



جمهورية العراق  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة القادسية  
كلية التربية - قسم الفيزياء

**تحضير ودراسة أغشية رقيقة من  
 $ZrO_2:(Co,Ti)$  نانوية التبلور بطريقة  
النرسيب بالرشّ الكيميائي الحراري والحصول  
على متحسس غازي .**

رسالة قدمتها

إقبال عبد الجليل مهدي

إلى

مجلس كلية التربية - جامعة القادسية،

وهي من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الفيزياء

إشراف

أ.م.د. عادل حبيب عمران

و

أ.م.د. سليم عزارة حسين

٢٠١٦ م

٥١٤٣٩

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿قَالُوا سُبْحَانَكَ

لَا عِلْمَ لَنَا إِلَّا مَا عَلَّمْتَنَا

إِنَّكَ أَنْتَ الْعَلِيمُ الْحَكِيمُ ﴿٣٢﴾

صدق الله العلي العظيم

سورة البقرة الآية ﴿٣٢﴾



## إقرار المشرفين

نشهد بأن إعداد هذه الرسالة الموسومة ( تحضير ودراسة أغشية رقيقة من  $ZrO_2:(Co,Ti)$  نانوية التبلور بطريقة الترسيب بالرّشّ الكيميائي الحراري والحصول على متحسس غازي.) والمقدمة من قبل الطالبة (إقبال عبد الجليل مهدي) في جامعة القادسية / كلية التربية / قسم الفيزياء ، تمت تحت إشرافنا وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في الفيزياء.

التوقيع

اسم المشرف: عادل حبيب عمران

المرتبة العلمية: أ.م.د.

العنوان: جامعة الكوفة / كلية العلوم

قسم الفيزياء

التاريخ: ٢٠١٦ / ٨ / ١٤

التوقيع

اسم المشرف: سليم عزارة حسين

المرتبة العلمية: أ.م.د.

العنوان: جامعة القادسية / كلية التربية

قسم الفيزياء

التاريخ: ٢٠١٦ / ٨ / ١٤

توصية رئيس قسم الفيزياء

بناءً على التوصية المقدمة من قبل (أ.م.د. سليم عزارة حسين ، وأ.م.د. عادل حبيب عمران) أحيل هذه الرسالة الى لجنة المناقشة لبيان الرأي فيها.



التوقيع

الاسم: عبد الحسين عباس خضير

المرتبة العلمية: أ.م.د.

التاريخ: ٢٠١٦ / ٨ / ١٥



## إقرار المقوم العلمي

أشهد أني راجعت رسالة الطالبة اقبال عبد الجليل مهدي و الموسومة (تحضير ودراسة أغشية رقيقة من  $ZrO_2:(Co,Ti)$  نانوية التبلور بطريقة الترسيب بالرَشِّ الكيمياء الحراري والحصول على مُتحسس غازي.) من الناحية العلمية و صَحَحْتُ ما ورد فيها من أخطاء علمية و بذلك أصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة.

 التوقيع

اسم المقوم العلمي : ناهدة بخيت حسن .

المرتبة العلمية : أ.د

العنوان : جامعة بابل / كلية العلوم / قسم الفيزياء .

التاريخ : ٢٢ / ٩ / ٢٠١٦



## إقرار المُقوم اللغوي

أشهدُ أنني راجعت رسالة الطالبة اقبال عبد الجليل مهدي و الموسومة ( تحضير ودراسة أغشية رقيقة من  $ZrO_2:(Co,Ti)$  نانوية التبلور بطريقة الترسيب بالرَّشِّ الكيميائي الحراري والحصول على مُتحسس غازي. ) من الناحية اللغوية و صححتُ ما ورد فيها من أخطاء لغوية و تعبيرية و بذلك أصبحت الرسالة مؤهلة للمناقشة قدر تعلق الأمر بسلامة الأسلوب و صحَّة التعبير.

التوقيع



اسم المُقوم اللغوي : خالد عبد فزاع

المرتبة العلمية : أ.م

العنوان : جامعة القادسية / كلية التربية / قسم اللغة العربية .

التاريخ : ٢٢ / ٨ / ٢٠١٦



## قرار لجنة المناقشة

تشهد نحن اعضاء لجنة المناقشة بأننا اطلعنا على الرسالة الموسومة ب: ( تحضير ودراسة أغشية رقيقة من  $ZrO_2:(Co,Ti)$  نانوية التبلور بطريقة الترسيب بالرّشّ الكيميائي الحراري والحصول على مُحسّس غازي)، المقدمة من قبل الطالبة (إقبال عبد الجليل مهدي) وقد ناقشنا الطالبة في محتوياتها وفيما له علاقة بها وذلك بتاريخ ١٣ / ١٢ / ٢٠١٦ وهي جديرة بالقبول لنيل شهادة الماجستير في علوم الفيزياء وبدرجة (امتياز).

### رئيس اللجنة

التوقيع: 

الاسم : رحيم كعيد كاظم

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة بابل / كلية العلوم

التاريخ : ١٠ / ١ / ٢٠١٧

### عضو اللجنة

التوقيع: 

الاسم : راشد عويد كاظم

المرتبة العلمية : استاذ مساعد

العنوان : جامعة الكوفة / كلية التربية للبنات

التاريخ : / / ٢٠١٧

### عضو اللجنة (مشرفا)

التوقيع: 

الاسم : سليم عزارة حسين

المرتبة العلمية : استاذ مساعد

العنوان : جامعة القادسية / كلية التربية

التاريخ : ٨ / ١ / ٢٠١٧

### عضو اللجنة

التوقيع: 

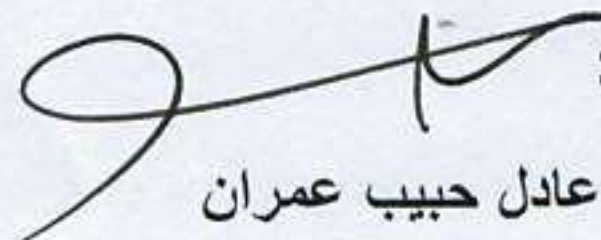
الاسم : عبد الحسين عباس خضير

المرتبة العلمية : استاذ مساعد

العنوان : جامعة القادسية / كلية التربية

التاريخ : ٤ / ١ / ٢٠١٧

### عضو اللجنة (مشرفا)

التوقيع: 

الاسم : عادل حبيب عمران

المرتبة العلمية : استاذ مساعد

العنوان : جامعة الكوفة / كلية العلوم

التاريخ : / / ٢٠١٧

### مصادقة عمادة كلية التربية

أصادق على ما جاء بقرار اللجنة أعلاه

التوقيع: 

السيد العميد : الاستاذ الدكتور خالد جواد العادلي

التاريخ : ١٢ / ١ / ٢٠١٧



# إهداء

إلى:

:مَنبَعِ العِلْمِ والعِلْمَاءِ والشَّهَدَاءِ وَطَنِي العِرَاقِ . .

:شَهِدَاءِ العِرَاقِ وشَهِدَاءِ جَيْشِنَا وحِشْدِنَا المَقْدَسِ . .

:أَسَاتِذَتِي . أَهْلِي . وَأَطْفَالِي

:أُهْدِي عَمَلِي المَتَوَاضِعِ .

إقبال

## الشكر والتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على معلم البشرية وهادي الإنسانية وعلى آله وصحبه أجمعين كل  
الشكر موصول أولاً لله تعالى على فضله في التسهيل بإنجاز هذا العمل، فله الحمد أولاً وآخراً.

يسعدني ان أهدي شكري وامتناني الى عمادة كلية التربية في جامعة القادسية ومرئاسة قسم الفيزياء  
لمحي هذه الفرصة العلمية . وكل الشكر والتقدير الذي أعجز عن ترجمته أهديه للأستاذين الفاضلين  
:الدكتور عادل حبيب عمران، والدكتور سليم عنزارة حسين لاقتراحهما موضوع البحث فقد  
كانا كالتور الساطع والشعاع اللامع الذي اثار دربي بالعلم والمعرفة ولما قدماء لي من جهود كبيرة  
وتوجيهات قيمة ومتابعة مستمرة طوال مدة البحث . والشكر والامتنان أهديه للأستاذة في جامعة بابل  
الدكتور خالد حنين في كلية التربية للعلوم الصرفة ، والاساذ محمد جاسم في كلية العلوم لما  
قدموه لي من يد العون في اتمام الفحوصات الخاصة بالبحث واكمالها . ولزملائي في جامعة القادسية  
وجامعة الكوفة قدراً من الشكر لوقوفهم معي وتشجيعي على اكمال ما بدأت به ،

وعرفانا مني بالجميل أود ان أقدم الشكر وفاق التقدير الى اسرتي الكريمة لما منحتني من الرعاية  
والتشجيع لإكمال مسيرتي الدراسية لاسيما القلب الذي يعطي بسخاء امي ، وشمعة دربي أبي ،  
وأخوتي وأخواتي وأطفالي.



## قائمة المحتويات

الصفحة	العنوان	الفقرة
I	المحتويات	-
VI	قائمة الرموز	-
IX	قائمة الأشكال	-
XII	قائمة الجداول	-
XIV	الخلاصة	-
	<b>مقدمة عامة</b>	<b>الفصل الاول</b>
1	المقدمة	1-1
2	طرائق ترسيب الاغشية الرقيقة	2-1
4	الرش الكيميائي الحراري	3-1
6	الخصائص الكيميائية والفيزيائية لأوكسيد الزركونيوم ( $ZrO_2$ (زركونيا)	4-1
9	الدراسات السابقة	5-1
15	الهدف من البحث	6-1
	<b>نظريات ومفاهيم اساسية</b>	<b>الفصل الثاني</b>
17	المقدمة	1-2
18	تركيب المواد الصلبة	2-2
18	المواد البلورية	1-2-2
19	المواد العشوائية	2-2-2
20	حزم الطاقة في المواد الصلبة البلورية	3-2
22	عملية تشويب أشباه الموصلات	4-2
22	اشباه الموصلات من نوع ( <i>n-type</i> )	a-4-2
23	اشباه الموصلات من نوع ( <i>p-type</i> )	b-4-2
25	الخصائص التركيبية	5-2
25	حيود الاشعة السينية XRD	1-5-2



26	المعلومات التركيبية	2-5-2
26	ثوابت الشبكة	a-2-5-2
26	الحجم الحبيبي (g.s)	b-2-5-2
27	عامل التشكيل (Tc)	c-2-5-2
27	كثافة الانخلاع وعدد البلورات	d-2-5-2
27	تنشؤ البلورة (المطاوعة الميكروية)	e-2-5-2
28	خصائص طبوغرافية السطح	6-2
28	المجهر الالكتروني الماسح SEM	1-6-2
29	مجهر القوى الذرية AFM	2-6-2
30	الخصائص البصرية لأشباه الموصلات	7-2
31	النفاذية البصرية	1-7-2
31	الامتصاصية البصرية	2-7-2
31	الانعكاسية البصرية	3-7-2
31	الثوابت البصرية	8-2
32	معامل الامتصاص	1-8-2
33	معامل الانكسار	2-8-2
33	معامل الخمود	3-8-2
33	حافة الامتصاص الاساسية	9-2
34	منطقة الامتصاص العالي	a-9-2
34	المنطقة الاسية	b-9-2
35	منطقة الامتصاص الضعيف	c-9-2
35	الانتقالات الالكترونية	10-2
35	الانتقالات المباشرة	1-10-2



36	الانتقالات غير المباشرة	2-10-2
37	فجوة الطاقة البصرية	11-2
37	التوصيلية البصرية	12-2
38	الخواص الكهربائية	13-2
38	تأثير هول	1-13-2
39	متحسس الغاز والخواص التحسسية	14-2
41	الخواص التحسسية	15-2
41	التحسسية	1-15-2
42	الخواص الفيزيائية والكيميائية لغاز NO <sub>2</sub>	16-2
	<b>الجزء العملي</b>	<b>الفصل الثالث</b>
44	المقدمة	1-3
45	منظومة الرش الكيميائي الحراري	2-3
47	تحضير الاغشية الرقيقة	3-3
48	تحضير المحاليل	1-3-3
49	تهيئة الارضيات وتنظيفها	2-3-3
49	ترسيب الاغشية الرقيقة	4-3
50	قياس سمك الاغشية الرقيقة	5-3
50	القياسات التركيبية	6-3
51	طبيعة تركيب الغشاء الرقيق بتقنية حيود الأشعة السينية (XRD)	1-6-3
51	فحوصات الاغشية بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM)	2-6-3
52	فحوصات الاغشية بمجهر القوى الذرية (AFM)	3-6-3
52	القياسات البصرية	7-3
52	تحضير الاقنعة وترسيب الاقطاب	8-3
53	تحضير وتهيئة الاقطاب	1-8-3



53	ترسيب الاقطاب	2-8-3
54	القياسات الكهربائية والمتضمنة قياس تأثير هول	9-3
54	تحضير متحسس غاز الكترولوكيميائي	10-3
55	تحضير غاز NO <sub>2</sub> مختبرياً	11-3
55	وصف منظومة التحسس المستخدمة	12-3
56	قياسات تحسسية الغشاء لغاز NO <sub>2</sub>	13-3
	<b>النتائج والمناقشة</b>	<b>الفصل الرابع</b>
59	المقدمة	1-4
59	الخصائص التركيبية	2-4
59	نتائج حيود الأشعة السينية	1-2-4
65	نتائج المعلمات التركيبية	2-2-4
65	ثوابت الشبكة	1-2-2-4
65	معدل الحجم الحبيبي g.s	2-2-2-4
66	عامل التشكيل (Tc)	3-2-2-4
67	كثافة الانخلاع وعدد البلورات	4-2-2-4
68	المطاوعة الميكروية	5-2-2-4
69	المجهر الإلكتروني الماسح SEM	3-4
78	مجهر القوة الذرية AFM	4-4
83	الخصائص البصرية	5-4
83	طيف النفاذية البصرية	1-5-4
84	طيف الامتصاصية البصرية	2-5-4
86	طيف الانعكاسية البصرية	3-5-4
87	معامل الامتصاص	4-5-4



88	معامل الانكسار	5-5-4
89	معامل الخمود	6-3-4
91	فجوة الطاقة	7-5-4
93	التوصيلية البصرية	6-4
94	الخصائص الكهربائية	7-4
94	تأثير هول	1-7-4
95	الخصائص التحسسية	2-7-4
95	المقاومة الكهربائية لأغشية $ZrO_2$ المرسبة على ارضيات من الزجاج	a2-7-4
97	المقاومة الكهربائية لأغشية $ZrO_2$ المرسبة على ارضيات من السيليكون	b2-7-4
99	درجة حرارة التشغيل وزمن الاستجابة للتحسس	c2-7-4
102	التحسسية	d2-7-4
103	تحسسية غاز $NO_2$ لأغشية $ZrO_2$ النقية والمشوبة (Co, Ti) المرسبة على ارضيات من الزجاج	1-d-7-4
105	تحسسية غاز $NO_2$ لأغشية $ZrO_2$ النقية والمشوبة (Co, Ti) المرسبة على ارضيات من السيليكون	2-d-7-4
108	الاستنتاجات	8-4
109	المشاريع المستقبلية	9-4
	المصادر	



قائمة الرموز والوحدات

الرمز	الوصف	الوحدة
Ec	طاقة حزمة التوصيل	eV
Ev	طاقة حزمة التكافؤ	eV
Ep	طاقة الفونون	eV
$h\nu$	طاقة الفوتون	eV
N	عدد القمم الظاهرة في قياس حيود الأشعة السينية	-
Tc	عامل التشكيل	-
$a_0, c_0$	ثوابت الشبكة	Å
hkl	معاملات ميلر	-
$\delta$	كثافة الانحلال	$\text{cm}^{-2}$
XRD	حيود الأشعة السينية	-
$N_0$	عدد البلورات لوحدة المساحة	$\text{cm}^{-2}$
$d_{hkl}$	المسافة بين المستويات البلورية	Å
$d_{ASTM}$	قيم المسافات البينية في بطاقة ASTM	Å
$d_{XRD}$	قيم المسافات البينية المحسوبة من XRD	Å
G.s	الحجم الحبيبي	nm
S	المطاوعة الميكروية	-
FWHM	عرض المنحني عند منتصف القمة	rad
Eg	فجوة الطاقة البصرية	eV
$I_A$	شدة الشعاع الممتص	$\text{eV/m}^2 \cdot \text{s}$
SEM	المجهر الإلكتروني الماسح	-



-	مجهر القوى الذرية	AFM
eV/m <sup>2</sup> .s	شدة الشعاع النافذ	I <sub>T</sub>
eV/m <sup>2</sup> .s	الشدة القياسية المقاسة من XRD	I <sub>hkl</sub>
eV/m <sup>2</sup> .s	الشدة القياسية المأخوذة من (ASTM)	I <sub>o hkl</sub>
-	الامتصاصية	A
-	النفذية	T
-	الانعكاسية	R
-	معامل الخمود	k <sub>o</sub>
cm <sup>-1</sup>	معامل الامتصاص	α
s <sup>-1</sup>	التوصيلية البصرية	σ
cm <sup>-1</sup>	متجه الموجه	K
mol/L	التركيز المولاري	M
g/mol	الوزن الجزيئي	M <sub>wt</sub>
-	التحسسية	S
nm	الجذر التربيعي لمربع معدل الخشونة	RMS
Cm <sup>2</sup>	مساحة الغشاء	ś
MΩ	المقاومة عند وجود الغاز	R <sub>on</sub>
MΩ	المقاومة بالهواء	R <sub>of</sub>
ml	حجم الماء المقطر	V
°C	درجة حرارة التشغيل	T
nm	الطول الموجي	λ
deg	زاوية الحيود	2θ



deg	زاوية براك	$\theta$
g/cm <sup>3</sup>	كثافة مادة الغشاء	$\rho$
m/s	سرعة الضوء	c
nm	معدل خشنة السطح	RA
cm <sup>3</sup> /C	معامل هول	R <sub>H</sub>
( $\Omega$ .cm) <sup>-1</sup>	توصيلية هول	$\sigma_H$
cm <sup>2</sup> /Vs	تحركية هول	$\mu_H$
°C	درجة الحرارة	T

### قائمة الاشكال

الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
	مقدمة عامة	الفصل الاول
3	مخطط يوضح طرائق ترسيب الأغشية الرقيقة	1-1
5	تأثير حجم قطرات المحلول في عملية الرش الكيميائي الحراري في البناء البلوري	2-1
7	مخطط الطور للتحويلات البلورية لأوكسيد الزركونيوم بحسب درجات الحرارة	3-1
7	تأثير درجات الحرارة على طبيعة البناء البلوري ل(ZrO <sub>2</sub> )	4-1
8	التركيب البلوري لأملح (ZrOCl <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O)	5-1
	نظريات ومفاهيم اساسية	الفصل الثاني
17	المدى المثالي للتوصيلية الكهربائية للموصلات، أشباه الموصلات والعوازل	1-2
19	انواع المواد الصلبة تبعا للتركيب الذري (a) البلورية (Crystalline) (b) متعددة التبلور (Polycrystalline) (c) العشوائية (Amorphous)	2-2
20	حزم الطاقة في المواد البلورية	3-2
21	حزم الطاقة في المواد الصلبة .	4-2
23	تشويب شبه الموصل (Si) (a) السالب (n-type) (b) الموجب p-type	5-2

24	p-الموجب (b) n-type السالب (a) حزم الطاقة في شبه موصل نوع type	6-2
26	حيود براك والمستويات البلورية	7-2
29	مخطط المجهر الالكتروني الماسح (SEM)	8-2
30	مخطط عمل مجهر القوى الذرية (AFM)	9-2
30	انواع العمليات البصرية	10-2
35	حافة الامتصاص البصرية ومناطق الامتصاص البصرية	11-2
37	انواع الانتقالات الالكترونية (a) انتقال مباشر مسموح (b) انتقال مباشر ممنوع (c) انتقال غير مباشر مسموح (d) انتقال غير مباشر ممنوع	12-2
38	مخطط توضيحي لظاهرة هول	13-2
40	اكاسيد المعادن المستخدمة في اجهزة الاستشعار	14-2
41	مكونات الخلية الكهروكيميائية	15-2
	<b>الجزء العملي</b>	<b>الفصل الثالث</b>
44	خطوات تحضير ودراسة الخصائص الفيزيائية للأغشية المحضرة	1-3
45	مخطط لأجزاء منظومة الرش الكيميائي الحراري	2-3
46	اجزاء جهاز الرش (النزل)	3-3
53	(a) مخطط قناع اقطاب الالمنيوم لتجربة تأثير هول (b) عينة بعد ترسيب اقطاب الالمنيوم لتجربة تأثير هول	4-3
53	(a) مخطط قناع ترسيب اقطاب الالمنيوم لمتحسس الغاز (b) عينة بعد ترسيب اقطاب الالمنيوم لمتحسس الغاز	5-3
55	خطوات تحضير متحسس غازي	6-3
55	المنظومة المستخدمة لقياس تحسسية الاغشية للغازات	7-3
56	المسخن الحراري مثبتة عليه العينات داخل غرفة المتحسس	8-3
	<b>النتائج والمناقشة</b>	<b>الفصل الرابع</b>
60	طيف حيود الاشعة السينية لغشاء (ZrO <sub>2</sub> ) النقي	1-4
61	طيف حيود الاشعة السينية لغشاء (ZrO <sub>2</sub> ) المشوب بالكوبالت	2-4
62	طيف حيود الاشعة السينية لغشاء (ZrO <sub>2</sub> ) المشوب بالتيتانيوم	3-4
65	ثوابت الشبيكة (a <sub>0</sub> ,c <sub>0</sub> ) كدالة لنسب التشويب	4-4
66	معدل الحجم الحبيبي كدالة لنسب التشويب	5-4



66	عامل التشكيل Tc كدالة لنسب التشويب.	6-4
67	كثافة الانخلاع وعدد الحبيبات كدالة للحجم الحبيبي.	7-4
68	المطاوعة الميكروية كدالة لنسب التشويب.	8-4
71	(a) صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) لغشاء $ZrO_2$ النقي مع مقطع عرضي للغشاء، (b) التحليل الطيفي لطاقة تشتت الأشعة السينية.	9-4
72	(a) صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) للغشاء $ZrO_2:Co$ 4%. (b) التحليل الطيفي لطاقة تشتت الأشعة السينية للغشاء (EDX).	10-4
73	(a) صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) للغشاء $ZrO_2:Co$ 8%. (b) التحليل الطيفي لطاقة تشتت الأشعة السينية للغشاء (EDX).	11-4
74	(a) صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) للغشاء $ZrO_2:Co$ 12%. (b) التحليل الطيفي لطاقة تشتت الأشعة السينية للغشاء (EDX).	12-4
75	(a) صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) للغشاء $ZrO_2:Ti$ 4%. (b) التحليل الطيفي لطاقة تشتت الأشعة السينية للغشاء (EDX).	13-4
76	(a) صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) للغشاء $ZrO_2:Ti$ 8%. (b) التحليل الطيفي لطاقة تشتت الأشعة السينية للغشاء (EDX).	14-4
77	(a) صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) للغشاء $ZrO_2:Ti$ 12%. (b) التحليل الطيفي لطاقة تشتت الأشعة السينية للغشاء (EDX).	15-4
79	صور مجهر القوة الذرية AFM (2D-3D) ومخطط التوزيع الاحصائي لمعدلات الحجوم الحبيبية لغشاء $ZrO_2$ النقي.	16-4
80	صور مجهر القوة الذرية AFM (2D-3D) ومخطط التوزيع الاحصائي لمعدلات الحجوم الحبيبية لغشاء $ZrO_2:Co$ 4%.	17-4
80	صور مجهر القوى الذرية AFM (2D-3D) ومخطط التوزيع الاحصائي لمعدلات الحجوم الحبيبية لغشاء $ZrO_2:Co$ 8%.	18-4
81	صور مجهر القوى الذرية AFM (2D-3D) ومخطط التوزيع الاحصائي لمعدلات الحجوم الحبيبية لغشاء $ZrO_2:Co$ 12%.	19-4
81	صور مجهر القوى الذرية AFM (2D-3D) ومخطط التوزيع الاحصائي لمعدلات الحجوم الحبيبية لغشاء $ZrO_2:Ti$ 4%.	20-4
82	صور مجهر القوى الذرية AFM (2D-3D) ومخطط التوزيع الاحصائي لمعدلات الحجوم الحبيبية لغشاء $ZrO_2:Ti$ 8%.	21-4
82	صور مجهر القوى الذرية AFM (2D-3D) ومخطط التوزيع الاحصائي لمعدلات الحجوم الحبيبية لغشاء $ZrO_2:Ti$ 12%.	22-4
84	طيف النفاذية البصرية كدالة للطول الموجي لأغشية $ZrO_2$ النقية والمشوبة (a) الكوبلت، (b) التيتانيوم.	23-4
85	طيف الامتصاصية البصرية كدالة للطول الموجي لأغشية $ZrO_2$ النقية والمشوبة (a) الكوبلت، (b) التيتانيوم.	24-4
86	طيف الانعكاسية البصرية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية $ZrO_2$ النقية والمشوبة (a) الكوبلت، (b) التيتانيوم.	25-4
88	معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية $ZrO_2$ النقية والمشوبة (a) الكوبلت، (b) التيتانيوم.	26-4

89	معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون لأغشية $ZrO_2$ النقية والمشوبة (a) الكوبلت (b) التيتانيوم	27-4
90	معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون الساقط لأغشية $ZrO_2$ النقية والمشوبة (a) الكوبلت (b) التيتانيوم	28-4
92	فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح لأغشية $ZrO_2$ النقية والمشوبة بالكوبلت والتيتانيوم	29-4
93	التوصيلية البصرية كدالة لتغير طاقة الفوتونات لأغشية $ZrO_2$ النقية والمشوبة (a) الكوبلت، (b) التيتانيوم	30-4
96	المقاومة كدالة للزمن بدرجات حرارة مختلفة للتشغيل لأغشية $ZrO_2$ (a) $ZrO_2:Co$ (b) ، $ZrO_2:Ti$ (c) المرسبة على ارضية من الزجاج	31-4
98	المقاومة كدالة للزمن بدرجات حرارة مختلفة للتشغيل لأغشية $ZrO_2$ (a) $ZrO_2:Co$ (b) ، $ZrO_2:Ti$ (c) المرسبة على ارضية من السيليكون	32-4
101	زمن الاستجابة وزمن الاسترداد كدالة لدرجة حرارة التشغيل لأغشية (a) $ZrO_2$ (b) $ZrO_2:Co$ (c) $ZrO_2:Ti$ المرسبة على ارضيات من الزجاج	33-4
102	زمن الاستجابة وزمن الاسترداد كدالة لدرجة حرارة التشغيل لأغشية (a) $ZrO_2$ (b) $ZrO_2:Co$ (c) $ZrO_2:Ti$ المرسبة على ارضية من السيليكون	34-4
104	التحسية كدالة لدرجة حرارة التشغيل لأغشية $ZrO_2$ (a) $ZrO_2:Co$ (b) ، $ZrO_2:Ti$ (c) المرسبة على ارضية من الزجاج	35-4
107	التحسية كدالة لدرجة حرارة التشغيل لأغشية $ZrO_2$ (a) $ZrO_2:Co$ (b) ، $ZrO_2:Ti$ (c) المرسبة على ارضيات من السيليكون	36-4

### قائمة الجداول

رقم الصفحة	العنوان	رقم الجدول
	مقدمة عامة	الفصل الاول
9	بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد المستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة .	1-1
	الجزء العملي	الفصل الثالث
48	النسب الحجمية لكل من ( $ZrO_2$ , $Co(NO_3)_2$ , $TiCl_3$ ) النقية والمشوبة الداخلة في تحضير الغشاء	1-3
51	مواصفات جهاز (XRD)	2-3
51	مواصفات جهاز المجهر الالكتروني الماسح	3-3
52	مواصفات جهاز مجهر القوى الذرية	4-3
54	مواصفات جهاز قياسات تأثير هول	6-3



	النتائج والمناقشة	الفصل الرابع
63	نتائج حيود الاشعة السينية لأغشية $ZrO_2$ النقية والمشوبة بالكوبلت	1-4
64	نتائج حيود الاشعة السينية لأغشية $ZrO_2$ النقية والمشوبة بالتيتانيوم	2-4
68	قيم المعلمات التركيبية لغشاء $ZrO_2$ النقي والمشوب بالكوبلت والتيتانيوم	3-4
70	تحليل العناصر EDX للأغشية المشوبة بالكوبلت	4-4
70	تحليل العناصر EDX للأغشية المشوبة بالتيتانيوم	5-4
78	قيم معدل الخشونة ومتوسط الجذر التربيعي لأغشية ( $ZrO_2$ ) النقية والمشوبة بالكوبلت	6-4
79	قيم معدل الخشونة ومتوسط الجذر التربيعي لأغشية ( $ZrO_2$ ) النقية والمشوبة بالتيتانيوم	7-4
91	قيم فجوة الطاقة المباشرة لأوكسيد الزركونيوم $ZrO_2$ النقي والمشوب بالكوبلت والتيتانيوم.	8-4
95	المعلمات الكهربائية التي تم قياسها من خلال تأثير هول لغشاء $ZrO_2$ النقي والمشوب بالكوبلت.	9-4
99	درجات حرارة التشغيل لأغشية $ZrO_2$ النقية والمشوبة والمرسبة على ارضيات من الزجاج.	10-4
100	درجات حرارة التشغيل لأغشية $ZrO_2$ النقية والمشوبة والمرسبة على ارضيات من السيليكون.	11-4
103	قيم التحسسية والمقاومة (on/ عند وجود الغاز، of/ عدم وجود الغاز لأغشية $ZrO_2$ النقية والمشوبة والمرسبة على قواعد من الزجاج.	12-4
106	قيم التحسسية والمقاومة (on/ عند وجود الغاز، of/ عدم وجود الغاز لأغشية $ZrO_2$ النقية والمشوبة والمرسبة على ارضية من السيليكون	13-4

## الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة الخصائص الفيزيائية لأغشية أكسيد الزركونيم  $ZrO_2$  النقية والمشوبة بالكوبلت والتيتانيوم (Co,Ti) والنسب (4,8,12)% المحضرة بتقنية الرش الكيميائي الحراري على ارضيات من الزجاج بدرجة حرارة  $450^{\circ}C$  وضغط 1bar إذ تم بناء منظومة الرش الكيميائي الحراري وتجهيزها وتهيتها لتحضير الأغشية الرقيقة لهذه الدراسة والدراسات التي تليها. وتتضمن هذه الخصائص التركيبية، البصرية والكهربائية والتحسسية.

تمت دراسة الخواص التركيبية للأغشية المحضرة النقية والمشوبة عن طريق دراسة حيود الأشعة السينية، وتبين أن أغشية  $ZrO_2$  النقية والمشوبة ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع الرباعي الزوايا بالاتجاه البلوري المفضل للنمو (011). وان عملية التشويب أدت إلى تحسن في البنية البلورية للأغشية الرقيقة المحضرة. إلى جانب ذلك أن حساب المعلمات التركيبية كثوابت الشبكة والحجم الحبيبي أظهر زيادة في الحجم الحبيبي للبلورات الصغيرة (Crystallites) مع زيادة نسب التشويب، ومن خلال حساب عامل التشكيل وجد ان المستوى التفضيلي للنمو هو (011). طُورَ جرافية السطح دُرست باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) وتبين ان الاغشية ذات توزيع كثيف ومتجانس وقد زادت كثافتها وحجم حبيباتها عند التشويب، اما التشخيص بمجهر القوى الذرية (AFM) فقد أدت عملية التشويب إلى زيادة في متوسط الجذر التربيعي وخشونة السطح مع تباين في توزيع الحجم الحبيبي نحو الزيادة.

دُرست الخصائص البصرية من خلال قياس طيفي النفاذية والامتصاصية في مدى الأطوال الموجية (250-1100nm) لأغشية  $ZrO_2$  النقية والمشوبة، وبلغت أعلى قيمة للنفاذية بحدود (40%) عند الأطوال الموجية العالية وانخفضت قيمها عند التشويب إذ ان عملية الاشابة أدت الى تقليل النفاذية بسبب زيادة التوهين الحاصل في شدة الضوء الساقط بعد الاشابة، مع زيادة واضحة للامتصاصية وانخفاض الانعكاسية البصرية مع زيادة نسب الشوائب.

وأظهرت النتائج أيضاً أن قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقال الإلكتروني المباشر تساوي (4.31 eV) وانها تقل بزيادة نسب التشويب لتكون مستويات لشوائب (Co,Ti) داخل فجوة الطاقة البصرية. وكذلك حُسبت الثوابت البصرية للأغشية المحضرة وبينت النتائج زيادة قيم معامل الامتصاص و معامل الخمود وانخفاض في قيم معامل الانكسار بزيادة نسب التشويب. اما التوصيلية البصرية فإن قيمها تزداد مع زيادة نسب الشوائب من الكوبلت والتيتانيوم.



بينت نتائج قياسات تأثير هول أن أغشية  $ZrO_2$  النقية والمشوبة بالكوبلت والتيتانيوم كانت من النوع الموجب p-type لكل النسب وأتضح أن كلاً من قيم معامل هول والمقاومية تقل بزيادة نسب التشويب، في حين أظهرت التوصيلية والتحركية سلوكاً معاكساً لذلك .

وفي هذه الدراسة تم تحضير متحسس غاز  $NO_2$  من اغشية أكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  النقي والمشوب بالكوبلت والتيتانيوم (Co,Ti) وبنسبة تشويب 8% على ارضيات من الزجاج والسيليكون . وتم حساب تغير كل من تحسسية أغشية  $ZrO_2$  النقية والمشوبة لغاز  $NO_2$  مع تغير درجة الحرارة ،وقياس تغير المقاومة مع تغير الزمن عند درجة حرارة تشغيل معينة . وسجلت اقصى قيمة للتحسسية لغشاء  $ZrO_2$  النقي المرسب على ارضية من السيليكون 34.808% عند درجة حرارة التشغيل  $300^{\circ}C$  .واقصى قيمة للتحسسية لغشاء  $ZrO_2$  المشوب بالتيتانيوم والمرسب على ارضية من الزجاج بلغت 34.51% عند درجة حرارة التشغيل  $250^{\circ}C$  .

## (1-1) المقدمة

## Introduction

اثارت دراسة الأغشية الرقيقة اهتمام العديد من الفيزيائيين منذ أكثر من قرن و نصف تقريباً ابتداءً من عام (1838) إذ تم الحصول على أول غشاء صلب رقيق بطريقة التحليل الكهربائي (Electrolysis) ، وفي عام (1852) قام الباحثان بنزن وكروف (Bunsen and Grove) بتحضير أغشية معدنية رقيقة باستخدام تقنية التفاعل الكيميائي (Chemical Reaction) وتقنية التريذ بالتفريغ التوهجي ( Glow discharge sputtering) حتى عام (1857) عندما تمكن العالم فارداي من الحصول على غشاء معدني رقيق باستخدام طريقة التبخير الحراري (Thermal evaporation) و ذلك بإمرار تيار كهربائي في سلك معدني و تسخينه إلى درجة انصهاره ثم تبخره . وفي عام (1876) قام (Adams) بتحضير أغشية رقيقة ملاصقة لطبقة البلاتينيوم و دراسة خواصها الضوئية ، و الكهربائية ، و طورت تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة على مرّ السنين للحصول على أغشية ذات مواصفات جيدة حيث تكون ملائمة لاستخدامها في التطبيقات العملية [1].

ونطلق على المادة غشاء رقيق عندما تبني أو ترسب على شكل طبقة أو عدة طبقات (Layers) رقيقة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها الميكرن الواحد أو اقل [1] ، ولكون هذه الطبقات رقيقة جداً فإنها ترسب على قواعد تسمى الأساس (Substrate) تكون مصنعة من مواد مختلفة مثل: الزجاج [2]، السيليكون ، الكوارتز أو الالمنيوم [3].

وتلعب تقنية الأغشية الرقيقة دوراً كبيراً وفاعلاً في دراسة المواد ومنها أشباه الموصلات والتعرف على خواصها الفيزيائية والكيميائية وتطويرها ، فمنذ اوائل القرن التاسع عشر بدأ الاهتمام بدراسة المواد شبه الموصلة والتعرف على خصائصها ومدى الاستفادة منها عملياً نتيجة لتواجد هذه المواد في الطبيعة وسهولة توفرها، وامتلاكها خصائص مهمة إذ ان حساسية شبه الموصل للحرارة والضوء والمجال المغناطيسي وتأثره بوجود كميات صغيرة من الشوائب جعلت منه مادة بالغة الأهمية خاصة في التطبيقات الالكترونية [4] ، ففي عام (1886) استخدم عنصر السيلينيوم (Se) كمقوم (Rectifier) للتيارات المتناوبة ذات التردد الواطئ ، وفي العام (1927) استخدم اوكسيد النحاس (CuO) كمقوم قدرة واطئة في شاحنات البطاريات[5]، اما في العام (1946) فقد تمّ اكتشاف الداايود (Diode) والثنائيات الضوئية (Photodiode)، والترانزستور (Transistor)، والدوائر المتكاملة (Integrated Circuit.IC)، وتم في عام (1954) تصنيع اول خلية شمسية من السيليكون وبكفاءة مقبولة [6].



كما استخدمت أشباه الموصلات في تقنية إنتاج الليزر وكان أول ليزر شبه موصل من GaAs انتج في العام (1962) وبمرور الوقت أصبحت ليزرات أشباه الموصلات الأكثر أهمية وتطوراً في هذا المجال [7].

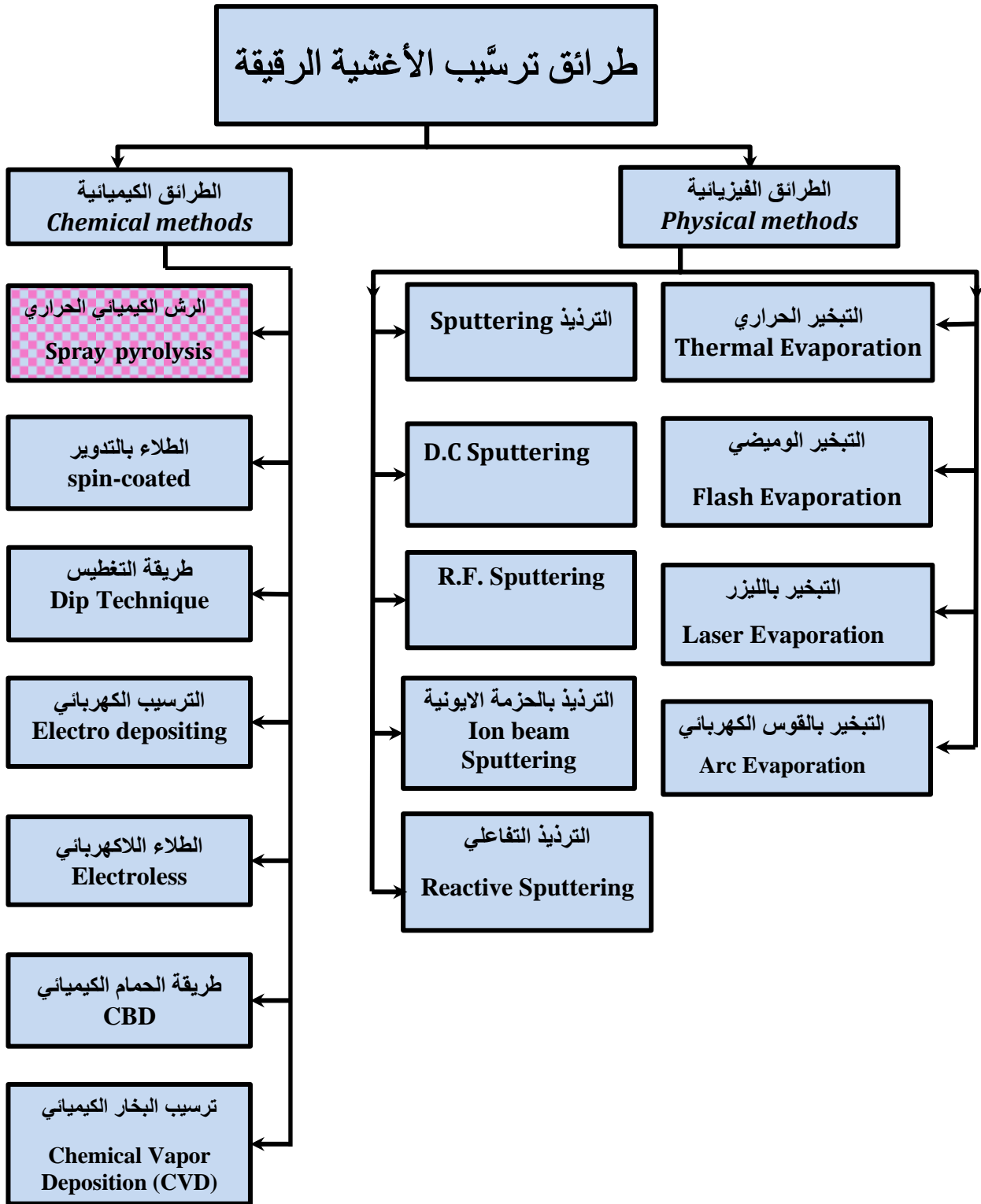
تعدّ طبيعة المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة وسيلة مهمة لمعرفة العديد من الخصائص التي يصعب الحصول عليها والتي تختلف عن خصائص المواد المكونة لها و هي في حالتها الحجمية (Bulk) وامكانية دراستها، فحقيقة سمكها المتناهي في الصغر، و كبر نسبة (السطح الى الحجم) منحنتها تركيباً فيزيائياً فريداً [8] ، جعل منها التقنية الأكثر شيوعاً في العديد من التطبيقات والصناعات الالكترونية وباستخدام اكاسيد المعادن والمواد شبه الموصلة ومن هذه التطبيقات الخلايا الشمسية (solar cell)، والترانزستورات (Transistors) [9] والكواشف (Detectors) والمضخمات (Amplifiers) والثنائيات (Diodes) والخلايا الضوئية والمحاريير الإشعاعية (Bolometers) واجهزة التحسس (Sensors) [10,11].

واستخدمت للتعويض عن بعض أجزاء الدائرة الكهربائية كالمقاومات (اغشية السباتك والمعادن)، والدوائر المتكاملة (Integral Circuits)، كما استعملت في دوائر الفتح، والغلق، وأسهمت في بناء الحاسبات الالكترونية و المجاهر الالكترونية وكذلك في مجال تطوير أبحاث الفضاء، الى جانب ذلك استخدامها لطلاء بعض المواد لمنع تأكلها الكيميائي نتيجة الظروف البيئية المحيطة بها، ودخلت في صناعة المرايا من خلال تبخير المعادن [12].

## (2-1) طرائق ترسيب الاغشية الرقيقة Thin Films Deposition Methods

تعددت طرائق ترسيب الأغشية الرقيقة نتيجة لتوسع تطبيقاتها واستخداماتها، حيث يعتمد اختيار الطريقة الملائمة على اختلاف طبيعة المواد الاولية المستخدمة من ناحية درجة انصهارها و تبخرها وذوبانها وحدوث تحلل للمادة ونوع القواعد المرسب عليها الغشاء [10].

وقد صنفت طرائق تحضير الاغشية الرقيقة بشكل عام الى طريقتين وهما الطرائق الفيزيائية (Physical methods) والطرائق الكيميائية (Chemical methods) [1,10,13,14] ، وكما مبين في المخطط (1-1) ، ومن بين الطرق الكيميائية التي تحضر بها الاغشية الرقيقة باستخدام المحاليل السائلة هي طريقة الرش الكيميائي الحراري (Chemical thermal spraying)، وتدعى احيانا بطريقة التحلل الحراري (Pyrolysis) وهي الطريقة التي تم الاعتماد عليها في بحثنا .



(1-1) مخطط طرائق ترسيب الأغشية الرقيقة [1,10].



**Chemical thermal spraying****(3-1) الرش الكيميائي الحراري**

تتمثل طريقة الرش الكيميائي الحراري برش محلول أملاح المادة المراد تحضير الغشاء منها على أرضيات (Substrate) ساخنة من الزجاج او الكوارتز او الالمنيوم بدرجة حرارة معينة تعتمد على نوع المادة المستعملة ، حيث يتم رش المحلول باستخدام جهاز رش ذي فوهة مناسبة ويتم دفع رذاذ المحلول بوسيلة دفع الهواء تحت ضغط معين ، عند سقوط رذاذ المحلول وبشكل عمودي على الأرضيات حيث تتم عملية التحلل الحراري (Thermal Decomposition) للمركبات ثم يبدأ نمو الغشاء باستمرار عملية الرش على سطح الأرضيات الساخنة لتعطي نواتج مستقرة للمادة المطلوبة .

يعد الباحثان (Hottel and Anger) هما اول من استخدم هذه التقنية سنة (1959) إذ قاما بترسيب غشاء من النحاس الأسود على ارضيات من الالمنيوم [15].

تعد طريقة الرش الكيميائي الحراري (Chemical thermal spraying) من طرائق الترسيب الكيميائية المهمة والاكثر شيوعاً في تحضير الأغشية الرقيقة ومنها اغشية أكاسيد المعادن ، لما تمتاز به هذه الطريقة من مميزات ومنها [16,17,18].

**a-** قلة تكاليف الاجهزة المستخدمة وسهولة التحضير وسهولة التعامل معها في تحضير الأغشية ، ولا تحتاج الى أجهزة معقدة كباقي طرائق الترسيب .

**b-** يمكن العمل بها ضمن الظروف الجوية الاعتيادية دون الحاجة الى ظروف الفراغ (Vacuum) التي تستخدم في طريقتي التبخير والتريذ.

**c-** يمكن تحضير أغشية من مزج مادتين او اكثر لها درجات انصهار مختلفة وقد تكون ذات درجات انصهار عالية يصعب تحضيرها بالطرائق الاخرى.

**d-** امكانية الحصول على أغشية ذات التصاقية جيدة واستقرارية في الصفات الفيزيائية وبمرور الزمن.

**e-** ادخال نسب مختلفة من المواد بما يسمى بالتشويب من أجل تحسين بعض الخصائص للمركبات والمواد المستخدمة .

بالرغم من كفاءة هذه الطريقة في انتاج الأغشية الرقيقة الجيدة الا انها لا تكاد تخلو من بعض الصعوبات من حيث تجانس الغشاء الرقيق حيث تتكون جزر أو تجمعات على القواعد أو حدوث عيوب بلورية أثناء عملية الرش ، واهيانا صعوبة الحصول على السمك المطلوب او مادة الغشاء المطلوبة بسبب مسار التفاعل الكيميائي والتحلل الذي يحدث بين المواد اثناء عملية الترسيب على القواعد الساخنة [18].

ومن اجل الحصول على غشاء متجانس هنالك عدة عوامل يجب مراعاتها عند عملية الترسيب والتي لها الاثر الكبير في انجاح تقنية الرش وهي :

**a-** درجة حرارة القواعد (Substrates temperature) وهي من اهم العوامل المؤثرة على تحضير الغشاء وطبيعة عملية التحلل الكيميائي .

**b** - موقع القواعد (Substrates position) من حيث التوزيع الحراري على سطح السخان .

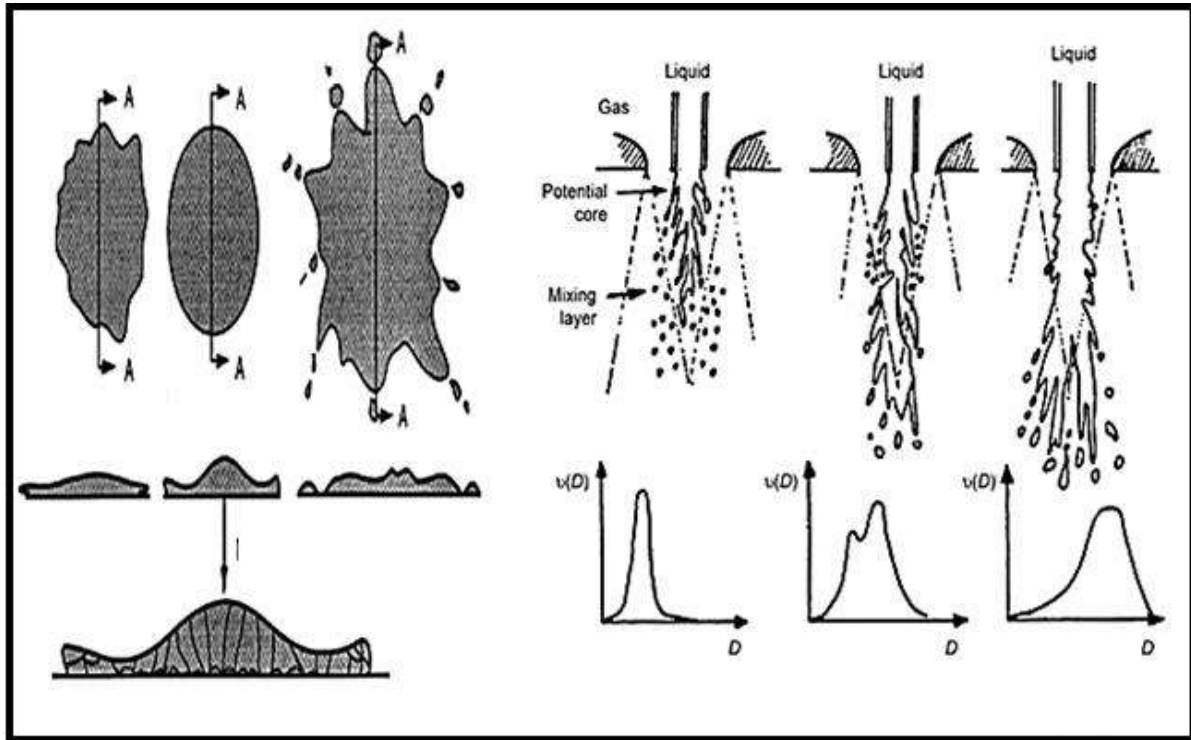
**c** - المسافة العمودية (Vertical distance) بين فوهة جهاز الرش و سطح السخان الكهربائي حيث موضع القواعد يجب ان تكون مسافة ملائمة لضمان وصول المادة على شكل رذاذ.

**d** - معدل الرش (Rate spray) للمحلول يجب ان يكون بمعدل ثابت إذ ان زيادة معدل الرش او نقصانه يؤدي الى تشوه الغشاء.

**e-** مدة الرش (Time spray) عملية رش المحلول لا تتم دفعة واحدة منعا للتبريد الزائد ولكي تعود القاعدة الزجاجية لدرجة حرارتها الأصلية لضمان حصول نمو الغشاء، تعاود العملية عدة مرات للحصول على السمك المطلوب.

**f-** ضغط الهواء (Air pressure) تثبيت ضغط الهواء اثناء عملية الرش لضمان سقوط المحلول على هيئة رذاذ وليس قطرات .

**g** -هندسية جهاز الرش وقطر فوهته، وحجم وشكل قطرات المحلول الساقطة وزاوية سقوطها وطريقة توزيعها على القواعد وكما مبين في الشكل (2-1) [16,17,18].



شكل(2-1) تأثير حجم قطرات المحلول في عملية الرش الكيميائي الحراري في البناء البلوري [16]



(4-1) الخصائص الكيميائية والفيزيائية لأوكسيد الزركونيوم ( $ZrO_2$ ) (زركونيا)**Properties of zirconium dioxide (Zirconia) chemical and physical**

يعدّ الزركونيوم (Zr) من العناصر الفلزية المهمة جداً، اكتشف من قبل الكيميائي الألماني (M.H. Klaproth) (1789)، وهو من العناصر الانتقالية التي تحتوي على أغلفة ثانوية غير كاملة الامتلاء (مملوءة جزئياً  $Zr^{40} . 4d^2 . 5s^2$ ) (Partially filled)، الزركونيوم معدن مقاوم للتآكل للعديد من الأحماض والقواعد وهو ذو درجة انصهار وغلجان عالية وقابلية توصيل كهربائي وحراري عالٍ وقد أدت هذه الخصائص إلى الاستخدام الواسع النطاق خاصة في محطات الطاقة النووية [19,20]

وتتملك أكاسيد العناصر الانتقالية خواص فيزيائية وكيميائية مهمة جداً بالإضافة إلى تطبيقاتها المختلفة، ويعتبر أوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  أو (زركونيا) من المركبات السيراميكية المستقرة ذات تركيب بلوري متعدد الأشكال احادي الميلان (Monoclinic) ورباعي الزوايا (Tetragonal) ومكعب (Cubic) [21,22,23].

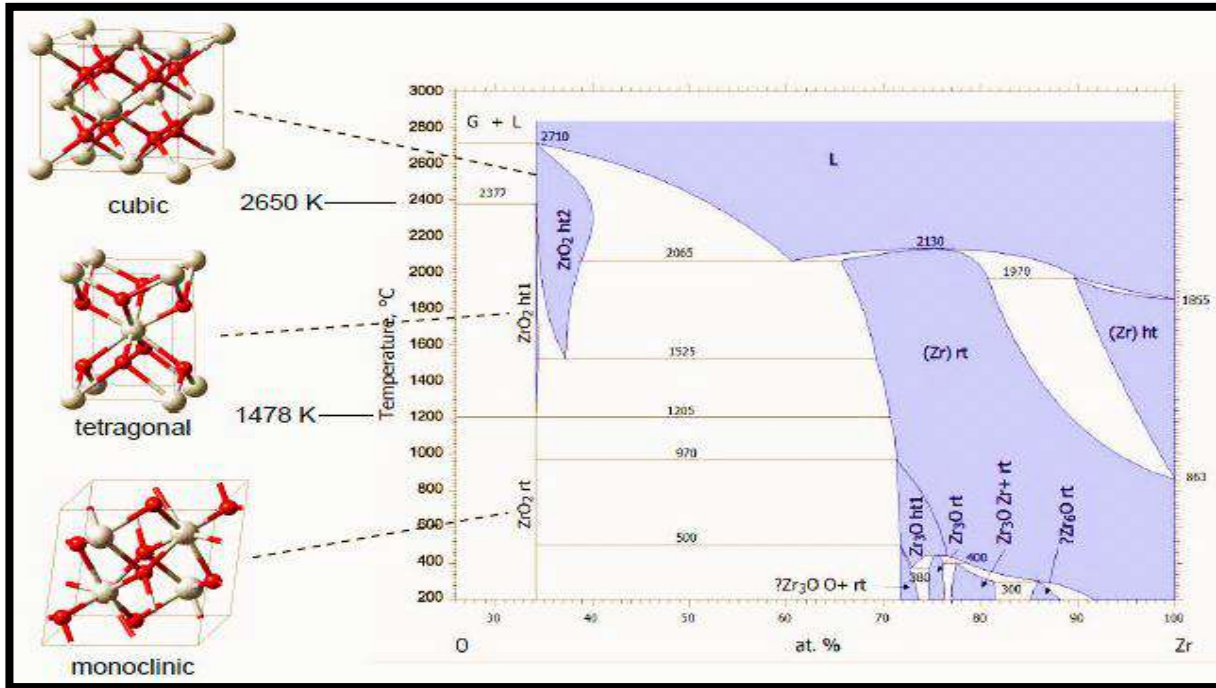
• اول الاطوار المتشكلة يكون فيها أوكسيد الزركونيوم بشكل احادي الميلان (Monoclinic) ويتحول إلى الطور الرباعي الزوايا (Tetragonal) عند زيادة درجات الحرارة إلى  $(1170^{\circ}C)$  [23,24].

• التركيب الرباعي الزوايا من أوكسيد الزركونيوم يتشكل عند مدى درجات الحرارة  $(1170-2370^{\circ}C)$  والعكس صحيح  $(1170-2370^{\circ}C)$  عند التبريد، حيث تصاحب هذه العملية تمدد في حجم الخلية، بالإضافة إلى المعاملة الحرارية يمكن الحصول على الطور الرباعي بعملية التشويب بنسب عالية لأوكسيد الزركونيوم النقي  $ZrO_2$ ، أوكسيد الزركونيوم الرباعي يتميز بخصائص مهمة فهو من المواد ذات التوصيلة الأيونية الجيدة، والتوصيلية الحرارية المنخفضة، ويتميز بارتفاع درجة حرارة الانصهار، ويكون ثابتاً ضد الإشعاعات المؤينة، وهو ذو معامل انكسار عالي [21,22,23].

وإثناء عملية الانتقال والتحول بين المراحل البلورية عادة ما تحدث شقوق تدعى الشقوق الميكروية غالباً ما يتميز بها الطور الرباعي حيث يعدّ الطور المقيد من ناحية موقع التحولات بالحرارة، يمكن ان تحدث هذه التحولات عكسياً من الطور المكعب إلى الرباعي الزوايا ثم احادي الميل عند التبريد ويرافق مرحلة التغيير هذه تغير في الحجم ضمن مديات تمدد الحجم في البنية البلورية (3-5%) [24].

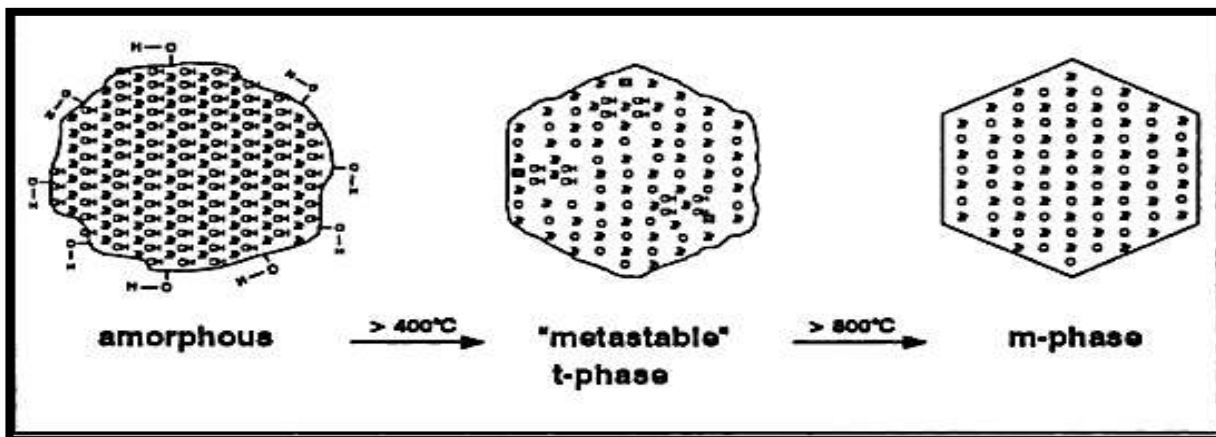
• في درجة حرارة أعلى من  $2370^{\circ}C$  يتحول أوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  من الطور الرباعي إلى الطور المكعب حيث الطور الأكثر استقراراً ويطلق عليه غالباً (بالماس الوهمي) اذ يدخل في صناعة الحلي

بشكل كبير ،ويتميز بخصائص بصرية وميكانيكية مهمة مثل: معامل الانكسار، والصلابة ، وهو واحد من أكثر المواد المهمة في مجال تطبيقات تكنولوجيا البيئية [24].ويمكن توضيح آلية التحولات من خلال الشكل (3-1) الذي يمثل مخطط الطور (phase diagram) للتحولات البلورية بحسب درجات الحرارة لأوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  [21].



شكل (3-1) مخطط الطور للتحولات البلورية لأوكسيد الزركونيوم بحسب درجات الحرارة [21] .

إن طبيعة تشكيل هذه الأطوار البلورية يكون وفقاً لمعايير معينة من حيث درجات الحرارة ،وحجم البلورات والمعالجات السطحية بالإضافة الى دور عملية التشويب بنسب عالية في تشكيل هذه الأطوار ودورها في تحسين خصائصها .وكما موضح بالشكل [4-1] [23] .

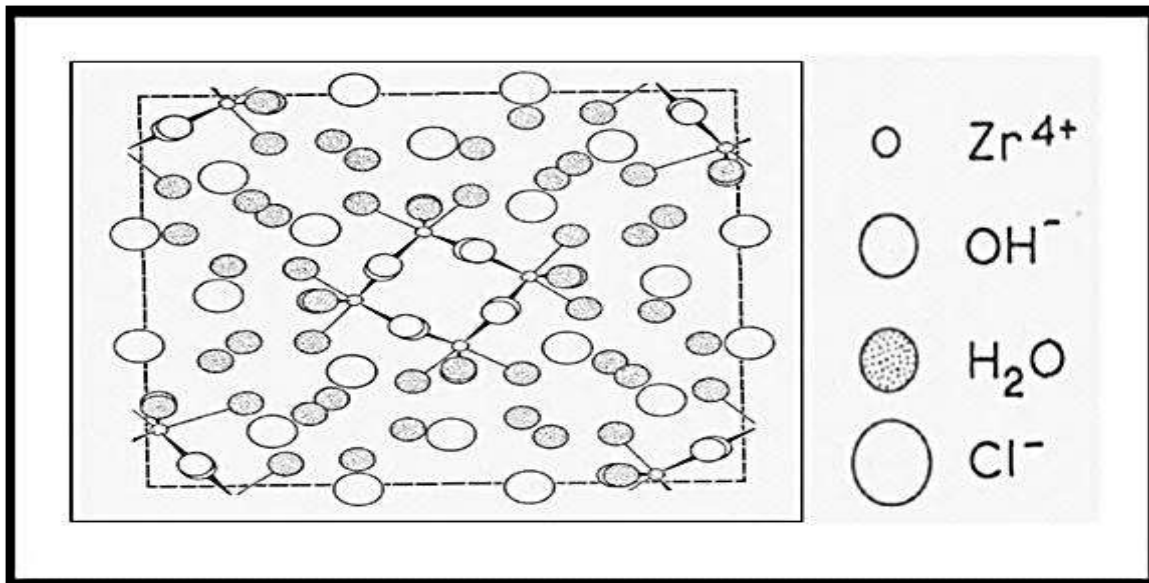


شكل (4-1) تأثير درجات الحرارة على طبيعة البناء البلوري ( $ZrO_2$ ) [23] .



يدخل اوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  في العديد من التطبيقات، ومنها: في المجال الالكتروني، وصناعة الخلايا الشمسية، والثنائيات، واجهزة الاستشعار (متحسسات الضوء والغاز)، ويستخدم في الطلاء لنقطة انصهاره العالية ومقاومته للتآكل والصلابة المرتفعة [24] ، أوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  المكعب المعروف عنه (الماس الوهمي ) يستخدم في صناعة الحلي والزينة لما له من خصائص بصرية وميكانيكية مناسبة ، مثل معامل الانكسار والصلابة العالية [25]، وقد نال اهتماماً كبيراً في مجال طب الاسنان [26] ،بالإضافة الى دوره الحيوي في طب العظام وجراحتها وزراعتها [27] .

ومن الخصائص الكيميائية لأوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  انه من المركبات الغير عضوية عديم الذوبان في الماء وحامض الهيدروكلوريك و حامض الهيدروفلوريك، يذوب بالتسخين في خليط مكون من جزأين من حمض الكبريتيك وجزء من الماء [28]. تدخل العديد من الاملاح في تحضيره ومنها الاملاح المائية اوكسي كلوريد الزركونيل ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) وهي مادة صلبة بيضاء اللون وزنها الجزيئي  $322.25 \text{ g/mol}$  قابلة للذوبان في الماء، لا تذوب في المذيبات العضوية، وتدخل في مجال صبغة الأنسجة، وصناعة مركبات الزركونيوم، وصناعة الأصباغ عالية الجودة [24,28]. بنيت هذه الاملاح من ايون الزركونيوم  $Zr^{4+}$  واثنين من ايونات الكلوريد مترابطة معاً بثماني جزيئات من الماء كما موضح في الشكل (5-1) [22].



شكل (5-1) التركيب البلوري لأملاح ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) [22].

جدول (1-1) بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد المستخدمة في تحضير الأغشية النقية والمشوبة [28].

المعلومات	اوكسيد الزركونيوم	نترات الكوبلت	كلوريد التيتانيوم
الصيغة الكيميائية	ZrO <sub>2</sub>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	TiCl <sub>3</sub>
اللون	مسحوق ابيض	مسحوق احمر باهت	سائل ازرق
الوزن الجزيئي (g/mol)	123.22	182.94	154.26
الكثافة (g/cm <sup>3</sup> )	5.85	2.49	2.64
نقطة الانصهار (°C)	2680	56	425
نقطة الغليان (°C)	4300	100-105	960
التركيب البلوري	مكعب- رباعي-احادي الميل	-	-
طاقة الفجوة eV	4 - 6	-	-
نوع الموصلية	p-type	-	-

## Literature Survey

## (5-1) الدراسات السابقة

اجريت العديد من الدراسات والأبحاث في مجال الأغشية الرقيقة ومدى تطويرها من خلال الاهتمام بدراسة المواد شبه الموصلية وخصائصها الفيزيائية والكيميائية ومن هذه المواد هي أوكسيد الزركونيوم ZrO<sub>2</sub> إذ اهتم الباحثون بتحضير ودراسة اغشية ZrO<sub>2</sub> بطرائق ترسيب مختلفة ودراسة خواصها الكهربائية والبصرية والتركيبية وأهمية استخدامها في التطبيقات الالكترونية، ومن هذه الدراسات:

درس الباحث (P. Peshev) [29] وجماعته في سنة (2003) اغشية  $ZrO_2$  المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري (Spray pyrolysis) والمرسبة على ارضيات من السيليكا ، إذ استخدمت املاح اوكسي كلوريد الزركونيل  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  بعد اذابتها بالماء المقطر، وتم الحصول على اغشية غير متبلورة وبعد معالجتها بعملية التلدين وبدرجات حرارة ( $500-700^\circ C$ ) تم الحصول على اغشية رقيقة متبلورة وتم دراسة الخصائص التركيبية حيث تبين انها ذات طور مكعب ومتجانسة التوزيع من خلال فحص المجهر الالكتروني، وان الأغشية كانت ذات بنية نانوية من خلال حساب الحجم الحبيبي لها .

حضر الباحث (D. Milius) [30] وجماعته في سنة (2004) اغشية  $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$  إذ تم ترسيب الاغشية بطريقة التريذ المكنتروني (DC) بوجود غاز الاوكسجين وبضغوط مختلفة (0.5-1.8)Pa، على ارضيات من مادتي (Ni-cermet وسبانك -600) الاغشية التي رسبت على الارضية (Ni-cermet) تم اكسدتها بظروف حرارية ( $1573K$ ) ولمدة 5 ساعات ، الأغشية المحضرة كانت ذات بنية نانوية وتم اجراء القياسات التركيبية واطهار التركيب البلوري المكعب، وظهرت نتائج المجهر الالكتروني الماسح (SEM) وجود بعض الجزر والشقوق (Cracks) .

درس الباحث (T.Nan Lo) [31] في سنة (2004) اغشية أوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  مع (Porcelain) على قواعد من التيتانيوم النقي بطريقة طلاء الرش بالبلازما (Plasma-Sprayed) بشكل طبقات متتالية يتوسطها  $ZrO_2$  وتم قياس قوة الترابط بينهم إذ اظهرت النتائج أن زيادة قوة الترابط للطلاء تتزايد بوجود طبقة وسيطة بنسبة (55.7%) من  $ZrO_2$ ، وأثبتت نتائج مجهر القوى الذرية (AFM) الخشونة العالية للسطح والتي ادت الى زيادة الترابط بين الطبقات.

قام الباحث (R. López Ibáñez) [32] وجماعته سنة (2005) بتحضير أغشية أوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  بتقنية الرش الكيميائي الحراري (Spray pyrolysis) على قواعد من الالمنيوم الصلب، وتم دراسة تأثير متغيرات الانحلال الحراري على معدل النمو للغشاء المرسب كعوامل الحرارة وتركيز المحلول وضغط الهواء إذ كان هناك تأثير كبير لدرجة الحرارة على الاغشية المرسبة من خلال اجراء القياسات التركيبية والبصرية ولوحظ تحسن في الخصائص البصرية بزيادة درجات الحرارة مع انخفاض في طيف الانعكاسية عند اعماق الطول الموجي ، وكذلك تحسن ملحوظ لطبيعة بناء البنية البلورية .

درس الباحث (Z.W. Quan) [33] وجماعته في سنة (2005) أغشية أوكسيد الزركونيوم المشوبة باليوروبيوم  $ZrO_2:Eu^{+3}$  بطريقة الرش Spray pyrolysis ودرست الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية إذ تم الحصول على الطور الرباعي الزوايا عند التلدين بدرجة  $500^\circ C$  وازداد تبلور المادة بزيادة درجة التلدين مع زيادة نمو حجم الجسيمات ، وعند التشويب باليوروبيوم تبين عدم تغير الطور البلوري



وانما ادت عملية التشويب الى تحسن البناء البلوري من خلال دخول ايونات اليوروبيوم ضمن مواقع استبدالية مع ايونات الزركونيوم  $Zr^{+4}$  في أوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$ .

حضر الباحث (R. Neagu) [34] وجماعته في سنة (2006) بتقنية الترسيب الكيميائي الكهربائي (Electrostatic spray) لرداذ محلول اوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  على أرضيات من الزجاج والفولاذ المقاوم للصدأ وتم دراسة العوامل المؤثرة على طبيعة الغشاء مثل مادة الأرضيات ودرجة الحرارة ومناقشة النتائج بالاعتماد على القياسات المجهرية ، وقد وجد ان لعملية التشويب دور واضح في تحسين طبيعة الغشاء وإن خليط من المواد المتحللة هي أكثر ملاءمة من المحاليل النقية بسبب زيادة ذوبانية الأملاح خلال التبخر في درجات حرارية عالية فيقلل ذلك من حدوث الشقوق بسبب التجفيف .

درس الباحث (P. Boonpitak) [35] سنة (2008) الخصائص الفيزيائية لأغشية أوكسيد الزركونيوم المشوبة بالكوبلت ( $ZrO_2 \cdot Co$  5%) والمحضرة بتقنية التحلل الحراري (Spray pyrolysis)، تم دراسة الخواص التركيبية وأظهرت النتائج تشكل الطور الرباعي الزوايا وظهور بعض مستويات الكوبلت المكعب ولوحظ تحسن في البناء البلوري عند إضافة الكوبلت إذ لوحظ زيادة في شدة المستويات البلورية واستقرارية الطور الرباعي وكذلك زيادة في الحجم الحبيبي .

درس الباحثان (A. H. Ataiwi and A. Abdul-Hamead) [36] سنة (2009) الخواص التركيبية لأغشية أوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  المُحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري (Spray pyrolysis) تم ترسيب أغشية الزركونيا النقية و الزركونيا المشوبة بنوعين من المعادن وهما : الالمنيوم ، والكوبلت ( $Al, Co$ ) وبنسب وزنية بلغت (5wt%) على قواعد من الزجاج والفولاذ المقاوم للصدأ (304) ، اظهرت نتائج القياسات التركيبية ان الأغشية المترسبة كانت متبلورة، والطور المتكون هو رباعي الزوايا وبحجم حبيبي نانوي بلغ قبل التشويب (148.6nm) وبعد التشويب أزداد الحجم الحبيبي ، وبلغت قيمة المسامية للزركونيا النقية ( $2.5 \text{ pore/cm}^2$ ) والمشوبة بالالمنيوم والكوبلت بلغت بالتوالي ( $1.5.2 \text{ pore/cm}^2$ ) ، وبلغت قيمة الخشونة السطحية للزركونيا النقية ( $0.21 \mu$ ) والمشابه بالالمنيوم ( $0.90 \mu$ ).

حضر الباحث (M.Mothana Abd-Alkadum) [37] سنة (2010) أغشية أوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  النقية والمطعمة بأوكسيد النحاس ( $CuO$ ) وبنسب مختلفة (10,8,5%) باستخدام تقنية الترسيب بالليزر النبضي (Pulsed Laser)، باستخدام ليزر نيديميوم ياك النبضي ذي الطول الموجي (1064nm)، على قواعد من الزجاج والسيليكون، وتم معالجة الأغشية المرسبة حراريا بعملية التلدين بدرجات حرارة مختلفة (373,473 K)، تم دراسة الخصائص التركيبية قبل وبعد اجراء عملية تلدين الأغشية وتبين ان الاغشية المرسبة ذات تركيب متعدد التبلور وان عملية التلدين أدت الى تحسن البناء البلوري الى جانب ذلك زيادة

الحجم الحبيبي ، وتم قياس تأثير هول وتبين ان المادة كانت ذات توصيلية من نوع P-type وان معامل هول ( $R_H$ ) يقل بزيادة نسب التشويب ويزداد بزيادة درجة الحرارة ، وتم دراسة الخصائص البصرية ولوحظ نقصان في النفاذية عند التشويب وتم تحديد فجوة الطاقة بقيمة (4.29 eV) وانخفضت مع زيادة نسب الشوائب .

حضر الباحث (K. Šmits) [38] سنة (2010) بلورات نانوية من أغشية أكسيد الزركونيوم ( $ZrO_2$  المرسبة بخمس تقنيات مختلفة - sol-gel , hydrothermal , material laser ablation - vaporization , chemical, hydrothermal) وتم دراسة الخصائص الفيزيائية ومنها الخصائص التركيبية للأغشية النقية والمشوبة بعنصر اليوروبيوم Eu إذ تم الحصول على الطور الاحادي والرباعي الزوايا عند التشويب مع تحسن في البناء البلوري نتيجة لتأثير أيونات اليوروبيوم  $Eu^{+3}$  ، بالإضافة الى ذلك درست الخصائص البصرية وكثافة التلألؤ البصري لكل طريقة من طرائق تحضير العينات .

حضر الباحث (P.S. More) [39] وجماعته سنة (2012) أغشية أكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  المرسبة بطريقة الرش الكيميائي الحراري (Spray pyrolysis) على أرضيات من الزجاج ، إذ تم تحضير محلول من أكسيد الزركونيوم مع البولي اثيلين كلايكول (Di Ethylene Glycol) بتركيز مختلفة، وبدرجة حرارة ( $450^\circ C$ ) ، وتم تحضير متحسس غاز (Gas sensor) ودرست الخصائص الكهربائية والتحسسية لمعرفة تأثير الاشابة بمادة البولي اثيلين كلايكول على تحسس المادة للغاز إذ لوحظ تحسن في القياسات التحسسية للغاز وبدرجات حرارية مختلفة .

درس الباحث (S.López-Romero) [40] وجماعته في سنة (2013) الخصائص التركيبية لأوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  النقي والمشوب بالتيريبيوم  $Tb^{3+}$  بنسب تشويب مختلفة (1,2,3,5,10%) بتقنية تسخين واحتراق المحلول عند دراسة الخصائص التركيبية لوحظ انه بزيادة نسب التشويب بالتيريبيوم يحدث تحسن وانتظام في بناء البنية البلورية لمشاركة ايونات التيريبيوم الموجبة ذات التأكد الثلاثي وظهور الطور الاحادي وبزيادة نسب التشويب عند 5% تم الحصول على الطور الرباعي في  $450^\circ C$  مع زيادة في حجم الحبيبات، كذلك تم إجراء الاختبارات المجهرية SEM ودراسة الخصائص البصرية للعينات ابتداء من الطول موجي من 325nm ، إذ لوحظ زيادة في الامتصاصية البصرية وانخفاض النفاذية وكانت قيم معامل الانكسار بين المدى (3-6).

حضر الباحث (J. Zhang) [41] وجماعته في سنة [2014] اغشية اوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  بتقنية الرش الكيميائي الحراري (Spray pyrolysis) تحت ضغط من تدفق غاز  $N_2$  على قواعد مصنعة من عنصر الزركونيوم Zr ، وتم دراسة مورفولوجيا السطح للأغشية المرسبة في درجات حرارية

مختلفة  $700,800,900^{\circ}\text{C}$  واجراء الاختبارات المجهرية SEM,TEM إذ أظهرت تشكل الياف نانوية موحدة ومتجانسة في حدود 100 nm ولوحظ زيادة في حجم قطر الاليف بزيادة درجة الحرارة وتأثير القاعدة .

درس الباحث ( K. Joy ) [42] سنة (2014) الخصائص البصرية والتركيبية لأغشية  $\text{ZrO}_2$  النقية والمشوبة بالتيريبيوم (Terbium (Tb) وبنسب مختلفة (3,5,8 % )، على ارضيات من الكوارتز باستخدام تقنية التدوير (sol-gel) ،من خلال دراسة الخصائص البصرية تبين ان هناك هبوط حاد في النفاذية البصرية مع تزايد نسب التشويب ، وهذا يجعلها مادة جيدة ومرشحة للتطبيقات الالكترونية ،ولوحظ كذلك زيادة في معامل الانكسار بزيادة نسب التشويب ، وكان هناك انخفاض في فجوة الطاقة البصرية (eV) 5.73-5.54 والتي تم حسابها من علاقة (Tauc) و زيادة الامتصاصية نتيجة إثارة الكترونات من نطاق التكافؤ نحو نطاق التوصيل ،ومن خلال نتائج القياسات التركيبية لحيود الأشعة السينية تظهر هيكل رباعي الزوايا مع اختلاف في الحجم الحبيبي .

قام الباحث ( I. John Berlin ) [43] وجماعته سنة (2014) بتحضير أغشية  $\text{ZrO}_2$  بتقنية التدوير (Sol-gel) وتم التشويب بالمنغنيز (Mn) على ارضيات من الكوارتز ، إذ تم دراسة تأثير التشويب على الخصائص البصرية وقد وجد ان فجوة الطاقة البصرية تتغير باختلاف نسب التشويب إذ انخفضت فجوة الطاقة (5.72-4.52 eV) بزيادة نسب التشويب ، وكانت قيمة متوسط النفاذية (70%) جعل منها مادة جيدة ومرشحة في التطبيقات الالكترونية ،وتم دراسة الخصائص التركيبية إذ لوحظ تشكل طورين من البناء البلوري الاحادي الميلان (Monoclinic) والطور الرباعي الزوايا (Tetragonal)، حيث حصل الاستقرار عند الطور الرباعي بزيادة التشويب ،مع زيادة في الحجم الحبيبي ولوحظ زيادة في معدل خشونة السطح ومتوسط الجذر التربيعي عند التشويب .

حضر الباحثان (S. B. Deshmukh and R. H. Bari) [44] سنة (2015) بتقنية الرش الكيميائي الحراري (Spray Pyrolysis) أغشية أكسيد الزركونيوم ( $\text{ZrO}_2$ ) بمولارية (0.05M) من أملاح اوكسي كلوريد الزركونيل  $\text{ZrOCl}_2.8\text{H}_2\text{O}$  ، على ارضيات من الزجاج بمعدل رش (5ml/min) ،لذنت الاغشية المرسبة لمدة ساعة بدرجات حرارية واقعة ضمن المدى ( $350-500^{\circ}\text{C}$ ) ،تم دراسة الخصائص التركيبية وكانت الاغشية ذات بنية نانو مترية تشكلت بالطور الرباعي الزوايا واحادي الميلان ، ودرست الخصائص الكهربائية والتحسيسية لتحضير متحسس غاز الأمونيا إذ كانت اقصى استجابة للغاز (58.5) في ( $150^{\circ}\text{C}$ ) .



حضر الباحثان (I. John Berlin and K.Joy) [45] سنة (2015) أغشية أكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  بتقنية طلاء التدوير (Sol-Gel) على قواعد من الكوارتز ، وتم دراسة البنية التركيبية للأغشية المترسبة النقية والمشوبة بالذهب وبنسب مختلفة (4,8,10,12) لأطوار البلورية الاحادي الميلان (monoclinic) والرباعي الزوايا (tetragonal) والمكعب (cubic) التي تشكلت ، وتم دراسة الخصائص البصرية ولوحظ نقصان في فجوة الطاقة من (5.40-5.72) .

درس الباحث (W. Foong Lim) وجماعته [46] في سنة (2016) تأثير عملية التلدين بدرجات الحرارة المختلفة (700-900 °C) على الخصائص التركيبية والكهربائية والكيميائية على أغشية (Lanthanum) المشوبة بأوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  بتقنية ترسيب الطبقات الذرية (Atomic layer) على قواعد من (4H-SiC) ودراسة تأثير التشويب ، أظهرت نتائج الفحوصات الكيميائية بالتحليل الطيفي (XPS) للأغشية المدنة بدرجات حرارية مختلفة ضمن المدى (700-900°C) وجود خمس عناصر (La,Zr,O,Si,andC) ، لوحظ كذلك تحقيق أفضل خصائص كهربائية ، وأكدت النتائج أنّ العينات المشوبة ب  $ZrO_2$  تعطي افضل تحسسية لغاز الاوكسجين عند استخدامها كمتحسس غازي إذ كان تأثير أوكسيد الزركونيوم كمادة مشوبة تأثير تحفيزي حسن من الخصائص المدروسة .

درس الباحث (A. Hojabri) [47] في سنة (2016) الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  المرسبة على أرضيات من الكوارتز والسيليكون والتي حضرت بتقنية التريذ المكنتروني ، وأوضحت القياسات التركيبية ان البناء البلوري يتغير من (amorphous) الى التركيب البلوري عند اجراء عملية تلدين الأغشية لمدة 60 دقيقة وعلى حرارة (450 °C) حيث تشكل الطور الرباعي الزوايا ، كما اظهرت نتائج قياسات مجهر القوة الذرية ان معدل خشونة السطح للأغشية المرسبة يعتمد على مدة التلدين ، ولوحظ انخفاض في فجوة الطاقة البصرية eV (5.50-5.34) .

حضر الباحث (V.G. Myagkov) [48] وجماعته سنة (2016) أغشية رقيقة من ترسيب الكوبلت Co على أرضيات من الزجاج وبدرجة حرارة (250 °C) بطريقة تفاعل (Thermite) وتم تعريض الاغشية لبيئة مؤكسدة في (350°C) للحصول على  $Co_3O_4$  ورسبت الطبقة العليا من الزركونيوم في درجة حرارة الغرفة وبتسلسل طبقي، لوحظ ان التفاعل يحدث بين الأكاسيد ( $ZrO_2, CoO$ ) عند درجات حرارية عالية ، ثم اجريت القياسات التركيبية وبعد اجراء عملية التلدين في (400 °C) حيث تشكل الطور الرباعي الزوايا من أوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  .

## (6-1) الهدف من البحث

## Aim of The Work

نظراً للأهمية المتزايدة لأوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  ولما له من استخدامات واسعة في التطبيقات العملية وبشكل غشاء رقيق لذلك تهدف هذه الدراسة الى إمكانية تحضير اغشية أوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  النقية والمشوبة بالكوبلت والتيتانيوم بطريقة الرش الكيميائي الحراري Spray Pyrolysis ، ودراسة الخصائص التركيبية، والبصرية، والكهربائية للأغشية المحضرة مع دراسة تأثير التشويب بشائبي الكوبلت والتيتانيوم بثلاث نسب مختلفة % (4,8,12) على الخصائص التركيبية والبصرية ، وإمكانية تحضير متحسس غاز  $NO_2$  بترسيب أوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  المشوب بعنصري (Co,Ti) على أرضيات من السيليكون والزجاج ودراسة تأثير التشويب ومادة الأرضيات المستخدمة على الاستجابة والتحسس .

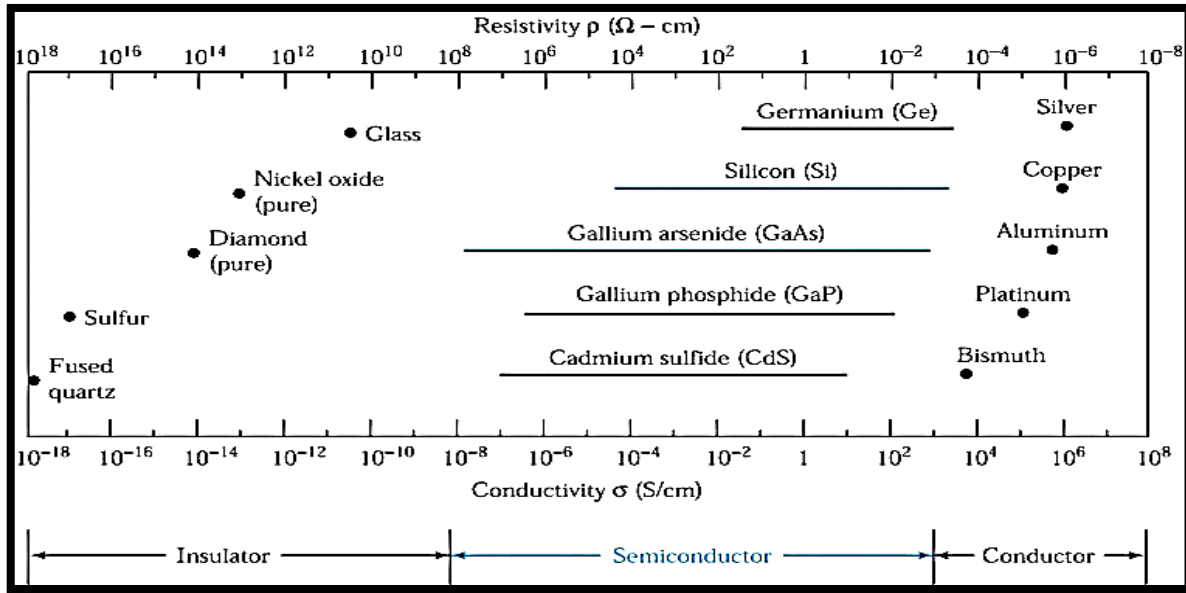
## Introduction

## (1-2) المقدمة

تصنف المواد الصلبة بحسب قابليتها على التوصيل الكهربائي الى ثلاثة أنواع ، وهي:  
الموصلات (Conductors) وتكون ذات قابلية عالية جداً على التوصيل الكهربائي وتكون توصيليتها الكهربائية بحدود  $[10^3-10^8] \text{S/cm}$  مثل: الالمنيوم والنحاس وتمتلك مقاومة نوعية عند درجات الحرارة الاعتيادية مقدارها  $[10^{-6} \Omega \text{cm}]$  [49].

العوازل (Insulators) وتكون ذات توصيلية كهربائية واطئة جداً او معدومة حيث تتراوح قيمتها بين  $[10^{-18}-10^{-8}] \text{S/cm}$  مثل هذه المواد هو: الزجاج، والكوارتز، تمتلك العوازل مقاومة نوعية مقدارها  $[10^{21} \Omega \text{cm}]$  [49].

اشباه الموصلات (Semiconductors) تمتلك هذه المواد مقاومة نوعية بحدود  $[10^{-8}-10^3] \text{S/cm}$  ، بينما تقع توصيليتها الكهربائية بين توصيلية المواد الموصلة وتوصيلية المواد العازلة . [49,50,51] كما موضح بالشكل (1-2).



شكل (1-2) المدى المثالي للتوصيلية الكهربائية للموصلات، أشباه الموصلات والعوازل [50].

يمكن التحكم بعملية التوصيل الكهربائي للمواد شبه الموصلة عن طريق درجات الحرارة حيث عند درجات الحرارة الواطئة تسلك هذه المواد سلوك المادة العازلة ، وعند ارتفاع درجات الحرارة الى قيمة معينة عندئذ تمتلك هذه المواد قدرأ من التوصيل الكهربائي إذ تزداد كثافة الالكترونات المتوفرة للتوصيل بزيادة درجة الحرارة ويزداد تحفز الالكترونات واكتسابها للطاقة الحرارية ، مما يؤدي الى



اجتياز فجوة الطاقة الممنوعة، لكن هذا لا يعني ان تتصرف هذه المواد كمادة فلزية فعند ارتفاع درجات الحرارة، فان مقاومة المواد شبه الموصلة (ذات المعامل الحراري السالب) سوف تقل وبذلك تكتسب قابلية التوصيل الكهربائي .

تتميز المواد شبه الموصلة بعدة مميزات مهمة اخرى يمكن ذكرها كالاتي :

**a-** امتلاكها مقاومة ذات معامل حراري سالب .

**b-** تُظهر حساسية عالية للضوء وذلك من خلال الظاهرة الكهروضوئية .

**c-** تمتاز المواد شبه الموصلة بزيادة ملحوظة في التوصيلية الكهربائية عند أحتوائها على ذرات شائبة.

**d-** التوصيل الكهربائي يتم عن طريق نوعين من حاملات الشحنة الالكترونات في أشباه الموصلات النوع السالب (n-type) ، والفجوات في أشباه الموصلات النوع الموجب (p-type) .

**e-** تمتلك قدرة كهروحرارية (Thermo electric power) عالية مقارنة بقدرة المواد المعدنية . [52] ، [49,50,51].

## Structure of Solid Materials

## (2-2) تركيب المواد الصلبة

تصنف المواد الصلبة تبعاً لتركيبها البلوري الى المواد البلورية (*Crystalline materials*) و المواد العشوائية (*Amorphous materials*).

## Crystalline Materials

## (1) المواد البلورية

ان الحكم على المادة فيما اذا كانت بلورية لا يعتمد على مظهرها الخارجي وانما يعتمد على مدى انتظام ذراتها وجزئياتها في ترتيب دوري على المستوي الميكروسكوبي واذا كانت هذه الصورة قد افترضت قديماً فإن البرهان العلمي عليها قد تأكد عام (1913) عندما بزغ علم البلورات مستنداً إلى الاشعة السينية وامكانياتها، [53] ، وتنقسم المواد البلورية إلى :

## Single Crystal Materials

## a- المواد احادية التبلور

وهي المواد التي تكون ذراتها ذات ترتيب هندسي منتظم ومرتب بشكل دوري مكونة تشكيلة ثلاثية الابعاد وبذلك فهي تمتلك نوعاً من التماثل (Symmetry) ،ويمكن ان يعدّ تركيبها ناتجاً من تكرار وحدة

الخلية (Unit cell) ثلاثية الابعاد ولمدى طويل لذلك يعرف ترتيبها بالمدى الطويل ( Long- range order ) وكما موضح بالشكل (a-2-2) [54]

### Polycrystalline Materials

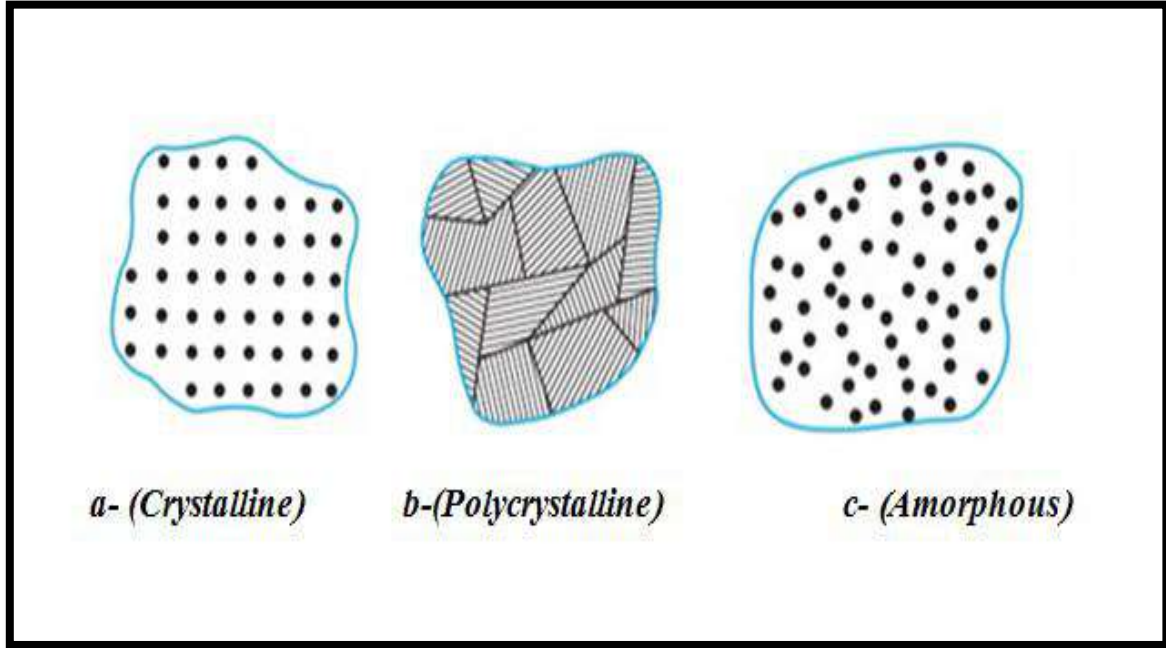
### b- المواد متعددة التبلور

تسمى المواد الصلبة بالمواد اللابلورية عندما تتوقف دورية النمط الهندسي ويظهر ما يسمى بالحدود الحبيبية (Grains boundary) التي تفصل بين بلورات المادة المفردة والتي يطلق عليها بالحبيبات (Grains)، اي ان الترتيب الدوري المنتظم ينتهي عند حدود الحبيبات والتي تعتبر الأوجه الفاصلة بين انتظام حبيبي واخر مجاور له، بحيث يختلف ابعاد كل ترتيب من الحبيبات تفصل بينه الحدود الحبيبية بالحجم والاتجاه، كل حبيبة من الحبيبات تمتلك ترتيباً طويلاً المدى في حين ان هذه الحبيبات نسبة الى بعضها البعض سوف تكون ترتيباً قصير المدى (Short-range order)، كما موضح في الشكل (b-2-2) [54].

### Amorphous Materials

### (2) المواد العشوائية

وهي المواد التي تتجمع ذراتها عشوائياً دون انتظام مكونة تشكيلة معقدة بحيث لا يمكن اعتبارها تركيباً تكرارياً لوحدة الخلية ويغلب على ذراتها الترتيب القصير المدى (Short-range order)، وتعد هذه الحالة غير مستقرة ثرموديناميكياً وكما موضح بالشكل (c-2-2) [55].



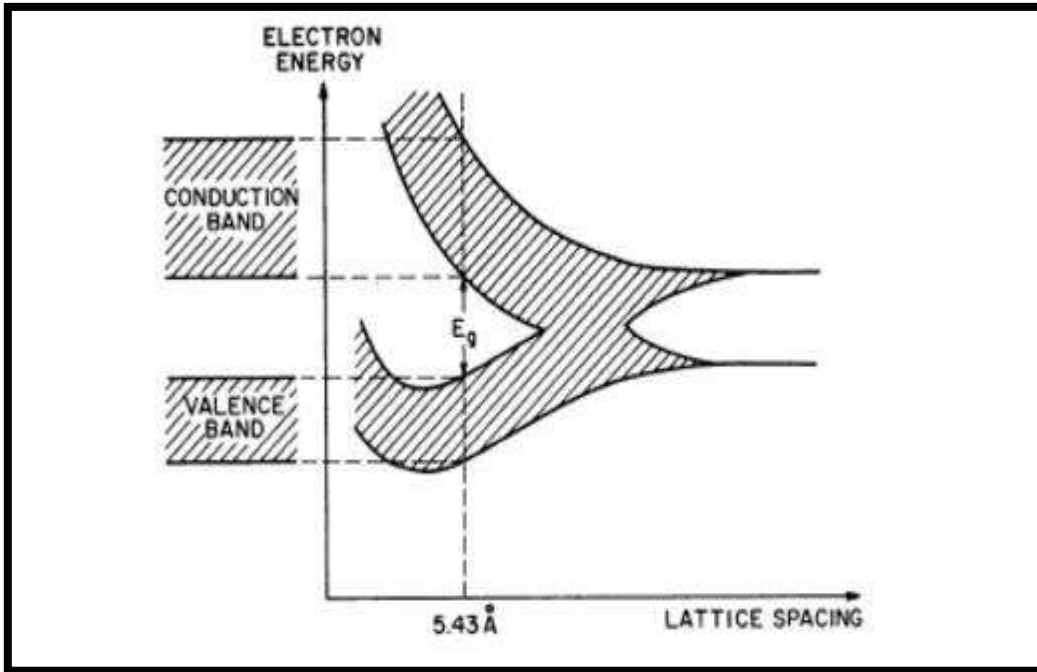
شكل (2-2) انواع المواد الصلبة تبعاً للتركيب الذري (a) البلورية (Crystalline) (b) متعددة

التبلور (Polycrystalline) (c) العشوائية (Amorphous) [54].

## Energy Bands in Crystalline Materials (3-2) حزم الطاقة في المواد الصلبة البلورية

يمكن الاستناد الى نظرية الحزم في المواد الصلبة في تحديد الخصائص الكهربائية والبصرية لأي مادة صلبة في ضوء تركيب حزم طاقتها ومدى إشغالها بالإلكترونات ،ومن خلال ميكانيك الكم امكن حساب بنية حزم الطاقة للمواد البلورية ، حيث يكون للإلكترونات في الذرة المنفردة مستويات طاقة محددة يحددها عدد الكم الأساسي ( $n$ ) وكل مستوى من هذه المستويات يمكن أن يستوعب إلكترونين، لكل منهما برم معاكس للإلكترون الآخر بحسب قاعدة باولي للاستبعاد ، عندما تجتمع  $N$  من الذرات في بلورة واحدة فإن التفاعل بين الذرات يؤدي إلى عملية أنشطار للمستوى الواحد إلى  $N$  من المستويات المنفصلة والمتقاربة فيما بينها إذ تشكل حزماً متواصلة من مستويات الطاقة تكون مساوية لعدد الذرات في البلورة ، لذلك تظهر حزم الطاقة وكأنها مستمرة [50,51] .

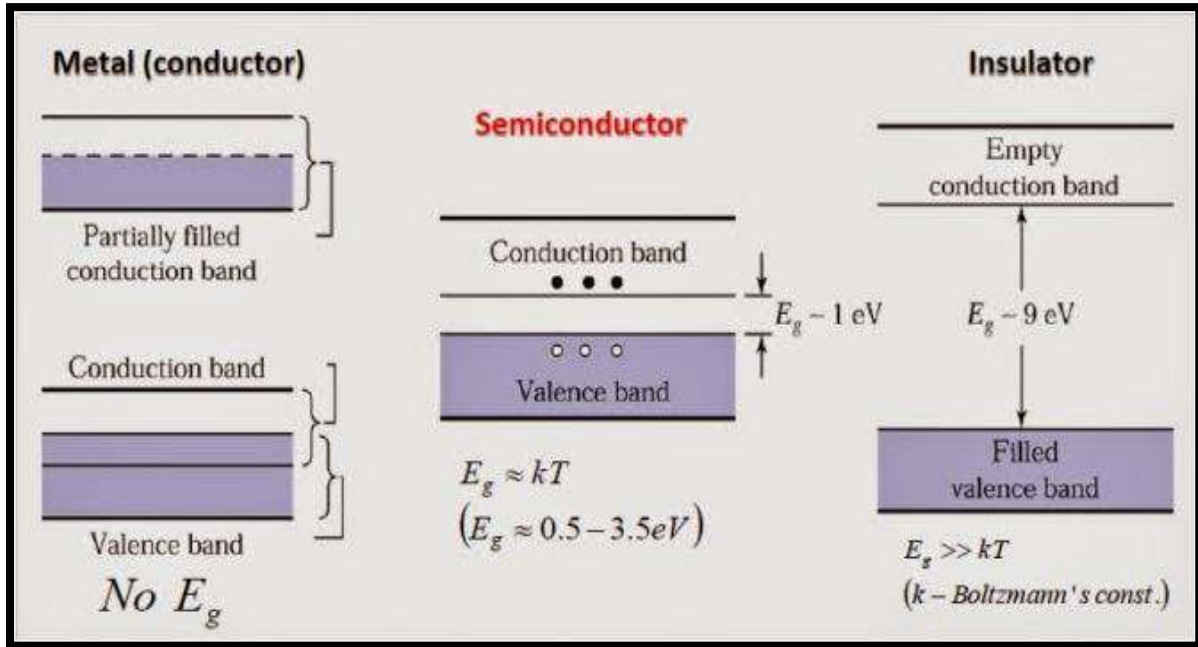
المسافة بين الذرات عندما تصبح مساوية الى ثابت الشبيكة (Lattice constant) فإن الحزمة سوف تنقسم الى حزمتين يفصل بينهما فاصل لا يمكن للإلكترونات ان تمتلك طاقة تقع ضمنه يدعى هذا الفاصل بفجوة الطاقة الممنوعة (Forbidden energy gap ( $E_g$ )) ، تدعى الحزمة التي تعلو فجوة الطاقة الممنوعة بحزمة التوصيل (Conduction band) (C.B) والحزمة التي تقع اسفلها بحزمة التكافؤ (Valence band) (V.B) كما موضح في الشكل (3-2).



شكل (3-2) حزم الطاقة في المواد البلورية [50].

ان فجوة الطاقة الممنوعة في المواد العازلة تكون كبيرة وتكون جميع مستويات الطاقة في حزمة التكافؤ مشغولة من قبل الإلكترونات في حين تكون جميع مستويات الطاقة في حزمة التوصيل فارغة، ولا يمكن للطاقة الحرارية ولا المجال الكهربائي أن يرفع الإلكترونات التي في أعلى حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل لذلك فإن مثل هذه المواد لا تستطيع نقل التيار الكهربائي [50,54] وكما في الشكل (2-4). اما بالنسبة للمواد الموصلة فإن حزمة التوصيل تكون مشغولة جزئياً بالإلكترونات او تكون متداخلة مع حزمة التكافؤ إذ تختفي فجوة الطاقة الممنوعة، بذلك يمكن للإلكترونات أعلى الحزم المشغولة جزئياً أو الإلكترونات التي تقع في قمة حزمة التكافؤ أن تنتقل إلى مستويات الطاقة الأعلى عند اكتسابها للطاقة الحركية (من المجال الكهربائي المسلط) وبذلك يمكن للتيار أن يسري بسهولة كما موضح بالشكل (2-4).

وفجوة الطاقة بالنسبة للمواد شبه الموصلة ليست بسعة فجوة الطاقة للمواد العازلة لذلك يسهل على بعض الإلكترونات الانتقال من مستوى حزمة التكافؤ الى مستوى حزمة التوصيل عبر فجوة الطاقة الممنوعة عندما يكتسب طاقة (حرارية ، ومجال كهربائي) كافية تمكنه من الانتقال ، تاركاً خلفه ما يعرف بالفجوات في حزمة التكافؤ وبفعل المجال الكهربائي المسلط سوف تكتسب الإلكترونات في حزمة التوصيل وكذلك الفجوات في حزمة التكافؤ طاقة حركية تسهم في عملية التوصيل الكهربائي ، وكما موضح بالشكل (2-4) [50,51,56].



شكل (2-4) حزم الطاقة في المواد الصلبة [59].



**Doping of Semiconductors****(4-2) عملية تشويب أشباه الموصلات**

تعرف عملية التشويب (Doping) على انها إضافة متعمدة لشوائب معينة الى أشباه الموصلات النقية او الذاتية (Intrinsic semiconductors) ، حيث تؤثر هذه الشوائب على صفات المادة شبه الموصلة والتي تكون فيها حزمة التوصيل تحوي على الكترونات مساوية لعدد الفجوات في حزمة التكافؤ ويكون عدد حاملات الشحنات قليل جداً عند درجات الحرارة الاعتيادية هذا مما يجعل معامل التوصيل الكهربائي لهذه المواد ضعيف جداً ، لذلك وجد أنه بإضافة بعض الشوائب الى أشباه الموصلات النقية فأنها تعمل على زيادة معامل التوصيل الكهربائي للمادة وكذلك ظهور نوع واحد من حاملات الشحنة وتضؤل او اختفاء النوع الآخر من الحاملات [52].

وتعد عملية التشويب الطريقة الأفضل في التحكم بتوصيلية شبه الموصل من تأثير المعاملة الحرارية لأنّ تغير الحرارة وارتفاعها يعد أمراً غير مرغوب فيه اثناء التطبيقات الالكترونية [59]، ويمكن تمييز نوعين من المواد شبه الموصلة عند تشويبها بعناصر معينة من الجدول الدوري (ذات التكافؤ الخماسي والثلاثي). ويعتبر (Pankove) و (Chevallier) هما اول من توصل الى هذه الحقائق في سنة (1983)،(1985) من خلال إدخال عنصر البورون (B) كشائبة لشبه الموصل النقي السيليكون (Si)، [57].

**a - أشباه الموصلات النوع السالب (n-type)**

يطلق على المواد شبه الموصلة النقية التي يتم تشويبها بعناصر من المجموعة الخامسة من الجدول الدوري بأشباه الموصلات من نوع (n-type)، مثل هذه المواد هي السيليكون عندما يتم تشويبه بعنصر الزرنيخ (As) او الفسفور (P) حيث يطلق على هذه العناصر اسم العناصر المانحة (Donors)،

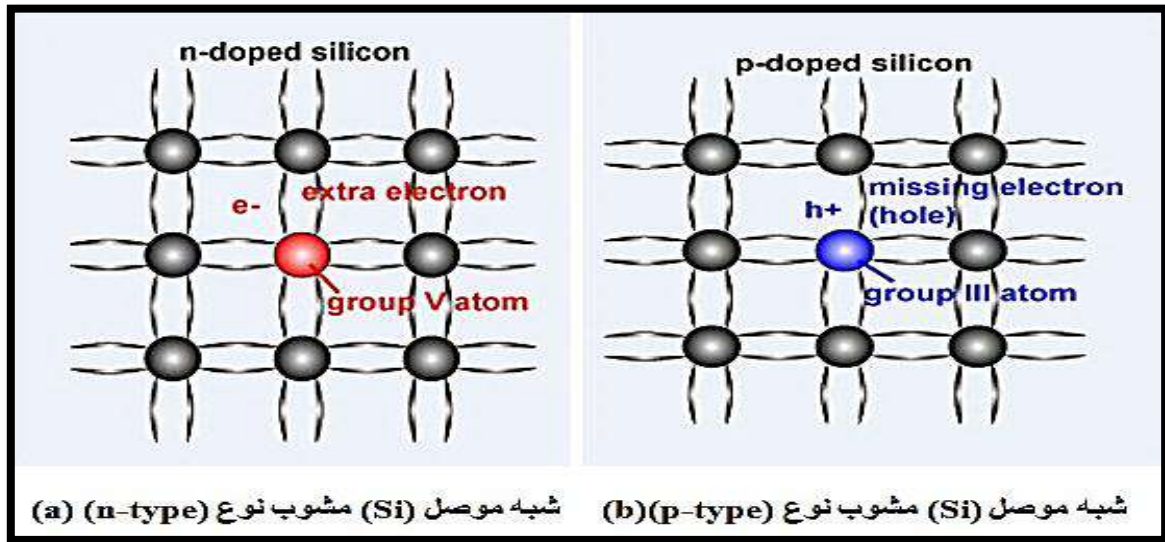
عند إضافة كميات معلومة من احد هذه العناصر والتي لها خمسة الكترونات تكافؤ سوف تدخل ضمن تركيب شبه الموصل وتكون أواصر تساهمية مع ذراته المحيطة بها ، فمثلا لو اخذنا الفسفور (P) كشائبة للسيليكون (Si)، فان كل ذرة شائبة تولد الكترونا زائداً بعد اتحاد أربعة الكترونات من الذرة الشائبة مكونة أصرة تساهمية مع الالكترونات الاربع لذرة السليكون مع بقاء الكترون واحد يكون معلقا بالذرة الام وكما موضح بالشكل (a-5-2) . إذ ان فصل هذا الالكترون عن الذرة لا يحتاج الى طاقة كبيرة وهي اقل بكثير من الطاقة اللازمة لنقل الالكترون من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل، ان ظهور الالكترونات الفائضة في حزمة التوصيل نتيجة لوجود الشوائب لا يقابله ظهور الفجوات في حزمة التكافؤ فهذه الالكترونات لا تنتقل من حزمة التكافؤ كما يحدث ذلك في المادة النقية بل انها تنتقل من حالات واقعة

تحت حافة حزمة التوصيل وهي عبارة عن مستويات موضعية، تدعى المستويات المانحة (Donor Levels) وعلى عمق قليل جدا، حيث تمثل ( $E_D$ ) الطاقة اللازمة لتحرير الإلكترون من الذرة الشائبة [51].

$$\Delta E_D = E_C - E_D \dots\dots\dots (1-2)$$

تمثل كثافة الحالات الواقعة تحت حافة حزمة التوصيل كثافة الذرات الشائبة أما كثافة الفجوات فتحددها الإلكترونات التي تترك حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل حيث تكون هنا قليلة لذلك فان التيار الذي يسري هنا تحمله الإلكترونات بالدرجة الاساسية. وكما موضح بالشكل (a- 6-2).

تسمى الإلكترونات بحاملات الشحنة الاغلبية (Majority carriers) اما الفجوات فتسمى بالحاملات الاقلية (Minority carriers) حيث يكون تأثيرها على التوصيل الكهربائي مهماً.



شكل (5-2) تشويب شبه الموصل (Si) (a) السالب (n-type) (b) الموجب (p-type) [51].

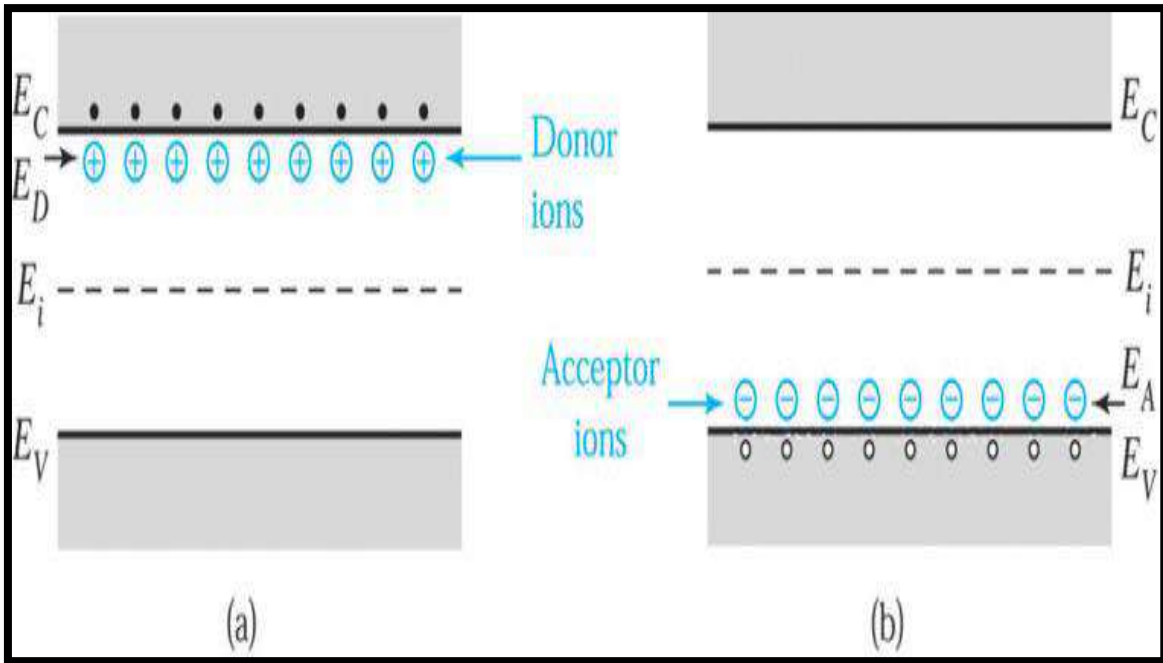
### b- أشباه الموصلات من النوع الموجب (p-type)

يطلق على أشباه الموصلات المشوبة بكميات معلومة من عناصر المجموعة الثالثة من الجدول الدوري كالبورون (B) او الالمنيوم (Al) بأشبه الموصلات (p-type) تستحدث فيها الفجوات بدلاً من الإلكترونات ، فعند ادخال شائبة كالألمنيوم (Al) الى شبه الموصل كالسيليكون النقي (Si) فإن ذرات الشوائب سوف تحتل مواقع ذرات السيليكون وتكون مع الذرات الاربعة المحيطة بكل واحدة منها أواصر تساهمية ،وبما ان الشوائب تحتوي على ثلاثة الكترونات في غلافها الخارجي فسوف تبقى أصرة تساهمية واحدة تحوي على الكترون واحد كما موضح بالشكل (b-5-2) ، ان الذرة الشائبة في هذه الحالة يمكن ان

تكتسب بسهولة الكترونات من الأواصر المجاورة فعندئذ تكتمل اواصرها الا ان هذا سوف يترك فجوة موجبة عند تلك الاصرة ، فجوة موجبة من حزمة التكافؤ لمادة شبه الموصل وفي الوقت نفسه تجعل ذرة الشائبة ايونا سالب الشحنة، وكذلك وسوف ينجم من وجود الشائبة ظهور حالات تعلق حافة حزمة التكافؤ بمقدار الطاقة ( $E_A$ ) وهي الطاقة اللازمة لنقل الكترون من احد اواصر مادة شبه الموصل ووضعها في أحد الأواصر الناشئة بين ذرة الشائبة ومادة شبه الموصل وتكون هنا صغيرة جداً.

$$\Delta E_V = E_A - E_V \quad \dots\dots\dots (2-2)$$

وتسمى الفجوات هنا بالحاملات الأغلبية (Majority carriers) كما موضح في الشكل (b-6-2) .



شكل ( 6-2 ) حزم الطاقة في انواع شبه الموصل (a) n-type (b) p-type [51,56].

يوجد مستويان للشوائب داخل الفجوة و بحسب طاقة التأين للشوائب هما المستويات العميقة (Deep Level) وهي مستويات الشوائب ذات طاقة تأين عالية ، والمستويات الضحلة (Shallow level) وهي مستويات الشوائب ذات طاقة تأين واطئة ، وعند وجود كلا النوعين من الشوائب في آن واحد فان نوع الشبه الموصل (n-type ، p-type) يتحدد بحسب التركيز الأعلى للحاملات [52].

## Structural Properties

## (5-2) الخصائص التركيبية

### X-Ray Diffraction (XRD)

### (1-5-2) حيود الأشعة السينية

الأشعة السينية هي موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية محددة تقع بين الأشعة فوق البنفسجية وأشعة كاما، تتراوح أطوالها الموجية بين (0.1-10 Å) لذلك يفضل استخدامها في أغلب تجارب الحيود البلوري نظراً لإمكانية مقارنة أطوالها الموجية مع المسافات الفاصلة بين الذرات في البلورة حيث تزودنا بمعلومات كافية ودقيقة عن انتظام ترتيب الذرات والاتجاه المفضل للنمو البلوري.

وكما اقترح Van Laue and *et. al* سنة (1911) بأنه يمكن النظر الى البلورة على انها محرز حيود ثلاثي الأبعاد يعمل بالأشعة السينية بدلاً من الأشعة الضوئية من خلال إجراء تجارب الحيود. ومن خلال وضع الاساس التجريبي تمكن عام (1917) العالم (W.L Bragg) من تفسير نتائج تجارب الحيود التي اجريت من قبل لاوي وجماعته من خلال (*Bragg's Law*). وجد براك انه يمكن بيان موضع الحزم المحادة للأشعة السينية بواسطة البلورة بنموذج بسيط حيث يفترض ان الأشعة السينية تنعكس بانتظام من المستويات المختلفة للذرات في البلورة كما موضح بالشكل (2-7). ووجد ان الأشعة المحادة توجد فقط عند مواضع تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تداخلاً بناءً (*Constructive interference*) ، إذ تظهر قمم (*Peaks*) حادة ناتجة عن انعكاسات الأشعة تتميز بها الحالة البلورية فكل قمة تمثل مستوىً بلورياً يحدث عنده الحيود، اما نمط حيود الأشعة السينية للحالة العشوائية فيمتاز بعدم ظهور قمم حادة [58,59,60].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \dots\dots\dots (3-2)$$

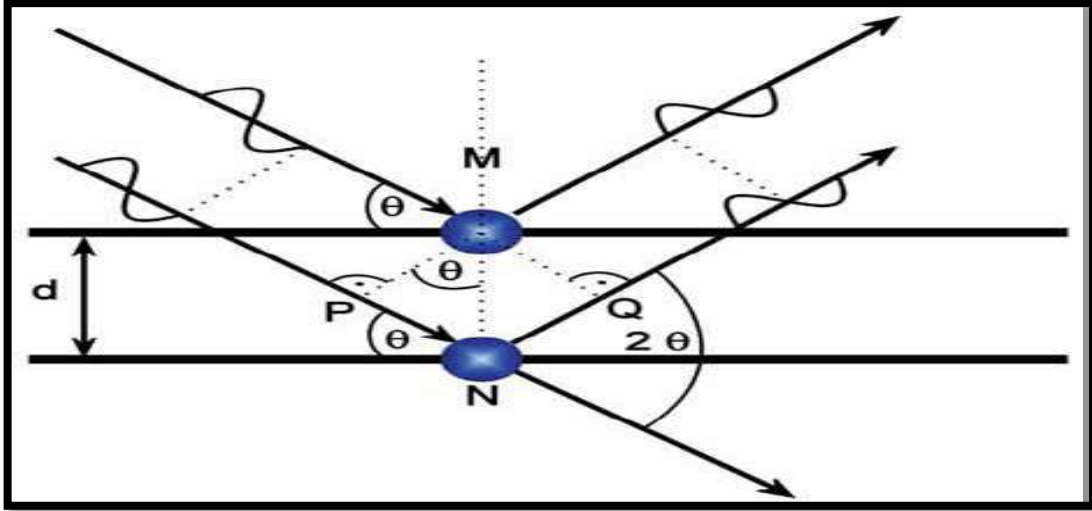
إذ: (n) هي عدد صحيح وتمثل مرتبة الحيود...1,2,3.

(λ) الطول الموجي للأشعة السينية الساقطة.

(d) المسافة البينية بين مستويين متتاليين .

(θ) زاوية براك (*Bragg's angle*) او زاوية السقوط [58].





شكل (7-2) حيود براك والمستويات البلورية [60].

### Structure Parameters

### (2-5-2) المعلمات التركيبية

#### Lattice Constants

#### -a ثوابت الشبكة

هي توصيف لأبعاد وحدة الخلية في الشبكة البلورية، يمكن حساب ثوابت الشبكة للنظام الرباعي الزوايا من خلال العلاقة الآتية [58]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \dots\dots\dots (4-2)$$

إذ: (a = b ≠ c)، (d) المسافة بين مستويين بلوريين، hkl معاملات ميلر.

#### Grain Size

#### -b الحجم الحبيبي (g.s)

يمكن حساب الحجم الحبيبي او ما يسمى بحجم (Domains) من خلال معادلة شرر (Scherer's Formula) [25].

$$G.s = \frac{k \times \lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots (5-2)$$

إذ:  $(\beta)$  عرض المنحني عند منتصف القمة (Full width at half maximum) بالوحدات النصف قطرية (Radian).  $(\theta)$  زاوية براك،  $(k)$  ثابت تشكيل الشبكة (ثابت شرر) ويساوي  $(0.94)$ ،  $(\lambda)$  الطول الموجي للأشعة .

### Texture Coefficient

### c - عامل التشكيل (Tc)

يمثل عامل التشكيل شكل المستوي المعين الذي يتضمن انحرافه عن الواحد الاتجاه التفضيلي، ويستخدم لوصف الاتجاه السائد في الاغشية الرقيقة ويمكن حسابه من خلال العلاقة الآتية [36]:

$$T_{C(hkl)} = \frac{I(hkl)/I_o(hkl)}{N^{-1}\sum I(hkl)/I_o(hkl)} \dots\dots\dots (6-2)$$

إذ:  $(N)$  هي عدد القمم الظاهرة في حيود الاشعة السينية (XRD).

$I_{(hkl)}$  الشدة المقاسة للمستوي  $(hkl)$ .

$I_{o(hkl)}$  الشدة القياسية للمستوي  $(hkl)$  المأخوذ من بطاقة (ASTM) [36,60] .

### Dislocation Density and Number of Crystals

### d - كثافة الانخلاع وعدد البلورات

بمعرفة الحجم الحبيبي يمكن حساب كثافة الانخلاع  $(\delta)$  التي تمثل عدد خطوط الانخلاع التي تقطع وحدة مساحة في البلورة من خلال العلاقة الآتية [36,58] :

$$\delta = 1/G^2 \dots\dots\dots (7-2)$$

اما عدد البلورات لوحدة المساحة فيمكن حسابها من خلال العلاقة الآتية [58] :

$$N_o = t/G^3 \dots\dots\dots (8-2)$$

إذ:  $(t)$  سمك الغشاء الرقيق .

### Crystal distortion (micro strain)

### e - تشوّه البلورة (المطاوعة الميكروية)

أن تغير المسافة البينية  $(d)$  بين السطوح الذرية تعني وجود التشوهات في البلورة، بمعنى إن المسافة البينية  $(d)$  تكون غير متساوية في كل نقطة من نقاط البلورة فيؤدي ذلك الى ان يعكس كل جزء من أجزاء البلورة أشعة  $(x\text{-ray})$  بزواوية تختلف عن الجزء الاخر من ثمّ يكون الانعكاس الناتج عن اجزاء مختلفة في

البلورة بزوايا مختلفة ،المطواعة الميكرولية هي نسبة التشوه للمادة اثناء نمو الغشاء اذا تنشأ من توسع او انضغاط (Compression) شببيكي ،يمكن حساب المطواعة الميكرولية (S) من خلال العلاقة الآتية : [61]

$$\text{Strain} = |d_{\text{XRD}} - d_{\text{ASTM}}| / d_{\text{ASTM}} \quad \dots\dots\dots (9-2)$$

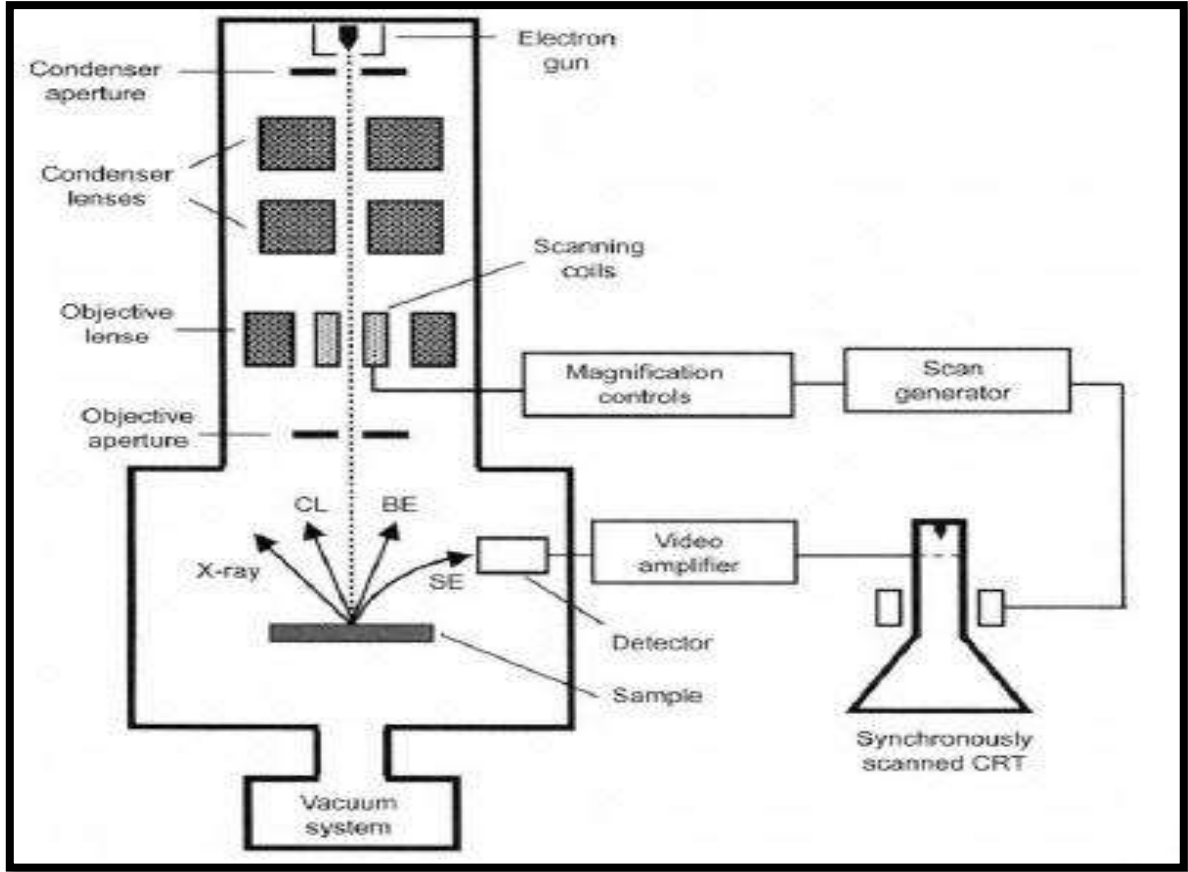
إذ:  $d_{\text{ASTM}}$  مقدار المسافة البينية في بطاقة (ASTM) بوحدات (deg) ،  $(d_{\text{XRD}})$  مقدار القيم المحسوبة للمسافة البينية .

## Surface morphology Properties (6-2) خصائص طبوغرافية السطح

### Scanning electron microscope (1-6-2) المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

من أجل تجاوز المشاكل البصرية في المجاهر الضوئية من حيث تأثير فتحة العدسة الضوئية ومعيار رايلي، الذي يصف الحد في حجم الهياكل التي يمكن ملاحظتها باستخدام الضوء المرئي أدى ذلك إلى تطوير المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) والذي يعمل باستخدام الإلكترونات بدلاً من الموجات الكهرومغناطيسية ،حيث تستخدم فيه حزمة من الإلكترونات المنبعثة من مصدر الإلكترونات (الكاثود) المصنع من التنكستن المصمم لتحمل أعلى درجة انصهار لجميع المعادن ( $3422^{\circ}\text{C}$ ) .

وعند التيار المباشر حيث تصل الحرارة حوالي ( $2400^{\circ}\text{C}$ ) تنبعث حزمة الإلكترونات المتسارعة في مجال كهربائي ،ومع وجود العدسات الكهرومغناطيسية التي تعمل على تركيز الشعاع الإلكتروني حيث يركز على جزء صغير من العينة كما موضح بالمخطط (9-2) .ان تأثير انبعاث شعاع الإلكترونات على العينة ينتج العديد من التفاعلات مع ذرات المادة الموجودة على سطح العينة مع الإلكترونات والكشف عن هذه التفاعلات يعطي معلومات عن طبوغرافية العينة . وقد يزود الجهاز بوحدة التحليل باستخدام الأشعة السينية وهي وحدة ملحقة بالمجهر الإلكتروني الماسح وتستخدم لتحليل أسطح العينات ومعرفة العناصر الكيميائية EDX [62] .



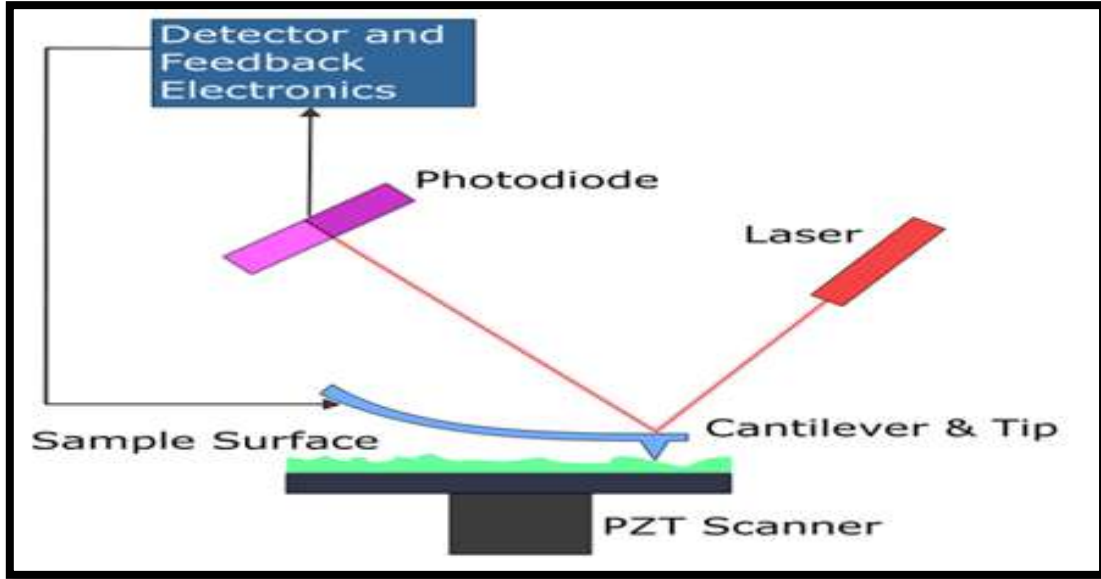
شكل (8-2) مخطط المجهر الالكتروني الماسح (SEM) [63].

### Atomic Force Microscopy

### (2-6-2) مجهر القوى الذرية (AFM)

مجهر القوى الذرية (AFM) هو جهاز ذو قدرة تحليلية عالية يستخدم في معرفة تضاريس السطوح ويمكن من خلاله معرفة توزيع الحبيبات والأحجام الحبيبية التي تتكون منها مادة الغشاء الرقيق ومدى تجانسها ومعدل خشونة السطح للغشاء المرسب ان مبدأ عمل الجهاز يتمثل بمرور آبرة ذات ابعاد ميكروية على السطح المراد مسحه، تكون هذه الابرة مثبتة إلى حامل افقي في حين تكون هي نفسها عمودية على هذا الحامل وعلى السطح المراد مسحه، يتم إسقاط شعاع ليزري على الحامل والذي يرتفع وينخفض مع ارتفاع الابرة وانخفاضها، ويتم التقاط منعكس الشعاع الليزري على الحامل من خلال مستقبل ومن ثم يتم تحديد تضاريس السطح الممسوح ورسمه تبعا لحركة منعكس الشعاع الليزري وكما موضح بالمخطط (2-9)، يزودنا مجهر القوة الذرية بصور للسطوح ثنائية وثلاثية الابعاد [62].



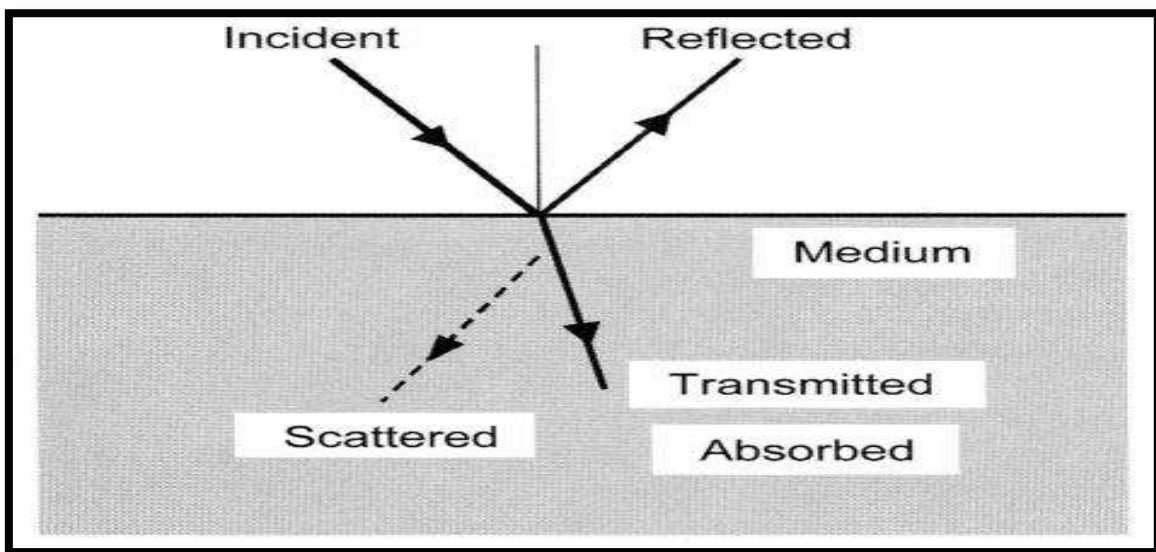


شكل (9-2) مخطط لعمل مجهر القوى الذرية [37].

## (7-2) الخصائص البصرية لأشباه الموصلات

### Optical Properties of Semiconductors

لدراسة الخصائص البصرية للمواد شبه الموصلة أهمية كبيرة من الناحية التقنية والتطبيقية حيث تزودنا بالعديد من المعلومات عن نوع الانتقالات الإلكترونية التي تحدث في المادة، الى جانب ذلك تركيب حزم الطاقة والتعرف على الخصائص المميزة التي تحدد تفاعل الضوء مع المادة ويمكن تمثيلها بالشكل الآتي (10-2).



شكل (10-2) انواع العمليات البصرية [63].

## Optical Transmittance

### (1-7-2) النفاذية البصرية

تعرف النفاذية (T) على أنها النسبة بين شدة الإشعاع النافذ ( $I_T$ ) للغشاء الرقيق الى شدة الإشعاع الساقط ( $I_0$ ) ويعبر عنها بالعلاقة الآتية [63,64] :

$$T=I_T/ I_0 \quad \dots\dots\dots (10-2)$$

ان مادة شبه الموصل عند تعرضها إلى حزمة من الأشعة فان جزءاً من هذه الاشعة الساقطة سوف ينفذ، وأن الشدة النافذة للأشعة تعتمد على طاقة الفوتونات الساقطة وخصائص مادة شبه الموصل وكذلك تعتمد على سمك الأغشية، ودرجة حرارة القاعدة و نسبة الإضافات من الشوائب .

## Optical Absorbance

### (2-7-2) الامتصاصية البصرية

تعرف الامتصاصية (A) على أنها النسبة بين شدة الإشعاع الممتص من قبل الغشاء ( $I_A$ ) إلى شدة الإشعاع الساقط عليه ( $I_0$ )، اذ تمثل النقصان الحاصل في طاقة الإشعاع الكهرومغناطيسي عند دخوله الى وسط معين ، تعتمد الامتصاصية على طبيعة وسمك شبه الموصل ، و يعبر عنها بالعلاقة الآتية [63] :

$$A=I_A/I_0 \quad \dots\dots\dots (11-2)$$

## Optical Reflectance

### (3-7-2) الانعكاسية البصرية

تعرف الانعكاسية (R) بانها النسبة بين شدة الشعاع الساقط الى شدة الشعاع المنعكس عند الحد الفاصل بين وسطين ،يمكن حساب الانعكاسية بموجب قانون حفظ الطاقة ومن خلال معرفة كل من النفاذية (T) والامتصاصية (A) كالاتي [64,65] :

$$R+T+A=1 \quad \dots\dots\dots (12-2)$$

## Optical Constants

### (8-2) الثوابت البصرية

يوجد الكثير من الطرائق لإيجاد وحساب الثوابت البصرية من طيفي الامتصاصية والنفاذية والتي تضم معامل الامتصاص ،معامل الانكسار ومعامل الخمود.

**Absorption Coefficient**

**(1-8-2) معامل الامتصاص**

يعرف معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) بأنه نسبة النقصان الحاصل في فيض طاقة الاشعاع الساقط بالنسبة الى وحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط ، ويعتمد معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) على خواص شبه الموصل من حيث فجوة الطاقة ونوع الانتقالات الالكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة وعلى طاقة الفوتونات الساقطة ( $h\nu$ ) من خلال العلاقة الآتية [66,67]:

$$E = h\nu \quad \dots\dots\dots (13-2)$$

عندما تكون طاقة الفوتون الساقط اقل من قيمة فجوة الطاقة فإن الفوتون سوف ينفذ ويعبر عن النفاذية هنا بالعلاقة الآتية [66] :

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha t} \quad \dots\dots\dots (14-2)$$

(t) سمك الغشاء

ومن خلال علاقة النفاذية مع الامتصاصية :

$$A = \text{Log}_{10}[1/T] \quad \dots\dots\dots (15-2)$$

$$T = e^{-2.303A} \quad \dots\dots\dots (16-2)$$

بالتعويض عن قيمة (T) من المعادلة (16-2) في المعادلة (14-2) نحصل على :

$$e^{-2.303A} = (1 - R)^2 e^{-\alpha t} \quad \dots\dots\dots (17-2)$$

$$A = [\alpha t - 2\text{Ln}(1 - R)]/2.303 \quad \dots\dots\dots (18-2)$$

عند تحضير غشاءين من المادة نفسها فإن الانعكاسية تكون متساوية في الظروف نفسها، فإذا كان سمك الغشاء الاول ( $t_1$ ) وانعكاسيته ( $R_1$ ) فإن امتصاصيته تساوي :

$$A_1 = [\alpha t_1 - 2\text{Ln}(1 - R_1)]/2.303 \quad \dots\dots\dots (19-2)$$

وللسمك ( $t_2$ ) وانعكاسية ( $R_2$ ) فإن الامتصاصية :

$$A_2 = [\alpha t_2 - 2\text{Ln}(1 - R_2)]/2.303 \quad \dots\dots\dots (20-2)$$

من المعادلة (19-2) و(20-2) وملاحظة ان  $R_1=R_2$  نحصل على معامل الامتصاص بدلالة الامتصاصية

$$\alpha(\Delta t) = 2.303 \Delta A \quad \dots\dots\dots (21-2)$$

في حالة كون الانعكاسية R صغيرة جداً ( $R \ll 1$ ) فيمكن كتابة المعادلة (21-2) بالشكل الآتي :

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \quad \dots\dots\dots (22-2)$$

وتمثل المعادلة (22-2) معامل الامتصاص البصري [67]

إذ: (t) سمك الغشاء بوحدة (cm) ، (A) الامتصاصية البصرية .

### Refractive Index

### (2-8-2) معامل الانكسار

يعرف معامل الانكسار (n) بأنه النسبة بين سرعة الضوء (c) في الفراغ الى سرعته في الوسط (v) ويعتمد معامل الانكسار على نوع المادة وعلى تركيبها البلوري ويُعبر عنه بالعلاقة الآتية [65] :

$$n = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}} \quad \dots\dots\dots (23-2)$$

### Extinction Coefficient

### (3-8-2) معامل الخمود

يعرف معامل الخمود  $K_0$  بأنه كمية الطاقة الممتصة في الغشاء الرقيق، ويمثل كمية ما تمتصه الكترونات المادة من طاقة الفوتونات الساقطة، بمعنى اخر انه يمثل الخمود او التوهين الحاصل في الموجه الكهرومغناطيسية في داخل المادة ، يُعبر عنه بالعلاقة الآتية [64] :

$$K_0 = \alpha \lambda / 4\pi \quad \dots\dots\dots (24-2)$$

### Fundamental Absorption Edge

### (9-2) حافة الامتصاص الاساسية

تمتاز المواد شبه الموصلة بأن طيف الامتصاص البصري فيها مشترك بصفة الزيادة السريعة في الامتصاص الذي يحدث عندما تكون طاقة الاشعاع الممتص مساوية تقريباً الى عرض فجوة الطاقة الممنوعة ( $h\nu = E_g$ ) بين حزمتي التكافؤ والتوصيل ،حيث تدعى منطقة طيف الأشعة الساقطة والتي تبدأ



فيها الالكترونات بالانتقال نتيجة الزيادة السريعة في الامتصاص بحافة الامتصاص (Absorption edge) وتمثل الفرق بين موقع أدنى نقطة في حزمة التوصيل (C.B) وأعلى نقطة في حزمة التكافؤ (V.B) [68].

يمكن تمييز ثلاث مناطق للامتصاص البصري في المواد شبه الموصلة كالآتي :

### High Absorption Region

### a- منطقة الامتصاص العالي

يكون الامتصاص عند الطاقات العليا ، وفي هذه المنطقة يكون مقدار معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) حوالي ( $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) كما موضح في الشكل (a-11-2) وتعطى علاقة معامل الامتصاص بطاقة الفوتون في هذه المنطقة وفق علاقة تاوس (Tauc) [69]:

$$(\alpha hv) = B_x (hv - E_g)^r \dots\dots\dots (25-2)$$

إذ: ( $B_x$ ) ثابت يعتمد على طبيعة المادة.

( $E_g$ ) فجوة الطاقة البصرية .

( $hv$ ) طاقة الفوتون الممتص.

( $r$ ) قيمة تعتمد على طبيعة الانتقالات تأخذ القيم ( $1/2, 3/2$ ) للانتقالات المباشرة و ( $2, 3$ ) للانتقالات غير المباشرة.

### Exponential Region

### b- المنطقة الاسية

هي المنطقة التي تكون فيها الانتقالات من المستويات الممتدة في حزمة التكافؤ إلى المستويات الموضعية في قعر حزمة التوصيل وكذلك من المستويات الموضعية في حزمة التكافؤ إلى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل كما موضح بالشكل (b-11-2) وتتراوح قيمة معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) بين ( $1 < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ )، ويعطى بالعلاقة الآتية [67] :

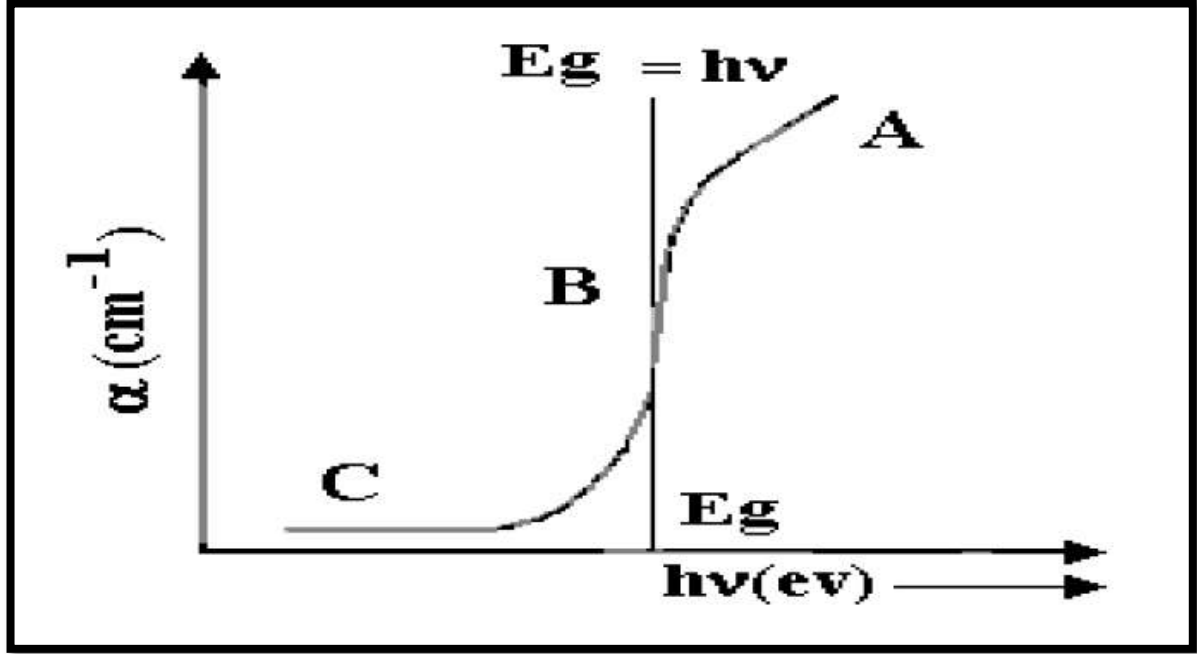
$$\alpha = B e^{hv/Et} \dots\dots\dots (26-2)$$

إذ: ( $E_t$ ) تمثل عرض المستويات الموضعية ضمن فجوة الطاقة (طاقة اوريباخ) ، وتكون مساوية الى مقلوب الميل الناتج من رسم العلاقة البيانية ( $hv$ ) و ( $\ln \alpha$ ).

### Low Absorption Region

### c - منطقة الامتصاص الضعيف

يكون الامتصاص في هذه المنطقة ضعيفاً ويكون معامل الامتصاص دأ قيمة صغيرة جداً ( $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$ ) ، وتحدث الانتقالات الالكترونية بين الانطقة (Intraband) نسبة الى كثافة الحالات داخل الفجوة الحركية الناتجة عن العيوب البلورية كما بالشكل الآتي ( c-11-2 ) [67].



شكل ( 11-2 ) حافة الامتصاص البصرية ومناطق الامتصاص البصرية [67].

### Electronic Transitions

### (10-2) الانتقالات الالكترونية

تكون الانتقالات الالكترونية على نوعين انتقالات الكترونية مباشرة وانتقالات الكترونية غير مباشرة .

### Direct Transitions

### (1-10-2) الانتقالات المباشرة

تسمى أشباه الموصلات التي يحدث فيها هذا النوع من الانتقالات بأشبه الموصلات المباشرة ، حيث ينتقل الالكترون من قمة حزمة التكافؤ الى قعر حزمة التوصيل عند النقطة نفسها في فضاء  $k$  وبشكل عمودي إذ ( $\Delta k=0$ ) وبصورة مباشرة عندما يمتص إلكترون في حزمة التكافؤ (المملوءة تماماً) فوتوناً طاقته أكبر أو تساوي طاقة الفجوة ( $h\nu=E_g$ ) لينتقل الى مكاناً شاغراً في حزمة التوصيل ، حيث يتحقق قانون حفظ الطاقة والزخم ، وتكون الانتقالات الالكترونية المباشرة على نوعين [50] :

**a-** الانتقال المباشر المسموح (*Direct allowed transition*) يحدث هذا النوع من الانتقالات عندما ينتقل الإلكترون بصورة مباشرة من قمة حزمة التكافؤ (V.B) الى قعر حزمة التوصيل (C.B)، وعندما يتطابق موقع قمة حزمة التكافؤ وموقع قعر حزمة التوصيل وعند نفس قيمة المتجه الموجي أي أن  $(\Delta k = 0)$  [50].

**b-** الانتقال المباشر الممنوع (*Direct forbidden transition*) عند حدوث الانتقال بين النقاط المجاورة لأعلى وأوطأ نقطة وبشكل مباشر أيضا وعند نفس قيمة المتجه الموجي أي أن  $\Delta k = 0$ . معامل الامتصاص للانتقال المباشر المسموح والممنوع يمكن حسابه من خلال العلاقة (2-25) فإذا كان  $(r=1/2)$  يكون الانتقال مباشراً مسموحاً، أما إذا كان  $(r=3/2)$  فان الانتقال يكون مباشراً ممنوعاً، كما موضح في الشكل (2-12) [58].

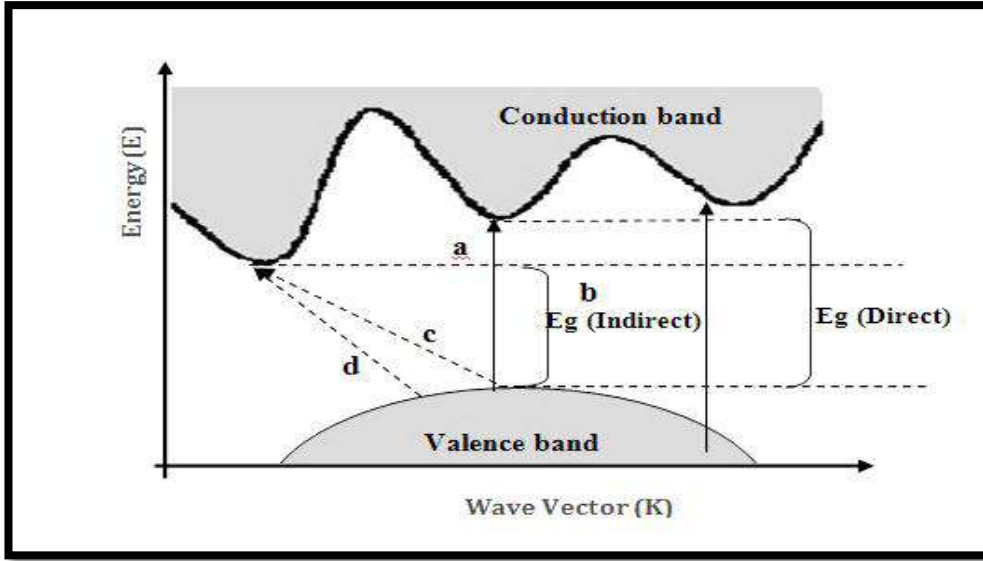
### Indirect Transitions

### (2-10-2) الانتقالات غير المباشرة

تسمى المواد شبه الموصلة التي تحدث فيها هذه الانتقالات بأشباه الموصلات غير المباشرة ، تحدث هذه الانتقالات الالكترونية عندما ينتقل الكترون من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل بصورة غير عمودية ولا تتساوى قيمة متجه الموجة للإلكترون إذ  $(\Delta k \neq 0)$  قبل وبعد الانتقال لذلك تحدث هذه الانتقالات بمساعدة الفونون من اجل حفظ الزخم (Conservation of momentum) الناتج عن تغير متجه الموجة (k) (Wave vector) للإلكترون ، تكون الانتقالات غير المباشرة على نوعين [50] :

**a-** الانتقال غير المباشر المسموح (*Indirect allowed transitions*) عندما تكون الانتقالات بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة من حزمة التوصيل في مناطق مختلفة لفضاء (k)

**b-** الانتقال غير المباشر الممنوع (*Indirect forbidden transitions*) الانتقالات التي تحدث بين نقاط مجاورة لأعلى وأوطأ نقطة في حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل. وكما موضح بالشكل (2-12) [58,70].



شكل (12-2) انواع الانتقالات الالكترونية (a) انتقال مباشر مسموح، (b) انتقال مباشر ممنوع، (c) انتقال غير مباشر مسموح ، (d) انتقال غير مباشر ممنوع [70] .

## Optical Energy Gap

## (11-2) فجوة الطاقة البصرية

تعد فجوة الطاقة من الثوابت البصرية المهمة، وهي تعد دالة لدرجة الحرارة حيث تتغير قيمتها تغيراً طفيفاً مع تغير درجة الحرارة، تزداد قيمة فجوة الطاقة في بعض أشباه الموصلات في حين تقل في البعض الآخر [53]. كما ان فجوة الطاقة لشبه الموصل النقي لا تكون خالية تماماً حيث تتواجد فيها مستويات موضعية ناتجة عن العيوب البلورية. يمكن حساب فجوة الطاقة البصرية بعدة طرائق ومنها النموذج (Tauc) حيث يتم رسم العلاقة البيانية بين  $(\alpha hv)^2$  و  $(hv)$  بواسطة مد أفضل خط مستقيم يكون امتداده قاطعاً لمحور طاقة الفوتون  $(hv)$ ، إذ يتم تحديد قيمة فجوة الطاقة من نقطة التقاطع التي يكون عندها  $(\alpha hv)^2=0$  [69].

## Optical Conductivity

## (12-2) التوصيلية البصرية

التوصيلية البصرية هي الزيادة الحاصلة في عدد حاملات الشحنة (الالكترونات، او الفجوات) نتيجة لسقوط حزمة ضوئية على شبه موصل، يمكن حساب التوصيلية البصرية عن طريق العلاقة الاتية [71]

$$\sigma_{opt} = \alpha n c / 4 \pi \dots\dots\dots (27-2)$$



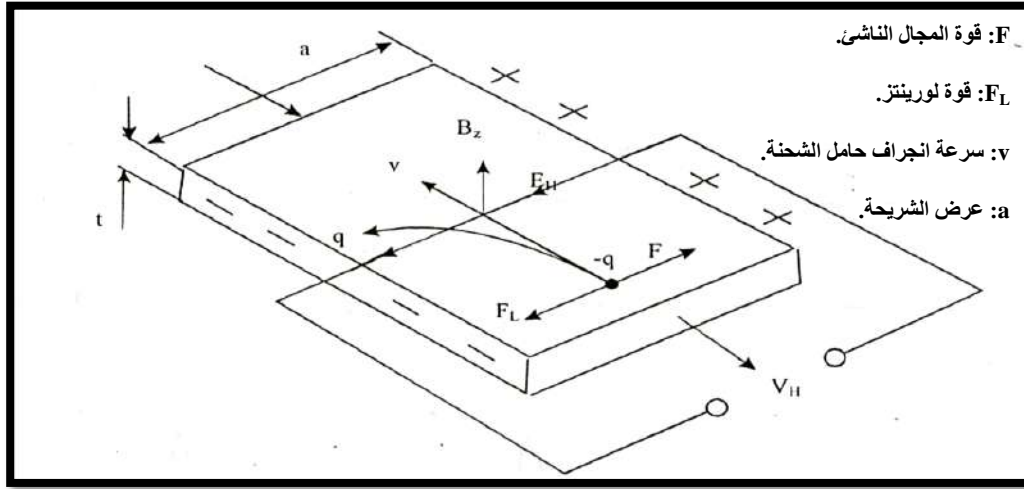
## Electrical Properties

## (13-2) الخواص الكهربائية

### Hall Effects

### (1-13-2) تأثير هول

تجربة تأثير هول (1879) من أكثر الطرائق شيوعاً في قياس كثافة حاملات الشحنة بصورة مباشرة وتعتبر الطريقة المقنعة في اثبات وجود الفجوات كحاملات للشحنة ، يمكن تعريف تأثير هول بأنه مقدار انحراف التيار في شريحة معدنية بفعل مجال مغناطيسي ( $B_z$ ) على شبه موصل باتجاه عمودي على اتجاه سريان التيار الكهربائي  $I_x$  اذ تميل حاملات الشحنة إلى الانحراف جانبا وتسبب قوة دافعة كهربائية عبر شبه الموصل باتجاه عمودي على كل من التيار والمجال المغناطيسي ، وعند تسليط مجال كهربائي على شبه موصل نوع n-type باتجاه  $X$  ومجالا مغناطيسيا متعامداً عليه باتجاه  $Z$  فان هذا المجال سوف ينحرف عن مساره الأصلي بحسب قاعدة اليد اليمنى بسبب تولد قوة لورنتز  $F_L$  التي تغير من اتجاه حاملات الشحنة مما يؤدي الى تراكم حاملات الشحنة السالبة (الالكترونات) وتجمعها عند الجهة السفلى لشبه الموصل وتجمع حاملات الشحنة الموجبة (الفجوات) عند الجهة العليا ، وبتراكمها ينشأ فرق جهد كهربائي يدعى فرق جهد هول  $V_H$  يصاحبه مجال كهربائي يدعى مجال هول  $E_H$  كما موضح في الشكل الآتي (13-2) [50,51].



شكل ( 13-2 ) مخطط توضيحي لظاهرة هول[50].

من خلال ميل العلاقة الخطية بين فولتية هول والتيار الخارج وخلال سمك مناسب ( $t$ ) يظهر مفهوم معامل هول ( $R_H$  Hall coefficient) من خلال العلاقة الآتية [50]:

$$R_H = V_H/I_H .t/B_z \dots\dots\dots (28-2)$$

حيث تكون اشارة معامل هول سالبة لشبه الموصل n-type وتكون موجبة لشبه الموصل p-type ويعبر عنه بالمعادلة الآتية [50] :

$$R_H = \bar{r} / nq \quad \dots\dots\dots (29-2)$$

حيث (n) تركيز حاملات الشحنة ، (q) شحنة الالكترن ، (r) عامل الاستطارة (  $r \leq 1$  )  
وعليه يمكن حساب تركيز حاملات الشحنة من خلال المعادلة الآتية :

$$n = -1/R_H q \quad \dots\dots\dots n \gg p \quad (30-2)$$

$$n = 1/R_H q \quad \dots\dots\dots p \gg n \quad (31-2)$$

ويمكن ايجاد تحركية هول من خلال معامل هول وتوصيلية هول بحسب العلاقة الآتية [50] :

$$\mu_H = \sigma / ne = \sigma |R_H| \quad \dots\dots\dots (32-2)$$

حيث (σ) التوصيلية وتقاس بوحدات  $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ .

(μ<sub>H</sub>) تحركية هول وتقاس بوحدات  $(\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$ .

## (14-2) متحسس الغاز والخواص التحسسية

### Gas Sensor and Sensing Properties

منذ عام (1968) ونتيجة للتطور العلمي والتكنولوجي فقد شهدت الابحاث تداولاً كبيراً لدراسة تطبيقات الاستشعار (المتحسسات) ومنها متحسسات الغاز ، ولتطبيقاتها الضرورية التي تدخل في مختلف مجالات الحياة كالمجالات الصناعية مثل: الصناعات الكيماوية وتوليد الطاقة والأغذية والمشروبات، والمجال الطبي والعلاجي والمجال الزراعي ، وللعمليات الصناعية الناتجة من استخدام وتصنيع مواد خطيرة للغاية وخصوصا الغازات السامة والقابلة للاشتعال خَلقَ خطراً محتملاً على المنشآت الصناعية وموظفيها، والناس الذين يعيشون بالقرب منها الى جانب ذلك فان الحوادث في جميع أنحاء العالم ، والانفجارات والخسائر في الأرواح هي تذكير دائم لهذه المشكلة [72].

ان أجهزة استشعار الغاز تساعد على الكشف عن الغازات السامة والقابلة للاشتعال في الغلاف الجوي، و استخدام هذه الأجهزة يمكن أن يقلل او يمنع من عواقب وخيمة على الناس والبيئة. وتعدّ أكاسيد المعادن من أفضل المواد المستخدمة في تحضير متحسس الغاز كما موضح بالشكل (14-2) وقد أثبتت بشكل عام أن تكون مقاومة لدرجات الحرارة العالية ، وتتسم بالشفافية البصرية في الأطوال الموجية المرئية وهي ذات فجوة واسعة النطاق، ويعتبر متحسس اوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  من اهم و أول المتحسسات التي تم تصنيعها عام (1968) في مراقبة انبعاثات غازات السيارات واستشعارها [11,72] .

Periodic Table of the elements													
IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	
BeO													
MgO		p-type				n- or p-type		p-type		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		n-type	
CaO	Se <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	NiO	Cu <sub>2</sub> O	ZnO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
SrO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MoO <sub>3</sub>			PdO	Ag <sub>2</sub> O	CdO	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TeO <sub>2</sub>
BaO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HfO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	WO <sub>3</sub>					HgO	Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
		ThO <sub>2</sub>		UO <sub>3</sub>									

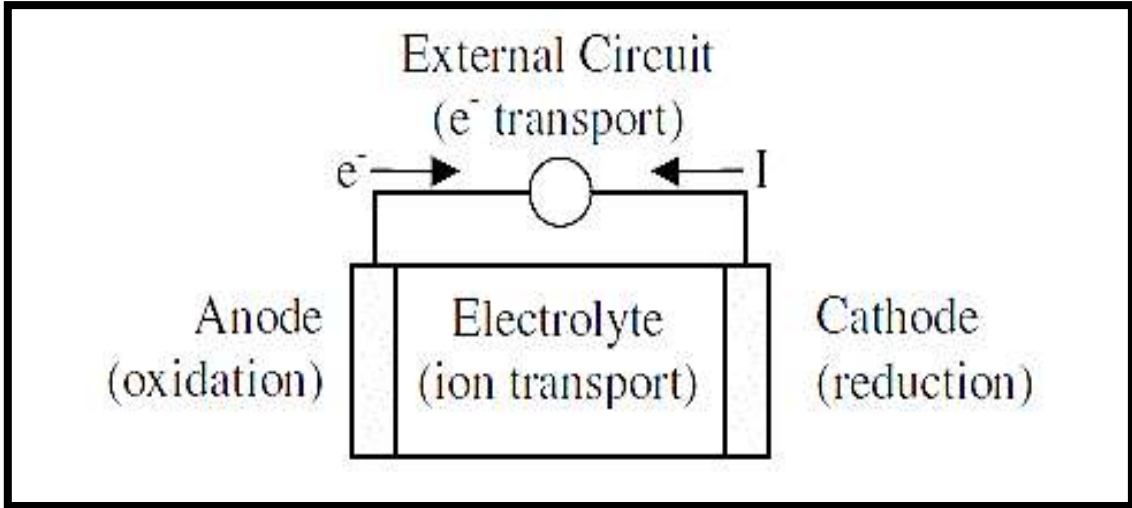
شكل (14-2) يوضح اكاسيد المعادن المستخدمة في اجهزة الاستشعار [72].

حيث تعتبر الخصائص التفاعلية لأكاسيد المعادن هي مفتاح تطبيقات الاستشعار الكيميائية، وعندما تكون معرضة للغازات المؤكسدة ومنها غاز O<sub>2</sub> وغاز NO<sub>2</sub> حيث يكون القاسم المشترك في تفاعلات هذه الغازات هو انها تميل لتشكيل ايونات الاوكسجين (O<sup>-</sup>) او (O<sup>2-</sup>) النشطة كهربائياً، ومن اجل ان يستقر ايون الاوكسجين فانه يحتاج الى ان ينتشر في المستويات الشاغرة والتي تشكلت نتيجة العيوب البلورية ضمن تركيب المادة، كما في المعادلات الآتية [11]:



وبشكل عام تتكون الخلايا الكهروكيميائية من الأقطاب الكهربائية الفردية وهي مواقع من التفاعلات الكيميائية التي تنطوي على نقل الإلكترون (الخسارة أو الربح) مع الأنواع المشحونة (أيونات) التي يتم نقلها بواسطة التيار الكهربائي وكما موضح بالشكل (2-15)، حيث الأنود هو القطب حيث يحدث تفاعل الأكسدة (فقدان الإلكترونات الى الدائرة الكهربائية) ، في حين أن الكاثود يأخذ تفاعل الاختزال (كسب الإلكترونات من الدائرة الكهربائية) ، حيث تسمح الدوائر الكهربائية بتوازن الشحنات عن طريق نقل الإلكترون ، وكذلك توفر الجهد الكهربائي اللازم وحيث تبدأ الزيادة والنقصان في المقاومة عند التعرض لاحد الغازات .

ان أجهزة الاستشعار الكيميائية تعتمد على التغير في المقاومة ، إذ ان شبه الموصل من نوع (n-type) يعطي تغيراً في المقاومة من أعلى قيمة الى أوطأ قيمة في حالة وجود الغاز في حين ان النوع (p-type) فإن تغير المقاومة يكون بالعكس (من أوطأ قيمة الى أعلى قيمة) [73].



شكل ( 15-2 ) مكونات الخلية الكهروكيميائية [73].

إضافة الشوائب هنا تلعب دوراً فعالاً في تحسين الخصائص التفاعلية للاستشعار وتعديل مسار التفاعل من تحسس وانتقائية وزيادة حدود الكشف عن الغازات ، فإضافة نوع من الشوائب يكون محفزاً ومنشطاً لهذه الخصائص، بالإضافة الى حجم الجسيمات ومسامية السطح تكون جميعها عوامل تحفيزية لتحسين الاستشعار للغاز وهي من المبادئ الضرورية الواجب ملاحظتها في مقدمة اختيار المواد لأجهزة الاستشعار الكيميائية.

## Sensing Properties

## (15-2) الخواص التحسسية

### Sensitivity

### (1-15-2) التحسسية

تعرف التحسسية بأنها نسبة التغير في مقاومة الغشاء الرقيق في وجود الغاز وعدم وجوده، وتتأثر التحسسية بعدة عوامل منها: الرطوبة النسبية، ودرجة الحرارة لأجهزة التحسس، وزمن الاستجابة للتحسس، ووقت تعرض الأغشية للغاز، وخلفية تركيب الغاز، وسمك الغشاء ويرمز للتحسسية بالرمز (S) ويمكن التعبير عنها بالعلاقة الآتية [44,72,74] :

$$S = \frac{|\Delta R|}{R_o} \times 100\% = \frac{R_{gas} - R_{air}}{R_{air}} \times 100\% \dots\dots\dots (35-2)$$

إذ:  $(\Delta R)$  هي التغير في المقاومة الكهربائية.  $(R_{air})$  مقدار المقاومة في الهواء الجاف.  $(R_{gas})$  المقاومة عند أذخال الغاز.



(16-2) الخواص الفيزيائية والكيميائية لغاز  $\text{NO}_2$ **Properties of  $\text{NO}_2$  Chemical and physical**

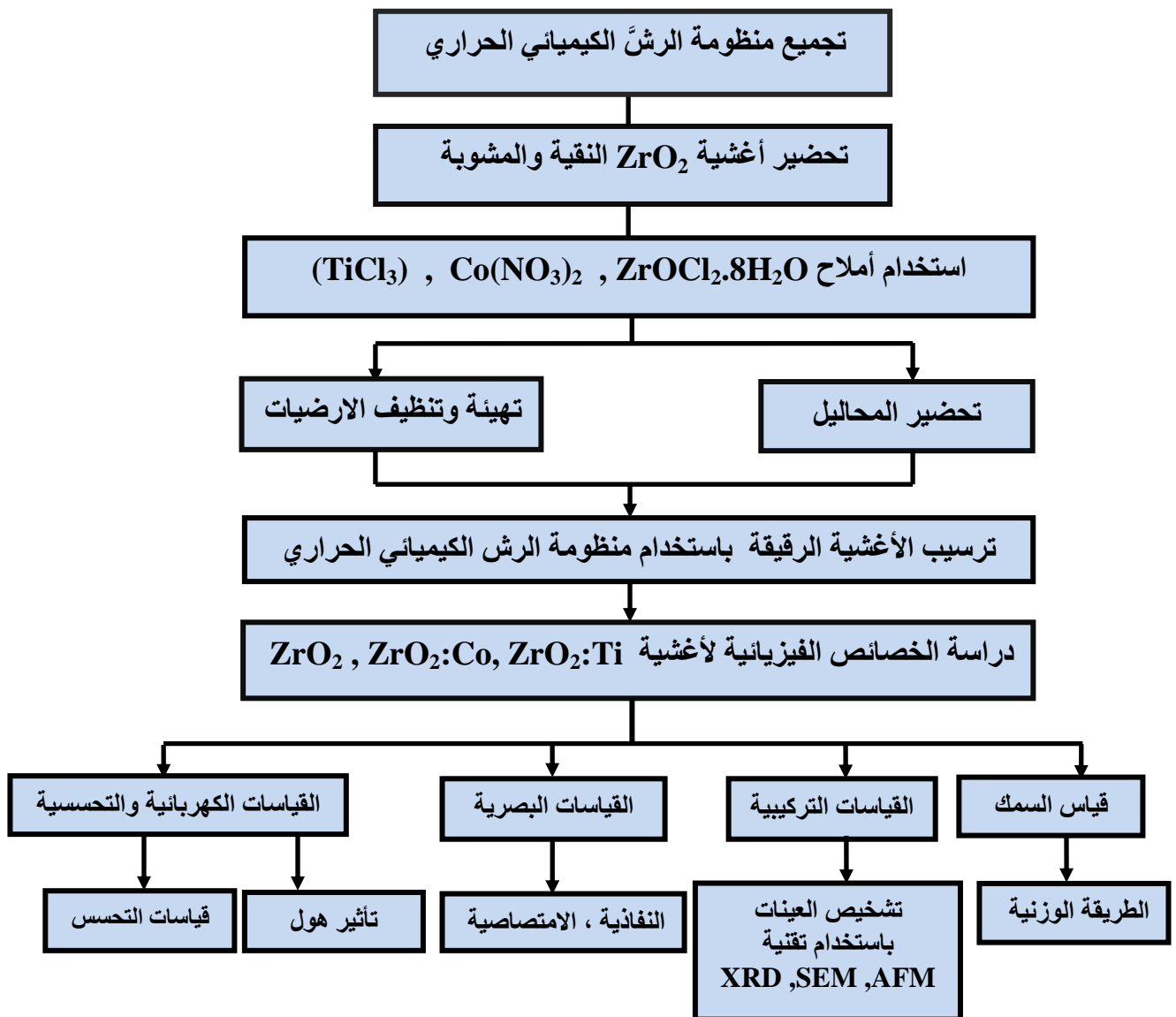
$\text{NO}_2$  هو غاز بني محمر غير قابل للاحتراق لكنه يساعد عليه وهو من الغازات السامة له رائحة قوية خانقة، يستعمل الرمز ( $\text{NO}_x$ ) للدلالة على أكاسيد النتروجين ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ) وهما الغازان اللذان يشار لهما في تلوث الهواء لأنهما سامان ويشاركان في التفاعلات الضوئية التي تحدث في الهواء التي تؤدي والى تكوين الضباب ، وينبعث هذا الأوكسيد الى الجو عن طريق مصادر طبيعية ناتجة عن تحلل المركبات المحتوية على النتروجين في التربة بفعل البكتريا والبرق، أو بفعل النشاطات البشرية المختلفة مثل احتراق الوقود في السيارات ، ومحطات توليد الطاقة حيث تنتج كميات كثيرة وفي حيز ضيق ، مما يؤدي الى تراكيز عالية ، وهذا مما يجعلها ذات تأثيرات ملوثة وضارة بالبيئة [73].

وعلى الرغم من أن الكمية الكلية لغازات ( $\text{NO}_x$ ) المنبعثة الى الهواء الجوي حوالي 1/6 كمية غاز ( $\text{CO}$ ) المنبعثة الى الجو إلا أن مضار الغازات ( $\text{NO}_x$ ) تبلغ 22 ضعف مضار الغاز ( $\text{CO}$ ) ، اذ يعد غاز ( $\text{NO}_2$ ) أكثر سمية لأنه يتحول بواسطة الرطوبة إلى حامض النتريك الذي يؤدي استنشاقه إلى أضرار كبيرة للرئة والجهاز التنفسي ، كما إنه يؤثر على النباتات عند تعرضها لتركيز عالٍ حيث يؤخر نمو النبات ويدمر أنسجة أوراقه ، وأن كلاً من ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ) يمثلان خطراً على الصحة ، وقد وجد أن سمية ( $\text{NO}_2$ ) تعادل أربعة أضعاف سمية ( $\text{NO}$ ) على الإنسان والحيوان إذ إنه يلتصق بالهيموغلوبين مثله مثل أول أوكسيد الكربون ( $\text{CO}$ ) ويؤدي إلى نقص الأوكسجين في الدم عند التراكيز العالية . [73,75]

## Introduction

## (1-3) المقدمة

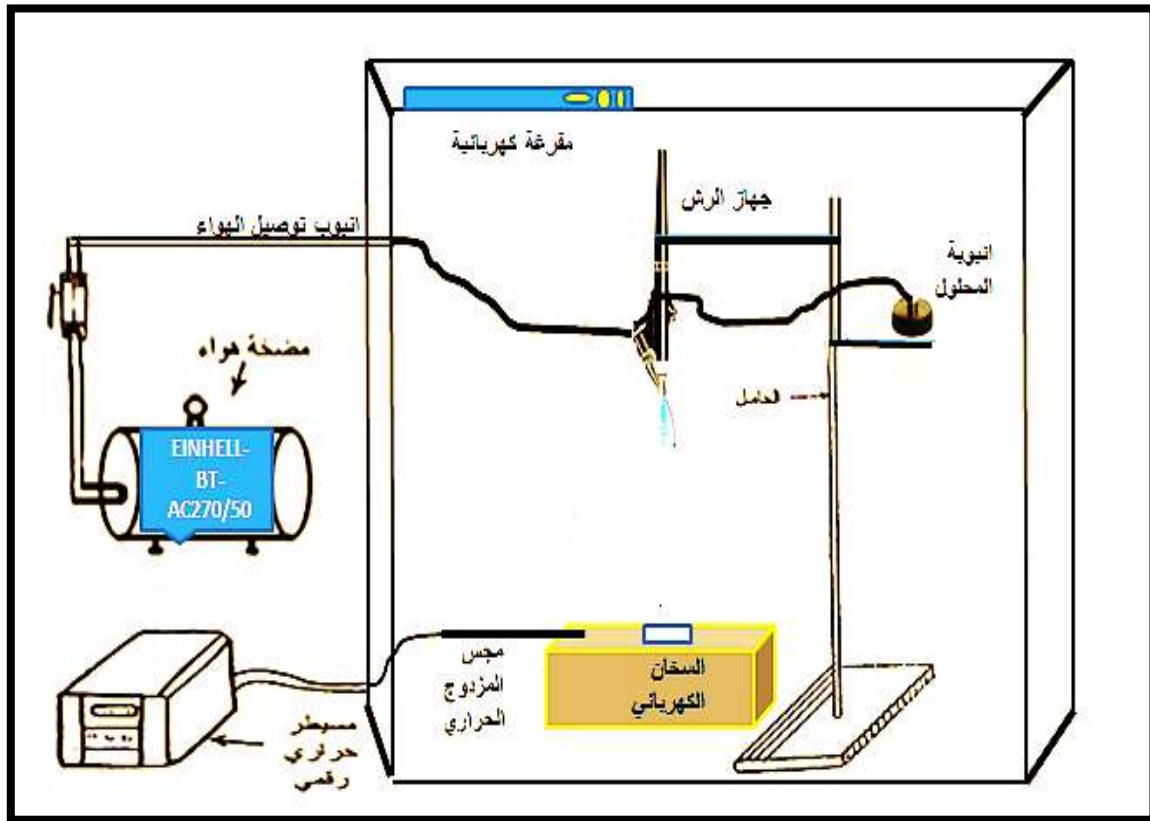
يتضمن هذا الفصل تجميع وبناء منظومة رش كيميائي حراري لترسيب المواد على شكل أغشية رقيقة (Thin film)، ووصف أجزائها، ومراحل تحضير الأغشية الرقيقة من حيث استخدام المواد وخط المحاليل النقية والمشوبة بنسب مختلفة وتهيئة القواعد المناسبة لترسيب الغشاء والحصول على أغشية رقيقة ذات مواصفات جيدة، وبعد ذلك تتم عملية تشخيصها إذ تم التطرق للأجهزة المستعملة في عملية الفحص والتشخيص، ويمكن تلخيص الخطوات من خلال المخطط الآتي:



(1-3) خطوات تحضير ودراسة الخصائص الفيزيائية للأغشية المحضرة .

### (2-3) منظومة الرش الكيميائي الحراري Chemical Spray Thermal System

طريقة ترسيب الاغشية الرقيقة بتقنية الرش الكيميائي الحراري هي من الطرائق المهمة والمعتمدة في انتاج اغشية ذات مواصفات جيدة، ولتوفر الاجزاء الداخلة في بناء المنظومة وسهولة التعامل معها فقد تم تجميع وبناء منظومة الرش الكيميائي وكما موضحة بالشكل (2-3) حيث تضمنت الاجزاء الآتية :



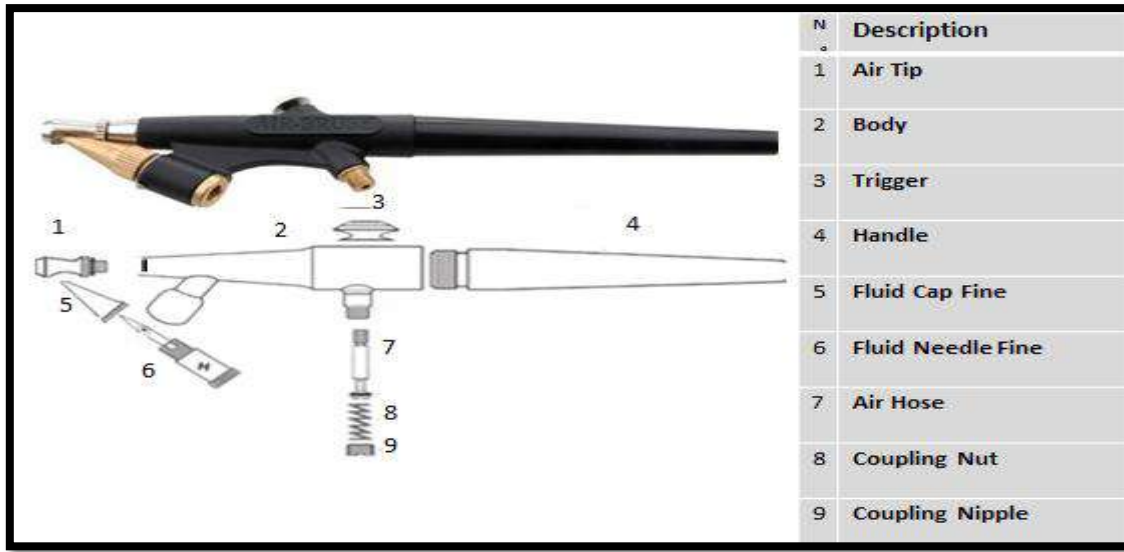
شكل (2-3) مخطط لأجزاء منظومة الرش الكيميائي الحراري .

#### Spraying device

#### (1) جهاز الرش

جهاز الرذاذ ( Air Brush ) عبارة عن جهاز مصنوع من البلاستيك ذي فوهات معدنية، من منشأ صيني، يعمل عن طريق الاتصال بمضخة هواء بواسطة خرطوم اتصال في احد جوانبه مزود بزر التحكم بغلق وفتح دخول الهواء لدفع المحلول . ويتصل بالجانب الاخر بخرطوم نقل المحلول الموضوع في علبة زجاجية صغيرة سعتها حوالي 22ml تحتوي على غطاء مهبي لامتصاص المحلول وشفطه بواسطة الهواء المتحرك بضغط عالٍ. حيث توجد فتحة صغيرة جداً تربط بين الهواء المضغوط المدفوع نحو المحلول ليكون على شكل رذاذ مندفع بشكل قمع قاعدته نحو الاسفل باتجاه سطح المسخن حيث موضع الأرضيات التي يراد ترسيب الغشاء فوقها، قطر فوهة جهاز الرش تبلغ حوالي (0.8mm) يمكن السيطرة

وتنظيم رذاذ المحلول عن طريق تدوير الجزء (Fluid cap fine) . يتركب الجهاز من عدة أجزاء موضحة بالشكل (3-3) .



شكل (3-3) اجزاء جهاز الرش (النوزل) .

## Electric Heater

## (2) المسخن الكهربائي

لغرض رفع درجة حرارة الأرضية التي يرسب عليها الغشاء الرقيق تم استخدام مسخن كهربائي (Hot plate)، هو عبارة عن صفيحة مستوية مصنعة محلياً من مادة الفولاذ المقاوم للصدأ وتأثير المواد الكيماوية، يسخن بدرجات حرارية عالية تبلغ  $200-700^{\circ}\text{C}$ .

## Thermometer and Thermocouple

## (3) الترموميتر والمزدوج الحراري

لمعرفة درجة حرارة سطح الارضية (Substrate) استخدم مزدوج حراري (Thermocouple) يتكون من مجس حراري حساس يثبت بتماس مع سطح المسخن الكهربائي ويرتبط بمسيطر حراري رقمي (Digital) يعمل ضمن مدى درجات الحرارة الواقعة بين  $50-900^{\circ}\text{C}$  ومن خلاله يتم تثبيت درجة الحرارة المطلوبة.

## Air Pump (Compressor)

## (4) مضخة الهواء

مضخة الهواء المضغوط من نوع (Einhell® BT-AC270-50) المانية الصنع ، تقوم بدفع الهواء نحو جهاز الرش ،يمكن التحكم بضغط الهواء المندفع عن طريق منظم الضغط حيث تحتوي المضخة على منظمين الاول يبين ضغط الهواء داخل المضخة والثاني يبين ضغط الهواء الخارج من المضخة.



## Preparation of Thin Films

## (3-3) تحضير الاغشية الرقيقة

### Solutions Preparation

### (1-3-3) تحضير المحاليل

#### (1) تحضير محلول أوكسيد الزركونيوم $ZrO_2$ النقي

تم تحضير أوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  باستخدام أملاح أوكسي كلوريد الزركونيل ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) المائية الصلبة ذات لون ابيض انكليزية المنشأ مجهزة من شركة (Fisons)، وزنها الجزيئي 322.25 (g/mol)، ان وزن الملح ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) اللازم إذابته في (250ml) من الماء المقطر لتحضير محلول تركيزه المولاري (0.1) تم حسابه من خلال العلاقة الآتية [76] :

$$M_o = (W_t / M_{wt}) \cdot [(1000 / V)] \quad \dots \dots \dots (1-3)$$

( $M_o$ ) التركيز المولاري ويساوي (0.1m) .

( $W_t$ ) وزن املاح اوكسي كلوريد الزركونيل  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  g/mol .

( $M_{wt}$ ) الوزن الجزيئي لأملاح  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  g/mol .

( $V$ ) حجم الماء المقطر ويساوي (250 ml) .

ومن خلال تطبيق العلاقة (1-3) وجد ان وزن أملاح أوكسي كلوريد الزركونيل تساوي (8.05627g/mol) تم وزنها باستخدام ميزان حساس من نوع (HR-200A&D Company) بحساسية  $10^{-4}g$  . وتم إذابتها في 250 ml من الماء المقطر، خلط المحلول باستخدام خلاط مغناطيسي (Magnetic Stirrer) لمدة (15-20min) لضمان ذوبان المادة بشكل تام وبعدها يتم ترشيح المادة باستخدام ورقة الترشيح للتخلص من الرواسب ،بعد عملية الترشيح تم الحصول على محلول رائق عديم اللون ، يترك المحلول لمدة (24 h) لضمان تجانسه . والمعادلة الكيميائية (2-3) توضح تحضير  $ZrO_2$  :



### Impurities Solution Preparation

### (2) تحضير محاليل المواد الشائبة

● لتحضير محلول الكوبلت كمادة شائبة استخدمت نترات الكوبلت  $Co(NO_3)_2$  ذات لون احمر باهت مجهزة من شركة (Riedel-de haën AG) سريعة الذوبان في الماء، وزنها الجزيئي (g/mol) 182.94. من خلال العلاقة (1-3) تم حساب وزن المادة بمولارية (0.1m) وجد ان وزن المادة (1.8294g) إذ تم وزنها بميزان حساس (HR-200A&D Company) ثم اذيبت في (100ml) من الماء المقطر وباستعمال الخلاط المغناطيسي (Magnetic stirrer) لمدة (15-20min) وبعدها رشح المحلول بورقة ترشيح لضمان التخلص من الرواسب حيث تم الحصول على محلول رائق وردي اللون ، وترك المحلول لمدة 24 h لضمان تجانسه.

- لتحضير التيتانيوم كمادة شائبة استخدم كلوريد التيتانيوم الثلاثي ( $TiCl_3$ ) السائل مجهز من شركة (Riedel-de haën) ذو لون أزرق غامق، وزنه الجزيئي ( $154.26g/mol$ )، يدخل في تركيبه 15% من حامض (Hydrochloric acid) (HCL). تم حساب التركيز المولاري للمحلول ووجد انه يساوي (1.1668) من خلال العلاقة الآتية [77]:

$$M_c = (S_p \times 15\% \times 1000) / M_{wt} \quad \dots\dots\dots (3-3)$$

إذ أن: ( $M_c$ ) التركيز المولاري لكلوريد التيتانيوم الثلاثي

( $M_{wt}$ ) الوزن الجزيئي.

( $S_p$ ) الكثافة النوعية للمحلول .

وبمعرفة التركيز المولاري للمحلول المستخدم ( $TiCl_3$ ) تم حساب حجم المادة المطلوب للتخفيف من علاقة النسبة والتناسب [77]:

$$V_1 \times M_{C1} = V_2 \times M_{C2} \quad \dots\dots\dots (4-3)$$

إذ: ( $V_1$ ) حجم المحلول المراد تخفيفه .

( $V_2$ ) حجم المحلول المخفف (محلول HCl 15% ويساوي 250ml).

( $M_{C1}$ ) التركيز المولاري للمحلول الجاهز ( $TiCl_3$ ) (1.1668 mol/l).

( $M_{C2}$ ) التركيز المولاري للمحلول المراد تحضيره (0.1 mol/l).

من خلال العلاقة (4-3) وجد ان ( $V_1$ ) يساوي (21.42ml) من ( $TiCl_3$ ) تم تخفيفها بمقدار (250ml) من حامض الهيدروكلوريك HCl بتركيز 15%. إذ تم تحضير المحلول وحفظه بعيداً عن الضوء .

الجدول (1-3) يبين النسب الحجمية لكل من ( $ZrO_2$ ,  $Co(NO_3)_2$ ,  $TiCl_3$ ) النقية والمشوبة

الداخلية في تحضير الغشاء .

ZrO <sub>2</sub> (ml)	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (ml)	TiCl <sub>3</sub> (ml)	النسب الحجمية للشائبة
100	0	0	0%
48	2	2	4%
46	4	4	8%
44	6	6	12%

**Substrates cleaning****(2-3-3) تهيئة الارضيات وتنظيفها**

الأرضيات المستخدمة في عملية تحضير الاغشية هي أرضيات زجاجية من النوع ( Microscope slides) صينية المنشأ مجهزة من شركة (China national machinery)، سمكها حوالي (1-1.2mm) وابعادها ( 25.4 × 76.2 mm ) ، ولتحضير متحسس الغاز تم استخدام أرضيات من السيليكون (Si wafers) من النوع السالب n-type , مقاومته (1-10Ω) واتجاهه البلوري (101) . من الامور المهمة والتي تؤثر بشكل كبير على جودة الغشاء وتركيب مادته ودقة قياساته ، هي التأكد من نظافة الارضيات المستخدمة لذلك تمر عملية تنظيف الأرضيات بعدة مراحل بعد ان يتم تقطيعها الى أجزاء تتراوح ابعادها تقريبا (2.5× 2.5 cm) .

أولا يتم غسل الارضيات الزجاجية بالماء العادي ومسحوق الصابون ، ثم يتم غسلها بالماء المقطر (Distill water). بعد ذلك تغمر بالماء المقطر في حوض مائي بالأمواج فوق الصوتية باستخدام جهاز (Ultrasonic bath) لمدة (15min) لضمان التخلص التام من العوالق وبعد الانتهاء توضع في دورق يحتوي على كحول (Methyl ethyl ketone C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) ذو نقاوة (99.9%) .

اما ارضيات السيليكون ( Si Wafers ) فتم تقطيعها إلى اجزاء بأبعاد (2×2cm) بعد ذلك تم غسلها بمحلول من حامض (HF) المخفف بالماء المقطر وبنسب حجمية كالاتي ( 1:10 HF:H<sub>2</sub>O )، وتم تجفيفها بالهواء الساخن تلافياً لتعرضها للتأكسد.

بعد إجراء عملية التنظيف تجفف الأرضيات جيداً ويتم اخذ وزن كل ارضية بميزان حساس وتوضع في حافظه خاصة قبل إجراء عملية الترسيب .

**Thin film Deposition****(4-3 ) ترسيب الاغشية الرقيقة**

بعد اكتمال مرحلة تنظيف الارضيات يتم تهيئتها لعملية الترسيب من خلال وضعها على سطح المسخن الكهربائي (Electrical heater), يكون تحديد موقع الارضية بحيث تكون مناسبة من ناحية التوزيع الحراري للمسخن ومن ناحية انسياب رذاذ المحلول بشكل عمودي ومن ناحية بُعد سطح القاعدة عن فوهة جهاز الرش إذ كانت المسافة المناسبة للترسيب (30cm) .

بعدها تترك الارضية لفترة زمنية مناسبة (15-20)min قبل البدء بعملية الترسيب لضمان وصول سطح الارضية الزجاجية الى الدرجة الحرارية التي يتحقق عندها التجانس الحراري بين الأرضية و سطح المسخن .

وعند ملاحظة الوصول الى الدرجة الحرارية المطلوبة (450°C) من خلال قراءة العداد الرقمي المزود بالمزدوج الحراري ،تبدأ عملية رش المحلول المحضر بعلبة جهاز الرش (النوزل) والتي سعتها (22ml)

عن طريق فتح صمام الرش بعد ضبط معدل انسياب المحلول عن طريق التحكم بصمام فوهة جهاز الرش (النوزل) إذ كان معدل الرش الواحدة (2ml) لمدة (12s) اي ما يعادل (5ml/1min) وكانت الرشات متتالية تفصل بينها فترة زمنية تقدر ( 3min ) تجنباً لبرودة الأرضية ولكي تستعيد حرارتها بعد الرش ،لضمان رش المحلول على شكل رذاذ وليس قطرات كبيرة ،يتم التحكم بضغط الهواء عن طريق مسيطر قياس الضغط في مضخة الهواء إذ كان ضغط الهواء (1bar) ،بعد الانتهاء من عملية رش المحلول تترك الأغشية المرسبة على سطح المسخن بعد اطفائه دون رفعها لضمان اكتمال التفاعلات الكيميائية وعملية النماء البلوري وتجنب تكسر الغشاء عند التبريد المفاجئ .

### (5-3) قياس سمك الاغشية الرقيقة Thin Films Thickness Measurement

يعدّ السمك من المعلمات المهمة التي تدخل في تحديد الخصائص الفيزيائية للغشاء ودراستها [1] وهناك عدة طرائق لقياس سمك الغشاء الرقيق ومنها الطريقة الوزنية (*Weight Method*) وهي الطريقة المتبعة في بحثنا ،اذ يتم وزن الأرضيات الزجاجية النظيفة قبل عملية الترسيب ( $w_1$ ) بواسطة الميزان الحساس من نوع (HR-200A&D Company) بحساسية  $10^{-4}g$  ،وبعد عملية ترسيب الغشاء ايضا يتم وزن الغشاء المرسب ( $w_2$ ) اذ يكون الفرق بين الوزنيين ( $\Delta w$ ) ،ومن خلال العلاقة الآتية يتم حساب سمك الغشاء [36] :

$$t = \Delta w / \rho \cdot S \quad \dots\dots\dots (5-3)$$

إذ: (t) سمك الغشاء (cm).

( $\Delta w$ ) الفرق بين وزن الغشاء قبل وبعد الترسيب  $w_2 - w_1$  g.

( $\rho$ ) كثافة مادة الغشاء ( $g/cm^3$ ).

(S) مساحة الغشاء ( $cm^2$ ).

وعند حساب سمك الغشاء المشوب يجب مراعاة نسبة المادة الشائبة وكثافتها ( $\rho_{total}$ ) على النحو الآتي :  
الكثافة الكلية  $\rho_{total} =$  كثافة المادة النقية  $\times$  نسبتها + كثافة المادة الشائبة  $\times$  نسبتها .

### (6-3) القياسات التركيبية Structural Measurements

تتضمن القياسات التركيبية دراسة التركيب البلوري للمادة واطوارها البلورية باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية (XRD) ، والتعرف على طبوغرافية السطح ودراسة خصائصه من خلال الفحص المجهرى باستخدام المجهر الالكتروني الماسح (SEM) ومجهر القوة الذرية (AFM).

### (1-6-3) تشخيص طبيعة تركيب الغشاء الرقيق بتقنية حيود الأشعة السينية (XRD)

من خلال دراسة نمط حيود الأشعة السينية (XRD) يمكن التعرف على التركيب البلوري للمادة، فعند تسليط حزمة من الأشعة السينية أحادية الطول الموجي على سطح الغشاء سوف تظهر قمم (Peaks) عند زوايا معينة نتيجة لانعكاسات براك عن السطوح البلورية المتوازية. إذ تم تشخيص حيود الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة لمدى من الزوايا ( $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ ) ، وقد أستخدم جهاز حيود الأشعة السينية من النوع والمواصفات المبينة بالجدول الآتي (2-3) .

#### جدول (2-3) مواصفات جهاز (XRD) .

مواصفات الجهاز	
<i>Type</i>	<i>XRD- 6000 Shimadzu</i>
<i>Target</i>	<i>Cu-Ka</i>
<i>Wave Length</i>	<i>1.54060 Å</i>
<i>Voltage</i>	<i>40 kV</i>
<i>Current</i>	<i>30 mA</i>
<i>Speed</i>	<i>5 deg/min</i>

### (2-6-3) فحوصات الأغشية بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

من أجل التعرف على طبيعة ومورفولوجية سطح الأغشية المحضرة وكذلك التركيب الداخلي لمادة الغشاء من خلال صور عالية الدقة والتكبير وكذلك التأكد من وجود العناصر الداخلة في تركيبه من خلال التحليل الطيفي لطاقة الأشعة السينية المتشتتة (EDX). باستخدام جهاز المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) (INSPECT-550) يحمل المواصفات المدرجة في الجدول الآتي (3-3).

#### جدول (3-3) مواصفات جهاز المجهر الإلكتروني الماسح .

مواصفات الجهاز	
<i>Type</i>	<i>INSPECT-550</i>
<i>Magnification</i>	<i>300,000X</i>
<i>Accelerates Field</i>	<i>10 kV</i>
<i>Company</i>	<i>FEI-Netherlands-Holland</i>



### (3-6-3) فحوصات الأغشية بمجهر القوى الذرية (AFM)

مجهر القوى الذرية (AFM) جهاز يستخدم في معرفة تضاريس السطوح، ذو قدرة تحليلية عالية حيث يمكن من خلاله معرفة توزيع الحبيبات والاحجام الحبيبية التي تتكون منها الاغشية ومدى تجانسها ومعدل خشونة السطح، تم استخدام مجهر القوة الذرية SPM AA3000 بالموصفات المبينة في الجدول الآتي (4-3)

جدول (4-3) مواصفات جهاز مجهر القوى الذرية .

مواصفات الجهاز	
Type	SPM AA3000 /Angstrom Advanced Inc.
Company	U.S.A
standard unit	10 micron by 10 micron

### Optical Measurements

### (7-3) القياسات البصرية

أجريت قياسات الخواص البصرية لأغشية ( $ZrO_2$ ,  $ZrO_2:Co$ ,  $ZrO_2:Ti$ ) المرسبة على أرضيات زجاجية من خلال قياس طيف النفاذية البصرية (Transmittance) ضمن مدى الأطول الموجية (nm) (300-1100) ومن خلالها تم حساب المعلمات البصرية ، إذ تم استخدام مطياف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية (UV-VIS spectrophotometer- SCINCO-MEGA-2100) ذو المدى MEGA-2100 .

### (8-3) تحضير الاقنعة وترسيب الاقطاب Masks Preparation and Electrodes

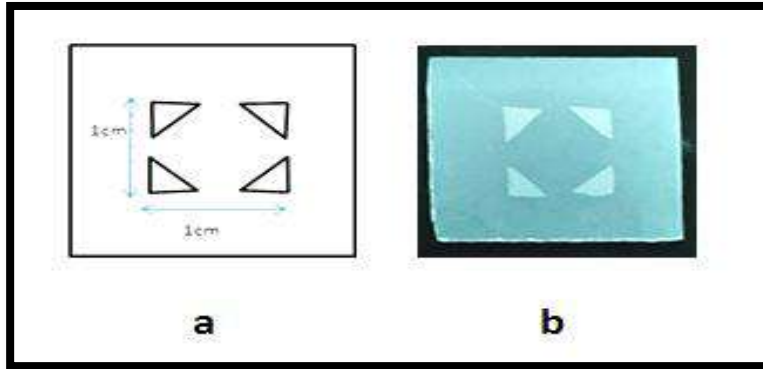
#### Deposition

#### Masks Preparation

#### (1-8-3) تحضير وتهيئة الاقطاب

تم تصنيع الاقنعة (Masks) الخاصة بترسيب الاقطاب الكهربائية لقياس تجربة تأثير هول (Hall Effect) باستخدام رقائق من الالمنيوم بحجم يتناسب مع حجم الغشاء الرقيق حيث يتم عمل (4) فتحات صغيرة بأبعاد (1cm×1cm) كما موضح بالشكل (3-4-a) . أما بالنسبة للأقنعة المستخدمة في ترسيب الاقطاب الكهربائية لمتحسس الغاز (Gas Sensor) فهي أقنعة مجهزة مصنوعة من مادة الفولاد على شكل مشبك فردي ،المسافة الفاصلة بين كل اصبعين من المشبك تبلغ حوالي (400µm)، وعرض أصابع

المشبك حوالي (230  $\mu\text{m}$ ) كل قطب يحوي 5 اصابع طولها (3.3) mm، وتبلغ المساحة النشطة (11.88  $\text{mm}^2$ ) كما موضح بالشكل (a-5-3).

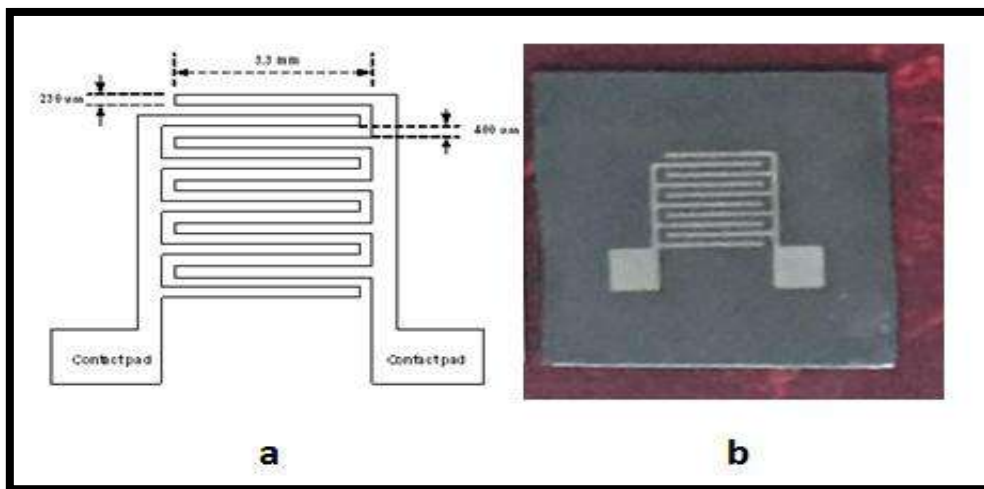


شكل (3-4) (a) مخطط قناع ترسيب اقطاب الالمنيوم لتجربة تأثير هول .  
(b) العينة بعد ترسيب اقطاب الالمنيوم لتجربة تأثير هول .

### Electrodes Deposition

### (2-8-3) ترسيب الاقطاب

بعد تحضير الاقنعة يتم تركيبها على الجزء الأمامي من الأرضيات التي تم ترسيب مادة الغشاء عليها لكي يتم ترسيب الاقطاب فوقها بتقنية الترسيب بالتبخير الحراري (Thermal Evaporation) في ظروف الفراغ باستخدام سلك من الالمنيوم ذو النقاوة (99.9%). تمت عملية التبخير الحراري في منظومة من نوع (Edward 306-Thermal Evaporation Coating Unit) وكان نوع الحوض (Spiral Tungsten (w)) إذ تم الترسيب تحت ضغط ( $10^{-7}$  mbar)، وكان سمك الاقطاب المرسبة (300nm). يوضح الجزء (b) من الشكل (3-4) عينة مرسب عليها اقطاب الالمنيوم لتجربة هول ، والجزء (b) من الشكل (3-5) يوضح عينة مرسب عليها اقطاب الالمنيوم لتحضير متحسس الغاز.



شكل (3-5) (a) مخطط قناع ترسيب اقطاب الالمنيوم لمتحسس الغاز.  
(b) العينة بعد ترسيب اقطاب الالمنيوم لمتحسس الغاز.

### (9-3) القياسات الكهربائية والمتضمنة قياس تأثير هول Hall Effect

من الضروري تحديد نوع توصيلية المادة شبه الموصلة فيما اذا كانت من النوع السالب (n-type) او من النوع الموجب (p-type) ومعرفة تركيز حاملات الشحنة ومعامل هول ( $R_H$ )، التحركية (Mobility) و التوصيلية الكهربائية، إذ تم قياسها عن طريقة تأثير هول باستخدام مجال مغناطيسي كثافة فيضه  $B=0.550$  Tesla. وكانت منظومة القياس من نوع ( Ecopia HMS-3000 Hall Measurement system والتي تحمل المواصفات المدرجة بالجدول الآتي (6-3) .

جدول (6-3) مواصفات جهاز قياسات تأثير هول .

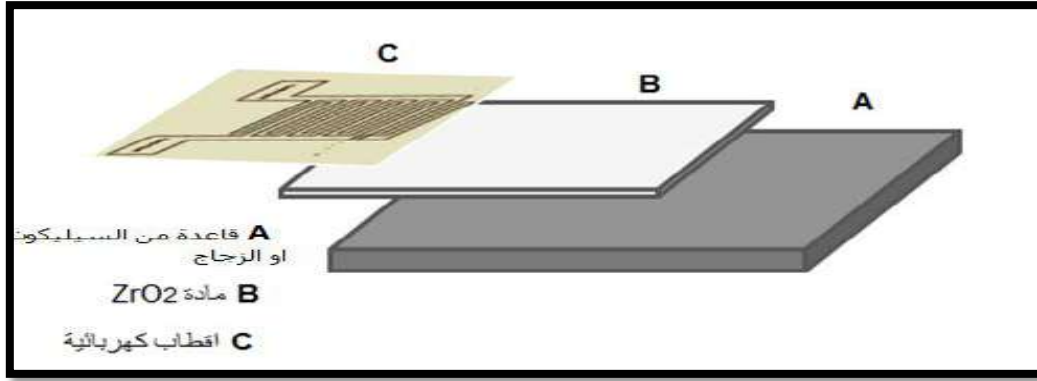
مواصفات الجهاز	
<i>Maximum Sample Size</i>	<i>20mm×20mm</i>
<i>Measurement Temperature</i>	<i>300k,77K</i>
<i>Magnet Flux Density</i>	<i>0.55T</i>
<i>Current Source :Range</i>	<i>InA-20mA</i>
<i>Density(gm/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>10<sup>7</sup> ~ 10<sup>21</sup></i>

### (10-3) تحضير متحسس غاز الكتروكيميائي Electrochemical Gas

#### Sensor Preparation

يمكن تحضير متحسس الكتروكيميائي من خلال الخطوات الآتية :

- تحضير الارضيات المناسبة (الزجاج ، السيليكون) .
- ترسيب المادة ( $ZrO_2$ ) النقية والمشوبة بمادتي (Co,Ti) بتقنية الرش الكيميائي الحراري.
- ترسيب الاقطاب الكهربائية المناسبة لعمل المتحسس بطريقة التبخير الحراري في الفراغ.
- اجراء القياسات اللازمة لمعرفة تحسسية المادة باستخدام غاز  $NO_2$  كما موضح بالشكل الآتي (6-3).



شكل (6-3) خطوات تحضير متحسس غازي الكترولوكيميائي .

### Preparation of gas (NO<sub>2</sub>)

### (11-3) تحضير غاز (NO<sub>2</sub>) مختبرياً

تم استخدام غاز NO<sub>2</sub> في قياسات التحسس والذي تم تحضيره مختبرياً من خلال اضافة (3g) من النحاس (Cu) الى كمية مقدارها (50ml) من حامض النتريك (HNO<sub>3</sub>) إذ ان ناتج التفاعل الكيميائي يبعث غاز NO<sub>2</sub> وكما موضح بالمعادلة الآتية :



### Describe sensing system

### (12-3) وصف منظومة التحسس المستخدمة

تم اجراء اختبارات وقياسات تحسس الغاز من خلال منظومة جمعت محليا تتكون من الاجزاء الموضحة بالشكل الآتي (7-3) .



شكل (7-3) المنظومة المستخدمة لقياس تحسسية الاغشية للغازات .

غرفة الاستشعار للغاز عبارة عن (أسطوانة أو حجرة) مصنوعة من الفولاذ غير قابلة للصدأ، يبلغ قطر الأسطوانة (30cm) وارتفاعها (35cm) تحتوي الحجرة على عدة فتحات ومنها فتحة ضخ الغاز وفتحة التفريغ وفتحة النافذة (Window) لمراقبة ما يجري داخل الحجرة وفتحة للإدخال (Lead through) تستخدم للربط الكهربائي بين الأجزاء الموجودة داخل حجرة التفريغ وأجهزة القياس الموجودة خارج حجرة التفريغ. وتحتوي منظومة التحسس على صمام أبري (Needle valve) يتحكم بدخول وخروج الغاز ويكون موصل بأنبوب الى دورق يحتوي على مصدر لغاز (NO<sub>2</sub>) الذي يزود الحجرة بالغاز المراد الاختبار به.

ومن أجزاء منظومة التحسس هو المسخن الحراري (thermal heater) هو عبارة عن قاعدة توضع عليها العينات توجد داخل (غرفة التحسس) الغرض منها رفع درجة حرارة الغشاء كما موضح بالشكل الآتي (3-8)، ومن أجل السيطرة على درجة حرارة التشغيل فإن أجهزة التحسس تكون مربوطة بعدد رقمي (مقياس حراري) من نوع (UNT-TUT81B).

### ( 3-13 ) قياسات تحسسية الغشاء لغاز NO<sub>2</sub>

يتم قياس مقاومة الغشاء في الهواء أولاً ومن ثم إدخال العينات داخل غرفة مفرغة من الهواء وقياس المقاومة كدالة للزمن، اذ يتم توصيل أقطاب الألمنيوم المرسبة على الغشاء بأسلاك توصيل تثبت العينة (الغشاء الرقيق) على القاعدة داخل غرفة التحسس كما في الشكل (3-8) . ويتم ضخ الغاز و قراءة التغير في المقاومة للغشاء مع الزمن لكل ثانية مع ثبوت درجة الحرارة . وأخذ قراءات كل من أغشية (ZrO<sub>2</sub>) النقية والمشوبة .

ومن خلال العلاقة (2-35) تم حساب نسبة تحسسية %S الاغشية الرقيقة المرسبة بتقنية الرش الكيميائي الحراري لأغشية (ZrO<sub>2</sub>,ZrO<sub>2</sub>:Co,ZrO<sub>2</sub>:Ti) النقية والمشوبة ب (Ti,Co) بنسبة (8%) .



شكل (3-8) المسخن الحراري مثبتة عليه العينات داخل غرفة المتحسس .



## (1-4) المقدمة

## Introduction

يتضمن هذا الفصل عرض النتائج التي تم الحصول عليها من خلال دراسة الخصائص الفيزيائية لأغشية  $(\text{ZrO}_2, \text{ZrO}_2:\text{Co}, \text{ZrO}_2:\text{Ti})$  النقية والمشوبة بتراكيز % (4,8,12) لمادتي (Co,Ti) والمحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري بدرجة حرارة  $(450^\circ\text{C})$  على أرضيات من الزجاج، وتشمل الخصائص التركيبية المتضمنة نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) وحساب المعلمات التركيبية ونتائج تشخيص طبوغرافية السطح للأغشية المحضرة باستخدام (SEM,AFM)، ونتائج الخصائص البصرية المتضمنة الامتصاصية والنفاذية وحساب الثوابت البصرية وفجوة الطاقة المباشرة والتوصيلية البصرية. ويتضمن الفصل نتائج الخصائص الكهربائية المتضمنة نتائج تأثير هول، بالإضافة الى عرض نتائج حسابات التحسية لمنحس غاز  $\text{NO}_2$  المحضر من اغشية  $\text{ZrO}_2$  النقية والمشوبة ( $\text{ZrO}_2:\text{Co}$ ,  $\text{ZrO}_2:\text{Ti}$ ) بنسبة تشويب (8%) والمرسبة على ارضيات من الزجاج والسيليكون. إذ تم تحليل هذه النتائج ومناقشتها ومقارنتها مع ما توصل اليه الباحثون في أبحاث ودراسات منشورة.

## (2-4) الخصائص التركيبية

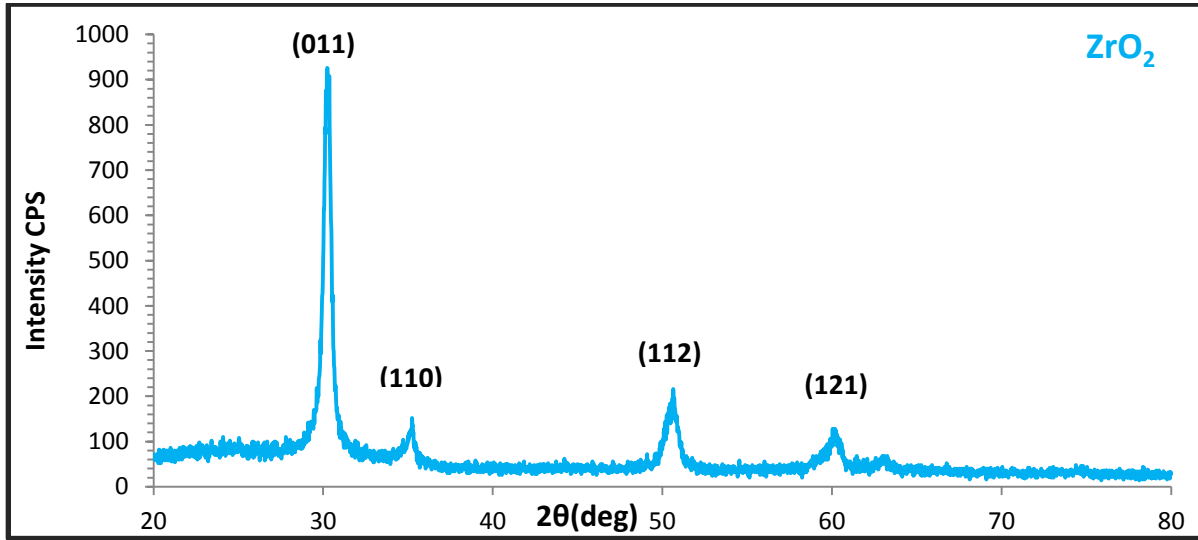
## Structural properties

## (1-2-4) نتائج حيود الأشعة السينية

## Results of XRD

أظهرت نتائج التشخيص بتقنية حيود الأشعة السينية للأغشية المحضرة ( $\text{ZrO}_2, \text{ZrO}_2:\text{Co}$ )، واضحة للمستويات (121), (112), (110), (011) عند الزوايا  $30.37^\circ, 35.22^\circ, 50.65^\circ, 60.22^\circ$  على التوالي حيث نلاحظ هيمنة المستوي (011) على بقية المستويات مما جعله المستوى ذا الاتجاه التفضيلي للنمو البلوري حيث تكون عندها شدة الحيود أعلى ما يمكن. وعند مقارنة هذه النتائج مع البطاقة (JCPDS Card No.50-1089) لأوكسيد الزركونيوم وجد ان هناك تطابق جيد مع البطاقة (JCPDS Card No.50-1089)، بالإضافة الى التطابق في قيم المسافات البينية ( $d_{hkl}$ ) للمستويات البلورية والتي تم حسابها من خلال علاقة براك (3-2) وكما موضح خلال الجدول (1-4).

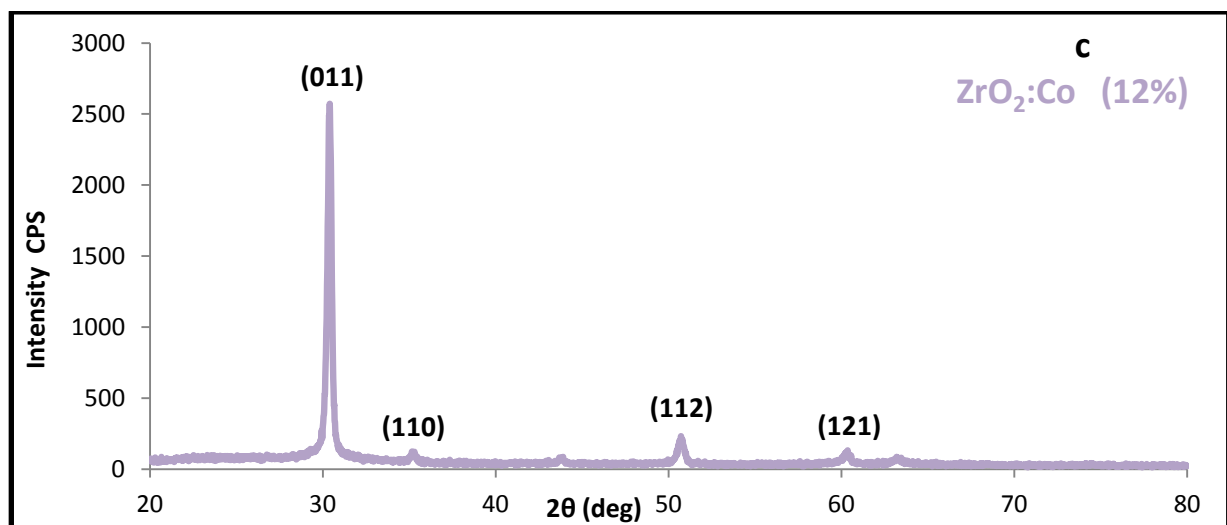
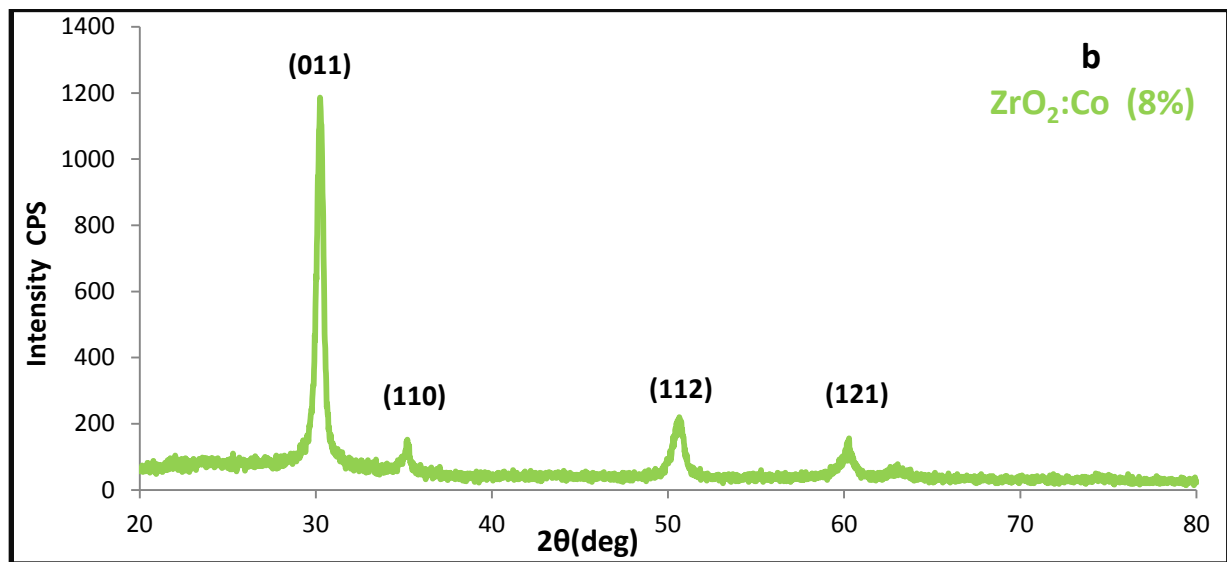
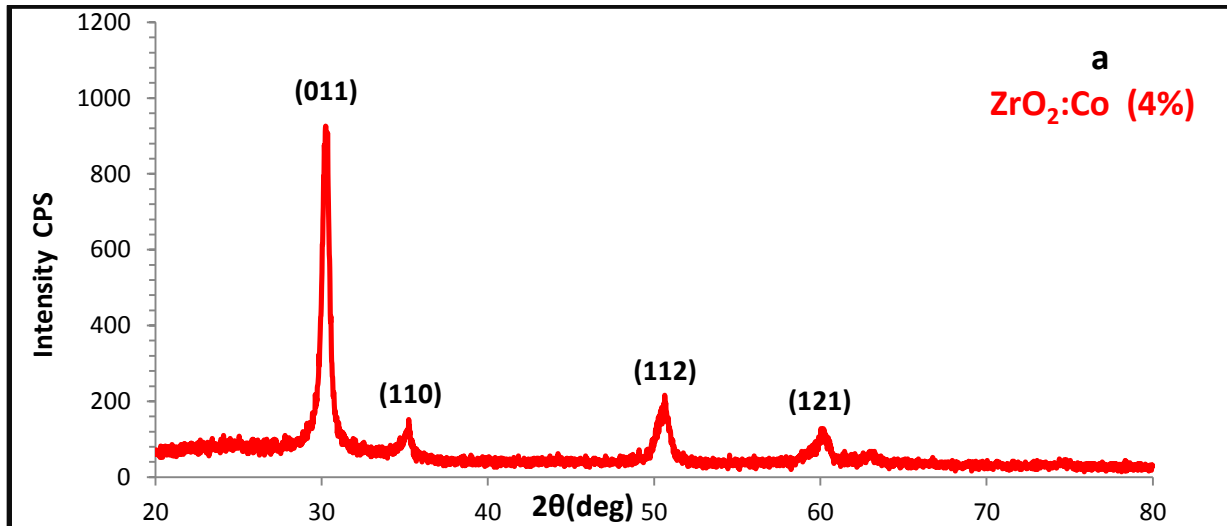
ويبين الشكل (1-4) الذي يمثل طيف حيود الأشعة السينية لغشاء  $(\text{ZrO}_2)$  النقي وجود اربع قمم (Peaks) واضحة للمستويات (121), (112), (110), (011) عند الزوايا  $30.37^\circ, 35.22^\circ, 50.65^\circ, 60.22^\circ$  على التوالي حيث نلاحظ هيمنة المستوي (011) على بقية المستويات مما جعله المستوى ذا الاتجاه التفضيلي للنمو البلوري حيث تكون عندها شدة الحيود أعلى ما يمكن. وعند مقارنة هذه النتائج مع البطاقة (JCPDS Card No.50-1089) لأوكسيد الزركونيوم وجد ان هناك تطابق جيد مع البطاقة (JCPDS Card No.50-1089)، بالإضافة الى التطابق في قيم المسافات البينية ( $d_{hkl}$ ) للمستويات البلورية والتي تم حسابها من خلال علاقة براك (3-2) وكما موضح خلال الجدول (1-4).



شكل (1-4) طيف حيود الأشعة السينية لغشاء  $(ZrO_2)$  النقي .

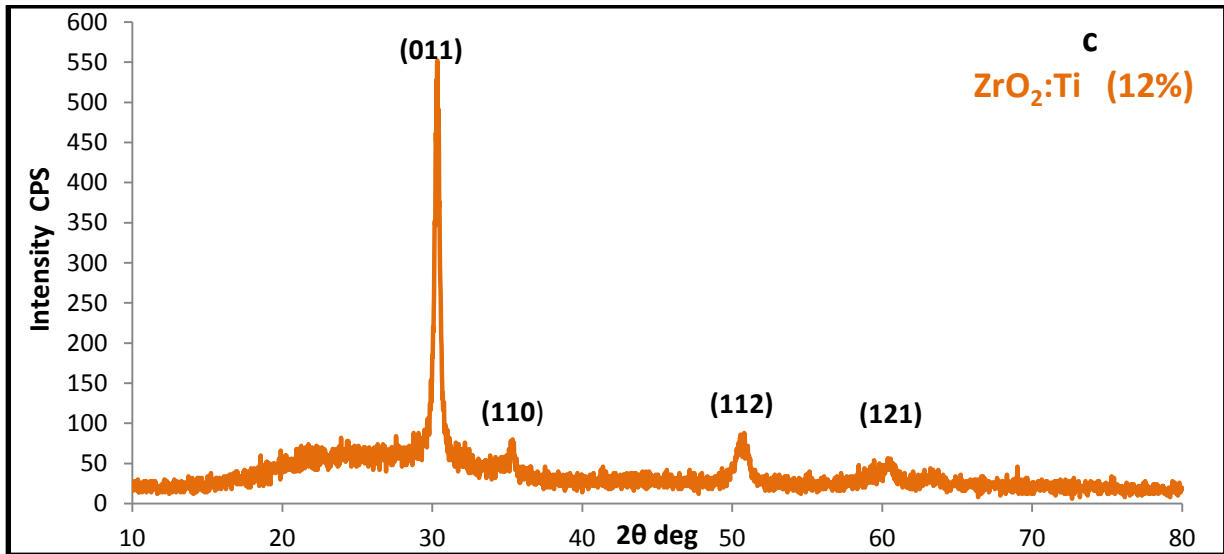
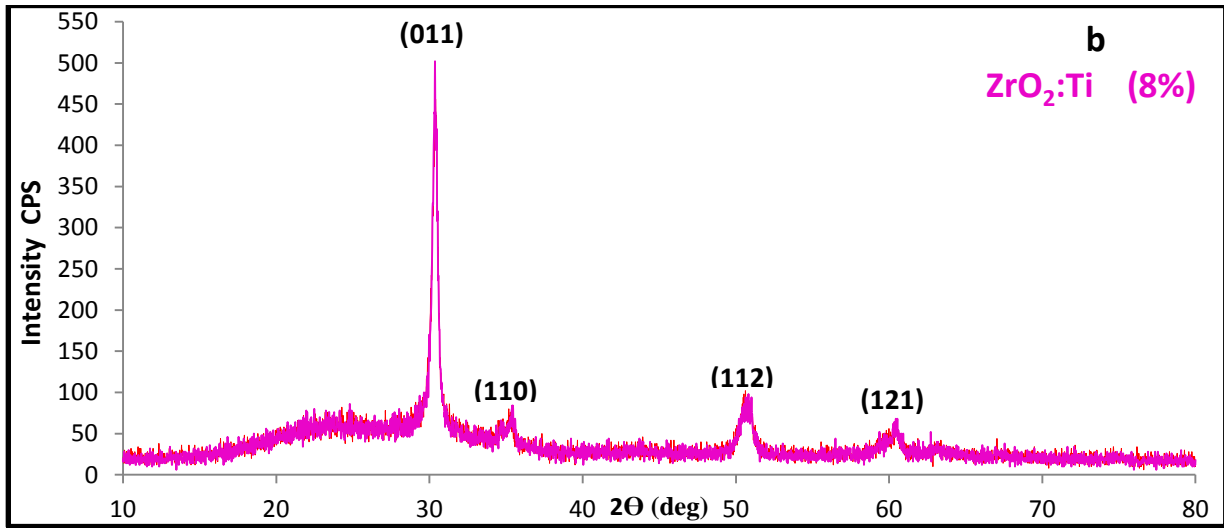
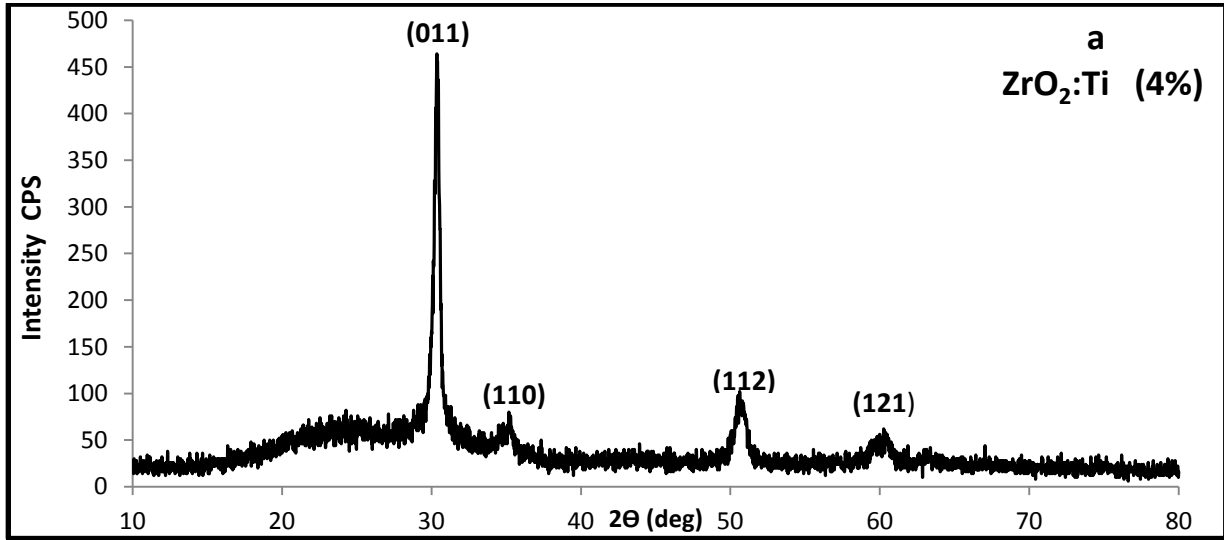
والشكل (a,b,c, 2-4) يبين طيف حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  المشوبة بالكوبلت وبنسب التشويب % (4,8,12) على التوالي إذ نلاحظ زيادة في شدة قمم الحيود (Peaks) الظاهرة عند المستويات (011),(110),(112),(121) مع زيادة نسب التشويب أي ان عملية التبلور تتحسن وتتعرض عند إضافة شائبة الكوبلت ، وهو من العناصر الفلزية الانتقالية ذات التكافؤ الثلاثي ( $Co^{+3}$ ) حيث يمكن لأيون الكوبلت ذي نصف قطر ( $0.68\text{\AA}$ ) ان يسهم بموازنة الشحنات مع الايون المضيف ( $Zr^{+4}$ ) ذو نصف قطر ( $0.86\text{\AA}$ ) [78] ويأخذ موقعا استبدالياً ، وبذلك يساعد على ملء شواغر الاوكسجين في البلورة لإعادة توازن الشحنات ، وبزيادة نسب التشويب نلاحظ زيادة في نمو المستويات البلورية وشدتها وهذه النتائج تتفق بشكل كبير مع الباحثين في الدراسات [35,38,40,42,43,79,80] .

ومن خلال أطياف حيود الأشعة السينية لأغشية أكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  المشوبة بالتيتانيوم وبنسب التشويب % (4,8,12) والمبينة في الشكل (a,b,c 3-4) فأن هناك زيادة واضحة في شدة القمم (Peaks) الظاهرة عند المستويات (011),(110),(112),(121) مع زيادة نسب التشويب حيث يزداد انتظام وتراصف بناء الذرات في البلورة تبعاً لزيادة نسب التشويب . ان قابلية الايونات الموجبة للتيتانيوم ( $Ti^{+3}$ ) (Cations) ان تستبدل محل ايونات الزركونيوم ( $Zr^{+4}$ ) حيث تأخذ ايونات التيتانيوم مواقع استبدالية ضمن النسق البلوري مقارنة بنصف قطر ايونها البالغ ( $0.67\text{\AA}$ ) [78] وايون المادة المضافة ( $0.81\text{\AA}$ ) [42, 43]. ان عملية الاشابة لأوكسيد الزركونيوم بشائبتي (Co,Ti) لم تؤد الى تغيير في شكل التركيب البلوري والطور الذي تكونت به مادة الغشاء وانما عملت كمحفز لنمو وانتظام تراصف وبناء البلورات للطور الرباعي و بالاتجاه نفسه التفضيلي للنمو البلوري (011) ، وهذا السلوك يتطابق بشكل كبير مع نتائج الباحثون في الدراسات [42,43] .



شكل (2-4) طيف حيود الاشعة السينية لغشاء ZrO<sub>2</sub> المشوب (a) ZrO<sub>2</sub>:Co (4%)

، ZrO<sub>2</sub>:Co (12%)(c) ، ZrO<sub>2</sub>:Co (8%)(b)



شكل (3-4) طيف حيود الاشعة السينية لغشاء المشوب ZrO<sub>2</sub> (a) ZrO<sub>2</sub>:Ti (4%)

(b) ZrO<sub>2</sub>:Ti (8%) ، (c) ZrO<sub>2</sub>:Ti (12%)

من خلال نتائج حيود الأشعة السينية للأغشية النقية والمشوبة بأيونات (Co,Ti) وبالنسب % (4,8,12) ومقارنتها مع قيمها في البطاقة (JCPDS Card No.50-1089) ، وكما موضح في الجداول (1-4) و(2-4) نلاحظ ان قيم المسافات البينية بين المستويات البلورية ( $d_{011}$ ) متطابقة الى حد كبير مع قيمها في البطاقة ASTM بالرغم من زيادة نسب التشويب بأيونات (Co,Ti) .

جدول (1-4) نتائج حيود الاشعة السينية لأغشية  $ZrO_2$  النقية والمشوبة بالكوبلت .

<i>N<sup>o</sup></i>	<i>Sample</i>	<i>2θ Deg</i>	<i>d(Å) Measured</i>	<i>d(Å) Standard</i>	<i>Hkl</i>	<i>FWHM Deg</i>
1	$ZrO_2$	30.378	2.940	2.950	011	0.466
		35.227	2.545	2.543	110	0.620
		50.650	1.800	1.809	112	0.765
		60.224	1.535	1.535	121	0.720
2	$ZrO_2:Co$ 96%:4%	30.264	2.950	-	011	0.525
		35.181	2.548	-	110	0.486
		50.513	1.805	-	112	0.850
		60.191	1.536	-	121	0.720
3	$ZrO_2:Co$ 92%:8%	30.261	2.951	-	011	0.461
		35.193	2.548	-	110	0.380
		50.578	1.803	-	112	0.680
		60.167	1.536	-	121	0.593
4	$ZrO_2:Co$ 88%:12%	30.403	2.937	-	011	0.285
		35.191	2.548	-	110	0.380
		50.710	1.798	-	112	0.426
		60.280	1.534	-	121	0.352



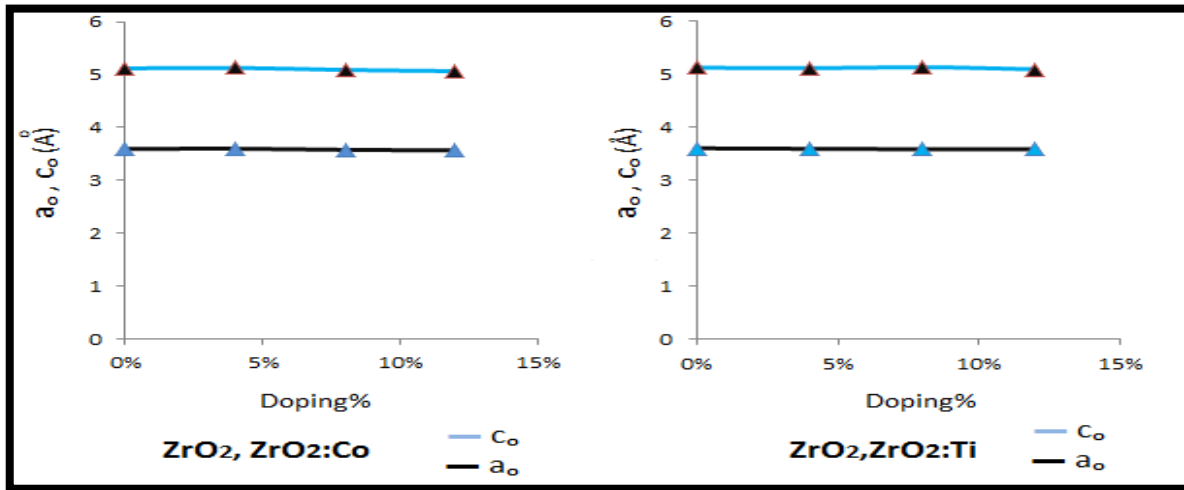
جدول (2-4) نتائج حيود الاشعة السينية لأغشية  $ZrO_2$  النقية والمشوبة بالتيتانيوم .

$N^{\circ}$	Sample	$2\theta$ Deg	$d(\text{\AA})$ Measured	$d(\text{\AA})$ Standard	<i>hkl</i>	FWHM Deg
1	$ZrO_2$	30.378	2.940	2.950	011	0.466
		35.227	2.545	2.543	110	0.620
		50.650	1.800	1.809	112	0.765
		60.224	1.535	1.535	121	0.720
2	$ZrO_2:Ti$ 96%:4%	30.382	2.939	-	011	0.439
		35.242	2.544	-	110	0.390
		50.687	1.799	-	112	0.820
		60.394	1.531	-	121	0.420
3	$ZrO_2:Ti$ 92%:8%	30.380	2.939	-	011	0.410
		35.392	2.534	-	110	0.390
		50.607	1.802	-	112	0.840
		60.370	1.532	-	121	0.373
4	$ZrO_2:Ti$ 88%:12%	30.349	2.942	-	011	0.397
		35.390	2.534	-	110	0.293
		50.528	1.804	-	112	0.640
		60.479	1.529	-	121	0.470

## Structure Parameters Results Lattice Constants

## (2-2-4) نتائج المعلمات التركيبية (1-2-2-4) ثوابت الشبكة

تم حساب ثوابت الشبكة لأغشية اوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  النقية والمشوبة بثلاث نسب من الكوبلت والتيتانيوم (4,8,12)% باستخدام العلاقة (2-4) ومن خلال النتائج التي حصلنا عليها والمدرجة بالجدول (3-4) وجد ان هناك اتفاقاً جيداً مع قيم الثوابت في بطاقة (JCPDS Card No.50-1089)، من خلال الشكل (4-4) نلاحظ ان هناك انخفاض قليل في قيم ثوابت الشبكة ( $a_0, c_0$ ) مع زيادة نسب التشويب وهذا يدل على ان ايونات شائبي الكوبلت والتيتانيوم تسلك سلوكاً استبدالياً لأيونات الزركونيوم في بلورة ( $ZrO_2$ ) والأيونات الشائبة أصغر حجماً من أيونات المضيف . وهذا السلوك يتفق مع سلوك الشوائب الأستبدالية في العديد من الدراسات [81,82] .



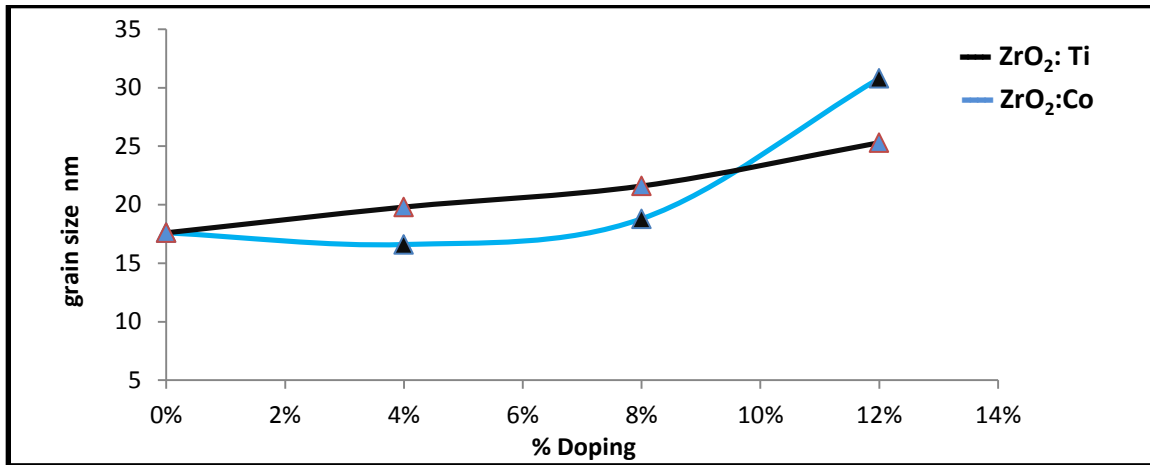
شكل (4-4) ثوابت الشبكة ( $a_0, c_0$ ) كدالة لنسب التشويب .

## Average of grain size

## (2-2-2-4) معدل الحجم الحبيبي G.s

تم حساب معدل الحجم الحبيبي من خلال معادلة شرر (Scherer's Formula) (2-5) وقد وجد ان حجم الحبيبات يقع ضمن المدى (17-30) nm وهذا يدل على ان أغشية ( $ZrO_2$ ) النقية والمشوبة بنسب مختلفة من (Co,Ti) هي نانوية التبلور (Nano crystalline) ، وهذا يتفق مع الباحثين [29,30,36,38,44] . من خلال النتائج المدرجة في الجدول (3-4) نلاحظ ان معدل الحجم الحبيبي يميل الى الزيادة بزيادة نسب التشويب إذ ان زيادة تركيز الشوائب يساعد في عملية التنوي في البلورة ويعزز نمو الحبيبات أي أن الحبيبات تندمج بسبب توحيد مستويات الذرات بالاتجاه نفسه مسببة زيادة الحجم الحبيبي وتقليل الحدود الحبيبية أي إلغاء العيوب البلورية وتحسن بلورية المادة . تتفق هذه النتيجة مع الباحثين

[35,36,37,40,43,83] وكما موضح من خلال الشكل (4-5) للحجم الحبيبي للمستوي التفضيلي كدالة لنسب التشويب للأغشية النقية والمشوبة.

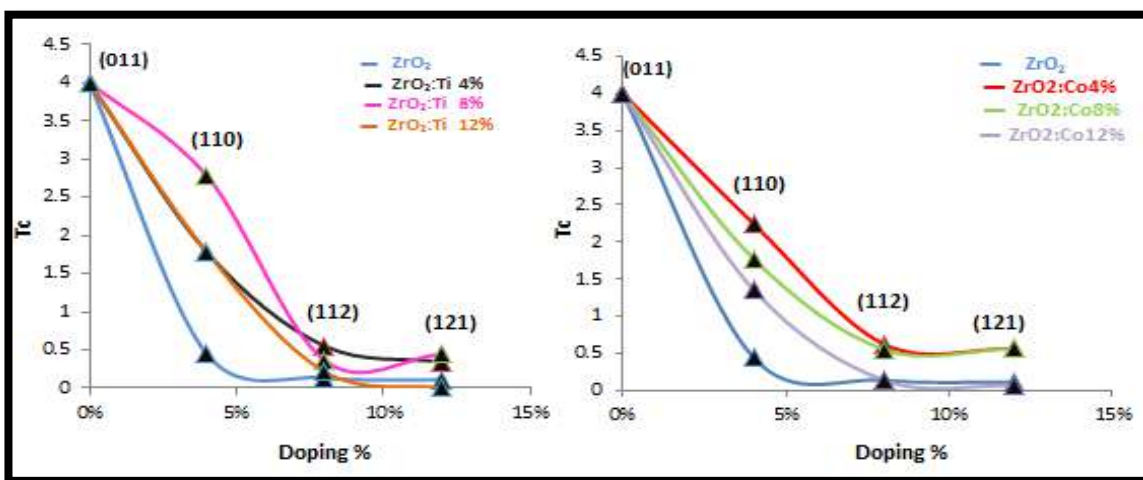


شكل ( 4-5 ) معدل الحجم الحبيبي كدالة لنسب التشويب .

### Texture Coefficient

### (3-2-2-4) عامل التشكيل (Tc)

تم حساب عامل التشكيل لأغشية ZrO<sub>2</sub> النقية والمشوبة من خلال العلاقة (2-6) ، ويمكن من خلال حساب قيم عامل التشكيل ( $Tc_{hkl}$ ) التعرف على بعض المعلومات التركيبية المهمة عن المستوي فعندما تكون قيمة ( $Tc_{hkl} < 1$ ) فهذا يعني انه الاتجاه التفضيلي للنمو البلوري والذي يشير الى وفرة الحبيبات في ذلك الاتجاه [82] ، ومن خلال النتائج المدرجة في الجدول (4-3) ، نلاحظ ان المستوي (011) لغشاء ZrO<sub>2</sub> النقي والمشوب بالكوبلت هو الاتجاه التفضيلي للنمو البلوري ولم يتغير عند التشويب، وكذلك بالنسبة لغشاء ZrO<sub>2</sub> المشوب بثلاث نسب من التيتانيوم كما موضح بالشكل الآتي (4-6) [36] .

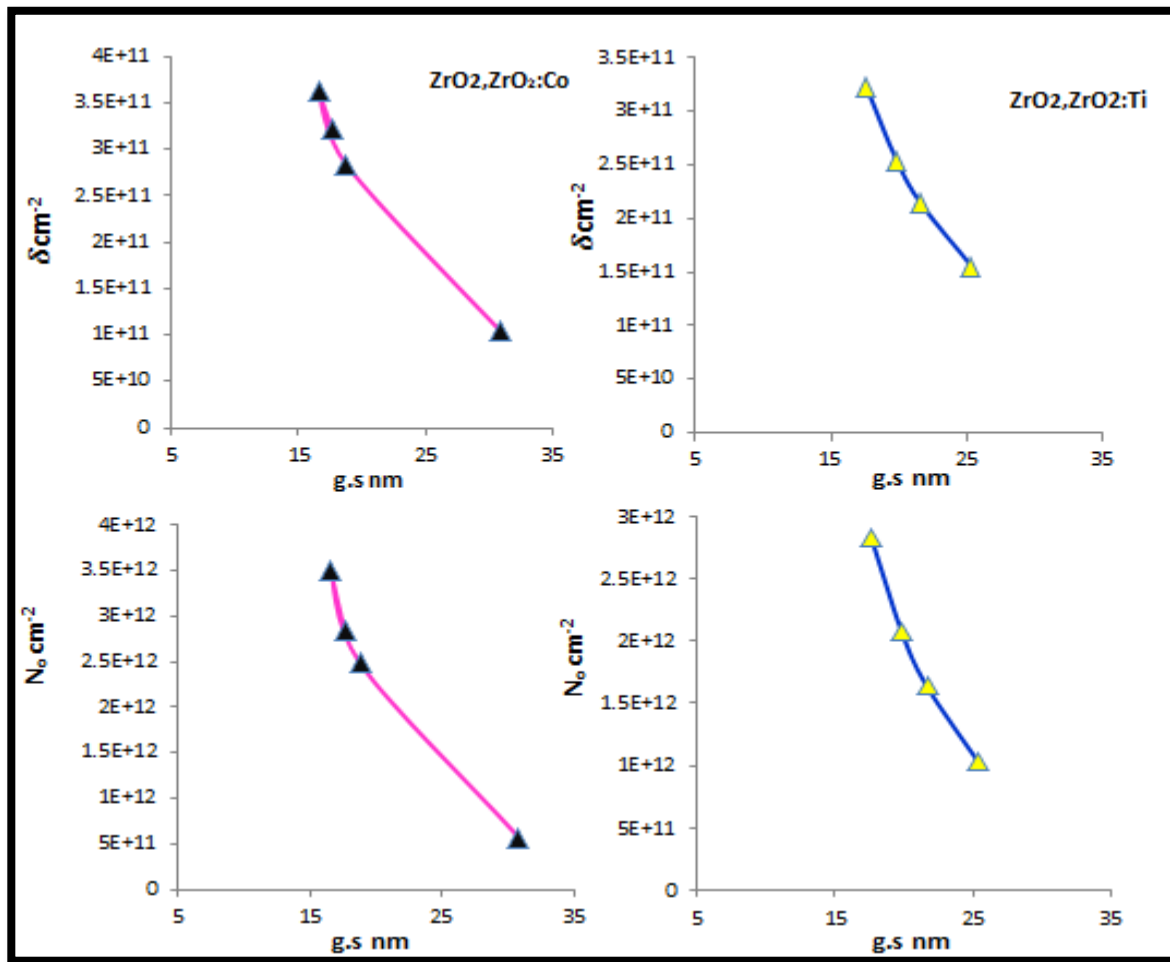


شكل (4-6) عامل التشكيل Tc كدالة لنسب التشويب .

### Dislocation Density and Number of Crystallites

### (4-2-2-4) كثافة الانخلاع وعدد البلورات

تم حساب كثافة الانخلاع وعدد البلورات لأغشية  $ZrO_2$  النقية والمشوبة من خلال العلاقتين (7-2)، (8-2) على التوالي، ومن خلال النتائج المدرجة في الجدول (3-4) نلاحظ ان كلاً من قيم كثافة الانخلاع وعدد الحبيبات تقل بزيادة الحجم الحبيبي عند تزايد نسب التشويب من الكوبلت والتيتانيوم وهذا يعني تحسناً في التركيب البلوري نتيجة للزيادة الواضحة في الحجم الحبيبي التي تؤدي الى تقليل الحدود الحبيبية التي تتواجد فيها الأنخلاعات وكما موضح من خلال الشكل الآتي (7-4).



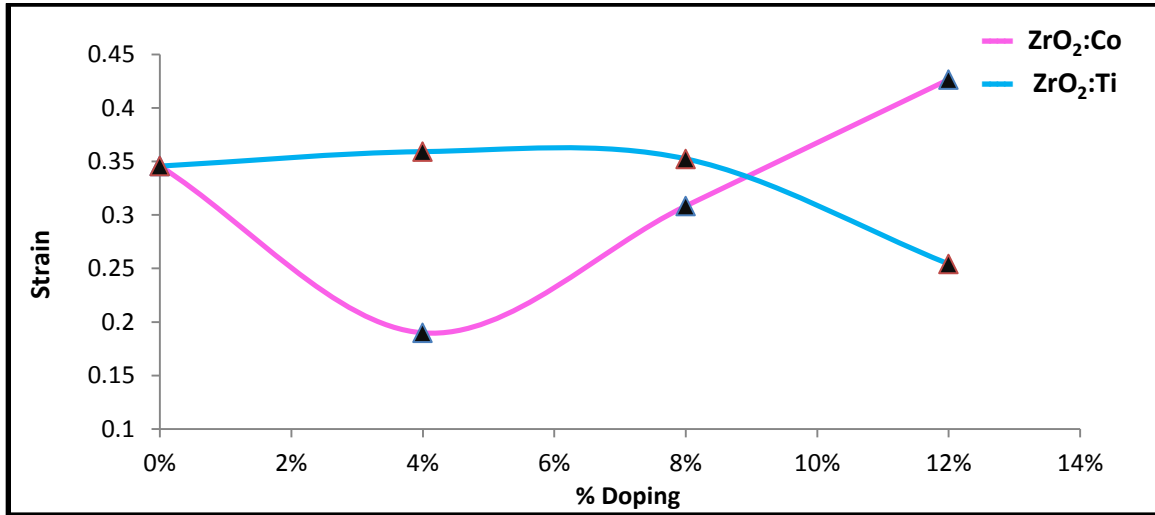
شكل ( 7-4 ) كثافة الانخلاع وعدد البلورات كدالة للحجم الحبيبي .

### Micro strain

### (5-2-2-4) المطاوعة الميكروية

تم حساب المطاوعة الميكروية (S) لأغشية  $ZrO_2$  النقية والمشوبة من خلال العلاقة (9-2) ومن خلال النتائج المدرجة في الجدول (3-4) نلاحظ أن المطاوعة الميكروية تزداد مع زيادة نسب التشويب

بالكوبلت لزيادة الاجهاد بتغير المسافات البينية و حدوث الانضغاط (Compression)، وتنخفض عند زيادة نسب التشويب بالتيتانيوم لانخفاض الاجهاد على المستويات البلورية وكما موضح بالشكل الآتي (8-8) [36].



شكل ( 8-4 ) المطاوعة الميكروية كدالة لنسب التشويب .

جدول (3-4) قيم المعلمات التركيبية لأغشية ZrO<sub>2</sub> النقي والمشوب بالكوبلت والتيتانيوم .

Sample	pure	Co			Ti			
		4%	8%	12%	4%	8%	12%	
Lattice Constant	$a_o(\text{Å}) = b_o$	3.60	3.59	3.60	3.57	3.59	3.583	3.582
	AST	3.59						
	M	3.59						
	$c_o(\text{Å})$	5.12	5.13	5.09	5.07	5.14	5.13	5.15
AST	M	5.15						
	M	5.15						
G.s nm	17.6	16.6	18.8	30.8	19.8	21.6	25.3	
Tc (hkl)	4	4	4	4	4	4	4	
$\delta(\text{cm}^{-2}) \times 10^{11}$	3.228	3.628	2.829	1.054	2.550	2.143	1.562	
$N_o(\text{cm}^{-2}) \times 10^{12}$	2.843	3.519	2.483	5.784	2.086	1.647	1.0435	
Strain	0.345	0.189	0.308	0.426	0.359	0.352	0.254	



## (3-4) المجهر الإلكتروني الماسح SEM

من خلال نتائج التشخيص بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) للأغشية المرسبة على أرضيات من الزجاج في درجة حرارة (450°C) والمحضرة بتقنية الرش الكيميائي الحراري لأغشية اوكسيد الزركونيوم النقية والمشوبة بالكوبلت والتيتانيوم بثلاث نسب (4,8,12) ، نجد ان سطح الأغشية عادة متجانسة التوزيع ،كثيفة وخالية من الجُزر والفراغات . يعتمد تشكل السطح التضاريسي للغشاء بالدرجة الاساسية على درجة حرارة الترسيب وعملية اختيار الملح المناسب ومدى ذوبانه ومعدل رش المحلول ، والشكل (a,9-4) يبين ان طبوغرافية سطح غشاء اوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  النقي ذات توزيع متجانس و كثيف مع انتشار حبيبات كروية. إن متوسط حجم الحبيبات له تأثير على كثافة توزيع مادة الغشاء لذلك نلاحظ عند تشويب المادة بالكوبلت تزداد كثافة وحجم حبيبات المادة وتقل وكما هو موضح في الشكل (a,10-4) عند نسبة التشويب 4% ، وعند زيادة نسبة شائبة الكوبلت عند النسب (8,12)% نلاحظ النمو غير المنتظم للحبيبات الكروية والتحامها تدريجياً كما في الاشكال (a,11,12-4) . وتتفق هذه النتائج مع نتائج الدراسات [34,36] .

اما عند إضافة شائبة التيتانيوم (Ti) الى اوكسيد الزركونيوم النقي ( $ZrO_2$ ) وبنسب مختلفة (4,8,12)% فنلاحظ ان هناك تجانساً وتكاثفاً ملحوظاً للتوزيع المادي مع توزيع الحبيبات وزيادة نموها وتبلورها مع زيادة نسب الشوائب كما موضح من خلال الأشكال (a,13,14,15-4).

يتضمن التحليل الطيفي لطاقة تشتت الأشعة السينية للغشاء (EDX) أو (EDXS) طيف الأشعة السينية المتولدة في المنطقة المسوحة بالحزمة الإلكترونية للمجهر الإلكتروني الماسح والتي تستلم من قبل الكاشف ، حيث يتم التعرف على العناصر المكونه للعينة من خلال الربط بين مستويات طاقة الأشعة السينية المتولدة مع العناصر المولدة لها والتي تؤكد وجود العناصر المكونة لبنية الغشاء المرسب من اوكسيد الزركونيوم النقي والمشوب. وقد ظهرت العناصر المعدنية الانتقالية ( $Zr, O_2, Co, Ti$ ) من خلال النتائج بمعيار متطابق من النسب الوزنية مع النسب المستخدمة لتحضير الغشاء ، كما موضح في الشكل (b,9-4) لغشاء اوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  النقي ، والأشكال (b,10,11,12-4) لأغشية  $ZrO_2:Co$  المشوبة بثلاث نسب (4,8,12,%). اما أغشية اوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  المشوبة بالنسب نفسها من التيتانيوم تبينها الأشكال (b,13,14,15-4).

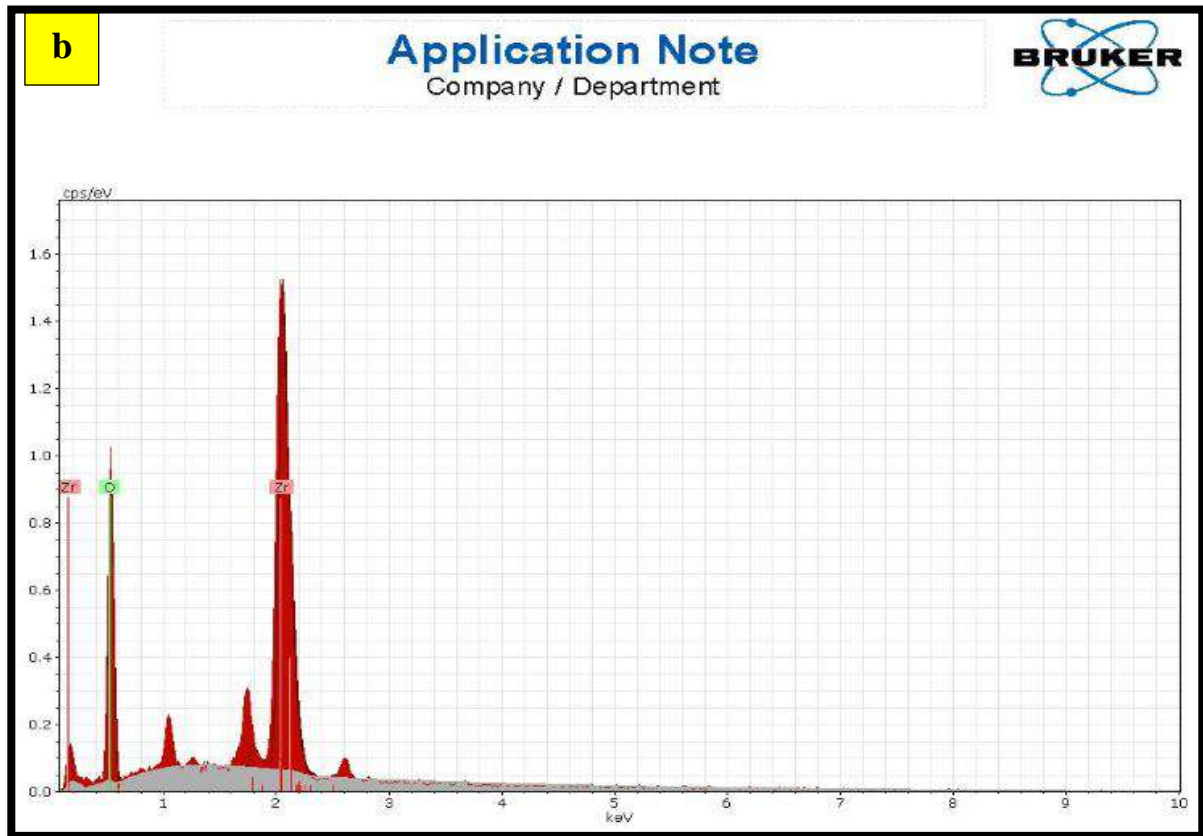
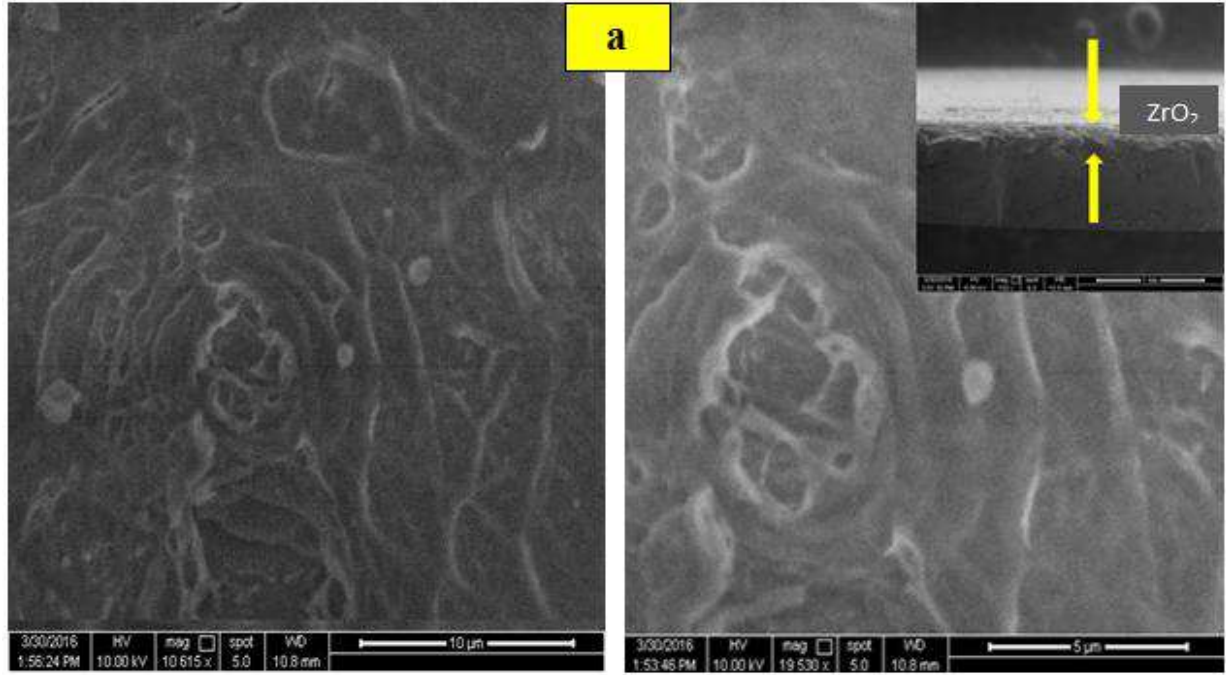
والجدولين (4-4) و (5-4) تبين النسب الوزنية والنسب الذرية لكل من اوكسيد الزركونيوم النقي ( $ZrO_2$ ) والمشوب بالكوبلت والتيتانيوم بالنسب (4,8,12)% الآتية.

جدول (4-4) تحليل العناصر EDX للأغشية النقية والمشوبة بالكوبلت .

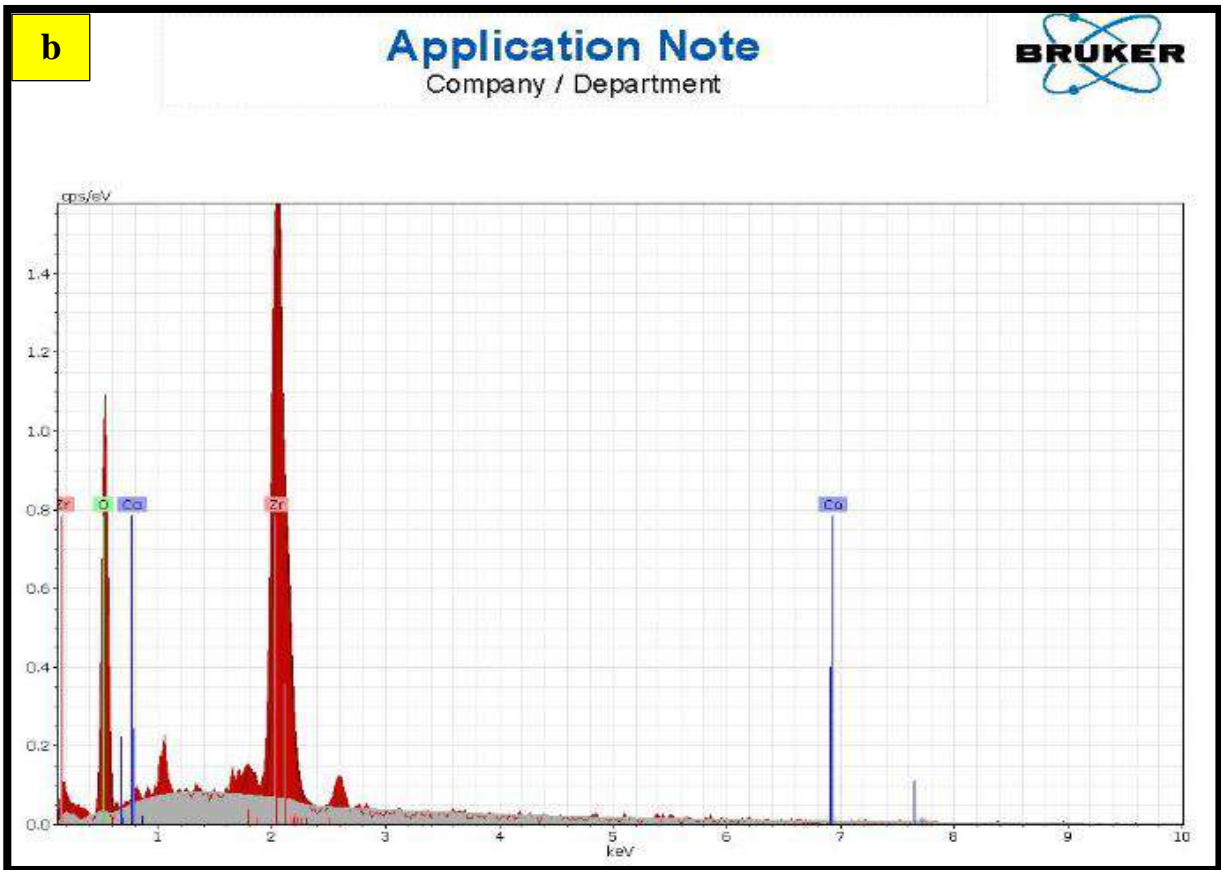
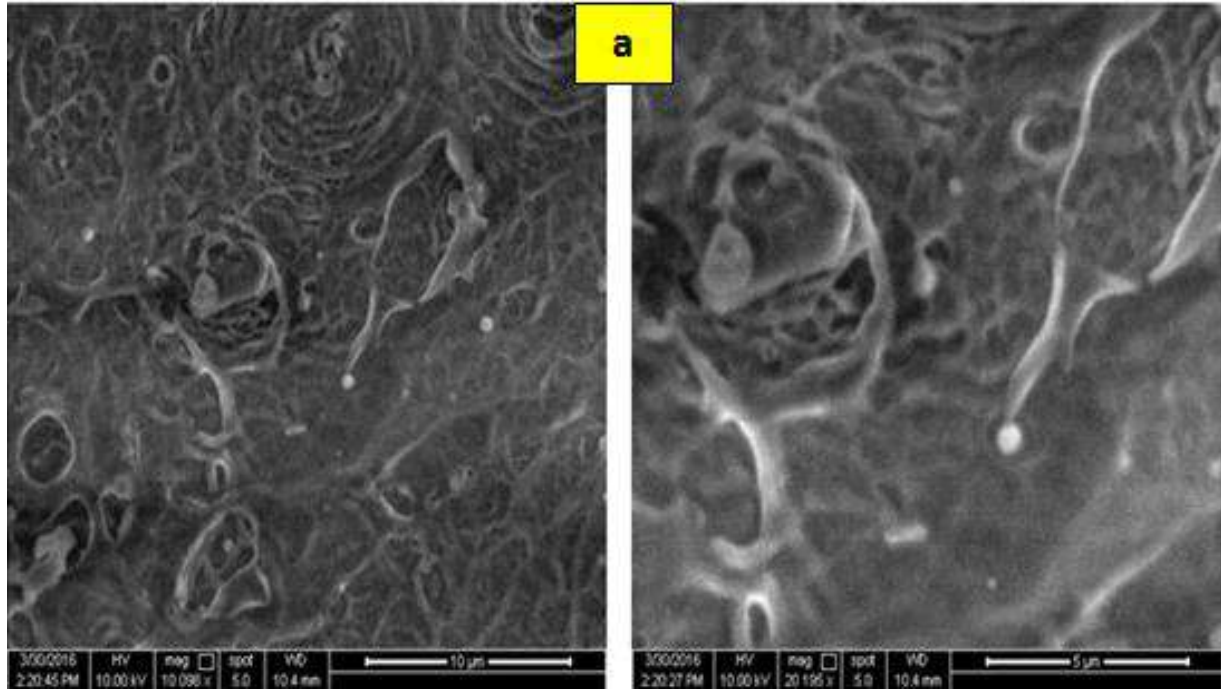
<i>N<sub>o</sub></i>	<i>Compound</i>	<i>Element</i>	<i>Wt %</i>	<i>Norm at %</i>
1	$ZrO_2$	Zirconium	69.75	28.79
		Oxygen	30.25	71.21
		Sum	100 %	100 %
2	$ZrO_2 : Co$ 4%	Zirconium	68.61	28.26
		Oxygen	30.22	70.99
		Cobalt	1.17	0.75
		Sum	100 %	100 %
3	$ZrO_2 : Co$ 8 %	Zirconium	70.46	30.51
		Oxygen	27.63	68.21
		Cobalt	1.91	1.28
		Sum	100 %	100 %
4	$ZrO_2 : Co$ 12%	Zirconium	70.20	30.95
		Oxygen	26.60	66.86
		Cobalt	3.20	2.19
		Sum	100 %	100 %

جدول (5-4) تحليل العناصر EDX للأغشية المشوبة بالتيتانيوم .

<i>N</i>	<i>Compound</i>	<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>Norm at %</i>
2	$ZrO_2 : Ti$ 4%	Zirconium	63.65	24.07
		Oxygen	34.65	74.71
		Titanium	1.70	1.22
		Sum	100 %	100 %
3	$ZrO_2 : Ti$ 8 %	Zirconium	62.06	23.34
		Oxygen	34.64	74.29
		Titanium	3.30	2.36
		Sum	100 %	100 %
4	$ZrO_2 : Ti$ 12%	Zirconium	61.88	23.75
		Oxygen	33.20	72.65
		Titanium	4.92	3.60
		Sum	100 %	100 %



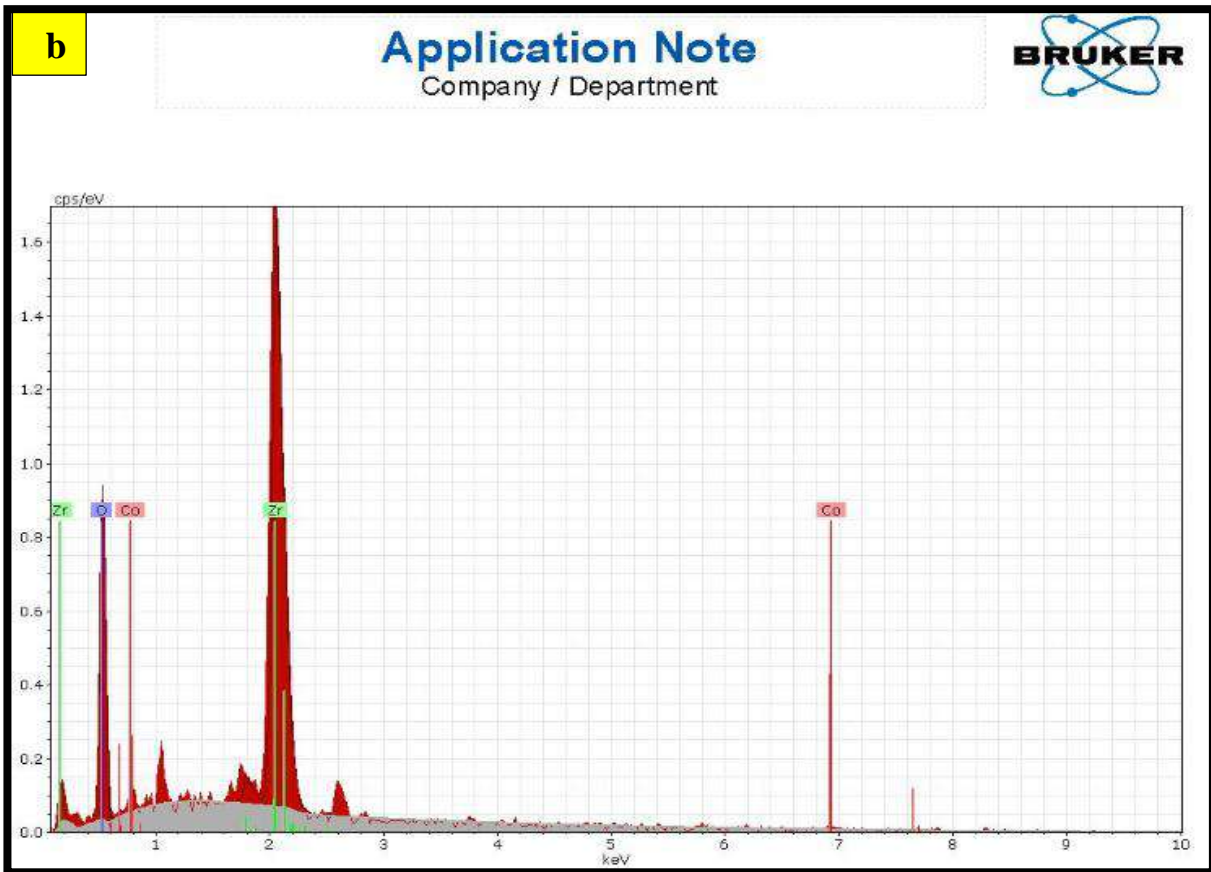
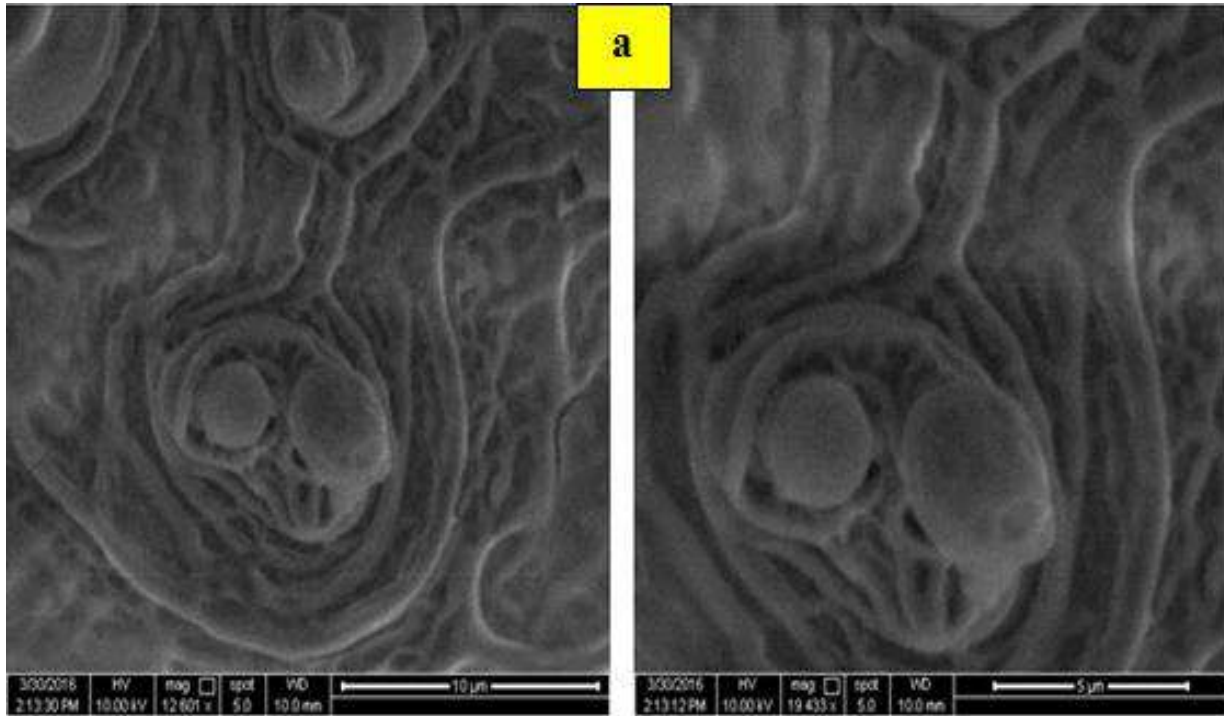
شكل (9-4) (a) صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) لغشاء  $ZrO_2$  النقي مع مقطع عرضي للغشاء ، (b) التحليل الطيفي لطاقة تشتت الأشعة السينية للغشاء (EDX).



شكل (10-4)(a) صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) للغشاء  $ZrO_2:4\% Co$ .

(b) التحليل الطيفي لطاقة تشتت الأشعة السينية للغشاء (EDX).

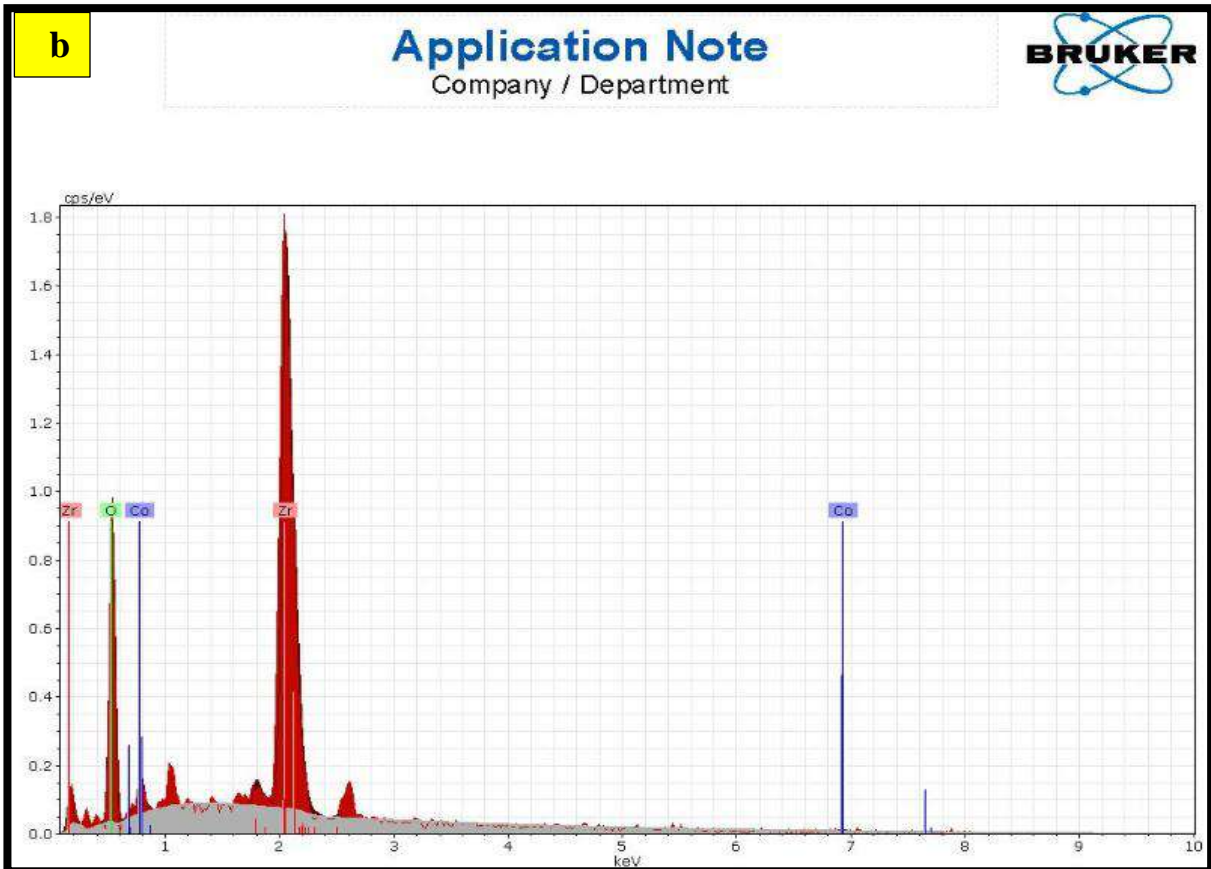
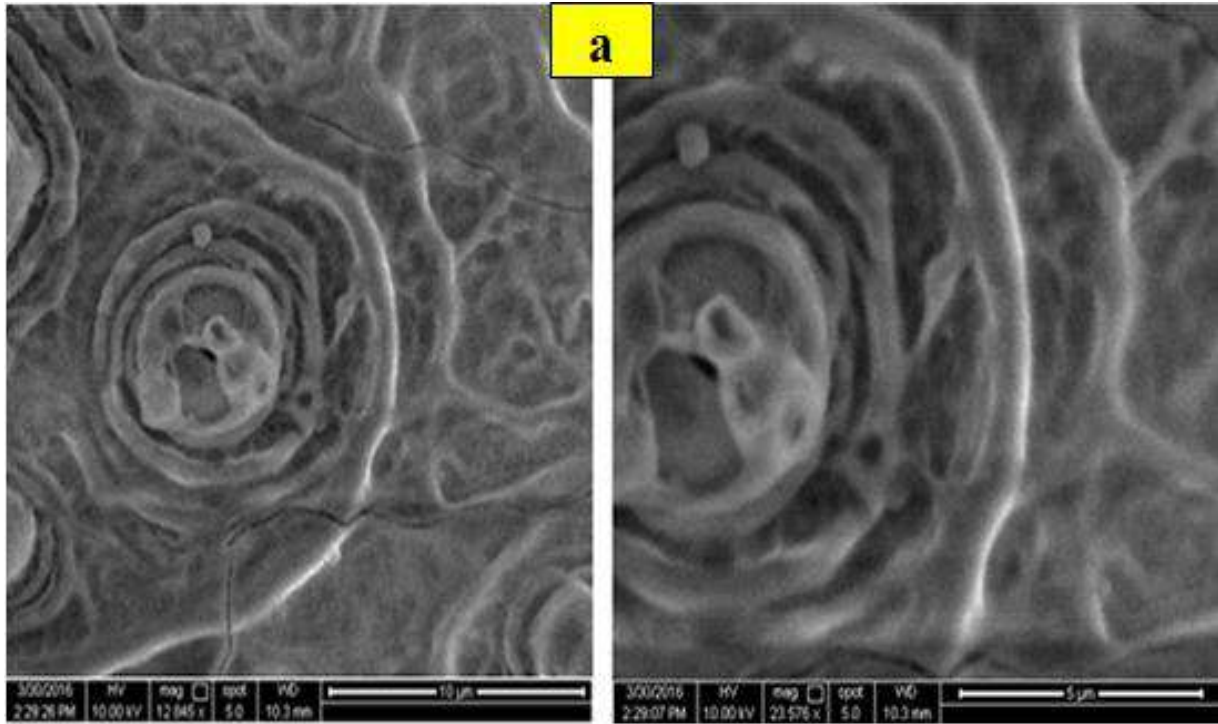




شكل (4-11) (a) صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) للغشاء  $ZrO_2:8\% Co$ .

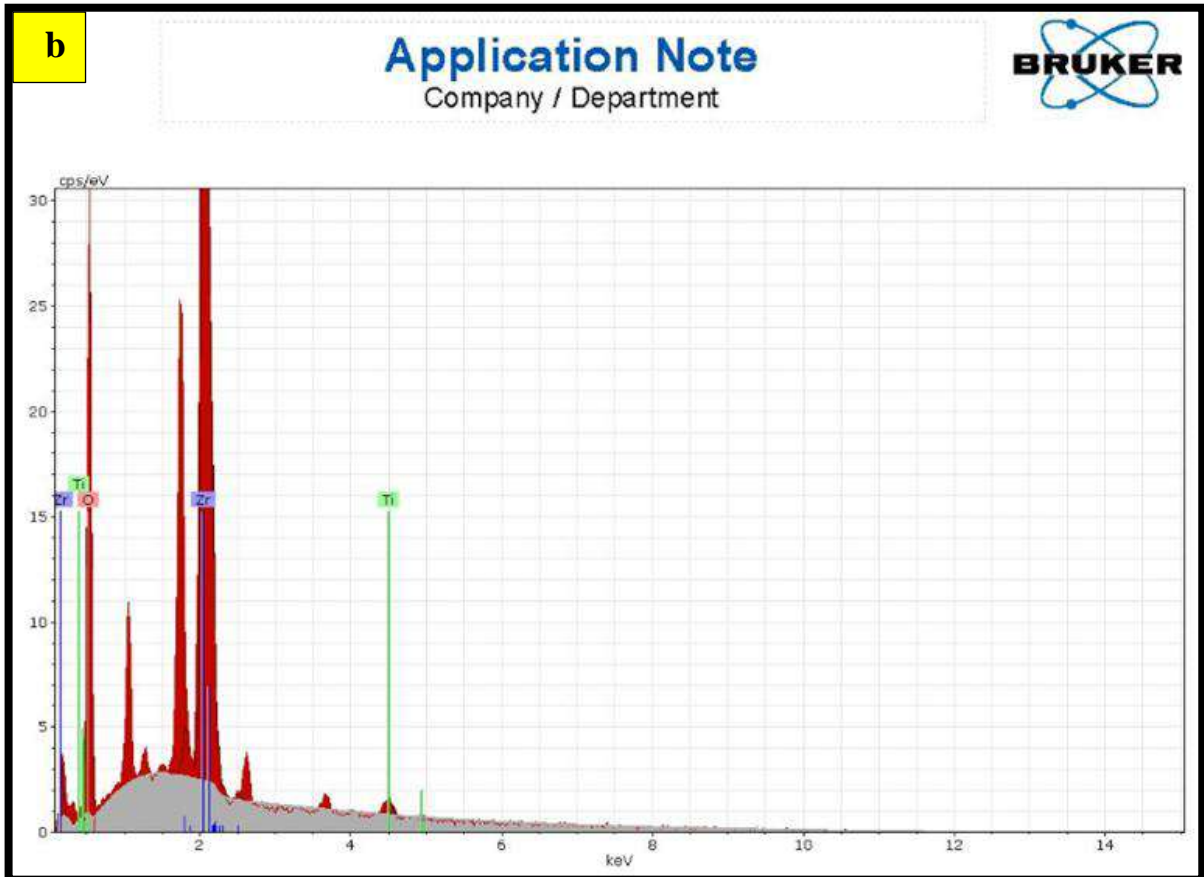
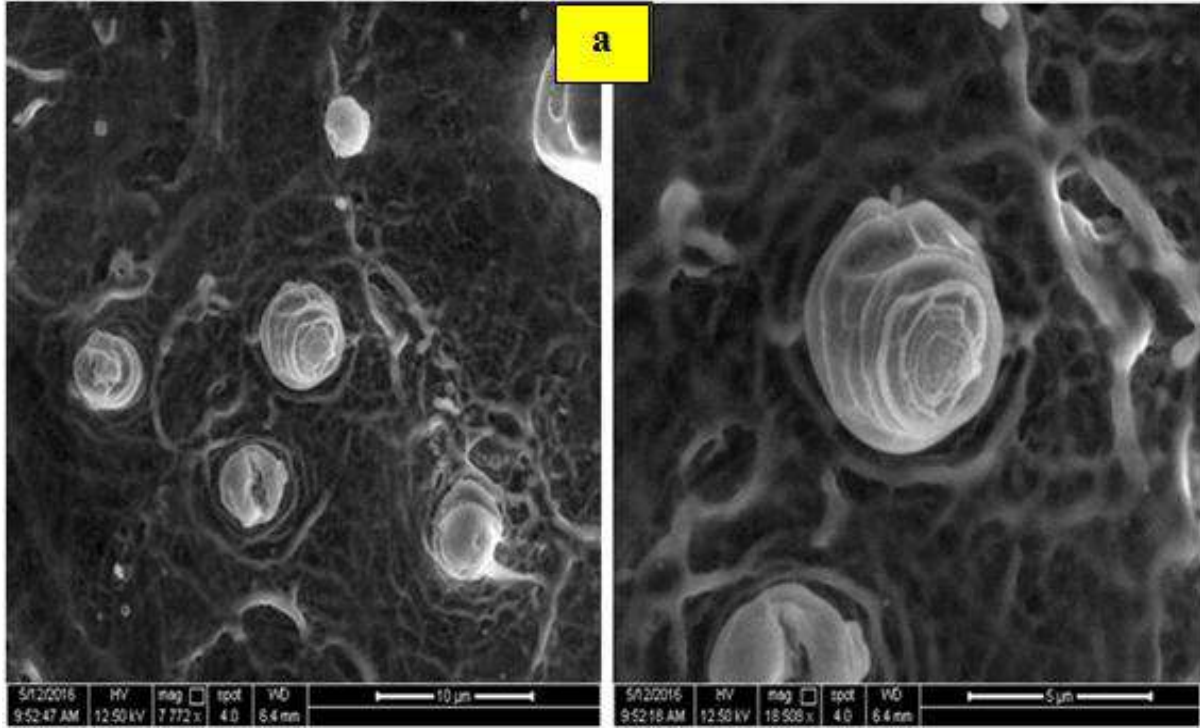
(b) التحليل الطيفي لطاقة تشتت الأشعة السينية للغشاء (EDX).





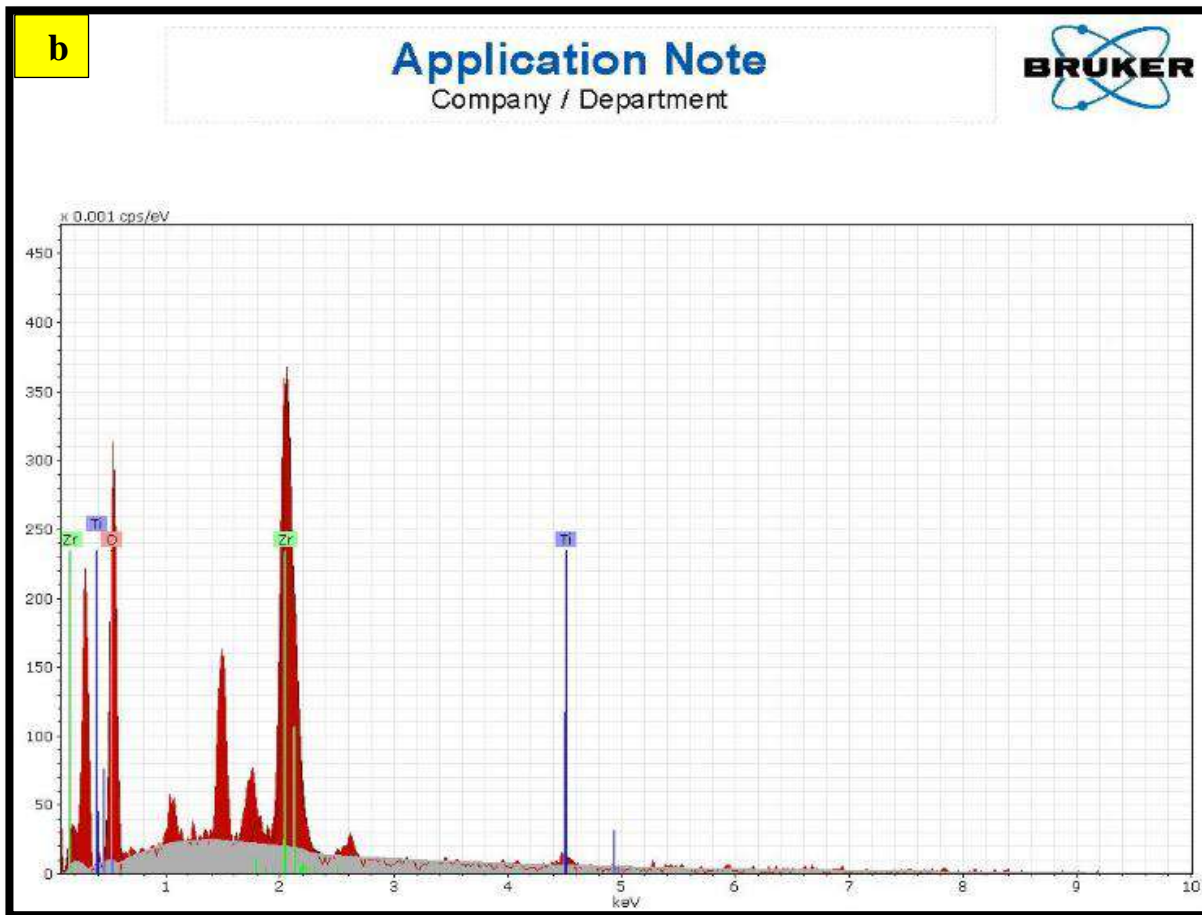
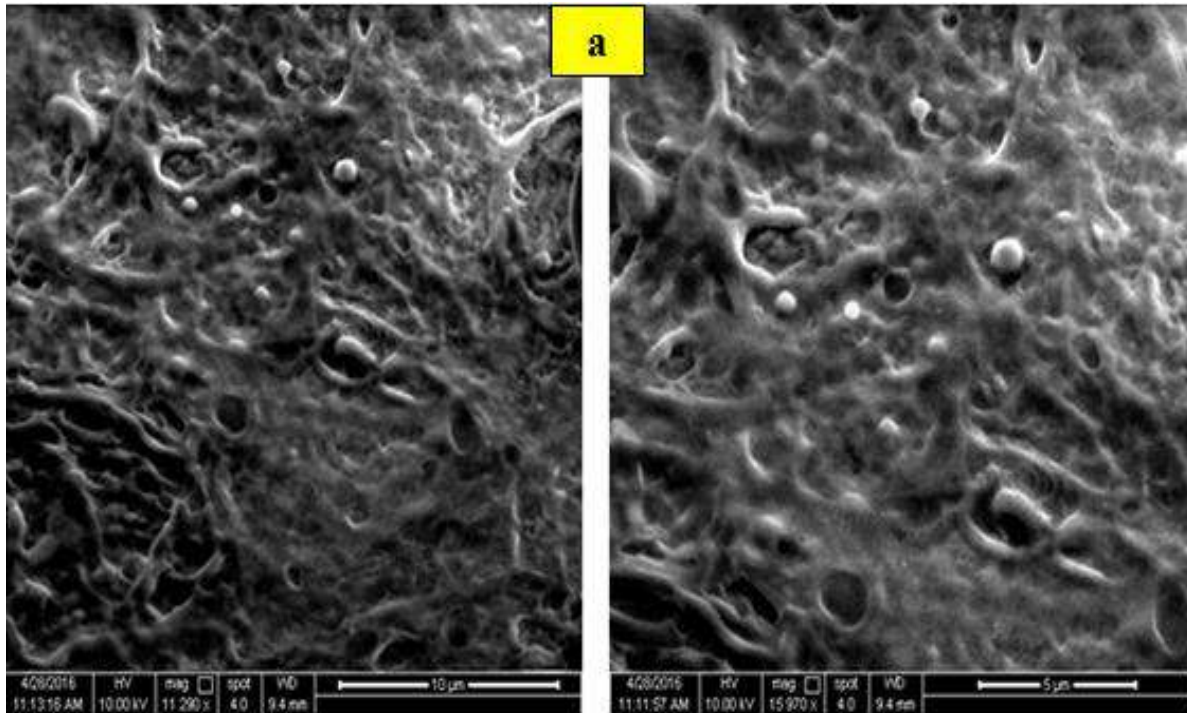
شكل (4-12) (a) صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) للغشاء  $ZrO_2:12\% Co$ .

(b) التحليل الطيفي لطاقة تشتت الأشعة السينية للغشاء (EDX).



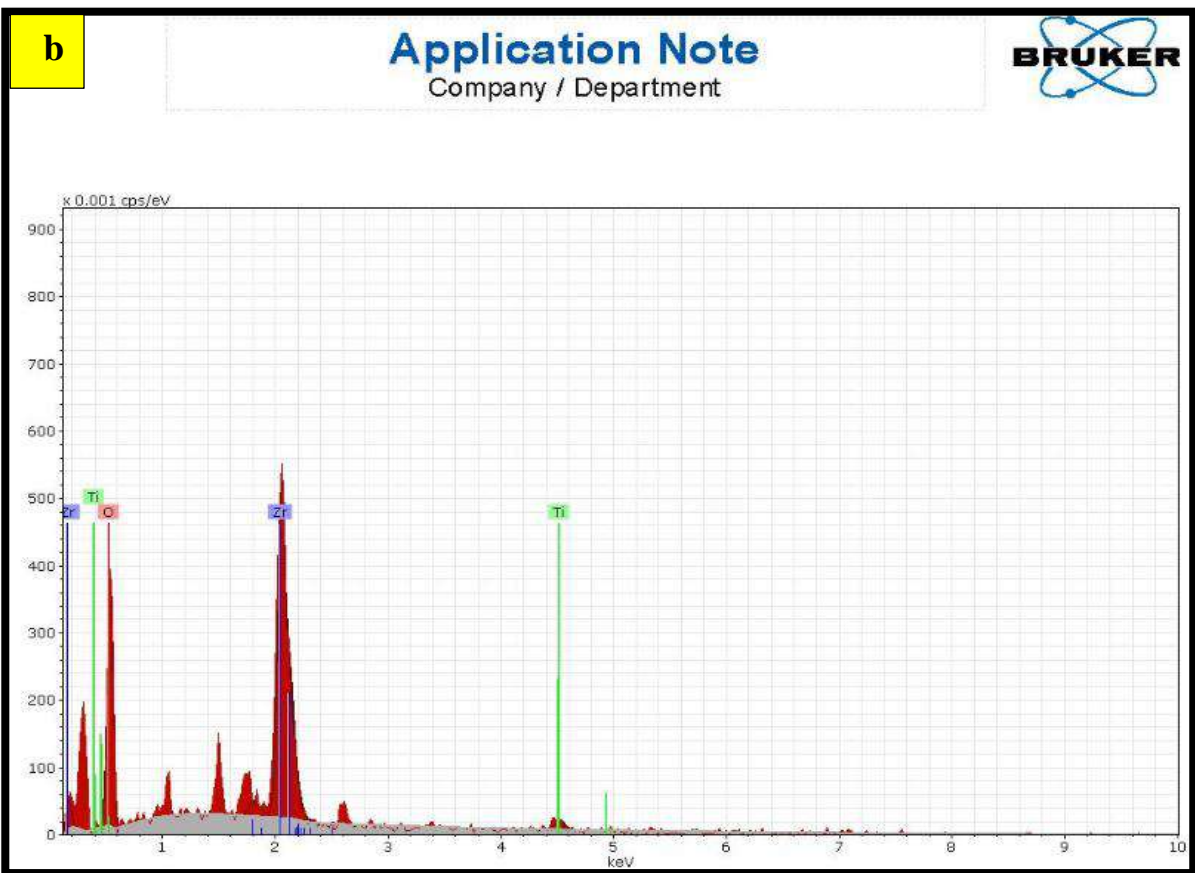
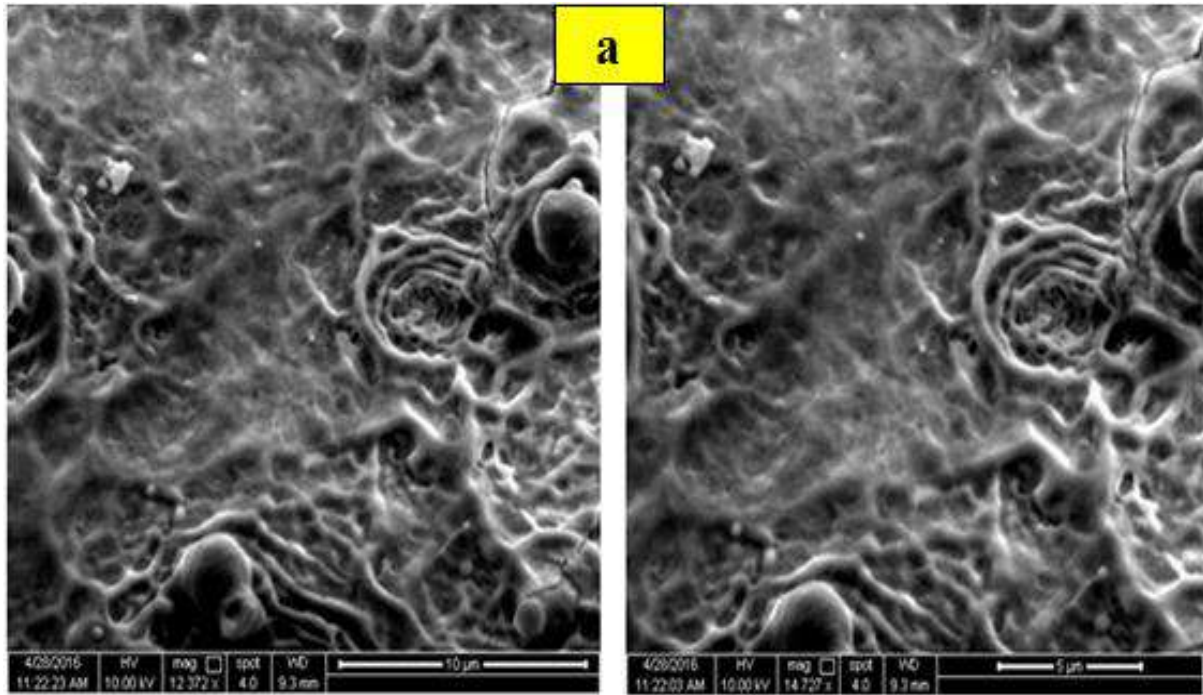
شكل (13-4) (a) صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) للغشاء  $ZrO_2:4\% Ti$ .

(b) التحليل الطيفي لطاقة تشتت الأشعة السينية للغشاء (EDX).



شكل (14-4) (a) صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) للغشاء  $ZrO_2:8\% Ti$ .  
(b) التحليل الطيفي لطاقة تشتت الأشعة السينية للغشاء (EDX).





شكل (4-15) (a) صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) للغشاء  $ZrO_2:12\% Ti$ .

(b) التحليل الطيفي لطاقة تشتت الأشعة السينية للغشاء (EDX).

#### (4-4) مجهر القوة الذرية (AFM)

من خلال التشخيص بمجهر القوة الذرية (AFM) لأغشية أكسيد الزركونيوم النقية والمشوبة ( $ZrO_2$ ,  $ZrO_2:Co$ ,  $ZrO_2:Ti$ ) بالكوبلت والتيتانيوم (Co,Ti) بنسب (4,8,12)% تبين ان مادة الغشاء النقية والمشوبة متجانسة التوزيع من خلال التشخيص الثنائي والثلاثي الابعاد مع ملاحظة عدم وجود تجمعات مادية غير منتظمة او فراغات على سطح الغشاء وهي متجانسة الارتفاعات العمودية لقمم المادة ، كما موضحة بصور مجهر القوة الذرية بالأشكال.

ويتضح من خلال النتائج المدرجة في الجدول (4-6) لأغشية أكسيد الزركونيوم النقية والمشوبة بالكوبلت ان قيم متوسط الجذر التربيعي (Root mean square) ومتوسط خشونة السطح (Roughness average) تتباين عند التشويب اذ تزداد عند النسبة (8%) عند زيادة تركيز نسب شائبة الكوبلت وبشكل عام تحدث زيادة في متوسط الجذر التربيعي ومتوسط خشونة السطح عند التشويب مقارنة بأوكسيد الزركونيوم النقي كما موضح بالأشكال (4-16,17,18,19). وكذلك بالنسبة لإضافة شائبة التيتانيوم فان نتائج قيم متوسط الجذر التربيعي (Root mean square) ومتوسط خشونة السطح (Roughness average) الموضحة في الجدول (4-7) تتباين عند التشويب حيث يتضح زيادة في معدل خشونة السطح عند التشويب مقارنة بمعدل خشونة السطح لأوكسيد الزركونيوم النقي ، كما موضح بالأشكال (4-20,21,22) ان الزيادة في معدل خشونة السطح تعود الى اختلاف حركية ذرات الاشابة مع ذرات المضيف ،وان الزيادة في الحجم الحبيبي عند التشويب أسهمت بزيادة معدل خشونة السطح ، تضمنت الاشكال المذكورة منحنيات التوزيع الحجمي للحبيبات البلورية النانو مترية للتركيب البلوري للأغشية النقية والمشوبة ،حيث يتباين حجم التوزيع الحبيبي بحسب نسب المادة الشائبة وتتفق النتائج مع نتائج الدراسات [37,43] .

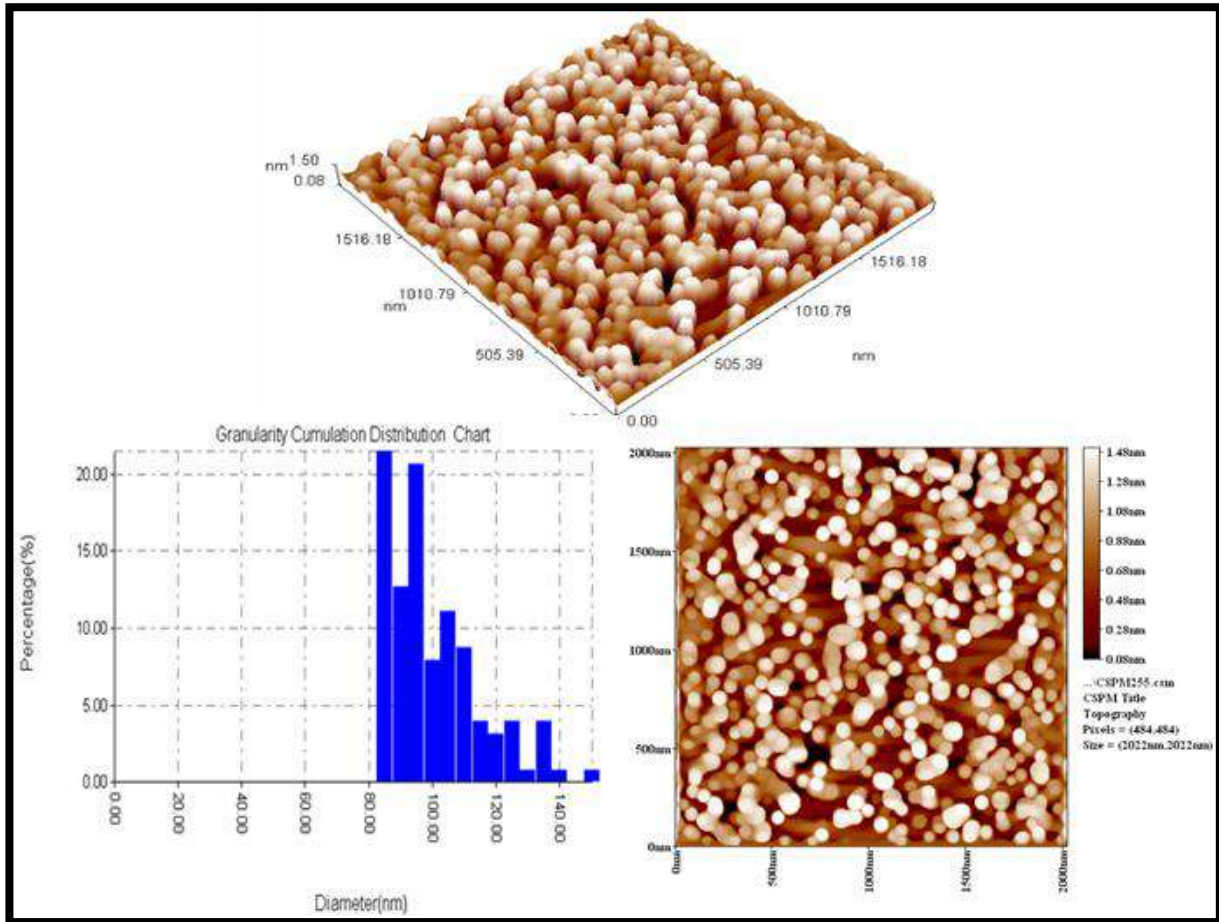
جدول (4-6) قيم متوسط الجذر التربيعي ومعدل الخشونة لأغشية ( $ZrO_2$ ) النقية والمشوبة بالكوبلت .

<i>Compound</i>	<i>Root Mean Square (nm)</i>	<i>Roughness Average (nm)</i>
<i>ZrO<sub>2</sub> Pure</i>	<i>0.39</i>	<i>0.334</i>
<i>ZrO<sub>2</sub>: Co 4%</i>	<i>0.226</i>	<i>0.195</i>
<i>ZrO<sub>2</sub>: Co 8%</i>	<i>5.92</i>	<i>5.14</i>
<i>ZrO<sub>2</sub>: Co 12%</i>	<i>3.01</i>	<i>2.57</i>

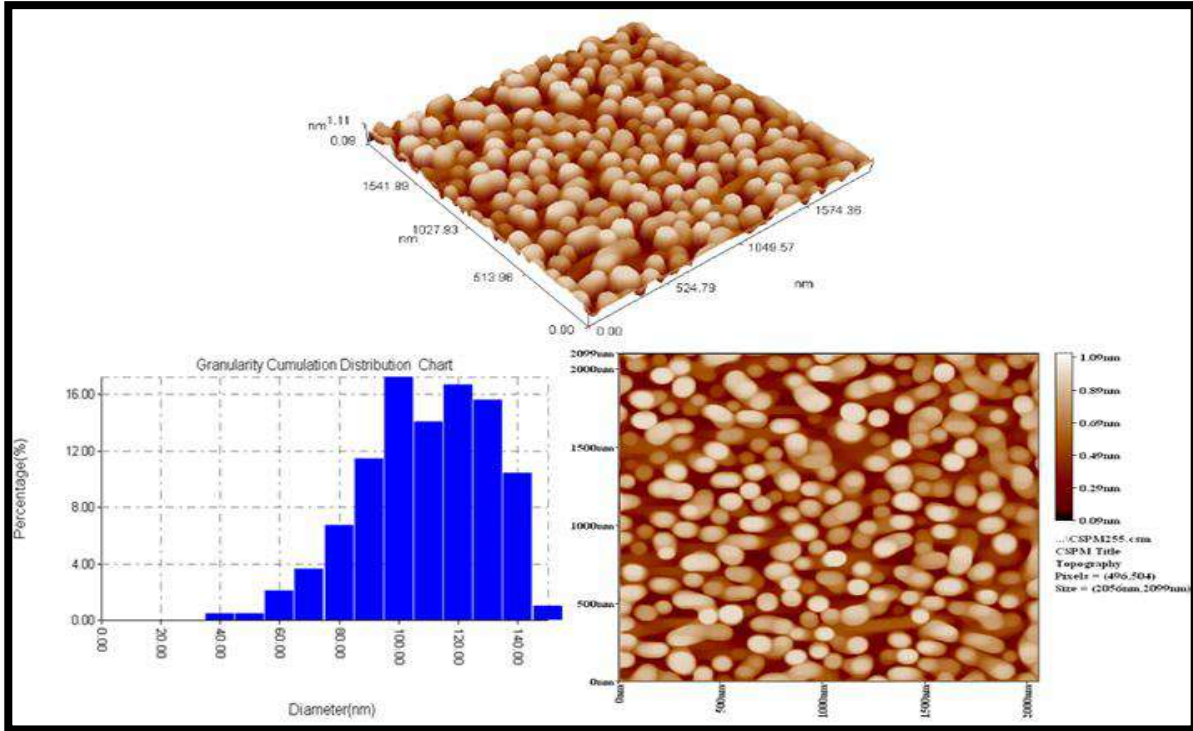


جدول (7-4) قيم متوسط الجذر التربيعي ومتوسط الخشونة لأغشية  $ZrO_2$  النقية والمشوبة بالتيتانيوم.

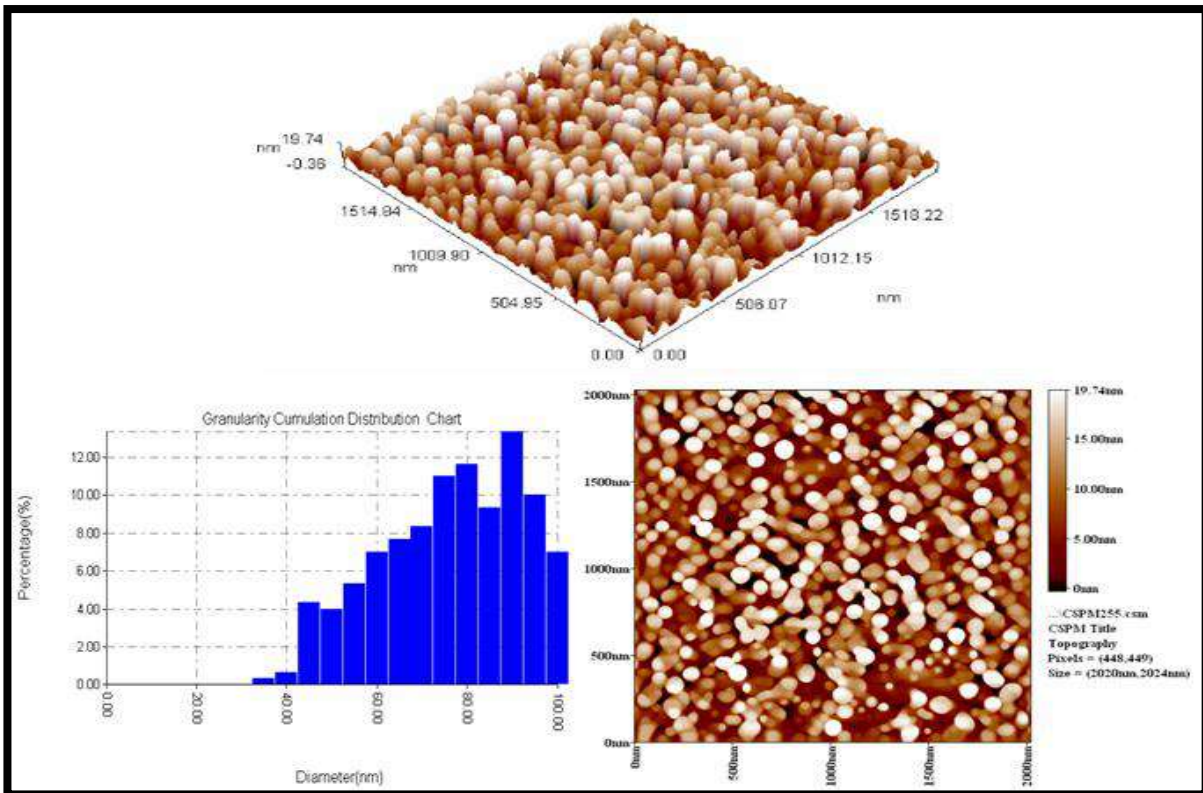
Compound	Root Mean Square (nm)	Roughness Average (nm)
$ZrO_2$ Pure	0.39	0.334
$ZrO_2$ : Ti 4%	2.39	1.95
$ZrO_2$ : Ti 8%	1.58	1.3
$ZrO_2$ : Ti 12%	1.52	1.32



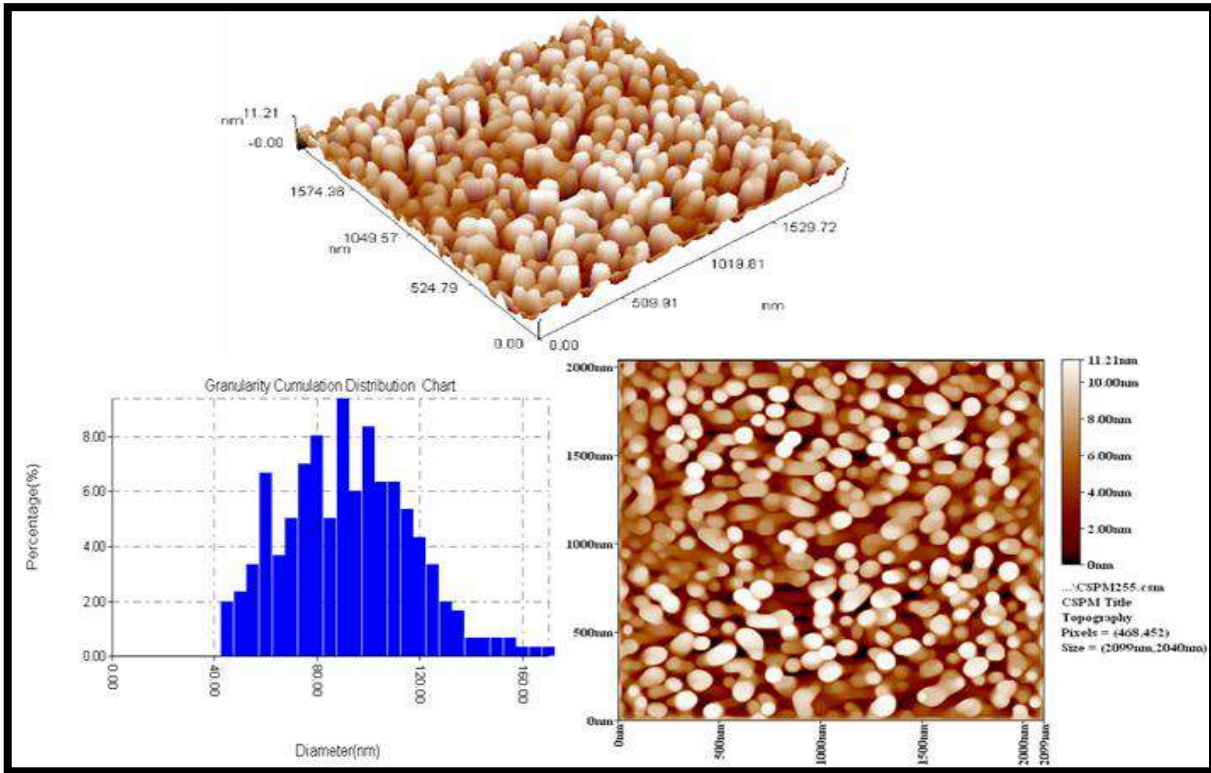
شكل (4-16) صور مجهر القوى الذرية AFM (2D,3D) ومخطط التوزيع الاحصائي لمعدلات الحجوم الحبيبية لغشاء  $ZrO_2$  النقي .



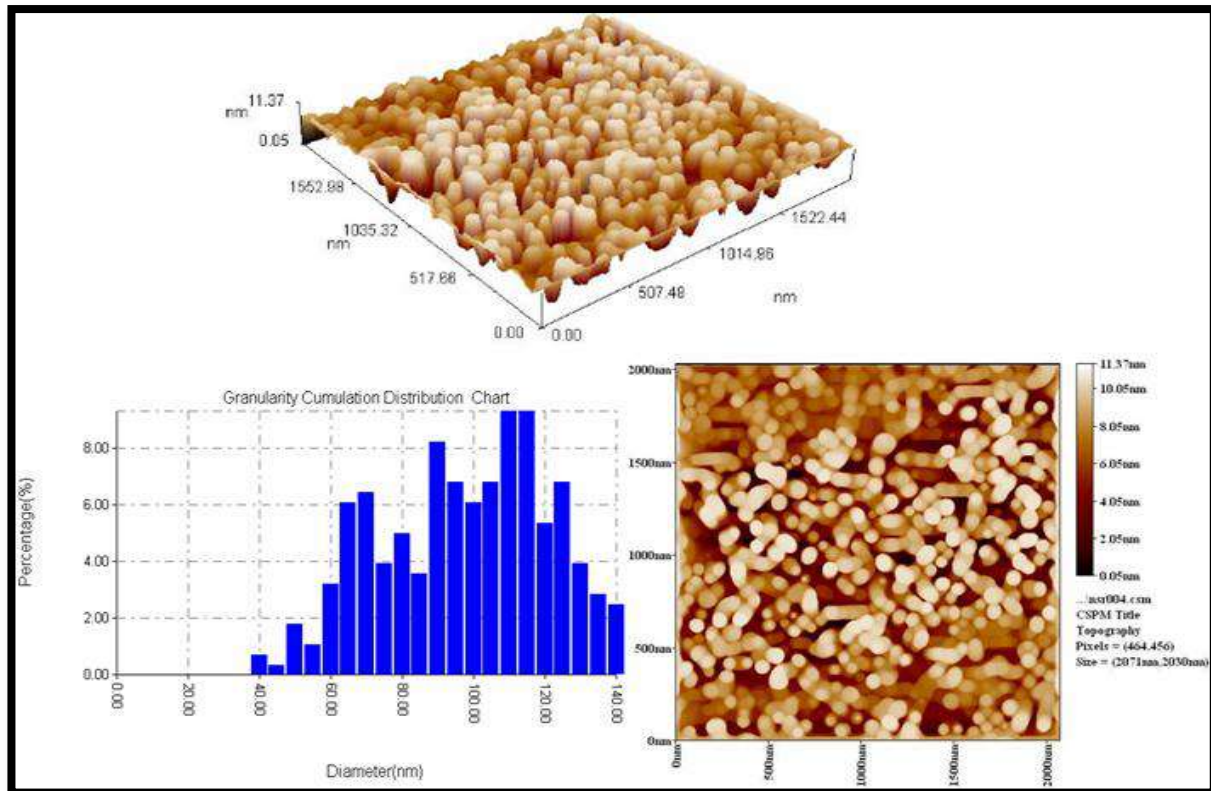
شكل (4-17) صور مجهر القوى الذرية AFM (2D,3D) ومخطط التوزيع الاحصائي لمعدلات الحجم الحبيبية لغشاء  $ZrO_2:4\%Co$ .



شكل (4-18) صور مجهر القوى الذرية AFM (2D,3D) ومخطط التوزيع الاحصائي لمعدلات الحجم الحبيبية لغشاء  $ZrO_2:8\%Co$ .

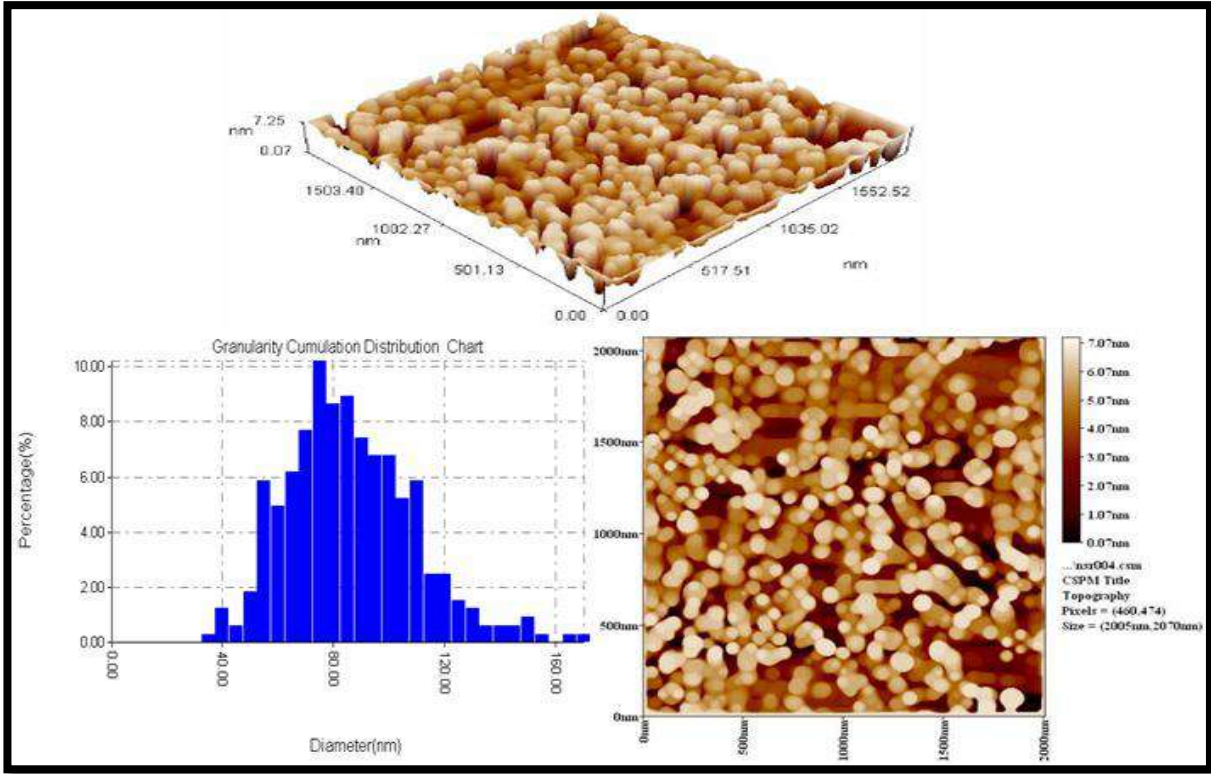


شكل (4-19) صور مجهر القوى الذرية AFM (2D,3D) ومخطط التوزيع الاحصائي لمعدلات الحجم الحبيبية لغشاء  $ZrO_2: 12\% Co$ .

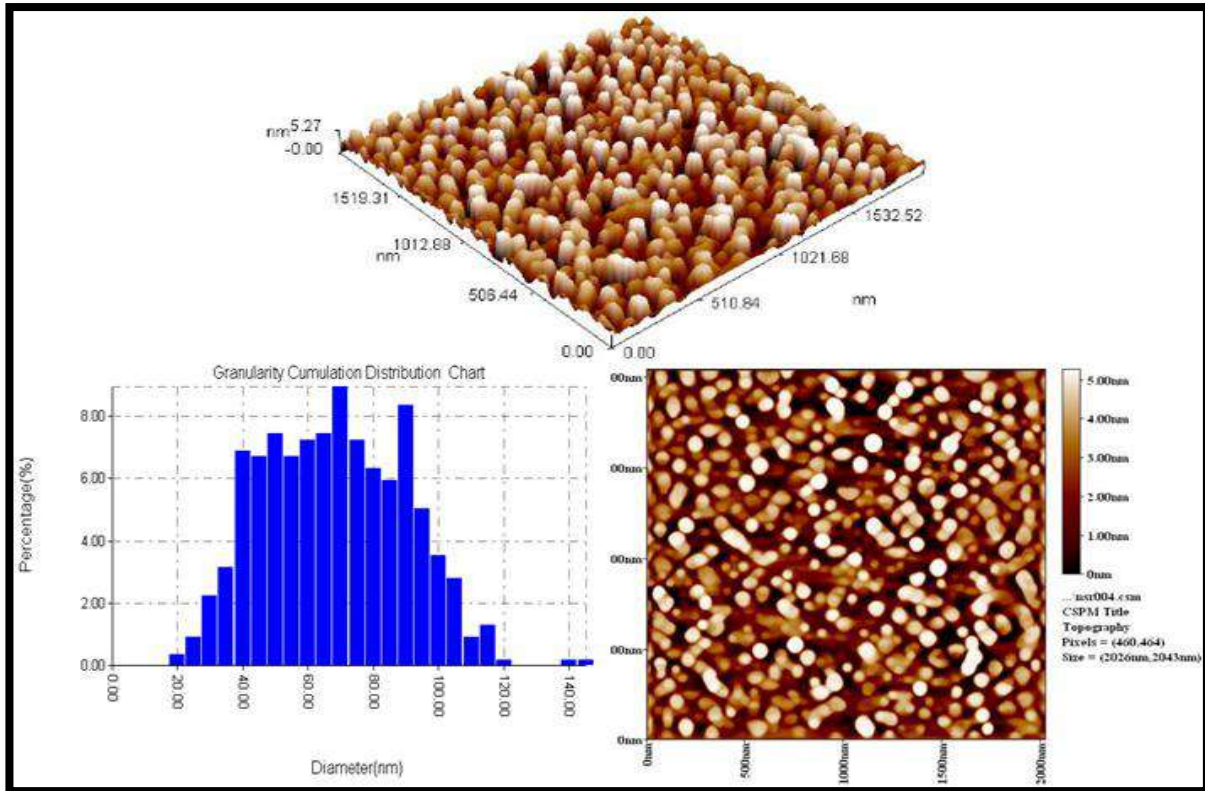


شكل (4-20) صور مجهر القوى الذرية AFM (2D,3D) ومخطط التوزيع الاحصائي لمعدلات الحجم الحبيبية لغشاء  $ZrO_2:4\%Ti$ .





شكل (21-4) صور مجهر القوى الذرية AFM (2D,3D) ومخطط التوزيع الاحصائي لمعدلات الحجوم الحبيبية لغشاء  $ZrO_2:8\%Ti$ .



شكل (22-4) صور مجهر القوى الذرية AFM (2D,3D) ومخطط التوزيع الاحصائي لمعدلات الحجوم الحبيبية لغشاء  $ZrO_2:12\%Ti$ .

**Optical Properties****(5-4) الخصائص البصرية**

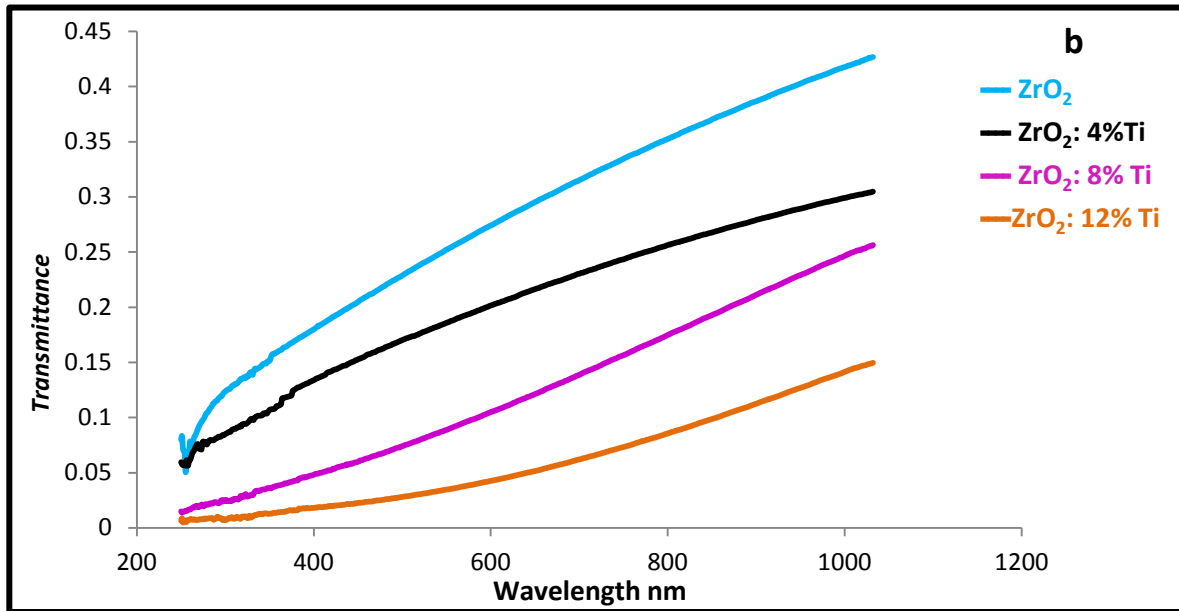
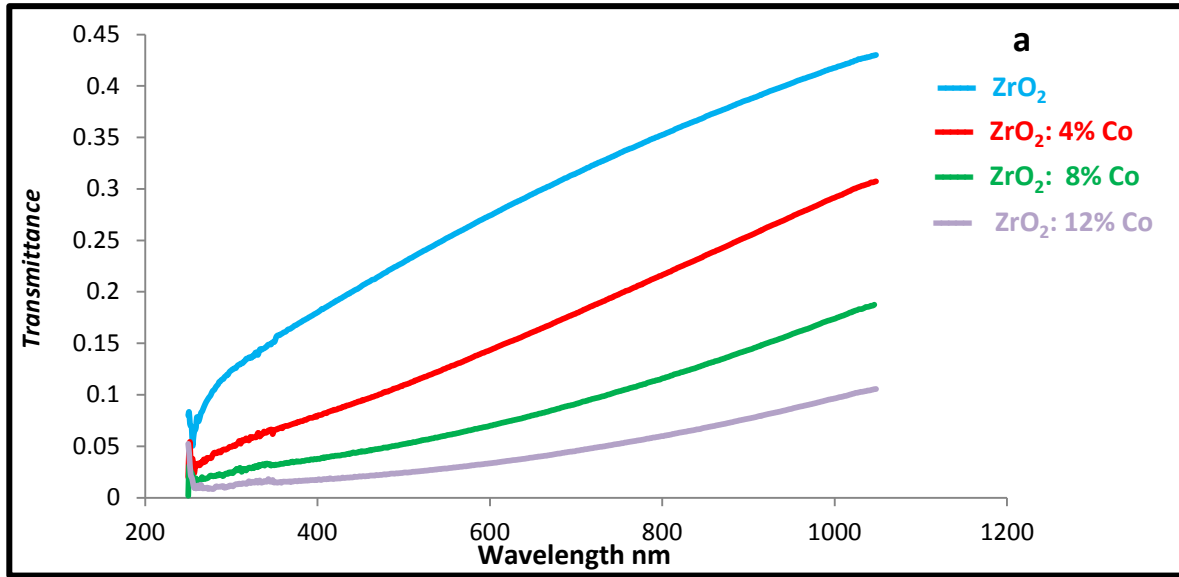
تعد الخصائص البصرية لأي مادة شبه موصلة من الخصائص المهمة الواجب معرفتها من أجل معرفة طبيعة المادة واستخداماتها في التطبيقات المختلفة ، ويمكن الحصول على معلومات عن الخصائص البصرية للمادة من خلال دراسة حافة الأمتصاص الأساسية لها ومن قياس طيفي النفاذية والامتصاصية للأطوال الموجية المختلفة وعن طريقهما يتم حساب الثوابت البصرية المختلفة ومعرفة فجوة الطاقة البصرية، وفي ما يأتي بعض النتائج التي تم حسابها لأغشية أكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  النقية والمشوبة بالكوبلت والتيتانيوم و المرسبة بطريقة الرش الكيميائي الحراري على أرضيات من الزجاج وبدرجة حرارة (450°C) .

**Optical Transmittance Spectrum****(1-5-4) طيف النفاذية البصرية**

النفاذية البصرية هي النسبة بين شدة الأشعاع النافذ عبر المادة الى الشدة الابتدائية للأشعاع الساقط على المادة، يعتمد طيف النفاذية بشكل كبير على مقدار المستويات الطاقية الذي يرتبط بدوره بالتركيب الكيميائي والبلوري للمادة ، وكذلك يعتمد على عامل السمك اذ يلعب دوراً كبيراً وفاعلاً في مقدار النفاذية وقد كان سمك الأغشية المحضرة متقارب نوعاً ما إذ كان سمك الأغشية النقية والمشوبة يقع ضمن المدى (155-250nm). الى جانب ذلك فإن هناك عاملاً مهماً يؤثر على نفاذية الاغشية وهو وجود العيوب السطحية وخشونة السطح فانهما يعملان على زيادة تشتت الأشعاع الساقط من ثم نقصان نفاذية الاغشية المحضرة .

تم دراسة طيف النفاذية البصرية في مدى الأطوال الموجية (250-1100 nm) للأغشية النقية والمشوبة بالكوبلت والتيتانيوم بنسب (4,8,12) % ، والأشكال (a,b,23-4) تبين أطياف النفاذية لأغشية  $ZrO_2$  النقية والمشوبة إذ نلاحظ نقصان في قيم النفاذية البصرية عند التشويب بالكوبلت والتيتانيوم ولجميع النسب إذ انخفضت قيمها تدريجياً ضمن المدى (0.430 pure- 0.105 12%Co) للأغشية المشوبة بالكوبلت وانخفضت قيمها للأغشية المشوبة بالتيتانيوم (0.430 pure - 0.149 12%Ti) عند الأطوال الموجية العالية. أي ان عملية الامتصاص البصري تتم بواسطة جزء من الشوائب وتزداد بزيادة نسبتها في الاغشية وبزيادة الامتصاصية البصرية تنخفض النفاذية البصرية عند التشويب . وكما أظهرت النتائج التركيبية تحسناً ملحوظاً في بلورية المادة وزيادة معدل حجم الحبيبات ونقصان الحدود الحبيبية مع زيادة نسبة التشويب والتي أدت الى زحف حافة الامتصاص لطيف النفاذية نحو الأطوال الموجية الطويلة والتي تدلّ على حدوث زيادة في معدل الامتصاصية البصرية وانخفاض النفاذية البصرية، وهذا يتفق مع الباحثين [37,40,42,43].



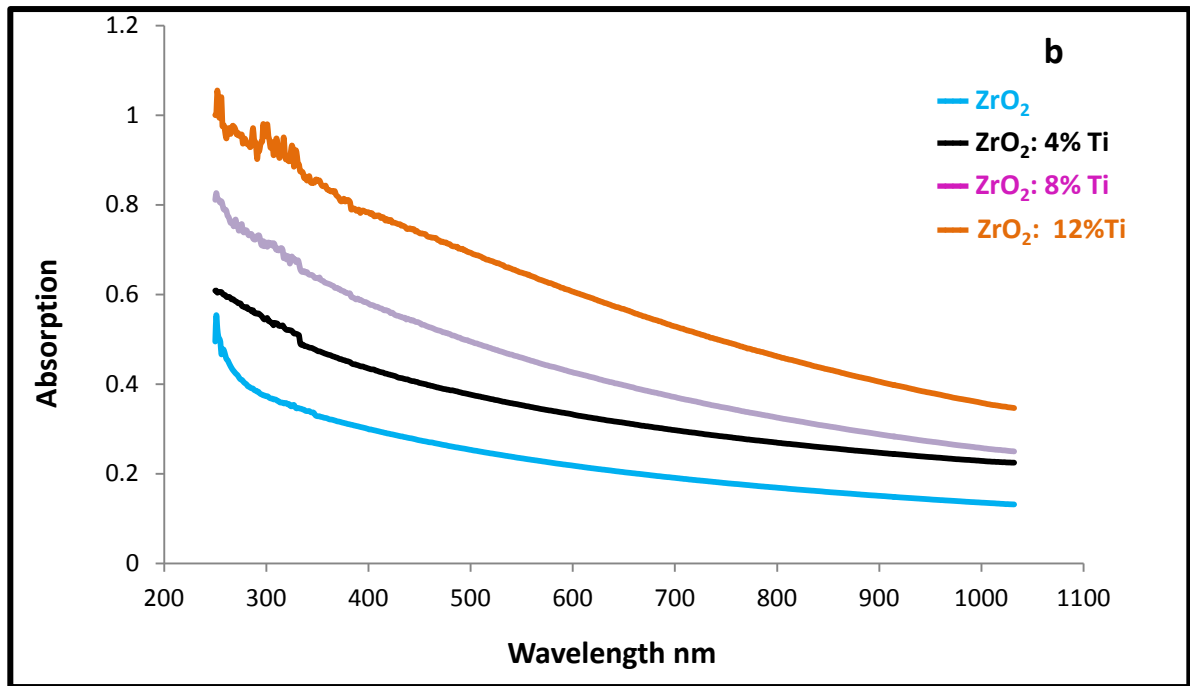
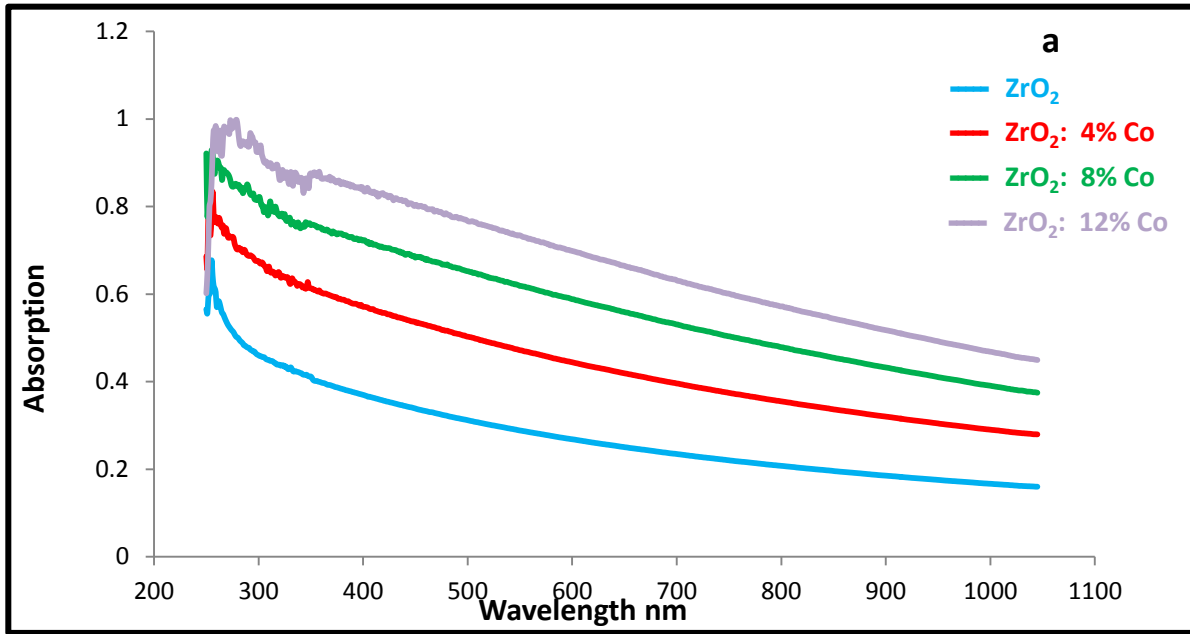


شكل (4-23) طيف النفاذية البصرية كدالة للطول الموجي لأغشية ZrO<sub>2</sub> النقية والمشوبة (a) الكوبلت ، (b) التيتانيوم.

#### طيف الامتصاصية البصرية (4-5-2) Optical Absorbance Spectrum

تبين الأشكال (a,b,24-4) طيف الامتصاصية البصرية لأغشية أكسيد الزركونيوم ZrO<sub>2</sub> النقية والمشوبة بالكوبلت والتيتانيوم إذ نلاحظ الزيادة الواضحة بقيم الامتصاصية بعد عملية التشويب وزيادتها بزيادة نسب التشويب ، وهذا يشير الى ان مستويات الشوائب قد تخللت الحزم الذاتية وأدت الى تكوين حزم ممنوعة جديده حيث ان تأثير الشوائب ارتبط أساساً بتغيير او تعديل البنية المجهرية او التركيب المجهري

للمادة (Microstructure) والذي أدى الى تغيير الحزم الممنوعة (Band gaps) [83]. وهذا يتفق مع ما توصل اليه الباحثون [37,40,42,43].

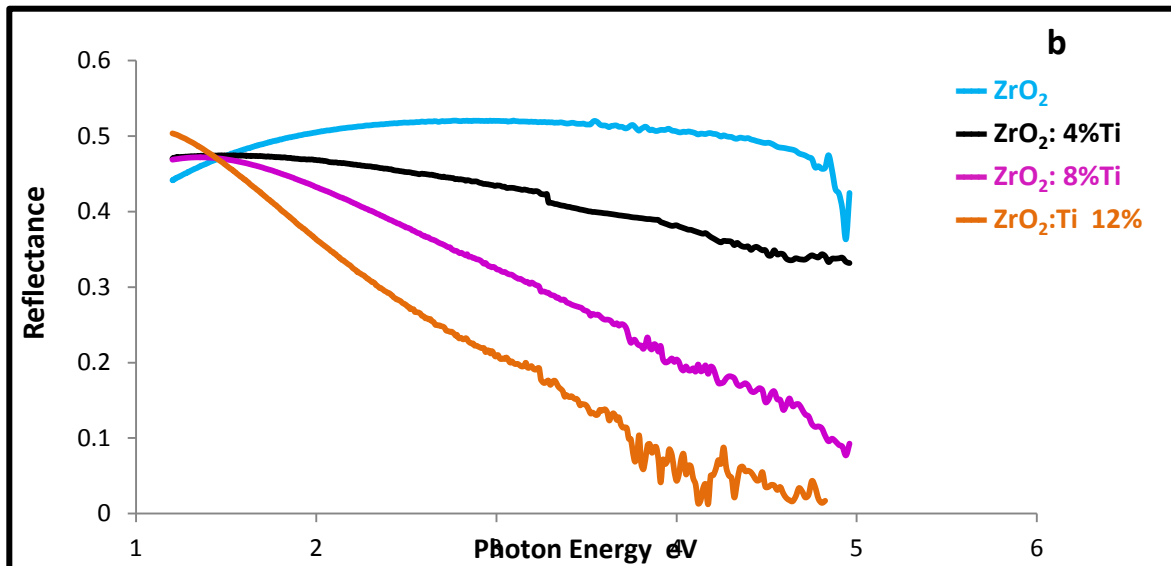
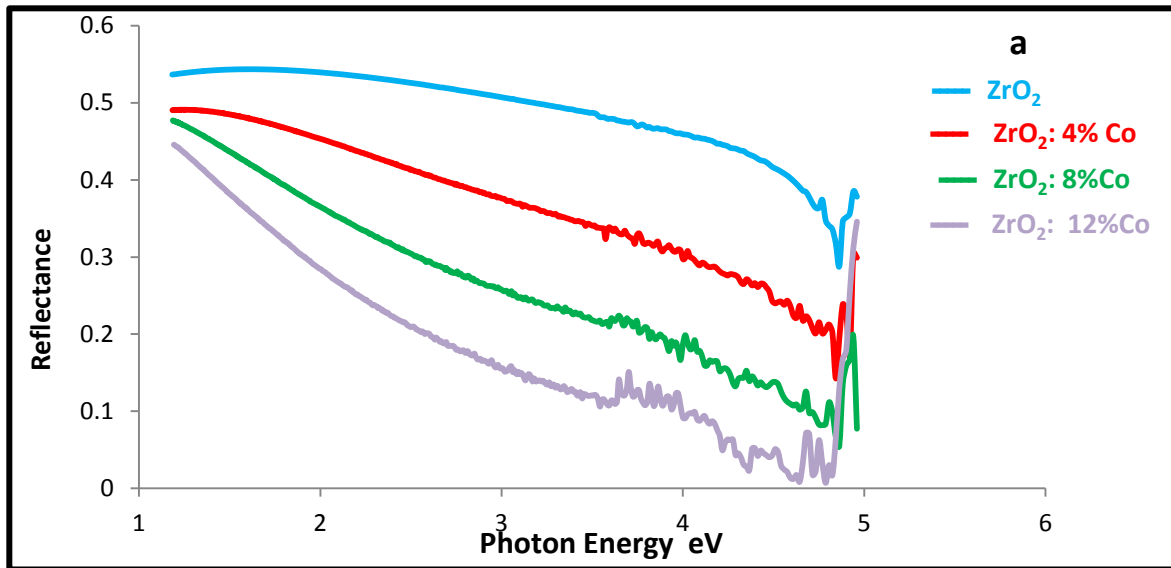


شكل (4-24) طيف الامتصاصية البصرية كدالة للطول الموجي لأغشية  $ZrO_2$  النقية والمشوبة (a) الكوبلت ، (b) التيتانيوم.

Optical Reflectance Spectrum

(4-5-3) طيف الانعكاسية البصرية

الانعكاسية (R) هي النسبة بين شدة الشعاع المنعكس إلى شدة الشعاع الساقط، تم حساب الانعكاسية البصرية بالاعتماد على طيفي الامتصاصية والنفاذية من خلال العلاقة (2-12). يتضح من الأشكال (a,b,25-4) التي تبين منحنيات الانعكاسية كدالة لطاقة الفوتون لغشاء  $ZrO_2$  النقي والمشوب بثلاث نسب من الكوبلت والتيتانيوم ان منحنيات قيم الانعكاسية تميل نحو الانخفاض بزيادة طاقة الفوتونات عند زيادة نسب التشويب حيث تلعب حجم الحبيبات وزيادتها مع زيادة نسب التشويب ونقصان الحدود الحبيبية والتي تعدّ مراكز استقطار للفوتونات الساقطة دوراً كبيراً في انخفاض قيم الانعكاسية . [33,37] .



شكل (25-4) طيف الانعكاسية البصرية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية  $ZrO_2$  النقية والمشوبة (a)الكوبلت ، (b)التيتانيوم.

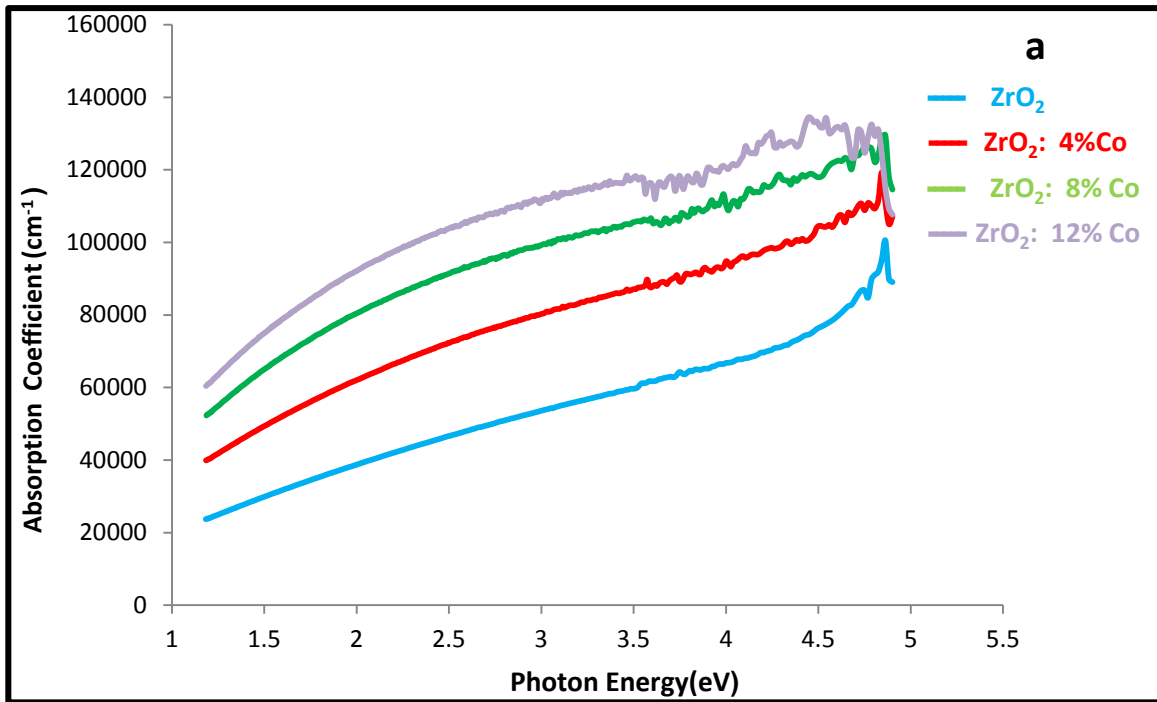
## Absorption Coefficient

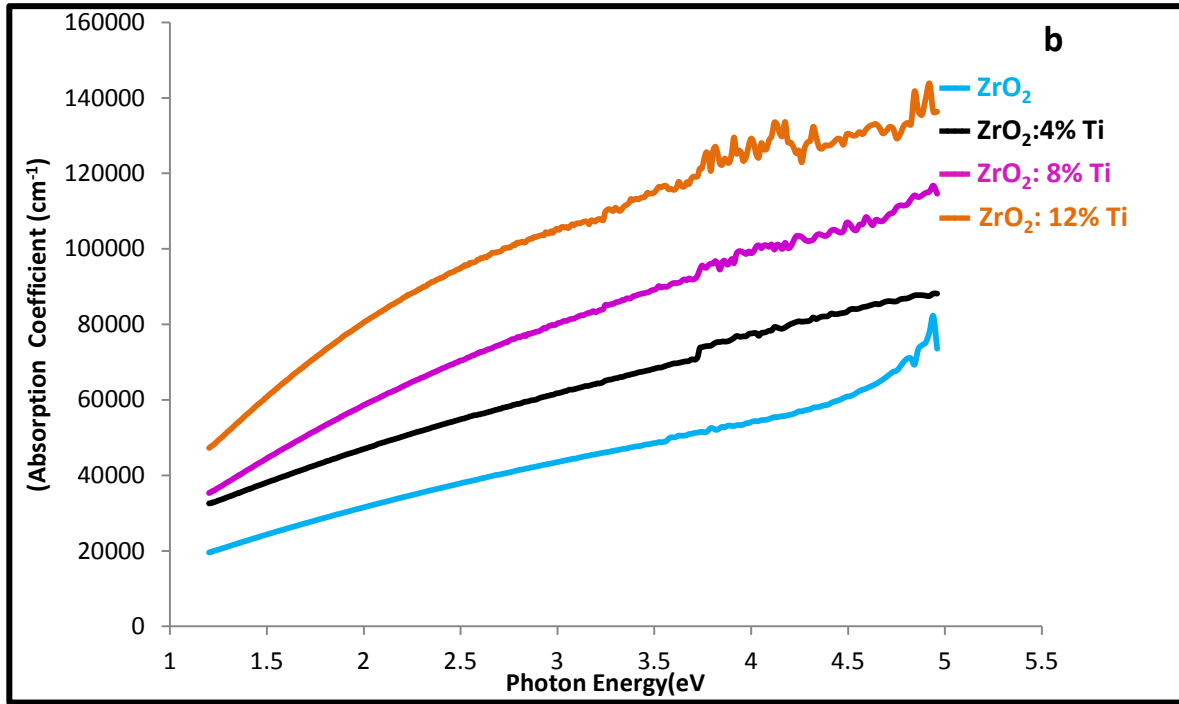
## (4-5-4) معامل الامتصاص

تم حساب معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) لأغشية اوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  النقية والمشوبة بالكوبلت والتيتانيوم المرسبة بطريقة الرش الكيميائي الحراري على قواعد من الزجاج وبدرجة حرارة  $450^\circ C$  من خلال العلاقة (2-22)، ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص شبه الموصل المتمثلة بفجوة الطاقة ونوع الانتقالات الالكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة .

من خلال الأشكال (4-26, a,b) التي توضح العلاقة بين معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) كدالة لطاقة الفوتون ( $h\nu$ ) لأغشية  $ZrO_2$  النقية والمشوبة بالكوبلت والتيتانيوم بنسب التشويب % (4,8,12) يتضح حدوث زيادة في معامل الامتصاص مع زيادة نسب الاشابة، أن قيم معامل الامتصاص في منطقة الامتصاص العالي هي أكبر من ( $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) أي ان الانتقالات الالكترونية هي انتقالات مباشرة وان نقطة الارتفاع في معامل الامتصاص هي فجوة طاقة مباشرة أي ان حاملات الشحنة تنتقل من المستويات الممتدة في حزمة التكافؤ الى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل [37] .

ومن الملاحظ ان عملية الاشابة بالكوبلت والتيتانيوم أدت الى زحف حافة الامتصاص نحو الأطوال الموجية الطويلة (أزاحة حمراء) وهذا يسبب نقصان فجوة الطاقة، حيث يظهر تأثير المستويات الموضعية في فجوة الطاقة عند التشويب بالكوبلت والتيتانيوم والتي تسبب زيادة في معامل الامتصاص والامتصاصية بالإضافة الى تأثير التشويب [25,42,45,83].





شكل (26-4) معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية  $ZrO_2$  النقية والمشوبة (a) الكوبلت ، (b) التيتانيوم .

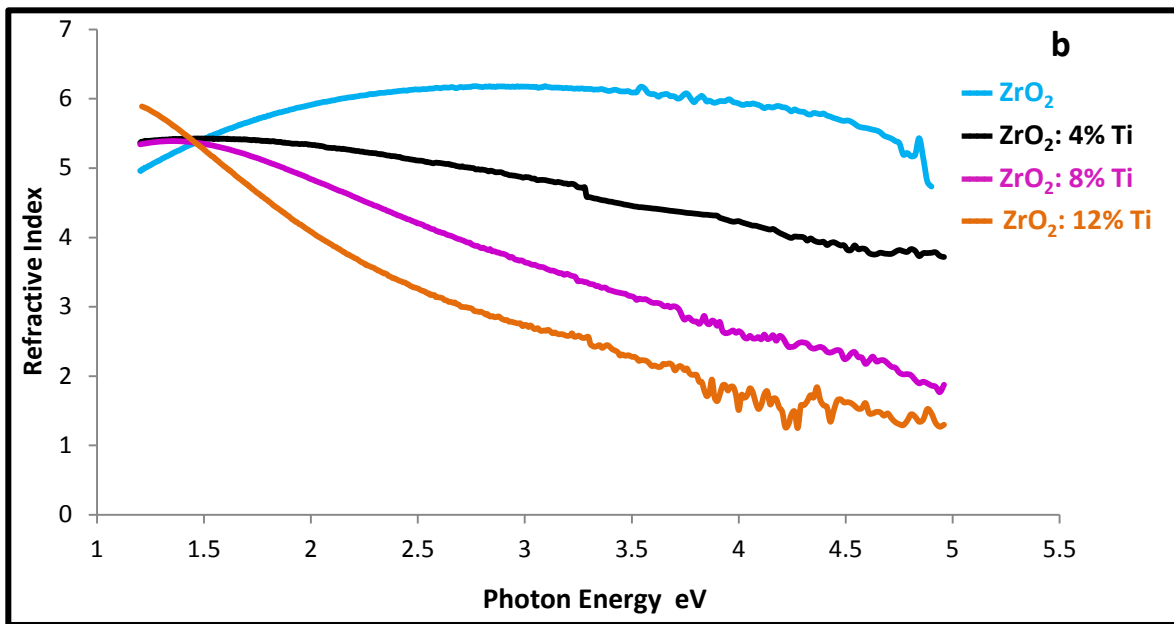
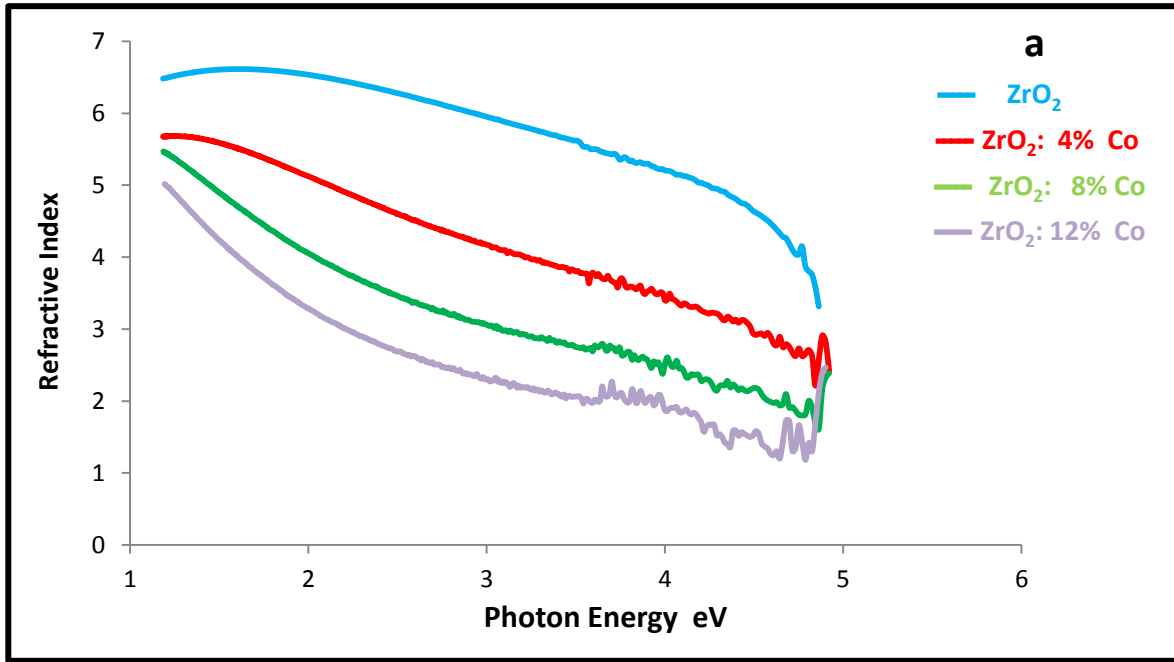
## Refractive Index

## (5-5-4) معامل الانكسار

معامل الانكسار ( $n$ ) هو النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ إلى سرعته داخل المادة و يعتمد معامل الانكسار على عدة عوامل ومنها نوع المادة وتركيبها البلوري ، إذ تم حساب معامل الانكسار لأغشية أكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  النقية والمشوبة بثلاث نسب من الكوبلت والتيتانيوم باستخدام العلاقة (23-2) . من خلال الأشكال (a,b,27-4) يتضح ان طبيعة منحنى معامل الانكسار مشابه لطبيعة منحنى الانعكاسية وذلك لارتباط الانعكاسية مع معامل الانكسار وفقا للمعادلة (23-2) ، نلاحظ الانخفاض في منحنيات قيم معامل الانكسار عند التشويب بالكوبلت والتيتانيوم ومع زيادة نسب التشويب باتجاه الطاقات العالية .

ان تأثير شائبي الكوبلت والتيتانيوم على البناء البلوري وزيادة حجم الحبيبات البلورية تعمل على جعل المادة أكثر كثافة (زيادة كثافة التعبئة) والتي بدورها تقلل من سرعة انتشار الضوء خلالها إذ ان معامل الانكسار يمثل نسبة سرعة انتشار الضوء من خلال الفراغ إلى سرعته خلال أي وسط و يتفق هذا السلوك لمعامل الانكسار مع نتائج الدراسات [37,42,47] .





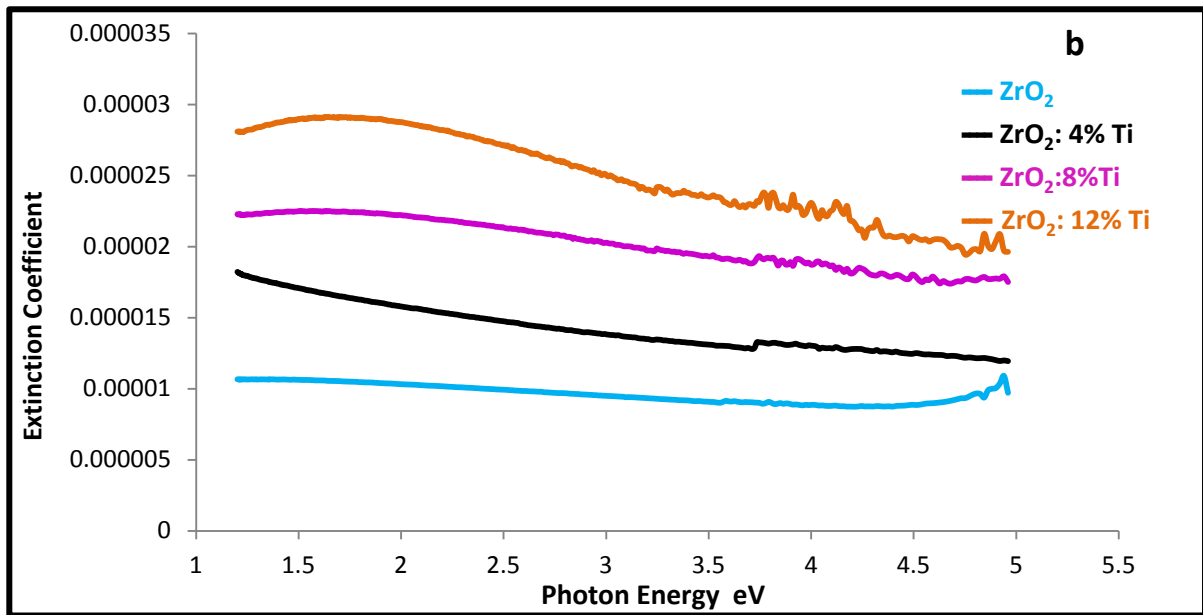
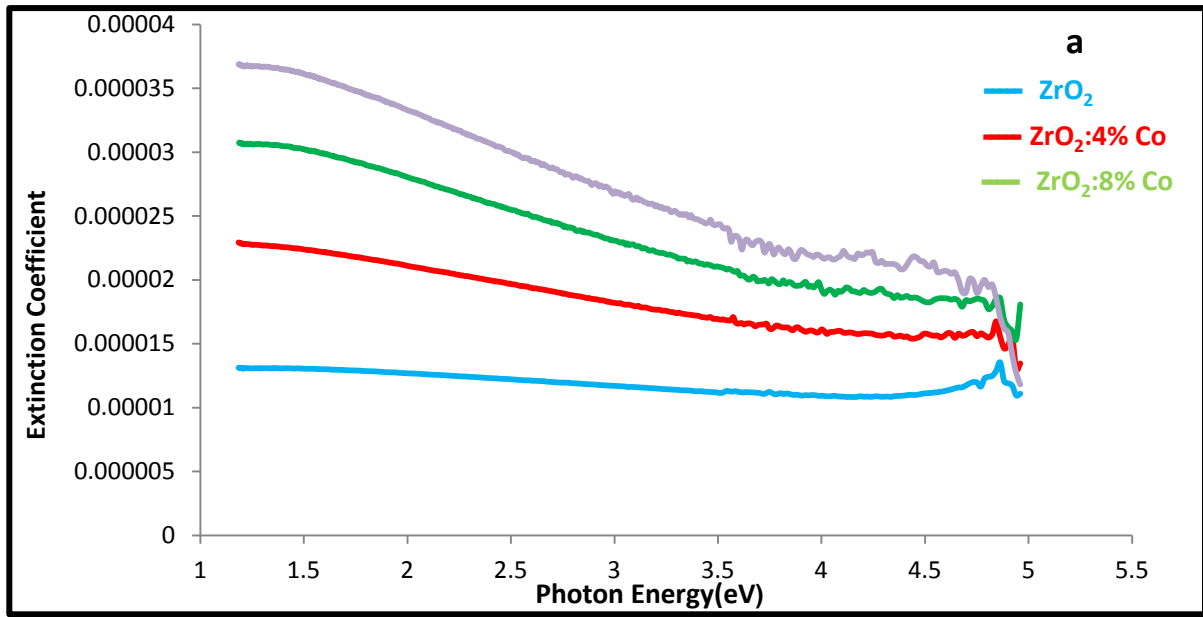
شكل (4-27) معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون لأغشية ZrO<sub>2</sub> النقية والمشوبة الكوبلت (a)، التيتانيوم (b).

## Extinction Coefficient

## (4-5-6) معامل الخمود

معامل الخمود (K) يمثل الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة وهو كمية ما تمتصه الكترونات المادة من طاقة الفوتونات الساقطة. تم حساب معامل الخمود من قيم معامل الامتصاص والمحسوبة من طيف الامتصاصية لأغشية اوكسيد الزركونيوم (ZrO<sub>2</sub>) النقية والمشوبة باستعمال العلاقة

(2-24). الشكل (a,28-4) يمثل تغير معامل الخمود مع طاقة الفوتون لأغشية  $ZrO_2$  النقية والمشوبة بثلاث تراكيز من الكوبلت ومن خلال ملاحظة منحنيات معامل الخمود ومدى تشابهها مع منحنيات معامل الامتصاص إذ ان هذا التشابه ناتج عن اعتماد حساب قيم معامل الخمود على قيم معامل الامتصاص وفقاً للمعادلة (24-2) حيث يتضح زيادة في معامل الخمود مع زيادة نسب التشويب باتجاه الطاقات العالية وهذا السلوك مشابه لسلوك زيادة معامل الامتصاص نتيجة للمستويات الموضعية المتولدة داخل فجوة الطاقة الناتجة من تأثير الشوائب المعدنية. وعند التشويب بالتيتانيوم ولثلاث نسب متتالية الزيادة نلاحظ أيضاً زيادة واضحة في معامل الخمود بالازدياد نسب التشويب وكما موضح بالشكل الآتي (b,28-4) [37].



شكل (28-4) معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون الساقط لأغشية  $ZrO_2$  النقية والمشوبة (a) الكوبلت، (b) التيتانيوم.

#### (7-5-4) فجوة الطاقة

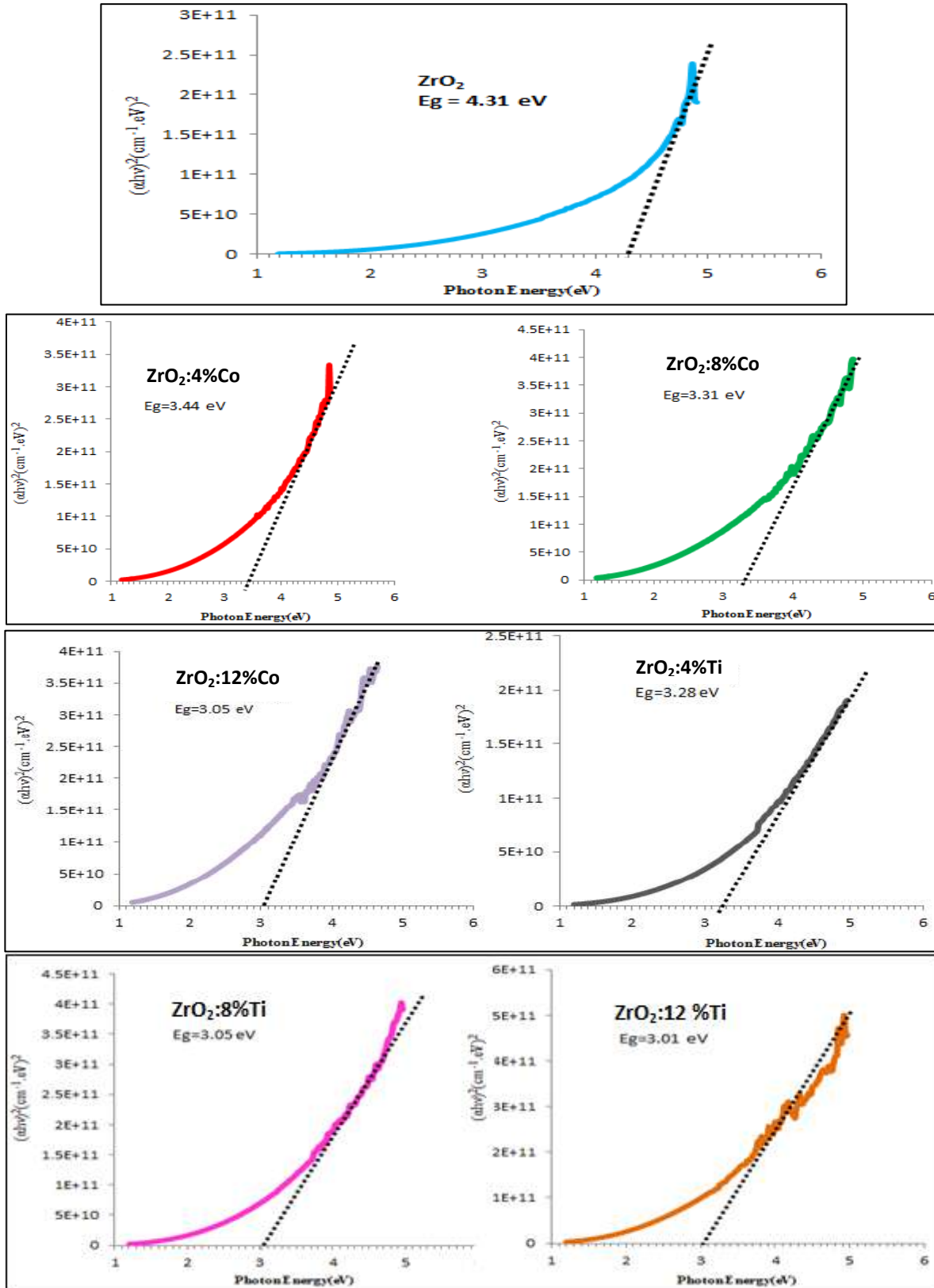
#### Energy Gap

فجوة الطاقة البصرية من الثوابت المهمة في فيزياء أشباه الموصلات حيث يتم من خلالها إمكانية التعرف على استعمال المواد شبه الموصلة في التطبيقات المختلفة كالألواح الشمسية، والخلايا الضوئية، والكواشف والدايودات، وغيرها، إذ أنها تعطي فكرة واضحة عن الامتصاص البصري. ومن العوامل التي تؤثر في فجوة الطاقة هي نوع مادة الغشاء المحضر وطريقة ترسيبه وهي تتأثر بشكل كبير بعملية الاصابة ودرجة حرارة الترسيب، الى جانب ذلك تتأثر فجوة الطاقة البصرية بظروف التحضير وطبيعة البنية التركيبية للأغشية المحضرة. تم حساب قيمة طاقة الفجوة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح من خلال النموذج (Tauc) برسم العلاقة البيانية بين  $(\alpha hv)^2$  كدالة لطاقة الفوتون (hv) كما في الأشكال (29-4) إذ أن تقاطع امتداد الجزء المستقيم من المنحنى مع محور طاقة الفوتون  $((\alpha hv)^2 = 0)$  يمثل قيمة فجوة الطاقة الممنوعة المباشرة إذ بلغت قيمتها 4.31 eV لأوكسيد الزركونيوم النقي قبل التشويب وتنفق هذه القيمة مع الباحثين [37,84]، وبعد عملية التشويب بالكوبلت والتيتانيوم لثلاث نسب متتالية الزيادة (4,8,12)% كانت قيم فجوة الطاقة المباشرة تميل نحو الانخفاض مع زيادة نسب التشويب وكما موضح بالجدول الآتي (8-4).

جدول (8-4) قيم فجوة الطاقة المباشرة لأوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  النقي والمشوب بالكوبلت والتيتانيوم.

<i>N<sub>o</sub></i>	<i>Material</i>	<i>Ratio doped %</i>	<i>Eg(eV)</i>	<i>N<sub>o</sub></i>	<i>Material</i>	<i>Ratio doped%</i>	<i>Eg(eV)</i>
1	$ZrO_2$	0	4.31	1	$ZrO_2$	0	4.31
2	$ZrO_2:Co$	4	3.44	2	$ZrO_2:Ti$	4	3.28
3	$ZrO_2:Co$	8	3.31	3	$ZrO_2:Ti$	8	3.05
4	$ZrO_2:Co$	12	3.05	4	$ZrO_2:Ti$	12	3.01

أن قيم فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح تقل قيمها بزيادة نسبة التشويب وهذا يعني أن زيادة التشويب أدت الى ازاحة حافة الامتصاص نحو الطاقات الواطئة، حيث يدل النقص الحاصل في فجوة الطاقة على نشوء مستويات موضعية جديدة أسفل وأعلى حزم التوصيل والتكافؤ على التوالي داخل الفجوة الممنوعة ادت الى هذا النقصان في طاقة الفجوة الممنوعة، وهذا السلوك متفق مع الباحثين في الدراسات [43,45,47].

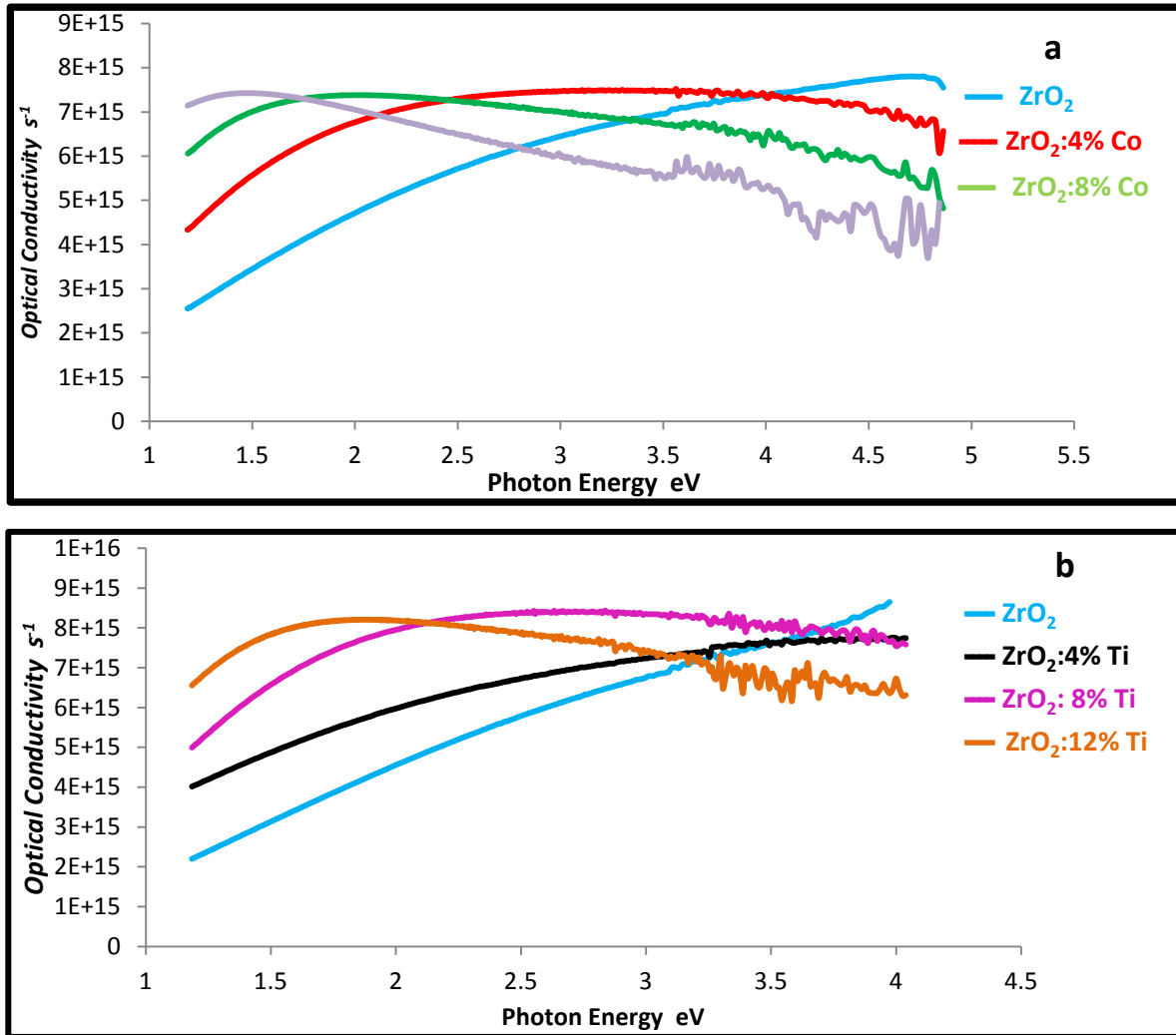


شكل (4-29) فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح لأغشية  $\text{ZrO}_2$  النقية والمشوبة بالكوبلت والتيتانيوم.

## Optical Conductivity

## (6-4) التوصيلية البصرية

التوصيلية البصرية ( $\sigma_{opt}$ ) هي الزيادة الحاصلة في عدد حاملات الشحنة (الالكترونات ، أو الفجوات) نتيجة لسقوط حزمة ضوئية على شبه موصل، تمّ حساب التوصيلية البصرية لأغشية اوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  النقية والمشوبة بثلاث نسب من الكوبلت والتيتانيوم وفقا للعلاقة (27-2). والأشكال (a,b,30-4) تبين تغير التوصيلية البصرية كدالة لطاقة الفوتونات الساقطة لأوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  النقية والمشوبة بالكوبلت والتيتانيوم بنسب التشويب % (4,8,12) حيث نلاحظ زيادة في قيم التوصيلية البصرية مع زيادة طاقة الفوتونات وهذا السلوك يتفق مع الباحث [81]. تزداد التوصيلية البصرية بزيادة نسب التشويب من الكوبلت والتيتانيوم اذ تبلغ قيمها ( $2.55 \times 10^{15} - 7.14 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ) للأغشية المشوبة بالكوبلت و ( $2.55 \times 10^{15} - 6.74 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ) للأغشية المشوبة بالتيتانيوم. تبدأ زيادة في منحنيات قيم التوصيلية ثم تميل للانخفاض تدريجياً عند ارتفاع مستوى الطاقة القريبة من قيم فجوة الطاقة .



شكل (30-4) التوصيلية البصرية كدالة لتغير طاقة الفوتونات لأغشية  $ZrO_2$  النقية والمشوبة (a)الكوبلت، (b) التيتانيوم .



## Electrical Properties

## (7-4) الخصائص الكهربائية

## (1-7-4) تأثير هول Hall Effect

من خلال نتائج قياسات تأثير هول للأغشية المرسبة بطريقة الرش الكيميائي الحراري النقية والمشوبة بالكوبلت والتيتانيوم وبنسب % (4,8,12) التي تم قياسها بدرجة حرارة الغرفة يتضح أن أغشية ( $ZrO_2$ ) ، ( $ZrO_2:Co$ ,  $ZrO_2:Ti$ ) النقية والمشوبة كانت ذات توصيلية من النوع الموجب p-type لكل النسب ولم يتغير نوع التوصيلية عند التشويب. ومن خلال قياس المعلمات الكهربائية المقدره من خلال تجربة هول اتضح أن قيم متوسط معامل هول ( $R_H$ ) والمقاومة تقل بزيادة نسب التشويب بالنسبة للكوبلت والتيتانيوم ، بينما أظهرت توصيلية هول ( $\sigma_H$ ) سلوكاً معاكساً لذلك إذ كانت هناك زيادة حاصلة بزيادة نسب التشويب ، أما بالنسبة لتحركية حاملات الشحنة وتركيزها ( $\mu_H$ ) فقد لوحظ أنها تتباين نحو الزيادة بزيادة نسب التشويب بالنسبة للكوبلت والتيتانيوم (Co, Ti) كما مبين بالجدول (9-4).

يتضح من خلال النتائج ان تأثير ذرات الشوائب (Co,Ti) يظهر بوضوح عند حدوث نقصان في المقاومة للأغشية المشوبة مقارنة بالأغشية النقية حيث يدل ذلك على زيادة التيار المار، أي ان ذرات الكوبلت والتيتانيوم تصرفت كشوائب اتخذت موقعاً استبدالياً محل ذرات الشبكة الأصلية لمادة ( $ZrO_2$ ) ، وكذلك فإن نقصان معامل هول بزيادة نسب التشويب مقارنة بالأغشية النقية يعود الى صغر قيم التيارات المارة عبر الغشاء ، يقابله زيادة في التوصيلية وحاملات الشحنة (الفجوات) عند زيادة نسب التشويب من حيث وجود ايونات معدن الكوبلت والتيتانيوم في مواقع تعويضية استبدالية في الشبكة البلورية وعند فراغات الأوكسجين لأوكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  مما يعني أن ذرات هذه المعادن مانحة لأيونات وبذلك تزداد حاملات الشحنة التي تتمكن من عبور حاجز الجهد حيث تقل المقاومة وتزداد التوصيلية، وتتفق هذه النتائج مع الباحث [37].

جدول (9-4) المعلمات الكهربائية التي تم قياسها من خلال تأثير هول لعشاء  $ZrO_2$  النقي والمشوب بالكوبلت والتيتانيوم .

No	Sample	Rate of doping	Type	concentration ( $cm^{-3}$ )	Conductivity ( $1/\Omega cm$ )	Mobility ( $cm^2/Vs$ )	Resistivity ( $\Omega cm$ )	Average Hall coefficient ( $cm^3/C$ )
1	$ZrO_2$	0%	P	$1.464 \times 10^{11}$	$1.001 \times 10^{-6}$	$4.334 \times 10^1$	$9.288 \times 10^5$	$7.168 \times 10^7$
2	$ZrO_2:Co$	4%		$1.444 \times 10^{11}$	$5.275 \times 10^{-6}$	$2.280 \times 10^1$	$1.896 \times 10^5$	$4.322 \times 10^6$
3	$ZrO_2:Co$	8%		$1.834 \times 10^{11}$	$5.675 \times 10^{-6}$	$1.932 \times 10^2$	$1.762 \times 10^5$	$1.768 \times 10^7$
4	$ZrO_2:Co$	12%		$3.531 \times 10^{11}$	$8.736 \times 10^{-6}$	$1.545 \times 10^2$	$1.145 \times 10^5$	$3.403 \times 10^7$
5	$ZrO_2:Ti$	4%		$1.447 \times 10^{11}$	$5.424 \times 10^{-6}$	$9.079 \times 10^1$	$1.844 \times 10^5$	$1.674 \times 10^7$
6	$ZrO_2:Ti$	8%		$4.884 \times 10^{11}$	$5.832 \times 10^{-6}$	$7.284 \times 10^1$	$1.715 \times 10^5$	$1.249 \times 10^7$
7	$ZrO_2:Ti$	12%		$3.729 \times 10^{11}$	$5.797 \times 10^{-6}$	$2.501 \times 10^2$	$1.725 \times 10^5$	$4.314 \times 10^7$

## Sensing Properties

## (2-7-4) الخصائص التحسسية

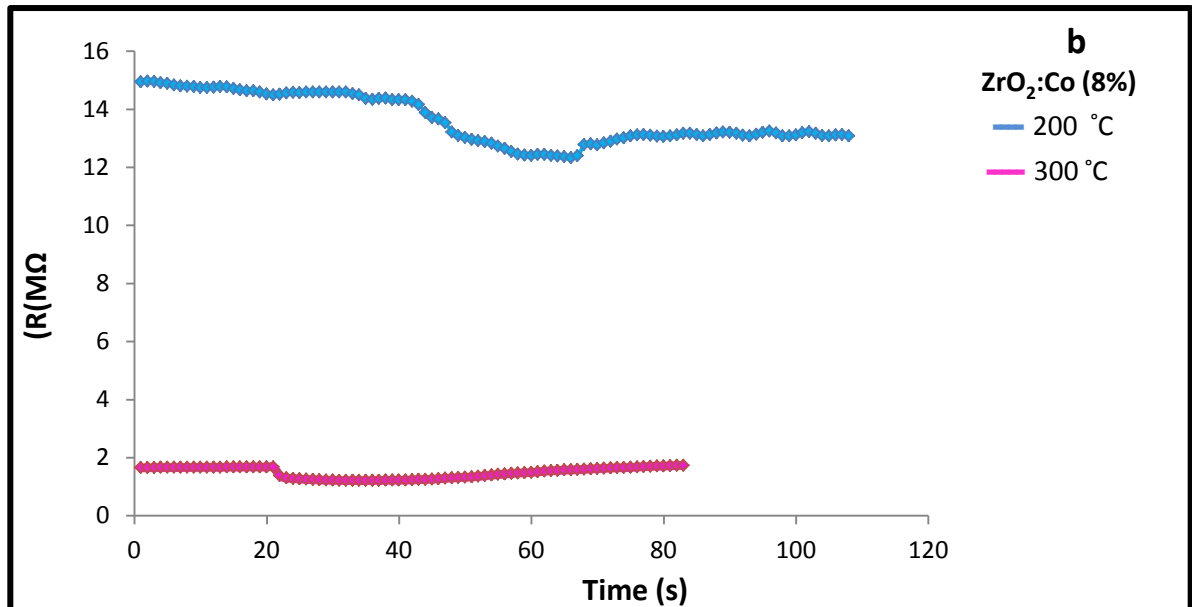
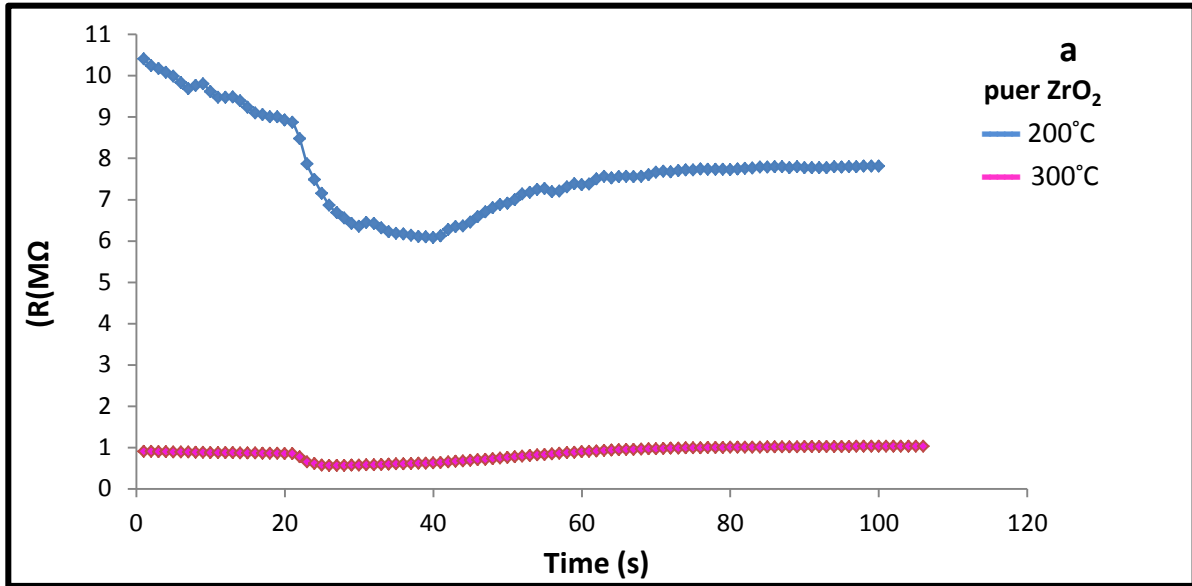
تم دراسة الخصائص التحسسية لأغشية أكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  النقية والمشوبة بالكوبلت والتيتانيوم وبنسبة تشويب (8%) والمرسبة على أرضيات من (الزجاج والسيليكون) . إذ أجريت القياسات باستخدام غاز ( $NO_2$ ) المحضر مختبرياً ، وتم حساب كل من تغير تحسسية الأغشية الرقيقة للغاز مع تغير درجة الحرارة ، وتغير المقاومة مع تغير الزمن عند درجة حرارة معينة .

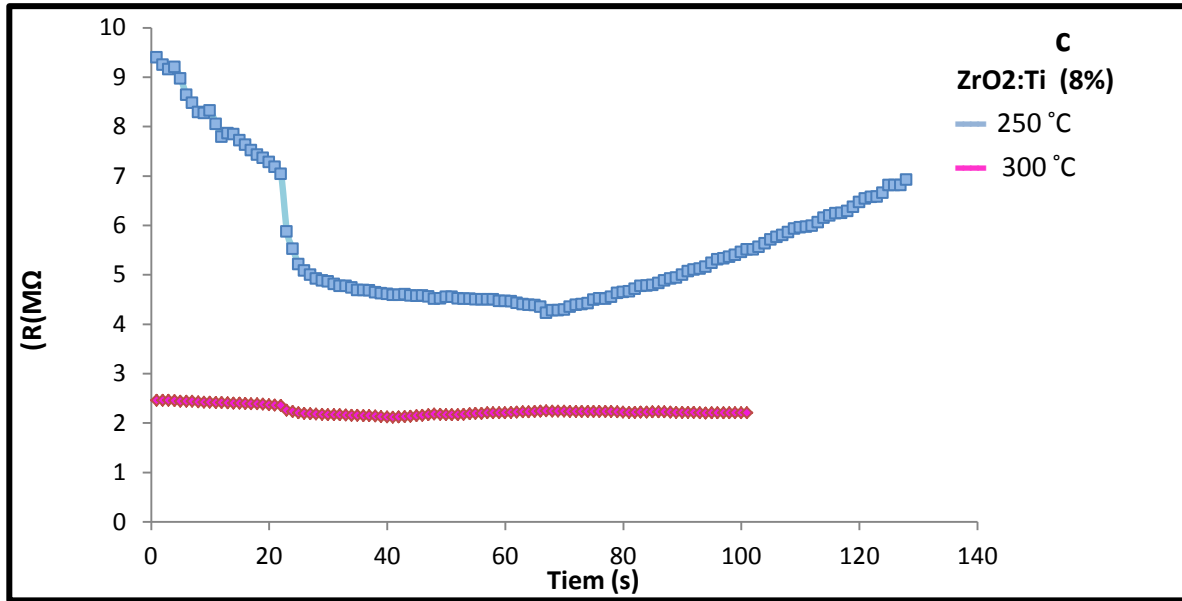
### (a-2-7-4) المقاومة الكهربائية لأغشية $ZrO_2$ المرسبة على أرضيات من الزجاج

تم قياس المقاومة الكهربائية ( $R$ ) لأغشية أكسيد الزركونيوم ( $ZrO_2$ ) النقية والمشوبة كدالة للزمن وذلك بثبوت درجة الحرارة وبعد ذلك يتم قياس المقاومة بشكل مباشر ودرجات حرارة تشغيل مختلفة ، عند تغيير درجة حرارة التشغيل ( $200-300^\circ C$ ). يبين الشكل (a,31-4) تغير في قيم المقاومة حيث تقل قيمها

بزيادة درجات الحرارة وهذه سمة تتميز بها المواد شبه الموصلة أي أن المقاومة تتغير بصورة عكسية مع تغير درجات الحرارة [68, 74].

وبنفس السلوك عند التشويب بمادتي الكوبلت والتيتانيوم اذ نلاحظ من خلال الشكل (4-31 b,c) الانخفاض الكبير في منحنى المقاومة في درجة الحرارة (300°C) عند التشويب مقارنة بدرجة الحرارة (200°C).





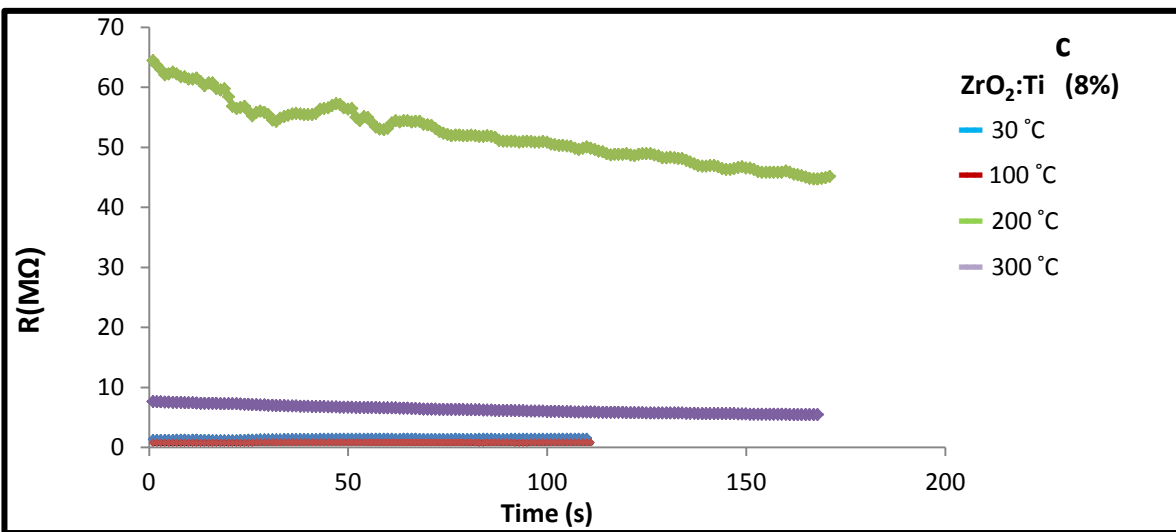
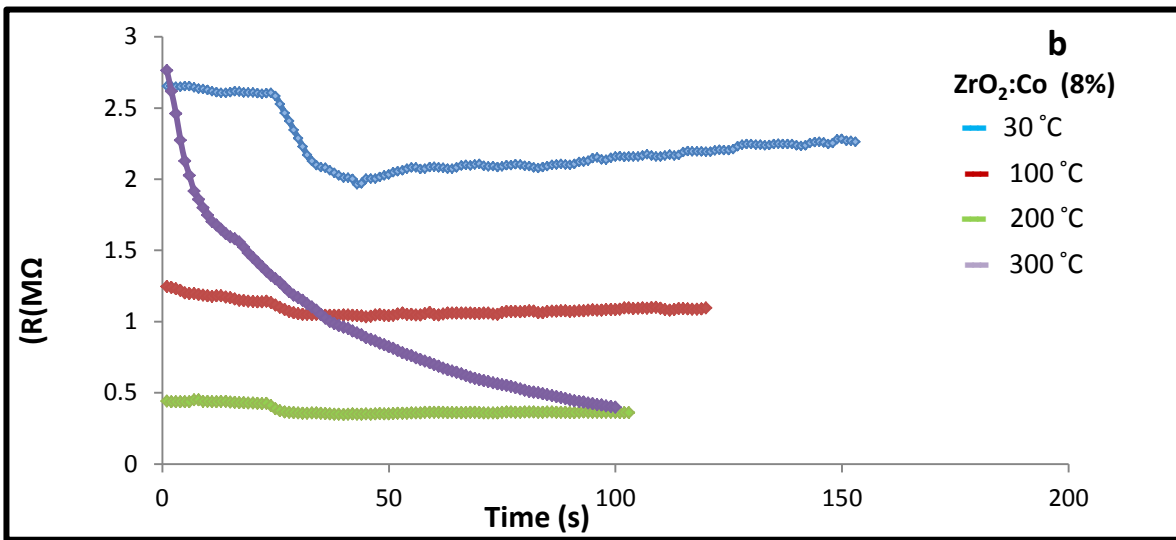
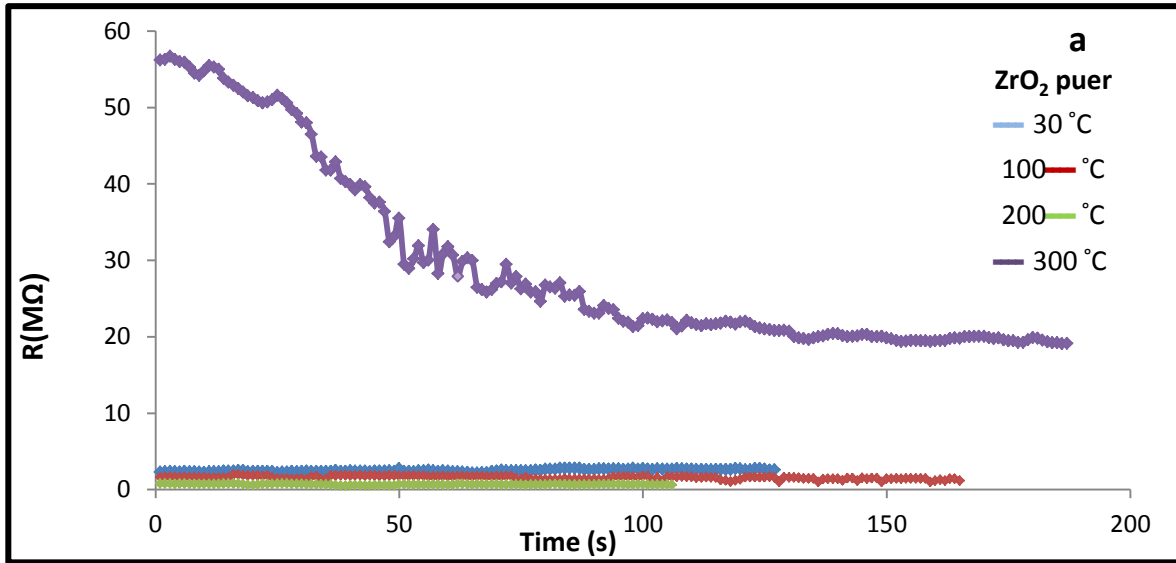
شكل (4-31) المقاومة كدالة للزمن بدرجات حرارة مختلفة للتشغيل لأغشية  $ZrO_2(a)$  والتيتانيوم وبنسبة (8%) والمرسبة على أرضية من الزجاج.  $ZrO_2:Ti (c)$  ،  $ZrO_2:Co(b)$

#### (b-2-7-4) المقاومة الكهربائية لأغشية $ZrO_2$ المرسبة على أرضيات من السيليكون

تم قياس المقاومة الكهربائية (R) لأغشية أكسيد الزركونيوم ( $ZrO_2$ ) النقية والمشوبة بالكوبلت والتيتانيوم وبنسبة (8%) والمرسبة على أرضيات من السيليكون كدالة للزمن بـ (s) وذلك بثبوت درجة الحرارة، بعد ذلك يتم قياس المقاومة بشكل مباشر ولدرجات حرارة تشغيل مختلفة.

اظهرت نتائج غشاء  $ZrO_2$  النقي المرسب على أرضية من السيليكون اختلافاً عن سلوك الغشاء المرسب على أرضيات زجاجية وللتأكد من فاعلية تأثير قاعدة السيليكون تم القياس بطرق تشغيل لدرجات حرارية متعددة من ضمنها درجة حرارة الغرفة. من خلال الشكل (4-32, a) نلاحظ تبايناً في منحنيات المقاومة وبدرجات حرارية مختلفة إذ ان اعلى قيم للمقاومة كانت بدرجة حرارة التشغيل  $300^\circ C$  ثم تبدأ بالانخفاض مع الزمن ومع درجة حرارة التشغيل الأوطأ، ان تأثير أرضيات السيليكون على المقاومة يبرز من خلال السيطرة على سلوك الأوكسجين ضمن  $ZrO_2$  خلال نمو البلورات، وبذلك تزداد المقاومة [85].

اما بالنسبة لحالتي التشويب بالكوبلت والتيتانيوم  $ZrO_2$  بنسبة 8% نلاحظ ان هناك انخفاضاً في قيم المقاومة الكهربائية عند  $300^\circ C$  مقارنة بقيمها قبل التشويب بسبب زيادة حاملات الشحنة والتي تزداد طاقتها بارتفاع درجة الحرارة وتمكنها من عبور حاجز الجهد وبذلك تزداد موصليتها وتنخفض المقاومة [39]، وكما موضح بالشكل الآتي (4-32, b,c).



شكل (4-32) المقاومة كدالة للزمن بدرجات حرارة مختلفة للتشغيل لأغشية ZrO<sub>2</sub>(a) ، ZrO<sub>2</sub>:Co(b) ، ZrO<sub>2</sub>:Ti (c) المرسبة على أرضية من السيليكون.



#### (c-2-7-4) درجة حرارة التشغيل وزمن الاستجابة للتحسس

تم تشخيص العينات بدرجة حرارة التشغيل الواقعة ضمن المدى (200-300°C) للأغشية النقية والمشوبة بنسبة (8%) من الكوبلت والتيتانيوم والمرسبة على أرضيات من الزجاج، والدرجات الحرارية الواقعة ضمن المدى (30-300°C) للأغشية المرسبة على أرضيات من السيليكون، حيث يعتمد اختيار درجة الحرارة المناسبة للتشغيل من خلال الحصول على أقصى استجابة يتحسس بها المتحسس لجزيئات الغاز (NO<sub>2</sub>). حيث تنشط طاقة التفاعل عند تلك الدرجات، فإذا كانت درجة حرارة التشغيل كافية لإحداث التفاعل سوف نلاحظ ان هناك استجابة للمتحسس. بالإضافة الى ذلك فان الظروف التي حضر فيها الغشاء وكونه ذا تركيب بلوري وحجم حبيبي نانوي أيضا تلعب دوراً في عملية التحسس للغشاء، بالنسبة لمتحسس أوكسيد الزركونيوم ZrO<sub>2</sub> فانه يستخدم كثيراً وبشكل تجاري كمتحسس لغاز الاوكسجين عند درجات تشغيل عالية لطبيعة استقرار ZrO<sub>2</sub> عند الدرجات الحرارية العالية [11,20,21,85].

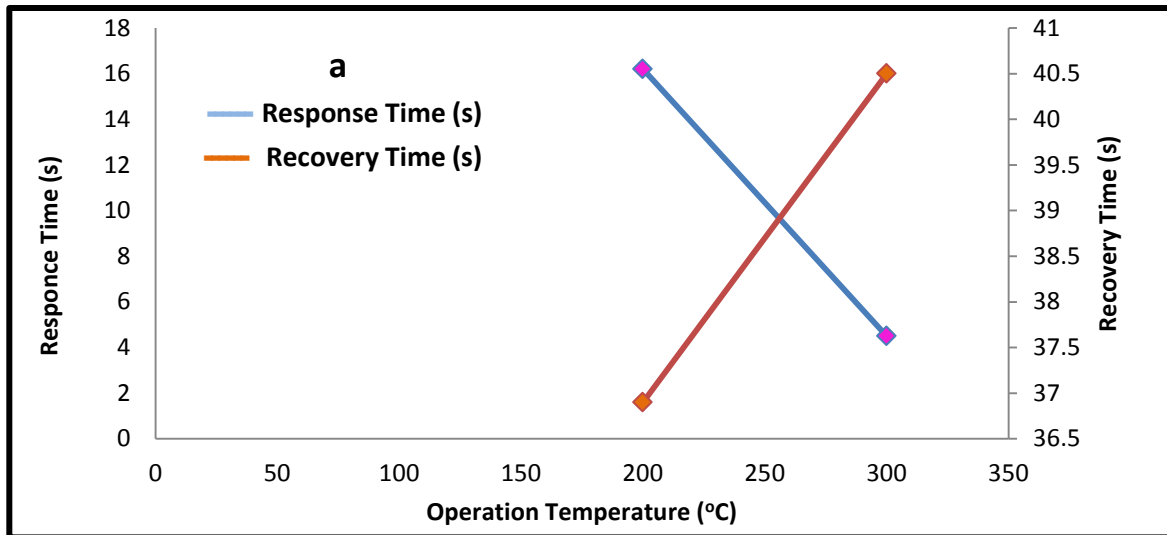
الى جانب ذلك فإن زمن حدوث التفاعل أثناء عملية التحسس والرجوع الى الحالة الابتدائية والذي يعرف بزمن الاستجابة (Response Time) هو من الجوانب المهمة التي تحدد كفاءة المتحسس إذ كلما كانت الاستجابة اسرع زادت من كفاءة المتحسس عند درجة حرارة التشغيل الملائمة. ومن النتائج التي حصلنا عليها كان زمن الاستجابة يقع ضمن المدى الزمني (4 - 17 s) للأغشية المرسبة على أرضيات من الزجاج وهي تتفق مع الدراسة [44] وكما موضح بالأشكال (a,b,c,33-4) وكان زمن الاستجابة ضمن المدى الزمني (13-19 s) للأغشية المرسبة على أرضيات من السيليكون كما في الاشكال (a,b,c, 34-). وتم جدولة البيانات لدرجات حرارة التشغيل وزمن الاستجابة في الجدولين (4-10,11).

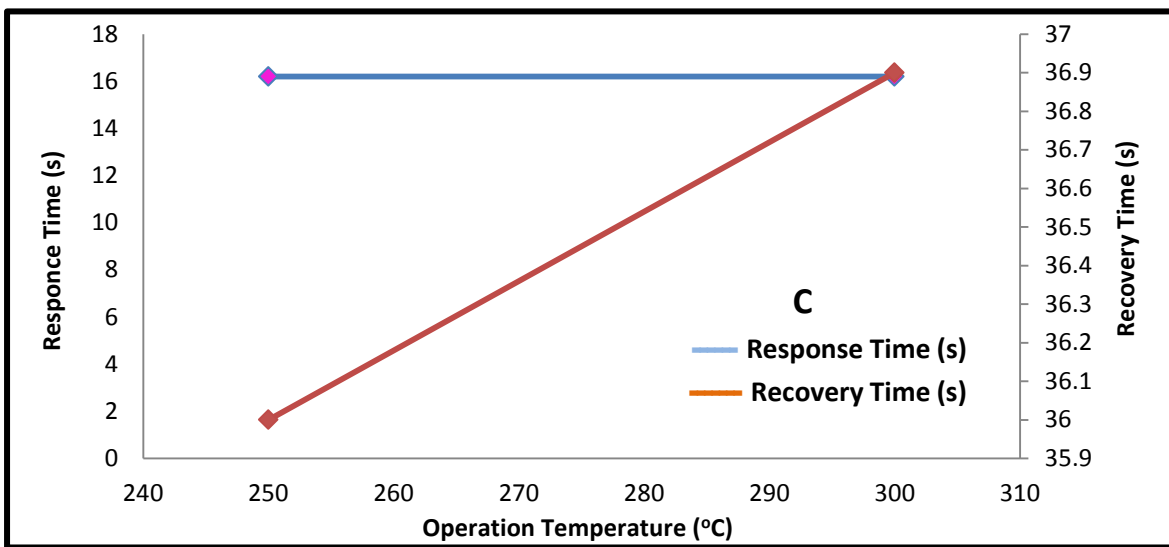
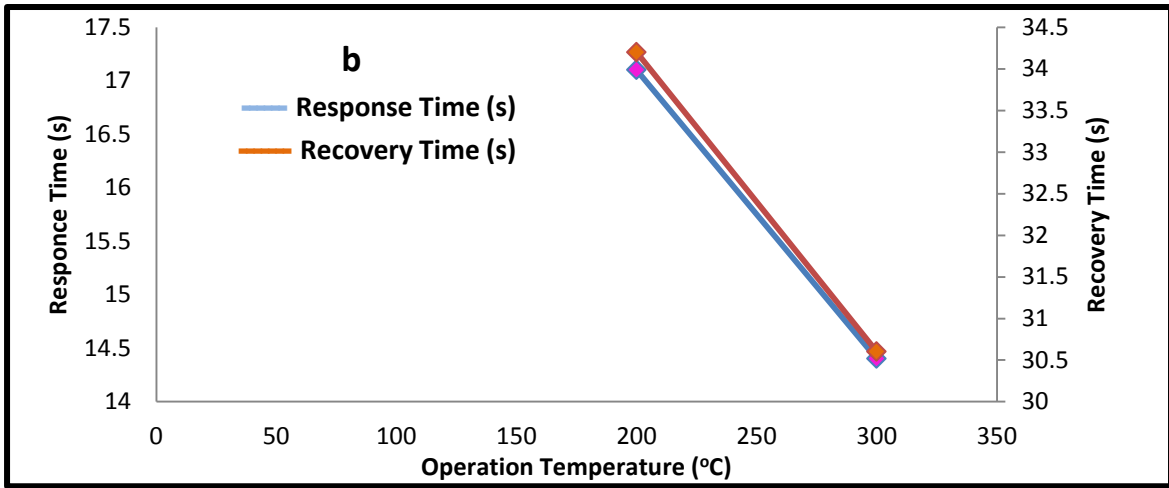
**جدول (10-4) درجات حرارة التشغيل لأغشية ZrO<sub>2</sub> النقية والمشوبة والمرسبة على أرضيات من الزجاج.**

Sample	T <sub>gas</sub>	t <sub>gas</sub>		T <sub>gas</sub> recover	Response time(s)	Recovery time (s)
		on	off			
ZrO <sub>2</sub> Glass	200	21	39	80	16.2	36.9
	300	20	25	70	4.5	40.5
ZrO <sub>2</sub> :Co 8%	200	95	114	152	17.1	34.2
	300	20	36	70	14.4	30.6
ZrO <sub>2</sub> :Ti 8%	250	22	40	80	16.2	36
	300	21	39	80	16.2	36.9

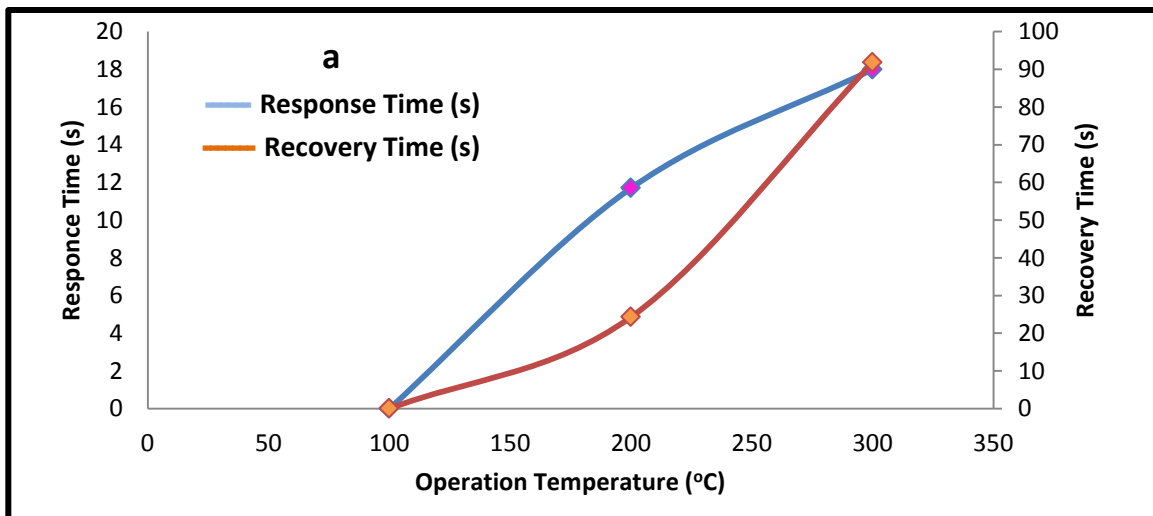
جدول ( 11-4 ) درجات حرارة التشغيل لأغشية  $ZrO_2$  النقية والمشوبة والمرسبة على أرضيات من السيليكون.

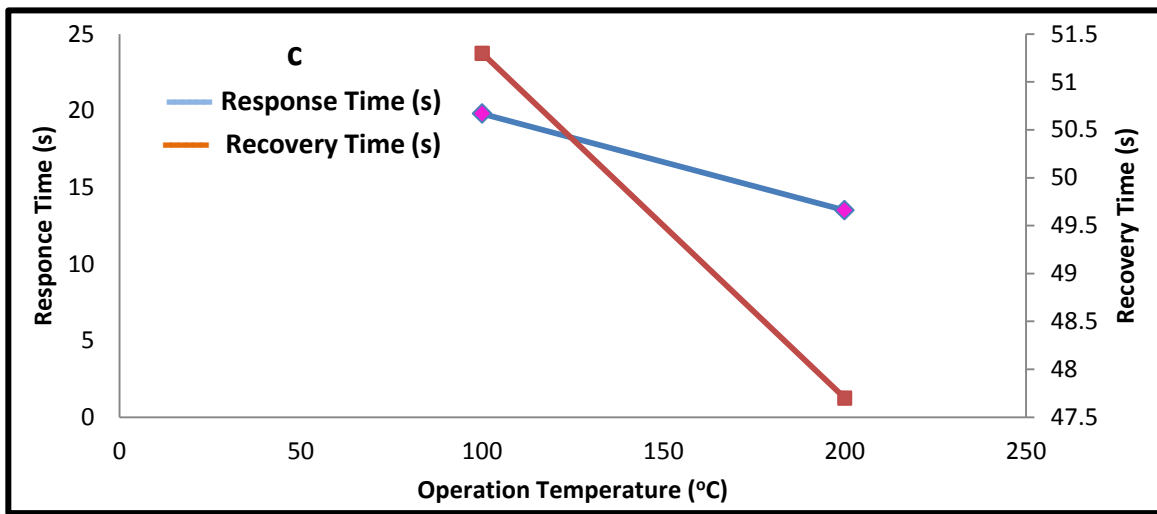
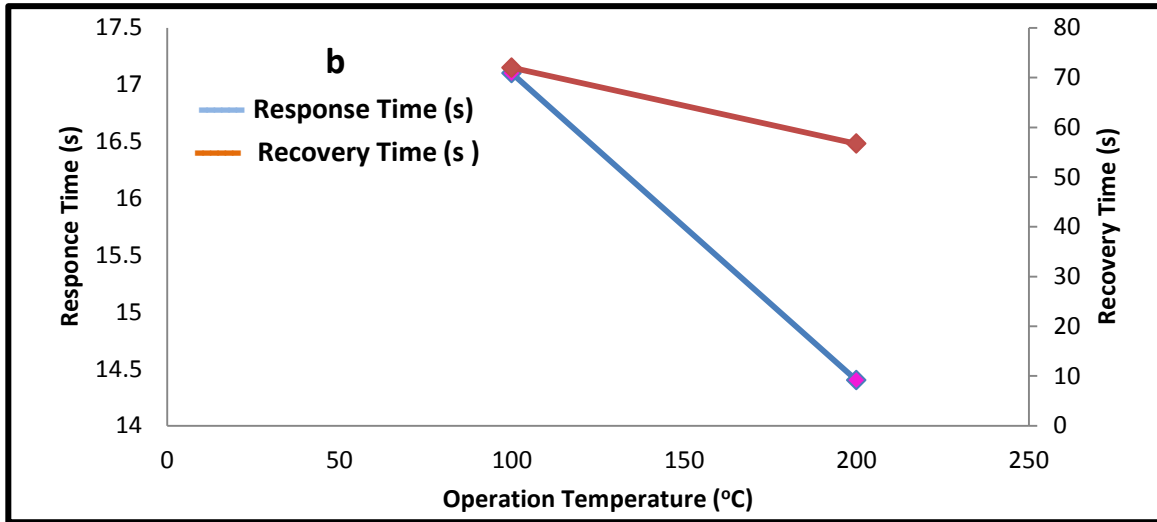
Sample	$T_{gas}$	$t_{gas}$		$T_{gas}$ recover	Response time(s)	Recovery time (s)
		on	off			
$ZrO_2$ Silicon	30			0	0	0
	200	29	42	69	11.7	24.3
	300	28	48	150	18	91.8
$ZrO_2:Co$ 8%	30	21	40	150	17.1	99
	100	21	40	120	17.1	72
	200	21	37	100	14.4	56.7
$ZrO_2:Ti$ 8%	30	21	41	120	18	71.1
	100	21	43	100	19.8	51.3
	200	32	47	100	13.5	47.7





شكل (4-33) زمن الاستجابة وزمن الاسترداد كدالة لدرجة حرارة التشغيل لأغشية  $ZrO_2:Ti$  (c) ,  $ZrO_2:Co$  (b) ,  $ZrO_2$ (a) المرسبة على ارضيات من الزجاج .





شكل (4-34) زمن الاستجابة وزمن الاسترداد كدالة لدرجة حرارة التشغيل لأغشية (a)  $ZrO_2$  (b)  $ZrO_2:Co$ ، (c)  $ZrO_2:Ti$  المرسبة على ارضية من السيليكون .

## Sensitivity

## (d-2-4-7) - التحسسية

تم حساب التحسسية لأغشية  $ZrO_2$  النقية والمشوبة بالكوبلت، والتيتانيوم وبنسبة (8%)، على أرضيات من الزجاج، والسيليكون بعد ان تمّ قياس مقاومة الغشاء في حالة وجود غاز  $NO_2$  وعدم وجوده كدالة للزمن.

(1) تحسسية غاز NO<sub>2</sub> لأغشية ZrO<sub>2</sub> النقية والمشوبة (Co,Ti) المرسبة على ارضيات من الزجاج

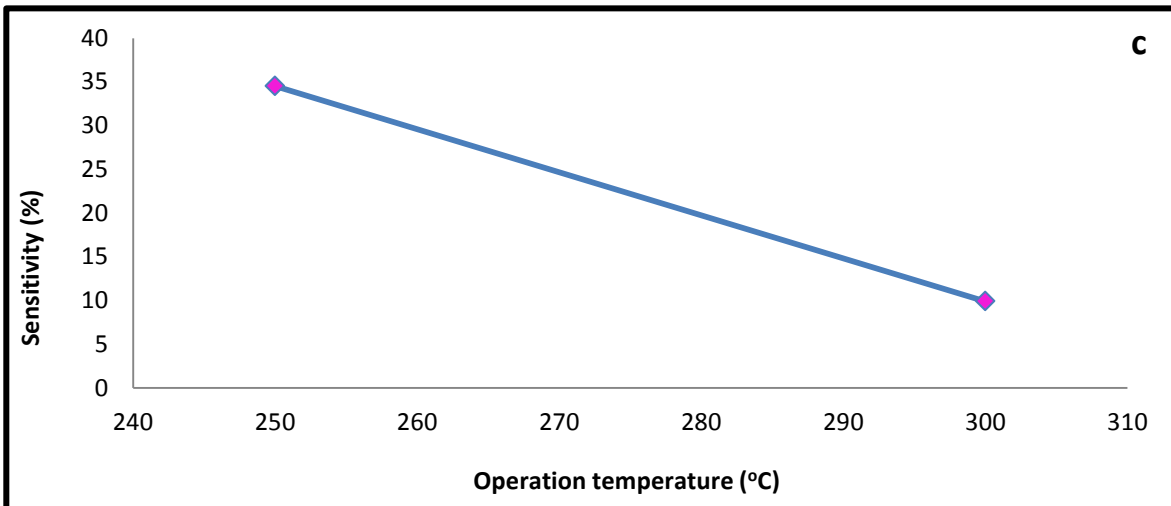
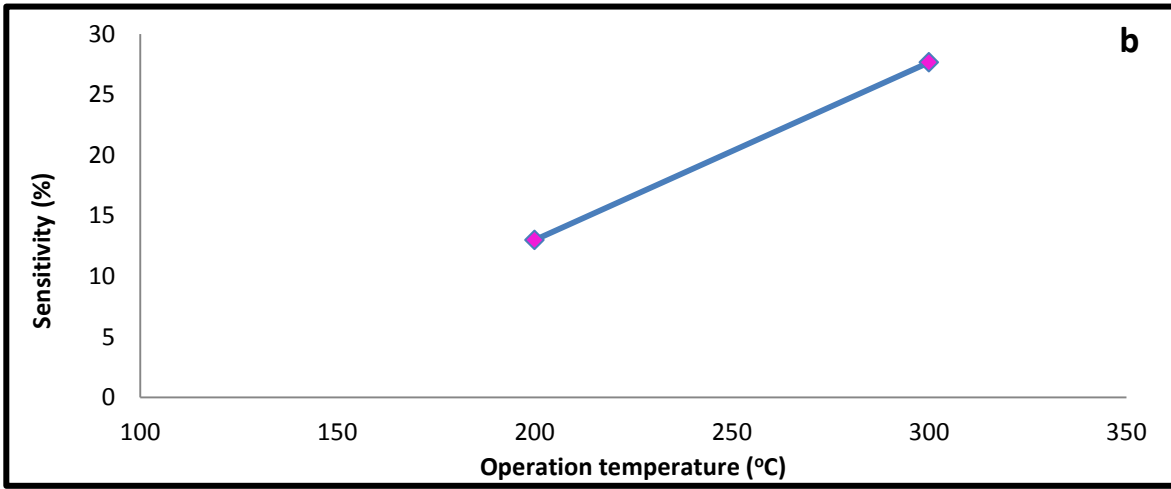
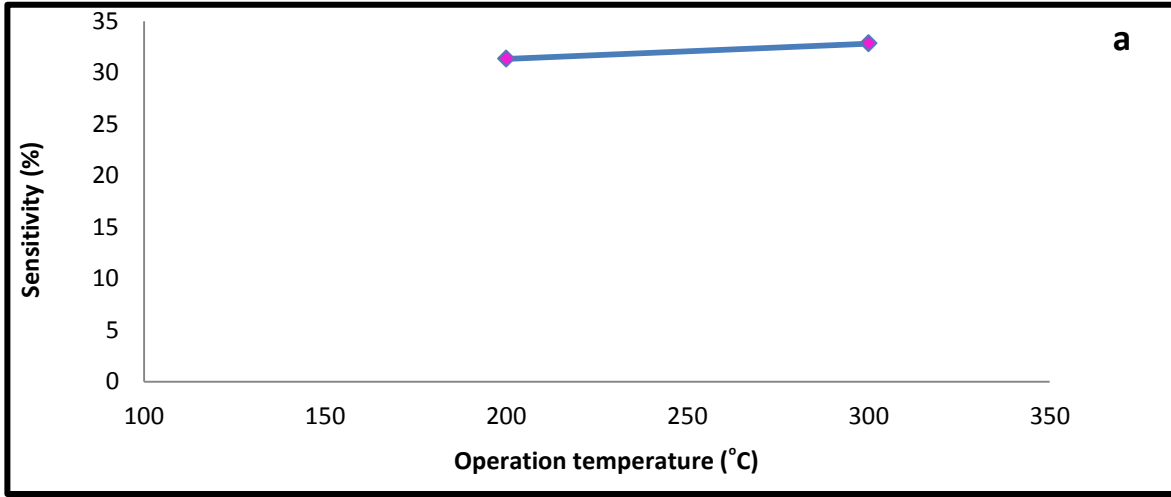
تم حساب التحسسية (sensitivity) لأغشية (ZrO<sub>2</sub>) النقية والمشوبة وفقاً للعلاقة (2-35) إذ وجد ان اقصى تحسسية كانت لأوكسيد الزركونيوم المشوب بنسبة 8% من التيتانيوم إذ بلغت (34.51%) بدرجة حرارة التشغيل (250 °C) .

وان مبدأ ميكانيكية الكشف عن الغازات والية الامتزاز التي تعتمد على التراكيب البلورية لمادة الغشاء بحيث تعمل ايونات الأوكسجين في ZrO<sub>2</sub> على تكوين طبقة استنزاف ونمو حاجز الجهد عند الحدود الحبيبية ، عند تعريض الغشاء الى غاز مؤكسد مثل NO<sub>2</sub> فإن أيونات الأوكسجين في أوكسيد الزركونيوم ZrO<sub>2</sub> النانوية سوف تمتص من قبل جزيئات الغاز وبذلك يقل تركيز حاملات الشحنة وينمو حاجز الجهد ليعرقل مرور الحاملات حيث تزداد مقاومة الغشاء وهذا بدوره يؤدي الى زيادة التحسسية [12,86]. وكما مبين من خلال النتائج المدرجة في الجدول (4-12). حيث نلاحظ ان أعلى تحسسية كانت لأوكسيد الزركونيوم المشوب بالتيتانيوم مقارنة بأوكسيد الزركونيوم النقي واوكسيد الزركونيوم المشوب بالكوبلت كما موضّح من خلال الاشكال (4-35 a,b,c). ان شائبة التيتانيوم وهو من المعادن الانتقالية المهمة متعدد حالات التأكسد ، عملت على منح الأيونات المساهمة في تنشيط التفاعل عند التعرض الى الغاز (NO<sub>2</sub>) فيكون دوره هنا تحفيزياً حيث يحسن من سلوك التحسس عند درجة حرارة التشغيل 250°C من خلال تحسن البناء البلوري وزيادة الحجم الحبيبي [39].

جدول (4-12) يوضح قيم التحسسية والمقاومة (on/ عند وجود الغاز، off/ عدم وجود الغاز لأغشية ZrO<sub>2</sub> النقية والمشوبة والمرسبة على أرضيات من الزجاج.

Sample	T( °C)	R(MΩ)		S%
		on	off	
ZrO <sub>2</sub> / Glass	200	8.87	6.09	31.3416
	300	0.85	0.571	32.8235
ZrO <sub>2</sub> :Co 8%	200	14.31	12.45	12.9979
	300	1.67	1.213	27.6684
ZrO <sub>2</sub> :Ti 8%	250	7.04	4.61	34.5170
	300	2.36	2.13	9.8984





شكل (4-35) التحسسية كدالة لدرجة حرارة التشغيل لأغشية  $ZrO_2$ (a)

$ZrO_2:Co$  (b),  $ZrO_2:Ti$  (c) المرسبة على أرضية من الزجاج .

(2) تحسسية غاز  $\text{NO}_2$  لأغشية  $\text{ZrO}_2$  النقية والمشوبة (Co,Ti) المرسبة على أرضيات من السيليكون

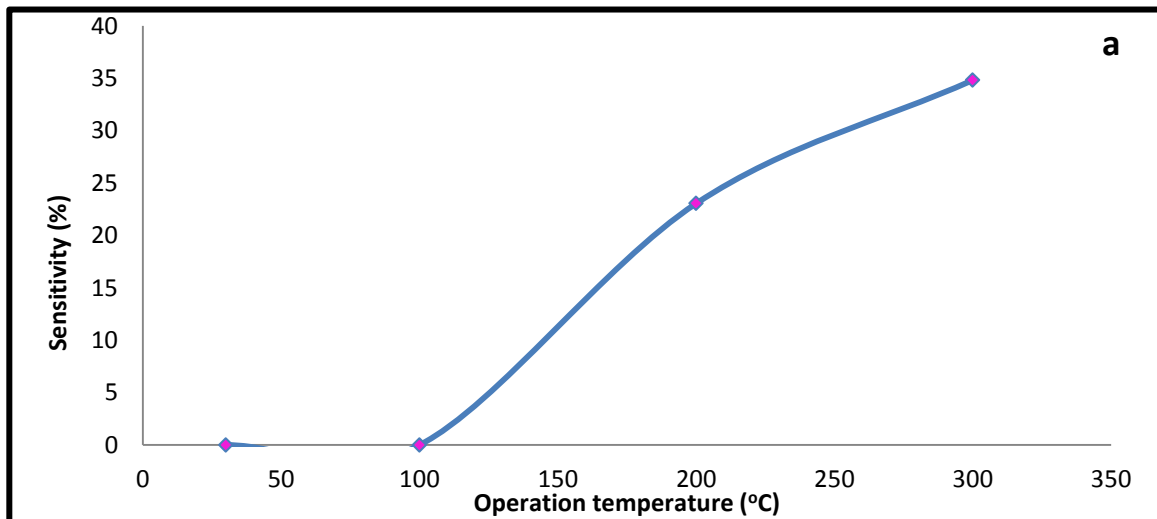
تم حساب التحسسية لغشاء أكسيد الزركونيوم  $\text{ZrO}_2$  النقي والمشوب بنسبة 8% من الكوبلت، والتيتانيوم على أرضيات من السيليكون بطريقة الرش الكيميائي الحراري بدرجة حرارة  $450^\circ\text{C}$  وبشكل مباشر. وخلال النتائج التي حصلنا عليها لغشاء  $\text{ZrO}_2$  النقي نلاحظ ان التحسسية Sensitivity بلغت أعلى قيمة لها عند درجة حرارة التشغيل  $300^\circ\text{C}$  إذ بلغت قيمتها (34.80%) كما موضح بالجدول (13-). 4 إذ أسهمت أرضية السيليكون برفع مقاومة الغشاء وان تأثير أرضيات السيلكون على المقاومة يظهر من خلال السيطرة على سلوك ايونات الأوكسجين ضمن  $\text{ZrO}_2$  خلال نمو البلورات، وبذلك تزداد المقاومة [87]. ولم يستجب أكسيد الزركونيوم النقي لاختبار التحسس عند درجة حرارة الغرفة، حيث تعدّ درجة حرارة التشغيل عنصراً مهماً لزيادة استجابة المادة لتحسس الغاز والتي تجعل طاقة التنشيط كافية لاستكمال التفاعلات الكيميائية، وكما موضح بالشكل (4-36,a).

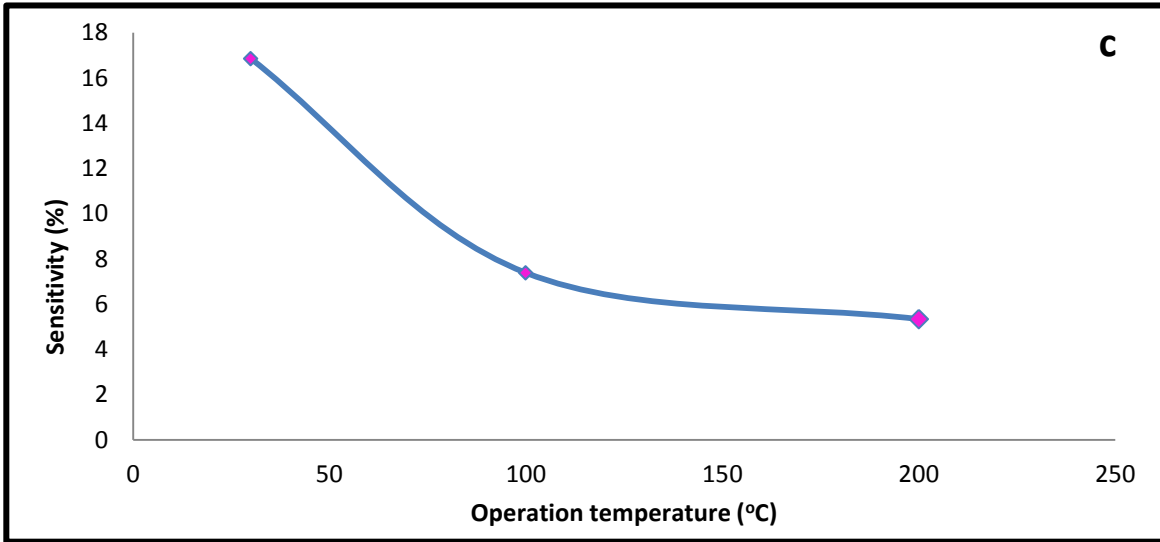
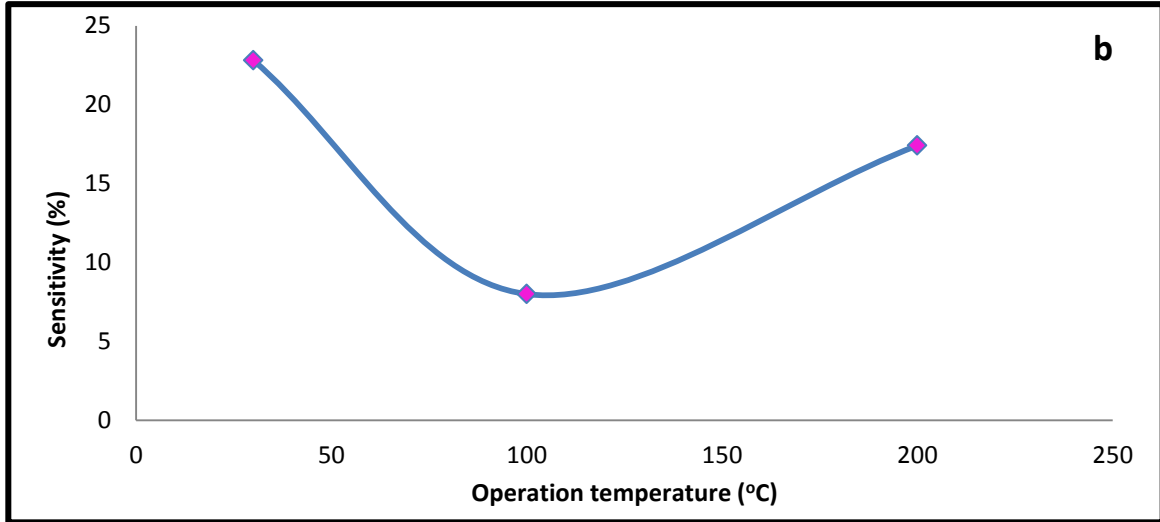
وأظهرت الاغشية المشوبة بنسبة 8% من الكوبلت والتيتانيوم المرسبة على أرضيات من السيليكون سلوكاً مختلفاً من حيث امكانية الاستجابة لتحسس غاز  $\text{NO}_2$  في درجة حرارة الغرفة  $30^\circ\text{C}$  إذ سجلت نسبة تحسس بلغت قيمتها (22.8%) لشائبة الكوبلت كما موضح بالشكل (4-36,b)، و(16.8%) لشائبة التيتانيوم كما موضح بالشكل (4-36,c). نلاحظ ان نسبة تحسسية الغشاء المشوب اقل مقارنة بنسبة التحسسية لأوكسيد الزركونيوم النقي وذلك لان شائبي الكوبلت والتيتانيوم من المعادن المانحة للأيونات حيث تعمل على زيادة عدد حاملات الشحنة من ثمّ زيادة التوصيلية ونقصان في قيمة المقاومة وكما موضح في الجدول (4-13) إذ نلاحظ انخفاض في قيم المقاومة وبالتالي انخفاض في قيم التحسسية.

وللمواد الشائبة وأرضيات السيليكون ذات المقاومة العالية [39,87,88] دور كبير للتحسس عند درجة حرارة الغرفة باعتبارها من المعادن الانتقالية النشطة متعددة التأكسد. أسهمت كعوامل محفزة على تنشيط التفاعل دون رفع درجات الحرارة.

جدول (4-13) قيم التحسس والمقاومة (on/ عند وجود الغاز، of/ عند عدم وجود الغاز لأغشية  $ZrO_2$  النقية والمشوبة والمرسبة على أرضية من السيليكون .

Sample	T(°C)	R(MΩ)		S%
		on	off	
$ZrO_2$ Silicon	30	0	0	0
	200	0.74	0.57	23.0458
	300	49.7	32.4	34.8088
$ZrO_2:Co$ 8%	30	2.60	2.01	22.8110
	100	1.13	1.04	8.0035
	200	0.42	0.35	17.4117
$ZrO_2:Ti$ 8%	30	1.27	1.49	16.8495
	100	0.73	0.78	7.3871
	200	54.3	57.2	5.3406





شكل (4-36) التحسسية كدالة لدرجة حرارة التشغيل لأغشية  $ZrO_2(a)$   $ZrO_2:Co$  (b) ,  $ZrO_2:Ti$  (c) المرسبة على أرضيات من السيليكون.

## (8-4) الاستنتاجات

## Conclusions

من خلال النتائج التي حصلنا عليها من دراسة الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية أكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  النقية والمطعمة بثلاث نسب % (4,8,12) من الكوبلت والتيتانيوم ، تبين ان عملية الاشابة لم تغير من طبيعة التركيب البلوري وانما عملت كمحفز لنمو وتحسن البناء البلوري للطور الرباعي وبنفس الاتجاه التفضيلي للنمو البلوري (011) . وان جميع الأغشية المحضرة كانت ذات بنية نانوية ، ويزداد متوسط حجوم حبيباتها Grain size مع زيادة نسب التشويب من الكوبلت والتيتانيوم إذ كان لها تأثير مباشر على حافة الأمتصاص الأساسية من ثَمَّ على نفاذية وأمتصاصية الأغشية المحضرة .

من خلال التشخيص المجهرى (SEM,AFM) و بزيادة نسب تركيز الشوائب تزداد كثافة وحجم الحبيبات ، ومتوسط خشونة السطح وقيم متوسط الجذر التربيعي .ومن خلال النتائج البصرية تبين زيادة في قيمة الامتصاصية البصرية ونقصان في قيمة النفاذية البصرية والانعكاسية البصرية بزيادة نسب الاشابة وأن حافة الأمتصاص الأساسية أزيحت إزاحة حمراء نحو الأطوال الموجية الطويلة أي نحو الطاقات الواطئة مع حدوث انتقالات الكترونية مباشرة .

من خلال نتائج التحسس نستنتج ان أكسيد الزركونيوم يمكن استخدامه بنجاح كمتحسس للغازات المؤكسدة والسامة مثل غاز  $NO_2$  . وبالإمكان تعزيز التحسس عن طريق اضافة الشوائب واستخدام ارضيات مناسبة فعند استخدام أرضيات من السيليكون وتشويب الغشاء بمعدني الكوبلت والتيتانيوم تحسس الغشاء لغاز  $NO_2$  بدرجة حرارة الغرفة ( $30^{\circ}C$ ) كدرجة حرارة تشغيل للتحسس وسجل قيم لابأس بها .



## Future Works

## (9-4) المشاريع المستقبلية

- دراسة الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية أكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  المشوبة بالكوبلت والمحضرة بتقنية الطلاء بتدوير المحلول الجيلاتيني أو الهلامي ( sol-gel spin coating).
- دراسة أثر التلدين والسمك على الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري .
- إمكانية تحضير متحسسات غازية لأغشية أكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  المشوبة واختبارها تحت غازات ملوثة أخرى مثل: غاز  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$ .
- تحضير أغشية أكسيد الزركونيوم النقي والمشوب بشائبة اليتيريوم بطريقة الحمام الكيميائي CBD ودراسة الخصائص الكهربائية والتي تتضمن التوصيلية الكهربائية المستمرة والمتناوبة وتأثير هول .
- تحسين الخصائص البصرية لأغشية أكسيد الزركونيوم  $ZrO_2$  باستخدام جسيمات الفضة والذهب النانوية كطبقات وكشوائب والمحضرة بالطرائق الكيميائية .

- [1] K.L. Chopra, "Thin Film Phenomena", New York: Mc Graw- Hill Inc., (1969).
- [2] H. Bach and D. Krause, "Thin Films on Glass", Springer, Germany,(2003).
- [3] R.W.Berry ,P.M.Hall and T. Harris, "Thin Film Technology", Litton Educational Publishing, New York, (1968).
- [4] S. M. Sze, K. K. Ng" Physics of Semiconductor Devis", 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley & Sons Inc, New Jersey,(2007).
- [5] K.Seeqer,"Semiconductors Physics ",Wein, New York,(1978).
- [6] R.A.Smith,"Semiconductors",2<sup>nd</sup> Ed, Cambridge University, Press,(1987).
- [7] E.Kapon," Semiconductor Lasers I", Academic Press ,New York,(1999).
- [8] K. N. Tu, R.rosenberg ," Preparation And Properties of Thin Films", Academic Press, New York,(1982).
- [9] Y. Zhang, "Electronic Transport Properties of Semiconductor Nanostructures", Ph.D.Thesis, Physics, Stony Brook University,(2011).
- [10]K.Seshan ,"Hand book of Thin-Film deposition processes and Technique" 2<sup>nd</sup> Edition, Noyes Publications ,New York (2002).
- [11]S. Zhuiykov, "Electrochemistry of Zirconia Gas Sensors", CRC Press Taylor & Francis Group ,New York (2007).
- [12]L. Eckertova , "Physics of Thin Film" Plenum Press, New York (1977).
- [13]H. Angus Macleod, "Thin-Film Optical Filters" CRC Press,4<sup>th</sup> Edition, New York (2010).
- [14]K. Wasa, M. Kitabatake and H.Adachi "Thin Film Materials Technology" William Andrew, Inc ,Japan,(2004).
- [15]W. Bogaerts, A. Vanhaute and M. Pacolet," Absorber Surfaces And Durability of Solar heat Collectors",Luxembourg, Italy, (1983).

- [16] J.R. Davis , "Handbook of Thermal Technology", ASM International, 1<sup>st</sup> Edition America (2004).
- [17] T. Schneller, R. Waser, M. Kosec and D. Payne, " Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Film", Springer, New York,(2013).
- [18] R.R Champerlin and J. S. Skarman , "Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Film", J. Electrochemical, Soc, Vol. 113, 86-89, No.1,(1966).
- [19] V. Thakare, " Progress in Synthesis and Applications of Zirconia", International Journal of Engineering Research and Development ,Vol.(5),pp.25-28, India,(2012).
- [20] M. House, " Zirconia", 3rd Edition , Elsevier, Oxford, England,(1993).
- [21] A. Kuwabara, T. Tohei, T. Yamamoto and I. Tanaka, "Ab initio lattice dynamics and phase transformations of  $ZrO_2$ ", Phys. Rev. B 71, (2005).
- [22] H. Theodorus " Zirconia", Ph.D, Thesis, University Of Technology,(1971).
- [23] S.P.S.Badwal, M.J.Bannister and R.H.J.Hannink, " Science and Technology Zirconia" ,Company INC , New Holland, Usa (1993).
- [24] S. Dankesreiter , " Advanced Synthesis of Gold and Zirconia Nanoparticles and their Characterization", Diplomica, Hamburg Verlag Gmb, (2011).
- [25] O. Anazia "Chemistry of Zirconia and Its Bio analytical Applications", M.Sc. Thesis & Specialist Projects. Western Kentucky University , 127, (2009).
- [26] P. Pittayachawan , " Comparative study of physical properties of zirconia based dental ceramics" ,M.Sc. Thesis, University College London,(2008).
- [27] A. Afzal, " Implantable Zirconia Bioceramics for Bone Repair and Replacement: A chronological Review", American Scientific Publishers, Mater. Express, Vol. 4, No. 1, 2158-5849, (2014).
- [28] كرم امير العلي، "موسوعة المواد الكيميائية"، عمان مؤسسة الوراق للنشر والتوزيع دائرة المكتبة الوطنية، (٢٠١٣).

- [29] P Peshev, I. Stambolova, S. Vassilev, P. Stefanov, V. Blaskov, K. Starbova and N. Starbov," Spray pyrolysis Deposition of Nano Structured Zirconia Thin films", Materials Science and Engineering, B97, 106- 110, (2003).
- [30] D. Milius, L.L. Pranevi\_ius, V. Irvinskait, T. Alkus, A. Ke.ionis and A.F. Orliukas," Formation and Characteristics of Thin Films of  $ZrO_2$ -8 mol %  $Y_2O_3$  Solid Electrolytes", Solid State Phenomena, Vols. 97-98 , 153-158 (2004).
- [31]T. Nan Lo, E. Chang and T.Sheng Lui," Adherence of Porcelain Veneered on Titanium" ,Materials Transactions, Vol. 45, No. 3 , 947 to 952, (2004).
- [32] R. López Ibáñez, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado and D. Leinen," Optimization of spray pyrolysis zirconia coatings on aluminized steel", Surface & Coatings Technology 200, 6368–6372 ,( 2005).
- [33] Z.W. Quan, L.S. Wang and J. Lin a," Synthesis and characterization of spherical  $ZrO_2:Eu^{3+}$  phosphors by spray pyrolysis process", Materials Research Bulletin, 40, 810–820,(2005).
- [34] R.Neagu, D. Perednis, A. Princivalle and E. Djurado," Zirconia Coatings Deposited by Electrostatic Spray Deposition A chemical Approach", Solid State Ionics 177, 1451–1460, (2006).
- [35] P. Boonpitak ,"Characteristics and Catalytic Properties of  $Co/ZrO_2$  Synthesized Via Film Spray Pyrolysis (FSP)", M.Sc. Thesis ,Engineering ,Silpakorn University,(2008).
- [36]A. H.Ataiwi and A. A. Abdul-Hamead," Study Some of the Structure Properties of  $ZrO_2$  Ceramic Coats Prepared by Spray Pyrolysis Method", Eng. &Tech.juronal,V.27, No.16, 2918-2930 (2009).
- [37] M. Muthana Abd-Alkadum," Structural , Electrical and Optical Properties of  $ZrO_2:CuO$  Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition", M.Sc. Thesis, University of Babylon, (2014).
- [38] K. Šmits," Luminescence of Zirconia Nano crystals" Ph.D.Thesis, Solid State Physics, University of Latvia,(2010).

- [39] P.S. More, Y.B. Khollam and S.G. Gawande, " Synthesis and Study of Electrical Properties of Di Ethylene Glycol", Journal of Research Updates in Polymer Science, ,No.1, 72-74,( 2012).
- [40] S. López-Romero, M. García-Hipólito and A. Aguilar-Castillo, " Bright Green Luminescence from Zirconium Oxide Stabilized with  $Tb^{3+}$  Ions Synthesized by Solution Combustion Technique", World Journal of Condensed Matter Physics , Vol. 3, 173-179,( 2013).
- [41] J. Zhang, Wei Li and Takayoshi Tanji, " Synthesis of Zirconia Oxide ( $ZrO_2$ ) Nano fibers on Zirconia Substrates by Ultrasonic Spray Pyrolysis", Materials Sciences and Applications , No.5, 193-198, ( 2014).
- [42] K. Joy, " Optical and Photoluminescence Properties of Nano Structured  $ZrO_2:Tb$  Thin films" ,Thin Solid Films 556 , 99–104,(2014).
- [43] I. John Berlin a, S. Sujatha lekshmy a, V.Ganesan b, P.V. Thomas and K. Joy, " Effect of Mn Doping on the Structural and Optical Properties of  $ZrO_2$  Thin films Prepared by Sol–gel method", Thin Solid Films 550, 199–205, (2014).
- [44] S. B. Deshmukh and R. H. Bari " Nanostructured  $ZrO_2$  thin films deposited by spray pyrolysis techniques for ammonia gas sensing application ", International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy Vol. 56 ,144-154,( 2015).
- [45] I. John Berlin and K.Joy, " Optical Enhancement of Au doped  $ZrO_2$  Thin Films by Sol–gel Dip Coating Method", , PhysicaB457, 182–187, (2015).
- [46] W. Foong Lima, H. Jin Quaha, Q. Luc, Y.Muc, W. Azli Wan Ismaild, B. Abdul Rahimd, S. Rahmah Esad, Y. Yee Keed, C. Zhou Zhaoc, ,Z.Hassana, and K. Yew Cheonga, " Effects of Rapid Thermal Annealing on Structural, Chemical and Electrical Characteristics of Atomic-layer Deposited Lanthanum Doped Zirconium Dioxide Thin Film on 4H-SiC Substrate", Applied Surface Science 365 , 296–305, (2016).
- [47] A. Hojabri, " Structural and Optical Characterization of  $ZrO_2$  Thin films Grown on Silicon and Quartz Substrates", J.Theor. Appl. Phys.,(2016).



- [48] V.G. Myagkov, V.S. Zhigalov, L.E. Bykova, S.M. Zharkov, A.A. Matsynin, M.N. Volochaev, I.A. Tambasov and G.N. Bondarenko, "Thermite Synthesis and Characterization of Co-ZrO<sub>2</sub> Ferromagnetic Nanocomposite Thin Films", Journal of Alloys and Compounds 665,( 2016).
- [49] B.Sapoval and C. Hermann, "Physics of Semiconductors", Springer Inc . Verlag, New York, (1995).
- [50] اس.ام.زي، "نبائط اشباه الموصلات فيزياء وتقنية " ترجمة فخر غالب حياتي و حسين علي احمد، جامعة الموصل، دار الحكمة للطباعة والنشر، (١٩٩٠).
- [51] يحيى نوري الجمال، "فيزياء الحالة الصلبة"، جامعة الموصل، المكتبة الوطنية، (٢٠٠٠).
- [52] G. E. Mc Guire, " Characterization of semiconductor materials", Noyes Publications, New Jersey, U.S.A.,(1989).
- [53] نعيمة عبد القادر احمد ومحمد امين سليمان، "علم البلورات والاشعة السينية"، الطبعة الاولى، دار الفكر العربي للعلوم الاساسية، القاهرة، (٢٠٠٥).
- [54] B.en.G.Streeman, "Solid State Electronic Devices" 2<sup>nd</sup> Edition ,Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs ,N.J.(1980).
- [55] M. H. Brodsky, " Amorphous Semiconductors", 2<sup>nd</sup> Edition Springer-Verlag, Germany,(1979).
- [56] R. K. Al-Hakim and A. Kh-Knidaira, "Fundamentals of electric engineering", Ministry of higher education and scientific research press, (1980).
- [57] R.K. Willardson and A. C. Beer, " Hydrogen in Semiconductors", Academic Press Inc, New York (1991).
- [58] عبد الفتاح الشاذلي، "فيزياء الجوامد"، الطبعة الاولى، الدار العربية للنشر والتوزيع، مدينة نصر (٢٠٠٣).
- [59] D. Bowen and B. K.Tanner, " High Resolution X-ray Diffractometry and Topography", Taylor & Francis e-Library, (2005).

- [60] W. D. Callister, " Fundamentals of Materials Science and Engineering", 5<sup>Th</sup> Edition, John Wiley & Sons, Inc, New York,(2001).
- [61] Chaojun Wang, " Multiscale Modeling and Simulation of Nano crystalline Zirconium Oxide " Ph.D,Thesis ,Engineering Mechanics Dissertations, University of Nebraska,(2009).
- [62] عصام عباس خضير ،"تحضير اغشية رقيقة متعددة التبلور من اوكسيد الزنك -اوكسيد الانديوم كمتحسس للغازات باستخدام طريقة الرش الكيميائي الحراري "، رسالة ماجستير، جامعة واسط، (٢٠١٥).
- [63] B.G.Yacobi, " Semiconductor Materials", Kluwer Academic Publishers , New York,(2004).
- [64] M.Fox, "Optical Properties Of Solide", Oxford University Press Inc, New York,(2001).
- [65] I. Abdulah Zgair Taha, " Preparation and Characterization of Delafossite CuFeO<sub>2</sub> TCO Thin Films by Using SPD Technique", M.Sc.thesis , Physics Science, University of Kufa ,(2014).
- [66] O. Stenzel, " The Physics of Thin Film Optical Spectra", Springer- Verlag Berlin Heidelberg , Germany,(2005).
- [67] عادل حبيب عمران ،"دراسة الخواص البصرية والكهربائية لأغشية (CuO , CdO) ومزيجهما بطريقة الرش الكيميائي الحراري" رسالة ماجستير ، جامعة بابل، (١٩٩٨).
- [68] Y. Sirotin YM.Shaskolskaya , "Fundamentals of Crystal physics ", Mir Publishers, Moscow, (1982).
- [69] J. Tauc, "Amorphous and liquid Semiconductors", Plenum press, London, N.Y., (1974).
- [70] C.kittel, "Introduction to Solid State Physics", 6<sup>th</sup> .Edition ,Wiley ,(1986).
- [71] Laxmi J. Tomar, Piyush J. Bhatt, Rahul k. Desai and Bishwajit S. Chakrabarty, " Effect of Preparation Method on Optical and Structural Properties

- of TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> Nanocomposite", Journal of Nanotechnology & Advanced Materials, No.1,27-33(2014).
- [72] M. A. Carpenter, A. Kolmakov, S. Mathur," Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors", Springer, New York (2013).
- [73] J. Michael Rheume," Solid State Electrochemical Sensors for Nitrogen Oxide (NO<sub>x</sub>) Detection in Lean Exhaust Gases", Ph.D.Thesis, Engineering – Mechanical Engineering, University of California, (2010).
- [74] G. Korotcenkov," Handbook of Gas Sensor Materials", Springer LLC, New York (2013).
- [75] J. Brady and J. R. Holum, "chemistry", John Wiley and sons. S. Inc. N. Y. 1993.
- [76] S. Mahdi Saleh Lafta Al-khozai "Study the Structural and Optical Properties of Chemical Sprayed Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S and its Application", M.Sc .thesis, Physics Science, University of Kufa,(2013).
- [77] زهير متي قصير، ادمون ميخائيل حنا، عبد اللطيف عبد الرزاق عبد الحليم، "اسس الكيمياء التحليلية"، الجزء الاول، كلية العلوم، جامعة البصرة
- [78] R.D.Shannon , "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides ", Act Cryst. A32 ,751 ,(1976).
- [79] U. Otgonbaatar, Wen Ma, Mostafa Youssef and Bilge Yildiz," Effect of Niobium on the Defect Chemistry and Oxidation Kinetics of Tetragonal ZrO<sub>2</sub>", J. Phys. Chem, 118, 20122–20131, American (2014).
- [80] Y. Takigawa, Y. Naka, and K.Higashi , "Effect of Titania Doping on Phase Stability of Zirconia Bioceramics in Hot Water", Materials Transactions, Vol. 48, No. 3 , 332 to 336, (2007).

- [81] R.H.French, S.J.Glass and F.S.Ohuchi, "Experimental and Theoretical Determination of the Electronic Structure and Optical Properties of Three Phases of  $ZrO_2$ ", Physical Review B Condensed Matter ,Vol.49,No.8,5133-5142,(1994).
- [82] امير عبد الحسين صالح العبادي ، "دراسة تأثير درجة حرارة القاعدة والتشويب بالنحاس على بعض الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية كبريتيد الكادميوم النانوية"، رسالة ماجستير ،الجامعة المستنصرية، (٢٠١٢).
- [83] Sue-min Chang and Ruey-an Doong, " The Effect of Chemical States of Dopants on the Microstructures and Band Gaps of Metal-Doped  $ZrO_2$  Thin Films at Different Temperatures", J. Phys. Chem. B, 108, 18098-18103,( 2004).
- [84] S. Jothi, N. Prithivikumaran and N. Jeyakumaran, " Optical parameter determination of  $ZrO_2$  thin films prepared by sol gel dip coating", International Journal of ChemTech Research ,Vol.6, No.13, 5342-5346, (2014).
- [85] A.D. Brailsford, M. Yussouff, and E.M. Logothetis, " A first-principles model of the zirconia oxygen sensor", Sensors and Actuators B 44, 321–326, (1997).
- [86] N. Miura, J. Wang, M. Nakatou, P. Elumalai, S. Zhuiykov and D. Terada, " Zirconia –Based Gas Sensors Using Oxide Sensing Electrode For Monitoring  $NO_x$  in Car Exhaust", Advances in Electronic Ceramic Materials,. American Ceramic,(2005).
- [87] Khalid Ben Ali, César Roda Neve, Ali Gharsallah and Jean-Pierre Raskin, " Impact of Crosstalk into High Resistivity Silicon Substrate on the RF Performance of SOI MOSFET", Journal of Telecommunications and Information Technology, Vol., 4, 93-100 ,(2010).
- [88] T.M. Adams and R.A. Layton, " Introductory MEMS: Fabrication and Applications" , Springer Science, LLC, (2010).

## *Abstract*

In This Study the physical properties of thin films of pure Zirconium Oxide ( $ZrO_2$ ) and doped by Cobalt and Titanium (Co,Ti) with percentages (4, 8, and 12)%, which prepared by using the spray chemical thermal on substrates of the glass of temperature of  $450^\circ C$  and 1bar of pressure. For this study and the following study, we build a chemical spray thermal system configured to prepare thin films. The properties includes structural, optical ,electrical and Sensitivity .

The structural properties of the films were studied by X-ray diffraction. It had been noticed that pure  $ZrO_2$  films and doped with (Co,Ti) were polycrystalline with Tetragonal type preferred direction (011). The doping process leads to improve the crystal structure of the prepared thin films, as well as the calculation of structural parameters and the constants and size grained results showed an increase in the grain size of the crystallites with increases rates of doping, Through texture coefficient calculation found that the preferred level of growth[011]. The morphology of the surface was examined by using scanning electron microscope (SEM) and found that the films with adense and homogeneous distribution. Intensity has increased the particle and the size of grain crystalized when doped. The atomic force microscope (AFM) diagnosis has led the doping process to increase in the roughness of the surface and the average rate of the square root with the variation in particle size distribution.

The study of the optical properties by measuring the spectra absorbability and transmission as a function of wavelength (300-1100) nm to the pure film's  $ZrO_2$ and doped. The results showed that the highest value of visual transmittance up to(40%) at high wavelength and decreased with increasing doping to the low transmittance of the process because of increased impurity resulted holds attenuation in the intensity of incident light with a clear increase of absorption and a decrease in optical reflectivity.

The results showed that the value of the optical energy gap for direct electron transmission equals (4.31 eV) and it less doped when increasing proportions so as to be doping levels (Co,Ti) inside the optical energy gap, as well as calculated the optical constants of the prepared films and the results showed an increase in the values of absorption coefficient and extinction coefficient. and a decrease in the values of the refractive index when increasing rate of doping. as for optical conductivity and the its values increases with the rate of impurity .

Hall effect measurements showed that the pure film's  $ZrO_2$  and doped with (Co,Ti) had species of the P-type for all ratio, and it turns out that Hall (RH Factor) and the resistivity decreases with the increase in impurity content while mobility and conductivity showed the opposite behavior.

In this study, it was prepared  $NO_2$  gas sensor had been prepared from  $ZrO_2$  pure film and doping with cobalt and titanium tinged with by 8% on the glass and silicon substrates. it was all change from Sensitivity membranes  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2:Co,Ti$  of  $NO_2$  gas with a temperature change, and measuring the change in resistance with the change of time at a temperature of certain operating account. The recorded a maximum value Sensitivity film  $ZrO_2$  pure precipitator on Silicon Substrate from 34.808% at the operating temperature  $300^\circ C$ . and value Sensitivity film  $ZrO_2$  doped with titanium and precipitator on Substrate glass amounted to 34.517% at operating temperature  $250^\circ C$ .



Republic of Iraq

Ministry of Higher Education  
And Scientific Research

Al-Qadisiya University  
College of Education

Department of Physics



*Preparation and Study of the  
Thin Films from  $ZrO_2:(Co,Ti)$  Nano  
Crystalline by Deposition of Spray  
Chemical Thermal and Get of Gas  
Sensor.*

**A Thesis**

Submitted to the Council of College of Education in  
Al- Qadisiya University as a Partial Fulfillment of the  
requirements of degree of Master of Sciences in Physics

**By**

**Eqbal Abduljalil Mahdi**

*Supervised By*

**Assist. Prof. Dr. Saleem Azara Hussein**

**Assist. Prof. Dr. Adel Habeeb Umran**

1438 H

2016 AD