

دراسة الخصائص البصرية والتركيبية لاغشية كبريتيد الكاديوم
غير المشوبة و المشوبة بالالمنيوم
د. صلاح قدوري هزاع
جعفر صادق محمد علي

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

د. صلاح قدوري هزاع
جعفر صادق محمد علي
الجامعة المستنصرية / كلية التربية / قسم الفيزياء

الخلاصة

حضرت أغشية كبريتيد الكاديوم غير المشوية و المشوبة بالالمنيوم بطريقة التحلل الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية ودرجة حرارة 400°C . درس تأثير التشويب بالالمنيوم على الخصائص التركيبية والبصريه اظهرت نتائج الفحوصات بالاشعة السينية بان الاغشية المحضرة ذات تركيب متعدد التبلور وطره 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 وحلت بعض الثوابت البصريه مثل معامل الخمود ، معامل الانكسار ، ثابت العزل الحقيقي والخيالي.

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

دراسة الخصائص البصرية والتركيبية لاغشية كبريتيد الكاديوم

غير المشوبة و المشوبة بالالمنيوم

جعفر صادق محمد علي

د. صلاح قدوري هزاع

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 Al³⁺ 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 الكاديوم (CdS) مادة شبه موصله من عناصر المجموعة الثانية – السادسة (II-VI) [1]. التركيب البلوري لهذه المادة هو المكعب (Zinc blend) والسداسي (Hexagonal Wurtzite) وان الطور السداسي اكثر استقراراً من الطور المكعب في درجات حرارة الغرفة [2]. الاصره التي تربط بين ايونات الكبريت والكاديوم هي اصره تساهميه ناتجه عن اشترك الالكترونين بين ذرة الكبريت والكاديوم وكذلك يمتلك فجوة طاقه مباشره وتوصيلية ضوئية عالية وعرض فجوة طاقه هو 2.4eV اي عند طول موجي 0.52 μm في المنطقه القصيره من الطيف المرئي. ان اغشية (CdS) تكون ذات امتصاصية عند الاطوال الموجية المرئية القصيره بينما تكون نافذه بالنسبة للاطوال الموجية المرئية الطويله، وان بلوره (CdS) تمتلك لون اصفر مائل للبرتقالي، ويتواجد بنوع (n-type) و (p-type) بالاعتماد على عمليه التحضير ونوع الشائبة [3]. تم دراسة تأثير عدة انواع من المعادن كشائبه لاغشية (CdS) حيث درس [2] Khallaf et al تأثير التشويب بـ Al و In وبتراكيز مختلفه على الخصائص التركيبية والبصريه لاغشية (CdS) والمحضرة بطريقه (CBD). فلوخط ان ايون Al³⁺ يحتل مواقع استبداليه بالتراكيز الواطنه ثم يتحول الى مواقع بينيه في التراكيز العاليه، وفجوة الطاقه نقل بشده نتجه التشويب ثم تبدأ بالزيادة التدريجية مع زيادة التركيز. ودرس [4] Khallaf et al الخصائص التركيبية والبصريه لاغشية (CdS) المشوبة وغير المشوبة بـ B وبتراكيز مختلفه والمحضرة بطريقه (CBD) وبدرجة حرارة 85°C. فلاحظ

دراسة الخصائص البصرية والتركيبية لاغشية كبريتيد الكاديوم

غير المشوبة و المشوبة بالالمنيوم

جعفر صادق محمد علي

د. صلاح قدوري هزاع

ان ايونات B^{3+} تحتل مواقع استبدالية مع Cd^{2+} وان جميع الاغشية المحضرة ذات تركيب مكعب اما بالنسبة لفجوة الطاقة فانها تقل بشكل بطئ مع زيادة التركيز. ودرس Bharat et al [5] الخصائص التركيبية والبصريه لاغشية (CdS) غير المشوبة والمشوبة بـ Al ودرجات حرارة مختلفة ($80, 140, 200^{\circ}C$) ووجد ان جميع الاغشية ذات تركيب عشوائي وان فجوة الطاقة تعتمد على نسبة الشائبة. كما درس Soliman et al [6] تأثير الشائبة Al, Fe, Cu على اغشية (CdS) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري. ودرس Khallaf et al [7] تأثير 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 الكاديوم المشوية بالالمنيوم و غير المشوية بطريقة التحلل الكيميائي الحراري والتي سبق وان تطرق لها العديد من الباحثين [6,8-10]، تم استخدام مادة كلوريد الكاديوم المائية ($CdCl_2 \cdot 2.1/2 H_2O$) وهي مادة بيضاء سريعة الذوبان في الماء ذات وزن مكافئ (228.35g/mol) وبنقاوه (99.999%) أذيت مادة كلوريد الكاديوم المائية باستخدام الماء المقطر المعد لهذا الغرض وكانت عيارية المحلول 0.1M، الذي يكون مصدرا لأيونات الكاديوم (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 وزنه المكافئ (76.12g/mol) وبنقاوه 99% وبتركيز (0.1M) ، والذي يكون مصدراً لأيونات الكبريت (S^{2-}). عملية التحلل لموكب المحلول تعطى بالمعادلة الكيميائية التالية:



وكذلك حضر محلول التشويب من كلوريد الالمنيوم Al_2Cl_3 بعد اذابته بالماء المقطر وبتركيز 0.1M يضاف محلول الشائبة الى كبريتيد الكاديوم 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 $400^{\circ}C$ ، 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 تقريبا $400 \mu m^5$ والتي قيست باستخدام الطريقة الوزنية باستخدام ميزان حساس نوع ميتلر حساسيته تبلغ $10^{-4}g$ كررنا عملية الرش عدة مرات ولكل درجة تشويب لحين الحصول على اسماك تقريبا متساوية ومتجانسة وخالية من الثقوب الأبرية، بعد ذلك استخدمت الأغشية المنتقاة لدراسة الخصائص البصرية حيث تم قياس

دراسة الخصائص البصرية والتركيبية لأغشية كبريتيد الكاديوم

غير المشوبة و المشوبة بالالمنيوم

جعفر صادق محمد علي

د. صلاح قدوري هزاع

طيف الأمتصاصية والنفاذية في المنطقة المرئية ولمدى (300-900nm) وتم حساب باقي الثوابت البصرية وكما ستوضح لاحقاً، بعدها تم دراسة حيود الأشعة السينية لنفس النماذج.

النتائج والمناقشة

من خلال مخطط حيود الأشعة السينية (XRD) كما مبين في الشكل (1) أتضح لدينا بان جميع الأغشية 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°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 انتشويب وهذا يتطابق مع البحوث السابقه [13]. عند حساب المسافات البينية $d_{(101)}$ ولجميع الأغشية، أظهرت النتائج بان قيم d تزداد مع زيادة التشويب كما في الجدول (1) ، وهذا يعني ان الأيون 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].

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

إذ إن λ : طول موجة الأشعة السينية الساقطة.

β : عرض المنحنى (بالزاوية الصف قطرية radian) عند منصف الشدة العظمى (FWHM)

(Full Width at Half Maximum). فإظهرت النتائج بان الأغشية المرسيه جميعها نانويه وكما في الجدول (1). عند دراسة الخصائص البصريه من خلال طيف النفاذيه والأمتصاصيه عند الأطوال الموجيه (350-950 nm) للأغشيه 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].

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

دراسة الخصائص البصرية والتركيبية لاغشية كبريتيد الكاديوم

غير المشوبة و المشوبة بالالمنيوم

جعفر صادق محمد علي

د. صلاح قدوري هزاع

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 التشويب. وهذا بسبب حصول مستويات موضعية داخل فجوة الطاقة نتيجة التشويب وكما ذكرنا سابقا، فنلاحظ من قيم معامل الامتصاص $\alpha > 10^4 \text{cm}^{-1}$ هذا يشير الى احتمالية حصول انتقالات الكترونية مباشرة.

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

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

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

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

كما تم حساب كلا من معامل الانكسر وثابت العزل بحزئيه الحقيقي ϵ_r والخيالي ϵ_i باستخدام العلاقات التاليه [9].

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

$$\epsilon_r = n^2 - k^2 \quad (5)$$

$$\epsilon_i = 2nk \quad (6)$$

دراسة الخصائص البصرية والتركيبية لاغشية كبريتيد الكاديوم

غير المشوبة و المشوبة بالالمنيوم

جعفر صادق محمد علي

د. صلاح قدوري هزاع

حيث ان R الأنعكاسيه، فنلاحظ من الشكل (6) ان معامل الانكسار يزداد مع زيادة الطول الموجي عندما $\lambda < 550\text{nm}$. ثم يبدأ بالنقصان عندما $\lambda > 550\text{nm}$ ، وان معامل الانكسار يزداد مع زيادة التشويب ويعزى ذلك الى زيادة الامتصاصية عند الأطوال الموجيه القليله، ونقصان الامتصاصية عند الأطوال الموجيه العاليه حيث الطاقه قليله.

اما بالنسبه لثابت العزل للجزيين الحقيقي والخيالي فنلاحظ ان كلا من قيم ϵ_r و ϵ_i تزداد مع زيادة الطول الموجي لغاية $\lambda \approx 550\text{ nm}$ ثم تبدأ بالنقصان ولجميع الأغشيه، وايضاً نلاحظ ان قيم ثابت العزل بجزئيه تزداد 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 A1 تحتل مواقع بينيه بين الذرات في التركيب البلوري ولاتؤثر 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	قيم $d \text{ \AA}$	Dnm الحجم الحبيبي	Eg eV فجوة الطاقه
1	غير مشوب	3.15869	30805	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

دراسة الخصائص البصرية والتركيبية لآغشية كبريتيد الكاديوم

غير المشوبة و المشوبة بالالمنيوم

جعفر صادق محمد علي

د. صلاح قدوري هزاع

المصادر

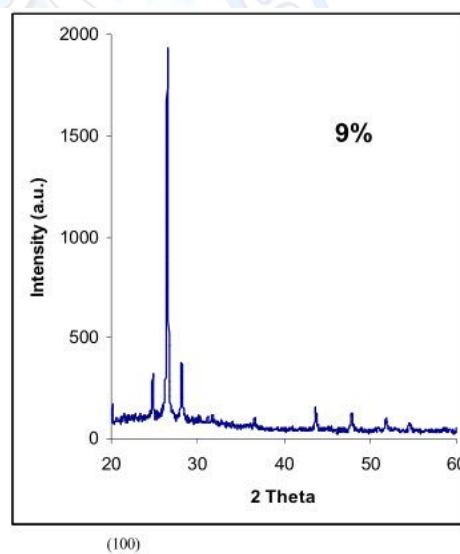
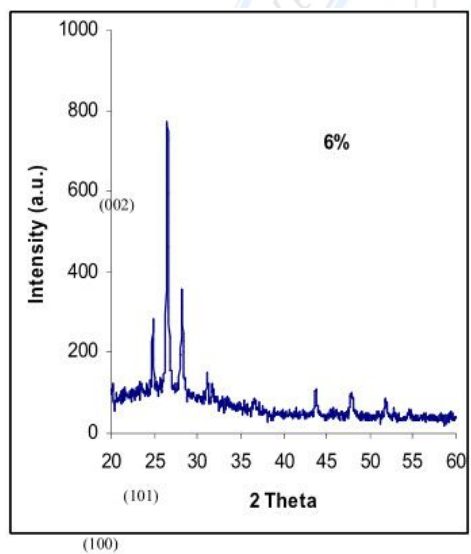
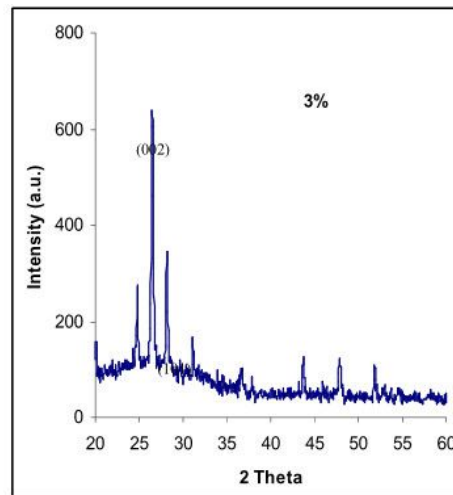
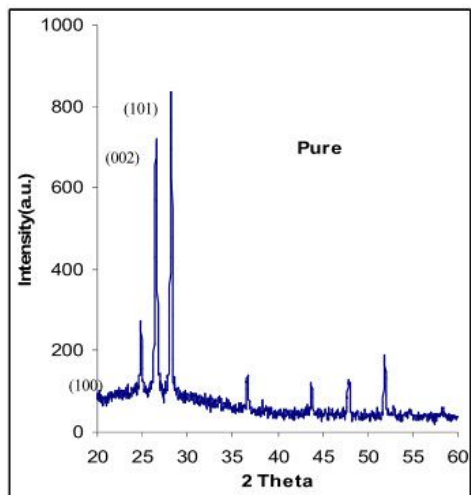
1. S.M. Sze, "Semiconductors Devices Physics and Technology", translated by Dr. F. Hayaty and Dr. H.A. Ahmed, Al-Mosual University, press (1990).
2. H. Khallaf, G. Chai, O. Lupan, L. Chow, S.park, A. Scuite, J. Phys. D. Appl. Phys. 41(2008)1.
3. L. Eckertova, "physics of Thin Films", Plenum presses, 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. Ilcan, 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. Saloniemi, 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).

دراسة الخصائص البصرية والتركيبية لآغشية كبريتيد الكاديوم

غير المشوبة و المشوبة بالالمنيوم

جعفر صادق محمد علي

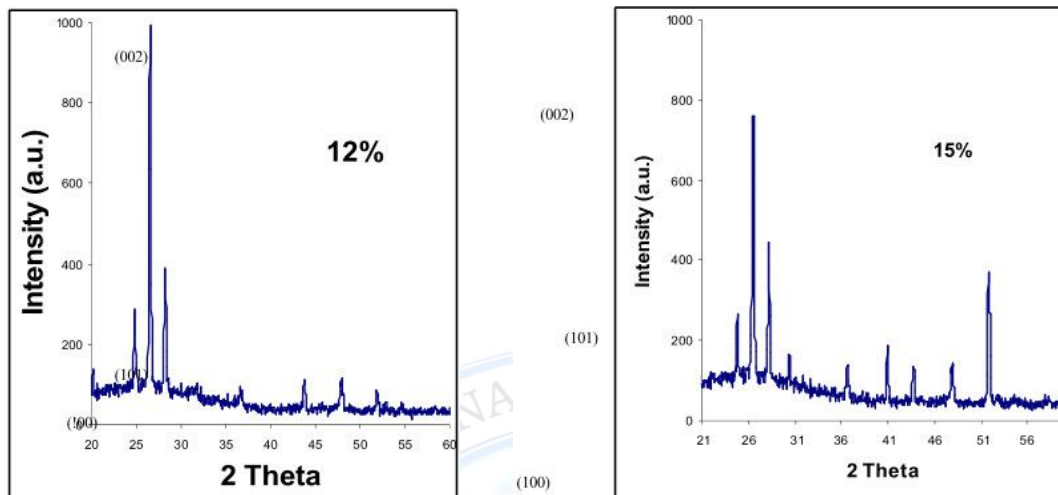
د. صلاح قدوري هزاع



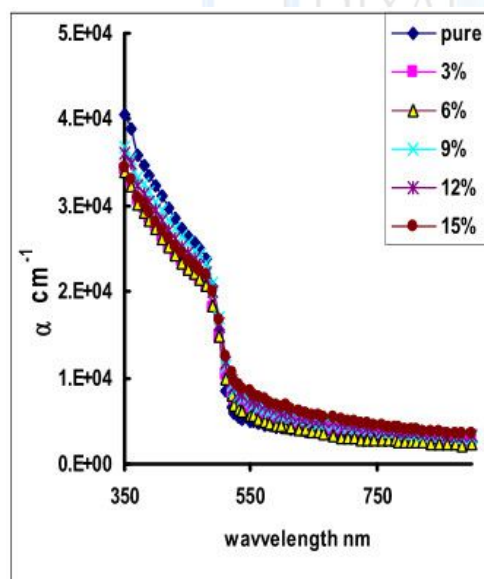
دراسة الخصائص البصرية والتركيبية لأغشية كبريتيد الكاديوم
غير المشوبة و المشوبة بالالمنيوم

جعفر صادق محمد علي

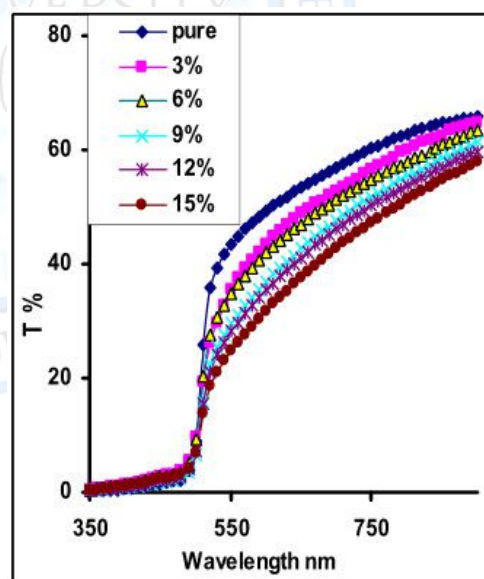
د. صلاح قدوري هزاع



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



الشكل (3) معامل الامتصاص كداله للطول الموجي للأغشية غير المشوبة و المشوبة

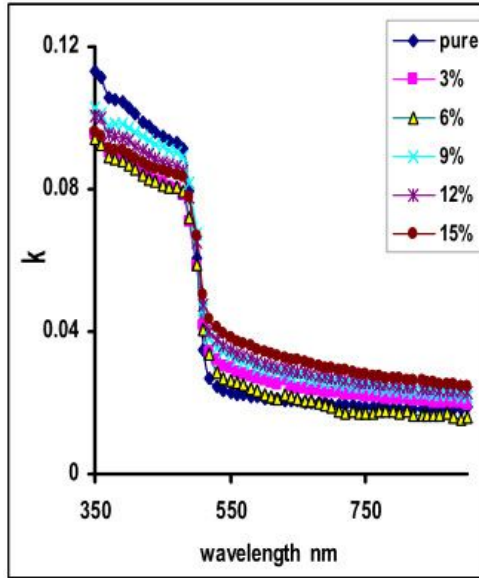


الشكل (2) النفاذية كداله للطول الموجي للأغشية غير المشوبة و المشوبة

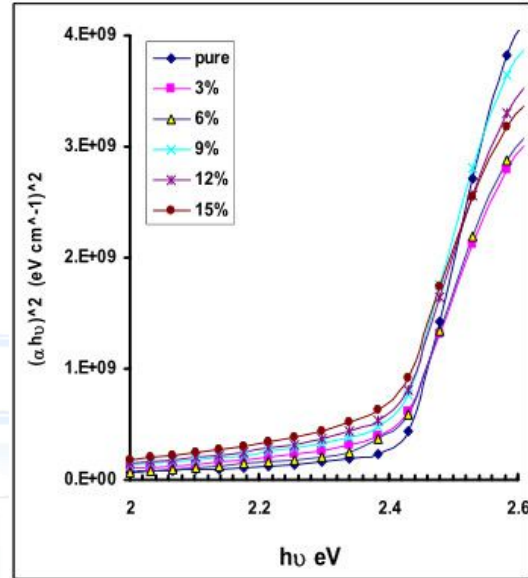
دراسة الخصائص البصرية والتركيبية لآغشية كبريتيد الكاديوم غير المشوبة و المشوبة بالالمنيوم

جعفر صادق محمد علي

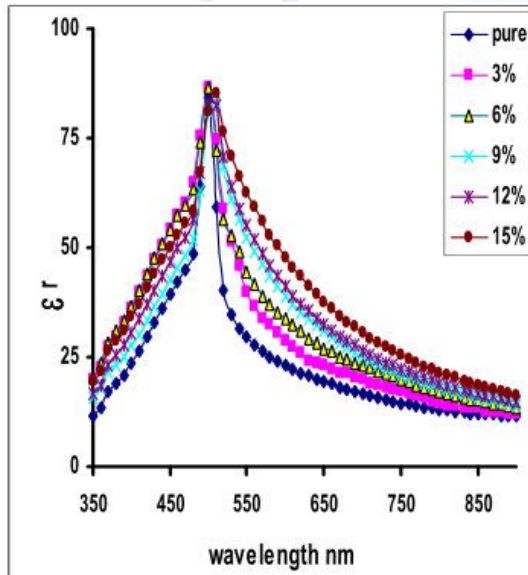
د. صلاح قدوري هزاع



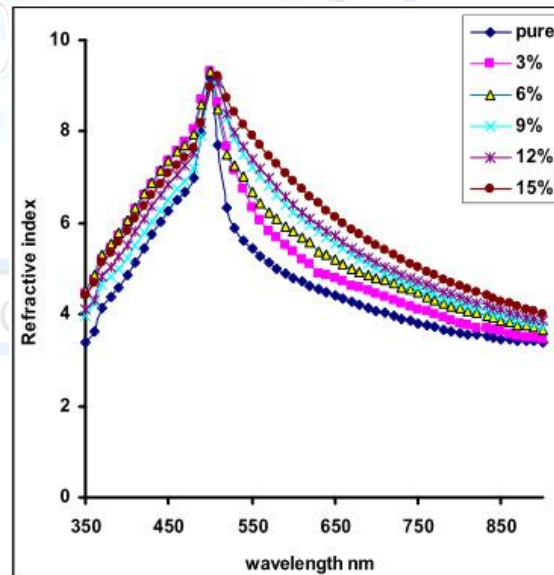
الشكل (5) عامل الخمود كداله للطول الموجي للغشاء غير المشوب والمشوب



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



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



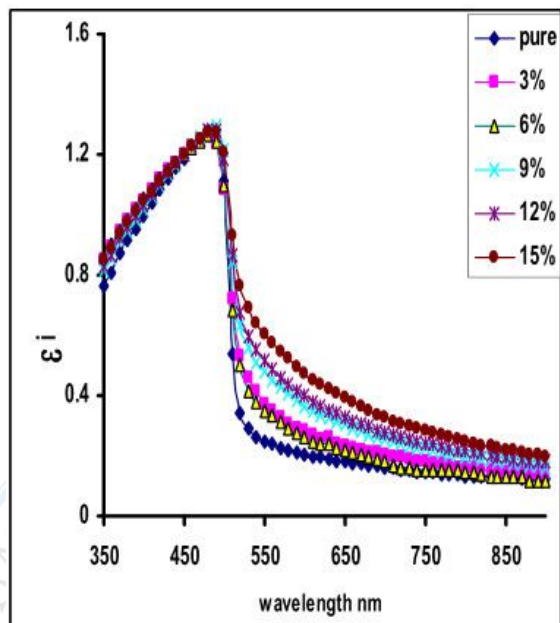
الشكل (6) معامل الانكسار كداله للطول الموجي للغشاء غير المشوب والمشوب

دراسة الخصائص البصرية والتركيبية لآغشية كبريتيد الكاديوم

غير المشوبة و المشوبة بالالمنيوم

جعفر صادق محمد علي

د. صلاح قدوري هزاع



الشكل (8) الجزء الخيالي من ثابت العزل كداله للطول الموجي للغشاء غير المشوب والمشوب