

دراسة تأثير التطعيم بـ CuO في الخواص التركيبية والبصرية لأغشية TiO₂:CdO الرقيقة المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري

منذر إبراهيم سالم ، حنان رضا عبد

La230046pep@st.tu.edu.iq

جامعة تكريت / كلية التربية للعلوم الصرفة - قسم الفيزياء

مستخلص:

تم تحضير أغشية رقيقة من ثنائي أكسيد التيتانيوم: وأوكسيد الكاديوم (TiO₂:CdO) وبنسبة (50:50)٪ والمطعمة بأكسيد النحاس (CuO) وبنسب مختلفة (0, 1, 3, 5) ٪ وباستعمال تقنية الرش الحراري الكيميائي عند درجة حرارة 350°C وبسمك (125±15) nm وعلى قواعد من الزجاج. تمت دراسة الخواص الفيزيائية لهذه الأغشية، الخصائص التركيبية والخصائص البصرية، حيث تبين من نتائج حيود الأشعة السينية أنها ذات طبيعة متعددة التبلور وذات طور أنتاس (anatase) وبتركيب رباعي قائم (tetragonal)، وبالاتجاه السائد والمفضل (101) لثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO₂) فقط، ومكعبي (Cubic) لأكسيد الكاديوم (CdO)، وبالاتجاه السائد والمفضل (111). وكذلك نلاحظ زيادة في الحجم البلوري. بينما أظهرت نتائج مجهر القوة الأذرية (AFM) أن الحجم الحبيبي يزداد بزيادة نسب التطعيم ليصبح (89.06-97.21) nm، كما تبين أن معدل خشونة السطح ومتوسط الجذر التربيعي تزداد قيمتها عند زيادة نسبة التطعيم، (0.913-3.23) nm، و (1.02-3.78) nm RMS على التوالي، وتم دراسة مورفولوجيا السطح للأغشية الرقيقة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) إذ نلاحظ بأن الحبيبات النانوية على شكل أنابيب نانوية ومتكتلة ومتجمعة بأنماط وكثافات مختلفة، كما أن تواجد (CuO) بشكل استبدالي مع (TiO₂:CdO) كما نلاحظ الغشاء المطعم بنسبة (1) ٪ يتميز عن بقية الأغشية بانتشار أفضل وتجانس جيد. أظهرت النتائج البصرية أن النفاذية تقل مع زيادة نسب التطعيم من أكسيد النحاس (CuO)، وكذلك نلاحظ أن معامل الامتصاص يزداد بزيادة نسبة التطعيم، وأظهرت النتائج أن فجوة الطاقة البصرية لأغشية (TiO₂:CdO) النقية تقل بزيادة نسب التطعيم.

الكلمات المفتاحية: أكسيد التيتانيوم: أكسيد الكاديوم، أكسيد النحاس، التطعيم، الرش الكيميائي الحراري، أنتاس.

The effect of CuO doping on Structural

and optical properties of TiO₂:CdO thin films prepared by spray pyrolysis method.

Munther Ibraheem Salim & Hanan Rida Abd Ali

La230046pep@st.tu.edu.iq

University of Tikrit / college of Education for pure science-Department of physics

Abstract :

In this study, thin films of titanium dioxide and cadmium oxide (TiO₂:CdO) were mixed of (50:50)%, and were prepared and doped with copper oxide (CuO) with doping ratios of (0,1,3,5) %, using the chemical thermal spray technique at a temperature of 350 °C and a thickness of (125±15) nm, and on glass bases. The physical properties were studied, including the structural and the optical properties. The results of X-ray diffraction revealed the Anatase phase of TiO₂ with a polycrystalline structure and a quadrangular system, for TiO₂, and cubic for CdO, and we also notice There was a diffraction peaks at (101),(103),(200), at the corners (25.68,36.4,48.23), respectively, with the dominant growth direction is (101), for TiO₂, and we also notice There was a diffraction peaks at (111),(200),(220), at the corners (33.02,38.56,55.16), respectively, with the dominant growth direction is (111).

We also notice an increase in the crystalline size as doping rate increased. While the results of atomic force microscopy (AFM) showed that the distribution of granules on the surface of the membrane, showed that the grain size increased with increasing doping rates to become (89.06-97.21) nm. It was also shown that the surface roughness and root mean square value increase when the doping ratio increases nm, and the RMS (1.02-3.78) nm, respectively. The surface morphology of the thin films was studied using a scanning electron microscope (SEM), as we notice that the nanoparticles are nanotubes in shape, agglomerated, and clustered in patterns. And different densities. The optical results showed that the transmittance decreases with increasing percentages of copper oxide (CuO) doping. The results showed that the energy gap decreased (3.57- 3.49) eV when doping ratios of copper oxide (CuO) are increased.

Keywords: TiO₂:CdO, CuO, doping, chemical thermal spray, Anatase.

المقدمة

ان الاكاسيد الموصلية الشفافة هي عبارة عن أشباه موصلات مركبة من اتحاد معدن مع الأوكسجين، وهي واحدة من أهم أنواع أشباه الموصلات ويطلق عليها اختصاراً (TCO) (Trans-Parent Conductive Oxides)، إن الأكاسيد الموصلية الشفافة مثل أوكسيد القصدير (SnO₂)، أو أكسيد النحاس (CuO)، تجمع هذه المواد بين ميزتين، إذ تتميز بارتفاع توصيليتها الكهربائية ونفاذيتها البصرية العالية (شفافة) فيمتد طيف النفاذية فيها ما بين (400 - 1500 nm) [1]. وفي هذه الدراسة تم استخدام ثلاثة أنواع من الاكاسيد الموصلية الشفافة وهي ثاني أوكسيد التيتانيوم (TiO₂) هو أحد الاكاسيد الموصلية الشفافة ويعتبر احد أنواع المواد شبه الموصلية حيث كان له اهتمام على مدى العقود الماضية لما له من مميزات عديدة ومتنوعة ومنها مادة غير سامة وسهلة الحصول عليها، مادة خفيفة، مادة رخيصة الثمن، وحساسة للضوء، و لها نفاذية عالية في منطقة الضوء المرئي، وايضا له فجوة طاقة ذات نطاق واسع تتراوح بين (-3.0 eV) و (3.3 eV)، ومعامل انكسار عالي، له ثابت عزل كهربائي عالي، ويعد من الاكاسيد الموصلية الشفافة الأكثر استعمالا (TCO)، وله ثابت عزل كهربائي عالي. وأيضا تم استخدام أوكسيد الكاديوم (CdO) حيث تعد مادة أوكسيد الكاديوم احد المركبات الكيميائية للكاديوم، وأيضا تم استخدام أوكسيد النحاس (CuO) ويعد اوكسيد النحاس من المواد شبه الموصلية المهمة، كونه احد مركبات النحاس الكيميائية، لا يذوب في الماء ولا في القواعد ويمكن الحصول عليه من اكسدة النحاس، ويتميز

بتركيبه البلوري الاحادي الميل، وهو من أشباه الموصلات ذات النوع (p-type) أي إن حاملات الشحنة الاغلبية هي الفجوات (Holes) [2]. اما طرق الحصول على الاغشية الرقيقة تتم باستخدام عدة تقنيات منها الترسيب بالليزر النبضي، وطريقة (Sol-gel)، وطريقة الرش الكيميائي الحراري، وهي الطريقة التي تم استخدامها في دراستنا الحالية، تم الاعتماد في هذه الدراسة على طريقة الرش الكيميائي الحراري، حيث يمكن تحضير الاغشية الرقيقة بهذه الطريقة من خلال استخدام المحاليل المائية للمواد، يحدث التفاعل الكيميائي بمساعدة القاعدة الساخنة بالنسبة الى ذرات المواد المترسبة على القاعدة، حيث ترسب ذرات المادة على القاعدة الساخنة، حيث ان المواد الأولية بهذه الطريقة تتحلل حراريا ثم تتأكسد وتكون عدة طبقات على سطح القاعدة، ان سمك الاغشية الرقيقة يمكن التحكم به من خلال عدة عوامل منها فترة الرش وعدد مرات الرش ونسبة تركيز المواد في محاليلها [3] وتعتبر هذه الطريقة منافسا للطرق الأخرى وذلك لما تمتاز به من مميزات منها الحصول على معدلات ترسيب عالية، كذلك من الممكن وبسهولة التحكم بالسمك، ومع ذلك فأن الحصول على غشاء رقيق وذو نوعية جيدة لا تتم الا برفع درجة حرارة القاعدة التي يتم عليها ترسيب المادة المكونة للغشاء.

الجزء العملي

تم تحضير محلول مكون من خليط (Mix) من أوكسيد التيتانيوم (TiO₂) وأوكسيد الكاديوم (CdO) بنسبة (50:50) لغرض الحصول على اغشية رقيقة من (TiO₂:CdO)، ويتم بعد ذلك إضافة

أوكسيد النحاس (CuO) الى الخليط بنسبة (1,3,5) وذلك نحصل على اغشية رقيقة من $\text{TiO}_2\text{:C-}$ مطعمة بنسب محددة من عنصر التطعيم (CuO) والجدول (1) يبين النسب الحجمية للعناصر الداخلة في تكوين الأغشية غير المطعمة والمطعمة وفقاً للنظام $(\text{TiO}_2\text{:CdO})_{1-x} \text{CuO}_x$ حيث إن $x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$. توضع هذه النسب التي تم اعدادها وبالنسب المطلوبة في قنية جهاز الرش لترسيبها على القواعد الزجاجية التي تم تسخينها مسبقاً الى درجة حرارة (350°C) وبذلك يتم الحصول على الاغشية المطلوبة لكي يتم دراسة خواصها.

يوضح الجدول (1) النسب الحجمية للعناصر المشاركة في تكوين أغشية TCC غير المطعمة والمطعمة

المركب الناتج	TiCl_3 (ml)	$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ml)	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ml)	نسبة التطعيم
$\text{TiO}_2\text{:CdO}$	25	25	0.00	0
$\text{TiO}_2\text{:CdO}(0.99)(\text{CuO})(0.01)$	24.75	24.75	0.5	0.01
$\text{TiO}_2\text{:CdO}(0.97)(\text{CuO})(0.03)$	24.25	24.25	1.5	0.03
$\text{TiO}_2\text{:CdO}(0.95)(\text{CuO})(0.05)$	22.5	22.5	2.5	0.05

وهذا يتفق مع [4]. ويلاحظ وجود قمم حيود تناظر المستويات (101)، (103)، (200)، عند الزوايا (2θ = 25.68, 36.4, 48.23) على التوالي لـ (TiO_2) وبالاتجاه السائد والمفضل (101) وتم مقارنة هذه النتائج مع بطاقة (ICDD) المرقمة (01-089-4203)، وأيضاً وجود قمم حيود تناظر للمستويات (111)، (200)، (220) عند الزوايا (2θ = 33.02, 38.56, 55.16) على التوالي لـ (CdO) وبالاتجاه السائد والمفضل (111) وإيضاً تم مقارنة هذه النتائج مع بطاقة (ICDD) المرقمة (01-075-0592)، ويعزى السبب في ذلك الى ان التطعيم اوضح ان (CuO) لم يؤثر في تحول الطور لأغشية $(\text{TiO}_2\text{:CdO})$ ، وكما يعزى السبب في ذلك الى انصاف الأقطار الايونية، وإن شدة القمم لجميع الاغشية تقل بزيادة نسب التطعيم، ان السبب في ذلك قد يعود الى ان ذرات المادة الشائبة عملت على استحداث مستويات ذرية خاصة بها داخل شبكة

النتائج والمناقشة

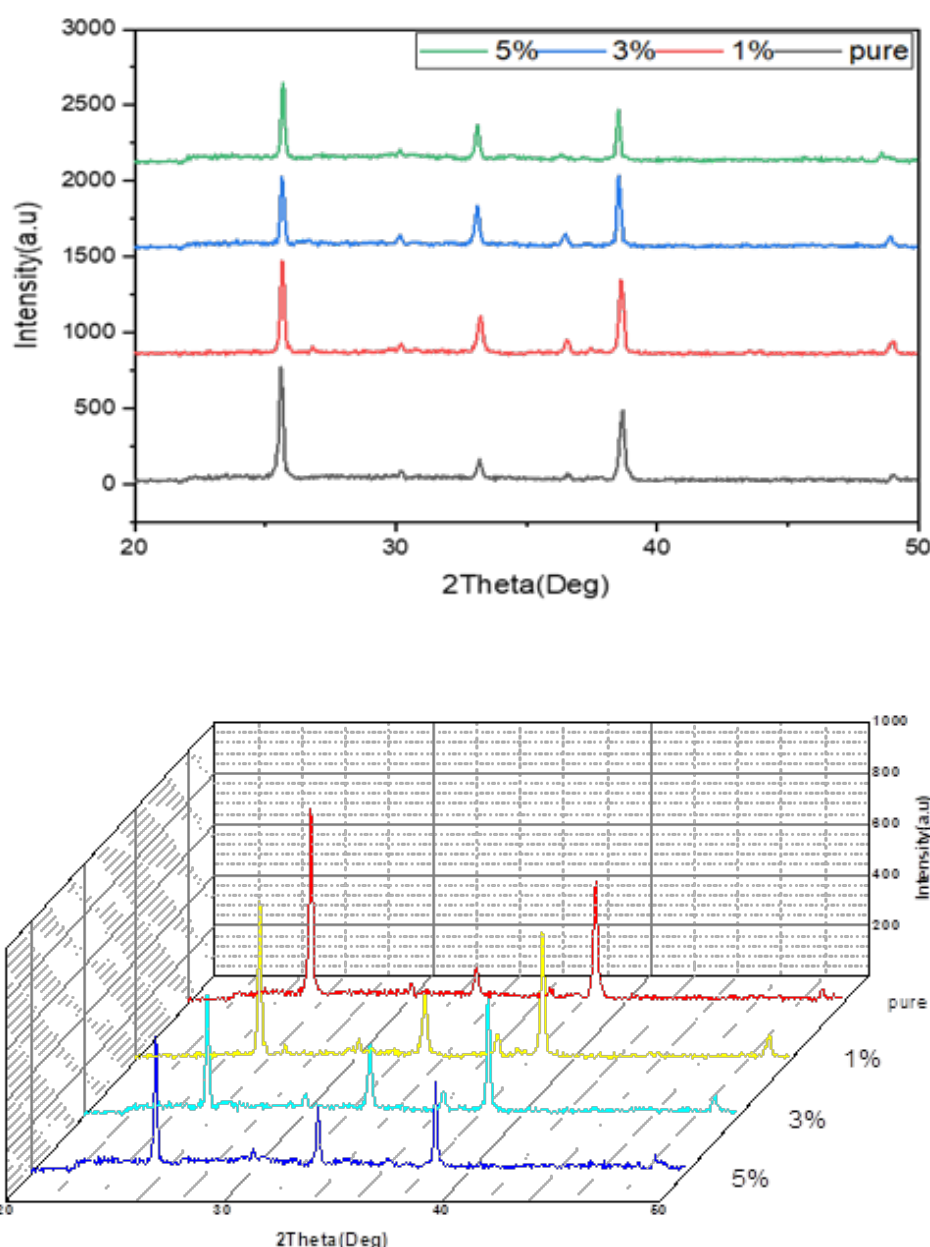
أولاً: نتائج القياسات التركيبية

1- نتائج حيود الأشعة السينية (XRD)

تم استخدام حيود الأشعة السينية لمعرفة طبيعة النمو البلوري والأطوار التي تكونت بها المادة المحضرة وبتكريز مولاري (0.1M) والمرسب بدرجة حرارة القاعدة الزجاجية (350°C). أظهرت نتائج فحوصات الأشعة السينية ان أغشية ثنائي اوكسيد التيتانيوم: واوكسيد الكاديوم $(\text{TiO}_2\text{:CdO})$ وبنسبة (50:50)٪ والمطعمة بـ اوكسيد النحاس (CuO) وبنسب مختلفة (0,1,3,5)٪ ان الاغشية المحضر هي متعددة التبلور لوجود أكثر من قمة، وذات طور أناس (anatase) وهي ذات طبيعة متعددة التبلور وبتكريز رباعي قائم (tetragonal)، لـ ثنائي اوكسيد التيتانيوم (TiO_2) فقط، ومكعبي (Cubic) لـ اوكسيد الكاديوم (CdO)

من حيود الأشعة السينية، والشكل (1) يوضح نتائج حيود الأشعة السينية وأيضا يوضح الشكل (2) الحجم الحبيبي كدالة لنسب التطعيم، وهذا يتفق مع [4,5,11,13].

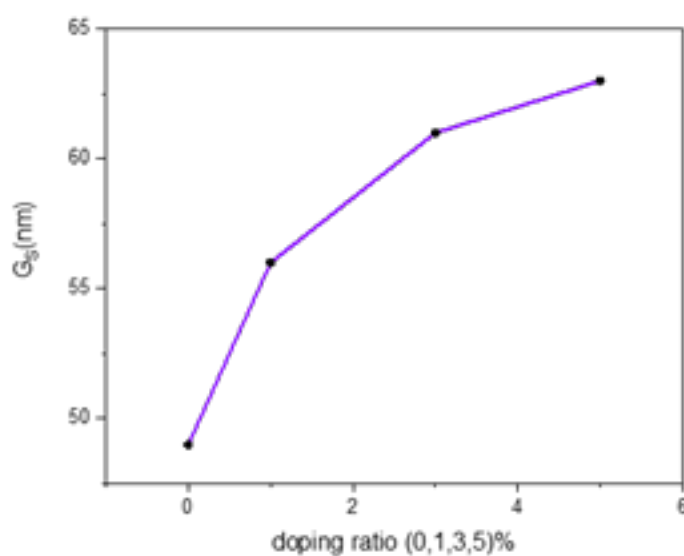
البلورية للمادة المضيفة وبالتالي فإن تشتت الأشعة السينية الساقطة على المستويات الذرية لكل من ذرات المادة الشائبة والمادة المضافة سوف لن تكون بالطور نفسه وهذا يسبب تداخلا اتلافيا جزئيا ويبين الجدول (2) النتائج التي تم الحصول عليها



الشكل (1) حيود الأشعة السينية لأغشية $\text{TiO}_2:\text{CdO}$ النقية والمشوبة بالنحاس (CuO) ونسب مختلفة في بعدين وثلاثة أبعاد

الجدول (2) النتائج التي تم الحصول عليها من حيود الأشعة السينية

Samples	2 θ deg	FWHM	d_{hkl} Exp A^0	d_{hkl} std A^0	hkl	G_s (nm)
(TiO₂ (0.50 CdO (0.50)	25.5638	0.1574	3.35567	3.5169	101	49.20208
	33.1422	0.1572	2.7031	2.71065	111	48.41838
	38.5031	0.1872	2.33819	2.34741	200	40.04874
CuO (0.01)	25.7997	0.1381	3.32665	3.5169	101	56.0514
	33.0511	0.1532	2.71034	2.71065	111	49.6943
	38.6703	0.1574	2.32846	2.34741	200	47.60671
CuO (0.03)	25.9296	0.1262	3.43628	3.5169	101	61.32138
	33.0647	0.1474	2.70926	2.71065	111	51.6479
	38.5466	0.1357	2.33565	2.34741	200	55.24045
CuO (0.05)	25.4397	0.1213	3.50133	3.5169	101	63.7851
	33.8641	0.1242	2.72533	2.71065	111	61.16708
	38.3739	0.1248	2.34576	2.34741	200	60.09673



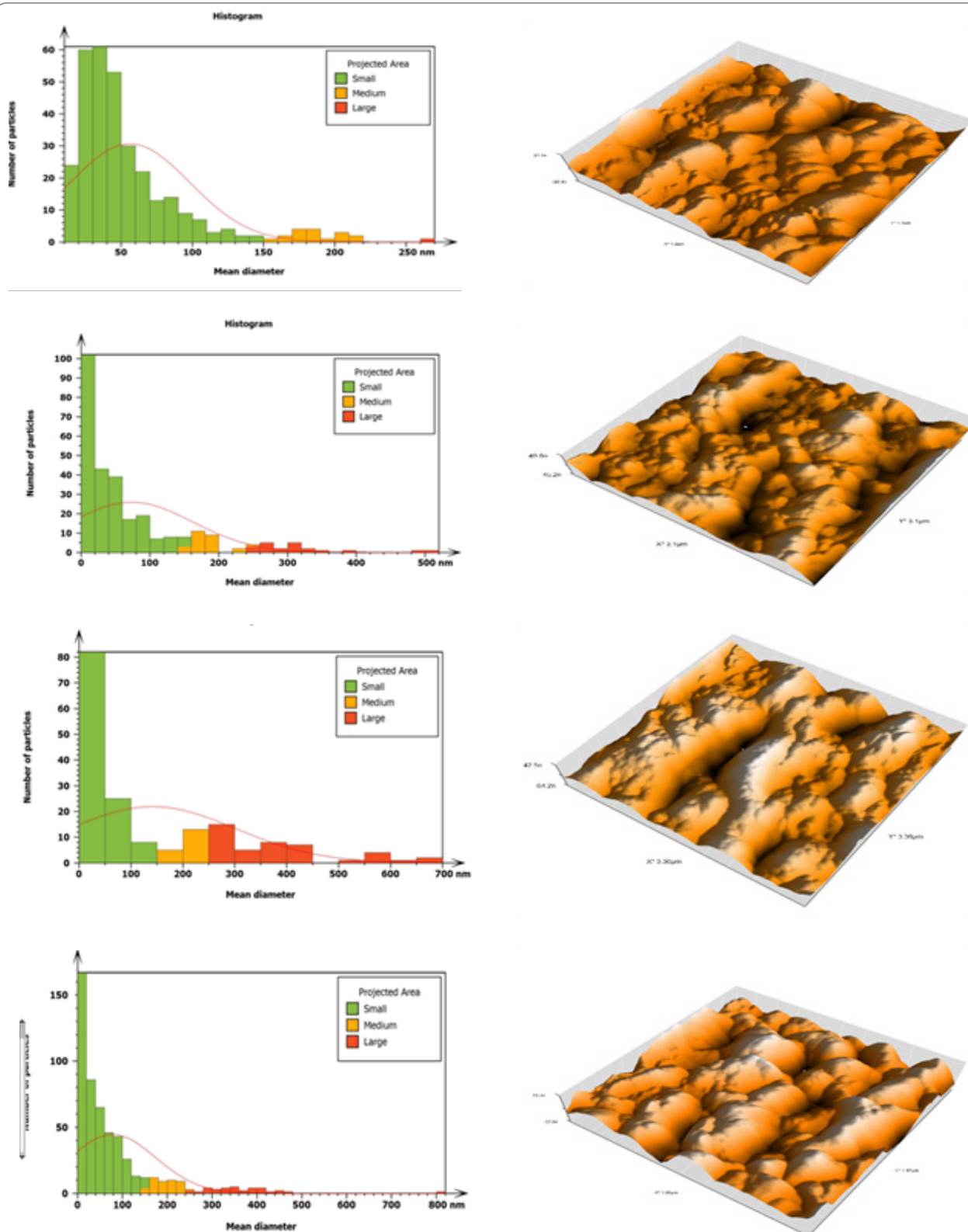
شكل (2) الحجم الحبيبي دالة لنسب التطعيم

وقيم (RMS) لأغشية (TiO₂:CdO) غير المطعمة تقدر (1.02 nm) ولنسبة تشويب (1%) من النحاس تقدر (1.16 nm) وهذا يدل على زيادة قيم (RMS) بزيادة نسب التطعيم المختلفة، كما يلاحظ زيادة الحجم الحبيبي بزيادة نسب التطعيم وبما إن معدل مربع الجذر (RMS) يتناسب مع معدل الحجم الحبيبي فالنتائج تؤكد زيادة معدل الحجم الحبيبي ونقصان الحدود الحبيبية، وتتفق هذه النتائج مع نتائج حيود الأشعة السينية المتضمنة حساب معدل الحجم الحبيبي. والجدول (3) يبين قيم معدل الحجم الحبيبي و خشونة السطح وقيم (RMS) لجميع الأغشية المحضرة.

2- نتائج فحوصات مجهر القوة الذرية (AFM) تم دراسة طوبوغرافية سطوح المواد المرسبة باستعمال مجهر القوة الذرية (AFM) حيث يستخدم مجهر القوة الذرية في دراسة طوبوغرافية السطح والتركيب البلوري السطحي للأغشية المرسبة ذي القدرة على تصوير هذه السطوح وتحليلها، ومن خلاله يمكن حساب الحجم الحبيبي (Grain size)، ومعدل خشونة السطح (Average Roughness)، ومعدل الجذر التربيعي (Square Root Mean) يبين الشكل (3) صور (AFM) وتوزيع الحبيبات لأغشية (TiO₂:CdO) النقية والمطعمة بالنحاس وبنسب تشويب مختلفة، إذ إن قيم خشونة السطح (Surface Roughness) لجميع الأغشية المحضرة تزداد بزيادة نسب التطعيم بالنحاس،

جدول (3) نتائج مجهر AFM لأغشية (TiO₂:CdO) النقية والمطعمة بالنحاس (CuO)

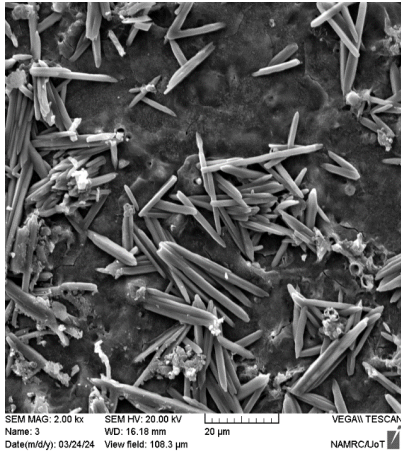
Doping Ratio %	D _{AV} (nm)	Surface Roughness(nm)	RMS(nm)
pure TiO ₂ :CdO	89.06	0.913	1.02
CuO 1%	92.14	1.02	1.16
CuO 3%	95.16	1.06	1.24
CuO 5%	97.21	3.23	3.78



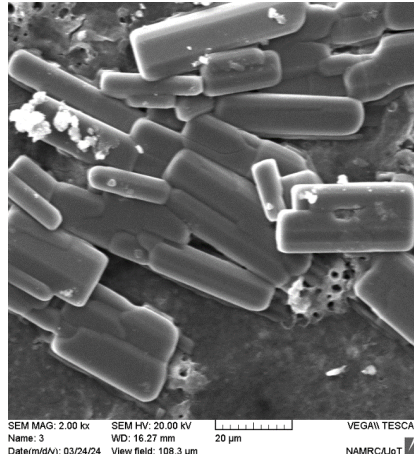
الشكل (3) صور مجهر AFM لغشاء $\text{TiO}_2:\text{CdO}$ النقي والمطعم بنسب مختلفة من النحاس في 3D مع مخطط للتوزيع الجببي

بالنحاس حيث يلاحظ تشكل الحبيبات على شكل أنابيب نانوية ويعود ذلك إلى طبيعة المواد المستخدمة وأيضا إلى ظروف التحضير، ويمكننا أيضا التمييز بين الحدود وهذا يدل على أن الغشاء متعدد التبلور، ويمكن أن نلاحظ أيضا عند تطعيم الغشاء (TiO₂:CdO) بالنحاس تبدأ الأنابيب النانوية بالتلاشي مع زيادة التطعيم بالنحاس ويمكن ملاحظة الغشاء المطعم بالنحاس بنسبة (1%) يظهر كأفضل شكل من بين الأغشية المحضرة ويعود السبب في اختيارنا لهذا الغشاء تحديداً بسبب أن هذا الغشاء قد امتلك أفضل تركيب بلوري إذ إنه امتلك أعلى شدة في قمم الحيود مقارنة مع بقية الأغشية وفقاً لما أظهرته نتائج فحص حيود الأشعة السينية.

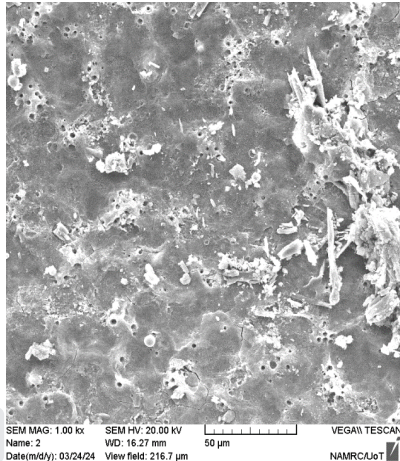
3- نتائج المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) يوضح الشكل (4) صور المجهر الماسح الإلكتروني (SEM) scope لأغشية (TiO₂:CdO) النقية والمطعمة بالنحاس بنسب مختلفة (1, 3, 5) % وبتكبير مقداره (20 μm) حيث يعتمد جهاز (SEM) على إرسال الإلكترونات إلى سطح العينة لغرض دراسة طبيعة التبلور للمواد المستخدمة في تحضير الغشاء حيث تعتمد على استخدام الإلكترونات التي يتم توجيهها إلى العينة بواسطة المدفع الإلكتروني الماسح ولا تعتمد الصور المتكونة على الموجات الضوئية. تم فحص أغشية (TiO₂:CdO) غير المطعمة والمطعمة ويوضح فحص (SEM) صورة للغشاء (TiO₂:CdO) غير المطعم



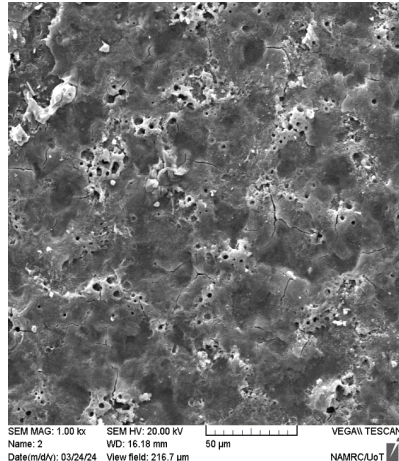
1%



pure



5%



3%

شكل (4) صور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)

ثانياً نتائج القياسات البصرية

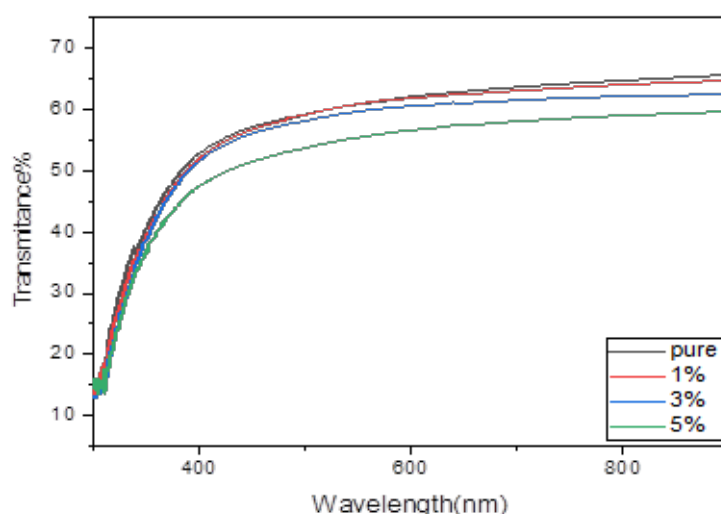
1- النفاذية (T)

النفاذية لجميع الأغشية الرقيقة يزداد مع زيادة الطول الموجي ومن ناحية أخرى فإن النفاذية تقل بزيادة التطعيم بالنحاس (CuO) وبالتالي ازدياد الامتصاصية وكما موضح في الجدول (4)، ويعود ذلك الى إن زيادة نسبة التطعيم تؤدي إلى تكون مستويات موضعية جديدة أسفل حزمة التوصيل وهذه المستويات مهيئة لاستقبال الإلكترونات في فجوة الطاقة البصرية وهذه المستويات تعمل باتجاه التقليل من فجوة الطاقة. وهذا يتوافق إلى حد ما مع ما توصل إليه الباحثون [4,5].

$$T = I_T / I_0 \dots\dots\dots (1)$$

حيث ان: T: النفاذية، I_T : شدة الشعاع النافذ، I_0 : شدة الشعاع الاصلية.

تم حساب قيم طيف النفاذية لأغشية (TiO₂:C-) النقية والمطعمة بالنحاس بالنسبة للأطوال الموجية ضمن المدى (300- 900 nm) وبينت نتائج الحسابات التي تمت حسب المعادلة (1) حيث ان النفاذية للأغشية النقية و المطعمة بنسب (1,3,5%) تبدأ باقل قيمة عند الطول الموجي (300 nm) بسبب الامتصاصية العالية للأغشية في تلك المنطقة ثم تبدأ بالزيادة تدريجياً لتصل إلى أعلى قيمة لها عند الطول الموجي (850 nm) من ثم تبدو ثابتة ضمن المدى (800-1000 nm) كما موضح في الشكل (5) ويمكننا ملاحظة أن طيف



الشكل (5) طيف النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية (TiO₂:CdO) النقية والمطعمة بالنحاس

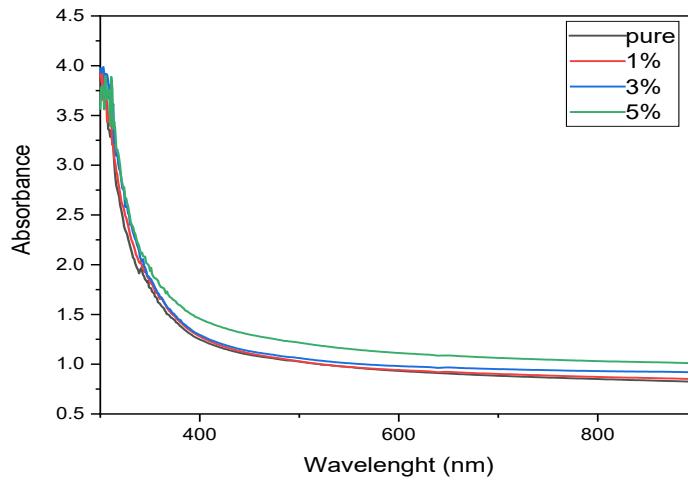
جدول (4) نتائج النفاذية لأغشية (TiO₂:CdO) النقية والمشبوبة بالنحاس

Doping %Ratio	λ_1 (nm)	% T	λ_2 (nm)	% T	λ_3 (nm)	% T
0	325	30.0696	450	57.1274	825	64.9248
1	325	27.9333	450	56.6906	825	64.1979
3	325	25.6188	450	56.0846	825	62.1928
5	325	24.0928	450	51.4118	825	59.1808

2- الامتصاصية (A)

يستطيع تهيج الإلكترون ونقله من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل، لأن طاقة الفوتون الساقط أقل من قيمة فجوة الطاقة لغشاء $(\text{TiO}_2:\text{CdO})$ ولهذا تقل الامتصاصية بزيادة الطول الموجي [7]. نلاحظ ازدياد الامتصاصية بزيادة التطعيم بالنحاس وأن أعلى نسبة للامتصاصية لأغشية كانت عند نسبة تشويب (5%)، فأن منحنيات الامتصاصية للأغشية المطعمة تسلك نفس طبيعة منحنى الامتصاصية لغشاء $(\text{TiO}_2:\text{CdO})$ النقي، وتبين أن إضافة شوائب من النحاس وبنسب (1,3,5) إلى مادتي (أكسيد التيتانيوم: أكسيد الكاديوم) $(\text{TiO}_2:\text{CdO})$ بنسبة (50:50) يعمل على زيادة الامتصاصية، لأن الحجم الحبيبي يزداد، كذلك بسبب فجوة الطاقة البصرية لتكون مستويات لشوائب النحاس (CuO) داخل فجوة الطاقة. وهذا يتوافق مع ما توصل إليه الباحثون [4,6].

تم حساب قيم طيف الامتصاصية لأغشية $(\text{TiO}_2:\text{CdO})$ النقية والمطعمة بالنحاس وبنسب تشويب (1,3,5)٪ للأطوال الموجية ضمن المدى $(300-900\text{nm})$ وظهر أن الامتصاصية تتغير مع الطول الموجي، نلاحظ أن الامتصاصية تسلك سلوكاً معاكساً للنفاذية حيث تبدأ بأعلى قيمة لها عند الطول الموجي (300nm) ومن ثم يبدأ طيف الامتصاصية بالانحلال الأسّي مع زيادة الطول الموجي إلى أن يصل إلى أدنى قيمة عند الطول الموجي (850nm) ، بعدها يلاحظ أن قيمة طيف الامتصاصية تكون ثابتة ضمن المدى $(850-900\text{nm})$ كما موضح بالشكل (6)، بسبب قلة طاقة الفوتونات الساقطة وعدم قدرتها على رفع الإلكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل، إذ تكون العلاقة عكسية ما بين الطول الموجي وطاقة الفوتون، وتفسير ذلك فيزيائياً هو أن الفوتون الساقط لم



الشكل (6) طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية $(\text{TiO}_2:\text{CdO})$ النقية والمطعمة بالنحاس

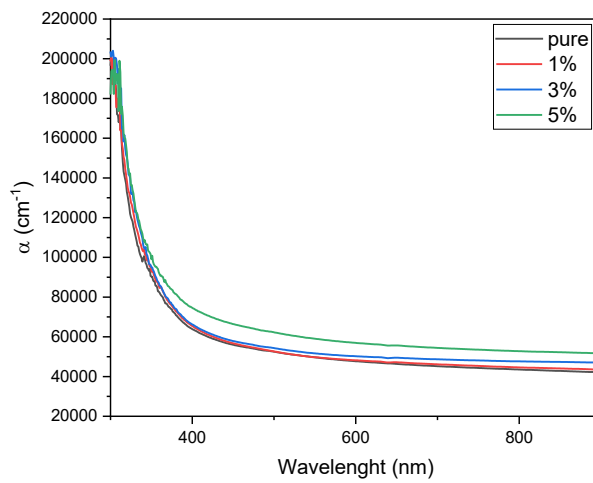
3- معامل الامتصاص (α)

كدالة للطول الموجي لأغشية $(\text{TiO}_2:\text{CdO})$ النقية والمطعمة بالنحاس (CuO) بنسب (1,3,5)٪، ضمن المدى $(300-1000\text{nm})$. ومن الشكل (7)

تم حساب معامل الامتصاص باستخدام المعادلة (2) وبين الشكل (7) تغير معامل الامتصاص (α)

الالكترونات وانتقالها من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل، ويعود سبب هذه الزيادة في قيمة معامل الامتصاص إلى أن التطعيم بالنحاس (CuO) أدى إلى توليد مستويات مانحة داخل فجوة الطاقة الممنوعة وقرينة من حزمة التوصيل وهذا زاد من احتمالية امتصاص الفوتونات ذات الطاقات الواطئة. وهو ما يتوافق مع [4,6,8].

نلاحظ إن قيمة معامل الامتصاص لغشاء (TiO₂:C-) النقي تتزايد بصورة تدريجية بنقصان الطول الموجي أي عند زيادة طاقة الفوتون تزداد قيم معامل الامتصاص نلاحظ أن معامل الامتصاص يزداد بزيادة طاقة الفوتون كما يزداد بزيادة نسب التطعيم والسبب في ذلك يعود الى ان الانتقال الالكتروني في نطاق هذا الطول الموجي كان كبيرا أي أن طاقة الفوتونات الساقطة كانت كافية لأثارة هذه



الشكل (7) تغير معامل الامتصاص (α) كدالة للطول الموجي لأغشية (TiO₂:CdO) النقية والمطعمة بالنحاس (CuO)

مع زيادة نسب التطعيم، ويعود السبب للنقصان في قيم فجوة الطاقة إلى تكون مستويات لشوائب (CuO) داخل فجوة الطاقة ويزداد عرض هذه المستويات بزيادة نسب التطعيم مما يؤدي إلى تناقص عرض الفجوة وبين الشكل (9) فجوة الطاقة كدالة لنسب التطعيم، وهذا يتفق مع ما توصل إليه عدد من الباحثين [9,10]. والشكل (8) يبين قيم فجوة الطاقة المباشرة لأغشية (TiO₂:CdO) النقية والمطعمة بالنحاس (CuO) ونسب (1,3,5) % حيث تقل قيم فجوة الطاقة كلما زادت نسب التطعيم (2.60 – 2.70 eV)، وبين الجدول (5) قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقالات المباشرة المسموحة.

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

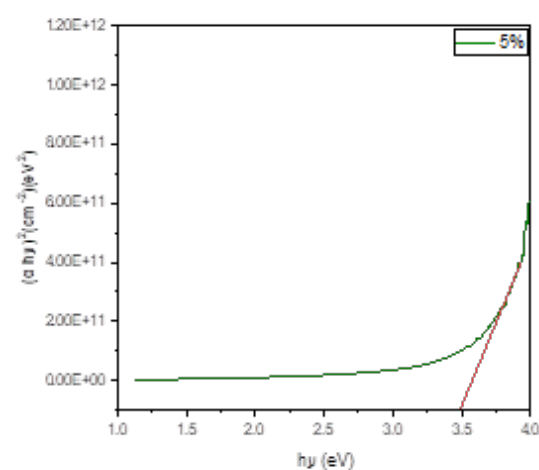
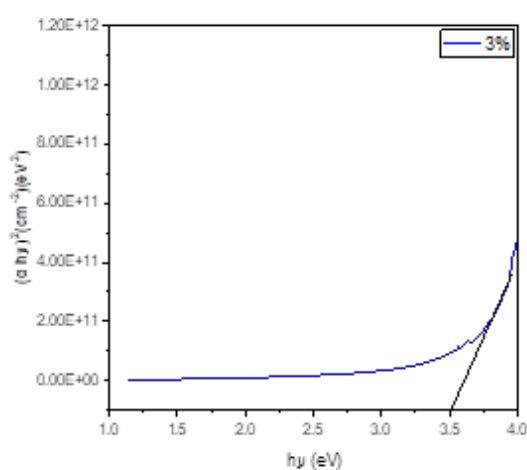
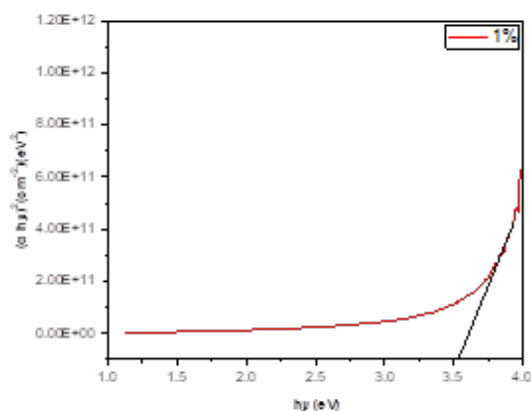
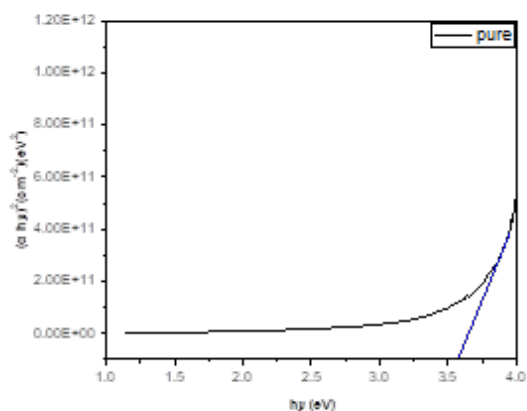
حيث ان: I: شدة الشعاع الممتص، I₀: شدة الشعاع الأصلية، α : معامل الامتصاص، t: السمك

4- فجوة الطاقة البصرية

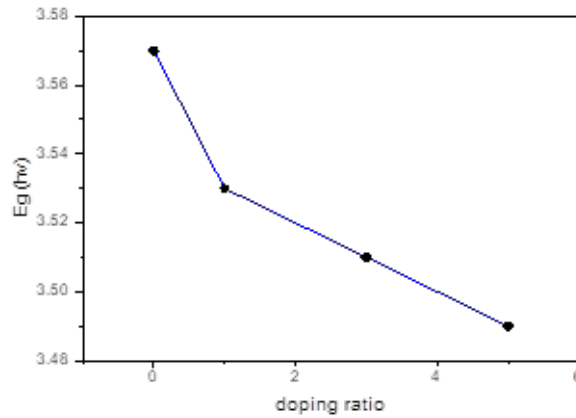
يتم حساب فجوة الطاقة البصرية وذلك برسم العلاقة الخطية بين $(ah\nu)^2$ وبين طاقة الفوتون الساقط ($h\nu$) وبمد الجزء المستقيم من المنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(ah\nu)^2 = 0$ ، أي أن نقطة القطع تمثل قيمة فجوة الطاقة البصرية (E_g^{opt}) للانتقال المباشر المسموح لأغشية (TiO₂:C-) النقية والمطعمة بالنحاس (CuO) ونسب (1,3,5) %.. لقد أدى التطعيم إلى تناقص قيم

جدول (5) قيم فجوة الطاقة البصرية الممنوعة للانتقالات المباشرة لأغشية (TiO₂:CdO) النقية والمطعمة بالنحاس (CuO) ونسب (1,3,5) %

Doping Ratio %	Direct E_g (eV)
0	3.57
1	3.53
3	3.51
5	3.49



الشكل (8) فجوة الطاقة البصرية المباشرة لأغشية (TiO₂:CdO) النقية والمطعمة بالنحاس



شكل (9) فجوة الطاقة دالة لنسب التطعيم

نسبة التطعيم،

5- وظهرت النتائج ان فجوة الطاقة البصرية لأغشية (TiO₂:CdO) النقية تقل بزيادة نسب التطعيم بأكسيد النحاس (CuO).

المصادر

- [1]. صلاح شهاب حمد « تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لأوكسيد الكاديوم النانوي المطعم بالكاليوم بطريقة التحلل الكيميائي الحراري» كلية العلوم، جامعة الانبار، (2017).
- [2]. A. H. Clark, "Optical properties of polycrystalline and amorphous thin films and devices", edited by Laurence L. Kazemerki, Academic press, (1960).
- [3]. C. A. Hampel and Gessner G. Hawley, The Encyclopedia of Chemistry, 3rd Edition, P. 169, (1973).
- [4]. صبري جاسم محمد، رعد قاسم عبد الأمير، «دراسة تأثير التشويب بالنيكل على بعض الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية CuO الرقيقة». مجلة ديالى للعلوم الصرفة 12.1 (2016): 60-76.

الاستنتاجات

- 1- من نتائج حيود الاشعة السينية انها ذات طبيعة متعددة التبلور وذات طور أنتاس (ana-tase) وبتركيب رباعي قائم (tetragonal)، لثنائي أوكسيد التيتانيوم (TiO₂)، ومكعبي (Cubic) لأكسيد الكاديوم (CdO)، وكذلك نلاحظ زيادة في الحجم البلوري.
- 2- أظهرت نتائج مجهر القوة الذرية (AFM) أن الحجم الحبيبي يزداد بزيادة نسب التطعيم ليصبح (89.06-97.21) nm، كما تبين ان معدل خشونة السطح ومتوسط الجذر التربيعي تزداد قيمتها عند زيادة نسبة التطعيم،
- 3- تم دراسة مورفولوجيا السطح للأغشية الرقيقة بواسطة المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) حيث بينت النتائج أن الحبيبات النانوية على شكل أنابيب نانوية ومتكتلة ومتجمعة بأنماط وكثافات مختلفة،
- 4- أظهرت النتائج البصرية ان النفاذية تقل مع زيادة نسب التطعيم من أكسيد النحاس (CuO)، وكذلك نلاحظ أن معامل الامتصاص يزداد بزيادة

[11]. Ayman Alwan Noori “The Study of the Structural, Optical and Electrical Properties of (TiO₂)_{1-x}(CdO)_x Prepared by Pulsed Laser Deposition”, M.Sc.Thesis, College of Education, University of Tikrit, (2011).

[12] وصفني حامد عبيد، “الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد النحاس الرقيقة CuO المطعمة بالكادميوم”، رسالة ماجستير، جامعة تكريت، كلية التربية للعلوم الصرفة، قسم الفيزياء، (2020).

[13] H. S. Alia , H. R. Abd Alia , N. F. Habubia, “Physical properties of mixed TiO₂-CdO thin films for gas sensor applications”, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, Vol.19, No.1, January-March 2024, p.177-186.

[5]. Rasha H. Ahmed , Abdul Majeed E. Ibrahim , Kadhim A. Aadem “Study of the optical proprieties of copper oxide nanoparticles prepared by PLD method” Tikrit Journal of Pure Science 23 (10) (2018).

[6]. علي صلاح حسن، ناهده بخيت حسن و عدوية جمعة حيدر. «دراسة تأثير التطعيم بالمغنيز Mn على الخصائص الطبوغرافية وبعض الخواص البصرية لغشاء كبريتيد الخارصين ZnS المحضر بتقنية الترسيب بالليزر النبضي». مجلة جامعة كربلاء 1. المؤتمر العلمي الاول لكلية العلوم -18 25. (2013).

[7]. Ghusoon Jalil Ibrahim “Studing the Effect of Preparational Parametr on the Strutural and Electrical Properties of (CdSe_{1-x}Te_x) Master Thesis, College of Science-University of Babylon (2001).

[8]. امال احمد خلف، فاطمة حسن الخطيب ومازن حامد القيسي. «دراسة الانتقالات الالكترونية والخواص البصرية لأغشية أكسيد النحاس المشوب بالانديوم بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري». مجلة كلية التربية. (2006): 171-185 . 3

[9] ماجد فليح حداوي «دراسة تأثير التشويب بالكوبالت والنحاس على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الخارصين (ZnO) المحضرة بطريقة الترسيب بالليزر النبضي رسالة ماجستير كلية العلوم للبنات ، جامعة بابل، (2016).

[10]. A. H. Clark , “Optical Properties of Polcrystalline Semiconductors films “ , in Polycrystalline& Amorphous thin Films & Devices edited by Lawrence. L. kazemerki, Academic Press,(1980).