متوفرة على الموقع: http://www.basra-science-journal.org

ISSN –1817 –2695

تحضير ودراسة الانتقالات الإلكترونية لأغشية أوكسيد الكادميوم المشوب بالمغنيسيوم

حيدر غازي لازم[1] خالد ابراهيم عجيل[2]

[1]جامعة ميسان كلية التربية الاساسية

[2]جامعة البصرة كلية التربية

الاستلام 6-5-2012 ، القبول 6-3-2013

الخلاصة

هدف البحث هو دراسة تأثير التطعيم بالمغنيسيوم بالنسب(1,3,5,7%)على الخواص التركيبية والإنتقالات الإلكترونية لأغشية أوكسيد الكادميوم, حيث حضرت هذه الأغشية بسمك (150nm) على قواعد من الزجاج بدرجة حرارة (400^0C) بأستخدام طريقة التحلل الكيميائي الحراري (CSP) . تم فحص طبيعة التبلور للأغشية المحضرة من خلال تقنية حيود الأشعة السينية والتي بينت بأن تركيب الأغشية المحضرة هو متعدد التبلور , وكذلك تم حساب معامل الأمتصاص وفجوة الطاقة البصرية للأغشية المحضرة , وقد وجد أن معامل الأمتصاص يزدادمع زيادة نسب التطعيم وأن فجوة الطاقة تقل بأزدياد نسب التطعيم .

كلمات مفتاحية : اغشية رقيقة ، اوكسيد الكادميوم

المقدمة :

ان موضوع الاغشية الرقيقة يتعلق بدراسة طبقة او عدة طبقات من ذرات المادة التي لا يتجاوز سمكها المايكرون الواحد, وتحظى دراسة المواد شبه الموصلة بأهتمام الباحثين نظراً لأهميتها ولما تمتاز به من خصائص فيزياوية فريدة من نوعها , ولقد حقق التطور العلمي قفزة واسعة في مجال التقنيات العلمية عندما بدأ بدراسة هذه المواد وتطبيقاتها العملية , وتعد دراسة المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة إحدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذه المواد التي يصعب الحصول على خواصها بشكلها الطبيعي [1-2].

وللأغشية الرقيقة أهمية صناعية وتكنلوجية , فهي تدخل في أكثر التطبيقات الإلكترونية , إذ تم إستخدامها في أجهزة الذاكرة المغناطيسية (Magnetic Memory Devices) وفي الدوائر المتكاملة (Integrated Circuits) وفي الترانزستورات (Transistors) والكواشف (Detectors) والخلايا الشمسية (Solar Cells) [3-4] .

ويهدف بحثنا الحالي الى دراسة تأثير التطعيم بالمغنيسيوم بالنسب %(1,3,5,7) قي الخواص التركيبية والإنتقالات الإلكترونية لأغشية أوكسيد الكادميوم المحضرةبطريقة الترسيب الكيميائي الحراري , علماً أن الأغشية التي يتم الحصول عليها بهذه الطريقة تكون عادة ذات نوعية جيدة ومتجانسة شديدة التلاصق بالقواعد من (380-900 nm) .

الجزء العملي:-

تم استخدام مادة نترات أوكسيد الكادميوم المائية $[CdO(No_3)_2.4H_2O]$ لتحضير أغشية أوكسيد الكادميوم النقية وبتركيز (0.1M)وكذلك تم تحضير غشاء أوكسيد الكادميوم المشوب بالمغنيسيوممن خلال إضافة مادة كلوريد المغنيسيوم المائية $[MgCl_2.6H2O]$ وبنسب حجمية (% 1,3,5,7)إلى نسب حجمية من مادة نترات أوكسيد الكادميوم المائية وبتركيز (0.1M) بعد إذابتها في (100ml)من الماء المقطر , ومن ثم يمزج الخليط مزجاً جيداً بإستخدام خلاط مغناطيسي لحين الوصول إلى محلول متجانس رائق عديم اللون خالي من العوالق , وقد استخدمت قواعد زجاجية نظيفه من خلال غسلها أولاً بالماء ومسحوق الغسيل للتخلص من أي بقع زيتيه أو بقايا مواد عالقة قد يصدف وجودها على القواعد الزجاجية ثم تغسل بالماء المقطر غسلاً جيداً بعد ذلك يتم وضعها في كحول الأيثانول أو الأسيتون لمدة زمنية محددة . وتتم عملية رش المحلول على دفعات لتجنب الإنخفاض الكبير في درجات الحرارة أثناء عملية الرش [6] , حيث تكون عملية الرش لمدة (15 sec) وبعد توقف لمدة (3 min) وبمعدل رش (4.5 ml/min) . وكانت أفضل مسافة عمودية بين نهاية الأنبوب الشعري من جهازالرش والقاعدة الزجاجية الموضوعة على سطح السخان الكهربائي هي (25cm) . وفي هذا البحث كان سمك الغشاء المستخدم لجميع النماذج هو (150nm) . وقد إنتخبت الدرجة الحرارية ^0C(400) في تحضير الأغشية المحضرة . إذ تم تثبيت درجة حرارةالقاعدة في هذه الدراسة لضمان التخلص من تغير عامل درجة الحرارة التي لها الأهمية الكبرى على تجانس الأغشية الرقيقة وتماسكها وبعد الإنتهاء من عملية الترسيب تترك العينات لفترة قليلة لإتمام عملية الإنماء البلوري ثم تترك لتبرد , وبعد الأنتهاء من عملية الترسيب يتم قياس سمك الأغشية الرقيقة المحضرة بالطريقة الوزنية, حيث أستخدم ميزان حساس الكتروني نوع (METTER HK 160)ذي حساسية (10^{-4}gm) ,إذ توزن القاعدة الزجاجية قبل الترسيب ثم توزن ثانية بعد الترسيب ويمثل فرق الوزن وزن مادة الغشاء (m) ومن وزن مادة الغشاء وكثافة المادة المرسبة ومساحة القاعدة يمكن حساب سمك الغشاء (t) وفق المعادلة [7] :

$$t = \frac{m}{\rho \times a} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

حيث : ρ : كثافة مادة الغشاء ($gm\backslash cm^2$)

a : مساحة الغشاء (cm^2)

ومن ثم يتم إنتقاء النماذج الأكثر تجانساً وذلك من خلال فحصها بالمجهر الضوئي الذي يعطي صورة واضحة عن طبيعة سطوح الأغشية المحضرة (من حيث خلوها من الثقوب الأبرية والتشققات والتكتلات الذرية الكائنة في منطقة من دون إخرى)وقد لوحظ أن ظروف التحضير وإضافة الشوائب بنسب معينة كان لها الأثر الكبير في تكوين ملامح التركيب السطحي للأغشية المحضرة ويبين الشكل (1) التركيب السطحي لأغشية أوكسيد الكادميوم النقية والمشوبة بالمغنيسيوم بنسب التشويب %(1,3,5,7), وكذلك تم فحص طبيعة التبلور للأغشية الزجاجية التي تترسب عليها وخالية من الثقوب الأبرية[5].وقد تم في هذا البحث استخدام مطياف نوع (PU-8800-UV/VIS-Spec.Met.) ذي الحزمتين لغرض قياس الأمتصاصية (A) (Absorbance) والنفاذية (T) (Transmittance) لأغشية أوكسيد الكادميوم المحضرة لمدى الأطوال الموجية

المحضـرة وذلـك بأسـتخدام جهـازحيود الاشـعة السـينية وبالمواصفات التالية :

Source:CuK_{α}
Current : 20 mA
Voltage :40 kV
Wavelength :1.5406Å
Range (2θ) : (20-60) ^{0}

ك ماتج ث ك لمئفسب:

تبين نتائج حيود الاشعة السينية (X-Ray Diffraction) أن جميع الاغشية المحضرة (النقية والمشوبة) ذات تركيب متعدد التبلور(Polycrystalline) ومن النوع المكعب (Cubic) [الشكل 2] وهذا يتطابق مع ما جاء في البحوث المنشورة [10-8] . وان اضافة الشوائب لم يؤثر على التركيب البلوري لأغشية أوكسيد الكادميوم [اشكلل 3]وهذا يؤكد ان اضافة الشوائب بنسب قليلة قد لا يسبب تشوهاً منظوراًفي التركيب البلوري[11], وعند مقارنة النتائج مع ما جاء في بطاقات (ASTM) كانت النتائج ذات تطابق جيد . كذلك تم حساب معدل الحجم الحبيبي (G.S) للأغشية المحضرة [جدول رقم 1] وذلك بالأستعانة بمعادلة شرر (FormulaScherer´S)[12]:

$$G.S = \frac{0.94\,\lambda}{B\ \ COS\,\theta} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

إذ تمثل(λ) : طول موجة الأشعة السينية المستعملة (1.5406 Å) .

(B): عرض المنحني عند منتصف القمة (Full Width at Half Maximum)

(θ) : زاوية براك .

جدول رقم (1) : النتائج المستحصلة من نماذج حيود الأشعة السينية لاغشية أوكسيدالكاديوم النقية والمشوبة بالمغنيسيوم وبنسب % (1,3,5,7)

Sample	ASTM (2θ) Degree	Observed (2θ) Degree	ASTM d (Å)	Observed (Å) d	FWHMdeg	G.S nm	(hkl)
CdO Pure	33	32.9	2.71	2.72	0.1771	48.8	(111)
	38.2	38.19	2.349	2.35	0.2400	36.6	(200)
	55.2	55.18	1.66	1.66	0.1440	65	(220)
CdO:Mg(7%)	33	33	2.71	2.71	0.1	86.5	(111)
	38.2	38.2	2.349	2.35	0.1	87.8	(200)
	55.2	55.4	1.66	1.656	0.1680	55.7	(220)

تم حساب معامل الامتصاص (α) في منطقة الامتصاص بإستخدام العلاقة التاليه [13] :

$$\alpha = 2.303\ (A/t) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (3)$$

حيث :

A: امتصاصية مادة الغشاء.

الشكل (4) يمثل تغير معامل الامتصاص مع طاقة الفوتون لأغشية أوكسيد الكادميوم النقية والمشوبة , إذ نلاحظ إن قيمته أكبر من ($10^5 cm^{-1}$) وهذا يتفق مع ما توصلت إليه الدراسات [4-5] , وإن هذه القيمة تتزايد مع زيادة طاقة الفوتون وهذا يساعد على توقع حدوث انتقالات إلكترونيه مباشرة , حيث تدل القيم العالية لمعامل الامتصاص ($\alpha > 10^4\ cm^{-1}$) على إحتمالية حدوث إنتقالات إلكترونيه مباشرة [6] . وقد اظهرت النتائج ان زيادة نسب التشويب أدت الى زيادة واضحة في جميع قيم معامل الامتصاص لحالة ما قبل التشويب , وخاصة عند الطاقات الفوتونية الواطئة إذ زحفت حافة الامتصاص الاساسية بإتجاه الطاقات الفوتونية الواطئة ويعزى ذلك إلى أن التشويب أدى الى تكوين (توليد) مستويات مانحة داخل فجوة الطاقة وبالقرب من حزمة التوصيل أدت بدورها إلى امتصاص الفوتونات ذات الطاقات الواطئة وبالتالي الى زيادة واضحة في قيم معامل الامتصاص .

تم حساب قيم فجوة الطاقة للأنتقالات الألكترونية المباشرة بنوعيها المسموح والممنوع من خلال العلاقة التالية : [14] .

$$\alpha\, hf = B(hf - E_g)^r \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ (4)$$

حيث :

B: ثابت يعتمد على خواص المادة .

hf:طاقة الفوتون الممتص .

E_g : فجوة الطاقة الممنوعة .

r:معامل إسي يعتمد على نوع الأنتقالات .

ومن هنا فإن المعادلة (4) تحدد نوعية الأنتقال في أشباه الموصلات ذات الفجوة المباشرة , فعندما تكون قيمة (r) مساوية إلى (1/2) يكون الأنتقال إنتقالاً مباشراً مسموحاً , وعندما تكون (3/2) يكون الأنتقال إنتقالاً مباشراً ممنوعاً [15] , وبذلك يمكن كتابة المعادلة (4) بعد وضع قيمة الثابت (r) مساوية للقيمة (1/2) بالشكل التالي :

$$(\alpha hf)^2 = (\alpha\, E)^2 = B^2 (hf - E_g) \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ (5)$$

وعندما تكون [$= 0(\alpha\, E)^2$] فأن فجوة الطاقة [$E_g = hf$] لذلك ترسم العلاقة بين $(\alpha\, E)^2$ وطاقة الفوتون , وبمد الجزء المستقيم من المنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة [$= 0(\alpha\, E)^2$] نحصل على قيمة فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسمرح .

من الأشكال (5) إلى (9) التي تبين تغير قيم ($\alpha\, E)^2$مع طاقة الفوتون حيث تم حساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح , وكذلك تم حساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر الممنوع من العلاقة (4) بعد وضع قيمة الثابت (r) مساوياً إلى (3/2) وإعادة كتابتها بالصيغة الأتية :

$$(\alpha\, hf)^{2/3} = (\alpha\, E)^{2/3} = B^{2/3} (hf - E_g) \quad \ldots\ldots\ (6)$$

وبرسم العلاقة بين العلاقة بين $(\alpha\, E)^{2/3}$ وطاقة الفوتون كما مبينة في الأشكال من (10) إلى (14) ومد الجزء المستقيم من المنحني ليقطع محور طاقة الفوتون نحصل على قيمة فجوة الطاقة للانتقال المباشر الممنوع .

ومن خلال النتائج التي تم التوصل إليها , نجد ان قيمة فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح لغشاء (CdO) تساوي (2.4eV) وعندها قيمة معامل الامتصاص كانت مساوية الى ($0.65x10^5 cm^{-1}$) مما يؤكد أن فجوة الطاقة الممنوعة هي فجوة مباشرة , وهذه النتيجة تتفق مع نتائج البحوث المنشورة ضمن تقنيات تحضير مختلفة وكما في الجدول رقم (2) , وعند التشويب كان هناك نقص واضح في قيمة فجوة الطاقة , وهذا النقصان يمكن تفسيره إلى أن التشويب أدى الى تكوُّن مستويات مانحة داخل فجوة الطاقة وبالقرب من

حزمة التوصيل عملت بدورهاعلى إزاحة مستوي فيرمي نحو حزمة التوصيل وبالتالي امتصاص الفوتونات ذات الطاقة الاقل من (2.4 eV) حتى (1.5 eV) . وإن قيم فجوة الطاقة للإنتقالات المشار اليها موضحة في الجدول (3) .

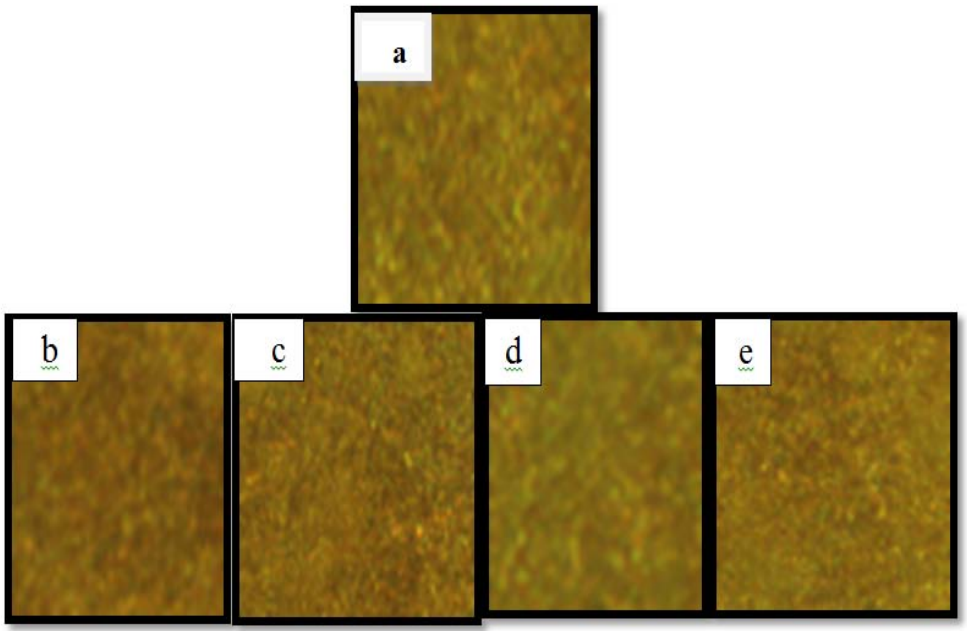
جدول (2) : قيم فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح لأغشية أوكسيد الكادميوم لبعض الدراسات المنشورة.

رقم المصدر	فجوة الطاقة (eV)	السنة	الباحث
[16]	2.18	1986	F. A. Benko
[17]	2.2-2.7	1993	K. L. Chopra
[18]	2.26	2005	C.H.Bhosale
[19]	2.5	2011	Amrut S. Lanje
	2.4	2012	Present Work

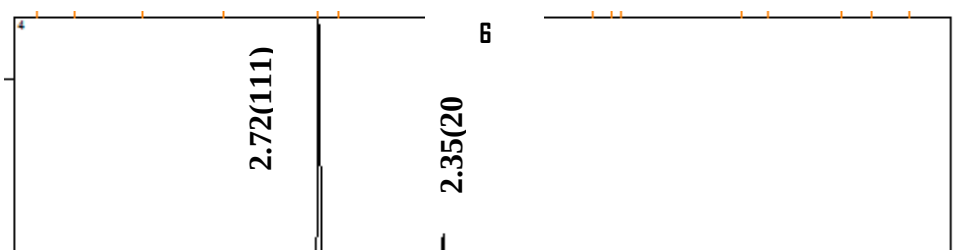
جدول (3) : تغير قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح والممنوع للاغشية المحضرة .

فجوة الطاقة (Eg) (إنتقال مباشر ممنوع)	فجوة الطاقة (Eg) (إنتقال مباشر مسموح)	الغشاء ونسبة الشائبة
1.98eV	2.4eV	CdO
1.73 eV	2.25 eV	CdO:Mg(1%)
1.51 eV	2.21 eV	CdO:Mg(3%)
0.55 eV	1.55 eV	CdO:Mg(5%)
0.52 eV	1.5 eV	CdO:Mg(7%)

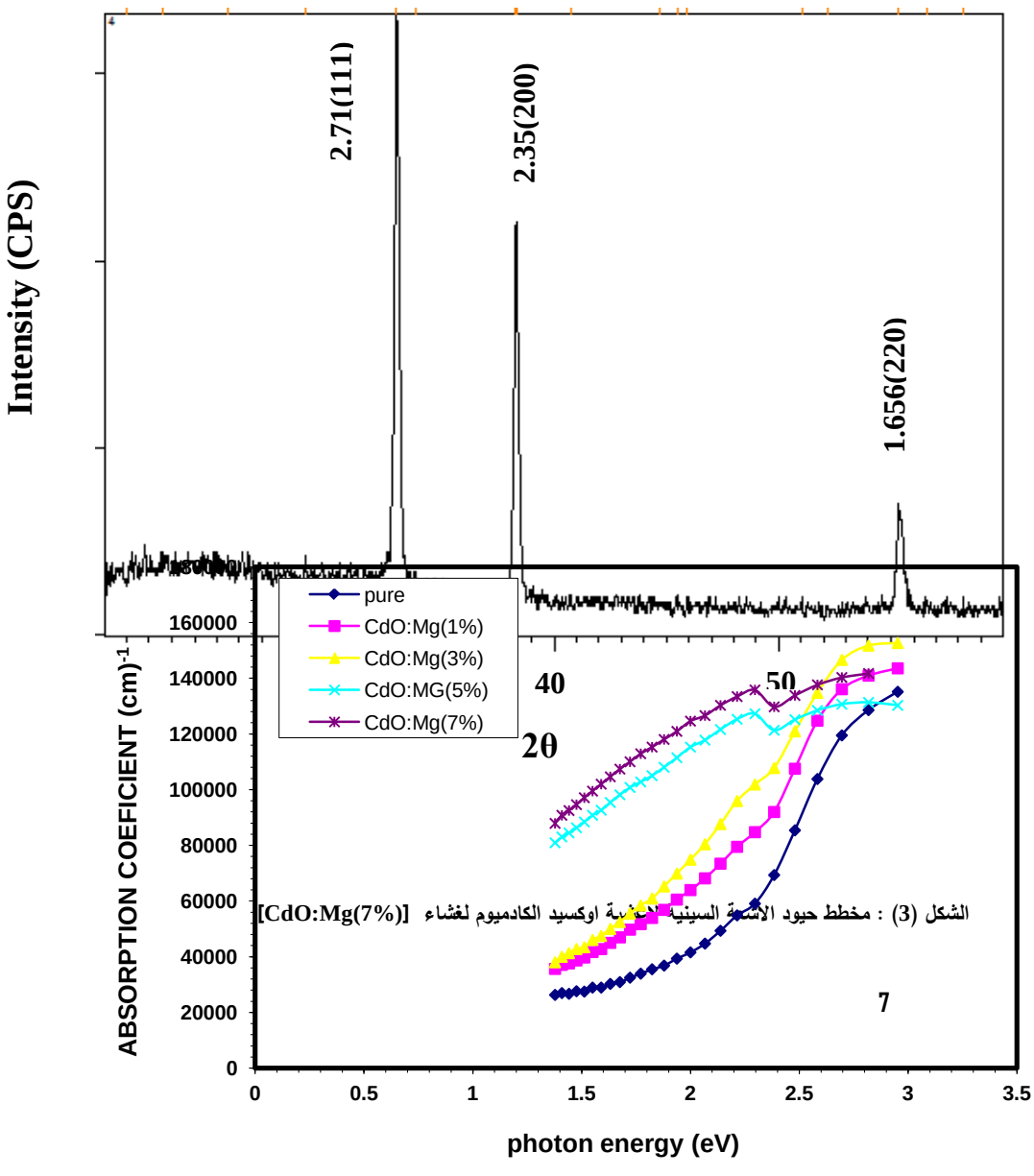
1. غشاء أوكسيد الكادميوم والأغشية المشوبة بالمغنيسيوم ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع المكعب , وإن إضافة الشوائب بنسب قليلة لم يؤثر على طبيعة التركيب البلوري .
2. من خلال دراسة نتائج الفحوصات البصرية تبين بأن انتقال الالكترونات من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل كان انتقالاً مباشراً مسموحاً ومباشراً ممنوعاً .
3. ان زيادة نسب التشويب لم تؤثر على قمة منحنيات معامل الامتصاص ولكنه أدى إلى تغير موقعها باتجاه الطاقات الفوتونية الواطئة .
4. ان زيادة نسب التشويب ادت الى نقصان فجوة الطاقة الممنوعة .
5. توقع امكانية استخدام اغشية اوكسيد الكادميوم المشوب بالمغنيسيوم في تطبيقات الخلايا الشمسية .



الشكل (1) : صور فوتوغرافيةلأغشية أوكسيد الكادميوم النقية والمشوبة بالمغنيسيوم
a : pure b : (1%) c : (3%) d : (5%) e : (7%)

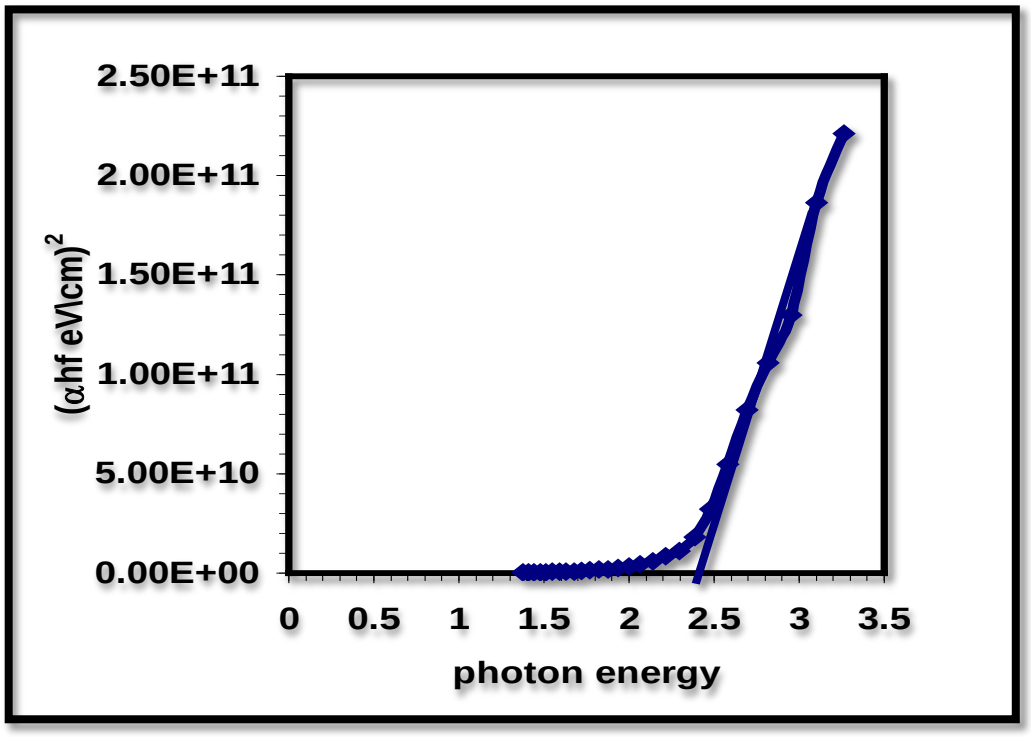


الشكل (2) : مخطط حيود الاشعة السينية لاغشية اوكسيد الكادميوم النقي

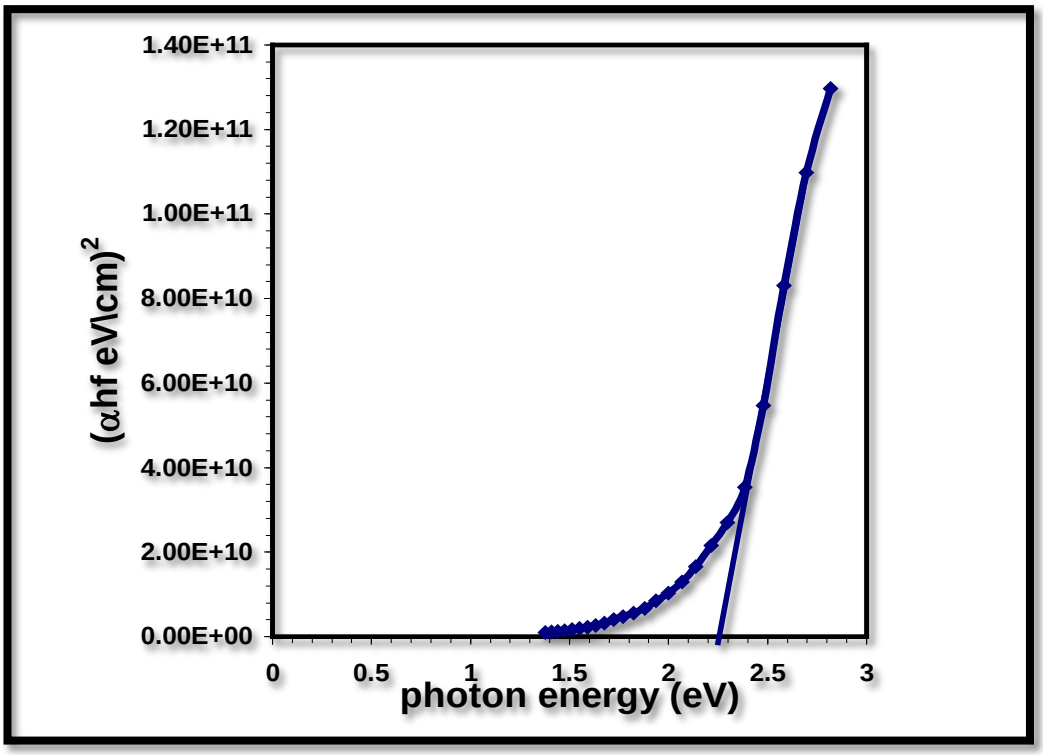


الشكل (3) : مخطط حيود الاشعة السينية لاغشية اوكسيد الكادميوم لغشاء [CdO:Mg(7%)]

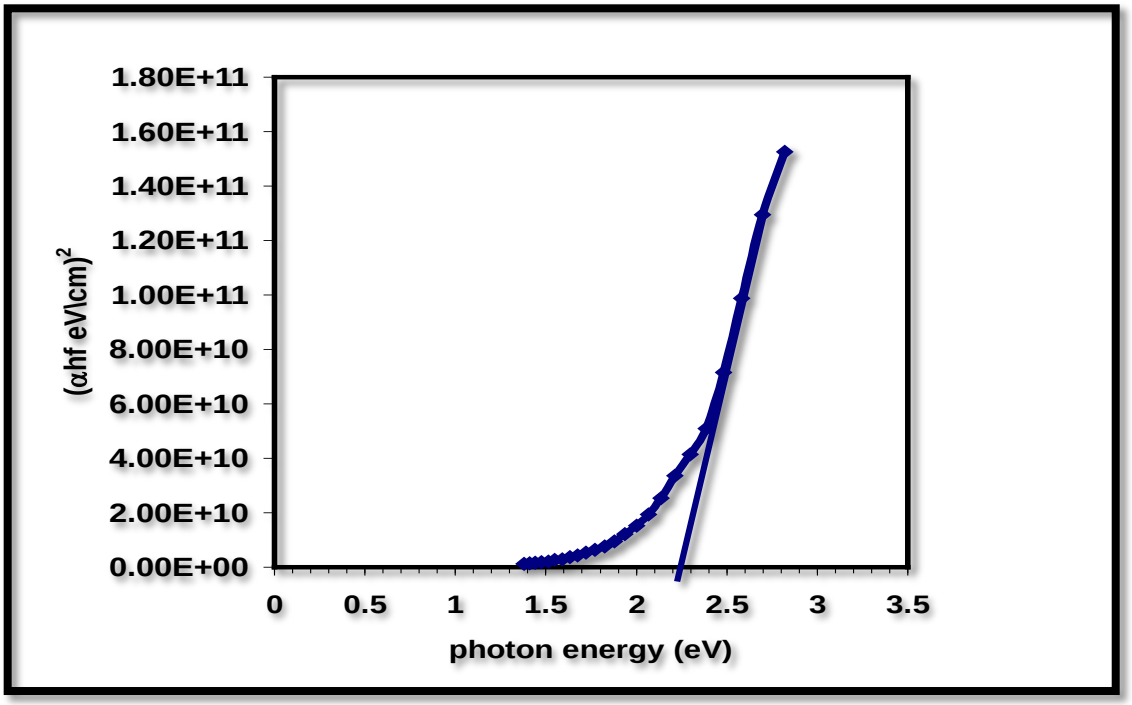
الشكل رقم (4) : تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية اوكسيد الكادميوم النقية والمشوبة



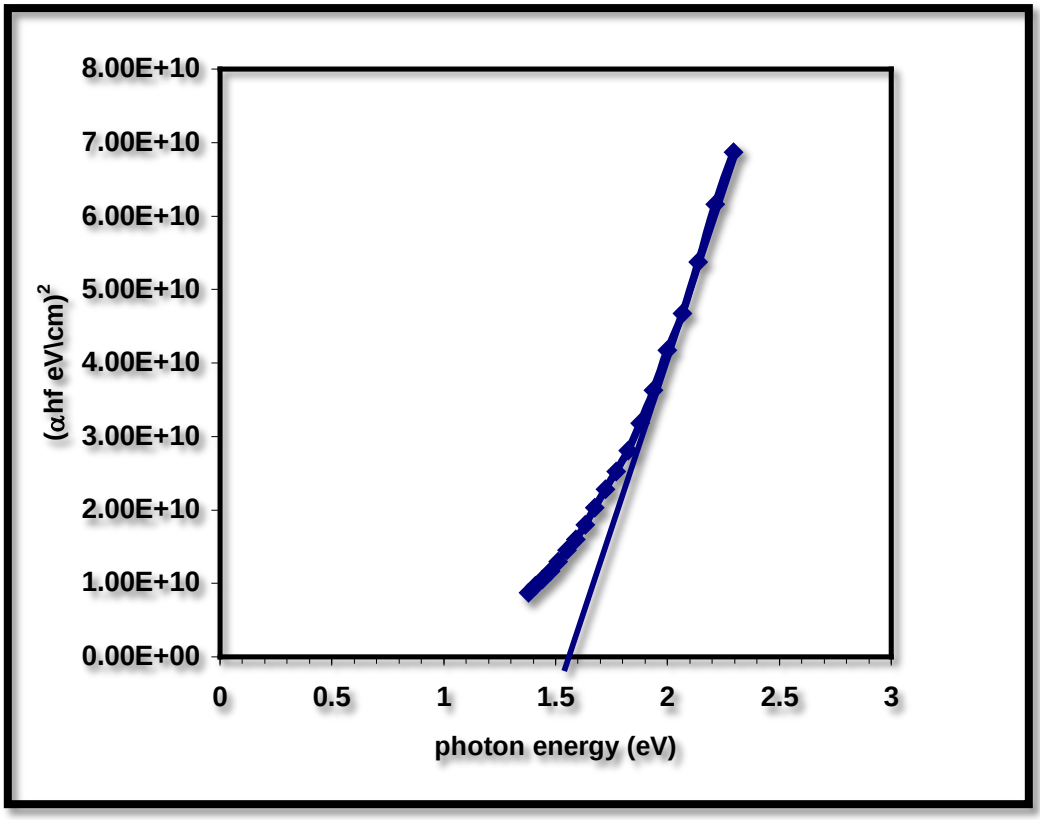
الشكل رقم (5) : فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح لغشاء Cdo



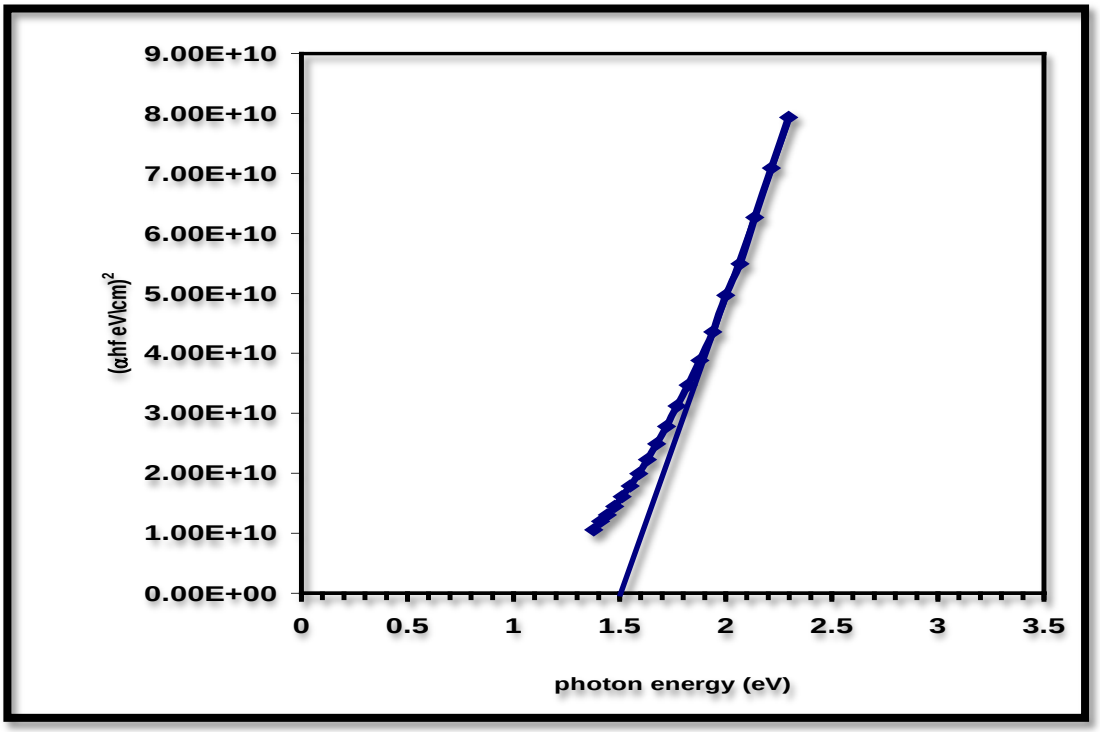
الشكل (6) : فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح لغشاء CdO:Mg(1%)



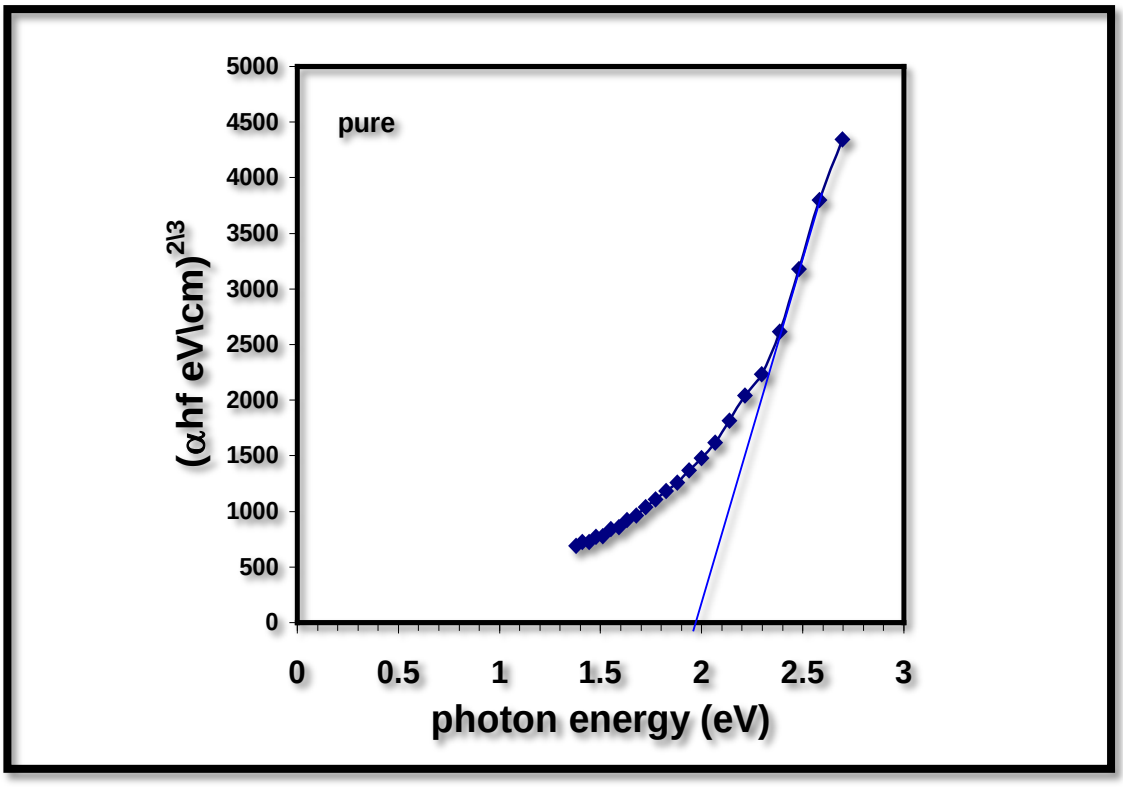
الشكل (7) : فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح لغشاء CdO:Mg(3%)



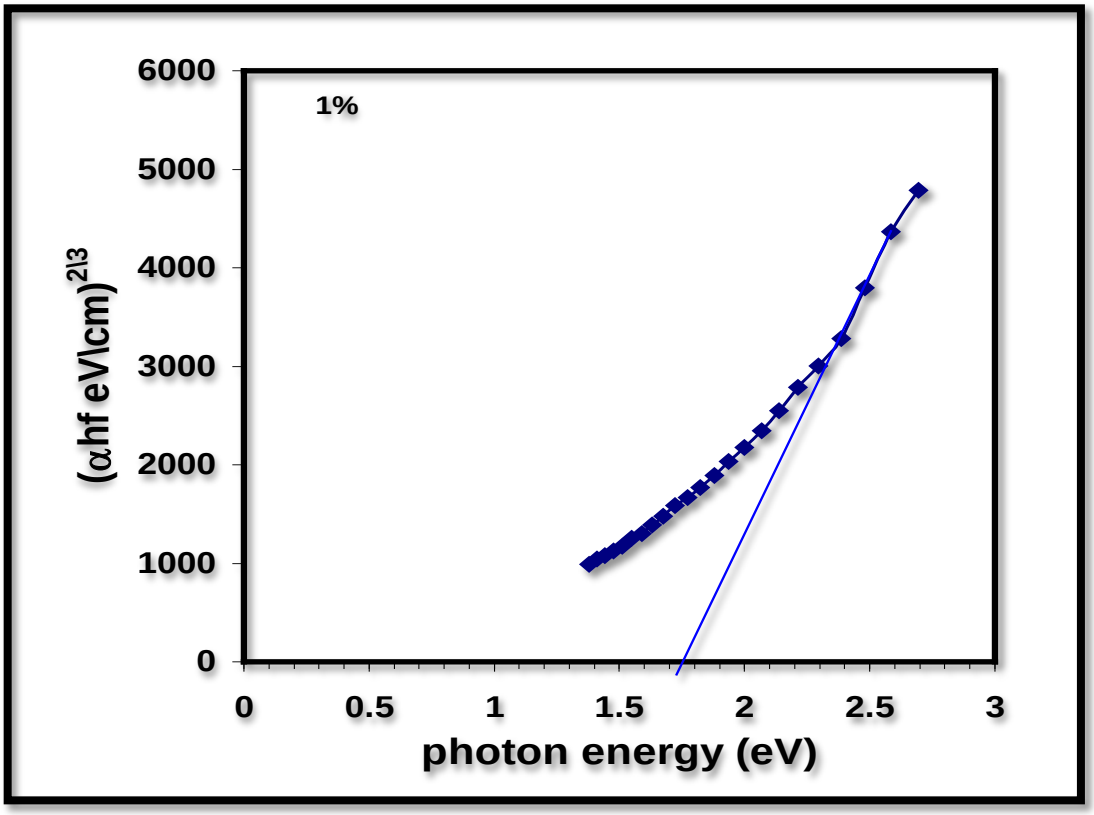
الشكل (8) : فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح لغشاء (CdO:Mg(5%



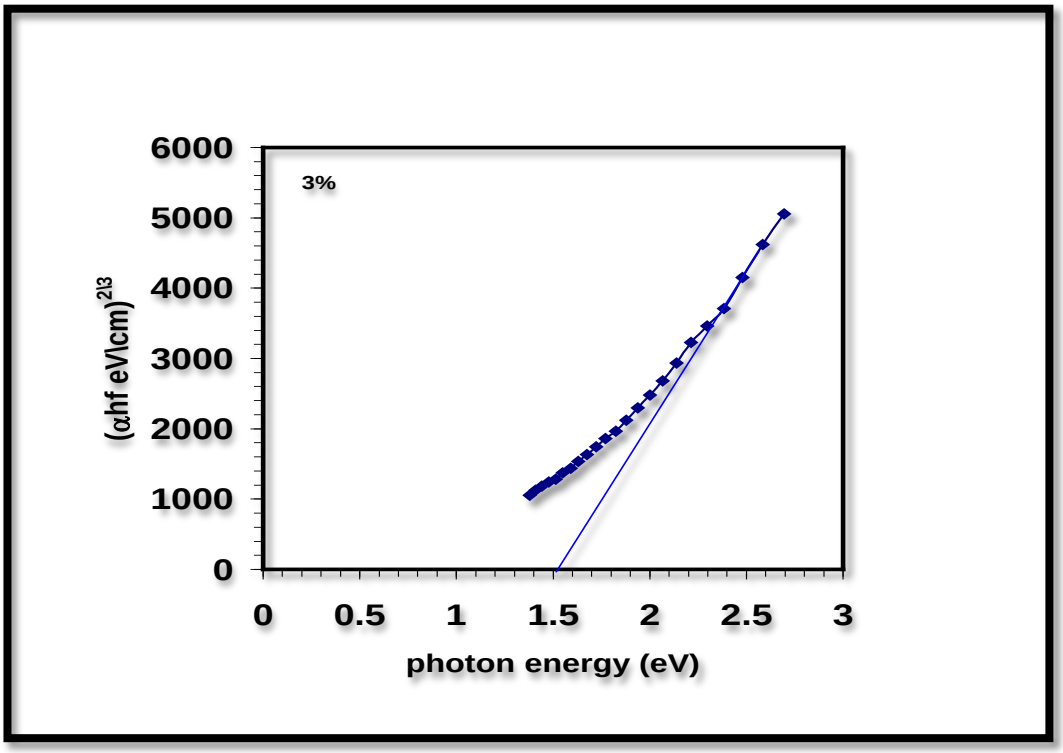
الشكل (9) : فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح لغشاء CdO:Mg(7%)



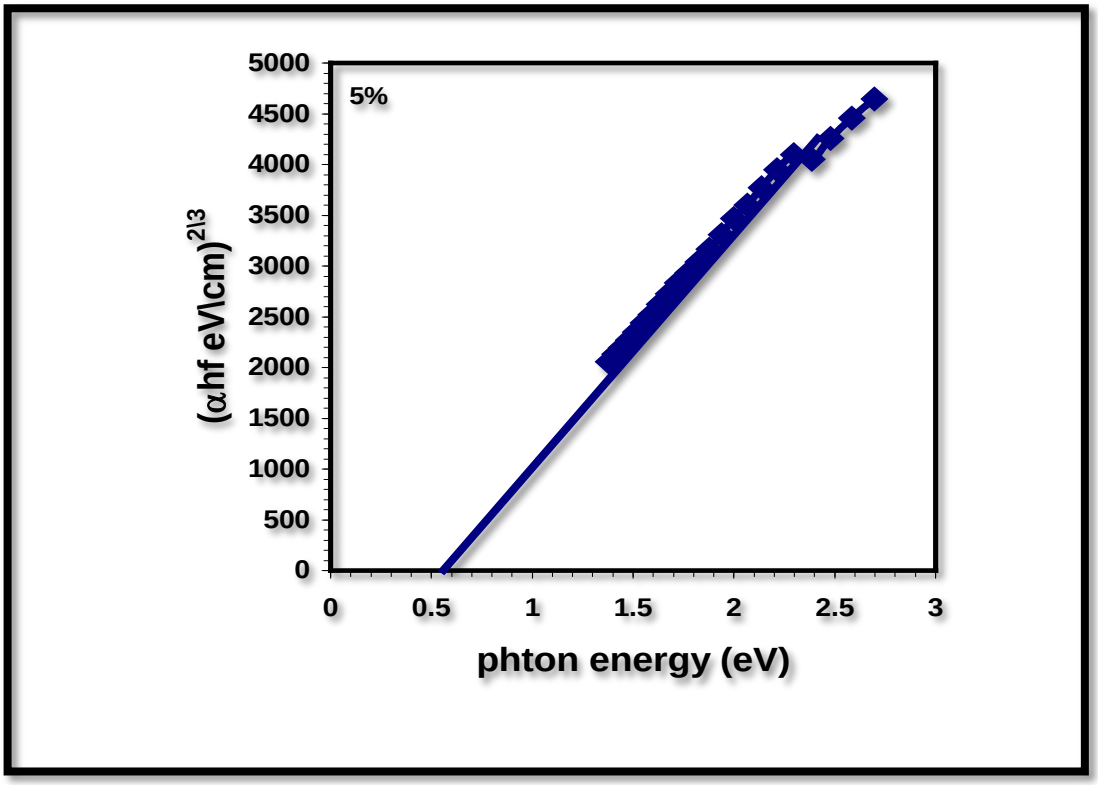
الشكل رقم (10) : فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر الممنوع لغشاء CdO



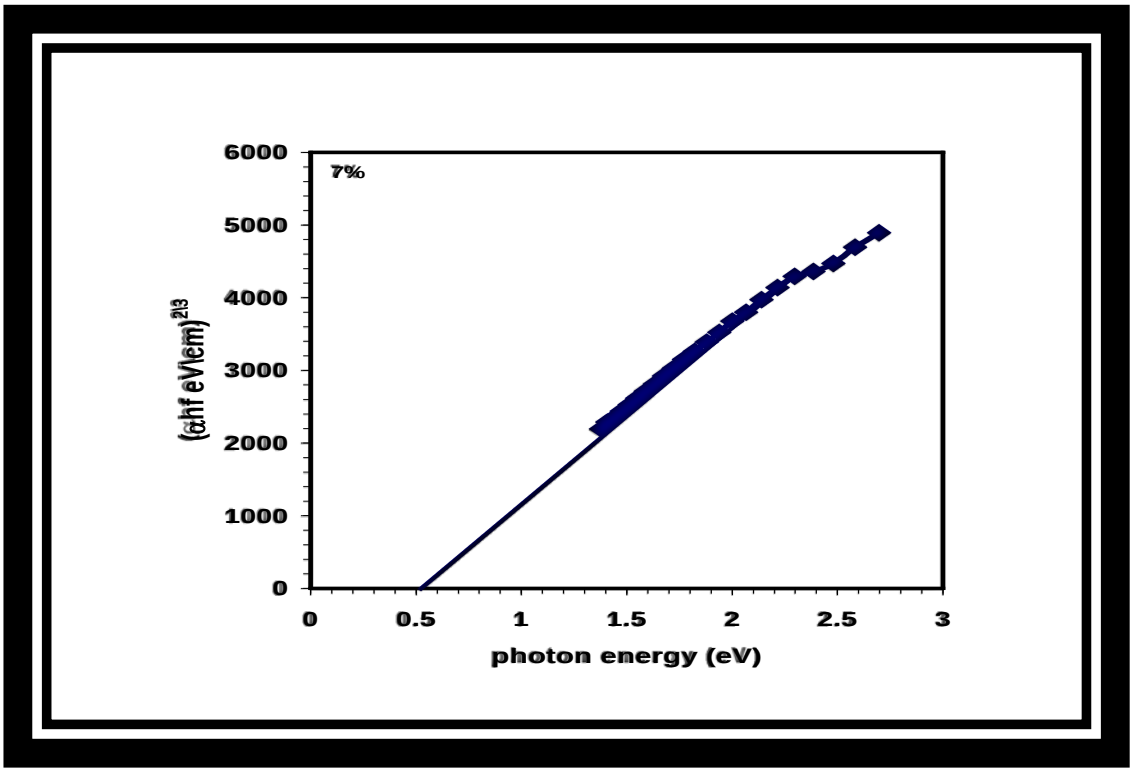
الشكل رقم (11) : فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر الممنوع لغشاء CdO:Mg(1%)



الشكل رقم (12) : فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر الممنوع لغشاء CdO:Mg(3%)



الشكل رقم (13) : فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر الممنوع لغشاء CdO:Mg (5%)



الشكل رقم (14) : فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر الممنوع لغشاء CdO:Mg(7%)

Refrences

1. K.L.Chopra“ Thin Film Phenomena ”Mc Grow-Hill , 1969 .

2. R.A.Smith“ Semiconductors ”2nd Edition (CombridgeUnivversity Press ,(1987) .

3. Z.T.AL-Magmaee,M.Sc.Thesis,AL-Mustansirtia University,(2003).

4. Hassan Karami ,J.Electrochem. Sci.,5 ,pp 720-730,(2010).

5 . H .G. Lazim ,M.Sc.Thesis,AL-Mustansirtia University,(2004).

6 .C.C.Ling andC.D.Beling,Physical Review,B64,075201,(2001).

7. L. Eckcrtova, “*Physics of Thin Films* ” Plenum Press, New York and London, (*1977*).

8 .CI. Zuniga-Romero, G.Torres-Delgado, S. Jimenez-Sandovall, O. Jimenez and R. Castanedo, *Modern Physics Letters*, B15, 726 (*2001*).

9 . Sathish,B.E.Kumara, J.Electrochem. Sci.,5 ,pp 720-730,(2010).

10 . L. Eckcrtova, “*Physics of Thin Films* ” Plenum Press, New York and London, (1977).

11 .J.S.Harris, “*Principles and Models of Semiconductors Devices*”, (*2001*).

12 . S .Kathirvelu , Indian J.,ofFibre and Textile , Vol 34,pp267-273(2009) .

13 .J.N. Hodgson, "*Optical Absorption and Dispersion in Solids*", Chapman & Hall, London, (1970).

14 . M. Ali. Omar "*Elementary Solid State Physics*" Addison-Wesley Publishing Company, First Printing,(1975).

15 . C. Kittle, "*Introduction to Solid State Physics*", John Wiley and Sons Inc., 8th edition, (2005).

16 .F. A. Benko and F. P. Koffyberg, *Solid State Comm*., 57,901 (*1986*).

17. K. L. Chopra, and RanyanDass., *Thin Film Solar Cells*, Pelnum Press, New York (*1993*).

18. C.H.Bhosale ,A.V.Kambale , Materials Science and Engineering B122,pp 67-71 (2005) .

19 .Amrut S Lanje , Indian Journal of Pure and Applied Physics ,Vol.49 ,pp.234-238 (2011) .

The Preparation and Studying The Electronic Transitions For Cadmium Oxide Thin Film Dopped with Magnesium

Abstract

The aim of the research is studying the effect of doping with magnesium with ratios (1,3,5 and 7 %) on the structure and on the electronic transitions in the CdO thin films with thickness 150 nm, which are prepared by Chemical deposition method on glass substrates heated to 400 ^{o}C. The prepared films were examined by X-Ray diffraction technique , which showed that all prepared films are polycrystalline . The absorption cofficient , and the direct energy gap were calculated . It has been found that the absorption cofficient increaseas the percentage of dopants increases, and the optical energy gap decreases as the percentage of dopantsincreases.

Key words:Thin films, CdO