



جمهورية العراق  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة بغداد  
كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن الهيثم  
قسم الفيزياء

# تحضير غشاء $\text{CuO}$ المطعم بالفضة ودراسة خصائصه الفيزيائية واستخدامه كمتحسس لغاز ( $\text{CO}$ , $\text{CO}_2$ )

رسالة مقدمة إلى

مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة / ابن الهيثم - جامعة بغداد  
وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير علوم في الفيزياء  
من قبل

**أنس أحمد محمود**

بإشراف

الأستاذ الدكتور

**سمير عطا مكي**

# بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿ أَلَمْ نَشْرَحْ لَكَ صَدْرَكَ (1) وَوَضَعْنَا عَنكَ وَتَرَىٰ رَبَّكَ (2) الَّذِي

أَنقَضَ ظَهْرَكَ (3) وَرَفَعْنَا لَكَ ذِكْرَكَ (4) فَإِنَّ مَعَ الْعُسْرِ يُسْرًا

(5) إِنَّ مَعَ الْعُسْرِ يُسْرًا (6) فَإِذَا فَرَغْتَ فَانصَبْ (7) وَإِلَىٰ رَبِّكَ

فَارْغَبْ (8) ﴾

صدق الله العلي العظيم

(سورة الشرح)

## إقرار المشرف

أقر ان اعداد هذه الرسالة تم تحت اشرافي في كلية التربية للعلوم الصرفة - ابن  
الهيثم / جامعة بغداد، وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء.

التوقيع: 

اسم المشرف: أ. د. سمير عطا مكي

المرتبة العلمية: استاذ

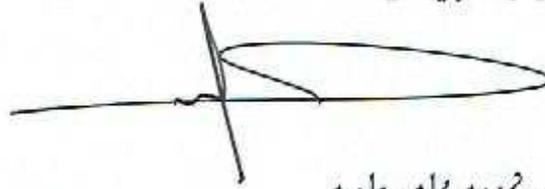
العنوان: جامعة بغداد / كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم

التاريخ: 2017 / 9 / 12

توصية رئيس قسم الفيزياء  
PDF Reducer Demo

بناء على التوصية المقدمة من قبل أ. د. سمير عطا مكي احيل هذه الرسالة الى لجنة

المناقشة لبيان الرأي فيها.

التوقيع: 

الاسم: أ. د. كريم علي جاسم

المرتبة العلمية: استاذ

العنوان: جامعة بغداد / كلية التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم

التاريخ: 2017 / 9 / 12

## إقرار لجنة المناقشة

نحن - أعضاء لجنة المناقشة الموقعين أدناه - نشهد ونقر بأننا اطلعنا على هذه الرسالة الموسومة بـ (تحضير حمض CuO المطعم بالفضة ودراسة خصائصه الفيزيائية واستخدامه كمتحسس لغاز CO, CO<sub>2</sub>) وقد ناقشنا الطالبة (أنس أحمد محمود أحمد) فيها وفي ما له علاقة بها وقررنا أنها جديرة بالقبول لنيل درجة ماجستير علوم فيزياء بتقدير (امتياز)

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. إيمان حميد خضير

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد دكتور

العنوان: جامعة بغداد / كلية التربية للعلوم

الصفحة ابن الصيتم

التاريخ: 2018 / 3 / 12

رئيس اللجنة

التوقيع: Aliyah

الاسم: د. حليمة محمد المحسن شهاب

المرتبة العلمية: أستاذ دكتور

العنوان: جامعة بغداد / كلية التربية للعلوم

الصفحة ابن الصيتم

التاريخ: 2018 / /

عضو اللجنة PDF Reducer Demo المشرف

التوقيع:

الاسم: د. سمير عطا مكي

المرتبة العلمية: أستاذ دكتور

العنوان: جامعة بغداد / كلية التربية للعلوم

الصفحة ابن الصيتم

التاريخ: 2018 / 1 / 1

التوقيع:

الاسم: د. بتول درغم بلاوة

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد دكتور

العنوان: جامعة المستنصرية / كلية العلوم

التاريخ: 2018 / 1 / 1

مصادقة عمادة كلية التربية / ابن الصيتم

التوقيع:

الاسم: د. خالد محمد علي

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة بغداد / كلية التربية للعلوم الصفحة ابن الصيتم

التاريخ: 2018 / /

## الإهداء

أهدي ثمرة تعبي وجهدي إلى من فارقني في منتصف المشوار... .

إلى مروح والدي العزيز (أحمد محمود أحمد) رحمه الله... .

وإلى والدي العزيزة وقرة عيني التي كانت لي خير سند ومعين... .

ابنتكم

أنس أحمد محمود أحمد

## الشكر والتقدير

اتقدم بجزيل الشكر وخالص الامتنان لأستاذي الفاضل الدكتور  
أ. د. سمير عطا مكي لاقتراحه موضوع البحث .

كما وأدون شكري وفائق احترامي وتقديري الى عمادة كلية  
التربية للعلوم الصرفة ابن الهيثم - جامعة بغداد ومرئسة قسم الفيزياء  
لايتاحهم لي فرصة اكمال دراستي .

كما ويسرنني ان اتقدم بالامتنان العميق الى الاستاذ الدكتور  
أ. د. م احمد ناجي، الجامعة المستنصرية / كلية العلوم وذلك لمساعدته لي  
في إتمام القياسات المطلوبة، كما وأسجل جزيل شكري وامتناني  
للأستاذ الفاضل خالد خلف عطية (ابو طيف) وللأستاذ مرسل حسين (ابو  
مرقية) في وزارة العلوم والتكنولوجيا لمساعدتهم لي بإكمال عملي  
داخل مختبرات الوزارة، والله ولي التوفيق .

أنس أحمد محمود أحمد

## الخلاصة

تم في هذا البحث تحضير اغشية أكسيد النحاس (CuO) النقية والمشوبة بالفضة (Ag) المحضرة بطريقة الأكسدة الحرارية باستخدام تقنية التبخير الحراري بالفراغ على أرضيات من الزجاج والسيلكون نوع (n-type) وبسمك مختلف (200-150-100)nm (20±%) وبمعدل ترسيب ( $5.27 \text{ nm} \cdot \text{Sec}^{-1}$ )، بعدها تم تشويب اغشية أكسيد النحاس بسمك (200)nm بالفضة بطريقة الانتشار الحراري وبتراكيز (1.5، 3، 4.5)%، درست الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية والتحسسية، وقد أظهرت فحوصات تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) ان الأغشية المحضرة النقية والمشوبة بالفضة متعددة التبلور (Polycrystalline) ذات تركيب احادي الميل (monoclinic) وبالالاتجاه السائد ( $11\bar{1}$ )، وقد جاءت قيم القمم مطابقة لما ورد في بطاقة المعلومات القياسية من المركز الدولي لبيانات الحيود (ICDD) لسنة (2010) المرقم (048-1548) لمادة (CuO) و(019-1155) لمادة (Ag<sub>2</sub>O)، درست طوبوغرافية السطح، الحجم الحبيبي وخشونة السطح باستخدام مجهر القوة الذرية (AFM) وقد لوحظ زيادة في الحجم الحبيبي مع زيادة كل من السمك ونسب التشويب وبلغت اعلى قيمة (119.87nm) ل (CuO) النقي عند سمك (200nm)، وتم دراسة الخواص البصرية للأغشية المحضرة باستخدام جهاز مطياف الاشعة فوق البنفسجية والطياف المرئي (UV-VIS) حيث سجل طيف النفاذية كدالة لطول الموجي للمدى بين (1100-400)nm، وقد سجلت الاغشية المحضرة جميعها النقية والمشوبة بالفضة امتصاصية عالية للطيف المرئي ونفاذية عالية لمنطقة الاشعة تحت الحمراء القريبة، كما سجل نقصان لفجوة الطاقة البصرية ( $E_g^{opt}$ ) من (2.4) eV الى (2.25، 2.3، 2.39) eV للأغشية بسمك (200nm) النقية والمشوبة بنسب (1.5، 3، 4.5)% على التوالي، ومن نتائج قياس تأثير هول تبين ان اغشية أكسيد النحاس ذات توصيلية موجبة (p-type) وزيادة تركيز ونقصان تحركية حاملات الشحنة بزيادة سمك الأغشية النقية، ونقصان تركيز وزيادة تحركية حاملات الشحنة

بزيادة نسب التشويب للأغشية المشوبة، وبلغت اعلى قيمة لتركيز حاملات الشحنة ( $8.358 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ) لأغشية النقية بسمك (200nm)، ومن نتائج التوصيلية المستمرة ( $\sigma_{D.C}$ ) وجد ان هناك طاقتي تنشيط تتغير مع تغير السمك ونسب التشويب، واخيراً درست الخواص التحسسية للأغشية المحضرة لوحظ ان اغشية (CuO) بسمك (200nm) سجلت تحسسية افضل من الاغشية بسمك (150،100)nm و كذلك كانت تحسسية هذه الاغشية للغاز احادي أوكسيد الكربون (CO) اعلى قليلا من تحسيتها للغاز ثنائي أوكسيد الكربون ( $\text{CO}_2$ )، كما لوحظ زيادة التحسسية مع زيادة نسب التشويب، حيث بلغت اعلى تحسسية (15% لغاز (CO) عند نسبة تشويب (4.5%).

## المحتويات

رقم الصفحة	العنوان	الفقرة
<b>الفصل الأول: مقدمة عامة</b>		
1	المقدمة	(1-1)
2	التحسس واجهزة التحسس ومتحسس الغاز	(2-1)
6	النحاس	(3-1)
7	أكسيد النحاس	(4-1)
9	السيليكون	(5-1)
11	الفضة	(6-1)
13	طرائق تحضير الأغشية	(7-1)
14	الدراسات السابقة	(8-1)
22	الهدف من الدراسة	(9-1)
<b>الفصل الثاني: الجزء النظري</b>		
23	انواع المواد المواد شبة الموصله	(1-2)
25	التركيب البلوري	(2-2)
27	العيوب البلورية	(3-2)
27	فحص الخواص التركيبية حيود الاشعة السينية (XRD)	(4-2) (1-4-2)
30	مجهر القوة الذرية (AFM)	(2-4-2)
31	الخواص البصرية الامتصاصية والنفاذية والانعكاسية	(5-2) (1-5-2)
33	معامل الامتصاص	(2-5-2)
33	فجوة الطاقة البصرية	(3-5-2)
34	حافة الامتصاص والامتصاص الاساسي وعمليات الامتصاص	(4-5-2)
37	الانتقالات الالكترونية الانتقال الالكتروني المباشر	(5-5-2)
39	الخواص الكهربائية التوصيلية المستمرة $\sigma_{D.C}$	(6-2) (1-6-2)
40	تأثير هول	(2-6-2)
41	الخواص التحسسية مبدأ عمل متحسس الغاز	(7-2) (1-7-2)
46	التحسسية	(2-7-2)
46	زمن الاستجابة وزمن التراخي	(3-7-2)

## المحتويات

46	الخواص الفيزيائية والكيميائية للغاز CO	(4-7-2)
47	الخواص الفيزيائية والكيميائية للغاز CO <sub>2</sub>	(5-7-2)
<b>الفصل الثالث: الجزء العملي</b>		
49	المقدمة	(1-3)
49	خطوات العمل	(2-3)
50	منظومة التبخير الحراري بالفراغ	(3-3)
54	قياس السمك	(4-3)
55	الاجهزة المستخدمة في دراسة خصائص الاغشية جهاز حيود الاشعة السينية (XRD)	(5-3) (1-5-3)
55	مجهر القوة الذرية (AFM)	(2-5-3)
55	مجهر تشتت الطاقة (EDS)	(3-5-3)
56	مطياف (UV-VIS) المستخدم لدراسة الخصائص البصرية	(4-5-3)
56	تحضير الاقنعة وترسيب الاقطاب	(6-3)
57	القياسات الكهربائية قياس التوصيلية الكهربائية المستمرة	(7-3) (1-7-3)
58	قياس تأثير هول	(2-7-3)
59	قياسات التحسية منظومة تحسس الغاز وقياس التحسية	(8-3) (1-8-3)
60	تحضير الغازات	(2-8-3)
<b>الفصل الرابع: النتائج والمناقشة</b>		
61	نتائج قياسات التركيبية	(1-4)
68	نتائج مجهر القوة الذرية	(2-4)
71	نتائج مجهر تشتت الطاقة	(3-4)
72	نتائج القياسات البصرية	(4-4)
78	نتائج القياسات الكهربائية	(5-4)
78	نتائج قياسات تأثير هول	(1-5-4)
81	نتائج قياسات التوصيلية الكهربائية	(2-5-4)
86	نتائج القياسات التحسية	(6-4)
89	الاستنتاجات	(7-4)
90	المقترحات والمشاريع المستقبلية	(4-8)
104-91	المصادر	

**((قائمة الأشكال))**

رقم الصفحة	العنوان	فقرة
<b>الفصل الأول: مقدمة عامة</b>		
3	آلية عمل متحسس الغاز لغشاء رقيق مصنع من احد اكاسيد المعادن.	(1-1)
8	التركيب البلوري (Cu <sub>2</sub> O , CuO).	(2-1)
13	مخطط للطرائق الكيميائية والفيزيائية لتحضير الأغشية	(3-1)
<b>الفصل الثاني : الجزء النظري</b>		
24	المديات التوصيلية والمقاومية للمواد العازلة والموصلة وشبه الموصلة.	(1-2)
26	انواع شبه الموصل (a) احادي التبلور (b) عشوائي (c) متعدد التبلور.	(2-2)
28	حيود الاشعة السينية للمواد البلورية ومتعددة التبلور والعشوائية.	(3-2)
28	مبدأ قانون براك.	(4-2)
31	رسم تخطيطي لمجهر القوة الذرية (AFM).	(5-2)
35	حافات ومناطق الامتصاص الاساسية في اشباه الموصلات.	(6-2)
36	عملية الامتصاص البصري وتكوين زوج (الكترن - فجوة) في شبه الموصل.	(7-2)
38	نوع الانتقالات الالكترونية.	(8-2)
44	عملية تبادل الشحنات على سطح شبه الموصل نتيجة الامتزاز الكيميائي للأوكسجين وتوزيع الجهد عند حدود الحبيبات.	(9-2)
<b>الفصل الثالث: الجزء العملي</b>		
49	المخطط العملي المتبع في تحضير الأغشية وفحصها	(1-3)
53	رسم تخطيطي لمكونات منظومة التبخير الحراري بالفراغ المستخدمة في عملية الترسيب.	(2-3)
56	الاقنعة المستخدمة ( a, c ) يمثل القناع المستخدم لقياس الخواص التحسسية للأرضيات Si ، (b) لقياس التوصيلية المستمرة ، (d) لقياس تأثير هول للأرضيات الزجاجية.	(3-3)
57	(a) حويض مصنوع من الموليبيديوم المستخدم لتبخير النحاس، (b) حويض من التنكستين لتبخير قضبان الألمنيوم التي تستخدم في ترسيب أقطاب التوصيل الكهربائية.	(4-3)
57	الدائرة الكهربائية لقياس التوصيلية الكهربائية.	(5-3)

**((قائمة الاشكال))**

58	الدائرة الكهربائية لتأثير هول	(6-3)
60	منظومة تحسس الغاز المصنعة محلياً والمستخدمه في قياس الخواص التحسسية.	(7-3)
<b>الفصل الرابع</b>		
62	طيف الاشعة السينية (XRD) للأغشية (CuO) النقية بسمك (200,150,100)nm.	(1-4)
65	طيف الأشعة السينية للأغشية المحضرة بسمك (200nm) والمشوبة بالفضة (Ag) وبنسب (4.5,3,1.5)%.	(2-4)
69	صورة (AFM) للأغشية (CuO) النقية بسمك (200,150,100)nm.	(3-4)
70	صوره (AFM) للأغشية (CuO) بسمك (200nm) والمشوبة بالفضة بنسبة (4.5,3,1.5)%.	(4-4)
71	نتائج EDS للأغشية (CuO) بسمك (200nm) النقية والمشوبة بالفضة بنسب (4.5,3,1.5)% على التوالي.	(5-4)
73	تأثير تغير السمك على الخواص البصرية للأغشية (CuO) الرقيقة.	(6-4)
76	تأثير نسب التشويب للأغشية (CuO) بسمك (200nm) على الخواص البصرية.	(7-4)
79	تغير قيم تركيز وتحركية حاملات الشحنة للأغشية (CuO) النقية بسمك (200، 150 ، 100) nm.	(8-4)
80	تغير قيم تركيز وتحركية حاملات الشحنة للأغشية (CuO) بسمك (200 nm) المشوبة بالفضة بنسب (4.5,3,1.5)%.	(9-4)
82	العلاقة بين $(\ln \sigma)$ و $(1000/T)$ للأغشية (CuO) النقية بسمك (200,150,100)nm والمشوبة بالفضة بنسب (4.5,3,1.5)%.	(10-4)
84	العلاقة بين المقاومة بوحدة ( $\Omega.cm$ ) كدالة لدرجة الحرارة من $^{\circ}K$ (450-300) للأغشية (CuO) النقية بسمك (200,150,100)nm والمشوبة بالفضة بنسب (4.5,3,1.5)%.	(11-4)
87	تحسسية اغشية (CuO) النقية بسمك (200nm) المحضرة على ارضية من السيليكون للغازين (CO,CO <sub>2</sub> ).	(12-4)
88	تأثير نسب التشويب (4.5,3,1.5)% بالفضة للأغشية (CuO) المحضرة بسمك (200nm) المرسبة على ارضيات السيليكون. على الخواص التحسسية للغاز (CO,CO <sub>2</sub> )	(13-4)

**«قائمة الجداول»**

الفصل الاول		
رقم الصفحة	العنوان	فقرة
5	مزايا متحسس الغاز شبه موصل من أكاسيد المعادن (MOS).	(1-1)
7	الخواص الفيزيائية للنحاس.	(2-1)
9	الخواص الفيزيائية لأوكسيد النحاس.	(3-1)
11	الخواص الفيزيائية للسيليكون.	(4-1)
12	الخواص الفيزيائية للفضة.	(5-1)
الفصل الثاني		
42	يوضح تأثير نوع الغاز على مقاومة المادة شبه الموصل.	(1-2)
الفصل الثالث		
----	----	---
الفصل الرابع		
63	بيانات (XRD) للأغشية (CuO) النقية بسمك (200,150,100)nm مقارنة مع بيانات (ICDD) المرقمة (048-1548) للمادة (CuO).	(1-4)
63	نتائج حيود الأشعة السينية للقمّة (111̄) وللأغشية (CuO) المحضرة.	(2-4)
64	نتائج حيود الأشعة السينية للقمّة (111) وللأغشية (CuO) المحضرة.	(3-4)
65	بيانات (XRD) تؤكد ظهور طور CuO للأغشية بسمك (200nm) المشوبة بالفضة (Ag) بنسب (4.5,3,1.5)% ومقارنة نتائج مع بيانات (ICDD) المرقمة (048-1548) للمادة (CuO).	(4-4)
66	نتائج حيود الأشعة السينية للقمّة (111̄) وللأغشية (CuO) المحضرة بعد التشويب.	(5-4)
66	نتائج حيود الأشعة السينية للقمّة (111) وللأغشية (CuO) المحضرة بسمك (200nm) بعد التشويب.	(6-4)

**«قائمة الجداول»**

67	ظهور طور (Ag <sub>2</sub> O) باتجاهين (101) (002) وللأغشية (CuO) المشوبة بالفضة Ag بنسب % (4.5,3,1.5) ومقارنتها مع بيانات (ICDD) المرقمة (19-1155).	(7-4)
67	نتائج حيود الاشعة السينية للطور (Ag <sub>2</sub> O) باتجاه (101) للأغشية (CuO) المحضرة بعد التشويب.	(8-4)
68	نتائج حيود الاشعة السينية للطور (Ag <sub>2</sub> O) باتجاه (002) للأغشية (CuO) المحضرة بعد التشويب.	(9-4)
69	بيانات مجهر القوة الذرية (AFM) للعينات CuO الزجاجية النقية بسمك (200، 150، 100)nm.	(10-4)
70	بيانات مجهر القوة الذرية (AFM) للأغشية (CuO) بسمك (200nm) المشوبة بالفضة (Ag) وبنسب % (4.5,3,1.5).	(11-4)
72	نتائج قياس (EDS) التي تبين تراكيز العناصر داخل الاغشية المحضرة.	(12-4)
75	قيم فجوة الطاقة البصرية للأغشية (CuO) النقية بسمك nm (200,150,100).	(13-4)
78	قيم فجوة الطاقة البصرية للأغشية (CuO) بسمك (200 nm) والمشوبة بالفضة بنسب % (4.5,3,1.5).	(14-4)
79	نتائج تركيز وتحركية حاملات للأغشية (CuO) النقية بسمك (200,150,100)nm.	(15-4)
81	نتائج تركيز وتحركية حاملات الشحنة للأغشية (CuO) بسمك (200 nm) المشوبة بالفضة بنسب % (4.5,3,1.5).	(16-4)
83	قيم طاقات التنشيط عند درجات الحرارة العالية والواطئة للأغشية (CuO) النقية بسمك (200,150,100)nm.	(17-4)
83	قيم طاقات التنشيط للأغشية (CuO) المشوبة بالفضة بنسب % (4.5,3,1.5).	(18-4)
89	نسبة تحسسية الاغشية (CuO) بسمك (200nm) النقية والمشوبة والمرسبة على ارضيات من السيليكون للغازين (CO <sub>2</sub> , CO) وزمن اعلى استجابة .	(19-4)

**((قائمة الرموز والوحدات))**

الوحدة	الرمز	المصطلح
nm	$\lambda$	الطول الموجي للأشعة السينية
$A^\circ$	$d$	المسافة الفاصلة بين مستويات الشبكة
Deg	$2\theta$	زاوية براك
Deg	$\theta$	زاوية حيود
rad	$\beta$	عرض المنحني عند منتصف القمة
---	$hkl$	معاملات ميلر لمستويات الشبكة
$A^\circ$	$a$	ثابت الشبكة
nm	C.S	الحجم البلوري
Lines. $m^{-2}$	$\delta$	كثافة الانخلاعات
Lines <sup>-2</sup> . $m^{-4}$	$\eta$	المطاوعة المايكروية
$m^{-2}$	N	عدد البلورات
nm	t	سمك الغشاء
nm	G.S	الحجم الحبيبي
au	A	الامتصاصية
au	T	النفذية
au	R	الانعكاسية
$eV/m^2 \text{ sec}$	$I_0$	شدة الشعاع الساقط
$eV/m^2 \text{ sec}$	$I_A$	شدة الشعاع الممتص
$eV/m^2 \text{ sec}$	$I_T$	شدة الشعاع النافذ
$eV/m^2 \text{ sec}$	$I_R$	شدة الشعاع المنعكس
$cm^{-1}$	$\alpha$	معامل الامتصاص
---	$K_0$	معامل الخمود
nm	$\lambda_{c.o}$	طول موجة القطع
J .sec	h	ثابت بلانك
m/sec	C	سرعة الضوء
eV	$h\nu$	طاقة الفوتون
eV	$E_g$	فجوة الطاقة
eV	$E_g^{opt}$	طاقة الفجوة البصرية
----	r	معامل اسي يحدد نوع الانتقال
$cm^{-1} eV^{-1}$	B	ثابت يعتمد على نوع المادة في الانتقالات الالكترونية المباشرة
$\Omega.cm$	$\rho$	المقاومية

**((قائمة الرموز والوحدات))**

$(\Omega. cm)^{-1}$	$\sigma$	التوصيلية
---	$\sigma_0$	التوصيلية المعدنية الصغرى
eV	$E_a$	طاقة التنشيط
$K^\circ$	$T$	درجة الحرارة المطلقة
J/K	$K_B$	ثابت بولتزمان
$Cm^3/Coulumn$	$R_H$	معامل هول
volt	$V_H$	جهد هول
Tesla	B	المجال المغناطيسي
Amper	I	التيار الكهربائي
$cm^{-1}$	n	تركيز الالكترونات
$cm^{-1}$	p	تركيز الفجوات
$cm^2/V. sec$	$M_H$	تحركية هول
Joul	$\Delta G$	الطاقة الحرة
Joul	$\Delta H$	المحتوى الحراري
J/K	$\Delta S$	الأنتروبي
----	S	التحسية
$\Omega$	$R_{air}$	مقاومة الغشاء بوجود الهواء
$\Omega$	$R_{gas}$	مقاومة الغشاء بوجود الغاز
gm	M	الكتلة المكافئة للسمك المطلوب
$gm/cm^3$	$\rho_w$	كثافة مادة الغشاء
$m^2$	$r^2$	مربع المسافة بين الارضية والحويض
gm	$\Delta M$	فرق الكتلة وتمثل كتلة الغشاء
$Cm^2$	A	مساحة الغشاء



# الفصل الاول

## مقدمة عامة



### (1-1) المقدمة:

في عصر التكنولوجيا الرقمية الذي نعيشه بدأ الانسان في ابتكار الأجهزة وصنع أنظمة الكترونية رخيصة وسريعة ومعقدة وذات كفاءة عالية وغاية في الصغر جعلت من حياتنا اسهل واكثر راحة [1]، وفي دراستنا سنتناول تحضير ما يعرف بالغشاء الرقيق (thin film) وهو عبارة عن طبقة رقيقة او عدة طبقات من ذرات المادة المعدنية بسمك قليل لا يتعدى (1) مايكرومتر يرسب على ارضيات زجاجية او ساليكونية او على ارضيات من الكوارتز او الالمنيوم او الخ [2]، وفي بحثنا هذا تم ترسيب الغشاء على ارضيات من الزجاج والسليكون نوع (n-type)، حيث تعد الأرضية احدى العوامل المهمة التي تؤثر على الخواص البصرية و الطبوغرافية والنمو والتركييب البلوري للغشاء [3]، كما ان اختيار الارضية يكون على اساس مراعاة معامل التمدد الحراري بين الارضية والغشاء المرسب، وذلك لتقليل الاجهاد (التشوه) وسمك الطبقات النافذة للغشاء المرسب الذي يمثل احد مصادر عدم الاستقرار الزمني للغشاء المرسب [4]، واستخدمت الأغشية الرقيقة في عدة مجالات منها صناعة الخلايا الشمسية وزيادة كفاءتها، والسيطرة على شدة الاشعاع النافذ والمنعكس في نوافذ الأبنية، وفي مجالات الاقمار الصناعية والاتصالات، وفي صناعة أجهزة الحاسب الالكتروني، والمجهر الالكتروني، والمرشحات الضوئية والتصوير الضوئي، وليزر أشباه الموصلات، ومتحسسات الغاز والمحفزات [5،6]، وكذلك استخدمت في صناعة النبائط الإلكترونية والكهرو بصرية بسبب معامل امتصاصها العالي وكلفة تصنيعها الواطئة مثل الكواشف الضوئية [7].

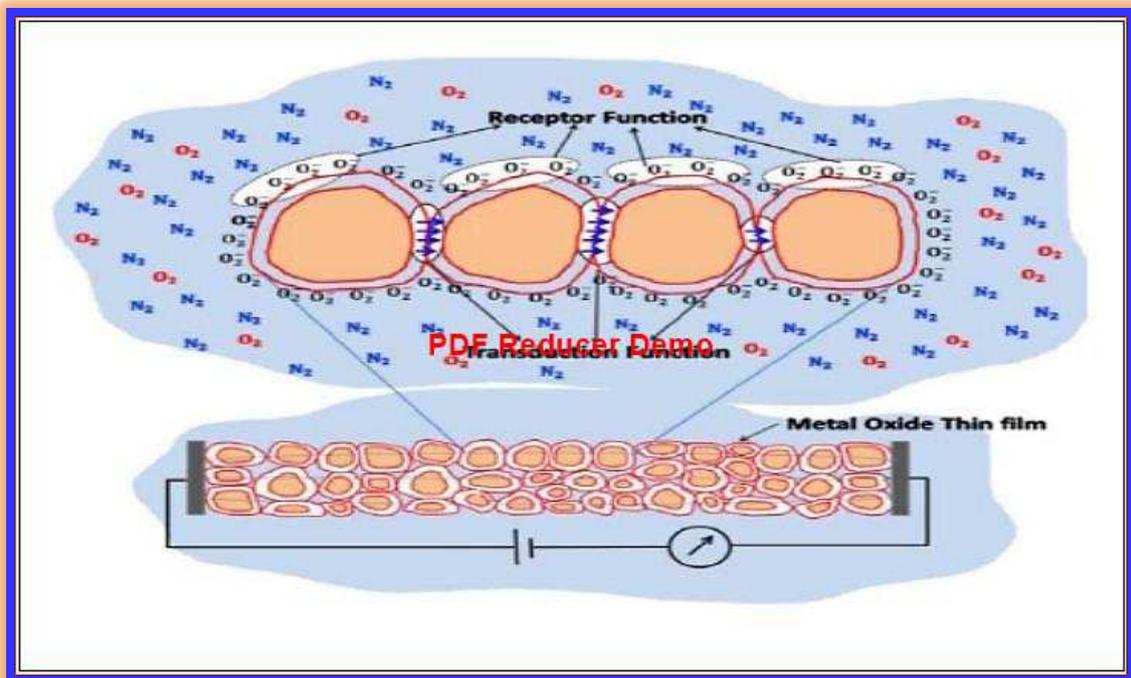


### (1-2) التحسس واجهزة التحسس ومتحسس الغاز:

يعرف مبدأ التحسس بشكل عام انطلاقاً من الحواس الخمس للإنسان، أي ممكن أن يكون التحسس بصرياً أو عن طريق اللمس أو الرائحة أو الطعم أو الصوت أو حتى تحسس كهرومغناطيسي مثل الضوء، وتستخدم أجهزة التحسس بمجالات مختلفة منها مثلاً في مجال التشخيص الطبي والكشف عن الأمراض وعن البكتيريا والفيروسات، وفي المجالات البيولوجية وفي مجال التحسس للأشعة تحت الحمراء [1]، كما استخدمت المتحسسات في كشف المواد الكبريتية الكريهة الرائحة التي تضاف إلى الغاز الطبيعي المورد إلى المنازل، ولها دور بالغ الأهمية في مجال الاتصالات [8]، يصنف المتحسس بشكل عام بحسب مبدأ عمله إلى (متحسسات فيزيائية وكيميائية وبيولوجية) وتعد المتحسسات البيولوجية صنفاً مهماً من اصناف المتحسسات الكيميائية، حيث في متحسسات الفيزيائية لا يحدث تفاعل كيميائي في المستقبل وهنا فالإشارة تكون ناتجة عن عمليات فيزيائية مثل (تغير في الكتلة، والامتصاص، ومعامل الانكسار، ودرجة الحرارة والتوصيلية)، أما في المتحسسات الكيميائية مثل (متحسس الغاز) فيحدث تفاعل كيميائي بين جزيئات الغاز ومادة الغشاء (المستقبل)، تستخدم مواد مختلفة كمتحسسة للغاز مثل (شبه موصلات - أكاسيد المعادن، وبوليمرات، وانايبب الكربون النانوية) [9]، ويعرف متحسس الغاز بأنه جهاز يقوم بتحويل المعلومة الكيميائية الناتجة من تفاعل كيميائي نتيجة مرور تركيز معين من الغاز إلى إشارة مفيدة تحلل بعد ذلك، وهذه الإشارة ناتجة عن امتزاز جزيئات الغاز على سطح المتحسس فيتغير تركيز الالكترونات والايونات وتوزيعها، ويتكون متحسس الغاز من جزأين مهمين هما الجزء الأول المستقبل وهي مادة الغشاء (receptor) والثاني وهو المحول (transducer) ويقوم المستقبل بنقل المعلومة الكيميائية إلى محول الطاقة الذي يحولها إلى إشارة تحلل كهربائياً [10-13] كما في الشكل (1-1).



واستخدم متحسس الغاز في المجالات الصناعية المختلفة مثل الكشف عن وجود مواد متفجرة او مواد ملوثة او الكشف عن وجود غازات سامة وخطرة او الكشف عن حدوث حالات التسريب وكذلك الحرائق، والكشف عن وجود غاز الميثان في المناجم، لذلك فهو يستخدم في محطات رصد الطقس والتلوث (رصد الغازات المسؤولة عن الاحتباس الحراري) [15،14]، ومن اهم فوائد متحسس الغاز بشكل عام بانه (صغير الحجم ، وذو تحسسية عالية بإمكانه تحسس تراكيز منخفضة جدا قد تصل الى اجزاء من المليون او البليون من الغازات الكيميائية) [15]،



الشكل (1-1) آلية عمل متحسس الغاز لغشاء رقيق مصنع من أهد أكاسيد المعادن [12]

ويصنف متحسس الغاز بحسب مجال اكتشافه للغاز الى نوعين هما:

### • الاول: متحسس لغاز واحد.

من هذه الغازات مثلا ( $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , etc) بعض هذه الغازات تكون ذات رائحة نفاذة فيتم التحسس بهذه الغازات عن طريق الرائحة المنبعثة وبشكل عام يكون التحسس نتيجة حدوث تغيرات في الجو المحيط ويستخدم هذا النوع من المتحسسات في حالات الكشف عن الحرائق وحالات تسريب الغازات داخل



السيارات والطائرات وتستخدم في ذلك اجهزة الانذار حيث يصدر الجهاز صوتا في اشارة الى وجود غاز خطر او سام بتركيز عالي تجاوز تركيز العتبة ( Threshold Concentration) داخل المكان [15].

### • الثاني: متحسس لخليط الغازات.

تستخدم هذه المتحسسات للكشف عن مركبات العضوية ( Volatile Organic Compounds) او عن الروائح المنبعثة من الطعام او المنتجات الغذائية كما يستخدم في انظمة التهوية الداخلية للمنازل، ويصنع هذا النوع من المتحسسات من نظام حديث مصمم من عدة طبقات متحسسة لغرض الكشف عن خليط من الغازات داخل بيئة معينة وتعرف هذه المتحسسات باسم (Electronic Noses)، حيث تحاكي حاسة الشم عند الانسان كما تستخدم في المجال الطبي [14-16].

وفي مجال دراستنا في متحسسات الغاز ما يخص الحالة الصلبة ( Solid-State Gas Sensors).

### حيث تقسم هذه المتحسسات الى انواع [10،17]:

- 1- متحسس الغاز الالكتروليتي – متحسس الغاز المحفز (Catalysis & Solid Electrolyte Gas Sensor).
- 2- متحسس الغاز المكثف (Capacitor –type Gas Sensors).
- 3- متحسس الغاز اشباه اوكاسيد المعادن (MOS Semiconducting Metal Oxide Gas Sensors).

تقاس كفاءة متحسسات الغاز المصنعة من اشباه موصلات-أكاسيد معدنية (MOS) من حيث التحسسية العالية والانتقائية الجيدة عند درجات الحرارة المنخفضة [18]، ويؤخذ على متحسسات الغاز من اوكاسيد شبه الموصلات (انتقائية ضعيفة) في حالة تداخل الغازات المحيطة ويمكن التغلب على هذه المشكلة بإضافة بعض الفلزات



الخاملة مثل الانديوم، والبلاتينيوم والبلاديوم لتحفيز مادة الغشاء على التفاعل مع غازات معينة، وفي حالة وجود اكثر من غاز ولمنع تداخل في الغازات تجهز منظومة التحسس بمرشح للغازات (Filter) تسمح بمرور غاز دون اخر الى سطح الغشاء [19]، وتتأثر متحسسات الغاز (MOS) بعدة عوامل بيئية محيطة تعمل على تغيير المقاومة الاساسية لهذه المتحسسات منها (تغير درجات الحرارة، الرطوبة، الضوء والضغط الجزيئي للأوكسجين) حيث ان مقاومة هذه المتحسسات دالة لهذه البارامترات  $R = f(T, RH, \nu, p)$  حيث  $T$  تمثل درجة الحرارة،  $RH$  تمثل الرطوبة،  $\nu$ : تمثل تردد الاشعاع  $p$ ، تمثل الضغط الجزيئي للأوكسجين [20].

يمتاز متحسس الغاز (Metal Oxide Semiconductor) بان له مزايا كما في

الجدول (1-1). [14:10]

### مزايا المتحسس شبه موصل من اكاسيد المعادن (MOS)

- 1- رخيص الكلفة.
- 2- قصر زمن الاستجابة.
- 3- تستخدم في اكتشاف مدى واسع من الغازات.
- 4- طويل العمر.
- 5- بسيط التركيب.
- 6- صغير الحجم.

نستخلص من ذلك ان آلية التحسس بوجود الغاز لها علاقة وثيقة بتفاعلات السطح حيث يعزى الاداء الجيد لمتحسسات الغاز كالتحسس الجيدة وسرعة الاستجابة والتراخي الى كبر نسبة المساحة السطحية الى الحجم فضلا عن تأثير السمك ونسب التشويب حيث يؤثر اضافة بعض المعادن النبيلة الى اكاسيد المعادن تأثيراً غير مباشر على تحسين تحسسياتها عنها في حالة النقاوة، وقد اظهرت مركبات



أكاسيد المعادن مثلاً (CuO-SnO<sub>2</sub>) أفضل استجابة لوجود الغازات من استجابة مركب مفرد من أكاسيد المعادن مثل (CuO,SnO<sub>2</sub>,ZnO)<sup>[20-11]</sup>.

### (3-1) النحاس:

هو عنصر فلزي انتقالي من عناصر السلسلة الأولى من المجموعة الانتقالية من الجدول الدوري رمزه الكيميائي (Cu) ، ويعد النحاس عنصراً مهماً وأقدم فلز عرفه الإنسان منذ عصور ما قبل التاريخ ، وينتشر على مدى واسع في أجزاء كثيرة من العالم حيث يتواجد على هيئة خامات يستخلص منها حين يكون متحداً مع غيره من العناصر، وأكثر الخامات شيوعاً وأهمية هي كبريتات النحاس<sup>[21]</sup>، ويمتاز بان تركيبه البلوري مكعب مركزي الوجه وبانه موصل جيد للكهربائية والحرارة ، وله مقاومة عالية لمعظم محاليل الأملاح، ونظراً لهذه الميزات المتنوعة فقد استخدم في صناعات عديدة مثل صناعة الأسلاك الكهربائية والملفات الحرارية والسخانات وملفات التبريد واعمدة التقطير<sup>[22]</sup> وهو يلي الفضة مباشرة من حيث خاصية التوصيل ، كما استخدم في عمليات الطلاء بالكهرباء ، وكما وجد انه يصبح أكثر صلابة في حالة سبكه مع فلزات أخرى، لذا فهو يدخل في صناعة انواع متعددة من السبائك من اهمها سبيكة البراص اي النحاس الاصفر (وهي سبيكة من النحاس +الخرصين)، وسبيكة البرونز (وهي عبارة عن النحاس و القصدير) ، كما تستخدم سبائك النحاس مع الرصاص في صنع الماكينات ، كذلك يستخدم النحاس مع النيكل في صناعة العملات ، كما يضاف النحاس الى الذهب وذلك لكي يتم اكساب الذهب الصلابة في تصنيع الحلبي والمصوغات الذهبية<sup>[23]</sup> ، ولونه احمر براق على السطح الحديث، ولكنه عادة ما يكون قاتماً ذا بريق معتم بسبب فقدانه للمعانه او تلوثه، كما انه فلز لين يمكن طرقة وتشكيله وتحويله الى اسلاك او الواح (صفائح) رقيقة ويمكن لحامه بسهولة<sup>[24,22]</sup> ، كما يبين الجدول (2-1) الخصائص الفيزيائية للنحاس .



الجدول (2-1) بعض الخواص الفيزيائية للنحاس.

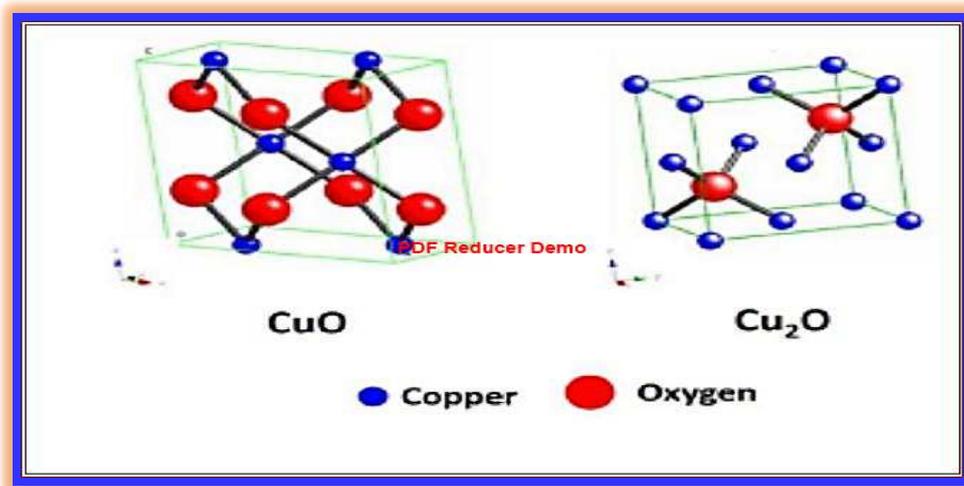
المصدر	القيمة	الخاصية
[22]	29	العدد الذري
[22]	63.57	الوزن الذري
[23]	8.92gm/cm <sup>3</sup>	الكثافة
[24]	1083°C	درجة الانصهار
[24]	(3-2.5)	الصلابة
[25]	1.7*10 <sup>-8</sup> Ω.m	المقاومية
[26]	2595°C	درجة الغليان
[27]	(1.35)A°	نصف القطر الذري

(4-1) أوكسيد النحاس:

يتواجد اوكسيد النحاس بشكلين هما {Cupric Oxide (CuO), Cuprous Oxide (Cu<sub>2</sub>O)} ، وتختلف هذه الاكاسيد مع بعضها البعض في الخواص الفيزيائية والكهربائية واللون والتركيب البلوري<sup>[28]</sup>، اما (Cu<sub>2</sub>O) فيمتاز بتركيب بلوري مكعب (Cubic) ، وذو لون بني مصفر ، ويمتص الاطوال الموجية الاقل من (600nm) ، وتتراوح فجوة الطاقة له (2.6-2.1) eV<sup>[29]</sup> ، ويمتاز (CuO) بانه مستقر حراريا اكثر من (Cu<sub>2</sub>O) لأنه عند اكسدة (Cu<sub>2</sub>O) يتحول الى (CuO)<sup>[30]</sup> ، وفي بحثنا هذا سنركز على الطور الاول (CuO) وهو عبارة عن مادة شبه موصلة



نوع (p-type) وحاملات الشحنة فيه هي الفجوات (Holes)، وذو تركيب بلوري احادي الميل (Monoclinic) وذو لون بني غامق مائل لسواد يمتص الطيف المرئي وعديم الرائحة وهو من المركبات الكيميائية التي لا تذوب بالماء او المحاليل القاعدية وغير سام نحصل عليه بسهولة من اكسدة النحاس، ونظرا لامتلاكه فجوة طاقة كبيرة نسيبا ومعامل امتصاص عالي في المنطقة المرئية، لذلك فهو يستخدم في صناعة الخلايا (الضوئية – الحرارية) الشمسية، اذ ان من اهم متطلبات تطبيقه كخلية شمسية ان يكون غشاء (CuO) ذا كفاءة وامتصاصية عالية للطول الموجي المرئي ومدى جيد من الاستقرارية، وايضا يستعمل في النباتات الكهروضوئية ( Optical electronic Device) التي تستخدم في صناعة الدايودات الباعثة للضوء كما استخدم كمتحسس غاز [31-34]. كما يبين الشكل (1-2) التركيب البلوري لمادة أكسيد النحاس، ويوضح الجدول (1-3) الخواص الفيزيائية لأوكسيد النحاس (CuO).



الشكل (1-2) التركيب البلوري (الاحادي الميل CuO ، المكعب Cu<sub>2</sub>O) [12].



الجدول (3-1) بعض الخواص الفيزيائية لأوكسيد النحاس (CuO).

المصدر	القيمة	الخاصية
[28]	$a = 4.68^{\circ}A,$ $b = 3.42^{\circ}A,$ $c = 5.13^{\circ}A$	ثوابت الشبكة عند درجة حرارة الغرفة (300K)
[28]	$6.31 \text{ gm/cm}^3$	الكثافة
[28]	18.1	ثابت العزل الكهربائي
[29]	$(2.1 - 1.3)eV$	فجوة الطاقة ( $E_g$ )
[32]	<i>monoclinic</i>	التركيب البلوري
[32]	صلب	الشكل
[33]	بني غامق مائل الى السواد	اللون
[34]	2.63	معامل الانكسار (n)
[34]	$1326^{\circ}C$	درجة الانصهار
[35]	$79.54 \text{ gm/mol}$	الوزن الجزيئي

(5-1) السليكون:

هو عنصر كيميائي (شبه موصل) من عناصر المجموعة الرابعة في الجدول الدوري، رباعي التكافؤ ورمزه (Si)، ويتواجد السيليكون بالطبيعة بصورتين احدهما متبلورة ولونها رمادي اسود شديد الصلابة وكثافته ( $2.5 \text{ gm/cm}^3$ ) والاخرى غير متبلورة ولونها برتقالي واقل صلابة وكثافته ( $2.3 \text{ gm/cm}^3$ ) وهو



عنصر غير موصل للكهربائية عند درجات الحرارة الواطئة، في حين تزداد توصيلته مع زيادة درجات الحرارة، لذا فهو يعد شبه موصل [23]، كما يدخل في الصناعات الكيماوية كصناعة المطاط والاصباغ، ولا يوجد السليكون بشكل حر مطلقا بل بهيأة خامات متعددة منها (السليكا، والكوارتز)، اما اوكسيد السليكون  $SiO_2$  (الرمل) فيدخل في صناعة الزجاج والاسمنت والسيراميك، وكما يستخدم في صناعة المواد الطبية والجراحية، وتستخدم بعض انواع السليكا في صناعة الحلي والزينة، لأنها تمتاز بأشكال بلورية جميلة جدا واللوان زاهية لها قابلية عالية على عكس الالوان وتحليلها، كما يستخدم في تحضير بعض السبائك مثل سبيكة الفيروسيليكون والتي تتكون من الحديد والسيليكون بالإضافة الى ذلك يستعمل السيليكون كمادة أساس (Substrate) في تصنيع النبائط الكهروضوئية حيث ان السيلكون النقي والمشوب بنوعية يستخدم في صناعة الخلايا الشمسية والدايودات الباعثة للضوء وكواشف الضوء، والترانزستورات [23،22]، وهو فعال ايضا في كثير من الصناعات التكنولوجية الحديثة حيث يستخدم في صناعة الدوائر المتكاملة (integrated circuits) التي هي عبارة عن رقائق او شرائح من السيليكون تصف عليها مئات الترانزستورات الصغيرة الحجم والقليلة الاستهلاك للطاقة والتي يمكنها حمل عشرات الألوف من المعلومات والتي تستخدم في اجهزة الحاسوب والاجهزة الالكترونية الاخرى [36]، الجدول (1-4) يبين الخواص الفيزيائية Si.



الجدول (4-1) بعض الخواص الفيزيائية للسيليكون Si.

المصدر	القيمة	الخاصية
[22]	Diamond Cubic مكعب يشبه الماس	التركيب البلوري
[25]	14	العدد الذري
[25]	28.08	الوزن الذري
[25]	2.328 gm/cm <sup>3</sup>	الكثافة
[25]	5.41A°	ثابت الشبكة
[25]	12.0	ثابت العزل
[26]	1410°C	درجة الانصهار
[26]	2355°C	درجة الغليان
[27]	1.17A°	نصف القطر الذري
[34]	3.45	معامل الانكسار
[34]	رمادي لامع، بني غامق، الماسي.	اللون
[37]	1.20eV عند درجة الصفر المطلق. 1.11eV عند درجة الغرفة	فجوة الطاقة
[37]	1600 cm <sup>2</sup> /V. sec	تحركية الالكترونات
[37]	600cm <sup>2</sup> /V. sec	تحركية الفجوات

(6-1) الفضة:

هو فلز رمزه الكيميائي (Ag) ، ويعد المعدن الثالث بعد الذهب والنحاس في سلم المعادن التي عرفها الانسان، توجد بالطبيعة بنسب قليلة بشكل عنصر حر حيث تتواجد على هيئة خامات عديدة ويمتاز بانه ذو تركيب بلوري مكعب متمركز الوجه والفضة لها خواص مشابهة لخواص الذهب، لكنها اكثر انتشارا في القشرة الارضية من الذهب ، وهي اكثر العناصر توصيلا للحرارة والكهربائية [23،22]، والفضة فلز صلب ابيض لامع واحيانا يكون بنياً او اسود رمادي، والفضة النقية عاكسة جيدة للضوء،



وطرية جدا قابلة للطرق والسحب والتشكيل [24,23]، وقد استخدمت الفضة في مجالات صناعية كثيرة منها صناعة محاليل التصوير الفوتوغرافية ، وصناعة الآلات الالكترونية والكهربائية وصناعة الاقطاب الكهربائية والبطاريات ، واستخدمت في عمليات صناعة الحلي وادوات المائدة وفي الطلاء المعدني وفي صناعة المرايا، كما استخدمت سبائك الفضة والنحاس في صناعة العملات، واستخدمت في صناعة الآلات الطبية وفي تحضير سبائك الاسنان، كما وجد ان الفضة تذوب في الماء مكونة محلولاً غروباً يمكنه قتل كثير من البكتيريا والفطريات المسببة للأمراض في المعدة والأمعاء [24-22]، وحديثاً استخدم محلول الفضة كمضاد للالتهابات والحد من اعراض الربو [38] ، وعليه استخدمت مادة الفضة النانوية او ما يسمى بعالق الفضة في العديد من الدراسات والبحوث في مجال فحص وتعقيم عينات من نهر دجلة من البكتيريا الضارة [39] ، الجدول (5-1) يبين بعض الخواص الفيزيائية للفضة.

### الجدول (5-1) بعض الخواص الفيزيائية للفضة.

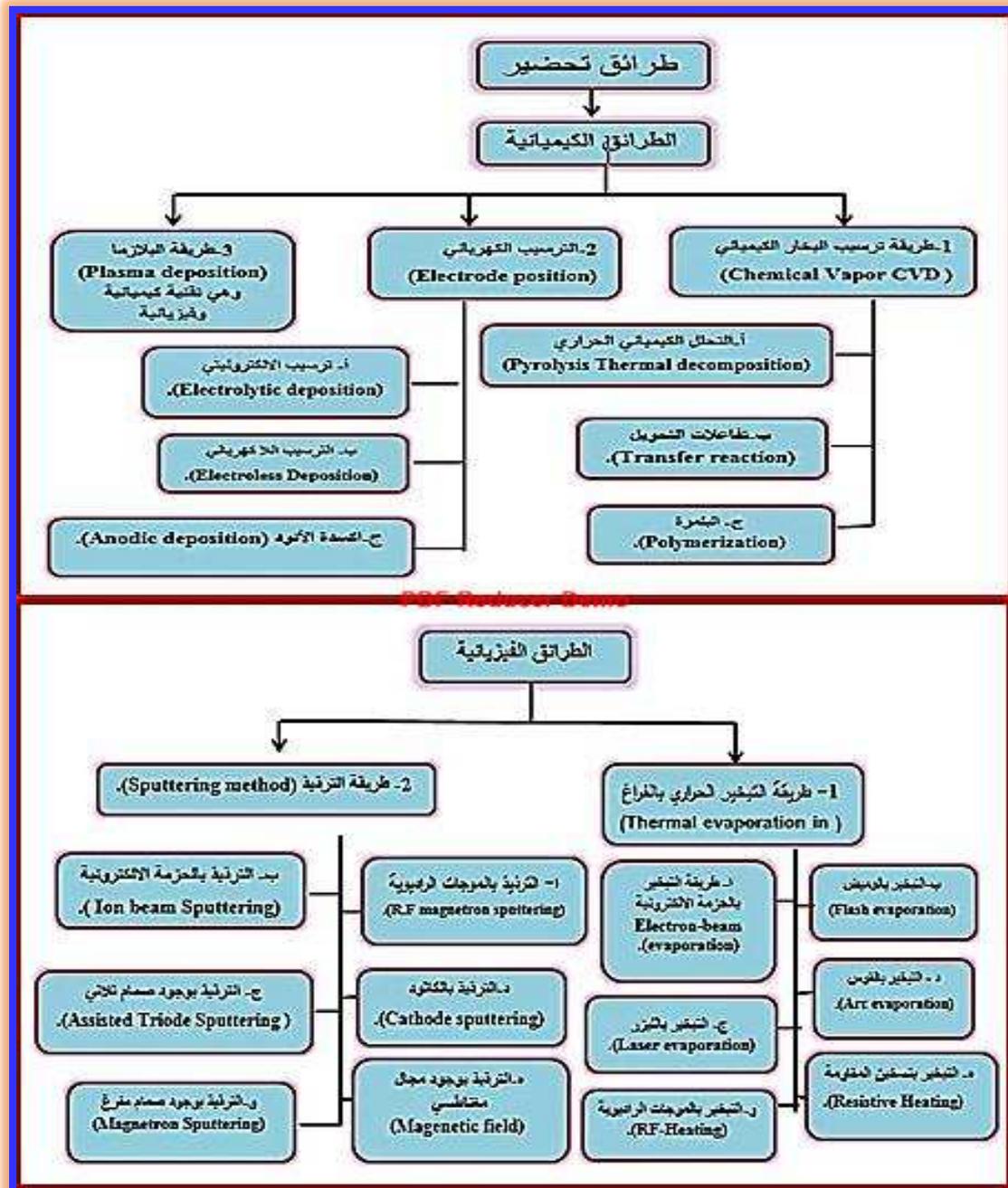
المصدر	القيمة	الخاصية
[25]	47	العدد الذري
[25]	107.9	كتلة الذرية
[26]	$10.5 \text{ gm.cm}^{-3}$	الكثافة
[26]	$960.8^\circ\text{C}$	درجة الانصهار
[26]	$2212^\circ\text{C}$	درجة الغليان
[27]	$(1.52)A^\circ$	نصف القطر الذري



### (7-1) طرائق تحضير الأغشية:

هناك عدة طرائق لتحضير الأغشية الرقيقة منها الفيزيائية ومنها الكيميائية وبعض

هذه الطرائق موضحة بالشكل (3-1).



الشكل (3-1) مخطط للطرائق الكيميائية والفيزيائية لتحضير الأغشية [40].



### (8-1) الدراسات السابقة:

تناولت هذه الفقرة بحث عام وشامل لمجموعة من الدراسات والبحوث لمادة (CuO) كغشاء رقيق او بأشكال نانوية اخرى استخدمت كمتحسس للكحول او للغاز، او كمادة مشوية، بطرائق تحضير وتطبيقات مختلفة و عليه درجت بعض هذه الدراسات بحسب سنة تحضيرها:

1- قام الباحث (Liao وجماعته، سنة 2001)<sup>[41]</sup>، بتصنيع مفرق هجيني (P-N) وتطبيقه كمتحسس للغاز (CO<sub>2</sub>) يتألف من (p-CuO/n-BaTiO<sub>3</sub>)، ومصنع بتقنية (Coprecipitation)، ثم عرض المفرق لعدة غازات وبالتركيز نفسه 2% من (CO,CH<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>,CO<sub>2</sub>) كما قيست التحسسية بدلالة السعة، حيث لم يظهر أي تأثير للغاز (CH<sub>4</sub>,H<sub>2</sub>) في حين تغيرت سعة المتحسس عند مرور الغاز (CO) نتيجة لتفاعل النحاس والفضة مع الغاز (CO) حيث حفزت على اكسدة الغاز وتكوين الغاز (CO<sub>2</sub>) وقد استنتج ان الغاز (CO<sub>2</sub>) كان اكثر الغازات المستخدمة مستقرأ كيميائيا وقد سجلت اعلى تحسسية كانت للغاز (CO<sub>2</sub>).

2- قام الباحثون (Katti وجماعته، سنة 2003)<sup>[42]</sup>، بتحضير اغشية رقيقة (SnO<sub>2</sub>) المشوية (CuO) بسلك (650nm) على ارضيات من الألومينا باستخدام تقنية التبخير الحراري وطبقت هذه الاغشية كمتحسس للغاز (H<sub>2</sub>S) بتركيز (50ppm) وبدرجات حرارة مختلفة (260,240,220,200,180,160,140)°C وسجلت اعلى تحسسية عند درجة حرارة (200°C) لوحظ بشكل عام تحسسية منخفضة واستجابة بطيئة وطول مدة التحسس كما استنتج انه يمكن تحسين التحسسية وزمن الاستجابة للغاز (H<sub>2</sub>S) اما بزيادة تركيز الغاز (> 100ppm) او بزيادة درجة الحرارة (> 400°C) ثم درست انتقائية الاغشية المحضرة حيث عرضت لمجموعة من الغازات (H<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>S,SO<sub>2</sub>,CO,NH<sub>3</sub>) بتركيز تراوحت بين (1000,100,50)ppm وأظهرت الاغشية انتقائية عالية للغاز (H<sub>2</sub>S) في حين لم تستجب للغاز (CO,NH<sub>3</sub>).

3- قام الباحثون (حسوني ومجموعته، سنة 2005)<sup>[43]</sup>، بدراسة التوصيلية المستمرة وتأثير معامل هول للأغشية (CuO) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري



والمشوبة بأوكسيد الفضة (AgO)، وقد تبين ان الاغشية المحضرة متعددة التبلور وان التوصيلية ومعامل هول والتحركية تزداد بزيادة التشويب ب(AgO)، بينما يقل تركيز حاملات الشحنة، كما يلاحظ ان اغشية (CuO) النقية تمتلك آليتي التوصيل وبعد التشويب ب (AgO) بنسب اعلى من 1% لوحظ وجود الية توصيل واحدة .

4- قام الباحث (Papadimitropoulos وجماعته سنة 2005)<sup>[44]</sup>، بترسيب اغشية Cu على ارضيات من Si باستخدام تقنية التبخير الحراري بالفراغ ثم اكسدت بمسوحى من درجات الحرارة المختلفة تتراوح من  $150, 185, 225, 270, 350, 450$  °C بوجود غاز نتروجين مرة والاكسجين مرة اخرى للحصول على اغشية (CuO) لمدة تتراوح من بضعة دقائق الى مدة اربع ساعات ونصف ولوحظ في كل حالة تغير لون الغشاء المحضر وظهور طور (Cu) (Cu<sub>2</sub>O) للأغشية المحضرة بدرجات الحرارة الواطئة وصولا الى  $225$  °C، وظهور طور (CuO) للأغشية المحضرة بدرجات الحرارة العالية، كما لوحظ تأثير زمن الاكسدة على تركيب الاغشية.

5- قام الباحث (Figueiroedo مع جماعته، سنة 2008)<sup>[45]</sup>، بتحضير اغشية (CuO) الرقيقة على ارضيات زجاجية بتقنية التبخير بالحزمة الالكترونية ثم تمت اكسدة هذه الاغشية بدرجات حرارة مختلفة  $100, 200, 300, 350, 400, 450$  °C، وقد تبين ظهور طور (CuO) الاحادي الميل للأغشية الملدنة بين  $350, 450$  °C، كما لوحظ تأثير التلدين بشكل فعال على الحجم والتوزيع الحبيبي، وبلغ اعلى معدل خشونة (14.42nm) للأغشية الملدنة بـ  $200$  °C، كما لوحظ زيادة النفاذية بعد التلدين  $200$  °C حيث وصلت تقريبا ( $\sim 80\%$ ) عند الاطوال (800nm)، وان انتقال الكترونات مباشر ومسموح كما تراوحت قيم فجوة الطاقة بين  $2.03-3.02$  eV.

6- قام الباحث (Chapelle، وجماعته، سنة 2010)<sup>[46]</sup>، بتحضير اغشية (CuO-) (Cu<sub>x</sub> Fe<sub>3-x</sub> O<sub>4</sub>) بتقنية التريذ بالموجات الراديوية باستخدام هدف من مادة (CuFeO<sub>2</sub>) على ارضيات من (Si-SiO<sub>2</sub>)، ثم اكسدة هذه الاغشية الناتجة بدرجة



حرارة (450°C) وبوجود الهواء حيث تعمل هذه الأكسدة على تحويل (CuFeO<sub>2</sub>) إلى (CuO + Cu<sub>x</sub> Fe<sub>3-x</sub> O<sub>4</sub>)، وكانت أفضل استجابة سجلت عند درجة حرارة (250°C) وبتركيز (5000ppm) من الغاز (CO<sub>2</sub>) وعند تردد (700Hz) حيث بلغت الاستجابة (48%)، كما لوحظ طول زمن الاستجابة حيث بلغ (9.5h) مما سمح ببقاء الغشاء متحسس للغاز (CO<sub>2</sub>) إلى تركيز أقل من (2000ppm).

7- قام الباحث (Jundale وجماعته، سنة 2011) [47]، بتحضير أغشية (CuO) الرقيقة على إرضيات زجاجية بتقنية الطلاء البرمي باستخدام طريقة المحلول الغروي، وتم دراسة تأثير التلدين بدرجات حرارة مختلفة °C (700, 600, 500, 400, 300) على تحسسية الغشاء للغاز (H<sub>2</sub>S)، وقد تبين أن جميع الأغشية المحضرة متعددة التبلور أحادية الميل وبتجاهات عشوائية كما سجلت زيادة طفيفة للحجم البلوري (50-40) nm بعد التلدين، كما لوحظ نقصان فجوة الطاقة مع زيادة درجات حرارة التلدين من (1.46-1.64) eV وان انتقال الإلكترونات انتقال مباشر ومسموح، ثم عرضت هذه الأغشية داخل منظومة تحسس لمجموعة من الغازات (NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, NH<sub>3</sub>)، وسجلت أعلى تحسسية لغشاء CuO الملدنة (700°C) كانت للغاز H<sub>2</sub>S بتركيز (100ppm) وفي درجة حرارة (200°C) حيث بلغت (25.2%)، في حين سجلت استجابة مهملة لباقي الغازات وهذا يؤكد انتقائية الغشاء لهذا الغاز.

8- قام الباحثان (Parmar and Rajanna، سنة 2011) [48]، بتحضير أغشية (CuO) بتقنية التريذ بالتيار المستمر على إرضيات سميكة من (Si-SiO<sub>2</sub>) ثم طبق كمتحسس نحو الميثان والإيثانول بدرجات حرارة وتراكيز مختلفة وسجلت أعلى تحسسية وبتركيز (2500ppm) لكل من الميثان والإيثانول عند درجة حرارة 350°C للميثان و400°C للإيثانول حيث بلغت 29%، 15.4% على التوالي، كما وسجل زمن استجابة عند التحسس نحو الميثان والإيثانول وبلغ (235s) (247s) على التوالي.



9- قام الباحث (Ibrahim وجماعته، سنة 2011)<sup>[49]</sup>، بتحضير اغشية (CuO) الرقيقة على ارضيات من الزجاج بدرجة حرارة (573K) بسلك مختلف nm (500,200,100) بتقنية التحلل الكيميائي الحراري ، وقد تبين ان الاغشية المحضرة هي اغشية متعددة التبلور باتجاه سائد(111)، كما وجد نقصان قيم فجوة الطاقة eV (1.9,1.45,1.65) مع زيادة السمك، وان انتقال الكترونات هو انتقال مباشر ومسموح ، كما وجد ان الحجم الحبيبي يقل مع زيادة السمك وهذا يؤدي الى زيادة المسار الحر للإلكترون وبالتالي زيادة التوصيلية.

10- قام الباحث (Pierpauli وجماعته سنة 2012)<sup>[50]</sup>، بدراسة تأثير الضوء الأخضر على اغشية (CuO) المحضرة بطريقة التريز على الخواص التحسسية لكحول الأثيل والأيزوبروبيل بدرجة حرارة الغرفة، وقد حضرت هذه الاغشية على ارضيات من السيليكون وسجلت استجابة هذه الاغشية للكحول بوجود وغياب الضوء الاخضر وقد وجد ان تحسسية الغشاء للكحول (الاثيل والأيزوبروبيل) من دون تسليط ضوء أخضر كانت بنحو (1.4%)، في حين سجلت التحسسية للكحول (الاثيل والأيزوبروبيل) بعد تعرضها لضوء اخضر ارتفاعا حيث بلغت (9.5%) (11.7%) على التوالي.

11- قام الباحث (Isah وجماعته، سنة 2013)<sup>[51]</sup>، بترسيب اغشية (Cu) الرقيقة على ارضيات زجاجية مسخنة بدرجة حرارة (100°C) بتقنية التبخير الحراري بالفراغ، ثم بعد ذلك عرضت هذه الاغشية الى عملية الاكسدة الحرارية بوجود الهواء وبدرجات حرارة مختلفة °C (150,250,350,450) ولمدة ساعتين للحصول على اغشية أكسيد النحاس ، وقد تبين ظهور طور (CuO) وبتجاهات (111)( $\bar{1}11$ ) عند درجة حرارة °C (450,350)، كما تراوحت قيم فجوة الطاقة لمادة (CuO) بين eV (1.80,1.78) عند درجة حرارة °C (450,350) على التوالي.

12- قام الباحثان (Das and Alford) سنة 2013)<sup>[52]</sup>، بتحضير اغشية (CuO) على ارضيات بوليميرية مرنة وسليكون (PEN,Si) بطريقة التريز المزدوج بعدها تم تلدين الاغشية بموجات دقيقة ذات تردد (2.45GHz) لمدة (30s) ، وقد



تبين ان الاغشية المدنة كانت ذات تركيب متعدد التبلور، باتجاه (111) (111) كما تم دراسة تأثير التشويب بالفضة على خصائص الاغشية وقد تبين زيادة الحجم البلوري للأغشية ونقصان خشونة السطح مع زياده تركيز نسب التشويب ، وان نفاذية هذه الاغشية قلت مع زيادة تركيز الفضة (1،3،6)%.

13- قام الباحثان (Saravanakannan , Radhakrishnan، سنة 2014) [53]، بتحضير أغشية رقيقة من أكسيد النحاس (CuO) بتقنية التحلل الكيميائي الحراري باستخدام محلول كلوريد النحاس ولتركيز مختلفة M% (0.1,0.15,0.2) وعند درجة حرارة (350°C) على أرضيات زجاجية، وتبين ان جميع الاغشية المحضرة هي أغشية ذات تركيب متعددة التبلور وأحادية الميل وان معدل الحجم البلوري يقل من (14 -22)nm مع زيادة التركيز، كما وجدا ان فجوة الطاقة تزداد من (1.466,1.441,1.419)eV مع زيادة التركيز ، كما تبين ان قيم المقاومة تزداد مع زيادة التراكيز الجزيئية، في حين قلت قيم التوصيلية والتحركية وتركيز حاملات الشحنة بزيادة التراكيز الجزيئية المستخدمة .

14- قام الباحث (عمار هادي، سنة 2014) [54]، بتحضير أغشية أكسيد النحاس (CuO) بتقنية التبخير الحراري بالفراغ على أرضيات من زجاج الكوارتز ودراسة الخصائص التركيبية والبصرية لهذه الأغشية، ثم تمت اكسدة هذه الاغشية بطريقة الأكسدة الحرارية للحصول على أغشية (CuO) في فرن افقي وبدرجة حرارة (400°C) وبوجود الهواء ولمدة أربع ساعات، وقد تبين بأن الاغشية ذات تركيب احادي التبلور(monoclinic) وان معدل الحجم البلوري يبلغ نحو (27nm) وقد بلغت قيمة فجوة الطاقة نحو (3.82 eV) وان انتقال الكترونات انتقال مباشر ومسموح.

15- قامت الباحثة (Al.maiyaly وجماعتها، سنة2014) [55]، بدراسة تأثير ظروف الأكسدة على الخواص التركيبية والبصرية للأغشية (CuO) الرقيقة بسمك (500±50nm) على أرضيات زجاجية بتقنية التبخير الحراري تمت اكسدت هذه الأغشية مرة بوجود الهواء ومرة بوجود الاوكسجين وقد تبين ان الأغشية



المحضرة ذات تركيب متعددة التبلور وظهور طور (CuO) وبشدة عالية عند الاغشية التي اكسدت بالأوكسجين وباتجاه سائد(111)، وكانت اعلى من تلك المؤكسدة بالهواء، وزيادة الحجم البلوري عند الاكسدة بالأوكسجين وهذا يدل على تحسن التركيب البلوري للأغشية كما تبين نقصان قيم فجوة الطاقة عندما نستخدم الاوكسجين في عملية الاكسدة الحرارية، كما ويلاحظ ان نفاذية الغشاء (CuO)عالية في المنطقة القريبة من تحت الحمراء (NIR) مما يجعل هذه الاغشية مناسبة لتطبيقات مجموعة الطاقة الشمسية.

**16-** قام الباحث (Dhas وجماعته، سنة 2014) [56]، بتحضير اغشية (CuO) الرقيقة بتقنية التحلل الحراري على ارضيات زجاجية وبتراكيز جزيئية مختلفة (0.3,0.2,0.1) من محلول كلوريد النحاس وبدرجة حرارة (300°C) وتبين ان الاغشية متعددة التبلور واحادية الميل وباتجاه سائد (111)، وان معدل الحجم البلوري يزداد من (35-54) nm مع زيادة التراكيز الجزيئية، كما تبين ان الاغشية المحضرة بتركيز (0.3M) تمتلك اعلى توصيلية وقل طاقة تنشيط واعلى تحسسية لتركيز (200,100) ppm من بخار الايثانول.

**17-** قامت الباحثة (Hammoodi، سنة 2014) [57]، بتحضير أغشية (CuO) بتقنية الترنيد بالموجات الراديوية على ارضيات من الزجاج وبسمك (200,100,20)nm وقد تبين ان الأغشية المتكونة متعددة التبلور، وزيادة الحجم البلوري بزيادة السمك، وزيادة معدل الحجم الحبيبي من (4-11) nm وكذلك زيادة معدل خشونة السطح من (0.03 - 0.3) nm مع زيادة السمك، و ان قيم فجوة الطاقة تتراوح في المدى من (2.25 - 2.6) eV عندما يتغير السمك من (200- ) nm على التوالي.

**18-** قام الباحث (Abdulmohsin وجماعته، سنة 2015) [58]، بتحضير اغشية (CuO) بسمك (300nm) الرقيقة بتقنية التحلل الكيميائي الحراري على ارضيات زجاجية مسخنة بدرجات حرارة مختلفة °C (500,400,300) وتبين ان الاغشية المحضرة متعددة التبلور واحادية الميل واكدوا ظهور طور (CuO) بالاتجاهات (020)(200)(002)، وان معدل الحجم البلوري يزداد مع زيادة درجة حرارة



- 19- قام الباحث (Roy وجماعته، سنة 2015) [59]، بتحضير أغشية أكسيد النحاس على أرضيات زجاجية مسخنة بدرجات حرارة مختلفة  $^{\circ}\text{C}$  (250, 300, 350, 400, 450) بقنية التحلل الحراري الكيميائي، وقد تبين أن الأغشية المحضرة هي أغشية متعددة التبلور أحادية الميل بالاتجاه السائد (111) وتغير الحجم البلوري من  $^{\circ}\text{A}$  (8.47-9.62) عند تغير  $^{\circ}\text{C}$  (250-450) على التوالي، وأن النفاذية تقل مع زيادة درجة حرارة الأرضية، ونقصان قيم فجوة الطاقة من eV (1.6-1.9) عند زيادة درجة الحرارة من  $^{\circ}\text{C}$  (250-350)، وقد لوحظ أن الأغشية المحضرة يمكن استخدامها كخلية شمسية أو متحسس غاز.
- 20- قام الباحث (Mishjil، سنة 2015) [60]، بتحضير أغشية (CuO) الرقيقة المرسبة على أرضيات من الزجاج بتقنية التحلل الحراري الكيميائي بسمك (300±30nm)، ثم درس تأثير التشويب ب (Mn) بنسب (2, 4, 6) %، على الخواص البصرية للأغشية المحضرة، حيث لوحظ زيادة الامتصاصية ومعامل الامتصاص مع زيادة نسب التشويب، ونقصان معامل الاخماد مع زيادة نسب التشويب، كما لوحظ نقصان فجوة الطاقة حيث قلت من (2eV) للأغشية النقية إلى eV (1.87, 1.91, 1.95) للأغشية المشوبة ب (Mn) (2, 4, 6) % على التوالي.
- 21- قامت الباحثة (أية، سنة 2016) [61]، بدراسة تأثير درجة حرارة القاعدة على الخصائص التركيبية والانتقالات الإلكترونية لأغشية أكسيد النحاس الرقيقة (CuO) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري على أرضيات من الزجاج مسخنة بدرجات حرارة مختلفة K (623, 673, 723, 773)، وقد لوحظ أن أغشية (CuO) ذات تركيب متعدد التبلور (polycrystalline) أحادية الميل (monoclinic) بالاتجاه السائد (111) وأن معدل الحجم البلوري يزداد من (12-19)nm مع زيادة درجة حرارة الأرضيات، كما وجد أن معدل الحجم



الحبيبي يزداد من (74.5-99)nm، وان فجوة الطاقة البصرية تقل من eV (2.01,2.04,2.08,2.11) بزيادة درجة الحرارة ، وان الانتقال الالكتروني انتقال مباشر ومسموح .

**22-** قام الباحثون (Kadhim and Kzar، سنة 2016) [62]، بتحضير أغشية رقيقة من أكسيد النحاس (CuO) والمشوبة بالليثيوم (Li) بنسب (1، 2، 4) % على أرضيات من الزجاج بطريقة المحلول الكيميائي (المحلول الغروي) باستخدام تقنية الطلاء البرمي ، وتبين ان أغشية (CuO) و(CuO-Li) كانت ذات تركيب متعددة التبلور أحادي الميل (monoclinic) وبالاجاه السائد (111) الذي تزداد شدته مع زيادة نسب التشويب، وان الحجم البلوري يزداد مع زيادة التشويب، كما لوحظ زيادة النفاذية ونقصان كل من الامتصاصية ومعامل الامتصاص ومعامل الانكسار ومعامل الخمود مع زيادة تركيز الليثيوم، ونقصان قيم فجوة الطاقة البصرية (1.49,1.5,1.59,1.6)eV للأغشية النقية والمشوبة بالليثيوم بنسب (1,2,4) % على التوالي، وان انتقال الالكتروني انتقال مباشر ومسموح.

**23-** قام الباحث (Wanjala وجماعته، سنة 2016) [63]، بتحضير اغشية أكسيد النحاس الرقيقة المرسبة على ارضيات زجاجية بتقنية الترذيد وقد تمت دراسة تأثير قدرات الترسيب المستخدمة (100,150,200,300,350,400)Watt على الخواص البصرية والكهربائية، وجد ان النفاذية تزداد بزيادة قدرات الترسيب وقد تراوحت بين (55-70) % ، كما تراوحت قيم فجوة الطاقة بشكل عام بين eV (1.20-2.91) و نقصان قيم المقاومة الكهربائية من (119 – 37) Ω.cm مع زيادة قدرات الترسيب المستخدمة من (100-400)Watt على التوالي وان الاغشية المحضرة مناسبة لتطبيقات الخلية الشمسية.

**24-** قام الباحثان (Sahin, Kaya، سنة 2016) [64]، بتحضير أغشية (CuO) بتقنية امتزاز الطبقة الايونية (SILAR) على ارضيات زجاجية وتحسين خصائص هذه الأغشية في تحسس واكتشاف الرطوبة (محلول العرق الصناعي) بوساطة التلدين بدرجات حرارة °C (200,400) في الهواء ولمدة 45 دقيقة، وقد تبين زيادة معدل الحجم البلوري من (17,21,22)nm ونقصان قيم فجوة الطاقة من eV

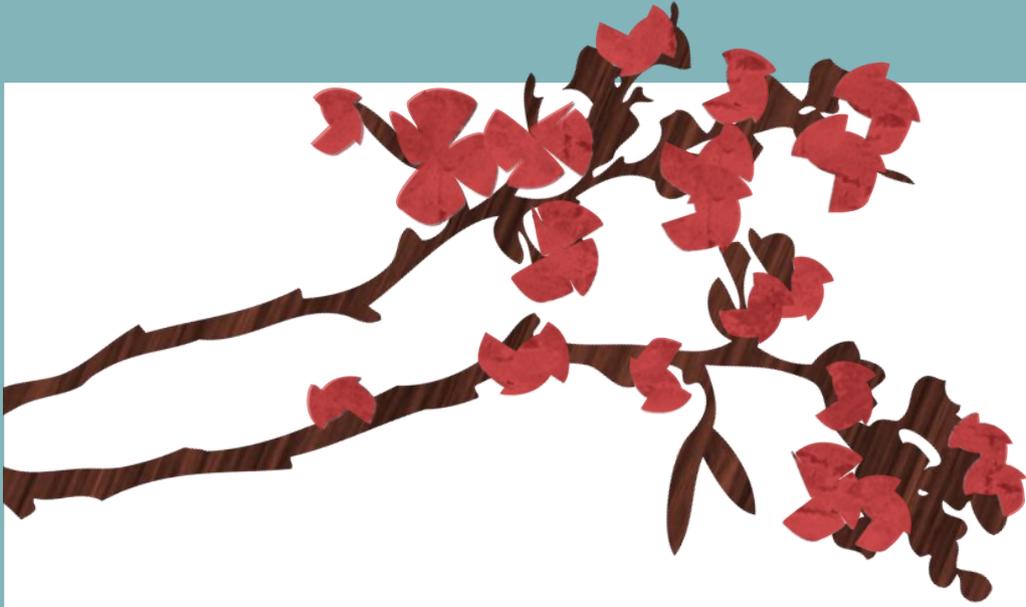


(1.38,1.43,1.46) للأغشية المرسبة والملدنة °C (400,200) على التوالي، ودرست الخواص التحسسية للأغشية من قراءات (I-V) وتم ذلك بأسقاط قطرات من محلول العرق الصناعي على الغشاء وقد وجدنا نقصان مقاومة الأغشية المحضرة مع زيادة درجات حرارة التلدين وزيادة تركيز المحلول وكما وجدنا ان التلدين يزيد من تحسسية الاغشية لمحلول العرق الصناعي وخصوصا للتراكيز القليلة.

25- قامت الباحثة (Hiba، سنة 2016) [65]، بتصنيع ودراسة مفرق هجيني من (p- CuO/n-Si)، حيث تم تحضير أغشية (CuO) بتقنية التبخير الحراري في الفراغ على أرضيات من السيلكون (n-type) بسمك (300nm) وتبين ان الاغشية المحضرة ذات تركيب متعددة التبلور (polycrystalline) واحادية الميل (monoclinic) وباتجاه (111)( $\bar{1}11$ ) على التوالي، كما سجلت نفاذية جيدة عند مدى الاطوال الموجية بين (850-350) nm، وان قيمة فجوة الطاقة تبلغ نحو (1.54ev)، وان معدل الحجم الحبيبي يبلغ نحو (14.70nm) وطبق المفرق ككاشف ضوئي وخلية شمسية.

### (9-1) الهدف من الدراسة:

تصنيع ودراسة الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لمتحسس غاز محضر من أغشية أكسيد النحاس الرقيقة بطريقة الأكسدة الحرارية للنحاس وبسمك مختلف (200,150,100)nm، ودراسة تأثير التشويب بالفضة على خصائصه وبيان أفضل انواع التطبيقات الخاصة بهذا المتحسس.



# الفصل الثاني

## الجانب النظري



يتناول هذا الفصل الجزء النظري لموضوع البحث اي فيما يتعلق بالمفاهيم والعلاقات والقوانين الفيزيائية النظرية الواردة فيه التي قد اعتمدت بشكل مباشر وغير مباشر في تفسير النتائج.

### (1-2) أنواع المواد:

كما هو معروف ان المادة في الطبيعة بثلاث حالات (صلبة – سائلة – غازية)، ومؤخرا أكد العلماء وجود الحالة الرابعة وتعرف بحالة البلازما (plasma) وهي عبارة عن غاز متأين ينتج عند حدوث التفريغ الكهربائي تبلغ الطاقة الحركية لكل دقيقة من البلازما جهد التأين للذرات والذي يتراوح بين  $(1-30) \text{eV}$  [66] ، وتقسم المادة من حيث توصليتها الكهربائية الى (موصلة ، وعازلة ، وشبه موصلة).

### المواد شبه الموصلة :

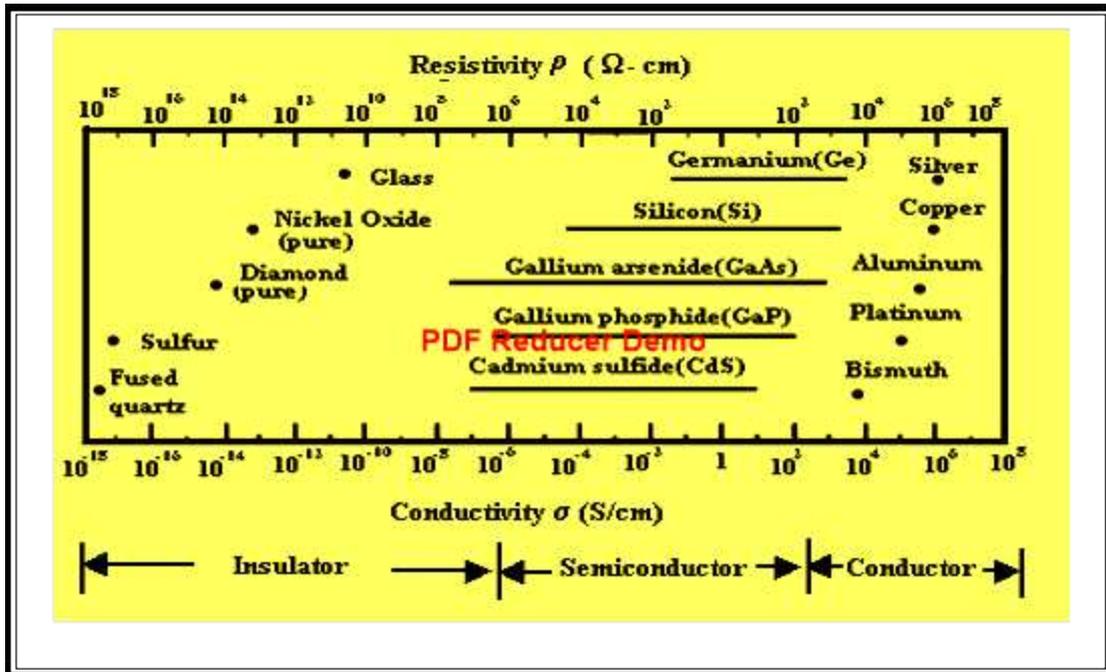
من هذه المواد (السيكون، الجرمانيوم، الكربون والسليكون) [25]، تمتاز هذه المواد بان توصليتها الكهربائية وسطية تقع بين المواد الموصلة مثل (المعادن) والعازلة مثل (السيراميك والبوليمرات) [68,67]، وتبلغ مقاومتها الكهربائية  $10^{-2}$  –  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  [69]، واستخدمت اشباه الموصلات في صناعة المقومات (Rectifiers)، الترانزستورات (Transistors)، البطاريات (Batteries)، الخلايا الضوئية (PhotoCells)، الثنائيات (Diodes)، الكواشف (Detectors)، الخلايا الشمسية (Solar Cells)، المجمعات الشمسية (Solar Collectors) وفي الدوائر الالكترونية المتكاملة (Integrated Circuit) [70,68]، وتمتاز هذه المواد بصغر قيمة فجوة الطاقة وفي درجة الصفر المطلق يتصرف كالعازل، في حين يصبح موصلا عند ارتفاع درجة حرارته، حيث تكون حزمنا التوصيل والتكافؤ مشغولتين جزئيا بالإلكترونات، وتتأثر هذه المواد بالحرارة والضوء والمجال المغناطيسي والكهربائي و التشويب [71].



## الفصل الثاني: الجزء النظري

وتتميز اشباه الموصلات بانها [27،69]:

- 1- تمتلك مقاومة ذات معامل حراري سالب، اي توصيليتها الكهربائية تتغير مع تغير درجة الحرارة بسلوك معاكس مما هو عليه في المعادن، والشكل (1-2) يمثل مديات التوصيلية والمقاومية للمواد العازلة والموصلة وشبه الموصلة.
- 2- تتميز بانها حساسة للضوء من خلال الظاهرة الكهروضوئية، او من خلال تغير مقاومتها.
- 3- تتميز بحساسيتها الشديدة في حالة وجود شوائب او بعض العيوب، حيث تتغير خواصها الكهربائية، فان تركيزاً قليلاً للشائبة بإمكانه احداث تغير في قيمة التوصيلية الكهربائية.
- 4- تمتلك اشباه الموصلات نوعين من حاملات الشحنة وهما الإلكترونات والفجوات خلافاً لما هو عليه في المعادن.
- 5- يظهر شبه الموصل ذو النقاوة العالية جداً توصيلية كهربائية ذاتية (Intrinsic Conductivity) ولا يظهر ذلك عند درجات الحرارة الواطئة.
- 6- لا تسلك في مقاومتها سلوكاً أومياً.



الشكل (1-2) المديات التوصيلية والمقاومية للمواد العازلة والموصلة وشبه الموصلة [32].



### (2-2) التركيب البلوري:

لفهم معنى التبلور يمكن ان نعرف ما يأتي:

**البلورة (Crystal):** - هي عبارة عن جسم صلب يتألف من عدد محدد من الذرات تصطف بوضعية او بشكل هندسي دوري مكون من وحدات غاية في الصغر تتكرر بانتظام في الابعاد الثلاثة تسمى بالخلية الوحدة (unit cell) والتركيب الناتج يمتلك نوعا من التماثل [66،27].

### والبلورات نوعان هما:

**1- البلورة المثالية (Perfect Crystal):** هي عبارة عن مجاميع متماثلة من الذرات ذات حجوم محدودة مترابطة بعضها مع بعض بقوى متبادلة عند مواقع ثابتة في الفضاء وتكرر نفسها عند الفواصل والفسح وبصورة متساوية تماما في فضاء ثلاثي الابعاد حيث تمتلك تشكيلات هائلة منتظمة ومرتبة بشكل دوري، اي يمكن وصف هذه البلورة بالدورية المنتظمة (periodicity) [66].

**2- البلورة الحقيقية (real crystal):** هي عبارة عن مجاميع متماثلة من الذرات تعيد نفسها وبصورة دورية منتظمة في الاتجاهات في فضاء ثلاثي الابعاد وهي بلورات غير مثالية سميت بالبلورة الحقيقية او الواقعية، وذلك لاحتوائها على عيوب بلورية داخلية (اي ان سطح البلورة يختلف عن ما في داخلها من حيث ترتيب الذرات) وكذلك بسبب الحركة الحرارية لذراتها [68،66].

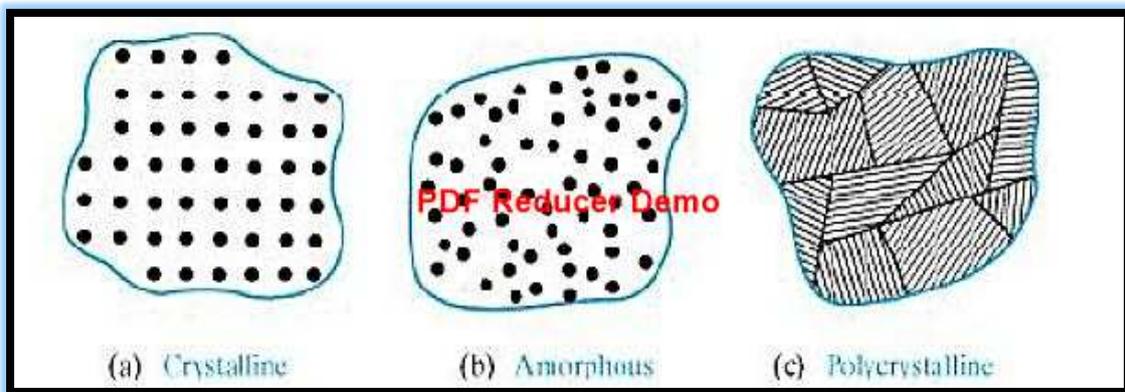


وتقسم المواد شبه الموصلية من حيث التركيب البلوري إلى نوعين هما:  
أولاً: شبه الموصل البلوري (crystalline semiconductors) ويصنف إلى نوعين:

1- شبه الموصل احادي التبلور (single crystal semiconductor): هي المادة التي تحوي صفوفًا من الذرات مرتبة بشكل هندسي معين، وتمتد فيها دورية التشكيل المنتظمة إلى داخل البلورة بأكملها حيث تمتلك أطول مدى لنمط مرتب [67،66].

2- شبه الموصل متعدد التبلور (polycrystalline semiconductor): هي المادة التي لا تمتد فيها دورية التشكيل إلى داخل البلورة كلها وإنما تقف عند حدود معينة تسمى بالحدود الحبيبية (grain boundary) [67،66]، أما الحبيبات فهي عبارة عن بلورات صغيرة (Crystallites) ضمن البلورة مكونة من المادة نفسها ومختلفة في اتجاهات الترتيب وفي حجمها وشكلها وبعدها عن جاريتها، وتعد حدود الحبيبات عيبًا سطحيًا حيث تعمل هذه الحدود على إعاقة حركة الإلكترونات فينتج عن ذلك مقاومة كبيرة للمادة ويقل التوصيل الكهربائي فيها [27].

ثانياً: شبه الموصل العشوائي (amorphous semiconductor): هي المادة التي تتجمع ذراتها عشوائيًا وبغير نظام مكونة تشكيلة (هيئة) معقدة بحيث لا يمكن اعتبار تركيبها تكرارًا لأي خلية وحدة، أي أن مجاميع الذرات لا تعيد نفسها دوريًا في فضاء ثلاثي الأبعاد فلا تمتلك صفة الدورية المنتظمة حيث تمتلك أقصر مدى [66،27]، كما في الشكل (2-2) الذي يبين أنواع شبه الموصل



الشكل (2-2) أنواع شبه الموصل (a) احادي التبلور (b) عشوائي (c) متعدد التبلور [5].



### (3-2) العيوب البلورية:

الذرات الغريبة او الشوائب (Impurities): وهي ايضا على نوعين اما ان تعمل هذه الشائبة على طرد الذرة الاصلية (المستضيفة) من موقعها الاصلية داخل البلورة واحتلال موقعها عندئذ تعرف بالشائبة الاستبدالية (Substitutional Impurities) ، واما ان تقتحم هذه الشائبة الشبكة وتحتل موقع (بيني ) اي بين الذرات الاصلية داخل البلورة عندئذ تعرف هذه الشائبة بالبينية ( interstitial Impurities ) [72،69]، وتتم اضافة الشوائب إلى البنية البلورية بطرائق عديدة اهمها طريقة الانتشار او النمو البلوري اضافة إلى طريقة متطورة ودقيقة جدا في اضافة الشوائب هي طريقة الغرس الايوني [27]، ويمكن ازالة واطافة شوائب مختارة مثلا قد تكون هذه الشوائب ذرات مانحة للإلكترون (donor) او قابلة للإلكترون (acceptor) وكلتا الحالتين ضرورية لصنع المفارق الالكترونية (كالدايود والترانزستور) [69]، وهناك عدة عوامل تتوقف عليها عملية التشويب تتعلق بالذرة الشائبة والذرة المستضيفة وهي (الحجم الذري حيث يجب ان يكون الاختلاف بأصاف الاقطار الذرية اقل من  $(\pm 15\%)$ )، وامتلاك الذرتين التركيب البلوري نفسه، واختلاف السالبية الكهربائية بين الذرتين يجب ان يكون صغيرا، ولهما التكافؤ نفسه) [67].

### (4-2) فحص الخواص التركيبية:

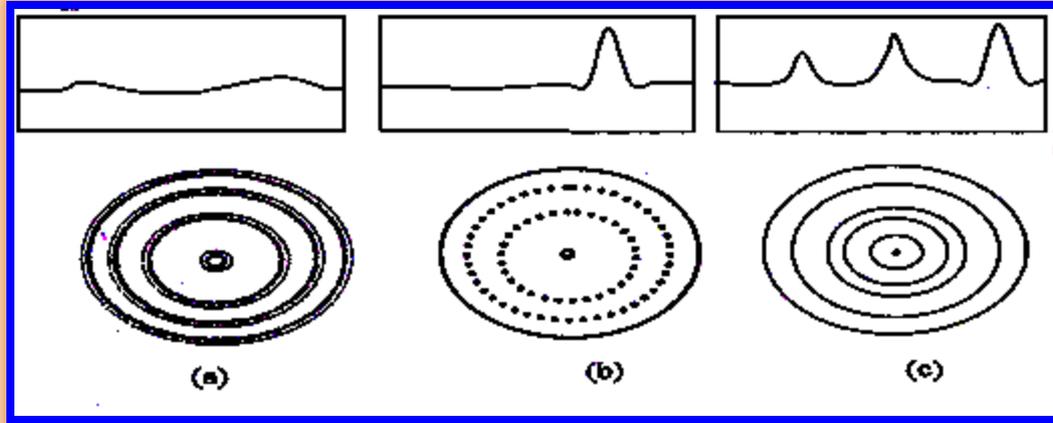
#### (1-4-2) حيود الأشعة السينية (XRD):

لمعرفة صفات التركيب البلوري (التبلور والعشوائية) يتم ذلك من نمط الحيد الناتج فاذا كانت المادة احادية التبلور (Single Crystalline) فان نمط الحيد يكون على شكل نقاط (بقع) حادة ومضيئة، واذا كانت المادة متعددة التبلور (Polycrystalline) فان نمط الحيد يكون بشكل حلقات رفيعة متداخلة ومتحدة المركز ذات اضاءة حادة، واذا كانت المادة غير متبلورة اي عشوائية (Amorphous) فان نمط الحيد يكون بشكل حلقات (هالات) عريضة ومتحدة المركز وضعيفة الاضاءة

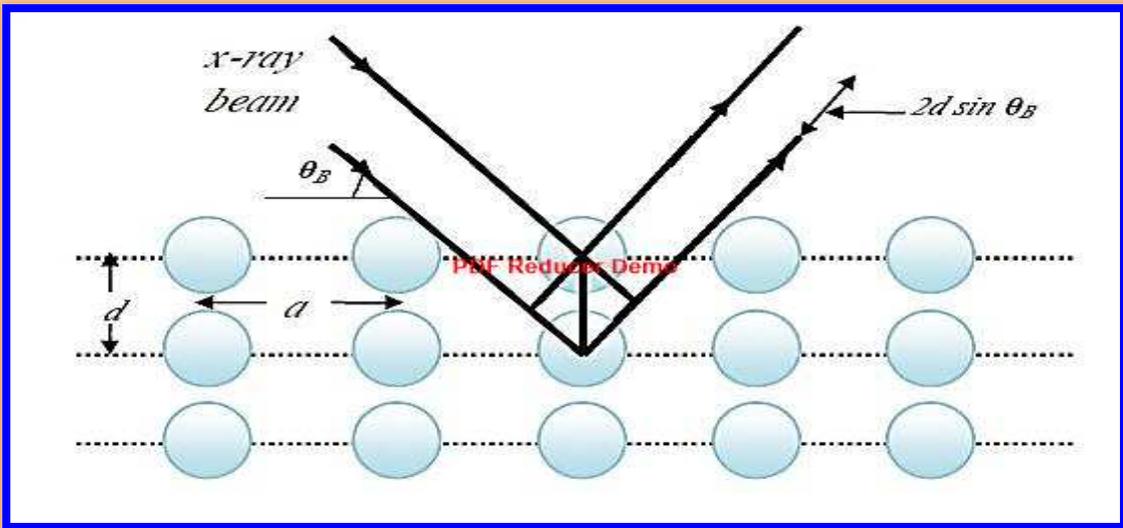


## الفصل الثاني: الجزء النظري

[32]، والشكل (3-2) (4-2) يبين نمط الحيود للأشعة السينية لمادة شبه الموصل، ومبدأ قانون براك على التوالي.



الشكل (3-2) حيود الأشعة السينية للمواد البلورية ومتعددة التبلور والعشوائية (a) عشوائية، (b) أحادية التبلور، (c) متعددة التبلور. [19]



الشكل (4-2) مبدأ قانون براك [73].

ولمعرفة قيم زوايا براك ( $2\theta$ ) والحجم البلوري (C.S) (crystalline size) والاتجاهات البلورية وعرض المنحني عند منتصف القمة (FWHM) وذلك من المعادلات ادناه، حيث يعطى قانون براك بالعلاقة الاتية [72].

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



## الفصل الثاني: الجزء النظري

حيث  $n$  : عدد صحيح،  $\lambda$  : الطول الموجي للأشعة السينية المستخدمة،  $d$  : المسافة الفاصلة بين مستويات الشبكة،  $\theta$  : زاوية الحيود، كما يمكن حساب  $(d)$  من العلاقة الاتية [74]:

$$\frac{1}{d^2} = \left(\frac{h}{a^2 \sin^2 \beta}\right)^2 + \left(\frac{K^2}{b^2}\right) + \left(\frac{I^2}{c^2 \sin^2 \beta}\right) + \left(\frac{2hI \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}\right) \quad (2 - 2)$$

**حيث**

(a): ثابت الشبكة (Lattice constant)، (hkl): تمثل معاملات ميلر لمستويات الشبكة.

ومن تدقيق قيم  $(d)$  المقاسة مع بطاقة (ICDD) للأغشية، ومعرفة معاملات ميلر ومن المعلومات المعطاة أمكن حساب الحجم البلوري باستخدام معادلة شيرر [75]:

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

**حيث**

$K$ : يمثل ثابت شيرر ويساوي (0.94)،  $\beta$ : هو عرض منحنى عند منتصف القمة (FWHM) حيث تعطى بوحدات (degree) وتحول إلى الوحدات نصف قطرية (Radian units) ويقاس الحجم البلوري بوحدات الطول (nm) كما ويمكن حساب كثافة الانخلاعات من العلاقة [76]:

$$\delta = \frac{1}{(C.S)^2} \quad (2 - 4)$$

**حيث**

$\delta$ : تمثل كثافة الانخلاعات ويقاس بوحدات  $(\text{dislocation lines.nm}^{-2})$ .  
 $\eta$  (Microstrain): مقدار المطاوعة وتعرف بانها مقدار التشوه الحاصل في البلورة الذي يؤدي إلى تغير في المسافة بين السطوح الذرية  $(d)$ ، وينتج عن ذلك ان تنعكس الأشعة السينية عن كل جزء من أجزاء البلورة بزوايا تختلف عن الجزء الآخر،



وتحدث المطاوعة في اثناء عملية نمو الغشاء حيث تنشأ من توسع (Broadening) او انضغاط (Compression) الشبيكة<sup>[77]</sup>، ويقاس بوحدات ( $\text{lines}^{-2} \cdot \text{m}^{-4}$ ) ويمكن حساب المطاوعة وعدد البلورات من العلاقة الاتية: [79,78].

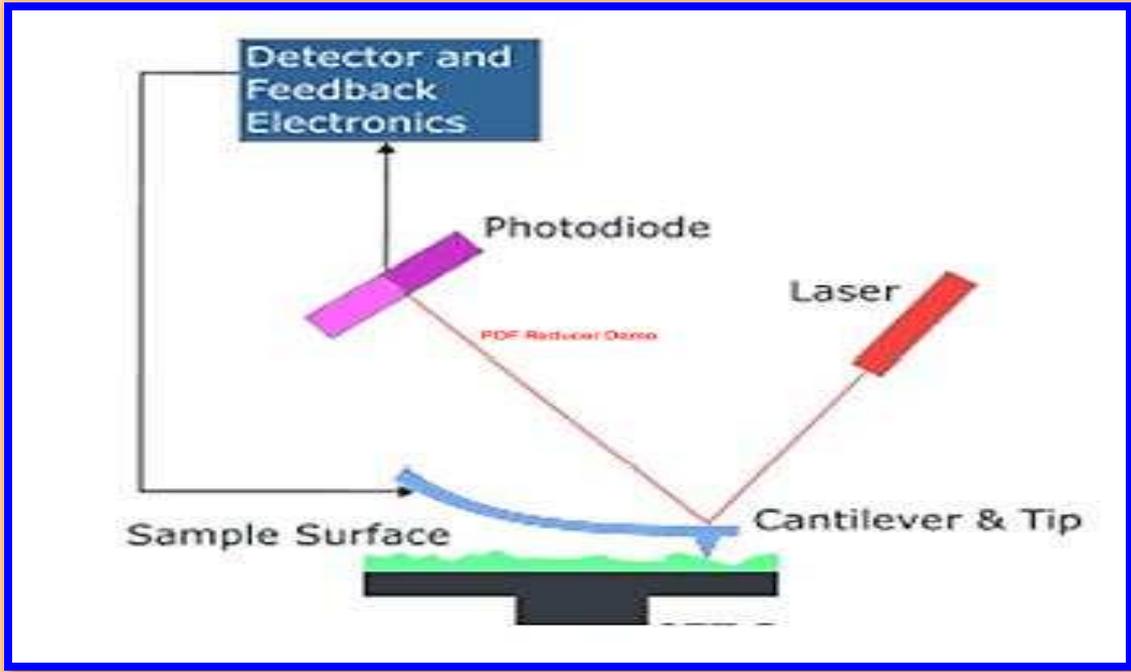
$$\eta = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (2 - 5)$$

$$N_o = \frac{t}{(C.S)^3} \quad (2 - 6)$$

$N_o$ : تمثل عدد البلورات المتكونة خلال وحدة المساحة تقاس بوحدات ( $\text{Crystal}/\text{nm}^2$ ) [34].

### (2-4-2) مجهر القوة الذرية:

تمت دراسة تضاريس وخشونة السطح للغشاء المحضر عن طريق تقنية مجهر القوة الذرية (*Atomic force Microscope*) وهو احد انواع مجاهر المجس الماسح المطورة (Scanning Probe Microscope) (SPM) اعتمادا على تقنية المجهر النفقي الماسح (Scanning Tunneling Microscope) (STM) [80,70]، وهو مجهر له قدرة تحليل تصل إلى اجزاء من النانومتر (0.1-1) nm حيث يعطي صورة مكبرة لسطح تقدر بحدود تتراوح من ( $10^8 - 5 \times 10^2$ ) ، مع امكانية تشغيله ضمن الضغط الجوي الاعتيادي من دون الحاجة إلى تفريغ عالي، ويتألف هذا الجهاز من مجس ماسح (probe) يتمثل بنتوء حاد وصغير (tip) مثبت على حامل او ذراع (Cantilever) ومصنع من مادة نيتريد السيليكون ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) بنصف قطر في حدود بضعة نانومترات [73]، وينحرف الذراع فوق سطح العينة فيعمل هذا النتوء على مسح سطح الغشاء عن طريق شعاع ليزري مسلط فوقه، ثم ينعكس هذا الشعاع إلى كاشف الضوئي، وتسجل هذه التغيرات في الشعاع الليزري بشكل صورة طبوغرافية لسطح تخزن في جهاز الحاسوب المرتبط بالمجهر [80]، ويزودنا هذا الفحص بالمعلومات المهمة وهي معدل الخشونة (Sa) ومعدل الارتفاعات والانخفاضات (Sq) والحجم الحبيبي (G.S) ، ويمثل الشكل (2-5) رسم تخطيطي لمجهر القوة الذرية (AFM).



الشكل (5-2) رسم تخطيطي لجهر القوة الذرية (AFM) [73].

### (5-2) الخواص البصرية:

ان دراسة الخواص البصرية للأشباه الموصلات مهمة جدا حيث تتناول الانتقالات الالكترونية التي تحدث في المادة وقيمة فجوة الطاقة وقيمة معامل الاخماد (k) وتتوقف هذه الدراسة على نوع المادة ومنطقة امتصاص الطيف.

### (1-5-2) الامتصاصية، النفاذية والانعكاسية:

تعرف الامتصاصية (A): بانها النسبة بين شدة الاشعاع الممتص ( $I_A$ ) من قبل الغشاء إلى شدة الاشعاع الساقط ( $I_0$ ) [81] وتعطى بالعلاقات الاتية: [82].

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad (2 - 7)$$

اما النفاذية (T) فتعرف بانها النسبة بين شدة الشعاع النافذ ( $I_T$ ) من خلال الغشاء إلى شدة الشعاع الساقط ( $I_0$ ) [81].



$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad (2 - 8)$$

وترتبط النفاذية مع الامتصاصية بالعلاقات الآتية: [82]

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I_T} \right) \quad (2 - 9)$$

$$A = \log \left( \frac{1}{T} \right) \quad (2 - 10)$$

$$T = e^{-2.303A} = 10^{-A} \quad (2 - 11)$$

وتعتمد النفاذية على عوامل عديدة منها [81].

- 1- سمك الغشاء حيث كلما زاد السمك قلت النفاذية.
- 2- درجة حرارة القاعدة حيث يزاح طيف النفاذية نحو الأطوال الموجية الطويلة مع زيادة درجة حرارة القاعدة.
- 3- التشويب حيث تقل النفاذية مع زيادة التشويب.

أما الانعكاسية ( $R$ ) فتعرف بأنها النسبة بين شدة الشعاع المنعكس ( $I_R$ ) عن سطح الغشاء إلى شدة الشعاع الساقط ( $I_0$ ) [81]، وتعطى بالعلاقة الآتية [82].

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (2 - 12)$$

وترتبط الامتصاصية ( $A$ ) بالنفاذية ( $T$ ) بالانعكاسية ( $R$ ) بالعلاقة الآتية.

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



### (2-5-2) معامل الامتصاص:

يعرف معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) بأنه نسبة التناقص في فيض (شدة) طاقة الاشعاع الكهرومغناطيسي الساقط (المرار خلال المادة) بالنسبة لوحدة المساحة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط، ويعتمد معامل الامتصاص على نوع المادة وعلى طاقة الفوتون وعلى خواص شبه الموصل من حيث نوع الانتقالات الالكترونية وفجوة الطاقة، ويتم معرفة طبيعة الانتقالات الالكترونية من خلال معرفة قيمة معامل الامتصاص، فاذا كانت قيمة ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) فهذا يعني احتمالية حدوث انتقال الكتروني مباشر، اما اذا كانت قيمة ( $\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) فيدل على احتمالية حدوث انتقال الكتروني غير مباشر [84،83]، ويعطى على وفق معادلة لامبرت (Lambert) [82].

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (2 - 14)$$

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \quad (2 - 15)$$

حيث A: تمثل الامتصاصية، t: هو سمك الغشاء.

### (3-5-2) فجوة الطاقة البصرية:

تعرف فجوة الطاقة البصرية بأنها اقل طاقة لازمة تكتسبها الالكترونات لكي تنتقل من أعلى قمة لحزمة التكافؤ إلى أوطأ قعر لحزمة التوصيل، وان معرفة قيمة فجوة الطاقة يمكننا من معرفة التطبيق الملائم لمادة الغشاء المحضر، كما تتغير قيم فجوة الطاقة مع تغير درجات الحرارة (التلدين) والتشويب وظروف التحضير الأخرى، ويتم ايجاد قيمة فجوة الطاقة من رسم مخطط  $(\alpha h\nu)^n$  كدالة لطاقة الفوتون الساقط ( $h\nu$ )، من امتداد الجزء المستقيم من المنحني الذي يقطع محور الطاقة عند قيمة معينة تمثل فجوة الطاقة عند ( $\alpha = 0$ ) [34].



### (2-5-4) حافة الامتصاص والامتصاص الاساسي وعمليات الامتصاص:

تعرف حافة الامتصاص (*absorption edge*) بانها الزيادة السريعة الحاصلة في الامتصاص عندما تكون طاقة الاشعاع الممتص مساوية تقريبا لفجوة الطاقة الممنوعة، وتمثل حافة الامتصاص الاساسية اقل فرق في الطاقة بين اعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في حزمة التوصيل [83]، ويمتاز طيف الامتصاص البصري بصفة مشتركة لجميع اشباه الموصلات وهي الامتصاص السريع والمفاجئ للضوء الساقط ، وتكون حافة الامتصاص في اشباه الموصلات أحادية التبلور حادة (Sharp)، وفي اشباه الموصلات متعددة التبلور فتكون اقل حدة [81]، ويمكن حساب طول موجة القطع ( $\lambda_{cut\ off}$ ) من خلال العلاقة الاتية: [27].

$$\lambda_{c.o} = \frac{h.c}{E_g} \quad (2 - 16)$$

حيث  $h$  : يمثل ثابت بلانك ( $6.625 \times 10^{-34} J.sec$ ) ،  $c$  : سرعة الضوء بالفراغ ( $3 \times 10^8 m/sec$ )

$\lambda_{c.o}$  : هو طول موجة القطع ويعرف بانه الطول الموجي المقابل لفجوة الطاقة المحظورة في شبه الموصل النقي والذي عند قيمته تحدث عملية الامتصاص البصري، وبذلك تظهر حافات الامتصاص الاساسية لشبه الموصل [34] ، وبتعويض قيم الثوابت تنتج العلاقة الاتية: [27].

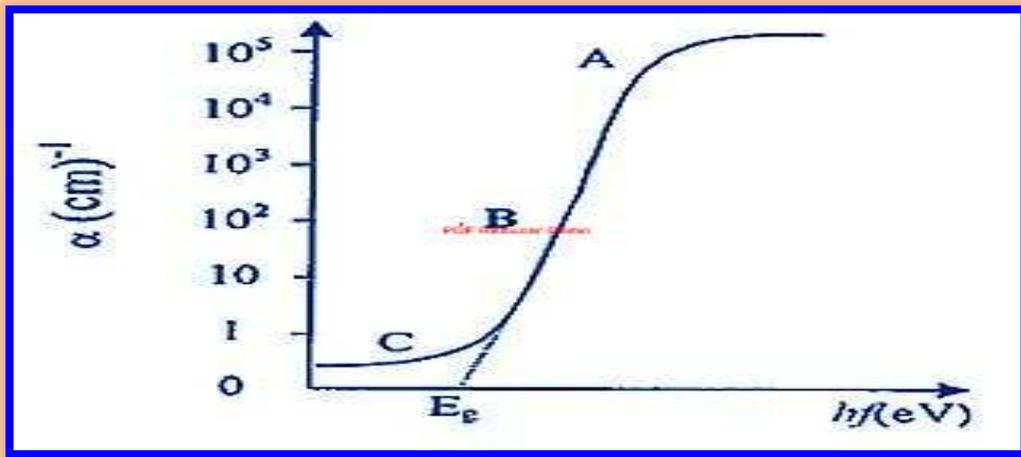
$$\lambda_{c.o}(nm) = \frac{1240}{E_g(ev)} \quad (2 - 17)$$



## الفصل الثاني: الجزء النظري

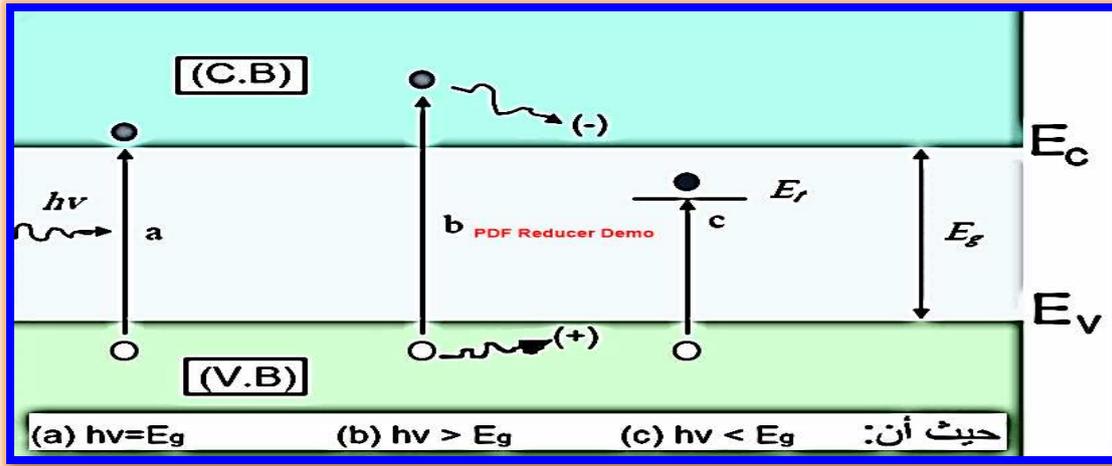
وتقسم حافات الامتصاص إلى: [34]

- 1- **منطقة عالية الامتصاص (A) (High Absorption Region):** حيث يكون معامل الامتصاص  $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ، ويكون انتقال الكترون من المستويات الممتدة لحزمة التكافؤ إلى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل.
- 2- **منطقة الامتصاص الأسية (B) (Exponential Absorption Region):** وهي المنطقة التي يكون فيها معامل الامتصاص  $1 < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$  وانتقال الكترون يكون من المستويات الذيلية لحزمة التكافؤ إلى المستويات الممتدة (الموضعية) لقر حزمة التوصيل او من المستويات الممتدة (الموضعية) في قمة حزمة التكافؤ إلى المستويات الذيلية لحزمة التوصيل.
- 3- **منطقة ضعيفة الامتصاص (C) (Weak Absorption Region):** حيث يكون معامل الامتصاص فيها صغيرا جدا ( $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$ ) اذ يحدث انتقال الكترونات داخل الفسح الحركية، اوبين الذبول داخل فجوة الطاقة ( $E_g$ )، والشكل (6-2) (6-2) (2-7) يمثلان مناطق الامتصاص الأساسية، وعملية الامتصاص البصري وتكوين زوج (الكترون- فجوة) على التوالي .



الشكل (6-2) حافات ومناطق الامتصاص الاساسية في اشباه الموصلات (A) منطقة الامتصاص العالي، (B) منطقة الامتصاص الأسية، (C) منطقة ضعيفة

الامتصاص [70].



الشكل (2-7) عملية الامتصاص البصري وتكوين زوج (الكترن- فجوة) في شبه الموصل [34].

اما عملية الامتصاص فمن المعروف ان الانتقال الالكتروني يحدث عندما تكون طاقة الفوتون الساقط اكبر او تساوي فجوة الطاقة الممنوعة ( $h\nu \geq E_g$ )، وتكون هذه الطاقة كافية لتهديج الالكترونات وانتقالها من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل مكونة زوج (الكترن- فجوة) [34]، ويتم ذلك عن طريق تحفيز واثارة الالكترونات اما بالاثارة الحرارية (Thermal Agitation) او الضوئية (Photo Agitation) او حتى تسليط مجال كهربائي [77، 83]، بالنسبة للاثارة الحرارية فعند رفع درجة حرارة شبه الموصل اكثر (0K) سوف تكتسب الالكترونات طاقتها نتيجة لتذبذب الذرات في البلورة وكلما ارتفعت درجة الحرارة ازدادت الطاقة المكتسبة للإلكترونات وعندئذ تستطيع كسر الاصرة والانتقال وحالما يهرب الالكترون من الاصرة تتحول الطاقة الحركية إلى طاقة كامنة للإلكترون الحر، وعندما يعيد الإلكترون الاتحاد يفقد طاقته الكامنة بشكل حرارة او ضوء، وان عملية توليد زوج (الكترن - فجوة) الناشئ عن الاثارة الحرارية يكون بطيئاً نسبياً، لأن شبه الموصل يحتاج إلى تسخين اولا [77]، اما الاثارة الضوئية كما في الشكل اعلاه حيث نلاحظ انه عندما تكون طاقة الفوتونات الساقطة اكبر من فجوة الطاقة الممنوعة ( $h\nu > E_g$ ) حيث ان فرق الطاقة الزائدة



( $h\nu - E_g$ ) فسوف يتبدد على شكل حرارة، اما اذا كان ( $h\nu < E_g$ ) فان الفوتون لا يمتص وانما ينفذ إلى داخل المادة، فعندئذ يحدث الانتقال الالكتروني بوجود المستويات الموضوعية لذرات الشوائب المضافة في فجوة الطاقة الممنوعة، واما في حالة ( $h\nu = E_g$ ) فعندئذ يعرف تردد الاشعاع الساقط بتردد العتبة (Threshold-Frequency) [83,34]، حيث يلاحظ ان عملية توليد زوج (الالكترون - فجوة) عن طريق الاثارة الضوئية تحدث تقريبا في اللحظة نفسها التي يسقط فيها الاشعاع وبمجرد انقطاعه تتوقف عملية التوليد مباشرة [177].

### (5-5-2) الانتقالات الالكترونية:

#### الانتقال الالكتروني المباشر:

ويتحقق هذا الانتقال عندما تتقابل قمة حزمة التكافؤ مع قعر حزمة التوصيل فتنتقل الالكترونات بمسار عامودي، ويكون على نوعين هما النوع الاول يعرف بالانتقال المباشر المسموح (*Allow Direct transition*) وفيه تنتقل الالكترونات من اعلى نقطة في حزمة التكافؤ إلى أوطأ نقطة في حزمة التوصيل عند نقطة نفسها في فضاء ( $K$ -space) ضمن الشرط ( $\Delta K=0$ ) ويصاحب هذا الانتقال تحقيق قانون حفظ الطاقة والزخم وتأخذ قيمة ( $r=1/2$ ) [81,69] ويعبر عنه بالمعادلات الآتية [69]

$$E_f - E_i = h\nu \quad (2 - 18)$$

$$K_f - K_i = q \quad (2 - 19)$$

حيث  $E_i, E_f$  : تمثلان الطاقة الابتدائية والنهائية للإلكترون لكل من حزمة التكافؤ والتوصيل على التوالي،  $K_i, K_f$  : هما متجهي الموجة الابتدائي والنهائي للإلكترون في كل من حزمتي التكافؤ والتوصيل على التوالي،  $q$  : هو متجه الموجة للفوتون الممتص.



## الفصل الثاني: الجزء النظري

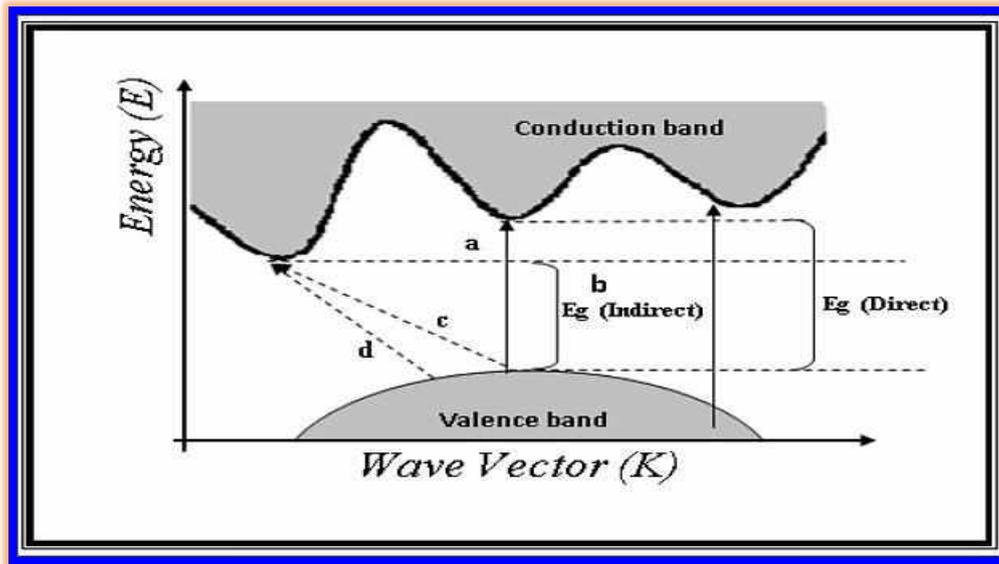
ويكون متجه الموجة للفوتون الممتص ( $q$ ) صغيراً جداً فيهمل بالمقارنة مع قيمة الإلكترون فتصبح المعادلة بشكل الآتي:

$$K_i = K_f \quad (2 - 20)$$

اما النوع الثاني فيسمى بالانتقال المباشر المحظور (Forbidden Direct transition) وفيه ينتقل الإلكترون من المناطق المجاورة لأعلى نقطة في قمة حزمة التكافؤ إلى المناطق المجاورة لأوطأ نقطة في قعر حزمة التوصيل مع بقاء شرط عدم تغير قيمة متجه الموجة ( $K$ )، وتأخذ قيمة ( $r=3/2$ ) وفي كلا الحالتين فان هذه الانتقالات لا تعتمد على درجة الحرارة وتسمى بأشباه الموصلات ذات الفجوة المباشرة ويعبر عن الانتقال المباشر بنوعيه بالمعادلة تاوس فتصبح [85]:

$$\alpha h\nu = B' (h\nu - E_g)^r \quad (2 - 21)$$

حيث،  $r$ : هي مرتبة الانتقال البصري تعتمد على طبيعة الانتقال الإلكتروني،  $B'$ : يمثل ثابت يعتمد على احتمالية الانتقالات الكترونية المباشرة،  $\alpha$ : معامل الامتصاص ( $\text{Cm}^{-1}$ )،  $h\nu$ : طاقة الفوتون الساقط (eV)، الشكل (8-2) يبين أنواع الانتقال الإلكتروني.



الشكل (8-2) نوع الانتقالات الإلكترونية (a) انتقال مباشر مسموح (c) انتقال غير مباشر مسموح (b) انتقال مباشر محظور (d) انتقال غير مباشر محظور [83].



### (6-2) الخواص الكهربائية:

#### (1-6-2) التوصيلية المستمرة ( $\sigma_{D.C}$ ):

التوصيلية هي دالة لدرجة الحرارة وهي تساوي النسبة بين كثافة التيار الكهربائي (J) والمجال الكهربائي (E)، وان توصيلية اشباه الموصلات المتعددة التبلور تعتمد على الحدود الحبيبية والحجم الحبيبي، لأنها تؤثر على حركة وتنقل الشحنات خلال الغشاء [81]، وكما ذكر سابقا تعد الحدود الحبيبية احدى العيوب البلورية حيث تعمل على خلق حاجز جهد يقع على جانبي حد الحبيبات (potential barrier) ويعمل هذا الحاجز على عرقلة حركة وتنقل حاملات الشحنة ، ولذلك تنشأ التوصيلية اما عن طريق تنطط حاملات الشحنة بين الحدود الحبيبية ، واما عن طريق الانبعاث الايوني الحراري ويحدث عند درجات الحرارة العالية حيث تمتلك حاملات الشحنة طاقة كافية تمكنها من عبور الحدود الحبيبية (حواجز الجهد) [19]، ويمكن التعبير عنها بالمعادلات الاتية: [87:86].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2 - 22)$$

$$\rho = \frac{R * b * t}{l} \quad (2 - 23)$$

$$\sigma_{d.c} = \sigma \cdot \exp^{(-E_a/k_B T)} \quad (2 - 24)$$

توضح المعادلة (2 - 24) علاقة ارهينوس ان  $\sigma$  تعتمد على T

حيث  $\rho$ : تمثل مقاومة الغشاء وتقاس ( $\Omega.cm$ )،  $R$ : مقاومة الغشاء،  $b$ : عرض القطب،  $l$ : مسافة بين اقطاب الالمنيوم،  $t$ : سمك الغشاء  $\sigma_{d.c}$ : تمثل التوصيلية المستمرة وتقاس  $(\Omega.cm)^{-1}$ ،  $E_a$ : طاقة التنشيط الحرارية،  $\sigma$ : التوصيلية المعدنية الصغرى عند ( $T=0K$ )، نستنتج ان التوصيلية الكهربائية تعتمد على تركيز وتحركية



حاملات الشحنة اللذين يتغيران مع تغير درجة الحرارة ونسب التشويب وظروف وطريقة التحضير.

### (2-6-2) تأثير هول:

يعرف تأثير هول بأنه اختلاف توزيع التيار في شريحة موصلة أو شبه موصلة بتأثير مجال مغناطيسي، وتم اكتشاف هذه الظاهرة من قبل العالم هول عام (1879)<sup>[27]</sup>، وان قياس تأثير هول يستخدم لمعرفة نوع شبه الموصل من خلال إشارة معامل هول ( $R_H$ ) فإذا كانت الإشارة سالبة فإن شبه الموصل نوع (n-type) وإذا كانت الإشارة موجبة فإن شبه الموصل نوع (p-type) وحساب تركيز حاملات الشحنة، ويعبر عنه بالمعادلات الآتية: [86،72].

$$R_H = \left(\frac{V_H}{I}\right)\left(\frac{t}{B}\right) \quad (2 - 25)$$

لشبه موصل (n-type)

$$R_H = - \frac{1}{qn} \quad (2 - 26)$$

لشبه موصل (p-type)

$$R_H = + \frac{1}{qp} \quad (2 - 27)$$

$$M_H = \sigma * |R_H| \quad (2 - 28)$$

حيث  $q$ : تمثل شحنة الحاملات،  $n, p$ : تركيز حاملات الشحنة (الفجوات) (الالكترونات) خلال وحدة الحجم على التوالي،  $M_H$ : تركيز الحاملات.



### (7-2) الخواص التحسسية:

#### (1-7-2) مبدأ عمل متحسس الغاز:

تعمل هذه المتحسسات بمبدأ ان الغاز يتفاعل مع السطح الخارجي للمتحسس (الغشاء الرقيق) حيث يتم التحسس بالغازات واكتشافها من خلال تأثير الغاز المستخدم على التجانس الكيميائي لسطح الغشاء بتفاعلات الامتزاز ينتج عن ذلك تغير في تركيز ايونات الاوكسجين وتركيز الالكترونات، وهذا بدوره يؤثر على قيم المقاومة والتوصيلية [10، 88]، وتعرف عملية الامتزاز بانها عملية التصاق جزيئات او ذرات او ايونات المادة الممتزة (غاز) على السطح الماز(سطح الغشاء)، اذ يمكن تمييزها عن الامتصاص وهو عملية اختراق جزيئات او ذرات او ايونات المادة الممتصة خلال السطح إلى داخل الجسم الماص بصورة منتظمة، والامتزاز يكون على نوعين هما (امتزاز فيزيائي(Physisorption)، وامتزاز كيميائي (Chemisorption))، والامتزاز عملية تلقائية ينتج عنها نقص في الطاقة الحرة ( $\Delta G$ ) للسطح الذي يحدث عليه ويصاحبه نقص في الانتروبي ( $\Delta S$ ) بسبب ان الجزيئات التي تعاني الامتزاز تصبح مقيدة ومرتبطة بالسطح فتفقد بعض حريتها قياسا بالحالة التي كانت عليها قبل الامتزاز، وبحسب المعادلة ادناه يترتب على نقص الطاقة الحرة والانتروبي نقص المحتوى الحراري ( $\Delta H$ ) [19].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2 - 29)$$

$$\text{حرارة} + \text{طبقة ممتزة} \rightarrow \text{صلب} + \text{غاز} \quad (2 - 30)$$

تحدث عملية الامتزاز نتيجة لعدم توازن القوى الجزيئية على السطح فتميل سطوح المادة إلى استكمال هذه القوى عن طريق اكتساب مواد اخرى على سطحها، حيث تتواجد الجزيئات او الايونات على سطح المادة الصلبة في حالة عدم تشبع فتميل هذه الجزيئات إلى الارتباط بجزيئات مواد اخرى قريبة من السطح مثل جزيئات الغاز



## الفصل الثاني: الجزء النظري

او المواد المذابة[19]، وتعتمد عملية الامتزاز التي تحدث على سطح مادة شبه الموصل على (التركيب البلوري لمادة الغشاء، وعلى العيوب السطحية، وعلى تركيز ايونات الاوكسجين التي تشكل طبقة الاستنزاف، وعلى الحاجز الجهدي بين الحدود الحبيبية التي تكون بمثابة مصائد لقنص جزيئات الغاز على سطح الغشاء، وعلى طبيعة الغاز المستخدم وتركيزه فكلما كان الغاز سهل الاسالة كان اكثر قابلية على الامتزاز، ويزداد معدل الامتزاز بزيادة تركيز الغاز ومساحة سطح الغشاء)[19]، ولأن الغشاء الرقيق المحضر (CuO) اوكسيد النحاس هو مادة شبه الموصل متعددة التبلور فان تفاعلات الامتزاز تحدث عند الحدود الحبيبية[13،81]، والغازات المستخدمة نوعان هما غازات مؤكسدة (Oxidation gasses) مثل (NO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O) وغازات مختزلة (Reducing gasses) مثل (H<sub>2</sub>S, CO, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>) [89]، وتعرف الأكسدة بانها تفاعل كيميائي يحدث بين الغاز المؤكسد ومادة الغشاء وينتج عن ذلك ان تتخلى مادة الغشاء عن الالكترونات [81]، اي زيادة تركيز ايونات الاوكسجين على السطح ونقصان تركيز الالكترونات المحررة، اما الاختزال فيعرف بانه تفاعل كيميائي بين الغاز ومادة الغشاء ينتج عن ذلك ان تفقد مادة الغشاء أوكسجين وتكتسب الكترونا [81]، اي نقصان تركيز ايونات الاوكسجين على السطح وزيادة تركيز الالكترونات المحررة والجدول (1-2) يوضح تأثير اختلاف نوع الغاز ونوع الغشاء على مقاومة الغشاء.

### الجدول (1-2) تأثير نوع الغاز على مقاومة المادة شبه الموصل [19].

نوع شبه الموصل	غاز مؤكسد	غاز مختزل
n- type	تزداد المقاومة/تقل التوصيلية	تقل المقاومة/تزداد التوصيلية
p- type	تقل المقاومة /تزداد التوصيلية	تزداد المقاومة/تقل التوصيلية



فان الغشاء عند وجوده بالهواء اي قبل تعرضه لأي غاز تمتز ذرات الاوكسجين على سطح الغشاء الرقيق (المتحسس) كتفاعل اولي حيث تعمل هذه الذرات الممتزة كمستو قانص او (Traps) تلتقط وتحصر الالكترونات بداخلها التي تنتزعها من حزمة التوصيل، مكونة ايونات اوكسجين سالبة الشحنة على سطح  $(O^-, O^{2-}, O_2^-)$  [89]، مخلفة وراءها ايونات موجبة لذرات فقدت الكترونها في المنطقة المحيطة، فيتولد جهد سطحي يعمل كحاجز يمنع مرور حاملات الشحنة، ولكون مادة الغشاء هي مادة شبه موصلة متعددة التبلور فان التيار الكهربائي يسري في مناطق الاتصال وهي الحدود الحبيبية التي تكون غنية بالأوكسجين الممتز الذي يشكل حاجز جهد يمنع الحاملات من التحرك بحرية حيث تعزى مقاومة هذه المتحسسات إلى هذا الحاجز [19].

ويمكن وصف عملية الامتزاز الاولية لجزيئات مادة الغشاء في اثناء تعرضها للهواء من خلال التفاعلات الآتية: [12،10].



ونتيجة لذلك تتغير مقاومة الغشاء ويعتمد ذلك على نوع الغاز المستخدم وعلى نوع حاملات الشحنة لمادة الغشاء [12]، فمثلا في مادة الغشاء شبه الموصلة (n-type) عندما يتعرض الغشاء إلى غاز مؤكسد يحدث تفاعل امتزاز لأيونات الاوكسجين الممتزة والموجودة على السطح (عند الحدود الحبيبية) مع جزيئات الغاز فتحصل عملية امتزاز لجزيئات الغاز، وبذلك يزداد تركيز الايونات الاوكسجين الممتزة على السطح ويقل تركيز الالكترونات (حاملات الشحنة) على جانبي الحاجز فيكبر الحاجز فتزداد المقاومة ويتعرقل عبور الحاملات وتقل التوصيلية، اما عندما يتعرض الغشاء (n-type) لغاز مختزل فان ايونات الاوكسجين الممتزة على السطح سوف تقل عندئذ



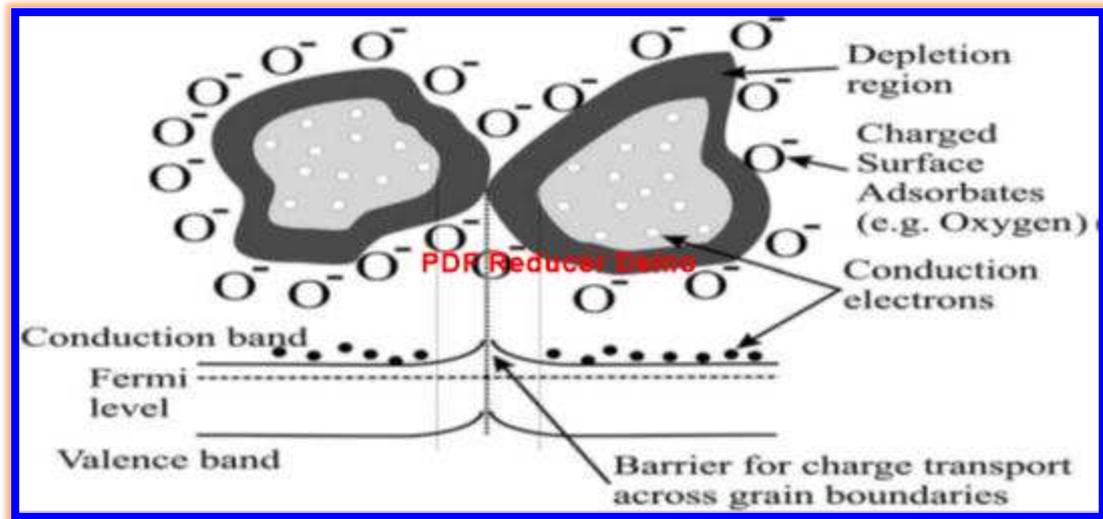
يزداد تركيز الإلكترونات (حاملات الشحنة) على جانبي الحاجز فيقل نمو الحاجز وتقل المقاومة فتتمكن الحاملات من عبور الحاجز وتزداد التوصيلية [19،13،12].

اما في مادة الغشاء شبه الموصلة نوع (p- type) وعند التعرض لغاز مختزل يعمل هذا الغاز على كسر هذه المصائد وتحرير الإلكترونات كما في التفاعل ادناه.



حيث X: غاز مختزل،  $O_{(ads)}^-$ : ايون الاوكسجين الممتز،  $e^-$ : الكترولون متحرر.

ينتج عن ذلك ان الإلكترونات المتحررة تذهب باتجاه بعض الفجوات فتحصل عملية اعادة التحام وهذا يؤدي إلى نقصان في تركيز حاملات الشحنة (الفجوات) على جانبي الحاجز فينمو الحاجز، ومن ثم تزداد المقاومة وتقل التوصيلية [17،47]، اما عندما يتعرض الغشاء نوع (p-type) للغاز المؤكسد فيحدث تفاعل بين الغاز و ايونات الاوكسجين الممتزة على السطح يعمل هذا الغاز على حدوث الامتزاز على السطح مباشرة حيث يزداد تركيز الايونات الممتزة على السطح، ولأنه كل ايون ينتزع الكترولون من سطح المتحسس خلفا وراءه فجوة في حزمة التكافؤ فبذلك يقل تركيز الإلكترونات المتحررة ويزداد تركيز الفجوات (حاملات الشحنة) على جانبي حاجز الجهد فيقل نموه وتقل المقاومة وتزداد التوصيلية [89،90] والشكل (2-9) يبين عملية الامتزاز الكيميائي للأوكسجين على سطح شبه الموصل.



الشكل (2-9) عملية تبادل الشحنات على سطح شبه الموصل نتيجة الامتزاز الكيميائي للأوكسجين وتوزيع الجهد عند حدود الحبيبات [19].



ويمكن تلخيص عملية التحسس الناتجة عن التفاعل الكيميائي بثلاث خطوات هي [91]:

1- حدوث عملية امتزاز لجزيئات الاوكسجين على سطح الغشاء حيث تكون هذه الجزيئات الممتزة بمثابة مصائد تحصر الالكترونات بداخلها او تمنحها حسب نوع الغاز المستخدم.

2- عند امرار الغاز المطلوب يحدث تفاعل كيميائي بين جزيئات الغاز وأيونات الاوكسجين الممتز على السطح.

3- ان العملية النهائية لهذا التفاعل هو امتزاز جزيئات الغاز على سطح المتحسس.

كما تتأثر عملية التحسس (الاستجابة والانتقائية) بعدة عوامل خارجية وداخلية منها الخواص الطبيعية للمادة، ابعاد ومساحة السطح، التركيب الدقيق للطبقة المتحسسة (طبوغرافية وخشونة السطح)، التركيب الكيميائي للمادة المتحسسة، الشوائب السطحية، درجة الحرارة، الرطوبة، الحجم الحبيبي والتفاعل الكيميائي بين جزيئات الغاز والمادة حيث ان العامل الرئيسي الذي يحدد استجابة المتحسس هو كمية الاوكسجين الممتز على سطح الغشاء الرقيق وبالتالي تركيز وتراكم او استنزاف حاملات الشحنة بالقرب من السطح [93،92،56]، وفضل متحسس الغاز المكون من غشاء شبه الموصل نوع (n-type) على (p-type)، لأن فيه تتغير مقاومة الغشاء من ( أعلى إلى أوطأ) قيمة، بينما في (p-type) فان مقاومة الغشاء تتغير من (أوطأ إلى أعلى) قيمة [19]، وكذلك لأن الاكاسيد نوع (p-type) تكون غير مستقرة نسبياً وتميل إلى تبادل ذرة الاوكسجين في الشبيكة بسهولة مع الهواء [13].



### (2-7-2) التحسسية:

تعرف التحسسية: بأنها نسبة مقاومة الغشاء الكهربائي في الهواء إلى مقاومته في وجود تركيز جزء من المليون (ppm) من الغاز المسلط تحت الدراسة [94:88]

ويمكن حساب تحسسية الغشاء من خلال العلاقة الآتية [19]:

$$S = \left| \frac{R_{gas} - R_{air}}{R_{air}} \right| \times 100\% \quad (2 - 34)$$

حيث ان

S: تمثل تحسسية الغشاء ،  $R_{gas}$  : مقاومة الغشاء بوجود الغاز،  $R_{air}$ : مقاومة الغشاء بوجود الهواء.

### (3-7-2) زمن الاستجابة وزمن التراخي:

يعرف زمن الاستجابة بأنه الوقت الذي يستغرقه الغشاء للوصول إلى مقاومته الاصلية قبل تعرضه للغاز، وتصل مقاومة الغشاء الاصلية نحو 90% من مقاومة الغشاء عند تعرضه للغاز، اما زمن التراخي فيعرف بأنه الوقت المستغرق من اعلى استجابة حتى لحظة انتهاء التفاعل اي بعد تفريغ الحجرة من الغاز (من اعلى تركيز للغاز إلى الصفر) والرجوع إلى الحالة الاولية اي قبل بدء التفاعل [94].

### (4-7-2) الخواص الفيزيائية والكيميائية للغاز (CO):

هو غاز عديم اللون والرائحة ولا مذاق له ولا يمكن رؤيته ، وهو سام وخانق عند بلوغه تراكيز مرتفعة، ويتكون من ذرة كاربون مرتبطة بأصرة تساهمية مع ذرة اوكسجين، وينتج من الاحتراق غير الكامل للوقود اي احتراق المواد التي تحتوي على الكاربون مثل الفحم والنفط والمشتقات البترولية الأخرى، ومن المركبات الالية والطائرات والمناجم ومن المخلفات الصناعية والثورات البركانية والحرائق ومن تسريب مياه الصرف الصحي [95-98]، ومن اهم مصادر هذا الغاز داخل المنازل هي مدافئ الغاز، حيث يبلغ تركيزه في هواء المنازل (5ppm) ويعد آمنا، وفي حال



استخدام هذه المدافئ في المنازل يكون تركيزه (5-15ppm) وفي الاماكن سيئة التهوية قد يرتفع تركيزه إلى (30ppm) ويصبح تأثيره حادا اذا بلغ تركيزه (200ppm) ويكون خانقا ومميتا اذا بلغ تركيزه (800ppm) اذا تم التعرض له لمدة ساعتين [95]، ولهذا الغاز مخاطر على الانسان فعند استنشاقه إلى داخل الجسم يرتبط مع هيموغلوبين الدم مكونا (كاربوكسي هيموغلوبين) الذي يقلل من كمية الهيموغلوبين المسؤولة عن تزويد الجسم بالأكسجين اللازم للعمليات الحيوية وكما يؤثر سلبا على القلب والجهاز العصبي [95،97،98]، وقد صنعت متحسسات للغاز (CO) من اغشية مختلفة مثلا استخدم الغشاء (SnO<sub>2</sub>) المشوب بعناصر مختلفة مثل (Pd, PdO, Au, Pt, Cd) وكذلك استخدمت اغشية اخرى مثل (CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ITO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [88]، (ZnO) النقية والمشوبة ب (Cu, Cr) [9]، ويمكن وصف المعادلة الكيميائية لتكوين هذا الغاز (2C + O<sub>2</sub> → 2CO) [96]، وبشكل عام فعند تعرض الغشاء للغاز (CO) المختزل تتفاعل جزيئات هذا الغاز مع الاوكسجين الممتزج على السطح الغشاء ينتج عن ذلك تحرر الالكترونات كما في التفاعل الاتي: [10،12].



### (5-7-2) الخواص الفيزيائية والكيميائية للغاز (CO<sub>2</sub>):

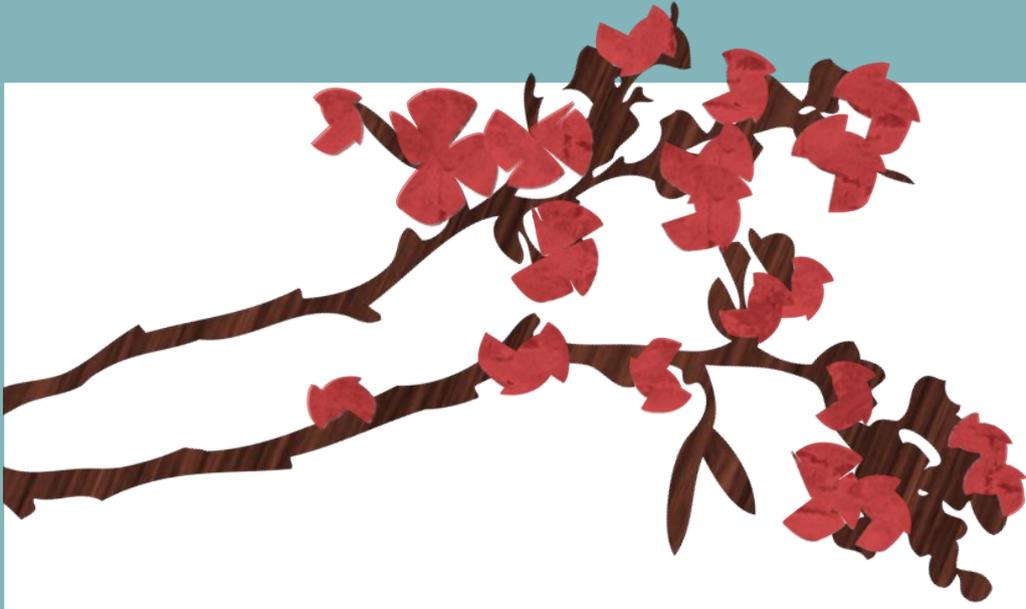
هو احد الغازات المسؤولة عن الاحتباس الحراري [10]، وهو غاز عديم اللون والرائحة [95]، ويتكون من ذرة كاربون مرتبطة بذرتي أوكسجين، ويوجد في الطبيعة بحالة غاز وبحالة صلبة بشكل ثلج جاف وينتج في الطبيعة من احتراق المواد العضوية وعمليات التخمر ويستخدم هذا الغاز في المشروبات الغازية فهو ذلك الغاز الذي يحدث عادة صوت الازيز حيث يكون أكثر قابلية للذوبان تحت الضغوط العالية ودرجات الحرارة المنخفضة مكسباً المشروب طعماً حامضياً [99]، ويعد هذا الغاز خانقاً ويسبب الغيبوبة والوفاة اذا وصل تركيزه 10% في الهواء اي بمقدار (10<sup>5</sup>ppm)، وينتج في المنازل من اجهزة التدفئة والتدخين ومن تخمر المواد السكرية ومن النشاط الأيضي للكائنات الحية حيث تصبح المنازل غير ملوثة بهذا



## الفصل الثاني: الجزء النظري

الغاز اذا لم يتجاوز تركيزه (1500ppm) ، ولهذا الغاز مخاطر على الانسان حيث يتسبب في (تخريش الاغشية المخاطية المبطنه للجهاز التنفسي وبالتالي يحدث صعوبة في التنفس، وتلف شبكية العين، وحساسية اتجاه الضوء، كما ان التعرض المزمن لأجواء ملوثة بتراكيز (1-1.5)% لمدة(42-44) يوما يؤدي إلى اختلال بالتوازن الحمضي القاعدي بالدم وزيادة الطلب على الاوكسجين)<sup>[95]</sup>، ويعد حرق الوقود الاحفوري في محطات توليد الطاقة الكهربائية المصدر الرئيس والوحيد لغاز ثاني أوكسيد الكربون من صنع الأنسان وتليه وسائل النقل والصناعة<sup>[99]</sup>، كما استخدم كمحسن عند استخراج النفط حيث يتم ضخه في آبار محفورة بالقرب من آبار النفط يعمل على تقليل لزوجة النفط مما يزيد من سرعة استخراجه وتعبئته في الخزانات<sup>[100]</sup>، ولذا تعد اجهزة التحسس للغاز (CO<sub>2</sub>) ضرورية لتهوية السيارات والمنازل<sup>[91]</sup>، وعلية صنعت متحسسات للغاز (CO<sub>2</sub>) من اغشية مختلفة مثلا استخدمت الاغشية (ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) للكشف عنه<sup>[10,9]</sup>، وبشكل عام عند تعرض الغشاء للغاز (CO<sub>2</sub>) المؤكسد تتفاعل جزيئات الغاز مع ايونات الاوكسجين الممتز على السطح مكونة ايونات الكربونات على السطح كما في التفاعل الآتي: <sup>[12]</sup>.





# الفصل الثالث

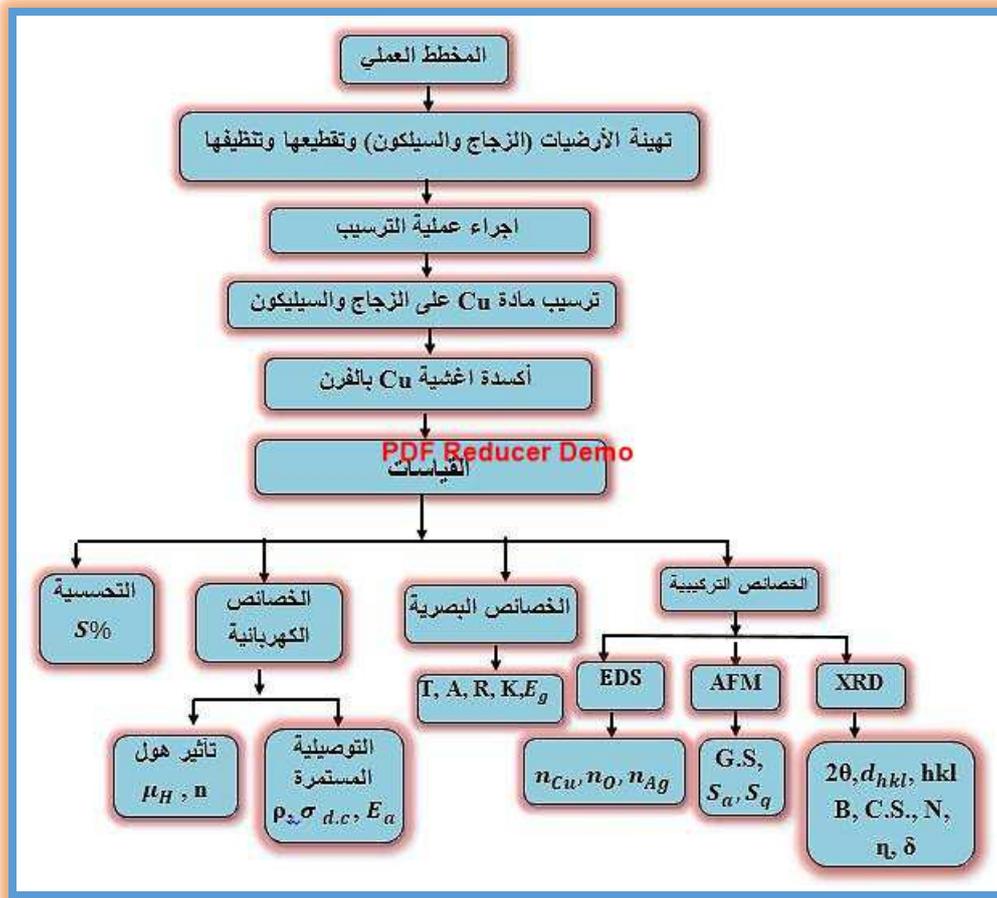
## الجانب العملي



### (1-3) المقدمة:

يتناول هذا الفصل الجزء العملي وما يتضمنه من وصف لمنظومة التبخير الحراري بالفراغ نوع (Edward-306) وعملية ترسيب مادة النحاس (Cu) على أرضيات زجاجية وسليكونية، ثم أكسدة هذه الأغشية داخل فرن كهربائي نوع (Vectreen) للحصول على أغشية (CuO) النقية والمشوبة بالفضة (Ag). ووصف للأجهزة المستخدمة في قياس الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية والتحسسية للأغشية المحضرة، والشكل (1-3) يوضح المخطط العملي المتبع.

### (2-3) خطوات العمل:



الشكل (1-3) المخطط العملي المتبع في تحضير الاغشية وفحصها



### (3-3) منظومة التبخير الحراري بالفراغ:

تعد جميع تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي أسهمت في تطوير اشباه الموصلات ودراسة خصائصها الفيزيائية. لما تمتلك هذه الاغشية من خصائص تختلف عن خصائص المادة نفسها عندما تكون بحالة (bulk) اي بحالة جسيم [5]، حيث تزايد الاهتمام والاقبال على تقنيات التبخير الحراري في انتاج تراكيب نانوية بمختلف اشكالها منها (جسيمات، الواح، اسلاك واغشية) لمختلف المواد منها (ZnO, SiC, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CuO, CuS) [101]، وان احدى هذه التقنيات المعتمدة هي تقنية التبخير الحراري بالفراغ وهي احدى الطرائق الفيزيائية المستخدمة لتحضير الاغشية الرقيقة، وتعد هذه الطريقة من اكثر الطرائق استعمالا [71]، وان مبدأ عمل تقنيات التبخير بالفراغ بشكل عام يتلخص (بان المواد تتبخر ثم يتكاثف البخار ويطرسب على الارضية)، تتضمن تقنية التبخير عمليتين هما: العملية الاولى عندما تتحول المادة الصلبة الى منصهر والعملية الثانية التبخير وفيها تتحول المادة السائلة الى البخار فيتكاثف ويرسب على الارضيات [102]، اما الطريقة التي تم اتباعها في هذا البحث فهي التبخير الحراري بالفراغ بطريقة التسخين بالمقاومة (Resistive Heating) وهي ايسر طريقة لإنجاز عملية التبخير وفيها (يحضر الغشاء من مادة صلبة تتحول الى مادة سائلة ثم تتحول الى طو البخار). ويتم ذلك بوضع المادة المراد ترسيبها داخل حويض (boat) ذي درجة انصهار اعلى من درجة انصهار المادة، وذلك لكي لا يتفاعل معها [102]، ويتم تسخين الحويض الى درجة غليان المادة عن طريق امرار تيار كهربائي فتبدأ المادة بالانصهار ثم التبخر بعدها يتكاثف البخار ويطرسب على القاعدة.



وتعد هذه الطريقة ملائمة لتبخير أكثر المعادن واشباه الموصلات [34]، ولذلك صممت تقنيات تبخير أخرى بمصادر تبخير مختلفة بحسب الحاجة إليها منها طريقة التبخير بالقوس أو بالليزر أو بالوميض أو بالحزمة الإلكترونية وكما ذكر في الفصل الأول [102،40].

### ولهذه الطريقة مميزات منها [5]:

- 1- سهولة التحضير.
- 2- تعتمد بشكل واسع.
- 3- الحصول على أغشية ذات نقاوة عالية، وعلى نماذج عديدة محضرة بالظروف نفسها وفي وقت قصير.

وفي دراستنا هذه استخدمت منظومة الطلاء من نوع (Edwards 306) والمصنعة محلياً، إذ تعمل هذه المنظومة بضغط فراغ ( $10^{-6}$ Torr) أي يتم سحب وتفريغ الغازات من الحجرة، هذا ويتم السيطرة على ضغط المنظومة من خلال صمامات يدوية أعدت لغرض احكام أو تنفيس المنظومة بصورة تدريجية، كما ويتجنب فتح الصمامات بصورة مفاجئة لخطورة ذلك على المستخدم، اما بالنسبة للمادة المراد تبخيرها فطبقت المعادلة الآتية لمعرفة الكمية المطلوبة: -

$$M = 2\pi\rho_w r^2 t \quad (3 - 1)$$

حيث  $M$ : تمثل الكتلة المكافئة لسمك المطلوب بعد ان تم حسابها في الميزان الحساس (KERN) والذي تبلغ حساسيته نحو ( $10^{-4} gm$ )،  $\rho_w$ : هي الكثافة الوزنية لعنصر النحاس وتبلغ ( $8.92 gm/cm^3$ )،  $r^2$ : تمثل مربع المسافة بين الارضية و الحويض وتبلغ ( $81cm^2$ )،  $t$ : هو سمك الغشاء المحضر بوحدة (nm)، تم استبدال ( $4\pi$ ) ب ( $2\pi$ ) في العلاقة أعلاه، لأن الحاملة الارضية مستوية وليست مقعرة. ثم بعد ذلك وضعت الكمية المحسوبة داخل حويض (boat) والذي يصنع عادة

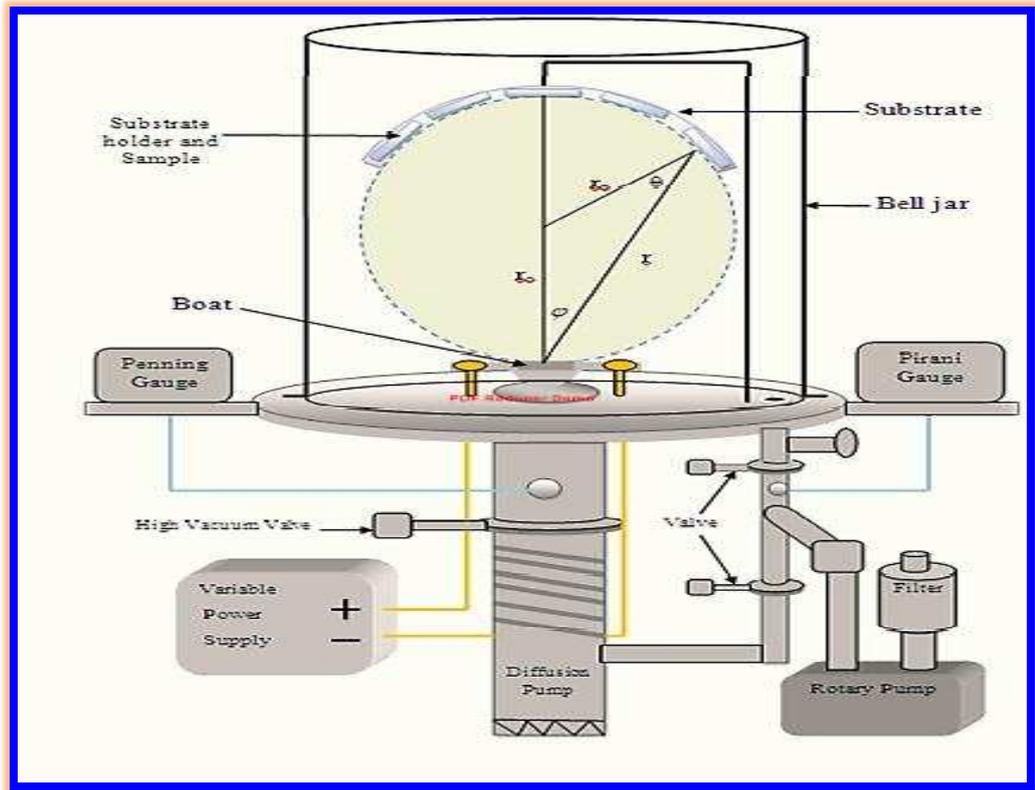


اما من التنتكستين أو الموليبيدينيوم ،وذلك لكونهما يمتلكان درجة انصهار اعلى من درجة انصهار المواد المستخدمة ، حيث تبلغ درجة انصهار الموليبيدينيوم  $(2610^{\circ}\text{C})$  [26]، اما النماذج (الشرائح الزجاجية) فبعد ان قطعت الى قطع صغيرة بابعاد  $(2 \times 2)\text{cm}^2$  وتم غسلها بالماء المقطر لمدة (15min) ثم بالكحول (الايثانول ذي نقاوة عالية 99.99 %) للمدة نفسها داخل جهاز الموجات فوق الصوتية (Ultrasonic Cleaner)، وبالنسبة (الشرائح السليكونية) تم تقطيعها الى قطع ذي ابعاد  $(2 \times 1)\text{cm}^2$  وتم غسلها بمحلول مخفف من حامض الهيدروكلوريك (HF) والماء بنسبة (10:1) لمدة (15min) ثم وضعت بالكحول داخل جهاز الموجات فوق الصوتية للمدة نفسها، بعد ذلك نشفت بورق نشاف وتم تغليفها بورق الالمنيوم لتصبح جاهزة ولتثبيتها على القاعدة (Substrate) ثم تثبت هذه القاعدة بدورها بوضع مقلوب حتى تصبح الشرائح مواجهة للحويض على حامل يبعد مسافة تبلغ نحو  $(10-9)\text{cm}$  عن الحويض، وعند وصول المنظومة الى الضغط المطلوب تبدأ ذرات المادة بالانصهار بعد امرار تيار كهربائي بالحويض ثم تتبخر داخل الحجرة وتترسب على الارضيات المخصصة، وبعد انتهاء عملية الترسيب التي تمت بدرجة حرارة الغرفة وبمعدل ضغط فراغ نهائي  $(5 \times 10^{-5} \pm 5\text{mbar})$  وبمعدل ترسيب  $(5.27\text{nm}\cdot\text{sec}^{-1})$  تنظف الحجرة بالماء المقطر والكحول وبحامض الهيدروكلوريك للتخلص من بقايا المادة المترسبة لضمان نظافة واطالة صلاحية المنظومة لباقي المستخدمين، ثم بعد ذلك وضعت أغشية النحاس المرسبة على ارضيات من الزجاج والسيليكون في فرن كهربائي المجهز من شركة (Vectoreen) للإجراء عملية الاكسدة والحصول على الاغشية (CuO) وبدرجة حرارة (523K) ولمدة ساعة ومع وجود الهواء وبمعدل تدفق  $(1.5\text{Liter}/\text{Sec})$ ، والشكل (2-3) يبين مكونات منظومة التبخير الحراري بالفراغ المستخدمة، بعد ذلك تم تشويب أغشية (CuO) بالفضة بنسب (1.5، 3، 4.5)% وذلك بإدخال الاغشية المحضرة في منظومة التبخير الحراري بالفراغ مره ثانية لغرض تبخير الكميات



## الفصل الثالث: الجزء العملي

المكافئة لنسب المذكورة والحصول على أغشية مشوبة بالفضة ، بعد ذلك وضعت الأغشية المشوبة في فرن كهربائي لمدة ساعة وبدرجة حرارة (523K) لغرض ضمان انتشار ذرات الفضة داخل الغشاء (CuO) حيث تمت عملية التشويب بطريقة الانتشار الحراري، ثم فحصت الخواص التركيبية للعينات بجهاز حيود الأشعة السينية (XRD) ومجهر القوة الذرية (AFM) على التوالي، كما ودرست الخواص البصرية من خلال دراسة طيف النفاذية لمدى من الأطوال الموجية التي تتراوح بين (300-1100)nm بمطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-VIS) وأجريت باقي القياسات الأخرى لجميع الأغشية النقية والمشوبة.



الشكل (2-3) رسم تخطيطي لمكونات منظومة التبخير الحراري بالفراغ المستخدمة في

عملية الترسيب. [73]



(4-3) قياس السمك:

تعددت طرائق قياس سمك الاغشية ويمكن تقسيمها بحسب مبدأ عملها الفيزيائي الى ما يأتي: [71].

1- طرائق القياس البصرية ومنها:

أ- قياس الشدة الضوئية (Photometric Method).

ب- أهداب التداخل (Interference Fringes).

2- طرائق قياس الوزن الدقيق ومنها:

أ- الطريقة الوزنية (Gravimetric Method).

ب- مراقب بلورة الكوارتز (Quartz-Crystal Monitor).

تم اعتماد الطريقة الوزنية في حساب سمك الغشاء المطلوب مع نسبة خطأ  $(\pm 20\%)$ ، وذلك بحساب كتلة الزجاج قبل عملية الترسيب وبعده حيث تم حسابها في الميزان الالكتروني الحساس نوع (KERN) والذي تبلغ حساسيته نحو  $(10^{-4} \text{ gm})$  وفرق الكتلة  $(\Delta m)$  يمثل كتلة مادة الغشاء وتطبيق المعادلة ادناه يتم حساب سمك الغشاء.

$$t = \frac{\Delta m}{\rho_m A} \quad (3 - 2)$$

حيث  $\rho_m$ : يمثل الكثافة الكتالية لماده الغشاء وهي النحاس وتبلغ  $(6.31 \text{ gm/cm}^3)$ ، A: هي مساحة الغشاء  $(\text{cm}^2)$  [58،49].



### (5-3) الاجهزة المستخدمة في دراسة خصائص الاغشية:

#### (1-5-3) جهاز حيود الاشعة السينية (X Ray Diffractometer):

استخدمت تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) نوع (Shimadzu lab XRD6000) ياباني المنشأ ذو المواصفات، هدف من النحاس ( $Cu-k\alpha$ ) وبطول موجي ( $1.5406\text{\AA}$ ) وبفولطية (40kVolts) وتيار (30mA) وبزوايا ( $2\theta$ ) بين ( $30^\circ - 80^\circ$ ) وسرعة ( $5 \text{ deg/min}$ ) [73,34]، والموجود في كلية التربية (ابن الهيثم) للعلوم الصرفة لمعرفة نوع التركيب البلوري (التبلور والعشوائية) للعينات واختيار الاحسن منها من حيث تجانس التركيب وخلوها من العيوب.

#### (2-5-3) مجهر القوة الذرية (Atomic Force Microscopy):

لدراسة طبوغرافية سطوح الاغشية المحضرة، تم فحص العينات باستخدام مجهر القوة الذرية (AFM) نوع (SPM-AA3000 contact Angstrom spectrometer) من شركة (Advanced Inc. company, USA)، للحصول على صور ثنائية وثلاثية الابعاد، ومعلومات تخص خشونة السطح، والحجم الحبيبي [34].

#### (3-5-3) مجهر تشتت الطاقة (Energy Dispersive Spectroscopy):

استخدم مطياف (Energy Dispersive Spectroscopy) المجهر من شركة (Angstrom Advanced) امريكي المنشأ موديل (AIS2300C) وهي تقنية تحليلية تستخدم من اجل تحليل العناصر ومعرفة تركيزها داخل الغشاء قبل التشويب وبعده وهو جهاز ملحق بالمجهر الماسح (SEM) الموجود في المختبر الخدمي للدراسات العليا في كلية التربية للعلوم الصرفة -ابن الهيثم.

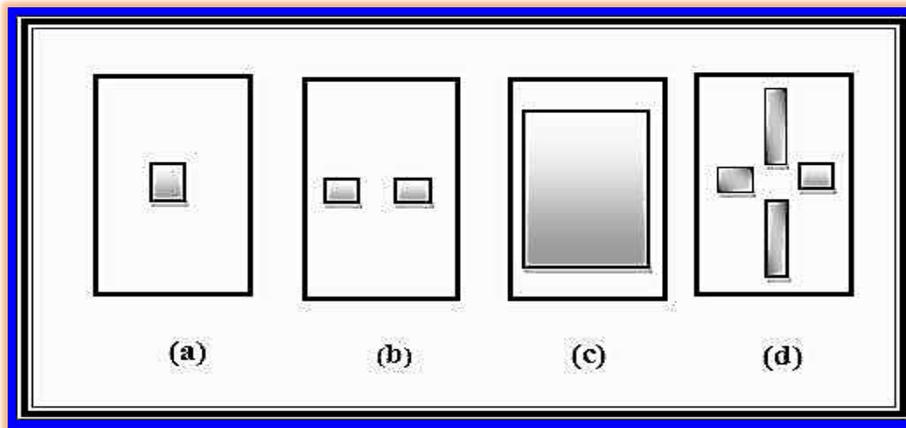


### (4-5-3) مطياف (UV-VIS) المستخدم لدراسة الخصائص البصرية:

استخدم مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-VIS 1800 Spectra photometer) المجهز من قبل شركة (Biotech) الانكليزية لقياس الخصائص البصرية للأغشية المحضرة والمشوبة والتي تتضمن دراسة طيف النفاذية (Transmittance) بوصفها دالة لتغير الطول الموجي للمدى من (300-1100)nm.

### (6-3) تحضير الاقنعة وترسيب الاقطاب:

تم تقطيب الاغشية (CuO) الناتجة بالألمنيوم ذي النقاوة (99.99%) والذي تبلغ درجة انصهاره (660.2°C) [26]، ويتم ذلك بصنع اقنعة من مادة (المايكا) وبأشكال مختلفة بحسب نوع القياس ووضعها فوق الغشاء ثم تغلف النماذج بورق الألمنيوم وترتب على حاملة النماذج ثم توضع مرة ثانية داخل منظومة التبخير مع وضع الوزن المقابل لسمك (300nm) من الألمنيوم، في حويض من التتكستين والذي تبلغ درجة انصهاره (3410°C) [26]، والغرض من ذلك اجراء عملية التوصيل الكهربائي عن طريق اقطاب الألمنيوم المرسبة على مادة الغشاء وقياس الخصائص الكهربائية وتشمل (التوصيلية الكهربائية المستمرة، وتأثير هول)، والشكل (3-3)(4-3) يوضحان نوع القناع والحويض المستخدمان لتصنيع اقطاب الألمنيوم.



الشكل (3-3) الاقنعة المستخدمة (a, c) يمثل القناع المستخدم لقياس الخواص التحسسية للأرضيات Si ، (b) لقياس التوصيلية المستمرة، (d) لقياس تأثير هول للأرضيات الزجاجية.

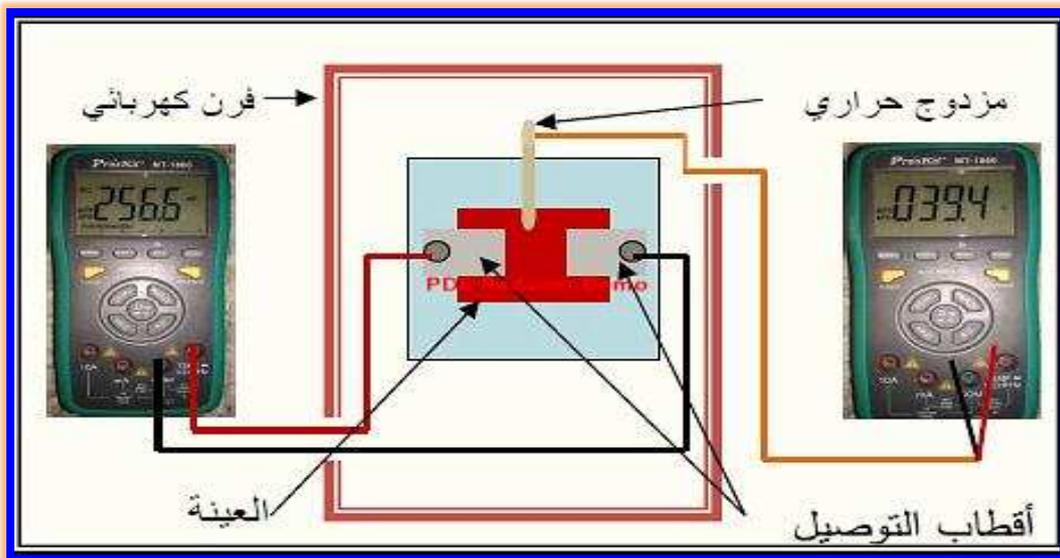


الشكل (3-4) (a) حويض مصنوع من الموليبيديوم المستخدم لتبخير النحاس، (b) حويض من التنكستين لتبخير قضبان الألمنيوم التي تستخدم في ترسيب أقطاب التوصيل الكهربائية [34].

### (7-3) القياسات الكهربائية:

#### (1-7-3) قياس التوصيلية الكهربائية المستمرة ( $\sigma_{D.C}$ ):

تقاس التوصيلية الكهربائية المستمرة ( $\sigma_{D.C}$ ) من خلال دراسة تغير مقاومة الغشاء مع تغير درجة الحرارة، حيث يتم وضع العينات المقطبة داخل فرن محلي الصنع بعد وضع المزدوج الحراري بتماس مع سطح الغشاء والذي يرتبط بجهاز (Avometer) يقيس درجات الحرارة، ثم يتم توصيل قطبي الغشاء بأسلاك النحاس المعزول عن طريق عجينة الفضة (Silver Bais) ثم يوصل الى (Avometer) اخر ليتم قياس مقاومة الغشاء بدرجات حرارة مختلفة من  $(150 - 50)^\circ\text{C}$  وتحسب بعدها قيم المقاومة التي تمثل مقلوب التوصيلية بحسب المعادلات (2-23)، (2-24)، ويمثل الشكل (3-5) الدائرة الكهربائية المستعملة لقياس التوصيلية الكهربائية.

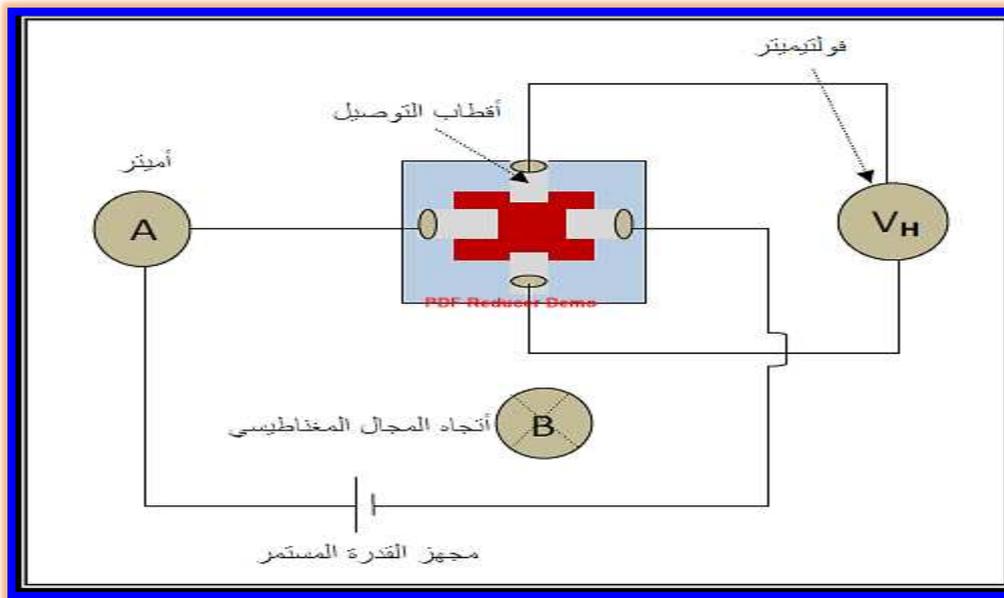


الشكل (3-5) الدائرة الكهربائية لقياس التوصيلية الكهربائية [73].



### (2-7-3) قياس تأثير هول:

تم استخدام جهاز (Hall Effect Measurement System-MHS-3000) من الشركة (Ecopia) الغرض منه معرفة وقياس تركيز وتحركية حاملات الشحنة ومعرفة نوع حاملات الشحنة من خلال اشارة مجموع معامل هول، فبعد ان صنعت اقطاب من الألمنيوم لعينات زجاجية معدودة لأوكسيد النحاس (CuO) قبل التشويب وبعده من خلال استخدام قناع مخصص لقياس هول يتم وضع العينة داخل دائرة كهربائية المبينة بالشكل (6-3) وبتسليط مجال مغناطيسي مقداره ( $B=0.25T$ ) حيث يتم تثبيت اسلاك من النحاس بمادة الانديوم على قطبي الالمنيوم ثم تربط هذه الاسلاك من الجهة الاخرى بمجهاز قدرة مستمرة (D.C power supply) نوع (Tandem) وتربط على التوالي مع جهاز أميتر نوع (Kithley -616 Digital Electrometer) لقياس التيار، اما القطبان الآخران أيضا فيتم تثبيت اسلاك من النحاس بمادة الانديوم فوقهما ومن ثم تربط بجهاز فولتميتر نوع (Kithley -177 Micro Voh Dmm) لقياس فولتية هول ( $V_H$ ) المتولدة على طرفي الغشاء.



الشكل (6-3) الدائرة الكهربائية لظاهرة تأثير هول [73].



### (8-3) قياسات التحسية:

#### (1-8-3) منظومة التحسس للغاز وقياس التحسية:

بعد تصنيع اقطاب الألمنيوم تم فحص تحسسية عينات من اغشية (CuO) النقية والمشوبة في الهواء وسجلت مقاومتها كمصدر ( $R_{air}$ ) ثم وضعت العينة داخل منظومة التحسس المصنعة محليا والتي تتكون من حجرة توضع فيها العينة ويوجد خلف هذه الحجرة صمام مصنوع من الفولاذ المقاوم للصدأ يتصل بالمضخة الدوارة ذات مواصفات (High Performance Vacuum Pump-SPX ROBINAIR) التي تمثل نظام تفريغ تعمل على تفريغ الحجرة من الهواء للوصول الى الضغط الملائم، ويتم ربط العينة باسلاك من نحاس تثبت على الأقطاب بمادة (silver Bais) تتصل بجهاز العداد (Avometer) لقياس مقدار التغير في مقاومة الغشاء نتيجة التعرض للغاز كدالة للزمن وتوضع داخل الحجرة، عند التشغيل يفتح هذا الصمام وتشغل مضخة التفريغ وعند الوصول الى الضغط المطلوب الذي يتم معرفته عن طريق مقياس للضغط يتم غلق الصمام وتغلق مضخة التفريغ، من جهة اخرى تكون حجرة تحضير الغاز وهي عبارة عن قارورة زجاجية مسدودة الطرفين تسمى (قمع فصل)، حيث يتم خلط التراكيز فيها وحدوث التفاعل بداخلها متصلة بأنبوب بلاستيكي الى المنظومة ويتم التحكم بسرريان الغاز عن طريق صمام يقع عند فوهة هذه القارورة، ومن جهة اخرى هناك عداد يقيس الزمن حيث تؤخذ القراءات كل عشر ثواني، وقد تم فحص العينات النقية والمشوبة في منظومة تحسس الغازات في وزارة العلوم والتكنولوجيا ولوحظ مدى تحسن تحسسية الاغشية بسمك مختلف واختيار افضلها في المرحلة الاولى ثم تمت دراسة تأثير التشويب بالفضة للأغشية كمرحلة ثانية والشكل (7-3) يبين مكونات منظومة التحسس المستخدمة.



الشكل (7-3) منظومة تحسس الغاز المصنعة محلياً والمستخدمة في قياس الخواص التحسسية.

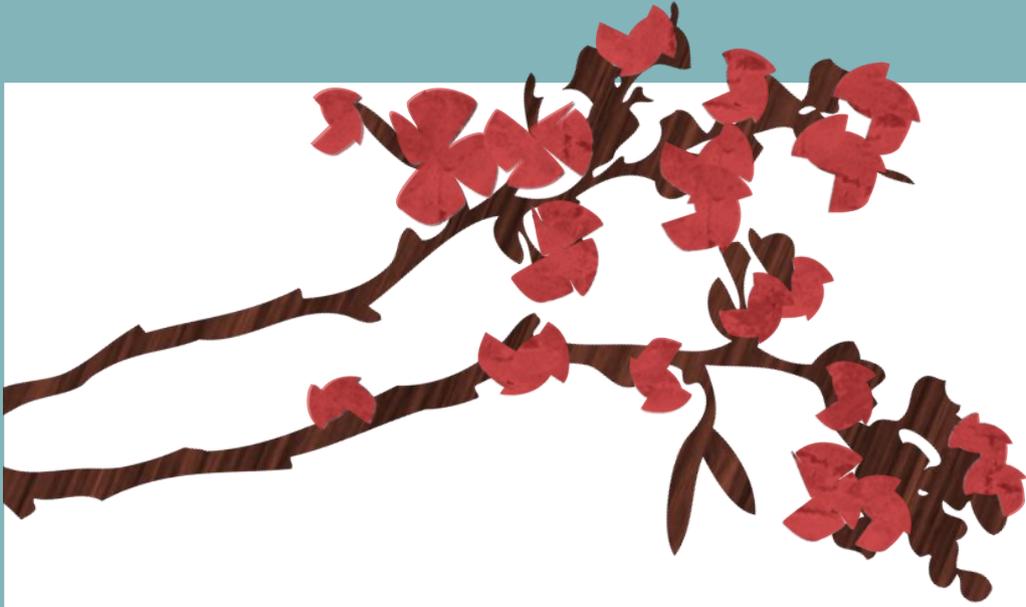
### (2-8-3) تحضير الغازات:

1- تحضير الغاز (CO) واستخدامه كغاز مختزل: تم تحضير الغاز من تفاعل (20mliter) من حامض الفورميك المركز (HCOOH) مع (20mliter) من حامض الكبريتيك المخفف ( $H_2SO_4$ ) بماء المقطر بنسبة (30%) وبدرجة حرارة (70°C) وبضغط (500mbar).



2- تحضير الغاز ( $CO_2$ ) واستخدامه كغاز مؤكسد: تم تحضير الغاز من تفاعل (40mliter) من حامض الكبريتيك المخفف بنسبة (60%) مع (2gm) من كربونات الكالسيوم ( $CaCO_3$ ) بدرجة حرارة الغرفة (25°C) وتحت ضغط (500mbar) لينتج عن ذلك الغاز ( $CO_2$ )، ومحلول شفاف ابيض اللون يتكون من كبريتات الكالسيوم ( $CaSO_4$ ) المذابة في الماء.





# الفصل الرابع

## النتائج والمناقشة



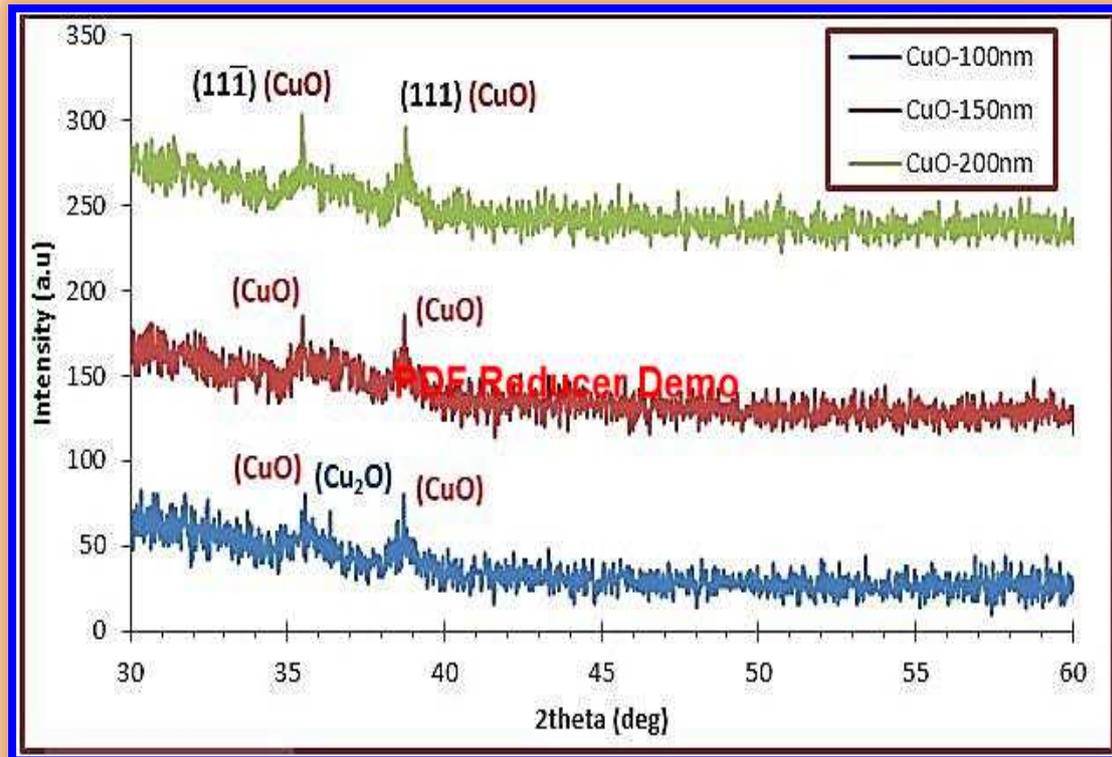
يتناول هذا الفصل عرض النتائج التي تم الحصول عليها اثناء دراسة الخواص التركيبية والكهربائية والتحسسية لأغشية (CuO) النقية والمشوبة بالفضة (Ag) بنسب تتراوح من (1.5,3,4.5)% المحضرة بطريقة التبخير الحراري بالفراغ .

### (1-4) نتائج القياسات التركيبية:

استخدمت تقنية حيود الاشعة السينية (XRD) لفحص تركيب الاغشية المحضرة النقية والمشوبة، واطهرت النتائج ان جميع اغشية (CuO) اغشية ذات تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline) واحادية الميل (Monoclinic) وهذا يتفق مع الباحثين [32-35]، ومن الشكل (1-4) تبين ظهور طور (CuO) عند الاغشية المحضرة بسماك (200,150,100)nm وظهور طور (Cu<sub>2</sub>O) عند الأغشية المحضرة بسماك (100nm) فقط، وبزيادة السمك يختفي طور (Cu<sub>2</sub>O) حيث ان زيادة السمك تؤدي إلى زيادة تبلور الأغشية المحضرة حيث تزداد حدة القمم وارتفاعها وهذا يتفق مع الدراسات [34,77] كما اظهرت النتائج التي تم الحصول عليها ان قيم المسافة بين المستويات الذرية (d) وزوايا الحيود ( $2\theta$ ) التي تقابل قمم الاغشية المحضرة تتطابق مع القيم الواردة في بطاقة (ICDD) المرقمة (048-1548) للمادة (CuO) والموضحة في الجدول (1-4)، وقد تم حساب الحجم البلوري وكثافة الانخلاعات والاجهاد وعدد البلورات للقمم (111) ( $11\bar{1}$ ) للأغشية (CuO) النقية والموضحة بالجدول (2-4) و (3-4) على التوالي، وعند تشويب أغشية (CuO) المحضرة بسماك (200nm) بالفضة بنسب (1.5,3,4.5)% لوحظ ظهور طور (Ag<sub>2</sub>O) باتجاه (101)(002) كما مبين في الشكل (2-4)، واطهرت النتائج التي تم الحصول عليها ان قيم المسافة بين المستويات الذرية (d) وزوايا الحيود ( $2\theta$ ) التي تقابل قمم الاغشية المحضرة تتطابق مع القيم الواردة في بطاقة (ICDD) المرقمة (048-1548) للمادة (CuO) كما في الجدول (4-4) كما وتم حساب الحجم البلوري وكثافة الانخلاعات والاجهاد وعدد البلورات للقمم (111) ( $11\bar{1}$ ) للأغشية (CuO) المشوبة بالفضة موضحة بالجدول (4-5) و(4-6) على التوالي، وتمت مطابقة النتائج مع البطاقة



المرقمة (019-1155) للمادة ( $Ag_2O$ ) والموضحة في الجدول (4-7)، كذلك تم حساب الحجم البلوري وكثافة الانخلاعات والاجهاد وعدد البلورات للقيمة (101) (002) لطور ( $Ag_2O$ ) للأغشية ( $CuO$ ) المشوبة بالفضة كما في الجدول (4-8) و(4-9) على التوالي.



الشكل (4-1) طيف الأشعة السينية (XRD) للأغشية النقية بسمك (100,150,200) nm.



الجدول (1-4) بيانات (XRD) للأغشية (CuO) النقية بسُمك (200,150,100)nm مقارنة مع بيانات (ICDD) المرقمة (048-1548) للمادة (CuO).

Thickness (nm)	2θ (deg)	2θ (deg) ICDD	FWHM (deg)	d (Å)	d(Å) ICDD	(hkl)
100	38.7248	38.7081	0.7	2.32339	2.324290	(111)
	35.5873	35.5431	0.53	2.52250	2.523670	(11 $\bar{1}$ )
150	38.7398	38.7081	0.68	2.32252	2.324290	(111)
	35.5140	35.5431	0.5133	2.52573	2.523670	(11 $\bar{1}$ )
200	38.7947	38.7081	0.59	2.31936	2.324290	(111)
	35.4974	35.5431	0.49	2.52388	2.523670	(11 $\bar{1}$ )

الجدول (2-4) نتائج حيود الأشعة السينية للقمة (11 $\bar{1}$ ) وللأغشية (CuO) المحضرة.

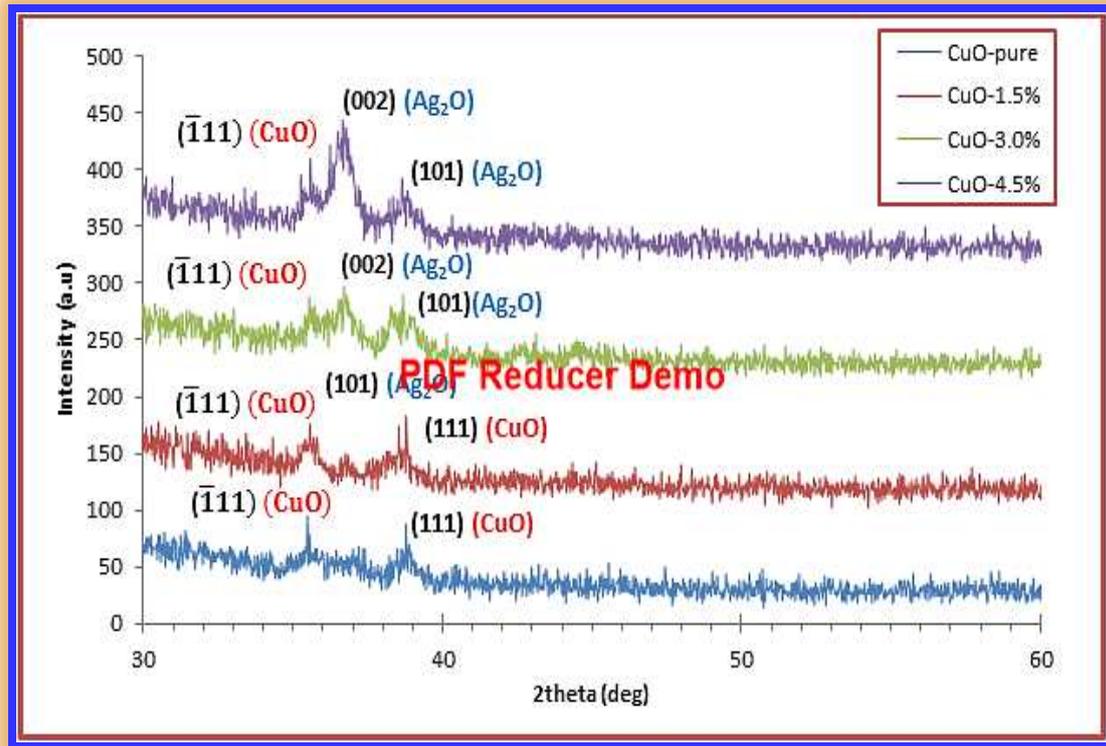
thickness (nm)	Crystallite Size (nm)	$\delta \times 10^{14}$ (lines.m <sup>-2</sup> )	$\eta \times 10^{-4}$ (lines <sup>-2</sup> .m <sup>-4</sup> )	$N_c \times 10^{14}$ Crystal .m <sup>-2</sup>
100	15.66	40.76	22.12	2.60
150	16.17	38.25	21.43	3.55
200	16.94	34.86	20.46	4.12



الجدول (3-4) نتائج حيود الأشعة السينية للقمة (111) وللأغشية (CuO) المحضرة.

Thickness (nm)	Crystallite Size (nm)	$\delta$ $\times 10^{14}$ ( $lines.m^{-2}$ )	$\eta$ $\times 10^{-4}$ ( $lines^{-2}.m^{-4}$ )	$N_0$ $\times 10^{14}$ ( $Crystal$ $.m^{-2}$ )
100	11.97	69.79	28.95	5.83
150	12.32	65.86	28.12	8.02
200	14.20	49.56	24.39	6.98

لوحظ من الجدول (2-4) و(3-4) زيادة الحجم البلوري للأغشية (CuO) باتجاه (111) (111̄) بزيادة السمك وهذا يتوافق من حيث سلوك الزيادة مع الباحثين [57:34]، كما لوحظ ان معدل الحجم البلوري للأغشية (CuO) باتجاه (111̄) اكبر من معدل الحجم البلوري للأغشية (CuO) باتجاه (111) ويفسر هذا الميل في التبلور بهذا الاتجاه إلى فرضية انموذج (Van Der Drift) والذي يدعى بفرضية البقاء للأسرع (Survival of the fastest)، اذ افترض (Drift) ان عملية تكون النوى (Nucleation's) تأخذ اكثر من اتجاه في المراحل الاولى لنمو الغشاء ثم تبدأ هذه الاتجاهات بالتنافس فيما بينها اثناء عملية النمو، فتستمر النوى الأسرع في النمو بينما تتوقف النوى الاخرى عن النمو [77:34]، فيكون النمو باتجاه (111̄) الاتجاه السائد والاسرع في النمو، ولأنه يمثل اتجاه الترسيب لجميع الاغشية المحضرة، كما يبين الجدول (4-4) ظهور طور (CuO) باتجاه (111̄) عند جميع نسب التشويب، وظهور اتجاه (111) عند التشويب (1.5)% واختفائه عند التشويب بنسب (3، 4.5)% وهذا يتوافق إلى حد ما مع المصدر [35]، وهذا يؤكد ان اتجاه (111̄) هو السائد بعد التشويب وهذه نتيجة لم تتفق مع البحوث والدراسات المتوفرة، في حين ظهور المستوي (111) وهذا يتفق مع [34:33]



الشكل (2-4) طيف الأشعة السينية للأغشية المحضرة بسمك (200nm) والمشوبة بالفضة (Ag) ونسب (4.5,3,1.5) % .

الجدول (4-4) بيانات (XRD) تؤكد ظهور طور CuO للأغشية بسمك (200nm) المشوبة بالفضة (Ag) بنسب (4.5,3,1.5) % ومقارنة نتائج مع بيانات (ICDD) المرقمة (048-1548) للمادة (CuO).

thickness (200nm) and Doping Percentage of Ag%	2θ(deg)	2θ(deg) ICDD	FWHM (deg)	d (Å)	d(Å) ICDD	(hkl)
200-1.5%	35.5674	35.5431	0.58	2.52206	2.523670	(111)
	38.7847	38.7081	0.66	2.31936	2.324290	(111)
200-3.0%	35.5473	35.5431	0.57	2.51728	2.523670	(111)
200-4.5%	35.5774	35.5431	0.56	2.52138	2.523670	(111)



الجدول (5-4) نتائج حيود الاشعة السينية للقمة (111) وللأغشية (CuO) المحضرة بعد التشويب.

thickness (200nm)and Doping Percentage of Ag%	Crystallite Size (nm)	$\delta \times 10^{14}$ (lines.m <sup>-2</sup> )	$\eta \times 10^{-4}$ (lines <sup>-2</sup> .m <sup>-4</sup> )	$N_0 \times 10^{14}$ (Crystal.m <sup>-2</sup> )
200-1.5%	14.31	48.82	24.21	6.82
200-3.0%	14.56	47.16	23.79	6.48
200-4.5%	14.82	45.51	23.38	6.14

الجدول (6-4) نتائج حيود الاشعة السينية للقمة (111) وللأغشية (CuO) المحضرة بسمك (200nm) بعد التشويب.

thickness (200nm)and Doping Percentage of Ag%	Crystallite Size (nm)	$\delta \times 10^{14}$ (lines.m <sup>-2</sup> )	$\eta \times 10^{-4}$ (lines <sup>-2</sup> .m <sup>-4</sup> )	$N_0 \times 10^{14}$ (Crystal.m <sup>-2</sup> )
200-1.5%	12.69	62.02	27.29	9.77
200-3%	---			
200-4.5%	---			



الجدول (7-4) ظهور طور ( $Ag_2O$ ) باتجاهين (101) (002) وللأغشية ( $CuO$ ) المشوبة بالفضة Ag بنسب (4.5,3,1.5) % ومقارنتها مع بيانات (ICDD) المرقمة (019-1155).

Thickness (200nm) and Doping Percentage of Ag%	2 $\theta$ (deg)	2 $\theta$ (deg) ICDD	FWHM (deg)	d ( $\text{Å}$ )	d( $\text{Å}$ ) ICDD	(hkl)
200-1.5%	38.5449	38.6095	0.94	2.33381	2.330000	(101)
200-3.0%	38.6748	38.6095	1.08	2.32627	2.330000	(101)
	36.7064	36.4949	0.66	2.44638	2.460000	(002)
200-4.5%	38.6441	38.6095	0.90	2.33193	2.330000	(101)
	36.6664	36.4949	0.74	2.44895	2.460000	(002)

الجدول (8-4) نتائج حيود الأشعة السينية للطور ( $Ag_2O$ ) باتجاه (101) للأغشية ( $CuO$ ) المحضرة بعد التشويب.

thickness (200nm) and Doping Percentage of Ag%	Crystallite Size (nm)	$\delta \times 10^{14}$ ( $lines.m^{-2}$ )	$\eta \times 10^{-4}$ ( $lines^{-2}.m^{-4}$ )	$N_0 \times 10^{14}$ ( $Crystal.m^{-2}$ )
200-1.5%	8.91	125.99	38.89	2.83
200-3.0%	7.76	166.19	44.67	4.28
200-4.5%	9.31	115.43	37.23	2.48



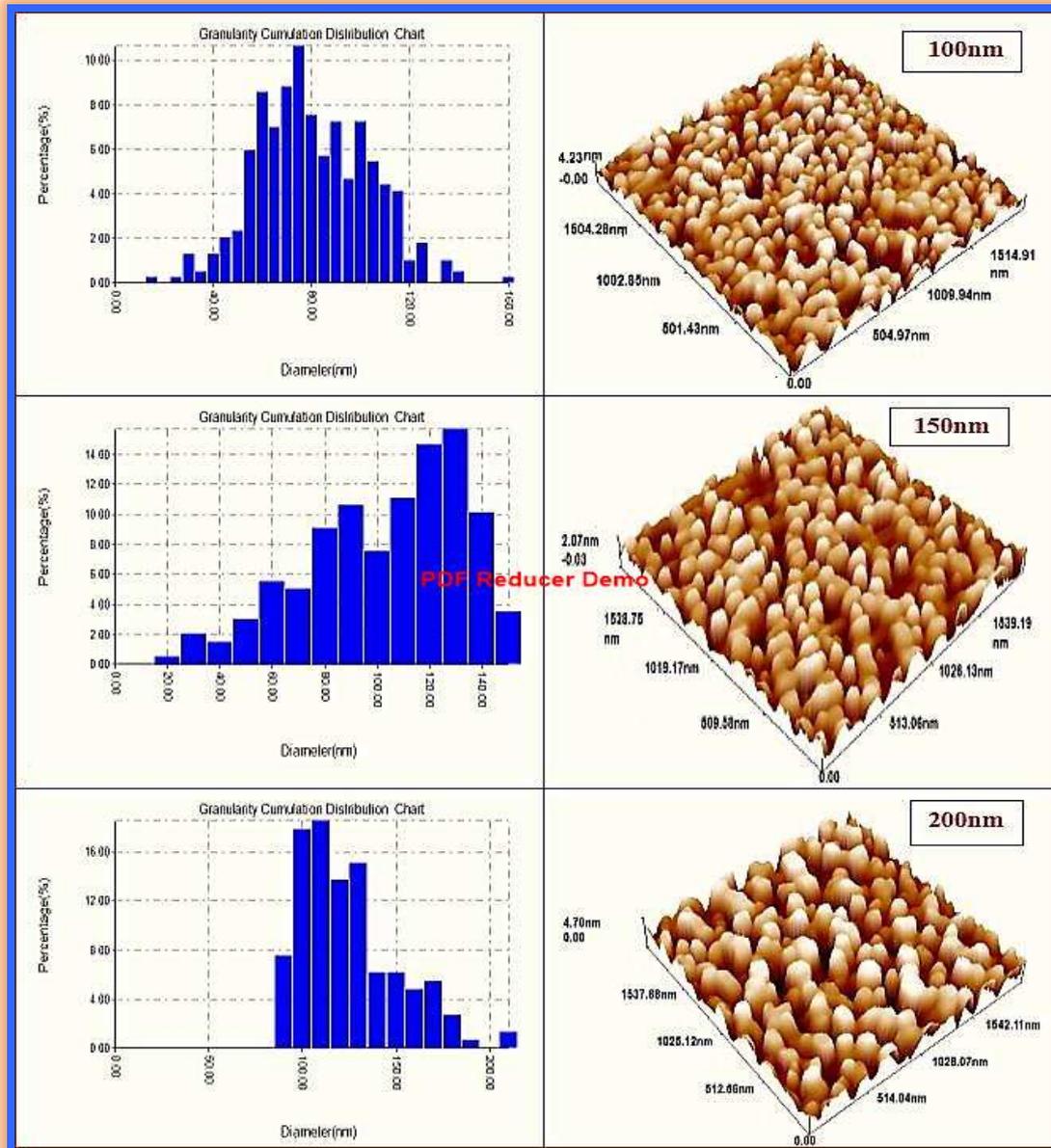
الجدول (9-4) نتائج حيود الأشعة السينية للطور (Ag<sub>2</sub>O) باتجاه (002) للأغشية

(CuO) المحضرة بعد التشويب.

thickness (200nm) and Doping Percentag e of Ag%	Crystallit e Size (nm)	$\delta$ $\times 10^{14}$ (lines.m <sup>-2</sup> )	$\eta$ $\times 10^{-4}$ (lines <sup>-2</sup> .m <sup>-4</sup> )	$N_0$ $\times 10^{14}$ (Crystal.m <sup>-2</sup> )
200-1.5%	---	----	---	----
200-3.0%	12.62	62.80	27.46	9.95
200-4.5%	11.25	78.97	30.79	1.40

(2-4) نتائج مجهر القوة الذرية (AFM):

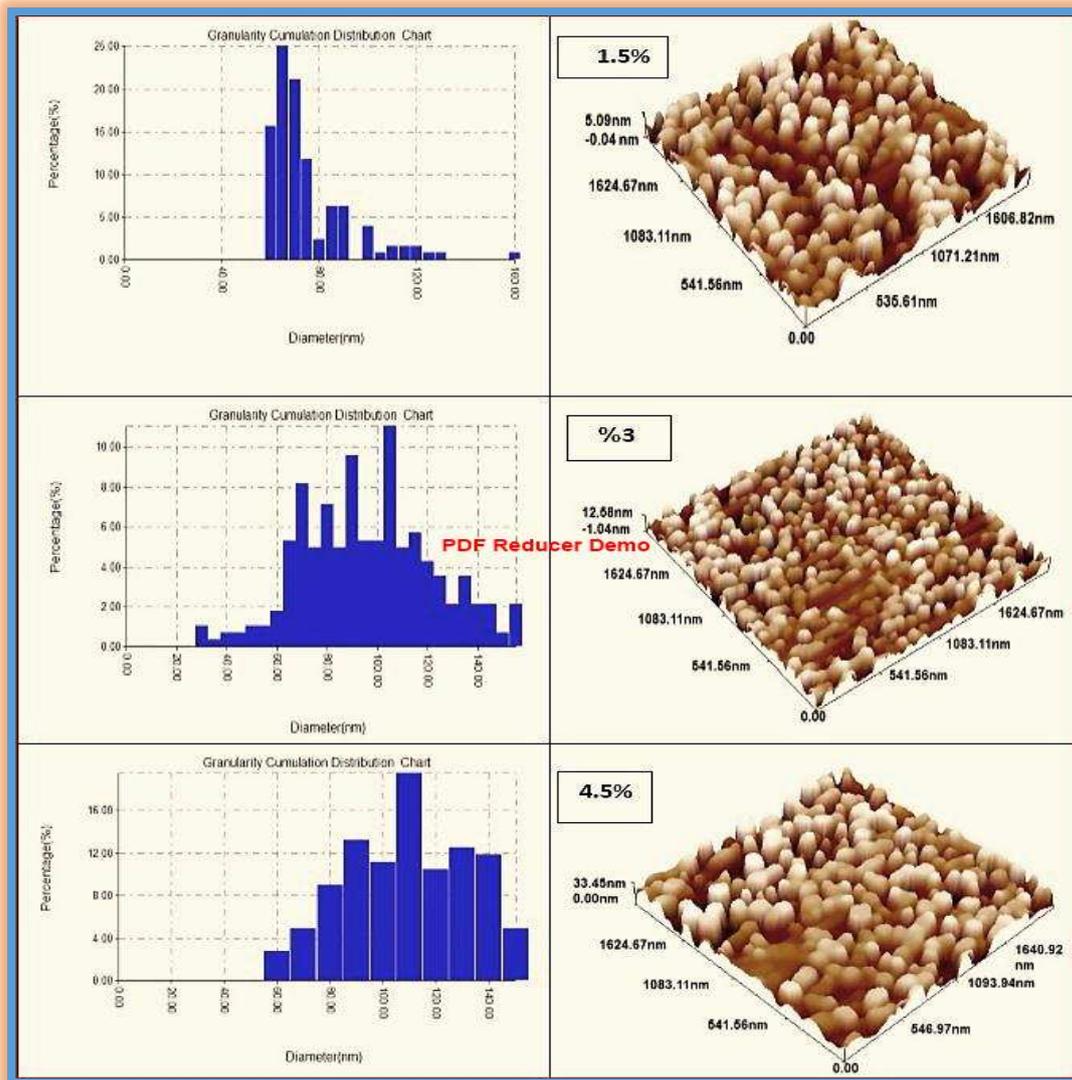
لدراسة تأثير تغير السمك وتأثير التشويب على طبوغرافية وتضاريس سطوح الاغشية المحضرة تم استخدام مجهر القوة الذرية، ومن الصور (AFM) الثلاثية الابعاد (3D)، فقد أظهرت النتائج المبينة بالشكل (3-4) تحسن تركيب وطبوغرافية السطوح بزيادة السمك ، كما لوحظ ان جميع الاغشية المحضرة ذات سطوح منتظمة ومتجانسة التوزيع تمتلك قمماً تتجه نحو الاعلى بشكل شبه كروي تفصل بينها مسافات نانوية، كما يلاحظ ان التباين اللوني الظاهر في الصور يدل على اختلاف ضئيل في الحجم الحبيبي، وان جميع الاغشية المحضرة تمتلك عددا كبيرا من البلورات المصطفة والمتصلة وهذا يتوافق إلى حد ما لما ورد في المصدر [34]، وبالمقارنة بين قيم الحجم البلوري المستحصلة من قياسات (XRD) وقيم الحجم الحبيبي الناتجة من قياسات (AFM) لوحظ وجود فرق ويعزى هذا الفرق إلى اختلاف في آلية وتقنية القياس [34]، ومن الجدول (10-4) يلاحظ زيادة معدل الحجم الحبيبي بزيادة السمك وان سطح الغشاء بسمك (200nm) يمتلك اعلى خشونة وهذا يؤكد ان الاغشية بسمك (200nm) هي ملائمة لتطبيقات متحسس الغاز، وذلك لأن عملية التحسس تتأثر بشكل اساسي بتركيب وبتبوغرافية وخشونة السطح [92]، ومن الشكل (4-4) تبين ان جميع الأغشية المشوبة ذات شكل كروي ذو قمم تتجه نحو الأعلى، كما ولوحظ نقصان الحجم الحبيبي للأغشية المحضرة بسمك (200nm) بعد تشويبها بالفضة ثم يزداد الحجم الحبيبي وخشونة السطح بزيادة نسب التشويب والمبينة في الجدول (11-4).



الشكل (3-4) صورة (AFM) للأغشية (CuO) النقية بسمك (200,150,100)nm على التوالي.

الجدول (10-4) بيانات (AFM) للعينات CuO الزجاجية النقية بسمك (200,150,100)nm.

Thickness (nm)	Avg Diameter G.S(nm)	Roughness Average Sa (nm)	Root mean Square Sq(nm)
100	78.32	0.848	1.01
150	98.76	0.393	0.464
200	119.87	1.08	1.26



الشكل (4-4) صورة (AFM) للأغشية (CuO) بسلك (200nm) والمشوبة بالفضة بنسبة (1.5,3,4.5) % على التوالي.

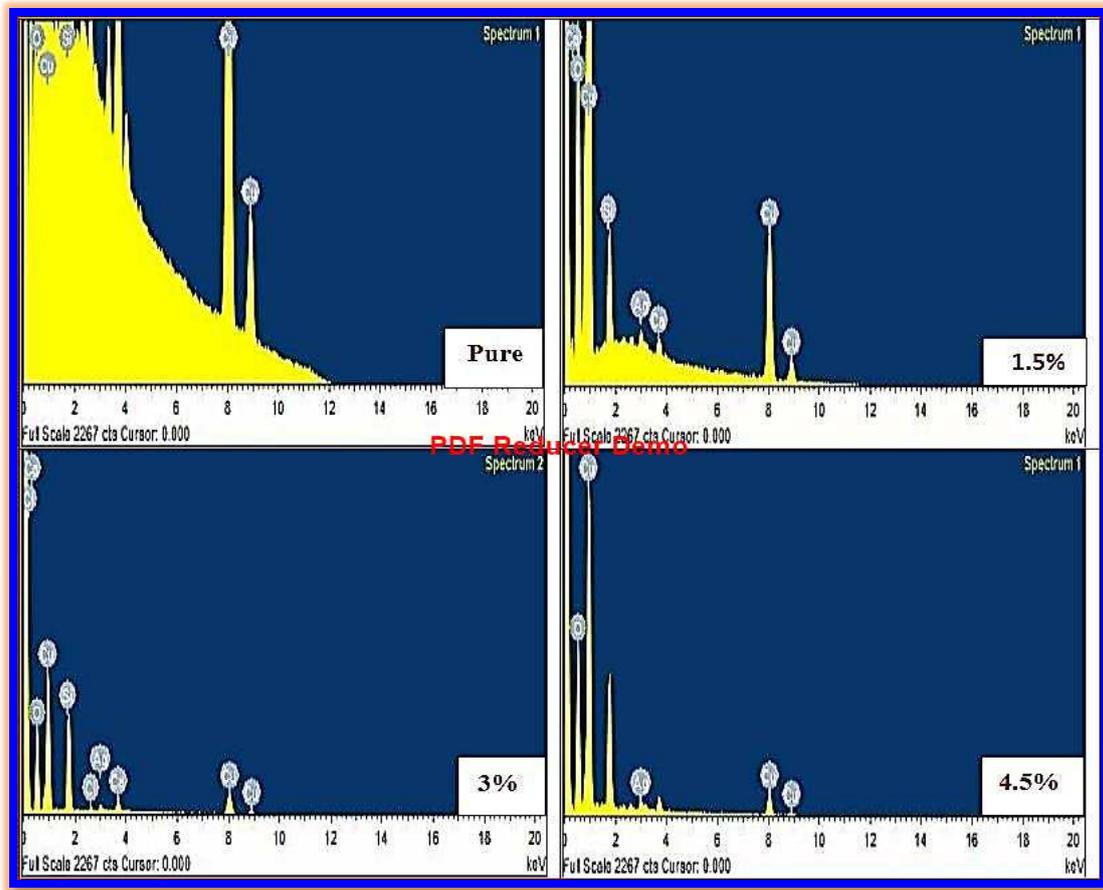
الجدول (4-11) بيانات مجهر القوة الذرية (AFM) للأغشية (CuO) بسلك (200nm) المشوبة بالفضة (Ag) وبنسب (1.5,3,4.5) %.

Thickness (200nm) and Doping Percentage of Ag%	Avg Diameter G.S(nm)	Roughness Average Sa (nm)	Root mean Square Sq(nm)
1.5%	72.79	1.13	1.32
3.0%	93.81	3.05	3.57
4.5%	104.09	7.38	8.66



### (3-4) نتائج قياسات مجهر تشتت الطاقة:

تم فحص اغشية (CuO) بسمك (200nm) النقية والمشوبة بالفضة بنسب (4.5,3,1.5) % كما في الشكل (4-5) حيث لوحظ وجود تراكيز منخفضة لبعض العناصر مثل (Si, Ca) عند العينات النقية والمشوبة بالفضة بنسب (3,1.5) % في حين لم يظهر اي تركيز لعناصر اخرى عند التشويب بـ (4.5%) والمبينة في الجدول (4-12) هذا يدل على ان نقاوة النحاس المستخدم كانت 98%.



الشكل (4-5) نتائج EDS للأغشية (CuO) بسمك (200nm) النقية والمشوبة بالفضة بنسب (4.5,3,1.5) % على التوالي.

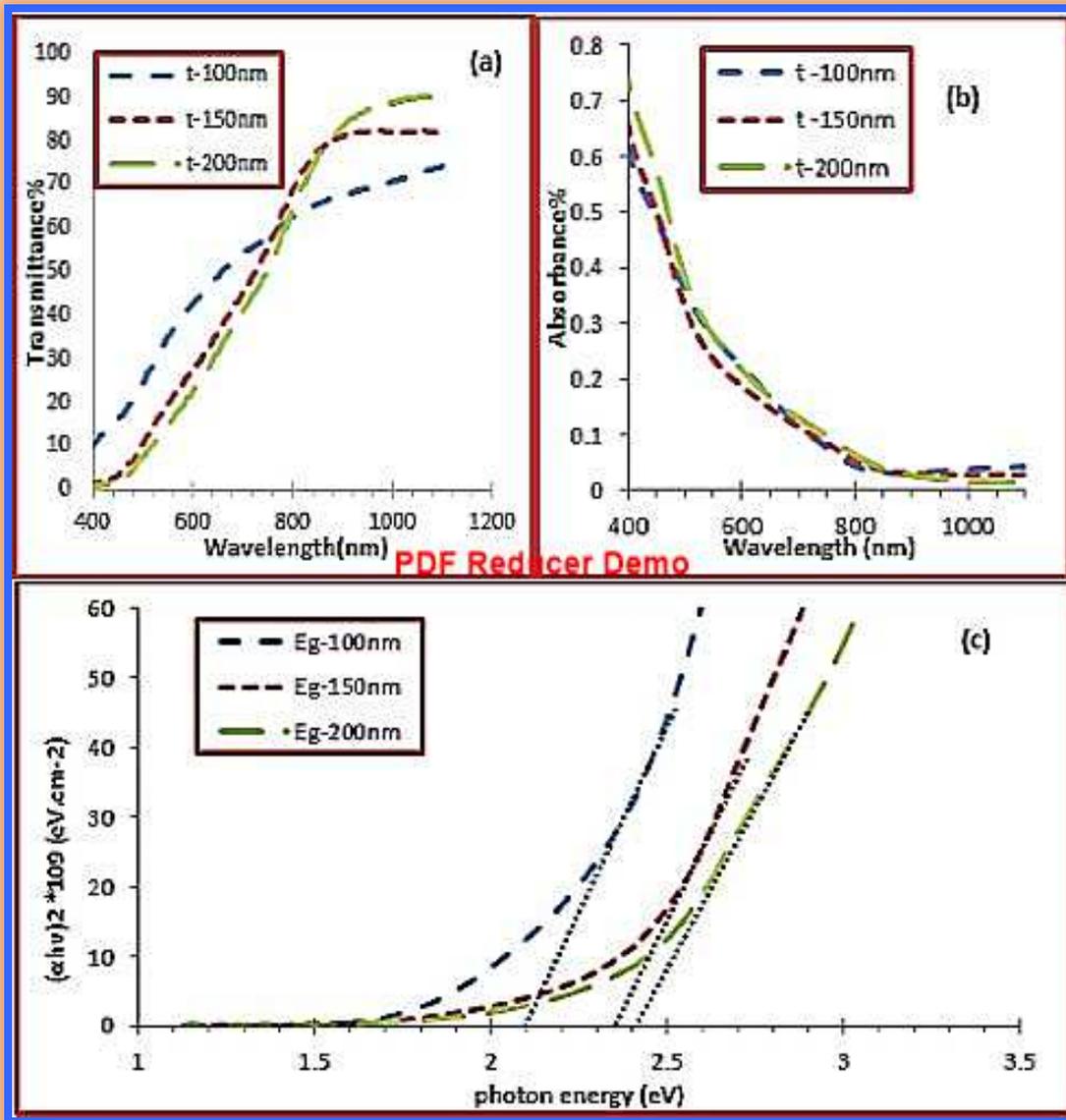


الجدول (4-12) نتائج قياس (EDS) التي تبين تراكيز العناصر داخل الأغشية المحضرة.

Thickness(nm)	Percentage of Doping%	Cu%	O%	Ag%	Si%	Ca%
200	pure	19.14	62.75	-	18.11	-
	1.5	34.16	57.29	1.77	5.82	0.96
	3	20.27	55.57	2.64	18.28	3.24
	4.5	21.19	75.03	3.78	-	-

#### (4-4) نتائج القياسات البصرية:

استخدم مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-VIS) لقياس طيف النفاذية للأغشية المحضرة النقية والمشوبة ومنها تم حساب طيف الامتصاصية، وفجوة الطاقة البصرية.



شكل (6-4) تأثير تغير السمك على الخواص البصرية للأغشية (CuO) الرقيقة (a) منحنى النفاذية، (b) الامتصاصية، (c) فجوة الطاقة.

الشكل (6-4) (a) يوضح تأثير تغير السمك على طيف النفاذية للأغشية (CuO) النقية بسمك (200, 150, 100) nm كدالة للطول الموجي، ومن الرسم يظهر ان منحنى النفاذية للعينات كافة يظهر سلوكا بصريا متشابها ومعاكسا لطيف الامتصاصية، حيث يلاحظ زيادة النفاذية بزيادة الطول الموجي من (400-1100) nm، فعند السمك (100 nm) لوحظ زيادة في طيف النفاذية للغشاء بصورة تدريجية ضمن المدى للطول الموجي يتراوح من (400-600) nm ثم تكون الزيادة طفيفة عند منطقة الاطوال



الموجية الكبيرة، في حين لوحظت زيادة طيف النفاذية ضمن المدى للطول الموجي يتراوح من (400-900) nm للأغشية المحضرة بسلك (200,150) nm وزيادة ملحوظة في منطقة الأطوال الموجية الكبيرة، كما لوحظ ان النفاذية تقل مع زيادة السمك، نستنتج من ذلك ان جميع الاغشية المحضرة تكون قليلة النفاذية للطيف المرئي وهذا يتوافق إلى حد ما لما ورد في [34]، ونافاذة للأشعة تحت الحمراء القريبة (IR) وهذا يتوافق لما ورد في [77]، وان شكل المنحني مطابق للمصدر [103] ومقارب إلى حد ما للمصدر [57:34:7].

**الشكل (4-6) (b)** يوضح تأثير تغير السمك على طيف الامتصاصية للأغشية (CuO) النقية بسلك (200,150,100)nm كدالة للطول الموجي، حيث اظهرت جميع الاغشية المحضرة بسلك مختلف امتصاصية عالية في منطقة (UV-VIS) ثم يبدأ طيف الامتصاصية بالانخفاض مع زيادة الطول الموجي وعند الطول الموجي (800nm) الواقع ضمن منطقة تحت الحمراء القريبة (IR) ويكون التناقص بطيئاً لجميع الاغشية وتصل إلى دون (0.1)، وتفسير ذلك انه عند تلك الأطوال الكبيرة (منطقة الطاقات الواطئة) حيث تكون طاقة الفوتونات الساقطة ضعيفة واقل من قيمة فجوة الطاقة وغير قادرة على تحرير الالكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل فتكون الامتصاصية قليلة، وفي منطقة الأطوال الموجية القصيرة (منطقة الطاقات الفوتونية العالية) حيث يحدث امتصاص عالي [77:7]، وان الشكل العام لمنحني الامتصاصية يتوافق إلى حد ما مع المصدر [83:77:57:7]، كما نلاحظ زيادة قيم الامتصاصية مع زيادة السمك وهذا يعود إلى انخفاض العيوب وتحسن التركيب البلوري، ونستنتج من منحني الامتصاصية العالي للطيف المرئي ان الاغشية المحضرة هي مواد فعالة ومناسبة لتطبيقات الخلايا الشمسية والكواشف الضوئية وهذا يتوافق مع [34].

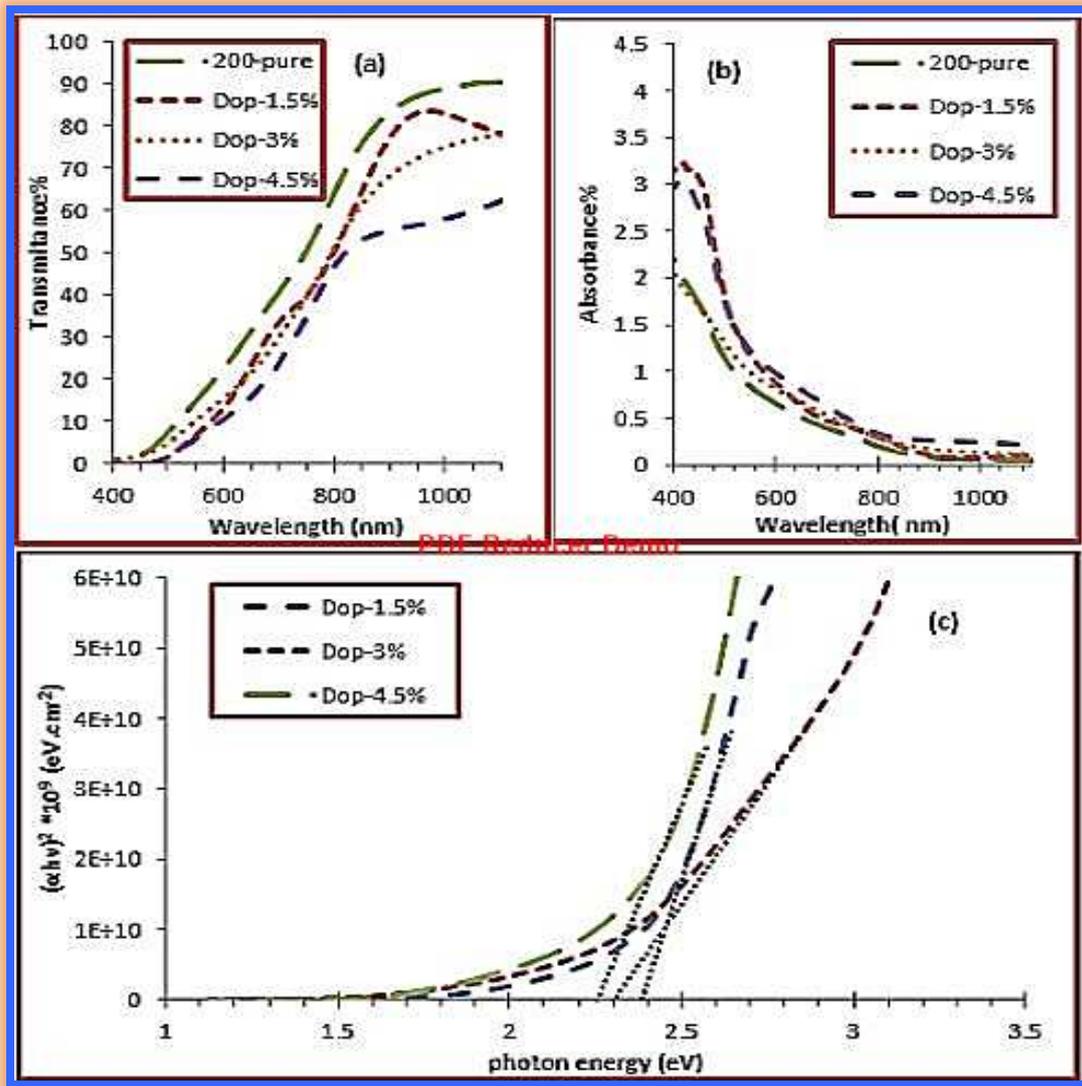


**الشكل (4-6)(c)** يوضح تأثير تغير السمك على فجوة الطاقة البصرية للأغشية (CuO) النقية بسمك (200,150,100)nm كدالة لطاقة الفوتون الساقط، وقد لوحظ ان قيم معامل الامتصاص لجميع الاغشية المحضرة كانت ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) وهذا يشير إلى ان فجوة الطاقة البصرية هي من النوع المباشر وهذا يتوافق مع [34،7]، كما نلاحظ ان التغير في طاقة الفوتون لمدى معين في منطقة الطيف المرئي يكون خطيا وهذا يثبت ان فجوة الطاقة مباشرة وان الانتقال مباشر وهذا مطابق لما ورد في [34]، حيث نلاحظ زيادة طفيفة في قيم فجوة الطاقة مع زيادة السمك كما مبين في الجدول (4-13) وهذا يتوافق من حيث سلوك الزيادة مع المصدر [57] على الرغم من اختلاف طريقة التحضير، وجاءت قيم فجوة الطاقة مقاربة للمصدر [84]، على الرغم من اختلاف ظروف التحضير، كما لوحظ ان قيم فجوة الطاقة كانت اعلى من المدى المحدد (1.3-2.1) eV وهذا يتوافق ايضا مع [57،84].

**الجدول (4-13) قيم فجوة الطاقة البصرية للأغشية (CuO) النقية للسمك**

**(200،150،100) nm .**

Thickness(nm)	Optical energy gap(eV)
100	2.1
150	2.35
200	2.4



الشكل (7-4) تأثير نسب التشويب للأغشية (CuO) بسلك (200nm) على الخواص

البصرية (a) منحنى النفاذية، (b) الامتصاصية، (c) فجوة الطاقة.

الشكل (7-4) (a) يوضح طيف النفاذية للأغشية (CuO) بسلك (200nm)

المشوبة بالفضة بنسب (1.5, 3, 4.5) % كدالة للطول الموجي، حيث نلاحظ زيادة النفاذية مع زيادة الطول الموجي فعند الأغشية المشوبة بنسبة (1.5%) لوحظت زيادة طيف النفاذية بصورة تدريجية ضمن المدى (400-950) nm ثم تنخفض بصورة صغيرة ضمن المدى (950-1100) nm، وللأغشية المشوبة (3%) فقد لوحظت زيادة طيف النفاذية بصورة تدريجية ضمن المدى (400-850) nm ثم لوحظت زيادة طفيفة ضمن المدى (850-1100) nm، وعند الاغشية المشوبة (4.5%) حيث يزداد طيف



النفاذية ضمن المدى (400-800)nm ثم زيادة طفيفة ضمن المدى nm (1100-800)، كما لوحظ ان طيف النفاذية بشكل عام لم يتغير كثيراً عن حالة قبل التشويب باستثناء انخفاض قمم منحنيات النفاذية مع زيادة نسبة التشويب حيث تزحف نحو الاطوال الموجية القصيرة، وان النفاذية تقل مع زيادة نسب التشويب، حيث لم يتغير سلوك الاغشية المشوبة عنها قبل التشويب فجميع الاغشية هي ذات نفاذية قليلة للطيف المرئي ونافذة للأشعة تحت الحمراء القريبة.

**الشكل (4-7)(b)** يوضح تأثير نسب التشويب (1.5,3,4.5) % بالفضة على طيف الامتصاصية للأغشية (CuO) بسلك (200nm) كدالة للطول الموجي، حيث نلاحظ ان قيم الامتصاصية عند الاطوال الموجية القصيرة (منطقة الطاقات العالية) تكون كبيرة ثم يبدأ طيف الامتصاصية بالانخفاض عند الطول الموجي (800nm) الواقع ضمن المنطقة تحت الحمراء لتصل إلى قيم دون (0.5) وان الشكل العام للمنحنيات يتوافق إلى حد ما مع المصدر [60] باستثناء اختلاف قيم الامتصاصية في المنطقة تحت الحمراء، ويعزى هذا إلى اختلاف المادة الشائبة، كما نلاحظ ان قيم الامتصاصية تزداد بزيادة نسب التشويب وهذا يؤكد دخول الفضة ضمن التركيب البلوري للغشاء المتكون ، مما ادى إلى تحسين خصائص الغشاء بتوليد مستويات مانحة داخل فجوة الطاقة وبالقرب من حزمة التوصيل، مما تزيد من احتمالية امتصاص الفوتونات ذات اطوال موجية عالية وطاقة اقل من قيمة فجوة الطاقة للأغشية المحضرة، وبالتالي يؤدي ذلك إلى تقليل قيم فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح [32:35].

**الشكل (4-7)(c)** يوضح فجوة الطاقة لأغشية (CuO) بسلك (200nm) المشوبة بالفضة (1.5,3,4.5) % ، كما مبينة في الجدول (4-14) حيث لوحظ نقصان فجوة الطاقة للأغشية (CuO) النقية بسلك (200nm) بزيادة نسب التشويب مما يدل على توليد مستويات موضعية داخل فجوة الطاقة وتعزى إلى تأثير التشويب وهذا يتوافق من حيث سلوك النقصان مع المصدر [60,62] على الرغم من اختلاف الشائبة، كما يتوافق



من حيث سلوك النقصان والشائبة مع [52]، كما جاءت القيم اكبر من المدى المحدد eV (2.1-1.3) لمادة (CuO) وهذا يتوافق مع المصدر [52]، وان قيم فجوة الطاقة كانت مقاربة للمصدر [84] على الرغم من اختلاف ظروف التحضير.

### الجدول (4-14) قيم فجوة الطاقة البصرية للأغشية (CuO) بسمك (200 nm) والمشوبة بالفضة بنسب (4.5,3,1.5) %.

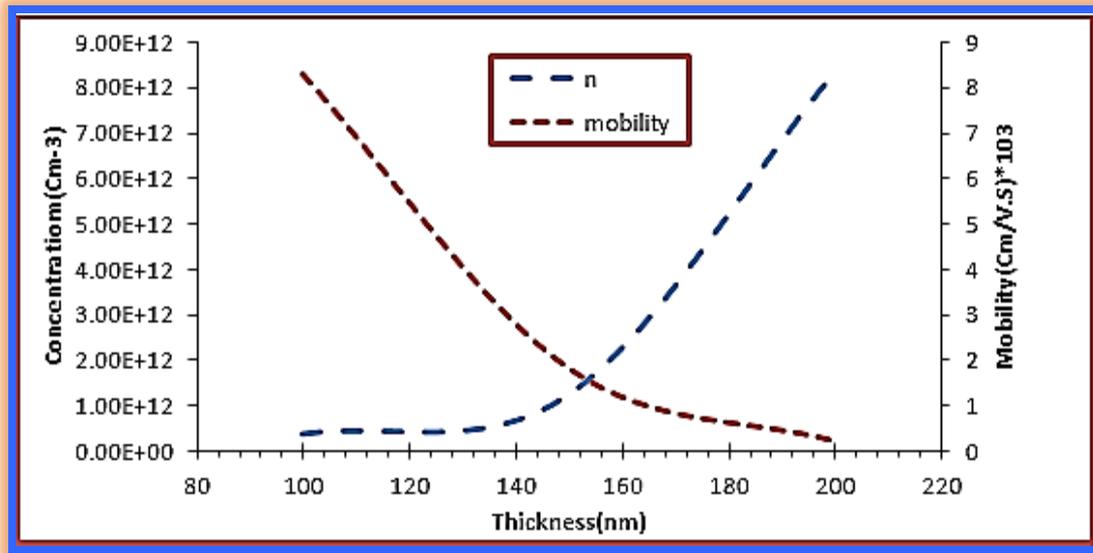
Thickness (200nm)and Doping Percentages%	Optical energy gap(eV)
1.5%	2.39
3.0%	2.3
4.5%	2.25

### (5-4) نتائج القياسات الكهربائية:

تم قياس التوصيلية الكهربائية للأغشية المحضرة من خلال تغير قيم مقاومة الاغشية المحضرة مع زيادة درجة الحرارة، كما تم معرفة تركيز حاملات الشحنة وتحركية الحاملات من قياسات تأثير هول.

### (1-5-4) نتائج قياسات تأثير هول:

فحصت اغشية (CuO) النقية وبسمك مختلف (200،150،100)nm باستخدام جهاز (Hall Effect)، وقد تم معرفة نوع مادة الغشاء (CuO) من خلال اشارة معامل هول ( $R_H$ ) حيث اظهرت القراءات للأغشية المحضرة قبل التشويب وبعده اشارة موجبة ما يعني ان الغشاء نوع (p-type)، كما لوحظت زيادة تركيز حاملات الشحنة ونقصان تحركية هذه الحاملات بصورة كبيرة للأغشية النقية المبين في الشكل (4-8) وهذا يتوافق مع [34].



الشكل (4-8) تغير قيم تركيز وتحركية حاملات الشحنة للأغشية (CuO) النقية بسُمك (100 ، 150 ، 200) nm.

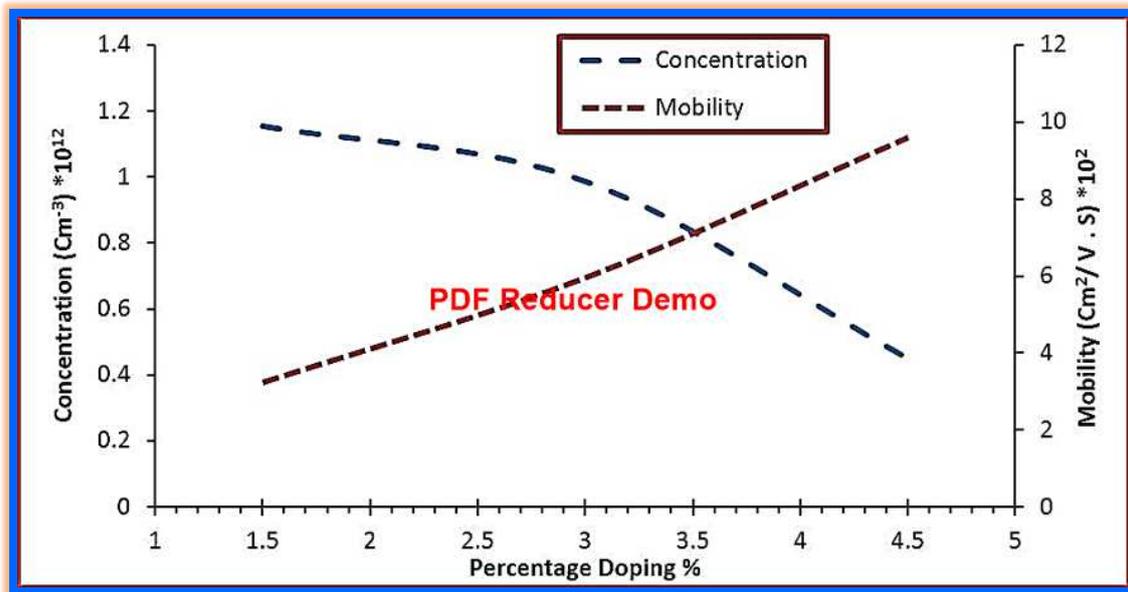
الجدول (4-15) نتائج تركيز وتحركية حاملات الشحنة للأغشية (CuO) النقية بسُمك (100،150،200)nm.

thickness (nm)	Concentration (cm <sup>-3</sup> )	Mobility (Cm <sup>2</sup> /V.S)
100	$3.778 \times 10^{11}$	8320
150	$1.243 \times 10^{12}$	1816
200	$8.358 \times 10^{12}$	205.3

والجدول (4-15) يفسر زيادة تركيز حاملات الشحنة ونقصان تحركية هذه الحاملات مع زيادة السمك على النحو التالي، ان بزيادة السمك يتحسن التركيب البلوري للأغشية المحضرة عن طريق ازالة العيوب واعادة ترتيب الذرات، مما يؤدي ذلك إلى زيادة الحجم البلوري لهذه الاغشية وزيادة تركيز حاملات الشحنة كما تعزى زيادة تركيز حاملات الشحنة إلى زيادة الاستطارة عند الحدود الحبيبية للأغشية ذات السمك



الكبير، ونتيجة لزيادة السمك يزداد الحجم الحبيبي نتيجة لزيادة الحجم البلوري للمادة فيؤدي ذلك إلى اعاققة سير حاملات الشحنة وبالتالي نقصان تحركية هذه الحاملات وهذا يتوافق مع ما ورد [34]، في حين لوحظ انه بعد تشويب اغشية (CuO) بسمك (nm) 200 بالفضة كما في الشكل (4-9)، ان التشويب لم يغير من نوع حاملات الشحنة كما لوحظ ان تركيز حاملات الشحنة يقل كلما زادت نسب التشويب وقد يعود هذا إلى ان أكسيد الفضة قد شكل اصرة تساهمية مع أكسيد النحاس مما أدى إلى تقليل تركيز حاملات الشحنة وكما يعزى هذا التناقص في تركيز حاملات الشحنة إلى تقليل الاستطارة وبالتالي زيادة التحركية وهذا يتوافق مع ما ورد في المصدر [35] على الرغم من اختلاف نوع شبه الموصل، كما فسر ذلك انه بزيادة نسب التشويب يؤدي ذلك إلى زيادة مستويات الشوائب داخل فجوة الطاقة مما ينتج عنه ان حاملات الشحنة تحتاج إلى طاقة اكبر للانتقال بتأثير المجال المغناطيسي وهذا يؤدي إلى انخفاض تركيز حاملات الشحنة وزيادة تحركيتها، وان زيادة توصيلية الاغشية المشوبة تتفق مع زيادة تحركية هول كما مبين في الجدول (4-16).



الشكل (4-9) تغير قيم تركيز وتحركية حاملات الشحنة للأغشية (CuO) بسمك (200 nm) المشوبة بالفضة بنسب (1.5, 3, 4.5) % .



الجدول (4-16) نتائج تركيز وتحركية حاملات الشحنة للأغشية (CuO) بسلك (nm) (200) المشوية بالفضة بنسب (1.5, 3, 4.5) % .

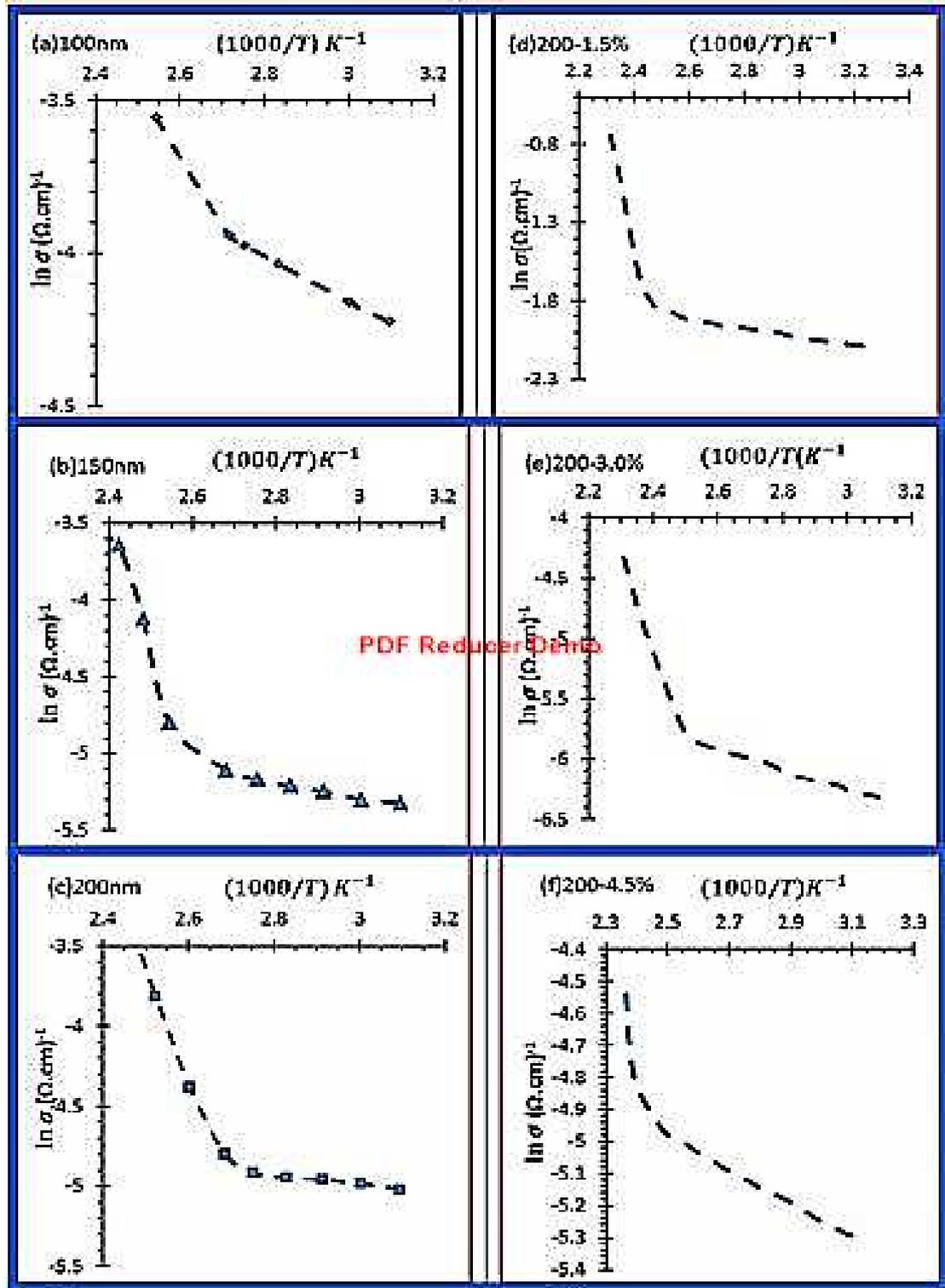
Thickness(200nm) and Doping Percentage%	Concentration (cm <sup>-3</sup> )	Mobility (cm <sup>2</sup> /V.s)
1.5%	$1.154 \times 10^{12}$	322.8
3.0%	$9.863 \times 10^{11}$	595.4
4.5%	$4.486 \times 10^{11}$	960.6

#### (4-5-2) نتائج قياسات التوصيلية الكهربائية:

تم إجراء قياسات التوصيلية الكهربائية لأغشية (CuO) الرقيقة عند سمك nm (100، 150، 200) حيث لوحظ بزيادة درجة الحرارة تقل مقاومة الغشاء وزيادة قيم التوصيلية مع زيادة السمك ونسب التشويب، وتم حساب طاقة التنشيط ( $E_a$ ) من خلال العلاقة الآتية:

$$E_a = Slope \times 0.08625eV \quad (4-1)$$

قيمة الميل الناتج من رسم المنحني البياني بين قيم ( $\ln \sigma$ ) و ( $1000/T$ ) مضروباً بمقدار ( $0.08625eV$ ) الذي يمثل قيمة ثابت بولتزمان ( $J/K$ ) ( $K_B = 1.38 * 10^{-23}$ ) مضروباً في ( $1000$ ) ومقسوماً على شحنة الإلكترون ( $J$ ) ( $e = 1.6 * 10^{-19}$ ).



الشكل (4-10) العلاقة بين  $(1000/T)$  ولأغشية (CuO) النقية (a, b, c) وبسمك (100, 150, 200) nm على التوالي، (d, e, f) يوضح العلاقة بين  $(\ln \sigma)$  و  $(1000/T)$  للأغشية (CuO) وبسمك (200nm) والمشبوبة بنسب (1.5, 3, 4.5)% على التوالي.



الجدول (17-4) قيم طاقات التنشيط عند درجات الحرارة العالية والواطئة للأغشية  
(CuO) النقية بسمك (200,150,100) nm.

Thickness (nm)	$E_{a1} \text{ eV}$ (373 – 423)K°	$E_{a2} \text{ eV}$ (323 – 373)K°
100	0.1725	0.0656
150	0.7676	0.0462
200	0.5175	0.0492

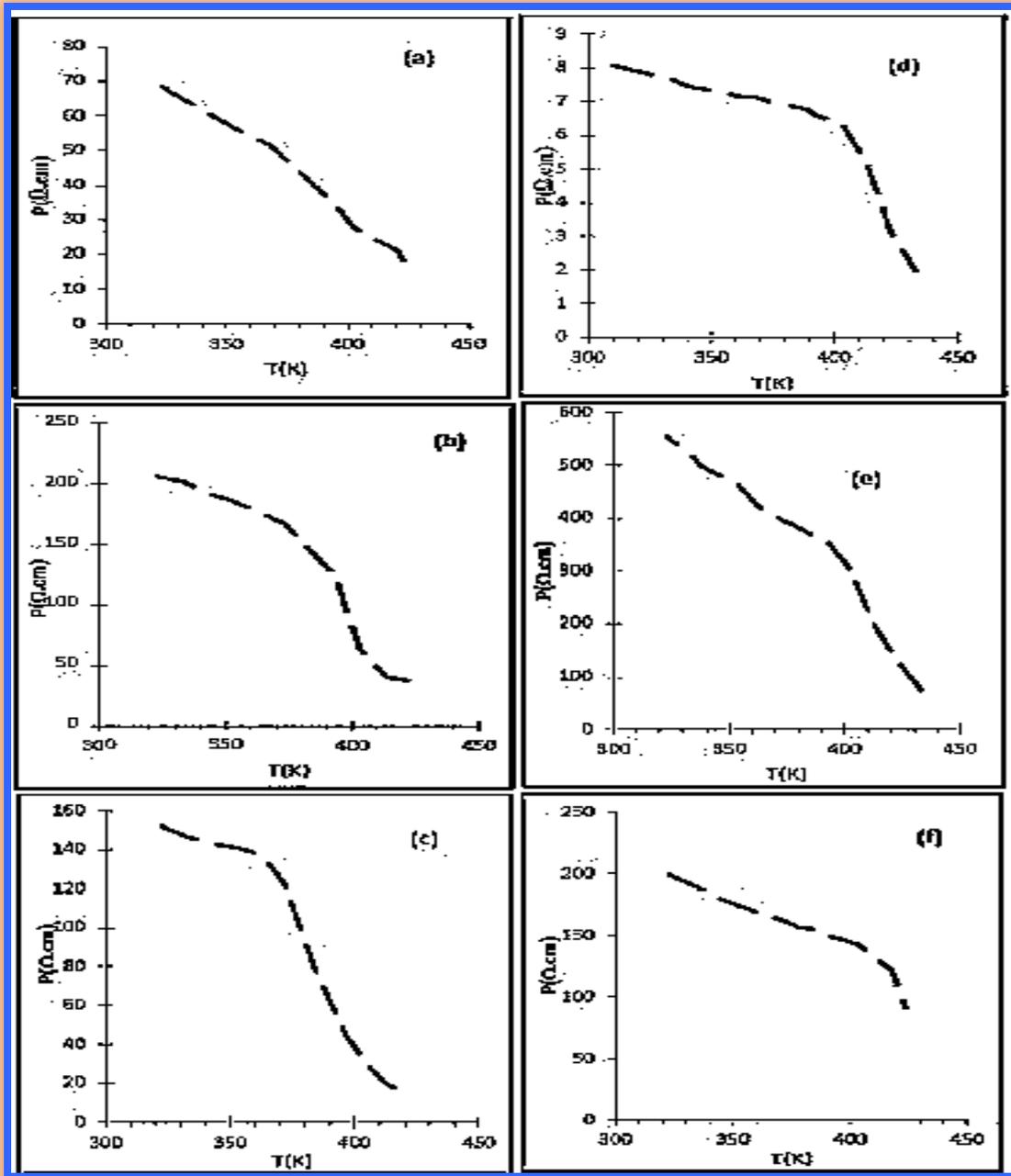
الجدول (18-4) قيم طاقات التنشيط للأغشية (CuO) عند سمك (200nm) المشوبة  
بالفضة بنسب (4.5,3,1.5) % .

Thickness (200nm)and Doping Percentage%	$E_{a1} \text{ eV}$ (373 – 423)K°	$E_{a2} \text{ eV}$ (323 – 373)K°
1.5%	0.6728	0.0247
3.0%	0.5348	0.0612
4.5%	0.6038	0.0431

وقد لوحظ من الشكل (10-4) والجدول (17-4)(18-4) ان هناك طاقتي تنشيط  
تمثلت الاولى في درجات الحرارة العالية من (373-423)K وتعرف بتوصيلية  
المنطقة الممتدة الناتجة عن انتقال الالكترونات من المستويات الموضعية إلى  
المستويات الممتدة الموجودة في حزمة التوصيل بسبب الاثارة الحرارية على حاملات  
الشحنة<sup>[34]</sup>، وتمثلت الثانية في درجات الحرارة الواطئة من (323-373)K حيث لا  
تمتلك الحاملات الطاقة الكافية لكي تنتقل الالكترونات ويحدث التوصيل بل تنتظ



حاملات الشحنة بين الحواجز الجهد (الحدود الحبيبية) وتعرف بتوصيلية التنتط (Hopping) ، وان الشكل العام للمنحنيات يبدو إلى حد ما مقارباً للمصدر [49,35].



الشكل (4-11) العلاقة بين المقاومة بوحدة ( $\Omega.cm$ ) كدالة لدرجة الحرارة من  $^{\circ}K$  (300-450) ، (a, b, c) للأغشية ( $CuO$ ) النقية بسماك (100,150,200) nm على التوالي ، (d, e, f) للأغشية بسماك (200nm) المشوية بالفضة بنسب (1.5,3,4.5) % على التوالي.

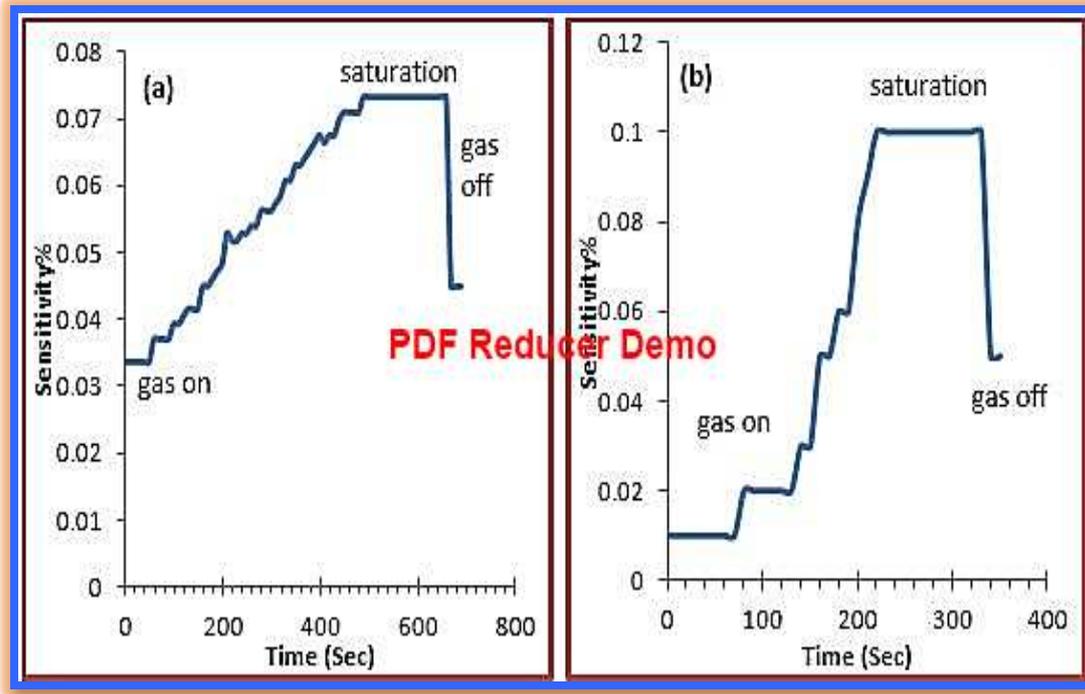


من الشكل (11-4) (a, b, c) حيث نلاحظ منحنيات مختلفة لمديات السمك المستعملة فقد لوحظ وجود منطقتين الاولى سجلت انخفاض بسيط للمقاومية عند مدى حراري  $^{\circ}K (370 - 300)$ ، وعند درجة حرارة  $(370^{\circ}K)$  شهد انحدار سريع للمقاومية مع زيادة درجة الحرارة، وسجلت درجة حرارة  $(370^{\circ}K)$  نقطة انقلاب حراري للأغشية بسمك  $(150,100)nm$ ،  $(360^{\circ}K)$  وهي نقطة انقلاب حراري للأغشية بسمك  $(200nm)$  النقية، ومن الشكل (11-4) (d,e,f) لوحظ ايضا وجود منطقتين حيث سجلت الاولى انخفاض بسيط للمقاومية عند مدى حراري  $^{\circ}K (-) 410$  وعند درجة حرارة  $(400^{\circ}K)$  شهد انحدار سريع للمقاومية مع زيادة درجة الحرارة فسجلت  $(400^{\circ}K)$  نقطة انقلاب حراري للأغشية بسمك  $(200nm)$  والمشوبة بالفضة بنسب  $(3,1.5)\%$ ، و  $(410^{\circ}K)$  نقطة انقلاب حراري للأغشية المشوبة  $(4.5)\%$ ، مما يدل انه عند الدرجات العالية التي تزيد عن  $(400^{\circ}K)$  تتوفر طاقة حركية كافية لانتقال الالكترونات وان  $(400^{\circ}K)$  هي نقطة انقلاب حراري لمادة اوكسيد النحاس التي تضيفي لها صفة او سلوك مادة موصلة، كما لوحظ تغير قيم نقاط الانقلاب الحراري، ويعزى ذلك إلى تأثير التشويب، كما لوحظ ان سلوك المنحني نفسه لجميع الاغشية المحضرة بسمك مختلف والمشوبة بنسب مختلفة اي نقصان قيم المقاومة مع زيادة درجات الحرارة وان الشكل العام للمنحني مقارب إلى حد ما مع المصدر [59] مع اختلاف نقاط الانقلاب، ومن منحني المقاومة نستنتج زيادة توصيلية الاغشية المحضرة مع زيادة السمك ونسب التشويب وهذا يتوافق مع [35].



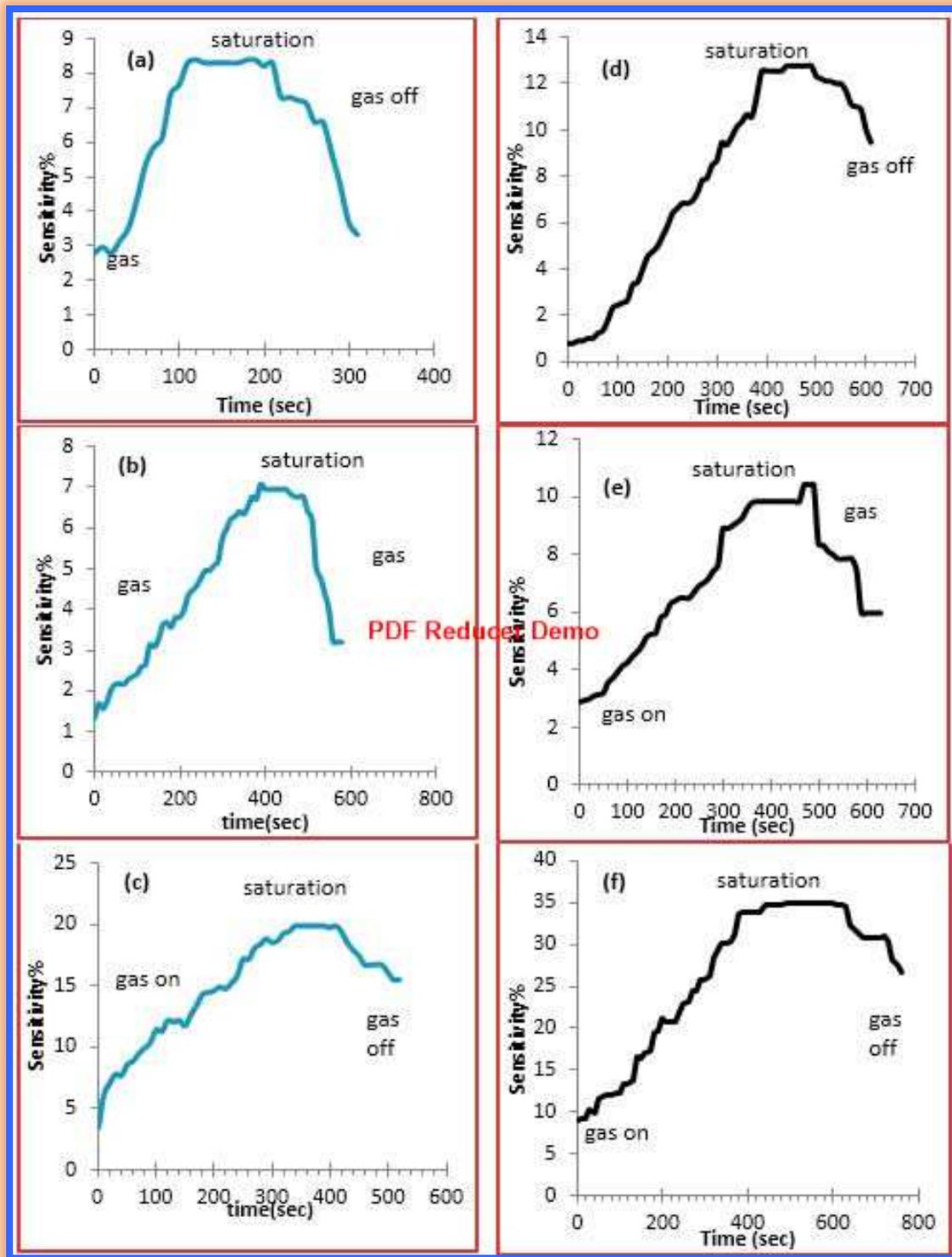
#### (6-4) نتائج القياسات التحسسية:

لوحظ من خلال فحص الأغشية في منظومة التحسس للغازات ان اغشية (CuO) الرقيقة النقية بسمك (100nm) والمحضرة على ارضيات من السيليكون اظهرت تحسناً ضعيفاً جداً ولمدة زمنية قصيرة للغاز (CO) ولم تظهر اي تحسس او استجابة ملحوظة للغاز (CO<sub>2</sub>)، في حين لم تستجب الاغشية المحضرة على ارضيات من السيليكون بسمك (150nm) للغازي (CO<sub>2</sub>, CO) ، لكن لوحظ تحسن طفيف في تحسسية اغشية (CuO) المحضرة على ارضيات من السيليكون بسمك (200nm) للغازي (CO<sub>2</sub>, CO) ، وعليه تم اعتماد الاغشية بسمك (200nm) كأفضل سمك من حيث التحسسية ويعزى ذلك انه بزيادة السمك تزداد خشونة السطح مما يزيد من المساحة السطحية للغشاء وهذا يؤثر على عملية التحسس، كما مبين في الشكل (4-12) حيث سجل زمن اعلى استجابة لأغشية (CuO) النقية المحضرة على ارضية من السيليكون للغاز (CO<sub>2</sub>, CO) بلغ (490sec) (230sec) على التوالي ، في حين بلغت نسبة التحسسية للأغشية النقية نحو غازي (CO<sub>2</sub>)(CO) (6%) (5%) على التوالي، نستنتج من ذلك ان تحسسية اغشية (CuO) النقية للغاز (CO) كانت اعلى منها للغاز (CO<sub>2</sub>) بنسبة قليلة، والمبينة في الجدول (4-20)، ولغرض زيادة وتحسين التحسس تم تشويب اغشية (CuO) المحضرة بسمك (200nm) بالفضة (Ag) وبنسب مختلفة تتراوح بين (1.5, 3, 4.5) % كما مبينة في الشكل (4-13) وملاحظة تأثير التشويب على الخواص التحسسية، كما لوحظ من الجدول (4-20) ان نسبة التحسسية زادت مع زيادة نسب التشويب، حيث سجلت اعلى تحسسية (15%) نحو الغاز (CO) للأغشية المشوبة بأعلى نسبة، نستنتج ان تحسسية الغشاء (CuO) النقي والمشوب هي تحسسية ضئيلة دون (20%) وهذا يتفق مع بعض الدراسات [47, 48, 50] من حيث نسبة التحسسية على الرغم من اختلاف نوع الغاز المستخدم ، كما لم تقارن هذه نتائج مع مصادر للأغشية (CuO) استخدمت كمتحسس للغازين (CO, CO<sub>2</sub>) لعدم توافرها.



الشكل (12-4) تحسسية اغشية (CuO) النقية بسبك (200nm) (b,a) تحسسية

الغشاء المحضر على ارضية من السيليكون لغاز (CO<sub>2</sub>, CO) على التوالي.



الشكل (4-13) تأثير نسب التشويب للأغشية (CuO) المحضرة بسمك (200nm) المرسبة على السيليكون على الخواص التحسسية حيث (a, b, c) للأغشية (CuO) والمشوبة بالفضة (1.5, 3, 4.5)% لغاز (CO) على التوالي، (d, e, f) للأغشية (CuO) والمشوبة بالفضة (1.5, 3, 4.5)% لغاز (CO<sub>2</sub>) على التوالي.



**الجدول (4-19) نسبة تحسسية الاغشية (CuO) بسبك (200nm) والمرسبة على ارضيات من السيليكون للغازين (CO, CO<sub>2</sub>) وزمن اعلى استجابة .**

العينة	الغاز	نسبة التحسسية %	زمن اعلى استجابة (Sec)	زمن الاستجابة (Sec)
CuO -Pure	CO	6%	490	600
CuO-1.5%	CO	8%	120	160
CuO-3.0%	CO	11%	400	440
CuO-4.5%	CO	15%	340	380
CuO -Pure	CO <sub>2</sub>	5%	230	260
CuO-1.5%	CO <sub>2</sub>	9%	420	380
CuO-3.0%	CO <sub>2</sub>	11%	360	410
CuO-4.5%	CO <sub>2</sub>	14%	440	590

#### (7-4) الاستنتاجات:

- 1- ان اغشية (CuO) جميعها النقية والمشوبة ذات تركيب متعدد التبلور واحادي الميل وبالاتجاه السائد (11 $\bar{1}$ ) كما بينت ذلك فحوصات (XRD).
- 2- ان جميع اغشية (CuO) المحضرة النقية والمشوبة ذات امتصاصية عالية للطيف المرئي ونافذة للأشعة تحت الحمراء، وهذا يؤكد ان الأغشية المحضرة مناسبة كثيرا لتطبيقات الخلية الشمسية والكواشف الضوئية ونسبة اقل لتطبيقات متحسس الغاز.
- 3- نقصان مقاومة الاغشية النقية والمشوبة مع زيادة درجة الحرارة وهذا يؤكد سلوك شبه الموصل، وبالتالي زيادة التوصيلية للأغشية النقية والمشوبة مع زيادة كل من السمك ونسب التشويب.
- 4- من خلال دراسة تأثير هول وجد ان حاملات الشحنة الاغلبية هي الفجوات وان اغشية (CuO) هي شبه موصل نوع (p-type)، كما لوحظت زيادة تركيز الحاملات مع زيادة السمك للأغشية النقية، ونقصان تركيز هذه الحاملات مع زيادة نسب التشويب.



5- زيادة نسبة التحسسية للأغشية (CuO) المحضرة بسمك (200nm) مع زيادة نسب التشويب، وان تحسسية اغشية (CuO) المحضرة النقية والمشوبة للغاز CO كانت اعلى منها للغاز CO<sub>2</sub>، وهذا يؤكد ان الاغشية المحضرة كانت ذات انتقائية فقيرة، وبشكل عام تعد اغشية (CuO) متحسسة للغازين (CO<sub>2</sub>، CO).

#### (8-4) المقترحات والمشاريع المستقبلية:

1- تحضير ودراسة تأثير التشويب بفلزات اخرى مثل الذهب للأغشية (CuO) بتقنية التبخير الحراري بالفراغ بسمك (200,150,100)nm، على الخصائص التحسسية للغازين (CO,CO<sub>2</sub>)، ومقارنة نتائجها مع نتائج هذه الدراسة.

2- تحضير ودراسة تأثير السمك لأغشية (CuO) الرقيقة بسمك nm (500,400,300) بتقنية التبخير الحراري، وتطبيقها كمتحسس للغازين (CO,CO<sub>2</sub>)، ومقارنة نتائجها مع نتائج هذه الدراسة.

3- دراسة تأثير التلدين بدرجات حرارة °C (500,450,400,350,300) لأغشية (CuO) الرقيقة المحضرة بسمك (200nm) على الخواص التحسسية للغازين (CO,CO<sub>2</sub>)، ومقارنة النتائج المحصلة مع نتائج هذه الدراسة.

4- تحضير وتصنيع مفرق هجيني من اغشية رقيقة مرسبة على الزجاج اما من (p-CuO/n-ZnO) واما (p-CuO/n-SnO<sub>2</sub>) بتقنية التبخير الحراري بالفراغ او بتقنيات اخرى وبسمك (200,150,100)nm ويمكن تطبيقه كمتحسس للغازين (CO,CO<sub>2</sub>)، ومقارنة النتائج المحصلة مع نتائج هذه الدراسة.

5- تحضير اغشية رقيقة من (CuO) بسمك nm (700,600, 500) بتقنية المحلول الغروي او التبخير الحراري بالفراغ او بتقنيات اخرى متوفرة وسهلة ورخيصة وتطبيقها كخلية شمسية او كاشف ضوئي.

6- تحضير اغشية رقيقة من (CuO) بسمك nm (900,800,700,600) بتقنية التبخير الحراري بالفراغ او بتقنيات اخرى وتطبيقها كمتحسس للغازات (NO<sub>2</sub>,CO,CO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>S) ومقارنة النتائج المحصلة مع نتائج هذه الدراسة.



# المصادر



## References:

- 1- Francisco J.Arregui (*Sensors Based Nanostructured Materials*), (2009).
- 2- Son. J.R, “*Thin Film Technology*”, 2<sup>nd</sup> Ed., 1986.
- 3- Nadir F. Habubi, Khudheir A. Mishjil, Hayfa G. Rashid & Bassam G. Rassheed (*Computation of Optical Energy Gap of Cu<sub>2</sub>O Thin Film: Theoretical Estimation*), Iraq Journal of Applied Physics Letters, Vol (1), (2008), pp (21-23).
- 4- Korotcenkov. G (*Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches*), Sensors and Actuators, Vol (107), (2005), pp (209-232).
- 5- عمر دحام جرذي (دراسة تأثير السمك ودرجة حرارة التلدين على الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnO) الرقيقة)، رسالة ماجستير، جامعة بغداد/ كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم)، (2012).
- 6- Kenneth J.Klabunde (*Nanoscale Materials in Chemistry*), (2001).
- 7- مسلم فاضل وهبة سلام، (دراسة الخصائص البصرية لأغشية اكاسيد النحاس المحضرة بطريقة الترسيب بواسطة الليزر)، مجلة جامعة النهرين، العدد (4)، (2009)، ص(14-19).
- 8- مارك راتنر & دانيال راتنر، ترجمة د. حاتم الجندي (التقانة النانوية مقدمة مبسطة للفكرة العظيمة القادمة) سلسلة كتب التقنيات الاستراتيجية والمتقدمة، مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية، المنظمة العربية للترجمة (2010/1431).



- 9- Bochenkov. V. E, Sergeev. G. B (*Sensitivity, Selectivity and Stability of Gas- Sensitive Metal-Oxide Nanostructures*), Metal Oxide Nanostructures and their Applications, Vol (3), pages (31-52)(2010).
- 10- Manoj Kumar Ram & Venkat R. Bhethanabotla (*Sensors for Chemical and Biological Applications*), (2010).
- 11- Chengxiang Wang, Longwei Yin, Luyuan Zhang, Dong Xiang and Rui Gao (*Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors*), Sensors, Vol (10), (2010), pp (2088-2106).
- 12- Prabakaran Shankar, John Bosco Balaguru Rayappan (*Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases- A review*), Science Jet, Vol (4), (2015), pp (1-18).
- 13- Korotcenkov.G (*Metal oxide for solid-state gas sensor: What determines our choice?*), Materials Science and Engineering B, Vol(139), (2007), pp (1-23).
- 14- - Xiao Liu, Sitian Cheng, Hong Liu, Sha Hu, Daqiang Zhang and Huansheng Ning (*A Survey on Gas Sensing Technology*), Sensors, Vol (12),(2012), pp(9635-9665).
- 15- Capone .S , . Forleo A, Francioso .L, Rella . R, Sicilliano .P, Spadavecchia .J, Presicce . D. S, Taurino. A. M , (*Solid State Gas Sensors: State of The Art and Future Activities*), Journal of Optoelectronic and Advanced Materials, Vol (5), (2003),pp (1335-1348).



- 16- Janusz Smulko, Maciej Trawka, Claes G.Granqvist, Laszlo B.Kish (*New approaches for improving selectivity and sensitivity of resistive gas sensors: A review*), Proceedings of the 8 th International Conference on Sensing Technology, Sep.2-4, 2014, Liverpool, UK.
- 17- Azad. A.M, Akbar. S .A, Mhaisalkar. S.G, Birkefeld. L.D, and Goto. K.S, (*Solid – State Gas Sensors: A Review*), Journal Electrochemical. Society, Vol (139),(1992).
- 18- Patil. L.A, Mahannubhav M.D, (*Studies on gas sensor performance of pure and Li<sub>2</sub>O-modified CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thick film resistors*), Sensors & Transducers, Vol (96),(2008),pp (56-67).
- 19- افراح عبد الحسين جبر العبيدي (تحضير ودراسة الخصائص الفيزيائية لمتحسس (SnO<sub>2</sub>) للكشف عن الغازات (H<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S)) رسالة ماجستير ، جامعة بغداد /كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم) سنة (2010).
- 20- Jian-Wei Gong and Quan-Fang Chen (*Developing Miniature Nanostructured Semiconductor-Metal-Oxide Gas Sensors*), Sensors and Materials, Vol (18),(2006),pp(183-197).
- 21- (موسوعة الكويت العلمية للكيمياء)، مؤسسة الكويت للتقدم العلمي/إدارة التأليف والترجمة مدير الموسوعة د. يوسف يعقوب السلطان، نائب مدير الموسوعة د. مصطفى محمود حلمي ، الأعضاء د. نزار رباح الرئيس، د. نجيب محمد موسى، د. علي حسن قطريب، الجزء الثامن- حرف م-ي من المركبات الأليفاتية الى يودوفورم، الكويت، الطبعة الأولى/ (1986).
- 22- عادل كمال جميل، علي فليح عجام، (كيمياء المعادن والخامات)، الجمهورية العراقية، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي، (1980).



- 23- مصطفى محمود سليمان، (قصة العناصر من فجر التاريخ الى اليوم)، الهيئة المصرية العامة للكتاب، (1992).
- 24- عبد الهادي الصائغ، خالد محمود نبات، (علم المعادن)، الجمهورية العراقية، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي، مقرر لطلبة الصفوف الثانية لاقسام علوم الأرض، سنة النشر غير مكتوبة.
- 25- علاء الدين عبد الله النعيمي، قاسم محمود علي، ابراهيم محمد علي الجوادي (الفيزياء التطبيقية الحديثة) ، الطبعة الاولى، (1999).
- 26- Kasturi Lal Chopra &Suhit Ranjan Das (*Thin Film Solar Cells*), 1<sup>st</sup> edition, (1983).
- 27- يحيى نوري الجمال (فيزياء الحالة الصلبة) ، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي، جامعة الموصل، (1990).
- 28- Gul Amin (*ZnO and CuO Nanostructures: Low Temperature Growth, Characterization, their Optoelectronic and Sensing Applications*), Linköping University, Sweden, (2012).
- 29- Ogwn. A.A, Darma. T.H, Bouquerel. E (*Electrical resistivity of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering*), Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Vol (24),(2007), pp (172-177).
- 30- Samarasekara.P (*Characterization of low cost P-Cu<sub>2</sub>O/N-CuO Junction*),GESJ: Physics , Vol(4),(2010),pp(3-8).
- 31- محمود موفق عبود (دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية SnO<sub>2</sub> الرقيقة المشوب ب Cu)، رسالة ماجستير/الجامعة المستنصرية، كلية التربية، قسم الفيزياء، سنة (2011).



- 32- مازن حامد حسن (دراسة الخواص البصرية والتركيبية لأغشية أكسيد النحاس المشوبة بالأنديوم)، الجامعة المستنصرية/كلية التربية/قسم الفيزياء، سنة (2005).
- 33- هبة سلام طارق، (تحضير اغشية اكاسيد النحاس (CuO)، (Cu<sub>2</sub>O) بوساطة الليزر ودراسة خصائصها التركيبية والبصرية)، الجامعة التكنولوجية/قسم العلوم التطبيقية، سنة(2009).
- 34- هبة ممتاز علي (تصنيع ودراسة خصائص كاشف ضوئي وخلية شمسية لأغشية CuO الرقيقة)، رسالة ماجستير، جامعة بغداد/كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم) سنة (2017).
- 35- ماجد حميد حسوني (دراسة الخواص البصرية والكهربائية لأغشية أكسيد النحاس المشوب بأوكسيد الفضة والمحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري)، رسالة ماجستير، الجامعة المستنصرية / كلية التربية سنة (2003).
- 36- عادل طه يونس (الانجازات العلمية الحديثة والمعاصرة في مجال الفيزياء) ، الطبعة الأولى، (2000).
- 37- ياريف، ترجمة الدكتور هاشم عبود قاسم (مقدمة في نظرية وتطبيقات الميكانيك الكمي) ، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي، جامعة البصرة (1992).
- 38- Robert J. Holladay, William D. Moeller (*Antiviral Colioidal silver Composition*), Patent Application Publication, United States, 16 Aug(2007), pp(1-21).
- 39- حسن اسماعيل ديوس، صبيحة عبد الجبار بدن و حسين علي احمد(توصيف عينات من ماء نهر دجلة المعامل بعالق الفضة النانوي (فيزيائيا، كيميائيا، مايكروبايولوجيا))، وزارة العلوم والتكنولوجيا / دائرة بحوث علوم المواد/ مركز بحوث المواد المتقدمة، دائرة امانة بغداد/كرادة،(المؤتمر العربي الحادي عشر للاستخدامات الآمنة للطاقة الذرية/السودان /الخرطوم)،(16-20)ديسمبر/(2012)، ص(1-7).



- 40- Kasturi – L. Chopra (*Thin Film Phenomena*), (1969).
- 41- Bo Liao, Qin Wei, Kaiyi Wang, Yexiang Liu (*Study on CuO-BaTiO<sub>3</sub> semiconductor CO<sub>2</sub> sensor*), Sensors and Actuators, (2001), pp (208-214).
- 42- Katti.V.R, Debnath. A.K , Muthe. K.P , Kaur Manmeet, DUa. A.K, Gadkari. S.C, Gupta. S.K, Sahni. V.C. (*Mechanism of drifts in H<sub>2</sub>S Sensing properties of SnO<sub>2</sub>:CuO composite thin film sensors prepared by thermal evaporation*),Sensors and Actuators B 96(2003),pp(245-252).
- 43- فاطمة حسن جميل الخطيب، ماجد حميد حسوني، خضير عباس مشجل (دراسة التوصيلية المستمرة وتأثير معامل هول لأغشية (CuO) المشوبة بأوكسيد الفضة (AgO) بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري)، مجلة كلية التربية، الجامعة المستنصرية،(2005)،(138-148).
- 44- Papadimitropoulos. G, Vourdas. N, Vamvakas. V Em and Davazoglou. D (*Deposition and characterization of copper oxide thin films*), Journal of physics:Conference Series , Vol (10),(2005),pp (182-185).
- 45- Fiueirdo.V, Elangovan. E, Goncalves. G , Barquinha. P, Pereira. L, Franco. N, Franco. E, Alves. E, Martins. R , Fortunato. E. (*Effect of post- annealing on the properties of copper oxide thin films obtained from the oxidation of evaporation metallic copper*), Applied Surface Science ,Vol (254),(2008),pp(3949-3954).
- 46- Chapelle. A, Oudrhiri - Hassani. F, Presmanes. L, Barnabe. A, Tailhades. Ph, (*CO<sub>2</sub> Sensing properties of semiconducting*



- Copper Oxide and Spinel ferrite nanocomposite thin film*), Open Archive Toulouse Archive Ouverte ,vol(256),(2010),pp(4715-4519).
- 47- Dattarya Jundale, Shailesh Pawar, Manik Chougule, Prasad Godse, Sanjay Patil, Bharat Raut, Shashwati Sen, Vikas Patil (*Nano crystalline CuO Thin films for HS Monitoring Microstructural and Optoelectronic Characterization*), Journal of sensor Technology, vol(1),(2011), pp (36-46).
- 48- Mitesh Parmar and K.Rajanna (*Copper(II)Oxide thin film for methanol and ethanol sensing*), International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems, vol(4),(2011),pp(710-725).
- 49- Issam M.Ibrahim, Muhammad O.Salman, Ahmed S.Ahmed (*Electrical behavior and Optical Properties of Copper Oxide thin Films*), Baghdad Science Journal, Vol (8),(2011),pp(638-645).
- 50- Pierpauli. K, Bonaparte. J, Lell. J, Collet Lacoste. J, GLEYVA. A, Ortiz. S, Perilo. P, Rodriguez. D, Lamagna .A, Rinaldi. C, (*Green light effect on CuO Nanowire thin film sensing at room temperature*) ,The International Meeting on Chemical Sensors, vol (14)(2012),pp(1507-1509).
- 51- Kasim Uthman Isah, Muhammad Bakeko M, Umar Ahmadu, Uno Essang Uno, Mohammed Isah Kimpa & Jibrin Alhaji Yabagi (*Effect of oxidation temperature on the properties of copper oxide thin films prepared from thermally oxidized*



- evaporated copper thin films*), IOSR Journal of Applied Physics ,Vol (3), (2013), pp(61-66).
- 52- Sayantan Das and T.L.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),(2013).
- 53- Saravanakannan. V, Radhakrishnan. T (*Structural, Electrical and Optical Characterization of CuO Thin Films prepared by Spray Pyrolysis Technique*), International Journal of Chem Tech Research, vol.6,(2014),pp(306-310).
- 54- Amar hadeed Jareeze (*Optical properties, Structure, and Morphology of CuO Grown by Thermal Oxidation of Cu thin film on Glass Substrate*),Journal of Kufa-Physics, vol.6 (2014),pp(36-41).
- 55- Bushra. K.H.al-Maiyaly, I.H.Khudayer, Ayser.J. Ibraheim (*Effect ambient oxidation on structural and optical properties of copper oxide thin films*), International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology, vol.3 (2014),pp(8694-8700).
- 56- Ravi Dhas. C, Dinu Alexander, Jennifer Christy .A, Jeyadheepan. K, Moses Ezhil Raj. A & Sanjeevi Raja. C (*Preparation and Characterization of CuO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Technigue for Ethanol Gas*



- Sensing Application*), Asian Journal of Applied Sciences, Vol (8),(2014),pp(671-684).
- 57- Riyam A. Hammoodi, Ahmed K. Abbas and Abdulhussein K. Elttayef,(*Structural and Optical properties of CuO thin films prepared via R.F. magnetron sputtering*), International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management, vol.(3) (2014),pp(1-7).
- 58- Samir M Abdulalmohsin , Fouad Ajeel (*Study on structure and optical properties of CuO thin films prepared by Chemical spray pyrolysis*), Journal of Applied Physical Science International, Vol (3),(2015),pp(178-184).
- 59- Roy. S.S, H Bhuiyan. A, Podder. J (*Optical and Electrical Properties of Copper Oxide Thin Films Synthesized by Spray Pyrolysis Technique*), Sensors & Transducers, Vol(191),(2015), pp(21-27).
- 60- Khudheir Abass Mishjil, Kameran Qader, Wasmaa Abdulsattar Jabbar & Ziad Abdulahad Toma (*Study the effect of Mn-doped CuO thin film on its optical properties*),Materials Science an Indian Journal,Vol (13), (2015), pp (388-392).
- 61- خضير عباس مشجل، زياد محمد عبود، أية عبد الكريم جاسم (تأثير درجة حرارة القاعدة على الخصائص التركيبية والانتقالات الالكترونية لاغشية اوكسيد النحاس الرقيقة)، مجلة كلية التربية ، الجامعة المستنصرية، العدد(5) سنة (2016).
- 62- Raheem G. Kadhim and Ban Raheem Saleh Kzar (*Structural and optical properties of CuO Doped (Li) Thin films prepared*



- by Sol-Gel Technique*), World Scientific News, vol.56 (2016), pp (56-66).
- 63- Wanjala. K.S, Njoroge. W.K, Makori. N.E, Ngaruiya. J.M (*Optical and Electrical Characterization of CuO Thin Films as Absorber Material for Solar Cell Applications*), American Journal of Condensed Matter Physics, Vol (6), (2016),pp(1-6).
- 64- Sahin. B, Kaya. T (*Enhanced hydration detection properties of nanostructured CuO films by annealing*), Microelectronic Engineering, vol (164),(2016), pp (88-92).
- 65- Sameer Atta. Makki, Hiba M. Ali (*Fabrication and characterization of P-CuO/N-Si Heterojunction for Solar Cell Applications*),Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology, vol.3,(2016),pp(5053-5055).
- 66- مؤيد جبرائيل يوسف، (فيزياء الحالة الصلبة)، الجزء الاول، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي، جامعة بغداد (1987).
- 67- Walliam D. Callister, Jr.(*Materials Science and Engineering: Antroduction*),seventh edition,(2007).
- 68- ف. كيربيف (الكيمياء الفيزيائية) ، الجزء الأول، ترجمة الدكتور عيسى مسوح، الطبعة الثانية، (1985).
- 69- مؤيد جبرائيل يوسف، (فيزياء الحالة الصلبة)، الجزء الثاني، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي، جامعة بغداد (1989).
- 70- شيماء احمد كاظم (التركيب المورفولوجي والخواص البصرية لأغشية  $In_2O_3$  الرقيقة)، رسالة ماجستير، جامعة بغداد /كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم)، سنة (2016).



- 71- زياد طارق خضير المجمالي (دراسة الخواص البصرية وبعض الخواص الكهربائية لأغشية أكسيد الكاديوم المشوب بأوكسيد الفضة والمحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري)، رسالة ماجستير، الجامعة المستنصرية/ كلية التربية، سنة (2003).
- 72- محمد امين سليمان، احمد فؤاد باشا، شريف احمد خيرى، (فيزياء الجوامد)، سلسلة الفكر العربي لمراجع العلوم الأساسية (5)، (2005).
- 73- مصطفى خالد كامل (الخواص البصرية والكهربائية لأغشية CdO) النقية والمطعمة ب (Se) ، رسالة ماجستير، جامعة بغداد /كلية التربية للعلوم الصرفة (ابن الهيثم)، سنة (2012).
- 74- Alexander. K, "*X-ray diffraction for polycrystalline and amorphous material*", John Wiley and Sons, USA, (1975).
- 75- Cullity. B.D, Stock. S.R, "*Elements of X- Ray Diffraction*" , 3<sup>nd</sup> ed, Prentice Hall, New York, 2001.
- 76- Colinge. J. P and Colinge. C. A "*Physics of Semiconductor Devices*", Kluwer Academic Publishers, New York, (2007).
- 77- سرى مجبل احمد (تأثير السمك على الخصائص البصرية والتركيبية لأغشية أكسيد النحاس ذات الحجم الحبيبي النانوي) ، رسالة ماجستير، الجامعة المستنصرية/ كلية التربية سنة (2010).
- 78- Aseel M. Abdul Majeed, Ahmed N.Abd, Ali A.Hussein, Nadir F. Habubi (*Fabrication and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles/PSi Heterodiode*), International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, Vol (57), (2015),pp(25-35).
- 79- Tsai. J. C, "*Diffusion*" Mc Graw – Hill, New York, (1983).



- 80- Morton Rosoff, (*Nano- Surface Chemistry*), long Island University, Brooklyn, New York, (2002).
- 81- سهام حسن سلمان (تصميم وتصنيع متحسس من شبه الموصل ZnO للكشف عن الغازات)، رسالة ماجستير، جامعة بغداد/كلية التربية ابن الهيثم/قسم الفيزياء سنة (2010).
- 82- Omer. M. A, "*Elementary solid state physics*" , Addison-Wesley publishing,(1975).
- 83- هالة عبد الصاحب وادي (دراسة أثر التلدين وتغير السمك على الخصائص البصرية لأغشية أكسيد النحاس (CuO) المحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري)، رسالة الماجستير، الجامعة المستنصرية/ كلية العلوم (2006).
- 84- Samir H.Awad & Riyam I.Jadaan (*Study the Optical Properties of Copper Oxide thin film deposited by Cold Spray*),AL-Qadisiya Journal for Engineering Sciences, Vol(6),(2013),pp(439-454).
- 85- Pankove. J, "*Optical Processes Semiconductors*",Prentice hall Engiewood Cliffs, New Jersey, Pp. 34-35, (1971).
- 86- Sze. S.M & Kwok K.Ng, (*Physics of Semiconductor Devices*), part 1,3<sup>rd</sup> Edition, (2007).
- 87- Blakemore. J.S," *solid state physics*",2<sup>nd</sup> .ed. Toppan, Japan, (1974).
- 88- SBERVEGLIERI. G, (*Gas Sensors Principles , Operation and Developments*) , 1st Edition (1992).
- 89- Zainab T. Abdulhamied (*The Structural, Optical and electrical properties of NiO films prepared by RF-Sputtering as gas sensor*), PHD. Thesis, Collage of education for pure science Ibn-Al-Haitham University of Baghdad.



- 90- Dongdong Li, Jun Hu, Ruqian Wu and Jia G Lu, (*Conductometric Chemical sensor based on individual CuO nanowires*), Nanotechnology, Vol (21),(2010),(6pp).
- 91- Duk-Dong Lee and Dae-Sik Lee (*Environmental Gas Sensors*), IEEE Sensors Journal, Vol (1), (2001), pp(214-224).
- 92- Audrey Chapelle, Mohd H. Yaacob, Isabelle Pasquet, Lionel Presmanes, Antoine Barnabe, Philliooe Taihades, Johan Du Plessis & Kouros Kalantar- Zadeh (*Structural and gas – Sensing Properties of CuO-Cu<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> nanostructured thin films*), Open Archive Toulouse Archive Ouverte (OATAO),Vol.(153),(2012),pp(117-124).
- 93- kang-Min Kim, Hyun-Mook Jeong, Hae-Ryong Kim, Kwon-IL Choi, Hyo-Joong Kim and Jong-Heun Lee(*Selective Detection of NO<sub>2</sub> using Cr-Doped CuO Nanorods*), Sensors ,Vol (12),(2012), pp (8013-8025).
- 94- ماجد حميد حسوني (دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية اوكسيد الخارصين الرقيقة المشوبة بالمنغنيز وتطبيقها في تحسس الغازات)، اطروحة دكتوراة، الجامعة المستنصرية/ كلية التربية، سنة (2010).
- 95- نوري بن طاهر الطيب، بشير بن محمود جرار (التلوث الداخلي للمنازل)، المملكة العربية السعودية، مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية، سنة النشر غير مكتوبة.
- 96- محمد احمد خليل (الهندسة البيئية والصحية) ، دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع، الطبعة الاولى (2007).
- 97- Dix. H.M ، ترجمة كوركيس عبد ال دم، (التلوث البيئي)، وزارة التعليم العالي والبحث العلمي، جامعة البصرة، دار الحكمة، (1988).



- 98- عصام محمد عبد الماجد احمد، (الهندسة البيئية) ، جامعة السلطان قابوس/ كلية الهندسة (1995).
- 99- احمد السروري، (الملوثات الهوائية، المصادر- التأثير- التحكم والعلاج) ، دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع، الطبعة الأولى، (2011).
- 100- Michael Austell. J, Michael E. Moore & Carl-W. Hustad (*CO for Enhanced Oil Recovery Needs Enhanced Incentives*), Conference Proceedings, Fourth Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration DOE/NETL, May 2-5, 2005.
- 101- Huang. L.S, Yang. S.G , Li . T, Gu. B.X, Du. Y.W, Lu. Y.N. & Shi. S.Z (*Preparation of large-scale cupric oxide nanowires by thermal evaporation method*), Journal of Crystal Growth, Vol(260), (2004),pp(130-135).
- 102- Sree Harsha. K.S (*Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films*), First Edition, (2006).
- 103- OoI. P.K, Ching. G.G, Ahmad. M.A, Ng. S.S, Abdullah. M.J, Abu Hassan. H & Hassan. Z (*Characterizations of Cupric Oxide Thin Films on Silicon Substrates by Frequency Magnetron Sputtering*), Sains Malaysiana, vol (4),(2014), pp. (617-621).

## Abstract

Copper Oxide (CuO) thin films (pure, doped with Ag) have been prepared by thermal oxidation by using thermal evaporation technique, and deposited on glass, and Silicon (n-type) substrates at R.T with different thickness (100,150 and 200)nm (20±%) and rate deposition (5.27nm.Sec<sup>-1</sup>), then CuO thin films at (200nm) were doped with Silver (Ag) by using thermal diffusion with ratios (1.5,3 and 4.5) %. The structural, optical, electrical and Sensing properties were studied. The results of (XRD) showed that all the films (CuO-pure), (CuO-doped Ag) are Polycrystalline Structure and monoclinic with predominant orientation (11 $\bar{1}$ ). The results comparing to the International center for Diffraction Data Card (ICDD) (2010), (no:048-1548) for (CuO) and (no:019-1155) for (Ag<sub>2</sub>O), as well as studies the topography surface, grain Size and roughness by using atomic force microscopy (AFM), we notes that increases the grain size with increasing thickness and doping ratios, and the higher value (119.87nm) at thickness(pure CuO-200nm), also the optical properties of these films were studied by using (UV-VIS)spectrophotometer wherein recorded the transmission spectrum as a function of wavelength in the range (400-1100) nm, the results demonstrated that all films prepared (CuO-pure),(CuO-Ag) have high absorbance in visible region wavelength and high transmission in NIR region and the optical energy band gap decreases from (2.4)eV to(2.39,2.3,2.25)eV for

pure (CuO) films and doping with ratios(1.5,3,4.5)% respectively . The results of Hall effect showed that the thin films of (CuO-pure), (CuO-Ag) have positive conductivity (p-type), and we notes that increases concentration, decreases mobility of charge carriers with increasing thickness of (CuO-pure) thin films, and decreasing concentration, increases mobility of charge carriers with increasing the doping ratios of (CuO-Ag) thin films, and the higher value of concentration ( $8.358 \times 10^{12} cm^{-3}$ ) for (pure-CuO) with thickness (200nm). From ( $\sigma_{D.C}$ ) measurement showed there are two activation energy varied with increasing thickness and doping ratios.

Finally, we are studying the sensing properties of (CuO) thin films and the results showed that the (CuO) films at (200nm) demonstrate higher sensitivity than (100,150)nm, the sensitivity of (CuO-pure)thin films for Carbon monoxide gas (CO) was higher slightly than the sensitivity of Carbon dioxide gas (CO<sub>2</sub>),then we showed increases the sensitivity with increasing doping ratios, wherein recorded the higher sensitivity (15%) for (CO) gas at doped ratio (4.5% -Ag).

Republic of Iraq  
Ministry of Higher Education  
& Scientific Research  
University of Baghdad  
College of Education for Pure  
Science /Ibn Al-Haitham  
Department of Physics



# Preparation of CuO Thin Film Doped Silver (Ag) and Studying Its Physical Properties and using as Gas Sensor for a (CO,CO<sub>2</sub>)

A thesis

Submitted to the Council College of Education for Pure Science  
(Ibn Al-Haitham)/ Baghdad University in partial fulfillment of the  
requirements for the Degree of Master of Science in Physics

By

***ONS AHMED MHMOOD***

Supervised by:

*Prof. Dr. Sameer Atta. Makki*

**2018 A.D**

**1439 A.H**