

دراسة الخصائص البصرية لغشاء CdS المحضر بطريقة التبخير الحراري في الفراغ

هند فاضل علوي، بتول درعم بلاوه، هناء فليح علي

قسم الفيزياء ، كلية العلوم للبنات ، جامعة بغداد

الخلاصة

حضّر غشاء متجانس من مادة كبريتيد الكاديوم (CdS) بطريقة التبخير الحراري في الفراغ تحت ضغط 10^{-6} Torr ورسب على ارضية زجاجية باستخدام حويض من مادة الموليبدنيوم (Mo). درست الخصائص البصرية له التي تشمل النفاذية والامتصاصية والانعكاسية ضمن مدى الاطوال الموجية (300-900)nm. كما درس معامل الانكسار ومعامل الخمود ومعامل الامتصاص وفجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح والممنوع وكانت قيمتها على التوالي 2.4eV و 2.25eV، وكان معامل امتصاص الغشاء عالياً يصل إلى $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

المقدمة

يعود الاهتمام بدراسة المواد شبه الموصلة إلى بداية القرن التاسع عشر فقد كان للاغشية الرقيقة اهمية كبيرة للاستعمال في العديد من المجالات فمنذ القدم استعمل السليكون المتوفر بكثرة على شكل مادة السليكا والسليكات التي تؤلف (25%) من مادة القشرة الارضية في العديد من المجالات، مثل صناعة الزجاج المستعمل في السيراميك، وفي طلاء الزجاج باملاح الفضة [1، 2]، ثم دخلت اشباه الموصلات في مجال التطبيقات العملية فاستعمل السليكون كمقومات (Rectifiers) للتيارات المتناوبة ذي التردد الواطيء في عام (1889)، كما تم بعدها استعمال اوكسيد النحاس عام (1927) بشكل واسع كمقومات قدرة واطئة في شاحنات البطاريات [3].

وفي عام (1939) استبدلت الكواشف البلورية بالصمامات الحرارية، وفي عام (1946) صنع الترانزستور ودخلت اشباه الموصلات في تصنيع الخلايا الشمسية، اذ صنعت اول خلية شمسية من مادة السليكون في عام (1954) تقوم هذه الخلية بتحويل الضوء إلى طاقة كهربائية بكفاءة مقبولة بعدها استعملت كمصدر قدرة في السفن الفضائية [4]، ودخلت اشباه الموصلات في تقنية انتاج الليزر عام (1962) اذ استعمل ارسنيد الكاليوم (GaAs) في انتاج اول ليزر شبه موصل [5].

يعد مركب (CdS) احد مركبات شبه الموصلة للمجموعة (الثانية-السادسة) (II-VI) ويمتلك فجوة طاقة مباشرة (Direct Band Gap)، ومعامل امتصاص عالٍ ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) في مدى الطيف المرئي، [6، 7] ويمكن انتاج اغشية رقيقة منه ذي مواصفات عالية الجودة وتقنيات متعددة وبكلفة قليلة. وقد ازداد الاهتمام بشكل ملحوظ بهذه المادة خلال السنتين الاخيرة بسبب اثباتها نجاحاً في تطبيقات التوصيلية الضوئية فضلاً عن النبائط والخلايا الشمسية وكواشف الاشعاعات والثنائيات [8].

كما يستعمل في الالكترونيات الضوئية Optoelectronic [9، 10] و Piezo-electronic [11] وبسبب امتلاك CdS فجوة طاقة متوسطة، وكفاية تحويل مقبولة واستقرارية وذي كلفة واطئة فقد استعملت مع مواد اخرى لتكوين خلايا شمسية متعددة المفارق مثل CdS/Cu₂S و CdS/CdTe [12، 13].

كما انه يكون اصباغ حرارية ثابتة باضافة CdTe و Hg اليه، اذ يتغير اللون من الاحمر الغامق الى الاصفر [14]. ويمكن استعماله أغشية رقيقة نفاذة للضوء المرئي لان حزمة الطاقة للضوء المرئي عبر الغشاء هي 3.0eV-1.5eV [15، 16] كما يستعمل CdS المحضر بطريقة التبخير كمتحسس للغاز (Gas sensors) للكشف عن الاوكسجين [17] وكذلك يستعمل كغلاف للحماية والديكور (Decorative and protective coating) [18]. تحضر اغشية CdS بطرائق عديدة منها التبخير الحراري في الفراغ وطريقة التريذ Sputtering، و CBD (Chemical bath deposition)، و MOCVD (Metal organic chemical vapour deposition) والرش Spray، و MBE (Molecular beam epitaxy) و SILAR (Successive ionic layer adsorption and reaction) [19]. وقد تم في هذا البحث استعمال طريقة التبخير الحراري في الفراغ، اذ ان الاغشية المحضرة بهذه الطريقة تتميز بالانتظام والتجانس وخلوها من الشوائب [20].

الجانب العملي

تم في هذا البحث تحضير غشاء CdS باستخدام منظومة تبخير من نوع (Lybold Coating Unit) تحت ضغط واطيء بحدود (10^{-6} Torr) باستخدام حويض مصنوع من مادة الموليبيديوم (Mo) التي اختيرت لعدم تفاعلها مع المواد المراد تبخيرها ولان درجة انصهارها عالية حوالي ($2890K^0$) وللحويض غطاء مثقب من المادة نفسها لمنع تطاير مادة الغشاء خلال عملية الترسيب. وتم ترسيب غشاء (CdS) بسلك ($0.951\mu m$) على قواعد زجاجية من نوع (Soda glass) في درجة حرارة الغرفة وبمعدل ترسيب ($360\text{\AA}/s$).

القياسات البصرية

اجريت القياسات البصرية التي تشمل الامتصاصية (A) (Absorbance)، والنفاذية (T) (Transmittance) لغشاء (CdS) النقي ولمدى الاطوال الموجية (300-900)nm بواسطة جهاز (uv/vis Double Beam Spectrophotometer pu-8800) ذي الحزمتين المجهز من شركة (Philips). حسبت الانعكاسية من طيفي الامتصاصية والنفاذية باستخدام العلاقة الاتية:

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

حيث ان:

R: الانعكاسية، A: الامتصاصية، T: النفاذية

أما معامل الامتصاص (Absorption Coefficient) فقد حسب وفقاً للعلاقة [21]:

$$\alpha = 2.303(A/t) \quad \dots(2)$$

t: سمك الغشاء المحضر (μm)، α : معامل الامتصاص (cm^{-1})

اذ قيس سمك الغشاء بالطريقة الوزنية وطريقة التداخل الضوئي التي تعد من افضل الطرائق الدقيقة في قياس سمك الاغشية [22].

حسب معامل الخمود اعتماداً على معامل الامتصاص وفقاً للعلاقة [23]:

$$K = \left(\frac{\alpha \lambda}{4\pi} \right) \quad \dots(3)$$

حيث ان:

K: معامل الخمود، λ : الطول الموجي

ومن خلال معرفة معامل الخمود والانعكاسية الطيفية يمكن حساب معامل الانكسار وفقاً للعلاقة الاتية [24]:

$$n = [(1 + R/1 - R)^2 - (K^2 + 1)^{1/2} + [(1 + R)/(1 - R)] \quad \dots(4)$$

تعد دراسة الخصائص البصرية بدءاً من الثوابت البصرية وحساب فجوة الطاقة البصرية من الدراسات المهمة لعلاقتها بسلوكية المواد شبه الموصلة وتحديد مدى ملائمتها للتطبيقات المختلفة.

النتائج والمناقشة

1. طيف الامتصاصية والنفاذية والانعكاسية للغشاء المحضر

- الامتصاصية والنفاذية Absorbance and Transmittance

يبين الشكل (1) طيف الامتصاصية كدالة لطاقة الفوتون. من دراسة طيف النفاذية لغشاء (CdS) كدالة لطاقة الفوتون كما في الشكل (2) يلاحظ ظهور قمم التداخل في طيف النفاذية الذي يعزى إلى التوافق في اتجاهية الحبيبات وفي اتجاه مستوى الانماء البلوري الموازي لسطح الارضية التي تم ترسيب الغشاء عليه، وكما نلاحظ ان الغشاء المحضر يمتلك نفاذية عالية بحدود 70% عند حافة الامتصاص التي تمثل الحد الفاصل بين المنطقة التي يكون فيها امتصاص الضوء عالياً والمنطقة التي يكون فيها امتصاص الضوء قليلاً (المنطقة الشفافة للضوء).

- الانعكاسية Reflectance

يبين الشكل (3) تغير طيف الانعكاسية كدالة لطاقة الفوتون لغشاء (CdS) التي حسبت اعتماداً على العلاقة (1) اذ يلاحظ تزايد الانعكاسية تدريجياً مع تزايد طاقة الفوتون بعدها نحصل على هبوط تدريجي مع زيادة طاقة الفوتون ثم زيادة سريعة عند الطاقات الفوتونية العالية. وقد يكون سبب هذا التغير هو الاختلاف في امتصاصية الاغشية فضلاً عن التركيب البلوري للاغشية.

2. حساب معامل الامتصاص Absorption coefficient

قيس معامل الامتصاص من طيف النفاذية والانعكاسية، اذ يعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة وخواص شبه الموصل وفجوة الطاقة البصرية ونوع الانتقالات الالكترونية التي تحدث بين الحزم الطاقية ومن خلاله يتم وضع تصور تقريبي على هيكلية الحزم الطاقية للاغشية المحضرة.

يوضح الشكل (4) تغير معامل الامتصاص البصري مع طاقة الفوتون لغشاء (CdS) ويلاحظ ان معامل الامتصاص يزداد تدريجياً بزيادة طاقة الفوتون وان العلاقة بين معامل الامتصاص وطاقة الفوتون، علاقة اسية كما يلاحظ ايضاً زيادة سريعة في معامل الامتصاص في مدى الطاقات الفوتونية العالية التي تتراوح بين (2.25-2.6eV) مما يدل على حصول انتقالات مباشرة يساعد في تحديد منطقة الامتصاص الاساسية ومن ثم تقدير قيمة فجوة الطاقة. لقد بينت الدراسات السابقة لغشاء CdS المحضر بطريقة الرش الكيميائي زيادة سريعة في معامل الامتصاص في مدى الطاقات الفوتونية العالية التي تتراوح بين (2.25-2.48eV) [25] وبين (2.4-2.6eV) [26] ويلاحظ ان معامل الامتصاص يتغير مع تغير طاقة الفوتون بصورة بطيئة عند الطاقات الواطنة ثم يزداد التغير بسرعة بالقرب من طاقة الامتصاص.

يمثل كيريتيد الكادميوم معامل امتصاص عال يصل مداه إلى (10^4 cm^{-1}) عند الطاقات الفوتونية العالية مما يرجح احتمالية حصول انتقالات الكترونية مباشرة ضمن هذا المدى من الطاقات.

ان معامل الامتصاص يساعد على استنتاج انواع الانتقالات الالكترونية فعندما تكون قيم معامل الامتصاص عالية $(\alpha > 10^3 \text{ cm}^{-1})$ عند الطاقات الفوتونية العالية يتوقع حدوث انتقالات الكترونية مباشرة وتكون طاقة زخم

الالكترونون والفوتون محفوظتين، أما عندما تكون قيم معامل الامتصاص واطئة ($\alpha < 10^3 \text{ cm}^{-1}$) عند الطاقات الفولتية الواطئة يتوقع حدوث انتقالات الكترونية غير مباشرة وفيها يحفظ زخم الالكترون والفوتون بمساعدة فونون [23، 24].

3. حساب الثوابت البصرية Optical Constants

توصف الخصائص البصرية للمواد شبه الموصلة من خلال الثوابت البصرية التي تضم معامل الخمود ومعامل الانكسار والتي من خلالها يمكن التعرف على نوع التطبيقات الملائمة لهذه المواد [26].

- معامل الخمود Extinction Coefficient

يبين الشكل (5) تغير معامل الخمود دالة لطاقة الفوتون لغشاء (CdS)، اذ يلاحظ ان معامل الخمود يسلك سلوكاً مشابهاً لمعامل الامتصاص لارتباط معامل الخمود مع معامل الامتصاص بموجب العلاقة (3) حيث يزداد معامل الخمود مع معامل الامتصاص.

كما ويلاحظ ان معامل الخمود يزداد تدريجياً بتزايد طاقة الفوتون ثم يتناقص تدريجياً يعقبها زيادة سريعة جداً عند الطاقات الفوتونية العالية. وهذا السلوك متفق عليه مع الدراسات السابقة لغشاء (CdS) المحضر بطريقة الرش الكيميائي [25، 26].

- معامل الانكسار Refractive Index

الشكل (6) يبين تغير معامل الانكسار مع طاقة الفوتون لغشاء (CdS) المحضر الذي حسب اعتماداً على العلاقة (4).

بينت النتائج ان طبيعة تغير معامل الانكسار مع طاقة الفوتون مشابهة لطبيعة تغير الانعكاسية مع طاقة الفوتون للغشاء نفسه اذ ان معامل الانكسار هو دالة للانعكاسية الطيفية، عليه انعكست نتائج الانعكاسية الطيفية وتغيرها على نتائج معامل الانكسار.

ان سلوك معامل الانكسار يتغير مع تغير ظروف التحضير والتقنية المستخدمة في التحضير، اذ اكد الباحثون J. Aranda et al ان قيم معامل الانكسار تزداد بزيادة طاقة الفوتون [23] وزيادة خفيفة في قيم معامل الانكسار عند الطاقات العالية [25].

4. حساب فجوة الطاقة البصرية Optical Band Gap

عند رسم العلاقة البيانية بين كل من $(\alpha h\nu)^2$ و $(\alpha h\nu)^{2/3}$ و $(\alpha h\nu)^{1/3}$ و $(\alpha h\nu)^{1/2}$ مع طاقة الفوتون $(h\nu)$ ، يمكن من خلالها حساب قيمة فجوة الطاقة المباشرة المسموحة والممنوعة وفجوة الطاقة غير المباشرة المسموحة والممنوعة على التوالي. وعند رسم العلاقة البيانية بين $(\alpha h\nu)^2$ وطاقة الفوتون $(h\nu)$ حصلنا على افضل رسم بياني يمكن ان يكون امتداد الخط المستقيم يقطع محور $h\nu$ لتحدد قيمة فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح لغشاء (CdS) كما موضح بالشكل (7) وكانت قيمتها (2.4eV). وهذه النتيجة تتفق مع نتائج المصادر والبحوث المنشورة ضمن تقنيات تحضير مختلفة التي كانت قيمتها تتراوح بين (2.46-2.52eV) [19, 21, 23, 24, 27, 28, 29, 30, 31].

يوضح الشكل تغيراً خطياً عند مدى الطاقات العالية ولم يظهر هذا السلوك مع المنحنيات الاخرى مما يشير إلى حصول الانتقال الالكتروني المباشر المسموح في الغشاء المحضر، هناك تفاوت بين القيم المستحصلة لفجوة الطاقة وتأثرها بآلية تكوين الاغشية والظروف المصاحبة لعملية التحضير.

تعتمد قيمة فجوة الطاقة ونوعها على التركيب البلوري للمادة وكيفية توزيع الذرات في الشبكة البلورية وتركيب المستويات الطاقية [23]، وهذا يعني ان أي تغير في الخصائص التركيبية والمعلومات الأخرى يكون سبباً في أحداث تغيراً في قيمة فجوة الطاقة وفي نوع الانتقالات التي تحصل في الأغشية.

وجد في الشكل (8) ان فجوة الطاقة للانتقال المباشر الممنوع لغشاء (CdS) وتساوي (2.25eV) وان قيمة معامل الامتصاص عند هذه الطاقة يصل مداها إلى (10^3 cm^{-1}) مما يؤكد ان قيمة الطاقة المحسوبة هي فجوة الطاقة للانتقال المباشر الممنوع.

يلاحظ ان قيمة فجوة الطاقة للانتقال المباشر الممنوع اقل من قيمة فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح.

الاستنتاجات

1. تم الحصول على غشاء (CdS) بسمك (0.951) وينجاح بطريقة التبخير الحراري في الفراغ.
2. يمتلك كبريتيد الكاديوم فجوة طاقة للانتقال المباشر المسموح والممنوع تساوي (2.4)eV و (2.25eV) على التوالي.
3. ان العلاقة بين معامل الامتصاص، معامل الانكسار، الانعكاسية ومعامل الخمود مع طاقة الفوتون هي علاقة اسية.
4. يمتلك (CdS) معامل امتصاص عال يصل مداه الى (10^4 cm^{-1}) عند الطاقات الفوتونية العالية التي يصل مداها الى (2.6eV) مما يرجح احتمالية حصول انتقالات الكترونية مباشرة ضمن هذا المدى من الطاقات.

المصادر

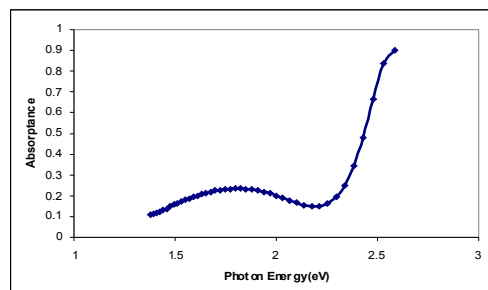
1. Smith, R.A. (1987), Semiconductors, Cambridge, University Press 2nd ed.
2. Sze, S.M. "Semiconductor Devices Physics and Technology", John Wiley and Sons, New York.
3. Seeger, K. (1978), Semiconductor Phys., Wien, New York.
4. Green, M.A. (1989) Solar cells, Translated by Y.M. Hassan, University of Mosul.
5. Kandela, S.A. (1988), Laser Phys., University of Baghdad.
6. Heo, H.; Thn, R.; Lee, R.; Han, Y. and Kim, D. (2003), Solar Energy Materials and Solar Cells, 75: 193-203.
7. Cruz, L.R.; de Avillez, R.R.; de Superficies Y de Vacio, (1999) 9, 92-95.
8. Al-Ani, S.K.; Ismail, R.A.; Al-Ta'ay, H.F. (2005) Iraqi J. of Appl. Phys. 1, 2, 13-17.
9. Iyechika, Y.; Wigner, G.; Jager, D.; Witt, A. and Klingshirn C. (1988) SPIE Opt. Comput., 88, 103.
10. Bogdanov S.V. and Lyssenko, V.G. (1988) Phys. Status Solidi, B150, 593.
11. de Kerk, J. and Kelly, E.F. (1964) Appl. Phys. Lett. 5, 2.
12. Lee J.S and Im, H.B. (1980) J. Mater. Sci., 4, 703.
13. Nakayama, N.; Matsumoto, H.; Nakano A.; Ikegami, S.; Uda, H. and Yamashita, T. (1980) Japn. Phys., 4, 703.
14. www <http://en.wikipedia>, the free encyclopedia.
15. Okujagu, C.U. and Okeke, C.E. (1997) "Effect of material properties on the transmission of selective transmitting thin films, NJP, 9, 1.
16. Cody, C.A.; Brook, B.G. and Abele, B. (1982) "Optical absorption above the optical gap of amorphous silicon hydride", Solar Energy Materials, 231-240.
17. Smyntyna, V.A.; Gersutenko, V. Sashulies, S. (1994) Sensors and Actuators B, 18-19, 464.

18. Ibanga, E.J.; Okeke, C.E. and Ahmed, A.D. (2003) "Growth and characterization of Aluminum antimonide film produced by chemical bath deposition technique, NJP, 15, 1.

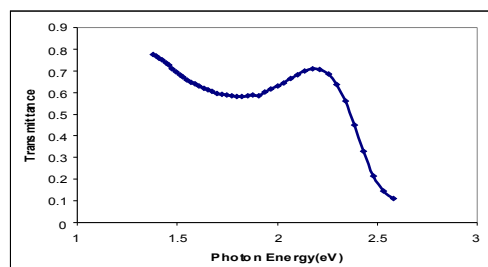
19. Ates, A.; Yildirim, M.A.; Kundakci, M. and Yildirim, M. (2007) "Investigation of optical and structural properties of CdS thin films, Chinese J. of Phys., 45, 2-1, 135-141.
20. Al-Ani, S.K.J. ; Ismail, R.A. and A-Taa'y, H.F. (2006) J. Mater Sci., Mater Electron, 17:819-824.
21. Rusu, G.G and Caraman, I. A: (2000) Appl. Phys., 70(5):565.
22. Chopra, K.L. (1969) "Thin films phenomena", McGraw-Hill, New York.
23. Pankove, J.I (1971). Optical processes in semiconductors, Prentice-Hall, New Jersey,.
24. Alias, M.F. (1998) ,Optoelectronic study of a Se-Ge-Al a-Si-Ge-Al(As): H Films, Ph.D. Thesis, University of Baghdad, Department of physics.

25. جاكين هاري نجوان (1998) "تأثير التشيع على الخواص البصرية لآغشية CdS المحضرة بطريقة الرش الكيمائي الحراري، رسالة ماجستير -الجامعة المستنصرية.

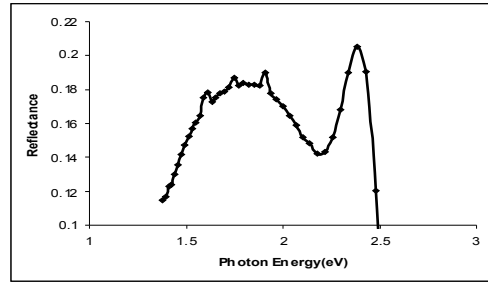
27. Senkhil, K.; Manalraj, D. and Narayandass, K.Sa. (2001) "Structural and optical properties of CdS thin films" Science Direct, 169-170, 15, 476-479.
28. Ates, A.; Yildirim, M.A.; Kundakci, M. and Yildirim, H.: (2008), Investigation of energy gap and optical properties of cubic CdS epilayers", Applied Surface Science, in press.
26. سعاد غفوري، (1997) "تصنيع ودراسة الخصائص الكهرو بصرية لكاشف التوصيل الضوئي في كبريتيد الكاديوم المطعم (CdS:Cu) بطريقة الرش الكيمائي الحراري"، رسالة ماجستير - جامعة بغداد - كلية التربية للبنات.
29. Patidar, D.; Sharma, R.; Jain, N. ; Sharma T. and Saxena, N. (2006), Optical properties of CdS Sintered film, Bull. Mater. Sci., 29, 1, 21-24.
30. Ugwu, E.L. (2006), Optical properties of Iron Halide (FeCl_2) thin film deposited using solution growth technique (SGT). PJST 7, 2, 97-102.
31. Ugwa, E.I. Onah, D.U. (2007), Optical characteristics of chemical bath deposited CdS thin film characteristics within UV, Visible, and NIR radiation", the Pacific Journal of Science and Technology, 8(1): 155-161.



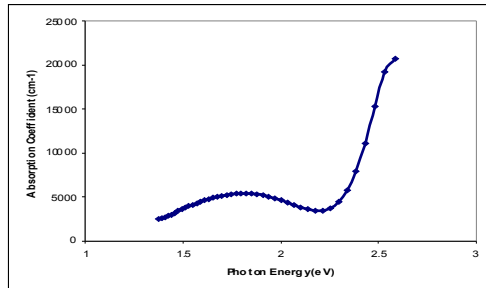
شكل (1): طيف الامتصاصية لغشاء CdS دالة لطاقة الفوتون



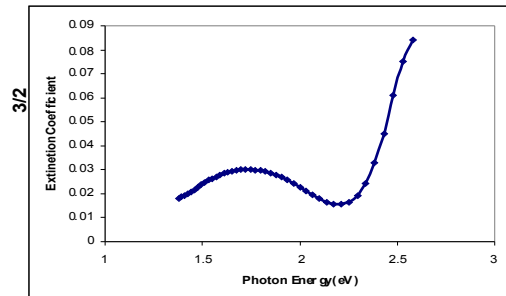
شكل (2): طيف النفاذية لغشاء CdS دالة لطاقة الفوتون



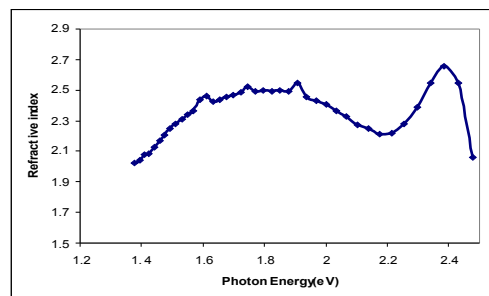
شكل (3): طيف الانعكاسية لغشاء CdS دالة لطاقة الفوتون



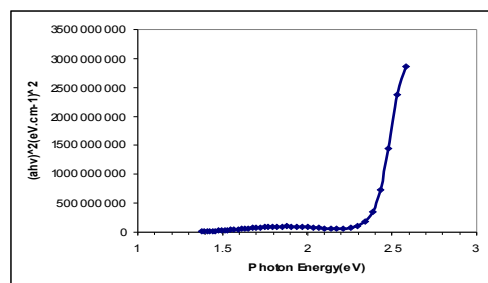
شكل (4): تغير معامل الامتصاص البصري مع طاقة الفوتون



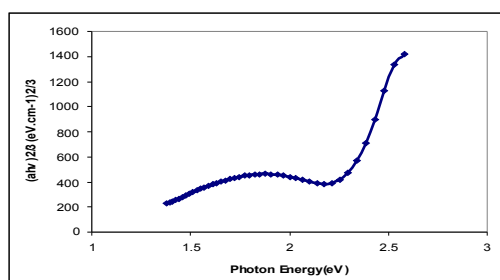
شكل (5): تغير معامل الخمود مع طاقة الفوتون



شكل (6): تغير معامل الانكسار مع طاقة الفوتون



شكل (7): $(\alpha h\nu)^2$ مع طاقة الفوتون



شكل (8): $(\alpha h\nu)^{2/3}$ مع طاقة الفوتون

Study of Optical Properties of CdS Films Prepared by Thermal Evaporation in Vacuum

H.F.Elawi, B.D.Balwa, H.F. Ali

Department of Physics , College of Science for Women, University of Baghdad

Abstract

CdS films were prepared by thermal evaporation at pressure (10^{-6} torr) of $1\mu\text{m}$ thickness onto glass substrate by using (Mo) boat. The optical properties of CdS films, absorbance, transmittance and reflectance were studied in wavelength range of (300-900)nm.

The refractive index, extinction coefficient, and absorption coefficient were also studied.

It's found that CdS films have allowed direct and forbidden transition with energy gap 2.4eV and 2.25eV respectively and it also has high absorption coefficient ($\alpha > 10^4 \text{cm}^{-1}$).