

دراسة الثوابت البصرية لأغشية أكسيد الكاديوم المشوبة بأوكسيد
الفضة (CdO: Ag₂O) في المنطقة تحت الحمراء

كيان اسعد كاظم
كلية العلوم - جامعة ديالى
2008

الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة الثوابت البصرية المتمثلة بـ (الانعكاسية ، معامل الخمود ، معامل الانكسار وثابت العزل الكهربائي بجزئية الحقيقي والخيالي) ، ضمن مدى الأطوال الموجبة الواقعة في المنطقة تحت الحمراء القريبة لأغشية أكسيد الكاديوم (CdO) ، المحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري ، ودراسة تأثير التشويب باوكسيد الفضة (Ag₂O) بالنسب (1-4%) على الخواص البصرية للأغشية المحضرة .

Abstract

In this research, the study of optical constant such as, (Extinction coefficient, Refractive Index and Dielectric Constant in its tow part) ,were calculated within wavelength range in the near infrared region for cadmium oxide (CdO) thin films prepared by the chemical spray pyrolysis, also, the study of effect of doping by silver oxide (Ag₂O) with ratios (1-4%) on the optical properties of prepared films.

المقدمة

اوكسيد الكاديوم من المواد شبه الموصلة نوع سالب (n-type) المهمة، وذلك لكونه احد مركبات الكاديوم الكيميائية، لا يذوب في الماء أو القواعد ذو لون بني، ويمكن الحصول عليه من التسخين الشديد لعنصر الكاديوم^[1,3,5,6]، يتميز بتوكيب بلوري مكعب، متمركز الاوجه (F.C.C) مشابه لتكوين بلورة كلوريد الصوديوم (NaCl)^[3,7]، كذلك يمتلك توصيلية عالية ناتجة من وجود ذرات الكاديوم في مواقع تعويضية (Interstitial) أو بسبب فراغات الأوكسجين^[1-7] ، وبالنظر لامتلاك اوكسيد الكاديوم النفاذية العالية في المنطقة والمنطقة تحت الحمراء القريبة فقد صنف ضمن اكاسيد التوصيل الشفافة ذات التطبيقات الواسعة في النبايط الكهرو بصرية والفوتوفولطائية^[4,8]. أما اوكسيد الفضة (Ag₂O) فهو احد المركبات الكيميائية للفضة (Ag) ذو لون بني غامق لا رائحة له، يذوب في حامض الازوت وهيدروكسيد الامونيوم ولا يذوب في الكحول ، يمكن الحصول عليه من إضافة هيدروكسيد قلوي إلى محلول ملح الفضة^[3,5,6]. البحث الحالي يتضمن دراسة جزء من الخواص البصرية (الثوابت البصرية) لغشاء

او كسيد الكاديوم النقي و دراسة تأثير التشويب باوكسيد الفضة على هذه الخواص وعن طريق هذه الدراسة يمكن تحديد خواص المركب (CdO: Ag₂O).

الجانب العملي تحضير الأغشية:

تم استخدام مادة نترات الكاديوم المائية ($Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) لتحضير أغشية أو كسيد الكاديوم ، وهي مادة صلبة ذات لون ابيض سريعة الذوبان في الماء والكحول [6] ، جدول (1) يبين الخصائص الفيزيائية والكيميائية لها . حضر محلول نترات الكاديوم بتركيز (0.2M) وذلك بإذابة (3.087gm) من المادة في (100ml) م ن الماء المقطر راذابة تدريجية ولضمان الذوبان التام للمادة استخدام خلاط مغناطيسي (Magnetic stirrer) . والعلاقة التالية استخدمت للحصول على الوزن المراد إذابته ضمن العيارية أعلاه:

$$M = (W_t / M_{wt}) \cdot (1000/V) \dots\dots\dots(1)$$

حيث:

M : التركيز المولاري

W_t : حجم الماء المقطر

V : الوزن المطلوب اذابته

M_{wt} : الوزن الجزيئي لمادة ($Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$)

وبعد اكمال عملية الاذابة والحصول على المحلول يترك لمدة زمنية مناسبة لضمان تبريده قبل الرش، ثم يوضع في جهاز الرش وبعد رشه وترسبه على القواعد الزجاجية المحضرة مسبقاً بعد ان يتم تنظيف القواعد جيداً بالكحول والماء نحصل على اغشية CdO وحسب المعادلة الكيميائية الاتية :



للحصول على أغشية أو كسيد الكاديوم المشوبة باوكسيد الفضة تم استخدام مادة نترات الفضة ($AgNO_3$)، وهي مادة بلورية عديمة اللون سامة، سريعة الذوبان في الماء والكحول [5]، جدول (1) يبين الخصائص الفيزيائية والكيميائية لها [6] ، إذ تضاف مادة نترات الفضة وبنسب وزنيه (4% - 1) إلى نسب وزنيه من نترات الكاديوم المائية ليشكل الاثنان عيارية مقدارها (0.2M) بعد إذابته في (100ml) من الماء المقطر اذابة تدريجية وباستخدام خلاط مغناطيسي أيضا (Magnetic stirrer) ، الجدول (2) يبين قيم النسب الوزنية محسوبة بالغرام لكل من نترات الكاديوم المائية نترات الفضة وبنسب التشويب أعلاه ، والمعادلة الاتية تبين كيف يتكون أو كسيد الفضة بعد رش المحلول المشوب :



وقد استخدمت قواعد زجاجية مصنوعة من زجاج البوروسليكات لغرض الترسيب بعد أن تم تهيئتها وتنظيفها جيدا ووضعها على السخان الكهربائي لفترة لا تقل عن ساعة تقريبا قبل البدء بعملية الترسيب وان تترك لفترة نصف ساعة بعد اكتمال عملية الترسيب .
وقد تضمنت عملية الحصول على غشاء ذو مواصفات جيدة إتباع الظروف التحضيرية التالية:-
1. درجة حرارة القاعدة (723K).
2. المسافة العمودية بين نهاية الأنبوبة الشعرية لجهاز الرش وسطح قواعد الترسيب هي (30±1cm) وان تكون هذه المسافة ثابتة طوال فترة إجراء عملية الرش.

3. معدل الرش (10ml/min)، يؤخذ معدل الرش على سمك الغشاء وتجانسه لذلك يجب إبقاء معدل الرش ثابت طوال عملي التحضير.
4. زمن الرش (15±1s) تعقبها مدة توقف مقداره (4min).
5. ضغط الهواء (10⁵ N / m²).

أن جميع الأغشية التي تم تحضيرها كانت بسمك (2500±50Å) وبعد فحصها تبين أنها متجانسة وشديدة الالتصاق بالزجاج و خالية من التشققات الدقيقة والثقوب الابرية. الشكل (1) يوضح مخطط لمنظومة الترسيب التي استعملت لتحضير الأغشية الرقيقة لأوكسيد الكاديوم المشوبة بأوكسيد الفضة (CdO: Ag₂O).

القياسات البصرية :

اشتملت القياسات البصرية طيفي الامتصاصية والنفاذية لمدى الأطوال الموجية الواقعة في المنطقة تحت الحمراء القريبة (750-1100nm) وذلك باستخدام جهاز (PU-8800UV/VIS).

لقياسات التركيبية:

لقياس سمك الأغشية استخدمت الطريقة الوزنية ، كما تم تسجيل جميع القياسات عند درجة حرارة الغرفة، وبعد إجراء الفحوصات التركيبية لكافة لأغشية المحضرة تبين أن هذه الأغشية ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع المكعب وكما في الشكل (2).

النتائج والمناقشة

1- الانعكاسية:

تعرف الانعكاسية (R) بأنها النسبة بين شدة الإشعاع المنعكس إلى شدة الإشعاع الساقط ، والتي تم حسابها من طيفي الامتصاصية والنفاذية بموجب قانون حفظ الطاقة^[2,3]:

$$R + T + A = 1 \dots \dots \dots (1)$$

حيث تمثل:

R: انعكاسي الغشاء ، T: نفاذية الغشاء و A: الامتصاصية.

يبين الشكل (3) تغير الانعكاسية كدالة لطاقة الفوتون لغشاء CdO، إذ نلاحظ أن الانعكاسية تزداد تدريجيا ولمدى الطاقات الفوتونية (1.66- 1.12 eV) للأطوال الموجية الواقعة في المنطقة تحت الحمراء القريبة ، وتفسير ذلك أن الامتصاص يكون قليل جدا عند الطاقات الفوتونية الأقل من قيمة فجوة الطاقة ، وأن هناك تناقص في قيم النفاذية عند المدى (1.12-1.66eV) بحسب معادلة (1). وعند التشويب وللنسب كافة شكل (1) نلاحظ أن الانعكاسية تبدأ بالنقصان وهذا يبدو واضحا عند نسب التشويب (4% , 3%) إذ نلاحظ أن ذروة المنحنى تزحف باتجاه الطاقات الفوتونية الواطئة مما يدل على نقصان فجوة الطاقة بزيادة نسب التشويب.

2- معامل الخمود:

يمثل معامل الخمود (K₀) كمية الطاقة الممتصة في الغشاء الرقيق كما يمثل الجزء الخيالي من معامل الانكسار بموجب العلاقة الآتية^[1,3,9] :

$$N = \frac{c}{V} = n_0 - iK_0 \dots \dots \dots (2)$$

حيث أن:

c: سرعة الضوء في الفراغ ، V: سرعة الضوء في الغشاء و n₀ : الجزء الحقيقي من معامل الانكسار.

كما ويرتبط معامل الخمود بمعامل الامتصاص (α) بموجب العلاقة الآتية^[3,10] :

$$K_0 = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \dots\dots\dots(3)$$

حيث إن:

λ : الطول الموجي.

من خلال العلاقة (3) تم حساب معامل الخمود لجميع الأغشية المحضرة .
يبين الشكل(4) تغير معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لغشاء CdO، إذ نلاحظ إن هناك زيادة تدريجية عند القيم الفوتونية الأقل من حافة الامتصاص عند الطاقة (1.4ev) الواقعة في المنطقة تحت الحمراء القريبة وهذه الزيادة وأن كانت قليلة فإنها تدل على الشراع في حدوث انتقالات الكترونية بين حزم التكافؤ والتوصيل والتي أدت إلى زيادة معامل الامتصاص وبالتالي زيادة في معامل الخمود على وفق المعادلة (2). أما عند التشويب فقد أظهرت النتائج أن زيادة نسب التشويب أدت إلى زيادة واضحة في جميع قيم معامل الخمود لحالة ما قبل التشويب ويعزى هذه الزيادة إلى المستويات المانحة المتكونة داخل فجوة الطاقة والتي أدت إلى زيادة معامل الامتصاص وبالتالي زيادة معامل الخمود على وفق العلاقة (2)، وهذا يبدو واضحا من الشكل (3) إذ زحفت حافة الامتصاص الأساسية نحو الطاقات الفوتونية الواطئة.

3- معامل الانكسار:

يرتبط معامل الانكسار n_0 (مع انعكاسية الغشاء وفقا للعلاقة التالية^[3,10,11] :

$$n_0 = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (K_0 + 1) \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{1+R}{1-R} \dots\dots\dots(4)$$

ومن العلاقة (5) تم حساب معامل الانكسار لجميع الأغشية المحضر.

يبين الشكل(4) تغير معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون لغشاء CdO، إذ نلاحظ أن طبيعة منحنى معامل الانكسار مشابه لطبيعة منحنى الانعكاسية وذلك لارتباط الانعكاسية مع معامل الانكسار على وفق العلاقة (4) ، وأن أعلى قيمة يصلها منحنى معامل لانكسار هي (1.1) والتي تقابل الطاقة (1.62ev) في مدى الأطوال الموجية الواقعة في المنطقة تحت الحمراء القريبة ، أم ا عند التشويب وللنسب كافة فنلاحظ من الشكل (4) أن منحنى معامل الانكسار بصورة عامة لم يتغير كثيرا بإضافة الشوائب ولكن هناك تغير في قمة هذا المنحنى ، إذ زحفت هذه القمة باتجاه الطاقات الفوتونية الواطئة مع عدم تغير قيمتها تقريبا وكذلك كان هناك نقصان في قيم معامل الانكسار بعد هذه القمة بزيادة نسب التشويب والذي يعزى إلى نقصان الانعكاسية.

4- ثابت العزل الكهربائي بجزئية الحقيقي والخيالي:

أن التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط يحدث بسبب عملية الامتصاص الطاقة في المادة وبالتالي حصول استقطاب لشحنات ذلك الوسط ، أن هذا الاستقطاب يوصف عادة بثابت العزل الكهربائي المعقد للوسط (ϵ) والذي توصف بالعلاقة الآتية^[3,10,11] :

$$\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2 \dots\dots\dots(5)$$

إذ أن:

ϵ_1 : الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي و ϵ_2 : الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي

وباستخدام العلاقة (2) نحصل على:

$$\varepsilon_1 - i\varepsilon_2 = (n_0 - ik_0)^2 \dots\dots\dots(6)$$

ومن هذه العلاقة الأخيرة أمكن حساب الجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل الكهربائي وكما يأتي:

$$\varepsilon_1 = n_0^2 - k_0^2 \dots\dots\dots(7)$$

$$\varepsilon_2 = 2n_0k_0 \dots\dots\dots(8)$$

يبين الشكل (6) تغير الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي كدالة لطاقة الفوتون لغشاء (CdO)، إذ نلاحظ أن سلوك المنحني يشبه إلى حد ما سلوك معامل الانكسار بموجب العلاقة (7) ، وفيها يكون تأثير معامل الخمود قليلا جدا مقارنة بتأثير معامل الانكسار ، فيمكن بذلك اهمالة خاصة عند الطاقات الفوتونية الواطئة أما عند التشويب وللنسب كافة فيبين الشكل (5) أن طبيعة منحني ثابت العزل الحقيقي بصورة عام ة لم تتغير ولكن كان هناك تغير في موقع قمة هذا المنحني باتجاه الطاقات الفوتونية الواطئة ونقصان في قيمته بعد هذه القمة ، ويعزى ذلك أيضا إلى ارتباط الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي بمعامل الانكسار على وفق العلاقة (7).

وعند دراسة الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي كدالة لطاقة الفوتون ، نلاحظ الارتباط الواضح بين الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي و معامل الخمود بحسب العلاقة (8) وذلك لكون تغير معامل الانكسار هنا قليل جدا على عكس تغير معامل الخمود وكما في الشكل (7)، وعند التشويب وللنسب كافة كانت هناك زيادة في جميع قيم الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي، وهذا يبدو واضحا من الشكل (7) إذ زحفت حافة الامتصاص الأساسية باتجاه الطاقات الفوتونية الواطئة.

لاستنتاجات

1- أن التشويب بأوكسيد الفضة لم يؤثر كثيرا على ذروة منحنيات الانعكاسية ومعامل الانكسار والجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل الكهربائي لغشاء (CdO) ولكنه أدى إلى تغير موقعها باتجاه الطاقات الفوتونية الواطئة ، ونقصان قيم هذه الثوابت بعد هذه الذروة.

2- أن التشويب بأوكسيد الفضة أدى إلى زيادة واضحة في جميع قيم معامل الخمود ولمدى الطاقات (1.1-1.62ev) للأطوال الموجية الواقعة في المنطقة تحت الحمراء القريبة.

3- أن ثابت العزل الحقيقي يسلك نفس سلوك معامل الانكسار بينما نلاحظ إن الجزء الخيالي يسلك نفس سلوك معامل الخمود.

المصادر

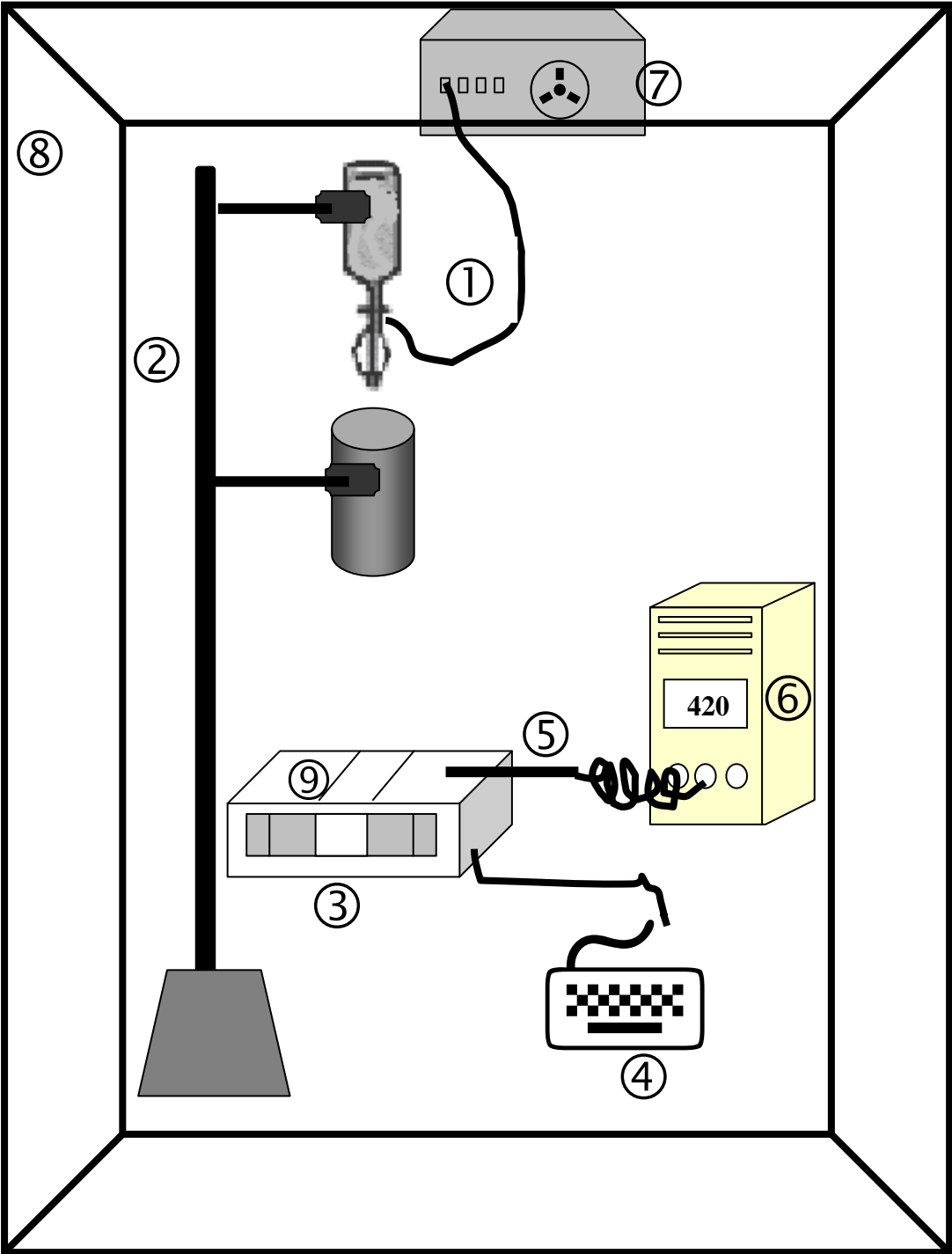
- [1] Y. Dou, T. Fishlock, and R. G. Egdell “Band-gap shrinkage in n-type-doped CdO probed by photoemission spectroscopy” Physical Review B, Vol:55 1997 ,N: 20, (1997).
- [2] K .L.Chopra, “**Thin Films phenomena**” McGraw-Hill, New York (1969).
- [3] زياد طارق خضير، " دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية اوكسيد الكادوميوم المشوب بمجموعة باوكسيد الفضة المحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، كلية التربية، الجامعة المستنصرية، (2003).
- [4] A.A.Dakhel “**Correlated Transport and Optical Phenomena in Ga-doped CdO Films**” Solar Energy (2007) .
- [5] س . جايمز وازك . هوليدي، **الكيمياء اللاعضوية الحديثة**، ترجمة د.وسام إبراهيم، إدريس عبد القادر، مطبعة جامعة الموصل (1980).
- [6] R.C.Weast and M.J.A stle “**Hand book of Chemistry and Physics**” CRC Press,(1979).
- [7] Z. M. Jaezebaki, "Oxide *semiconductors* ", vol. 4, New York, (1974).
- [8] T.K.Subrayman,B.Srinivasulu,S.Uthanna,Cryst.Res.Technol.35.119 3 (2000) .
- [9] D.Poitras, L.Martinu, **Appl.Opticcs**, 37, 4160(1998).
- [10] R.H.French, H.Mullegans and D.J.Jones,.Am.Ceram.Soc,81.2549 (1998).
- [11] J.Mullerova, J.Mudron, Acta **Physica Solvaca**, 50, 477, (2000).

الجدول (1): بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمادتي نترات الكاديوم ونترات الفضة^{6}.

الصيغة الكيميائية	الوزن الجزيئي (gm/mol)	الكثافة (gm/cm^3)	نقطة الانصهار (C°)
$Cd(NO_3)_2.4H_2O$	308.47	2.455	59.4
$AgNO_3$	169.89	4.351	212

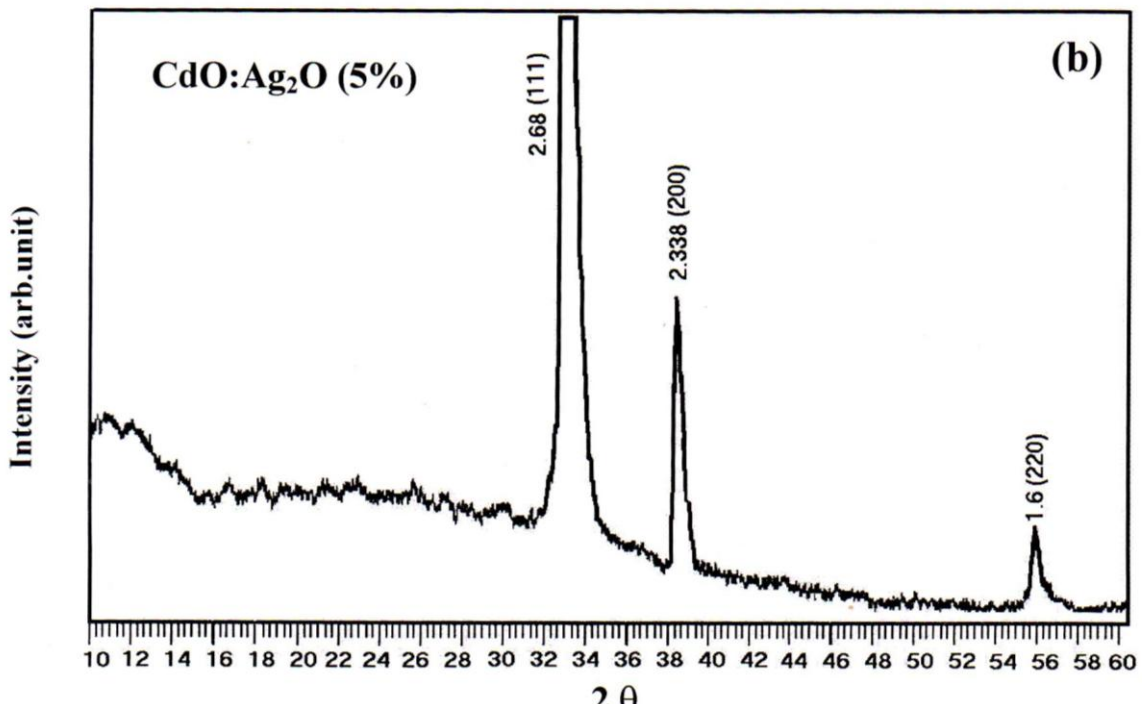
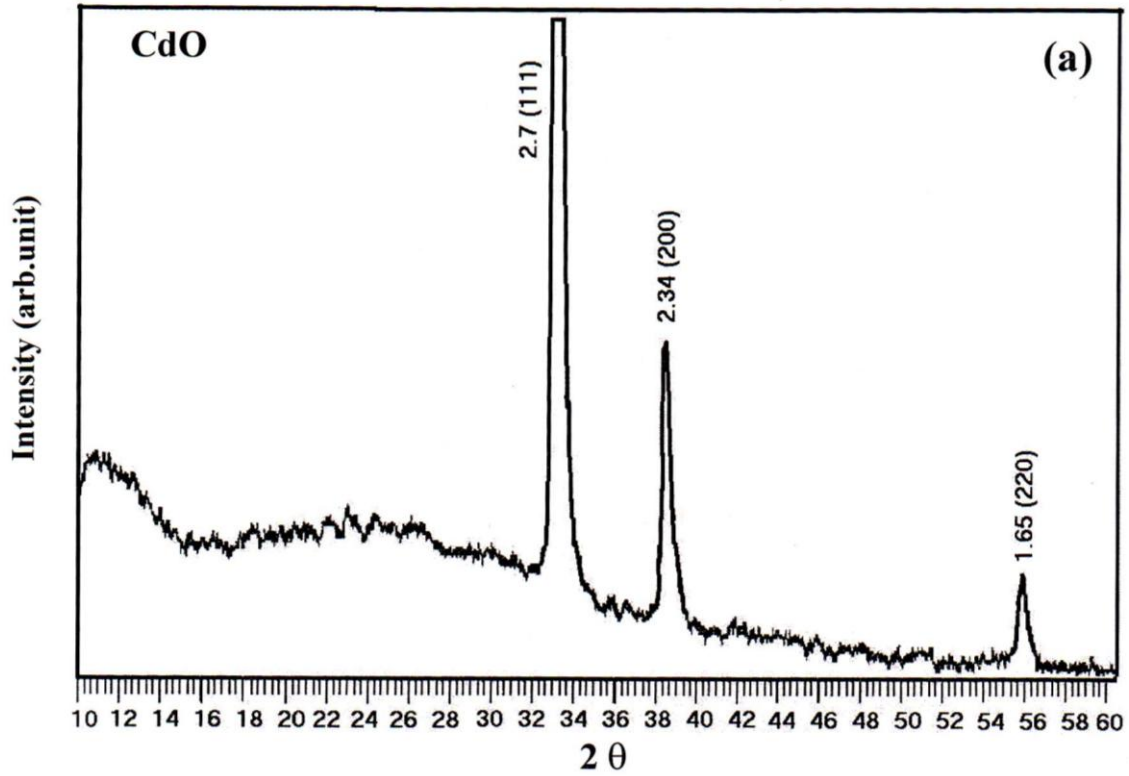
الجدول (2): قيم النسب الوزنية لمحلول التشويب.

نترات الفضة $AgNO_3$ (gm)	نترات الكاديوم المائية $Cd(NO_3)_2.4H_2O$	النسب الوزنية للشائبة (%)
0	6.168	0
0.0188	6.105	1%
0.0376	6.043	2%
0.0562	5.980	3%
0.0752	5.921	4%

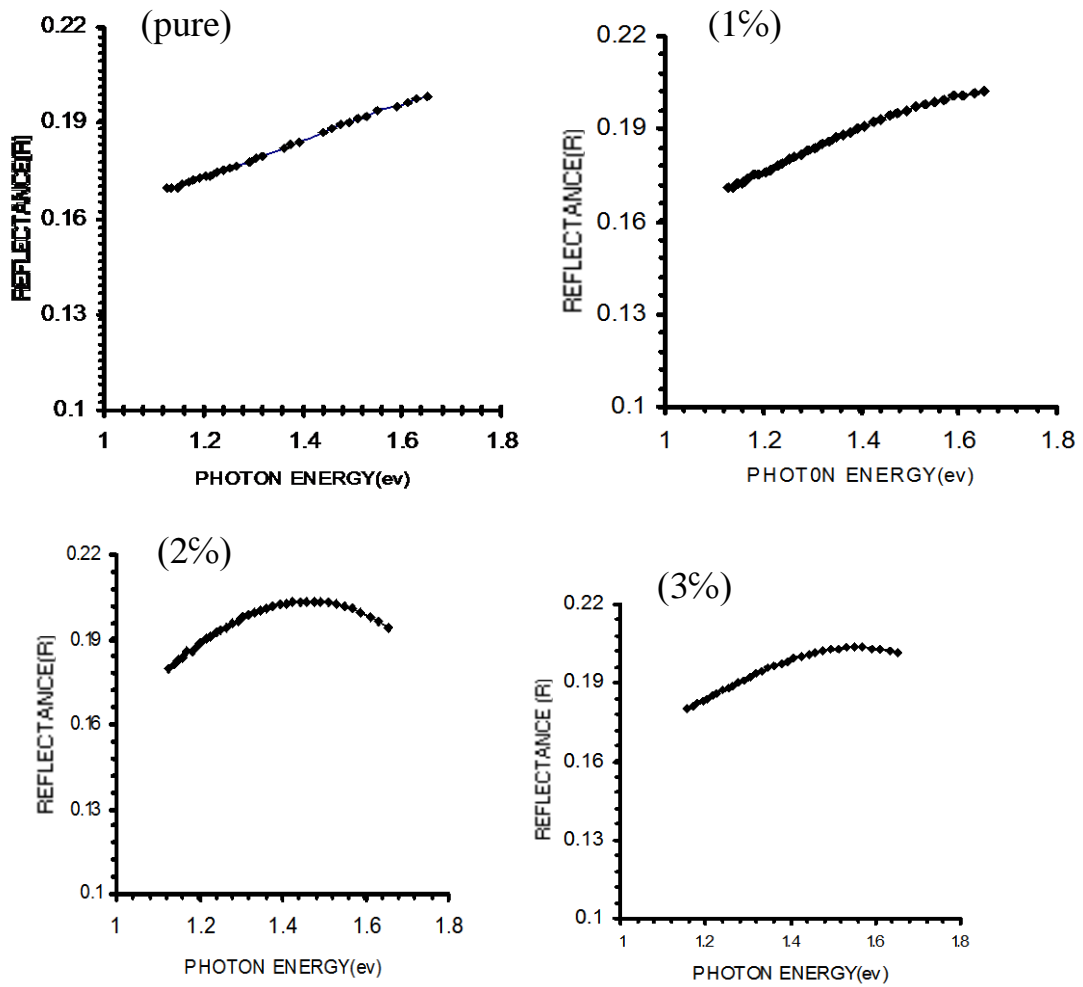


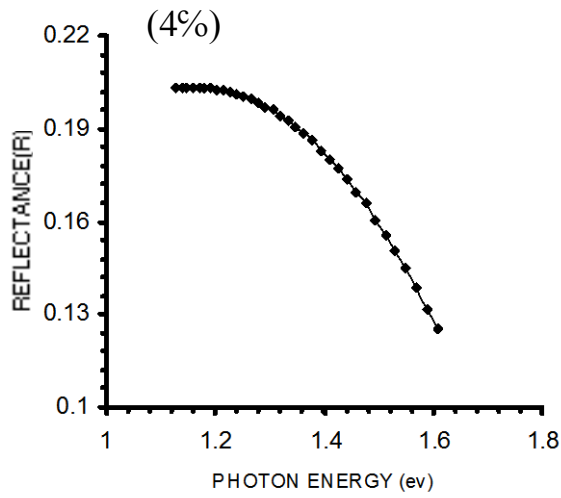
الشكل (1): مخطط لمنظومة الترسيب الكيميائي الحراري المستخدم في العمل
1. جهاز الرش 2. حامل حديدي 3. سخان كهربائي 4. مجزئ جهد
5. مزدوج حراري 6. عداد رقمي 7. مضخة هواء 8. غرفة التحضير

110-10

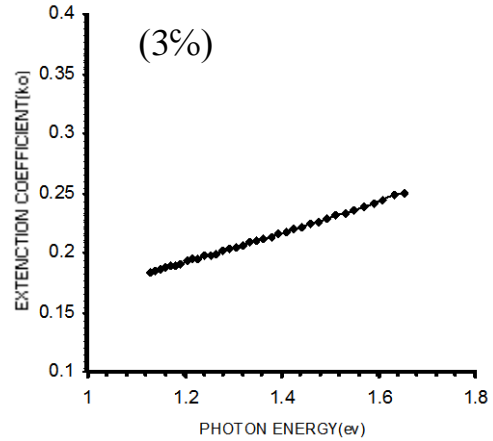
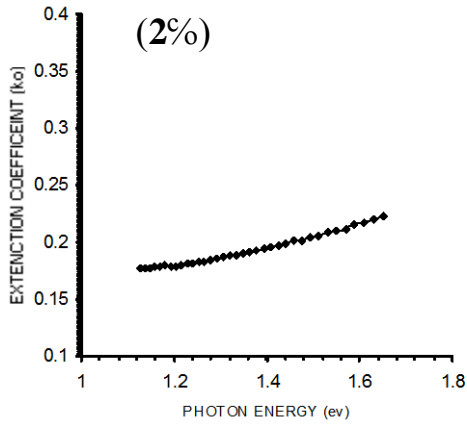
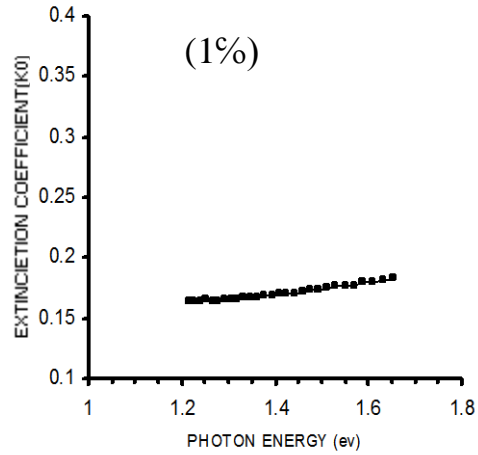
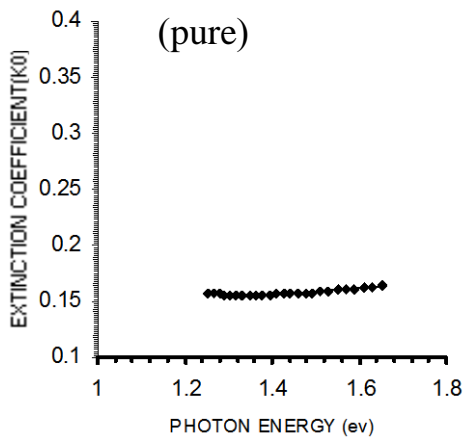


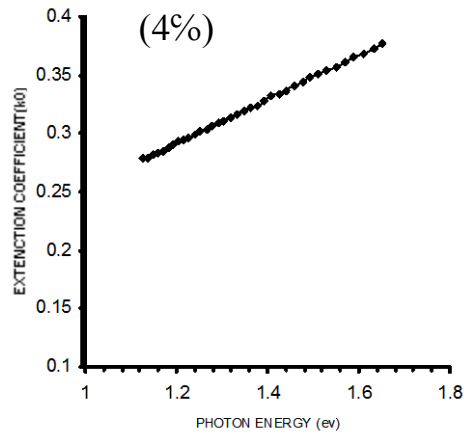
شكل (2) - مخطط حيود الأشعة السينية لغشاء (CdO).
- مخطط حيود الأشعة السينية لغشاء (Ag₂O).



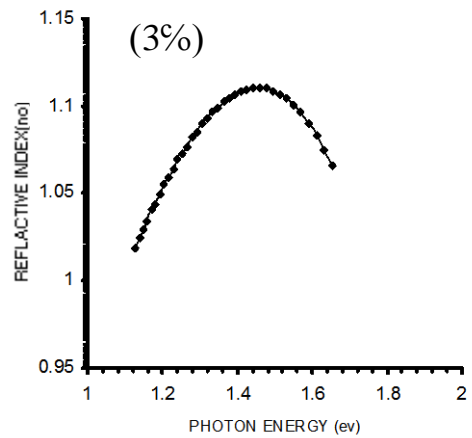
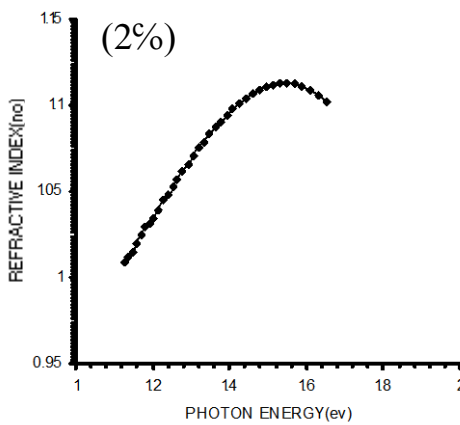
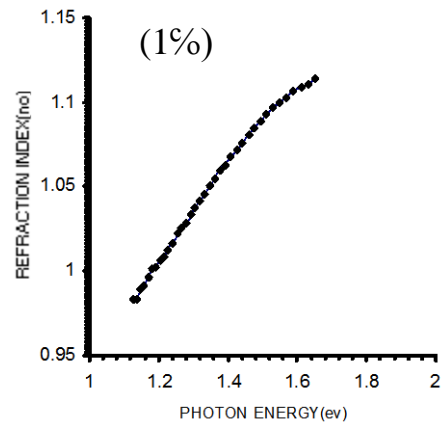
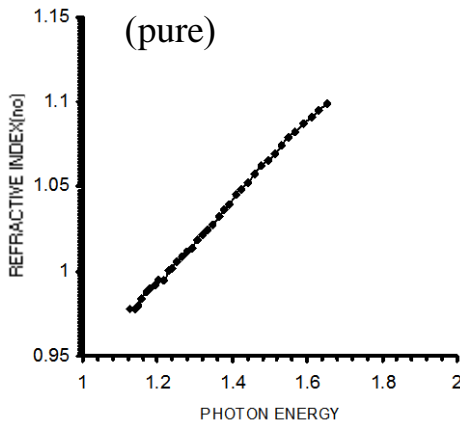


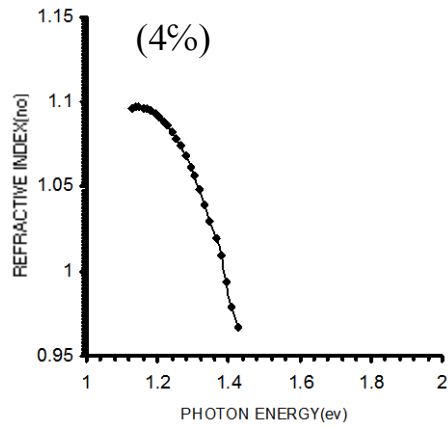
الشكل (3): تغير الانعكاسية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (CdO) النقية والمشوبة بمادة (Ag_2O) ولنسب مختلفة .



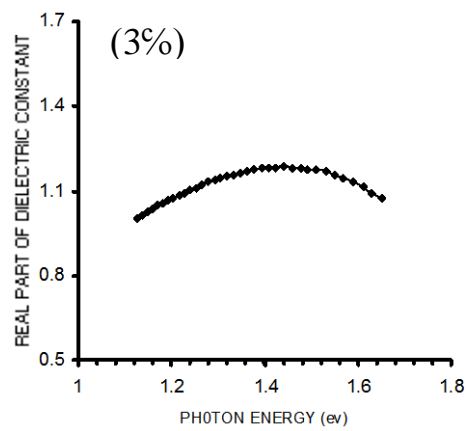
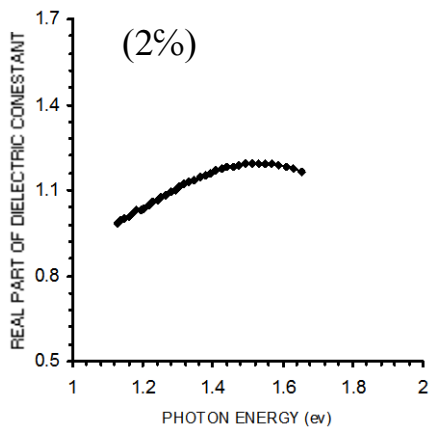
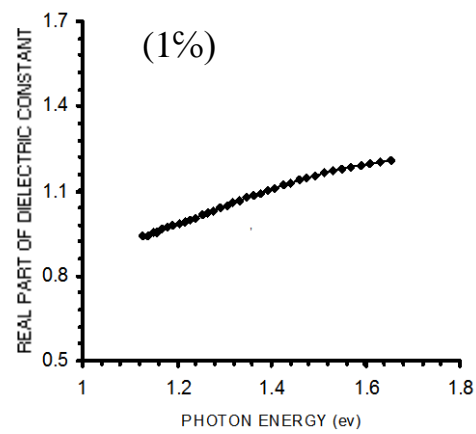
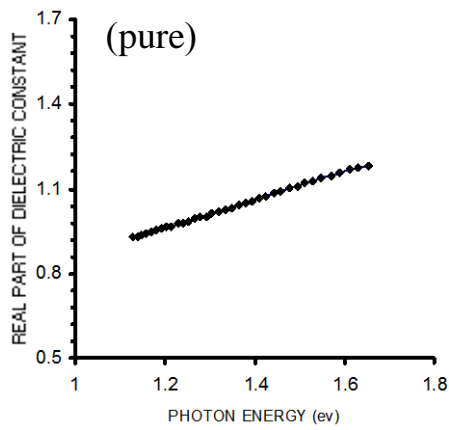


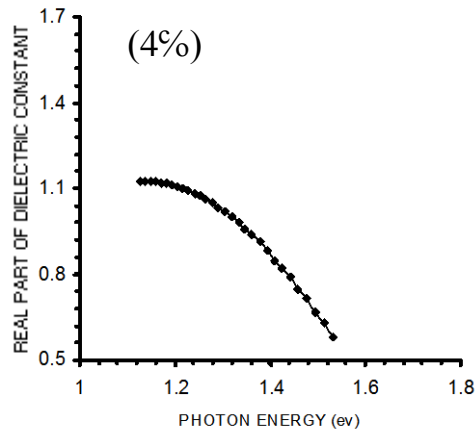
الشكل(4): تغير معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (CdO) النقية والمشوبة بمادة (Ag_2O) ولنسب مختلفة .



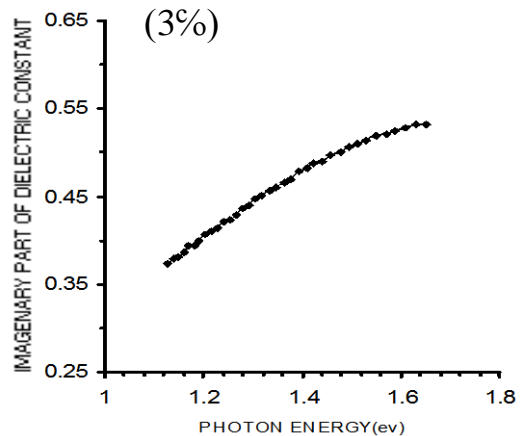
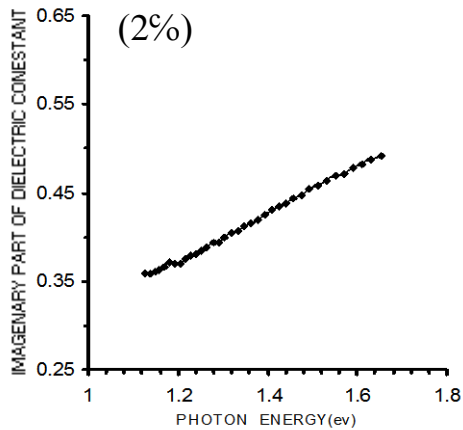
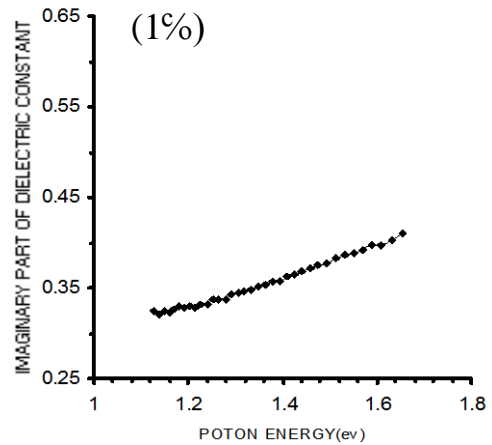
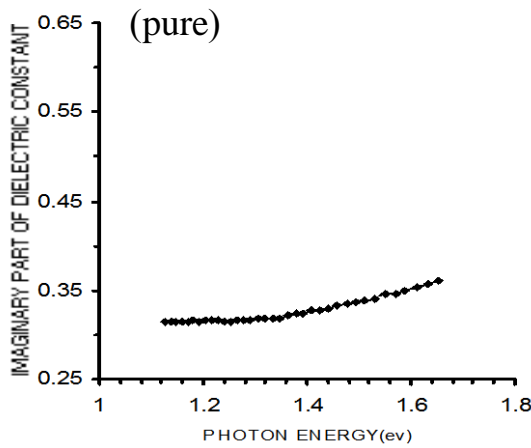


الشكل (5): تغير معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (CdO) النقية والمشوبة بمادة (Ag_2O) ولنسب مختلفة .

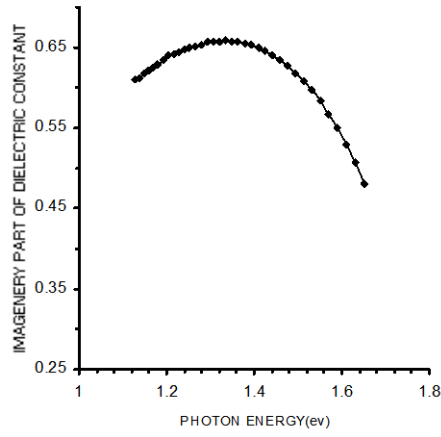




الشكل (6): تغير الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (CdO) النقية والمشوبة بمادة (Ag_2O) ولنسب مختلفة .



(4%)



الشكل (7): تغير الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (CdO) النقية والمشوبة بمادة (Ag_2O) ولنسب مختلفة .