



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة بابل

كلية التربية للعلوم الصرفة

قسم الفيزياء

دراسة الخواص التركيبية والبصرية لغشاء اوكسيد الكاديوم  
المحضر بطريقة تحويل المحلول الى جيلاتين (sol-gel) والمطلي  
بتقنية الطلاء الدوار

بحث مقدم

إلى مجلس كلية التربية للعلوم الصرفة في جامعة بابل

وهو كجزء من متطلبات نيل شهادة البكالوريوس

في الفيزياء

من قبل الطالبة

**حوراء راضي مغيبي حمزه**

بإشراف

**أ.عدي علي جيجان**

2023م

1444هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

((يَرْفَعُ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَالَّذِينَ أُوتُوا  
الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ))

صَدِيقُ اللَّهِ الْعَلِيِّ الْعَظِيمِ

[المجادلة: 11]

## الإهداء

إلى من به نفتدي في الصبر والعلم، وكان مثلاً لكل الأمم  
خاتم النبيين والمرسلين محمد (ص)

وإلى من جعل الله الجنة تحت قدميها وبها وصى الرسول  
(ص) ثلاثاً وذهب النوم من عينيها رافعة الكفين في تهجد  
الليل تسأل الباري أن تكون لها صدقة جارية

... أمهاتنا أطال الله بأعمارهن ورزقهن الصحة والعافية  
وإلى من هو سبب في وجودنا، أباؤنا حفظهم الله من كل  
مكروه... الذين كلما تعثرت أقدامنا في المسير شجعونا على  
الاستمرار وكانوا لنا خير سند... أسأل الله - سبحانه - أن  
يجزيهم عنا خير الجزاء. وإلى كل مسلم يحارب هوى النفس  
من أجل اتباع الحق.

وإلى جميع إخوتنا وأخواتنا الذين لا يعلم فضلهم علينا إلا الله  
نهدي إليهم ثمرة جهدنا.

## شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على سيدنا ونبينا  
محمد صلى الله عليه واله الطيبين الطاهرين وبعد ثم أشكر  
أولئك الأخيار الذين مدوا لي يد المساعدة، خلال هذه  
الفترة، وفي مقدمتهم أستاذي المشرف الأستاذ (عدي علي  
جيجان) الذي لم يدخر جهداً في مساعدتي، كما هي عادته  
مع كل طلبة العلم، فله من الله الأجر ومني كل تقدير حفظه  
الله وانعم عليه بالصحة والعافية .

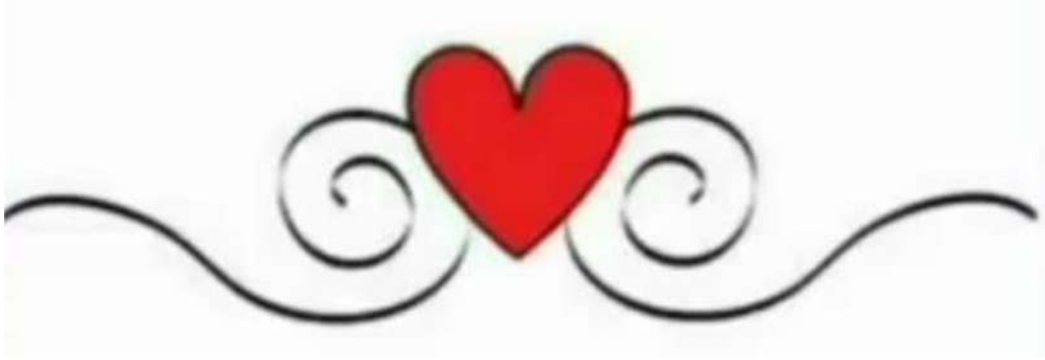
فإني أشكر الله تعالى على فضله حيث أتاح لي إنجاز هذا  
العمل بفضلته، فله الحمد أولاً وأخراً.

## المحتويات

رقم الصفحة	الموضوع	ت
أ	الآية	
ب	الاهداء	
ج	الشكر والتقدير	
د	المحتويات	
<b>الفصل الاول</b>		
٥-١	نبذة تاريخية	
<b>الفصل الثاني</b>		
7	أكسيد الكاديوم-cdo	1.2
8	استخدامات أغشية cdo	1.1.2
٨	الخواص الفيزيائية والكيميائية لمادة cdo	2.1.2
٨	تقنية ال Sol-gel	2.2
٨	تاريخ عملية ال Sol- gel	1.2.2
٩	مراحل وتطور ال Sol-gel	2.2.2
9	تحويل المحلول الى	3.2.2

	سائل جيلاتيني	
<b>الفصل الثالث</b>		
١٢	نظرية عملية طلاء الدوران	1.3
١٣	مراحل عمل طلاء الدوران	2.3
١٥	تحضير الاغشية الرقيقة بطريقة Sol- gel	3.3
١٥	تحضير الركيظة	4.3
١٦	تحضير السائل	5.3
١٦	تحضير غشاء رقيق cdo باستخدام spin coating technique	6.3
١٨	التلدين	7.3
٢٢	طرق التوصيف	8.3
٢٢	قياس السماكة	1.8.3
٢٣	تحليل XRD	2.8.3
٢٥	الخصائص الهيكلية	9.3

29	الخصائص البصرية	10.3
٢٩	الامتصاص	1.10.3
٣١	النفذية	2.10.3
٣٢	الانعكاس	3.10.3
٣٢	معامل الامتصاص (a)	4.10.3
٣٢	فجوة الطاقة الضوئية	5.10.3
٣٣	معامل الانكسار (n)	6.10.3
<b>الفصل الرابع</b>		
٣٥	مقدمة	1.4
٣٥	الاستنتاجات	2.4
٣٥	التوصيات	3.4
٣٦	المراجع	



# الفصل الاول



## الأغشية الرقيقة

### 1.1-نبذة تاريخية:

بدأ العمل في مجال تحضير الأغشية الرقيقة في منتصف القرن التاسع عشر ، حيث قام كل من بنزن وكروف Bunsen & Grove في عام 1852 بتحضير أغشية معدنية رقيقة باستخدام تقنية التفاعل الكيميائي ( Chemical Reaction ). وتقنية التريذ بالتفريغ التوهجي ( glow discharge sputtering ) وفي عام 1857 تمكن العالم فردي Faraday من الحصول على غشاء معدني رقيق بتقنية التبخير الحراري ( Thermal Evaporation ) وذلك بامرار تيار كهربائي في سلك معدني وتسخينه إلى الدرجة التي يتبخر عندها . وفي عام 1887 توصل العالم ناروولد Narwoold إلى امكانية تبخير المعادن باستخدام تقنية التبخير في الفراغ عن طريق تسخين سلك من البلاتنيوم . وطورت على مر السنين تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة للحصول على أغشية ذات مواصفات جيدة من ناحية السمك والتجانس بحيث تكون ملائمة لاستخدامها في التطبيقات العملية المختلفة.

ويصف مصطلح الغشاء الرقيق ( Thin Film ) طبقة واحدة أو عدة طبقات من ذرات المادة قد لا يتعدى سمكها المايكرون الواحد ( 1um ) كما بدأ الاهتمام بدراسة المواد شبه الموصلة ( Semiconductors ) في أوائل القرن التاسع عشر للتعرف على خواصها وتركيبها ومدى الاستفادة منها عمليا ، وذلك نظرا لتوافر هذه المواد في الطبيعة بشكل كبير جدا لما تمتاز به هذه المواد من ميزات فريدة حيث تتأثر خواصها الفيزيائية بالحرارة والضوء والمجال المغناطيسي وبوجود كميات ضئيلة من الذرات الثنائية.

وتم في عام 1954 تصنيع أول خلية شمسية من مادة شبه موصلة هي السليكون ( Si ) تقوم بتحويل ضوء الشمس إلى طاقة كهربائية . وبكفاءة مقبولة ، واستخدمت فيما بعد كمصادر قدرة في السفن الفضائية. وفي عام 1962 استخدمت أشباه

الموصلات في تقنية إنتاج الليزر حيث استخدم ارسنيد الكاليوم (GaAs) في إنتاج اول ليزر شبه موصل ، وأصبحت ليزرات أشباه الموصلات الاكثر أهمية وتطورا في هذا المجال. وساهمت تقنية الأغشية الرقيقة مساهمة كبيرة في دراسة اشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية والكيميائية . وللأغشية الرقيقة أهمية صناعية وتكنولوجية كبيرة جدا وتدخل في الكثير من الصناعات الإلكترونية حيث استخدمت للتعبويض عن بعض اجزاء الدائرة الكهربائية كالمقاومات ( أغشية المعادن والسبائك ) واستخدمت كمتسعات على شكل طبقات ( layers ) غشائين من مادة موصلة تفصل بينهما مادة عازلة. كما استخدمت الأغشية الرقيقة في عمل المفاتيح الكهربائية والأقلام الجافة والتصوير الضوئي والكشف عن الأشعة تحت الحمراء كما تستخدم الأغشية الرقيقة في أجهزة قياس شدة الإشعاع ، أجهزة التنبيه ، أجهزة الاستنساخ الضوئي ، الوسائل المساعدة في فتح الأبواب ميكانيكيا وفي صناعة الحاسبات الإلكترونية. وفي صناعة المرشحات الضوئية ، الطلائات ، وللسيطرة على شدة الإشعاع النافذ أو المنعكس في نوافذ الأبنية ، وفي صناعة الخلايا الشمسية وزيادة كفاءتها ، وتستخدم في مجالات الاقمار الصناعية والاتصالات .

إن دراسة تقنية الأغشية الرقيقة المباشرة وغير مباشرة فتحت مجالات عديدة من البحث العلمي في فيزياء الحالة الصلبة والتي تقوم على ظواهر فريدة للأغشية كالمسك والشكل والتركيب لهذه الأغشية. عندما نأخذ في الاعتبار غشاء رقيق جداً من مادة معينة فإننا بصدد حالة السطحين للغشاء متداخلين إلى درجة كبيرة جداً على غير العادة كما في المواد السميكة فإن هذا يعمل على وجود خصائص جديدة للمادة كغشاء رقيق وعندما تكون المادة كغشاء رقيق ويكون سمكها في حدود عدة ذرات يخلق مجالاً وسطاً بين النظامين الرقيق والجزيئي وبالتالي يوفر لنا وسيلة لتحقيق الطبيعة الميكروفيزيائية من العمليات المختلفة.

والأغشية الرقيقة للمواد تكون مناسبة للتطبيقات الالكترونية والضوئية إلا أن بعض الخصائص مثل المقاومة الكهربائية في بعض الأحيان لا تختلف جوهرياً للأغشية الرقيقة عن كونها المادة السميكة. إن تقنية الأغشية الرقيقة للمواد هي مفتاح الاستمرار في التقدم التكنولوجي في العديد من المجالات مثل المجالات الكهروضوئية والضوئية والمغناطيسية حيث أن تقنية الأغشية الرقيقة تمكنا من تصنيع الأجهزة الالكترونية المختلفة وحيث أن معظم المواد تختلف في خصائصها الفيزيائية الكهربائية والضوئية والمغناطيسية عندما تكون غشاء رقيق مما يساعد على الاستفادة من هذه التغيرات في تصنيع أجهزة جديدة متعددة الاستخدامات والتطبيقات والتي

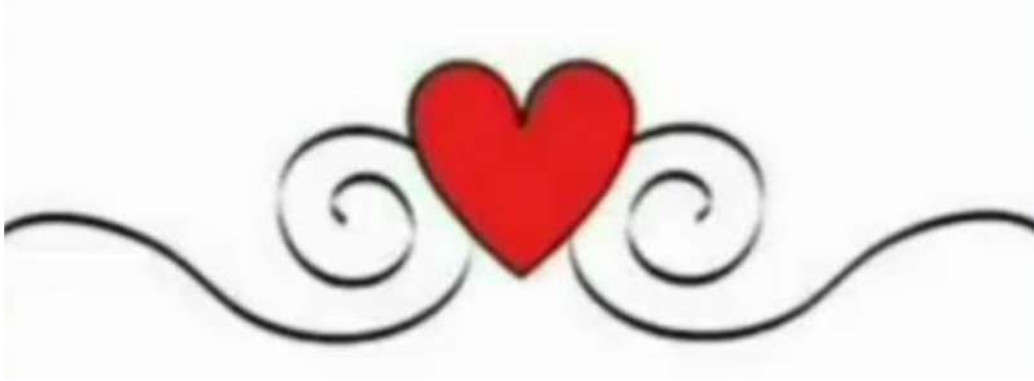
تدخل في صناعة الأجهزة الالكترونية الدقيقة وأفلام التسجيل المغناطيسية والحساسات الضوئية والخلايا الشمسية والمرشحات وأجهزة الاستشعار عن بعد.... إلخ.

استعملت الأغشية الرقيقة منذ أكثر من نصف قرن في عمل النبائط الالكترونية والفوتو فولتانيه ومختلف التطبيقات البصرية وهي ما زالت تتطور يوميا . حيث أن تقنية الأغشية الرقيقة تعتبر تقنية قديمة لكنها بنفس الوقت تعتبر المفتاح الحالي لتقنية الكثير من المواد وهناك مجلدات عديدة خاصة بالأغشية الرقيقة منها كتيب العالمين (Massel and Glay) منذ أكثر من ثلاثين سنة .

ومن الخواص الأساسية الأغشية الرقيقة هي التركيب البلوري للأغشية سمك الأغشية وغيرها من الخصائص والمميزات التي لا تتوفر في المادة بشكلها الحجمي وتركيب الأغشية يعتمد على تقنية التحضير وتكون على هيئة أغشية كما (Single crystal) عشوائية ومتعددة البلورات أو أغشية أحادية البلورة إن خواصها الكهربائية والبصرية تتغير اعتمادا على البنية البلورية ووجود أو عدم وجود الشوائب وبصورة عامة فإن الأغشية الرقيقة تنتمي إلى الحالة الصلبة لذلك فمن الممكن تقسيم هذه المواد تبعاً لتركيبها البلوري أو لترتيب ذراتها . وكذلك يستعمل مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة ، أو طبقات عديدة (Layers) من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكرومتر واحد، أو عدة نانومترات، ولأنها رقيقة وهشة (سهلة الكسر) يجب ترسيبها على مادة صلبة مثل الزجاج ، أو السليكون، أو بعض الأملاح ، أو البوليمرات. تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص ، ومميزات لا تكون متوافرة في تراكيب المواد الأخرى، فحقيقة سمكها المتناهي في الصغر وكبر نسبة السطح إلى الحجم منحته تركيباً فيزيائياً فريداً يضاهاى تركيب أحادية البلورة أحياناً ، ويفوقها أحياناً أخرى ، وتتمتع الأغشية بخصائص فيزيائية تختلف عن خصائص المواد المكونة لها وهي في حالتها الحجمية (Bulk). وتعد امكانية تحضير أكثر المواد الصلبة على هيئة أغشية رقيقة إحدى التقنيات المهمة للحصول على صفات جديدة للمواد التي يصعب مشاهدتها وتحسسها عندما تكون بشكلها الكتلي الطبيعي.

ولقد مرت تقنية الأغشية الرقيقة بمراحل تطور، سريعة نتيجة لتمييزها بخصائص أساسية مثل الدقة والتقلص في الحجم ، فعلى مر السنين طور العلماء تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة وصولاً إلى تقنية التبخير الثنائي (المشترك) في الفراغ والتي تم اكتشافها من قبل العالم هو كارت (Hogarth) العام 1968 ساهمت تقنية الأغشية الرقيقة مساهمة كبيرة في دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية والكيميائية .

تعددت وسائل وطرق تحضير الأغشية الرقيقة للحصول على أغشية ذات خواص مختلفة ولمواد عديدة. اعتمدت بعض هذه الطرق على تقنيات معقدة كتقنية التبخير في الفراغ (Vacuum Evaporation) التي تعطي نوعية من الأغشية الرقيقة الجيدة والتي تتطلب منظومات وأجهزة معقدة ودقيقة ، لذلك أصبح تحضير مثل هذه الأغشية يحتاج إلى كلفة عالية بالإضافة إلى ظهور صعوبات عند تحضير أغشية من مواد تكون درجة انصهارها عالية جدا أو صعوبات في الحصول على أغشية مزيج مادتين بسبب اختلاف درجات انصهارها أو عدم امتزاج المادتين كمحاليل صلبة عند التبخير كل ذلك أدى إلى البحث عن طرق تحضير تكون فيها كلفة التحضير واطئة وبأجهزة أقل تعقيدا على الرغم من أن الأغشية المحضرة بهذه الطرق قد تكون أقل جودة مقارنة بتلك المحضرة بطريقة التبخير في الفراغ، إلا أنها تعد أغشية جيدة للدراسة ولها تطبيقات عملية مهمة وفي مجالات عديدة.



# الفصل الثاني

## 1.2-أكسيد الكاديوم – CdO

يعتبر أكسيد الكاديوم أحد وسائل التوصيل الشفافة الواعدة أكاسيد (TCO) ذات الموصلية الكهربائية العالية والتي وجدت تطبيقات واسعة في أقطاب بطاريات التخزين في الأجهزة الإلكترونية والبصرية والتطبيقات الأخرى مثل أكسيد موصل شفاف (TCO) ، والخلايا الشمسية ، والنوافذ الذكية ، والاتصالات الضوئية ، واللوح المسطحة العرض ، الترانزستورات الضوئية ، الصمامات الثنائية الضوئية ، الأقطاب الكهربائية الشفافة وأجهزة استشعار الغاز.

**Cdo :-** عبارة عن بلور بني محمر ؛ كثافة  $8.15\text{g/cm}^3$  ، تتحلل عند التسخين السريع عند 900 درجة مئوية ؛ درجة حرارة التسامي 1559 درجة مئوية ؛ غير قابل للذوبان في الماء والقلويات. يذوب في الأحماض المعدنية . وهو عبارة عن هيكل مكعب مع كل أيون محاط بستة أيونات من الشحنة الكهربائية المعاكسة ، مرتبة ثماني السطوح.

أكسيد الكاديوم (Cdo) شفاف في المنطقة المرئية مع فجوة يدوية مباشرة تبلغ حوالي (2.5V) وفجوة نطاق غير مباشرة تبلغ حوالي (1.98V). كانت الفيزياء المرتبطة بخصائص البلورات النانوية لأشباه الموصلات [II- VI] مثيرة جدًا للاهتمام بسبب التفكير في الظواهر من وجهة نظر جديدة مع الخصائص التي تعرضها . يجذب أكسيد الكاديوم (Cdo) اهتمامًا كبيرًا نظرًا لخصائصه الكهربائية والبصرية .

تم استخدام العديد من التقنيات لإعداد أفلام (CdO) مثل الانحلال الحراري بالرش ، وترسيب الحمام الكيميائي ، وترسيب البخار الكيميائي ، والرش ، والطلاء بالغمس ، والطلاء بالدوران ، وترسيب الليزر النبضي. من بين هذه ، طريقة الطلاء الدوراني (Spin Coating) بسيطة واقتصادية ولا تحتاج إلى أدوات متطورة وقد تم استخدامها في العمل الحالي. تهدف الدراسة الحالية إلى تحضير أغشية رقيقة (CdO) باستخدام تقنية الطلاء الدوراني (Spin Coating) في درجات حرارة عملية مختلفة ودراسة تأثير درجات حرارة التلدين على الخصائص التركيبية والكهربائية والبصرية والمورفولوجيا لهذه الأغشية .

ينتج أكسيد الكاديوم عن طريق حرق عنصر الكاديوم (cd) في الهواء. كما يوفر الانحلال الحراري لمركبات الكاديوم الأخرى ، مثل النترات أو الكربونات ، هذا الأكسيد. عندما يكون نقيًا ، يكون أحمر ولكن (CdO) غير عادي في أن يكون متوفرًا في العديد من الألوان المختلفة بسبب ميله .

### 1.1.2-استخدامات أغشية Cdo:

بالنظر لما يتمتع به أكسيد الكاديوم (Cdo) من خصائص فيزيائية مختلفة كالشفافية (Transparency) وامتلاكه لمعامل امتصاص عالي ، وفجوة طاقة كبيرة نسبيًا وتوصيلة كهربائية عالية ، لذلك فهو يستخدم في كثير من التطبيقات البصرية والكهربائية منها استخدامه كمادة شفافة حرارياً لشبائك المركبات والطائرات ، وكمرايا عاكسة حرارياً للنوافذ الزجاجية، كمركبات ماصة انتقائية في المجمعات الشمسية الحرارية ، وكمتحسس للغازات .

## 2.1.2- الخواص الفيزيائية والكيميائية لمادة Cdo :

### أوكسيد الكاديوم Cdo

أوكسيد الكاديوم مادة شبه موصلة ذات لون بني غامق وذات تركيب بلوري مكعب متمركز الأوجه (F.C.C) يشابه التركيب البلوري لكلوريد الصوديوم (NaCl) ثابت الشبيكة له ( $4.695\text{\AA}$ ). ويمتلك أوكسيد الكاديوم فجوة طاقة ممنوعة تقدر بـ (2.5ev) ، وهو شبه موصل من النوع السالب (N-type) أي ان حاملات الشحنة الاغلبية هي الإلكترونات ويمتلك أوكسيد الكاديوم توصيلية كهربائية عالية ناتجة من وجود ذرات الكاديوم في مواقع تعويضية (Interstitial) أو فراغات بسبب الأوكسجين (Oxygen Vacancies) تعمل كمراكز واهبة في التركيب البلوري.

ويوضح الجدول (1) بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية لمادة (Cdo) والمواد التي استخدمت في تحضيرها .

Name	Formula	Color	Mol.wt	Density g/cm <sup>3</sup>	Melting point °C	Lattice constant A°
Cadmium nitrate, tetra hydrate	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 4H <sub>2</sub> O	أبيض	308.47	2.455	59.4	-
Cadmium oxide	CdO	بني غامق	128.4	8.15	> 1500	4.695

الجدول (1) بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية لمادة (cdo) والمواد التي استخدمت في تحضيرها.

## 2.2- تقنية الsol gel : Sol-Gel Technique:

### 1.2.2- تاريخ عملية Sol-gel :

#### History of the sol -gel process

لوحظت عملية Sol-gel لأول مرة واستخدمت في عام 1846 لتشكيل زجاج السيليكات عن طريق التحلل المائي والتكثيف المتعدد لحمض السيليك. حدث مزيد من التطوير لطبقات (SiO<sub>2</sub>) في عام 1939 عندما تبين أنه يمكن استخدام الألكوكسيدات في تحضير أغشية الأكسيد. كما تم تطوير العديد من المنتجات الأخرى التي تتكون من طبقات (SiO<sub>2</sub>) و (TiO<sub>2</sub>) في هذا الوقت. أدى ذلك إلى تطوير مرابا الرؤية الخلفية للسيارات التي دخلت

حيز الإنتاج في عام 1953. توسعت استخدامات عملية Sol-gel لتشمل الطلاءات المضادة للانعكاس (AR) في عام 1964 والطلاءات العاكسة للشمس من عام 1969 .

أظهر تطوير المبادئ الكيميائية المتضمنة في السنوات 1969-1971 أهمية تفاعلات العديد من الألكوكسيدات في المحلول وتكوين روابط الأكسجين المعدني. أدى ذلك إلى إنتاج الزجاج متعدد المكونات والسيراميك الزجاجي. ألياف السيراميك تم إنتاجها من السلائف المعدنية العضوية خلال هذه الفترة. قام علماء المعادن أيضاً بالتحقيق في استخدام المواد الهلامية والمواد الهلامية لإعداد مساحيق متجانسة. طورت الصناعة النووية منطقة Sol-gel باستخدامها لإعداد كرات صغيرة من الأكاسيد المشعة لقضبان الوقود. أثار إنتاج الأحجار المترابطة من خلال عمليات التجفيف الخاصة اهتماماً جديداً بعملية Sol-gel في أواخر السبعينيات. كمعرفة للعملية وأهمية الكيمياء التي تم تطويرها ، يتم استخدام مجالات التطبيق الموسعة للمعالجة الهلامية على نطاق واسع كتقنية لإعداد الأغشية الرقيقة والألياف والنظارات والمونوليث والسيراميك والمجالات الدقيقة والمساحيق الدقيقة.

## 2.2.2 - مراحل وتطور ال sol-gel :

### :Advantages of Sol-gel Method

تطور ظهور وتطور معالجة Sol-gel لدرجة أن الكيمياء الرئيسية في تحضير الزجاج يمكن الحصول عليها بسهولة في درجة حرارة منخفضة في المختبر. نظرًا لأن الخلط الأولي على المستوى الجزيئي ، فإن الميزة المميزة لعملية sol-gel على العمليات التقليدية مثل ( CVD ) والرش هو القدرة على تكيف حجم المسام وحجم المسام ومساحة السطح للفيلم المترسب. تشمل المزايا الأخرى التجانس المحسن ومستويات الشوائب المنخفضة ودرجات الحرارة المنخفضة للتكوين. القدرة على تصنيع مجموعة كبيرة من التركيبات وخط المواد البيولوجية والكيميائية هي أيضًا مجال يتفوق فيه Sol-gel.

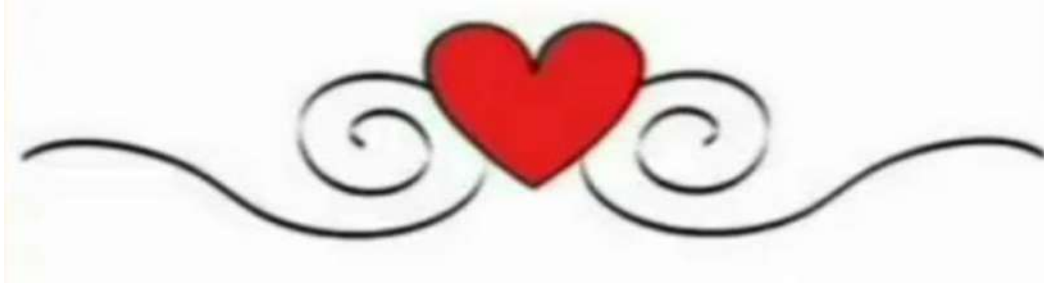
## 3.2.2- تحويل المحلول الى سائل جيلاتيني :

### :Sol-gel to solution transformation

في طريقة ال sol-gel لترسيب الأغشية الرقيقة ، يتم إذابة سلائف ألكوكسيدات المعادن والأملاح المعدنية في مذيبات مناسبة (كحول. ماء) لتشكيل محلول صول. بالإضافة إلى ذلك ، قد تحتوي الصول على بعض الإضافات مثل المثبتات لتنسيق الكاتيونات المعدنية من أجل تحسين التجانس الكيميائي. تبدأ التفاعلات المؤدية إلى تكوين شبكة الأكسيد أولاً عن طريق التحلل المائي لسلاسل الألكوكسيد. يمكن أن يكون تفاعل التحلل المائي مصحوبًا بتكثيف الشقوق المتحللة بالماء (M- OH ، M: معدن) لتشكيل هيكل الأكسيد (M- O- M) بشكل عام ، لإنتاج الأغشية الرقيقة بطريقة sol- gel ، تكون تفاعلات التكثيف التي تؤدي



إلى تكوين شبكة (xerogel) مطلوبة بعد ترسيب (sols) المتحلل من أجل ضمان تغطية جيدة. يجب أن تحتوي ال(sol) على كمية كافية من مجموعات الهيدروكسيل (OH) لتسهيل الالتصاق الجيد على ركائز الزجاج والسيليكون ، والتي تحتوي على الكثير من مجموعات الهيدروكسيل على سطحها بعد إخضاعها لإجراءات التنظيف المناسبة. تتضمن بعض أمثلة مجالات تطبيق طريقة sol-gel على سبيل المثال لا الحصر الطلاءات الضوئية والأغشية الإلكترونية والأغشية المسامية والأغشية الواقية. الطلاءات العاكسة والمضادة للانعكاس تغير من الحالة الفيزيائية للزجاج وتغيير الخصائص البصرية عن طريق تطبيق التيار الكهربائي على فيلم كهربائي ، من الممكن تغيير نفاذية الزجاج. تجعل (TCOs) الزجاج موصل مع الحفاظ على شفافية بصرية عالية. يمكن أيضاً تحضير الأغشية الرقيقة الكهربائية الفائقة والموصلية الفائقة بطريقة sol-gel الطلاءات الواقية من Sol-gel مقاومة الصدمات ومقاومة التآكل ومقاومة التآكل لتحسين خصائص المواد ويمكن استخدام أغشية Sol-gel المشتقة عالية المسامية في تطبيقات الاستشعار . علاوة على ذلك ، يمكن تصنيع محفز نسبة السطح إلى الحجم ومنتجات المرشح بواسطة تقنية sol-gel. تتمثل إحدى ميزات طريقة sol-gel في القدرة على تصنيع منتجات عالية النقاء ومتجانسة من خلال استخدام تقنيات طلاء بسيطة ومنخفضة التكلفة.



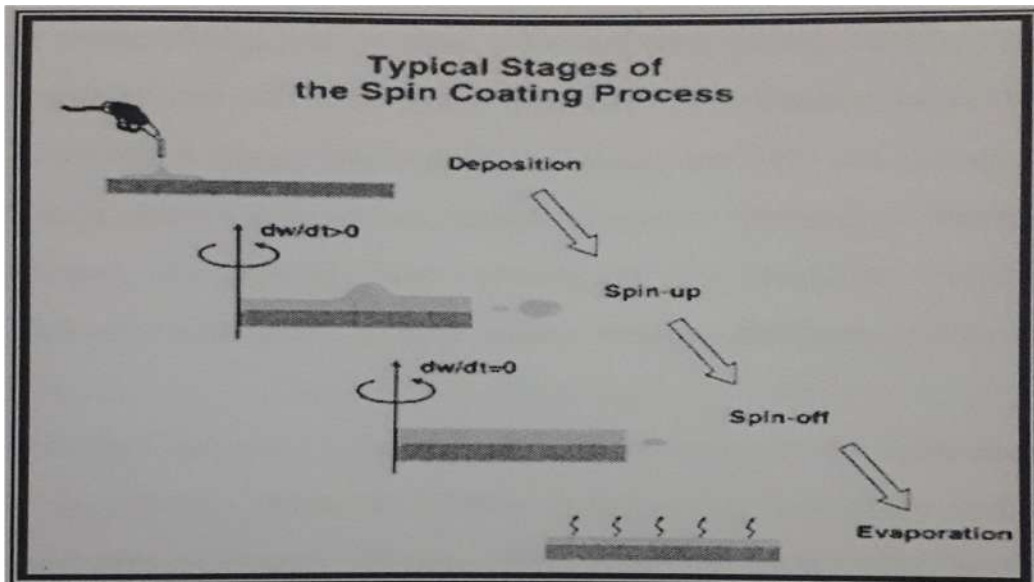
## الفصل الثالث

### 1.3-نظرية عملية طلاء الدوران:

## Spin Coating Process Theory

يعد طلاء السبين طريقة سريعة وسهلة لتوليد أغشية عضوية رقيقة ومتجانسة من المحاليل. طلاء السبين هو إجراء يستخدم لتطبيق أغشية رقيقة موحدة على ركائز مسطحة. باختصار ، يتم وضع كمية زائدة من المحلول على الركيزة ، والتي يتم تدويرها بعد ذلك بسرعة عالية من أجل نشر السائل بواسطة قوة الطرد المركزي. تسمى الآلة المستخدمة لطلاء السبين المغلف بالدوران. تم وصف هذه الطريقة لأول مرة بواسطة (Emslie et al. (1958 وماير هوفر وآخرون. (1978) باستخدام عدة تبسيطات .

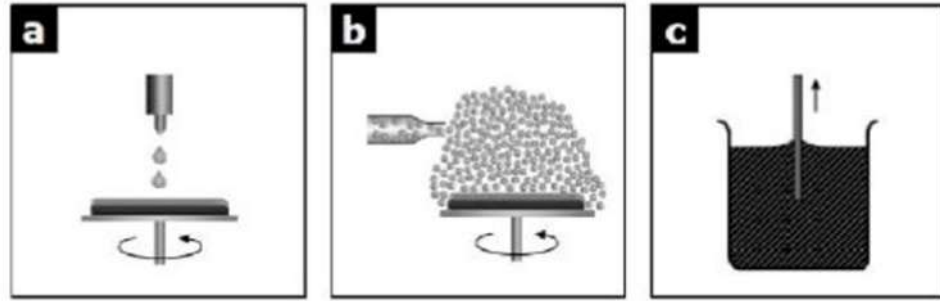
على الرغم من استخدام طلاء الدوران عالميًا لصناعة أشباه الموصلات منذ فترة طويلة ، بالكاد بدأت أي دراسة نظرية. ستسمح النظرية الدقيقة لطلاء السبين بتصميم أفضل والتحكم في العملية في تطبيقاتها المختلفة أظهرت عقود من الإنتاج الصناعي أن ترسبات أغشية مقاومة الضوء الرقيقة ، والتي تشكل الاستخدام الرئيسي لعملية طلاء السبين ، يتم التحكم فيها بشكل شبه كامل. ومع ذلك ، فإن أي تقدم في تطوير النماذج الرياضية قد يكون أكثر فائدة في حالة الأغشية العازلة المقاومة للحرارة (البولي أميد أو المواد الأخرى) . على عكس مقاومات الضوء التي غالبًا ما تكون مواد ذات وزن جزيئي منخفض مذابة في مذيبات منخفضة الغليان بتركيز منخفض ، فإن سلائف البولي أميد عبارة عن بوليمرات عالية الوزن الجزيئي. يتم توفير هذه المواد في مذيبات عضوية تغلي عند درجات حرارة قريبة من (200°C) عند التركيز ، بمستويات (10-20%) حيث لا يمكن إهمال السلوكيات غير النيوتونية. وهذا يعني أن النماذج التحليلية للسقف ستستند إلى معادلة معقدة مع مراعاة عدد من المعلمات الفيزيائية.



شكل (1) المراحل الرئيسية spin coater

من الممكن طلاء ركائز كبيرة أو معقدة الشكل بطريقة sol-gel. بالإضافة إلى ذلك ، يمكن تحضير المحاليل بكمية دقيقة من المنشطات بسهولة دون الحاجة إلى معدات باهظة

الثلث (مثل غرف التفريغ العالية). علاوة على ذلك ، فإن التلاعب بكيمياء (sol) على المستوى الذري باستخدام السلانف والمذيبات والمواد المضافة المختلفة تمكن الباحثين من تحسين الخواص الإلكترونية الضوئية للأغشية الرقيقة (ITO). من خلال التحكم في البنية المجهرية وسلوك التبلور والتجانس الكيميائي وسمك الأغشية الرقيقة (ITO) ، يمكن تحسين الخواص الكهروضوئية. بالإضافة إلى ذلك ، فإن درجات حرارة المعالجة المنخفضة تجعل طريقة sol-gel مناسبة للإنتاج على نطاق صناعي. علاوة على ذلك ، لا تتيح طريقة sol-gel ترسيب الأغشية الرقيقة فحسب ، بل يمكن أيضاً إنتاج أحجار متجانسة وألياف ومساحيق . يوضح الشكل (2) المخططات التمثيلية لطرق تشكيل الغشاء المستخدمة عموماً في معالجة sol-gel لـ الأغشية الرقيقة. يمكن تصنيف تقنيات الطلاء إلى ثلاث مجموعات ، وهي الطلاء المغزلي والغمس والرش.



الشكل (2) (a) ترسيب. (b) الدوران. (c) طرق الطلاء بالرش لتشكيل sol-gal

### 2.3- مراحل عمل طلاء الدوران:

## Work Stages of Spin Coating

يمكن نمذجة فيزياء طلاء السبين بشكل فعال عن طريق تقسيم العملية برمتها إلى أربع مراحل موضحة في الشكل (2) ، وهي ترسيب المذيبات ، وتدويرها ، وتدويرها بالكامل ، وتبخيرها. عادةً ما تكون المراحل الثلاثة الأولى متسلسلة ، لكن الانقسام والتبخير عادةً ما يتداخلان مع المرحلة 3 (التحكم في التدفق) والمرحلة 4 التي يتم التحكم فيها بالتبخير هما المرحلتان اللتان لهما التأثير الأكبر على سمك الطلاء النهائي.

## 1. الترسيب :- Deposition

خلال هذه المرحلة ، يُسمح للمحلول بالسقوط على ركائز متماسكة من الزنبركات الدقيقة ويتم تسريع الركيزة إلى السرعة المرغوبة يحدث انتشار المحلول بسبب قوة الطرد المركزي ويتم تقليل الارتفاع إلى الارتفاع الحرج هذه هي المرحلة التي يتم فيها توصيل فائض من السائل ليتم تغطيته بسطح الركيزة التي يتم تغطية جزء منها أو ترطيبه على الفور. في هذه المرحلة يمكن ترسيب السائل بطرق مختلفة (a) كمطر غزير يغمر القرص بأكمله ؛ (b) كبلعة في المركز أو حول محيط الثقب إذا تم قطع المركز ، ثم ينتشر السائل على بقية القرص ، أو (c) كتيار مستمر في المركز ، أو على طول الطريق حول المحيط الداخلي ، يتدفق السائل بعد ذلك إلى الخارج على القرص بأكمله ، أو (d) كتيار مستمر من منفذ توصيل مرتفع يتحرك بشكل عنصري فوق القرص ، بغض النظر عن الطريقة المستخدمة ، فإن كمية السائل المترسبة من خلال المفرط محدودة وتنتهي هذه المرحلة عندما يتوقف التسليم.

## 2. دوران :- Spin-up

المرحلة الثانية هي عندما يتم تسريع الركيزة إلى سرعة الدوران النهائية المطلوبة. تتميز هذه المرحلة عادةً بطرد السوائل العدوانية من سطح الرقاقة بواسطة حركة الدوران. بسبب العمق الأولي للسائل على سطح الماء ، حلزوني قد تكون الدوامات موجودة لفترة وجيزة خلال هذه المرحلة ، وقد تتشكل نتيجة للحركة الملتوية الناتجة عن القصور الذاتي الذي يمارسه الجزء العلوي من الطبقة السائلة بينما تدور الرقاقة الموجودة أسفلها بشكل أسرع وأسرع. في نهاية المطاف ، يصبح السائل رقيقًا بدرجة كافية ليدور بشكل كامل مع الرقاقة ويختفي أي دليل على وجود اختلافات في سمك السائل. في النهاية ، يصل الماء إلى سرعته المطلوبة ويكون السائل رقيقًا بدرجة كافية بحيث يوازن سحب القص اللزج تمامًا تسارع الدوران.

## 3. Spin-Off ( تدفق ثابت للسائل ) :-

### Spin-Off (Stable fluid outflow)

المرحلة الثالثة هي عندما تدور الركيزة بمعدل ثابت وتسيطر القوى اللزجة للسائل على سلوك ترقق السوائل. تتميز هذه المرحلة بضعف تدريجي للسائل ، يكون ترقق السوائل بشكل عام منتظمًا تمامًا ، على الرغم من أنه مع المحاليل التي تحتوي على مذيبات متطايرة ، فمن الممكن غالبًا رؤية ألوان التداخل "وهي تدور ، ويتم القيام بذلك بشكل تدريجي بشكل أبطأ حيث يتم تقليل سماكة الطلاء. يُرى لأن السائل يتدفق بشكل موحد إلى الخارج ، ولكن يجب أن يشكل قطرات عند الحافة ليتم قذفها. وبالتالي ، اعتمادًا على التوتر السطحي واللزوجة ومعدل الدوران وما إلى ذلك ، قد يكون هناك اختلاف صغير في سماكة الطلاء حول حافة الرقاقة النهائية. توضح المعالجات الرياضية لسلوك التدفق أنه إذا أظهر السائل لزوجة نيوتونية (أي خطية) وإذا كان سمك المائع موحدًا في البداية عبر الرقاقة (وإن كان سمكًا نوعًا ما) ، فإن ملف سمك المائع في أي وقت لاحق سوف كن موحدًا أيضًا.

#### 4. التبخر:- Evaporation

عندما تنتهي المرحلة العرضية ، تبدأ مرحلة تجفيف الفيلم. خلال هذه المرحلة يتوقف تدفق الطرد المركزي ويكون الانكماش الإضافي بسبب فقدان المذيبات. ينتج عن هذا تكوين غشاء رقيق على الركيزة. المرحلة الرابعة هي عندما تدور الركيزة بمعدل ثابت ويهيمن تبخر المذيب على سلوك ترقق الطلاء. في هذا ، فإن يعتمد معدل التبخر على عاملين (أ) الاختلاف في الضغط الجزئي (في الواقع الجهد الكيميائي) لكل نوع من أنواع المذيبات بين السطح الحر للطبقة السائلة والجزء الأكبر من الغاز المتدفق في مكان قريب. أثناء مرحلة التبخر ، قد تنمو المواد الصلبة المعلقة أو الذائبة مركزة على سطح السائل لتكوين طبقة لزوجة عالية ، أو طبقة قليلة الانتشار أو قشرة صلبة.

#### 3.3- تحضير الأغشية الرقيقة بطريقة sol-gel :

### Thin films preparation by sol-gel method

محلول (sol) هو مشتت للجسيمات الصلبة ( $0.1-1\mu m$ ) في سائل حيث تقوم الحركات البراونية فقط بتعليق الجسيمات . يمكن تشكيل محلول (sol) إلى سلسلة من العمليات: التبلور ، والتجفيف ، والضغط ، والرسم ، والصب مما يؤدي إلى العديد من التحولات الهيكلية والمرحلة. هذا يسمح بتشكيل المساحيق والألياف والطلاء والمنتجات المتجانسة السائبة ، إلخ. الهلام (gel):- هو حالة يتشنت فيها كل من السائل والصلب في بعضهما البعض. الذي يقدم شبكة صلبة تحتوي على مكونات سائلة.

إن تطوير علوم وتكنولوجيا (sol gel) هو أمر مثير للإعجاب ومفيد ، وكلما زاد تطورها في الوقت الحالي مصحوبًا بتطبيقات مهمة في الممارسة .

#### 4.3 - تحضير الركيزة : Substrate Preparation

الشرائح الزجاجية المستخدمة كركيزة للأغشية الرقيقة (CdO) ، أبعاد الشريحة الزجاجية ( $200 \times 200 \text{ mm}$ ) وسمك ( $1 \text{ mm}$ ) أولاً ، تم تنظيفها بالماء المقطر لإزالة الشوائب والبقايا من الأسطح ، ثم تنظيفها بواسطة الغمس في الميثانول لمدة 5 دقائق ، ثم الغمس في الأسيتون لمدة 5 دقائق ، ثم الغمس في الماء غير المتأين لمدة 10 دقائق ، والتنظيف بواسطة (HCl). لمدة 10 دقائق ثم تغمس أخيرًا في ماء غير مؤين لمدة 10 دقائق. للحصول على أفضل النتائج ، يتم تعريض الشرائح الزجاجية لمنظف فوق صوتي داخل الماء غير المتأين لمدة 15 دقيقة وتجفيفها بعناية بواسطة غاز النيتروجين. يعد التنظيف الدقيق للركيزة أمرًا مهمًا للغاية ، حيث يتضمن العديد من الخطوات للحصول على ركائز نظيفة وأقل شوائب بسبب تأثير الشوائب على الفيلم المحضر ودرجة تعقيده وحساسية القياسات .

## 5.3- تحضير السائل: Solution Preparation

من أجل الحصول على نتائج مقبولة وعينات قابلة للقياس ، يتم استخدام أسيتات الكاديوم المجففة ، وهي مادة صلبة بيضاء سولت

Cd (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O يتم توفيرها من شركة

FLUKA- GARANTIE co- England. بوزن جزيئي يبلغ 266.52 g/mol ونقاء 98% كمصدر للكاديوم ، يتم استخدام ميزان Cubis التحليلي satorioes GmbH- Germany،MSU224S-0CE- DU مع قراءة 0.1 mg ، تم إذابة مادة أسيتات الكاديوم في الميثانول. جهاز التقلب الرقمي، UK, Jenway co, موديل SD162 يستخدم لضمان الذوبان الكامل. يستخدم الجلوسرين للحصول على هلام من هذا المحلول تمت إضافة ثلاثي إيثيل أمين الموفر من SIGMA- ALDRICH co-USA بوزن جزيئي 101.19 gm/mol إلى ميثانول ، ثم تمت إضافته إلى الخليط.

فيما يلي وصف لإجراءات الحصول على حل:

1. يضاف 7ml من الميثانول إلى 2g ( 7.5mmol ) من أسيتات الكاديوم المجففة. من أجل الحصول على حل شفاف ، يلزم التقلب البطيء المستمر.
2. إضافة 0.11ml (1.5mmol) من الجلوسرين مع التحريك المستمر.
3. يحضر محلول من 0.52 ثلاثي إيثيل أمين في 7ml من الميثانول بشكل منفصل ، ويضاف بعد ذلك مع التقلب لمدة ساعة إلى محلول أسيتات الكاديوم.
4. تخزين خليط المحلولين لمدة 24 ساعة في درجة حرارة الغرفة.
5. يكون المحلول الناتج عديم اللون تمامًا وشفافًا أثناء التحضير والتخزين.

## 6.3- تحضير غشاء رقيق. CdO باستخدام Spin coating technique

### Preparation of Cdo thin film using spin coating technique

يتم استخدام المغطى الدوراني (موديل VTC-100) (شكل 3) في تحضير طبقة رقيقة من ( CdO ) ، VTC-100 عبارة عن آلة طلاء مدمج 500-8000 rpm في الدقيقة مع جزأين قابلين للبرمجة ، ويحتوي النظام على ظرف فراغ مضاد للتآكل من أجل دعم الركيزة ومضخة التفريغ الخالية من الزيت حيث أن الفراغ ضروري لامتصاص المنظفات من المكان الذي تم تفريغه داخل المغطى بالدوران. تشتمل أداة تغطية الدوران على شريط

لاصق لتثبيت الركائز (على سبيل المثال ، ضع الركيزة على الشريط اللاصق ، ثم سيثبت ظرف الفراغ الشريط عن طريق الشفط).



### شكل(3) طراز المغطي الدوار VTC-100

يحتوي الإجراء التشغيلي للغطاء الدوراني على ضبط لقطعتين من السرعة ومقطعي الوقت واحداً تلو الآخر ، حيث يجب ضبط مقطع السرعة الأول ثم ضبط مقطع الوقت الأول له ، ثم ضبط مقطع السرعة الثاني ثم مقطع الوقت الثاني المرتبط به. يتم ضبط السرعة الأولى عند 500 rpm في الدقيقة لمدة 5 ثوانٍ ، ويتم ضبط السرعة الثانية عند 2000 rpm في الدقيقة لمدة 20 ثانية.

تبدأ خطوات الطلاء بتثبيت الركيزة التي تم تنظيفها في ظرف الطرف بشريط لاصق ، والغطاء العلوي مغلق (يحتوي الغطاء العلوي على فتحة لتدفق الجل إلى الركيزة):



1. بعد الانتهاء من الطلاء ، يتم تجفيف الأغشية الرقيقة حراريًا عند  $100^{\circ}\text{C}$  في فرن مغلق لمدة 5 دقائق ، وللحصول على طبقات مزدوجة من الأغشية الرقيقة ... تمت إعادة الطلاء مرة أخرى بنفس المنظف الشفاف للحصول على طبقتين من الأغشية الرقيقة ، ثم يتم تجفيفها وإعادة طلاءها بنفس المنظفات للحصول على 3 طبقات من الأغشية الرقيقة ، كما يتم تجفيفها وإعادة تغطيتها للحصول على 4 طبقات من الأغشية الرقيقة. لذلك أخيرًا لدينا طبقة واحدة ، وطبقتان ، و 3 طبقات ، و 4 طبقات من أغشية (CdO) الرقيقة التي تم تجفيفها جميعًا لمدة  $100^{\circ}\text{C}$  لمدة 5 دقائق في كل فترة تجفيف واحدة ، ونحن بالفعل نستخدم سرعات أقل وأعلى ونجد أفضل تجانس في إجراء أقل من السرعات.

2. تم تجفيف العينات بواسطة فرن  $250^{\circ}\text{C}$  25L من سلسلة EQ-DZF-6020 (شكل 4) من MTI Corporation لمدة 5 دقائق لكل طبقة.



شكل(4) فرن EQ- DZF-6020 لتجفيف العينات.

### 7.3-التلدين : Annealing

معالجات التلدين تتم بواسطة دثر مغلق مسخن كهربائيًا

الفرن (الطراز: L 1/12 / R6) من شركة Nabertherm GMBH كما هو موضح في الشكل (5) ، تم تلدين العينات في الفرن ( $300^{\circ}\text{C}$  ،  $350^{\circ}\text{C}$  و  $400^{\circ}\text{C}$ ) لمدة ساعة واحدة عند كل حرارة الخطوة ، بعد ذلك ، تم إغلاق الفرن. ثم عينات مبردة لدرجة حرارة الغرفة.



شكل (5) فرن التلدين موديل L 1/12 / R6.

الخطوات العملية لتحضير أغشية ( CdO ) الرقيقة الموضحة فيما يلي

رسم تخطيطي في شكل (6):

add 2g of cadimuum acetate dehydrate to  
7ml of Methanol With stirring

Add 7 ml methanol for 0.52  
triethylamine

Add 0.11ml from glysreen with  
continues stirring

Mixing both solutions with 1 hour  
continues stirring

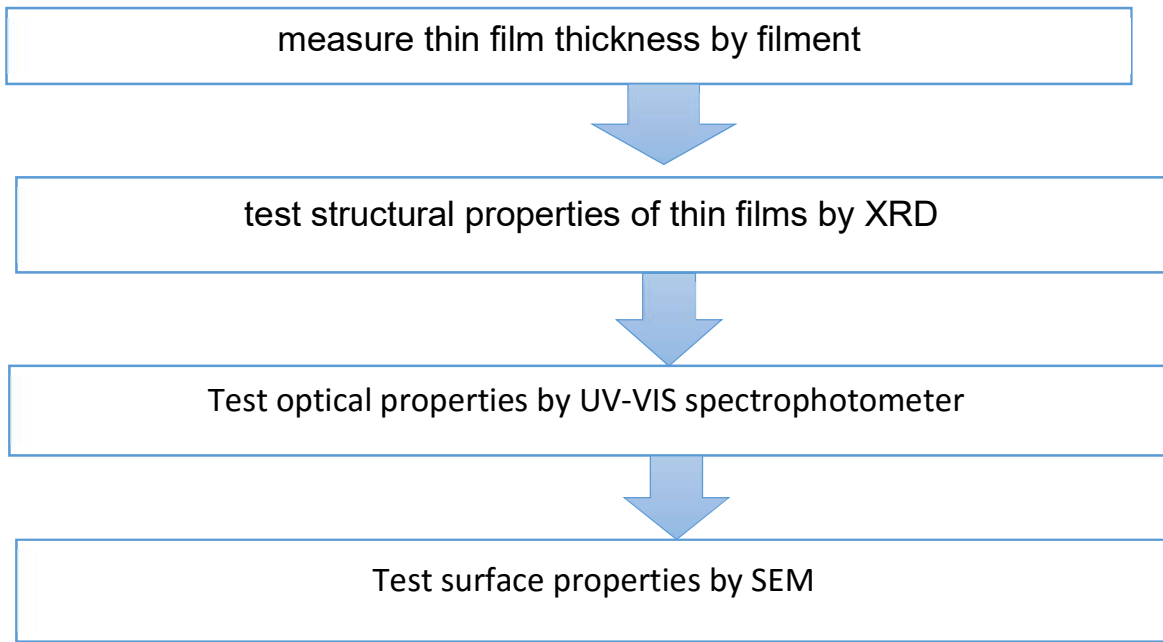
Store the mixture for 24 hours

Clean the substrate by ethanol

Spin the target by spin coater on glass substrate

Drying 100°C for 5 min

Annealing(300°C,350°C,400°C)



شكل (6) رسم تخطيطي لخطوات عملية لإعداد الأغشية الرقيقة (CdO).

## 8.3- طرق التوصيف: Characterizations Methods

الهدف من التوصيف هو الحصول على سماكات وخواص بصرية وتركيبية لأغشية (CdO) الرقيقة في طبقات مختلفة ، في درجات حرارة تليدين مختلفة.

### 1.8.3- قياس السماكة: Thickness measurement

يتم قياس سماكة الفيلم عن طريق القياس البصري للأغشية الرقيقة LIMF-10 من LAMBDA SCIENTIFIV PTY LTD .

تم الحصول على النتائج التالية لأغشية ( CdO ) الرقيقة لأربع طبقات ، حيث تظهر نتائج السماكة بالنانومتر في الجدول (2):

No. of layers	annealing temperature	Thickness (nm)
1	300° C	23.26
	350° C	23.26
	400° C	23.26
2	300° C	28.57
	350° C	28.57
	400° C	28.57
3	300° C	33.28
	350° C	33.28
	400° C	33.28
4	300° C	38.03
	350° C	38.03
	400° C	38.03

جدول (2): قياسات سماكة الأغشية الرقيقة (CdO) بالنانومتر لأربع طبقات مختلفة عند درجات حرارة التلدين 300 و 350 و 400°c.

### 2.8.3- تحليل XRD : XRD analysis

تم تحديد التركيب البلوري لأغشية (CdO) الرقيقة المحضرة باستخدام ADX-2700 مسحوق حيود الأشعة السينية مع المواصفات التالية:

CuK a1	إشعاع
1.5406 A°	الطول الموجي
30mA	التيار
40kv	الفولتية
2.5 deg/min	السرعة

كان النطاق المستخدم من 20°-70°. البرنامج التحليلي المستخدم لتحليل نتيجة اختبار الأشعة السينية هو JADE الإصدار 6 ، يظهر نموذج XRD ADX-2700 في الشكل (7).



شكل (7) ADX-2700 مقياس حيود المسحوق بالأشعة السينية.

## 9.3- الخصائص الهيكلية: Structural properties

### حيود الأشعة السينية: X-Ray Diffraction

تم تسجيل أنماط حيود الأشعة السينية (XRD) للأغشية (CdO) المكونة من 4 طبقات محضرة عند درجات حرارة مختلفة  $300^{\circ}\text{C}$  ،  $350^{\circ}\text{C}$  و  $400^{\circ}\text{C}$  كما هو موضح في الأشكال (8.9.10) تم العثور على أغشية (CdO) الرقيقة ذات طبيعة متعددة الكريستالات ونمت في هيكل بلوري الملح الصخري المكعب ، تشير المستويات (111) و (200) و (220) إلى طور الملح الصخري المكعب (CdO) مع الاتجاه المفضل بشدة عند  $(2\theta=33.109^{\circ})$  على طول (111) مستويات. تتوافق أنماط الانعراج المرصودة بشكل جيد مع البيانات البلورية القياسية لمعادن (CdO) لبطاقة JCPDS 05-0640.

تم إعطاء تفاصيل التركيب البلوري (المسافة بين الكواكب  $d_{hkl}$  وثابت الشبكة a) للأغشية في الجدول (3).

كان ثابت الشبكة (a) الذي تم تقييمه لأغشية (CdO) باستخدام المعادلة (2-2) حوالي  $4.68\text{\AA}$  ، وهو مطابق تقريبًا للقيمة القياسية. المسافات بين الكواكب القياسية (قيم-d) للأغشية الرقيقة (CdO) هي  $2.349, 2.712$  و  $1.661\text{\AA}$  لقمم الحيود (111) و (200) و (220) على التوالي ، وكانت قيم d الممتصة في اتفاق جيد ومتوافقة جيدًا مع قيم d القياسية كما هو موضح في الجدول (3).

من الأشكال (8) و (9) و (10) ، يمكن ملاحظة أن الاتجاه التفضيلي يصل إلى الذروة مع زيادة درجة حرارة التلدين التي أصبحت أكثر حدة وشدة ، خاصة بالنسبة للطائرات (111). قد يعزى ذلك إلى تحسين بلورة أغشية (CdO) مع زيادة درجات حرارة التلدين. من المهم أن نذكر أيضًا أنه عندما تزيد درجة حرارة التلدين ، تزداد الكثافة النسبية للقمم أيضًا وينخفض عرضها الكامل عند نصف الحد الأقصى (FWHM). حقيقة أن انخفاض (FWHM) يدل على تحسين الجودة البلورية.

يتم حساب حجم الحبوب (حجم البلورة) من بيانات (XRD) باستخدام صيغة شيرير (2-4). يوضح الجدول (3) تباين حجم الحبيبات مع درجة حرارة التلدين. لوحظ أن حجم الحبيبات للأغشية الرقيقة (CdO) يزداد مع زيادة درجة حرارة التلدين. لوحظ زيادة حجم الحبيبات من (23.97 إلى 30.47) نانومتر مع زيادة درجة حرارة التلدين من 300 إلى 400 درجة مئوية.

وبالتالي ، فإن انخفاض (B) FWHM يؤدي إلى زيادة حجم اللوح الحبيبي. لاحظ من الجدول (4) أن معظم القيم المحسوبة تستجيب لهذا التناسب.

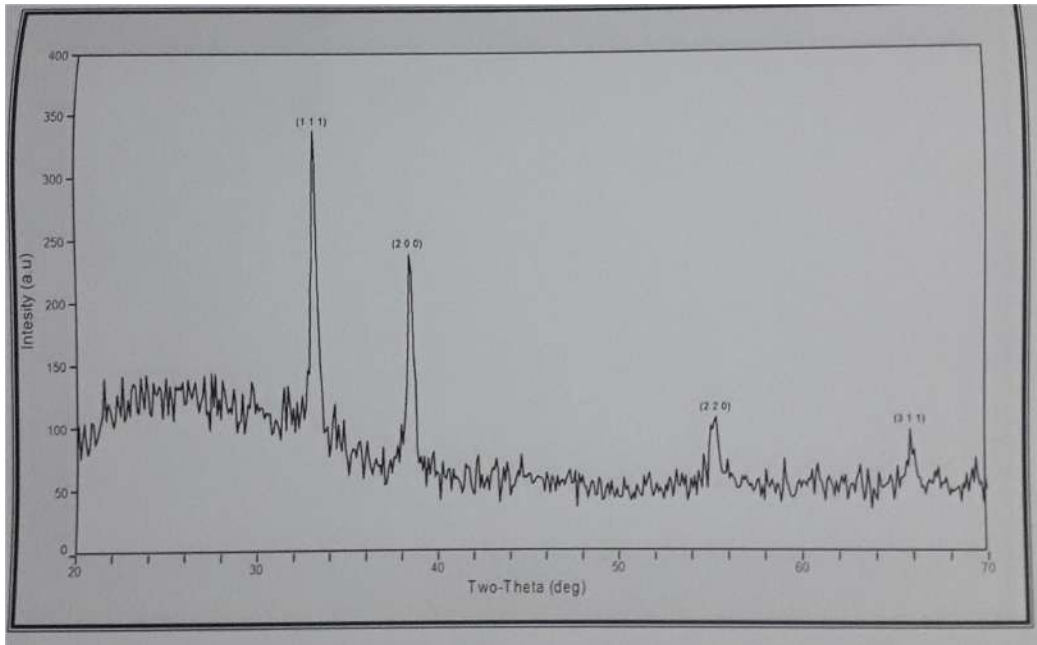


No.	Annealing temperature °C	2-theta	d(measured) Å	d(standard) Å	Miler indices (hkl)	Lattice constant a Å	$\beta$ (FWHM) Deg.	g.s (average grain size) nm
1	300°C	33.109	2.7034	2.712	(111)	4.681	0.342	23.97
2		38.42	2.3411	2.349	(200)	4.681	0.376	
3		55.365	1.658	1.661	(220)	4.689	0.543	
4		65.922	1.4158	1.416	(311)	4.695	0.289	
1	350°C	33.309	2.6876	2.712	(111)	4.655	0.295	24.65
2		38.504	2.3361	2.349	(200)	4.672	0.344	
3		55.039	1.6671	1.661	(220)	4.715	0.38	
4		65.441	1.425	1.416	(311)	4.726	0.42	
1	400°C	33.407	2.68	2.712	(111)	4.641	0.275	30.47
2		38.703	2.3246	2.349	(200)	4.649	0.341	
3		55.575	1.6523	1.661	(220)	4.673	0.279	
4		66.229	1.41	1.416	(311)	4.676	0.272	

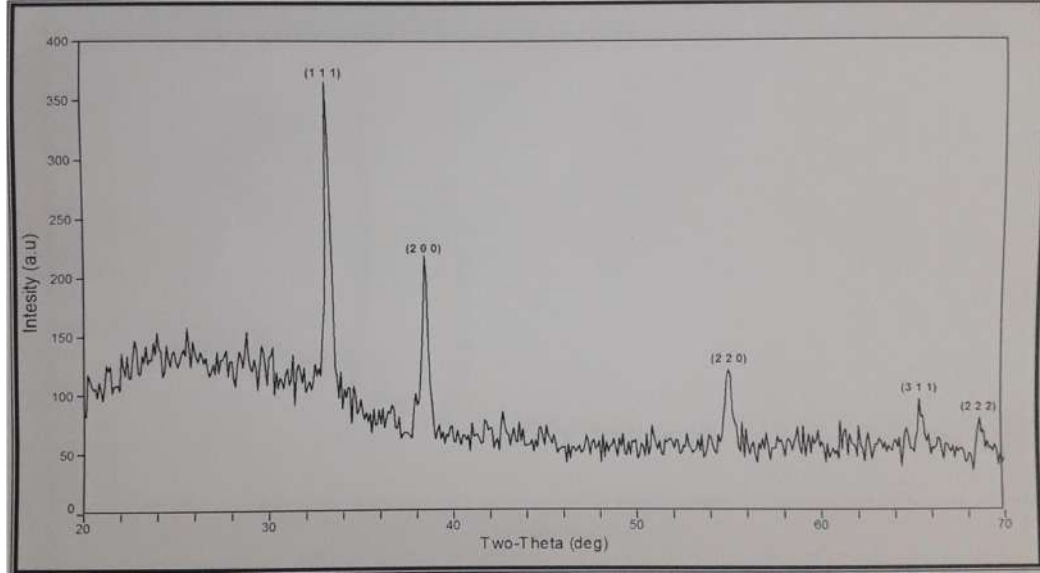
جدول (3)

No. of layers	One layer		Two layers		Three layers		Four layers	
	350°C	400°C	350°C	400°C	350°C	400°C	350°C	400°C
Annealing degree								
(Roughness Average)	14.1	14.3	10.5	16.6	9.81	13.1	16.8	10.8
(Root Mean Square)	19.1	20.9	17.9	22.6	15.1	20.7	16.4	23.2

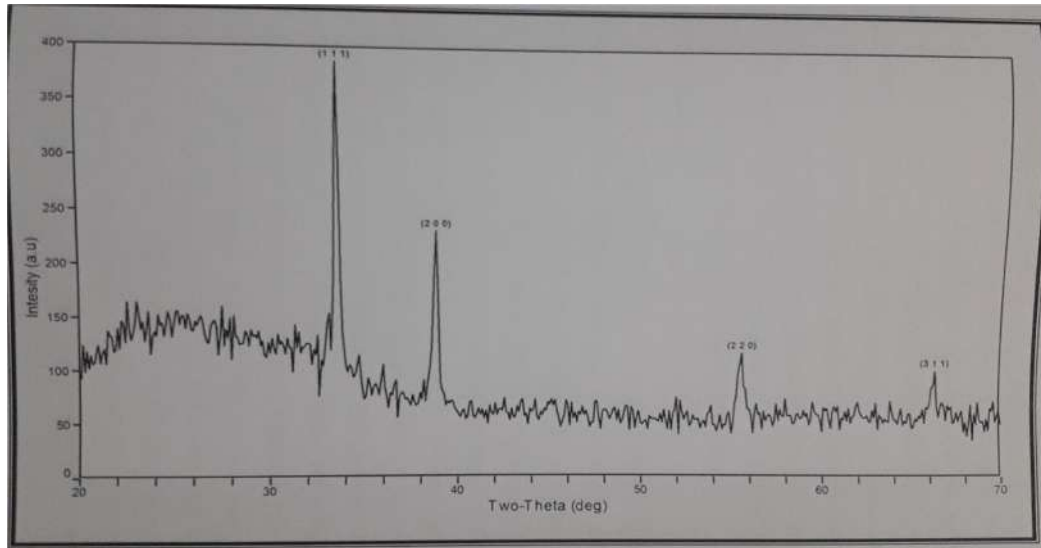
جدول (4)



شكل (8): نمط حيود الأشعة السينية لأربع طبقات من أغشية رقيقة CdO تصلب عند 300°C.



شكل (9): نمط حيود الأشعة السينية لأغشية CdO الرقيقة ذات 4 طبقات تلدین عند  $350^{\circ}\text{C}$ .



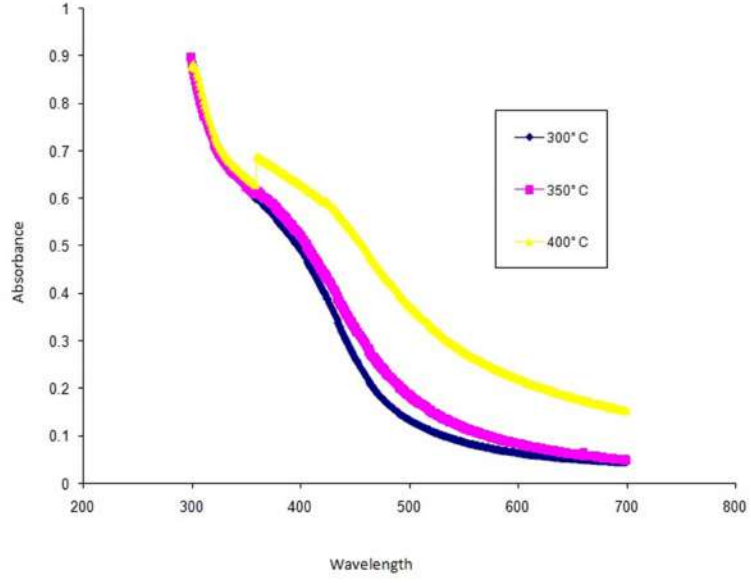
شكل (10): نمط حيود الأشعة السينية لأغشية CdO الرقيقة ذات 4 طبقات تلدین عند  $350^{\circ}\text{C}$ .

### 10-3- الخصائص البصرية: Optical Properties

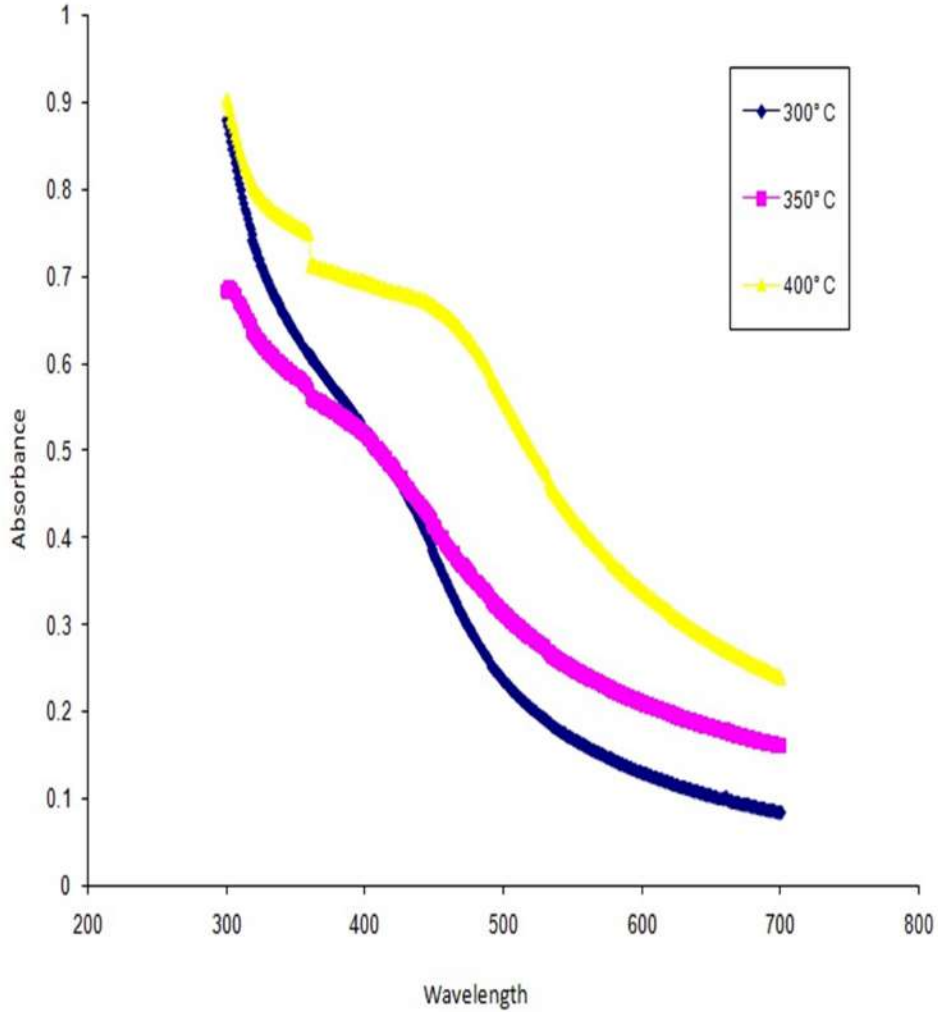
للخصائص الضوئية لأشباه الموصلات أهمية كبيرة ليس فقط لتقييم أشباه الموصلات ، ولكن لاستخدامها في التطبيقات المناسبة. لذلك ، تمكنا دراسة حافة الامتصاص الأساسية لأشباه الموصلات من حساب فجوة الطاقة الضوئية للانتقال المباشر ومعامل الامتصاص والثوابت البصرية مثل معامل الانكسار . يتم تسجيل أطيف النفاذية والامتصاص الضوئية للأغشية الرقيقة ( CdO ) باستخدام مقياس الطيف الضوئي UV- VIS ذو الحزمة المزدوجة في نطاق الطول الموجي 300 إلى 700 نانومتر في درجة حرارة الغرفة.

### 10-3-1- الامتصاص: Absorbance

تم تسجيل طيف الامتصاص البصري لأغشية ( CdO ) الرقيقة المحضرة بطبقات مختلفة (سماكات مختلفة) ودرجات حرارة صلبة مختلفة (300 ، 350 و 400) درجة مئوية ، في مدى الطول الموجي (300-700nm) كما هو موضح في الأشكال (11) و (12) يمكن ملاحظة أن أعلى امتصاص لأغشية (Cdo) ذات الطبقات المختلفة (سماكة) ودرجات حرارة التلدين المختلفة هي في منطقة الأشعة فوق البنفسجية حوالي 360nm من الطول الموجي. ويمكن ملاحظة أيضاً أن هناك زيادة في امتصاص الأغشية المحضرة مع زيادة عدد الطبقات وزيادة درجات حرارة التلدين. حيث تحولت حافة الامتصاص الأساسية نحو مع الأطوال الموجية الأطول والطاقات المنخفضة ، يمكن أن يُعزى هذا التحول إلى تحسين تبلور الأغشية الرقيقة المحضرة وإلى التغيرات في جودة فيلم (Cdo) مع زيادة درجة حرارة التلدين.



شكل (11) أطياف الامتصاص لغشاء رقيق cdo طبقة واحدة مترسبة عند درجات حرارة التلدين المختلفة.



شكل (12) أطياف الامتصاص لطبقتين من طبقة CdO الرقيقة المترسبة عند درجات حرارة التلدين المختلفة.

### 2.10.3- النفاذية: Transmittance

يعتمد النقل البصري على التركيب الكيميائي والبلوري ، والسماكة ، والتشكل السطحي وطريقة تحضير الفيلم. تكون الأغشية شفافة في المنطقة المرئية وتقل النفاذية في المنطقة المرئية مع زيادة عدد الطبقات (السماكة) ومع زيادة درجة حرارة التلدين. ومن الواضح أن النقصان أو التحول نحو الأطوال الموجية الأطول هو غير حاد. ومع ذلك ، يشير تحول النقل المتوازي إلى أنه مرتبط بالتغيرات في بنية الفيلم. ويمكن ملاحظة أيضاً أن الزيادة في النفاذية في منطقة الأشعة فوق البنفسجية ليست حادة. وهذا يشير إلى أن انتقالات فجوة نطاق الامتصاص في الأفلام المدروسة هي ترجع إلى التحولات المباشرة وغير المباشرة.

### 3.10.3- الانعكاس: Reflectance

الانعكاس (R) هو النسبة بين شدة الفوتون المنعكس إلى شدة الفوتون الساقط. يتم حساب الانعكاس (R) للأغشية الرقيقة (CdO) من الامتصاص و نفاذية الطيف باستخدام العلاقة (2.7). لجميع الأغشية الرقيقة المحضرة ، يزداد الانعكاس مع زيادة الطول الموجي ، ويصل إلى القيمة القصوى ، في الطول الموجي المقابل لفجوات الطاقة تقريبًا. ثم تنخفض قيم (R) عند الطاقات الأعلى للفوتون الساقط ، أن انعكاسية الأغشية الرقيقة (CdO) تزداد مع زيادة عدد الطبقات ، وهذه الزيادة ليست حادة. يمكن أن يعزى هذا الاختلاف في الانعكاس إلى زيادة سماكة الفيلم مما يؤدي إلى انخفاض في نفاذية الأغشية ، مع زيادة درجات حرارة التلدين ، تقل انعكاسية الفيلم ، كما أن الانخفاضات ليست حادة. تعمل عملية التلدين على تحسين تبلور الأغشية وزيادة حجم البلورات (حجم الحبيبات) وتقليل كثافة الخلل مما يعني زيادة الامتصاص البصري وتقليل انعكاس الأغشية.

### 4.10.3- معامل الامتصاص (a): Absorption Coefficient

يتم حساب معامل الامتصاص باستخدام المعادلة (20-2). التباين في معامل الامتصاص (a) كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (CdO) الرقيقة المترسبة لثلاث درجات حرارة للتلدين . قيم معامل الامتصاص (a) أكبر من ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) مما يعني أن المادة لها فجوة نطاق مباشرة وتعطي إشارة إلى أن الانتقالات الإلكترونية كانت انتقالات مباشرة. من الواضح أن معامل الامتصاص (a) يتناقص مع زيادة عدد الطبقات بسبب تأثير السماكة. يتناقص معامل الامتصاص مع تناقص طاقة الفوتون ، ويمكن ربط ذلك بزيادة حجم الحبيبات وكثافة الطبقات وقد يُعزى إلى تأثير تشتت الضوء لخشونة سطحه العالية . لكل طبقة عدد من أغشية (CdO) الرقيقة زاد معامل الامتصاص مع زيادة درجة حرارة التلدين من  $300^\circ\text{C}$  إلى  $400^\circ\text{C}$  ، مما قد يشير إلى زيادة حجم البلورات والامتصاص البصري مع زيادة درجة حرارة التلدين.

### 5.10.3- فجوة الطاقة الضوئية: Optical Energy Gap

تعتمد قيم فجوة الطاقة بشكل عام على التركيب البلوري للأغشية. يتأثر ترتيب وتوزيع الذرات في الشبكة البلورية أيضًا بالانتظام البلوري. تم تحديد قيم فجوة الطاقة الضوئية ( $E_g$ ) للأغشية الرقيقة (CdO) باستخدام علاقة  $Tauc$  (المعادلة 9-2)، من خلال رسم  $(ah\nu)^2$  مقابل طاقة الفوتون ( $h\nu$ ) ، يتم تحديد ( $E_g$ ) عن طريق استقراء الجزء الخطي من المنحنيات حتى يعترضوا محور طاقة الفوتون. لقد وجد أن العلاقة لـ  $r=1/2$  تنتج اعتمادًا خطيًا ، والذي يصف الانتقال المباشر المسموح به. يوضح الانتقال الإلكتروني المباشر المسموح به لطبقات مختلفة من أغشية (CdO) الرقيقة المحضرة في درجات حرارة تعدين مختلفة ( $330^\circ\text{C}$  ،  $350^\circ\text{C}$  و  $400^\circ\text{C}$ ). يمكن ملاحظة أن قيمة ( $E_g$ ) انخفضت من (2.687 إلى 2.339 eV) حيث زادت درجة حرارة التلدين من (300 إلى  $400^\circ\text{C}$ ) لطبقة واحدة من أغشية (CdO) الرقيقة. يمكن رؤية سلوكيات مماثلة لطبقتين وثلاث وأربع طبقات من أغشية (CdO) الرقيقة المحضرة في درجات حرارة تلدين مختلفة (300، 350 و  $400^\circ\text{C}$ ) ، حيث تقل قيم الطاقة الضوئية مع زيادة درجات حرارة التلدين. قد يعزى هذا التحول إلى التغييرات في جودة فيلم (CdO) مع زيادة درجة حرارة التلدين. بعد زيادة درجة حرارة التلدين ، تزداد العيوب الناتجة عن الحرارة بشكل كبير. قد ينتج عن ذلك انزياح أحمر واضح لحافة الامتصاص البصري مع زيادة درجة حرارة التلدين.

أن فجوة نطاق الطاقة المباشرة تتناقص مع زيادة عدد الطبقات التي يمكن أن تعزى إلى زيادة سماكة الأغشية كما هو موضح في الجدول (5). ويرجع ذلك إلى الزيادة في الكثافة الموضوعية للحالات بالقرب من حواف النطاق وبالتالي تقلل قيمة ( $E_g$ )، مع السماكة. كما يمكن أن يعزى انخفاض فجوة النطاق المباشر مع زيادة السماكة إلى زيادة حجم الحبيبات (grain size)، وانخفاض الضغط وزيادة ثابت الشبكة.

No. of Layers	$E_g$ 300 °C (eV)	$E_g$ 350 °C (eV)	$E_g$ 400 °C (eV)
1 Layer	2.687	2.633	2.339
2 Layers	2.672	2.641	2.587
3 Layers	2.662	2.612	2.511
4 Layers	2.556	2.390	2.081

جدول (5): قيم فجوة الطاقة المباشرة لطبقات مختلفة لأغشية رقيقة محضرة في درجات حرارة تليدين مختلفة.

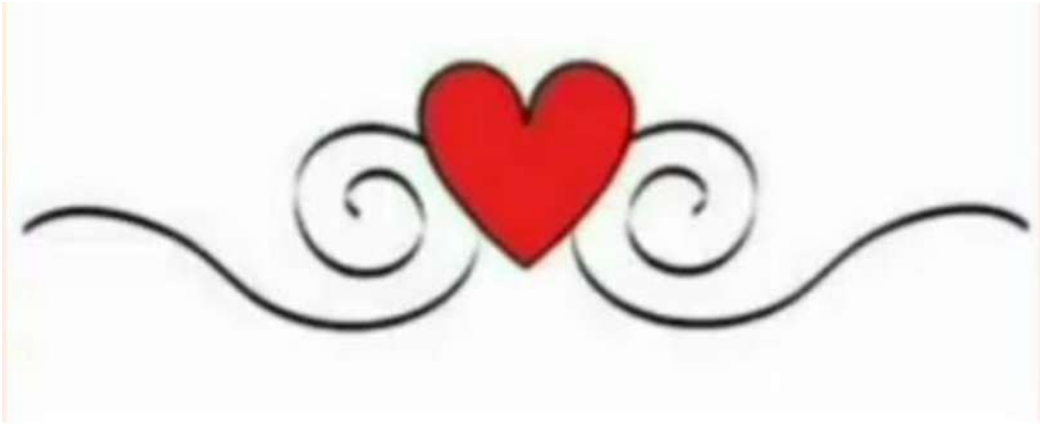
### 6.10.3-معامل الانكسار (n): Refractive Index

يتم قياس معامل الانكسار ( $n$ ) للأغشية الرقيقة باستخدام العلاقة (2-21). تباين معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون، وهذا الاختلاف مشابه لسلوك الانعكاس لأن قيمه تعتمد على قيم الانعكاس كما في المعادلة أعلاه. تزداد قيم ( $n$ ) مع طاقة الفوتون عند الطاقات المنخفضة، ثم تصل إلى قيمها القصوى عند الطاقات المقابلة لفجوات الطاقة الممنوعة للأغشية، حيث تساوي قيمتها تقريباً (2.3). ثم تنخفض قيمة ( $n$ ) عند الطاقات الأعلى للفوتون الساقط. قد يكون تفسير هذا السلوك مرتبطاً باستقطاب الأغشية الرقيقة لأن ( $n$ ) تعتمد على استقطاب المادة حيث مع زيادة الاستقطاب تنخفض سرعة الضوء بحيث تتغير ( $n$ ) يعتمد الاستقطاب على البلورة وعلى حجم حبيبات الغشاء الرقيق تعتمد على شروط التحضير. أيضاً، تزداد قيم معامل الانكسار مع زيادة عدد الطبقات (سمك) زيادة، والتي يمكن أن تعزى إلى ارتفاع كثافة التعبئة والتغير في البنية البلورية، وهذه الزيادة بسبب تعزيز النمو البلوري. يقع معامل الانكسار لجميع الأغشية المحضرة بين (1.0 و 1.7) ويزداد مع زيادة درجة حرارة التليدين. يمكن أن يعزى هذا الاتجاه إلى زيادة الامتصاص البصري في المنطقة المرئية للأشعة فوق البنفسجية عند زيادة درجة حرارة التليدين.



# الفصل الرابع

الاستنتاجات



## 1.4- مقدمة:

يتضمن هذا الفصل استنتاجات (طريقة sol-gel بتقنية الطلاء بالدوران) للحصول على أغشية (CdO) الرقيقة ، كما يحتوي على توصيات لإعداد أغشية (CdO) الرقيقة.

## 2.4- الاستنتاجات: Conclusions

تم تحضير أغشية (CdO) الرقيقة بطريقة (sol-gel) باستخدام تقنية الطلاء الدوراني ، وتعتمد النتائج على نفايات أسيتات الكاديوم ، والميثانول ، والجلسرين ، وثلاثي إيثيل أمين ، دون إضافة الماء. تم تحضير أربع مجموعات بخصوص عدد الطبقات المودعة على ركائز زجاجية ، جميع العينات ملدنة إلى (300 و 350 و 400 °C) ، والخصائص الهيكلية التي تم الحصول عليها لأربع طبقات من أغشية (CdO) الرقيقة الملدنة إلى درجات حرارة أعلى ، والخصائص البصرية التي تم الحصول عليها لجميع العينات في جميع الطبقات و جميع درجات حرارة التلدين ، اعتماداً على النتائج التي تم الحصول عليها ، يمكن نستنتج أن:

1. تظهر دراسات (XRD) أن الغشاء الرقيق (CdO) متعدد البلورات بطبيعته بهيكل مكعب (ملح صخري).
2. لوحظ أن حجم البلورات (حجم الحبيبات) سيزداد مع زيادة درجة حرارة التلدين.
3. كانت الأغشية الرقيقة (CdO) شديدة الشفافية في المنطقة المرئية من الطيف وتناقصت النفاذية مع زيادة درجة حرارة التلدين.
4. تباين عرض فجوة النطاق البصري من 2.081ev إلى 2.687ev. هذا اقترح أن فجوة النطاق البصري للأغشية الرقيقة النانوية (CdO) هي تعتمد بشدة على درجة حرارة التلدين ومحيط التلدين.
5. تزداد معاملات الامتصاص مع زيادة عدد الطبقات (السماكة) ودرجة حرارة التلدين. بينما ينخفض الانعكاس ومعامل الانكسار.
6. معامل الامتصاص (a) للأغشية الرقيقة (CdO) أكبر من ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) ، وهذا يحول أن الانتقال الإلكتروني المباشر سيحدث.

## 3.4- التوصيات:

نوصي بدراسة طريقة تحويل المحلول الى جيلاتين (sol-gel) لأنها طريقة تمتاز بسهولة تقنية السوائل (كونها مادة البدء الأولية للعملية) فإنه يمكن إنتاج مواد بدرجة نقاوة عالية. يمكن أيضاً إنتاج المواد ذات درجة التجانس الكيميائي الجيدة استثنائياً، والتي تكون مرغوبة جداً وخصوصاً في حالة الأكاسيد المعقدة، هذا لأن خلط المكونات يحدث على المستوى الجزيئي خلال التفاعلات الكيميائية. درجات حرارة التكاثر المنخفضة هي ميزة جيدة أخرى. وتكون مرغوبة جداً وعلى المستوى الصناعي، كونها منخفضة التكلفة مقارنة بطرق الاصطناع الحراري، ويمكن التحكم بالتركيب الكيميائي للنواتج.

## المراجع:

- [1]. K.L. Chopra, "Thin Film Phynomena ", McGraw Hill book Company, New York, (1969).
- [2] K.D. Lever, "Thin Films", London, (1972).
- [3] أس. أم. زي "نبائط أشباه الموصلات فيزياء وتقنية " ، ترجمة فهر غالب- [3] حياتي وحسين علي أحمد ، جامعة بغداد ، (1990).
- [4] - سهام أحمد قندلا " فيزياء الليزر " جامعة بغداد ، ( 1988 ) -
- [5] مؤيد جبرائيل يوسف، فيزياء الحالة الصلبة " الجزء الثاني ، جامعة بغداد- (1989)-
- [6] آمال أحمد خلف ، " تأثير شائبة الفلور على الخواص البصرية لأغشية Co " ، رسالة ماجستير ، الجامعة المستنصرية ، ( 1989 ) .
- [7].H.C. Hottel and T.A. Anger, Solar Energy, Vol. 3, (1959).
- [8] S. Chopra, A. K. Tripathi, T.C. Goel and R. G. Mendiratta, "Characterization of sol-gel synthesized lead calcium titanate (PCT) thin films for pyro-sensors", Material Science and Engineering, Vol. 100, No. 2, PP. 180-185, (2003).
- [9] L. H. Keith and M. Walker, "Handbook of Air Toxics: Sampling, Analysis, and Properties", CRC Press, USA, (1995).
- [10]P. Patnaik, "Handbook of Inorganic Chemicals", Mcgraw-Hill .Co Inc, USA, (2003)
- [11] European Union Risk Assessment Report, "Cadmium Oxide and Cadmium Metal ", Part 1 - Environment, 3rd Priority List. Volume: 72. Italy, (2007).
- [12] S. Aksoy and Y. Caglar. "Electrical Properties of N-CdO/P-Si Heterojunction Diode Fabricated By Sol-Gel", World Academy

Of Science, Engineering And Technology, Vol. 5, No. 11, (2011).

[13] R. Rajammal, K. Rajaram, E. Savarimuthu, S. Arumugam, "Dependence of Structural, Electrical, Optical and Surface Morphological Properties of Sol-Gel Spin Coated CdO Thin Films on The Process Temperature", Nano- Electron Physics, Vol. 3, No. 1, PP. 499-506, (2011).

[14] A. F. Holleman and E. Wiberg, "Inorganic Chemistry", Academic

.Press, San Diego, USA, (2001)

[15] I. C. Klein, "Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers. Preforms. Electronics, and Specialty Shapes", Noyes Publications, New Jersey, USA. (1988)

[16] Y. L. Kavanagh, "Thin Film Electroluminescent Displays Produced Using Sol-Gel Methods", PhD. thesis, School Of Electronic Engineering Dublin City University, Ireland, (2004)

[17] R. W. Schwartz. T. Schneller and R. Waser, "Chemical solution deposition of electronic oxide films". *Chemical Accounts Chemistry*, Vol

7, No. 5, PP. 433-461 (2004).

[18] N. Sahu, B. Parijah And S. Panigrahi. "Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review, *Indian journal of physics*, Vol. 83, No. 4, PP. 493-502, (2009)

[19] C. J. Brinker and G. W. Sherer, "Sol-Gel Science". Academic Press. San Diego, USA, (1990).

[20] Y. Dimitriev, Y. Ivanova and R. Jordanova, "History Of Sol-Gel Science And Technology (Review)". *Journal Of The University Of Chemical Technology And Metallurgy*. Vol. 43, No. 2, PP. 181-192,(2008)

[21] T. T. Lim, P. S. Yap, M. Srinivasan and A. G. Fane. "Doped catalytic carbonaceous composite materials and uses thereof". Nanyang Technological University, Singapore, (2012).

[22] P. K. Ghosh, S. Das and K. K. Chattopadhyay, "Temperature Dependent Structural and Optical Properties of Nanocrystalline CdO Thin Films Deposited by Sol-Gel Process", Journal Of Nanoparticle Research, Vol. 7, No. 2-3, PP. 219-225, (2005).

[23] J. Santos-Cruz, G. Torres-Delgado, R. Castanedo-Perez, J. Jimenez-Sandoval, O. Jimenez-Sandoval, C. Zuniga-Romero, J. Marquez Marin and O. Zelaya-Angel "Dependence of electrical and optical properties of sol-gel prepared undoped cadmium oxide thin films on annealing temperature". Thin Solid Films. Vol: 493, No. 1-2, PP. 83- 87.(2005).

[24] T. Singh, D.K. Pandya and R. Singh, "Annealing Studies on The Structural and Optical Properties of Electrodeposited Cdo Thin Films". Materials Chemistry And Physics, Vol. 130, No. 5. PP 1366- 1371. (2011).

[25] A. A. Ziabari and F. E. Ghodsi, "Optical and Structural Studies of Sol-Gel Deposited Nanostructured Cdo Thin Films: Annealing Effect". Acta Physica Polonica A. Vol. 120, No. 3, PP. 536-540, (2011).

[26] H. Kadhim J. Al-Ogili, "Effect of Thickness to the Structure Properties of Cdo Thin Films", Electromechanical Engineering Department, Eng. and Tech. Journal, University of Technology, Iraq, Vol. 29, No. 8. PP. 79-88, (2011).

[27] M. H. Suhail, I. M. Ibrahim and G. M. Rao, " Characterization and Gas Sensitivity of Cadmium Oxide Thin Films Prepared by Thermal Evaporation Technique ". Journal of Electron Devices, Vol. 13, PP. 965- 974, France, (2012).

[28] S. Karvinen, "The Effect of Trace Element Doping of TiO, on the Crystal Growth and on the Anatase to Rutile Phase Transformation of TiO<sub>2</sub>", Journal Solid State Sciences, Vol. 5, PP. 811-819. (2003).

[29] M. A. Barote, A. A. Yadav and E. U. Masumdar, "Effect of Thickness on Structural, Optical and Electrical Properties of Chemically Grown Cdo<sub>25</sub>pbo<sub>1755</sub> Thin Films", Journal of Chemical Biology Physics. Sci., Sec. C, Vol. 3, No. 1, PP. 510-521, (2013).

[30] A. M. Bakry, Influence of Film Thickness on Optical Properties of Hydrogenated Amorphous Silicon Thin Films", Journal of Solids, Vol. 31, No. 1, Egypt, (2008).

[31] M. F. A. Alias, R. M. Aljarrah, H. KH. Al-Lamy and K. A. W. Adem. "Investigation the Effect of Thickness on the Structural and Optical Properties of Nano ZnO Films Prepared by DC Magnetron Sputtering", International Journal of Application or Innovation in Engineering and Management (IJAIEM), Vol. 2, No.7, (2013).

[32] Y. A. AL-Shaabani, "Studying Some Physical Properties of Zn, Cu JnS2 Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis", M.Sc. thesis, Applied Sciences University of Technology. Iraq, (2009).