دراسة تأثير التلدين في بعض الخصائص التركيبية والبصرية لاغشية CdS , CdS:In

رعد محمد صالح الحداد* الاء علاء الدين** ذكرى قاسم عبد الرحيم***

استلام البحث 15، كانون الثاني، 2007
قبول النشر2، آب، 2009

الخلاصة:
تم في هذا البحث تصنيع المفرق الهجين غير المتماثل (CdS:In/ Cu_2S) بطريقتي الرش على قواعد زجاجية اذ تم تحضير أغشية (CdS: In) باستخدام تراكيز مختلفة وتم ترسيب غشاء (Cu_2S) بطريقة الإزاحة الكيميائية وبهدف تحسين خصائص الاتصال تمت دراسة تأثير التلدين الحراري السريع في خصائصه التركيبية والبصرية . تبين ان تركيب الاغشية متعدد التبلور من خلال نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) لجميع الأغشية الملدنة وغير الملدنة , جرت دراسة النفاذية البصرية بوصفها دالة للطول الموجي لأغشية (CdS)و ,(CdS:In) من خلال حساب فجوة الطاقة المباشرة لأغشية (CdS) النقية و كانت (2.38)eV والأغشية المشابة بالأنديوم عند التراكيز المذكورة نفسها وقد وجد تاثير للتشويب بالانديوم في هذه القيمة .

الكلمات المفتاحية : التلدين الحراري ، النفاذية البصرية ، فجوة الطاقة ، التشويب

المقدمة :

تعدً مادة كبريتيد الكادميوم من المواد الصلبة ذات اللون الأصفر المائل إلى الحمرة وترسب أغشيته بإضافة كبريتيد الهيدروجين أو أيون كبريتيد الهيدروجين أو ايون الكبريتيد إلى محلول حامض من ملح الكادميوم وبوجود أيون الكلوريد يمكن أن يقلل تركيز محلول Cd^{+2} إلى درجة كافية بحيث يمنع عملية الترسيب. إن التركيب البلوري لمادة CdSهو من نوع بلوري سداسي (Hexagonal) أو مكعب ووجوه الخلية من نوع متمركزة الوجوه (F.C.C.)وهذا يشبه تركيبة كبريتيد الخارصين وكلوريد الصوديوم [1]. يتكون مركب CdS من اتحاد ايونين هما Cd^{+} و S^{-2} الذي يكون سداسياً إذ يحاط كل أيون من الكبريت بأربعة ايونات من الكادميوم ترتبط معه بأواصر تساهمية ناتجة عن إشتراك الكترونين بين ذرتي الكادميوم والكبريت .تعد أغشية كبريتيد الكادميوم من المواد شبه الموصلة نوع n-type ذات فجوة طاقة مباشرة بنحو (2.42eV) [2] ، أما أهم تطبيقاته فهو استخدامه في الخلايا الشمسية وفي الكواشف نوع التوصيلية الضوئية بوصفه بديلا عن الخلايا الشمسية السليكونية لكونه رخيص الكلفة وسهل التحضير كما ان استقراريته عالية ولاهمية غشاء CdSفقد تعددت طرائق تحضيره و من أهمها [3] التبخير الفراغي ، التبخير بحزمة الألكترونات ، الترذيذ والترسيب الكيميائي . إن دراسة الخصائص البصرية للمواد تعد من الدراسات المهمة اذ من خلال دراسة أشباه الموصلات يمكن التعرف على نوع وقيمة فجوة الطاقة الممنوعة (E_g) من حيث كونها مباشرة أم غير مباشرة وكذلك دراسة النفاذية والامتصاصية والانعكاسية والثوابت البصرية. ومن خلال دراسة الخصائص البصرية لأغشية (CdS)المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري تم حساب فجوة الطاقة المباشرة من العلاقة $(\alpha h\nu)^2$ بوصفها دالة لـ $(h\nu)$وكانت بنحو 2.39- 2.42)eV)عند نسب اشابة مختلفة[4].

المواد وطرائق العمل:

استخدمنا في هذا البحث قواعد زجاجية لترسيب الأغشية عليها إذ جرى تقطيع الشرائح إلى قطع مربعة بمساحة (250mmX250mm) ، تم تنظيف الشرائح بوضعها بمحلول الكحول الأثيلي ذي النقاوة (96%) لمدة خمس دقائق ثم توضع في محلول حامض الهايدرو كلوريك المخفف (HCl)وذلك للتخلص من أي بقع زيتية أو بقايا مواد عالقة، يجري بعد ذلك غسل العينات جيداً بالماء المقطر بعد ذلك يجري تجفيف العينات باستخدام فرن تجفيف بدرجة 40^oC لمدة 20 دقيقة.
لتحضير أغشية كبريتيد الكادميوم المشابة يحضر أولاً محلول الرش المتكون من مزج الثايوريا $CS(NH_2)_2$، وزنها الجزيئي (76.064g/mol) يذاب (0.67g) في (100ml)من الماء المقطر مع

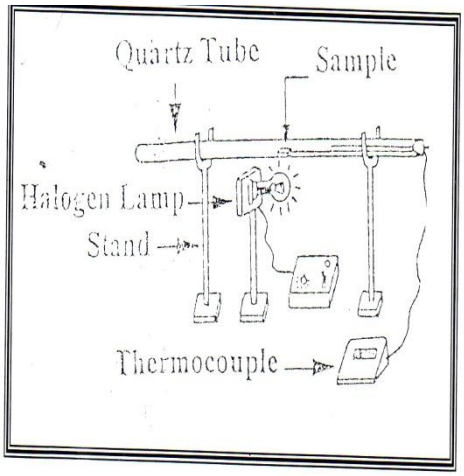
*قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة بغداد
**قسم المواد – الجامعة التكنولوجية
***مدرس ـ قسم الفيزياء – كلية العلوم – جامعة بغداد

كلوريد الكادميوم ($CdCl_2$) وزنه الجزيئي (183.306)g/mol يذاب في (100ml) من الماء المقطر ثم تحضر الشائبة والتي هي ملح كبريتات الأنديوم $In_2(SO_4)_3$ ذي الوزن الجزيئي (607.9)g/mol اذ تمت دراسة تأثير تركيزين للشائبة وهي (500,1000ppm) بطريقة الجزء من المليون (part per million) فإذا كان عدد الجزيئات الكلي لمحلول الرش السابق ($12x\ 10^{21}$ جزيئة) الذي تم حسابه باستخدام العلاقة ((عدد الجزيئات = الوزن × عدد أفكادرو / الوزن الجزيئي)) ثم يحسب عدد المولات من العلاقة ((عدد المولات = المولارية × M الحجم باللتر)) وبذلك يتم حساب وزن الشائبة التي توضع في محلول الرش .

يمزج الخليط مزجاً جيداً بوساطة خلاط مغناطسي (Magnetic Stirrer) حتى نحصل على سائل رائق خال من العوالق يتم رش المحلول على قواعد من الزجاج بطريقة الرش الكيميائي الحراري عند درجة حرارة 200^oC للحصول على غشاء (CdS: In) الذي يكونُ بلونٍ أصفر مائل إلى الحمرة. ولتحضير غشاء (Cu_2S) يحضر محلول مائي من كلوريد النحاس ($CuCl_2$) وزنه الجزيئي (134.45)g/mol في (100ml)من الماء المقطر وبدرجة حرارة الغرفة) يمزج الخليط مزجاً جيداً بمساعدة خلاط مغناطيسي حتى نحصل على سائل رائق خالي من العوالق ذي لون أزرق بعدها يتم تصفية السائل بوساطة فلتر خاص بالمحاليل وعند غمر غشاء (CdS:In) في المحلول السابق يحدث تفاعل إزاحة كيميائية اذ تزاح ذرة كادميوم من سطح الغشاء لتحل محلها ذرتي نحاس ويتكون بذلك كبريتيد النحاس على السطح وينشأ مفرق هجين ويمكن التعبير عن هذا التفاعل من خلال المعادلة الآتية :

$$2CuCl + CdS \rightarrow Cu_2S + CdCl_2$$

إن تحضير غشاء (Cu_2S) بهذه الطريقة يتم بدرجة حرارة (80^oC) اذ تتم عملية الغمر لمدة زمنية قصيرة جداً (2sec) تقريباً تجفف العينات حال إخراجها من المحلول . يتم الحصول على الاتصالات الأومية وذلك من خلال ترسيب أقطاب من الألمنيوم عالي النقاوة (999. 99%) على غشاء (CdS: In) وأقطاب النحاس عالي النقاوة على غشاء (Cu_2S) بشكل مشبك (Grid) للحصول على أكبر كمية من التيار، وتتم عملية الترسيب بطريقة التبخير الحراري في الفراغ . لدنت العينات تلديناً آيزوثرمياً سريعاً بدرجة حرارة 450^oc بزمن قدره ما بين (45-25)sec اختيرت أفضل حالة. تتكون منظومة التلدين الآيزوثرمي السريع وكما هو موضح في الشكل (1) الذي يمثل المخطط التجريبي للمنظومة من جزئين رئيسين، الأول هو عبارة عن مصباح هالوجيني (تنكستن) مفرد نوع (Narva) ذو قدرة (650W)مثبت على مسند موضوع على قاعدة سيراميكية ويوضع خلف المصباح عاكس ألمنيوم على شكل قطع مكافيء لزيادة كفاءة التسخين، أما الجزء الثاني من المنظومة فهو عبارة عن أنبوبة كوارتز بقطر (2cm)مغلقة من أحد طرفيها والطرف الآخر مفتوح يدخل من خلاله مزدوج حراري الذي تتم من خلاله معرفة درجة الحرارة .



شكل (1) يوضح منظومة التلدين الايزوثيرمي السريع

ولأجل التعرف على الطبيعة البلورية للطبقة البينية للمفرق الهجيني وبظروف تصنيع معينة جرى استخدام تقنية حيود الأشعة السينية قبل وبعد عملية التلدين الايزوثرمي السريع وتم استخدام جهاز حيود الأشعة السينية (XRD) مصدر (Cu. Kα) وبطول موجي (1.5405A) مع سرعة مسح (3m/min)، وتمت مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها بقيم (ASTM) للبطاقة المرقمة (6- 0314) بالنسبة لغشاء (CdS) والبطاقة المرقمة (12- 227) بالنسبة لغشاء (Cu_2S)، وقد تم حساب المسافة البينية بين المستويات الشبكية وتم حساب ثابت الشبيكة من العلاقات الاتية [6,5] :

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

$$a = d.(h^2 + K^2 + l^2)^{1/2}$$

اذ h , k , l : ثوابت الشبيكة ، d : المسافة البينية بين المستويات البلورية

وكذلك تم حساب الحجم الحبيبي من العلاقة: [5]

$$G.S = \frac{k\lambda}{B\cos\theta}$$

اذ أن G. S : الحجم الحبيبي، K : ثابت, λ: الطول الموجي للأشعة السينية و B ثابت اذ :

$$B = \Delta\theta\frac{\pi}{180}$$

تم قياس الخواص البصرية للأغشية الرقيقة من خلال دراسة طيف النفاذية والامتصاصية لغشاء (CdS)النقي والمشاب بالأنديوم عند التركيز (500,1000ppm)لمدى الأطوال الموجية (300-900)nmوذلك باستخدام جهاز (UV-210A Double beam Spectrophotometer) اذ يتم وضع القاعدة المرسب عليها الغشاء في شباك القاعدة بحيث تسقط الحزمة الضوئية بشكل عمودي على الغشاء. ويتم وضع شريحة زجاجية من نوع الزجاج نفسه المستخدم لترسيب الأغشية اذ تستخدم بوصفها مرجعا لإلغاء تأثير الزجاج، ومن ثم قياس النفاذية والامتصاصية تم حساب فجوة الطاقة المباشرة وحساب النفاذية بوصفها دالة للطول ألموجي .

النتائج:

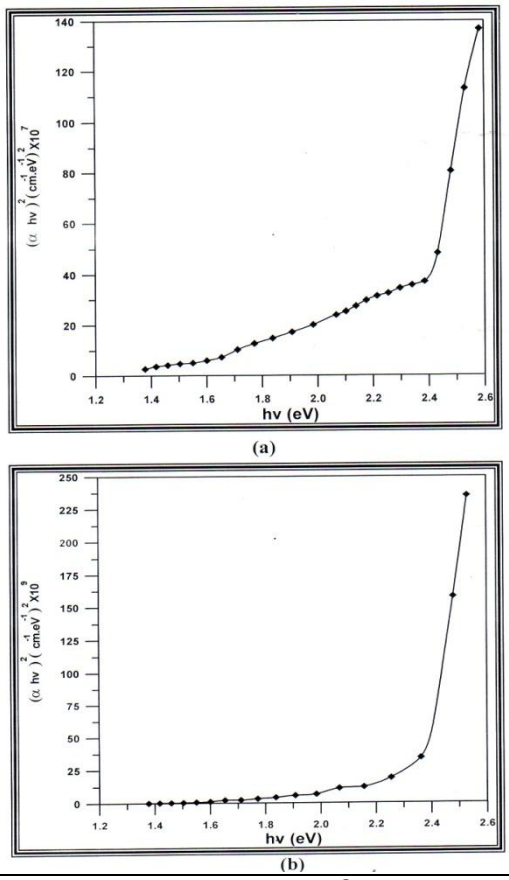
أظهرت نتائج فحوصات حيود الأشعة السينية إن كافة الأغشية المحضرة كافة ذات تركيب متعدد التبلور ، وعند إجراء عملية التلدين الآيزوثرمي السريع للأغشية المحضرة بينت نتائج حيود الاشعة السينية زيادة تبلور مادة الاغشية ، ان هذا يعني ان المعاملة الحرارية تسببت في تقليل العيوب البلورية الناتجة بسبب التحضير وعيوب السطح البيني بمنحها ذرات المادة طاقة كافية لاعادة ترتيب نفسها في الشبيكة البلورية والتخلص من الاجهادات الناتجة بسبب اللاتوافق الحراري الشبيكي.

من جانب اخر للتعرف على مدى التحسن الذي طرأ على التركيب البلوري (Cu_2S) و (CdS) تم حساب معدل الحجم الحبيبي (G.S) ويوضح الجدول (1) قيم المسافات البينية للمستويات الذرية وقيم معاملات ميلر والحجوم الحبيبية قبل وبعد اجراء عملية التلدين الايزوثرمي السريع ، اذ نلاحظ تحسن في قيم (d) للاغشية بعد التلدين وتطابق القيم النظرية لـ (ASTM) . وكذلك نلاحظ تحسن في الحجم الحبيبي (G.S) ويلاحظ ان اغشية (CdS) ذات تركيب سداسي اما اغشية (Cu_2S) فهي من نوع جالكوسايت (Chalcocite) كما ان هذه النتائج تتفق مع ماجاء في نتائج Suthan [6] .

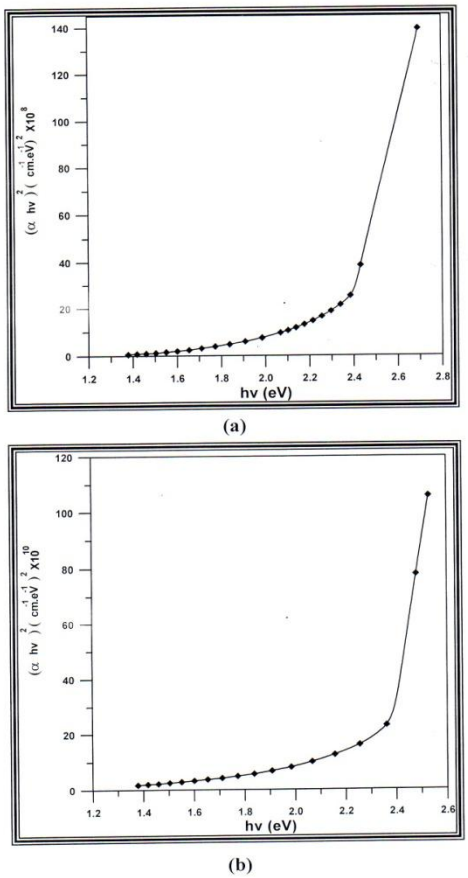
جدول (1) نتائج حيود الاشعة السينية لاغشية (CdS, Cu_2S) قبل وبعد التلدين

الغشاء	2θ	قبل التلدين dA	بعد التلدين dA	قبل التلدين G.S(nm)	بعد التلدين G.S(nm)	قيم hkl
CdS	25	3.603	3.583	19.624	29.437	(100)
CdS,Cu_2S	27	3.354	3.360	22.078	29.437	(002),(233)
CdS	28.8	3.165	3.165	22.078	23.868	(101)
Cu_2S	34.2	2.616	2.744	14.718	17.662	(115)
Cu_2S	37	2.421	2.454	17.662	25.232	(102)
CdS	44	2.061	2.068	22.078	25.232	(110)
CdS	48.2	1.892	1.898	22.073	25.232	(103)
CdS	52.2	1.755	1.757	19.437	29.4374	(112)

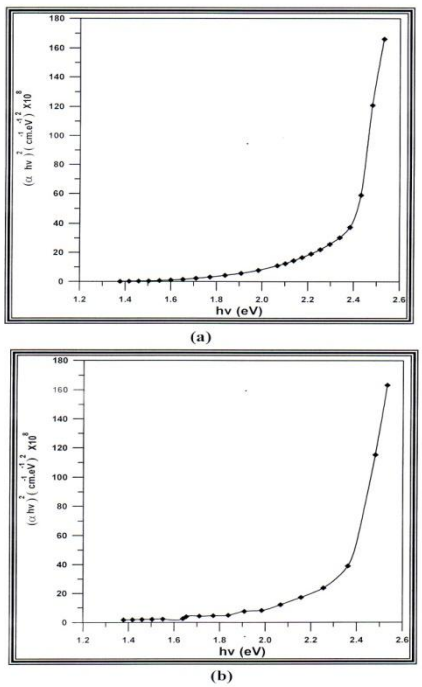
وتم حساب فجوة الطاقة المباشرة لاغشية (CdS) النقية والمشابة بالانديوم عند التراكيز (500 , 1000 ppm) والشكل (2) يوضح تغير $(\alpha h\nu)^2$ مع طاقة الفوتون hν لحساب فجوة الطاقة لغشاء (CdS) غير المشاب قبل وبعد اجراء عملية التلدين الايزوثرمي السريع التي تساوي (2.38eV) وهذا يتفق ماحصل عليه الباحثSteckl [5، 7] اذ يلاحظ تحسن في قيمة فجوة الطاقة بعد اجراء التلدين ويعزى ذلك الى زيادة تبلور الاغشية وتقليل العيوب البلورية ومن ثم تقليل المستويات الموضعية قرب حزمتي التكافؤ والتوصيل مما يؤدي الى تحسن حدة فجوة الطاقة المباشرة والاشكال (3 و4) توضح تغير $(\alpha h\nu)^2$ مع طاقة الفوتون $(h\nu)$ لاغشية (CdS:In) وقد لوحظ تغير قليل في فجوة الطاقة اذ كانت بنحو (2.46-2.35eV) وتوافقت مع ماحصلت عليه الباحثة عبد اللطيف لاغشية (CdS) المشابة بالانديوم [8 ، 9] وعند اجراء عملية التلدين على الاغشية ، فان قيمة فجوة الطاقة سوف تقترب من قيمتها النظرية ويمكن ان يعزى ذلك الى ان التلدين ادى الى تقليل العيوب البلورية ومن ثم تقليل المستويات الموضعية قرب حزمتي التكافؤ والتوصيل .



شكل (2) :تغير $(\alpha h\nu)^2$ مع طاقة الفوتون hv لحساب فجوة الطاقة المباشرة لغشاء (CdS) (a) قبل التلدين (b) بعد التلدين



شكل (3) : :تغير $(\alpha h\nu)^2$ مع طاقة الفوتون hv لحساب فجوة الطاقة المباشرة لاغشية (CdS:In) عند نسبة اشابة (500ppm) (a) قبل التلدين (b) بعد التلدين.



شكل (4) : :تغير $(\alpha h\nu)^2$ مع طاقة الفوتون hv لحساب فجوة الطاقة المباشرة لاغشية CdS:In عند نسبة اشابة (1000ppm) (a) قبل التلدين (b) بعد التلدين

الاستنتاجات:

1- ان الغشـــاء (Cu_2S) المتكـــون بطريقـــة الازاحة هو من النوع المتعدد التبلور .
2- ان التلـدين الحـراري عمـل علـى تغيـر واضـح فـي قيم الثوابت الشبيكية والحجم الحبيبي
3- عدم تغير قمة فجوة الطاقة المحسوبة مع تغير تركيز الاشابة ومن ثم يفضل زيادة نسبة الاشابة الـى مستويات اعلـى مـن القيم المختلفة في هذا البحث .

المصادر:

1- Sapoval, B. and Hermann .S. 1995. Physics of Semiconductors . Springer Verlag , 3rd Ed. , New york , pp345 .

2- Sharma, B.L. and Purohit . R.K. 1974. Semiconductor Hetrojunction . Pergamon Press Oxford , 2nd Ed. , pp240 .

3- Chopra, K.L. 1969. Thin film Phenomena . Mc grow-Hill .

4- Ashour, A. 2003 . Physical Properties of Spray Pyrolysed CdS Thin Films. Turkj. Phy. 27(1) : 551-558 .

5- Steckl , A.J. 1980. IEEE transaction on Electron Devises . ED- 27 (1): pp65 .

6- Suthan, N.j. , Jayachanran . M. , Perumal. K. and Sanjeevi . C.2007. Structural and optical properties of electron beam evaporated CdSe thin films . Bull. Mater. Sci. , 30(6) : 547-551 .

7- Senthil, K. and Narayandass . S.K. 2001 . Structural and optical properties of CdS thin films . Applied surface science , 170 : 476-479 .

8- عبد اللطيف ، ضحى مولود .2004 . دراسة بعض الخواص الفيزيائية للمفرق الهجين. Cu_2S-CdS رسالة ماجستير مقدمة الى كلية التربية – الجامعة المستنصرية

9-Kale , R.B. and Lokhande C.D. 2005. Systematic study on structural phase behavior of CdSe thin films . J.Phys. Chem. 109(43) : 20288-202294 .

Studying the effect of annealing on some electrical and optical properties for thin CdS , CdS:In films

Raad M. Al-Hadad* Alaa Aladdin** Thekra Kasim***

*Physics Department, College of Science , Baghdad University.

** Materials Department, the Technology University.

*** Lecturer Physics Department, College of Science , Baghdad University.

Abstract:

In the present work we prepared heterojunction not homogenous CdS/:In/Cu_2S) by spray and displacement methods on glass substrate , CdS:In films prepared by different impurities constration. Cu_2S prepared by chemical displacement method to improve the junction properties , structural and optical properties of the deposited films was achieved . The study shows that the film polycrystalline by XRD result for all film and the energy gap was direct to 2.38 eV with no effect on this value by impurities at this constration .