تحضير ودراسة الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الكادميوم الحديدي $FeCdS_3$ النانوي الرقيقة المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري

عبد المجيد عيادة ابراهيم[1] ، رائد عبد الوهاب اسماعيل[2] ، جاسم محمد مرعي[1]

[1]قسم الفيزياء ، كلية التربية ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

[2]قسم العلوم التطبيقية ، الجامعة التكنلوجية ، بغداد ، العراق

(تاريخ الاستلام: 27 / 9 / 2012 ---- تاريخ القبول: 14 / 11 / 2012)

الملخص

تم في هذا البحث تحضير أغشية $FeCdS_3$ النانوي على قواعد زجاجية بتقنية الرش الكيميائي الحراري ، وعند درجات حرارة قاعدة مختلفة (300ºC,400ºC) ، وتركيز مولاري متعدد mol(0.2, 0.1, 0.05).

تم دراسة الخواص البصرية لكافة الأغشية المحضرة ولمختلف الظروف ، وقد لوحظ ان النفاذية تزداد مع زيادة درجة حرارة القاعدة لتصل الى اعلى قيمة لها (79.44%) عند تركيز (0.2M) . بينما تقل عند زيادة التركيز المولاري فكانت اعلى قيمة لها عند (0.05M) حيث وصلت الى (83.44%) . كذلك تم حساب معامل الأمتصاص وعلاقته مع طاقة الفوتون فوجد ان قيمتة كانت ($\alpha > 10^{\wedge 5}$) . ان فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح كانت قيمتها تتراوح بين eV (2.48– 2.13) عند درجة حرارة (300ºC) ، وكذلك eV (2.55 – 2.28) عند درجة حرارة (400ºC) ، ولوحظ ان قيمة فجوة الطاقة تقل بزيادة تركيز محلول الرش . بينما تزداد مع زيادة درجة الحرارة . وان قيمتها تكون محصورة بين فجوة الطاقة للمركب FeS_2 وفجوة الطاقة للمركب CdS التي تتراوح قيمهما بين eV (2.4 – 2.16).

المقدمة (Introduction)

ان مساحة واسعة من الاغشية الرقيقة الشبه موصلة تتكون من اتصال (معدن – معدن كبريتيد) او (معدن – معدن selenids) ، والتي يمكن ان ترسب على المعادن والزجاج او ركائز بوليميرية polymer وتحتوي على ايونات معدنية معقدة ومصدر للكبريتيد ومن هذه المواد الشبة موصلة المركب $FeCdS_3$ ذو التركيب النانوي [1]. ان مصطلح الغشاء الرقيق يستخدم لوصف طبقة او عدة طبقات من ذرات المادة التي لا يتجاوز سمكها مايكروناً واحداً او أقل ، ، ويمكن استخدام الغشاء في الطلاءات الواقية من اشعة الشمس مثل النظارات الشمسية وذلك لحماية العيون من حروق الشمس الناتجة من الأشعة فوق البنفسجية. كما يستخدم في طلاء سقوف بيوت الدواجن وجدرانها ، وذلك لحماية الأفراخ الصغار التي لاتمتلك ريش كثيف من الأشعة فوق البنفسجية ، والمحافظةعلى ابقاء جزء من الطيف المرئي لتدفئة البيت والأضاءة [2]. وكثير من التطبيقات ، وجد بان الغشاء يكون بلوري نانوي (nanocrystaline) في الطبيعة اما في مرحلة الخليط يكون FeS_2 ذو تركيب معيني (orthorhombic) بينما CdS لة تركيب سداسي (hexagonal) [3]. تعد اغشية $FeCdS_3$ من المواد شبة الموصلة ذات توصيلية من نوع n – type ، وتنتمي الى المجموعة (VIII – IIB – VIB) من المعادن ، وتمتلك لون اصفر محمر اي ضارب الى اللون البني ، وذات فجوات طاقة مباشرة تقدر بحوالي(2.30 eV)[4,2].

الهدف من البحث

يهدف البحث الى تحضير غشاء كبريتيد الكادميوم الحديدي النانوي ($FeCdS_3$) بطريقة الرش الكيميائي الحراري (Chemical spray pyrolysis) ، ودراسة الخواص البصرية وذلك لأمكانية استخدام الغشاء في صناعة الخلايا الشمسية والكواشف .

الجانب النظري

الخواص البصرية Optical Properties

ان لدراسة الخواص البصرية لأشباه الموصلات اهمية تقنية وتطبيقية كبيرة ، اذ تعد هذه الخواص من الصفات المهمة لفهم الية الانتقالات الالكترونية بين حزم الطاقة خلال قياس امتصاص ونفاذ الاشعة للمادة شبه الموصلة ، وتعتمد الخواص البصرية لأغشية اشباه الموصلات على طريقة وظروف التحضير. من معدل ترسيب ودرجة حرارة اساس وتلدين وغيرها، اذ ان اي تغيير في هذه الظروف يؤدي الى انحراف حافة الامتصاص الى طاقات اعلى أو أوطأ[5] . وتمثل حافة الامتصاص اقل فرق في الطاقة بين اعلى نقطة في حزمة التكافؤ واوطأ نقطة في حزمة التوصيل[6] .

النفاذية Transmittance

تعرف النفاذية على انها النسبة بين شدة الشعاع النافذ عبر المادة الى شدة الشعاع الساقط [7].

$$T = I_T / I_\circ$$

T: النفاذية % ، $I_\circ$:الشعاع الساقط ، I_T: الشعاع النافذ [8].

وتعتمد النفاذية بشكل كبير على التركيب الكيميائي والبلوري للمادة ، وكذلك تعتمد على سمك الغشاء ، فبزيادة السمك تقل النفاذية وذلك بسبب حصول ظاهرة الأمتصاص البصري ، وتتأثر النفاذية بوجود العيوب السطحية وخشونة السطح فأنهما يعملان على زيادة تشتت الشعاع الساقط والذي يؤدي بدوره الى نقصان نفاذية الأغشية المحضرة [9] .

معامل الامتصاص Absorption Coefficient

يعرف معامل الامتصاص(α) بأنه نسبة التناقص في فيض طاقة الإشعاع الساقط بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل

الوسط، ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتون (hυ) وخصائص شبه الموصل فيما يخص طاقة الفجوة لشبه الموصل ونوع الانتقالات الإلكترونية.

إذا كانت شدة الضوء الساقط (I_o) على مادة سمكها (t) ومعامل امتصاصها(α) فإن شدة الضوء النافذ(I) خلال هذه المادة تعطى وفق معادلة لامبرت الآتية[10]:-

$$I = I_o e^{-\alpha t}$$

إذ إن t: سمك الغشاء الرقيق. α : معامل الامتصاص، يقاس بوحدة (cm^{-1}).

إذ إن المقدار $\left(\text{Log}\frac{I_o}{I}\right)$ يمثل (A_o) وهي امتصاصية الغشاء الرقيق . شدة الأشعة الساقطة تتناقص بشكل أسـ ي ($e^{-\alpha t}$) خلال المادة ، ومعامل الامتصاص(α) يمثل نسبة التناقص في طاقة الاشعاع خلال المادة [11]. إذن يمكن حساب معامل الامتصاص كما يلي:

$$\alpha = 2.303\ A_o / t$$

فجوة الطاقة البصرية :- Optical Energy Gap

تعرف بأنها الطاقة اللازمة لإثارة (نقل) الالكترونات من قمة حزمة التكافؤ الى قعر حزمة التوصيل ، وقد سميت بالمحظورة أو الممنوعة لأنها مكان خالي تقريبا من المستويات ولا تستقر فيها الالكترونات في اشباه الموصلات النقية وا ٍنما تتواجد فيها لفترة زمنية قصيرة جدا في اشباه الموصلات المشوبة وهذه الفجوة تحدد نوع المادة ألصلبه [12]. ويمكن حساب فجوة الطاقة البصرية لجميع الأغشية المحضرة بدلالة معامل الامتصاص، وطاقة الفوتون الساقط (E) دالة للطول الموجي المقاس بوحدات (nm) ، ومن معرفة طاقة الفوتون ومعامل الامتصاص واستخدام المعادلة الآتية [8] . يمكن رسم العلاقة $(ahu)^2$ دالة لطاقة الفوتون ، ومن خلالها يتم حساب فجوة الطاقة البصرية (E_g) مباشرة من خلال رسم المماس للمنحني ليقطع محور السينات ، فنقطة تقاطع المماس مع محور السينات تساوي فجوة الطاقة الممنوعة :

$$\alpha h\upsilon = A_o (h\upsilon - E_g)^r$$

h: ثابت بلانك ، **A_o** : ثابت ، r:عدد نسبي قيمته (3,2,3/2,1/2) ، **υ:** تردد الشعاع الساقط .

الجانب العملي : Experimental details

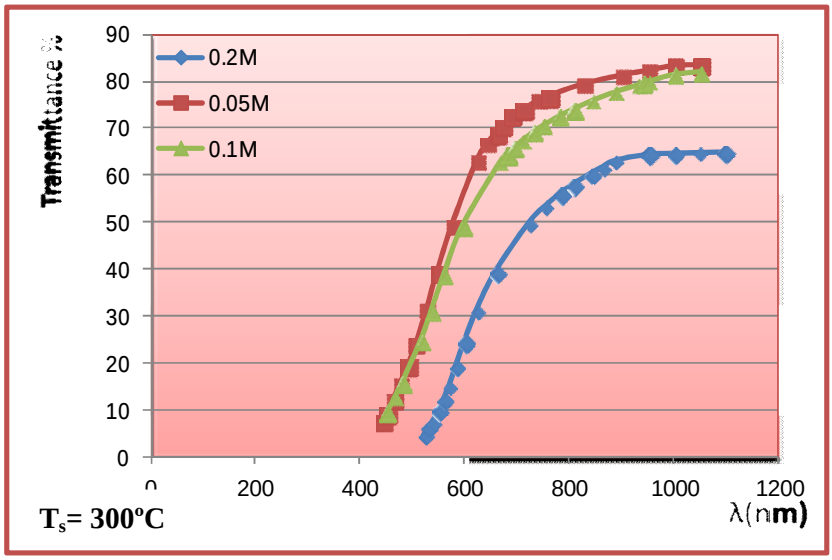
تم تحضير أغشية $FeCdS_3$ النانوية بطريقة الرش الكيميائي الحراري بأستخدام نترات الحديد الثلاثي [$Fe(NO_3)_3 9H_2O$] وهي بلورات بنفسجية فاتحه ، ومادة كلوريد الكادميوم وهو مركب كيميائي له الصيغة الكيميائية $CdCl_2$ ويكون على شكل بلورات بيضاء ، ويكون كمصدر لأيونات الكادميوم Cd^{+2} . أما بالنسبة للمحلول المحتوي على ايونات الكبريت (S^{-2}) فقد تم استخدام مادة الثايويوريا والتي صيغتها الكيميائية هي $CS(NH_2)_2$ ، وهي مادة على شكل بلورات بيضاء اللون سريعة الذوبان في الماء المقطر. يوضع كل مركب من مكونات المحلول في (10ml) من الماء المقطر ، ومن ثم توضع هذه المحاليل على خلاط مغناطيسي (Magnetic stirrer) لمدة (10min) وكل على انفراد . يتم تحضيرها بمولاريات متساوية لجميع المكونات الثلاثة ثم تخلط جميعها وتوضع على الخلاط المغناطيسي لمدة (15min) لضمان الخلط بصورة جيدة ليكون جاهزا للاستخدام ، وبذلك يتم الحصول على محلول رائق ذو لون اصفر محمر اي ضارب الى اللون البني ، حيث تم تحضير المحلول بظروف مختلفة ومولاريات مختلفة (0.05M ,0.1M,0.2M) ، ودرجات حرارة قاعدة متعددة (300ºC , 350ºC , 400ºC)، وبمعدلات رش متغيرة الى ان تم الحصول على غشاء متجانس . حضرت الاغشية على قواعد زجاجية رقيقة جدا بسمك (100 nm) وبمساحة ($2.5*2.5cm^2$). تغسل القواعد أولا بالماء العادي ومسحوق الغسيل لإزالة الاوساخ التقليدية . ثم تغسل بعد ذلك بالماء المقطر (Distilled water) ، وتغمر في كحول الاثيل (C_2H_5OH) ثم تغمر في الماء المقطر مرة ثانية ، ويتم اخراجها وتجفف بالهواء ثم تغمر في اناء يحوي كحول أسيتون لأزالة أي اثار دهنية متبقية على العينة بعدها تغسل بالماء المقطر . واخيرا تجفف جيدا بوساطة مضخة هواء اعتيادية (Blower) وبذلك تكون القواعد الزجاجية خالية من الشوائب او العوالق وجاهزة لترسيب الغشاء عليها .

النتائج والمناقشة Results and Discussion

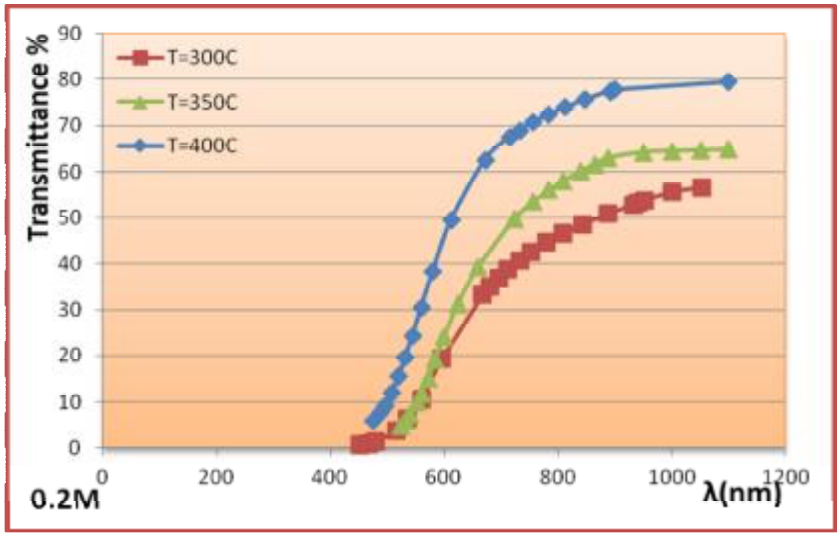
النفاذية Transmittance

تم قياس النفاذية (T) لجميع العينات عند تراكيز مختلفة (0.05M,0.1M,0.2M) ، وسماك متقاربة ودرجات حرارة قاعدة مختلفة (300ºC,350ºC,400ºC) باستخدام جهاز المطياف ضمن المدى nm (300-1100) ، ومن خلال دراسة طيف النفاذية لأغشية $FeCdS_3$ الرقيقة عند مختلف التراكيز ودرجة حرارة ثابتة (300ºC) كانت نفاذية الأغشية عالية عند الأطوال الموجية في المنطقة المرئية ولو حظ أن أفضل نفاذية للأغشية تكون عند التراكيز (0.05M,0.1M) . نلاحظ أن النفاذية تزداد مع زيادة الطول الموجي وتصل الى (83.44%,81.92%) على التوالي ويظهر ذلك بوضوح من الشكل البياني (1)، وتظهر للنفاذية منطقتين متميزتين الأولى عند الأطوال الموجية القصيرة الاقل من (450nm) حيث تزداد فيها النفاذية بشكل مفاجئ مع زيادة الطول الموجي (jump) وتعزى هذه الظاهرة إلى انتقال (حزمة – حزمة) إذ يظهر سلوك انتقالات مباشرة في هذه المنطقة ، أما المنطقة الثانية والتي هي أكبر من (600nm) نلاحظ إن المنحني يميل إلى التشبع وتصل فيه النفاذية إلى(83.44%) عند تركيز مولاري (0.05M) و(81.92%)عند(0.1M) وهذا يؤهل الغشاء أن يكون مادة مضادة للانعكاس عند ترسيبها.

الشكل (2) يوضح طيف النفاذية للأغشية $FeCdS_3$ المحضرة عند تركيز (0.2M) وبدرجات حرارة قاعدة مختلفة (300°C,350°C,400°C) ، ومن الشكل نلاحظ أن النفاذية تزداد عند زيادة درجة حرارة القاعدة لتصل الى اعلى قيمه (79.44%) في المنطقة المرئية عند درجة حرارة (400°C) ، حيث يتبين أن زيادة درجة الحرارة تتسبب في نقصان سمك الأغشية وذلك يؤدي الى زيادة طيف النفاذية للأغشية وهذا يتفق مع دراسات سابقة. لهذا السبب تستخدم في طلاء البيوت الزجاجية وتعتبر مواد جيدة لصناعة الخلايا الشمسية .



الشكل (1) طيف النفاذية بتراكيز مختلفة عند درجة حرارة قاعدة (T_s=300°C) .



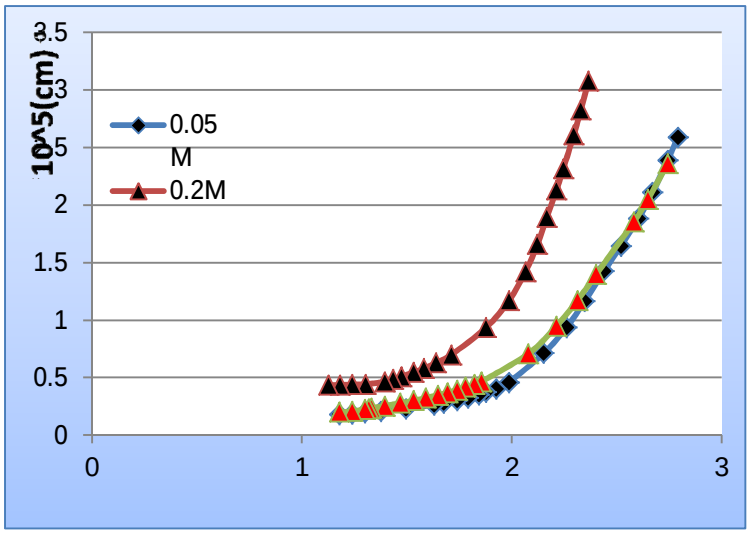
الشكل (2) طيف النفاذية عند تركيز (0.2M) بدرجات حرارة مختلفة .

معامل الامتصاص Absorption Coefficient

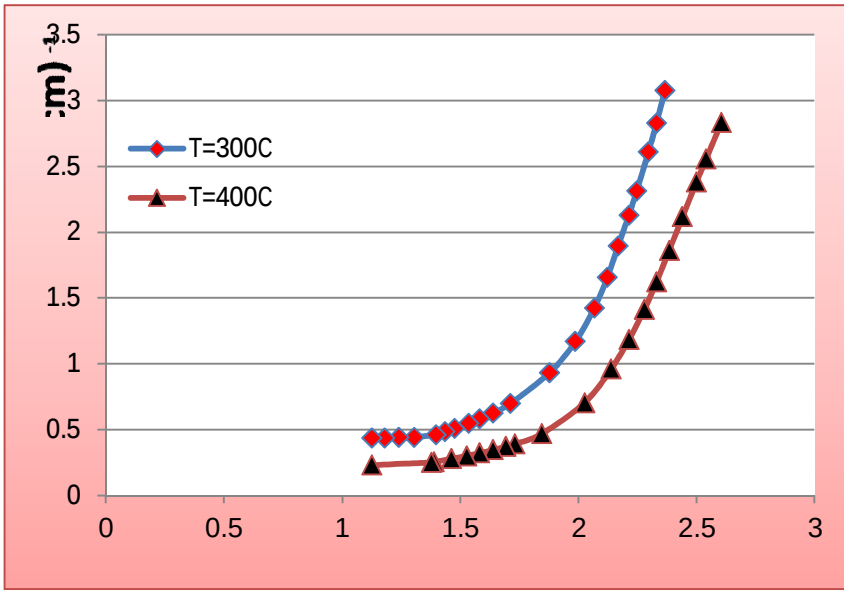
تم حساب معامل الأمتصاص بالاعتماد على طيف الامتصاصية(A) لأغشية $FeCdS_3$ المرسبة على قواعد زجاجية . والشكل (4) يبين تغير معامل الأمتصاص (α) مع طاقة الفوتون الساقط عند تراكيز مختلفة (0.05M,0.1M,0.2M)، وعند درجة حرارة قاعدة ثابتة (300°C) ، وثم حساب قيم (a) لكل تركيز ويلاحظ أن قيم معامل الأمتصاص (a) عندها تكون ($\alpha > 10^5 cm^{-1}$) لأغشية $FeCdS_3$. حيث نلاحظ زيادة واضحة في معامل الامتصاص عند الطاقات العالية بزيادة التركيز المولاري للمحلول ، والتي تعزى الى قلة فجوة الطاقة البصرية وا إلى عمليات الامتصاص الاساسية الناشئة عن انتقال الالكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل وتظهر هذه الزيادة المفاجئة في معامل الامتصاص بشكل حاد وذلك يعني ان الانتقالات الناشئة عن عمليات الامتصاص الاساسية في هذا البحث هي انتقالات مباشرة . حيث يمكن معرفة طبيعة الانتقالات الالكترونية

من معرفة قيمة معامل الامتصاص فإذا كانت قيمة معامل الامتصاص عالية ($\alpha > 10^4$) فان ذلك يعني احتمالية حدوث انتقال الكتروني مباشر [5] .

الشكل (5) يبين تغير معامل الأمتصاص (α) مع طاقة الفوتون الساقط عند درجات حرارة قاعدة مختلفة (300°C,400°C) وتركيز مولاري ثابت (0.2M) ، ومن ملاحظة الشكل نجد أن درجة الحرارة تتسبب بنقصان في معامل الامتصاص ، ويعزى ذلك لزيادة تبلور المادة التي بدورها تقلل العيوب البلورية، وكذلك تسبب تقليل المستويات الموضعية الموجودة داخل فجوة الطاقة الممنوعة التي تنتج عن وجود خلل أو عيوب في التركيب البلوري .



الشكل (4) تغير معامل الأمتصاص كدالة لطاقة الفوتون عند درجة حرارة ثابتة(300°C) وتراكيز مختلفة



الشكل (5) تغير معامل الأمتصاص كدالة لطاقة الفوتون عند تركيز ثابت (0.2M) ودرجات حرارة مختلفة

فجوة الطاقة البصرية Optical Energy Gap

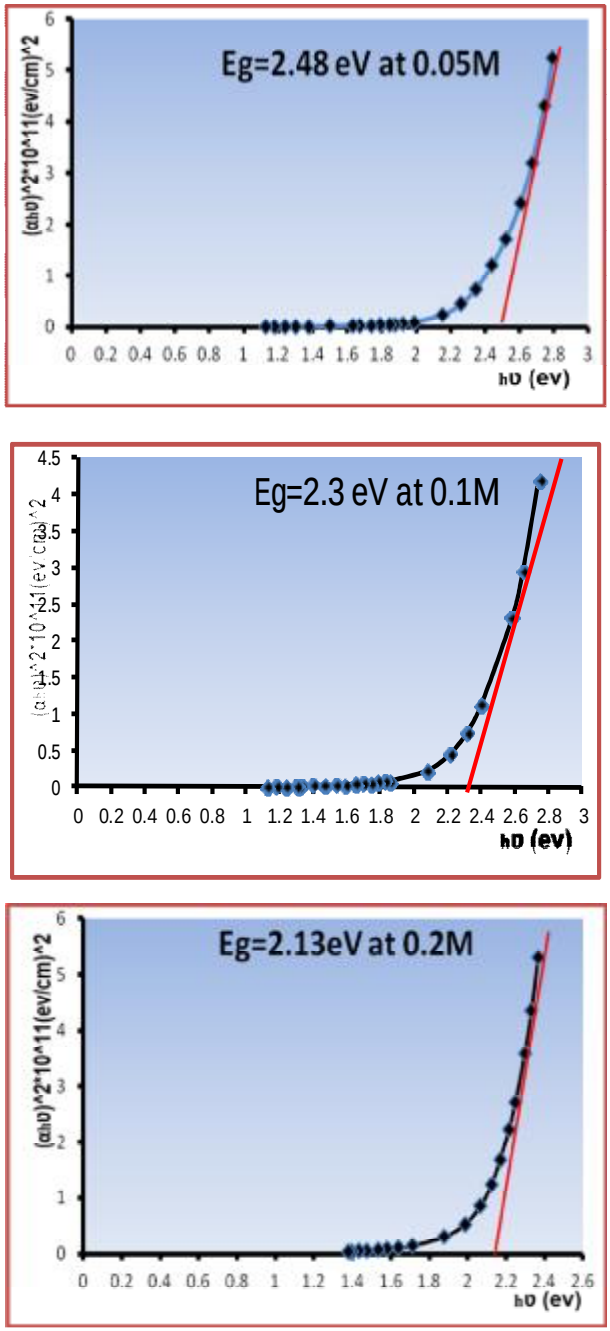
ان لفجوة الطاقة البصرية أهمية كبيرة في تحديد مدى امكانية استخدام الأغشية الرقيقة المحضرة في تصنيع المفارق الهجينة والخلايا الشمسية والكواشف الضوئية ، حيث أن فجوة الطاقة تعطينا فكرة واضحة عن الأمتصاص البصري ومقياس أساس لانتقائية الطيف ، حيث يكون الغشاء شفافاً للإشعاع الذي تكون طاقته اقل من فجوة الطاقة (E_g) وماص للإشعاع الذي تكون طاقته اكبر منها.

الشكل (6) و(7) يبينان قيم فجوة الطاقة عند تراكيز مختلفة (0.05M,0.1M,0.2M) عند درجة حرارة قاعدة ثابتة (300°C,400°C) على التوالي ، حيث نلاحظ ان فجوة الطاقة البصرية لأغشية $FeCdS_3$ تتراوح قيمتها (2.3eV, 2.48eV ,2.13eV) عند درجة حرارة (300°C) ، وكذلك (2.28eV , 2.42eV,) عند درجة حرارة قاعدة (400°C) للتراكيز المذكورة اعلاه على التوالي ، وان افضل قيمة لفجوة الطاقة التي تم

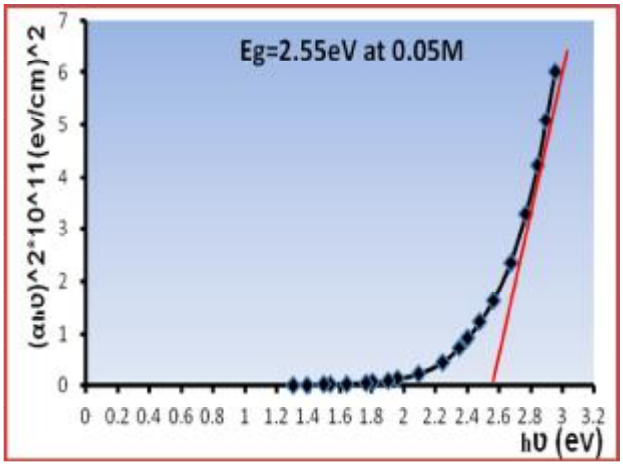
الحصول عليها هي (2.3 eV) عند درجة (300ºC) وهي قيمة مشابهة لبحوث سابقة .

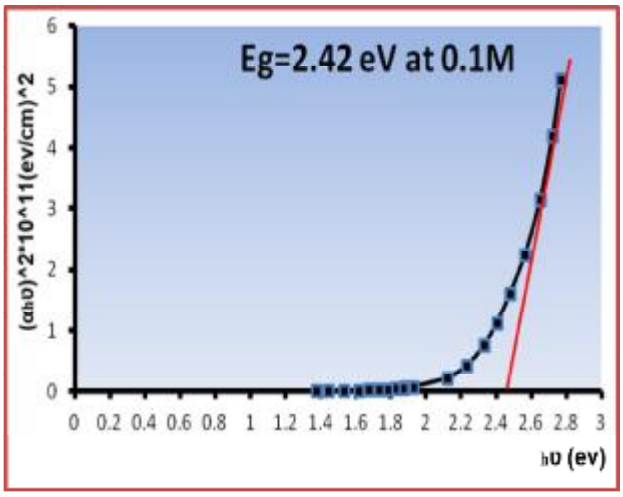
هذه القيمة لفجوة الطاقة تقع بين فجوة الطاقة للمركب FeS_2 (2.16-2.18 eV) والمركب CdS (2.37-2.40 eV) ، ونلاحظ من الأشكال المذكورة أن قيم فجوة الطاقة تقل بزيادة تركيز محلول الرش ، وذلك لأن زيادة تركيز المحلول يؤدي إلى تكو ّن مستويات موضعية جديدة أعلى حزمة التكافؤ وأسفل حزمة التوصيل وهذه المستويات مهيأة لاستقبال الإلكترونات وتوليد ذيول في الفجوة الممنوعة وهذه الذيول تعمل باتجاه التقليل من فجوة الطاقة وهي أحد العيوب البلورية .

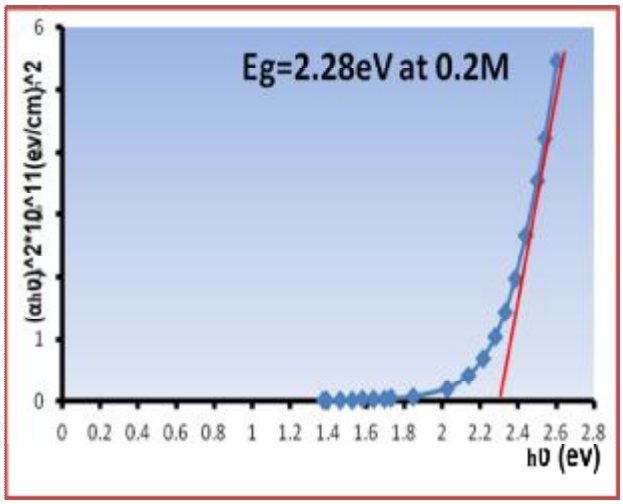
أما في الشكل (8) عند تركيز ثابت (0.2M) ، وبدرجات حرارة مختلفة (300ºC,350ºC,400ºC)، فنلاحظ بان فجوة الطاقة تزداد بزيادة درجة الحرارة ويعود سبب زيادة قيمة فجوة الطاقة الى تقليل المستويات الموضعية الموجودة داخل فجوة الطاقة اي بين حزمتي التكافؤ والتوصيل وكذلك زيادة تبلور المادة وتقليل العيوب البلورية بسبب النماء البلوري الحاصل وزيادة الحجم الحبيبي لذرات مادة الغشاء.



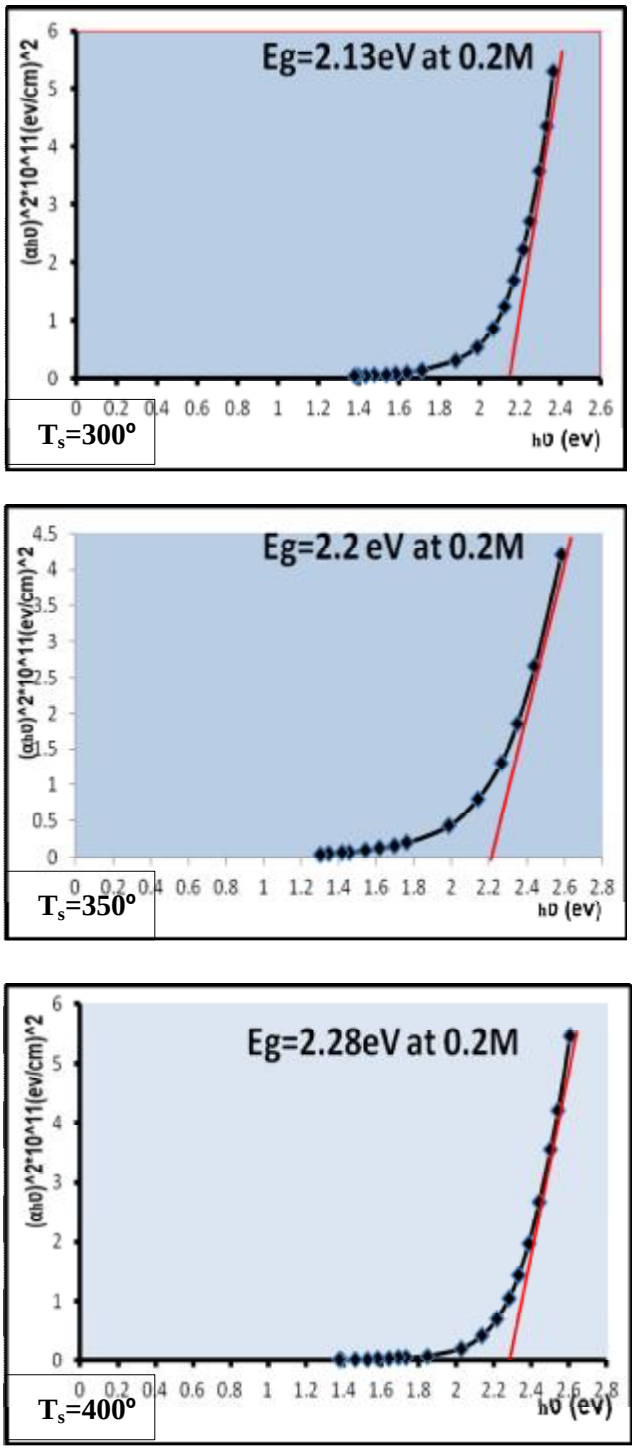
الشكل (6) فجوة الطاقة المباشرة عند درجة حرارة (T_s=300ºC) بتراكيز مختلفة .







الشكل(7) فجوة الطاقة المباشرة عند درجة حرارة (T_s=400°C) بتراكيز مختلفة .



الشكل (8) فجوة الطاقة المباشرة عند تركيز (0.2M) ودرجات حرارة قاعدة مختلفة .

References

[4] Nitu Badera[a], Bhavana Godbole[a], S. Bsrivatava[a] , at ."Quenching of photoconductivity in Fe doped CdS thin films prepar spray pyrolysis technigue" . volume 254, August. (2008) .

[5] J. Taucin ," Amorphous and Liguid Semiconductors ", E[d], by, J.Tauc , plenam press , London , (1974) .

[1] S. Eitssayeam, U. Intatha, K. Pengpat and T. Tunkasiri, J. Materials Science **40**, 3803 (2005).

[**2**] F.I.EZEMA."Opticl properties of chemical bath deposited $FeCdS_3$ Thin film" Acadmic open Internet Journal .Volume 11,(2004) .

[3] A.U.UBALE, S.M. BOMATKAR, A.R. RUT, "Photoelectrochemical Charctarizations of Spray deposited nanostructured $FeCdS_3$ Thin film" Chalcogenide Letters Vol.7, No,10,October (2010) .

[10] A.N. Donald ," Semiconductor physics and Deices " ,Irwin, USA,(1992) .
[11] Willianc . Dickinson , paul N. Cheremision off ," Solar Energy Technology ", Hand book part A, P-498, (1980) .
[12] Blakmere – J. S," Solid state physics ", Cambridge press, 2nd.(1986).
[6] N. F. Mottand and E.A .Davis" Electronic processesin Non-Crystaline Materials " . Clarendon press , Oxford , (1979) .
[7] M.C. Graw – Hill "Thin Film Phenomena" Chopra , (1969) .
[8]. J.I. Pankove," Optical processes in semiconductors " by prentice
Hall , Inc. , (1971) .
[9] L.E, chertora" Physics of thin film", Ludmia Eckertora , (1983) .

Preparation and studies of optical properties characterizations of spray deposited nanostructured $FeCdS_3$thin films

Abdul-Majeed E. Ibrahim[1] , Raid A.Ismail[2] , Jassim M. marie[1]
[1] *Physics Dept. College Of Education University of Tikrit , Tikrit , Iraq*
[2] *Applied Sciences Department. University of Technology*

(Received: 27 / 9 / 2012 ---- Accepted: 14 / 11 / 2012)

Abstract

In this research $FeCdS_3$ Nano thin films have been prepared on glass substrates using chemical spray pyrolysis method at different substrate temperature (300ºc,400ºc) and molarity (0.05 ,0.1, 0.2) mol.
The optical properties of prepared films have been investigated . It is found that the transmittance increase as the temperature substrate increase up to (79.44%) at (0.2M). while it decrease when the molarity consentration increase, and reached (83.44%) at (0.05M). absorption coefficient as a foundion of photon energy has been calculated, it is found that ($\alpha>10^5$). The energy gap for allowed direct transition value were between (2.13 – 2.48) eV at temp. (300ºC), and (2.28 – 2.55)eV at temp. (400ºC) .It is found that E_g decrease as the concentration increase with the temp. increasing , and its value was between the energy gap of FeS_2 and that of CdS which value between (2.16 -2.4) eV **.**