دراسة تأثير التطعيم بالألمنيوم والنحاس على الخواص البصرية لأغشية (CdS) الرقيقة

كلمات أحمد جاسم العبيدي و جاسم محمد صالح الفهداوي و عادل نعمة عياش
قسم الفيزياء-كلية العلوم-جامعة الانبار
تاريخ تقديم البحث 2012/10/4 - تاريخ قبول البحث 2012/12/25

ABSTRACT

In this research work the study of the effect of dopping with Aluminum and Copper by different weights (1,3,5,7)% on the optical properties for (CdS) thin films compound were prepared by chemical spray pyrolysis . Such acompound was deposited on glass slides substrate of (350) nm thickness , such as coefficient of optical absorption which found to be greater than (10^4) cm^{-1} for all films , which allowed for electrons transation . Dopping (CdS) thin films by two elements , Aluminum and Copper by different ratios showed small values of energy gap when compared to non-doped thin films . The optical constant such as (absorption coefficient , transmittance) found to be dependent on the dopping ratios of Aluminum and Copper .

الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة تأثير التطعيم بالألمنيوم والنحاس وبنسب وزنية مختلفة %(1,3,5,7) على الخواص البصرية لأغشية المركب (CdS) الرقيقة المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري والمرسبة على قواعد زجاجية وبسمك nm (350) ، وقد وجد إن معامل الامتصاص البصري (α) أكبر من cm^{-1} (10^4) لجميع الأغشية ، وهذا يعني أن الانتقالات الالكترونية من النوع المباشر المسموح . أما قيم فجوة الطاقة البصرية للأغشية المطعمة بالألمنيوم والنحاس فقد تناقصت عن قيمها للأغشية غير المطعمة ، وكذلك بينت الدراسات أن الثوابت البصرية (معامل الامتصاص والنفاذية) تعتمد على نسب التطعيم بعنصري الألمنيوم والنحاس .

المقدمة

تصنف المواد الصلبة من حيث توصيليتها الكهربائية إلى ثلاث أصناف : مواد موصلة (Conductors) اذ تكون توصيليتها الكهربائية عالية جدا" بحدود $\Omega.cm$ (10^3-10^8) ومواد عازلة (Insulators) ذات توصيلية كهربائية واطئة جدا" بحدود $\Omega.cm$ (10^{-8}-10^{-18}) ومواد شبه موصلة (SemiConductors) وتكون توصيليتها الكهربائية بين المواد الوصلة والمواد العازلة ضمن المدى $\Omega.cm$ (10^{-8}-10^3) ، لذلك تعد أشباه الموصلات من أكثر المواد الصلبة فائدة في التطبيقات التقنية إذ تمتلك صفات فيزيائية عديدة تمتد من صفات المواد الموصلة لتشمل صفات المواد العازلة [1] .

إن إضافة بعض الشوائب إلى المادة شبه الموصلة النقية يؤدي إلى زيادة في تركيز نوع من حاملات الشحنة على حساب النوع الآخر ويحدث ذلك تغيراً مباشرا في خواص شبة الموصل البصرية و الكهربائية و التركيبية و غيرها[2]، ويمكن الاستفادة من هذه العملية في كثير من الاستخدامات العلمية، وتدعى عملية إضافة نوع من الشوائب إلى شبة الموصل النقي بالاشابة وهناك نوعان من الاشابة هما :

أ – الاشابة المانحة (n-type) .

ب – الاشابة القابلة (p-type) .

إن تحضير الأغشية الرقيقة للمواد شبه الموصلة هو إحدى الطرائق المهمة لدراسة الخواص الفيزيائية لهذه المواد إذ إن سمك الغشاء يكون صغيراً جداً نسبة إلى طوله وعرضه مما يسهل من عملية دراسة خواصها الفيزيائية المختلفة وان عبارة الغشاء الرقيق تطلق لوصف طبقة أو عدة طبقات من ذرات مادة معينة قد لا يتعدى

سمكها مايكروناً واحداً ، حيث إن المادة الصلبة تصبح غشاء رقيقاً عند تحضيرها على شكل طبقات رقيقة مرسبة على أساس صلب بالطرائق الفيزيائية أو التفاعلات الكيميائية أو الكهروكيميائية [3] .

الجزء النظري

الخواص البصرية للأغشية الرقيقة تُدرس من خلال الثوابت البصرية المتمثلة بمعامل الامتصاص(α) والنفاذية (T) وغيرها وكلها تعتمد على نوع مادة الغشاء وتركيبه البلوري وسمك الغشاء وظروف التحضير التي تعتمد على امتصاصية المادة ونفاذيتها وانعكاسيتها للأشعة الساقطة .

وتعد الخواص البصرية من الصفات المهمة التي تحدد بوساطة الانتقالات الالكترونية بين حزم الطاقة، إذ أن امتصاص الشعاع الضوئي في منطقة الامتصاص الأساسية ينتج عنه انتقالات الكترونية من حزمة التكافؤ (V.B) إلى حزمة التوصيل (C.B) وهي تعطي فكرة عن قيمة فجوة الطاقة (E_g) .

وقد وضع تاوس معادلة لإيجاد العلاقة بين فجوة الطاقة (E_g) وطاقة الفوتون [4].

$$\alpha h\upsilon = \delta(h\upsilon - E_g)^r \quad \text{.....(1)}$$

حيث أن :

α : معامل الامتصاص البصري إذ بوساطته يمكن قياس إمكانية المادة لامتصاص الإشعاع بطول موجي معين وبوحدة مقلوب المسافة $(cm)^{-1}$

r : مرتبة الانتقال البصري وتعتمد على طبيعة الانتقال الالكتروني

hυ: طاقة الفوتون الساقط (eV)

E_g: فجوة الطاقة البصرية (eV)

δ: ثابت

ويحدد مقدار (r) في المعادلة الأخيرة نوع الانتقال في أشباه الموصلات ، هناك نوعان من الانتقالات هي المباشرة والانتقالات غير المباشرة اعتماداً على موقع ادني نقطة في حزمة التوصيل وأعلى نقطة في حزمة التكافؤ ويكون مقدار(r) اقل لشبه الموصل ذي الانتقال المباشر منه لشبه الموصل ذي الانتقال غير المباشر. ويمكن تعريف معامل الامتصاص على انه نسبة التناقص في طاقة الشعاع الساقط لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتون (hυ) وعلى الخواص لشبه الموصل من حيث نوع الانتقالات الالكترونية وفجوة الطاقة له [5].

إن معامل الامتصاص خاصية فيزياوية مهمة إذ تعطي معلومات قيمة عن الاستقطابية الالكترونية والمجال الموضعي (local field) داخل المادة ، ويمكن حساب معامل الامتصاص البصري من خلال العلاقة [14]:

$$\alpha = 2.303\frac{A}{t} \quad \text{.....(2)}$$

وعندما تكون طاقة الفوتون الساقط اقل من فجوة الطاقة فأن الفوتون سوف ينفذ وتعطى النفاذية للغشاء بالعلاقة [6]:

$$T = (1-R)^2 e^{-\alpha t} \quad \text{.....(3)}$$

T: النفاذية

R: الانعكاسية

t: سمك الغشاء

وتكون علاقة النفاذية (T) مع الامتصاصية (A) هي كالأتي[7] :

$$A = Log_{10}\frac{1}{T} \quad \text{.....(4)}$$

$$T = e^{-2.303A} \quad \text{.....(5)}$$

المواد و طرائق العمل

تتكون منظومة الرش الكيميائي الحراري من الأجزاء التالية :

1- الهود (وهو عبارة عن غرفة مصنوعة من الخشب على شكل متوازي السطوح ذي سقف هرمي يحتوي على مفرغة هواء لسحب الابخرة المتكونة نتيجة الرش) 2- المنظومة الحرارية 3- منظومة ضخ الهواء 4- جهاز الرش

تم استخدام شرائح الزجاج الاعتيادي (صيني المنشأ) وقطعت الشرائح بشكل مربع تقريباً بأبعاد mm(1×25×25) وقد استخدمت هذه الشرائح كقواعد الترسيب للقياسات البصرية كافة .

تُحضر محاليل الرش من إذابة أملاح العناصر في ماء مقطر بعيارية معينة حيث حضر كل مما يأتي بحسب المعادلات الآتية [8] :

$$\text{Molarity(M)} = \frac{Moles\ of\ solute}{Liters\ of\ solution} \quad \text{.....(6)}$$

$$Moles\ of\ solute = \frac{Weight\ of\ solute(grams)}{Molecular\ \text{weight}\ of\ solute(grams/moles)} \quad \text{.....(7)}$$

محلول كلوريد الكادميوم $CdCl_2 .H_2O$

تم تحضير كلوريد الكادميوم بعيارية (0.2) مولاري من إذابة gm(4.0261) من مادة كلوريد الكادميوم في ml(100) من الماء المقطر وهو مصدر لايونات الكادميوم (Cd) والمجهز من شركة BDH) chemical Ltd Poole England) وبنقاوة (99.7%) .

محلول الثايوريا $CS(NH_2)_2$

حضر محلول الثايوريا بعيارية (0.2) مولاري وهو مصدر لايونات الكبريت (S^{-2}) بإذابة gm(1.5224) في ml(100) من الماء المقطر ومجهز من شركة (BDH) chemicals Ltd Poole England وبنقاوة (99.6%) .

بعد تحضير المحاليل تم خلط حجوم من (CdS) بنسب (1:1) على التوالي بوساطة خلاط مغناطيسي بحيث تكون كمية المحلول الكلية ml (70)، وقد لوحظ ان زيادة نسبة العيارية تؤدي إلى تعكر المحلول، وبعكسه فان الأغشية المحضرة بعياريه اقل من تلك النسبة التي تتصف بكونها رقيقة جدا ، ولتحضير أغشية (CdS) المشوبة بالالمنيوم والنحاس ، تم إضافة نسب وزنية مختلفة من نترات الالمنيوم $Al(NO_3)_2$ ونترات النحاس $Cu(NO_3)_2$ ، الى المحلول نسبة الى وزن المواد الداخلة في التركيب مع احتفاظ المركب (CdS) بالنسبة ،والكمية نفسها ، والعيارية السابقة إثناء عملية التشويب المختلفة .

النتائج والمناقشة

تم حساب معامل الامتصاص البصري (α) وذلك من طيف الامتصاصية للأغشية المحضرة والمقاسة بجهاز(UV-VIS Spectrophotometer) وذلك باستخدام العلاقة (2) وقد كانت قيمة معامل الامتصاص المحسوبة لكافة الأغشية اكبر من($10^4\ cm^{-1}$) ضمن الجزء الأول من الطيف المرئي ، حيث نلاحظ من الشكل(a:1) زيادة معامل الامتصاص بزيادة نسبة التشويب بالألمنيوم ويصاحب هذه الزيادة انحراف معامل الامتصاص نحو الأطوال الموجية

الأكبر وتعزى هذه الزيادة في معامل الامتصاص على تكون مستويات ثانوية بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل ناتجة عن دخول شائبة الألمنيوم كمستوي واهب بالقرب من حافة حزمة التوصيل ، أما الشكل (b:1) فيلاحظ أيضاً حصول زيادة ملحوظة في معامل الامتصاص بزيادة نسبة التطعيم بالنحاس مع ظهور حافة الامتصاص بشكل عريض وللمدى nm (600-520) نتيجة لحصول انتقالات ثانوية بين مستوى الشائبة و حزمة التوصيل إن اتساع حافة الامتصاص لأغشية (CdS: Cu) وانحراف القمة نحو الأطوال الموجبة الأكبر بزيادة نسبة التطعيم يؤكد تشكل مستويات بينية ضمن فجوة الطاقة بسبب التشويب بالنحاس [9] .

وتم حساب فجوة الطاقة البصرية المباشرة وفق العلاقة (1). وبما إن قيمة (α) اكبر من ($10^4\ cm^{-1}$)
لجميع الأغشية لذلك فان قيمة الثابت (r) في العلاقة (1) هي (1⁄2) للانتقالات المباشرة المسموحة . نلاحظ من الشكل (a:2) تناقص قيم فجوة الطاقة مع0 زيادة نسبة التطعيم بالألمنيوم للقيم Wt% (1, 3, 5،7).ويمكن تفسير هذا الهبوط في فجوة الطاقة بأنه عند إضافة مادة الألمنيوم تتكون مستويات واهبة بالقرب من حزمة التوصيل وبزيادة نسبة التشويب تحصل حالة انحلال (امتداد) بمستويات حزمة التوصيل مكونة نتوء عند قعر حزمة التوصيل مما يؤدي إلى تقليل قيمة فجوة الطاقة ،وهذا ما تؤكده البحوث السابقة بأنه عند تطعيم غشاء (CdS) بمادة الألمنيوم تبقى توصيلية الغشاء من نوع n- type [10] .

الشكل (b:2) يحدد قيم فجوة الطاقة للأغشية المطعمة بعنصر النحاس (Cu) والتي يظهر فيها بأن (E_g) تتناقص مع زيادة نسبة التطعيم للقيم Wt%(1, 3, 5،7) ويمكن تفسير التناقص بدخول عنصر النحاس الموجب إلى الهيكل البلوري ليحل محل ذرات ايون الكادميوم مكونا زيادة في عدد الايونات الموجبة وبالتالي سوف تتكون مستويات دخيلة داخل فجوة الطاقة مسببة في تقليل قيمتها [11,12].

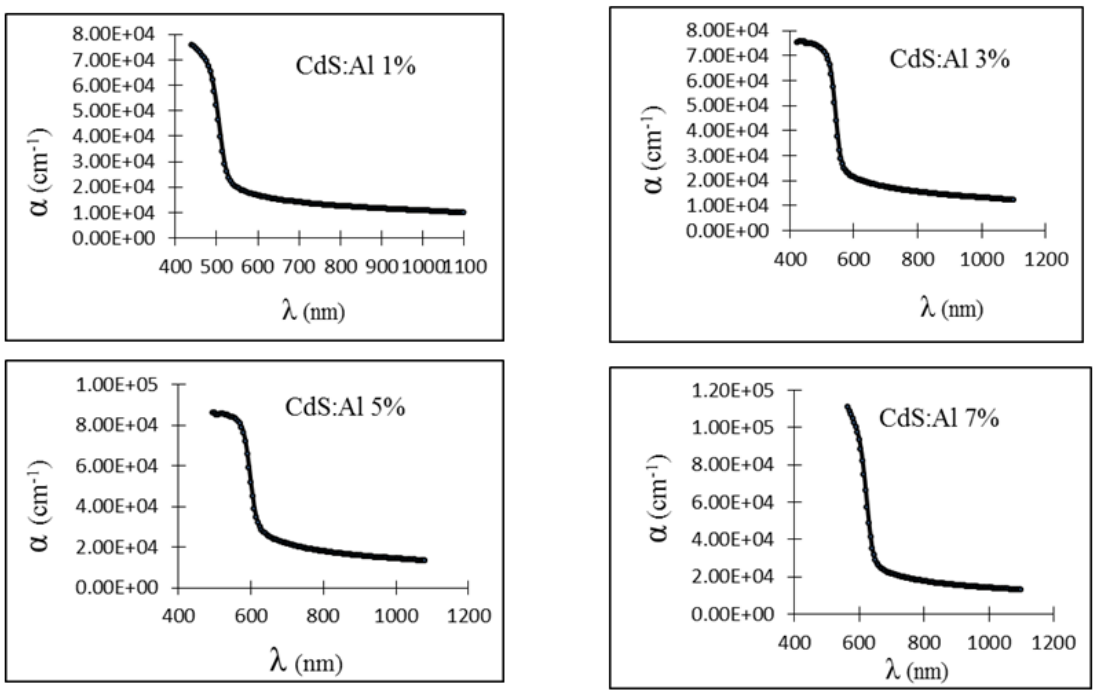
إن طيف النفاذية يعتمد على التركيب الكيميائي للمادة وعلى سمك الغشاء وتضاريس السطح وانعكاسيته . الشكل(a,b:3) يوضح طيف النفاذية لأغشية (CdS) المطعمة بالنحاس والألمنيوم بنسبة %(1,3,5,7) إذ يبين نقصان النفاذية مع زيادة نسبة التطعيم بالألمنيوم والنحاس . أعلى نفاذية تم الحصول عليها كانت بحدود (60%) عند التطعيم بنسبة (1%) ويعزى نقصان النفاذية بزيادة نسبة التطعيم بالألمنيوم والنحاس إلى زيادة الامتصاصية بزيادة نسبة التطعيم [13].

الأستنتاجات

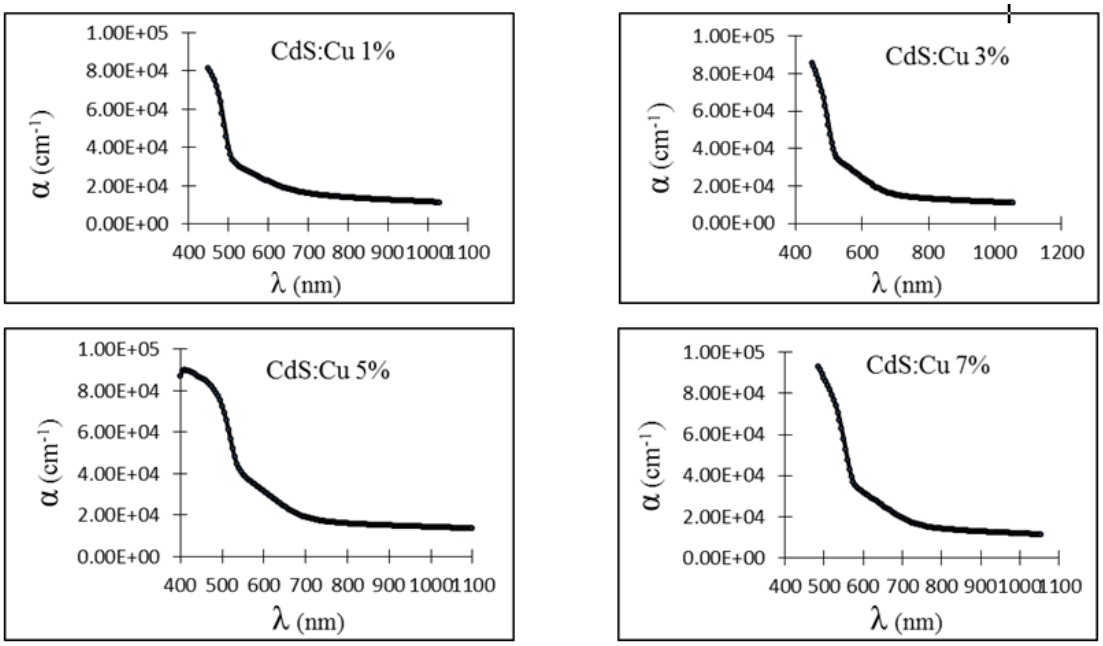
وجد إن قيمة معامل الامتصاص أكبر من $cm^{-1}(10^4)$ لجميع الأغشية المحضرة أي تكون الانتقالات الالكترونية مباشرة مسموحة، وإن حافة الامتصاص أزيحت نحو الأطوال الموجية الأكبر بزيادة نسبة تطعيم الغشاء (CdS) بعنصري الألمنيوم والنحاس .

1. قيمة فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح تقل بزيادة نسبة التطعيم بالألمنيوم والنحاس .
2. تزداد النفاذية بزيادة نسبة التطعيم بالألمنيوم والنحاس .

1-



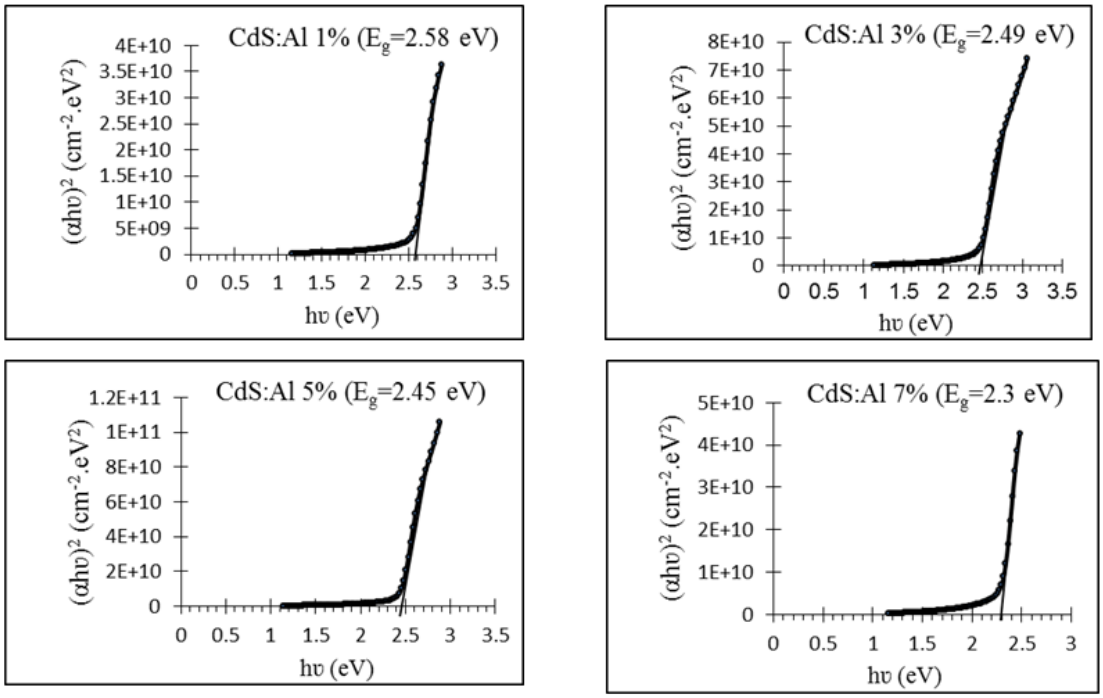
a



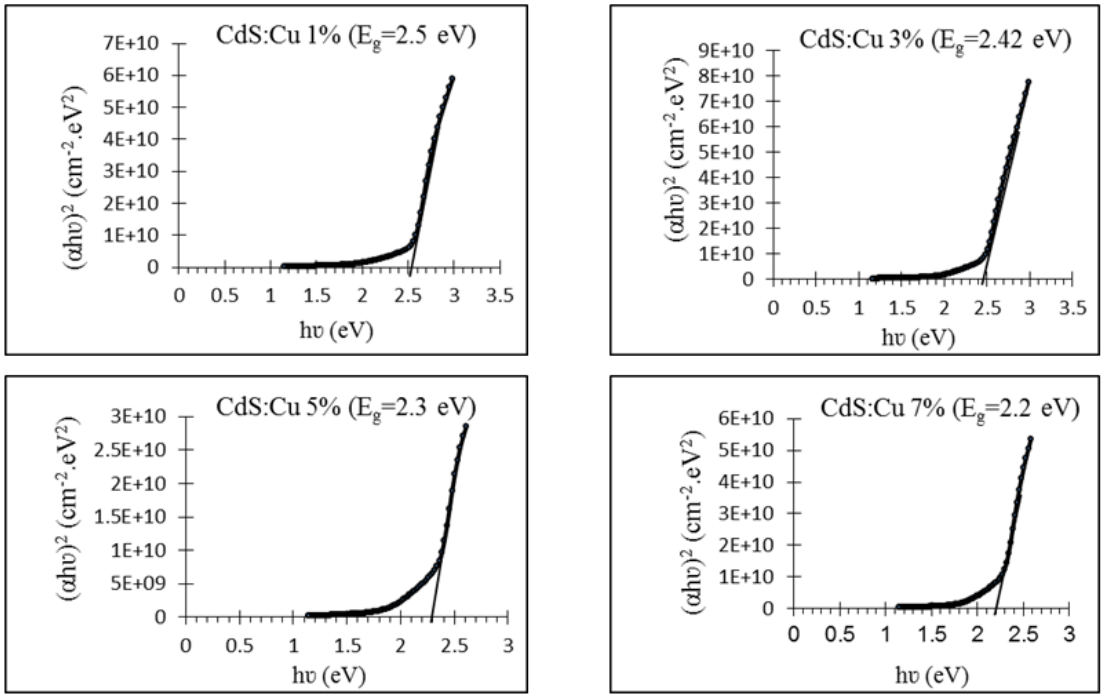
b

شكل-1: a) يوضح تغير معامل الامتصاص (α) مع الطول الموجي (λ) للغشاء (CdS) المطعم بالألمنيوم (Al) وبنسب تطعيم مختلفة %(1,3,5,7)

b) يوضح تغير معامل الامتصاص(α) مع الطول الموجي (λ) للغشاء (CdS) المطعم بالنحاس (Cu) وبنسب تطعيم مختلفة %(1,3,5,7)



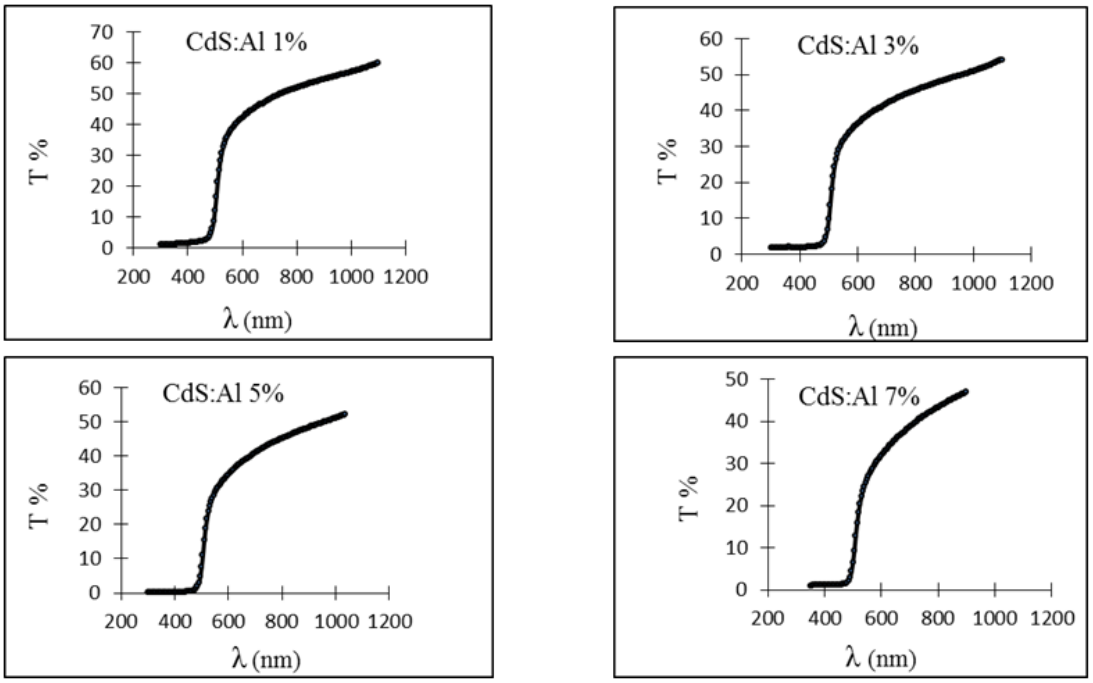
a



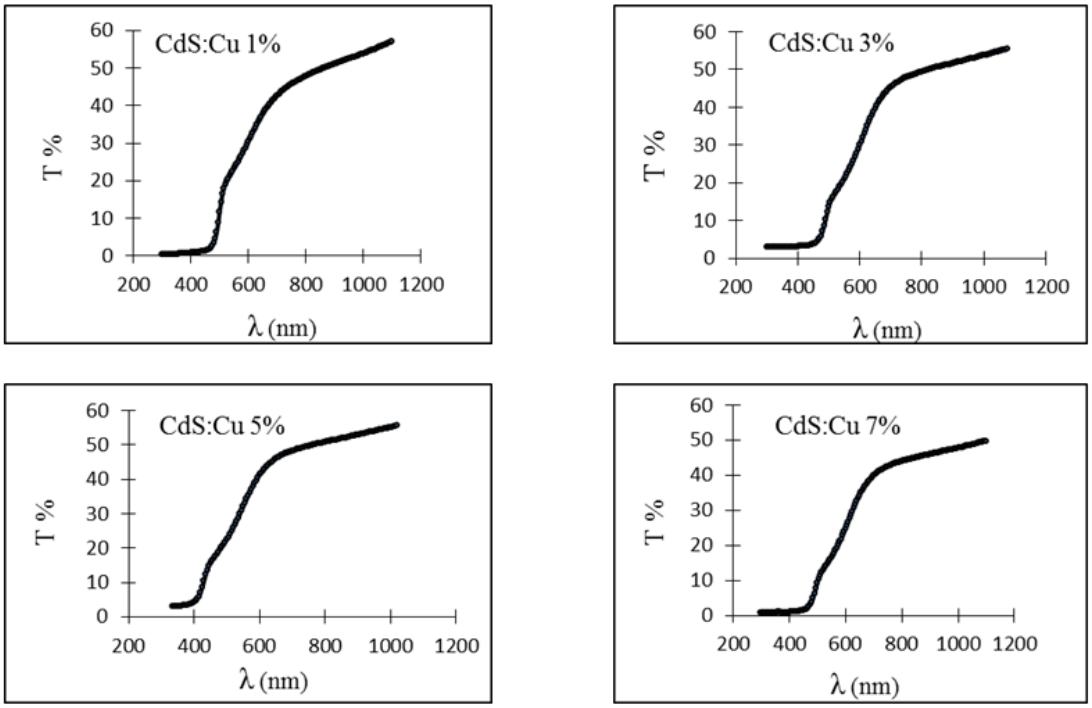
b

شكل -2:a) يوضح تأثير التطعيم بالألمنيوم (Al) على فجوة الطاقة البصرية المباشرة للغشاء (CdS) وبنسب تطعيم مختلفة %(1,3,5,7)

b) يوضح تأثير التطعيم بالنحاس (Cu) على فجوة الطاقة البصرية المباشرة للغشاء (CdS) وبنسب تطعيم مختلفة %(1,3,5,7)



a



b

شكل -3:a) يوضح تغير النفاذية (T) مع الطول الموجي (λ) للغشاء (CdS) المطعم بالألمنيوم (Al) وبنسب تطعيم مختلفة %(1,3,5,7)

b) يوضح تغير النفاذية (T) مع الطول الموجي (λ) للغشاء (CdS) المطعم بالنحاس (Cu) وبنسب تطعيم مختلفة %(1,3,5,7)

المصـــادر

1- A.K.Abass and N.Ahmed , "J.Phys.Chem.Solids", Vol. 47, P. 143 ,(1986) .
2- R.B.Alder , A.C.Smith & R.L.Longin " Introduction To Semiconductor Physics " John Wiley & Sons , New York (1964).
3- K.L.Chopra and L.Kour , " Thin Film Device Application " , Indian institute of technology , New Delhi, India, New York, (1983).
4- John M.Blocher , JR. "Coating of Glass by Chemical Vapor Deposition " , " Thin Solid Films" , Vol. 77,PP. 51-63,(1981).
5- J.I.Pankove " Optical Processes in Semiconductor " , Prentice-Hall New Jersey ,(1971).
6- B.L.Mattes ," Polycrystalline and Amorphous Thin Film and Devices ", 2nd edition , L.Kazmarsky Academic press, (1980).
7- Y.V.Meteleva , A.V.Tataurov and G.F.Novitov , " International Conference on Photochemistry " 30 July-4August , Moscow, (2001).
8- H.Stephen Stoker ," Introduction to Chemical Principle ", Macmillan ,(1983).
9- سعاد غفوري العاني " تصنيع ودراسة الخصائص الكهروبصرية لكاشف التوصيل الضوئي كبريتيد الكادميوم المطعم بالنحاس (CdS : Cu) بطريقة الرش الكيمياوي الحراري " رسالة ماجستير مقدمة إلى كلية التربية للبنات / جامعة بغداد (1997) .
10- SandhyaGupta,DineshPatidar,N.S.Saxena,KananbalaSharma"Electric al Study Of Thin FILMS Al/n-CdS Schottky Junction" Chalcogenide Letters,Vol.6, No.12, December, P. 723-731,2009.
11- نهال عبد الله عبد الوهاب الكيم " معالجة النبضات الليزرية باستخدام كاشف (CdS)المطعم بالنحاس"رسالة ماجستير مقدمة إلى كلية العلوم / جامعة بابل (1999).
12- S.Linsi, B. Kavitha, M. Dhanam and B. Maheswari "Analysis of Cu:Cds Thin Films of Three Different Copper Compositions" World Applied Sciences Journal 10(2): 207-213, ISSN 1818-4952,2010.
13- A.Jafari and A.Zakaria , " The effect of copper doping on optical properties of CdS films synthesized by chemical bath deposition technique", Empowering Science , Technalogy and Innovation towards a Better Tomorrow , UMTAS , P.246-249,2011 .
14- D.Freifelder, " Principle of Physics Chemistry ", Jones and Bartlett Publisher , Inc.Boston,2nd ed., (1985).