دراسة تأثير ألتشويب بالنحاس على الخصائص البصرية لأغشية Cdo الرقيقة

صبري جاسم محمد ، انس اسعد حمدي

قسم الفيزياء ، كلية التربية ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

(تاريخ الاستلام: 2013/6/11 ---- تاريخ القبول: 2013/7/30)

الملخص

تمت دراسة الخصائص البصرية لأغشية أوكسيد الكادميوم CdO النقي والمشوب بالنحاس بالنسب (3,5,7,10%) ، والمحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية بدرجة حرارة (350ºC) . وبسمك (115nm) . إشتملت دراسة الخصائص البصرية من خلال طيفَ النفاذية (T) لأغشية أوكسيد الكادميوم CdO النقي والمشوب بالنحاس المحضرة في مدى الأطوال الموجية بمدى (290-110nm) . لقد لوحظ أن نفاذية أغشية أوكسيد الكادميوم CdO النقي تكون عالية ، إذ تتراوح بين %(72-80) تقريبا في المنطقة المرئية . كما لاحظنا إنه بإستخدام التشويب تقل نفاذية أغشية أوكسيد الكادميوم CdO وكذلك تقل فجوة الطاقة البصرية (E_g) . كما تم معرفة قيمة فجوة الطاقة البصرية وهي (2.6eV) للنقي أما عند التشويب فان قيم فجوة الطاقة تقل مع زيادة التشويب ، (2.4eV ,2.56,2.5,2.46) للنسب %(3,5,7,10) على التوالي تم ملاحظة عدم حدوث إي انتقال غير مباشر في جميع الأغشية المحضرة .

تم حساب بقية الثوابت البصرية كدوال لطاقة الفوتون والتي تشمل (معامل الامتصاص، معامل الخمود) .

المقدمة

تعد دراسة المادة بشكل غشاء رقيق من الموضوعات المهمة لفيزياء الحالة الصلبة وقد أسهمت تقنية الاغشية الرقيقة مساهمة كبيرة في دراسةِ اشباه الموصلات وتم تحديد العديد من الخواص الفيزيائية والكيميائية لها بهدف تحديد استخدامها في التطبيقات المختلفة **[1]** ويطلق مصطلح الغشاء الرقيق (thin film) على وصف طبقة واحدة او عدة طبقات من ذرات المادة لايتعدى سمكها المايكرون الواحد (1µm) .

ان التطور الحاصل في مجالِ تحضير الاغشية الرقيقة ادى الى تنوع البحوث الخاصة بدراسة الخواص الفيزيائية لهذه الاغشية ولتحضير اغشية رقيقة على درجة عالية من النقاوة والدقة والسيطرة على سمك الغشاء وتجانسه يتطلب اجهزة دقيقة ومعقدة تحتاج الى تكاليف باهظة . وأدى ذلك التعقيد الى البحث عن طرائق تكون فيها كلف التحضير منخفضة وبأجهزة اقل تعقيداً ، علما انه قد تكون الاغشية المحضّرة بهذه الطريقة (قيد الدراسة) اقل جودة وكفاءة مقارنة بالأغشية المحضّرة باستخدامِ الطرائق الاخرى ، ومع ذلك فأنها تعد اغشية ذات مواصفات جيدة أذ يمكن الاستفادة منها في تطبيقات عملية مهمة في مجالات متعددة . لذلك أخترنا في هذا البحث طريقة التحلل الكيميائي الحراري . تعد مادة اوكسيد الكادميوم احدى المركبات الكيميائية للكادميوم ، إذ أنها لا تذوب في الماء أو في القواعد ، ولكنها تذوب في الحوامض وأملاح النشادر [2] ويتفاوت لون الأوكسيد بين البني الغامق(brown) إلى الأخضر المصفر(greenish-yellow) ويمكن الحصول عليه بالتسخين الشديد لعنصر الكادميوم (Cd) في الهواء . وينتمي شبه الموصل اوكسيد الكادميوم إلى المجموعة (الثانية– السادسة) (II،VI) من الجدول الدوري ، وهو ذو تركيب بلوري مكعب (Cubic) ووحدة خلية متمركزة الأوجه (FCC) وهذا يشابه تركيب بلورة كلوريد الصوديوم (NaCl) [3] . اوكسيد الكادميوم مادة شبه موصلة من مجموعة الاكاسيد الموصلة الشفافة (TCO) والتي تمتاز بخصائص متميزة كفجوة طاقة كبيرة نسبياً تتراوح بين eV (2.2-2.7) والشفافية في المنطقة المرئية (Visible) وتحت الحمراء القريبة (NIR) وانعكاسية عالية في المنطقة الحمراء من الطيف الكهرومغناطيسي وتحركية الحاملات العالية وتوصيلية كهربائية عالية مقاربة لتوصيلية المعادن من النوع السالب (n-type) وذات تطبيقات واسعة في النبائط الكهروبصرية والنبائط الفوتوفولتائية وأجهزة العرض [4] . يمتلك اوكسيد الكادميوم مقاومية كهربائية واطئة ناتجة عن وجود ذرات الكادميوم في مواقع تعويضية (Interstitial) او بسبب فراغات الأوكسجين. يمتاز اوكسيد الكادميوم بمعامل امتصاص عالٍ يمكنه من الاستخدام في المنظومات الشمسية لزيادة كفاءتها في الخلايا الضوئية [5] .

الجزء العملي

تم تحضير المحلول المستخدم لترسيب أغشية (CdO) من مادةنترات الكادميوم المائية [$Cd(NO_3)_2.4H_2O$] وذات وزن جزيئي (308.47gm/mol) وهي مسحوق ابيض اللون ، سريعة الذوبان في الماء المقطر . وقد حضر المحلول بتركيز مولاري (M) مقداره (0.1) mole/L وتم اذابة (15.4285 gm) في (50 ml) من الماء المقطر و يتماذابة تدريجية باستخدام خلاط مغناطيسي (Magnetics stirrer) وبعد ذوبانها كلياً نحصل على محلول نترات الكادميوم المائية وهو محلول رائق ابيض اللون يتم حفظه في قنينة حجمية ويترك مدة (24) ساعة للتأكد من عدم وجود رواسب متخلفة فيه عند رش المحلول على القواعد الزجاجية وبفعل الحرارة تترسب مادة اوكسيد الكادميوم (CdO) على سطح القاعدة .

أما أغشية اوكسيد الكادميوم المشابة بالنحاس (CdO:Cu) فقد حضرت من اضافة مادة نترات النحاس $(CuNO3)_2.4H_2O$ ، وهي

مسحوق أخضر اللون سريعة الذوبان في الماء ، تضاف حسب الوزن الجزيئي للمركب إلى مادة نترات الكادميوم المائية قبل إذابتها بالماء المقطر، وبالتالي نحصل على محلول نترات الكادميوم ذي نسبة وزنية %(3,5,7,10) من عنصر الاشابة (النحاس) .

النتائج والمناقشة

تم في هذا البحث دراسة الخواص البصرية لغشاء CdO النقي والمشوب بالنحاس (Cu) وكما يلي :

1- دراسة طيف النفاذية

يبين الشكل (1) طيف النفاذية البصرية لأغشية CdO النقية والمشابه بنسب تشويب مختلفة . تبدي أغشية CdO النقية والمشابه شفافية عالية في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية القريبة إذ تصل النفاذية إلى حوالي (70%) وأن عملية الأشابة بالنحاس لم تظهر إي تغيير في الشكل العام لمنحنى النفاذية للاطوال الموجية بمدى (1100-290) ، أما تأثير عملية الأشابة بالنحاس على النفاذية تزداد بزيادة نسب التشويب كما مبين في الجدول (1) . يظهر منحنى النفاذية لكافة العينات (النقية والمشابه) سلوكاً بصرياً متشابهاً حيث يبدي زيادة مفاجئة وقوية (Jump) عند الطول الموجي (410nm) ثم يميل إلى التشبع بعد الطول الموجي (500nm) مما يدل على أن هذه الأغشية تصلح كنافذة بصرية (Window Gap) للخلايا الشمسية لان المنطقة الطيفية الفعالة في الخلايا الشمسية تقع في المنطقة المرئية من الطيف وهذا ما يبرر الاهتمام المتزايد من قبل الباحثين في استخدام أغشية CdO كنوافذ بصرية في الخلايا الشمسية السليكونية [6,5] .

الجدول (1) يبين النفاذية لغشاء CdO النقي والمشوب بالنحاس وبالنسب %(3,5,7,10)

الغشاء النقي والمشوب	النفاذية
CdO(pure)	**66.005**
CdO:Cu(3%)	**67.331**
CdO: Cu (5%)	**69.939**
CdO: Cu (7%)	**70.743**
CdO: Cu (10%)	**72.122**

2- معامل الامتصاص Absorption Coefficient

تتغير قيمة معامل الأمتصاص مع التغير في الطول ألموجي حيث أن هذا التغير يعتمد على خصائص المادة شبه الموصلة وكذلك على طاقة الفوتونات الساقطة (hν) ، حيث من خلال معرفة قيمة معامل الامتصاص (α) يمكن معرفة قيمة فجوة الطاقة البصرية (E_g) للغشاء المحضر. تم حساب معامل الأمتصاص (α) من استخدام العلاقة الاتية :

$$\alpha = \frac{2.303\ A}{t}$$

اذ ان A : الامتصاصية

t : سمك الغشاء

نلاحظ أنقيمة معامل الأمتصاص تزداد عند حافة الأمتصاص حيث يزداد كلما اقتربنا من فجوة الطاقة، ويعتمد ذلك على تركيب الغشاء ومكوناته كذلك يعتمد معامل الأمتصاص على سمك الغشاء ايضا والشكل (2) يوضح معامل الامتصاص النقي والمشوب بنسب مختلفة وأن التشويب لم يغير بشكل واضح من طبيعة شكل منحني معامل الأمتصاص مع طاقة الفوتون لحالة قبل التشويب ، ولكنه تسبب في زيادة واضحة في قيمة معامل الأمتصاص وخاصة عند الطاقات العالية . يمكن أن يعزى سبب هذه الزيادة في معامل الأمتصاص إلى أن النحاس تسبب في توليد مستويات مانحة داخل فجوة الطاقة وقريبة من حزمة التوصيل ، وهذا ما سبب زيادة احتمالية امتصاص الفوتونات ذات الطاقة الواطئة حيث يلاحظ أن عملية الأشابة تزيح حافة الأمتصاص البصرية نحو الطاقات الواطئة وهذا يعود إلى وجود عيوب بالتركيب البلوري أيأن الذرات الشائبة قد دخلت التركيب البلوري لغشاء (CdO) مما يؤدي بالتالي إلى تقليص فجوة الطاقة البصرية .

3- معامل الخمود K_o Extinction Coefficient

تم حساب معامل الخمود (K_o) من خلال العلاقة الاتية [6] :

$$k_o = \alpha\ \lambda/4\pi$$

إذ إن λ : يمثل الطول الموجي للشعاع الساقط .

وفيها نلاحظ اعتماد معامل الخمود على معامل الامتصاص (α) , وهذا يفسر التشابه في سلوكهما

. ومن رسم العلاقة بين معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون (hυ) نلاحظ أن قيمة معامل الخمود تكون قليلة وتكاد أن تكون ثابتة عند الطاقات الفوتونية الأقل من حافة الامتصاص , وعند الوصول إلى قيمة فجوة الطاقة البصرية نلاحظ زيادة سريعة في قيمة معامل الخمود وهذه الزيادة تدل على حدوث انتقالات الكترونية مباشرة بين حزمتي التكافؤ والتوصيل , والتي أدت إلى زيادة معامل الامتصاص ومن ثم زيادة معامل الخمود كما في الشكل (3) , وكذلك نلاحظ من الشكل نفسه ان معامل الخمود يزداد بزيادة نسب التشويب .

4- حساب فجوة الطاقة البصرية

تم حساب طاقة الفجوة في الانتقال المباشر المسموح من خلال المعادلة الاتية [7] :

$$\alpha h\upsilon = B_o\ (h\upsilon - E_g)^r \ldots\ldots\ (1)$$

h: ثابت بلانك

B_o: ثابت التناسب

υ: تردد الإشعاع الساقط

r: معامل أسي ويساوي (r=1/2) في حالة الانتقال الاكتروني المباشر المسموح

وعندما تكون :

$(\alpha h\upsilon)^2 = 0$

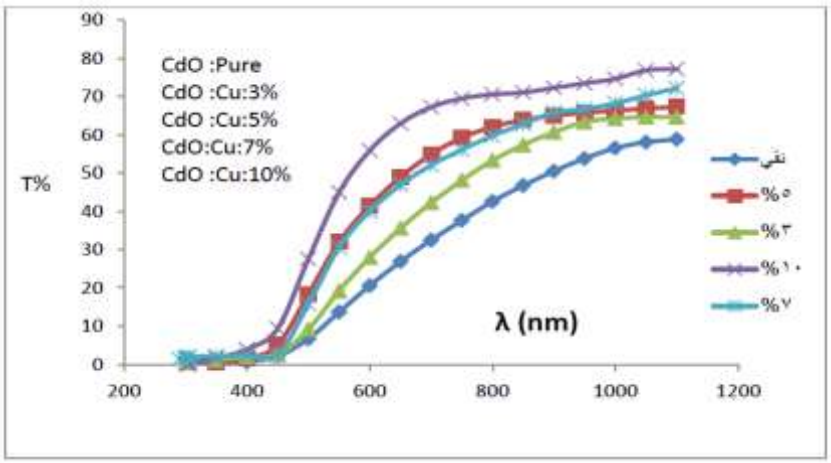
فان:

$E_g^{opt.} = h\upsilon$

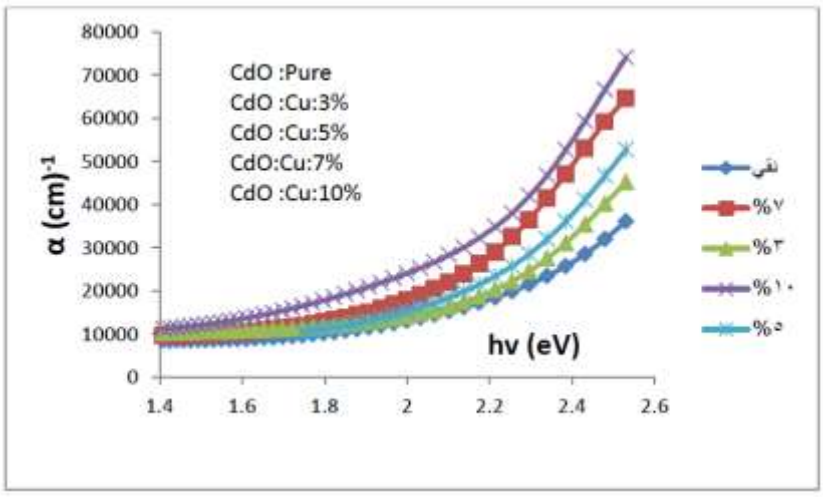
لذلك نرسم العلاقة بين $(\alpha h\upsilon)^2$ وطاقة الفوتون ($h\upsilon$) ، ونمد الجزء المستقيم من المنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة ($(\alpha h\upsilon)^2=0$) فنحصل على قيمة طاقة الفجوة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح [6] ، إذ بلغت (2.6eV) لأوكسيد الكادميوم النقيبعد عملية الأشابة بالنحاس كما في الشكل (4) وكما مبينه في الجدول (2) نلاحظ أن قيمة فجوة الطاقة قد انخفضت وهذا الأنخفاض يستمر بزيادة نسبة الاشابة مع ثبوت السمك ، على الرغم من صعوبة الحصول على أغشية بنفس السمك في طريقة الرش ولكن حاولنا قدر المستطاع السيطرة على معلمات الرش . ونستنتج أن عملية الأشابة قد أحدثت تغيراً كبيراً في قيمة فجوة الطاقة (E_g) ، أيأن عملية ألأشابة أدت إلى ظهور بعض العيوب التركيبية والتي تظهر بشكل ذيول (Tails) في المنطقة المحصورة بين حزمتي التكافؤ والتوصيل أي ضمن فجوة الطاقة المحظورة (E_g) أي أن عملية الاشابه قد أدت إلى وجود مستويات موضعية داخل فجوة الطاقة والتي بدورها تجعل الطاقة اللازمة ($h\upsilon$) لحصول الانتقالات الالكترونية أقل مما يعني ان انتقال الالكترونات من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل أسهل .

الجدول (2) يبين فجوة الطاقة للغشاء CdO النقي والمشوب

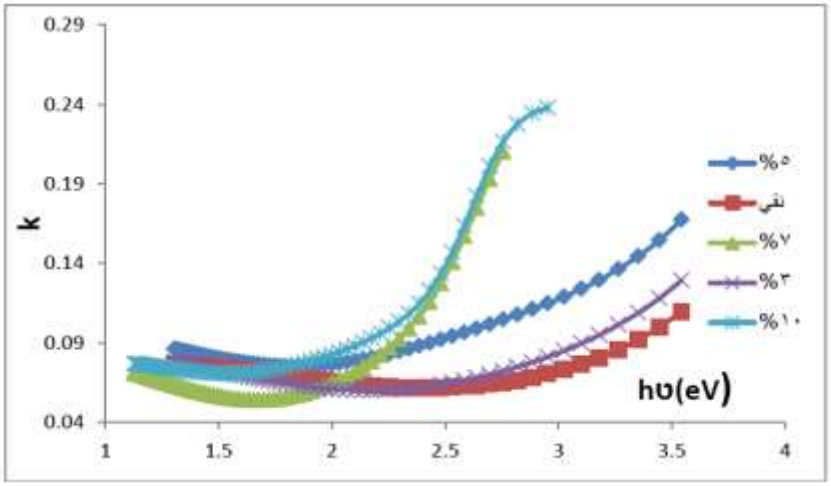
الغشاء النقي والمشوب	فجوة الطاقة (ev)
CdO(pure)	**2.6**
CdO:Cu(3%)	**2.56**
CdO: Cu (5%)	**2.5**
CdO: Cu (7%)	**2.46**
CdO: Cu (10%)	**2.4**



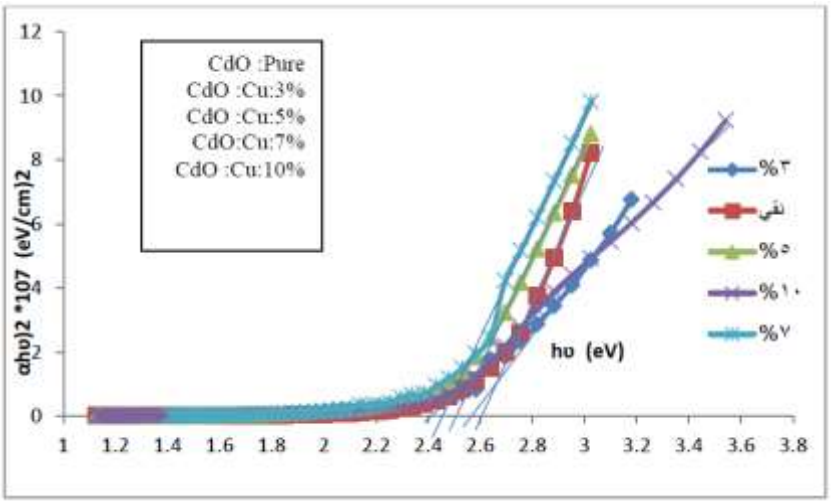
الشكل (1) يمثل النفاذية كدالة لطول الموجي لاغشية CdO النقي والمشابة بنسب تشويب مختلفة



الشكل (2) يوضح معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لاغشية CdO النقي والمشابة بنسب تشوب مختلفة



الشكل (3) يوضح تغير معامل الخمود مع طاقة الفوتون لاغشية CdO النقي والمشابة بنسب تشويب مختلفة



الشكل (4) يمثل فجوة الطاقة لاغشية CdO النقي والمشابة بنسب تشويب مختلفة

المصادر

[1]K.A. Jackson ,W. Schroter ,"**Handbook of Semiconductor Technology**" WILEY-VCH–Germany . Vol .1. (2000) .

[2]P.Pradyot, Handbook of inorganic chemicals ,McGraw-Hill, Inc., 152. (2003) .

[3]A. F. Wells ,"StructaralInorganilChenistry" Oxford University , Clarendon press (1984) .

[4] A.A. Dakhel, A.Y. Ali-Mohamed, Structural and optoelectrical properties of nanocrystallineGd-doped CdO films prepared by sol gel method, *Sol-Gel Sci. Technol*. ,55348–353. (2010) .

[5] H. Kressel , J.K Butter, Semiconductor Laser and HeterjunctionLed's, *Academic Press*, *New York*, (1977) .

[6]T.J.Kuo , M. H. Huang,Gold - Catalyzed Low - Temperature Growth of Cadmium Oxide Nanowires by Vapor Transport, *Phys. Chem. B*, 110 (2006) .

[7]J. A. A. Engelbreacht and O. J. Lombard."*Infrared Phys.*"Vo1.26,No.2,pp.75 (1986) .

Study the Doping Effect of Nickel on the Optical Properties of (CdO) Thin Films

Anas .A.Hamdi , Sabri Jassim Mohammed
Physics Dept , College Of Education , University of Tikrit , Tikrit , Iraq
(Received: 11/6/ 2013 ---- Accepted: 30/7/ 2013)

Abstract
This papar studies the optical feutures of the thin films of the pure CdO and that mixed with copper (3 ,5 , 7 ,10 %) which prepared by chemical spray pyrolysis were deposited on 500ºC glass substrates. and the amount of thickness (115nm). This papar studies the optical feutures through the spectrum trasnsmission (T) of the pure CdO films and that mixed with copper prepared in the range of wave lengh (290 – 1100). the stady finds that the pure CdO film trasnsmissin is high ,ranging between (80 -72) % in the visible area, it is found also that using mixing the trasnsmission of CdO film is reduced and the optical energy gap is also reduced the value the optical energy gap is also know which is (2.6 ev) of the pure CdO As for the mixed, the value of the energy gap is reduced when the mixing in creasl (2.56 , 2.5 2.46 , 2.4 ev) for the percentages (3 ,5,7,10) % consequently. No indirect trasnsmission , in all the prepared films is noticed .The rest of optical constant factors were calculated as funactions the fotpn energy, which include (absorption coefficient, extinction coefficient) .