

## دراسة تأثير التشعيع والمعاملة الحرارية على الخواص التركيبية والانتقالات الإلكترونية لأغشية CuO غير المشوبة والمشوبة بالانديوم (In)

ملخص البحث:

صبرية عليوي ضبع  
الجامعة المستنصرية-كلية التربية

تم في البحث دراسة الخواص التركيبية والانتقالات المشوبة والمشوبة بالانديوم (In) بنسبة 3% ، 5% الحراري والمرسبة على قواعد ساخنة من الزجاج وبدرجة حرارة (623K) . ومن خلال دراسة نمط حيود الأشعة السينية تم تشخيص طبيعة تبلور الأغشية حيث أظهرت الفحوصات أن أغشية اوكسيد النحاس النقية والمشوبة ذات تركيب بلوري متعدد البلورات.

اشتمل البحث على دراسة طيف الامتصاصية والنفاذية للأغشية المحضرة وحساب معامل الامتصاص وفجوة الطاقة الممنوعة للانتقالات المسموحة المباشرة وغير المباشرة. وقد أظهرت النتائج أن التشويب أدى الى زيادة في معامل الامتصاص ونقصان في قيمة فجوة الطاقة بسبب الانتقالات المباشرة المسموحة.

تم دراسة تأثير التشعيع على الخواص التركيبية والانتقالات الإلكترونية لأغشية CuO، CuO:In. فقد اظهرت نتائج دراسة الخواص التركيبية بأن التشعيع ادى الى انخفاض في شدة القمم وانخفاض حدتها أي ان مادة الغشاء أصبحت اقل تبلورا بسبب تأثير الاشعاع. أما عند دراسة الانتقالات الإلكترونية فقد أدى التشعيع الى زيادة في قيمة فجوة الطاقة الممنوعة.

وتضمن البحث الحالي كذلك على دراسة تأثير التلدين بدرجات حرارية مختلفة ( 673,723,773K ) ولمدة ثلاث ساعات على الخواص التركيبية والانتقالات الإلكترونية لهذه الأغشية، وقد اظهرت النتائج بأن التلدين أدى الى زيادة في القمم وزيادة حدتها أي ان التلدين ادى الى زيادة تبلور مادة الغشاء. كذلك ادى التلدين الى زيادة في معامل الامتصاص ونقصان في قيمة فجوة الطاقة.

### **Abstract:**

In this research, the structural properties and the electronic transitions were studied for the films of copper oxide and CuO:In were prepared using chemical spray deposition on glass substrates at temperature in about (623 K) with doping ratios (3%,5%).

(X-ray diffraction technique) showed that all prepared films are polycrystalline and monoclinic with no effect of doping on them.

The research included studying the absorptance and transmittance spectrum for the prepared films, and the absorption coefficient and energy gap of the direct and indirect allowed

transitions for the prepared films were calculated. The obtained results showed that doping caused increase in absorption coefficient and decrease in energy gap value due to the direct allowed transition.

The effect of irradiation on the structural properties and energy gap was studied for the CuO, CuO:In films. Structural properties results indicated that above procedure leads to decrease in peaks and decreased in their intensities i.e. the films substance become less crystallized because of the irradiation, the irradiation leads to increase in energy gap value.

The present research included also studying the effect of annealing at different temperatures (673, 723, 773 K) for 3 hours, on structural properties and energy gap, the results concluded that annealing leads to increase in the peaks height as well as in their sharpness, i.e. increasing in films substance crystallization. Also the annealing lead to increase in absorption coefficient and decrease in energy gap.

المقدمة:

يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة (Thin Films) لوصف طبقة او عدة طبقات من ذرات مادة لا يتعدى سمكها مايكرون واحد [1,2]. ان الخواص الفيزيائية للأغشية الرقيقة تكون عادة مختلفة عن خواص موادها في حالتها الكتلية (Bulk) [3] ويمكن ان يعزى السبب في ذلك الى ان القياسات المجراة للأغشية الرقيقة يمكن ان تعد وكأنها اجريت لسطح المادة (لكون السمك قليل) بينما في المادة بحالتها الكتلية في المواد الصلبة تكون الابعاد الثلاثة ذات اهمية في القياس وكذلك فأن وجود عدد كبير من العيوب خلال عملية التحضير للأغشية يحد من تحركية حاملات الشحنة وبذلك فأن الأغشية الرقيقة لشبه الموصل سوف تمتلك مقاومة اعلى من الحالة الكتلية للمادة نفسها والتي تحتوي على العدد نفسه من حاملات الشحنة خلال وحدة الحجم [4] ولقلة سمك هذه الأغشية وسهولة تشققها ترسب على قواعد ويمكن ترسيبها على سطوح مواد مختلفة اعتمادا على طبيعة الدراسة المزمع اجرائها. ومن هذه المواد الزجاج، السليكون، الالمنيوم، والكوارتز. وللأغشية الرقيقة الكثير من التطبيقات الالكترونية كما في صناعة الترانزستور والمقاومات والكواشف والخلايا الشمسية واجهزة الاستنساخ [5].

تعد اغشية CuO من المواد شبه الموصلة نوع (P-type) ويمتاز بتركيبه البلوري احادي الميل وهو احد مركبات النحاس، لا يذوب في الماء او القواعد ويمتاز بلونه البني الغامق وهو عديم الرائحة وله الكثير من التطبيقات الشمسية ولاسيما المجمعات الضوئية وقد استخدم (CuO) في صناعة الخلايا الشمسية [6]. اما عنصر الانديوم فهو مسحوق ناعم جدا ابيض فضي ويعمل في تطبيقاته جميعها على خفض مقدار الانصهار ويمتلك مقاومة كهربائية عالية وله شكل بلوري ثلاثي وذات درجة انصهار (156.75°C).  
الجزء العملي

حضرت اغشية CuO بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري من مادة نترات النحاس المائية  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  وقد حضر المحلول بعيارية (0.1ml). ثم رسبت على قواعد زجاجية. استخدمت الطريقة الوزنية لقياس سمك الأغشية المحضرة اذ يتم قياس كتلة القاعدة الزجاجية قبل عملية الترسيب بأستخدام الميزان الالكتروني الحساس. وبعد اتمام عملية الترسيب وزنت القاعدة مرة اخرى وبطرح القيمتين استخرجت كتلة مادة الغشاء (m) وبمعرفة كثافة مادة الغشاء ومساحة القاعدة الزجاجية تم حساب سمك الغشاء المحضر وفق العلاقة:

$$t = \frac{m}{S.P} \dots\dots\dots(1)$$

$t$  : سمك الغشاء ( cm )

$m$  : كتلة مادة الغشاء ( gm )

$S$  : مساحة الغشاء (  $\text{cm}^2$  )

$P$  : كثافة مادة الغشاء (  $\text{gm}/\text{cm}^3$  )

وتمثل ( $P$ ) في المعادلة اعلاه كثافة مادة غشاء CuO في الحالة النقية. اما في حالة الأغشية المشوية فأن ( $P_{tot}$ ) تمثل كثافة المواد الداخلة في تركيب الغشاء المشوب، والعلاقة التالية تبين طريقة حساب الكثافة الكلية ( $P_{tot}$ ) كما يلي :

(  $P_{tot}$  ) = ( كثافة مادة اوكسيد النحاس X نسبتها في المحلول + كثافة مادة الشائبة X نسبتها في المحلول )

وبذلك تصبح العلاقة رقم (1) بالصورة التالية:

$$t = \frac{m}{S.P_{tot}} \dots\dots\dots(2)$$

وقد ادخلت اغشية CuO غير المشوية والمشوية بالانديوم الى فرن كهربائي لمدة ثلاث ساعات وبدرجات مختلفة.

اما في عملية التشعيع فقد تم تعريض العينات الى مصدر مشع لاشعة كاما عنصر (سيزيوم) اصبعي الشكل وبنشاط اشعاعي مقداره (1  $\mu\text{c}$ ) لمدة 15 يوم.

النتائج والمناقشة:

درس عدد من الاغشية قبل وبعد التشعيع والمعاملة الحرارية باستخدام نمط حيود الاشعة السينية وقد اظهرت النتائج ان الاغشية المحضرة ذات تركيب متعدد البلورات اما تأثير التشعيع فقد اظهرت النتائج انخفاض بمقدار التبلور لمادة الغشاء بسبب تأثير الاشعاع في الشبيكة البلورية، فقد ادى الى تقليل انتظام الحبيبات وانقاص حجمها. اما تأثير المعاملة الحرارية، فقد اظهرت نتائج الحيود زيادة في ارتفاع القمم وزيادة حداثتها ( ان التلدين ادى الى زيادة في تبلور مادة الاغشية) وهذا يعني انها تسبب في تقليل العيوب البلورية والشكل (1) يبين طيف حيود الاشعة السينية لاغشية CuO قبل وبعد التشعيع والمعاملة الحرارية.  
حساب معامل الامتصاص:

تم حساب معامل الامتصاص من طيف الامتصاصية لاغشية CuO واغشية CuO:In قبل وبعد التشعيع والتلدين ووفق العلاقة التالية [7]

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

حيث:

$\alpha$  : معامل الامتصاص  $\text{cm}^{-1}$

A : الامتصاصية

d : سمك الغشاء cm

ومن الشكل (2-a) نلاحظ تغير معامل الامتصاص مع طاقة الفوتون لغشاء CuO اذ نجد ان  $\alpha > 10^4 \text{cm}^{-1}$  لمدى الطاقات (1.4-2.5 eV) وان هذه القيمة تتزايد مع تزايد طاقة الفوتون وهذا يساعد على احتمالية حدوث انتقالات الكترونية مباشرة ضمن مدى الطاقات اعلاه [8] اما عند التشويب فقد اظهرت النتائج ان زيادة نسبة التشويب تؤدي الى زيادة واضحة في قيم معامل الامتصاص مقارنة بحالة ما قبل التشويب وخاصة عند الطاقات الواطئة وكما واضح من الشكلين (2-b,c) .

وبعد تعريض هذه الاغشية الى اشعة كما لمدة (15) يوما وكما واضح من الشكل (3-a,b,c). ان التشعيع ادى الى نقصان في قيم معامل الامتصاص مقارنة مع ما قبل التشعيع وخاصة عند الطاقات العالية ولم يغير التشعيع من طبيعة وشكل معامل الامتصاص .

وبعد تعريض هذه الأغشية الى درجات حرارية مختلفة (673,723, 773K) ولمدة ثلاث ساعات وكما هو واضح من الشكل ( a, b, c - 4) أن عملية التلدين تسبب في زيادة في معامل الامتصاص عما كان عليه قبل التلدين.

وهذا يعني ان التلدين أدى الى توليد مستويات مانحة داخل فجوة الطاقة وبالقرب من حزمة التوصيل والتي أدت بدورها الى امتصاص الفوتونات ذات الطاقات الواطئة ومن ثم زيادة في قيم معامل الامتصاص.

تم حساب فجوة الطاقة الممنوعة لأغشية CuO غير المشوبة والمشوبة بـ(In) وبالنسب (3%، 5%) قبل وبعد التشعيع والمعاملة الحرارية وفق العلاقة [9]

$$\alpha h\nu = a_0 (h\nu - E_g)^r \quad \dots\dots\dots (4)$$

حيث:

$a_0$  : ثابت

$h\nu$  : طاقة الفوتون الممتص (eV)

$E_g$  : طاقة الفجوة الممنوعة (eV)

$r$  : معامل اسي يعتمد على نوع الانتقال

فاذا كانت ( $r = 1/2, 3/2$ ) كان الانتقال مباشر مسموح ومباشر ممنوع على التوالي. اما اذا كانت ( $r = 2, 3$ ) كان الانتقال غير مباشر مسموح وغير مباشر ممنوع على التوالي.

تم حساب فجوة الطاقة المباشرة المسموحة لجميع الاغشية وفق العلاقة التالية:

$$(\alpha h\nu)^2 = a_0^2 (h\nu - E_g) \quad \dots\dots\dots (5)$$

حيث نرسم العلاقة بين  $(\alpha h\nu)^2$  وطاقة الفوتون وبمد الجزء المستقيم من المنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  نحصل على قيمة فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح [10].

توضح الاشكال (5-a, b, c) و (6-a, b, c) مخططات  $(\alpha h\nu)^2$  مقابل طاقة الفوتون الساقط ( $h\nu$ ) لاغشية CuO و CuO:In قبل وبعد التشعيع للانتقال المباشر المسموح والجدول (1) يبين قيم فجوة الطاقة المباشرة المسموحة لهذه الاغشية قبل وبعد التشعيع.

الجدول (1): قيم فجوة الطاقة المباشرة المسموحة لاغشية CuO و CuO:In قبل وبعد التشعيع

نوع الغشاء ونسبة التشويب	قيم فجوة الطاقة قبل التشعيع $E_g$ (eV)	قيم فجوة الطاقة بعد التشعيع $E_g$ (eV)
CuO	2,15	2,65
CuO:In 3%	2,11	2,4
CuO:In 5%	2,05	2,1

ومن الجدول نلاحظ ان التشويب يؤدي الى تناقص في قيم فجوة الطاقة مما يدل على ان التشويب ادى الى تكوين مستويات موضعية اسفل حزمة التوصيل ساهمت في زيادة الانتقالات الالكترونية ومن ثم نقصان فجوة الطاقة الممنوعة. ويعزى السبب في تزايد فجوة الطاقة بعد التشعيع الى ان التشعيع ادى الى تقليل المستويات الموضعية الموجودة داخل فجوة الطاقة الممنوعة التي قد تكون متأتية من عيوب في التركيب البلوري مما ادى الى زيادة فجوة الطاقة [11].

كما تم حساب فجوة الطاقة المباشرة الممنوعة من العلاقة التالية:

$$(ahv)^{2/3} = a_0^{2/3}(hv - E_g) \dots\dots\dots(6)$$

حيث تم رسم العلاقة بين  $(ahv)^{2/3}$  وطاقة الفوتون وبمد الجزء المستقيم من المنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة  $(ahv)^{2/3}=0$  نحصل على قيمة فجوة الطاقة للانتقال المباشر الممنوع لاغشية CuO و CuO:In بعد التشعيع وكما هو مبين في الشكل (7-a,b,c). والجدول (٢) يبين قيم فجوة الطاقة المباشرة الممنوعة لاغشية CuO و اغشية CuO:In قبل وبعد التشعيع.

ونذكر هنا انه لم نقم بحساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح لاغشية CuO و CuO:In قبل التشعيع وذلك لعدم وجود جزء مستقيم واضح في منحني هذه الانتقالات مما لا يسمح بحساب فجوة الطاقة بشكل دقيق.

الجدول (٢) : قيم فجوة الطاقة المباشرة الممنوعة لاغشية CuO و CuO:In

قبل وبعد التشعيع

نوع الغشاء ونسبة الشائبة	قيم فجوة الطاقة قبل التشعيع Eg(eV)	قيم فجوة الطاقة المباشرة الممنوعة بعد التشعيع Eg(eV)
CuO	-	١,٨
CuO:In 3%	-	١,٦
CuO:In 5%	-	١,٢

كذلك الامر بالنسبة للانتقالات غير المباشرة الممنوعة فلم نستطع حساب فجوة الطاقة الممنوعة وذلك بسبب عدم وجود جزء مستقيم واضح مما يعني ان اغشية CuO و اغشية CuO:In ذات انتقالات مباشرة فقط.

الاشكال (8-a,b,c) و (9-a,b,c) و (10-a,b,c) توضح مخططات  $(ahv)^2$  مع طاقة الفوتون لأغشية CuO و اغشية CuO:In غير المشوبة والمشوبة بالنسب (٣%)، (٥%) على التوالي بعد التلدين. اما الجدول (٣) فيوضح قيم فجوة الطاقة المباشرة المسموحة لهذه الاغشية.

الجدول (٣): قيم فجوة الطاقة المباشرة المسموحة لاغشية CuO و CuO:In

بعد التلدين

نوع الغشاء ونسبة الشائبة	فجوة الطاقة Eg(eV)		
	673 K	723 K	773 K
CuO	٢,١	٢,٠٨	٢,٠٤
CuO:In 3%	٢,٠٨	٢,٠٣	٢,٠٢
CuO:In 5%	٢,٠١	٢,٠	١,٩٨

من خلال الجدول نلاحظ ان قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح (Eg) تقل بازدياد درجة حرارة التلدين للاغشية غير المشوبة والمشوبة بالنسب (3% ، 5%).

تم حساب فجوة الطاقة المباشرة الممنوعة بعد التلدين وفق العلاقة (6). وكما هو واضح في الاشكال (11 ، 12 ، 13) على التوالي. والجدول (4) يبين قيم فجوة الطاقة المباشرة الممنوعة لاغشية CuO غير المشوبة والمشوبة بعد التلدين.

الجدول (4): قيم فجوة الطاقة المباشرة الممنوعة لاغشية CuO و CuO:In

بعد التلدين

نوع الغشاء ونسبة الشائبة	فجوة الطاقة (eV) Eg		
	673 K	723 K	773 K
CuO	1,27	1,25	1,23
CuO:In 3%	1,25	1,22	1,21
CuO:In 5%	1,23	1,21	1,20

النتائج والاستنتاجات:

من خلال نتائج دراستنا الحالية تم استنتاج ما يلي:

1. بعد اجراء الفحوصات التركيبية وجد ان اغشية CuO غير المشوبة والمشوبة ذات

تركيب بلوري متعدد البلورات.

2. ادى التشويب الى تقليل فجوة الطاقة.

3. ادى التشعيع الى زيادة فجوة الطاقة.

4. ادى التشعيع الى قلة في قيم معامل الامتصاص مقارنة مع ما قبل التشعيع.

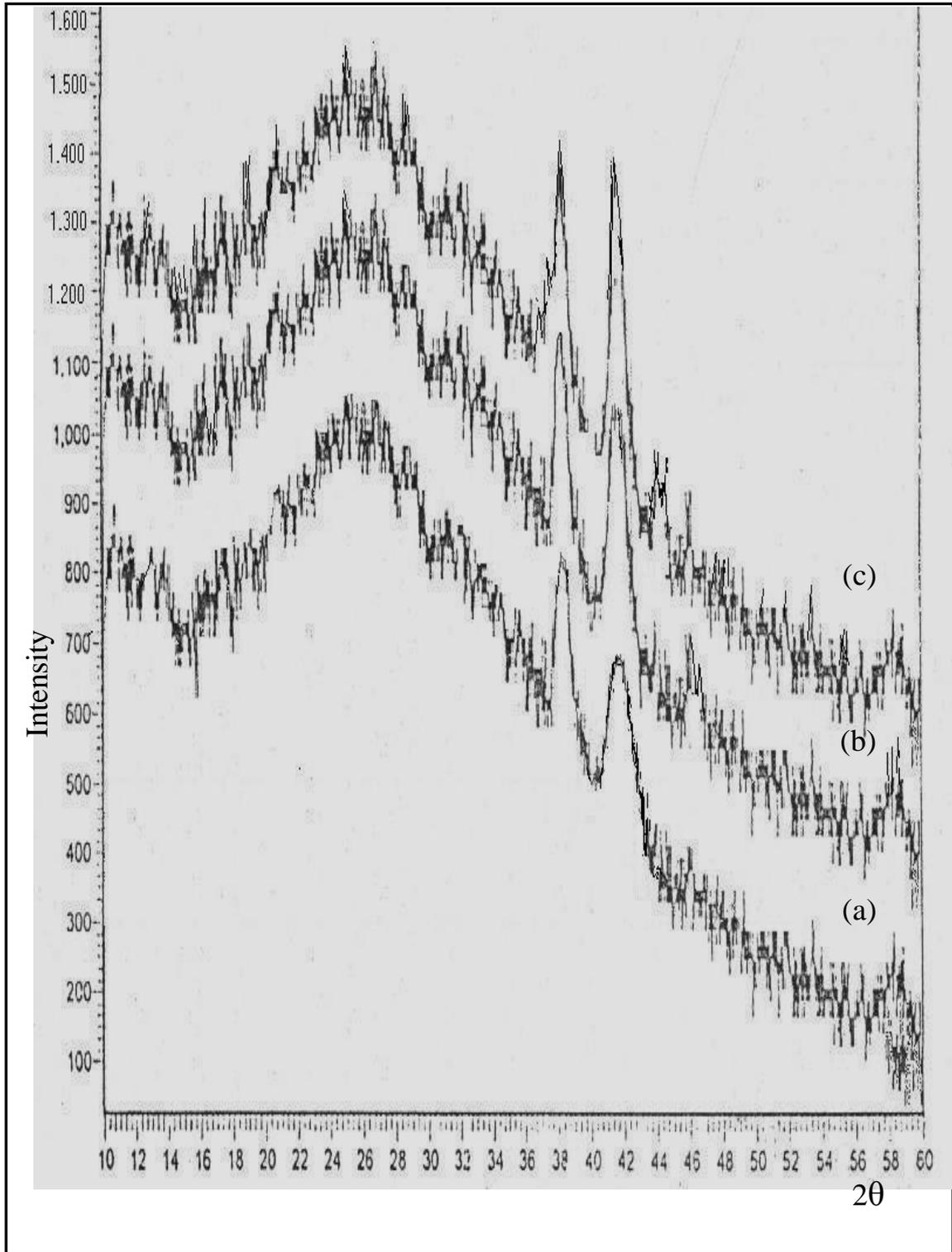
5. ادى التلدين الى زيادة في قيم معامل الامتصاص مقارنة مع ما قبل التلدين.

6. ادى التلدين الى تناقص في قيم فجوة الطاقة الممنوعة مقارنة مع ما قبل التلدين.

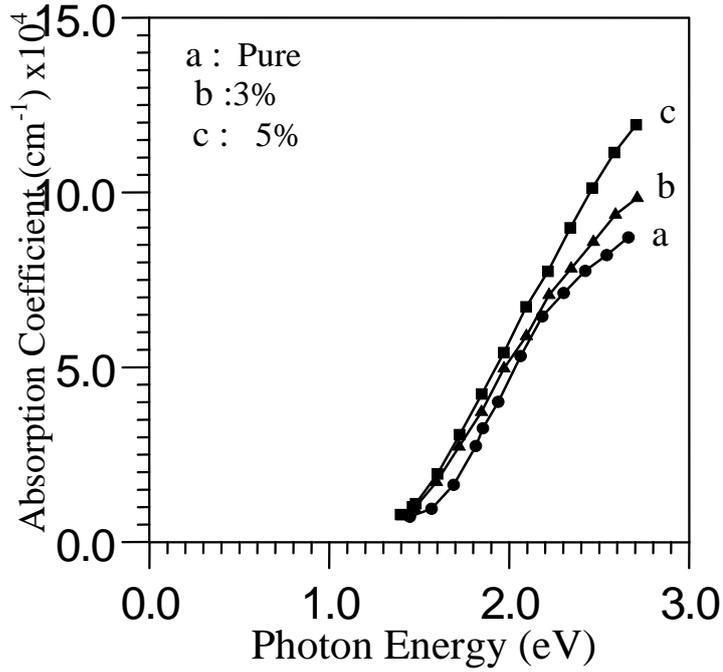
7. ان اغشية CuO و CuO:In ذات انتقالات مباشرة.

المصادر:

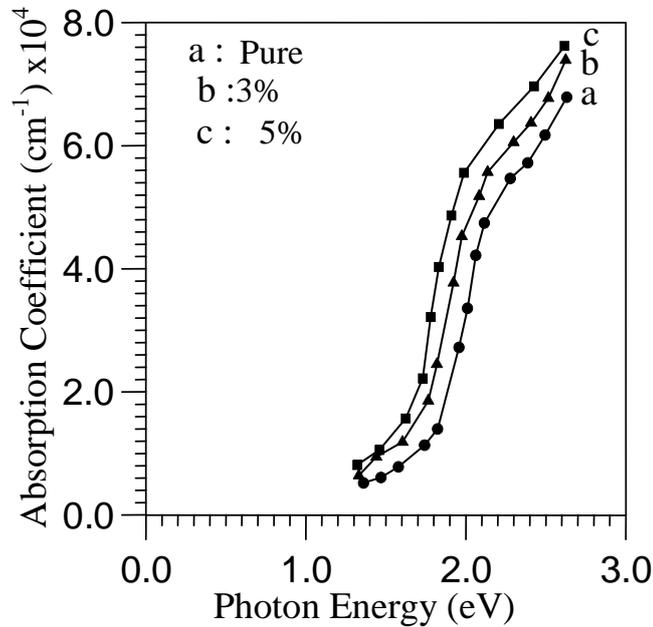
- [1] S.S. Al-Rawi, S.J.Shalir, Y.M.Hassan, "Solid State Physics", Al-Mosule University, 1990.
- [2] A.F.Al-Amen, "A Study of Optical Properties of (CdS) and (PbS) Thin Films and Their Mixture Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Deposition", College of Education Ibn Al-Haitham, University of Baghdad, M.Sc. Thesis, 1996.
- [3] K.L. Chopra, "Thin Film Phenomena", Mc-Graw Hill, 1969.
- [4] A.K.S.Ba-Yashoot, "The Study of Electro-optical Properties, Photovoltaic Characteristics and Structure of  $(ZnS)_x (CdTe)_{1-x}$  Thin Film", Al-Mustansirya University, Ph.D. Thesis, 2001.
- [5] A.K. Abass, "Solar Energy Materials", Vol. 10, 1988.
- [6] M.A. Green, "Solar Cells", Translated by Y.M. Hasan, Al-Mosul University, 1989.
- [7] J.Mullerova, J.Mudron, Cat Physicava, Vol.50, No.4, pp.477, 2000.
- [8] N.F. Habubi, Al-Fath Journal, 1, 22, 1998.
- [9] F.P. Koffyberg, K. Dwight and A. Wold, "Interband Transition of Semiconducting Oxides Determined From Photoelectrolysis Spectra", Solid State Comm., Vol.30, pp.433,1979.
- [10] A.A Ibrahim, H.A. Taha and K.Y. Naser, SciJ. Iraq Atomic Energy Commission, 2, 9, 2000.
- [11] A.K. Bayashoot, "Electrical and Optical Properties of InSe Thin Films", M.Sc.Thesis, Al-Mustansirya University, 1996



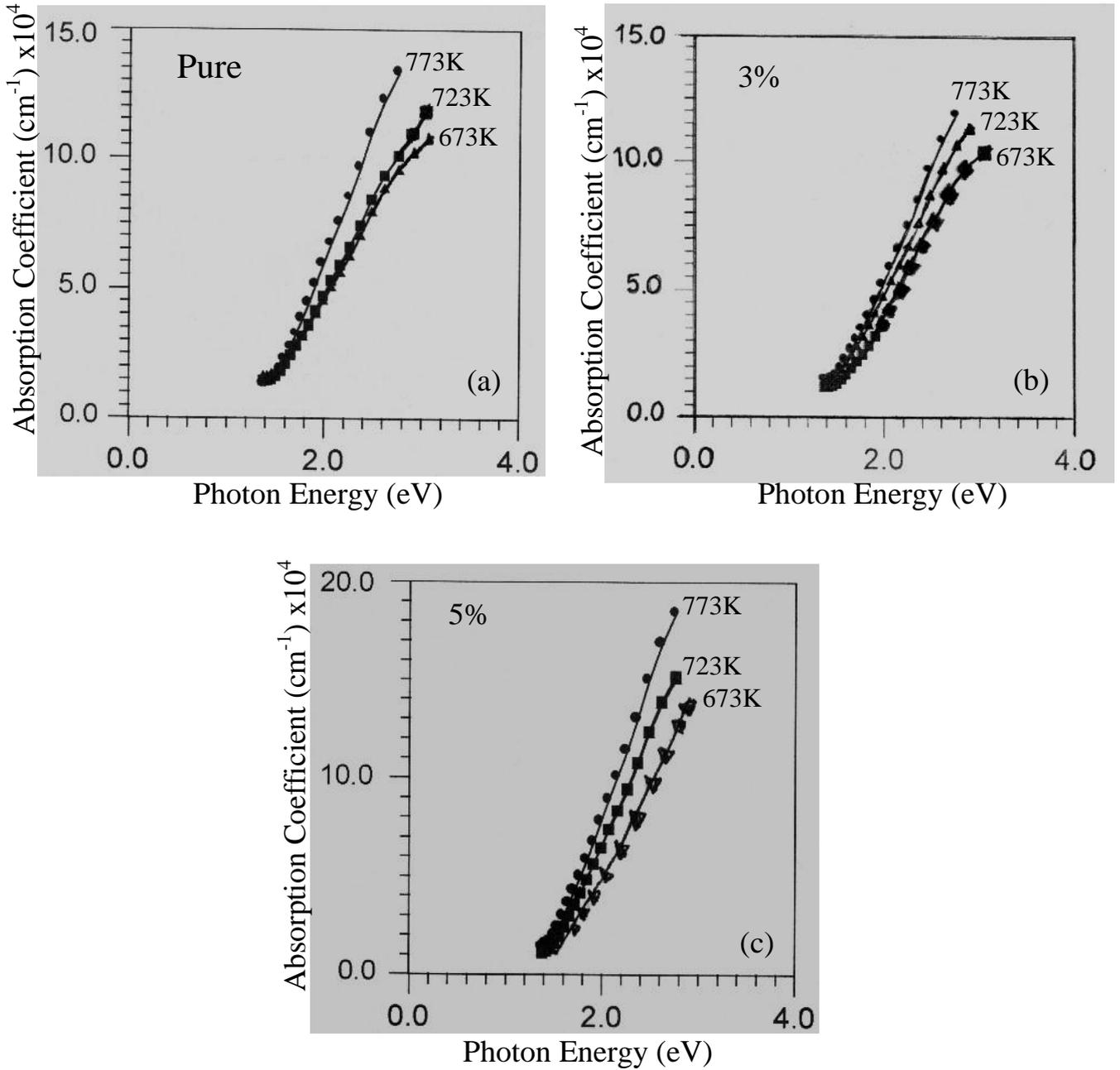
الشكل (١): مخطط حيود الاشعة السينية لغشاء CuO  
(a) بعد التشيع عند درجة 623K (c) عند درجة 773K



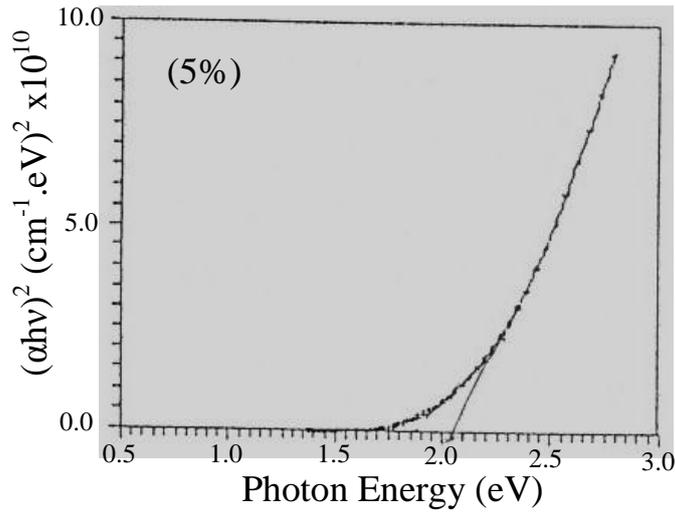
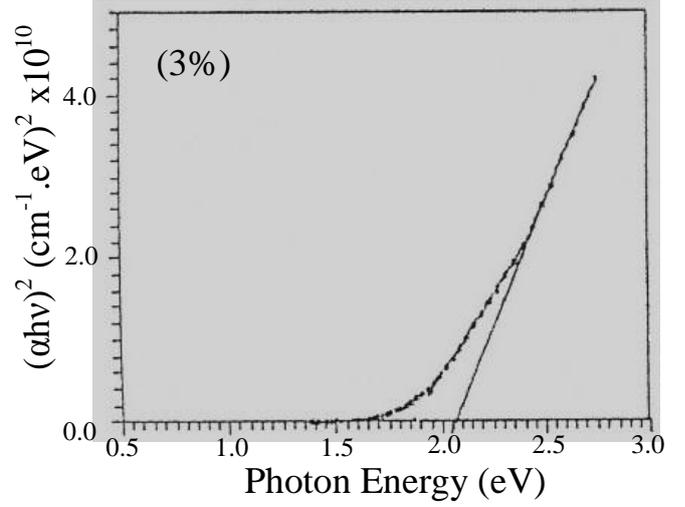
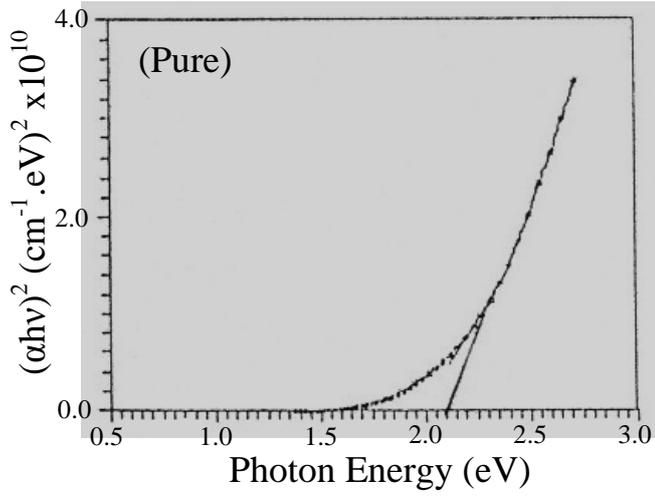
الشكل (٢): تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لغشاء CuO غير المشوب (Pure) والمشوب بالانديوم (In) قبل التلدين والتشعيع للنسب ٣% و ٥%



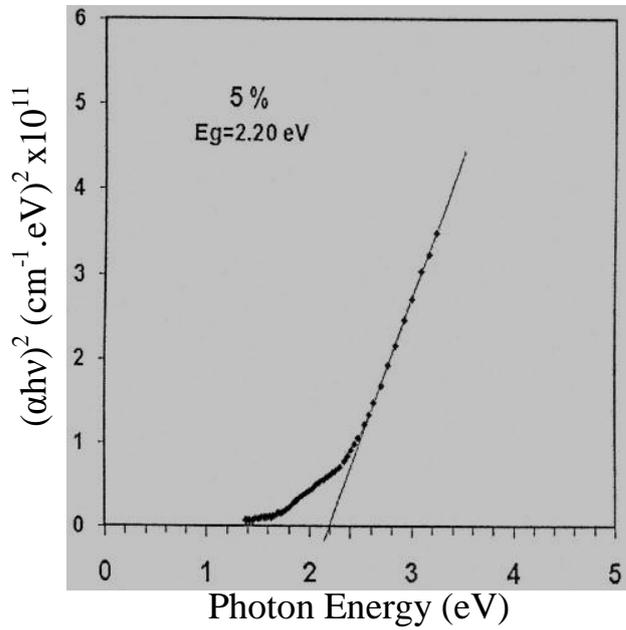
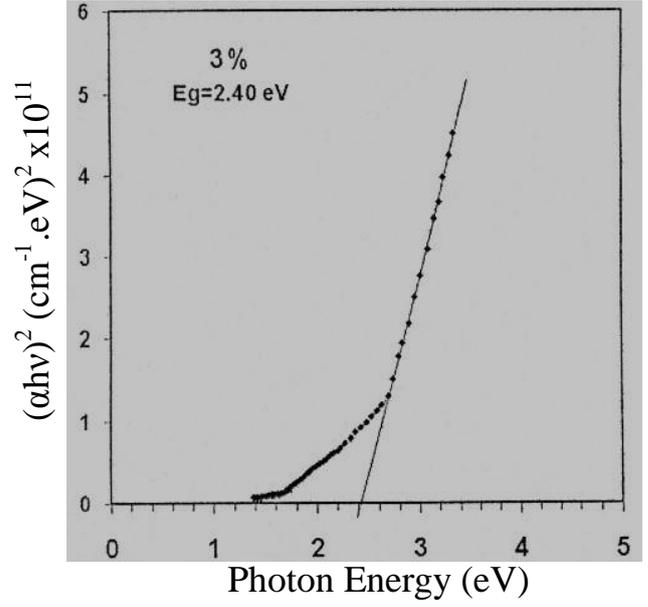
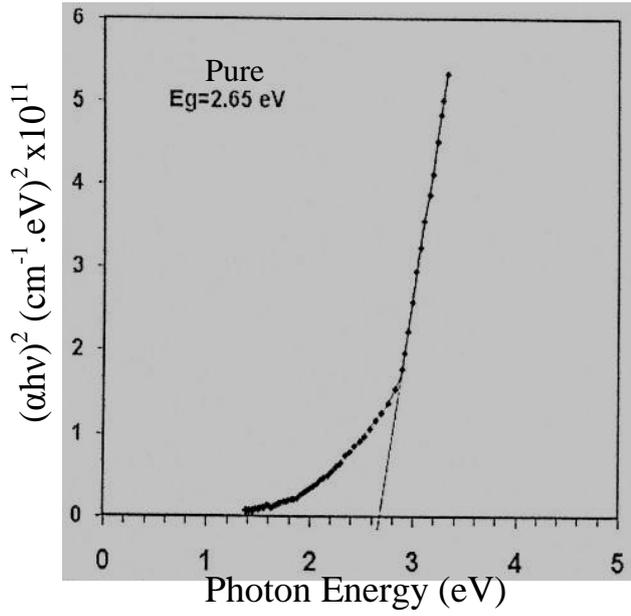
الشكل (٣): معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لغشاء CuO غير المشوب (Pure) والمشوب بالانديوم بعد التشعيع للنسب ٣% و ٥%



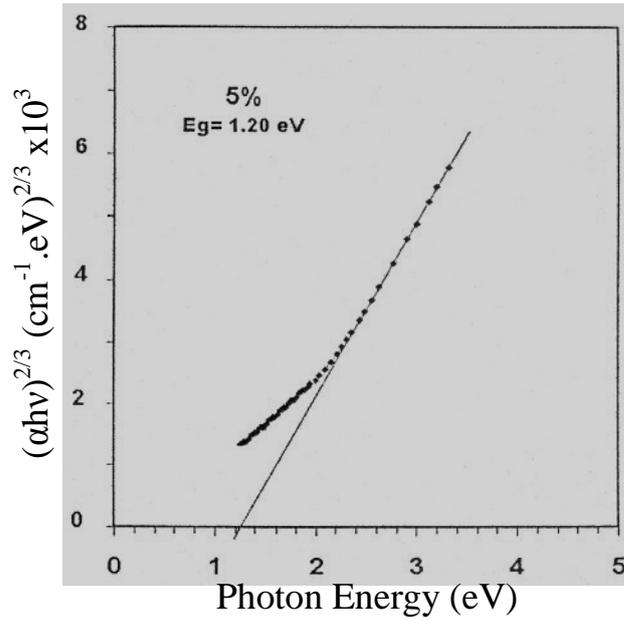
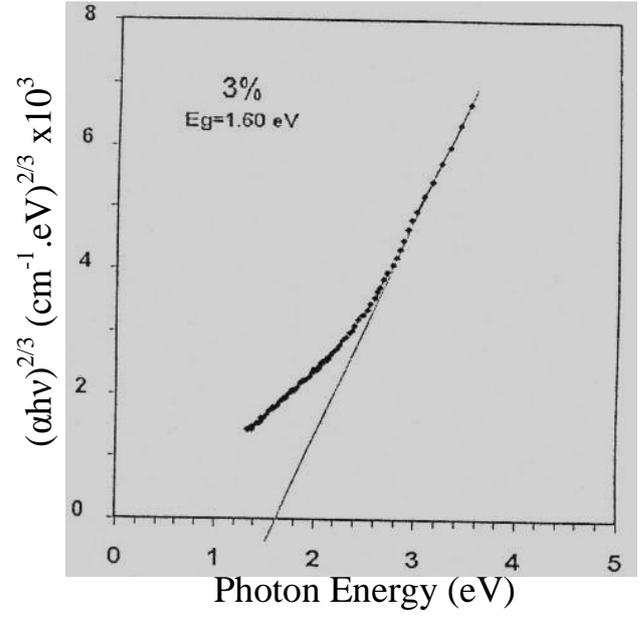
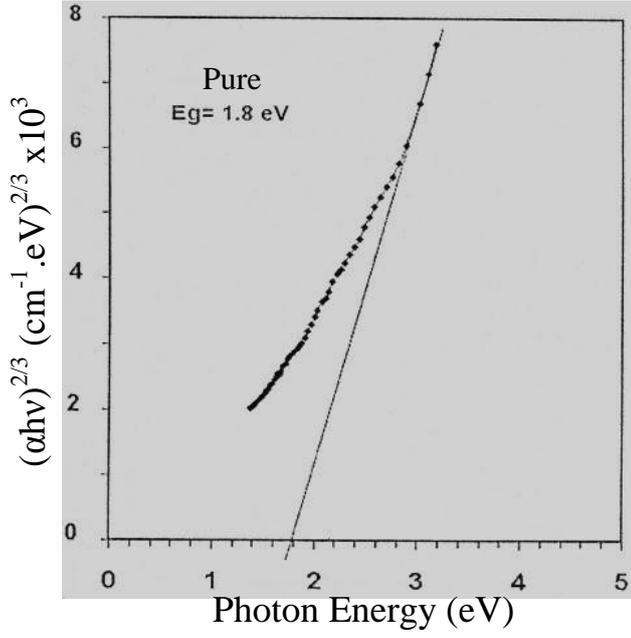
الشكل (٤): معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لاغشية CuO غير المشوبة (Pure) والمشوبة بالانديوم بنسبة ٣% و ٥% والمعدنة بالدرجات (673, 723, 773)K



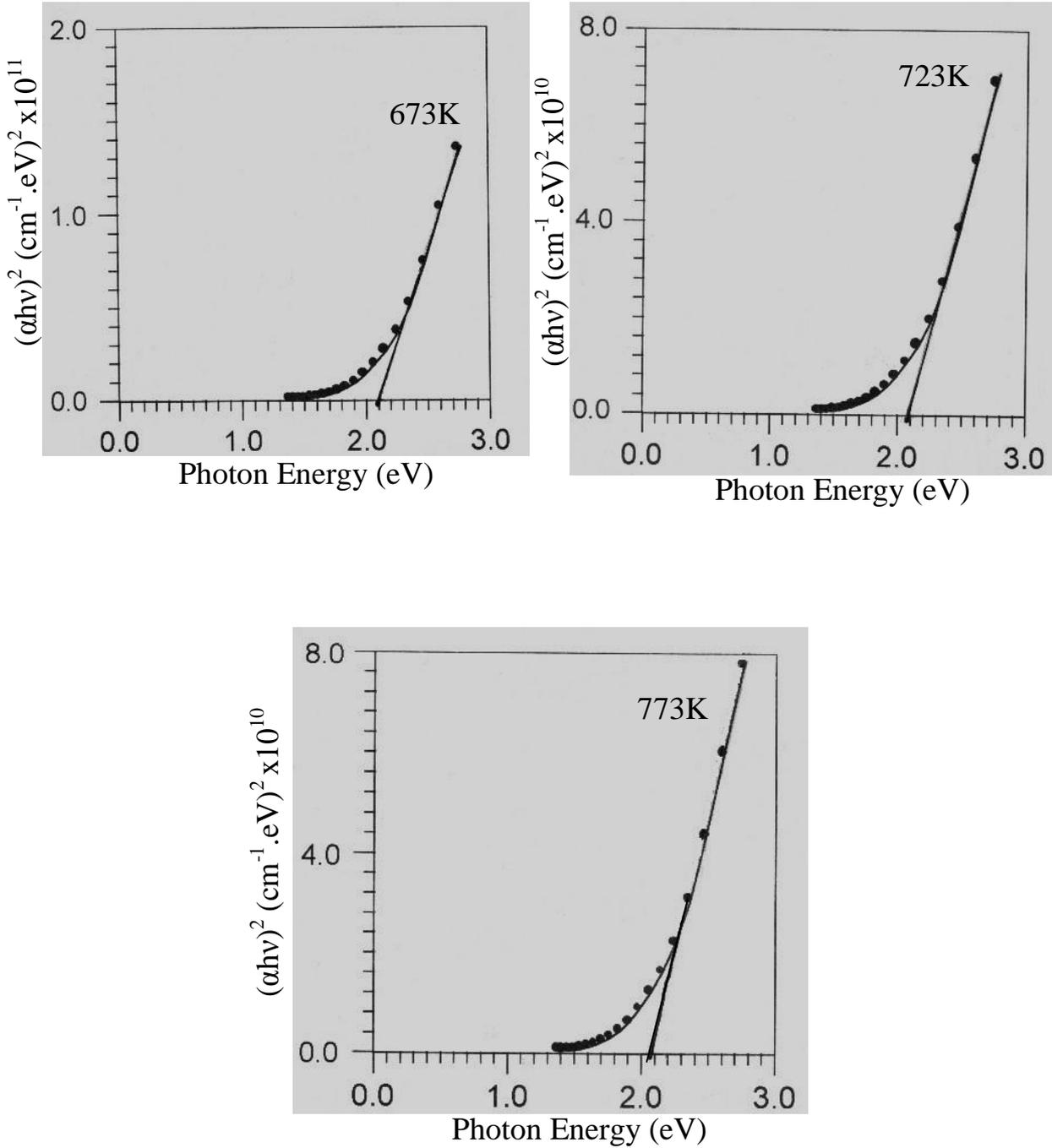
الشكل (٥): تغير  $(\alpha h\nu)^2$  مع طاقة الفوتون لحساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح لأغشية CuO غير المشوبة (Pure) والمشوبة بالانديوم In قبل التشعيع والتلدين للنسب ٣% و ٥%



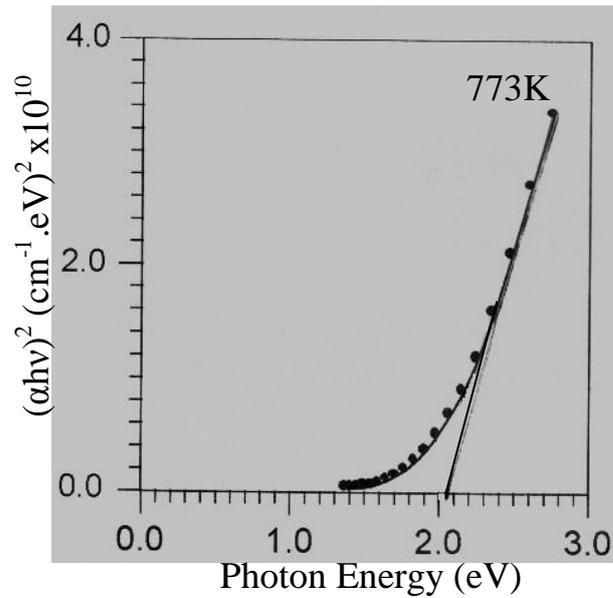
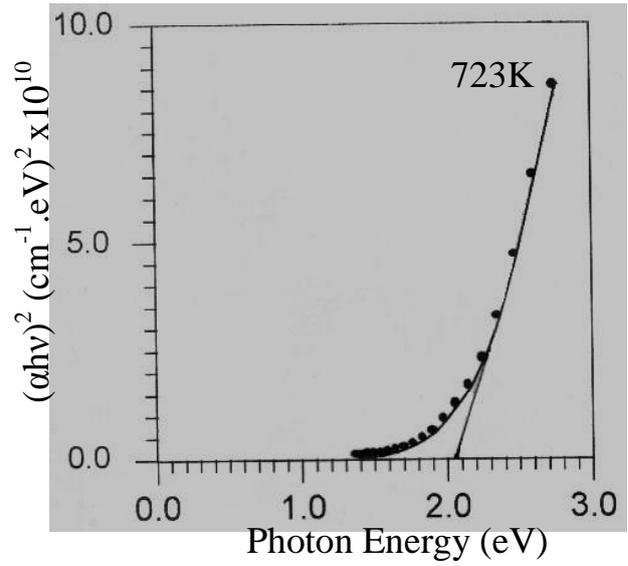
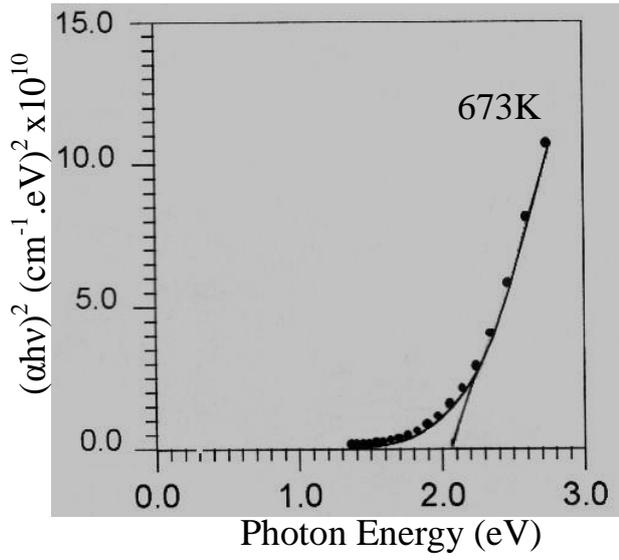
الشكل (٦): تغير  $(\alpha h\nu)^2$  مع طاقة الفوتون لحساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح لأغشية CuO غير المشوبة (Pure) والمشوبة بالانديوم In بعد التشيع للنسب ٣% و ٥%



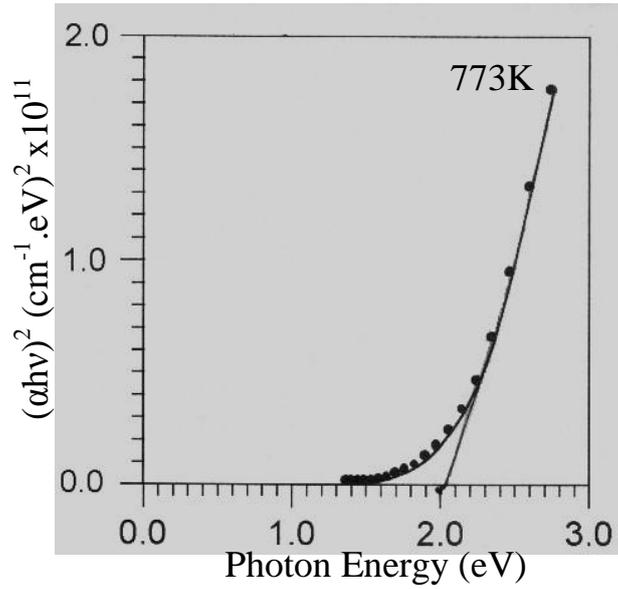
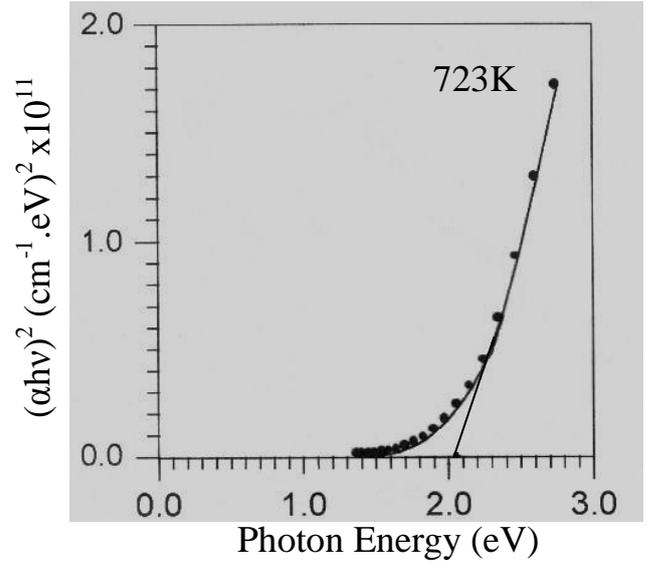
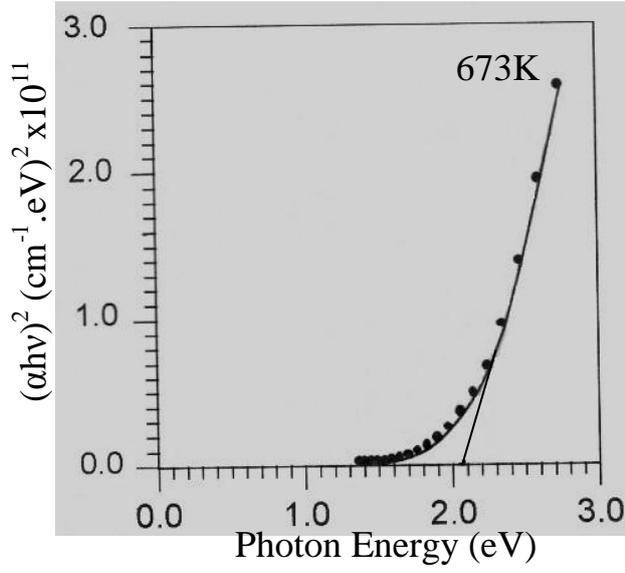
الشكل (٧): تغير  $(\alpha h\nu)^{2/3}$  مع طاقة الفوتون لحساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر الممنوع لأغشية CuO غير المشوبة (Pure) والمشوبة بالانديوم In بعد التشعيع والنسب ٣% و ٥%



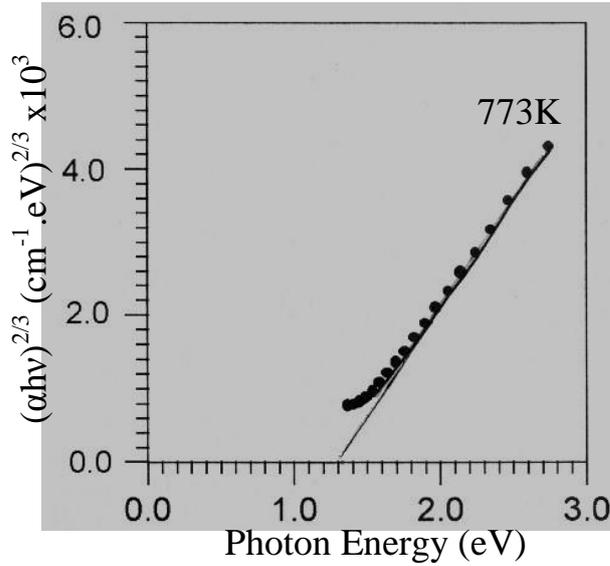
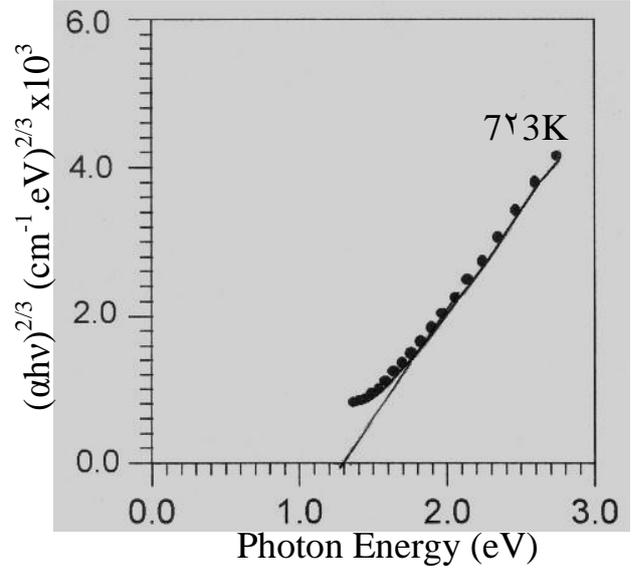
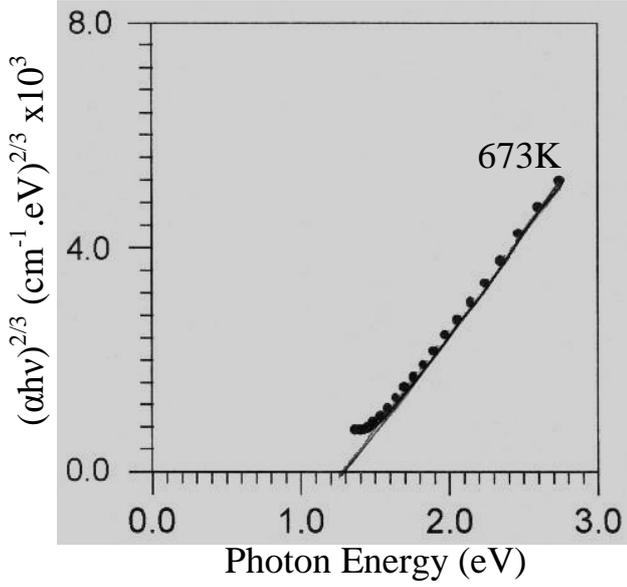
الشكل (٨): تغير  $(\alpha h\nu)^2$  مع طاقة الفوتون لحساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح لأغشية CuO غير المشوبة بعد التلدين بدرجة حرارة 773K ، 723K ، 673K



الشكل (٩): تغير  $(\alpha h\nu)^2$  مع طاقة الفوتون لحساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح لأغشية CuO:In بنسبة ٣% بعد التلدين بدرجة حرارة 773K ، 723K ، 673K



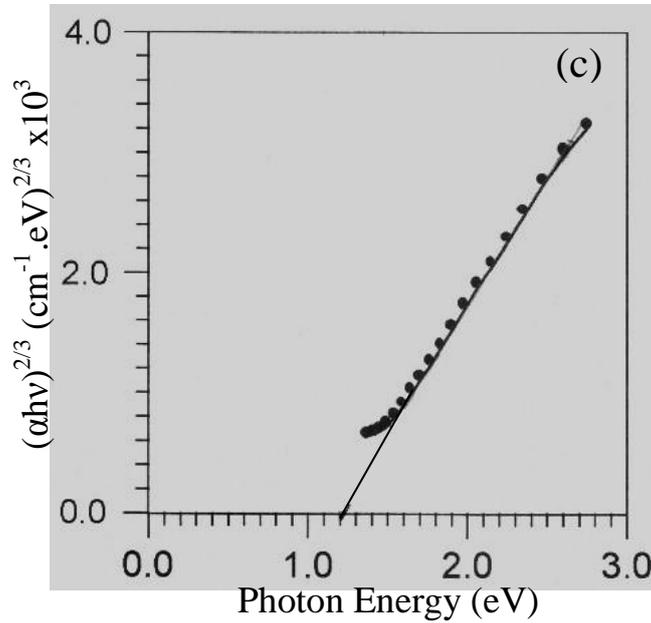
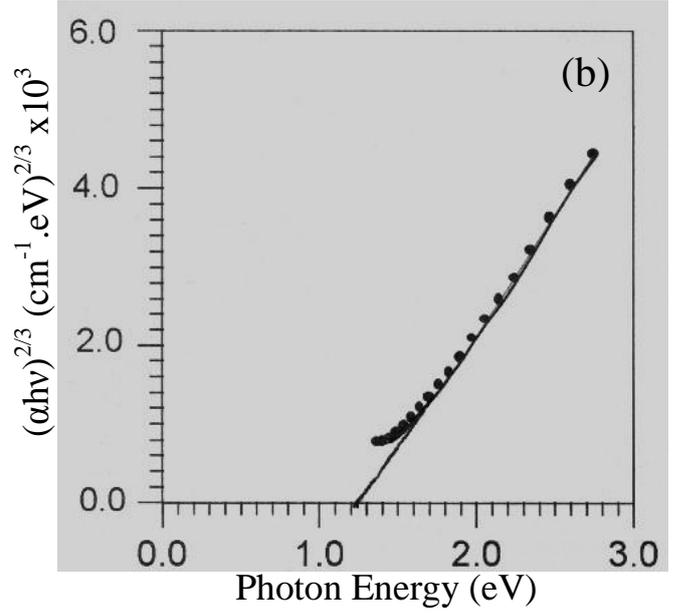
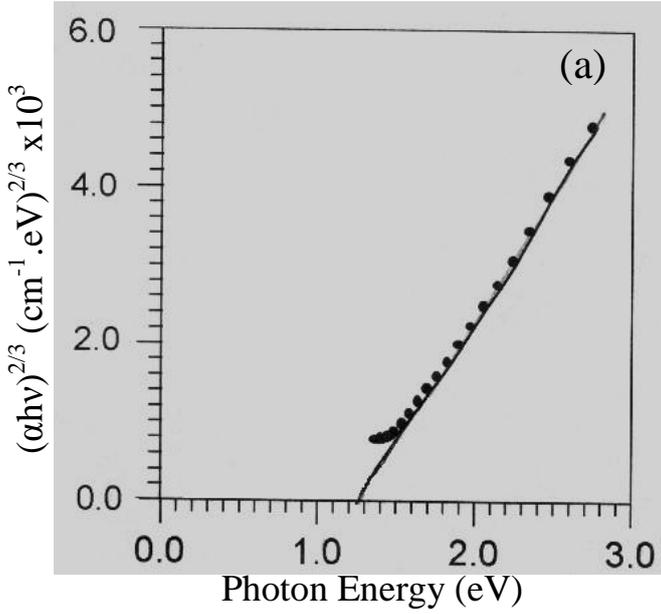
الشكل (١٠): تغير  $(\alpha h\nu)^2$  مع طاقة الفوتون لحساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح لأغشية CuO:In بنسبة ٥% بعد التلدين بدرجة حرارة 673K ، 723K ، 773K



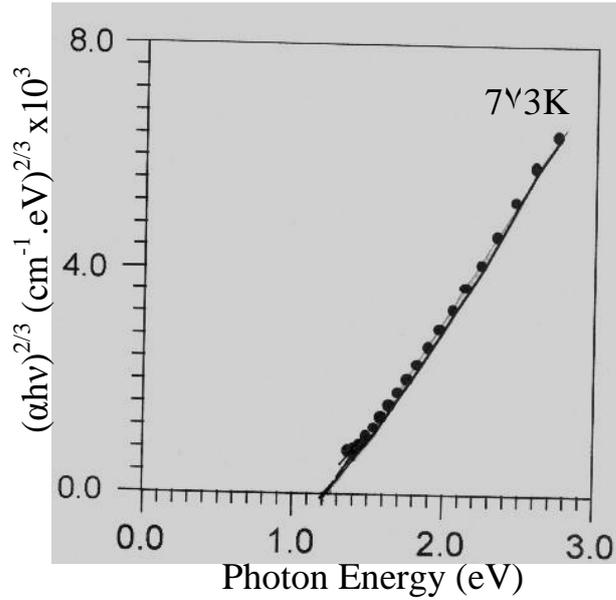
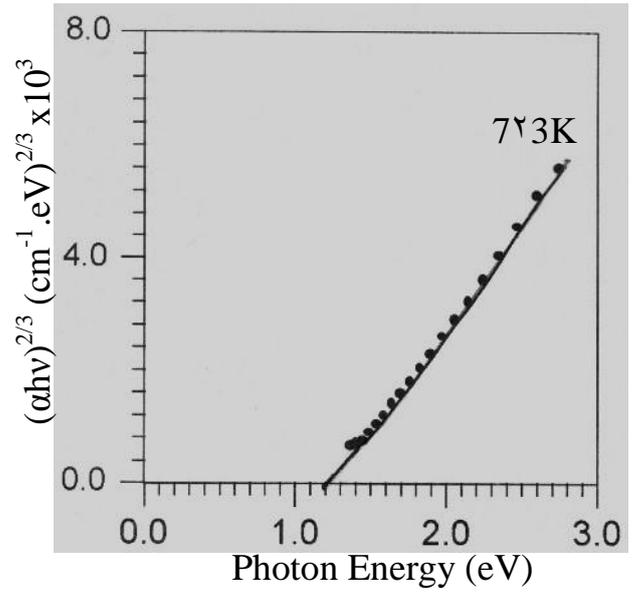
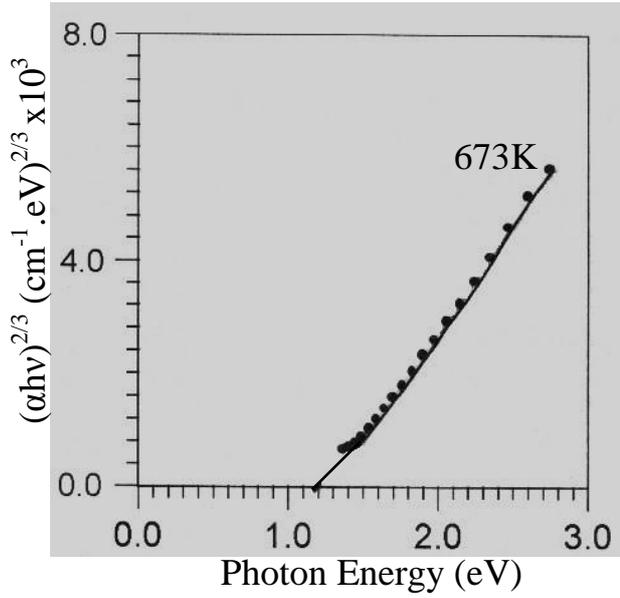
الشكل (١١): تغير  $(\alpha h\nu)^{2/3}$  مع طاقة الفوتون لحساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال

المباشر الممنوع لأغشية CuO بعد التلدين

بدرجة حرارة 773K ، 723K ، 673K



الشكل (١٢): تغير  $(\alpha h\nu)^{2/3}$  مع طاقة الفوتون لحساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر الممنوع لأغشية CuO:In بنسبة ٣%



الشكل (١٣): تغير  $(\alpha h\nu)^{2/3}$  مع طاقة الفوتون لحساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر الممنوع لأغشية CuO:In بنسبة ٥% بعد التلدين بدرجة حرارة 673K ، 723K ، 773K