دراسة الخصائص البصرية والتركيبية لاغشية كبريتيد الكادميوم غير المشوبة و المشوبة بالالمنيوم

د. صلاح قدوري هزاع جعفر صادق محمد علي

الجامعة المستنصرية / كلية التربية / قسم الفيزياء

الخلاصة:

حضرت أغشية كبريتيد الكادميوم غيرالمشوبة والمشوبة بالالمنيوم بطريقة التحلل الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية وبدرجة حرارة $400^{o}C$. درس تأثير التشويب بالالمنيوم على الخصائص التركيبية والبصريه اظهرت نتائج الفحوصات بالاشعة السينية بان الاغشية المحضرة ذات تركيب متعدد التبلوروطوره من النوع السداسي والتشويب بايون الالمنيوم Al^{3+} لم يؤثر على التركيب البلوري وعند حساب الحجم الحبيبي وجدت جميعها ضمن المدى النانوي والذي يتراوح ما بين (29-55 nm). درست الخصائص البصرية المتمثلة بالنفاذيه والامتصاصيه ضمن مدى (350-950 nm) . اذ تشير قيم معامل الامتصاص البصري بان الانتقالات الالكترونية هي انتقالات مباشره للاغشية قبل وبعد التشويب. ودرست وحللت بعض الثوابت البصريه مثل معامل الخمود ، معامل الانكسار ، ثابت العزل الحقيقي والخيالي.

الكلمات المفتاحية : أغشية كبريتيد الكادميوم ، تأثير التشويب ، التحلل الكيميائي الحراري

الخصائص البصرية لأغشية اوكسيد الخارصين المشوب بالفناديوم

المحضرة بالتحلل الكيميائي الحراري

نادر فاضل حبوبي صباح انور سلمان كاظم مصطفى كاظم

Study of optical and structural properties of undoped and doped Cadmium sulphide thin films with Aluminum

Abstract:

Aluminum doped and undoped Cadmium sulphide thin films were prepared by spray pyrolysis method on glass substrate at 400°C temperature. The effects of Al on the structural and optical properties were investigated. The crystal and orientation of the CdS and CdS:Al were investigated by x-ray diffraction patterns. All the deposited films are polycrystalline and hexagonal phase and Al^{3+} ions entering the lattice interstitially. The grain sizes were calculated almost (29-55 nm). The optical absorbance and transmittance through spectra in the (350-950 nm) were recorded. The optical absorption coefficient studies reveal that the transition is direct band gap energy. And other optical constants such as extinction coefficient, refractive index, real and imaginary parts of dielectric constant have been determined and analyzed.

المقدمه:

كبريتيد الكادميوم (CdS) مادة شبه موصله من عناصر المجموعة الثانية – السادسة (II-VI) [1] . التركيب البلوري لهذه المادة هو المكعب (Zinc blend) والسداسي (Hexagonal Wurtizt) وان الطور السداسي اكثر استقراراً من الطور المكعب في درجات حرارة الغرفة [2]. الاصره التي تربط بين ايونات الكبريت والكادميوم هي آصره تساهميه ناتجه عن اشتراك الكترونين بين ذرة الكبريت والكادميوم وكذلك يمتلك فجوة طاقه مباشره وتوصيلية ضوئية عالية وعرض فجوة طاقه هو 2.4eV اي عند طول موجي 0.52µm في المنطقة القصيرة من الطيف المرئي. ان اغشية (CdS) تكون ذات أمتصاصية عند الاطوال الموجية المرئية القصيرة بينما تكون نافذة بالنسبة للاطوال الموجية المرئية الطويلة، وان بلورة (CdS) تمتلك لون أصفر مائل للبرتقالي، ويتواجد بنوع (n-type) و(p-type) بالاعتماد على عملية التحضير ونوع الشائبة [3]. تم دراسة تاثير عدة انواع من المعادن كشائبه لاغشية (CdS) حيث درس Khallaf et al [2] تاثير التشويب بـ Al و In وبتراكيز مختلفه على الخصائص التركيبية والبصريه لاغشية (CdS) والمحضرة بطريقة (CBD). فلوحظ ان ايون Al^{3+} يحتل مواقع استبداليه بالتراكيز الواطئه ثم يتحول الى مواقع بينية في التراكيز العاليه، وفجوة الطاقه تقل بشدة نتيجة التشويب ثم تبدأ بالزيادة التدريجية مع زيادة التركيز. ودرس Khallaf et al [4] الخصائص التركيبية والبصريه لاغشية (CdS) المشوبة وغير المشوبة بـ B وبتراكيز مختلفه والمحضرة بطريقة (CBD) وبدرجة حرارة 85°C . فلاحظ ان ايونات B^{3+} تحتل مواقع استبدالية مع Cd^{2+} وان جميع الاغشية المحضرة ذات تركيب مكعب اما بالنسبة لفجوة الطاقه فانها تقل بشكل بطئ مع زيادة التركيز. ودرس Bharat et al [5] الخصائص التركيبية والبصريه لاغشية (CdS) غير المشوبة والمشوبة بـ Al وبدرجات حرارة مختلفة (80,140,200 °C) ووجد ان جميع الاغشية ذات تركيب عشوائي وان فجوة الطاقة تعتمد على نسبة الشائبة. كما درس Soliman et al [6] تاثير الشائبه Al,Fe,Cu على

اغشية (CdS) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري. ودرس Khallaf et al [7] تاثير Ga على اغشية (CdS) والمحضرة بطريقة (CBD). يهدف البحث الحالي الى تحضير اغشية (CdS) غير المشوبة والمشوبة بـ Al بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ودراسة الخصائص البصرية والتركيبية لها.

طريقة العمل :

حضرت أغشية كبريتيد الكادميوم المشوبة بالالمنيوم وغير المشوبة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري والتي سبق وان تطرق لها العديد من الباحثين [6,8-10]، تم استخدام مادة كلوريد الكادميوم المائية ($CdCl_2.21/2\ H_2O$) وهي مادة بيضاء سريعة الذوبان في الماء ذات وزن مكافئ (228.35g/mol) وبنقاوه (99.999%) أذيبت مادة كلوريد الكادميوم المائية باستخدام الماء المقطر المعد لهذا الغرض وكانت عيارية المحلول 0.1M، الذي يكون مصدراً لايونات الكادميوم (Cd^{2+}). وقد تم استخدام خلاط مغناطيسي (Magnetic stirrer) لفترة زمنية مناسبة للتأكد من عدم وجود اي رواسب ، وبنفس الطريقة حضر محلول الثايوريا ($Cs(NH_2)_2$) الذي وزنة المكافئ (76.12g/mol) وبنقاوه 99% وبتركيز (0.1M) ، والذي يكون مصدراً لايونات الكبريت (S^{2-}). عملية التحلل لمركب المحلول تعطى بالمعادلة الكيميائية التالية:

$$CdCl_2.2_{1/2}\ H_2O + Cs\ (NH_2)_2 \longrightarrow CdS + 2NH4Cl + CO_2 \downarrow$$

وكذلك حضر محلول التشويب من كلوريد الالمنيوم Al_2Cl_3 بعد اذابته بالماء المقطر وبتركيز 0.1M يضاف محلول الشائبه الى كبريتيد الكادميوم بنسب حجمية مختلفة وهي 15% , 12% , 9% , 6% , 3% رش المحلول عن طريق جهاز الرش على قواعد من زجاج البوروسليكات بعد ان تم تسخينها الى درجة حرارة مقدارها 400°C ، تبدأ عملية الرش ببطء ويكون زمن كل رشة 10s ثم تعقبها فترة انتظار لحين وصول القواعد الزجاجية الى نفس درجة الحرارة قبل الرش. تم الحصول على مجموعة عينات ذات اسماك متساوية تقريباً 400 μ nm5 والتي قيست باستخدام الطريقة الوزنية باستخدام ميزان حساس نوع ميتلر حساسيتة تبلغ 10^{-4}g كررنا عملية الرش عدة مرات ولكل درجة تشويب لحين الحصول على اسماك تقريباً متساوية ومتجانسة وخالية من الثقوب الابرية، بعد ذلك استخدمت الاغشية المنتقاة لدراسة الخصائص البصرية حيث تم قياس طيف الامتصاصية والنفاذية في المنطقة المرئية ولمدى (300-900nm) وتم حساب باقي الثوابت البصرية وكما ستوضح لاحقاً ، بعدها تم دراسة حيود الاشعة السينية لنفس النماذج.

النتائج والمناقشة:

من خلال مخطط حيود الاشعة السينية (XRD) كما مبين في الشكل (1) أتضح لدينا بان جميع الاغشية متعددة التبلور وبطور واحد سداسي. وهذا يتفق مع البحوث السابقه [2]. حيث ان الطور السداسي هو الطور الوحيد الذي يظهر عندما تكون درجة حرارة الترسيب اكثر من $300^{o}C$ [2]. وليس هناك اي وجود لقمم تشير الى وجود Al وهذا يعني ان التشويب لم يؤثر على التركيب البلوري. ان المتجه السائد في حالة CdS قبل التشويب هو المستوي (101) وهذا يعني ان محور (C) مائل على القاعدة الزجاجية. لكن بعد التشويب فان المتجه المتسيد هو (002) وهذا يعني ان المحور (C) عمودي على القاعدة وان عملية اعادة التبلور التي تحدث عند هذا المستوي وتؤدي الى تناقص العيوب البلوريه وزيادة حجم الحبيبات لهذا المستوي البلوري [11-12]. اي ان المحور (C) يتغير من مائل الى عمودي على القاعدة بعد التشويب وهذا يتطابق مع البحوث السابقة[13] . عند حساب المسافات البينية $d_{(101)}$ ولجميع الاغشية ، أظهرت النتائج بان قيم d تـزداد مع زيادة التشويب كما في الجدول (1) ، وهذا يعني ان الايون Al^{3+} يحتل مواقع بينية داخل البلوره وهذا يتفق مع بقية المصادر [2,7,13-14] . تم حساب الحجم الحبيبي من علاقة شرر (Scherrer) [15].

$$D= 0.9\,\lambda / \beta \cos(\theta) \qquad (1)$$

إذ إنλ: طول موجة الأشعة السينية الساقطة.

β: عرض المنحنى (بالزاوية النصف قطرية radian) عند منتصف الشدة العظمى (FWHM) (Full Width at Half Maximum). فاظهرت النتائج بان الاغشية المرسبه جميعها نانويه وكما في الجدول (1). عند دراسة الخصائص البصريه من خلال طيف النفاذيه والامتصاصيه عند الاطوال الموجيه (350-950 nm) للاغشيه غير المشوبه والمشوبه، أظهرت النتائج بان النفاذيه تزداد مع زيادة الطول الموجي وتقل مع زيادة التشويب كما في الشكل (2) ، السبب في ذلك تكوين مستويات موضعيه داخل فجوة الطاقه نتيجة التشويب وهذا يزيد من امتصاصية الغشاء ونقصان النفاذيه. كما تم حساب معامل الامتصاص α باستخدام العلاقه التاليه[16].

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln T \qquad (2)$$

حيث ان t هو سمك الغشاء ، الشكل (3) يوضح تغير معامل الامتصاص مع الطول الموجي فنلاحظ ان معامل الامتصاص يقل مع زيادة الطول الموجي وكذلك يزداد بزيادة االتشويب. وهذا بسبب حصول مستويات موضعيه داخل فجوة الطاقه نتيجة التشويب وكما ذكرنا سابقاً ، فنلاحظ من قيم معامل الامتصاص $\alpha > 10^{4}cm^{-1}$ هذا يشير الى احتمالية حصول انتقالات الكترونية مباشره.

تم حساب فجوة الطاقه البصريه من خلال رسم العلاقه البيانيه بين $(\alpha h\upsilon)^2$ و $h\upsilon$ كما في الشكل (4) ، فيتم حساب فجوة الطاقه عندما تكون $h\upsilon = 0$. فنلاحظ ان قيم فجوة الطاقه البصريه E_g تقل مع زيادة التشويب، وتم ترتيب قيم فجوة الطاقه البصريه لجميع الاغشيه في الجدول (1) حيث ان هذه القيم تتطابق مع الدراسات السابقه[4, 15, 17].

تم حساب معامل الخمود k من العلاقه التاليه [9].

$$k=\frac{\alpha\lambda}{4\pi} \qquad (3)$$

فنلاحظ ان معامل الخمود يقل بزيادة الطول الموجي ، ونقصان حاد عند الطول الموجي $\lambda > 550$ nm حيث الطول الموجي المقابل لفجوة الطاقه كما في الشكل (5) ، ويعزى ذلك الى نقصان الامتصاص عند الاطوال الموجيه العاليه. اي عندما تكون طاقة الفوتون الساقط اقل من طاقة فجوة الطاقه. اما التشويب ادى الى زياده معامل الخمود والسبب في ذلك نتيجه زيادة معامل الامتصاص مع زيادة التشويب.

كما تم حساب كلاً من معامل الانكسار وثابت العزل بجزئيه الحقيقي ε_r والخيالي ε_i باستخدام العلاقات التاليه [9].

$$n=\frac{1+R}{1-R}+\left[\left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2-\left(k^2+1\right)\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (4)$$

$$\varepsilon_r=n^2-k^2 \qquad (5)$$

$$\varepsilon_i=2nk \qquad (6)$$

حيث ان R الانعكاسيه ، فنلاحظ من الشكل (6) ان معامل الانكسار يزداد مع زيادة الطول الموجي عندما $\lambda<550$nm . ثم يبداء بالنقصان عندما $\lambda >550$nm ، وان معامل الانكسار يزداد مع زيادة التشويب ويعزى ذلك الى زيادة الامتصاصيه عند الاطوال الموجيه القليله، ونقصان الامتصاصيه عند الاطوال الموجيه العاليه حيث الطاقه قليله .

اما بالنسبه لثابت العزل للجزئين الحقيقي والخيالي فنلاحظ ان كلاً من قيم ε_r و ε_i تزداد مع زيادة الطول الموجي لغاية $\lambda\approx550$ nm ثم تبداء بالنقصان ولجميع الاغشيه ، وايضاً نلاحظ ان قيم ثابت العزل بجزئيه تزادا مع زيادة التشويب وان قيم الجزء الحقيقي اكبر من قيم الجزء الخيالي ، وكما في الشكل (7) و (8).

الاستنتاجات:

1. امكانية الحصول على اغشية نانوية بطريقة التحليل الكيميائي الحراري.
2. التركيب البلوري هو سداسي لـ CdS.
3. أن الشائبه Al تحتل مواقع بينيه بين الذرات في التركيب البلوري ولاتوثر على التركيب البلوري عند النسب المستخدمه في البحث.
4. ادى التشويب الى نقصان في فجوة الطاقه البصريه.

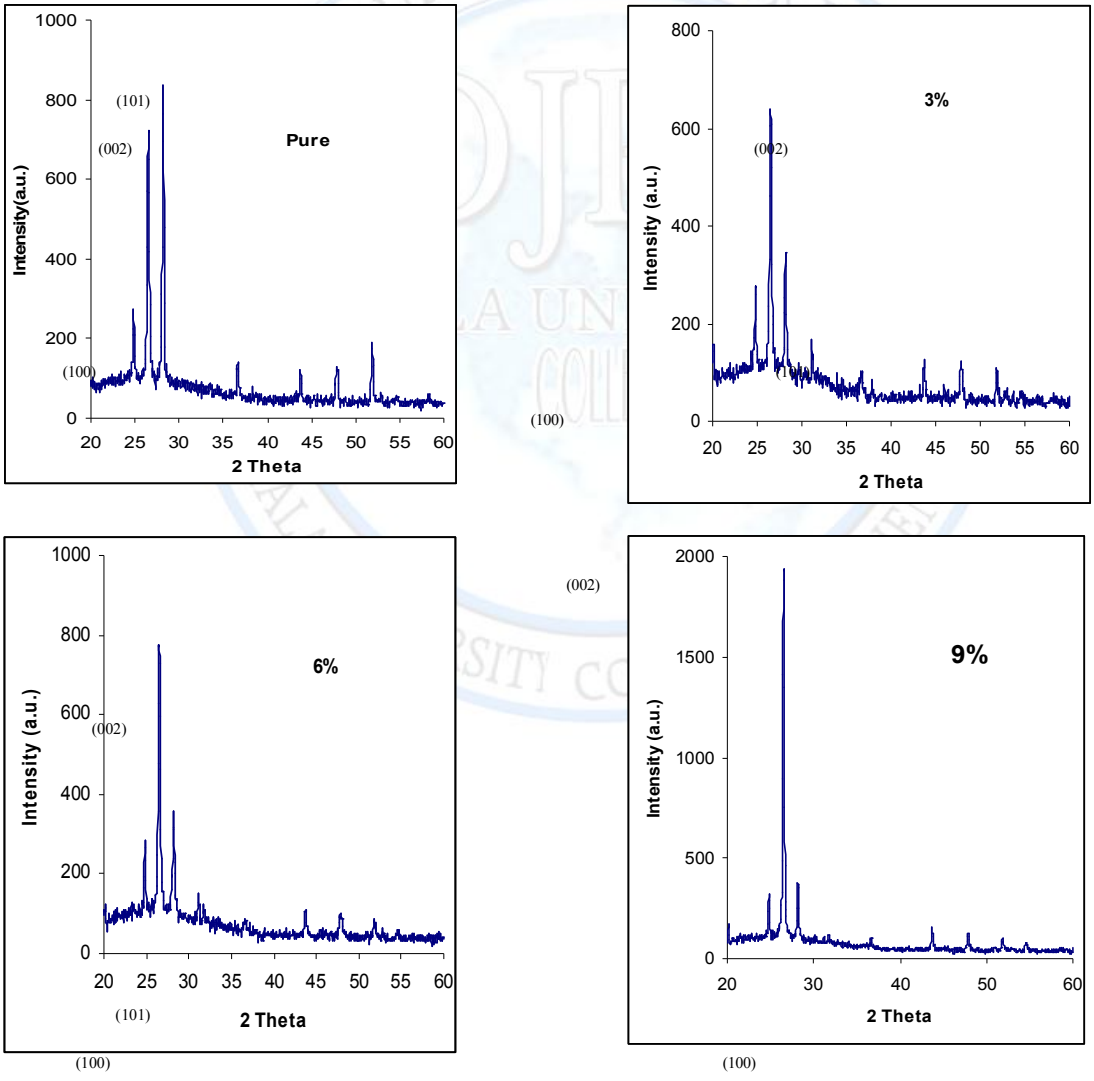
جدول (1) يوضح تغيير فجوة الطاقه ، الحجم الحبيبي والمسافه البينيه للمستوي (101) مع نسب التشويب

ت	النسب	d Åقيم	Dnm الحجم الحبيبي	E_geV فجوة الطاقه
1	غير مشوب	3.15869	30.805	2.43
2	3%	3.15979	29.5343	2.41
3	6%	3.15943	40.4527	2.41
4	9%	3.15948	55.595	2.405
5	12%	3.16083	30.676	2.40
6	15%	3.17343	36.0876	2.39

المصادر :

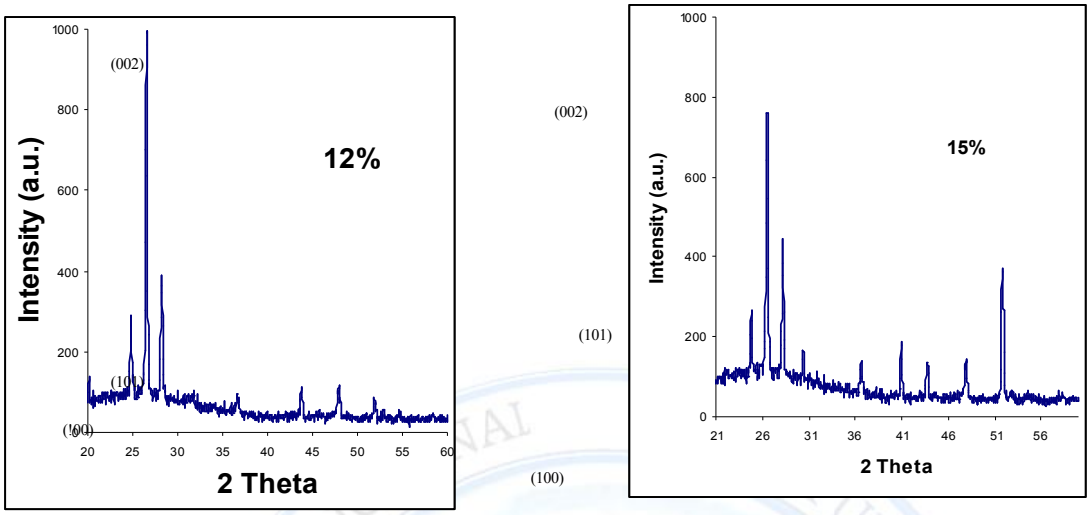
1- S.M. Sze, "Semiconductors Devices Physics and Technology", translated by Dr. F. Hayaty and Dr. H.A. Ahmed, Al-Mosual University, press (1990).
2- H. Khallaf, G. Chai, O. Lupan, L. Chow, S.park, A. Scuite, J. Phys. D. Appl. Phys. 41(2008)1.
3- L. Eckertova, "physics of Thin Films", Plenum presses, New york and London (1977).
4- H. Khallaf, G. Chai., O. Lupan, L.Chow, H. Heinrich, S. Park, Phys. Status Solid: A 206, No.2, (2009) 256.
5- N.P. Bharat, D.B. Naik, V.S. Shrivastava, Chalcogenide Letters, Vol. 8, No. 2 (2011) 117.
6- L. I. Soliman, H. H. Afify and I. K. Battisha, indian J. pure and Appl. Phys., Vol.42(2004)12.
7- H. Khallaf, G. Chai, O. Lupan, L. Chow, S.park, A. Scuite, Appl. Surf. Scien. 255(2009)4129.
8- J. S. Ikkhmayies, N. R. Ahmad-Bitar, Jordan J.Mechan. and indus. Engin. Vol.4 No.1 (2010)111.
9- S. Ilican, M. caglar, Y. Caglar, J. Optoelectronic and advanced materials, Vol.9 No.5 (2007) 1414.
10- R.H.Misho, W.A. Murad, N.A. Al-Hamaadane. Al-Mustansiriya J. Sci. , Vol. 4, No. 1 (1993) 80.

11- H. Salonniemi, Academic dissertation, Faculty of Science, Dep. Of Chemistry University of Helsinki, (2000)
12- S. Gorer, A. Albu-Yaron, G. Hodes, J. Phys. Chem. Vol. 99 (1995) 16442
13- J. Akintunde, J. Mater. Sci. Mater. Electron 11, (2000) 503.
14- H. Khallaf, I. Oladegi, L. Chow, Thin Solid Films, 516 (2008), 5967.
15- A. Ashour, Thin Films, Turk. J. Phys. 27(2003) 551.
16- C. Gumus, O.M. Ozkender, H. Kavak, Y. Ufaktepe, J. Optoelectronic and advanced materials, Vol.8, No.1 (2006) 299.
17- S.M. Sze., Physics of Semiconductor Devices, Gohn Wiley and Sons, New York (1981).

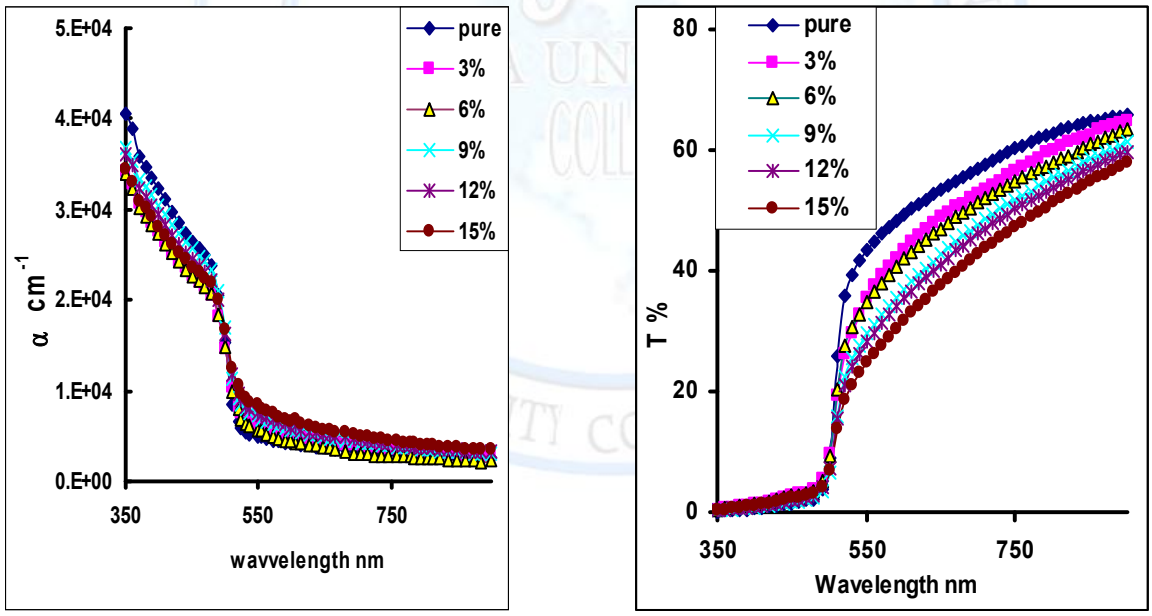


الخصائص البصرية لأغشية اوكسيد الخارصين المشوب بالفناديوم المحضرة بالتحلل الكيميائي الحراري

نادر فاضل حبوبي صباح انور سلمان كاظم مصطفى كاظم



الشكل (1) اطياف حيود الاشعة السينية لأغشية (CdS) غير المشوبه والمشوبه بـ (Al) بنسب (pure), (3%)، (6%) , (9%) , (12%) , (15%)



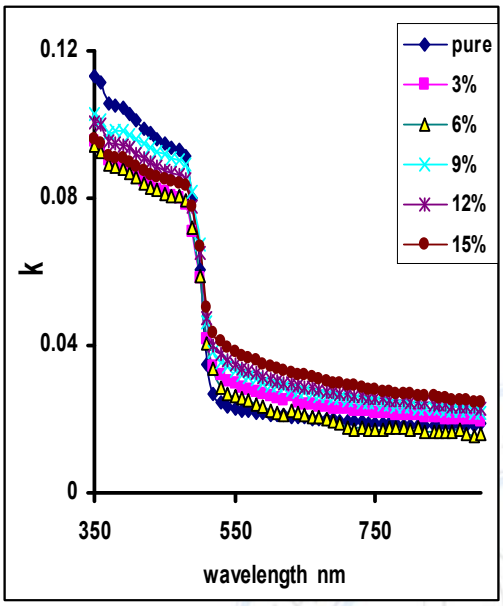
الشكل (2) النفاذيه كدالة للطول الموجي للغشاء غير المشوب والمشوب

الشكل (3) معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي للغشاء غير المشوب والمشوب

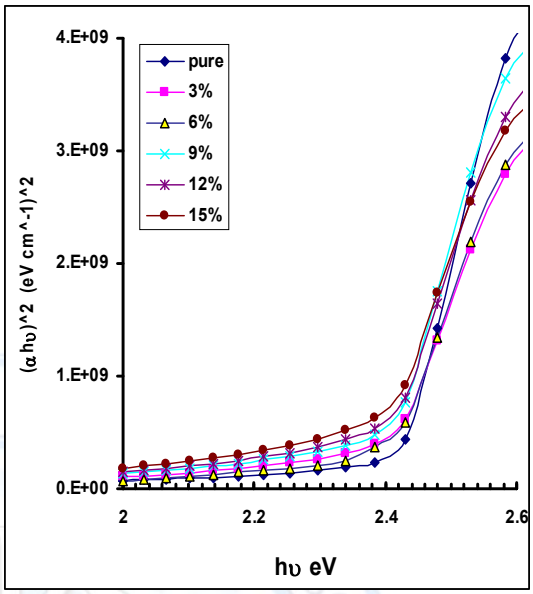
الخصائص البصرية لأغشية اوكسيد الخارصين المشوب بالفناديوم

المحضرة بالتحلل الكيميائي الحراري

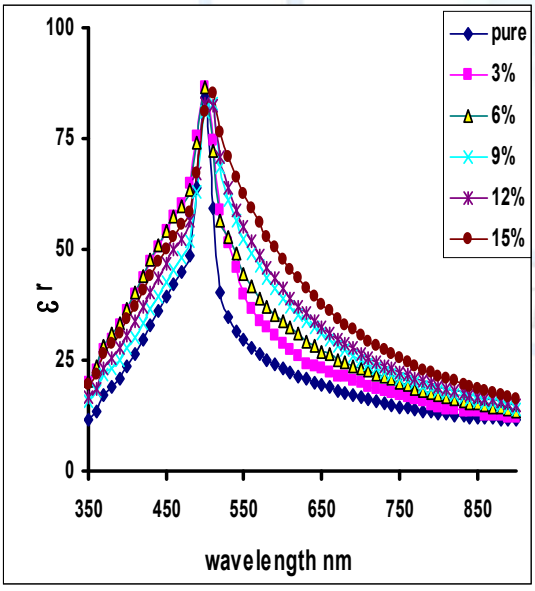
نادر فاضل حبوبي صباح انور سلمان كاظم مصطفى كاظم



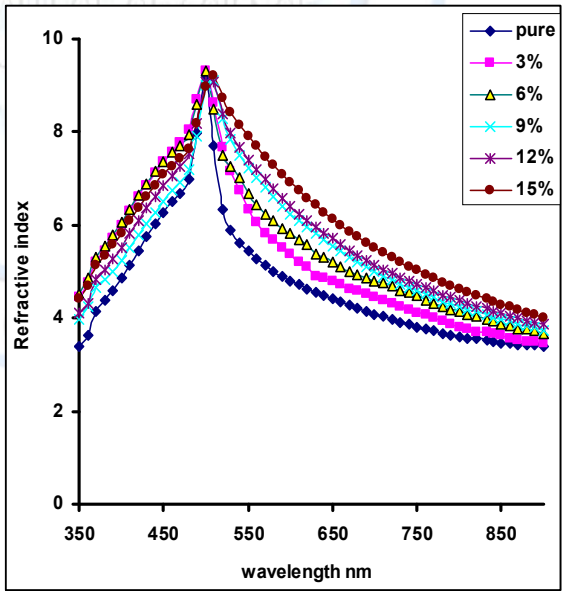
لشكل (5) عامل الخمود كداله للطول الموجي للغشاء غير المشوب والمشوب



الشكل (4) علاقة $(\alpha h\upsilon)^2$ مع طاقة الفوتون للغشاء غير المشوب والمشوب



الشكل (7) الجزء الحقيقي من ثابت العزل كداله للطول الموجي للغشاء غير المشوب والمشوب

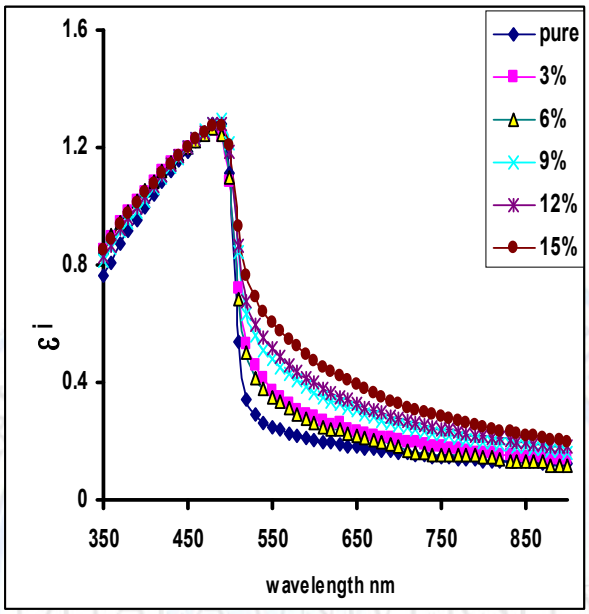


الشكل (6) معامل الانكسار كداله للطول الموجي للغشاء غير المشوب والمشوب

الخصائص البصرية لأغشية اوكسيد الخارصين المشوب بالفناديوم

المحضرة بالتحلل الكيميائي الحراري

نادر فاضل حبوبي صباح انور سلمان كاظم مصطفى كاظم



الشكل (8) الجزء الخيالي من ثابت العزل كداله للطول

الموجي للغشاء غير المشوب والمشوب