

**تأثير درجة حرارة القاعدة على الثوابت البصرية لأغشية CuO المحضرة
بتقنية التحلل الكيميائي الحراري.**

أ.د. زياد محمد عبود أ. خضير عباس مشجل آية عبد الكريم جاسم

الجامعة المستنصرية - كلية التربية - قسم الفيزياء

الخلاصة

حضرت اغشية اوكسيد النحاس الرقيقة على قواعد ساخنة من الزجاج ذات درجات حرارة مختلفة (773,723,673,623)K بتقنية التحلل الكيميائي الحراري ودرّس تأثير درجة حرارة القاعدة على الثوابت البصرية للاغشية المحضرة. ومن خلال تسجيل طيفي النفاذية والامتصاصية بأستخدام مطياف (UV-VIS) لمدى الاطوال الموجية (380-900)nm فقد وجد ان الامتصاصية تزداد والنفاذية تقل بزيادة درجة الحرارة, كما تم حساب قيم كل من الثوابت البصرية المتمثلة بالانعكاسية, معامل الخمود, معامل الانكسار, ثابت العزل بجزئيه الحقيقي والخيالي, التوصيلية البصرية ثم تحليل النتائج.

The Effect of Substrate Temperature on the Optical Constant of CuO Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Technique.

**Ziad M. Abood Khudheir A. Mishjil Aya A. Jasim
Al-Mustansiriyah University-College of Educaion-Physics Deparment**

Abstract

Copper oxide thin film have been deposited on the glass substrates at different temperatures of (623,673,723,773)K by Spray Pyrolysis method, the effect of substrate temperature on the optical constant of films have been studied. The absorbance and transmittance spectra have been recorded by (UV-VIS) spectrophotometer in the wavelength range of (380-900)nm. It was found that the absorbance, increases while transmittance decreased by increasing substrate temperature, The optical constants such as (reflectance, extinction coefficient, refractive index, real and imaginary part of dielectric constant and optical conductivity) have been analyzed.

المقدمة Introduction

أوكسيد النحاس (CuO) هو من اشباه موصلات المعادن الأنتقالية من النوع (P-type) اي ان حاملات الشحنة الأغلبه هي الفجوات (Holes) [1]. ويمتلك فجوة طاقة ضيقة جداً $(E_g = 1.5-3\text{eV})$ [2]. ونلاحظ ان قيم فجوة الطاقة مختلفة ويعزى ذلك الى نوع طريقة التحضير والمواد المستخدمة والمعلومات والظروف المحيطة داخل المختبر اثناء تحضير الغشاء. ويمتاز اوكسيد النحاس (CuO) بكونه عديم الرائحة وغير سام, وأمكانية توفره بسهولة, وكلفة إنتاجه منخفضة وتركيبه البلوري احادي الميل (Monoclinic) [1]. ومن نوع متمركز القاعدة (bcc) ويظهر في طبيعه باللون البني الغامق المائل للسواد (Black powder) [3]. كما يمتلك اوكسيد النحاس (CuO) معامل امتصاص عال في المنطقة المرئية ومدى جيد من الاستقرارية ويُعرف كمادة ضديدة الفيرومغناطيسية (Anti-Ferromagnetic) في درجة حرارة $(T_N=160\text{K})$ [4]. وتوصيليته فائقة في درجات الحرارة العالية [1]. تلقت أغشية (CuO) اهتماما كبيرا في السنوات الأخيرة بسبب خصائصها الفريدة ونطاق تطبيقاتها الواسعه في المجالات المتنوعة حيثُ استُخدمت في تطبيقات الطاقة الشمسية الضوئية وبالأخص الخلايا الشمسية (Solar cell) وفي نبائط تحويل الطاقة الشمسية وفي تطبيقات متحسسات الغاز (Gas Sensors), والمحفظات [1], كما استعملت في النبائط المغناطيسية (Magnetic Devices) وأوساط الخزن المغناطيسية (Magnetic Storage Media) وبطاريات ايون الليثيوم [5]. ونظراً لتطبيقاتها الواسعة في النبائط الكهروضوئية (Optoelectronic Devices) حيثُ دخلت في مختلف الأجهزة الكهروضوئية والدايودات الباعثة للضوء والمجالات الباعثة (Field Emission) والترانزستورات, كما استُعملت في صناعة نبائط فائقة الأيصالية حيث ان انخفاض درجة الحرارة لمادة أوكسيد النحاس تؤدي الى مواد ذات توصيل فائق, وايضاً استُخدمت كموصلات الكترونيه [1].

هدف البحث

يهدف هذا البحث الى دراسة تأثير تغير درجة حرارة القاعدة على الخصائص البصرية لأغشية اوكسيد النحاس المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري بُغية الاستفادة من الخصائص الجديدة للاغشية المحضرة في التطبيقات الكهروضوئية ونوافذ الخلايا الشمسية.

الجزء العملي Experimental Part

تحضير الاغشية الرقيقة (Preparation of thin films)

حضرت اغشية (CuO) الرقيقة بأستخدام اسيتات النحاس المائية $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ المجهزة من شركة (CDH-INDIA) وهي مادة بشكل مسحوق ازرق اللون وزنها الجزيئي (199.65 g/mol) ولتحضير محلول تركيزه المولاري مساوي لـ (0.1) وبدرجة حرارة الغرفة يتم اذابة (1.9965g) من اسيتات النحاس المائية في (100ml) من الماء المقطر وبأستخدام الخلاط المغناطيسي (Magnetic Stirrer) لمدة (10min) نحصل على محلول رائق ازرق اللون وللحصول على الوزن المراد اذابته نستخدم العلاقة الاتية [6]:

$$M = \frac{M_t}{M_{wt}} * \left(\frac{1000}{V}\right) \text{-----(1)}$$

إذ ان:

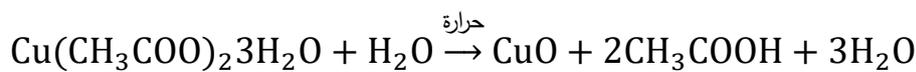
M: التركيز المولاري.

M_t : كتلة مادة اسيتات النحاس المائية.

M_{wt} : الوزن الجزيئي لمادة اسيتات النحاس المائية.

v: حجم الماء المقطر (100ml).

ولحساب كتلة مادة اسيتات النحاس المائية ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) أستخدم ميزان الكتروني حساس (Metller A.E-160) تبلغ حساسيته (10^{-4}g).
والمعادلة الكيميائية الاتية توضح عملية التحلل لمركب المحلول المستخدم:



بعد ذلك تم ترسيب المحلول على قواعد زجاجية ساخنة بعد ان تم تنظيفها جيداً ووضعها على سطح السخان الكهربائي تم تشغيله حتى يصل الى الدرجة المطلوبة وبعد اكتمال عملية الترسيب نحصل على اغشية رقيقة متجانسة، خالي من الثقوب الابرية ومتماسك مع القاعدة وبأتباع الظروف الاتية:

1. معدل الترسيب 5ml/min.
2. زمن الترسيب المستخدم هو 9sec.
3. فترة التوقف بعد كل رشة مدة 90sec.
4. المسافة العمودية من فوهة المرذاذ الى القواعد ($30 \pm 1\text{cm}$).
5. ضغط الهواء (3bar).

الشكل (1) يمثل منظومة التحلل الكيميائي الحراري, وقد تم قياس سمك الغشاء بالطريقة الوزنية التي نفذت بأستخدام ميزان الكتروني حساس من نوع (Mettler .A.E-160) تبلغ حساسيته $(10^{-4}g)$ وتم تسجيل جميع القياسات البصرية لاغشية (CuO) الرقيقة في درجة حرارة الغرفة بأستخدام مطياف من نوع (UV-Visible1650) ذي الحزمتين ومجهز من شركة (Shimadzu) اليابانية ولمدى من الاطوال الموجية يتراوح بين (380-900)nm.

النتائج والمناقشة Results and Discussion

1- الامتصاصية (A) (Absorbance)

لقد تم قياس الامتصاصية لأغشية اوكسيد النحاس المرسبة بدرجات الحرارة المختلفة ضمن مدى الاطوال الموجية (380-900)nm ومن خلال الشكل (2) لوحظ ان الامتصاصية تكون عالية عند الاطوال الموجية القصيرة ويعزى ذلك الى عمليات الامتصاص الاساسية الناشئة عن عملية انتقال حاملات الشحنة من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل ضمن المنطقة المرئية إذ تكون الامتصاصية بحدود % (35-55) نحو 550nm في حين تقل الامتصاصية عند الاطوال الموجية الكبيرة وتفسير ذلك ان طاقة الفوتون الساقط تكون اقل من قيمة فجوة الطاقة, لذا فإنه لا يستطيع ان يهيج الالكترن وينقله من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل لذلك اصبحت الامتصاصية تقل بزيادة الطول الموجي ومن الملاحظ ايضاً كلما زادت درجة الحرارة تزداد الامتصاصية [7].

2- النفاذية (T) (Transmittance)

يتضح من الشكل (3) الذي يمثل النفاذية كدالة للطول الموجي ان نفاذية غشاء اوكسيد النحاس تزداد بشكل سريع عند مدى الطول الموجي (600-900)nm وهذا السلوك يبدو معاكس لسلوك الامتصاصية كذلك نجد انه بزيادة درجة الحرارة سوف تقل نفاذية الاغشية ويعزى ذلك الى زيادة الاستطارة نتيجة زيادة خشونة السطح مع زيادة درجة الحرارة [8].

3- الانعكاسية (R) (Reflectance)

لقد تم حساب الانعكاسية بشكل تقريبي للاغشية المحضرة من طيف الامتصاصية والنفاذية حسب قانون حفظ الطاقة ومن العلاقة الاتية [9]:

$$R + T + A = 1 \quad \text{-----(2)}$$

يبين الشكل (4) قيم الانعكاسية كدالة للطول الموجي, اذ نلاحظ ان الانعكاسية تزداد تدريجياً مع زيادة الطول الموجي ولمدى الاطوال الموجية القصيرة ثم تبدأ الانعكاسية بالانخفاض لمدى الاطوال الموجية الطويلة وتفسير ذلك ان الامتصاصية تكون قليلة جداً عند مدى الطاقات الفوتونية الاقل من قيمة فجوة الطاقة ونلاحظ ايضاً ان الانعكاسية تزداد مع زيادة درجات الحرارة اذ تكون انعكاسيتها قليلة عند الاطوال الموجية القصيرة وتصبح انعكاسيتها عالية عند الاطوال الموجية (600-700)nm وتكون طاقتها عند قيم مقاربة لفجوة الطاقة ثم بزيادة الاطوال الموجية تقل الانعكاسية.

4- معامل الانكسار (n_0) (Refractive Index)

لقد تم حساب معامل الانكسار لاغشية اوكسيد النحاس وفق المعادلة (5) بشكل تقريبي [10]:

$$n_0 = \left[\frac{(1+R)^2}{(1-R)^2} - (K^2 - 1) \right]^{1/2} + \frac{(1+R)}{(1-R)} \text{-----(3)}$$

ومن خلال الشكل (5) الذي يمثل معامل الانكسار كدالة للطول الموجي نلاحظ ان طبيعة منحنى معامل الانكسار مشابهة لطبيعة منحنى الانعكاسية وذلك لأرتباط الانعكاسية مع معامل الانكسار بالمعادلة (3) اذ ان معامل الانكسار يزداد بزيادة الطول الموجي للفوتون الساقط ليصل الى الذروة ثم يبدأ بالتناقص كما نلاحظ انه كلما زادت درجة الحرارة زادت قيم معامل الانكسار ويعزى ذلك الى درجة الحرارة التي تعمل على التغيير السطحي للغشاء وبذلك يؤدي الى تغيير في التركيب الدقيق للغشاء ومن ثم زيادة خشونة الغشاء التي تقلل من سرعة الضوء في مادة الغشاء الرقيق مما يؤدي الى زيادة في معامل الانكسار.

5- معامل الخمود (K_0) (Extinction Coefficient)

هو الخمود الحاصل في الموجة الكهرومغناطيسية اي كمية الالكترونات المادة الممتصة من طاقة الفوتونات الساقطة ويعطي بالمعادلة الاتية [11]:

$$K_0 = \alpha\lambda/4\pi \text{-----(4)}$$

ومن الشكل (6) الذي يمثل معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون الساقط نلاحظ ان معامل الخمود يقل مع زيادة الطول الموجي وبزيادة درجة الحرارة تقل قيم معامل الخمود وهذا يفسر التشابه في سلوك معامل الامتصاص نتيجة اعتماد قيم معامل الخمود على قيم معامل الامتصاص كما في المعادلة (4).

6- ثابت العزل (ϵ) (Dielectric Constant)

ان عملية امتصاص الطاقة في المادة تحصل نتيجة التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط ومما يؤدي الى استقطاب لشحنات ذلك الوسط ويوصف عادةً بثابت العزل الكهربائي المعقد للوسط (ϵ) ويعطى بالمعادلة الآتية [12]:

$$\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2 \quad \text{-----}(5)$$

اذ ان:

ϵ : ثابت العزل المعقد.

ϵ_1, ϵ_2 : الجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل على التوالي.

ثابت العزل المعقد يرتبط بمعامل الانكسار المعقد بالمعادلة الآتية:

$$\epsilon = N^2 \quad \text{-----} (6)$$

وبالتعويض عن قيمة N, ϵ نحصل على مايلي:

$$\epsilon_1 - i\epsilon_2 = (n_0 - ik_0)^2 \quad \text{-----}(7)$$

$$\epsilon_1 = n_0^2 - k_0^2 \quad \text{-----}(8)$$

$$\epsilon_2 = 2n_0k_0 \quad \text{-----}(9)$$

وتم حساب الجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل للاغشية المحضرة من المعادلتين (8) (9), يوضح الشكل (7) تغير الجزء الحقيقي لثابت العزل كدالة للطول الموجي ويتبين من الشكل ان قيم الجزء الحقيقي من ثابت العزل تزداد وبشكل تدريجي ثم تبدأ بالنقصان مع زيادة الطول الموجي. وهذا السلوك مشابه الى حد ما سلوك منحنى معامل الانكسار نتيجة اعتماد ثابت العزل على معامل الانكسار [12].

يبين الشكل (8) الجزء الخيالي لثابت العزل انه يقل مع زيادة الطول الموجي لكن قيمته تكون اقل من قيمة ثابت العزل الكهربائي الحقيقي (ϵ_1), اي ان ($\epsilon_1 > \epsilon_2$) ثابت العزل الخيالي يقل مع زيادة درجة الحرارة لانه يمثل الطاقة المفقودة على شكل حرارة نتيجة حركة ثنائيات القطب.

7- التوصيلية البصرية (σ) (Optical Conductivity)

هي الزيادة الحاصلة في عدد حاملات الشحنة (الالكترونات او الفجوات) بسبب سقوط حزمة ضوئية على شبه الموصل, وقد تم حساب التوصيلية البصرية باستخدام المعادلة الآتية [13,11]:

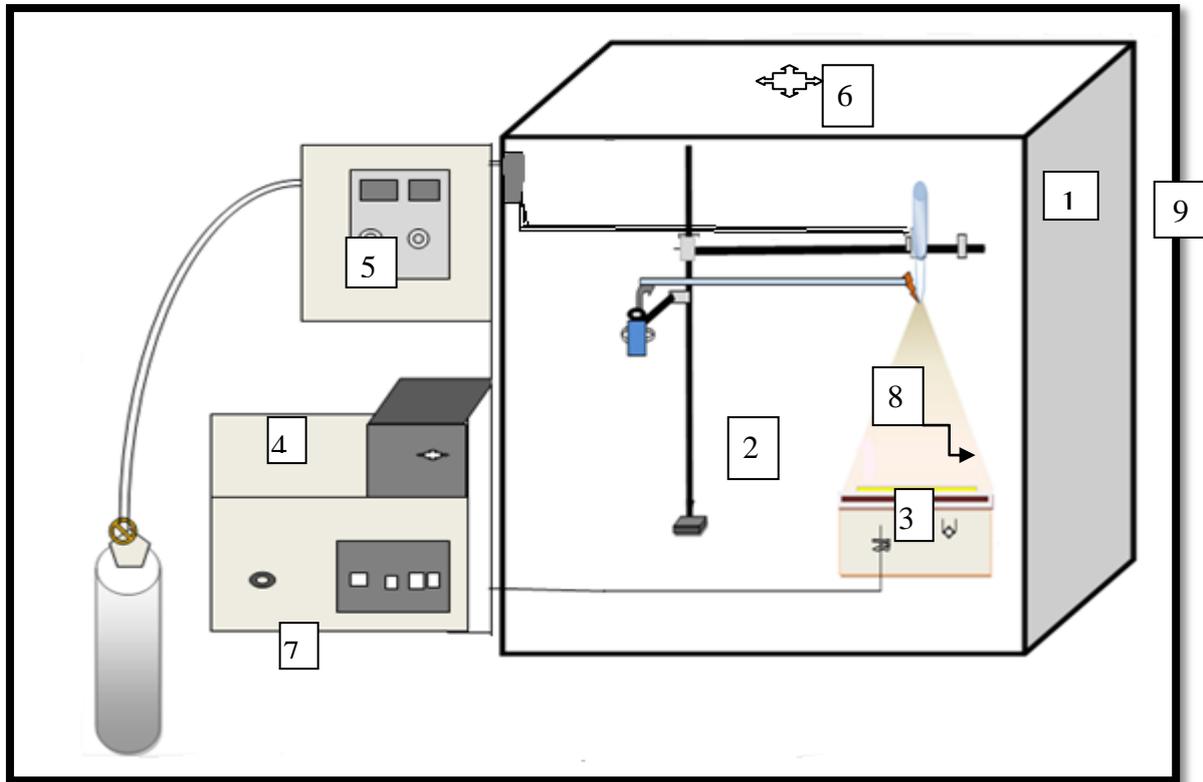
$$\sigma = \alpha n_0 c / 4\pi \quad \text{-----}(10)$$

ويتبين من الشكل (9) ان قيم التوصيلية البصرية تتزايد تدريجياً ثم تبدأ بالتناقص مع زيادة الطول الموجي وهذا سلوك معامل الامتصاص بسبب ارتباطه معاً بالمعادلة (10) كما نلاحظ ان قيم التوصيلية البصرية تقل بزيادة درجة الحرارة.

الاستنتاجات Conclusions

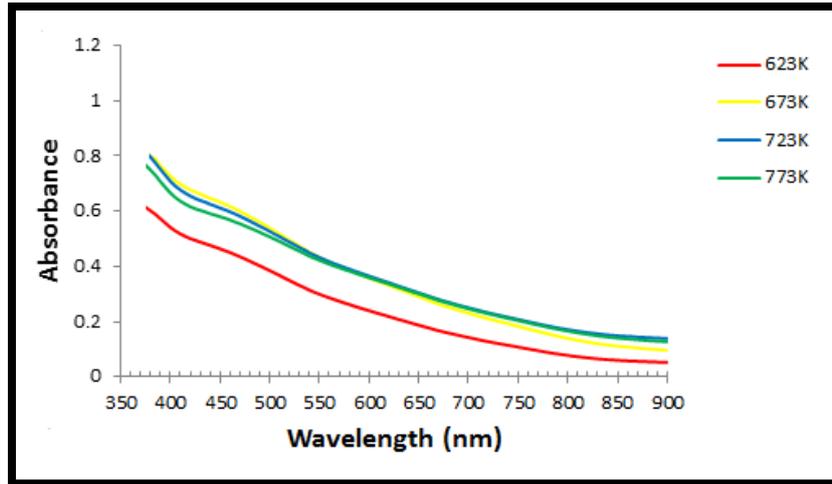
من النتائج التي تم الحصول عليها نستنتج مايلي:

- 1- نفاذية اغشية (CuO) تزداد وتقل الامتصاصية بزيادة درجة الحرارة القاعدة.
- 2- ارتفاع درجة الحرارة القاعدة ادى الى زيادة في قيم الانعكاسية ومعامل الانكسار ونقصان في معامل الامتصاص, معامل الخمود, ثابت العزل بجزئيه الحقيقي والخيالي والتوصيلية البصرية.
- 3- ان قيم معامل الانكسار للاغشية المحضرة تزداد مع زيادة درجة حرارة القاعدة وذلك لاعتماده على قيم الانعكاسية.

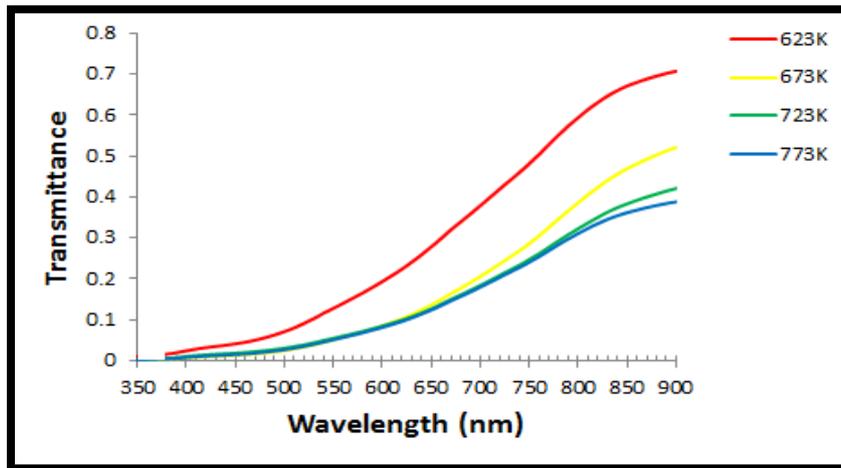


الشكل (1) مخطط منظومة التحلل الكيميائي الحراري.

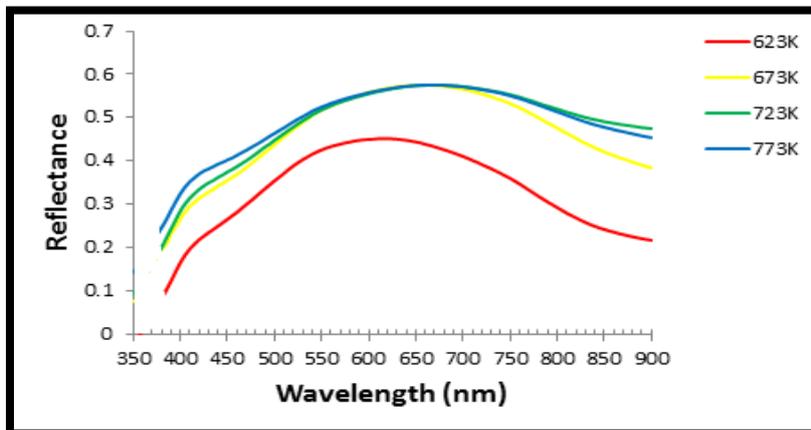
- 1- جهاز المرذاذ (Sprayer nozzle)
- 2- حامل معدني (Metal Holder)
- 3- مسخن كهربائي (Electrical Heater)
- 4- مزدوج حراري (Thermocouple)
- 5- مضخة الهواء (Air Pump)
- 6- مروحة (Fan)
- 7- غاز النتروجين (N_2 gas)
- 8- قواعد (Substrates)
- 9- غرفة التحضير (Room Preparation).



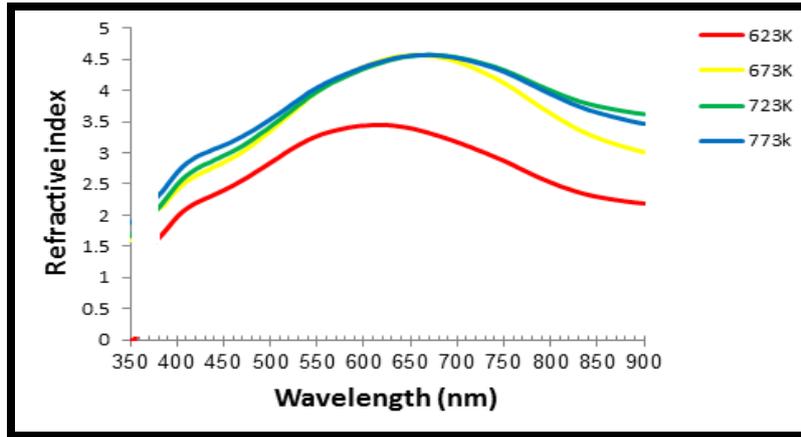
الشكل (2) الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية اوكسيد النحاس وبدرجات الحرارة المختلفة.



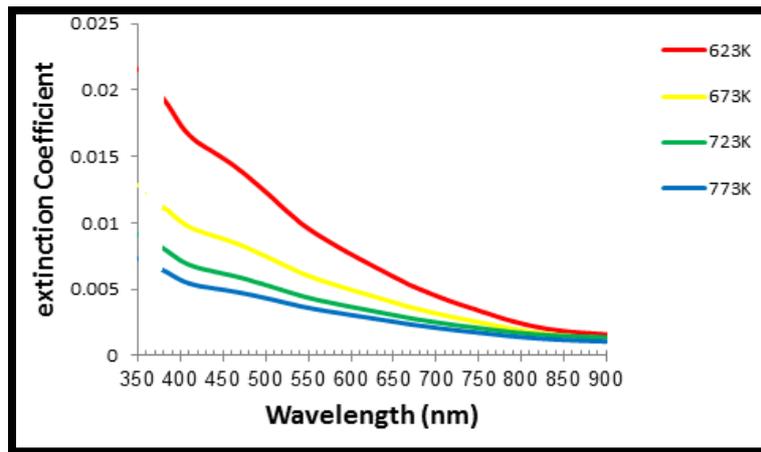
الشكل (3) النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية اوكسيد النحاس وبدرجات الحرارة المختلفة.



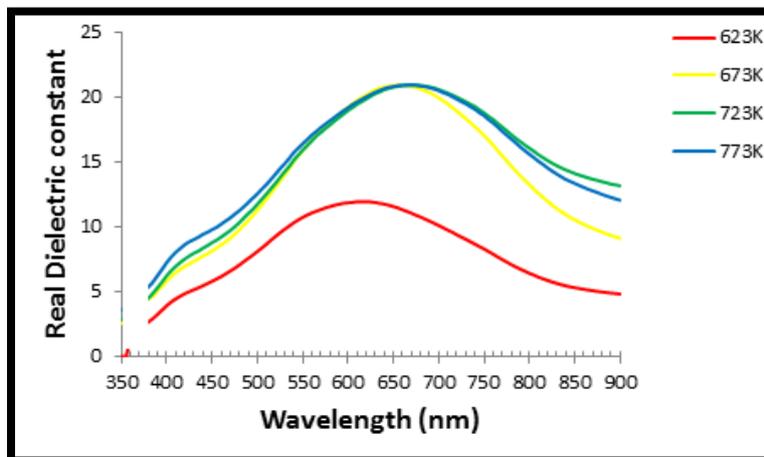
الشكل (4) الانعكاسية كدالة للطول الموجي لأغشية اوكسيد النحاس وبدرجات الحرارة المختلفة.



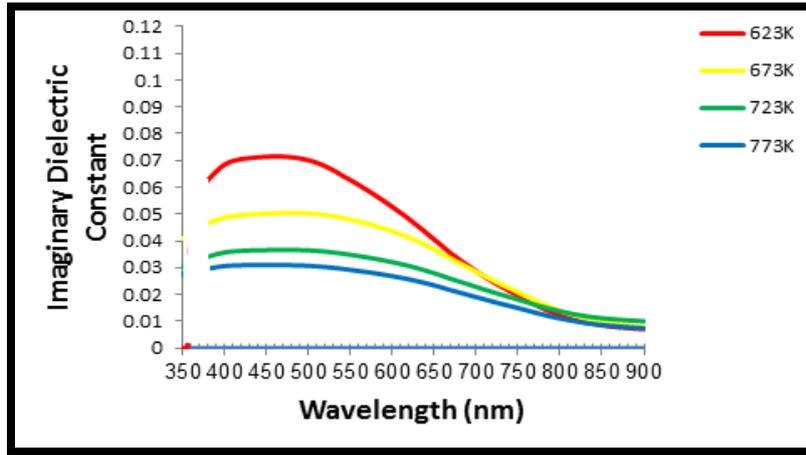
الشكل (5) معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لاغشية أكسيد النحاس وبدرجات الحرارة المختلفة.



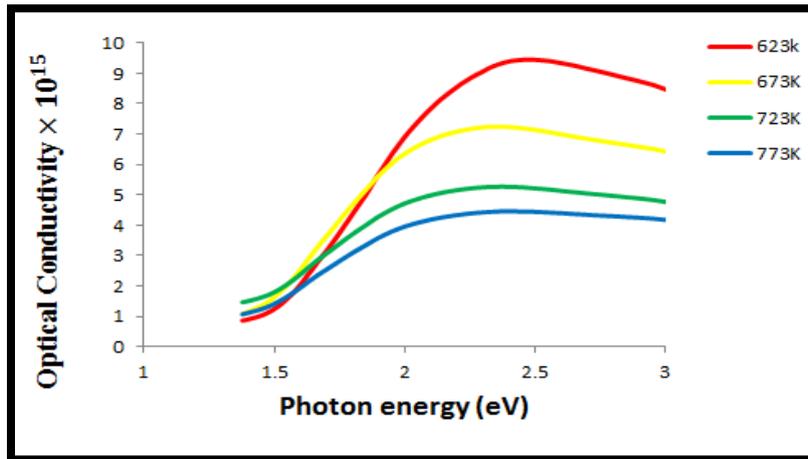
الشكل (6) معامل الخمود كدالة للطول الموجي لاغشية أكسيد النحاس وبدرجات الحرارة المختلفة.



الشكل (7) الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي كدالة للطول الموجي لاغشية أكسيد النحاس وبدرجات الحرارة المختلفة.



الشكل (8) الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي كدالة للطول الموجي لاغشية اوكسيد النحاس وبدرجات الحرارة المختلفة



الشكل (9) التوصيلية البصرية كدالة للطول الموجي لاغشية اوكسيد النحاس وبدرجات الحرارة المختلفة.

المصادر Reference

- [1] Yonglong Shen, "**Development of Thin Film Photovoltaic Cells based on low cost metal Oxides**" ,A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the requirement for the degree of doctor of philosophy, University of Bolton, (2014).
- [2] Silan Baturay, Ahmet Tombak, Deray Kaya, Yusuf Selim Ocak, Murat Tokus, Murat Aydemir, Tahsin Kilicogu, "**Modification of electrical and Optical Properties of Ni doping**" ,J Sol-Gel Sci Technol, Springer Science+Business Median New York, (2016).
- [3] جي اي . د في, "الكيمياء اللاعضوية العامة" , ترجمة د. حبيب عبد الاحد, مطبعة الموصل, (1986).
- [4] J. B. Forsyth, S. Hull, "**The effect of hydrostatic pressure on the ambient temperature structure of CuO**" ,J .phys. Condens. Matter, 3(1991)5257.
- [5] Khawla S. Khashan, Dr. Jehan A. Saimon, Dr. Azhar I. Hassan, "**Optical Properties of CuO Thin Films with Different Concentration by Spray Pyrolysis Method**" ,Eng. & Tech. Journal, 32(1) (2014).
- [6] Yasemin Caglar, Saliha, Ilican, Mujdat Caglar, Faherettin Yakuphanoglu, "**Influence of Mn in corporation on the structural and opical properties of sol gel derived ZnO films**" ,Journal of Sol-Gel science and Technology, 53 (2010) 372.
- [7] M. Dahrul, Husin Alatas, Irzaman, "**Preparation and Optical Properties Study of CuO thin film as applied solar cell on LAPAN-IPBS Satellite**" , Procedia Environmental Sciences, Bogor Agricultural University Indonesia, 33 (2016) 661.
- [8] V. Figueiredo, E. Elangovan, G. Goncalves, P. Barquinha, L. Pereira, N. Franco, E. Alves, R. Martins, E. Fortunato, "**Effect of post-annealing on the properties of copper oxide thin films obtained from the oxidation of evaporated metallic copper**" , Applied Surface Science, 254 (2008) 3949.
- [9] K. L. Chopra, "**Thin Film Phenomena**" , Mc Graw-Hill, New York, (1969).

- [10] S. O. Kasap, "**Principles of Electronic Materials and Devices**" , 2nd, Mc Graw Hill, New York, (2002).
- [11] J. J. Pankove, "**Optical processes in Semiconductors**" ,print Ce-Hall, (1971).
- [12] J. Tripathi, S. Keller, J. M , Das, K. & Shripathi, T. Degradation, "**Study on structural and optical properties of annealed :rhodamine B doped poly (vinyl) alcohol films**" , polymer Degradation and stability, **98** (2013)12.
- [13] Ahmed N. Abd, Mohammed O. Dawood, Majid H. Hassoni, Ali A. Hussein, "**Investigation on the structural,optical and topographical behavior of Cadmium oxide polycrystalline thin films using electrochemical depositing method at different times**" ,World Scientific News, **37**(2016)249.