دراسة الخواص البصرية لاغشية ستانيت كادميوم Cd_2SnO_4 الرقيقة المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري

أ.د.علاء الدين عبد الله النعيمي* أ.م.د. مسلم فاضل جواد الزبيدي*
زهراء حسين حياة

تاريخ التسليم:2008/7/6
تاريخ القبول:2009/6/4

الخلاصة

تم تحضيراغشية الستانيت كادميوم (Cd_2SnO_4) المحضرة بطريقة الرش الكيميائي – الحراري على شرائح زجاجية من محلول($CdCl.2H_2O$) بتركيز(0.2 M) ومحلول ($SnCl_4.5H_2O$) بتركيزين (0.2 M و 0.1 M) ، حضرت بعض الاغشية بدرجات حرارة مختلفة k (703 ، 583 ، 543) ، وتم تحضير نماذج بمعدليّ انسياب للغاز مختلفين ml/min(27 ، 24) وحضرت نماذج اخرى من تراكيز حجمية (Cd : Sn) مختلفة (1 : 2 ، 1 : 1) . وقد اوضحت القياسات البصرية بأن الاغشية تمتلك نفاذية عالية عند المنطقة المرئية مما يجعلها مواد شفافة لتلك المنطقة أذ وصلت النفاذية الى (97%) للطول الموجي (900)nm . كما ان معامل الامتصاص ومعامل الخمود وفجوة الطاقة تغير تبعا لتغير ظروف تحضير الاغشية من سرعة جريان غاز التذرية والتركيز المولاري والنسب الحجمية لمكونات محلول الترسيب .

Studying the Optical Properties Cadmium Stunet Cd_2SnO_4 Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique

Abstract

Cd_2SnO_4 thin films have been prepared by Spray pyrolysis on glasses slides of (0.2 M) from ($CdCl_2.2H_2O$) and (0.2 M,0.1 M) from($SnCl_4.5H_2O$) . Some films are prepared in different temperatures (543,583,703) k , also some samples are prepared in two flow rates of gases(24,27) ml/min and other samples are prepared (Cd:Sn) in different volume concentrations(1 : 1,2 : 1). The optical measurements show that the films have high transmition in the visible region such that there will be transmition materials if the transmition reached to (97%) at (900) nm wave length. In addition , the Absorption coefficient ,Extinction coefficient and energy gap change as a result of the changing the preparation conditions for the films , like (temperature degree of deposition substrate , flow velocity of sputter gas , molarity concentration and volume percentage for contains deposition solution) .

المقدمة

نتيجة اتساع افق التطبيقات الصناعية والبحثية للاغشية الرقيقة وبروز اهمية الاغشية الموصلة كهربائيا" والشفافة ضوئيا". كان الاهتمام بأغشية ستانيت كادميوم (Cd_2SnO_4) أذ تتميز بأنها تمتلك فجوة طاقة واسعة تتراوح بين – 2.06 (3)eV وذات فجوة طاقة مباشرة ، وتعد اغشية (Cd_2SnO_4) من الاغشية الموصلة الشفافة وهي من نوع المانح (n-type) اي ان حاملات الشحن الرئيسة هي الالكترونات [1,2] . واهم تطبيقات هذه الاغشية في الخلايا الكلفانية , والمرايا الحرارية , والبلورات السائلة , وتعد اغشية (Cd_2SnO_4) من افضل انواع الاغشية

* قسم العلوم التطبيقية , الجامعة التكنولوجيه / بغداد

https://doi.org/10.30684/etj.27.14.15
2412-0758/University of Technology-Iraq, Baghdad, Iraq
This is an open access article under the CC BY 4.0 license http://creativecommons.org/licenses/by/4.0

وذات فوائد متعددة في الخلايا الشمسية ذات قواعد CdTe/CdS مقارنة مع (SnO_2) , أذ تتميز اغشية الستانيت كادميوم بأنها ذات التصاقية عالية على قواعد CdTe/CdSالمستعملة في الخلايا الشمسية . اول من حضر اغشية (Cd_2SnO_4) الباحث (Smith) في عام (1960) وتبعه العالم (Nozik) بدراسة الخواص الكهربائية سنة (1972) مشيراً الى امتلاكه خواص كهربائية جيدة . في عام (1981) قام العالم (Armando) [3]بتحضير اغشية(Cd_2SnO_4) بطريقة الرش الكيميائي الحراري ، وقد درس الباحث الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية ، حضر الباحث عدة اغشية بدرجة حرارة مختلفة c(-370-390-410-430-450) ووجد الباحث عند زيادة درجة حرارة قاعدة الترسيب تزداد انتظامية الغشاء ، كذلك لاحظ بزيادة درجة حرارة القاعدة تزداد شفافية الغشاء وقد حصل الباحث على فجوة طاقة بمقدار (2.83eV) . في عام (2006) قام الباحث (Kumar)[2] وجماعته بتحضير اغشية (Cd_2SnO_4) بطريقة الرش الكيميائي الحراري (Pyrolysis) أذ رسب الباحث طبقات متتالية على الطبقة الاولية من (Cd_2SnO_4) ، وعند تلدين هذه الاغشية لحد (800c) تم تحسين الخواص البصرية والتركيبية والحصول على فجوة طاقة بمقدار (2.9eV) ونفاذية عظمى تصل الى (99.8%). وفي عام (2007) قام الباحث (Abeutis)[4] وجماعته بتحضير اغشية (Cd_2SnO_4) بطريقة الرش الكيميائي الحراري (Pyrolysis) وتوصل الباحث الى نفاذية بحدود (75% - 95%) في المنطقة المرئية ، وان الاغشية المحضرة ذات فجوة طاقة مباشرة وان هذه الاغشية من نوع (n-type) .

الجانب النظري

النفاذية

تعرف النفاذية على انها (النسبة بين شدة الاشعاع النافذ عبر المادة الى الشدة الابتدائية للاشعاع الساقط على المادة)[5] وتعطى من خلال المعادلة التالية[8] :

$T_\lambda = I_T / I_\circ I_\circ$: شدة الشعاع الساقط

I_T: شدة الشعاع النافذ

T_λ: النفاذية (%)

يعتمد طيف النفاذية بشكل كبيرعلى مقدار المستويات الطاقية الذي يرتبط بدوره بالتركيب الكيمياوي والبلوري للمادة , وكذلك يعتمد طيف النفاذية على عامل السمك اذ يلعب دوراً كبيراً وفعالاً أذ بزيادة سمك الاغشية تقل نفاذية الغشاء ويرجع السبب في ذلك الى (ان السمك الكبير يؤدي الى حصول ظاهرة الامتصاص البصري وبذلك زيادة توهين جزء كبير من الاشعاع الساقط على الغشاء) , كذلك هناك عامل مهم وهو وجود العيوب السطحية وخشونة السطح فانهما يعملان على زيادة تشتت الاشعاع الساقط وبالتالي نقصان نفاذية الاغشية المحضرة [6] .

معامل الامتصاص

يعرف معامل الامتصاص (α) بانه نسبة النقصان في فيض طاقات الاشعاع بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص شبه الموصل (فجوة الطاقة) ونوع الانتقالات الالكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة [7] .

ان الامتصاصية تعتمد على عدة عوامل منها :

- نوع وطبيعة التركيب الكيمياوي والبلوري للغشاء .

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

- نوع ونسبة الاشابة التي تتواجد في البنية التركيبية للغشاء .
- سمك الغشاء المحضر .

من الممكن حساب معامل الامتصاص من خلال تطبيق المعادلة الاتية [8] :

$\alpha = (1 / d) \ln (1 / T_\lambda)$

d : سمك الغشاء (cm) .

α : معامل الامتصاص $(cm)^{-1}$.

T_λ: النفاذية (%)

معامل الخمود

يعرف معامل الخمود (K) على انه مقدار التوهين الحاصل في شدة الاشعة الكهرومغناطيسية ، نتيجة تفاعل الاشعة الكهرومغناطيسية وجسيمات مادة الغشاء ، اي يمثل مقدار الطاقة الممتصة في الغشاء الرقيق[5] .

من الممكن حساب معامل الخمود من خلال المعادلة الاتية :

$$k = \frac{a\,l}{4p}$$

λ : الطول الموجي (cm) .

α: معامل الامتصاص (cm^{-1}) .

فجوة الطاقة

تعد فجوة الطاقة البصرية ذات اهمية كبيرة في تحديد امكانيةاستعمال الاغشية الرقيقة في صناعة الخلايا الشمسية والخلايا الضوئية وشاشات العرض والاستعمالات الاخرى ، إذ انها تعطي فكرة واضحة عن الامتصاص البصري ، إذ يكون الغشاء شفافاً للاشعاع الذي تكون طاقته اقل من فجوة الطاقة ($h\upsilon < E_g$) وماصاً للاشعاع الذي تكون طاقتها اكبر منها ($E_g < h\upsilon$). هناك الكثير من العوامل التي تؤثرفي فجوة الطاقة منها نوع مادة الغشاء المحضر وطريقة ترسيب الاغشية وكذلك تتأثر بشكل كبير بعمليتي الاشابة والتلدين ، فضلاً عن ذلك تتأثر فجوة الطاقة بظروف التحضير وطبيعة البنية التركيبية للاغشية المحضرة ومدى الانتظام البلوري للغشاء [9] . ويمكن حساب فجوة الطاقة للانتقالات المباشرة المسموحة من خلال المعادلة الاتية [8] :

$$\alpha h\upsilon = A (h\upsilon - Eg)^r$$

Eg : فجوة الطاقة البصرية (eV)

$h\upsilon$: طاقة الفوتون الممتص (eV)

A : ثابت

r : معامل أسي

الجانب العملي

منظومة الرش الكيميائي الحراري

الشكل (1) يوضح منظومة الرش الكيميائي الحراري لتحضير اغشية (Cd_2SnO_4) وفيما يأتي اهم مكوناتها :

- جهاز الرش Sprayer nozzle .
- حامل لجهاز الرش Holder of sprayer nozzle مع حاجز shuter لوقف عملية الرش .
- المسخن الكهربائي (Electrical heater) مع مزدوج حراري Thermo couple.
- قنينة غاز النايتروجين المضغوط مع مقياس جريان الغاز.
- مسيطر حراري (Temperature indicator controller) .
- صندوق زجاجي (Hood) مزود بمفرغة هواء للتخلص من الغازات الناتجة.

تحضير اغشية (Cd_2SnO_4)

تهيئة القواعد الزجاجية

استعملت قواعد زجاجية من نوع (Microscope slides) ,تم تنظيف القواعد الزجاجية للتخلص من الشوائب اوالمواد العالقة عليها لان وجود هذه الشوائب يؤثر في خواص الاغشية المحضرة. تغسل القواعد الزجاجية اولاً بحامض الهيدروكلوريك المخفف (HCl) وبعد ذلك تترك هذه الزجاجيات في كحول الايثانول مدة (10 min) لازالة

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

العوالق الزيتية ان وجدت , بعدها تغسل جيداً بالماء المقطر وبعد ذلك تجفف بورق تنظيف خاص بالعدسات البصرية .

تحضير المحاليل

في هذه المرحله تحضر محاليل الرش بأذابة املاح المواد في الماء المقطر أذ تم تحضير محلول كلوريد الكادميوم بأستعمال كلوريدات الكادميوم المائية ($CdCl.2H_2O$) , تم حضير محلول رباعي كلوريد القصدير من رباعي كلوريدات القصدير المائية ($SnCl_4.5H_2O$) . ان المعادلة الكيميائية التي من خلالها نحصل على راسب (Cd_2SnO_4) هي [3] :

$$2Cd\,Cl_2 + Sn\,Cl_4 + 4H_2O \longrightarrow Cd_2\,SnO_4 + 8HCl$$

ترسيب الاغشية

بعد الاكتمال من الخطوة الاولى وهي عملية تهيئة القواعد الزجاجية واكمال الخطوة الثانية وهي عملية تحضير المحاليل ، نصل الان الى عملية ترسيب الاغشية أذ توضع القواعد الزجاجية في منتصف المسخن الكهربئي بعد التأكد من ان محلول الترسيب يسقط بصورة عمودية ومنتظمة على جميع اجزاء القاعدة الزجاجية . وتم تغيير عوامل الترسيب اثناء عملية الترسيب كدرجة حرارة القاعدة ومولارية المحاليل والنسب الحجمية لمكونات محاليل الرش وغيرها من العوامل بهدف معرفة علاقة مثل هذه العوامل على الخواص البصرية للغشاء المحضر.

النتائج والمناقشة

دراسة طيف النفاذية لاغشية Cd_2SnO_4

استند البحث على تغيير بعض ظروف التحضير وملاحظة ما هو تأثير هذه الظروف في نفاذية الاغشية لذلك نلاحظ الشكل (2) يوضح تأثير درجة حرارة قاعدة الترسيب في اغشية (Cd_2SnO_4) ، أذ تم دراسة نفاذية الاغشية للاطوال الموجية من (360 to 900) nm لعينات بدرجات حرارة مختلفة وهي k (543,583,703) أذ تم الحصول على اعلى نفاذية للعينة (Q) والمرسبة بدرجة حرارة (703 k) , تليها العينة (J) المرسبة بدرجة حرارة (583 k) , وبعدها العينة (I) المرسبة بدرجة حرارة (543k) . وان اختلاف قيم النفاذية يرجع الى الارجح الى الاختلاف في سمك الاغشية المحضرة .

الشكل (3) يوضح طيف النفاذية لاغشية مرسبة عند معدلات انسياب حجمي للغاز (N_2) مختلفة أذ أن العينة (R) مرسبة عند معدل انسياب (27ml/min) والعينة (B) عند (24ml/min) ، من دراسة الشكل نلاحظ ان اعلى طيف نفاذية تم الحصول عليه للعينة (R) وللاطوال الموجية من nm (360 to 900) تتراوح بين (65 % to 84 %) اما بالنسبة للعينة (B) فقد تراوحت النفاذية الطبقية لذات الاطوال الموجية بين (65 % to 82 %) ، ان الاختلاف البسيط في النفاذية للغشائين يمكن ان يفسر على اساس تأثير العيوب السطحية اضافة الى تأثير السمك .

الشكل (4) يوضح اختلاف طيف النفاذية باختلاف نسبة التراكيز الحجمية للمحاليل الكيمياوية المكونة لمحلول الرش ، أذ نلاحظ من خلال الشكل ان العينة (A) والمرسبة بنسبة تركيز (2:1) (Cd : Sn) انها تمتلك نفاذية عالية للاطوال الموجية nm (360 to 900) تراوحت بين (86.8 % to 97 %) ، بينما العينة (R) والمرسبة بنسبة تركيز (1 : 1) (Cd : Sn) امتلكت نفاذية للاطوال الموجية nm (360 to 900) تراوحت بين (65 % to 84 %) ان هذا الاختلاف في النفاذية يرجع الى الاختلاف في سمك الاغشية المحضرة .

الشكل (5) يوضح طيف النفاذية لأغشية (Cd_2SnO_4) المرسبة عند مولاريات مختلفة لمحلول رباعي كلوريد القصدير ($SnCl_4$) أذ في العينة (Q) تم مزج محلول كلوريد

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

الكادميوم والمحضر بمولارية (0.2 mol / l) ومحلول رباعي كلوريد القصدير بمولارية (0.2 mol / l) بنسبة (1 : 1) وتم الحصول على نفاذية طبقية للاطوال الموجية (360 to 900) nm تراوحت بين (38 % to 68 %) اما العينة (R) مزج محلول كلوريد الكادميوم بمولارية (0.2 mol / l) ومحلول رباعي كلوريد القصدير بمولارية (0.1 mol / l) وبنسبة (1 : 1) وتم الحصول على نفاذية طبقية للاطوال الموجية ذاتها تراوحت بين (65 % to 84 %) ، ان هذا الاختلاف في النفاذية يعود الى التفاوت البسيط في السمك اضافة الى وجود العيوب البلورية للاغشية المحضرة والتي تمثل مناطق توهين للاشعة الكهرومغناطيسية المارة خلال الغشاء .

حساب معامل الامتصاص

ينعكس سلوك منحنى النفاذية على منحنى معامل الامتصاص بسبب العلاقة اللوغارتمية بينهما [8] . الشكل (6) يبين مقدار التغير في معامل الامتصاص للاغشية المرسبة مع الطول الموجي ضمن المدى nm (900 – 360) ويلاحظ حدوث انخفاض في معامل الامتصاص مع زيادة الطول الموجي وهذا يعزى الى زيادة النفاذية الطبقية ضمن هذا المدى من الطول الموجي.

حساب معامل الخمود

الشكل (7) يلاحظ ان معامل الخمود يتناقص مع زيادة الطول الموجي للمدى nm (900 – 360) أذ ان قيم معامل الخمود العالية عند الاطوال الموجية القصيرة يحدث بسبب الخسارة في طاقة الموجة الساقطة بسبب عملية الامتصاص الاساسية ، اما القيم القليلة لمعامل الخمود عند الاطوال الموجية الطويلة يمكن ارجاعه الى زيادة مقدار النفاذية الطبقية عند تلك المنطقة الطبقية للغشاء المرسب [5] . ان تأثير معامل الخمود بعوامل الخسارة في طاقة الموجة الساقطة والذي يحدث بسبب عملية الامتصاص الاساسية هذا السلوك يكون مشابهاً لسلوك معامل الامتصاص (α) وذلك للاعتماد الواضح لمعامل الخمود على معامل الامتصاص .

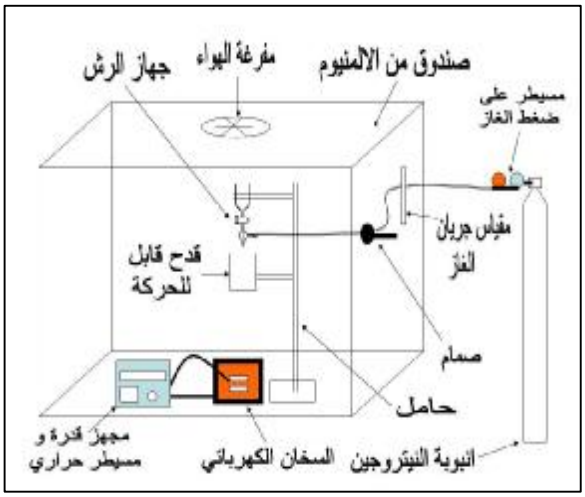
حساب فجوة الطاقة

من خلال الشكل (8) تم حساب فجوة الطاقة المباشرة للانتقال المسموح , أذ تم رسم العلاقة بين $(\alpha h\upsilon)^2$ مع طاقة الفوتون (hυ) وان التقاطع للامتداد الخطي لحافة الامتصاص يحدد مقدار فجوة الطاقة المباشرة . نلاحظ من خلال الشكل قيم فجوة الطاقة تراوح بين (2.51 eV to 2.8 eV) للعينات المحضرة بأختلاف ظروف التحضير , ان الاختلاف في نتائج حساب فجوة الطاقة يرتهن بالعوامل الخاصة بتقنية الرش الكيميائي الحراري أذ تؤثر هذه العوامل في معدل الترسيب وفي تباين في التركيب البلوري لهذه الاغشية مما يؤدي الى تغيير في فجوة الطاقة .

الاستنتاجات

- اخذت النفاذية منحنى مشابهاً في التصرف تجاه تغير معلمات تحضير الاغشية . أذ تشابهت في التصرف العام ضمن مدى الاطوال الموجية مع تغير في النفاذية تبعاً لتغير درجة حرارة القواعد التي رسبت عليها الاغشية . كذلك الحال لتغير ظروف التحضير الاخرى مثل الانسياب الحجمي ومولارية محاليل الرش والتراكيز الحجمية .
- امتلكت الاغشية معامل امتصاص عالي للاطوال الموجية nm(600 to 400) ويقل بعدها عند الاطوال الموجية الاكبر . كما ان معامل الامتصاص يتغير تبعاً لتغير ظروف تحضير الغشاء .
- بينت فجوة انتقالاً مسموحاً . أذ تراوحت بين (2.51 eV to 2.8 eV) بتأثير ظروف الترسيب المختلفة للعينات المحضرة .

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com



الشكل (1) يوضح منظومة ترسيب الاغشية

References

[1]. R.Mamazza Jr. , Don L.Morel , christos S.Ferekides " Transparent conducting oxide thin films of Cd_2SnO_4 prepared by RF magnetron co – sputtering of the constituent binary oxides " Thin Solid Film 484 (2005) 26 – 33 .

[2]. V.Krishan kumar , K.Ramamur thi and E.Elangovan " Novel procedure to prepare Cadmium Stannate films us spray pyrolysis technique for solar cell application " , 2006 , http : // arxiv.org.

[3]. Armando Ortiz R. " Spray deposition and characterization of Cadmium Stannate films for solar cells " J.vac.sci.Technol. , 20 (1), (1982) 6 – 11 .

[4]. A.Abrutis , G.Valincius , G.Baltrunas " Spray – Pyrolysis Cd_2SnO_4 films for electrochemical applications " Thin Solid Films 515 (2007) 6817 – 6823 .

[5]. M.C. Graw – Hill " Thin Film Phenomena " Chopra , 1969.

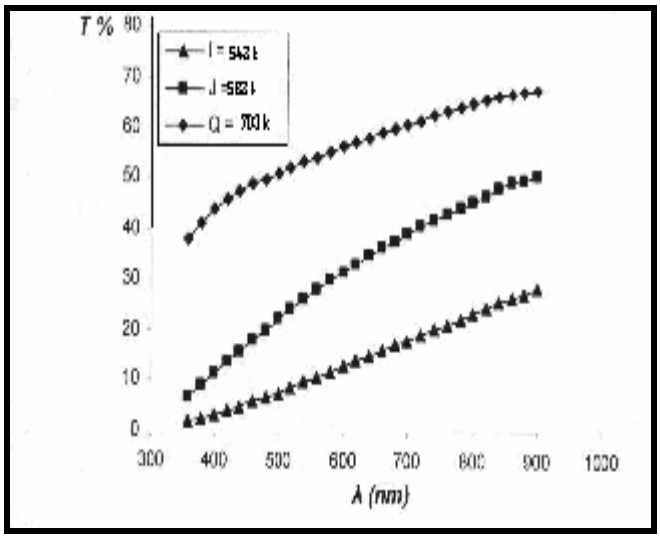
[6]. L.E , chertora " Physics of thin film" , Ludmia Eckertora , 1983 .

[7]. صبحي سعيد الراوي ، شاكر جبـــار شاكر ، يوسف مولد حسن " فيزياء الحالـــة الصلبة " ،1988.

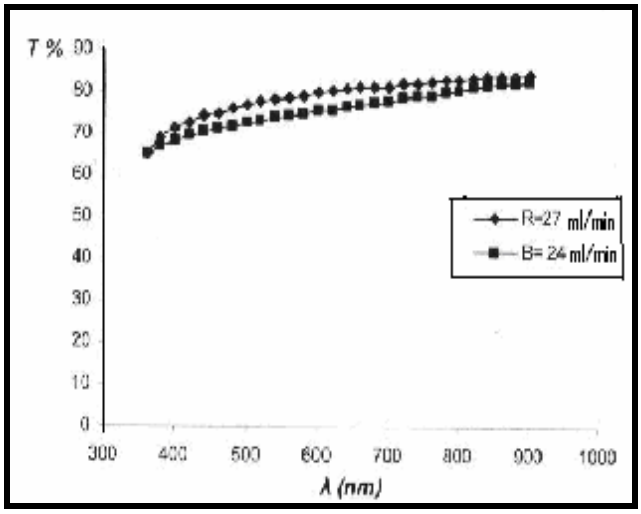
[8]. J.I.Pankove ," Optical processes in semiconductors " by prentice – Hall , Inc. , 1971 .

[9].M.H.Brodsky"Amorphous Semiconductors " Cambridge Univ . Press , New York (1978) .

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

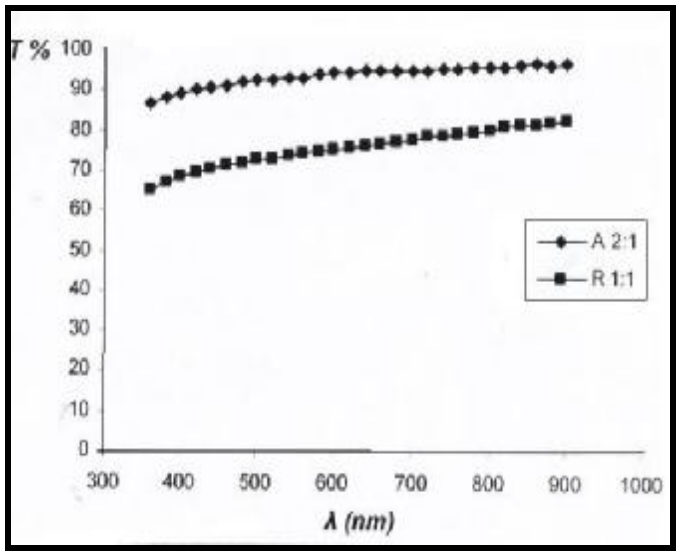


شكل (2) تأثير درجة حرارة القاعدة في نفاذية اغشية (Cd_2SnO_4)

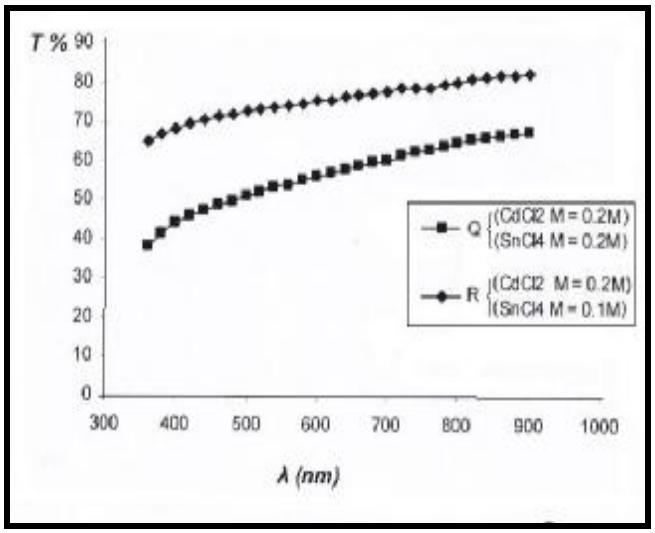


شكل (3) تأثير معدل الانسياب الحجمي لغاز التذرية في نفاذية اغشية (Cd_2SnO_4).

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

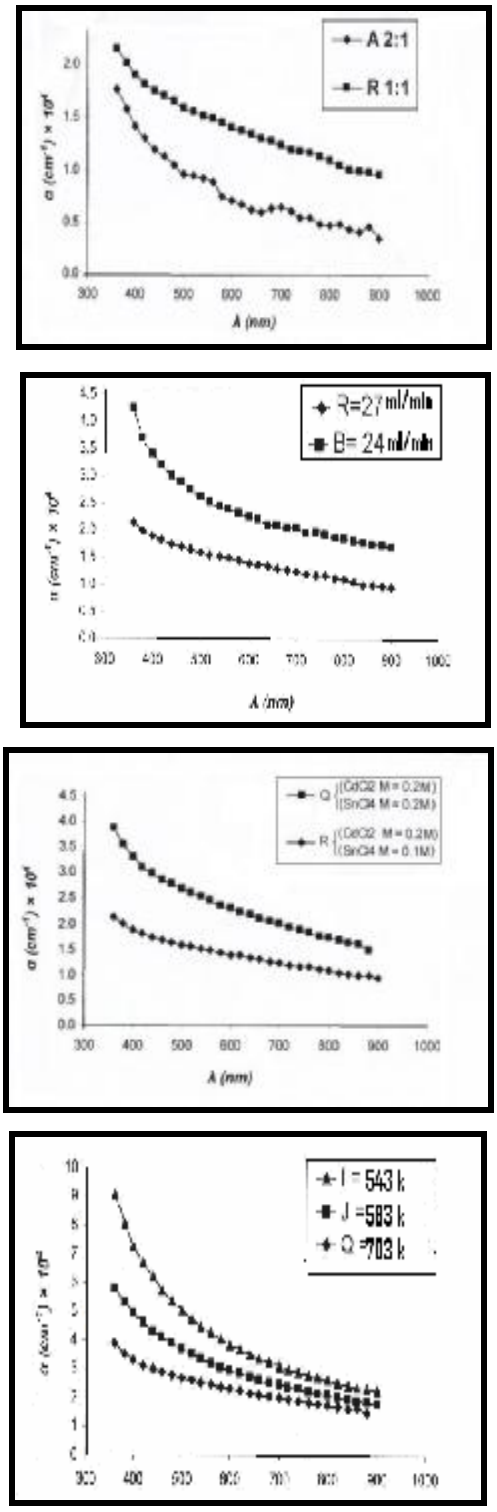


شكل (4) تأثير النسبة الحجمية لمحتويات محلول الرش في نفاذية اغشية (Cd_2SnO_4) .



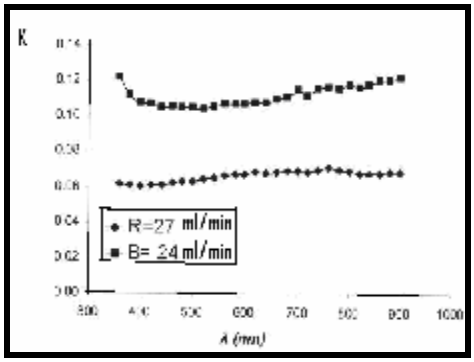
شكل (5) تأثير مولارية مكونات محلول الرش في نفاذية اغشية (Cd_2SnO_4).

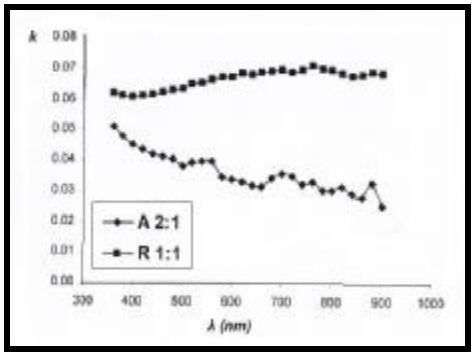
PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

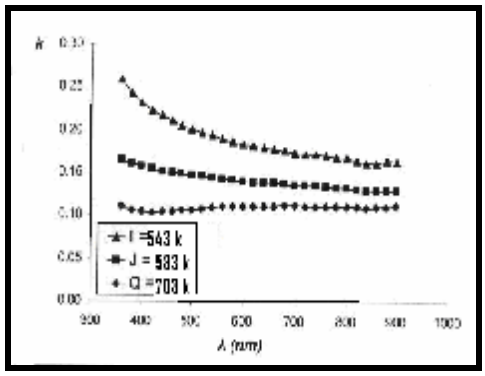


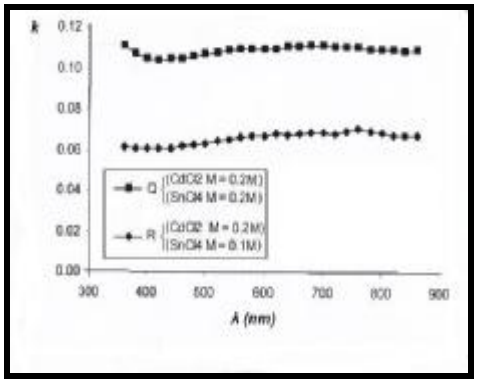
شكل (6) تغير معامل الامتصاص مع الطول الموجي لأغشية (Cd_2SnO_4) تبعاً لظروف التحضير المختلفة

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com



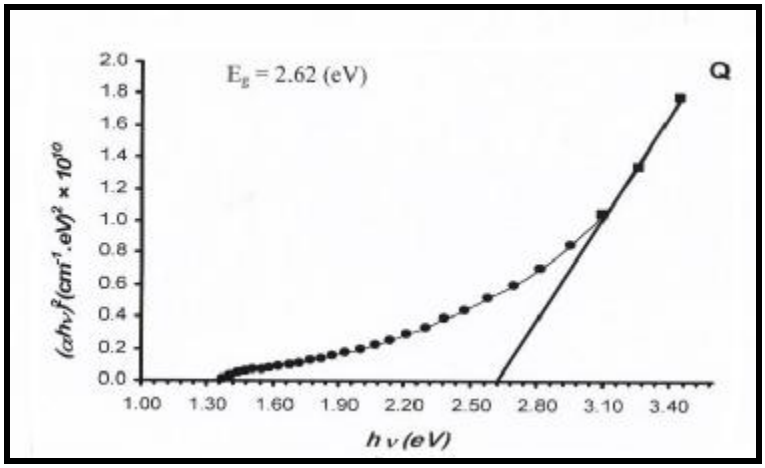


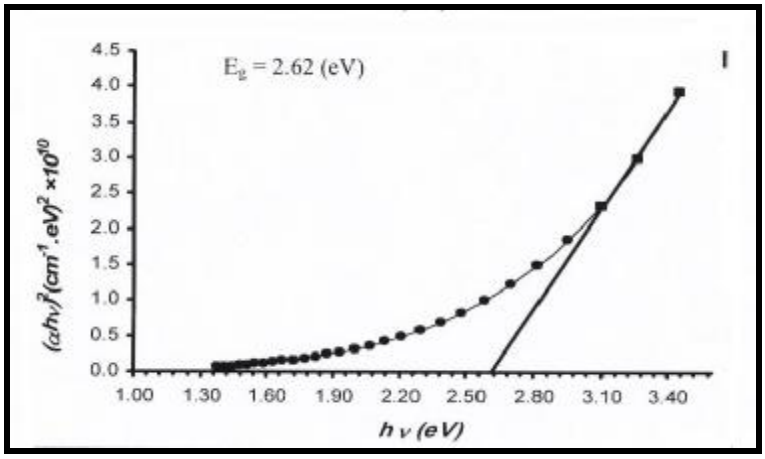


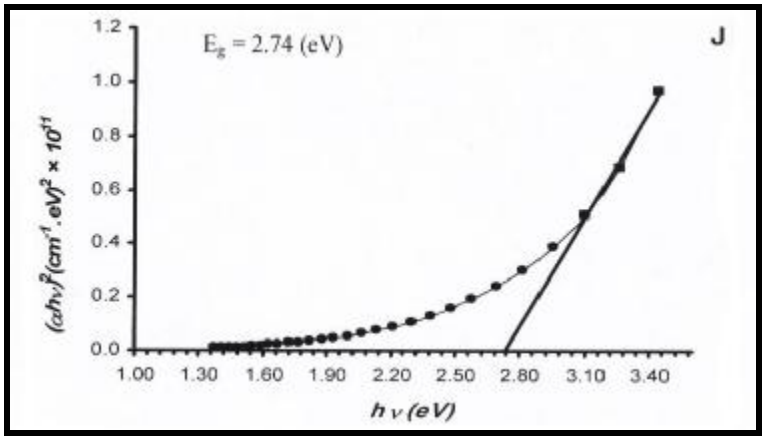


شكل (7) سلوك معامل الخمود لأغشية (Cd_2SnO_4) والمحضرة بظروف مختلفة

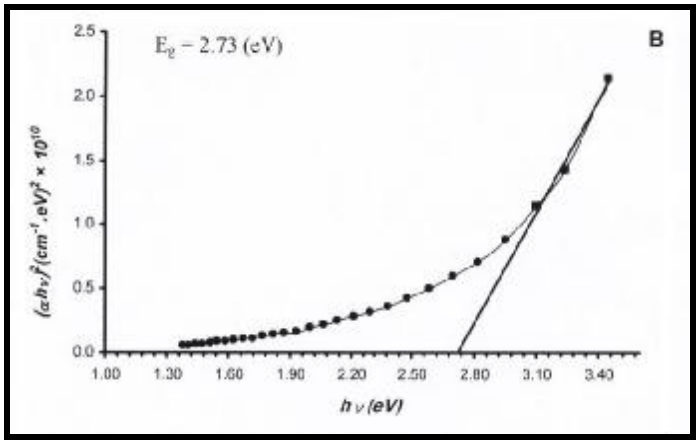
PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

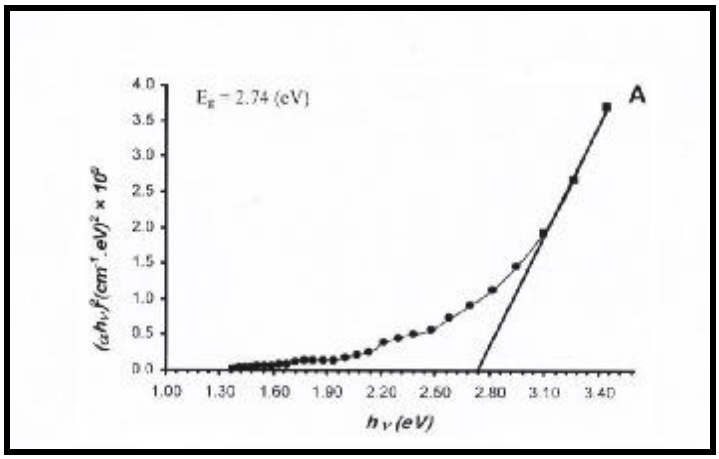


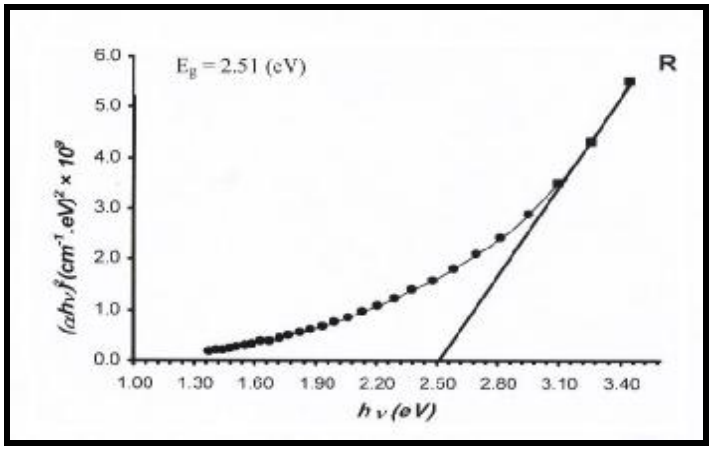




PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com







شكل (8) فجوة الطاقة للعينات المحضرة بظروف تحضير مختلفة .

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com