

Influence of Irradiation on Electronic Transition of (CuO) Films Prepared by Chemical Spray Paralysis Technique

D. J. Fakralden, S. A. Hamed, M. H. Abdul-Allah
Department of Science, College of Basic Education , University of Mustansiriya
Ministry of Education ,Directorate of Educeation of Diyala
Department of Physics, College of Science, University of Diyala

Received in Nov. 15, 2009

Accepted in June 30, 2010

Abstract

In this research, We study the effect of irradiation by gamma rays from (Cs¹³⁷) source for the period time (21) days on optical properties such as absorption coefficient (α) and energy gap (E_g) for copper oxides thin films (CuO) prepared by the chemical spray pyrolysis and deposited on glass substrates at (350°C) for two different thicknesses (1000Å and 3000Å).

تأثير التشعيع في الانتقالات الألكترونية لأغشية (CuO)

المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

دينا جلال الدين فخر الدين، سهامة عبد حسين حميد، محمد حميد عبد الله

قسم العلوم، كلية التربية الأساسية، الجامعة المستنصرية

مديرية تربية ديالى، وزارة التربية

قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة ديالى

استلم البحث 15 تشرين الثاني 2009

قبل البحث 30 حزيران 2010

الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة تأثير التشعيع بأشعة كاما لمصدر (^{137}Cs) في الخواص البصرية المتمثلة بـ معامل الامتصاص و فجوة الطاقة لأغشية اوكسيد النحاس (CuO) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري و المرسبة على قواعد زجاجية بدرجة حرارة (350°C) و لسمكين مختلفين (1000\AA , 3000\AA).

المقدمة

اوكسيد النحاس من المواد شبه الموصلة المهمة وذلك لكونه احد مركبات النحاس الكيميائية، لا يذوب في الماء أو القواعد ويمكن الحصول عليه من أكسدة النحاس، ويتميز بتركيبه البلوري الأحادي الميل [1] ، يمتاز اوكسيد النحاس باللون البني الغامق، وهو عديم الرائحة ونظرا لامتلاك اوكسيد النحاس فجوة طاقة كبيرة نسبياً ومعامل امتصاص عالٍ في المنطقة المرئية لذلك يستخدم في التطبيقات الشمسية ولاسيما الخلايا الضوئية-الحرارية الشمسية، التي تتطلب امتصاصية ذا كفاية عالية ومدى جيد من الاستقرار وكذلك تتطلب امتصاصية عالية في مدى الطول الموجي المرئي [2] ، وتمتاز هذه الأغشية بمواصفات جيدة تمكننا من استخدامها في تطبيقات الخلايا الشمسية والكواشف [3] .

الجانب العملي

تحضير الأغشية

هناك العديد من الطرائق الفيزيائية والكيميائية المستخدمة في تحضير الاغشية الرقيقة ، منها طريقة التحلل الكيميائي ، وإن الأغشية المحضرة بهذه الطريقة تكون شديدة الالتصاق بالقاعد. لتحضير أغشية اوكسيد النحاس (CuO) الرقيقة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، استعملت مادة نترات النحاس المائية ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) وهي مادة على شكل مسحوق أزرق اللون، وزنها المكافئ (241.60) وبنقاوة (91%) ، وقد حضر المحلول بعيارية (0.1 mol) وذلك بإضافة (2.416g) من المادة في (100 ml) من الماء المقطر بصورة تدريجية وباستخدام خلاط مغناطيسي (Magnetic Stirrer)، وباستخدام العلاقة ادناه للحصول على الوزن الذي يراد اذابته ضمن العيارية أعلاه :

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

حيث:

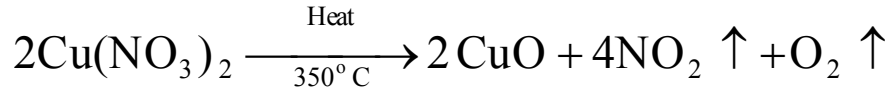
M : التركيز المولاري

W_t : حجم الماء المقطر

V : الوزن المطلوب اذابته

M_{wt} : الوزن الجزيئي لمادة (Cu(NO₃)₂·3H₂O)

وبعد اكمال عملية الاذابة والحصول على المحلول ترك مدة زمنية مناسبة لضمان تبريده قبل الرش، ثم وضع في جهاز الرش وبعد رشه وترسبه على القواعد الزجاجية المحضرة مسبقاً بعد ان يتم تنظيف القواعد جيداً بالكحول والماء نحصل على اغشية CuO طبقاً للمعادلة الكيميائية الآتية [4]:



أن درجة حرارة القواعد الزجاجية المناسبة لتكوين أغشية (CuO) كانت (350°C) ويضغط هواء مقداره (10⁵N/m²) داخل الغرفة الزجاجية في جهاز الرش، وكان معدل الترسيب الذي حصلنا منه على أغشية متجانسة هو (10cm³/min) ، وكان ارتفاع جهاز الرش (30cm) تقريباً عن القواعد الزجاجية ، وبزمن ترسيب مقداره (15sec) لتجنب التبريد المفاجئ للقواعد الذي يؤدي إلى تشققات في القاعدة الزجاجية، ويعقب عملية الترسيب توقف مدة (3 min) لضمان عودة الحرارة إلى القيمة الأصلية ولاتمام عملية الإنماء البلوري ، وأن الاغشية التي تم الحصول عليها ذات لون بني شديدة الالتصاق بالقاعدة ، وقد تم استخدام الطريقة الوزنية لقياس سمك الأغشية المحضرة ، حيث استخدم لهذا الغرض ميزان حساس من نوع (Mettler AE-160) ذي حساسية (10⁻⁴g). يوضح الشكل (1) مخطط لمنظومة التحلل التي استعملت لتحضير الأغشية الرقيقة لأوكسيد النحاس.

ولقد استعمل مطياف (UV-160A UV-Visible Recording Spectrophotometer)

لاجراء القياسات البصرية ولمدى الأطوال الموجية (300-900) nm أستخدم مطياف ، إن الأغشية المحضرة كانت متجانسة وشديدة الالتصاق بالزجاج وخالية من الثقوب الأبرية،وبعدها تم تعريض هذه الاغشية لأشعة كاما لمصدر (Cs¹³⁷) مدة 21 يوماً .

النتائج والحسابات

- معامل الامتصاص (α- Absorption Coefficient)

يعرف معامل الامتصاص بأنه نسبة النقصان في فيض طاقة الاشعاع لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط [4] ، ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتون الساقط (hν)، وعلى خواص شبه الموصل من حيث فجوة الطاقة له ونوع الانتقالات الالكترونية التي تحدث بين حزم طاقته، فعند سقوط حزمة ضوئية على غشاء رقيق فان جزءاً منها سينعكس وجزءاً ينفذ وجزءاً سوف تمتصه مادة الغشاء، وكمية كل من الطاقة المنعكسة والنافذة والامتصة تعتمد على طبيعة مادة الغشاء الرقيق وسطحه والطول الموجي للحزمة الضوئية الساقطة. ان معرفة قيمة معامل الامتصاص يساعد على معرفة طبيعة الانتقالات الالكترونية فاذا كانت قيمة α عالية، أي (α > 10⁴cm⁻¹)، فذلك يدل على احتمالية حدوث

انتقال الكتروني مباشر، في حين تدل قيمة α القليلة، أي ($\alpha < 10^4 \text{cm}^{-1}$)، على احتمالية حدوث انتقال الكتروني غير مباشر [5]، وكذلك فإن قيمة معامل الامتصاص تدل على قابلية مادة الغشاء لامتصاص طاقة الاشعاع الساقطة. ومن القانون الخاص بامتصاص الاشعاع تكون العلاقة بين شدة الضوء النافذ (I) وشدة الضوء الساقط (I_0) كما في المعادلة الآتية [6,7]:

$$I = I_0 e^{(-\alpha t)} \dots\dots\dots (1)$$

اذ ان:

t: سمك الغشاء الرقيق .

α : دالة للطول الموجي وتعريف بمعامل الامتصاص وتقاس بوحدة (cm^{-1}).

وبعد تبسيط المعادلة السابقة نحصل على:

$$\alpha t = 2.303 \text{Log} \frac{I_0}{I} \dots\dots\dots (2)$$

اذ ان المقدار ($\text{Log} \frac{I_0}{I}$) يمثل A وهو امتصاصية الغشاء الرقيق، وان شدة الاشعة الساقطة تتناقص اسياً خلال المادة

،فيكون (α) معامل الامتصاص الذي يمثل نسبة التناقص في طاقة الاشعاع خلال المادة على وفق العلاقة الآتية [8,9]:

$$\alpha = \frac{2.303 A}{t} \dots\dots\dots (3)$$

من خلال العلاقة (3) و بالاعتماد على طيف الامتصاصية A حسب معامل الامتصاص (α) للأغشية المحضرة قبل وبعد التشعيع . يلاحظ من الشكل (3) تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لاغشية اوكسيد النحاس لكل من السمكين Å (1000, 3000) قبل وبعد التشعيع ، اذ نلاحظ ان قيم معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون قليلة عند الطاقات الواطئة ثم يزداد بصورة سريعة بالقرب من حافة الامتصاص البصري وعند مدى الطاقات $(2.8-4.2)\text{eV}$ ويعزى ذلك الى ان زيادة السمك ادت الى زيادة عدد التصادمات مع المادة بشكل اكبر مسببة زيادة في قيم معامل الامتصاص، كذلك نلاحظ ان حافة الامتصاص لا تكون حادة انما على شكل منحنى وهذا يدل على ان الأغشية المحضرة بهذه الطريقة هي ذو تركيب متعدد التبلور [10]. اما بعد التشعيع فنلاحظ زيادة في قيم معامل الامتصاص و لكلا السمكين، ويعزى السبب في ذلك الى ان التشعيع قد أدى الى رفع درجة التبلور التي أثرت في عملية الامتصاص وأدت الى زيادة عدد الألكترونات الواصلة الى حزم التوصيل [4,10,11] .

-فجوة الطاقة الممنوعة

تعرف فجوة الممنوعة (E_g) بانها اقل طاقة لازمة لانتقال الااليكترون من أعلى مستوى لحزمة التكافؤ الى أقل مستوى لحزمة التوصيل، وتعد واحدة من اهم الصفات البصرية لأشباه الموصلات [12] وقد تبين من خلال الدراسة الحالية حدوث نوعين من الانتقالات الالكترونية، وهي الانتقالات الاليكترونية المباشرة وغير المباشرة والتي بموجبها حسبت قيمة فجوة الطاقة وعلى النحو الآتي:

$$A - \text{حساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح} (E_g)$$

تم حساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح باستخدام العلاقة الآتية [11,14,16]:

$$ahv = A(hv - E_g)^r \dots\dots\dots (4)$$

اذ ان :

A: الأمتصاصية ، α : معامل الامتصاص، E_g : فجوة الطاقة الممنوعة، r : معامل اسي يعتمد على نوع الانتقال. يمكن اعادة كتابة المعادلة (4) بعد وضع قيمة الثابت (r) مساوية للقيمة (1/2) بالصيغة الآتية [13].

$$(\alpha h\nu)^2 = (\alpha E)^2 = A^2 (h\nu - E_g) \dots \dots \dots (5)$$

وعند رسم العلاقة بين $(\alpha h\nu)^2$ وطاقة الفوتون ($h\nu$) ويمد الجزء المستقيم من المنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند $[(\alpha h\nu)^2 = 0]$ ثم الحصول على قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح. يبين الشكل (4) لنا علاقة تغير $(\alpha E)^2$ بوصفها دالة لطاقة الفوتون الساقط على أغشية اوكسيد النحاس بالسلكين $(3000, 1000)\text{Å}$ قبل وبعد

التشعيع فقد لوحظ ان زيادة السمك تؤدي الى نقصان واضح في قيم فجوة الطاقة الممنوعة ، وهذا النقصان يمكن تفسيره بان زيادة السمك ادى الى زيادة واضحة في عدد تصادمات الفوتونات مع المادة وهذا سوف يؤدي الى زيادة عدد الالكترونات والفجوات مما يؤدي الى نقصان في فجوة الطاقة، اما بعد التشعيع فقد لوحظ نقصان أيضا في قيم فجوة الطاقة الممنوعة، وهذا النقصان يمكن تفسيره بان التشعيع ادى الى زيادة معامل الامتصاص (α) الذي ادى بدوره الى زيادة في عدد تصادمات الفوتون مع المادة وهذا ادى الى زيادة عدد الالكترونات والفجوات مما ادى الى نقصان فجوة الطاقة ، و يبين الجدول (1) قيم فجوة الطاقة البصرية المحظورة للانتقال المباشر المسموح للاغشية قبل وبعد التشعيع.

B- فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال غير المباشر المسموح (E_g)

حسبت فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال غير المباشر المسموح باستخدام المعادلة الآتية [17,15] :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g \pm E_p)^r \dots \dots \dots (5)$$

اذ ان :

($+E_p$): عملية امتصاص فونون ، ($-E_p$): عملية انبعاث فونون

يمكن اعادة كتابة المعادلة (5) بعد وضع قيمة الثابت (r) مساوية للقيمة (2) تصبح العلاقة (5) بالصيغة الآتية [4,17].

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A^{1/2} (h\nu - E_g \pm E_p) \dots \dots \dots (6)$$

وينرسم العلاقة بين $(\alpha h\nu)^{1/2}$ وطاقة الفوتون ($h\nu$) نلاحظ وجود جزأين مستقيمين في الشكل (5) وكما يأتي :
 ◀ الجزء الاول امداده يقطع ($h\nu$) عند قيم واطئة للطاقة ويمثل الانتقالات التي يصاحبها امتصاص فونون.

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$$

فعندما

$$h\nu = E_g - E_p$$

تؤول العلاقة (6) الى :

وهذا يعني ان عملية امتصاص فونون من الشبكة يتطلب طاقة صغرى للفوتون مقدارها ($E_g - E_p$).

◀ الجزء الثاني امداده يقطع ($h\nu$) عند قيم عالية للطاقة ويمثل الانتقالات التي يصاحبها انبعاث فونون.

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$$

فعندما

$$h\nu = E_g + E_p$$

تؤول العلاقة (6) الى :

وهذا يعني ان انبعاث فونون من الشبكة يتطلب طاقة صغرى للفوتون مقدارها ($E_g + E_p$). ومن قيمتي

التقاطعين حسبت قيمة فجوة الطاقة للانتقالات غير المباشرة المسموحة (E_g). يوضح الشكل (5) علاقة تغير $(\alpha E)^{1/2}$

دالة لطاقة الفوتون لاغشية اوكسيد النحاس لكل من السمكين $(3000, 1000)\text{Å}$ قبل وبعد التشعيع. برسم المماسات

لافضل الخطوط المستقيمة الموجودة في المنحني أستطعنا أيجاد فجوة الطاقة البصرية المحظورة وطاقة الفونون المرافق لهذا العملية فوجد ان قيم فجوة الطاقة للأغشية كافة قيد الدراسة بعد التشعيع كانت أصغر من قيم مثيلاتها قبل التشعيع علما ان سلوك المنحنيات كانت مشابهة لسلوكها قبل التشعيع. ويبين الجدول (2) يبين قيم فجوة الطاقة البصرية المحظورة للانتقال غير المباشر المسموح للأغشية قبل وبعد التشعيع.

الاستنتاجات

- 1 - تمتلك أغشية (CuO) أنتقالات الكترونية المسموحة بنوعيتها المباشرة وغير المباشرة .
- 2- هناك علاقة بين السمك وفجوة الطاقة (المباشرة وغير المباشرة) اذ انها تقل بزيادة السمك .
- 3- أدى التشعيع بأشعة كما إلى زيادة في معامل الامتصاص لأغشية (CuO).
- 4 -أدى التشعيع بأشعة كما إلى نقصان في قيمة فجوة الطاقة المسموحة (بنوعيتها المباشرة وغير المباشرة) لأغشية (CuO).

المصادر

1. Ueda,R.and Millin, J. B.(1975),Crystal growth and characterization, Mc. Graw-Hill.
2. Tribble,A. (2002) Electrical Engineering Materials and Devices, University of Iowa, .
3. Hass, G. and Thun, R. E., (1966)Physics of Thin Films, Academic press, New York,.
4. موسى ،هاله عبد الصاحب وادي ، (2006) دراسة اثر التلدين وتغير السمك على الخصائص البصرية لأغشية أكسيد النحاس (CuO) المحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري" ، رسالة ماجستير ، الجامعة المستنصرية.
5. Busch, G. and Schade, H. (1976)"Lectures on solid state physics", Pergaman Press, London,.
6. Thangaraju, B. and Kaliannan P., (2000)Crystal Res. Tech. 35, 71-75,.
7. Pankove J. J., (1971)"Optical processes in Semiconductors", print Ce-Hall,.
8. Willian,Dickinson, Paul, N. Cheremisionoff, (1980),Solar energy technology, Handbook Part A, p. 498,.
9. Shamala, K. Murthy, L. and Narasimha, K. (2004) "Studies on tin oxide films prepared by electron beam evaporation andspray pyrolysis methods, ater. Sci., 27(3): 295-301.
10. Habubi ,N. F.; Misjal, K. A. and Atwan, A. F. (2000) The effect of fast neutron on the optical band gap of cobalt oxide thin film, J. of college of Education, (6) 41.

11. Sze, S. M. (1976), Physics of semiconductor device", 2nd, John Wiley and Sons, Inc. Canada.
12. Al-Jammal, Y. N. (1990), Solid state physics, published by Al-Mousul University, Arabic Version.
13. Nilens, A. G. (1973), Deep impurity in Semiconductors, Wiley-Interscience publication, .

D. CHAUHAN, V. R SATSANGI, and R. SHRIVASTAV ,(2006)

14. "Preparation and characterization of nanostructured CuO thin films for photoelectrochemical splitting of water" Bull. Mater. Sci., 29(7) :709–716.
15. Anderson, G. W. and Luchrs, W. D., J. (1968)App. phys. 38, 1934.
16. Abu El-Fadl, A.; El-Maghraby, E. M., and .Mohamad, G. A. (2004) ,Influence of gamma radiation on the absorption spectra and optical energy gap of Li-doped ZnO thin films" Res. Technol. 39 (2):143-150.

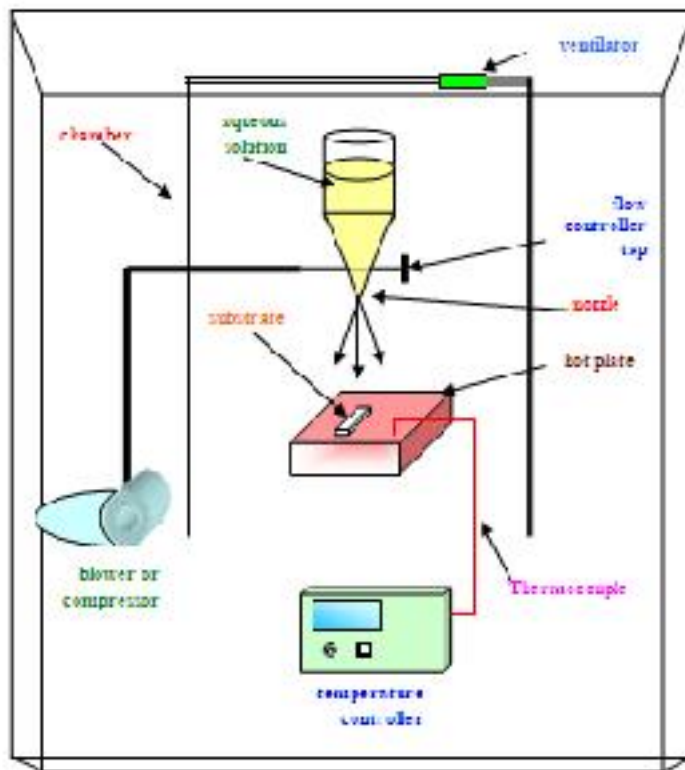
17. خلف، امال احمد، (1989). تأثير شائبة الفلور على الصفات الضوئية للأغشية اوكسيد النحاس (CuO) المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، قسم الفيزياء، كلية التربية، الجامعة المستنصرية.

جدول (1): قيم فجوة الطاقة المحظورة للانتقال المباشر المسموح لاغشية اوكسيد النحاس (CuO) قبل وبعد التشعيع

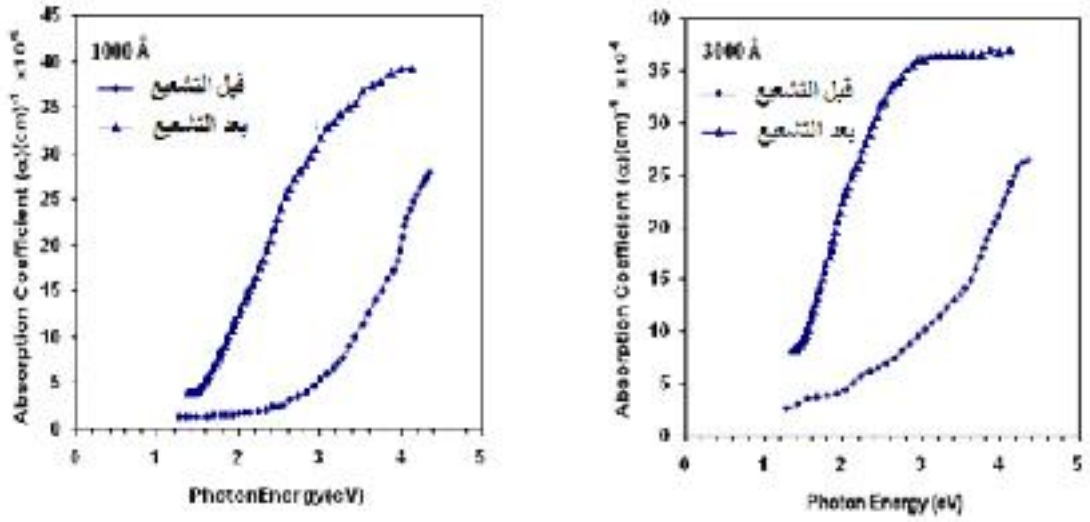
السمك	فجوة الطاقة البصرية Eg (eV)	
	قبل التشعيع	بعد التشعيع
1000Å	2.85eV	2.4eV
3000 Å	2.65eV	1.92eV

جدول (2): قيم فجوة الطاقة المحظورة للانتقال غير المباشر المسموح لاغشية اوكسيد النحاس (CuO) قبل وبعد التشعيع

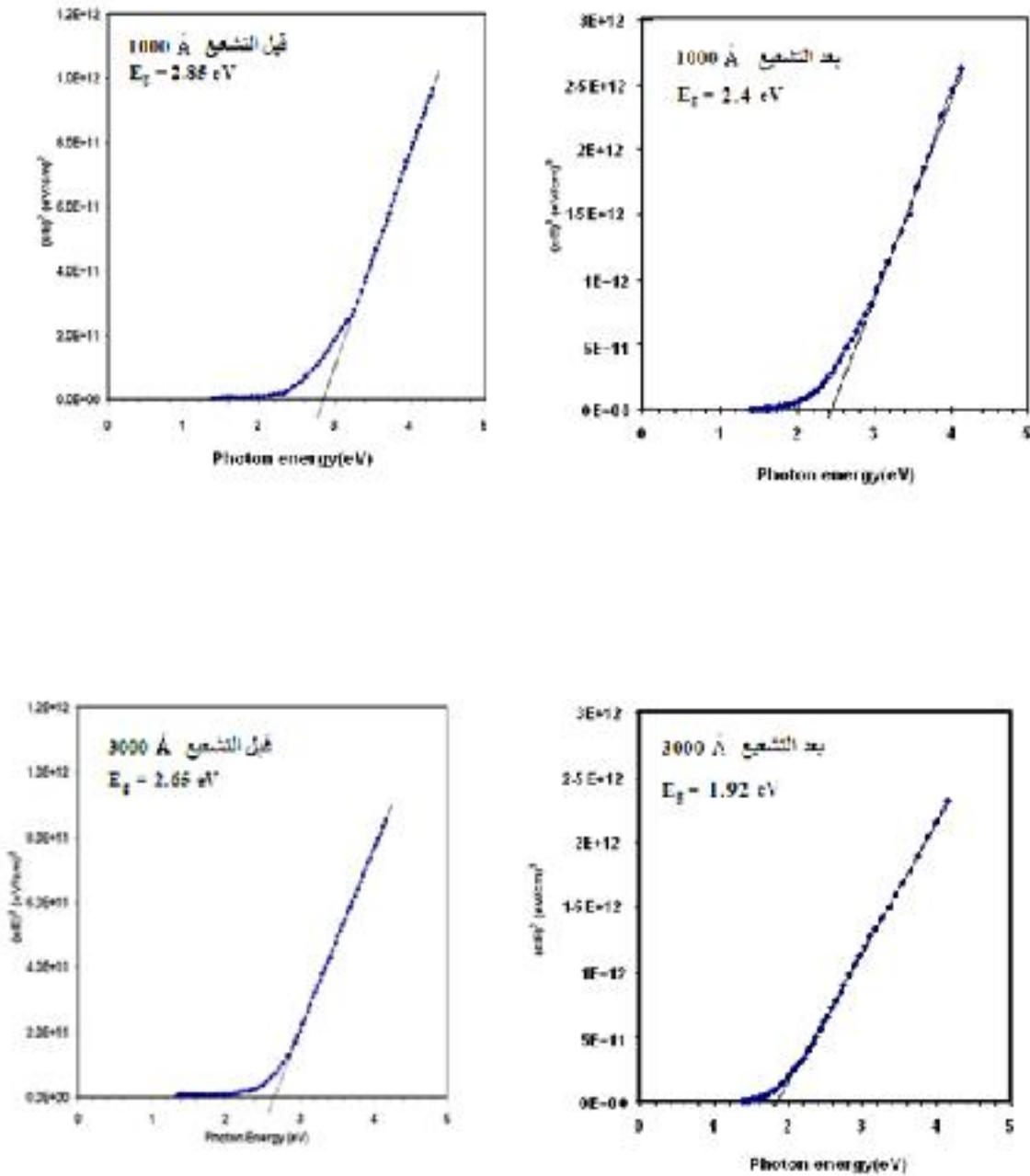
السلك	فجوة الطاقة البصرية E_g (eV)	
	قبل التشعيع	بعد التشعيع
1000Å	1.85 eV	1.8 eV
3000 Å	1.70 eV	1.45 eV



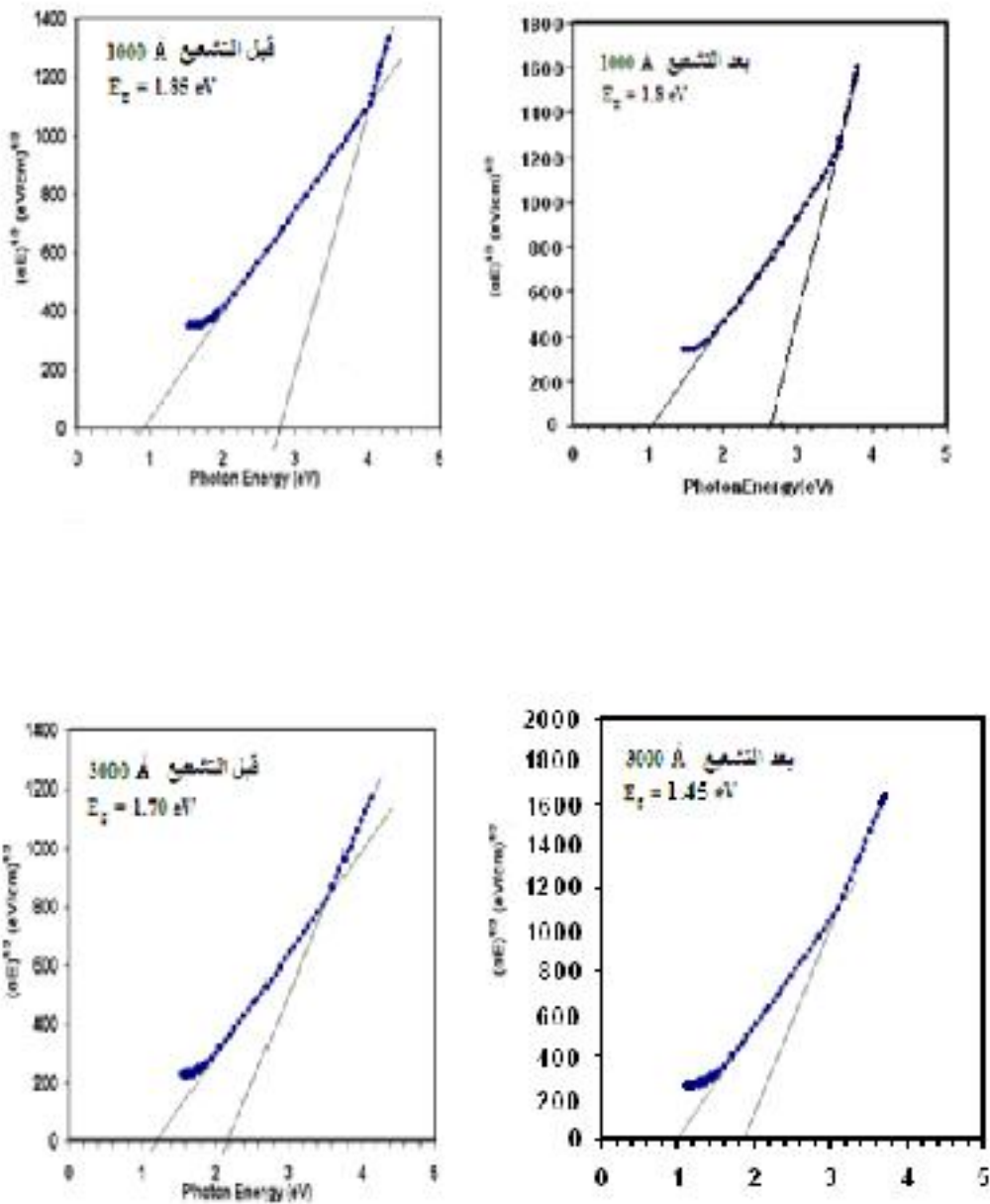
النمط (1) مستوية التفاعل الكيميائي السري



شكل (2): معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون للأغشية المحضرة للسلكين المختلفين قبل وبعد التشعيع



شكل (3) : يبين فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح كدالة لطاقة الفوتون للسماكين المختلفين قبل وبعد التشعيع



شكل (4) : يبين فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال غير المباشر المسموح كدالة لطاقة الفوتون للمسمكين المختلفين قبل وبعد التشعيع

