

دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية اوكسيد الخارصين المشوبة بالالمنيوم والنحاس
المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

داود سلمان عبد القادر

جبير عبد الله نجم

حامد صالح الجميلي

دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية اوكسيد الخارصين المشوبة بالالمنيوم والنحاس المحضرة
بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

أ.د. حامد صالح الجميلي أ. جبير عبد الله نجم داود سلمان عبد القادر
كلية التربية/قسم الفيزياء كلية العلوم/قسم الفيزياء كلية العلوم/قسم الفيزياء

الخلاصة

في هذه الدراسة تم تحضير أغشية ZnO النقية والمطعمة بالالمنيوم والنحاس بنسبة (3%, 5%, 7%) باستخدام طريقة التحلل الكيميائي الحراري وعلى قواعد من الزجاج بدرجة حرارة 400 °C. تمت دراسة الخواص التركيبية والبصرية لهذه الأغشية بينت نتائج التشخيص ان هذه الأغشية متعددة التبلور وذات تركيب سداسي والاتجاه المفضل عند (002) وتضمنت دراسة الخواص البصرية (طيف النفاذية وفجوة الطاقة) ووجد ان قيم فجوة الطاقة للانتقالات المباشرة المسموحة تتناقص عند التشويب من (3.3 eV) للأغشية النقية الى (3.2-3.29) eV للأغشية المشوبة بالالمنيوم و (3.2-3.26) eV للأغشية المشوبة بالنحاس وان معدل النفاذية 90 % ضمن منطقة الطيف المرئي (0-1000 nm).
الكلمات المفتاحية: أغشية ZnO الرقيقة، التحلل الكيميائي الحراري، الخواص التركيبية والبصرية.

Studying the Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Doping by AL and Cu Prepared by Chemical Spray Pyrolysis

Hamid S.Aljumaily*, Jobair A. Najem**, Dawood S. Abd AL Khader***

*:Department of Physics, College of Education, University of Anbar,

**Department of Physics, College of Science, University of Anbar,

***:Department of Physics, College of Science, University of Anbar.

Received 18 May 2015 ; Accepted 7 March 2016

دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية اوكسيد الخارصين المشوبة بالألومنيوم والنحاس
المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

داود سلمان عبد القادر

جبير عبد الله نجم

حامد صالح الجميلي

Abstract

Undoped and Al,Cu-doped ZnO at (3-7 wt. %) thin films have been prepared by chemical spray pyrolysis on glass substrates at 400°C. The structural and optical properties of these films were studied. The results of the structural tests showed that these films are of a polycrystalline hexagonal structure with a preferred orientation in the (002) direction, the optical properties included transmittance, energy gap. The energy gap values were found to decrease from (3.3eV) for ZnO pure to (3.29- 3.2 eV) for ZnO:Al films and (3.2-3.26) for ZnO:Cu films. the average transmittance was found about (90%) in the visible region.

Keywords: ZnO thin film, chemical spray pyrolysis, structural and optical properties.

المقدمة

أوكسيد الخارصين أحد مركبات الخارصين الكيميائية ذو تركيب بلوري سداسي (Hexagonal) من النوع (Wurtzite) ويعد أحد أشباه الموصلات واسعة الاستخدام لكونه يمتاز بفجوة طاقة مباشرة (3.3 eV) عند درجة حرارة الغرفة وطاقة ربط عالية للأكسيتون (Excitation) وقيمتها (60 meV) وينتمي إلى المجموع (VI-II) في الجدول الدوري ومن النوع السالب (n-type) ذو توصيلة عالية ناتجة من وجود فراغات الأوكسجين (Oxygen Vacancies) وبذلك فهو مشابه في خواصه البصرية إلى حد كبير لمادة GaN [2,1] ونظراً لنفاذيته العالية في المنطقة المرئية والمنطقة تحت الحمراء القريبة فقد صنف ضمن أكاسيد التوصيل الشفافة (Transparent conducting Oxides) ذات التطبيقات الواسعة في النباتات الكهرو بصرية مثل الخلايا الشمسية وشاشات العرض السائلة والمتحسسات الغازية والكيميائية ودايودات الانبعاث الضوئي [3] وفي السنين الأخيرة أمكن تحضير أغشية أوكسيد الخارصين كفضبان متناهية الصغر (Nanorods) ذات تطبيقات حديثة [4] يمكن تحضير أغشية أوكسيد الخارصين بعدة طرق منها طريقة التحلل الكيميائي الحراري (pyrolysis chemical spray) وطريقة الترسيب البخاري الكيميائي (CVD) والتبخير الحراري (Evaporation Thermal) والترنيد (sputtering) وغيرها [5] أن الأغشية التي يتم الحصول عليها بطريقة التحلل الكيميائي الحراري تكون ملائمة للدراسات العلمية والتطبيقات التكنولوجية وتعد هذه الطريقة من الطرائق الاقتصادية . يهدف البحث الحالي إلى دراسة خواص أوكسيد الخارصين التركيبية والبصرية ومعرفة تأثير التشويب بالألومنيوم والنحاس على هذه الخواص وذلك سعياً للحصول على غشاء بمواصفات جيدة وتحسين صفاته الفيزيائية في منطقة الطيف المرئي.

دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية اوكسيد الخارصين المشوبة بالألومنيوم والنحاس
المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

داود سلمان عبد القادر

جبير عبد الله نجم

حامد صالح الجميلي

الجانب العملي

أولاً: تحضير المحاليل

تحضير المحلول المستخدم في تحضير اغشية اوكسيد الخارصين :

استخدمت مادة ثنائي كلوريد الزنك ($ZnCl_2$) لتحضير اغشية اوكسيد الزنك، وهي مادة صلبة على شكل مسحوق ذي لون ابيض سريع الذوبان بالماء المقطر بنقاوة (99%) ووزن جزيئي $(136.28)g/mol$ والمجهزة من شركة (Scharlau-Spain). حيث حضر المحلول بمولارية $(0.1 Mol/L)$ وذلك باتباع العلاقة (1)

$$M = \frac{W / M_w}{V(litre)} \dots\dots\dots (1)$$

M: مولية المحاليل . V: الحجم باللتر . W: وزن المادة بالغرام M_w : الوزن الجزيئي للمادة g/mol

أذيب $(1.36g)$ من $(ZnCl_2)$ في $(100 mL)$ من الماء المقطروبأستعمال المحرك الزجاجي اولاً ثم الخلاط المغناطيسي لمدة 15 دقيقة لضمان التجانس وبذلك نحصل على محلول كلوريد الزنك وهو محلول متجانس رائق شفاف. وقد حضر هذا المحلول بدرجة حرارة المختبر وترك المحلول لمدة (24) ساعة للتأكد من عدم وجود رواسب او عالق فيه وضمان تجانس المحلول تماماً.

تحضير أغشية ($ZnO:AL$) و ($ZnO:Cu$)

لتحضير أغشية ZnO المشوبة بالألومنيوم استخدمت مادة كلوريد الألومنيوم المائي $ALCL_3.6H_2O$ وهي مادة صلبة ذات لون مائل الى الأصفر المخضر سريعة الذوبان في الماء إذ تضاف مادة كلوريد الألومنيوم وبنسبة $(3\%, 5\%, 7\%)$ الى نسب حجمية من مادة كلوريد الخارصين بعد إذابتها في $(100 ml)$ من الماء المقطر بصورة تدريجية باستخدام خلاط مغناطيسي 0 ولتحضير أغشية ZnO المشوبة بالنحاس استخدمت مادة كلوريد النحاس $CuCL_2$ وباتباع نفس الخطوات المعتمدة في تحضير أغشية ($ZnO:AL$) .

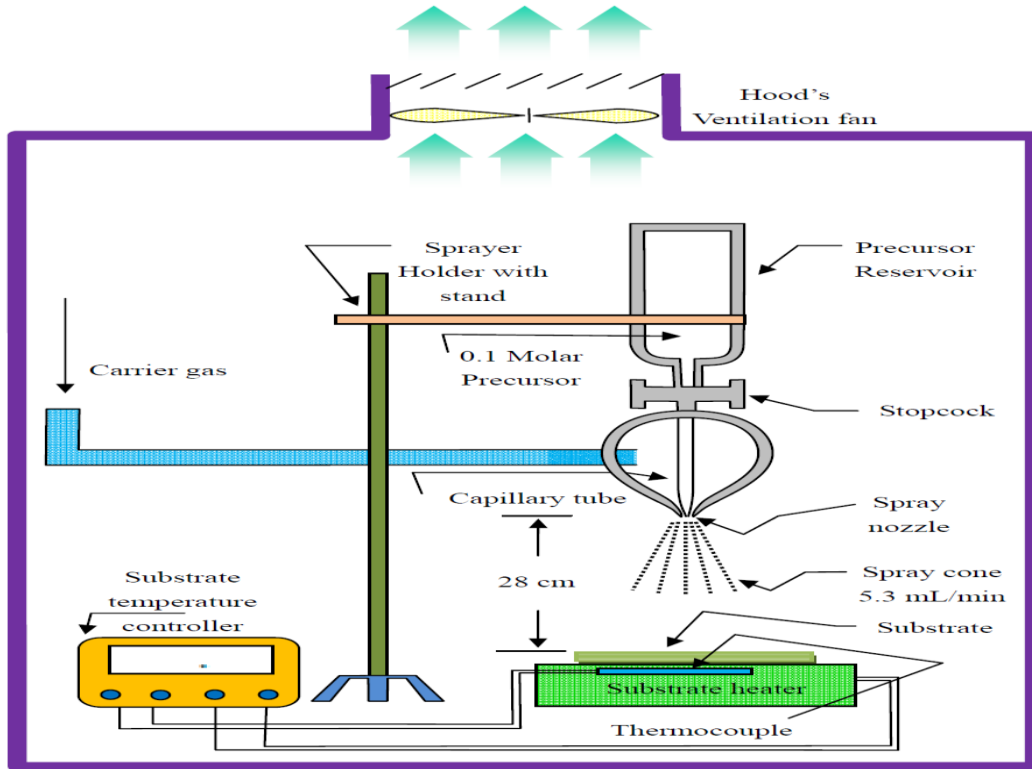
ومن ثم يوضع المحلول في خزان جهاز الرش ويتم رش المحلول على قواعد مسخنة بدرجة حرارة $400^\circ C$ وباستمرار عملية الرش تستمر التفاعلات الكيميائية لينتج غشاء $ZnO:AL$ شديد الألتصاق على القاعدة الزجاجية .

دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية اوكسيد الخارصين المشوبة بالالمنيوم والنحاس
المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

داود سلمان عبد القادر

جبير عبد الله نجم

حامد صالح الجميلي



الشكل (1): مخطط توضيحي لمنظومة الرش الكيميائي الحراري المستخدمة في العمل [6].

ثانياً: ظروف التحضير

بعد إجراء العديد من عمليات الرش مع التغيير في كل مرة في احد معاملات الرش للحصول أفضل غشاء من حيث التجانس والالتصاق العالية وجدنا أفضل ظروف التحضير للجدول أدناه وكالاتي :

جدول (1) ظروف التحضير المتبعة في تحضير أغشية ZnO النقية والمشابة بالالمنيوم.

$400 \pm 10 \text{ C}^\circ$	درجة حرارة القاعدة
0.1 M	المولارية
3 مل/ دقيقة	معدل الترسيب
$(46 \pm 1)\text{cm}$	ارتفاع جهاز الرش
5 sec	زمن الترسيب
3.5 bar	ضغط الهواء

دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية اوكسيد الخارصين المشوبة بالالمنيوم والنحاس
المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

داود سلمان عبد القادر

جبير عبد الله نجم

حامد صالح الجميلي

ثالثاً: قياس سمك الغشاء بالطريقة الوزنية

بعد الانتهاء من عملية تنظيف الشرائح الزجاجية المنتخبة لأغراض الترسيب يتم وزنها بميزان الكتروني ذي حساسية (10^{-4}gm) نوع (Metler HK-160) وبعد الانتهاء من عملية الترسيب يتم وزن الأرضية لمعرفة فرق الوزن بين الحالتين (Δm) .

بعد حساب مساحة الغشاء (A) المرسب على الأرضية يمكن من معرفة هذه المتغيرات قياس

$$t = \frac{\Delta m}{\rho_{(t)\text{ZnO}} A} \dots\dots\dots(2)$$

حيث أن t : سمك الغشاء. $\rho_{(t)\text{ZnO}}$: كثافة المركب (ZnO).

النتائج والمناقشة

1- الخواص التركيبية : وتشمل:-

X-Ray Diffraction Results نتائج قياس حيود الأشعة السينية

الشكلين (2) و(3) يبين إن نتائج فحص حيود الأشعة السينية لأغشية ZnO غير المطعمة والمطعمة ب AL وCU على التوالي والمحضرة بدرجة حرارة 400°C فمن أشكال حيود الأشعة السينية يتضح بأن أغشية ZnO النقية والمطعمة متعددة التبلور وتمتلك أربعة قمم متميزة جميعها تعود الى أغشية ZnO سداسي التركيب (Wurtizite) وذلك من خلال مطابقتها مع بطاقة (ASTM) المرقمة (00-001-1136) وتمتلك أتجاه مفضل (002) عند الزاوية $(2\theta=34.31)$ والذي يكون بأتجاه (c-axi) عمودي على القاعدة [7]. اما الأتجاهات الأخرى فعند الزوايا 31.55, 47.43, 36.17 وبالاتجاهات (100),(101),(102) على التوالي ولايوجد اي طور يعود للالمنيوم أو النحاس أو مركباتها وهذه النتائج تطابق ماحصل عليه الباحث AL-Zaidi وجماعته[8] أن تأثير التشويب بAL وCu أدى الى تغير قيم المسافة البينية (d) للمستوي(002) وهذا التغيير يعزى الى أختلاف الأقطار الأيونية ل Zn^{2+} و Cu^{2+} و AL^{3+} والتي تساوي 0.74Å و 0.69Å و 0.54Å على التوالي وهذا يعني اندماج ذرات الالمنيوم والنحاس في الهيكل البلوري لغشاء ZnO. كما يتضح من الشكلين بأن ارتفاع القمم الثانوية ازداد مع زيادة نسبة التشويب ب AL و CU عدا النسبة 7% CU وهذا يعني أن التشويب عمل على تحسين التبلور للأغشية وهذا السلوك يتفق مع ما وجدته الباحث Shampa [7]، إن التطعيم بالالمنيوم والنحاس ادى الى تقليل الحجم الحبيبي كما يتبين من الجدول (2). حيث تناقص الحجم الحبيبي من 26.73nm للغشاء النقي الى 22.27nm للغشاء المطعم 5% AL والى 21.72nm للغشاء المطعم بنسبة 7% CU وإن الحجم الحبيبي تم حسابه وفق علاقة شيرر بالاتجاه المفضل (002). [9]

$$G.S = \frac{K_{sch}\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots(3)$$

دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية اوكسيد الخارصين المشوبة بالألومنيوم والنحاس
المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

داود سلمان عبد القادر

جبير عبد الله نجم

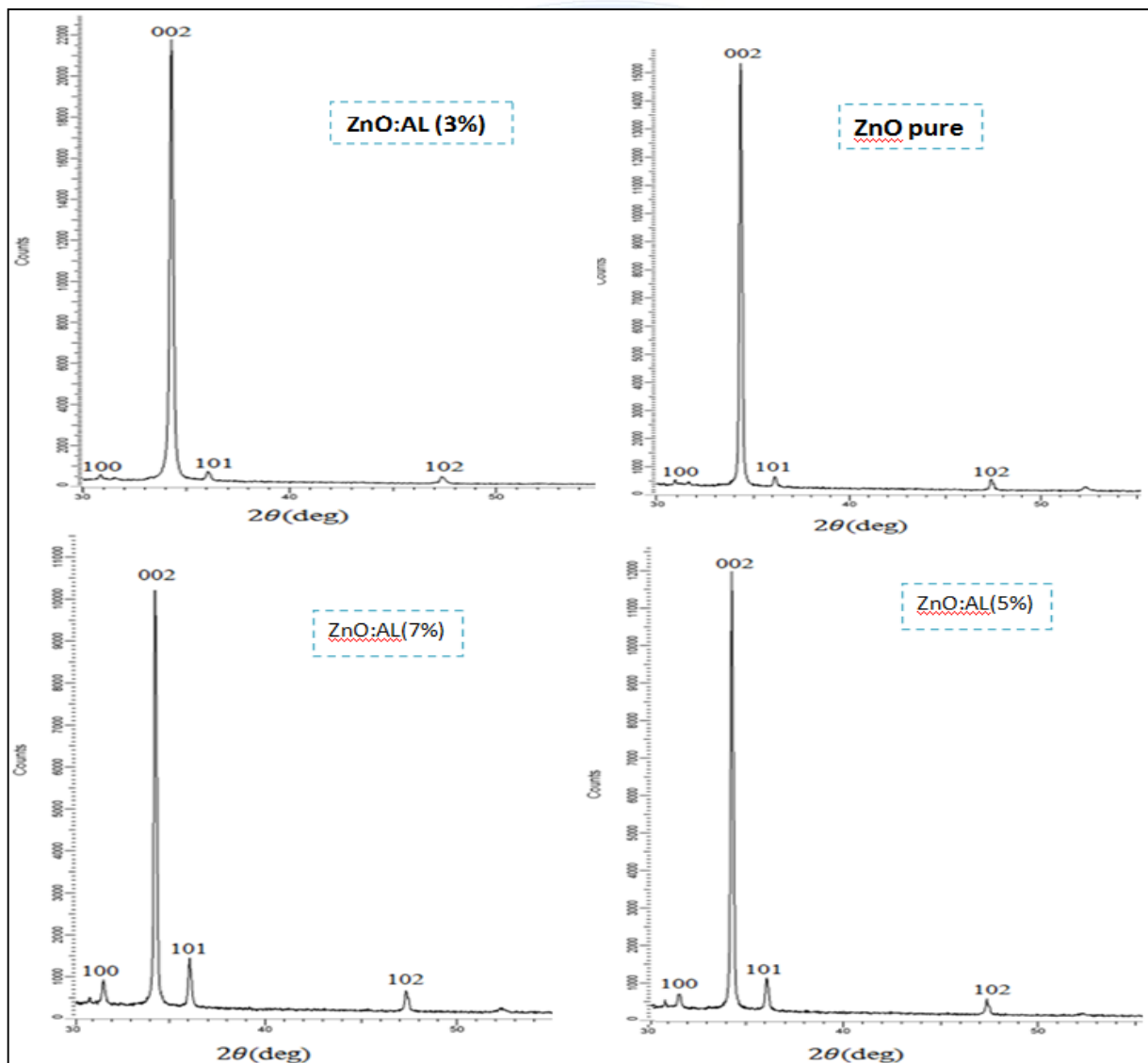
حامد صالح الجميلي

إذ أن :

β : عرض المنحني (بالزاوية النصف قطرية radian) عند منتصف الذروة العظمى (Full Width at (FWHM) (Half Maximum)

θ : زاوية براك (بالدرجات Degree).

K_{sch} : ثابت عددي يسمى (Scherer's constant) وأن مقداره لأوكسيد الخارصين يساوي $[2(\ln 2/\pi)^{1/2} = 0.94]$ [10].



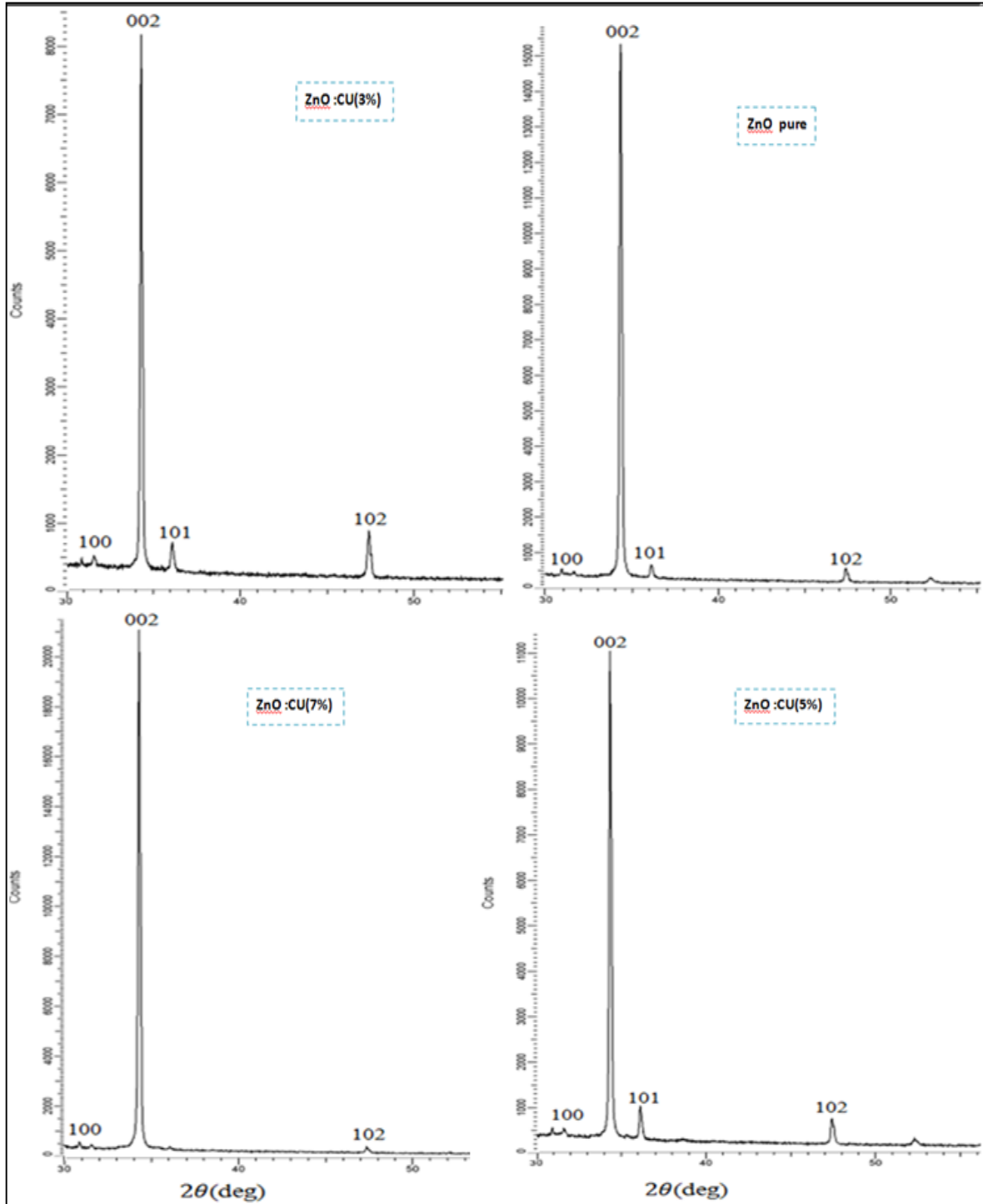
الشكل (2) مخطط حيود الأشعة السينية لأغشية اوكسيد الخارصين النقية والمشوبة بالألومنيوم

دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية اوكسيد الخارصين المشوبة بالألومنيوم والنحاس
المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

داود سلمان عبد القادر

جبير عبد الله نجم

حامد صالح الجميلي



الشكل (3) مخطط حيود الأشعة السينية لأغشية اوكسيد الخارصين النقية والمشوبة بالنحاس

دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية اوكسيد الخارصين المشوبة بالالمنيوم والنحاس
المحضرة بطريقة التحلل الكيمائي الحراري

داود سلمان عبد القادر

جبير عبد الله نجم

حامد صالح الجميلي

الجدول (2) يبين قيم زوايا الحيود للاتجاه التفضيلي والحجم الحبيبي لأغشية (ZnO) النقية والمشوبة

sample	2θ deg.	d _{hkl} (Å)	Intensity (counts)	grain size (nm)	(hkl)
ASTM (001-1136)	34.3303	2.610	—	—	(002)
ZnO pure	34.31	2.6115	15200	26.73	(002)
ZnO:AL (3%)	34.28	2.6137	22000	23.48	(002)
ZnO:AL (5%)	34.3	2.6123	12000	22.27	(002)
ZnO:AL (7%)	34.27	2.6145	11900	22.56	(002)
ZnO:CU(3%)	34.315	2.612	8200	25.7	(002)
ZnO:CU(5%)	34.36	2.608	10900	22.86	(002)
ZnO:CU(7%)	34.32	2.6108	20500	21.72	(002)

2- نتائج القياسات البصرية Results of Optical Measurements

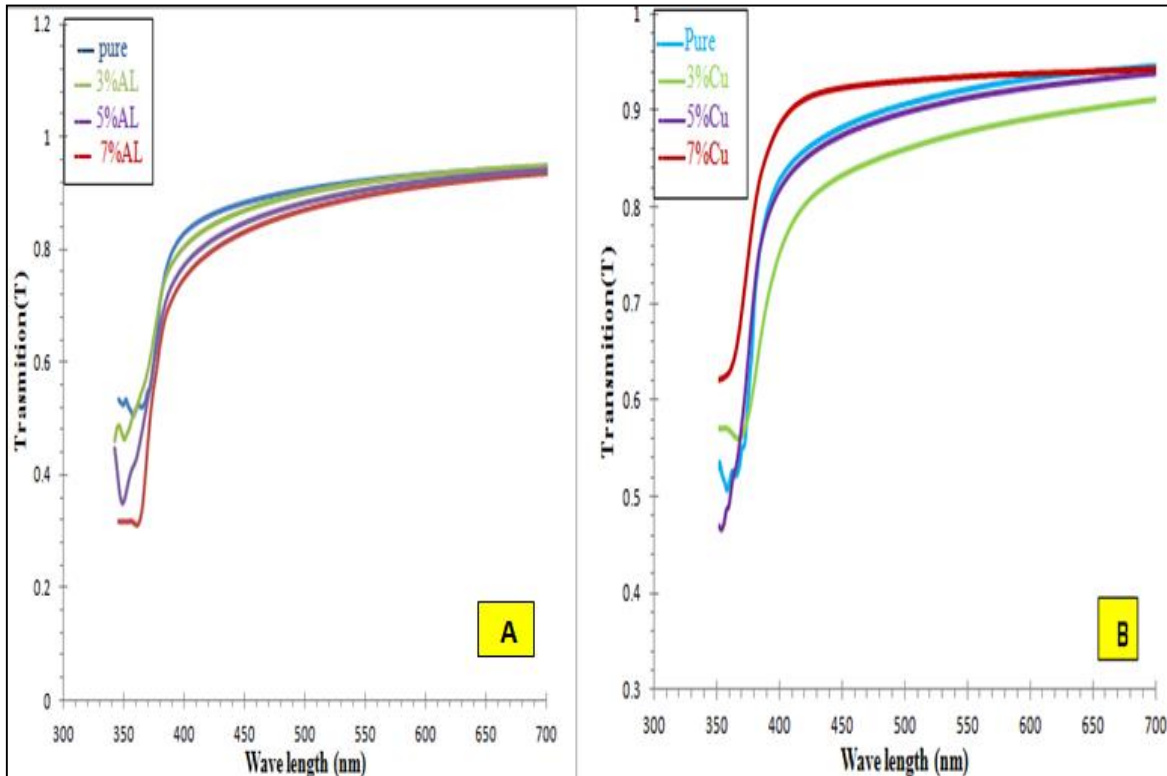
تمت دراسة الخصائص البصرية لأغشية (ZnO) النقية والمشوبة بالنحاس والالمنيوم يتراوح سمكها بين (500 nm— 600 nm) من خلال طيفي النفاذية والامتصاصية المسجلان للعينات ضمن مدى الأطوال الموجية (300-700) nm. الشكل (4) يبين تغير النفاذية مع الطول الموجي للأغشية النقية والمشوبة بـ AL و CU الشكل يبين ان الأغشية تبدي شفافية بصرية ضمن المنطقة المرئية ولجميع الأغشية بحيث تصل قيمة النفاذية أكثر من (90%) وتتغير قيمة النفاذية تبعاً لتغير نوعية وكمية التشويب فقد يلاحظ من الشكل (4) ان النفاذية تتناقص مع زيادة نسبة التشويب بالالمنيوم (شكل A) وتصل الى 87% وتزداد بزيادة نسبة التشويب بالنحاس (شكل B) وتصل الى 92% يمكن ان يعزى سبب نقصان النفاذية في حالة التشويب الى زيادة الخشونة السطحية للأغشية المحضرة كما يظهر ذلك من صور AFM لأن السطح الخشن يزيد من الاستطارة البصرية وبالتالي تنقص النفاذية [11]. إن سلوك الأغشية المشوبة بالنحاس تتناقص مع ما وجده الباحث Rahmani [12] والذي اشار الى تناقص النفاذية لأغشية ZnO مع زيادة نسبة التشويب للنحاس والسبب يمكن ان يعزى الى تغير سمك الأغشية او تأثير ظروف التحضير .

دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية اوكسيد الخارصين المشوبة بالالمنيوم والنحاس
المحضرة بطريقة التحلل الكيمائي الحراري

داود سلمان عبد القادر

جبير عبد الله نجم

حامد صالح الجميلي



الشكل (4) تغير النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية ZnO النقية والمشوبة بـAL, B-CU

فجوة الطاقة البصرية (E_g) لأغشية (ZnO) النقية والمشوبة تم حسابها للإنتقالات المباشرة والغير مباشرة فقد تم حساب (E_g) من خلال العلاقة الآتية: [13]

$$\alpha hv = B_o (hv - E_g^{opt})^r \dots \dots \dots (4)$$

إذ إن:

r : معامل أسي يُحدد نوع الانتقال.

B_o : ثابت يعتمد على نوع المادة.

vh : طاقة الفوتون بوحدات eV .

E_g^{opt} : فجوة الطاقة البصرية بوحدات eV .

α : معامل الامتصاص .

ويرسم العلاقة البيانية بين $(\alpha hv)^2$ وطاقة الفوتون (hv) وبإمتداد الخط المستقيم للمنحني تم ايجاد قيمة (E_g) كما في الشكلين (5) و (6) الذان يمثلان فجوة الطاقة البصرية لأغشية (ZnO) المشوبة بالالمنيوم والنحاس على التوالي ،إن قيم

دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الخارصين المشوبة بالألومنيوم والنحاس
المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

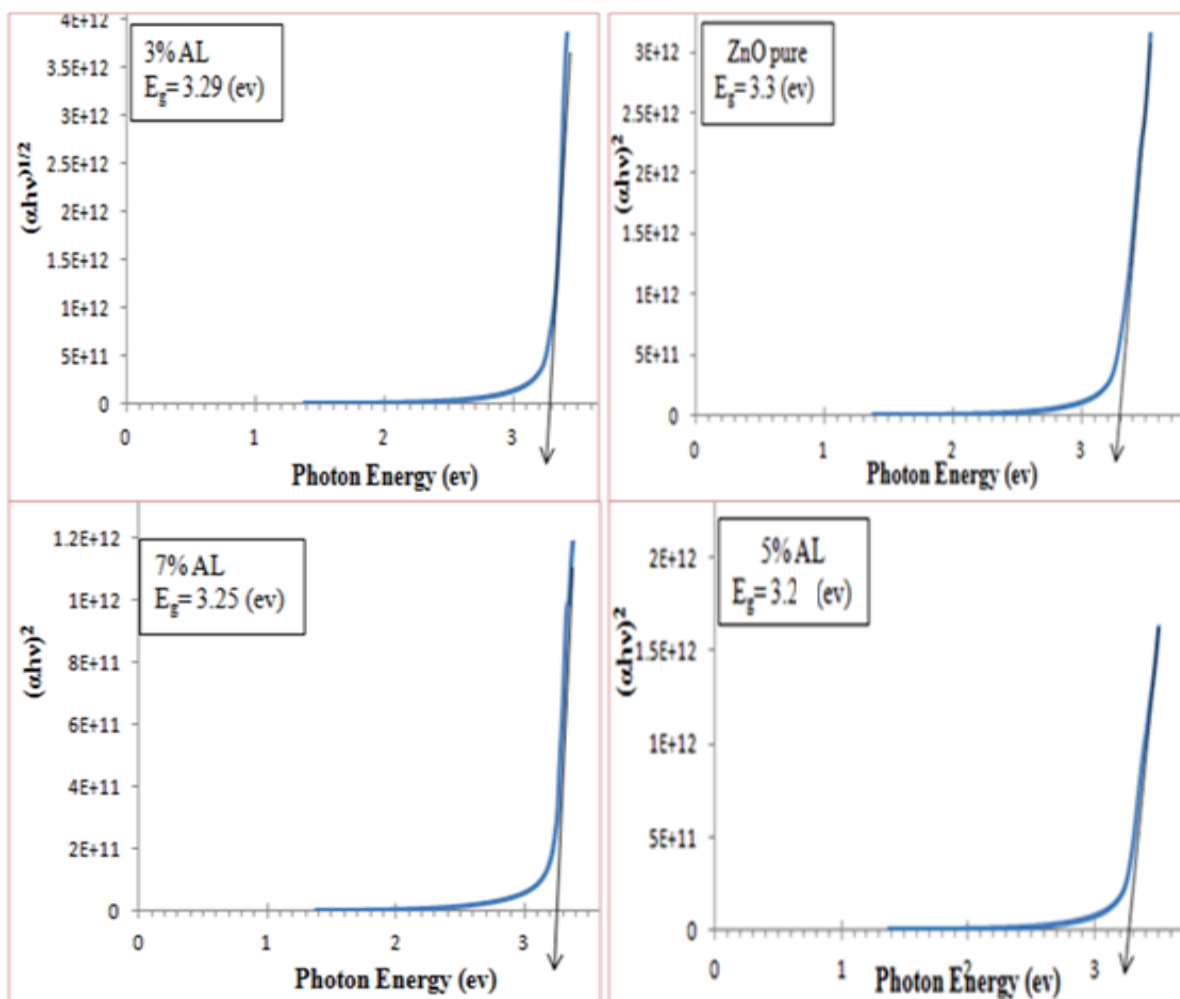
داود سلمان عبد القادر

جبير عبد الله نجم

حامد صالح الجميلي

(E_g) لأغشية (ZnO:AL) تناقصت قليلا مع زيادة نسبة التشويب ب AL بينما قيم (E_g) لأغشية (ZnO:CU) ازدادت قليلا مع زيادة نسبة التشويب ب (CU) كما في الأشكال (5) و (6).

في حالة التشويب، نلاحظ أن قيم فجوة الطاقة تقل تدريجيا بزيادة نسب التشويب وهذا يعني أن التشويب أدى إلى إزاحة حافة الامتصاص نحو الطاقات الواطئة والسبب في ذلك الى تكوين مستويات موضعية أسفل حزمة التوصيل إذ أدت الى امتصاص الفوتونات الأقل طاقة وزيادة في الانتقالات الالكترونية ومن ثم نقصان في قيم فجوة الطاقة البصرية.



شكل (5) الانتقالات الالكترونية المباشرة المسموحة كدالة لطاقة الفوتون الساقط لغشاء ZnO النقي والمشوب بالألومنيوم بنسب (3,5,7%)

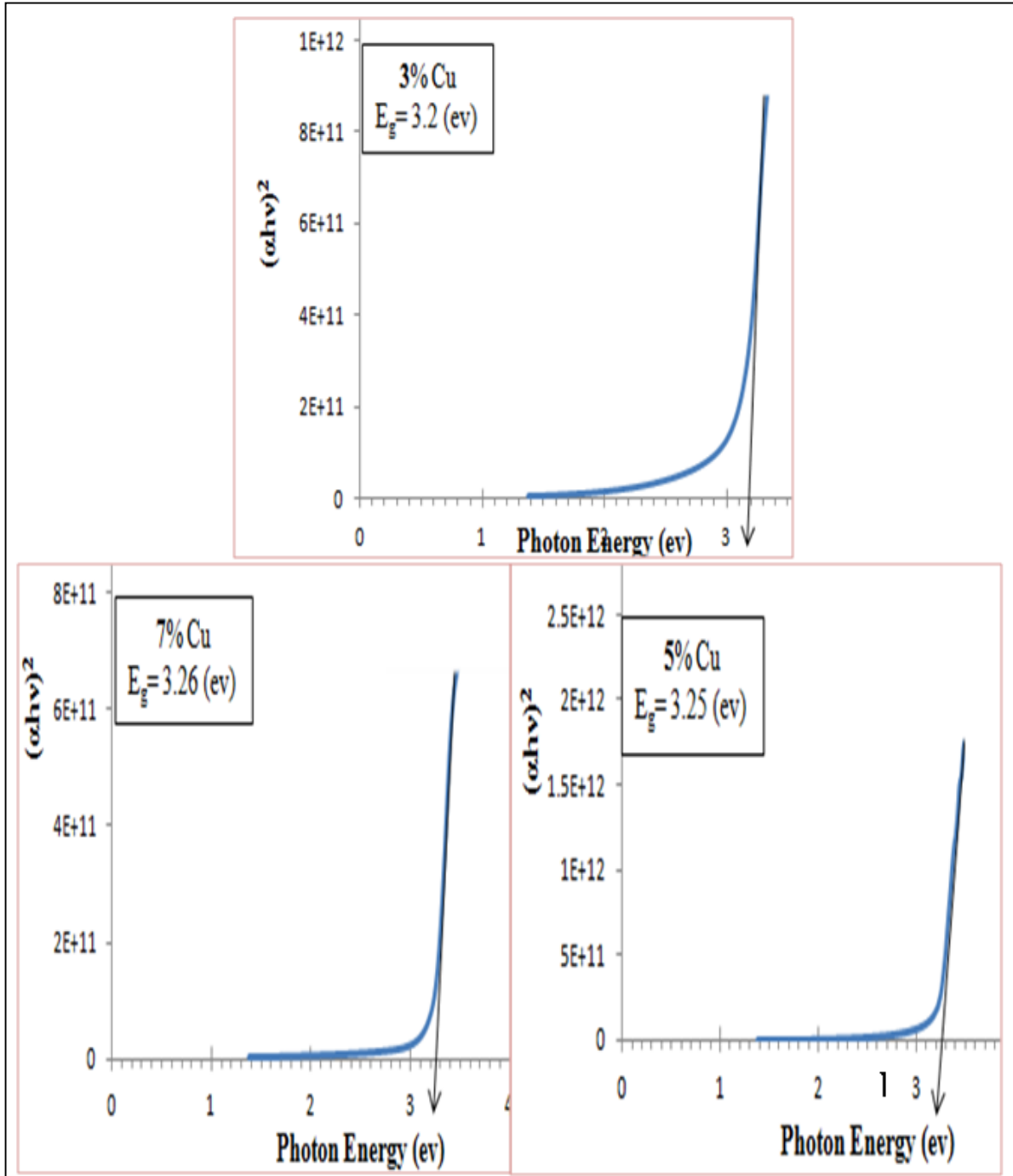
حيث ان $(\alpha h\nu)^2$ بوحدات $0(\text{eV}/\text{cm})^2$

دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية اوكسيد الخارصين المشوبة بالألومنيوم والنحاس
المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

داود سلمان عبد القادر

جبير عبد الله نجم

حامد صالح الجميلي



شكل (6) الأنتقالات الالكترونيه المباشرة المسموحة كدالة لطاقة الفوتون الساقط عند التشويب بالنحاس بنسب

(3,5,7%)

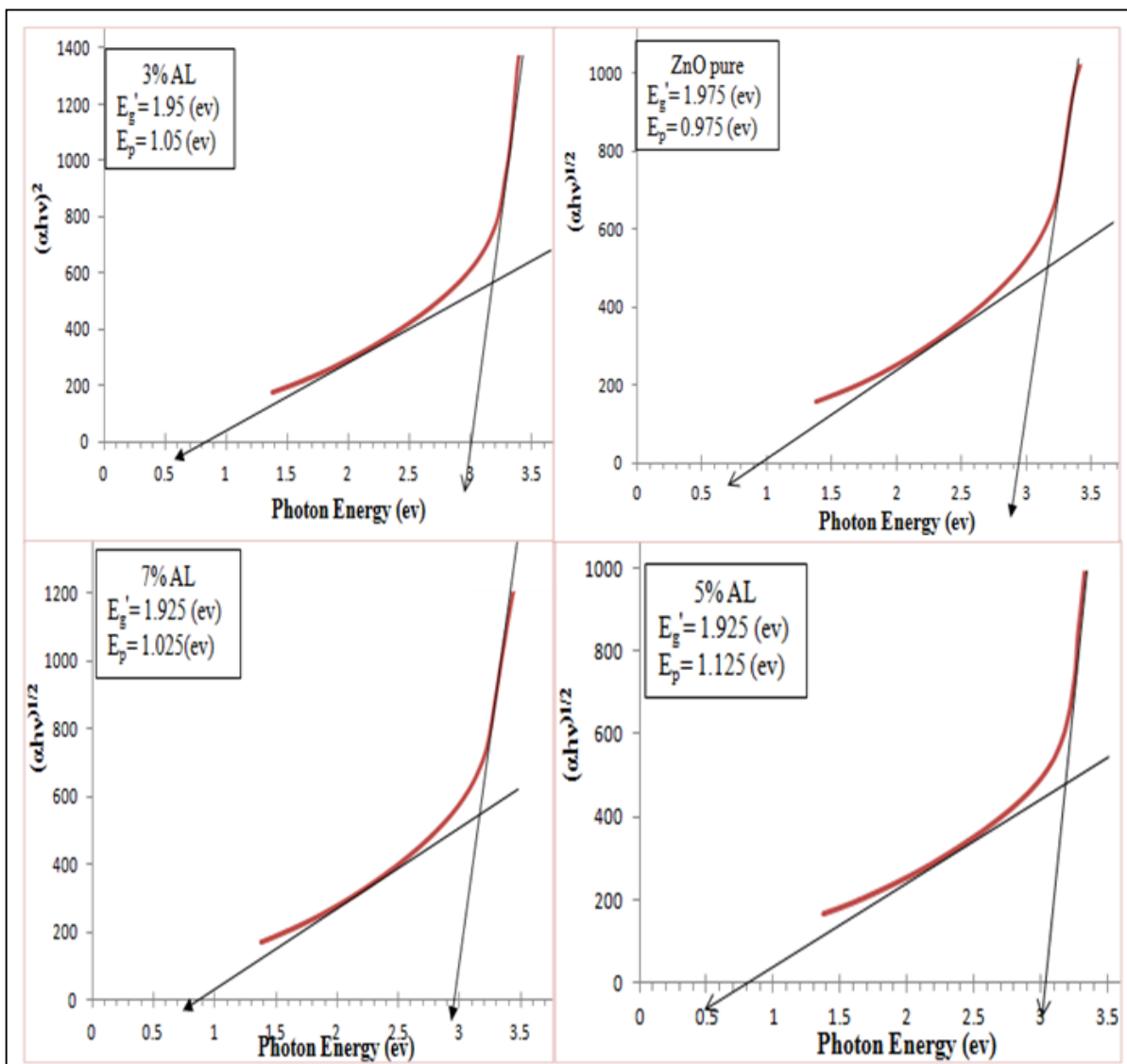
دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية اوكسيد الخارصين المشوبة بالألومنيوم والنحاس
المحضرة بطريقة التحلل الكيمائي الحراري

داود سلمان عبد القادر

جبير عبد الله نجم

حامد صالح الجميلي

الشكلين (7) و (8) يبينان العلاقة البيانية بين $(\alpha h\nu)^{1/2}$ و $(h\nu)$ وذلك لحساب قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقالات الغير مباشرة المسموحة لأغشية (ZnO:AL) و (ZnO:CU) على التوالي والتي تم حسابها بالاعتماد على العلاقة (4)، إن المنحني المرسوم يحتوي على جزئين مستقيمين الأول يقطع المحور $h\nu$ عند الطاقات الواطئة ويمثل الانتقالات التي يصاحبها امتصاص فوتون والثاني يقطع محور $h\nu$ عند الطاقات العالية والذي يمثل الانتقالات التي يصاحبها انبعاث فوتون ومن قيمتي التقاطعين تم حساب فجوة الطاقة للانتقالات الغير مباشرة المسموحة (E_g') وطاقة الفوتون (E_p)



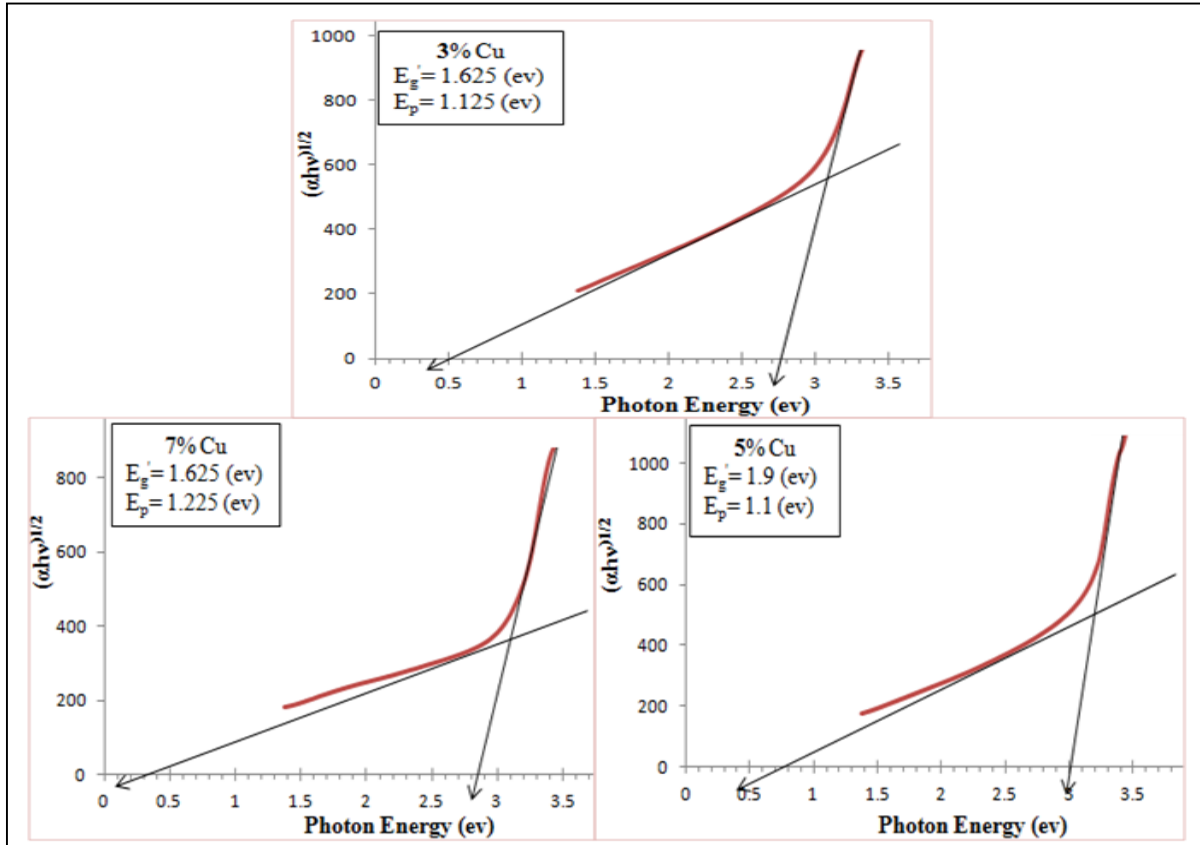
الشكل (7) انتقالات الالكترونية غير المباشرة المسموحة كدالة لطاقة الفوتون الساقط لغشاء ZnO النقي والمشوب بالألومنيوم بنسب (3,5,7%)

دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية اوكسيد الخارصين المشوبة بالالمنيوم والنحاس
المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

داود سلمان عبد القادر

جبير عبد الله نجم

حامد صالح الجميلي



الشكل (8) انتقالات الالكترونية غير المباشرة المسموحة كدالة لطاقة الفوتون الساقط عند التشويب بالنحاس بنسب (3,5,7%)

حيث ان α (hv)^{1/2} هي بوحدات (eV/cm)^{1/2}.

المصادر

1. Adachi, S. , "Properties of Group IV,III-V& II-VI Semiconductors", John Wiley and Sons Ltd., (2005).
2. Shan, F.K., Shin, B.C., Jang, S.W. and Yu,Y.S., "Studying the Structural and Optical Properties of ZnO:Cu Prepared by APCVD Technique", Journal of the European Society, Vol .24,pp .1015, (2004).

دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية اوكسيد الخارصين المشوبة بالألمنيوم والنحاس
المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

داود سلمان عبد القادر

جبير عبد الله نجم

حامد صالح الجميلي

3. Oztas, M. and Bedir, M., "Thin Solid Films", Vol .516, pp. 1703, (2008).
4. Yi, G.-C. and Wang, C., "Semicond. Sci. Technol.", Vol . 20, No .22, (2005).
5. Zhang, C., "High-quality oriented ZnO films grown by sol-gel process assisted with ZnO seed layer", Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol . 71, No .3, pp. 364-369, (2010).
6. A.M. Suhail*, E.K.Hassan, S S.Ahmed and M.K.M Alnoori, "Improvement Of The Photoresponse Of The Solar Blind ZnO Photoconductive UV Detector", Journal of Electron Devices, Vol. 8, pp. 268-274, (2010).
7. Shampa Mondal, Shatabda Bhattacharya, and P.Mitra. "Structural, Morphological, and LPG Sensing Properties of Al-Doped ZnO Thin Film Prepared by SILAR". pp. 6, (2013).
8. Wasan R. Al-azawi, Abdulla. M. Suhail, Q. G. Al-zaidi "Palladium – Doped ZnO Thin Film Hydrogen Gas Sensor". Vol. 3, No. 1, (2010).
9. B.D.Cullity, S.R.Stock, "Elements of X Ray Diffraction", 3rd ed, Prentice Hall, New York, (2001).
10. R. M. Jr, D. L. Morel, C. S. Ferekides, " Transparent conducting Oxide thin films of Cd₂ SnO₄ Prepared by RF magnetron co-sputtering of constituent binary Oxides " Thin Solid films , 484 ,26, (2005) .
11. D. Chakraborty, R. Gayen, S. Hussain, R. Bhar ,A. K. Ghoshal and A. K. Pal "ZnO/Ti Thin Film: Synthesis, Characterization and Methane Gas Sensing Property". No .390, pp .1205, (2012).
12. pM. B. Rahmani, S. H. Keshmiri, M. Shafiei, K. Latham, W. Wlodarski, J. du Plessis and K. Kalantar-Zadeh, "Transition from n- to p-Type of Spray Pyrolysis Deposited Cu Doped ZnO Thin Films for NO₂ Sensing". Vol. 7, PP. 1–8, (2009).
13. S. Salman Chiad, "Optical and Structural Properties of (SnO₂) Doped By Fluorine Irradiated by Gamma Rays", M,Sc. Thesis, University of Baghdad, (2005).