symmetry) وأن هذا النوع من الترتيب في ذرات البلورة (Crystal) يسمى بالترتيب بعيد المدى (Long Range Order) وكما موضح بالشكل (a1-2) ويسمى الترتيب الدوري للذرات في البلورة بالشبيكة (Lattice)، والتي تتكون من وحدات متكررة في البلورة على طول امتدادها تسمى بخلية الوحدة (Unit Cell) [58-56].

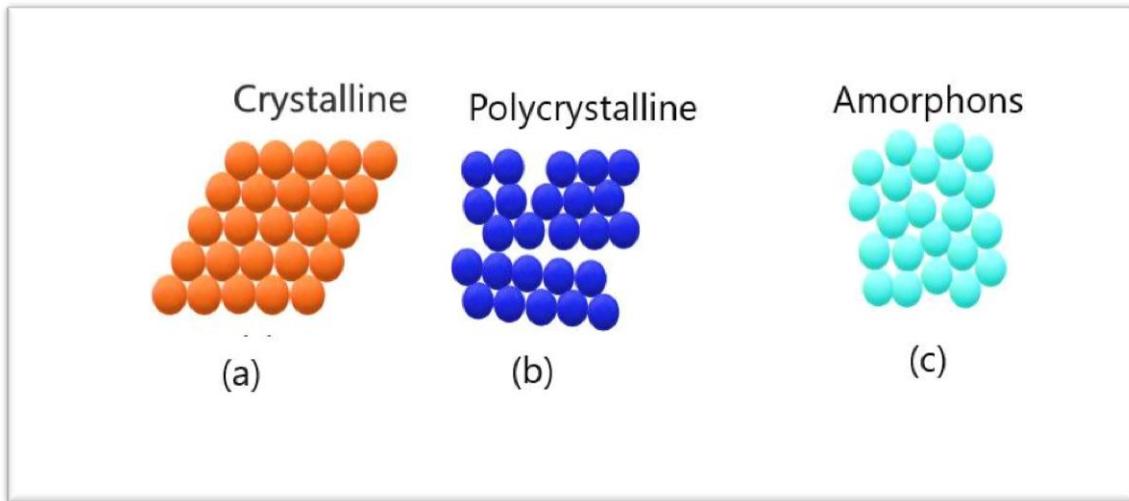
## **2-أشباه الموصلات متعددة التبلور**

### **Polycrystalline Semiconductors**

هي المواد التي يكون فيها الترتيب الهندسي عند حدود معينة داخل التركيب البلوريات ولا يمتد إلى جميع أجزاء المادة وأن هذه الحدود هي التقاء سطوح الحبيبات البلوريات مع بعضها البعض والتي ينقطع عندها الترتيب الدوري للذرات وتسمى بحدود الحبيبات (Grain Boundaries) كما في الشكل (b1-2) وتتألف من عدد كبير من البلورات الصغيرة تسمى بالحبيبات (Grains) وأن الحبيبة الواحدة تحتوي على عدد كبير من خلايا الوحدة (Unit Cells) وأن أشباه الموصلات متعددة التبلور تمتلك استقراراً حرارياً (ترموديناميكي) أقل مما هو عليه في حالة أشباه الموصلات أحادية التبلور [59, 60].

## **Amorphous Semiconductors 2 – 3 – (2) اشباه الموصلات العشوائية**

تسمى المواد التي تجتمع فيها الذرات عشوائياً من دون انتظام ولا تحتوي على ترتيب طويل المدى (long Range order) إذ لا يمكن ان تعيّد ذراتها ترتيب نفسها دوريًا بأبعد ثلاثة، بل يمتلك تركيبها ترتيباً لمدى القصير (Short range order) وهذا لا يعني أن هناك تكسراً في الأواصر في هذا النوع من الترتيب وأنما هو مختص في تركيب ذرات المادة [59]، كما أنه يكون ضمن نطاق درجة حرارة معينة، وتعدُّ الحالة العشوائية حالة غير مستقرة ديناميكياً حرارياً، لذلك تتبلور فوراً بعد اختفاء أسباب تكوينها، أو نتيجة فقدان الطاقة الزائدة التي تمتلكها والعودة من الذرات التي تتكون منها المادة [61].

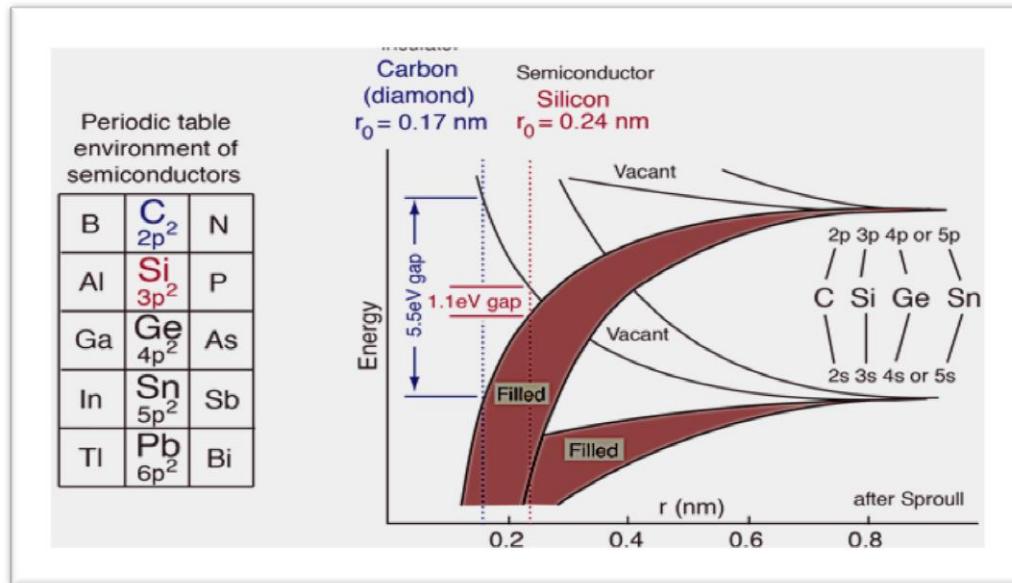


الشكل (2 – 1): التركيب البلوريات لأشباه الموصلات (a) احادي التبلور (b) متعدد التبلور (c) عشوائي التبلور [61]

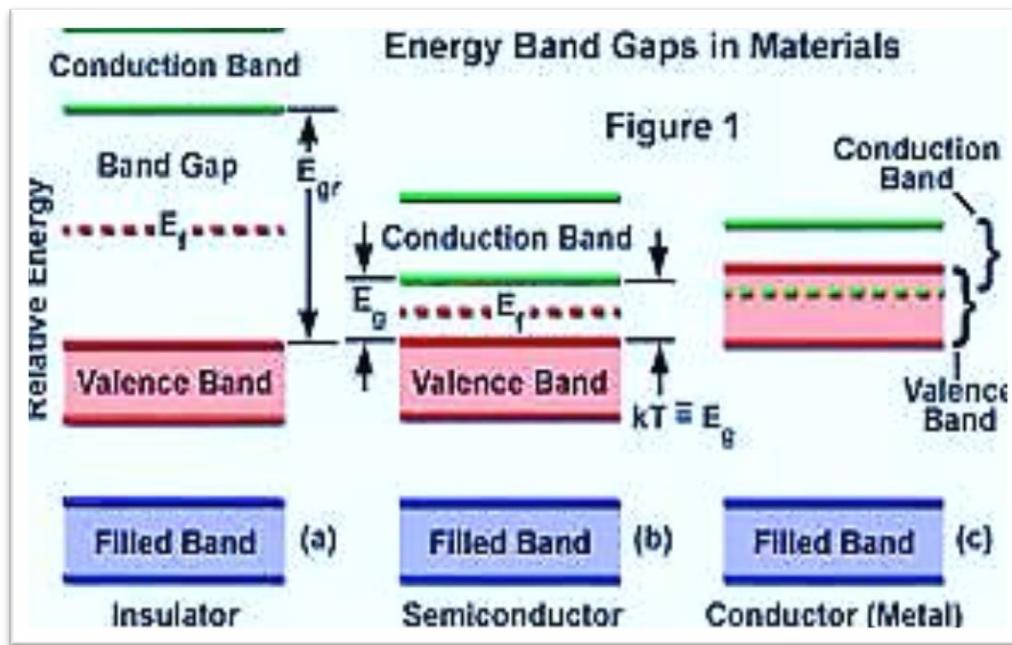
#### 4 – (2) حزم الطاقة لأشباه الموصلات Energy Bands in Sold Materials

تترتب الإلكترونات داخل البلورة على شكل أنطهه تدعى بحزم الطاقة (Bands Energy) وتقفل هذه الحزمة عن الأخرى مناطق تسمى بمناطق الطاقة الممنوعة (Forbidden) التي تمنع تواجد الإلكترونات فيها[61]. تحتوي البلورة على حزمة تتتألف من عدد كبير من مستويات الطاقة المجاورة لبعضها البعض، وتظهر هذه الحزمة كما لو أنها مستمرة طبق النظرية الحزم التي يكون فيها عدد هذه المستويات مساوي لعدد الذرات في البلورة[62]، وتنقسم هذه الحزم على نوعين أحدهما تعرف بحزمة التكافؤ (Valence Band) وهي ممتلئة تقريباً بالإلكترونات والأخرى تسمى حزمة التوصيل (Conduction Band) والتي لا تحتوي على الإلكترونات تقريباً، ويفصل بينهما فجوة طاقة محظورة (Forbidden Energy Gap) خالية من الإلكترونات، تحدد قيمة هذه الفجوة نوع المادة الصلبة[63] كما في الشكل (2-2) [64]. إذا كانت فجوة الطاقة ضيقة جداً أو شبه معدومة ففي هذه الحالة تكون المادة موصلة، ولكنها تكون واسعة جداً في المادة العازلة والتي لا يمكن للإلكترونات العبور من خلالها حتى عندما يتم تسليط مجال كهربائي خارجي أو طاقة حرارية، أما في حالة المادة شبه الموصلة ف تكون فجوة الطاقة فيها أضيق من تلك الموجودة في المادة العازلة فيمكن لبعض الإلكترونات عبورها عندما يتم تسليط طاقة لازمة لذلك، ويمثل هذا الانتقال عملية التوصيل [65]

الشكل (2-2) يبين فجوة الطاقة في المواد الصلبة [66].



الشكل (2-2): حزم الطاقة في المواد الصلبة [67].

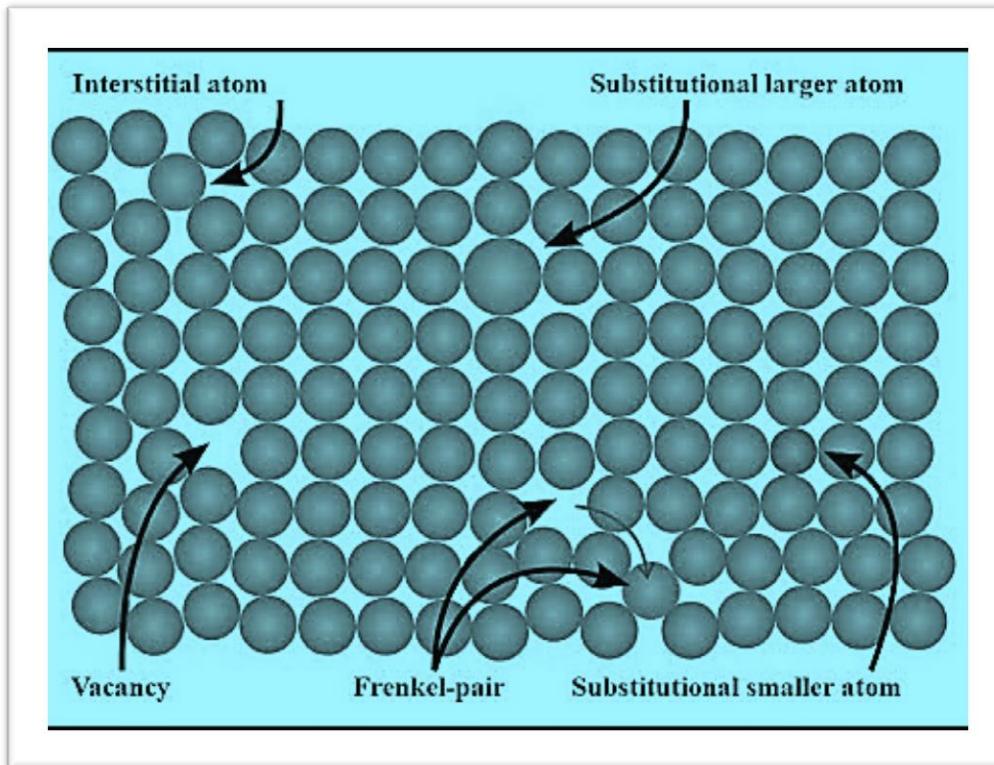


الشكل (3-2): فجوة الطاقة في المواد الصلبة (a) موصلة (b) شبه موصلة (c) عازلة [68].

**Defects in crystalline materials****(5-2) العيوب في المواد البلورية**

أنَّ أغلب المواد الصلبة، توضع فيها الذرات بطرائق منسقة إذ تبدو المادة كما لو كانت مكونة من وحدات بناء متشابهة ذات أشكال هندسية منتظمَة. بسبب هذا الترتيب المنتظم، من الممكن صنع بلورة كاملة من هذه الوحدات، وفي مثل هذا الترتيب المنتظم، من الممكن بناء بلورة كاملة، (Primitive Cell) المتكرر لوحدة البناء، وتعرف هذه الوحدة بالخلية البدائية، والتي تضم جميع المعلومات المطلوبة لإعادة بناء مواضع الذرات في البلورة، ولكن غالباً ما تتخذ هذه الخلايا أشكالاً هندسية تختلف من مادة إلى أخرى أثناء الحفاظ على نفس التناظر في الوحدة الخلوية للمادة الواحدة P، وتكرارها في جميع الاتجاهات الثلاثة. لا يوجد شيء مثل البلورة خالية تماماً من العيوب، وبالتالي فإن أي اختلاف أو عدم توازن في البلورة عن تشابهها مع تلك البلورة أو عدم التشابه يعد خطأ. يتم إنشاء بلورة ضخمة من مادة صلبة. الدورية المثالية أو تركيبها المثالي عيباً أو خلاً ذرات أو أيونات البلورة، ولذلك (Pattern) في تشكيله (Discontinuity) الاستمرار أو الانقطاع في التركيب (Irregularity) كسر أو عدم الانتظام في البلورة هو المقصود عندما يشير المرء إلى بلورة على أنَّ بها عيب. على أي حال، يمكن أن تكون العيوب الموجودة في البلورة بمثابة عامل مرغوب فيه للغاية في ظروف معينة ، كما هو الحال مع. (Impurities) ذرات بها عيب أو خلل (Doping) التعليم P يمكن تلخيص الأنواع المختلفة من العيوب البلورية على النحو الآتي، مع وجود العيوب الأكثر أهمية أولاً [69]:

- ❖ عدم وجود ذرة مكانها مما يؤدي إلى وجود مساحة فارغة داخل البلورة (عيوب فراغ).
  - ❖ من الممكن أن تكون سلسلة طويلة من الذرات مفقودة، وإذا كان هذا هو الحال، فإن الذرات ستعيد ترتيب نفسها بطرائق تحد من ميل البلورة للتشوه.
  - ❖ المساحة الفارغة تشغله ذرة تقع في منتصف كل الذرات الأخرى (عيوب الذرات الإضافية).
- الشكل (2-4) يبين بعض أنواع العيوب البلورية [70].



الشكل (4-2): بعض أنواع العيوب البلوريات [70].

## (6-2) تصنيف أشباه الموصلات

### Classification of Semiconductors

تصنف أشباه الموصلات إلى صنفين أساسيين هما:

#### (1-6-2) أشباه الموصلات النقية (الذاتية)

### Pure (Intrinsic) Semiconductors

هي مواد يكاد يخلو تركيبها البلوريات من الذرات الغريبة (Foreign Atoms) أو الشوائب الكيميائية (Chemical Dopants) في أثناء نموها البلوريات، وأن سبب تسميتها بأشباه الموصلات الذاتية ذلك لأن توصيلها يكون ذاتياً وناتجاً عن مشاركة الأزواج (الكترون-فجوة) أي بمعنى أنه ينتج من مشاركة الكترونات حزمة التوصيل بعد أن كانت الكترونات تكافؤ والفجوات المتولدة منها [71].

وأن أشباه الموصلات النقية تتصرف عازلة عند درجات الحرارة الواطئة جدا ( $0\text{k}$ ) ويكون توصيلها الكهربائي ضعيفاً جداً عند درجة حرارة الغرفة ( $300\text{k}$ ) وتزداد توصيليتها بارتفاع درجة حرارتها أو عند تكوين عيوب في تركيبها البلوريات أو عند إضافة الشوائب إليها. وتمتلك أشباه الموصلات الذاتية نوعين من حزم الطاقة وفقاً لنظرية الحزم وهما حزمة التوصيل (Conduction Band) والتي تكون خالية من الإلكترونات، وحزمة التكافؤ (Valance Band) وتكون مملوءة بالإلكترونات ويفصل بينهما فجوة الطاقة المحظورة (Forbidden Energy Gap) الخالية من الإلكترونات، وممكن أن تثار الكترونات حزمة التكافؤ بعد رفع درجة حرارة المادة فتكتسب طاقة تمكناها من عبور فجوة الطاقة والانتقال إلى حزمة التوصيل مخلفة ورائها فجوات مساوية إلى عدد الإلكترونات المنتقلة منها، وجود الفجوات في حزمة التكافؤ يسهل على الإلكترونات التحرك لشغلها تاركة خلفها فجوات إضافية في مكانها الأصلي، فتظهر الفجوات وكأنها تتحرك باتجاه موازي للمجال ومعاكس لاتجاه حركة الإلكترونات الحرة بسبب اختلاف شحنة كل منها [56, 72].

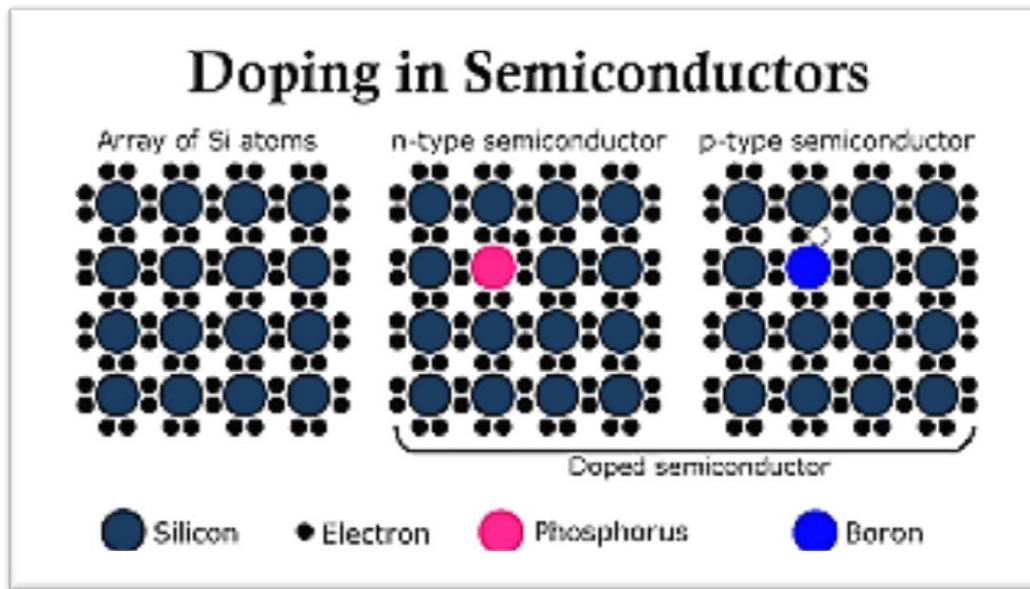
## (2-6-2) أشباه الموصلات غير النقية (غير ذاتية)

### **Impure (non-self) semiconductor**

نظراً لكون أشباه الموصلات النقية هي موصلات ضعيفة ونوعاً ما قليلة الفائدة، فمن الممكن وأن تصبح مواد ممتازة ومفيدة عندما يتم إدخال بعض الشوائب الكيميائية بمستويات منخفضة في تركيبها الكيميائي، لذلك ممكن التحكم في الخصائص الكهربائية عن طريق إضافة كميات صغيرة من الشوائب إلى أشباه الموصلات النقية وتسمى هذه العملية بالتطعيم أو التشويب (Doping)، وتم هذه الإضافة باستخدام تقنيات معينة، إذ من الممكن أن تسيطر وتحكم هذه الشوائب في الخصائص الكهربائية لأشباه الموصلات وبالتالي الحصول على نوعين من أشباه الموصلات غير النقية السالبة والموجبة، وهذه الشوائب المضافة تسمى بنسب التطعيم (Doping Ratios) وستؤدي إضافة الشوائب إلى أشباه الموصلات النقية إلى ظهور أحد نوعي حاملات الشحنة (الكترون- فجوة) وتتناقص أو اختفاء النوع الثاني من الحاملات، وب يؤدي التطعيم إلى تغيير في خصائص أشباه الموصلات ويمكن الاستفادة من هذه العملية في التطبيقات التي تتطلب نوع واحد من حاملات الشحنة [73]، [على سبيل المثال (الترانزistor)]، ويمكن تصنيف أشباه الموصلات المطعمة وفقاً لنوع الشوائب: النوع الأول هو شبه موصل (n-type)، ويدعى بالنوع السالب، ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب خماسية

التكافؤ إلى أشباه الموصلات النقية على سبيل المثال إضافة الزرنيخ (As) أو الغاليلوم (Ga) إلى السليكون (Si)، والنوع الثاني هي أشباه الموصلات الموجبة (p-type) ويمكن

الحصول عليها بإضافة شوائب ثلاثة التكافؤ مثل إضافة البورون (B) إلى السليكون (Si)، وبطريق على هذين النوعين بالشوائب السطحية [72, 73] كما يبين الشكل (2-5).



الشكل (2-5): (a) شبكة موصل النقي و التطعيم في أشباه الموصلات (b) شوائب سطحية سالبة (n-type) ،  
شوائب سطحية موجبة (p-type) [73].

### Doping semiconductor

### (2-7) تطعيم أشباه الموصلات

يعد رفع درجة حرارة أشباه الموصلات النقية التحكم في توصيلها أمراً غير مرغوب فيه من الناحية العملية ولكثير من التطبيقات العلمية ، نتيجة للصعوبة التي ينطوي عليها التحكم في هذه الخواص في المواد بهذه الطرائق ، تم اختيار نهج الخلط المتعمد (Intentional Doping) للمادة طرائق بديلة لأنه أكثر فاعلية في تعزيز خصائص أشباه الموصلات النقية ، بما في ذلك خاصية التوصيل ، عن طريق إضافة نسب صغيرة ومحددة من الشوائب ("Impurities")، ويؤدي إدخال الشوائب إلى تكوين مستويات طاقة إقليمية جديدة في فجوة أشباه الموصلات النقية P [74, 75].

تتسبب هذه الشوائب في ارتفاع توصيله أشباه الموصلات ، مما يؤدي الحصول على شكل واحد من حامل الشحنة بينما يتسبب في انخفاض أو اختفاء النوع الآخر تماماً [76].

## (8) تقنيات تعليم أشباه الموصلات

### Semiconductors Doping Techniques

هناك تقنيات متعددة تستخدم في تعليم أشباه الموصلات النقية ، منها

Doping by Laser	الطبعيم بالليزر	-1
Doping by Co-Evaporation Deposition	الطبعيم بالتبخر الثنائي	-2
Doping by Thermal Diffusion	الطبعيم بالانتشار الحراري	-3
Doping by Implantation	الطبعيم بالزرع الأيوني	-4
Doping by Solubility in solution	الطبعيم بالإذابة بالمحلول	-5

ان التعليم بالإذابة بالمحلول يتم بطريقتين أما عن طريق التعليم الخارجي وذلك بتحضير محلول الغشاء (المادة الأساس) ومحاليل التعليم (مواد التشويب) مع مراعاة الأوزان الجزيئية لكل من المادة الأساسية والمواد التعليم وبعد ذلك يتم تعليم من أضافه نسب الحجمية ملائمة للمادة الأساسية من محاليل التعليم [77]، أو عن طريق التعليم الداخلي وذلك من إذابة أوزان كل من المادة الأساسية وأوزان المواد التعليم مع مراعاة الأوزان الجزيئية لكل من المواد الأساسية والمواد التعليم من أوزان مناسبة لك منهم في محلول واحد[78]، وتم استخدام تقنية التعليم بالإذابة والخلط داخل محلول وبنسب وزنية ملائمة للمواد في دراستنا الحالية لطلاء أغشية أوكسيد الكادميوم ( $CuO$ ) المطعمة تعليم ثانوي بعنصر الكادميوم ( $Cd$ ) والكوبالت ( $Co$ ).

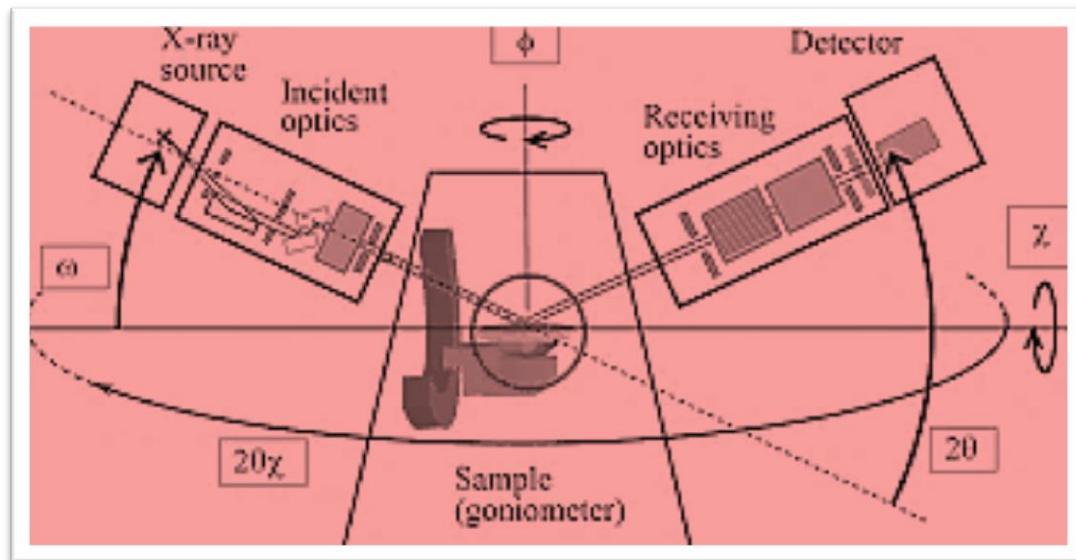
**Structural Properties****(9-2) الخصائص التركيبية**

للحصول على معلومات دقيقة عن بنية المادة الصلبة عامة والأغشية الرقيقة بشكل خاص يتحتم علينا استخدام التقنيات الحديثة التي تعتمد على:

**X-ray Diffraction Pattern****(1-9) حيود الأشعة السينية**

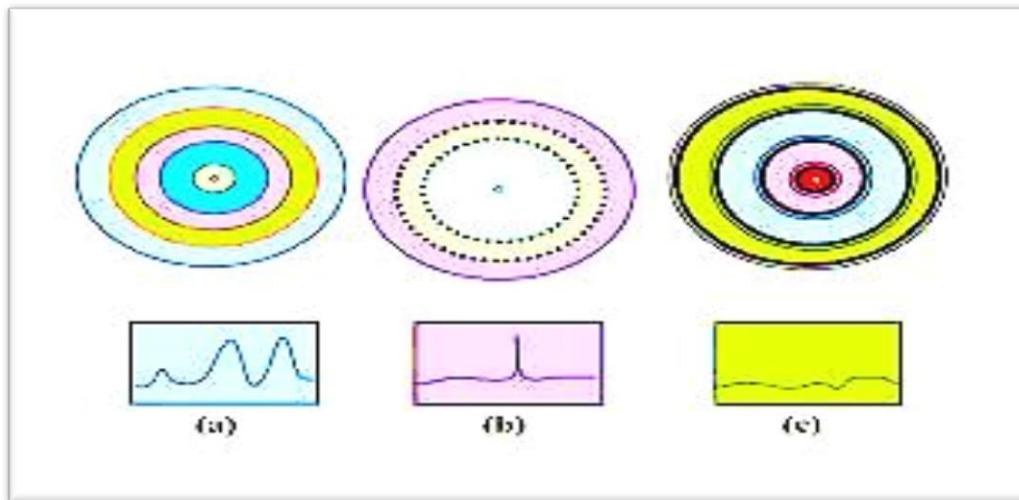
تعد تقنية حيود الأشعة السينية من أقدم التقنيات التي توفر المعلومات المفصلة عن بنية البلوريات من التراكيب البلوريات وصفات البلورة والحجم البلوريات والمسافة بين مستويات الشد الشبكي للمواد، وكذلك توفر معلومات مفصلة عن عيوبها. ويعتمد حيود الأشعة على التركيب البلوريات والطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة، ومن شروط الحيود أن يكون الطول الموجي مساوياً أو مقارباً لثابت الشبكة [60]، وتنتج قمم الحيود من التداخل البناء لحزمة أحدادية الطول الموجي من الأشعة السينية التي تتعكس في زاوية محددة لكل مجموعة في عينة قاعدة البيانات. ويمكن تعريف الأشعة السينية بأنها موجات كهرومغناطيسية ذات طول موجي محدد يقع بين الأشعة فوق البنفسجية وأشعة كاما، إذ يتراوح طولها الموجي بين (0.1-10 Å) الشكل (6-2) يبين التشخيص بالأشعة السينية.

[79]



الشكل (6-2); التشخيص بالأشعة السينية [77].

لذلك تعد تقنية الحيود للأشعة السينية (XRD) من أهم التقنيات الأساسية لدراسة التركيب البلوريات للمواد والتي تحدد شرط براك (Bragg) للحيود وبذلك يتسمى معرفة كيفية انتظام البلوريات والذرات ونوع التركيب البلوريات [80]. من خلال دراسة نمط حيود للأشعة السينية يمكن التمييز بين أنواع المواد الشبة موصلة البلورية (Crystalline)، والعشوائية غير المتبلورة (Amorphous) إذ في المواد أحادية التبلور تكون أنماط الحيود على شكل انعكاسات حادة (قمة واحدة حادة) أما المواد متعددة التبلور فتكون على شكل قمم متعددة بزوايا مختلفة أما المواد غير متبلورة فتظهر على شكل عدد من القمم الواسعة وليس هناك انعكاسات خاصة بتبلور واحد [81, 82] كما يبين الشكل الآتي (2-7) [81]



الشكل (7-2); حيود الأشعة السينية (a) متعدد التبلور (b) أحادية التبلور (c) عشوائي [81].

## Bragg's Law

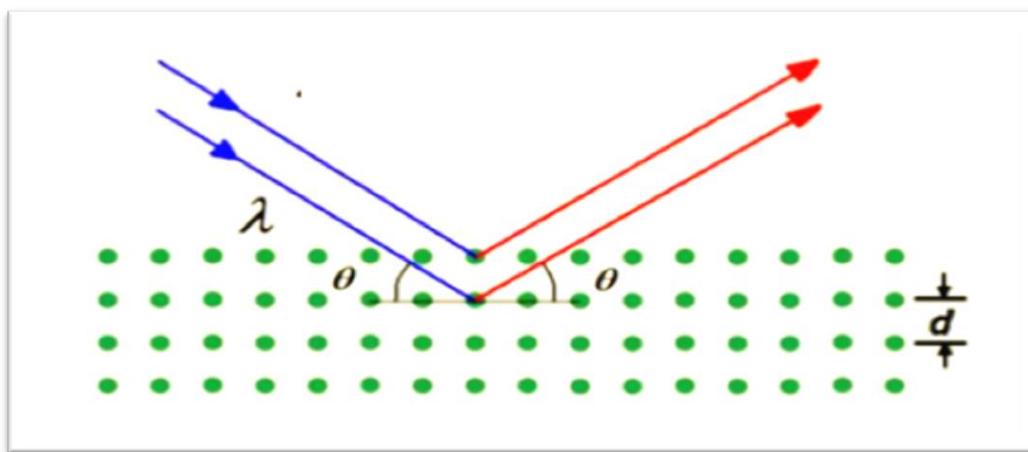
## 2-9-2) قانون براك

استطاع العالم الإنجليزي دبليو إل براج أن يستنتج قانونه الذي يقوم على الفرق بين المسار بين شعاعين ومضاعفات الطول الموجي ، وكتب قانون براج بالصيغة التالية: [82]

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (1-2)$$

إذ  $\lambda$ : الطول الموجي ،  $\theta$ : زاوية براك و  $n$ : عدد صحيح يسمى رتبة الانعكاس ( $hkl$ )  
 $d_{hkl}$ : المسافة البينية لمجموعة المستويات ( $hkl$ )

وفق قانون براك شرط الحيود يحدث عندما يكون الطول الموجي المستخدم في المعادلة أعلاه أصغر أو يساوي ضعف المسافة البينية بين مستويين بلوريين متعاقبين داخل البلورة فقط، أي بمعنى آخر يحدث عندما ( $\lambda \leq 2d$ ) ولهذا السبب لا يمكن استعمال الضوء المرئي في دراسة التركيب البلوريات، والشكل (2-8) يوضح مخطط للمستويات البلوريات وحيود براغ [83] (Bragg Diffraction).



الشكل (2-8); مخطط للمستويات البلوريات وحيود براغ [83].

## Structural Parameters

### (3-9-2) المعلمات التركيبية

#### Lattice constant

#### 1-ثوابت الشبكة

يتم حساب ثوابت الشبكة لأغشية CuO ولأغشية المطعمة بكل من الكادميوم والكوبالت ذات النوع : [84] باستخدام العلاقة الآتية (Monoclinic):

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2-2)$$

إذ أن  $hkl$  هي معاملات ميلر (Miller Indices) و  $d_{hkl}$  المسافة بين مستويين بلوريين (Lattice constant) (a, b, c). (Inter-Planer

#### Crystallite Size (D)

#### 2-حجم البلوريات

يتم حساب معدل الحجم البلوريات (D) باستعمال العلاقة (2-3) والتي تمثل صيغة شيرر [85] (Scherer's Formulae).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3-2)$$

إذ أنَّ  $K$  يمثل عامل الشكل وتكون قيمته واقعة بين (0.9–1) اعتماداً على شكل الحبيبات ( $\lambda$ ) يمثل الطول الموجي لأشعة السينية (X-ray Wavelength). و ( $\beta$ ) يمثل أقصى عرض للمنحنى عند أقصى شدة للمنصف (FWHM) ("Full Width at Half Maximum") و ( $\theta$ ) تمثل زاوية الحيود.

### Texture Coefficient ( $T_c$ )

### 3-عامل التشكيل

هو مصطلح يستخدم في العادة لوصف الاتجاه السائد لنمو الغشاء فإذا كانت قيمة أكبر من الواحد ( $T_c > 1$ ) فهذا يعني ان النمو البلوريات للمستويات السائدة (المفضلة) يقع ضمن هذا الاتجاه، أما إذا كانت القيمة اقل من الواحد ( $T_c \leq 1$ ) فان النمو البلوريات بالاتجاه العشوائي (أي لا يوجد اتجاه سائد أو مفضل للنمو البلوريات) يمكن حساب عامل التشكيل من العلاقة الآتية [86].

$$T_c = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I_i(hkl)}{I_0(hkl)} \quad (4-2)$$

إذ (( $I(hkl)$ ) الشدة النسبية المقاسة للمستوي ( $hkl$ ) باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD) ، ( $n$ ) عدد قمم الحيود ( $I_0(hkl)$ ) الشدة النسبية القياسية للمستوي ( $hkl$ ) المعتمدة بالنسبة للبطاقة الدولية (ICUD) .(Data).

### 4-الانفعال المايكروي وكثافة الانخلاءات وعدد البلوريات

#### Micro-Strain ( $\epsilon$ ), Dislocation Density ( $\delta$ ), and Number of Crystallites ( $N_o$ )

يعد الانفعال المايكروي مقياس التشوه للتركيب البلوريات الناجم عن الإجهادات المتولدة في البلورة الذي يؤدي إلى تشوه في الشبكة البلوريات، ويكون ذلك من خلال الإجهادات الداخلية للشبكة

ويمكن تحليل عرض القمة، إنَّ القيمة السالبة للانفعال الداخلي تدل على وجود انكمash (انضغاط) في الشبكة البلوريات، والذي ينجم عنه تقارب مستويات السطوح (أي تناقص في فسحة السطوح ( $d_{hkl}$ ))

بينما تشير القيمة الموجبة للانفعال الداخلي إلى وجود زيادة (اتساع) في الشبكة البلوريات، والذي يؤدي إلى تباعد مستويات السطوح (أي تزايد في فسحة السطوح  $d_{hkl}$ ) ويمكننا حساب الانفعال ( $\epsilon$ ) من العلاقة (5-2). [87]

$$\epsilon = \beta \cos\theta / 4 \quad (5-2)$$

تمثل كثافة الانخلاءات عدد خطوط الانخلاء لوحدة المساحة في التركيب البلوريات للمادة، وتمثل مؤشر مهم على جودة البلورة من عدمها فيمكننا حساب كثافة الانخلاءات من خلال معرفة حجم البلوريات للمادة (الغشاء) (D) باستعمال العلاقة (6-2) [87]

$$\delta = 1/D^2 \quad (6-2)$$

ويمح حساب عدد البلورات لوحدة المساحة ( $N_0$ ) من العلاقة (7-2) [87]

$$N_0 = t/D^3 \quad (7-2)$$

إذ أنّ (t) سماك الغشاء و (D) الحجم البلوريات

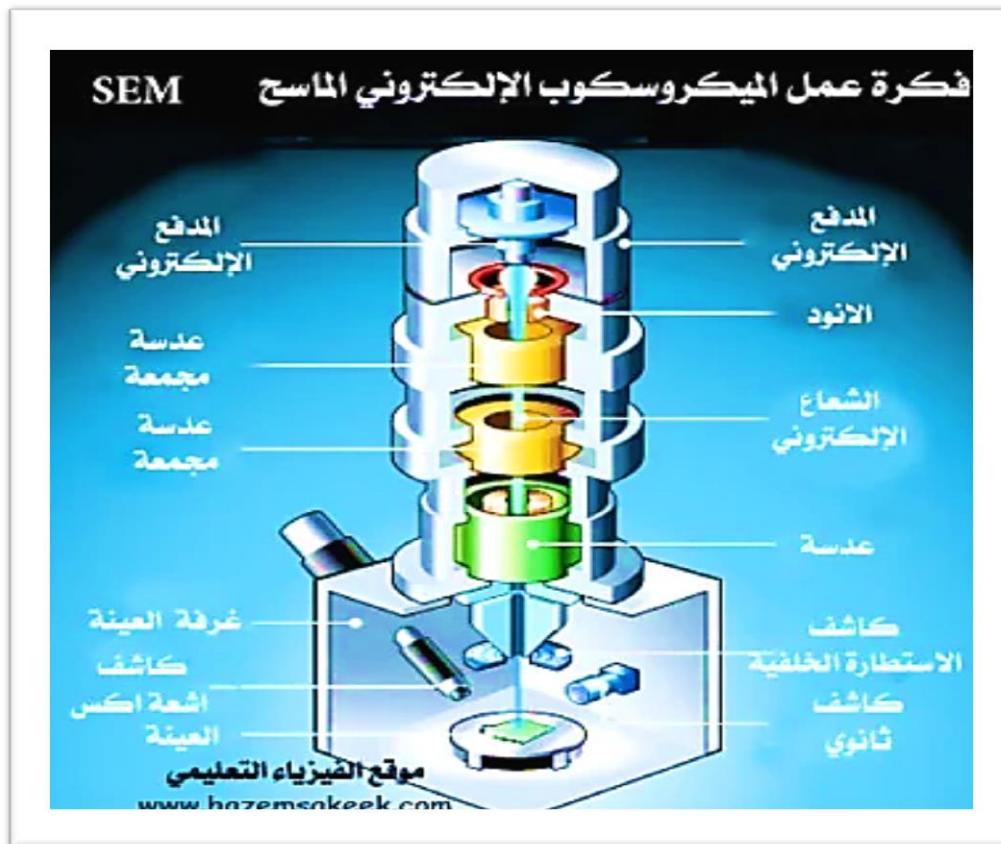
## -(2) المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال:

### Field Emission Scanning Electron Microscopy

يستخدم المجهر الإلكتروني الماسح للمجال (FE-SEM) لتصوير سطح العينات بطرائق المسح النقطي خلال استخدام حزمة عالية الطاقة من الإلكترونات، إذ تتفاعل الإلكترونات مع الذرات سطح العينة وتنتج إشارات مختلفة تحتوي على معلومات حول تضاريس وترابيك وخصائص أخرى كالتوصيل الكهربائي لسطح العينة، هناك نوعان من المجاهير الإلكترونية الماسحة : المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) والمجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال (FESEM)، والفرق الرئيسي بين المجاهيرين هو مصادر الانبعاث هناك الباعث بطرائق التأين الحراري والباعث بطرائق المجال، يستخدم الباعث بواسطة التأين الحراري تياراً كهربائياً لتسخين القتيل، وان المادتين الأكثر استخداماً في صناعة القتيل هما التتكستان Tungsten(W) وسداسي بوريد الليثيوم Lanthanum hex boride. عندما تكون الحرارة كافية للتغلب على دالة الشغل لمادة القتيل يتحرر الكترون من المادة. أنّ المصادر الحرارية لها سطوع منخفض نسبياً، مادة الكاثود والانجراف الحراري خلال عملية

التشغيل جعلت من طرائق انبعاث المجال (Field Emission) احدى طرائق توليد الإلكترونات لتجنب هذه المشاكل والحصول على صور بتفاصيل اكبر دقة. إنّ مصدر انبعاث المجال

يسمى أيضا باعث مجال الكاثود البارد إذ لا يسخن الفتيل. إذ يتم الوصول إلى الانبعاث الإلكتروني بوضع الفتيل في مجال متدرج لجهد كهربائي عال [88]. غالباً ما يكون المصدر الباعث للمجال عبارة عن سلك من التنكستن. تندمج مصادر الانبعاث Field Emission (FE) بشكل مقبول مع المجاهر الإلكترونية الماسحة (SEM) التي تم دعم تطويرها من خلال التطورات في تقنية الكشف عن الإلكترونات الثانوية، إذ يكون جهد التسارع بين الكاثود والأنود في حدود (0.5-30Kv)، و يتطلب الجهاز تفريغ عالياً من الهواء تصل إلى ( $10^{-6} \text{ pa}$ ) في عموم المجهر [89]



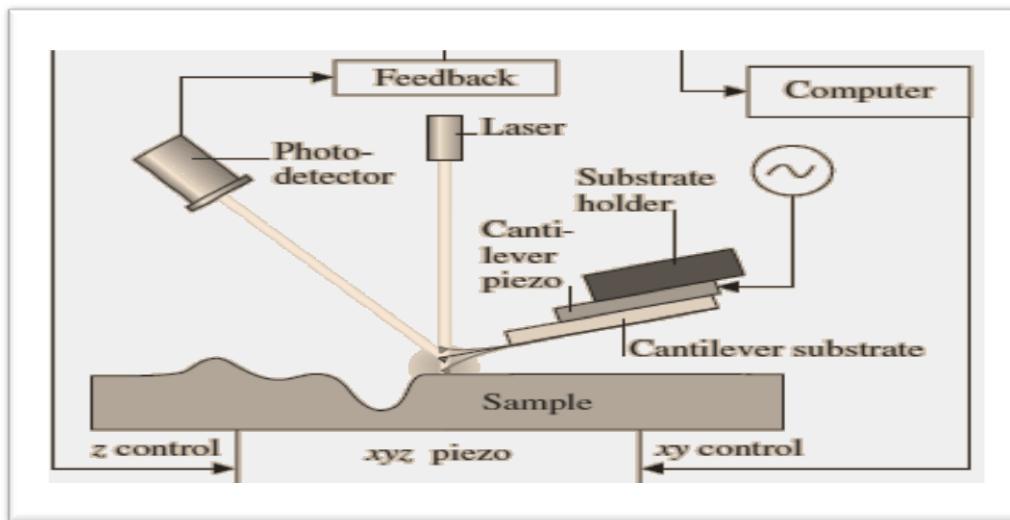
الشكل (2-9): مخطط لأجزاء المجهر الإلكتروني الماسح-الباعث للمجال (FE-SEM) [90].

### Atomic force microscopy (AFM )

### (10-2) مجهر القوة الذرية

مجهر القوة الذرية يستخدم في مجال تكنولوجيا النانو (Nano-Technology), للتعرف على طبوغرافية السطوح ذات الأبعاد النانوية و المايكروي ويدعى أيضاً بمجهر القوة الماسحة (SFM)

ويمتلك قدرة التكبير لديه الف (1000) مرة من قدرة تكبير المجهر البصري، ويمتلك أيضاً قدرة تحليل عالية جداً قد تصل إلى أجزاء النانومتر (nm)، تم تصنيع هذا الجهاز في عام (1986) من قبل العالمين (Quate and Gerber). إذ يتكون جهاز مجهر القوة الذرية (AFM) من ذراع (Cantilever) والذي يمتاز بكونه ذات مرونة عالية ويحتوي في نهاية الذراع مجس (Probe) مكون من رأس حاد يعمل على مسح سطوح العينات، تتميز بوحدة مسح يمكنها النظر في ثلاثة اتجاهات مختلفة (3-Dimension) (Piezo-Electric XYZ Scan Driver) المسبار من مسح أسطح العينة في جميع الاتجاهات، يجب أن يكون سطح العينة تحت المجس مباشرة في جميع الاتجاهات. عندما يقترب طرف المسبار من سطح العينة، يتم إنتاج قوة بين رأس المجس وسطح العينة تؤدي إلى انحراف الذراع بحسب قانون هوك، وأن القوة المتولدة قد تكون قوة ميكانيكية أو قوى فاندروالز أو غيرها من القوى، وتتغير قوى التفاعل المتولدة بين سطح العينة ورأس المجس تتبع إلى نوعية مكونات سطح العينة التي يتم دراستها والتي بدورها تغير انحراف الذراع، وهذا التغير يتم رصده بواسطة انحراف شعاع ليزر عن مرآة مثبتة على ذراع المجهر وهذا الشعاع المنعكس يتم رصده من خلال مصفوفة خطية من الصمامات الضوئية [89].



الشكل (10-2): رسم تخطيطي يمثل مجهر القوة الذرية [89].

## Optical Properties

## (12) الخصائص البصرية

تعد دراسة الخصائص البصرية لأشباه الموصلات من الدراسات المهمة جداً، إذ تعمل على تزويدنا بالعديد من المعلومات عن أنواع الانتقالات الإلكترونية، كذلك تركيب حزم الطاقة وكذلك وصفها

للخواص المميزة التي تحدد تفاعل الضوء مع المادة. فعند سقوط الضوء على مادة ما هناك ثلات عمليات يمكن أن تحدث بصورة منفردة أو مزدوجة عند اصطدام الشعاع الكهرومغناطيسي بسطحها، إذ يمكن أن يمتص الشعاع المغناطيسي (absorbed) أو ينفذ (transmitted) أو ينعكس (reflected). [91]

### **(1-12-2) تفاعل الضوء مع أشباه الموصل**

#### **The Interaction of Light with Semiconductor**

عند أسقاط شعاع من ضوء أحادي اللون بشكل عمودي على سطح المادة شبة موصلة فإن جزءاً من هذا الشعاع سينفذ (T)، أما الجزء المتبقى سينعكس (R)، أنّ الجزء النافذ يمتص جزءاً منه داخل المادة شبة موصلة لأن طاقته تكفي لأنّه تأثير الإلكترونات وتحويلها إلى مناطق غير مشغولة ذات طاقة عالية مع وجود عدد كبير من حالات الطاقة الفارغة في حزمة التوصيل وعدد كبير من حالات الطاقة المشغولة بالإلكترونات في حزنة التكافؤ ويفصل هاتين الحزمتين منطقة تدعى بالفجوة الممنوعة وبذلك تكون احتمالية الامتصاص كبيرة جداً عندما تكون طاقة الضوء الساقط أكبر أو تساوي الطاقة الممنوعة ( $E_g$ ) للمادة الشبة موصلة [92].

إنّ العلاقة التي تربط بين امتصاص شعاع الضوء وخصائص المادة يتم التعبير عنها بالعلاقة (8-2) والتي تسمى بعلاقة بير-لا مبرت (Beer-Lambert Formula)

$$I_t = I_0 e^{-\alpha t} \quad (8-2)$$

إذ أنّ :

( $I_t$ ) شدة الضوء النافذ لمسافة (X) داخل شبة الموصل.

( $I_0$ ) شدة الضوء الساقط .

( $\alpha$ ) معامل الامتصاص.

(t) سمك الغشاء.

### **(2-12-2) الامتصاصية**

تعد الامتصاصية خاصية مهمة في تطبيقات الكهروضوئية فهي تمثل النسبة بين الشعاع الممتص ( $I_A$ ) من قبل المادة إلى شدة الشعاع الساقط ( $I_0$ ) وتحسب بالعلاقة (9-2) [93].

$$A = I_A/I_0 \quad (9-2)$$

**Transmittance****(3-12) النفاذية**

تمثل النفاذية النسبة بين الشدة للشعاع النافذ من الغشاء ( $I_t$ ) إلى شدة الشعاع الساقط ( $I_o$ ) وعليه يمكن حسابها من العلاقة (10-2) [93].

$$T = I_t / I_o \quad (10-2)$$

**Reflectance (R)****(4-12) الانعكاسية**

تسمى النسبة بين شدة الشعاع المنعكس عند سقوط حزمة من الضوء على سطح مادة إلى شدة الشعاع الساقط بالانعكاسية والتي ترتبط بمعامل الانكسار ومعامل الخمود وفق العلاقة (11-2) [94].

$$R = (n_o - 1)^2 + K^2 / (n_o + 1)^2 + K^2 \quad (11-2)$$

خذ أن :

( $n_o$ ) معامل الانكسار الحقيقي (Refractive Index)

( $K$ ) معامل الخمود (Extinction coefficient)

فعندما  $k=0$  فهذا يعني ان

$$R = (n_o - 1)^2 / (n_o + 1)^2 \quad (12-2)$$

أما إذا كانت ( $n_o = 0$ ) فان الانعكاسية تساوي واحداً  $R=1$  وهذا يعني ان المادة انعكاسية بالكامل. وهناك علاقة تربط الانعكاسية والامتصاصية والنفاذية معاً تدعى بقانون حفظ الطاقة [94].

$$A + R + T = 1 \quad (13-2)$$

**(5-12) حافة الامتصاص الأساسية**

أنَّ مقدار الزيادة الحاصلة سريعاً في الامتصاص عندما تكون طاقة الإشعاع الممتصة من المادة تساوي تقريباً قيمة فجوة الطاقة ( $E_g$ ), إذ تمثل حافة الامتصاص الأساسية أقل فرق في الطاقة بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ (قمة) وأوسع نقطة في حزمة التوصيل (قر) في المواد. وتكون حافة الامتصاص الأساسية حادة في أشباه الموصلات أحادية التبلور بينما تكون أقل حدة في أشباه الموصلات متعددة التبلور وأن مناطق الامتصاص تقسم على ثلاثة مناطق كما يوضحه الشكل (11-2) الذي يبين العلاقة بين معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) وطاقة الفوتون ( $h\nu$ ) [95].

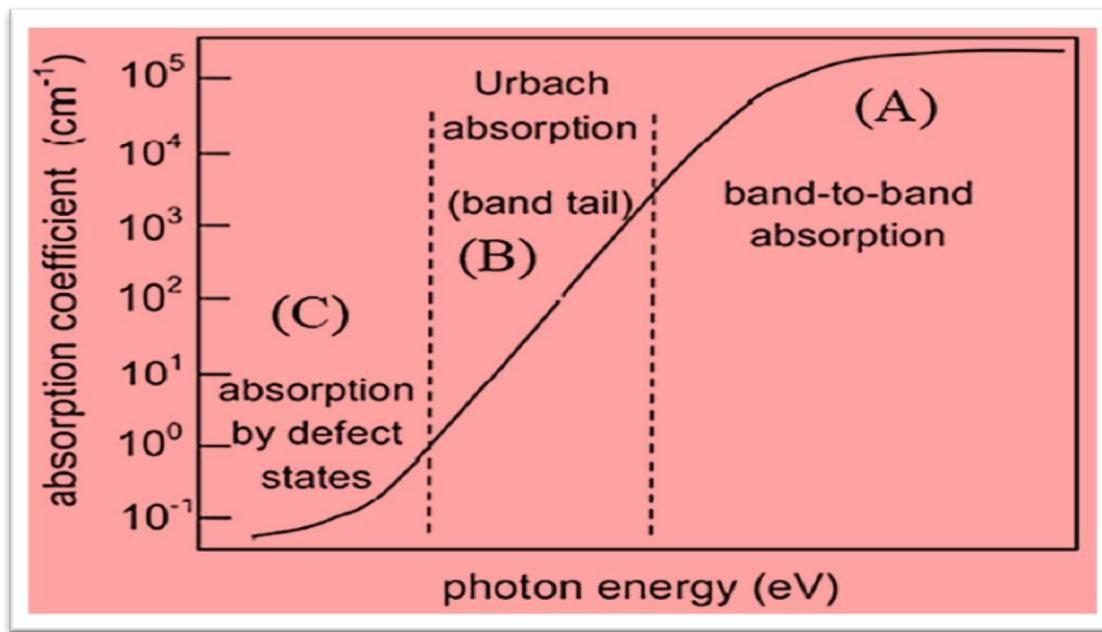
**High Absorption Region****1- منطقة الامتصاص العالى**

هي المنطقة التي يبلغ فيها معامل الامتصاص ( $\alpha \leq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) وتنشأ عند حدوث انتقالات بين المستويات في حزمة التكافؤ (V.B) إلى مستويات الممتدة في حزم التوصيل (C.B)، ويمكن من خلال هذه المنطقة التعرف على فجوة الطاقة البصرية، ويُعدُّ عن معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) بالعلاقة (2-1). [96] (14)

$$\alpha h\nu = k(h\nu - E_g)^r \quad (14-2)$$

إذ أنَّ: ( $h\nu$ ) طاقة الفوتون ( $E_g$ ) فجوة الطاقة البصرية ، ( $k$ ) ثابت يعتمد على طبيعة المادة

( $r$ ) معامل يعتمد على طبيعة الانتقال ويمتلك أربع قيم هي (.1/2, 1/3, 2, and 3)



الشكل (2-11): مناطق الامتصاص [95].

**Exponential Absorption Region****2- منطقة الامتصاص الأسى**

تنشأ المنطقة عند حدوث انتقالات الإلكترونية، من مستويات الموضعية المتواجدة في قمة حزمة التكافؤ إلى مستويات في حزم التوصيل وتكون قيمة معامل الامتصاص فيها ضمن الحدود ( $\alpha < 10^4$ ) كما موضح في الشكل (b11-2) [97] وتترافق فيها حافة الامتصاص أسيًا بسبب

حصول زيادة تدريجية في الامتصاص الناتج من خلل في البلورة او من تعطيم تكون لبضعة الكترون فولت ويعبر عن الامتصاص ( $\alpha$ ) ب استخدام علاقة اورباخ (Urbach).

$$\alpha = \alpha_0 e^{-hv/E_u} \quad (15-2)$$

إذ أنَّ ( $\alpha_0$ ) ثابت تناسب ( $E_u$ ) عرض الذيول في مستويات الموضعية لمنطقة الفجوة البصرية (طاقة ذيول اورباخ) وتكون مساوية لمقلوب الميل الناشئ عن رسم العلاقة البيانية بين  $hv$  و  $\ln \alpha$ .

## 2- منطقة الامتصاص الواطي Low Absorption Region

تكون قيمة معامل الامتصاص صغيرة جداً في هذه المنطقة ( $I cm^{-1}$ ) إذ أن الامتصاص البصري يكون ضعيفاً هذه المنطقة عبارة عن تمثيل للتحولات الإلكترونية التي تحدث بين المستويات المحلية (ذيول) داخل فجوة الطاقة ، ويعتمد موقع منطقة الامتصاص المنخفض على مستوى وتكوين المادة. يوضح الشكل (11-2 c) منطقة الامتصاص الواطي [97]

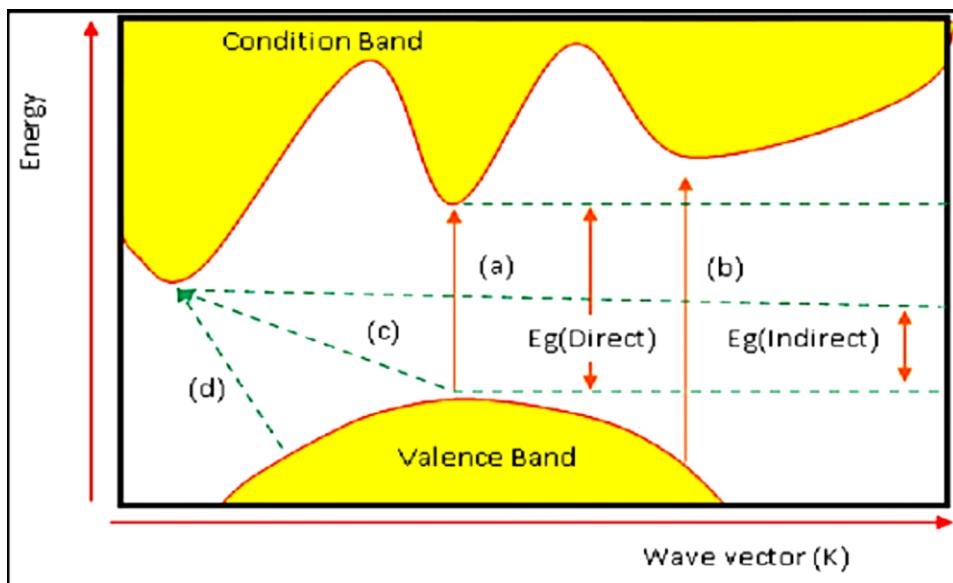
## 11-2 (6) الانتقالات الإلكترونية Electronic Transitions

خلال دراسة الخصائص البصرية يمكن تمييز نوعين من الانتقالات الإلكترونية [92]

### 1- الانتقالات المباشرة Direct Transitions

هي عملية نقل إلكترون من حالة نطاق التكافؤ ذي الطاقة الأعلى والتي يطلق عليها اسم الذروة إلى أقل حالة طاقة (قعر) في حزمة التوصيل (Conduction Band) في فضاء متوجه الموجة (-K) عند النقطة نفسها إذ أن ( $\Delta K = 0$ )، عندما يتمتص الإلكترون في حزمة التكافؤ فوتونا يمتلك طاقة تساوي أو أكبر من فجوة الطاقة البصرية ( $E_g \geq hv$ ) للفوتون الساقط عندها ينتقل إلى حزمة التوصيل، يحدث هذا النوع من الانتقالات دون حصول تغير ملحوظ في الزخم بمعنى أنه يخضع لقانون حفظ الطاقة والزخم وتعرف أشباه الموصلات التي يحدث فيها هذا النوع من الانتقالات بأشباه الموصلات المباشرة (Direct Semiconductors)، وهناك نوعين من الانتقالات الإلكترونية المباشرة [98].

- الانقال المباشر المسموح (Direct Allowed Transition) كما هو موضح في الشكل، يحدث هذا النوع من الانقال عندما ينتقل الإلكترون من أعلى نقطة في نطاق التكافؤ إلى أدنى موضع له في نطاق التوصيل (a12-2) [99].
- الانقال المباشر الممنوع (Direct Forbidden Transition) يحدث هذا النوع من الانقالات عند انتقال الإلكترون بين مناطق المجاورة لأعلى نقطة في حزمة التكافؤ إلى أدنى نقطة في حزمة التوصيل كما موضح في الشكل (b12-2) وبهذا يمكن حساب فجوة الطاقة للانقالات المباشرة المسموحة والممنوعة من العلاقة (14-2) والتي من خلالها يتضح لنا ان قيم ( $r$ ) هي التي تحدد نوع الانقال في المواد شبه الموصل فعندما تكون قيمة ( $r = 1/2$ ) فان الانقال يكون مباشرةً ومسموحاً ولكن إذا كانت قيمة  $r$  تساوي ثلاثة أرباع، فلا يتم الانقال مباشرةً. [97].



الشكل (12-2) : أنواع الانقالات الإلكترونية [99].

## Optical Constants

## (7-12-2) الثوابت البصرية

### Absorption Coefficient ( $\alpha$ )

### 1- معامل الامتصاص

يحدد معامل الامتصاص ، المشار إليه بالرمز ( $\alpha$ ) ، الدرجة التي يتم عندها تقليل أو فقدان شدة شعاع أو شعاع الضوء الساقط على وسيط بالنسبة لمسافة الوحدة أو سماكة الوسيط. يتم تحديد معامل

الامتصاص من خلال طاقة الفوتونات التي تضرب المادة ( $h\nu$ )، ونوع التحولات الإلكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة ، وخصائص مادة أشباه الموصلات فيما يتعلق بفجوة الطاقة ( $E_g$ ) [100][101] ويقدر معامل الامتصاص بوحدات ( $cm^{-1}$ ) [102] وينفذ الفوتون داخل المادة اذا كانت طافته اقل من فجوة الطاقة ( $E_g$ ) وتعطى نفاذية المادة الشبة الموصل بالعلاقة الآتية (2-17)[102].

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha t}. \quad (16-2)$$

إذ أنَّ ( $T$ ) النفاذية ( $R$ ) الانعكاسية ( $t$ ) سمك الغشاء

ويمكن أيضاً كتابة قانون بير-لا مبرت العلاقة (2-8) بالصيغة الآتية

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -\alpha \quad (17-2)$$

$$\alpha t = 2.303 \log_{I_t}^{I_0} \quad (18-2)$$

بما أنَّ ( $\log_{I_t}^{I_0}$ ) يمثل امتصاصيه مادة الغشاء ( $A$ ) يمكننا كتابة المعادلة (19-2) بالصيغة الآتية .[103]

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \quad ..... \quad ..... \quad (19-2)$$

## 2-معامل الانكسار ( $n_o$ )

يعرف معامل الانكسار بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ إلى سرعته في الوسط المادي وهو يمثل الجزء الحقيقي من معامل الانعكاس المعقد ( $N$ ) ويمكن التعبير عنه من خلال العلاقة الآتية .[92][21-2]

$$n_o = \left[ \left( \frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (K^2 + 1) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \quad (20-2)$$

كما يعطى معامل الانعكاس المعقد بالعلاقة الآتية

$$N = \sqrt{\epsilon} \quad (21-2)$$

إذ أنّ (ε) ثابت العزل المعقد. يعتمد معامل الانكسار على عدة عوامل من أهمها التركيب البلوريات للناد ونوع المادة.

### **Extinction Coefficient**

### **3-معامل الخمود ( $K_0$ )**

يعرف معامل الخمود بأنه كمية الطاقة الممتصة من قبل الكترونات المادة أي يمثل الخمود (التوهين) الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية التي تدخل المادة نتيجة تفاعلها مع جسيمات المادة، ويمثل أيضاً ما تمتصه الإلكترونات من طاقة الفوتونات الساقطة، إذ تتحدد قيمة معامل الخمود خلال تفاعلات الموجة الكهرومغناطيسية مع الوسط. يشير مؤشر التخميد، المشار إليه بعلامة  $k$ ، إلى الجزء التخيلي من معامل الانكسار المعقد ويمكن تحديده من خلال تطبيق الصيغة التالية [94].

$$k_0 = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (22-2)$$

إذ أنّ (λ) الطول الموجي للأشعة الساقطة بوحدات (cm)

### **Optical Dielectric Constant ( $\epsilon$ )**

### **4-ثابت العزل البصري**

يعرف ثابت العزل المعقد ( $\epsilon$ ) بأنه قابلية المادة على الاستقطاب، فهو يمثل استجابة ذرات المادة لمختلف الترددات وبسلوك معقد، فهو أيضاً يصف التفاعل بين الضوء والمادة عند انتقال الضوء خلالها، وذلك ناتج من تفاعل الضوء مع المادة، فعندما تكون الترددات متمثلة بال WAVES الضوئية هي المؤثرة تكون الاستقطابية الإلكترونية هي السائدة على أنواع الاستقطاب الأخرى ويوصف عادة هذا الاستقطاب بثابت العزل المعقد ( $\epsilon$ ) ويعطي بالعلاقة الآتية

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (23-2)$$

(ε) ثابت العزل المعقد ( $\epsilon_1$ ) الجزء الحقيقي لثابت العزل ( $\epsilon_2$ ) الجزء التخيلي من ثابت العزل وبتعويض عن كل من ( $\epsilon$ ) و( $N$ ) نحصل على العلاقة الآتية

$$\epsilon_1 + i\epsilon_2 = (n_0 - iK_0)^2 \quad (24-2)$$

ويمكن كتابة كل من الجزء الحقيقي والجزء التخيلي بالأشكال الآتية

$$\epsilon_1 = n_0^2 - K_0^2 \quad (25-2)$$

$$\epsilon_2 = 2n_0 K_0 \quad (26-2)$$

ومن خلال العلاقات (26-2) و (27-2) يمكن حساب ثابت العزل الحقيقي والتخيلي

## Electrical Properties

### 13-2) الخواص الكهربائية

بسبب عمليات الانتقال الإلكتروني لأشباه الموصلات البلوريات وغير البلوريات تختلف الخصائص الكهربائية لهما، إذ تمتاز المواد غير البلوريات (العشوانية) بامتلاك ترتيب المدى القصير في تركيبها البلوريات والذي بدورة يؤدي إلى نشوء مستويات موضعية عند الحافات الحركية لكل من حزمتي التكافؤ والتوصيل، بينما تمتاز المواد البلوريات والتي يدخل كل من حجمها وحدودها في تأثير على حركة حاملات الشحنة، و بسبب تباين حجم الحبيبات تختلف الحدود الحبيبية للمركبات شبه الموصلة عن العناصر شبه الموصلة من ناحية انتقال حاملات الشحنة. إذ تعتمد التوصيلية الكهربائية لأشباه الموصلات بشكل كبير على درجة الحرارة، إذ تسلك أشباه الموصلات سلوكاً معاكساً لسلوك المواد الموصلة إذ تقل مقاومتها بارتفاع درجة الحرارة، لذلك تتصف بكونها تمتلك مقاومة ذات معامل حراري سالب [99]. تسمى ظاهرة الاختلاف في توزيع التيار الكهربائي في الصفيحة المعدنية بسبب مجال مغناطيسي بتأثير هول وهي إحدى الظواهر المهمة التي تستخدم في تحديد نوع حاملات الشحنة. تم اكتشاف تأثير هول في عام 1887 من قبل إدوارد هول وكثافتها وتحركية هذه الحاملات. يعتمد عمل تأثير هول على تسلیط مجال مغناطيسي (ZB) بصورة عمودية على اتجاه سريان التيار الكهربائي ( $Xi$ ) المناسب داخل شبه الموصل يؤدي إلى نشوء ميل للانحراف الجانبي لحاملات الشحنة بسبب قوة لورنتز مسببة بذلك إلى فرق الجهد الذي يتم إنشاؤه أيضاً داخل أشباه الموصلات بجهد هول، ويرافقه مجال كهربائي يُعرف باسم حقل هول ( $H_E$ )، كما هو موضح في الشكل (13-2). فرق الجهد أعلى في اتجاه عمودي على كل من اتجاه التيار الكهربائي واتجاه المجال المغناطيسي ، ويتم حساب معامل هول من العلاقة (28-2)[104].

$$R_H = \frac{V_H}{I_X} \cdot \frac{t}{B_Z} = \left( \frac{1}{n_H e} \right) \quad (27-2)$$

إذ أنَّ ( $R_H$ ) معامل هول وتكون ذات الإشارة الموجبة (+) لشبة الموصل ( $p$ -type) وذات إشارة سالب (-) عندما يكون شبة الموصل ( $n$ -type) علاقة خطية بين فولتية هول ( $V_H$ ) / ( $I_X$ )

والتيار الخارج ( $I_X(t)$ ) ، (ت) سمك شبة الموصل، ( $B_Z$ ) يمثل شدة المجال المغناطيسي، ( $e$ ) يمثل شحنة الإلكترون مقاس بوحدة كولوم .

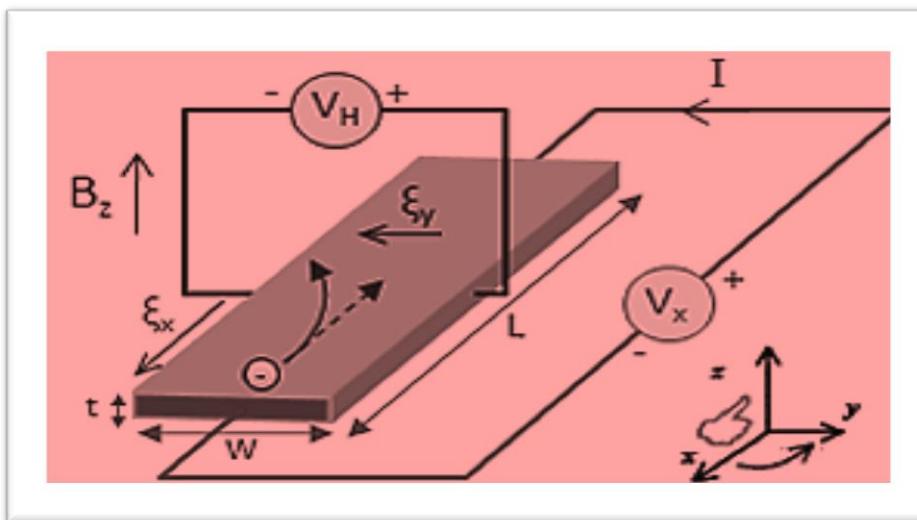
ولحساب حاملات الشحنة لمعامل هول ( $R_H$ ) تستخدم العلاقات [104].

$$\mathbf{n} = \frac{1}{R_H e} \quad \text{for (p-type)} \quad (28-2)$$

$$\mathbf{n} = \frac{-1}{R_H e} \quad \text{for (n-type)} \quad (29-2)$$

ويتم حساب تحريرية هول ( $\sigma$ ) بعد الحصول على قيم التوصيل ( $R_H$ ) ومعامل هول باستخدام العلاقة

$$\mu_H = \frac{\sigma}{R_H e} = \sigma |R_H| \quad (30-2)$$



الشكل (2 - 13): ظاهرة تأثير هول [105].

## Gas Sensor

## مستشعر الغاز (14-2)

تعد أشباه الموصلات من المواد الأساسية المستخدمة في صناعة مستشعرات الغاز حتى هذا الوقت يتم تحسين حساسيتها وزيادة كفاءتها لغرض تقليل التكلفة التصنيع وطاقة العالية وارتفاع درجة الحرارة. من أجل تحسين حساسيتها وزيادة كفاءتها الفعلية في تحسين الغاز إذ تم إضافة شوائب بنساب محددة [106].

كما تعد أجهزة تحسس الغاز متعدد التطبيقات، وأهمها تحديد الكوارث ومنها الغازات السامة أو التفاعل داخل البيئة. أو لكشف عن حدوث التلوث البيئي [107].

**Sensitivity (S)****(14 - 2) الحساسية**

هي معدل التغير في مقاومة الغشاء الرقيق لغياب الغاز و وجودة. وهناك عدد من العوامل التي تؤثر عليه. درجة حرارة أجهزة تحسس، والرطوبة البيئية، و زمن استجابة النوعية، وخلفية تكون الغاز، وسمك الغشاء، و زمن تعرضه للغاز ويتم حساب الحساسية من العلاقة التالية [106]

1- في حالة تخفيض ("In case of reduction")

$$S = |R_g - R_a| / R_a \times 100\% \quad (31-2)$$

2- في حالة الأكسدة (In case of oxidation)

$$S = |R_a - R_g| / R_g \times 100\% \quad (32-2)$$

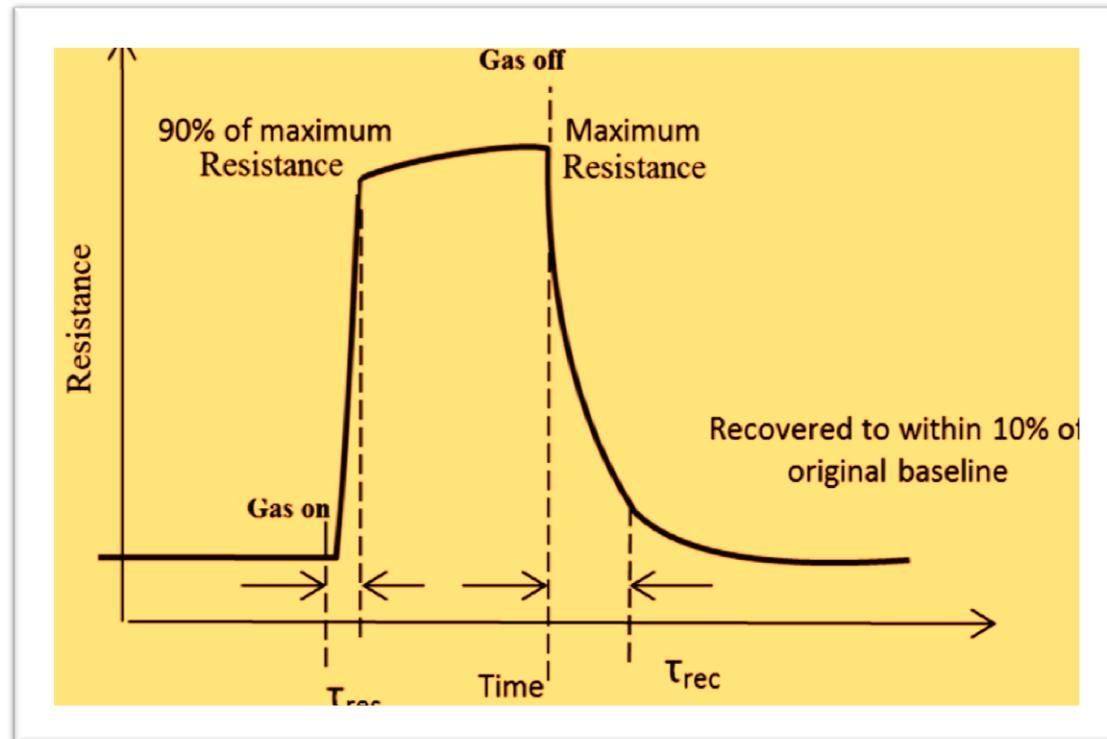
إذ  $R_g, R_a$  هما مقاومات الغشاء وتقاس في وجود الغاز وبيئة الغلاف الجوي

**(14 - 2) زمن الاستجابة والاسترداد Response and recovery times**

عندما يتعرض المستشعر للغاز المستخدم ، يتم تحديد زمن الاستجابة على أنه الزمن الذي يستغرقه التوصيل لتحقيق 90٪ من فترة الاسترداد. عندما يكون المستشعر في حالة الغاز الخارج ثم يتم وضعه في هواء نظيف ، يتم تعريف زمن الاسترداد على أنه الزمن الذي يستغرقه خرج تحسس في الانفاس إلى 10٪ من الحد الأقصى للمعدل كما هو موضح في الشكل (2.13). ويوصف المستشعر الممتاز بأنه يحتوي على استجابة وجيبة و استرداد ، مما يتيح استخدامه بشكل متكرر [108]

$$\text{Response time} = (t_2 - t_1) * 90\% \quad (33-2)$$

$$\text{Recovery time} = (t_1 - t_2) * 10\% \quad (34-2)$$



الشكل (2 – 14) : البنية النموذجية لحساس التوصيل [109].

### Applications of Gas Sensors 2 – 14 – 3) تطبيقات متحسسات الغاز

تستخدم أجهزة تحسس التي تكشف عن الغاز في مجموعة متنوعة من الأغراض ، مثل [110]:

- 1- تستخدم في المنازل للكشف عن الحوادث الطارئة.
- 2- يستخدم في الصناعات لرصد تركيز الغازات السامة.
- 3- تستخدم في مواقع منصات البترول لمراقبة تركيز الغازات المنبعثة.
- 4- فحص جودة الهواء في المكاتب.
- 5- استخدم في الفنادق لتجنب العملاء من التدخين.
- 6- يستخدم في المكيفات لمراقبة مستويات ثاني أكسيد الكربون.
- 7- يستخدم للتحقق من تركيز الغازات في المناجم.
- 8- يستخدم في كشف الحرائق.

**الفصل الثالث**

**الجزء العملي**

**Introduction****(1-3) المقدمة**

سيتم بهذا الفصل تقديم عرضٍ دقيقٍ وموجزٍ للخطوات العملية المتتبعة في تحضير أغشية أوكسيد النحاس الثنائي غير المطعمة والمطعمة تعريماً ثانئياً بعنصري الكادميوم والكوبالت ، باستعمال طرائق الطلاء البرمي (Spin Coating) لل محلول الهلامي (Sol-Gel) ، وإعطاء وصف عام لمنظومة والأجهزة المستعملة فيها وتحضير المحاليل وتهيئة القواعد التي يتم ترسيب الأغشية عليها، ومتضمناً أيضاً وصف الأجهزة المستعملة في دراسة الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية للأغشية المحضررة

**Spin Coating System****(2-3) منظومة الطلاء البرمي**

استخدم في هذا العمل جهاز الطلاء البرمي بريطاني المنشأ المصمم من قبل شركة (Ossila) لترسيب الأغشية في مختبر البحوث لقسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة ديلى والمبين صورته في الشكل (3-1)، إذ يتكون من محرك كهربائي متصل بقاعدة تدور حول محور ثابت توضع فوقها الشريحة المراد ترسيب الغشاء عليها. التي يتم التحكم بالزمن وسرعة دوران المحرك عن طريق لوحة الكرتونية توجد فوق السطح العلوي للجهاز، يتم بواسطتها تحديد الزمن المستغرق والسرعة المطلوبة للدوران ويمكن اختيار أكثر من سرعة وتحديد الزمن لكل سرعة على وفق خطوات تصل إلى (100 steps) وأقصى سرعة يصلها المحرك الكهربائي هي (6000 rpm) وتمثل قوة الطرد المركزي المبدأ الأساس لعمل جهاز الطلاء البرمي.



الشكل (3-1): جهاز الطلاء البرمي (Spin Coating).

**Preparation of Thin Films****(3-3) تحضير الأغشية الرقيقة**

للحصول على أغشية رقيقة ذات مواصفات جيدة تم اتباع الخطوات الآتية باستعمال تقنية الطلاء البرمي للمحلول الهلامي (Sol-Gel Spin Coating Techniquc)

**1-3-3) تهيئة قواعد الترسيب Preparation of Deposition Substrate**

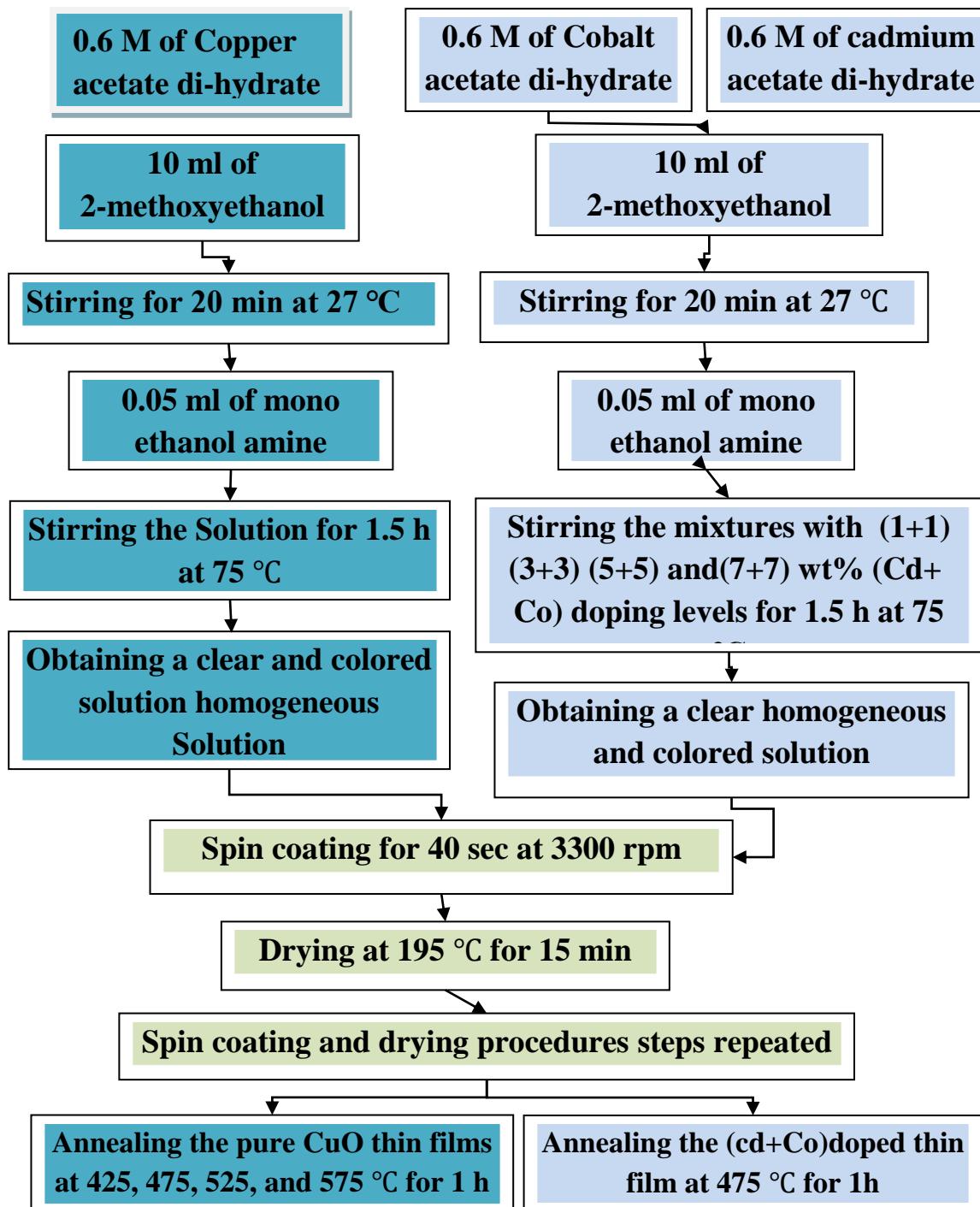
أن اختلاف التطبيقات العلمية والصناعية للأغشية يحتاج قواعد ترسيب مختلفة للأغشية الرقيقة، فيمكن أن تشمل المعادن، أشباه الموصلات، السيراميك، الزجاج بأنواعه المختلفة ، وتم في هذا البحث استخدام قواعد مصنوعة من الزجاج الاعتيادي الصيني الصنع (Soda lime glass) وبأبعاد (1.5×2) cm<sup>2</sup> وسمك (0.1cm) كقواعد لترسيب أغشيه أوكسيد النحاس الثنائي الرقيقة. أن ما يميز هذا النوع من الزجاج هو سهولة تقطيعه وكلفة المنخفضة وسهولة تنظيفه ومتافق لجميع المواصفات اللازمة لتصنيع أغشيه (CuO) الرقيقة. إذ يجب اختيار القواعد المستخدمة بعناية والتأكد من خلوها من أي خدوش التي محتمل حصولها أثناء التقطيع والعيوب الصناعية. يتم تنظيف القواعد لتهيئتها لعملية الترسيب الغشاء بضمن مراحل وهي:

- يتم تقطيع القواعد الزجاجية بعناية لتجنب حدوث خدوش و اختيارها من غير عيوب بأبعاد (1.5×2) cm<sup>2</sup>
- غسل القواعد بالماء الخالي من الأيونات لتخلص من مكونات المساحيق
- يتم غمر القواعد في دورق زجاجي (Beaker) يحتوي على أسيتون ثم يوضع الأناء (الدورق) في جهاز الموجات فوق الصوتية (Ultra-Sonic water Bath) المجهز من قبل شركة ( Wise Clean ) الكورية لمدة (15 min) للخلص من بقايا العوالق الناتجة من مساحيق التنظيف وبقايا أملاح الماء وغيرها من الملوثات العضوية ومن ثم إخراجها وتجفيفها داخل فرن تجفيف بدرجة حرارة (80°C) لمدة (15 min).
- تغمر القواعد في دورق يحتوي على الإيثانول ومن ثم يتم وضعه في جهاز الموجات فوق الصوتية (15 min) بعد ذلك تخرج القواعد وتنظر.
- توضع القواعد في دورق يحتوي على ماء منزوع الأيونات لتخلص من بقايا الأسيتون والإيثانول ويتم وضع الدورق المحتوى على القواعد في الماء في جهاز الموجات فوق الصوتية لمدة (15 min) وبعد ذلك يتم تجفيفها باستخدام غاز النيتروجين لغرض تخلص من العوالق والغبار قبل الترسيب .

## Preparation of the Solutions

## (3-2) تحضير المحاليل

تم تحضير المحاليل المستخدمة في ترسيب اغشيه اوكسيد النحاس غير مطعمة والمطعمة ثنائيا بالكوبالت والكادميوم بطرائق (Sol-Gel) المبين بالشكل (3-2) وكما بالخطوات التالية:



الشكل (3-2): مخطط تفصيلي لتحضير اغشيه CuO غير المطعمة والمطعمة.

- 1- خلات النحاس المائية ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) وهي مسحوق أخضر داكن ذو وزن جزيئي 199.65g/mol (بنقاوة 99%) المجهز من شركة ALPHA CHEMIKA الهندية
- 2- خلات الكادميوم المائية ( $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) وهو مسحوق أبيض اللون وزنة الجزيئي 266.53g/mol (بنقاوة 99%) مجهز من شركة THOMAS BAKER الهندية
- 3- خلات الكوبالت Cobalt(II) acetate ذات اللون الأحمر الغامق وبوزن جزيئي 249.09g/mol (بنقاوة 99%) مجهز من شركة الأمنية
- 4- 2-ميثوكسي إيثanol ( $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ ) مذيب سائل شفاف عديم اللون وزنة الجزيئي 76.10 g/mol (بنقاوة 99%) مجهز من شركة BDH إنكلترا.
- 5- أحادي إيثانول أمين ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ ) سائل لزج عديم اللون شفاف وزنه الجزيئي (61.08g/mol) وبنقاوة (99,5%) مجز من شركة MERCK.

تم تحضير محلول المستعمل في ترسيب أغشية ( $\text{CuO}$ ) غير المطعمة من خلل إذابة (g 1.1979) من خلات النحاس المائية في (10 ml) من ال 2-ميثوكسي إيثanol بتركيز (0.6 M) ، إذ تم حساب كتلة المادة المطلوبة لضمان العيارية المقابلة للتركيز المولاري من خلل العلاقة الرياضية الآتية [1]:

$$\mathbf{M = (W_t / M_{wt})(1000/V)} \quad (1-3)$$

(M) التركيز المولاري (mol/L) ، و ( $W_t$ ) كتلة المادة المطلوب اذابتها (g)، ( $M_{wt}$ ) الوزن الجزيئي للمادة المذابة (g/mol)، و (V) حجم المذيب الذي تتم في الإذابة (m).

- لتحضير محلول المستعمل في ترسيب أغشية ( $\text{CuO}$ ) المطعمة تعريماً ثانياً بعنصري الكادميوم والكوبالت، إذ تم إذابة كل من خلات النحاس المائية بتركيز (0.6 M) مصدرأً لأيونات النحاس وخلات الكادميوم المائية بتركيز (0.6 M) مصدرأً لأيونات الكادميوم وخلات الكوبالت المائي بتركيز (0.6 M) كمصدر لأيونات الكوبالت في حجم نهائي مقداره (10ml) من المذيب 2-ميثوكسي إيثanol، إذ تم حساب كتل المواد المطلوب اذابتها لضمان العيارية المقابلة للتركيز المولاري باستخدام العلاقة (1-3) وكما مبين بالجدولة (1-3).

الجدول (3-1): (a) الكميات والنسب المستعملة في تحضير أغشية (CuO) غير المطعمة و(b) الكميات والنسب المستعملة في تحضير أغشية (CuO) المطعمة ثنائية بنسب متساوية بالكاديوم والكوبالت.

a		الكميات والنسب المستعملة في تحضير غشاء CuO					
Samples	(Cd+ Co) wt%	acetate di-hydrate	Mass of Cd acetate di-hydrate (g)	Mass of Co acetate di- hydrate (g)	2- Volume of methoxy ethanol (ml)	Molarity (M)	Annealing Temperature (°C)
S <sub>1</sub>							425
S <sub>2</sub>							475
S <sub>3</sub>	0+0	1.1979	0	0	10	0.6	525
S <sub>4</sub>							575
b	الكميات والنسب المستعملة للتطعيم						
S <sub>5</sub>	1+1	1.173942	0.0159918	0.0149454	10	0.6	475
S <sub>6</sub>	3+3	1.149984	0.0479754	0.0448362	10	0.6	475
S <sub>7</sub>	5+5	1.07811	0.079959	0.074727	10	0.6	475
S <sub>8</sub>	7+7	1.030194	0.1119426	0.1046178	10	0.6	475

تم أخذ الأوزان للكميات المناسبة من المواد المراد أذابتها باستعمال ميزان الكتروني ذي حساسية ( $10^{-4} g$ ) من نوع (Mettler AE-160) في 2-ميثوكسي إيثanol ثم وضعت المحاليل المبنية نسبها في الجدول (3-1) على خلاط مغناطيسي وتم تحريكها بدرجة حرارة الغرفة لمدة 20 min تم بعد ذلك رفع درجة حرارة بالتدريج إلى أن وصلت إلى (75°C) ثم تمت اضافة احدى إيثانول الأمين بمقدار (0.05 mol) بشكل قطرة قطرة (Drop-wise) لتحكم في قلوية محلول للحصول على محلول تام الإذابة خالي من الترببات رائق مع الاستمرار بوضع محلول بنفس درجة الحرارة على الخلط المغناطيسي لمدة ساعة ونصف للوصول إلى عملية (Sol-Gel) وحصول على محلول لزج نوعا ما ورائقي. إذ تعمل الزوجة على تسهيل التصاق محلول على القاعدة عند عملية الطلاء البرمي وتم قياس الأس الهيدوجيني للمحلول النهائي ووجد أنه يساوي (PH=7) وكان اللون

النهائي للمحلول غير المطعم أخضرًا غامقًا ولون المحلول المطعم باللون الأخضر الغامق المائل إلى الزرق وكما موضح بالشكل (3-3) وبعد ذلك تم ترشيح المحلول بواسطة فلتر ذو قياس ( $0.1\mu$ ) وترك لينتعمق لمدة 24 ساعة قبل الترسيب.



الشكل (3-3): صور للمحلول الهلامي غير مطعم والمطعم بنسب مختلفة من الكادميوم والكوبالت.

### 3-3-3 العوامل المؤثرة في تحضير الأغشية الرقيقة

## Affecting Factors of Thin Film Preparation

هناك عوامل مؤثرة يجب مراعاتها عند تحضير الأغشية الرقيقة بـتقنية الطلاء البرمي :

- تركيز ودرجة ذوبان ولزوجة المحلول.
- الاتزان الموضعي للجهاز الطلاء البرمي.
- موقع العينة بالنسبة لمركز الدوران .
- سرعة الدوران.
- زمن الدوران .
- درجة حرارة نمو الغشاء.

### 4-3-3) ترسيب الأغشية

#### Thin Films Deposition

تم وضع القواعد المعدّة للترسيب على قاعدة جهاز الطلاء البرمي (Spin coating) مع مراعاة موضع القاعدة المعدّة للترسيب بالنسبة لمركز الجهاز للحصول على غشاء متجانس بشكل جيد إذ أنّ أساس عمل الجهاز معتمد على الاستمرارية في الحركة باتجاه المماس و قوة الطرد المركزي بسبب عدم تمركز القاعدة لمحور الدوران يؤدي لحدوث تشوه في الغشاء وحدوث تشغقات، تبدأ عملية الترسيب (الطلاء) بتتدفق محلول إلى منتصف القاعدة المعدّة للترسيب باستعمال قطارة المحاليل (Micro pipet) إلى أن تتم تغطية القاعدة بالكامل بالمحلول المراد ترسيبه، ثم تبدأ عملية التدوير من السكون وصولاً للسرعة (3300 rpm) لمدة (40 sec) وخلال هذه الفترة يتغيّر جزء من محلول بفعل القوة الطاردة المركزية وبقاء الجزء الآخر بفعل قوة الالتصاق بين جزيئات محلول وسطح القاعدة ، بعد توقف الدوران تؤخذ القاعدة ويتم تنظيف جوانبها وأسفلها بواسطة عود تنظيف الأذن المرطب في سائل الإيثانول لتخلص من بقايا محلول ويتم وضع القاعدة على سطح قابل للتسخين بدرجة حرارة الغرفة ثم نبدأ بزيادة درجة حرارة السطح تدريجياً إلى أن تصل إلى درجة حرارة (195°C) وتترك بذلك الدرجة لمدة (15 min) لتبدأ عملية التجفيف وبداية نمو طبقة الغشاء الأولى ، يتم تخفيض درجة حرارة السطح الساخن تدريجياً إلى درجة حرارة الغرفة لضمان عدم حدوث تشوه في الغشاء أو تشغقات، وتؤخذ القاعدة وتوضع في جهاز الطلاء والتجفيف وتكرر العملية لأربع مرات للحصول على أربع طبقات من غشاء CuO غير مطعمة والمطعمة. ثم تم وضع القواعد المرتب عليها الغشاء غير مطعم والمطعم في فرن حراري كوري المنشأ بدرجات حرارة مختلفة للتلدين والتخلص من المواد العضوية وبقايا الراسب. الشكل (3-4) يوضح صور النماذج بعد التلدين بدرجات حرارة مختلفة.

تم تلدين أغشية غير مطعمة بدرجات حرارة مختلفة بداخل فرن حراري غير مفرغ من الهواء كما

يأتي :

- 1 (s<sub>1</sub>) تم تلدينها بدرجة حرارة (425°C).
- 2 (s<sub>2</sub>) تم تلدينها بدرجة حرارة (475°C).
- 3 (s<sub>3</sub>) تم تلدينها بدرجة حرارة (525°C).

4- تم تلدينها بدرجة حرارة (575°C). ( $s_4$ )

5- الأغشية [المطعمة تعبيما ثانيا بالكادميوم والكوبالت بجميع نسبها] على توالٍ تم تلدينها بدرجة حرارة (475°C). ( $s_5, s_6, s_7, s_8$ , and ( $s_8$ ))



الشكل (3-4): صور النماذج بعد التلدين بدرجات حرارة مختلفة.

### (4-3) قياس سمك الأغشية الرقيقة

#### This Films Thickness Measurement

أهم العوامل في تحديد الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة هو قياس سمك الغشاء الرقيق، وهناك عدد من الطرائق لقياس سمك الغشاء منها :

#### Gravimetric Method

#### 1. الطرائق الوزنية

احدى طرائق قياس السمك للغشاء الرقيق وتتضمن قياس وزن القاعدة الزجاجية بعد أن تم أعدادها وتنظيفها قبل الترسيب وقياس وزنها بعد الترسيب ليجاد فرق الكتلة ( $\Delta m$ ) بوحدة (g) وقياس كل من مساحة الغشاء ( $A$ ) بوحدة ( $cm^2$ ) وكثافة الغشاء ( $\rho$ ) بوحدة ( $g/cm^3$ ), ويتم حساب سمك الغشاء ( $t$ ) للأغشية غير المطعمة من خلال العلاقة الآتية [111]:

$$t = \Delta m / \rho A \quad (2-3)$$

أما الأغشية المطعمة فيتم حساب كثافتها الكلية من خلال العلاقة الآتية:

الكثافة الكلية = كثافة  $CuO$  × نسبتها في المحلول + كثافة  $Co$  × نسبتها في المحلول + كثافة  $Cd$  × نسبتها في المحلول، إذ تحتوي الطرائق الوزنية على نسبة خطأ لذلك يتم التوجه إلى طرائق أخرى أكثر دقة لقياس سمك الغشاء

**Cross Section Imaging****2. تصوير المقطع العرضي**

تعد من الطرائق المباشرة وأكثر دقة من الطرائق الوزنية لقياس سمك الأغشية الرقيقة، إذ يتم تصوير مقطع عرضي للغشاء من خلال أجراء فحص (FE-SEM) ولذلك تم اعتماد هذه الطرائق في بحثنا.

**Structural Measurements****(5-3) القياسات التركيبية**

لأجل دراسة طبيعة التركيب البلوريات لأغشية CuO غير المطعمة والمطعمة تعليمياً ثانياً تم استعمال التقنيات الآتية :

**X-ray Diffraction (XRD)****(1-5-3) حيود الأشعة السينية**

تم اعتماد تقنية (XRD) غير الإتلافية لدراسة بنية البلوريات وتشخيصها ومعرفتها لأغشية CuO غير المطعمة والمطعمة ، تم استعمال جهاز من نوع (SHIMADZU 6000) بطول موجي أحادي ( $\lambda_{Cu-K\alpha} = 1.54060 \text{ \AA}$ ) ذي نوع الهدف (Cu-K $\alpha$ ) المتوفّر في الجامعة التكنولوجية – بغداد - جمهورية العراق

**Atomic Force Microscopy (AFM)****(2-5-3) مجهر القوة الذرية**

تعد تقنية عالية الدقة وتستخدم للتعرف على تضاريس وسمك اسطح العينات، إذ يوفر صوراً ثلاثية الأبعاد (3D) وثنائية الأبعاد (2D) لأسطح العينات، وتم إجراء القياسات للعينات باستعمال مجهر القوة الذرية نوع (Modified tripod) موديل (TT-2) ياباني المنشأ.

**(3-4) المجهر الإلكتروني الماسح - الباعث للمجال****Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM )**

تم اعتماد هذه التقنية لدراسة التركيب السطحي لأغشية CuO غير المطعمة والمطعمة ثانياً بعناصر الكادميوم (Cd) والكوبالت (Co)، إذ يمكن من خلال تقنية (FE-SEM) معرفة توزيع وشكل الجسيمات فضلاً عن القدرة على كشف العيوب (Defects) في التركيب البلوريات للمواد. تم أخذ صور لسطح الأغشية المحضرة جميعها ومن ثم تحليلها باستعمال برنامج (Image-J)، الذي

يستخدم في تحليل الصور الثنائية والثلاثية الأبعاد، إذ يعمل على تزويدنا بملخص حول توزيع المساحة المحسوبة بعد عملية التحليل والذي يتضمن عدد الحبيبات المتواجدة في الصورة وأكبر وأصغر وكذلك متوسط مساحة الحبيبات المتواجدة في الصورة والذي من خلاله يمكن حساب معدل الحجم الحبيبي للنماذج المحضرة من خلال المعادلة الآتية:

$$D = 2 \sqrt{\frac{F}{\pi}} \quad (3-3)$$

إذ أنّ  $D$ : معدل الحجم الحبيبي  $F$ : متوسط المساحة للحبيبات

وتمَّ أخذ صور للمقطع العرضي لقياس سمك الأغشية (Cross-Section) بجهاز (FE-SEM)، وكذلك تحليلات طاقة الطيف (EDS) للكشف عن النسب للمواد المكونة للعشاء الرقيق. وفي هذا البحث تم استخدام مجهر من نوع (ZEISS Sigma FE-SEMs, Germany) الموجود في بغداد.

## Optical Measurements

### (6-3) القياسات البصرية

تم اعتماد مطياف (UV-Vissible1800, Spectrometer) ثانوي الحرزمة بمدى طول الموجي ( $\lambda$ ) يتراوح بين (190 – 1100 nm) والمجهز من قبل شركة (SHIMADZU) اليابانية والموجود في مختبر البحوث بكلية العلوم - جامعة ديالى لقياس طيفي الفاندنس (Transmittance) والامتصاصية (Absorbance)، وتم حساب ورسم الثوابت البصرية وفجوة- الطاقة البصرية ( $E_g$ ) من خلال طيف الامتصاصية باستخدام العلاقات الرياضية وعن طريق ادخال البيانات في برنامج (Origin 2018) لجميع أغشية CuO غير المطعمة والمطعمة تعديماً ثانوياً بعنصري الكادميوم والكوبالت [Co-Doping] wt.% [112].

### (7-3) القياسات الكهربائية (تأثير هول)

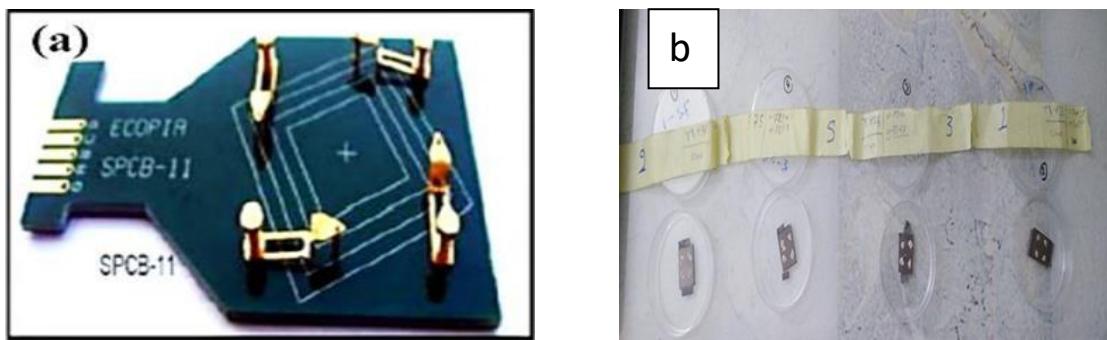
## Hall Effect Measurements

تم اعتماد جهاز (USAMA VAC) تجميع عراقي المنشأ الألماني كما موضح في الشكل (3-6) المتطور لقياس تأثير هول لأغشية CuO غير المطعمة والمطعمة إذ يوفر الجهاز المربوط مع

جهاز كمبيوتر معلومات أخرى ومن هذه المعلومات نوع شبه الموصل و المقاومية الكهربائية و تحركيه و تركيز حاملات الشحنة والتوصيلية الكهربائية ومعامل هول فضلا عن معلومات أخرى. من أهم ما يميز هذا الجهاز هو شدة المجال المغناطيسي والأقطاب الإبرية المصنوعة من الذهب والتي تلامس أقطاب النموذج المرسّب على العينة سابقاً والمتكونة من عنصر الألمنيوم (Al) والتي يستلزم شكلها أن تكون عند زوايا النموذج الأربع وذلك لأن القياسات تتطلب أربع اتصالات اومية على العينة تحت الاختبار وكما مبينة في الشكل (3-7).



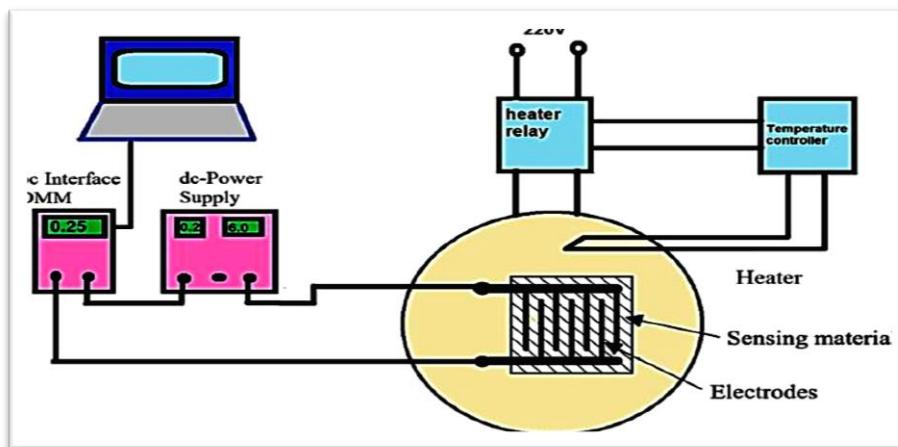
الشكل (3-5): جهاز قياس الخصائص الكهربائية.



الشكل (3-6): (a) صورة لقاعدة النماذج التي توضع عليها العينات، (b) صورة العينات المحضر.

**Gas Sensing Measuremen****(3 – 8) قياس استشعار الغاز**

يتم إنتاج إعداد مناسب من أجل تحديد معلمة الحساسية ، والتي تمثل بشكل أساسي زمن الاستجابة ووقت الاسترداد لأجهزة استشعار الغاز. يظهر نظام اختبار حساس للغاز ( Cu-5, Cu-6, Cu-7, Cu-8, and Cu-9 ) في الشكل (8-3)، إذ يتكون من غرفة اختبار أسطوانية من الحديد المطاوع المقاوم للصدأ ذات قطر ثلاثون سنتيمتر وارتفاع 35 سم، إذ يحتوي في تركيبته مدخلاً للغاز الذي تم اختباره وصمام مدخل الهواء المحيط بعد إخلاءه. ويتم إجراء التوصيلات الكهربائية للسخان والمزدوج الحراري من النوع K وأقطاب المستشعر عبر تغذية متعددة المسامير في قاعدة الحجرة. داخل الحجرة ، يتكون السخان من صفيحة ساخنة ومزدوجة حرارية من النوع K للتحكم في درجة حرارة تشغيل المستشعر. يتم تسجيل تباين تيار المستشعر عند تعرضه لنسبة خلط من غاز NH<sub>3</sub> باستخدام مقياس متعدد رقمي متصل بالكمبيوتر UNI-T UT81B وجهاز كمبيوتر محمول. يتم تغذية غاز الاختبار من خلال التدفق ويتم تغذية غاز الخلط عن طريق الهواء الصفرى. إعداد القياس وصمام الإبرة لتحقيق الحساسية الفعلية، يتم تسلیم غاز الخلط إلى غرفة الاختبار من خلال أنبوب فوق المستشعر. يبين الشكل (3-7) رسم تخطيطي لاستشعار الغاز والدائرة الكهربائية.



الشكل (3-7): رسم تخطيطي لاستشعار الغاز والدائرة الكهربائية [113].

**الفصل الرابع**

**النتائج والمناقشة**

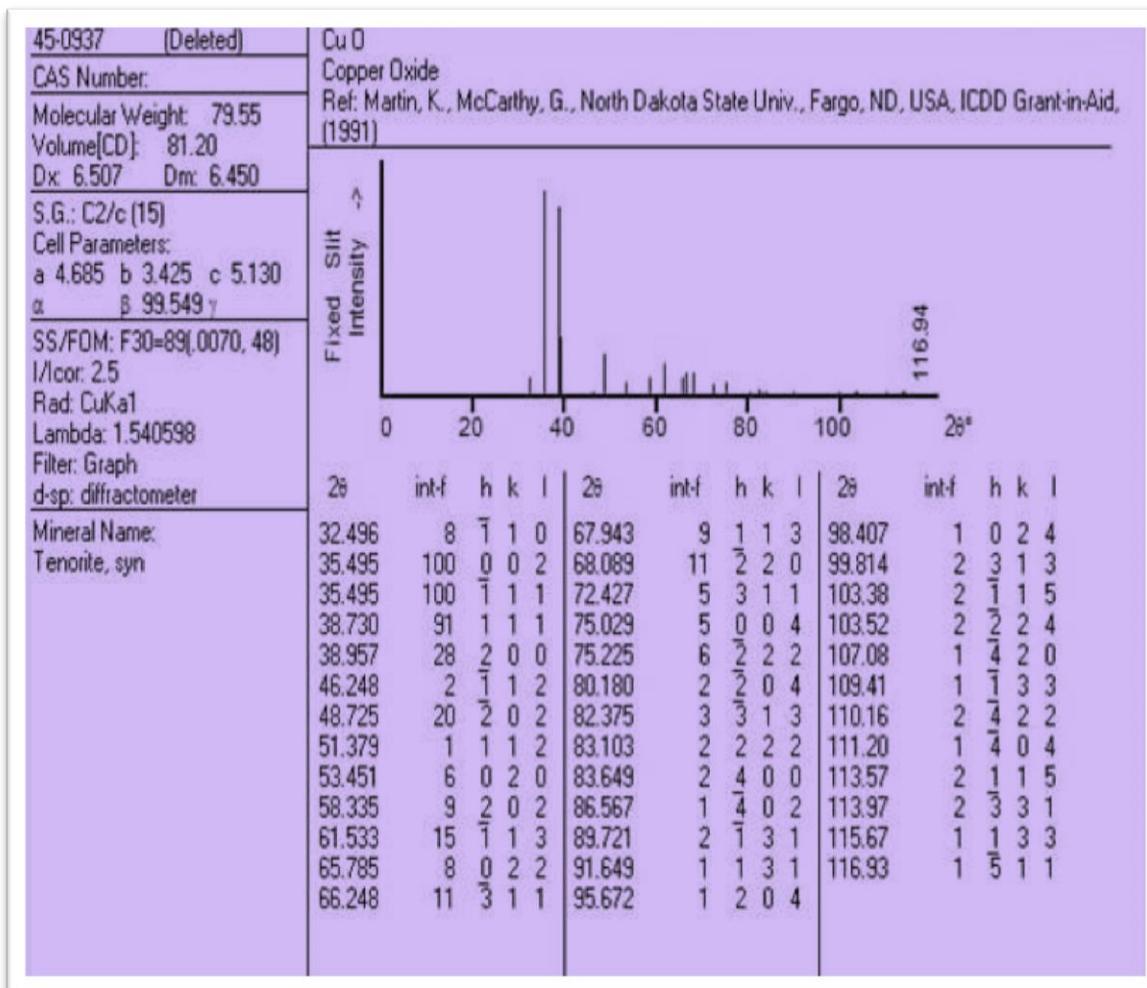
**Introduction****( 1 - 4 ) المقدمة**

تضمن هذا الفصل عرض النتائج وتحليلها ومناقشتها لفحوصات التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية أوكسيد النحاس  $\text{CuO}$  غير المطعمة والمطعمة تعليم ثانوي بالكادميوم والكوبالت وبنسب تعليم وزنية متساوية والمحضرة بتقنية الطلاء البرمي (Spin Coating) للمحلول الهلامي (Sol-Gel) وعند درجات حرارة تلدين (Annealing Temperature)، لمعرفة مدى تأثير تغير درجة حرارة التلدين ونسبة التعليم الثنائي المتساوية لعنصري التعليم الكادميوم والكوبالت على أغشية  $\text{CuO}$  الرقيقة.

**Structural Measurements****( 2 - 4 ) القياسات التركيبية****X-Ray Diffraction Results****( 1 - 2 ) حيود الأشعة السينية**

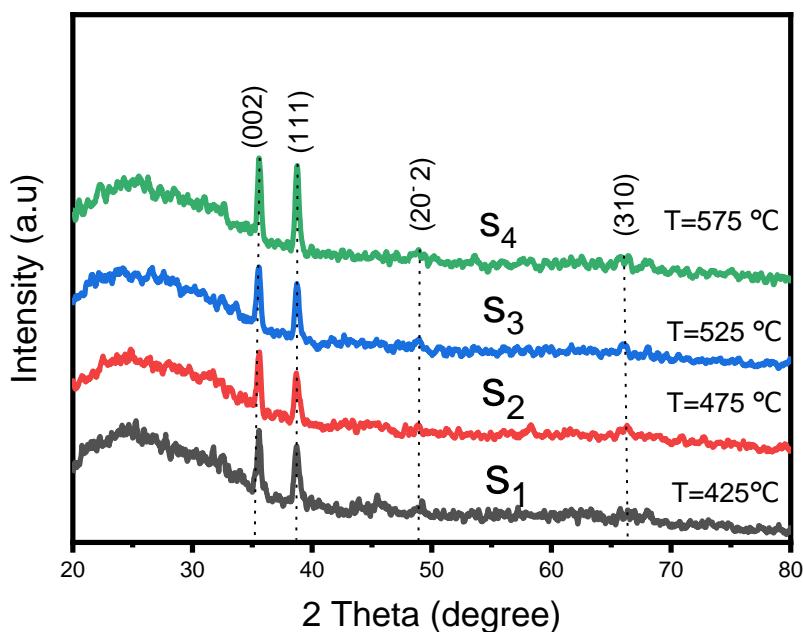
أظهرت قياسات فحص حيود الأشعة السينية (XRD) أنّ لأغشية  $\text{CuO}$  غير المطعمة والمطعمة تعليمياً ثانوياً بعنصري الكادميوم ( $\text{Cd}$ ) والكوبالت ( $\text{Co}$ ) أنّ جميع الأنماط الملاحظ للأغشية قد تبلورت ولها تركيب متعددة التبلور تتبع لمجموعة  $C^2/C$  لتركيب  $\text{CuO}$  أحادية الميل ومرحلة التينوريت . وفقاً (JCDD-Ca No: 00-045-0937) كما موضح في الشكل (4 - 1)، تبين الأشكال (4 - 2) و(4 - 4) أنماط حيود الأشعة السينية لأغشية  $\text{CuO}$  غير المطعمة والمطعمة تعليمياً ثانوياً متساوي وتم تحليل هذه الأنماط لمعرفة موقع وحدة القم التي تشير إلى مدى تبلور الغشاء، إذ أظهرت انه لم يكشف عن أي قم مطابقة للنحاس المعدني باستثناء قمة صغيرة جداً عند  $2\theta = 45.2$  وقدر تلدين حرارية  $425^\circ\text{C}$  قمتين عند قيم  $2\theta = 35.474^\circ$  و  $38.717^\circ$  تقريباً والتي تم تعينهما للمستوى (002) و(111) على التوالي. كما وجد قمتين عند  $2\theta = 49^\circ$  و  $66.9^\circ$  ذات شدة صغيرة للبلوريات (002) و (111) مع زيادة درجة حرارة التلدين. ان الأنماط السائدة لأغشية ( $\text{S}_2, \text{S}_3$ ) عند زاوية الحيود (002) و(111) مع زيادة درجة حرارة التلدين. أما الأنماط السائدة لأغشية ( $\text{S}_1, \text{S}_4, \text{S}_5, \text{S}_6, \text{S}_7, \text{S}_8$ ) فقد اظهر (35.5°) والتي تقابل المستوى (002) أما الاتجاه السائد لأغشية (002) فقد اظهر قمم أخرى بشدة صغيرة جداً مقارنة مع المستويين (002) و (111) مثل (311)، (220)، (202)، (110). ومن هذه النتيجة يمكن ملاحظة ان الطور غير المتبلور يقل عند زيادة درجة حرارة التلدين

وهذا يطابق الدراسات السابقة [44, 114, 115]. كما لوحظ عند زيادة درجة الحرارة تزداد الشدة للقمتين مع تناقص في عرض منتصف القمة وهذا يؤدي إلى زيادة في حجم البلوريات (Crystallite Size)، وتقليل العيوب البلوريات (Crystallographic Defects) والشكل (4 – 3) يوضح تغيرات القمم مع تغير درجات الحرارة [116, 115] ومن هذه النتائج اتضح حصول أفضل تبلور عند درجة حرارة (475°C) وهذا يطابق الدراسات السابقة [39, 115] وكما اتضح من الشكل (4 – 4) ان التعويض الثنائي بواسطة أيوني الكادميوم ( $Cd^{+2} ions = 0.95 \text{ \AA}$ ) والكوبالت ( $Co^{+2} ions = 0.72 \text{ \AA}$ ) مقارنة مع ايون النحاس ( $Cu^{+2} ions = 0.73 \text{ \AA}$ ) ان الشدة تزداد للقلم في النسب القليلة المتساوية (1+1) و(3+3)، وقد يرجع السبب في تحسن التركيب البلوريات أو تعويض وسد فراغات الأوكسجين بواسطة أيونات الكادميوم والكوبالت [117, 118] وبزيادة نسب التعويض نلاحظ تناقص في شدة القمم وتزايد في عرض منتصف القمة العظمى الموضح بالشكل (5 – 5) للقمة السائد (111) وهذا يدل أنّ أيونات الكادميوم مواقعها بيني مع أيونات النحاس، وقد يدل على حدوث تشوه في تركيب البلوريات لكون نصف قطر الأيوني للكادميوم ( $0.95 \text{ \AA}$ ) اكبر من نصف قطر الأيوني للنحاس ( $0.73 \text{ \AA}$ )، وهذا يدل على أنّ عنصر الكادميوم يؤثر على نمو التركيب البلوريات [118, 48] وبشكل عام فإنّ التركيب البلوريات لأغشية (CuO) قد تأثر بشكل واضح بكلتي العمليتين (التلدين والتعويض) مع الحفاظ على التركيب البلوريات ، أنّ التناقص في قيم زوايا الحبيود والزحف للقلم نحو اليسار يدل ويؤكد على تواجد ذرات كل من العنصرين الكادميوم والكوبالت في التركيب البلوريات لأغشية أوكسيد النحاس (CuO)، ويؤدي التعويض بعنصر الكادميوم إلى انخفاض في الحجم البلوريات مع زيادة تركيز الكادميوم إذ أنّ من المعروف تأثير أيون الكادميوم على سلوك نمو الجسيمات لعنصر النحاس [118] أما عنصر الكادميوم فيؤدي إلى زيادة في الحجم البلوريات.

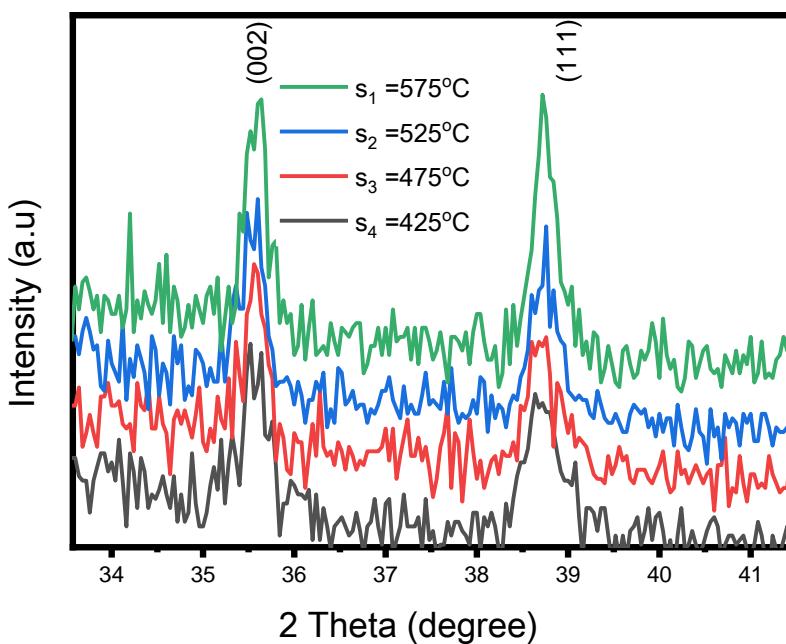


الشكل (4 – 1): البطاقة الدولية القياسية (ICUD) ذات الرقم التسلسلي (45-0937).

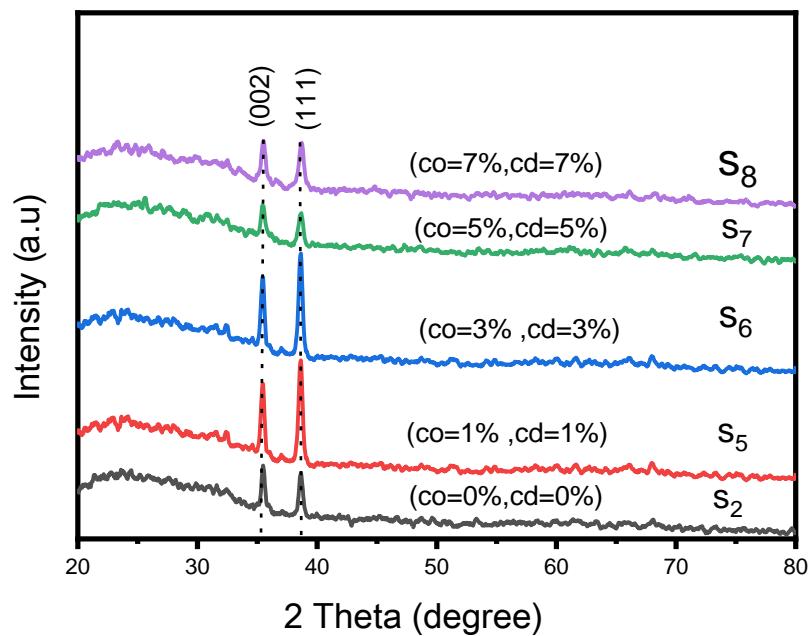
اعتمادا على قياسات (XRD) تم حساب المعلمات التركيبية الآتية:



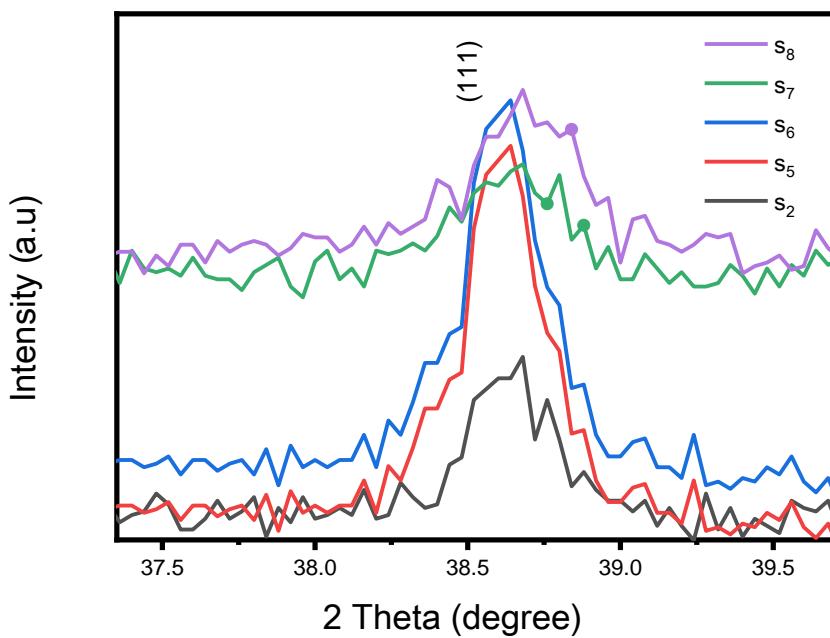
الشكل (4 - 2) أنماط حيود الأشعة السينية لأغشية CuO غير المطعمة الملدنة بدرجات حرارة مختلفة



الشكل (4 - 3) أنماط حيود الأشعة السينية لأغشية (CuO) الملدنة بدرجة حرارة مختلفة للاتجاهين السائدتين (002) و (111)



الشكل (4 – 4) أنماط حيود الأشعة السينية لأغشية CuO المطعمة بعنصري (Cd - Co) بدرجة حرارة تلدين 475°C



الشكل (4 – 5) أنماط حيود الأشعة السينية لأغشية (CuO) الملدنة بدرجة حرارة 475°C والمطعمة بنسبة متساوية للاتجاه السائد (111)

**Interplanar Spacing ( $d_{hkl}$ )****١- المسافة بين المستويات البلوريات**

اعتماداً على قانون براك للحيود (2 - 1) تم احتساب المسافة بين مستويات البلوريات لأغشية أوكسيد النحاس الثنائي  $\text{CuO}$  غير المطعمة والمطعمة، وجد أنّها تطابق المعلومات في البطاقة الدولية (75-0937) لأغشية  $\text{CuO}$ . إذ تم اعتماد الاتجاه السائد، والمفضل لمعرفة التغيرات الحاصلة في خصائص التركيب البلوريات لأغشية أوكسيد النحاس عند تغيير في درجات الحرارة والتطعيم الثنائي بالأيونين الكادميوم، والكوبالت، وقد وجد أن هناك تغيراً طفيفاً في قيم المسافة بين المستويات كما أوضح الجدول (1-4)، مما يدل على تأثير التغير في درجات الحرارة، والتطعيم يؤثران على التركيب البلوريات وهذا يتفق مع الدراسات السابقة كل من [39, 117]

الجدول (4 - 1): زوايا الحيود ومعاملات ميلر وعرض منتصف القمة العظمى والمسافات البنية وحجم البلوريات للأغشية المحضررة.

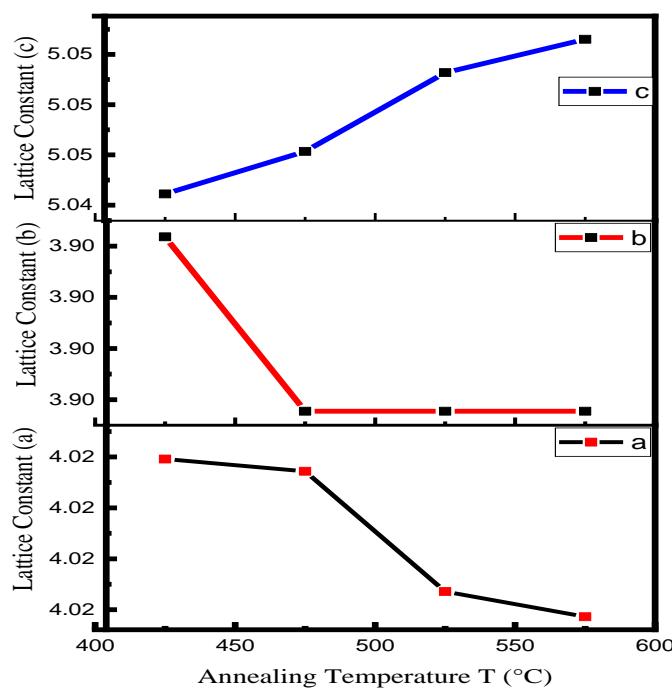
a	للأغشية الملمدة بدرجات حرار مختلفة				
Sample	2 Theta (degree)	(hkl)	$d_{hkl}$ (Å)	FWHM (°)	Crystallite size ( $D_{hkl}$ ) (nm)
$S_1$	35.563	002	2.52233	0.55344	15.74
	38.731	111	2.32300	0.55457	15.85
$S_2$	35.538	002	2.52406	0.51698	16.85
	38.723	111	2.32348	0.52302	16.81
$S_3$	35.526	002	2.52486	0.45684	19.06
	38.753	111	2.32174	0.4686	18.76
$S_4$	35.586	002	2.52075	0.43199	20.16
	38.757	111	2.32150	0.46369	18.96
b	للأغشية المطعمة				
$S_5$	35.44521	002	2.53047	0.43256	20.13
	38.61503	111	2.32973	0.48523	18.11
$S_6$	35.44521	002	2.53047	0.43256	20.13
	38.61503	111	2.32973	0.48523	18.11
$S_7$	35.4894	002	2.52742	0.4868	17.89
	38.62598	111	2.32910	0.5234	16.79
$S_8$	35.5095	002	2.52604	0.47073	18.5
	38.68127	111	2.32589	0.54422	16.15

**2- ثوابت الشبكة****Lattice Constants (a, b, c)**

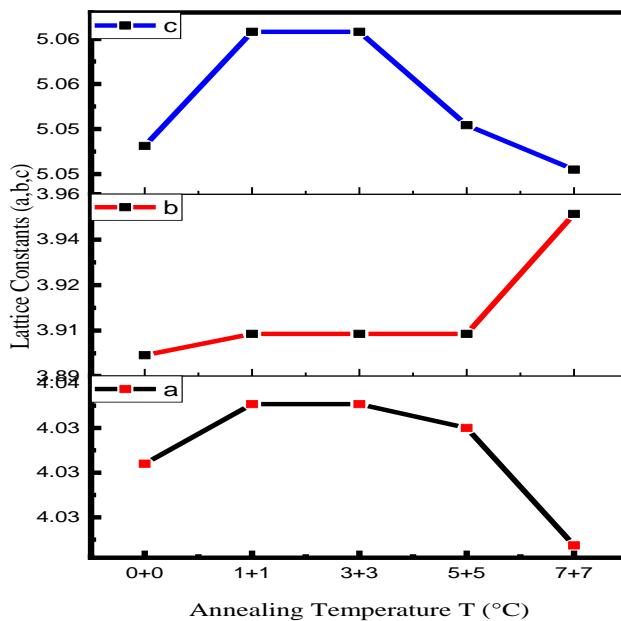
تم حساب ثوابت الشبكة من خلال العلاقة (2 – 2) لأغشية أوكسيد النحاس CuO غير المطعمة والمطعمة تعريماً ثنائياً بالأيوني الكادميوم والكوبالت، ومن استعمال المسافة البينية لمستويات البلوريات والتي تم حسابها من العلاقة (2-1)، وهي تتوافق مع قمم البطاقة ذات الرقم (ICDD75-0937)، ومن الجدول (4-2) نلاحظ أنَّ قيمة الثابت (a) تتناقص بزيادة درجة حرارة التلدين وقيمة (b) انخفضت عند أول زيادة وثبتت قيمتها لدرجات حرارة الأخرى أما قيمة ثابت (c) فقد تزايدت مع ارتفاع درجات حرارة التلدين [48] كما موضح بالشكل (4 – 6). أما الأغشية المطعمة تعريماً ثنائياً متساوياً لوحظ تزايد في قيم الثوابت عند النسب القليلة (1+1) و(3+3)، وهذا يرجع إلى تحسن التبلور عند هذه النسب للغشاء نتيجةً أشغال أيونات الكادميوم، والكوبالت للفراغات البينية الاوكسجينية كما تم ذكر ذلك سابقاً، أما الانخفاض في قيم الثوابت عند النسب الكبيرة قد يكون بسبب تداخل أيونات عنصري الكادميوم، والكوبالت بشكل تعويضي بين ذرات الغشاء (CuO)، وهذا بدوره يؤدي إلى اضطراب في التركيب البلوريات، وبالتالي يؤدي إلى تقلص في بنية البلوريات ذلك بسبب اختلاف الأقطار الأيونية بين عناصر التعزيز، والغشاء [48, 117] كما هو واضح بالشكل (4 – 7).

الجدول (4 – 2): قيم الثوابت شبكة (c) لأغشية CuO غير المطعمة والمطعمة بعنصري الكادميوم والكوبالت.

a	لأغشية غير المطعمة		
Sample	a (Å)	b (Å)	c (Å)
S <sub>1</sub>	4.0235	3.896	5.044
S <sub>2</sub>	4.0233	3.896	5.0464
S <sub>3</sub>	4.0213	3.896	5.0497
S <sub>4</sub>	4.020	3.896	5.0511
b	لأغشية المطعمة بالكادميوم والكوبالت		
S <sub>5</sub>	4.0352	3.904	5.0609
S <sub>6</sub>	4.0352	3.904	5.0609
S <sub>7</sub>	4.0340	3.904	5.0549
S <sub>8</sub>	4.028	3.952	5.0520



الشكل (4 - 6): ثوابت الشبكة كدالة لدرجات حرارة التلدين مختلفة لأغشية CuO غير مطعمة.



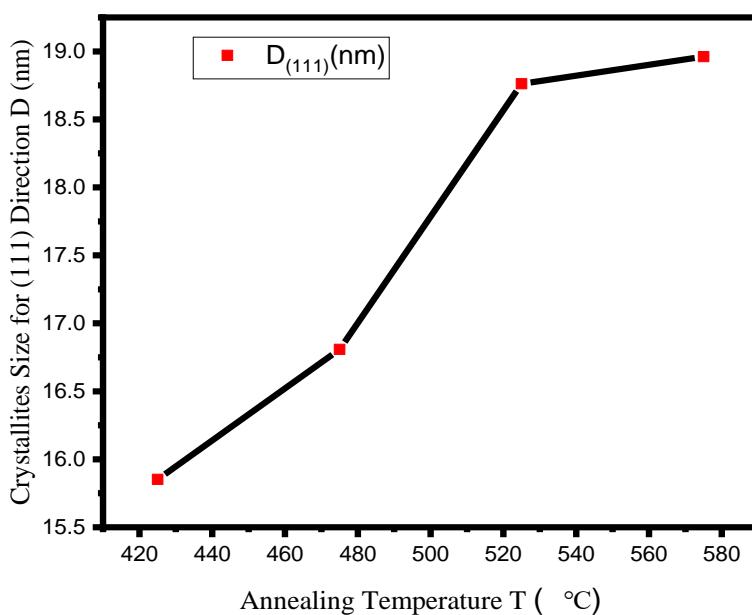
الشكل (4 - 7): ثوابت الشبكة كدالة لنسب التطعيم المتساوية لأغشية CuO المطعمة تطعيم ثانوي بالكادميوم وكوبالت عند درجة حرارة تلدين (475°C).

### 3- حجم البلوريات

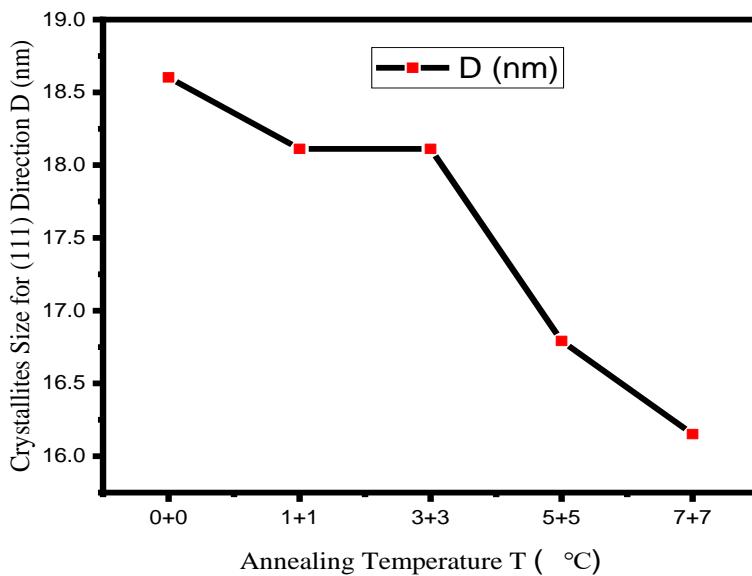
#### Crystallites Size ( $D_{hkl}$ )

من العلاقة (2 - 3) لشيرر (Scherer's Formula) تم حساب حجم البلوريات للأغشية الرقيقة المحضرة جميماً. إذ أظهرت النتائج ان الحجم البلوريات لجميع الأغشية الرقيقة المحضرة تزداد بزيادة درجة حرارة التلدين وكما مبين في الشكل (4 - a8)، وقد وجد أنَّ قيمة ( $D_{111}$ ) للأغشية  $\text{Cu}_2\text{O}$  غير المطعمة عند درجة حرارة التلدين ( $425^{\circ}\text{C}$ ) هي ( $D = 15.852\text{nm}$ )، وتزداد قيمتها بالتدريج مع ازدياد درجة حرارة التلدين حتى تصل إلى ( $D=18.961\text{ nm}$ ) عند درجة حرارة تلدين ( $575^{\circ}\text{C}$ )، وهي اكبر قيم للأغشية أوكسيد النحاس الرقيقة غير المطعمة والمملنة بدرجات حرارة مختلفة، ويمكن أن تكون الزيادة الحاصلة للأغشية المحضرة بسبب زيادة في التبلور للأغشية المذكورة سابقاً نتيجة التلدين إذ أنَّ زيادة التلدين تؤدي إلى زياد في الشدة ونقص في عرض منتصف القمة [44, 119] كما لوحظ من النتائج أنَّ حجم البلوريات للأغشية المطعمة تعيناً ثانياً بعنصري الكادميوم والكوبالت تعيناً متساوياً إنَّ حجم البلوريات يتناقص بزيادة نسب التطعيم، ويرجع السبب في التناقص قيمها. أنَّ أيونات الكادميوم، والكوبالت تتدخل بين ذرات الغشاء، وبسبب الاختلاف في قطر الأيوني يحدث تخلخل في النمو البلوريات ويؤدي إلى تقلص في النمو لكون أيون الكادميوم يؤثر على نموها [118, 48] أما أيون الكوبالت فيؤدي إلى تزايد حجم البلوريات ولكن بسبب كبر قطر الأيوني للكادميوم يعدَّ اكثراً تأثير من أيون الكوبالت [117] وكما موضح بالشكل (4 - b8)

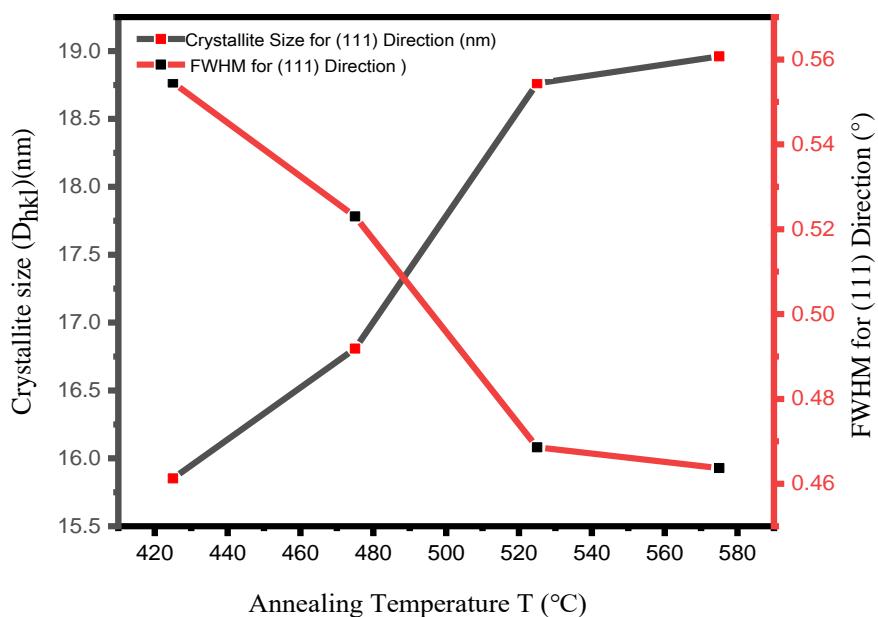
كما توضح الأشكال (4 - c8) و(4 - d8) العلاقة بين عرض منتصف القمة للاتجاه السائد (111) وحجم البلوريات للأغشية المحضرة غير المطعمة، والمملن بدرجات حرارة مختلفة، والأغشية مطعمة بنسبة متساوية من عنصريين كادميوم، والكوبالت على التوالي إذ نلاحظ تناقصاً في عرض منتصف القمة مع تزايد في درجة حرارة التلدين، وهذا يؤدي لزيادة قيمها، واتفقنا هذه النتائج مع الدراسات السابقة [119, 39]. كما لوحظ أنَّ زيادة نسب التطعيم بالعنصري الكادميوم والكوبالت يعمل على نقصان في الحجم البلوريات مع تزايد في عرض منتصف القمة وتناقص الشدة [118, 48].



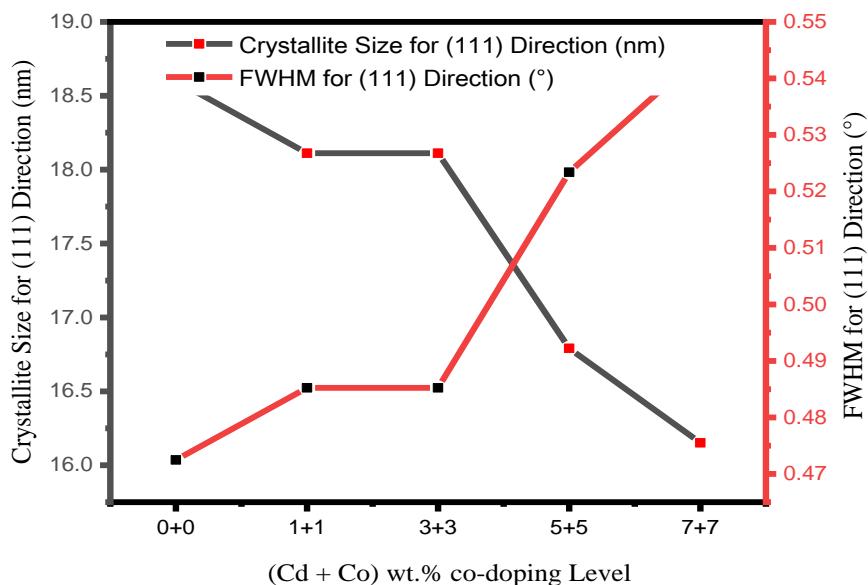
الشكل (4 – a8): حجم البلوريات للقمة السائدة كدالة لدرجات حرارة التلدين لأغشية  $\text{CuO}$  الرقيقة المحضرة غير المطعمة لدرجات حرارة تلدين مختلفة.



الشكل (4 – b8): حجم البلوريات للقمة السائدة كدالة لنسب التعقيم لأغشية  $\text{CuO}$  الرقيقة المحضرة المطعمة تعليم ثانوي بالكلادميوم والكوبالت بنسب متساوية عند درجة تلدين (475 °C).



الشكل (4 – e8): العلاقة بين ( $D_{111}$ ) حجم البلوريات و ( $\beta_{111}$ ) عرض منتصف القمة كدالة لدرجات حرارة تلدين لأغشية  $\text{CuO}$  الرقيقة المطعنة بدرجات حرارة مختلفة.

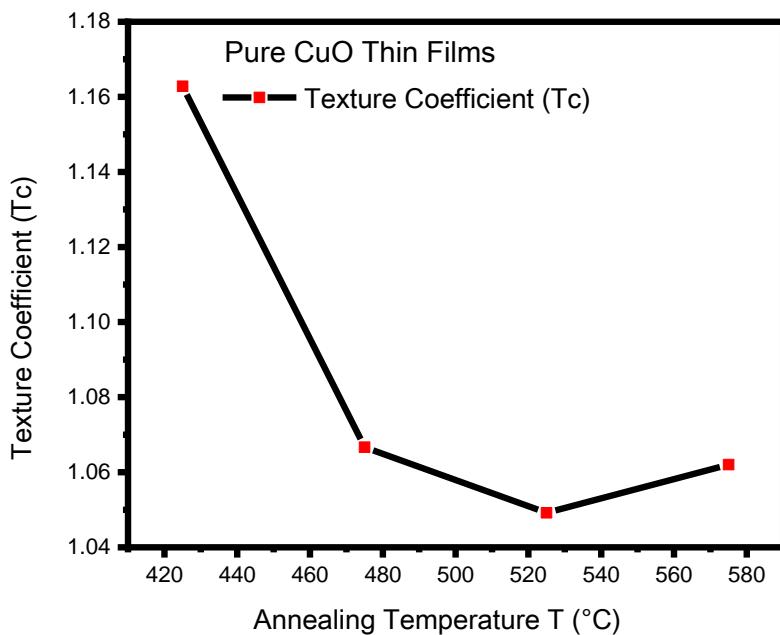


الشكل (4 – e8): العلاقة بين ( $D_{111}$ ) حجم البلوريات و ( $\beta_{111}$ ) عرض منتصف القمة كدالة لنسب التطعيم لأغشية  $\text{CuO}$  الرقيقة المطعنة تطعيم ثنائي متوازي.

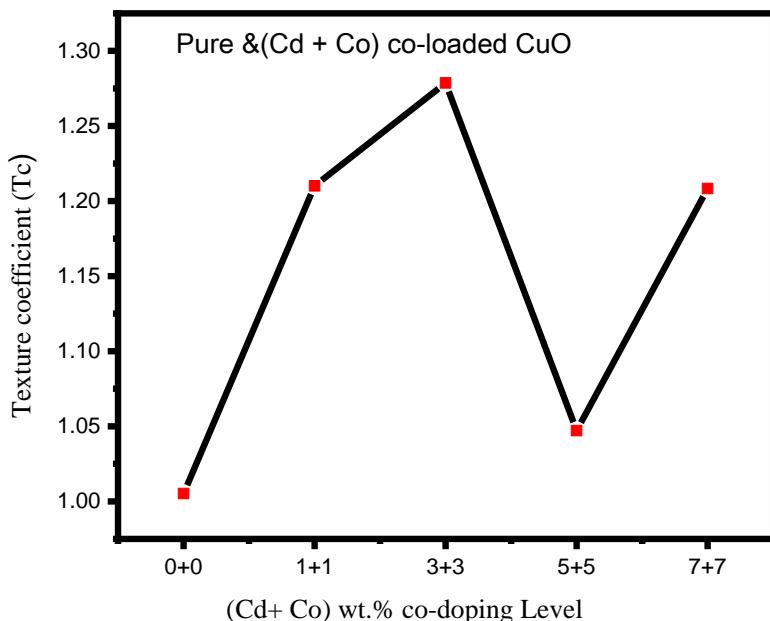
## Texture Coefficient (Tc)

## 4- عامل التشكيل

تم حساب قيم عامل التشكيل ( $T_c$ ) للأغشية الرقيقة المحضرة كافة باستعمال العلاقة (2 – 4) والتي تصف الاتجاه السائد والمفضل ( $hkl$ ) لنمو البلورة كما أوضحت الجدول (4 – 3) ، وأظهرت النتائج أنَّ قيم عامل التشكيل لكل من النماذج ( $S_{1,4}$ ) كانت أكبر من واحد ( $T_c > 1$ ) للاتجاه السائد لمستوي (111) والنماذجين ( $S_{2,3}$ ) كان عامل التشكيل أكبر من واحد للاتجاه السائد لمستوي (002)، ومن هذه النتيجة يتبيَّن لنا عدم وجود اتجاه ثابت لنمو حبيبي معين ولم يكن هناك أي تفسير معنوي لنمو الاتجاهين معاً [114, 44]، ولاحظنا هناك تناقص في قيم عامل التشكيل بارتفاع درجة حرارة التلدين كما موضح بالشكل (4 – a9)، ولوحظ أنَّ هناك تزايداً في قيم عامل التشكيل بزيادة نسب التطعيم إلى نسبة (3+3) ثم تتناقص عند نسبة (5+5) وصعود عند نسبة (7+7)، ولم يحدث تغيير في الاتجاه السائد، وكما موضح بالشكل (4 – b9) [48]



الشكل (4 – a9): عامل تشكيل كدالة لدرجة حرارة تلدين لأغشية CuO الرقيقة الملدنة بدرجات حرارة مختلفة.



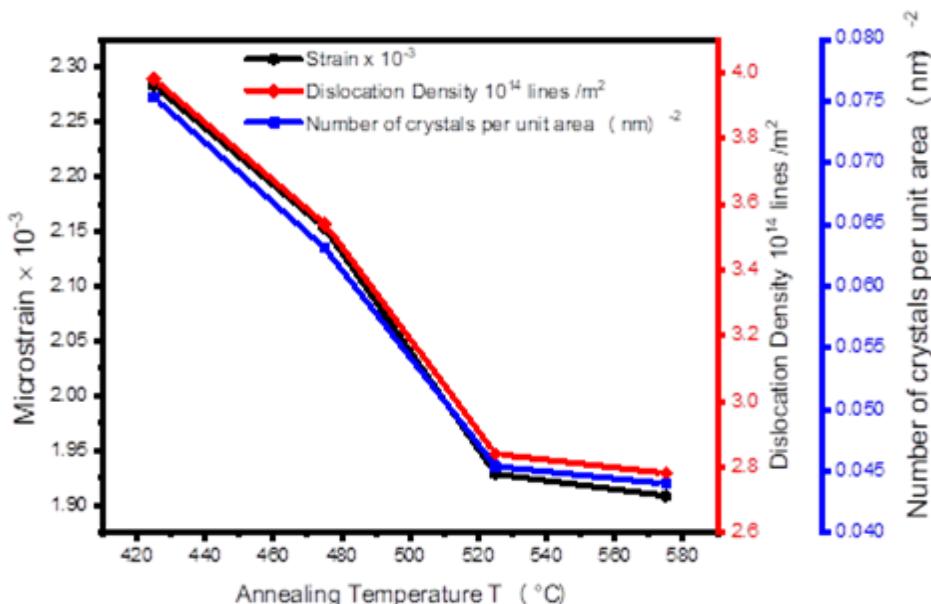
الشكل (4 – b9): عامل التشكيل كدالة لنسب تطعيم لأغشية  $\text{CuO}$  الرقيقة مطعمة تطعيم ثنائي متتساوي بعنصرين الكادميوم والكوبالت المدنسة بدرجة حرارة  $475^\circ\text{C}$

## 5- الانفعال المايكروي، وكتافة الانخلاءات، وعدد البلوريات لوحدة المساحة

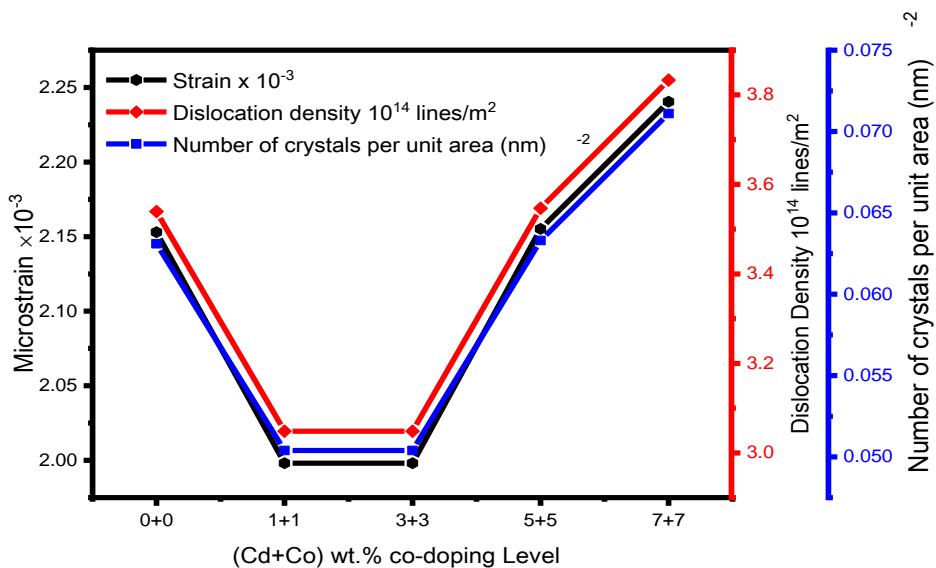
### Micro Strain ( $\epsilon$ ), Dislocation Density ( $\delta$ ), and Number of Crystallites ( $N_o$ )

تم حساب الانفعال المايكروي ( $\epsilon$ )، وكتافة الانخلاءات ( $\delta$ )، وعدد البلوريات لوحدة المساحة ( $N_o$ ) اعتماداً على العلاقات (2 - 5)، (2 - 6)، و(2 - 7) على التوالي لجميع الأغشية الرقيقة المحضرة ، ومن النتائج المبينة في الجدول (4 – 3) لاحظنا أنَّ قيم الانفعال ( $\epsilon$ ) تتحفظ مع زيادة في درجات حرارة التلدين، ويشير هذا لتحسين التبلور لانتظام ترتيب الذرات في الشبكة [120, 121]، وبينت النتائج أنَّ بزيادة درجات حرارة التلدين لأغشية يؤدي لتناقص كثافة الانخلاءات ( $\delta$ )، وكذلك عدد البلوريات لوحدة المساحة إذ أنَّ كثافة الانخلاءات تتناسب عكسياً مع مربع حجم البلوريات ( $D^2$ ) بحسب العلاقة (2 - 6)، وعدد البلوريات تتناسب عكسياً مع مكعب الحجم البلوريات ( $D^3$ )، وفق العلاقة (2 - 7) ، وكما موضح بالشكل (4 – 9)، وكما ذكرنا سابقاً أنَّ حجم البلوريات يزداد بزيادة

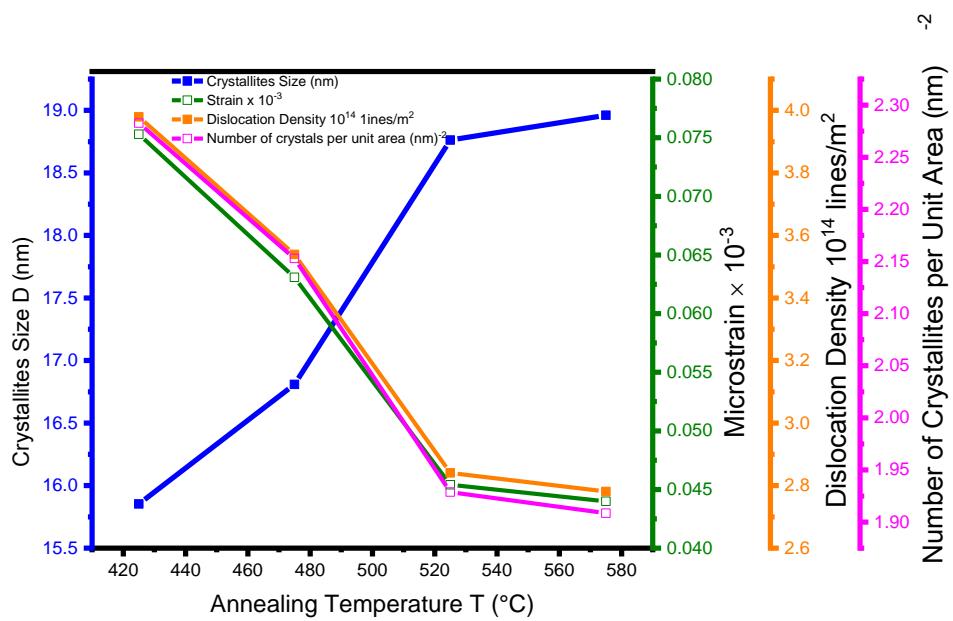
درجات حرارة التلدين . إن النقص في كثافة الانخلاءات يعني تناقصاً في عيوب البلورة نتيجة التلدين، وكما موضح في الشكل (4 – a10). أما عند التطعيم الثنائي بعنصري الكادميوم، والكوبالت بنسب متساوية لوحظ تناقص في كل من الانفعال المايكروي، وكثافة الانخلاءات، وعدد البلوريات لوحدة المساحة عند نسب التطعيم القليلة ( $\delta, N_0$ ) على التوالي كما موضح بالشكل (4 – b10)، ويعود السبب في ذلك إلى زيادة في الحجم البلوريات نتيجة التطعيم بنسب قليلة إذ ان أيونات الكادميوم، والكوبالت تشغل الفراغات الاوكسجينية أو موقع البنية ويؤدي لزيادة الحجم البلوريات لأغشية ( $CuO$ ) إذ أن أشغال أيونات التطعيم مواقع البنية لتركيب اغشيه  $CuO$  يودي تناقص في الحجم البلوريات وتزداد القوة المعيقة حسب تأثير زينر (Zener Pinning Effect)، وحسب تأثير زينر تكون الحركة خارج الحدود الحبيبية مقيدة بوساطة القوة المعيقة نتيجة العيوب البلوريات (الفراغات، والذرارات البنية) [122]، ومن النتائج تبين لنا أن الزيادة في نسب التطعيم يودي إلى زيادة في قيم كل من الانفعال المايكروي، وكثافة الانخلاءات، وعدد البلوريات لوحدة المساحة نتيجة انخفاض الحجم الحبيبي إذ أن زيادة نسب التطعيم بعنصري الكادميوم والكوبالت تؤثر على النمو البلوريات لأغشية ( $CuO$ ) بسبب فرق في نصف القطر الأيوني بين العناصر المطعمة، وبين أوكسيد النحاس [48] ، والشكل (4 – b10) يوضح ذلك .



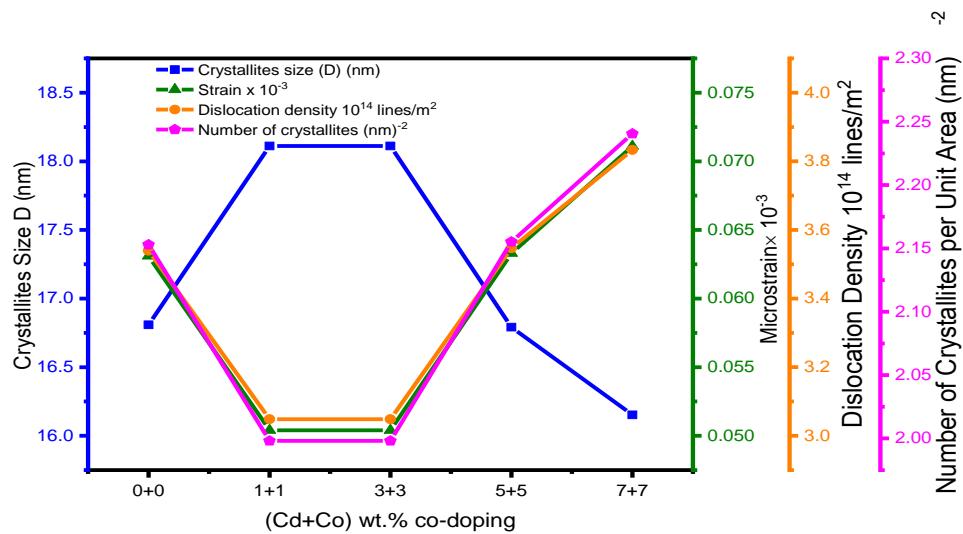
الشكل (4– a10): الانفعال المايكروي وكثافة الانخلاءات وعدد البلوريات كدالة لدرجة حرارة التلدين لأغشية  $CuO$  غير مطعمة لدرجات حرارة مختلفة.



الشكل (4 – b10): الانفعال المايكروي وكثافة الانخلاءات وعدد البلوريات لأغشية CuO غير المطعمة والمطعمة بنساب متساوية بالعناصر الكادميوم والكوبالت عند درجة حرارة (475°C).



الشكل (4- c10): العلاقة بين حجم البلوريات والانفعال المايكروي وكثافة الانخلاءات وعدد البلوريات لأغشية CuO المطعنة بدرجات حرارة مختلفة.



الشكل (4- d10): العلاقة بين حجم البلوريات والانفعال المايكروي وكثافة الانخلاعات وعدد البلوريات لأغشية CuO غير والمطعمة ثنائية بنسب متساوية بالكادميوم والكوبالت والمدنة عند درجة حرارة (475°C).

الجدول (4 - 3): عرض منتصف القيمة ( $\beta$ ) وحجم البلوريات (D) وعامل التشكيل (CT) والانفعال المايكروي ( $\epsilon$ ) وكثافة الانخلاعات ( $\delta$ ) وعدد البلوريات لوحدة المساحة ( $N_0$ ) التي تم الحصول عليها من فحوصات حيود الأشعة السينية للأغشية المحضر.

a	لأغشية CuO غير المطعمة					
Sample Code	$\beta_{111}$ (rad)	$D_{(111)}$ (nm)	Tc	$\epsilon \times 10^{-3}$	$\delta \times 10^{-3}$ ( $nm$ ) <sup>-2</sup>	$N_0$ ( $nm$ ) <sup>-2</sup>
S <sub>1</sub>	0.555	15.85	1.1627	2.2828	3.9791	0.075
S <sub>2</sub>	0.523	16.80	1.0666	2.1530	3.5394	0.063
S <sub>3</sub>	0.467	18.76	1.0491	1.9288	2.8407	0.045
S <sub>4</sub>	0.464	18.96	1.0620	1.9086	2.7814	0.044
b	لأغشية CuO المطعمة بالكادميوم والكوبالت					
S <sub>5</sub>	0.485	18.11	1.2100	1.9981	3.0484	0.050
S <sub>6</sub>	0.485	18.11	1.2786	1.9981	3.0484	0.054
S <sub>7</sub>	0.523	16.79	1.0471	2.1552	3.5467	0.063
S <sub>8</sub>	0.544	16.15	1.2083	2.2405	3.8331	0.071

## (4 - 2) المجهر الإلكتروني الماسح- الباعث للمجال

### Field Emission-Scanning Electron Microscopy (SEM)

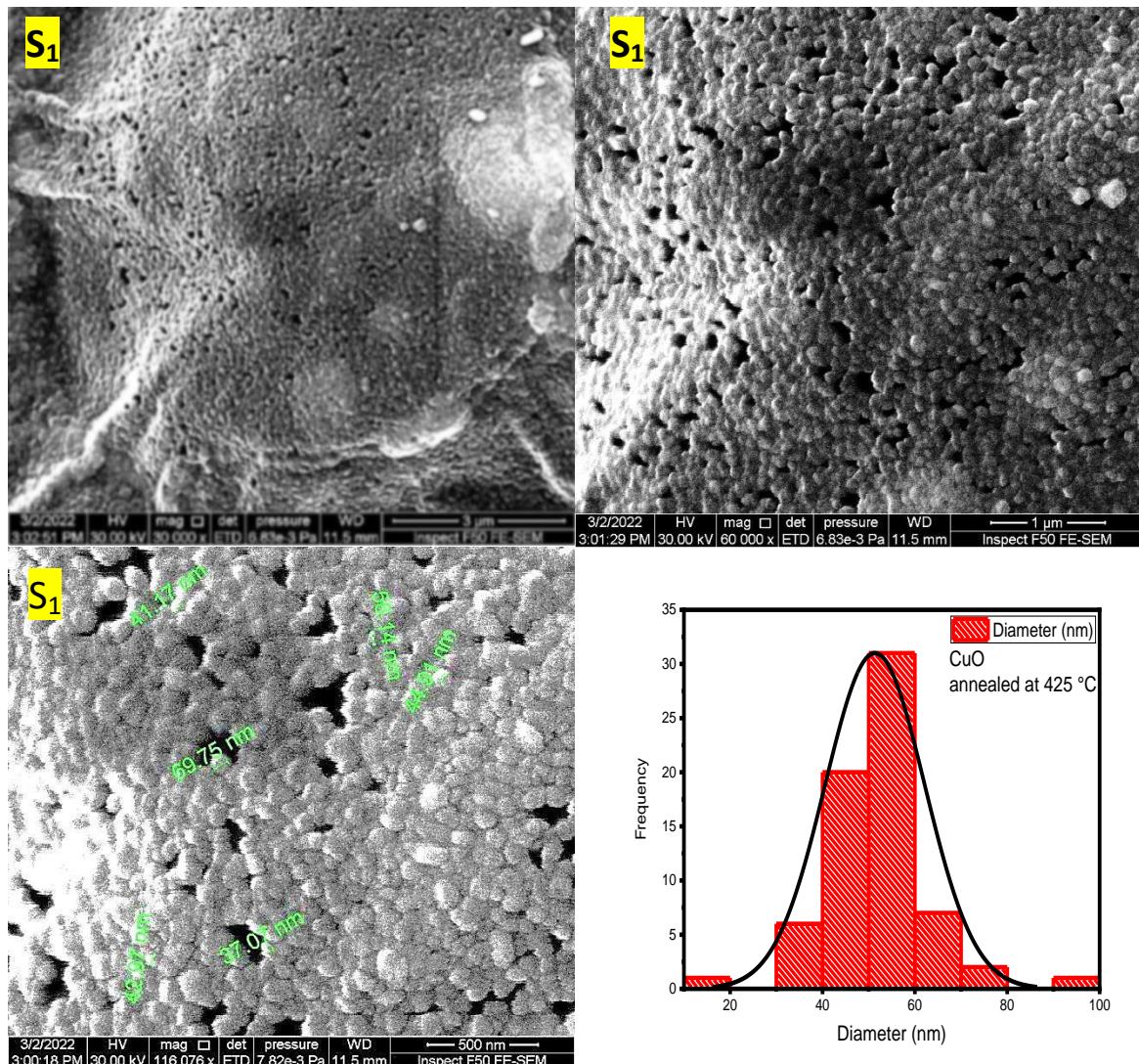
تم استخدام تقنية المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال (SEM) لدراسة طبيعة سطوح الأغشية (CuO) الرقيقة غير المطعمة الملدنة بدرجات حرارة مختلفة، والمطعمة تعديماً ثانائياً بالكادميوم، والكوبالت بنسب متساوية، وذلك لقدرتها على التكبير، ودقة التركيب سطوح المراد توضيح الأشكال ذات قوة تكبير مختلفة (KX) (15, 35, 60, 100, 150 KX) (11 - 4) لأغشية CuO غير المطعمة الملدنة بدرجة حرارة مختلفة، والمطعمة بنسب متساوية من الكادميوم، والكوبالت إذ تم استخدام برنامج (Image-J) لغرض حساب معدل حجم الحبيبات، ومعدل مساحة الحبيبات، ومعرفة مدى تأثير كل من درجات حرارة التلدين، والتطعيم على تركيب أغشية أوكسيد النحاس، وكما موضح في الجدول (4 - 4)، إذ تم حساب قطر (Diameter) للحبيبات (Granules) المتواجدة في كل صورة بمعدل عدد (Count) يتراوح بين (100-200) حبيبة لغرض حساب أكبر (Max)، ومتوسط (Median)، وأصغر (Min) كذلك معدل (Average) الحجم الحبيبي، والانحراف المعياري (Standard Deviation)، و تم رسم مخطط توزيعي للنسب الحجمية للحبيبات، وجدت أنها ضمن قياسات النانوية كما تم توضيح بالشكل (4 - 11) لوحظ أنَّ زيادة درجة حرارة التلدين يزداد الحجم الحبيبات إذ بلغ متوسط الحجم الحبيبات عند درجة حرارة (425°C) لأغشية المحضرة غير المطعمة (51nm) تقريباً، وعند درجة حرارة التلدين (575°C) بلغت (126nm). بينت الصور أنَّ الأغشية اتخذت شكل شبة كروي (Spherical Granules) بشكل سداسي تشبه الأحجار الصخرية (Rock Stones) الصغيرة، و القرنابيط النانوي (Cauli-Flower) كما لوحظ أنَّ الزيادة في تطعيم الأغشية تعديماً ثانائياً بعنصر الكادميوم، والكوبالت ي العمل على زيادة في الحجم الحبيبي بسبب تناقص بقيم الانفعال المايكروي، وكما تظهر لدينا عند الزيادة بنسب التطعيم أدى إلى تناقص في الحجم الحبيبي، وهذه النتائج تتفق مع نتائج الحيدر للأشعة السينية (XRD)

## الفصل الرابع

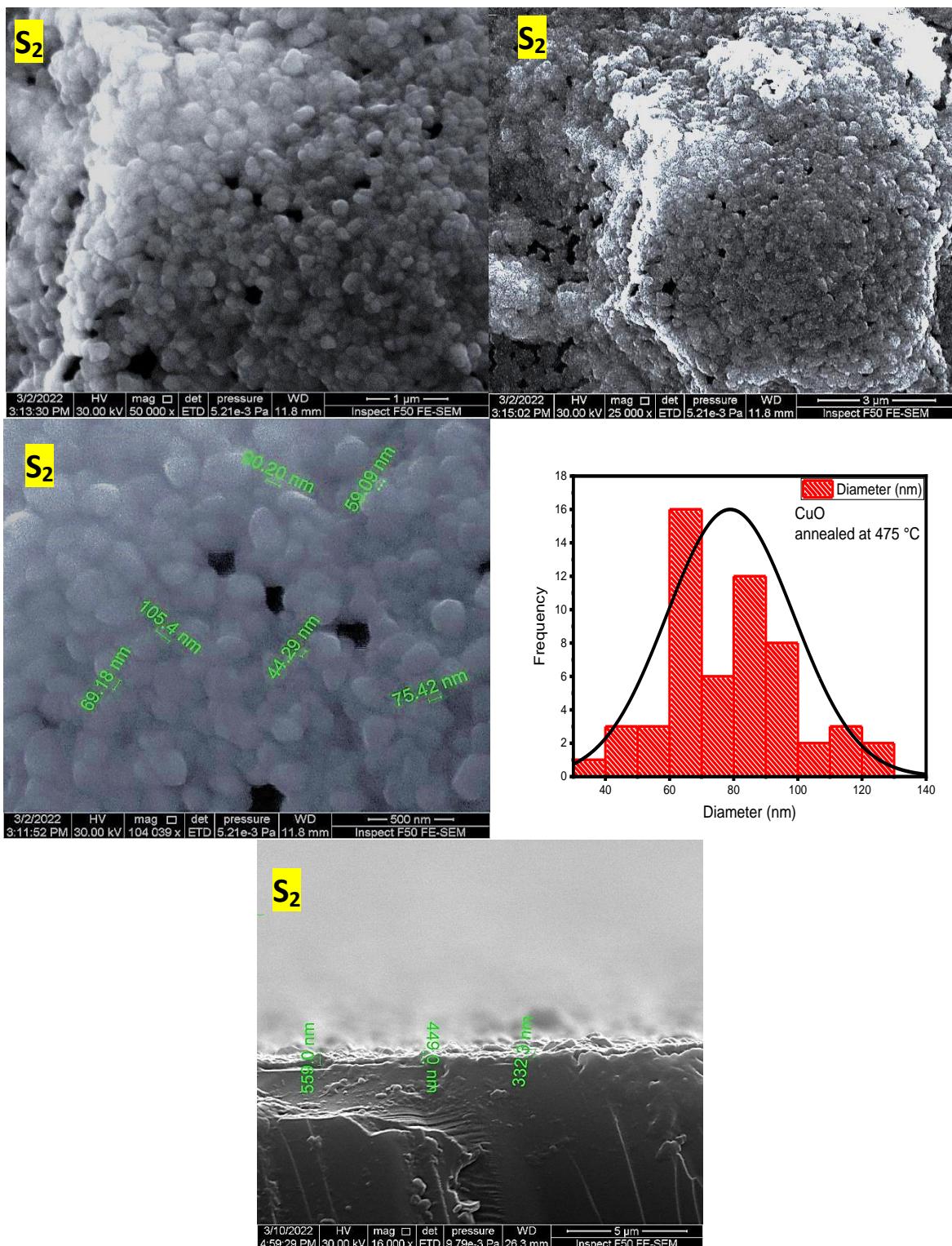
### النتائج والمناقشة

الجدول (4 – 4) قيم أصغر وأكبر حجم حبيبة ووسيط ومعدل الحجم الحبيبي والانحراف المعياري للأغشية المحضرة غير المطعمية والمطعمية تعليم ثنائي بالكادميوم والكوبالت .

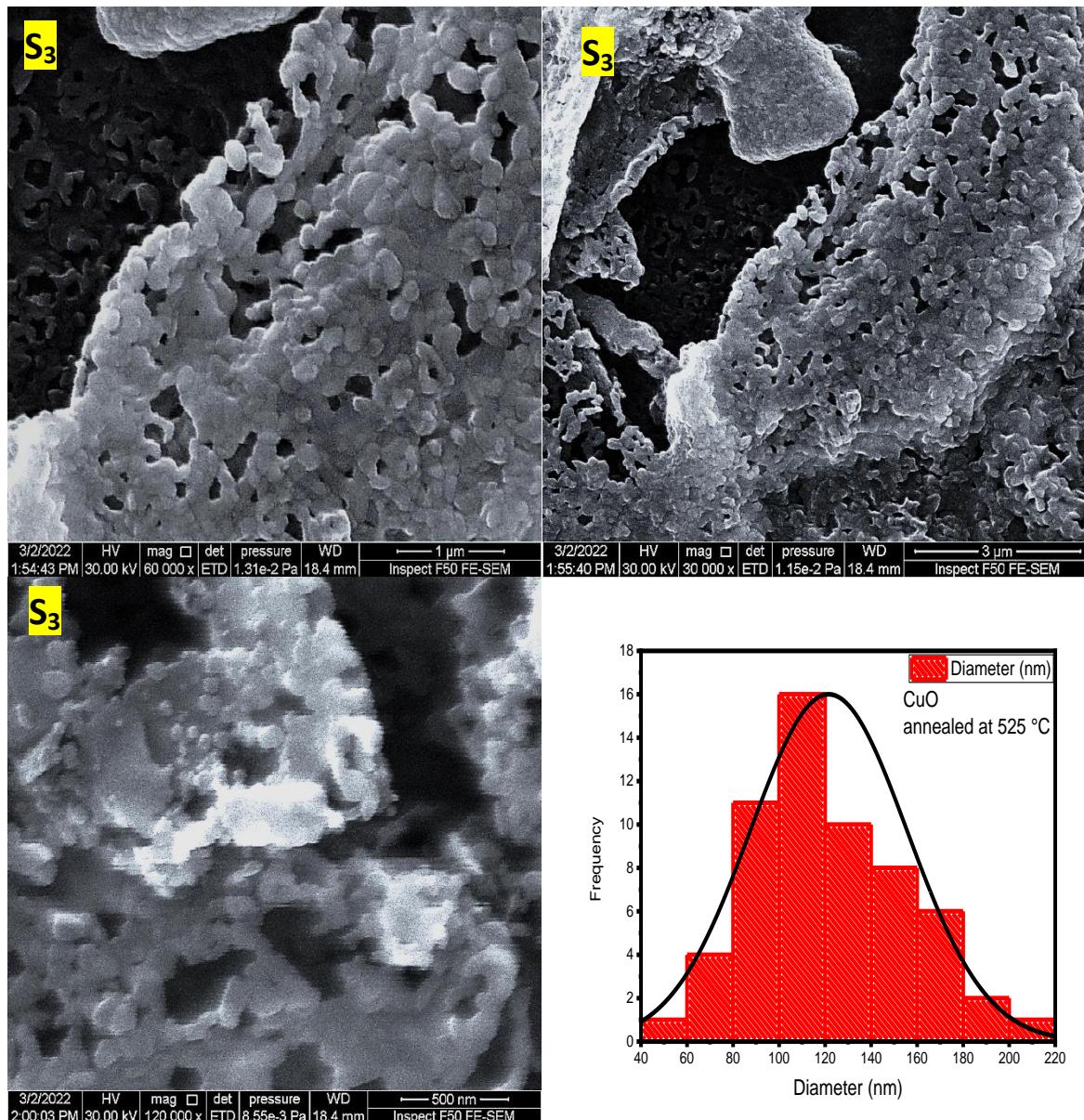
Sample	Maximum Grain Size (nm)	Median Grain Size (nm)	Minimum Grain Size (nm)	Average Grain Size (nm)	Standard Deviation (SD) (nm)
<b>الأغشية الملدنة بدرجات حرارة مختلفة</b>					
S <sub>1</sub>	<b>93.274</b>	<b>51.435</b>	<b>15.789</b>	<b>51.34365</b>	<b>10.80146</b>
S <sub>2</sub>	<b>128.959</b>	<b>78.148</b>	<b>35.306</b>	<b>78.91241</b>	<b>19.7441</b>
S <sub>3</sub>	<b>215.036</b>	<b>115.244</b>	<b>58.721</b>	<b>121.5494</b>	<b>34.1075</b>
S <sub>4</sub>	<b>208.744</b>	<b>129.1185</b>	<b>55.216</b>	<b>126.92802</b>	<b>31.64742</b>
<b>الأغشية المطعمية بالكادميوم والكوبالت</b>					
S <sub>5</sub>	<b>242.535</b>	<b>171.662</b>	<b>97.719</b>	<b>170.16662</b>	<b>36.35336</b>
S <sub>6</sub>	<b>248.882</b>	<b>138.8695</b>	<b>65.863</b>	<b>140.49893</b>	<b>45.02533</b>
S <sub>7</sub>	<b>169.308</b>	<b>89.418</b>	<b>49.859</b>	<b>93.28077</b>	<b>26.68611</b>
S <sub>8</sub>	<b>142.05</b>	<b>88.971</b>	<b>47.667</b>	<b>89.40571</b>	<b>21.69232</b>



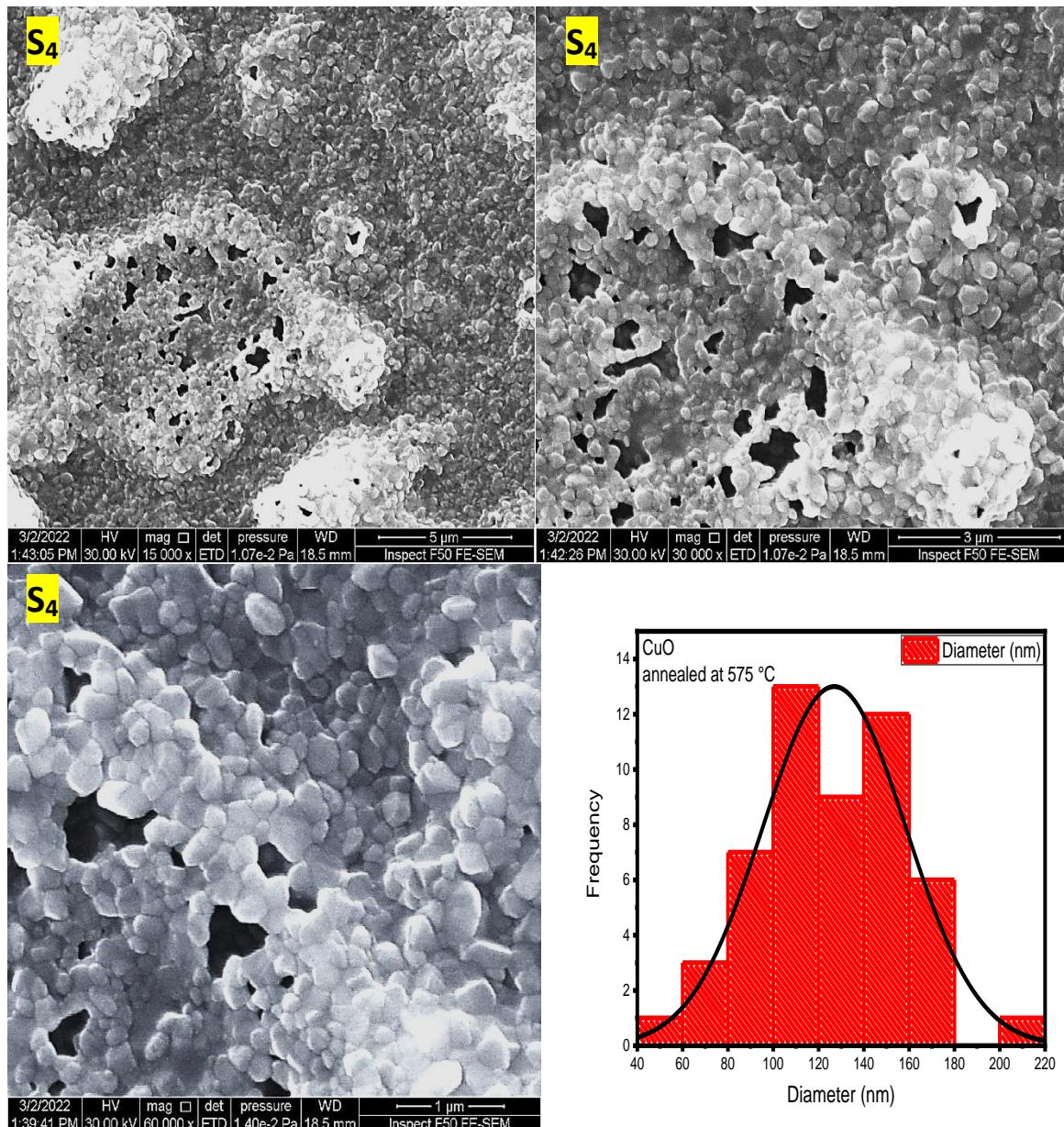
الشكل (4–4(a11)): صورة (SEM) مخطط توزيع الحجمي الحبيبي لاغشية CuO غير المطعمة ومدنه بدرجة حرارة ,(425°C)



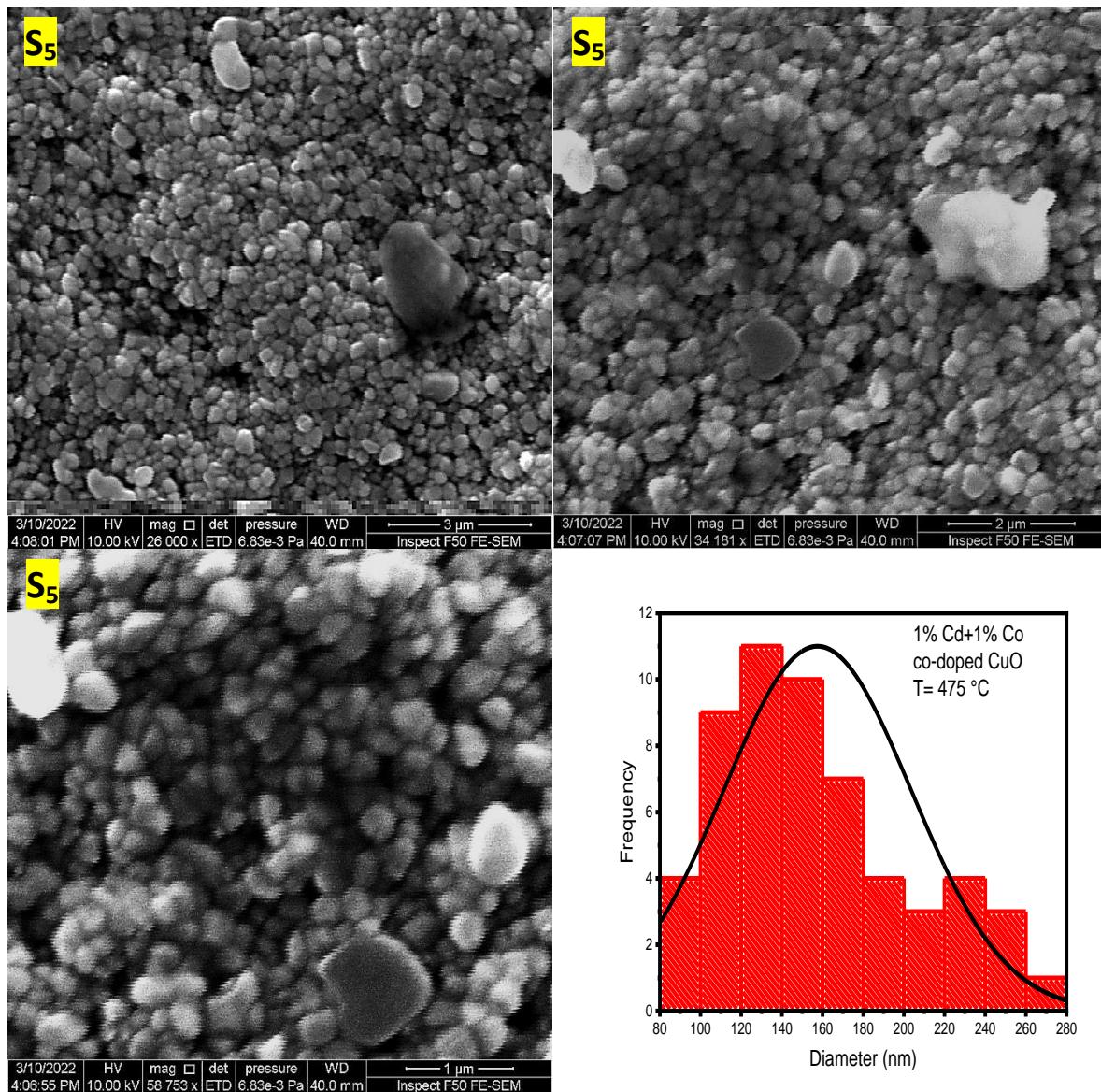
الشكل (4- 11- b): صورة(SEM) للمقطع العرضي (Cross-Section) مع مخطط توزيع الحجمي الحبيبي لأغشية CuO غير المطعمة و ملدية بدرجة حرارة (475°C).



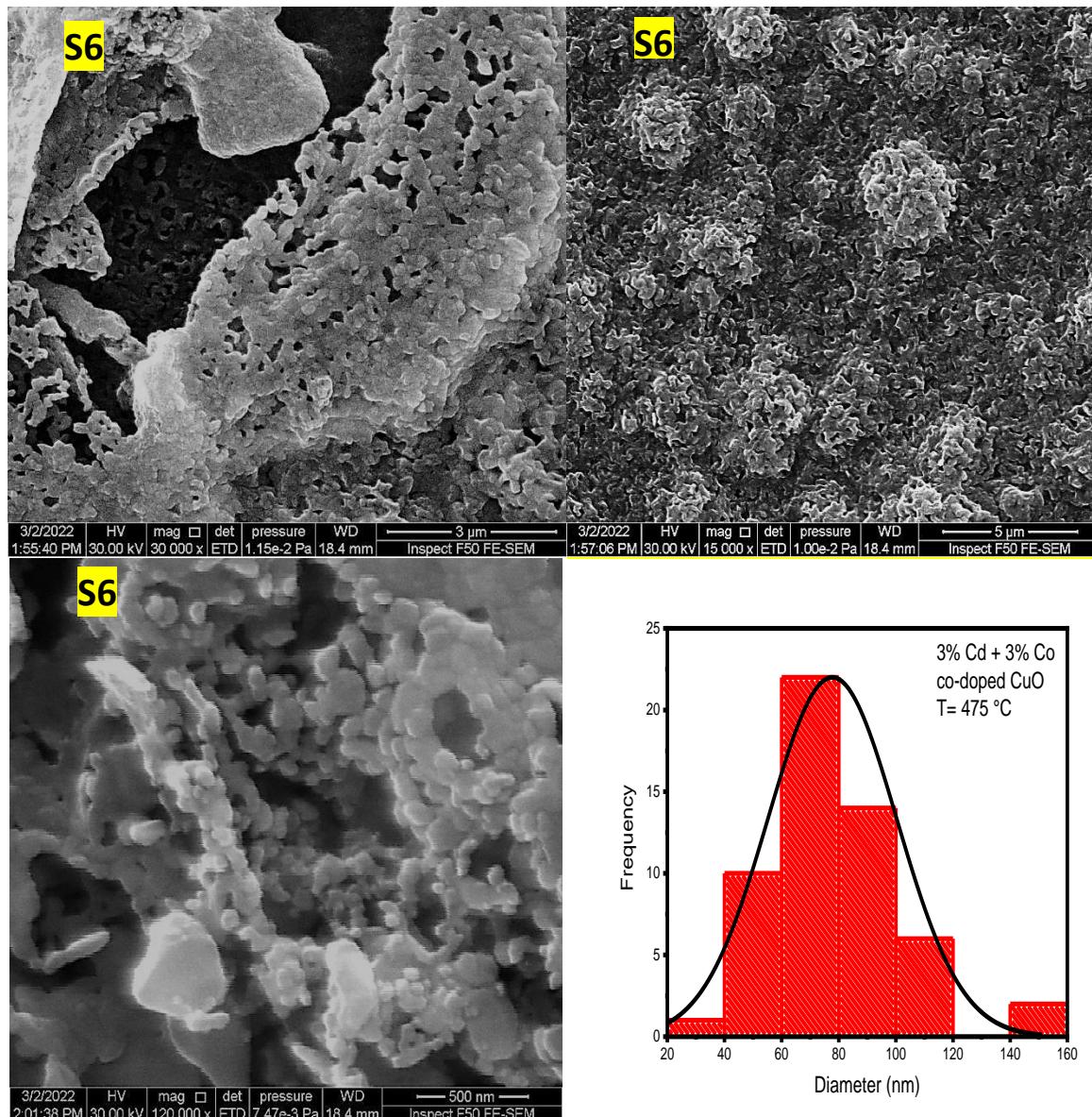
الشكل (4): صورة (SEM) مع مخطط توزيع الحجمي الحبيبي لاغشية CuO غير المطعمة و ملدية بدرجة حرارة (525°C).



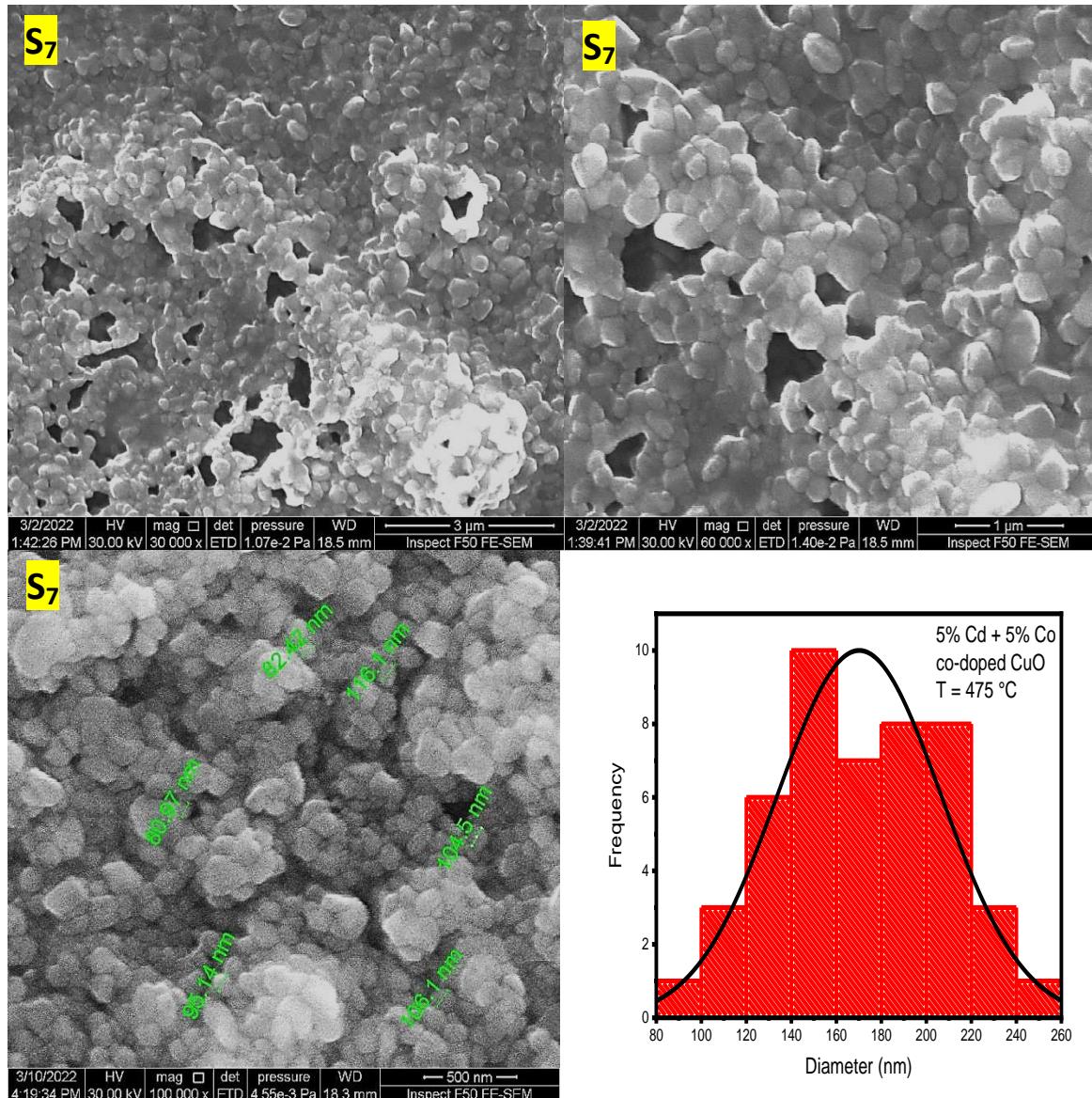
الشكل (4) : صورة (SEM) مع مخطط توزيع الحجمي الحبيبي لاغشية CuO غير المطعمة و ملدية بدرجة حرارة (575°C).



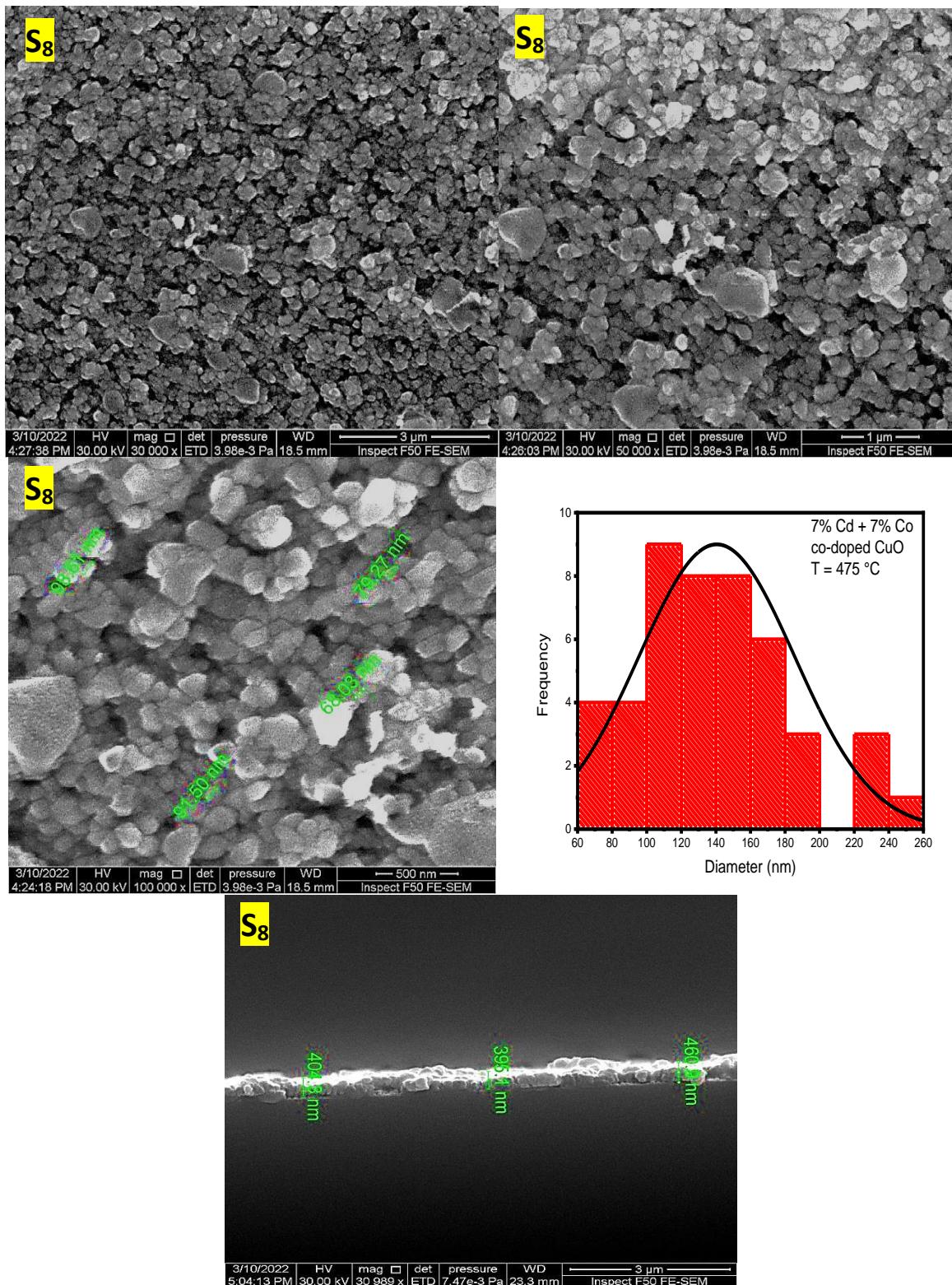
الشكل (4): صور (SEM) مع مخطط توزيع الحجمي الحبيبي لأغشية CuO المطعمة وملدنة بدرجة حرارة .(475°C)



الشكل (4- 11f) : صورة ( SEM ) مع مخطط توزيع الحجمي الحبيبي لأشباه CuO المطعمة و ملدنة بدرجة حرارة .( $475^{\circ}\text{C}$ )

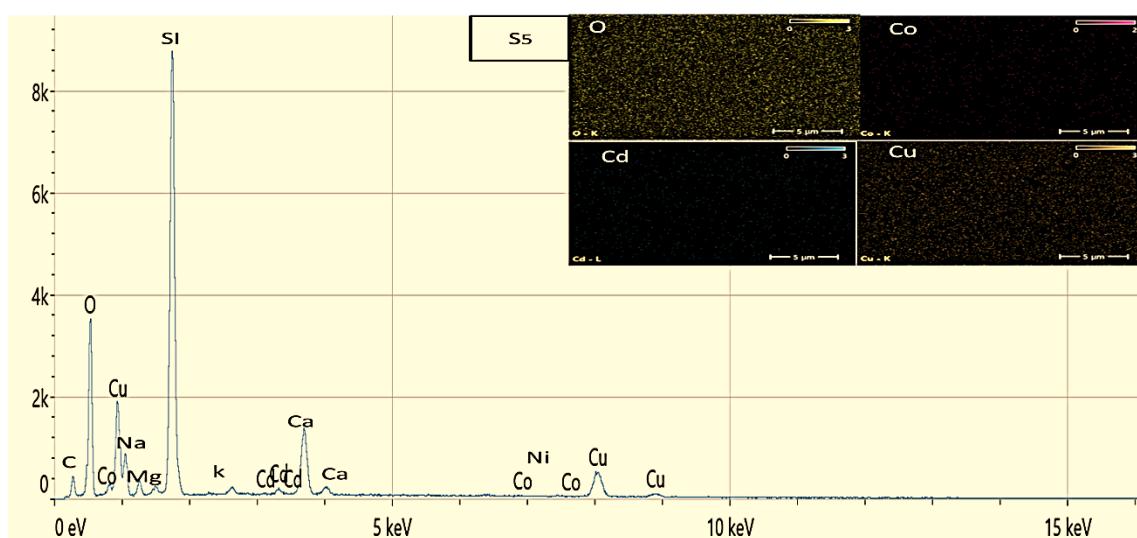
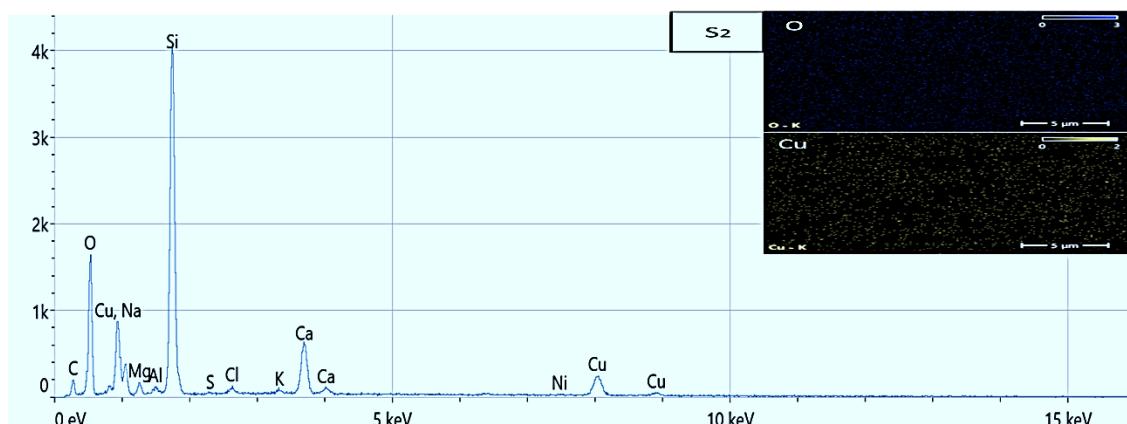


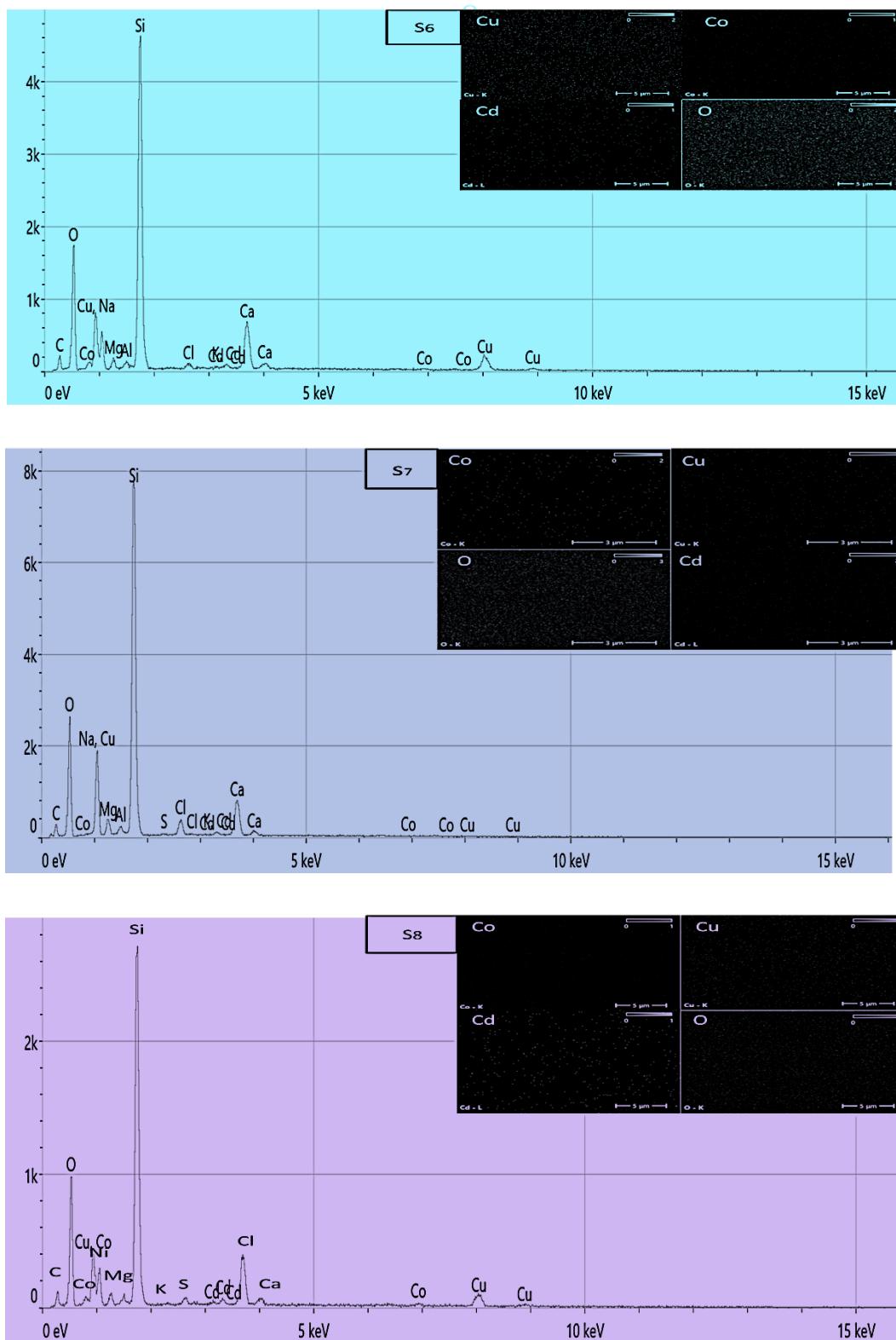
الشكل (4-4): صورة SEM مع مخطط توزيع الحجمي الحبيبي لأنشية CuO المطعمة وملدنة بدرجة حرارة .(475°C)



الشكل (4): صورة للمقطع العرضي SEM مع مخطط توزيع الحجمي الحبيبي لأغشية CuO المطعمة وملينة بدرجة حرارة (475°C).

يبين الشكل (4 – 12) مطيافية تشتت الطاقة (Energy Dispersive Spectroscopy)، لأغشية غير المطعمة، والأغشية المطعمة ثنائيا ( $S_5, S_6, S_7$  and  $S_8$ ) بالكادميوم والكوبالت يعدّ من أساليب التحليل التي تمكنا من معرفة نسب المواد الكيميائية الداخلة في تركيب المادة، والتأكد من وجودها، وتوزيعها. من خلال (EDS)، وكذلك صور (Electron Image) نلاحظ تغيرات طفيفة في أشكال المواد الداخلة في تركيب الأغشية المحظرة الرقيقة ( $Cu, Cd, Co, O$ ), وتوزيع شبة متجانس لعناصر الكادميوم، والكوبالت ضمن غشاء أو كسيد النحاس مع ظهور مواد أخرى مثل ( $Na, Al, Ca, Cl, K, S, O, Si, C, Mg$ )، والتي تمثل مكونات قواعد القاعدة (الزجاج) التي تم الترسيب الغشاء ( $CuO$ ) عليها، وهذا يفسر قيمة الأوكسجين العالية في النسب الظاهرة فاغلب تلك النسبة تعود لمكونات الزجاج أي قواعد الترسيب





الشكل (4 – 12): صور تحليلات (EDS) مع صور (Electron Image) لأغشية CuO المحضرة.

## (3 - 2 - 4) مجهر القوة الذرية Atomic Force Microscopy (AFM)

استخدم مجهر القوة الذرية في دارسة طبغرافية السطح، والتركيب البلوريات السطحي للأغشية المرسبة، ومن خلاله تم حساب معدل الحجم الحبيبي (Average Grain size)، ومعدل خشونة السطح (RMS Roughness Average)، ومعدل الجذر التربيعي (RMS Roughness) وهو يمثل مربع مجموع الارتفاعات والانخفاضات للحببيات على حاصل جمعها تحت الجذر التربيعي، وكلما كانت قيمة معدل الجذر التربيعي قليلة يعني أنَّ السطح أكثر انتظاماً وأقل خشونة.

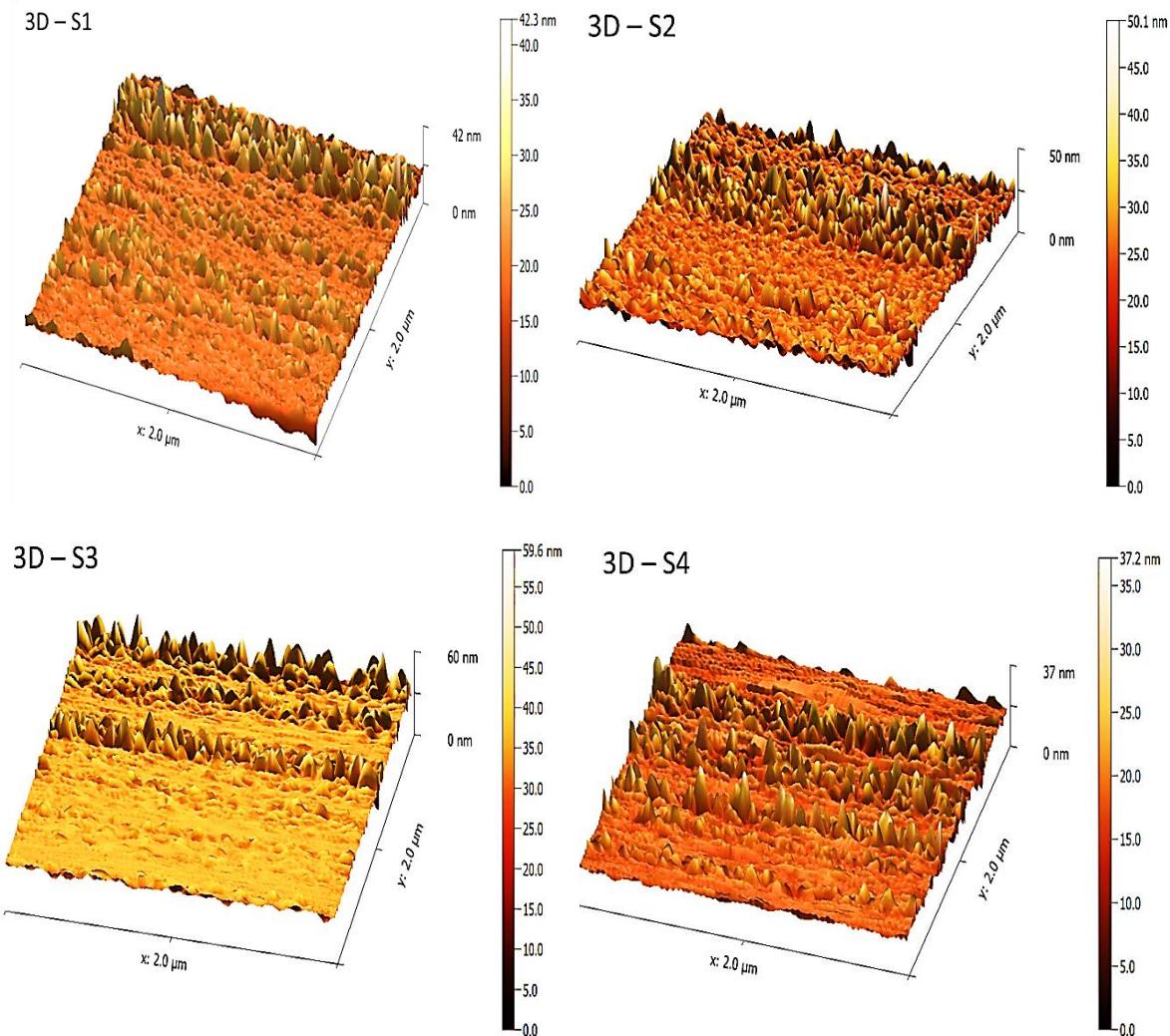
يبين الشكل (4 - 13) صور AFM ذات الأبعاد الثلاثية توزيع الحبيبات سطوح الأغشية المحضرة إذ كان بشكل عام شبة متجانس، وتخالف نسبة تجانس الغشاء باختلاف درجة حرارة التلدين، ونسب التعقيم إذ أظهرت الصور الثلاثية الأبعاد (3D) أشكال نانوية كروية (Spherical Nano-)، وأشكال Nano-Flowers و Sized Granules، Cauli-Flowers،

ويبيين الجدول (4 - 5) الحجم الحبيبي و معدل خشونة السطح و معدل الجذر التربيعي، ولوحظ تأثير ارتفاع درجة حرارة التلدين على طبغرافية السطح للأغشية CuO غير المطعمية إذ تقل بدايته قيم خشونة السطح (RMS) والحجم الحبيبي ليسجل أدنى قيم لها ( $475^{\circ}\text{C}$ ) ثم تبدا قيم الحجم الحبيبي بالتزاييد مع ارتفاع درجات حرارة التلدين كما يوضح الشكل (4 - a13) تغير المعدل الحجم الحبيبي مع درجات حرارة التلدين والشكل (4 - a14) يبيين تغير معدل الخشونة مع درجات حرارة التلدين للأغشية أوكسيد النحاس غير المطعم إذ نلاحظ تناقص في معدل الخشونة مع زيادة درجة حرارة التلدين، وكما لوحظ أنَّ الغشاء CuO المطعم، أنَّ قيم الحجم الحبيبي ومعدل الخشونة تزداد تدريجياً بزيادة نسب التعقيم للعينات ( $\text{s}_5, \text{s}_6, \text{and } \text{s}_7$ )، وهذا يدل إلى أشغال (Co + Cd) لمناطق حبيبية بينية (Inter-Grain Regions)، وموقع بينية داخل الشبكة البلوريات [123, 124] كما يوضح في الشكل (4 - b13) تغيراً للحجم الحبيبي مع نسب التعقيم، والشكل (4 - b14) تغيراً في معدل الخشونة مع نسب التعقيم أما العينات ذات النسب العالية ( $\text{s}_8$ ) نلاحظ تناقصاً في الحجم الحبيبي، والخشونة كما موضح في الشكل (4 - b13)، ويرجح ذلك التناقص إلى أشغال ذرات التعقيم موقع شبكة الغشاء (CuO)، وأنَّ صور AFM التي تم الحصول عليها تتفق تقريباً مع ما حصل عليه الباحثون في الدراسات السابقة [120, 124]

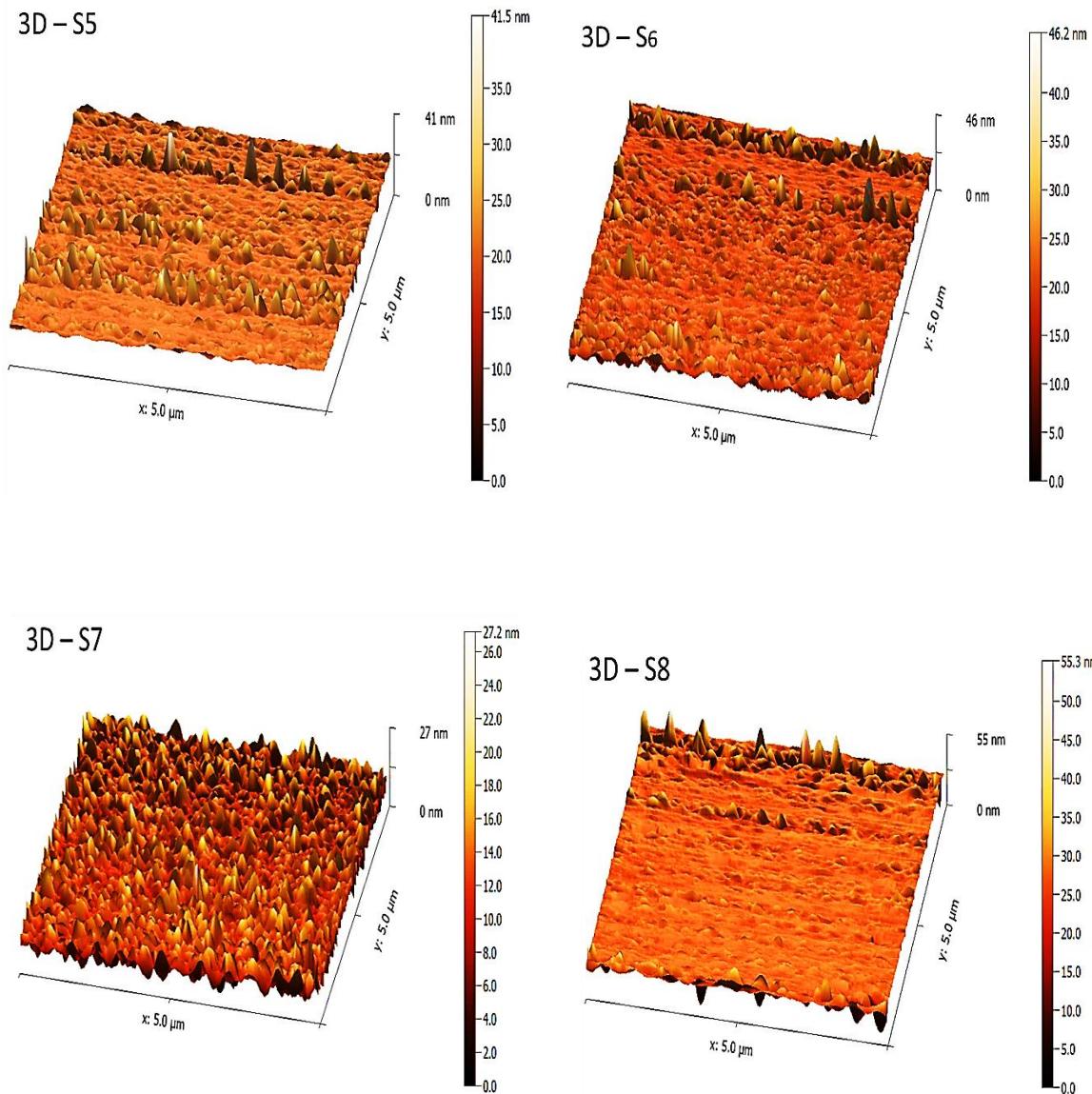
الجدول (4 – 5): قيم خشونة السطح والجذر التربعي لمربع متوسط الخشونة والحجم الحبيبي للأغشية المحضرة.

Sample Code	Average Roughness (nm)	RMS Roughness (nm)	Average Grain Size (nm)
S <sub>1</sub>	2.15	3.10	18.45
S <sub>2</sub>	2.45	3.45	24.23
S <sub>3</sub>	1.88	3.11	33.84
S <sub>4</sub>	1.77	2.66	17.33
S <sub>5</sub>	1.22	1.88	19.94
S <sub>6</sub>	1.63	2.33	20.18
S <sub>7</sub>	1.85	2.39	11.17
S <sub>8</sub>	1.26	2.03	26.12

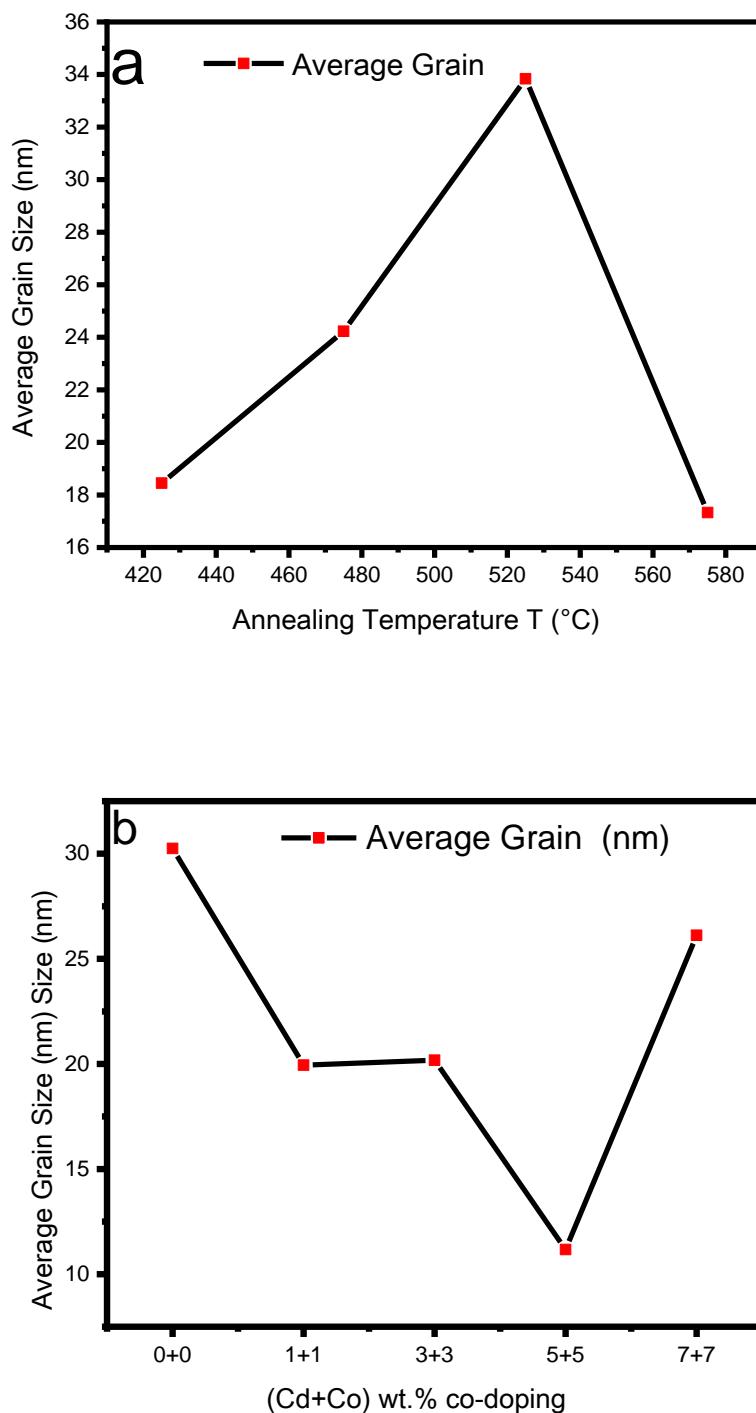
كذلك لوحظ من توزيع تراكيز التراكم الحبيبي بأن قيم حجم الحبيبات تقع ضمن القياسات النانوية مع تنوع زحف قمم نحو الأحجام الحبيبية المختلفة اعتماداً على درجة حرارة التلدين، ونسب التطعيم الثنائي [Cd+ Co] co-Doping)، ويمثل معدل الخشونة مقياس الجودة السطح، إذ أنَّ الزيادة في قيمه معدل الخشونة تؤدي إلى زيادة المساحة السطحية وذلك يؤدي إلى زيادة الامتصاصية وزيادة تشتت الضوء الساقط، وبالتالي نقص النفاذية البصرية.



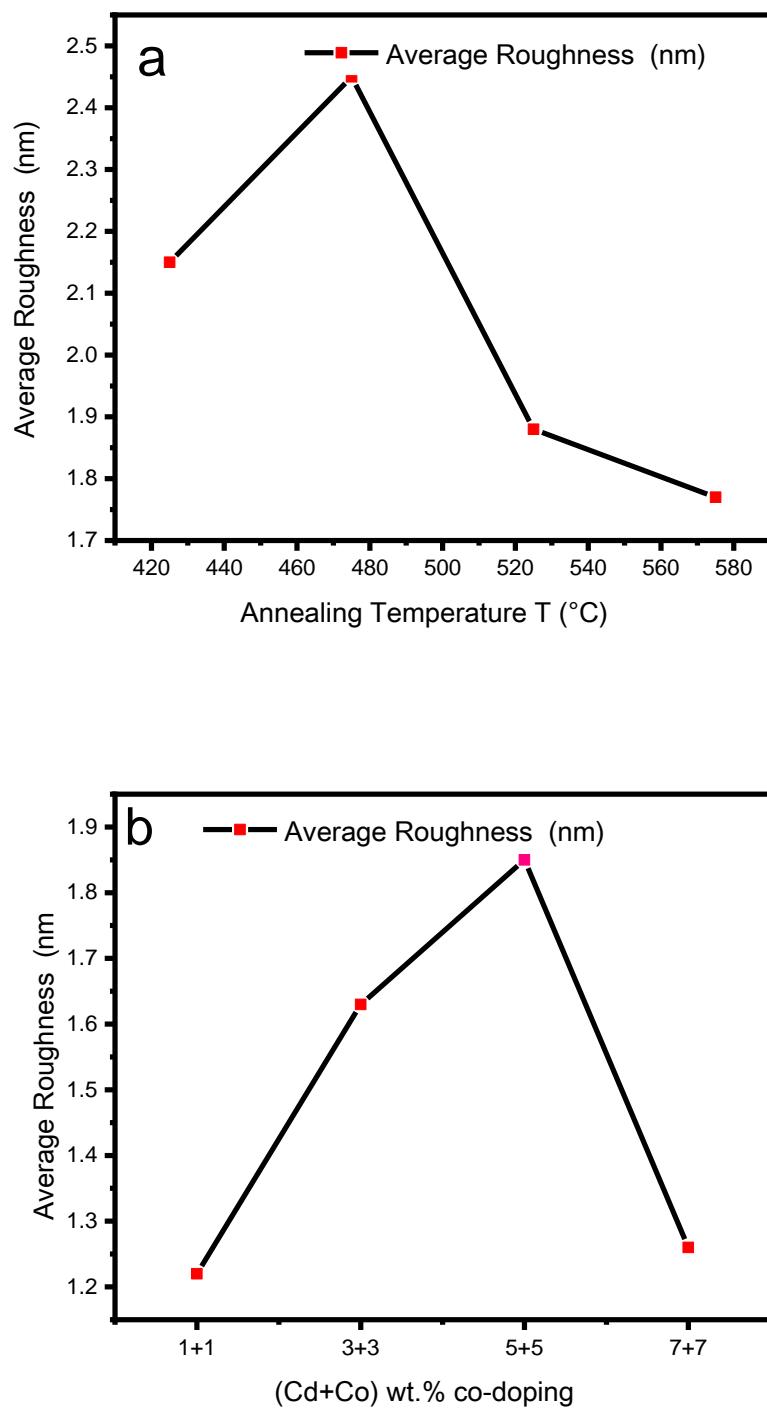
الشكل (4 – a-13): صور AFM ثلاثية الابعاد لأغشية (CuO) غير المطعمة والمدنة بدرجات حرارة مختلفة



الشكل (4 – 13 - b): صور AFM ثلاثة الابعاد لأغشية (CuO) المطعمة ثنائياً بنسب متساوية بالكادميوم والكوربليت.



الشكل (4 – 14): (a) تغير الحجم الحبيبي مع درجات حرارة التلدين و (b) نسب التعظيم لأغشية  $\text{CuO}$  غير المطعمة والمطعنة تعليم ثبائي متساوي بالكادميوم والكوبالت



الشكل (4 – 15): (a) تغير الخشونة مع درجات حرارة التلدين (b) نسب التطعيم المتتساوية لاغشية CuO.

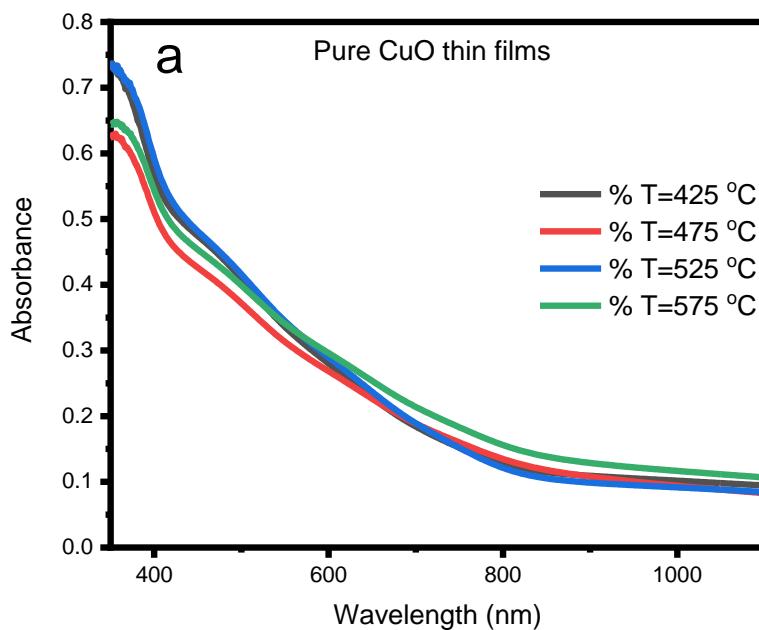
**Optical Measurements****(3 – 4) القياسات البصرية**

من أجل تحديد الخصائص البصرية تم دراسة طيفي النفاذية، والامتصاصية وكذلك حساب الانعكاسية، و الثوابت البصرية للأغشية CuO المطعمة التي لدنت بدرجات حرارة مختلفة (425, 475, 525, and 575°C)، والمطعمة تعديماً ثنائياً بالعناصر الكادميوم، والكوبالت بنسبة وزنية [(1+1),(3+3),(5+5), and(7+7)، (Co + Cd) wt%]

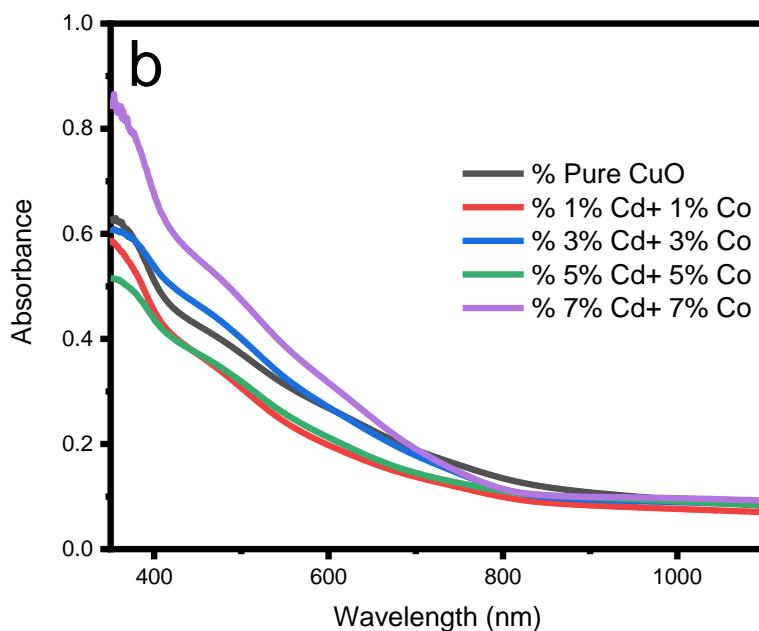
**Absorbance (A)****(1 – 3 – 4) الامتصاصية**

تم حساب الامتصاصية عند مدى طول موجي nm (350 - 1100) لأغشية CuO غير المطعمة الملدنة بدرجات حرارة مختلفة، والمطعمة تعديماً ثنائياً بنسبة وزنية متساوية من عنصري الكادميوم، والكوبالت، يبين الشكل (4 – a16) أنَّ الامتصاصية تأخذ بالانحلال الاسى مع زيادة الطول الموجي، ويرجع سبب ذلك إلى كون طاقة الفوتون غير كافية على نقل الإلكترونات من حزم التكافؤ إلى حزم التوصيل، إذ أنَّ العلاقة بين الطول الموجي وطاقة الفوتون تكون عكسية، وتفسير ذلك أنَّ طاقة الفوتون تكون أقل من فجوة النطاق لغشاء (CuO) لذلك تقل الامتصاصية بزيادة الطول الموجي [125].

نلاحظ من الشكل أنَّ الأغشية النقية التي تم تلدينها بدرجات حرارة مختلفة تزداد لتصل أعلى نسبة للامتصاصية عند درجة حرارة (525°C)، وتتناقص قيمتها عند تجاوزها، وأنَّ أغشية الملدنة بدرجات حرارة مختلفة تسلك نفس طبيعة سلوك المنحني الامتصاصية لغشاء الملدنة عند أقل درجة حرارة تلدين (425°C)، ويعزى ذلك عند ارتفاع درجة حرارة التلدين يؤدي إلى زيادة حجم الحبيبي كما أوضحت نتائج (XRD)، ومن ثم زيادة المستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة البصرية، وان حافة الامتصاص انزاحت نحو الطاقات العالية [126, 44, 46]. أما الأغشية المطعمة بنسبة متساوية بالكادميوم، والكوبالت وكما موضحة بالشكل (4 – b16) فنلاحظ أنَّ أقل امتصاصية تكون عند نسبة تعليم (5+5) والنسب (3+3)(1+1) أقل من الغشاء النقى واعلى من نسبة (5+5)، واعلى امتصاصية للتعليم عند النسبة (7+7) بسبب امتلاكها اعلى خشونة للسطح وذلك يكسبها اكبر مساحة سطح لذلك تكون الامتصاصية عالية.



الشكل (4 – a16): طيف الامتصاصية لأغشية CuO غير المطعمة والمدنة بدرجات حرارة مختلفة.

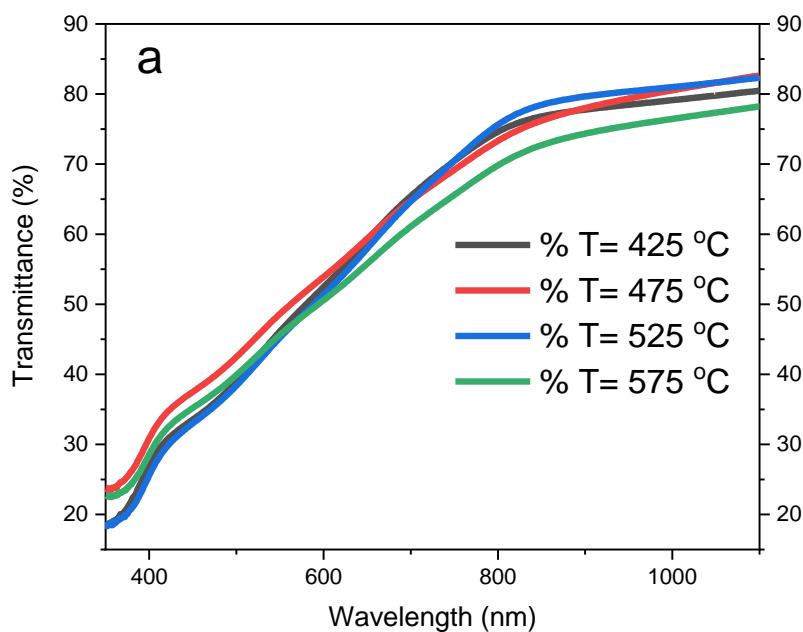


الشكل (4 – b16): طيف الامتصاصية لأغشية CuO غير مطعمة والمطعمة تعليم ثانوي بنسب متساوية بالكادميوم والكوبالت والمدنة بدرجة حرارة 475 °C

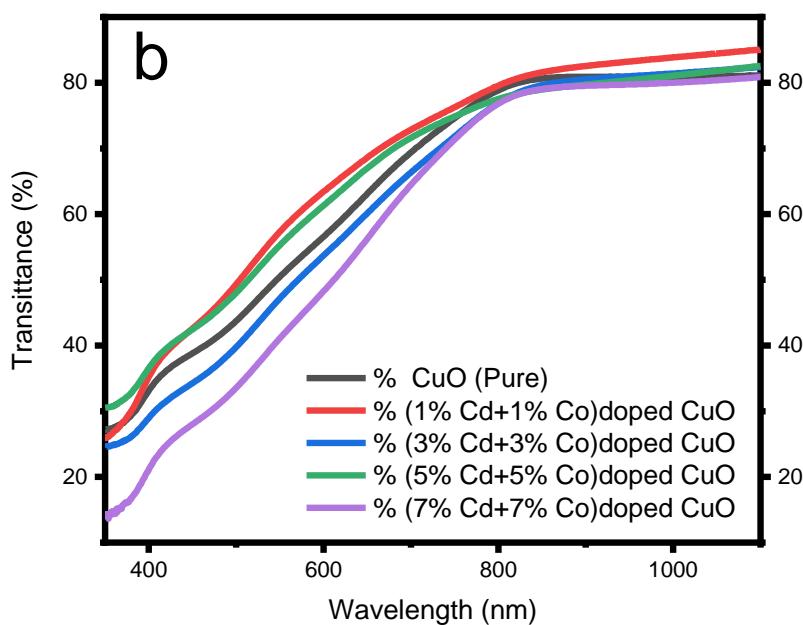
## (2) النفاذية - 3 - 4

**Transmittance (T )**

تم قياس النفاذية بضمن المدى (nm 350-1100 nm)، والتي أظهرت أطيف النفاذية الموضحة في الشكل (4-4) (a17 – b17) تسلك سلوكاً معاكساً لأطيف الامتصاص للأغشية (CuO) غير المطعمة، والمطعمة تعريماً ثانياً بالكلادميوم، والكوبالت بنسب متساوية. لوحظ من الشكل (4-4) (a16) أنَّ النفاذية تبدأ باقل قيمة من (350 nm) ثم تبدا بالزيادة بسرعة اكبر مع زيادة الأطول الموجي في مدي (400 – 850 nm)، والذي سوف يمثل فيما بعد حافة الامتصاص، ويعود السبب لعدم امتلاك الفوتون الطاقة اللازمة لأنارة الإلكترونات الذرات الغشاء المحضر. ثم تبدا بالتناقص مع زيادة درجات حرارة التدلين، وذلك بسبب زيادة الحجم الحبيبي، ونقص قيم الانفعال المايكروي، وزيادة خشونة السطح بفعل درجات حرارة التدلين [127, 128]، وهذا ما تم توضيحه من خلال قياسات الحيدود للأشعة السينية (XRD). أما نفاذية الأغشية التي تم تعريماً لها نلاحظ أنَّ النفاذية تزداد بزيادة بنسب التطعيم إذ لوحظ أنَّ أعلى نفاذية تكون عند نسبة تعريماً (1+1) إذ بلغت قيمة النفاذية (85%)، ويعزى الزيادة في النفاذية إلى تناقص تشتت الفوتون بسبب العيوب البلوريات أو زيادة في النقل البصري [129]. ثم تبدا النفاذية بتناقص بزيادة تراكيز التطعيم لتصل لنفاذية عند النسبة (7+7) لتصل لقيمة (81%)، والتي لها تطبيقات عديدة في الأجهزة الإلكترونية [117, 129]. قد يعود الانخفاض في النفاذية إلى زيادة في تشتت الفوتون بواسطة العيوب البلوريات . أو قد يكون للامتصاص الحر للفوتونات أيضاً سبباً في تقليل النقل البصري للأغشية الرقيقة المطعمة بنسب عالية من المعادن [117, 130].



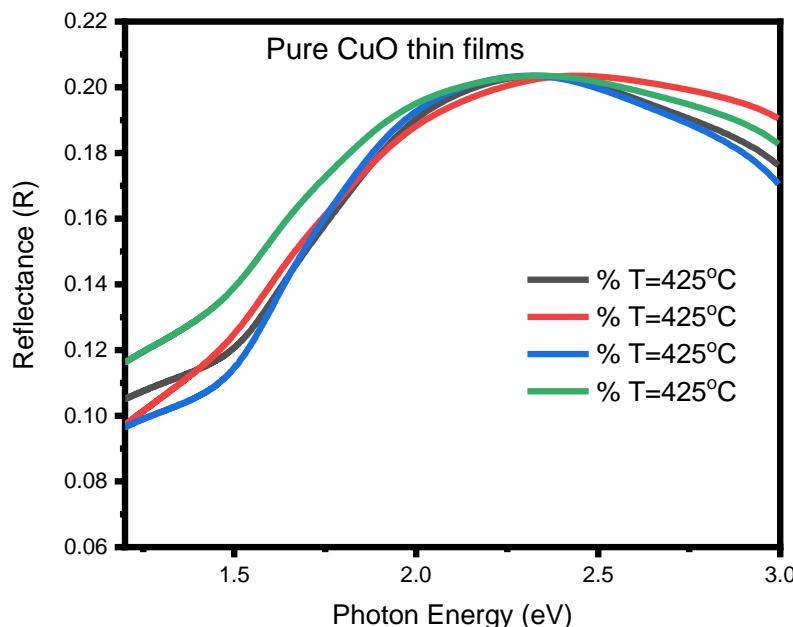
الشكل (4 – a17): طيف النفاذية لأغشية CuO غير المطعمة لدرجات حرارة تلدين مختلفة.



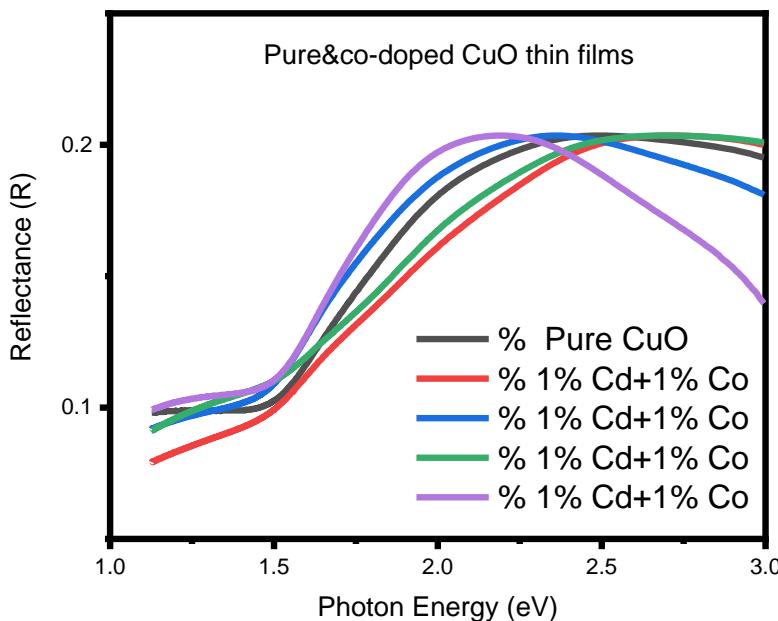
الشكل (4 – b17): طيف النفاذية لأغشية CuO غير المطعمة والمطعمة تعليم ثنائي بنسب متساوية بالكادميوم والكوبالت والمدنة بدرجة حرارة 475 °C.

**Reflectance (R)****(3 – 3 – 4) الانعكاسية**

تم حساب الانعكاسية (R) من طيفي الامتصاصية، والنفاذية من خلال استخدام العلاقة (2 - 11) لجميع أغشية CuO الرقيقة المحضرة . من الشكل (4 – a18) الذي يوضح منحنيات الانعكاسية دالةً لطاقة الفوتون لأغشية CuO الرقيقة غير المطعمة الملدن بدرجات حرارة تلدين (425,475,525and 575°C) إذ يلاحظ ان الانعكاسية تكون شبه مستقرة عند طاقة الفوتون الواطئة ثم تبدا بالتزايد مباشرة في مدى الطاقات العالية، إنَّ سبب حصول هذه النتيجة هو أنَّ الامتصاصية تكون قليلة عند طاقات الفوتونية الواطئة الأقل من قيمة فجوة الطاقة، وتزداد قيم الامتصاص عند الطاقة المساوية لقيم فجوة الطاقة نتيجة حدوث الانتقالات الإلكترونية من قمة حزم تكافؤ إلى قعر حزم التوصيل مما يسبب في هبوط قيم الانعكاسية (R) ، كما لوحظ أنَّ الانعكاسية تزداد عند التطعيم بعنصري الكادميوم، والكوبالت اذ لوحظ أنَّ سلوك منحنيات طيف الانعكاسية قد تأثر بشكل كبير بتغير أغشية أوكسيد النحاس [Cd+ Co] co-Doping نسب التطعيم الثنائي، ويعزى سبب ذلك كما أشرنا إلى الزيادة أو النقصان في قيم الامتصاصية، نتيجة تغير التركيب البلوريات كما أوضحته قياسات XRD و FE-SEM و AFM.



الشكل (4 – 4): الانعكاسية دالةً لطاقة الفوتون لأغشية CuO غير المطعمة والملندة بدرجات حرارة مختلفة.



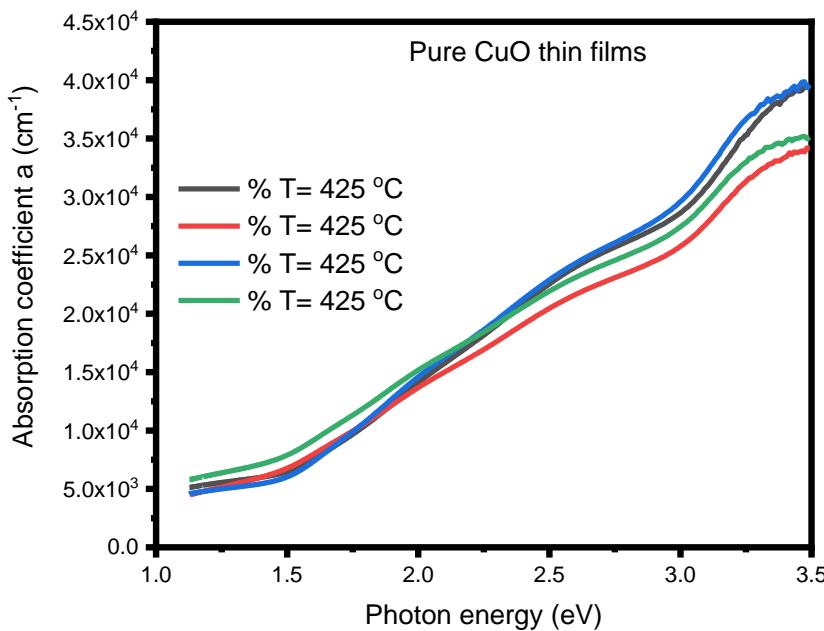
الشكل (4 – b18): الانعكاسية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية CuO غير المطعمة والمطعمة بالعناصر الكادميوم والكوبالت وبدرجة تلدين 475°C .

### Absorption Coefficient (α)

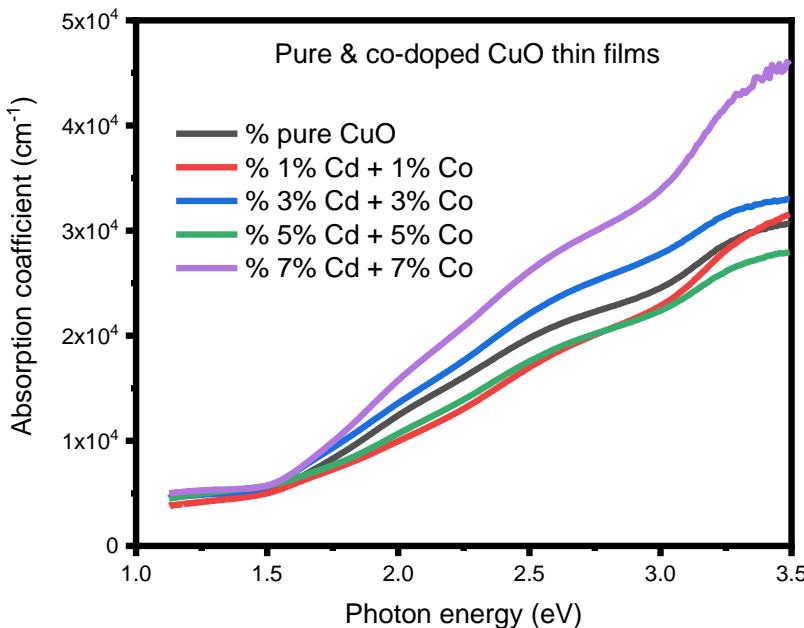
### 4 – 3 – 4 معامل الامتصاص

تم حساب معامل الامتصاص للأغشية (CuO) غير المطعمة، والملنن بدرجات حرارة مختلفة باستخدام علاقة (2 - 17) والشكل (4 – 19 – a , b) يبين تغير معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) للأغشية المحضرة بوصفة كدالة لطاقة الفوتون، لوحظ من الشكل أنَّ سلوك منحنيات معامل الامتصاص يشابه سلوك طيف الامتصاصية، إذ تبدا منحنيات معامل الامتصاص بشكل عام بالزيادة التدريجية مع زيادة طاقة الفوتونات الضوئية الساقطة إلى أنْ تصبح قيمة معامل الامتصاص أكبر من ( $\alpha > 10^4$ ) بالنسبة للأغشية بين حزمي التكافؤ، والتوصيل عند تلك الطاقات، الأمر الذي يشير إلى إمكانية حدوث الانتقالات الإلكترونية المباشرة بين حزم التكافؤ، وحزم التوصيل عند تلك الطاقات، إذ أنَّ قيم معامل الامتصاص العالية، والتي تزيد عن ( $\alpha > 10^4$ ) تشير لحدوث انتقالات الكرتونية مباشرة، أما القيم الأقل لمعامل الامتصاص عن قيم ( $\alpha < 10^4$ ) تشير لحدوث الانتقالات الإلكترونات غير المباشرة، وكذلك يلاحظ بان سلوك منحنيات معامل الامتصاص تتغير مع تغير نسب التطعيم فبعضها يسلك نفس سلوك الأغشية غير المطعمة نفسها مع زيادة في قيمته بسبب زيادة الامتصاصية للأغشية نتيجة تطعيمها الذي

تسبب بملء الفراغات الأوكسجينية بأيونات التطبعيم (Co ions) و (Cd ions) كما ذكرنا سابقا ثم يحدث نقص في قيم فجوة الطاقة البصرية، وتبيّن أيضاً أن قيم معامل الامتصاص تقل مع بعض نسب التطبعيم الثنائي، وزحف حافة الامتصاص باتجاه الطاقات الفوتونية العالية مما يؤدي إلى زيادة في قيم فجوة الطاقة البصرية ويعزى سبب ذلك كما أسلفنا إلى إشغال ذرات الكادميوم (Cd) مواقع تعويضية، و استبداليه في شبكة  $\text{CuO} : \text{Co}$



الشكل (4 – a19): معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) للأغشية  $\text{CuO}$  المحضره غير مطعمة والمدنة بدرجات حرارة مختلفة.



الشكل (4–b19): معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) لأغشية  $\text{CuO}$  غير مطعمة المطعمة بنسبة متساوية من الكادميوم والكوبالت .475°C .

### Optical Energy Gap ( $E_g$ )

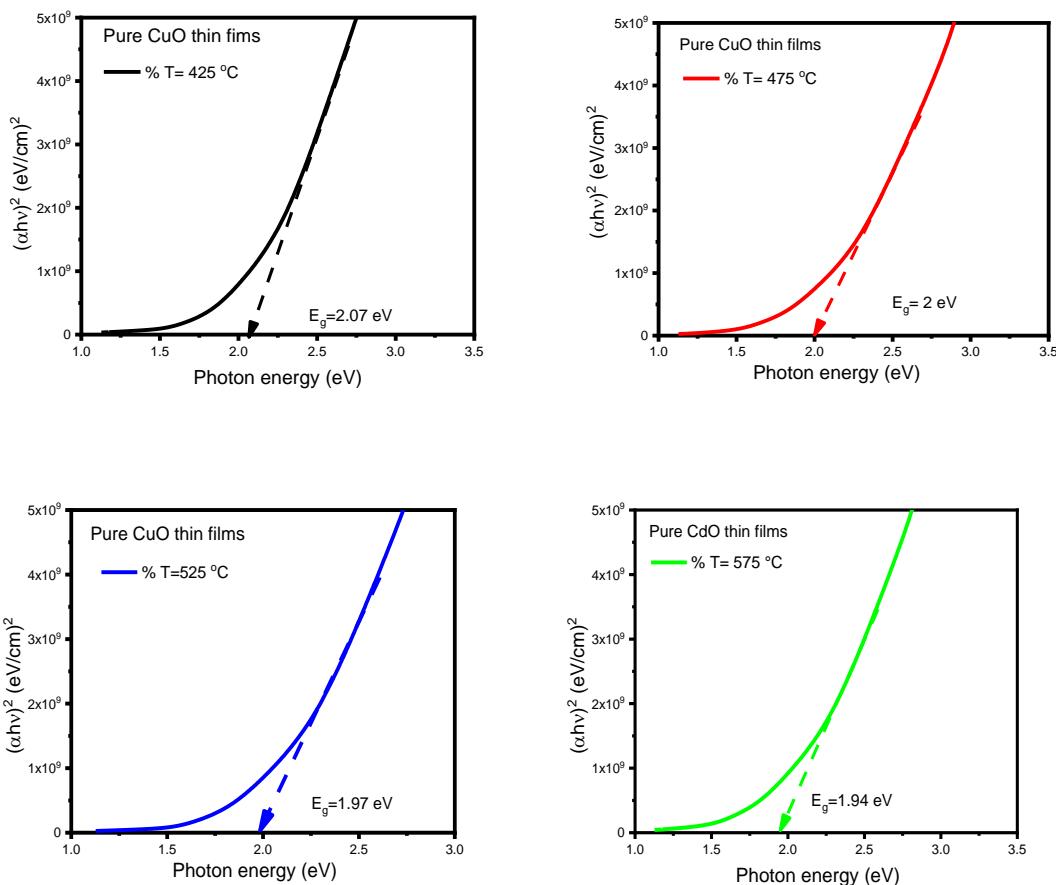
### 3 – 4 – (5) فجوة الطاقة البصرية

تم حساب فجوة الطاقة البصرية ( $E_g$ ) للأغشية المحضرة من ( $\text{CuO}$ ) غير المطعمة الملنة بدرجات حرارة مختلفة، والمطعمة بنسبة متساوية بكل من العنصرين الكادميوم ن والكوبالت، إذ تعد فجوة الطاقة من أهم الثوابت الفيزيائية التي يتم اعتمادها في تحديد إمكانية استعمال الغشاء المحضر في التطبيقات منها الثنائية الضوئية، والمحسّنات الغازية، والخلايا الشمسية، وكواشف الأشعة الكهرومغناطيسية، إذ أنَّ كل تطبيق يتطلب فجوة طاقة بصرية معينة تتناسب طاقة الفوتونات الساقطة عليها، والتي تعمل بدورها على تفعيل التطبيق المحدد [131]، وفي دراستنا الحالية ومن قيم معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) يحدث نوع من انتقالات الإلكترونية المباشرة المسمومة، والتي من خلالها يمكن حساب فجوة الطاقة البصرية.

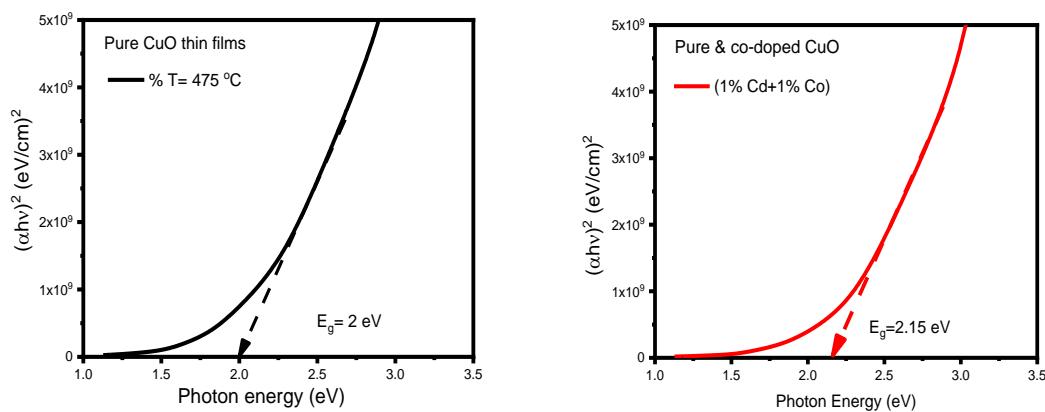
## \*فجوة الطاقة للانتقال الإلكتروني المباشر المسموحة

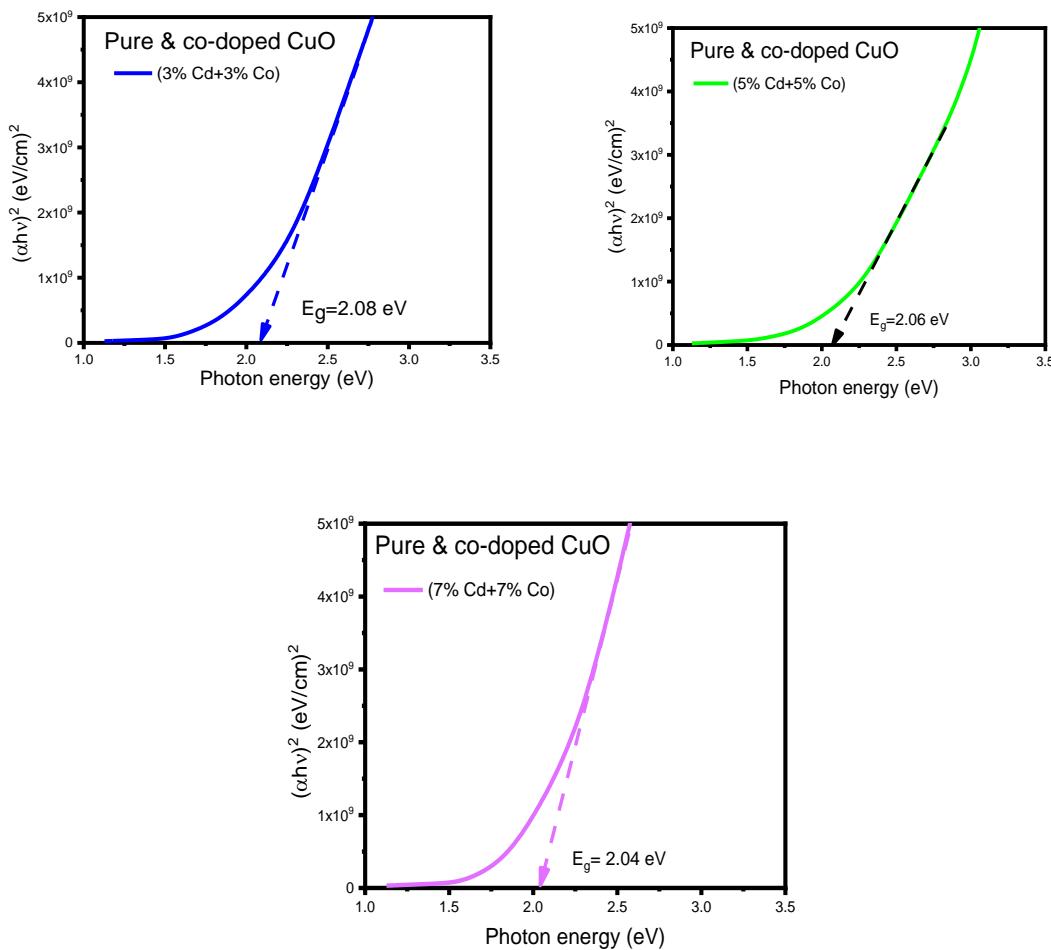
### Energy Gap For Direct Electronic Transition

باعتبار نموذج تاوز العلاقة (2 - 16)، وبالتعويض عن ( $r = 1/2$ ) تم حساب فجوة الطاقة للانتقال الإلكتروني المباشر المسموحة لاغشية ( $\text{CuO}$ ) غير المطعمة المدنة بدرجات حرارة مختلفة، والمطعمة بنسبة متساوية من الكادميوم ن والكوبالت ( $\text{Cd} + \text{Co}$ ) co-doping، إذ يتم عن طريق رسم علاقه بين طاقات الفوتونات الساقطة على الغشاء ( $h\nu$ )، وقيم  $(\alpha h\nu)^2$  بعد ذلك يتم رسم خط مستقيم تمر فيه معظم النقاط الواقعه على خط مستقيم بعد حافة الامتصاص الأساسية الذي يقطع محور الطاقة الفوتون عند  $= 0$   $(\alpha h\nu)^2$ ، وتمثل نقطة التقاء هذه فجوة الطاقة للانتقالات المباشرة المسموحة، والموضحة بالشكل (4 - a19) لجميع الأغشية الرقيقة محضره، وجد ان قيم فجوة الطاقة لاغشية  $\text{CuO}$  غير المطعمة تقل بارتفاع درجة حرارة التلدين وتتراوح قيمها بين (1.94 - 2.01 ev) كما مبينة في الجدول (4 - 6)، ويعزى ذلك إلى الزيادة الحاصلة في قيم حجم البلوريات كما موضحة في قياسات (XRD) الجدول (4 - 1)، وحجم الحبيبات كما في نتائج (FE-SEM) الجدول (4 - 4)، وبصورة عامة فإن زيادة كل من حجم الحبيبات وحجم البلورات تتسبب في تناقص فجوة الطاقة البصرية، ولوحظ أن قيم فجوة الطاقة تتغير إذ زادت القيم، وتناقصت بتغير نسب التطعيم الثنائي لاغشية ( $\text{CuO}$ )، ويمكن تفسير سبب الزيادة الحاصلة في قيم ( $E_g$ ) حسب تأثير إزاحة ملء الحزم لبورشتين موس (Burstein Moss Band)، وقانون فيغارد (Vegard's Filling Effect) [132]. أي أنَّ التطعيم يعمل على تقليل المستويات الموضعية لفجوة الطاقة، والقريبة من حزم التوصيل، وهذا يؤدي لانزياح حافة الامتصاص الأساسية إلى طاقة الفوتون العالية، وبذلك تحتاج الإلكترونات إلى طاقة أعلى لكي تجتاز هذه المستويات، أما السبب في الانخفاض في قيم فجوة الطاقة بزيادة نسب التطعيم فيمكن أن يكون بسبب إشغال أيونات الكوبالت، وأيونات الكادميوم موقع بينية، واستبداليه لاغشية ( $\text{CuO}$ )، وهذا ما يجعل استطارة الفوتونات تزداد بسبب التطعيم وبدوره يؤدي لزيادة التصادمات بين الفوتونات، والمادة أي زيادة مستويات الموضعية، وبذلك تقل فجوة الطاقة [133, 134].



الشكل (4-20(a)): قيم فجوة الطاقة البصرية لانتقال المباشر المسموح به لأغشية CuO غير المطعمة الملن بدرجات حرارة مختلفة.





(b20- 4): قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح به لأغشية (CuO) غير المطعمة والمطعمة بنسب

متقاربة من أيونات الكادميوم والكوبالت والملنن بدرجة حرارة  $475^{\circ}\text{C}$ .

الجدول (4 - 6): قيم فجوة الطاقة البصرية ( $E_g$ ) للانتقالات الإلكترونية المباشرة

Sample	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	$S_5$	$S_6$	$S_7$	$S_8$
Direct Transition	2.07	2	1.97	1.94	2.15	2.08	2.06	2.04
$E_g$ (eV)								

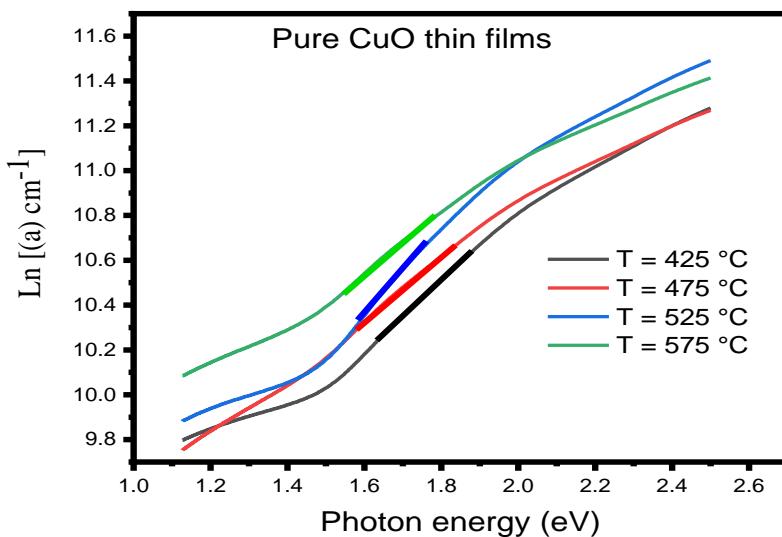
**Urbach Energy ( $E_u$ ) طاقة اورباخ (6 - 3 - 4)**

طاقة اورباخ أو ذيول – النطاق (Band- tail Width) تمثل عرض حالات الموضعية المسماومة في منطقة فجوة الطاقة البصرية، إذ يمكن حساب طاقة اورباخ لجميع اغشيه أو كسید

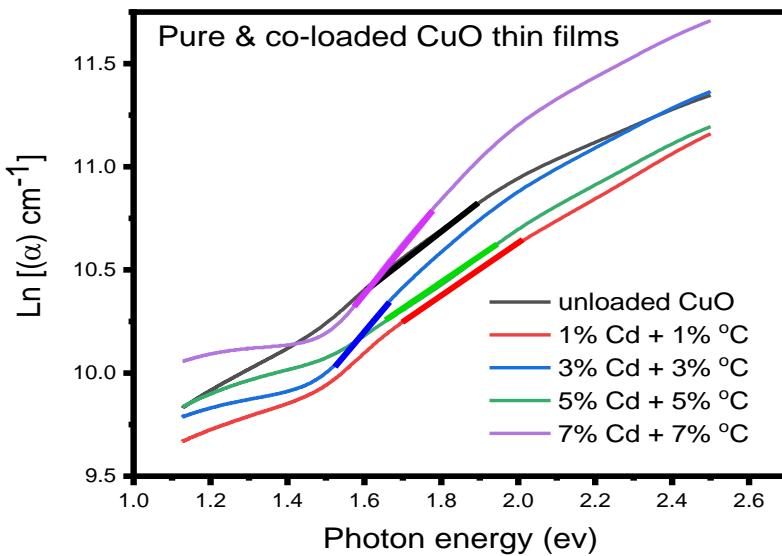
النحاس CuO غير المطعمة، والمطعمة ثنائياً بالكادميوم (Cd)، والكوبالت (Co) من خلال رسم علاقة بيانية بين طاقة الفوتون ( $h\nu$ ) و  $[\ln(\alpha)]$ ، وبأخذ مقلوب ميل الخط المستقيم عند منطقة الامتصاص الأسني، وكما يأتي

$$E_u = \frac{1}{\ln\alpha/h\nu} = \frac{1}{\Delta\ln\alpha/\Delta h\nu} = \frac{1}{Slope} \quad (1 - 4)$$

وكما توضح الأشكال (4 – 21b, a) أنَّ طاقة اورباخ صغيرة جداً إذا تم مقارنتها بقيم فجوة طاقة البصرية، إذ أنَّ طاقة اورباخ تتأثر بدرجات حرارة التلدين، والتطعيم الثنائي لأغشية أوكسيد النحاس، وكما تم توضيح قيم طاقة اورباخ في الجدول (4 – 6)، نجد ان سلوك قيم طاقة اورباخ معاكس لقيم فجوة طاقة البصرية، ويمكن أن يعزى السبب في الزيادة أو النقصان إلى في القيم إلى تزايد أو تناقص عدد المستويات الطاقة الموضعية (ان زيادة عدد المستويات الموضعية للطاقة يعمل على نقصان قيم فجوة الطاقة وبالتالي تعمل على زيادة قيم طاقة اورباخ)، ومن ما ذكر يمكن التحكم في قيم طاقة اورباخن وقيم فجوة الطاقة البصرية من خلال درجات حرارة التلدين، ومن التطعيم الثنائي لأغشية CuO



الشكل (4 – a21): العلاقة بين طاقة الفوتون ( $h\nu$ ) و  $[\ln(\alpha)]$  لأغشية CuO غير المطعمة والمدنة بدرجات حرارة مختلفة.



الشكل (4 – b21): علاقة بين طاقة الفوتون ( $h\nu$ ) و  $\ln[\alpha]$  لأغشية CuO غير المطعمة والمطعمة تعبيما ثانيا بالكادميوم والكوبالت والملندة بدرجة حرارة  $475^{\circ}\text{C}$ .

الجدول (4 - 7): قيم طاقة اورباخ

Sample	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
Urbach Energy	0.635	0.658	0.488	0.695	1	0.61	0.658	0.429

## Optical Constants

## (7 - 3 - 4) الثوابت البصرية

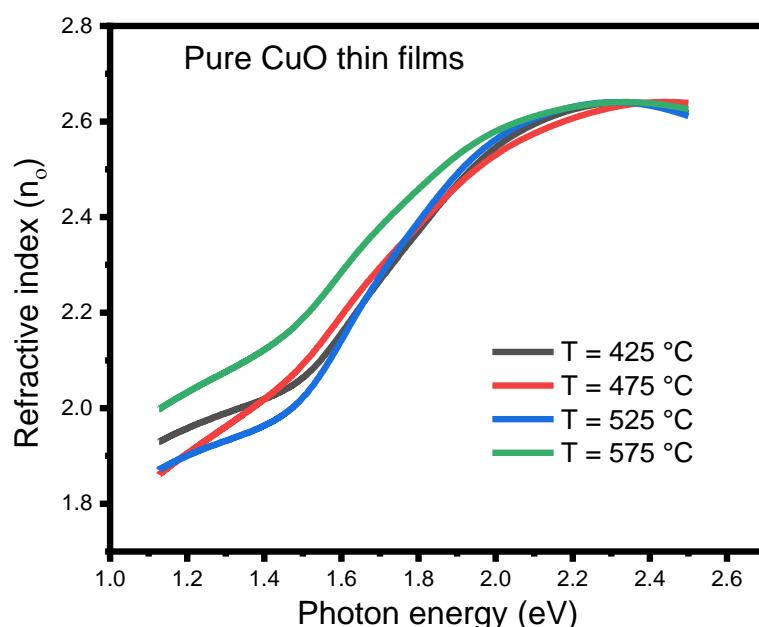
### Refractive Index ( $n_o$ )

### (1 - 7 - 3 - 4) معامل الانكسار

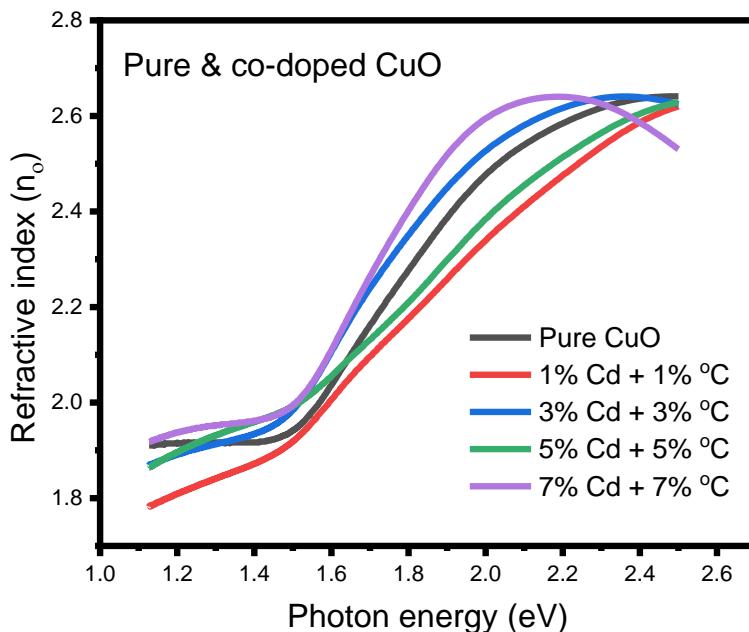
تم حساب معامل الانكسار ( $n_o$ ) لأغشية أوكسيد النحاس (CuO) غير المطعمة، والمطعمة تعبيما ثانيا بالكادميوم (Cd) والكوبالت(Co) بنسب وزنية متساوية من خلال العلاقة (2 – 21)، لوحظ من الشكل (4 – 22b,a) الذي يوضح العلاقة بين تغير معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون، أن معامل الانكسار يتزايد بزيادة طاقة الفوتون لجميع الأغشية المحضرة لأكسيد النحاس غير المطعمة الملندة بدرجات حرارة مختلفة، والمطعمة بنسب وزنية متساوية من الكوبالت، والكادميوم، وأنَّ قيمة الانكسار تزداد بزيادة درجات حرارة التلدين للأغشية CuO غير المطعمة اذ تتراوح قيمها باتجاه قيم

طاقة الفوتون الواطئة، إذ يلاحظ أنَّ قيم معامل الانكسار له تزداد مع زيادة طاقة الفوتون الساقط حتى تصل إلى أعلى قيمة لها والتي تكون مقاربة تقريباً لفجوة الطاقة البصرية، ويحدث بعدها تناقص في قيم ( $n_0$ ) ليظهر بشكل شبه مستقر عند الطاقات الفوتونات العالية، ويعود سبب الانخفاضات لزيادة الامتصاصية مع زيادة طاقة الفوتونات الساقطة، والذي يؤدي بدورة لزيادة الانتقالات الإلكترونية ، ويلاحظ أنَّ الأغشية (CuO) المطعمة تعطينا ثانياً تكون مشابهة تقريباً لسلوك الأغشية غير المطعمة المدنة بدرجات حرارة مختلفة، إذ أنَّ قيم الانكسار تزداد بزيادة نسب التعقيم الثنائي مع زيادة قيم طاقة الفوتون الساقط لتصل أعلى قيمة لها عند الطاقات العالية للفوتونات الساقطة ثم تستقر عند تلك الطاقات، ويعود السبب في تغير قيم الانكسار نتيجة لاختلاف اسطح الأغشية CuO لاختلاف درجات حرارة التلدين بالنسبة للأغشية غير المطعمة، والمدنة بدرجات حرارة مختلفة، واختلاف نسب التعقيم للأغشية (CuO) المطعمة تعطينا ثانياً بالكادميوم، والكوبالت بنسب وزنية متساوية إذ تؤثر اختلاف درجات حرارة التلدين، ونسب التعقيم على أسطح الأغشية فكلما تزداد درجات حرارة التلدين، ونسب التعقيم يزداد انتظام الحبيبات، وتوزيعها، إذ أنَّ التشتت في الأسطح الأكثر خشونة أكثر مما هو في

السطوح الناعمة [87]



الشكل (4 – a22): معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون ( $h\nu$ ) للأغشية CuO غير المطعمة المدنة بدرجات حرارة مختلفة.

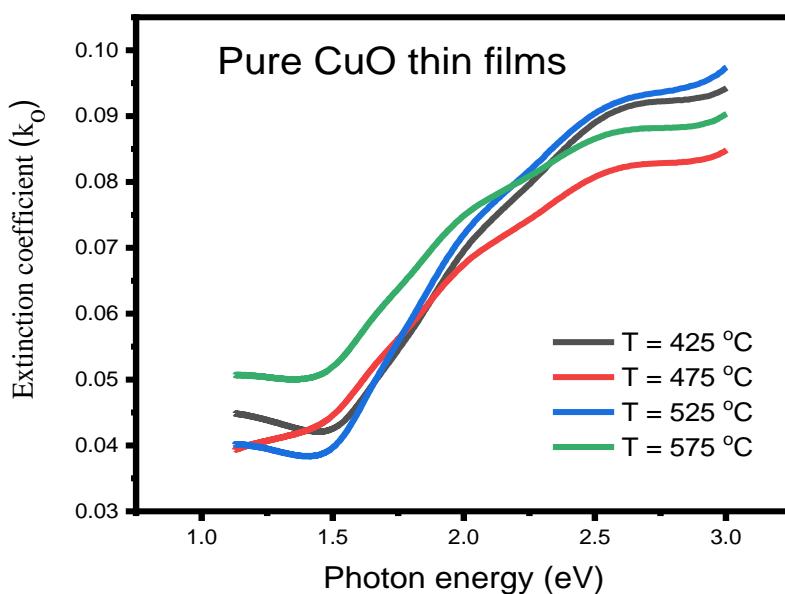


الشكل (4 – b22): معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون ( $h\nu$ ) لأغشية CuO غير المطعمة والمطعمة بنسب متساوية من الكادميوم والكوبالت وملونة بدرجة حرارة 475°C.

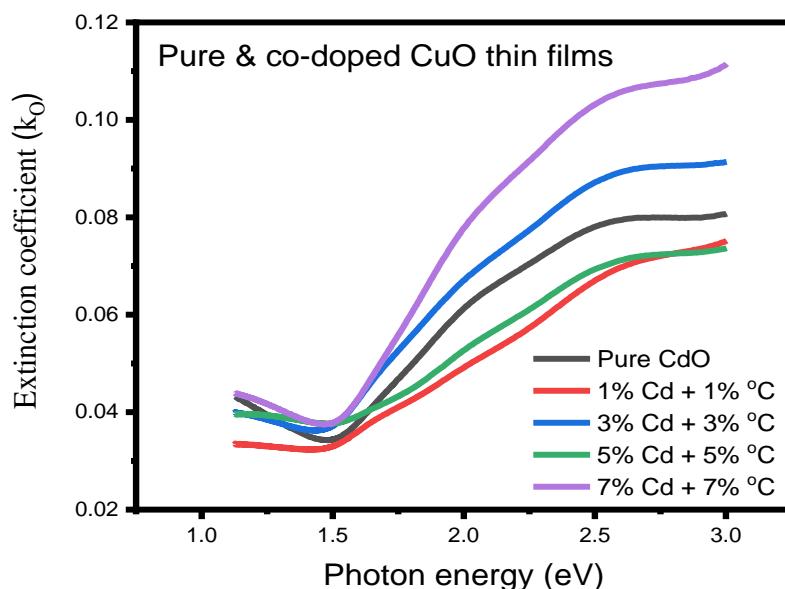
### Extinction Coefficient ( $K_o$ )

### (2 - 3 - 7 - 4) معامل الخمود

تم حساب معامل الخمود ( $K_o$ ) لأغشية أوكسيد النحاس (CuO) الرقيقة المحضرة جميعها باستعمال المعادلة (2 – 23) بدلالة الطول الموجي ( $\lambda$ )، ومعامل الامتصاص ( $\alpha$ ). يلاحظ من خلال الشكل (4 – 23b,a) تغير في سلوك معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون الساقط لأغشية (CuO) غير المطعمة، والمطعمة تعديياً ثانياً بالكادميوم (Cd)، والكوبالت (Co)، إذ لوحظ أنَّ منحنيات معامل الخمود يسلُك سلوك منحنيات معامل الامتصاص ذلك لاعتماد قيم معامل الخمود على نتائج معامل الامتصاص، وتبيّن أنَّ اعظم قيم لمعامل الخمود لأغشية أوكسيد النحاس (CuO) غير المطعمة والمطعمة تكون عند الطاقات الفوتونية العالية (الأطوال الموجية القصيرة)، يمكن أنَّ يعزى سبب في زيادة قيم معامل الخمود تدريجياً بزيادة طاقات الفوتونات الساقطة إلى زيادة الامتصاصية التي تعمل على زيادة قيم معامل الامتصاص، مع ملاحظة تغير قيم معامل الخمود وإزاحة القمم نحو الطاقات الفوتونية العالية بارتفاع درجة حرارة التلدين وباتجاه الطاقات الفوتونية العالية أو الواطئة مع تغير نسب متساوية للتطعيم الثنائي.



الشكل (a23 – 4): معامل الخمود ( $K_o$ ) كدالة لطاقات الفوتون لأشباه  $\text{CuO}$  غير المطعمة الملدنة بدرجات حرارية مختلفة.



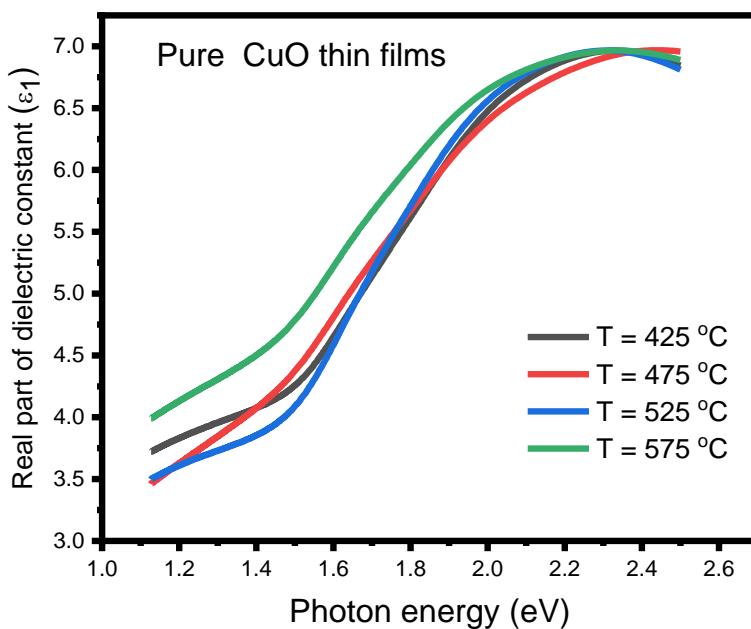
الشكل (b23 – 4): معامل الخمود ( $K_o$ ) كدالة لطاقات الفوتون لأشباه  $\text{CuO}$  غير المطعمة والمطعمة تطعيميا ثانويا .475°C و الملندة بدرجة حرارة

### (4 - 3 - 7 - 3) ثابت العزل البصري المعقد

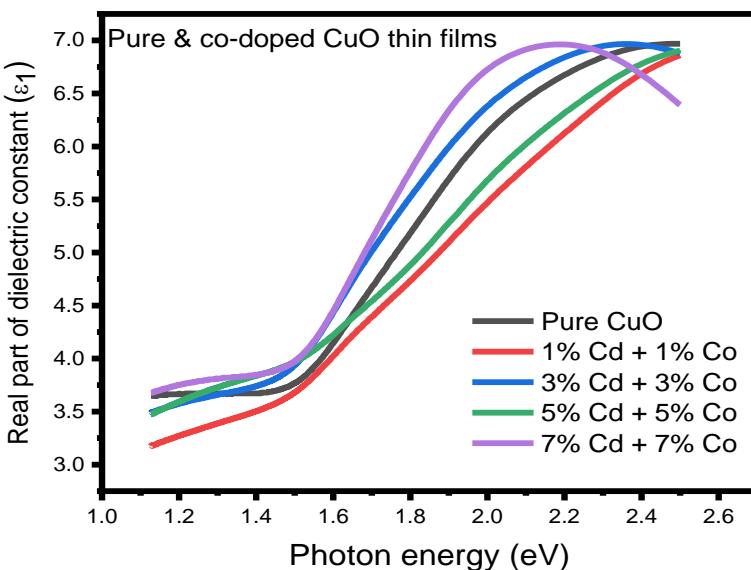
#### Optical Complex Dielectric Constant ( $\epsilon_0$ )

تم حساب ثابت العزل البصري بجزأيه الحقيقي ( $\epsilon_1$ )، والتخييلي ( $\epsilon_2$ ) من خلال اعتماد المعادلتين (2 - 26)، و(2 - 27) على التوالي لجميع اغشية أوكسيد النحاس (CuO) غير المطعمة، والمطعمة تعليم ثانئ، ويبين الشكل (4 - a24) تغير الجزء الحقيقي لثابت العزل الحقيقي كدالة لطاقة الفوتون الساقط للأغشية أوكسيد النحاس (CuO) غير المطعمة، والمطعمة تعليميا ثانئاً إذ لوحظ وجود تشابه بين منحنيات ثابت العزل للجزء الحقيقي، ومنحنيات معامل الانكسار لجميع الأغشية المحضرة وذلك لارتباطهما في المعادلة (2 - 26)، وضعف تأثير معامل الخمود لصغر قيمة المقارنة مع قيم معامل الانكسار، ولوحظ أنَّ قيم ثابت العزل تختلف باختلاف درجات حرارة التلدين، ونسب التعليم لا أنها تتشابه من ناحية السلوك، إذ تكون مستمرة بالتزايد التدريجي مع زيادة الطاقات للفوتونات الساقطة للأغشية المحضرة. أنَّ الأغشية غير المطعمة، والمطعمة التي تعاني قممها زحفاً نحو الطاقات الفوتونية الواطئة هذا يعني حاجتها إلى طاقة أقل لتحفيزها على الاستجابة مقارنة بالأغشية التي تعاني قممها زحفاً باتجاه الطاقات العالية، إذ يعبر ( $\epsilon_1$ ) عن قابلية الوسط على الاستقطاب نتيجة سقوط الضوء عليه بغض النظر عن مقدار الطاقة المفقودة من الإشعاع الساقط.

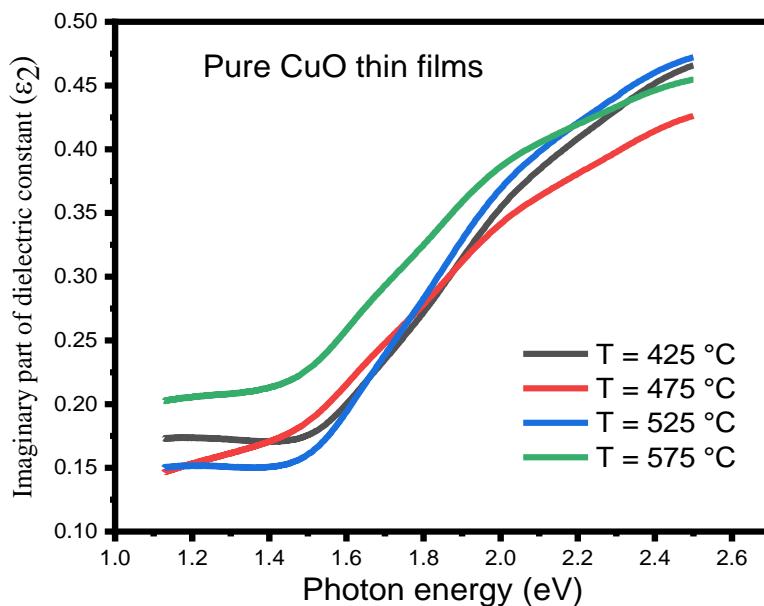
أما الأشكال (4 - b,a 25) أظهرت تغير الجزء التخييلي من ثابت العزل البصري المعقد كدالة لطاقة الفوتون الساقط للأغشية (CuO) المحضرة غير المطعمة، والمطعمة. إذ يلحظ ازدياد قيم ( $\epsilon_2$ ) بزيادة طاقة الفوتون الساقط ، وأنَّ أعظم قيمة يصلها المنحني يتم عندها فقدان أكبر طاقة بسبب التشتيت، والامتصاص، إذ يعدَّ الجزء التخييلي لثابت العزل البصري مقياساً لفقدان الحاصل في الطاقة للإشعاع الساقط، وذا سلوك مشابه لسلوك معامل الخمود، ويوضح لنا أنَّ ارتفاع درجات حرارة التلدين للأغشية (CuO) غير المطعمة، ويزيد من قيم ( $\epsilon_2$ )، أما الأغشية المطعمة فتظهر تفاوتاً باختلاف نسب التعليم بسبب الزيادة أو النقصان الحاصل في معامل الخمود.



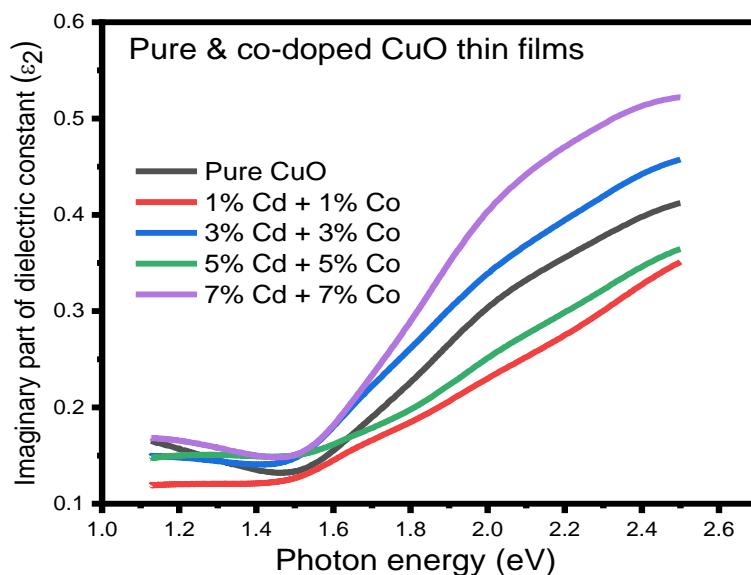
الشكل (4 – a24): ثابت العزل الحقيقي ( $\epsilon_1$ ) كدالة لطاقات الفوتونات ( $h\nu$ ) لأغشية CuO غير المطعمة والمدنة بدرجات حرارة مختلفة.



الشكل (4 – b24): ثابت العزل الحقيقي ( $\epsilon_1$ ) كدالة لطاقات الفوتونات ( $h\nu$ ) لأغشية CuO غير المطعمة والمدنة تعزيزاً بالكادميوم والكوبالت والمدنة بدرجة حرارة 475°C.



الشكل (4 – a25): ثابت العزل التخيلي ( $\epsilon_2$ ) كدالة لطاقات الفوتونات ( $hv$ ) لأغشية CuO غير المطعمة والمدعنة بدرجات حرارة مختلفة.

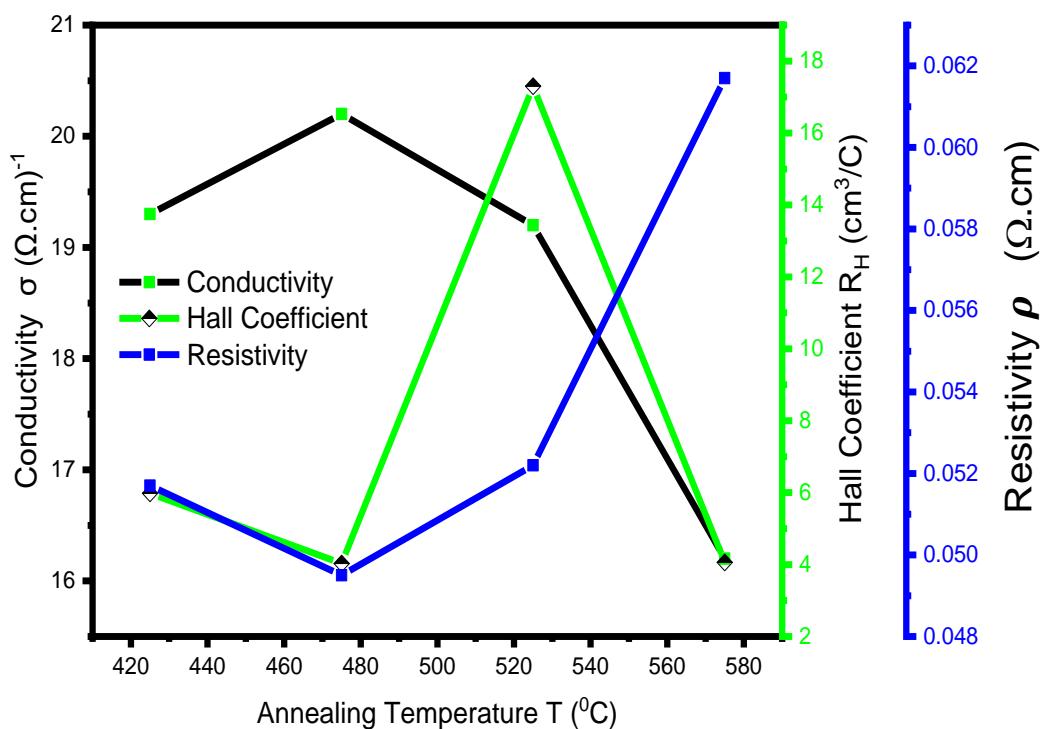


الشكل (4 – b25): ثابت العزل التخيلي ( $\epsilon_2$ ) كدالة لطاقات الفوتونات ( $hv$ ) لأغشية CuO غير المطعمة والمطعمة تعويضاً ثانياً بالكلادميوم والكوبالت والمدعنة بدرجة حرارة  $475\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

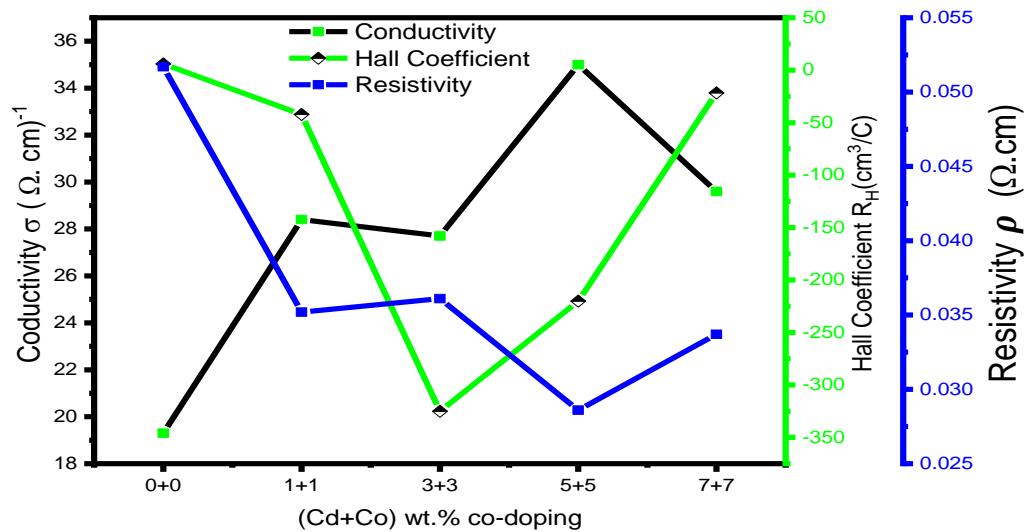
## Results of Electrical Measurements      (4) نتائج القياسات الكهربائية

لمعرفة الخصائص الكهربائية لاغشية ( $\text{CuO}$ ) الرقيقة غير المطعمة الملدنة بدرجات حرارة مختلفة، والمطعمة بنسب متساوية من أيونات الكادميوم ( $\text{Cd}^{+2}$ )، وأيونات الكوبالت ( $\text{Co}^{+2}$ ) بدرجة تلدين ( $^{\circ}\text{C}$ ) 475 تم إجراء قياس تأثير هول، اذ تم الحصول على قيم كل من معامل هول [Carrier Concentration (n)]، وتركيز الحاملات [Hall coefficient ( $R_H$ )]، الكهربائية [Mobility ( $\mu$ ) Conductivity ( $\sigma$ ) Resistivity ( $\rho$ )]، والمقاومة [Mobility ( $\mu$ ) Conductivity ( $\sigma$ ) Resistivity ( $\rho$ )]، والتوصيلية [Carrier Concentration (n)]، وكما موضحة بالجدول (4 - 6) تبين النتائج أنَّ الإشارة الموجبة لنتائج معامل هول أنَّ نوع حاملات الشحنة هو (p-type) النوع الموجب (أي اغليبيه الحاملات للشحنة هي الفجوات) لاغشية ( $\text{CuO}$ ) غير المطعمة الملدنة بدرجات حرارة مختلفة، وتبين النتائج عدم تأثر نوع حاملات الشحنة باختلاف درجة حرارة التلدين ، كما لوحظ من النتائج ان قيم معامل هول انخفضت بارتفاع حرارة التلدين من 425 $^{\circ}\text{C}$ - 475 $^{\circ}\text{C}$  ثم تزايدت عند درجة حرارة التلدين (525 $^{\circ}\text{C}$ ) لكون العلاقة التي تربط قيم معامل هول مع تركيز الحاملات علاقة عكسيه ،قد يعود سبب التزايد في قيم تركيز الحاملات هو بسبب زيادة محتوى الأوكسجين[119]، كذلك يلاحظ تزايد في قيم توصيلية، وتناقص في المقاومة عند درجة حرارة التلدين (475 $^{\circ}\text{C}$ ) يعود السبب في زيادة التوصيلية هو نقصان في العيوب البلوريات (الزيادة في حجم البلوريات وتناقص في قيم الانفعال المايكروي وكثافة الانخلاعات كما تم توضيحه في نتائج XRD )، والتي تعطي حرية اكبر لحركة ناقلات الشحنة، وبالتالي زيادة التوصيلية، ونقصان المقاومة [44, 135]، أما تناقص قيم التوصيلية عند درجة حرارة التلدين (525 $^{\circ}\text{C}$ -575 $^{\circ}\text{C}$ ) كما موضح بالشكل (4 - a)، وقد يعود السبب في انخفاض قيم التوصيلية إلى تناقص في نسب مكونات الغشاء (O و Cu) بسبب تبخّر المواد نتيجة ارتفاع درجة حرارة التلدين إذ تؤدي لتكسر أو اصر بين مادة الغشاء وقاعدة الترسيب، وذلك يؤدي إلى ظهور الفراغات، والفجوات في الغشاء، وبالتالي نقص في قيم تركيز الحاملات. كما بينت النتائج تغير في حاملات الشحنة من (p-Type) النوع الموجب إلى (n-Type) النوع السالب نتيجة زيادة تركيز أيونات الكادميوم، وأيونات الكوبالت في شبكة ( $\text{CuO}$ )، ونلاحظ تحسن في الخواص الكهربائية اذ نلاحظ تزايد في قيم التوصيلية، والحاملات الشحنة، وانخفاض في قيم معامل هول، و المقاومة النوعية لغالبية اغشيه ( $\text{CuO}$ ) المطعمة بنسب متساوية من أيونات الكادميوم، وأيونات الكوبالت، ويشير هذا إلى زيادة تركيز الإلكترون عن طريق التطعيم بالكادميوم، والكوبالت في تركيب ( $\text{CuO}$ )، والتي تحفز التوصيل الكهربائي [136]،وكما موضح

بالشكل (4 – 26 b) أو قد يعود السبب إلى انحلال الأيونات الكادميوم ( $Cd^{+2}$  ions)، والكوبالت ( $Cu^{+2}$  ions) لأيونات النحاس ( $Co^{+2}$  ions) مما يسبب زيادة في الحجم البلوريات يؤدي إلى اضطراب التركيب البلوريات، ومن ثم زيادة الفراغات الاوكسجينية التي تزيد التوصيلية الكهربائية [137]، ومن النتائج وجد عند نسبة تعليم (5+5) والنسبة (7+7) يزداد معامل هول وتتحفظ التوصيلية، وتركيز الحاملات فقد يكون سبب تقليل تركيز الناقل هو زيادة تفاعل نقل الشحنة عبر الاصطدام في الشبكة. ارتفاع تركيز الناقل وانخفاض التنقل [138]، وعندما ينخفض الحجم الحبيبات أو الجسيمات أو يزداد إجهاد الشبكة يؤدي هذا إلى انخفاض عدد تركيز الحامل الحر فتزداد المقاومة الكهربائية لذلك [117]



الشكل (4 – a26 ) : التوصيلية الكهربائية والمقاومة ومعامل هول كدوال لدرجة حرارة التلدين المختلفة لأغشية  $CuO$  غير مطعمة.



الشكل (4- b26): التوصيلية الكهربائية والمقاومة النوعية ومعامل هول كدوال لنسب التطعيم لأغشية CuO غير المطعمة والمطعمة بالكادميوم والكوبالت المدنة بدرجة حرارة 475 °C.

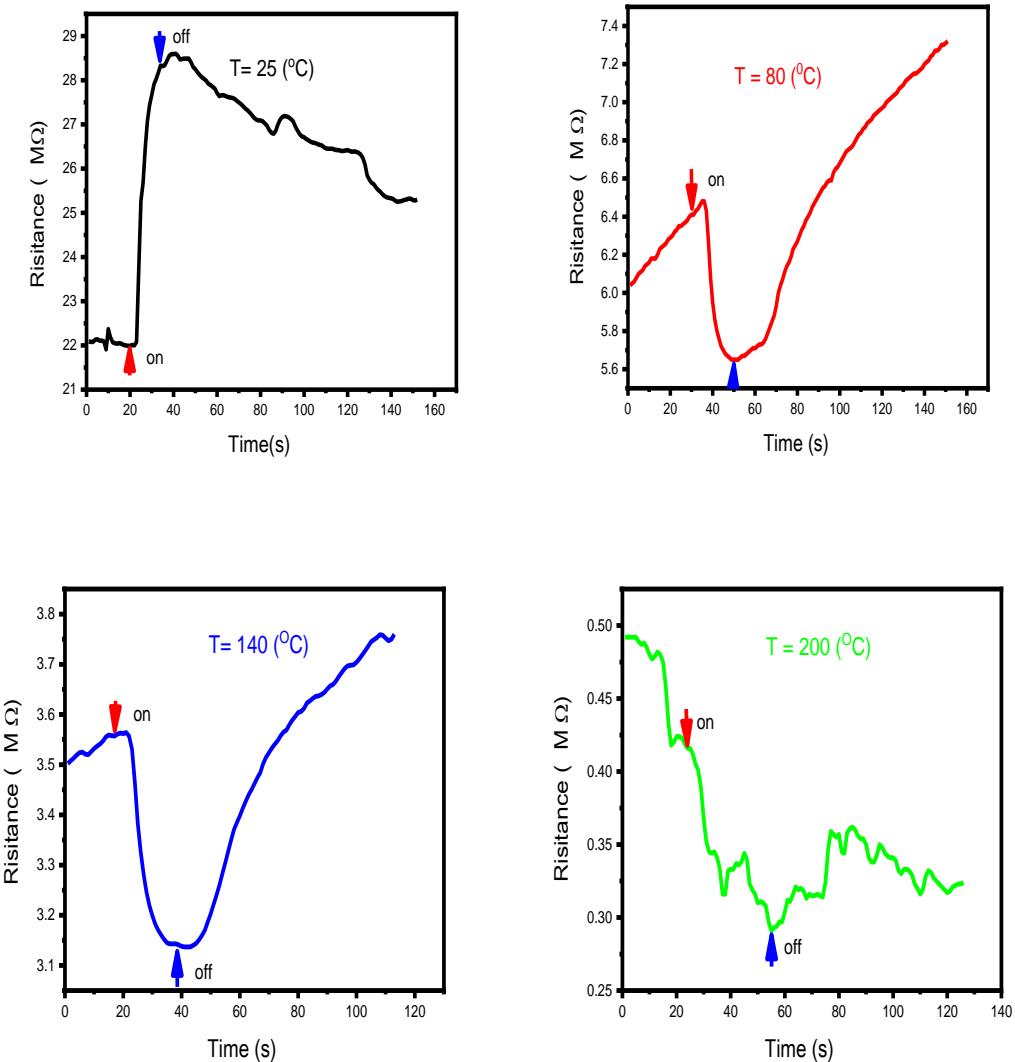
الجدول (4 - 8): نتائج قياسات تأثير هول لأغشية CuO غير المطعمة والمطعمة ثانوي بالكادميوم والكوبالت.

Sample Code	Conductivity $\sigma$ ( $\Omega \cdot cm$ ) $^{-1}$	Carrier Concentration $n$ ( $cm$ ) $^{-3}$	Resistivity $\rho$ ( $\Omega \cdot cm$ )	Mobility $\mu$ ( $cm^2/Vs$ )	Hall Coefficient $R_H$ ( $cm^3/C$ )	Type
S <sub>1</sub>	1.93E+01	1.04E+18	5.17E-02	1.16E+02	5.98E+00	P
S <sub>2</sub>	2.02E+01	1.55E+18	4.95E-02	8.15E+01	4.03E+00	P
S <sub>3</sub>	1.92E+01	3.61E+17	5.22E-02	3.31E+02	1.73E+01	P
S <sub>4</sub>	1.62E+01	1.54E+18	6.17E-02	6.59E+01	4.06E+00	P
S <sub>5</sub>	2.84E+01	-1.48E+17	3.52E-02	1.20E+03	-4.22E+01	N
S <sub>6</sub>	2.77E+01	-1.92E+16	3.61E-02	9.02E+03	-3.25E+02	N
S <sub>7</sub>	3.50E+01	-2.83E+16	2.86E-02	7.71E+03	-2.20E+02	N
S <sub>8</sub>	2.96E+01	-2.89E+17	3.37E-02	6.39E+02	-2.16E+01	N

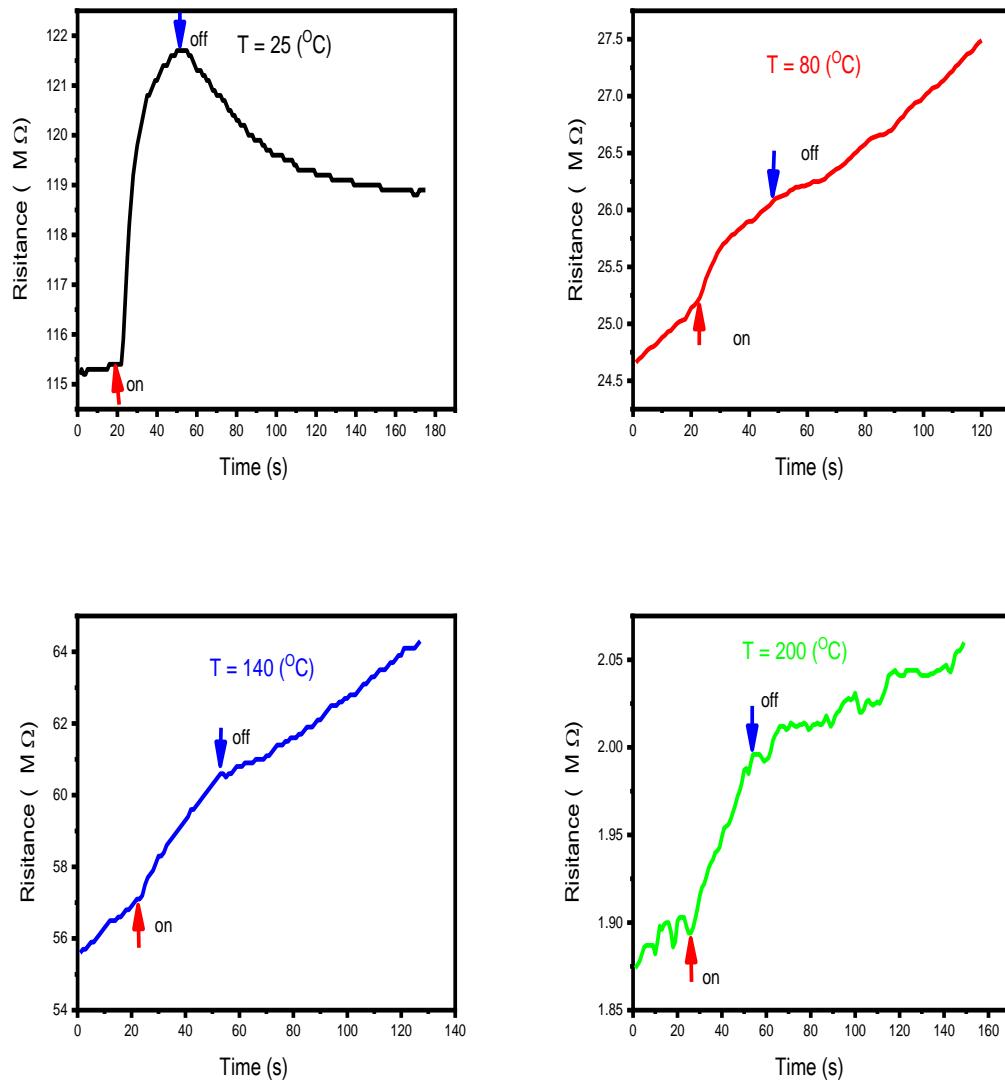
**Gas Sensor Measurements****(4 - 5) قياسات تحسس الغاز****(4 - 5 - 1) قياسات استشعار اتجاه احتزال الغاز (NH<sub>3</sub>)****Gas Sensing measurements toward reducing gas (NH<sub>3</sub>)**

تم قياس التحسسية للغاز (NH<sub>3</sub>) باستخدام العلاقات (2 - 32)، و (2 - 34) لجميع أغشيه الرقيقة غير المطعمة، والمطعمة تعديماً ثانياً بالكادميوم (Cd)، والكوبالت (Co) بنسب متساوية، والملن بدرجة حرارة (475 °C). توضح الأشكال (a) إلى (e27 - 4) تباين المقاومة كدالة للوقت كمستشعر غاز منخفض لدرجات حرارة تشغيل مختلفة لأغشية (Cu-5,Cu-6,Cu-7,Cu-8 and Cu-9). إذ يلاحظ من الأشكال تذبذب المقاومة كدالة للوقت عند إدخال غاز الأمونيا (NH<sub>3</sub>) بتركيز (71ppm)، وتسخينه بدرجات حرارة تشغيل مختلفة (200°C, 80, 140, and 24). من المعروف أن الغاز يعتمد على شكل السطح (كما كان حجم الحبيبي صغير ازدادت المساحة السطحية، وبدوره تزداد التحسسية)، ودرجة التبلور بالإضافة إلى التركيب الكيميائي، ونوع الحاملات [139]، وبما أنَّ أغشيه (CuO) من أشباه الموصلات ذات نوع حاملات (P-type) أي اغلبيه حاملات الشحن هي الفجوات (الثقوب)، وعند تعرضها للغازات (NH<sub>3</sub>) المختزلة يحدث زيادة في الفجوات مما يؤدي إلى زيادة حاملات الشحنة أي زيادة التوصيلية، وبذلك تقل المقاومة عند تعرض لغاز (NH<sub>3</sub>) لجميع درجات حرارة التشغيل مستثنى من ذلك درجة حرارة الغرفة اذا تزداد مقاومة عند زمن تشغيل إلى زمن الإطفاء [140]. نظراً لأنَّ غاز (NH<sub>3</sub>) هو غاز مختلف. فإنَّ هذا السلوك يوضح طبيعة المستشعر من النوع p نتيجة للغشاء (CuO) غير مطعم. ولوحظ أنَّ أغشيه أوكسيد النحاس (CuO) المطعمة تعديماً ثانياً بعنصري الكادميوم (Cd)، والكوبالت (Co) ذات توصيلية (n-type) تزداد في المقاومة لفترة التشغيل إذ يحدث ذلك نتيجة ارتباط الإلكترونات مع الثغور للغاز المسلط على سطح العينة مما يؤدي إلى تقليل الحاملات للشحنة بذلك تزداد المقاومة، ويوضح الشكل (4 - 27) تحسسية الأغشية (CuO) غير مطعم، والمطعمة لدرجات حرارة تشغيل مختلفة اذ لوحظ ان التحسسية عند درجة حرارة الغرفة تكون اعلى ما يمكن، وهذه إشارة جيدة للتحسس الغازي بالنسبة لغاز (NH<sub>3</sub>)، ولوحظ أنَّ زمن الاستجابة، وزمن الاسترداد يتلاصق بزيادة درجات حرارة التشغيل مع تناقص للتحسس الغاز للأغشية المطعمة، وقد بلغت اعلى تحسسية للغاز (29.11%) عند درجة حرارة (200°C) بالنسبة للغشاء (CuO) غير المطعم، ونسبة التحسس

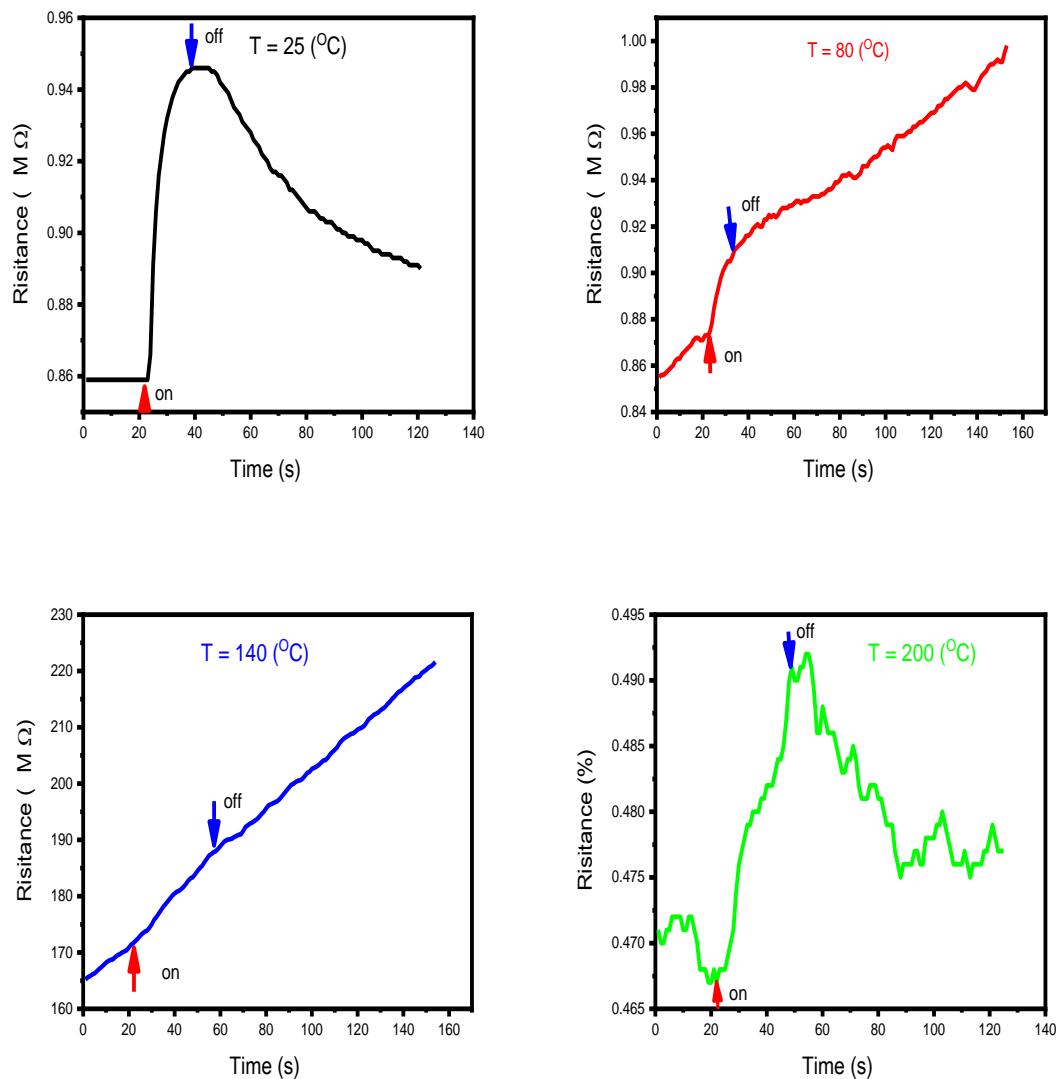
(10.01%) للغشاء ( $\text{CuO}$ ) المطعم تعريماً ثانياً بالكادميوم ( $\text{Cd}$ ) و الكوبالت ( $\text{Co}$ ) بنسب تعيم متساوية (5+5)، وتتجدر الإشارة أنَّ جميع الأغشية تم ترسيبها بنفس سرعة الدوران، والزمن، وتم تدلينها بنفس الدرجة أي كانت ظروف التحضير نفسها، وكان من المفترض أنَّ يكون لجميع الأغشية المحضرة نفس الشكل، ومساحة السطح، تقريراً لذا تم استبعاد هذه العوامل في تحليلنا. لقد وجد أنَّ تحسس يتأثر ببنسب التعيم والحجم، ويمكن تحسين الاستجابة عن طريق زيادة في نسب التعيم [141]. إذ لوحظ أنَّ الاستجابة للغشاء ( $\text{CuO}$ ) غير المطعم كانت عالية لكون حجم الحبيبات لها كبيرة عن مقارنة بالأغشية المطعمية بنسبة (1+1)، (5+5) و (7+7)، وكانت نسبة التحسس للغشاء ( $\text{CuO}$ ) مطعمه بنسبة (3+3) عالية مقارنة مع بقية النسب التعيم، وقد ارتبطت هذه النسب بحجم الحبيبات الكبيرة كذلك زيادة خشونة السطح يؤدي إلى زيادة المساحة السطحية النشطة، مما يؤدي إلى تكوين موقع امتصاص عالي يمكن الوصول إليها أي زيادة الاستجابة، ويوضح الجدول (4 – 8) حساسية المحسوبة، وزمن كل من الاستجابة، والاسترداد، كثيراً ما ارتبط أداء تحسس ببلورة المادة. تقل المقاومة مع زيادة التبلور، مما يؤدي إلى تحسن نقل الإلكترون، وأداء تحسس العالي، وكما يتضح من الحساسية العالية لغشاء  $\text{CuO}$  غير المطعم و غشاء  $\text{CuO}$  المطعم بنسبة (3+3). نظراً لكبر حجم الحبيبات مما أدى إلى اتساع المنطقة النشطة. وبذلك تتحسن الحبيبات الداخلية للتفاعل مع الغاز  $\text{NH}_3$  [109].



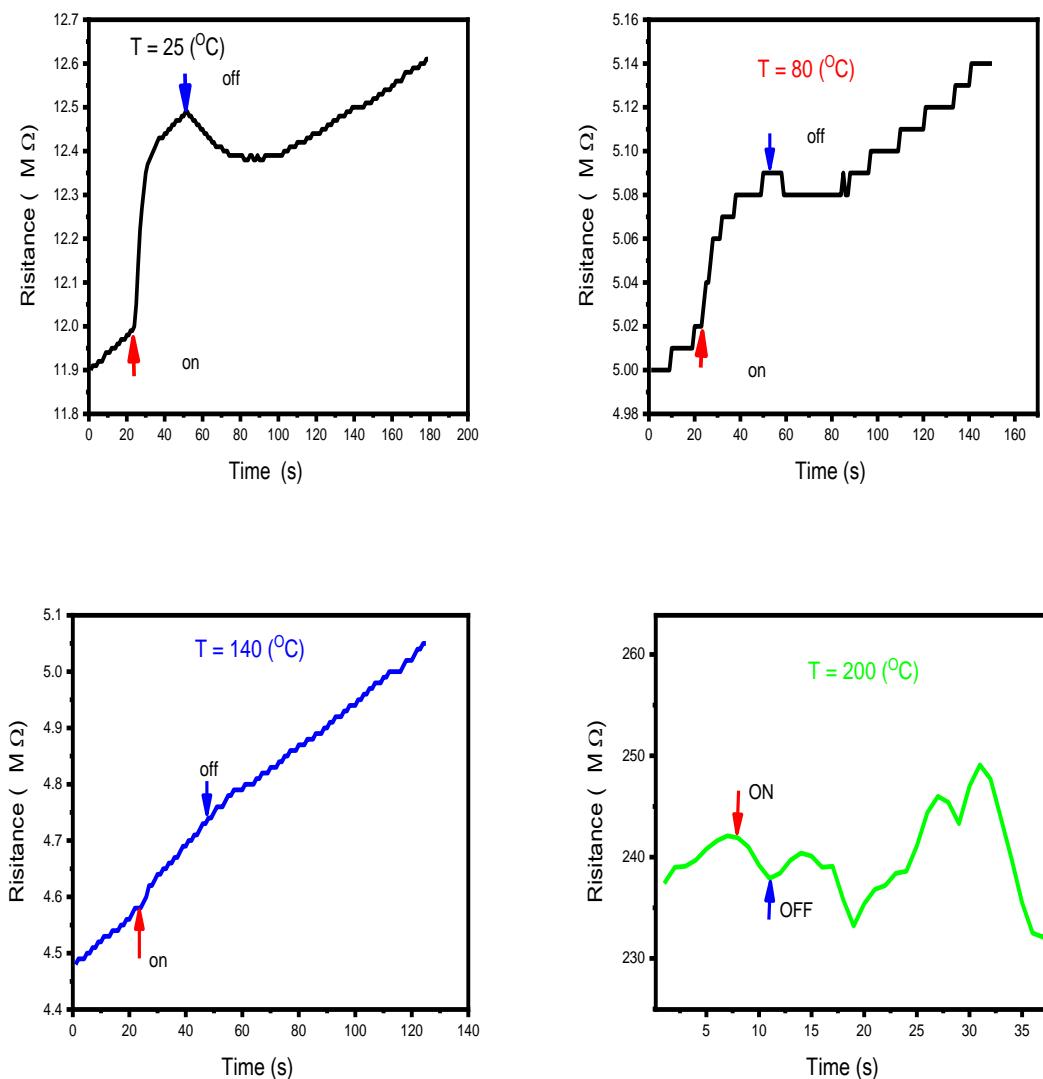
الشكل (4 – 27): تغير المقاومة كدالة ل الوقت لغشاء CuO غير المطعمة والملندة بدرجة حرارة 475 °C تشغيل (25, 80, 140, and 200°C).



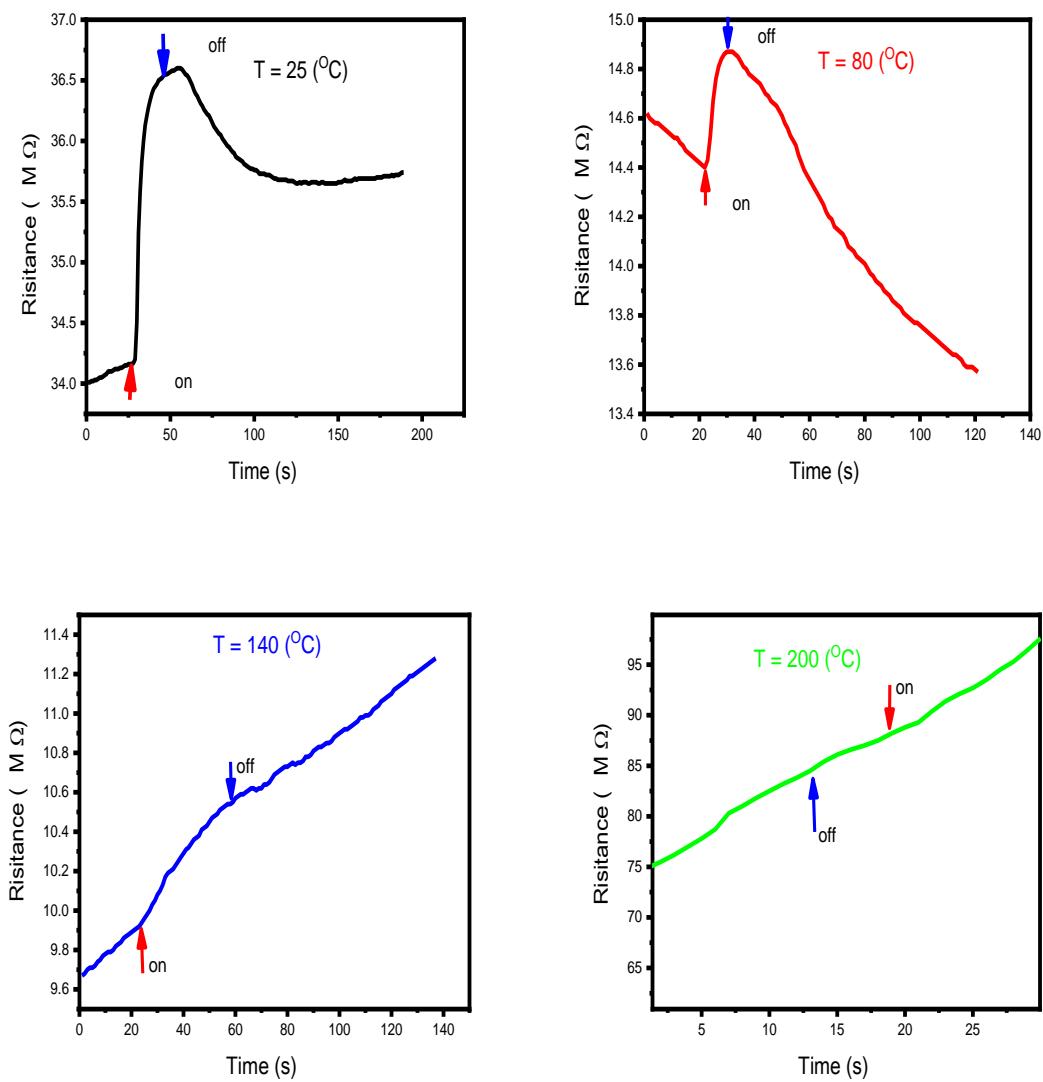
الشكل (4 – b27): تغير المقاومة كدالة ل الوقت لعشاء  $\text{CuO}$  المطعمة بنسبة (1% Cd+ 1% Co) والمدنة بدرجة حرارة  $475^{\circ}\text{C}$  لدرجات تشغيل (25, 80, 140, and 200°C).



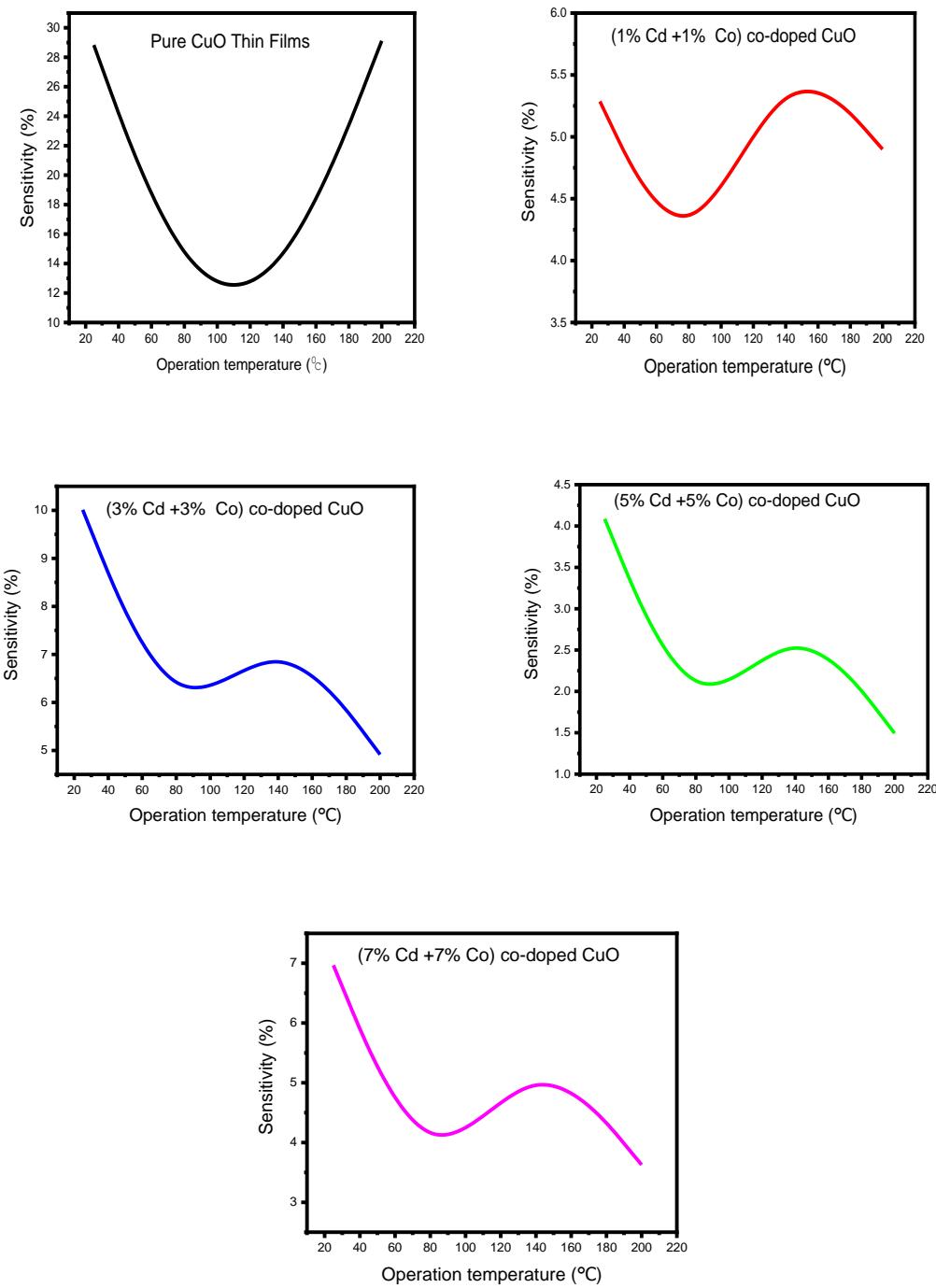
الشكل (4) (c27 – 4): تغير المقاومة كدالة ل الوقت لغشاء CuO المطعمة بنسبة (3% Cd+ 3% Co) والمليئة بدرجة حرارة 475°C لدرجات تشغيل (25, 80, 140, and 200°C).



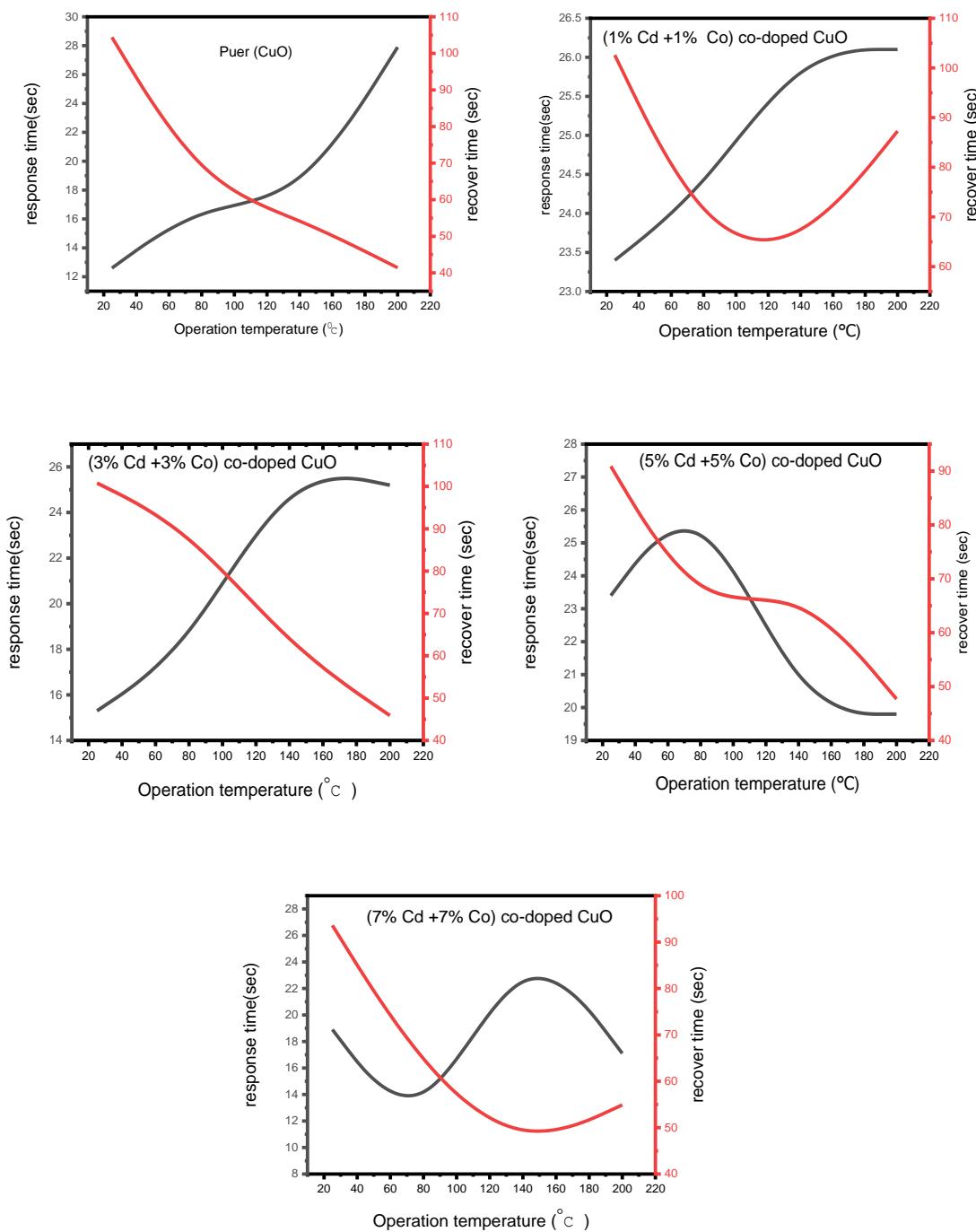
الشكل (4 – d27): تغير المقاومة كدالة ل الوقت لغشاء  $\text{CuO}$  المطعمة بنسبة (5% Cd+ 5% Co) والمليئة بدرجة حرارة  $475\text{ }^{\circ}\text{C}$  لدرجات تشغيل (25, 80, 140, and 200 $\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).



الشكل (4 – e27): تغير المقاومة كدالة ل الوقت لعشاء  $\text{CuO}$  المطعمة بنسبة (7% Cd+ 7% Co) والمدنة بدرجة حرارة  $475^\circ\text{C}$  لدرجات تشغيل (25, 80, 140, and 200°C).



الشكل (4 – 28): التحسسية كدالة لدرجة الحرارة لجميع اغشيه أوكسيد النحاس  $\text{CuO}$  غير المطعمة والمطعمة بنسب متساوية بالكادميوم (Cd) والكوبالت (Co) الملدنة بدرجة حرارة  $475^\circ\text{C}$



الشكل (4 – 29) علاقة زمن الاستجابة والاسترداد مع درجات الحرارة تشغيل المختلفة

الجدول (4 – 9): بيانات قياسات التحسس لغشاء CuO غير مطعم والمطعم بنسب متساوية من الكادميوم والكوبالت

كمستشعرات لغاز  $\text{NH}_3$ .

Sample	Temp (°C)	Sensitivity %	Response time (s)	Recovery time (s)
$S_2$	25	28.83128695	12.6	104.4
	80	11.85647426	17.1	63.9
	140	11.8192027	17.1	54.9
	200	29.11694511	27.9	41.4
$S_5$	25	5.285961872	23.4	102.6
	80	3.786369071	24.3	65.7
	140	5.789473684	26.1	63
	200	4.899894626	26.1	87.3
$S_6$	25	10.01164144	15.3	100.8
	80	5.166475316	18	90
	140	7.746068725	26.1	62.1
	200	4.914529915	25.2	45.9
$S_7$	25	4.086738949	23.4	90.9
	80	1.394422311	27	63
	140	3.06345733	19.8	69.3
	200	1.493156367	19.8	47.7
$S_8$	25	6.967213115	18.9	93.6
	80	3.049203049	9.9	62.1
	140	5.769230769	27	45
	200	3.628117914	17.1	54.9

## Conclusions

### (4-6) الاستنتاجات

- أظهرت نتائج قياسات حيود الأشعة السينية أن عمليتي التلدين، والتطعيم الثنائي بالكادميوم، والكوبالت لم تحدث تأثيراً على نوعية النظام البلوريات لغشاء  $\text{CuO}$  غير المطعم، إذ بينت أن جميع الأغشية المحضرة تمتلك تركيباً متعدد التبلور من النوع أحادي الميل، وبالاتجاه السائد والمفضل للنمو (200)، و(111) للأغشية غير مطعممة (200) للأغشية المطعممة، وأن حجم البلوريات يزداد بارتفاع درجة حرارة التلدين، وبالتطعيم باستثناء نسب التطعيم العالية (5+5)، و(7+7) إذ أخذت بالتناقض، وتم التأكد من وجود التراكيب النانوية للأغشية الرقيقة المحضرة من خلال التقنيات (XRD, AFM, FE-SEM).
- بينت تحليلات AFM أمكانية السيطرة على قيم الحجم الحبيبي، وخشونة السطح، ومربع متوسط الخشونة RMS من خلال التحكم بدرجة حرارة التلدين، ونسب التطعيم الثنائي.
- أظهرت نتائج المجهر الإلكتروني الماسح- الباعث للمجال (FE-SEM) أن أغشية  $\text{CuO}$  غير المطعممة تمتلك تركيباً شبه كروي عند درجة حرارة التلدين جميعها، و كذلك الأغشية المطعممة، و بينت صور المقطع العرضي (Cross Sectional FE-SEM) تأثر سمك الأغشية بعمليتي التلدين، والتطعيم.
- بينت نتائج الفحوصات البصرية أن قيم النفاذية والامتصاصية، وفجوة الطاقة البصرية المباشرة وغير المباشرة يمكن التحكم بها من خلال تغير درجة حرارة التلدين ونسب التطعيم للأغشية، و أن قيم الامتصاصية العالية لبعض الأغشية يجعلها ضمن الأكسيد الموصلة الشفافة (TCOs)، ومناسبة للاستعمال في تطبيقات الخلايا الشمسية.
- بينت نتائج قياسات تأثير هول أنّ نوع حاملات الشحنة هو (p-type) للأغشية  $\text{CuO}$  غير المطعممة، وأنّ حاملات الشحنة للأغشية المطعممة من النوع (n-type)، إذ تؤثر نسب التطعيم على نوع الحاملات في الغشاء.
- من خلال النتائج تم الاستنتاج بأنّ أغشية  $\text{CuO}$  يمكن التحكم بخصائصها بوساطة التلدين، وبصورة أكبر من خلال التطعيم الثنائي  $[(\text{Cd}+\text{Co}) \text{ wt.\% co-Doping}]$ .
- بينت نتائج التحسس الغازي أنّ التطعيم يؤثر على التحسس الغاز، وأنّ أفضل تحسس كان عند الأغشية غير مطعممة، وبالنسبة للتطعيم كانت عند النسبة (3+3).

**Future Works****(4 – 7) المشاريع المستقبلية**

- تحضير مسحوق أوكسيد النحاس المطعم ثانياً بالكادميوم، والكوبالت، ودراسة تأثير التلدين، والتشعيع بأشعة كاما على خصائصه التركيبية، والكهربائية، والمغناطيسية.
- دراسة تأثير التطعيم الثنائي بالخارصين، و الإنديوم ( $Zn + In$ ) على بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية  $CuO$  ذات التراكيب النانوية.
- دراسة الخواص الكهربائية، والمغناطيسية لأغشية  $CuO$  مطعممة بالكادميوم، والكرום المترسبة على قواعد الزجاج، والسيليكون.
- دراسة تحسسية لغازات مؤكسدة للأغشية
- دراسة تأثير التراكيز مختلفة للغاز على الأغشية المحضرة

## References

- [1] L. Filippini, D. Sutherland, NANOTECHNOLOGIES: Principles, Applications, Implications and Hands-on Activitie. Directorate-General for Research and innovation industrial technologies (NMP),2013.
- [2] L.Eckertova , "Physics of Thin Films, Plenum presses, New York and London (1977).
- [3] S. A. Abdulridha, "High sensitivity Photoconductive for ZnO: MgO Nanoparticles," *Energy Procedia*, vol. 157, pp.361, 2019.
- [4] K. Chopra, *Thin film device applications*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [5] D. Perednis and L. J. Gauckler, "Thin film deposition using spray pyrolysis," *Journal of electroceramics*, vol. 14, no. 2, pp. 103-111, 2005.
- [6] K. Chopra and S. Bahl, "Amorphous versus crystalline GeTe films. I. Growth and structural behavior," *Journal of Applied Physics*, vol. 40, no. 10, pp. 4171-4178, 1969.
- [7] J. E. Greene, "Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 35, no. 5, p. 05C204, 2017.
- [8] A. Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires," *UNIVERSITE D'ELOUED*, 2013.
- [9] P. Zhang, V. H. Crespi, E. Chang, S. G. Louie, and M. L. Cohen, "Theory of metastable group-IV alloys formed from CVD precursors," *Physical Review B*, vol. 64, no. 23, p. 235201, 2001.
- [10] S. Sakka and H. Kozuka, *Handbook of sol-gel science and technology. 1. Sol-gel processing*. Springer Science & Business Media, 2005.
- [11] S. Menakh, "Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO," *mémoire de magister, université Constantine*, 2010.
- [12] T. N. Ravishankar, T. Ramakrishnappa, G. Nagaraju, and H. Rajanaika , "Synthesis and characterization of CeO<sub>2</sub> nanoparticles via solution combustion method for photocatalytic and antibacterial activity studies," *ChemistryOpen*, vol. 4, no. 2, pp. 146-154, 2015.
- [13] A. J. Haider, Z. N. Jameel, and S. Y. Taha, "Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles via sol-gel method by pulse laser ablation," *Eng. & Tech. Journal*, vol. 33, no. 5, pp. 761-771, 2015.
- [14] J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez, "Sol-gel chemistry of transition metal oxides," *Progress in solid state chemistry*, vol. 18, no. 4, pp. 259-341, 1988.

**References**

- 
- [15] C. Milea, C. Bogatu, and A. Duta, "The influence of parameters in silica sol-gel process," *Bulletin of the Transilvania University of Brasov. Engineering Sciences. Series I*, vol. 4, no. 1, p. 59, 2011.
  - [16] D. Segal, "Chemical synthesis of advanced ceramic materials," (no. 1). Cambridge University Press, 1991.
  - [17] N. Manikandan, B. Shanthi, and S. Muruganand, "Construction of spin coating machine controlled by arm processor for physical studies of PVA," *Internation Journal of Electronics and Electrical Engineering*, vol. 3, no. 4, pp. 318-322, 2015.
  - [18] J. Danglad-Flores, S. Eickelmann, and H. Riegler, "Deposition of polymer films by spin casting: A quantitative analysis," *Chemical Engineering Science*, vol ,179 .pp. 257-264, 2018.
  - [19] N. Sahu, B. Parija, and S. Panigrahi, "Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review," *Indian Journal of Physics*, vol. 83, no. 4, pp. 493-502, 2009.
  - [20] B. T. Chiad, A. J. Al-Wattar, and F. J. AL-Maliki, "Preparation of Xerogel Films Doped with R6G Laser Dye using spin coating technique and Study the Spinning parameters," *Iraqi Journal of Physics*, vol. 8, no. 12, pp. 23-28, 2010.
  - [21] J. Chen, P. Dong, D. Di, C. Wang, H. Wang, J. Wang, and X. Wu, "Controllable fabrication of 2D colloidal-crystal films with polystyrene nanospheres of various diameters by spin-coating," *Applied Surface Science*, vol. 270, pp. 6-15, 2013.
  - [22] M. Tyona, "A theoretical study on spin coating technique," *Advances in materials Research*, vol. 2, no. 4, p. 195, 2013.
  - [23] A. W. Metz, J. R. Ireland, J.-G. Zheng, R. P. Lobo, Y. Yang, J. Ni, . . . C. R. Kannewurf, "Transparent conducting oxides: texture and microstructure effects on charge carrier mobility in MOCVD-derived CdO thin films grown with a thermally stable, low-melting precursor," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 27, pp. 8477-8492, 2004.
  - [24] N. Boufaa, "Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>)," 2012.
  - [25] Z. M. Lamri, "Cupric Oxide thin films deposition for gas sensor application," 2016.
  - [26] A. Chapelle, "Elaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO<sub>2</sub>," Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2012 .

- [27] A. Bejaoui, "Capteurs à base des couches minces d'oxyde de cuivre (II)(CuO): Optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz," Aix-Marseille, 2013 .
- [28] A. Ogwu, E. Bouquerel, O. Ademosu, S. Moh, E. Crossan, and F. Placido, "The influence of rf power and oxygen flow rate during deposition on the optical transmittance of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, no. 2, p. 266, 2005.
- [29] C.-L. Chu, H.-C. Lu, C.-Y. Lo, C.-Y. Lai, and Y.-H. Wang, "Physical properties of copper oxide thin films prepared by dc reactive magnetron sputtering under different oxygen partial pressures," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 404, no. 23-24, pp. 4831-4834, 2009.
- [30] ز. م. عبود, خ. ع. مشجل, وآ. ع. جاسم, "تأثير درجة حرارة القاعدة على الثوابت البصرية لأغشية CuO المحضرة بتقنية التحمل الكيميائي الحراري," مجلة المستنصرية للعلوم وال التربية, 2017, no. 1, pp. 1-12, vol. 18.
- [31] Ghosh, P. K., Das, S., Kundoo, S., & Chattopadhyay, K. K. "Effect of fluorine doping on semiconductor to metal-like transition and optical properties of cadmium oxide thin films deposited by sol-gel process". *Journal of sol-gel science and technology*, 34(2), 173-179,(2005).
- [32] D .Carballeda-Galicia, R. Castanedo-Perez, O. Jimenez-Sandoval, S. Jimenez-Sandoval, G. Torres-Delgado, and C. Zuniga-Romero, "High transmittance CdO thin films obtained by the sol-gel method," *Thin Solid Films*, vol. 371, no. 1-2, pp. 105-108, 2000.
- [33] A .F. Wells, *Structural inorganic chemistry*. Oxford university press, 2012.
- [34] A. A. Khadayeir, E. S. Hassan, S. S. Chiad, N. F. Habubi, K. H. Abass, M. H. Rahid, . . . I. A. Al-Baidhany, "Structural and optical properties of Boron doped cadmium oxide," in *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 1234, no. 1: IOP Publishing, p. 012014 , 2019 .
- [35] P. Patil, L. Kadam, and C. Lokhande, "Preparation and characterization of spray pyrolysed cobalt oxide thin films," *Thin Solid Films*, vol. 272, no. 1, pp. 29-32, 1996.
- [36] T. Noorunnisha, M. Suganya, M. Karthika, C. Kayathiri, K. Usharani, S. Balamurugan, . . . A. Balu, "(Zn+ Co) co-doped CdO thin films with improved figure of merit values and ferromagnetic orderings with low squareness ratio well suited for optoelectronic devices and soft magnetic materials applications," *Applied Physics A*, vol. 126, no. 10, pp. 1-9, 2020.
- [37] D. Barreca, C. Massignan, S. Daolio, M. Fabrizio, C. Piccirillo, L. Armelao, and E. Tondello, "Composition and microstructure of cobalt

- oxide thin films obtained from a novel cobalt (II) precursor by chemical vapor deposition," *Chemistry of Materials*, vol. 13, no. 2, pp. 588-593, 2001.
- [38] J. Chen, X. Wu, and A. Selloni, "Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure," *Physical Review B*, vol. 83, no. 24, p. 245204, 2011.
- [39] Y. Akaltun, "Effect of thickness on the structural and optical properties of CuO thin films grown by successive ionic layer adsorption and reaction," *Thin Solid Films*, vol. 594, pp. 30-34, 2015.
- [40] Z. T. Khodair and N. Shallal, "Effect of Aluminum Doping on Structural Properties of CuO Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis (CSP) Technique," 2017.
- [41] A. Raship, M. Z. Sahdan, F. Adriyanto, N. M. Fauzee, and A. S .Bakri, "THE EFFECTS OF PH VALUE ON THE PREPARATION OF COPPER OXIDE THIN FILMS BY DIP COATING TECHNIQUE," 2006.
- [42] R. R. Prabhu, A. Saritha, M. Shijeesh, and M. Jayaraj, "Fabrication of p-CuO/n-ZnO heterojunction diode via sol-gel spin coating technique," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 220, pp. 82-90, 2017.
- [43] S. Baturay, A. Tombak, D. Kaya, Y. S. Ocak, M. Tokus, M. Aydemir, and T. Kilicoglu, "Modification of electrical and optical properties of CuO thin films by Ni doping," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 78, no. 2, pp. 422-429, 2016.
- [44] M. Dhaouadi, M. Jlassi, I. Sta, I. B. Miled, G. Mousdis, M. Kompitsas, and W. Dimassi, "Physical properties of copper oxide thin films prepared by sol-gel spin-coating method," *Am. J. Phys. Appl*, vol. 6, no. 2, pp. 43-50, 2018.
- [45] A. Sendi, G. Besnard, P. Menini, C. Talhi, F. Blanc, B. Franc, . . . P. Fau, "Detection and Discrimination Methods of Sub-ppm Nitrogen Dioxide (NO<sub>2</sub>) with a Copper Oxide Sensor Operated with a Pulsed Temperature Modulation," *Sensors & Transducers Journal*, vol. 222, no. 6, pp. 24-30, 2018.
- [46] N. Al Armouzi, G. El Hallani, A. Liba, M. Zekraoui, H. S. Hilal, N. Kouider, and M. Mabrouki, "Effect of annealing temperature on physical characteristics of CuO films deposited by sol-gel spin coating," *Materials Research Express*, vol. 6, no. 11, p. 116405, 2019.
- [47] D. S. Permyakov, S. I. Rembeza, T. G. Menshikova, V. E. Polkovnikov, and M. A. Belykh, "Influence of annealing on the electrophysical properties of copper oxide (II) thin film, prepared by sol-gel method," in

- Nano Hybrids and Composites*, vol. 28: Trans Tech Publ, pp. 48-52, 2020.
- [48] M. H. Babu, J. Podder, B. C. Dev, and M. Sharmin, "p to n-type transition with wide blue shift optical band gap of spray synthesized Cd doped CuO thin films for optoelectronic device applications," *Surfaces and interfaces*, vol. 19, p. 100459, 2020.
- [49] E. C. Nwanna, P. E. Imoisili, S. O. Bitire, and T.-C. Jen, "Biosynthesis and fabrication of copper oxide thin films as a P-type semiconductor for solar cell applications," *Coatings*, vol. 11, no. 12, p. 1545, 2021.
- [50] M. H. Kabir, H. Ibrahim, and M. M. Billah, "Effect of stabilizer on sol ageing for CuO thin films synthesized by sol-gel spin coating technique," in *AIP Conference Proceedings*, 2021, vol. 2324, no. 1: AIP Publishing LLC, p. 030007 .
- [51] W. Peng, Y. Zhou, J. Li, Y. Liu, J. Zhang, G. Xiang, . . . Y. Zhao, "Annealing temperature induced physical characteristics of CuO films grown by magnetron sputtering," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 131, p. 105883, 2021.
- [52] A. Maini and M. A. Shah, "Investigation on physical properties of nanosized copper oxide (CuO) doped with cobalt (Co): A material for electronic device application," *International Journal of Ceramic Engineering & Science*, vol. 3, no. 4, pp. 192-199, 2021.
- [53] W.-J. Lee and X.-J. Wang, "Structural, optical, and electrical properties of copper oxide films grown by the silar method with post-annealing," *Coatings*, vol. 11, no. 7, p. 864.2021 ,
- [54] J. I. Pankove, "Optical spectroscopy of hydrogenated amorphous silicon," *Solar Cells*, vol. 24, no. 3-4, pp. 299-305, 1988.
- [55] R. F. Haglund Jr, "2. Mechanisms of Laser-Induced Desorption and Ablation," in *Experimental Methods in the Physical Sciences*, vol. 30: Elsevier, pp. 15-138, 1997.
- [56] G. S. Ben and S. K. Banerjee, "Solid state electronic devices," *Hall International, Inc, USA*, 1990.
- [57] H. T. Grahn, *Introduction to semiconductor physics*. World Scientific Publishing Company, 1999.
- ا. و. فرمان, "الخواص الكهربائية و المغناطيسية للمواد." [58]
- [59] M. Fantini, I. Torriani, and C. Constantino, "Influence of the substrate on the crystalline properties of sprayed tin dioxide thin films," *Journal of crystal growth*, vol. 74, no. 2, pp. 439-4.1986 ,42
- [60] L. Kazmerski, *Polycrystalline and amorphous thin films and devices*. Elsevier, 2012.

## References

- [61] J. Tauc, *Amorphous and liquid semiconductors*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [62] د. س. جيانكولي, الفيزياء: المبادئ والتطبيقات. العبيكان للنشر, 2014.
- [63] C. Kittel, "Introduction to solid state physics," *American Journal of Physics*, vol. 35, no. 6, pp. 547-548, 1967.
- [64] B. Van Zeghbroeck, "Principles of semiconductor devices, 2004," *COLORADO University Edit*, 2007.
- [65] B. G. Streetman and S .Banerjee, *Solid state electronic devices*. Pearson/Prentice Hall Upper Saddle River, 2006.
- [66] S. M. Yakout, "Spintronics: future technology for new data storage and communication devices," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 33, no ,9 .pp. 2557-2580, 2020.
- [67] G. D. Mahan, "Condensed matter in a nutshell," in *Condensed Matter in a Nutshell*: Princeton University Press, 2010.
- [68] N. Daude, C. Gout, and C. Jouanin, "Electronic band structure of titanium dioxide," *Physical Review B*, vol. 15, no. 6, p. 3229, 1977.
- [69] D. Fakralden, S. Hamed, and M. Abdul-Allah, "Influence of Irradiation on Electronic Transition of (CuO) Films Prepared by Chemical Spray Paralysis Technique," *Ibn AL-Haitham Journal For Pure and Applied Science*, vol. 24 ,no. 1, 2016.
- [70] G. Narula, K. Narula, and V. Gupta, *Materials science*. Tata McGraw-Hill Education, 1989.
- [71] A. Piegari and F. Flory, *Optical thin films and coatings: From materials to applications*. Woodhead Publishing, 2018.
- [72] E. Rosencher and B. Vinter, "Optoelectronics," Cambridge University Press, 2002.
- [73] S. M. Sze and M.-K. Lee, "Semiconductor Devices: Physics and Technology: Physics and Technology," Wiley Global Education, 2012.
- [74] R. S. Al-Khafaji, K. A. Jasim, and A. M. Ibraheim, "Optical and Thermal Characterizations of PMMA Composites," *Engineering and Technology Journal*, vol. 37, no. 2, pp. 61-66, 2019.
- [75] F. A. al-Dabagh, *An analytical study of themes in the poetry of Ma'ruf al-Rusafi*. University of Glasgow (United Kingdom), 1977.
- [76] و. علي, و ص. بوشول, "تحضير دراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكadmيوم (CdS) المرسدة بطرائق الحمام الكيميائي CBD", 2018.
- [77] K. Tzou and R. Gregory, "A method to prepare soluble polyaniline salt solutions—in situ doping of PANI base with organic dopants in polar solvents," *Synthetic Metals*, vol. 53, no. 3, pp. 365-377, 1993.
- [78] G. Li, N. Yang, W. Wang, and W. Zhang, "Synthesis, photophysical and photocatalytic properties of N-doped sodium niobate sensitized by

- carbon nitride," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 33, pp. 14829-14833, 2009.
- [79] C. Kittel and P. McEuen, *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, 2018.
- [80] B. Theraja, *Modern physics*. S. Chand Publishing, 2008.
- [81] H. Ye, "Nanoscale attraction between calcium-aluminosilicate-hydrate and Mg-Al layered double hydroxides in alkali-activated slag," *Materials Characterization*, vol. 140, pp. 95-102, 2018.
- [82] C. G. Pope, "X-ray diffraction and the Bragg equation," *Journal of chemical education*, vol. 74, no. 1, p. 129.1997 ,
- [83] S. Baskaran, "Structure and regulation of yeast glycogen synthase," 2010 .
- [84] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics, John Wiley and Sons Inc," *New York*, 2005.
- [85] G. Williamson and W. Hall, "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram," *Acta metallurgica*, vol. 1, no. 1, pp. 22-31, 1953.
- [86] I. B. Miled, M. Jlassi, I. Sta, M. Dhaouadi, M. Hajji, G. Mousdis, . . . H. Ezzaouia, "Structural, optical, and electrical properties of cadmium oxide thin films prepared by sol-gel spin-coating method," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 83, no. 2, pp. 259-267, 2017.
- [87] K. Mohammed, J. Mansoor, J. Alzanganawee, and S. Iftimie, "An investigation of annealing and (Zn+ Co) co-loading impact on certain physical features of nano-structured (CdO) thin films coated by a sol-gel spin coating process," *Journal of Ovonic Research*, vol. 17, no. 5, 2021.
- [88] N. Yao and Z. L. Wang, *Handbook of microscopy for nanotechnology*. Springer, 2005.
- [89] B. Bhushan, B. Bhushan, and Baumann, *Springer handbook of nanotechnology*. Springer, 2007.
- [90] M. El-Eskandarany, "Characterizations of mechanically alloyed powders," *Mechanical Alloying*, pp. 13-18, 2020.
- [91] S. Al-Ani, "Studies of optical and related properties of amorphous films," Ph.D, 1984 .
- [92] S. O. Kasap, *Principles of electronic materials and devices*. McGraw-Hill New York, 2006.
- [93] O. Stenzel, *The physics of thin film optical spectra*. Springer, 2015.
- [94] J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*. Courier Corporation, 1975.

- [95] J. Mullerova and P. Sutta, "On some ambiguities of the absorption edge and optical band gaps of amorphous and polycrystalline semiconductors," *Communications-Scientific letters of the University of Zilina*, vol. 19, no. 3, pp. 9-15, 2017.
- [96] V. Mote, Y. Purushotham, R. Shinde, S. Salunke, and B. Dole, "Structural, optical and antibacterial properties of yttriumdoped ZnO nanoparticles," *Cerâmica*, vol. 61, pp. 457-461, 2015.
- [97] N. F. Mott and E. A. Davis, "Electronic processes in non-crystalline materials," Oxford university press, 2012.
- [98] S. Sze and K. K. Ng, "LEDs and Lasers," *Physics of Semiconductor Devices*, vol. 3, pp. 601-657, 2006.
- [99] B. Labdelli, H. Mazari, M. I. Ziane, K. Ameur, and Z. Benamara, "First Principles Prediction of Structural, Electronic and Optical Properties of Zinc Blende In<sub>x</sub> Ga 1-x P Alloys," *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, vol. 12, no. 3, pp. 216-223, 2017.
- [100] J. Kvietkova, L. Siozade, P. Disseix, A. Vasson, J. Leymarie, B. Damilano, . . . J .Massies, "Optical investigations and absorption coefficient determination of InGaN/GaN quantum wells," *physica status solidi (a)*, vol. 190, no. 1, pp. 135-140, 2002.
- [101] S. I. Issa, "Radiation Effect on the Optical& Structural Properties of CdTe: Zn thin Films," *Ibn AL-Haitham Journal For Pure and Applied Science*, vol. 26, no. 2, pp. 150-157, 2017.
- [102] O. Stenzel, "Optical coatings: Material Aspects in theory and Practice," 2014.
- [103] R. S. Mohammed, J. M. Mansoor, and A. A. Habeeb, "Study of Aluminum Doping Effect on Some Optical, Structural and Morphological Characteristics of Nanocrystalline Zinc Oxide Films".
- [104] L. Eckertova, *Physics of thin films*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [105] G. Dev and J. Jain, "Band structure of the fractional quantum Hall effect," *Physical review letters*, vol. 69, no. 19, p. 2843, 1992.
- [106] K. G. Ong, K. Zeng, and C. A. Grimes, "A wireless, passive carbon nanotube-based gas sensor," *IEEE Sensors Journal*, vol. 2, no. 2, pp. 82-88, 2002.
- [107] E. Contés-de Jesús, J. Li, and C. R. Cabrera, "Latest advances in modified/functionalized carbon nanotube-based gas sensors," *Synth. Appl. Carb. Nanotub. Their Compos*, pp. 337-366, 2013.
- [108] G. S. U. M. a. B. P. F. K. Dew, " and 2012.
- [109] A. Alshahrie, S. Joudakzis, A. Al-Ghamdi, L. M. Bronstein, and W. E. Mahmoud, "Synthesis and characterization of p-type transparent

- conducting Ni<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O ( $0 \leq x \leq 0.1$ ) films prepared by pulsed laser deposition," *Ceramics International*, vol. 45, no. 6, pp. 7984-7994, 2019.
- [110] G. Korotcenkov, "Handbook of gas sensor materials," *Conventional approaches*, vol. 1, 2013.
- [111] R. Hoffman, "Mechanical properties of non-metallic thin films," in *Physics of nonmetallic thin films*: Springer, pp. 273-353, 1976.
- [112] M. Abed, N. Bakr, and J. Al-Zanganawee, "Structural, Optical And Electrical Properties Of Cu<sub>2</sub>NiSnS<sub>4</sub> Thin Films Deposited By Chemical Spray Pyrolysis Method," *Chalcogenide Letters*, vol. 17, no. 4, pp. 179-186, 2020.
- [113] M. Chougule, S. Nalage, S. Sen, and V. Patil, "Development of nanostructured ZnO thin film sensor for NO<sub>2</sub> detection," *Journal of Experimental Nanoscience*, vol. 9, no. 5, pp. 482-490, 2014.
- [114] D. Jundale, S. Pawar, M. Chougule, P. Godse, S. Patil, B. Raut, . . . V. Patil, "Nanocrystalline CuO thin films for H<sub>2</sub>S monitoring: microstructural and optoelectronic characterization," *Journal of Sensor Technology*, vol. 1, no. 2, pp. 36-46, 2011.
- [115] S.-Y. Kuo, W.-C. Chen, and C.-P. Cheng, "Investigation of annealing-treatment on the optical and electrical properties of sol-gel-derived zinc oxide thin films," *Superlattices and microstructures*, vol. 39, no. 1-4, pp. 162-170, 2006.
- [116] Z. Ghorannevis, M. Hosseinnejad, M. Habibi, and P. Golmahi, "Effect of substrate temperature on structural, morphological and optical properties of deposited Al/ZnO films," *Journal of Theoretical and Applied Physics*, vol. 9, no. 1, pp. 33-38, 2015.
- [117] M. M. H. Babu, J. Podder, R. R. Tofa, and L. Ali, "Effect of Co doping in tailoring the crystallite size, surface morphology and optical band gap of CuO thin films prepared via thermal spray pyrolysis," *Surfaces and Interfaces*, vol. 25, p. 101269, 2021.
- [118] S. Ramya, R. Gobi, N. Shanmugam, G. Viruthagiri, and N. Kannadasan, "Investigation on the structural, optical, morphological and magnetic properties of undoped and Cd doped CuO nanoflakes," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 27, no. 1, pp. 40-48, 2016.
- [119] N. Raship, M. Sahdan, F. Adriyanto, M. Nurfazliana, and A. Bakri, "Effect of annealing temperature on the properties of copper oxide films prepared by dip coating technique," in *AIP Conference Proceedings*, vol. 1788, no. 1: AIP Publishing LLC, p. 030121, 2017 .

**References**

- [120] T. H. Tran, M. H. Nguyen, T. H. T. Nguyen, V. P. T. Dao, P. M. Nguyen, V. T. Nguyen, T. T. Nguyen, "Effect of annealing temperature on morphology and structure of CuO nanowires grown by thermal oxidation method," *Journal of Crystal Growth*, vol. 505, pp. 33-37, 2019.
- [121] D. Gopalakrishna, K. Vijayalakshmi, and C. Ravidhas, "Effect of annealing on the properties of nanostructured CuO thin films for enhanced ethanol sensitivity," *Ceramics International*, vol. 39, no. 7, pp. 7685-7691, 2013.
- [122] K. Ravichandran, N. Dineshbabu, T. Arun, C. Ravidhas, and S. Valanarasu, "Effect of fluorine (an anionic dopant) on transparent conducting properties of Sb (a cationic) doped ZnO thin films deposited using a simplified spray technique," *Materials Research Bulletin*, vol. 83, pp. 442-452, 2016.
- [123] A. Pramothkumar, N. Senthilkumar, R. M .Jenila, M. Durairaj, T. S. Girisun, and I. V. Potheher, "A study on the electrical, magnetic and optical limiting behaviour of Pure and Cd-Fe co-doped CuO NPs," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 878, p. 160332, 2021.
- [124] R. Arunadevi, B. Kavitha, M .Rajarajan, A. Suganthi, and A. Jeyamurugan, "Investigation of the drastic improvement of photocatalytic degradation of Congo red by monoclinic Cd, Ba-CuO nanoparticles and its antimicrobial activities," *Surfaces and Interfaces*, vol. 10, pp. 32-44, 2018.
- [125] J. Gubrium and J. A. Holstein, "Active interviewing," *Qualitative research: theory, method and practice, second edition. London: Sage*, 1997.
- [126] R. D. Prabu, S. Valanarasu, V. Ganesh, M. Shkir, S. AlFaify, A. Kathalingam, . . . R. Chandramohan, "An effect of temperature on structural, optical, photoluminescence and electrical properties of copper oxide thin films deposited by nebulizer spray pyrolysis technique," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 74, pp. 129-135, 2018.
- [127] F. A .Akgul, G. Akgul, N. Yildirim, H. E. Unalan, and R. Turan, "Influence of thermal annealing on microstructural, morphological, optical properties and surface electronic structure of copper oxide thin films," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 147, no ,3 .pp. 987-995, 2014.
- [128] M. Kastner, "Bonding bands, lone-pair bands, and impurity states in chalcogenide semiconductors," *Physical Review Letters*, vol. 28, no. 6, p. 355, 1972.

- [129] C. Muiva, T. Sathiaraj, and K. Maabong, "Effect of doping concentration on the properties of aluminium doped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis for transparent electrode applications," *Ceramics International*, vol. 37, no. 2, pp. 555-560, 2011.
- [130] S. Das and T. Alford, "Structural and optical properties of Ag-doped copper oxide thin films on polyethylene naphthalate substrate prepared by low temperature microwave annealing," *Journal of applied physics*, vol. 113, no. 24, p. 244905, 2013.
- [131] M. Thirumoorthi and J. T. J. Prakash, "A study of Tin doping effects on physical properties of CdO thin films prepared by sol-gel spin coating method," *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 4, no. 1, pp. 39-45, 2016.
- [132] E. Burstein, "Anomalous optical absorption limit in InSb," *Physical review*, vol. 93, no. 3, p.1954 ,632 .
- [133] S. Baturay, A. Tombak, D. Batibay, and Y. S. Ocak, "n-Type conductivity of CuO thin films by metal doping," *Applied Surface Science*, vol. 477, pp. 91-95, 2019.
- [134] I. Hamberg and C. G. Granqvist, "Evaporated Sn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows," *Journal of Applied Physics*, vol. 60, no. 11, pp. R123-R160, 1986.
- [135] K. Wanjala, W. Njoroge, and J. Ngaruiya, "Optical and electrical characterization of ZnS: Sn thin films for solar cell application," *Int. J. Energy Eng*, vol. 6, no. 1, pp. 1-7, 2016.
- [136] S. Masudy-Panah, K. Radhakrishnan, H. R. Tan, R. Yi, T. I. Wong, and G. K. Dalapati, "Titanium doped cupric oxide for photovoltaic application," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 140, pp. 266-274, 2015.
- [137] A. Tombak, M. Benhaliliba, Y. Ocak, and T. Kiliçoglu, "The novel transparent sputtered p-type CuO thin films and Ag/p-CuO/n-Si Schottky diode applications," *Results in Physics*, vol. 5, pp. 314-321, 2015.
- [138] R. Pandya, H. Patel, N. Shah, P. Solanki, Y. Jani, and M. Keshvani, "Substitutional effect of copper replacement by cadmium on structural, microstructural and electrical properties of Cu<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>O oxides," *Materials Today Communications*, vol. 25, p. 101458, 2020.
- [139] T. Beatriceveena, E. Prabhu, A. S. R. Murthy, V. Jayaraman, and K. Gnanasekhar, "Highly selective PbS thin film based ammonia sensor for inert ambient: In-situ Hall and photoelectron studies," *Applied Surface Science*, vol. 456, pp. 430-436, 2018.

## References

---

---

- [140] X. Gou, G. Wang, J. Yang, J. Park, and D. Wexler, "Chemical synthesis, characterisation and gas sensing performance of copper oxide nanoribbons," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, no. 9, pp. 965-969, 2008.
- [141] P. Sun, X. Zhou, C. Wang, B. Wang ,X. Xu, and G. Lu, "One-step synthesis and gas sensing properties of hierarchical Cd-doped SnO<sub>2</sub> nanostructures," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 190, pp. 32-39, 2014.

## Abstract

In this study, undoped annealed copper oxide ( $\text{CuO}$ ) thin films were deposited at temperatures (425, 475, 525 and 575 °C), dotted with cadmium (Cd) and cobalt (Co) in equal weight ratios [(1+1), (3+3), (5+5), and (7+7) wt%] prepared using the perm coating technique of gel solution on glass bases. The structural, morphological, optical, and electrical properties were studied using X-ray diffraction (XRD), scanning field-emission electron microscopy (FESEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), atomic force microscopy (AFM), visible-ray spectroscopy, and ultraviolet (UV) (UV–Vis spectroscopy), and the Hall effect. The gas sensitivity of doped and an doped samples was also studied.

The results of the X-ray diffraction (XRD) patterns showed that all the prepared films are polycrystalline in nature, with a monoclinic type structure, and with the preferred dominant growth direction (002) and (111), and there is no change to the dominant trend by increasing the annealing temperature. Or changing the ratios of double grafting, as the increase in the annealing temperature, as well as cadmium and cobalt double grafting with ratios (1 + 1) and (3 + 3) leads to an increase in the intensity of the peak of the X-ray diffraction pattern with an increase in the value of the crystal size accompanied by a decrease in the values of each From the micro strain, the intensity of the dislocations, and the number of crystals compared to the doped and an doped  $\text{CuO}$  films at low temperature, while grafting with proportions (5+5) and (7+7), a decrease in the crystal size was observed.

The presence of the nanostructures of the prepared thin films was confirmed by (XRD, FE-SEM, and AFM) techniques, as the results of atomic force microscopy (AFM) measurements showed a clear influence in the values of each of the grain size, surface roughness, and the square root of the mean roughness by changing Annealing temperature, and grafting ratios of the prepared films. As for the FE-SEM images, they showed the good, and semi-uniform growth of the  $\text{CuO}$  non-grafted films, which have a spherical structure at annealing temperatures.

(425 °C, and 475 °C) and then become nano-flower shapes at high temperatures, accompanied by the appearance of voids and an increase in granular size, and the granules take rock-like shapes when the membrane is

grafted with cadmium and cobalt, and the granules take shapes resembling rock stones, and cauliflower nano (Caulis-Flower) of the films grafted bilaterally with different values of grain size, as the cross sectional FE-SEM images showed that the thickness of the films was affected by the processes of annealing and grafting. The constituent elements of the films (Cd, Co, Cu, and O) were verified by energy dispersive spectroscopy (EDS).

The optical properties were studied by recording the spectral absorption and transmittance within the wavelength range (300-1100nm), as the results showed a decrease in the absorbance of the films for incident light with an increase in the transmittance values with an increase in the wavelength, and it was noted that they behave similarly at annealing temperatures (°C). ,and 475°C<sup>425</sup>) Then the absorbance increases at 525 °C and then decreases at 575 °C with increasing annealing temperatures. On the other hand, when the CuO films were grafted with cadmium and cobalt, the absorbance of the ungrafted CuO films was better, and it decreased to the lowest value at the dotting ratio (1 + 1) and then increased by increasing the dotting ratios to approach the absorbance of the pure CuO films. The annealing values ranged from (2.07eV- 1.94eV), and when grafted, its amount increased for the non-grafted film (2.15eV-2eV) at the grafting ratio (1 + 1) and with an increase in the double graft ratios, it decreases to approach the energy gap of the pure CuO film.

The study of electrical properties showed that the type of charge carrier is of the positive type

(p-type) for all non-grafted CuO films, as the quality of the carriers was not affected by the increase in the annealing temperature, while the grafted films showed a difference in the type of charge carriers for all double-grafting ratios, as the quality of the charge carriers changed to the negative type (n-type), and the results showed The double doping with cadmium and cobalt generally contributes to improving the electrical properties of the copper oxide films and that the highest electrical conductivity was for the double doped film with a ratio of (7+7) [(Cd+Co) wt.%] [3.50 × 10+1 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )- 1] corresponding to the lowest resistivity [2.86 × 10-2( $\Omega \cdot \text{cm}$ )]

The results of the sensitivity study to ammonia (NH<sub>3</sub>) gas using undoped copper oxide films doped with cadmium and cobalt showed that the highest sensitivity was obtained for the undoped CuO membrane, as the

sensitivity to ( $\text{NH}_3$ ) gas reached (28.8%) during a response time of (12s) and a recovery time of (104s) at room temperature, while the pure membrane showed a gas sensitivity of (29.11%) within a response time of (27.9s) and a recovery time (41s) at a temperature (200K), while it was better Allergic reaction to the prepared membranes when vaccinated.

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



**Study the effect of preparation conditions on  
Structural, optical and electrical properties  
of copper oxide films prepared by Sol-gel spin  
coating method**

**Message submitted to**  
**Council of the College of Science / University of Diyala**  
**It is part of the requirements for a Master of Science**  
**degree in Physics**

**by**

**Nabeel Khalil Hussein**

**(B.Sc in Physics 2006)**

**Supervised by**

**Assist. Prof. Dr. Jasim Mohammed Mansoor**