تأثير التشويب على خواص اغشية CdS المحضرة بطريقة الرش الكيميائي – الحراري

علاء الدين النعيمي*، حمد رحيم حمود و رشدي ابراهيم جاسم***

***الجامعة التكنولوجية.**

****كلية العلوم، جامعة بغداد.**

الخلاصة

استخدمت طريقة الرش الكيميائي – الحراري لتحضير اغشية رقيقة من كبريتيد الكادميوم (CdS) النقية والمشوبة بالنحاس على قواعد زجاجية.

وشمل البحث دراسة تأثير التشويب بالنحاس على الخواص الكهربائية والتركيبية والبصرية لاغشية CdS النقية والمشوبة. وتم استحدام تأثير هول وحيود الاشعة السينية لهذا الغرض. بينت النتائج ان عملية التشويب بالنحاس عملت على نقصلن مقاومية الغشاء CdS وزيادة التوصيلية وكذلك زيادة التحركية من ($6.77\text{-}35.08 cm^2/V\text{-}s$) عند التطعيم بالنحاس، اما فجوة الطاقة لغشاء CdS بلغت 2.43eV ولم يؤثر التشويب على فجوة الطاقة اذ بلغت فجوة الطاقة لغشاء CdS:Cu بمقدار 2.4eV، اما نتائج حيود الاشعة السينية بينت ان عملية التشويب بالنحاس عملت على تحسين التبلور في اغشية CdS

كلمات مفتاحية: أغشية CdS الرقيقة، الرش الكيميائي الحراري، تشويب أغشية CdS بالنحاس.

المقدمة

لازال الاهتمام ساريا حول استثمار عناصر المجموعة الثانية – السادسة II-IV في الجدول الدوري وتطبيقاتها في العديد من النبائط الفوتوالالكترونية ومن هذه العناصر مادة كبريتيد الكادميوم (CdS) التي تمتلك صفات مختلفة منها انها ذات فجوة طاقة مباشرة بحدود (2.4eV)[1] وتوصيلية ضوئية عالية ونفاذية عالية في المنطقة المرئية وكذلك يمكن التحكم بنوع التوصيلية لهذا المادة [2]. الكثر من الابحاث السابقة عرضت طرق مختلفة لتحضير اغشية CdS منها التبخير الحراري [3] والتغطيس (الغمر) [4,5] وطريقة الرش الكيميائي الحراري [6.7] وغيرها.

والكثير من الباحثين قاموا بتحضير ودراسة اغشية CdS بطريقة الرش الكيميائي – الحراري لما تتمتع بها هذه الطريقة من مميزات تختلف عن بقية طرق الترسيب منها [9، 8] كونها طريقة غير مكلفة وقلة التعقيدات التكنولوجية وسهولة الترسيب وانتاج اغشية بمساحات كبيرة نسبيا وتحضير اغشية ذات التصاقية عالية ولاتحتاج الى انظمة تفريغ خاصة كما هو الحال في طريقة الترذيذ والتفريغ وغيرها من الميزات.

قام Gupta وجماعته [10] بتحضير اغشية CdS بطريقة الرش الكيميائي–الحراري ودرسوا الخصائص الكهربائية والتوصيلية الضوئية لهذه الاغشية وبينوا ان افضل تبلور واقصى استجابية ضوئية تم الحصول عليها عند تحضير اغشية بنسبة خلط (3:1) ($CdCl_2$:$CS(NH_2)_2$) واعلى ربحية كانت بحدود 10^5-10^6 عند شدة اضاءة 3200Lux. اما Kolhe وجامعته [10] فدرسوا تأثير الكادميوم الفائض في اغشية CdS المحضرة بطريقة الرش الكيميائي– الحراري على الخواص الكهربائية والتركيبية لهذه الاغشية. ولاحظوا بأن الكادميوم الفائض في اغشية CdS يؤثر على الحدود الحبيبية في تركيب CdS وبالتالي يؤثر على الخواص الكهربائية حيث بينوا ان التحركية لهذه الاغشية تتأثر بالارتفاع الداخلي للحبيبة والتي بدورها تعتمد على وجود او عدم وجود الاوكسجين في اغشية CdS. كذلك بينوا ان الحالة السداسية في اغشية CdS تقل مع زيادة الكادميوم في الغشاء.

قامت الباحثة سعاد [7] بتصنيع كاشف التوصيل الضوئي كبريتيد الكادميوم المطعم بالنحاس CdS:Cu بطريقة الرش الكيميائي–الحراري ودرست الخصائص الكهرو ضوئية لة وبينت الباحثة انه لايوجد تأثير واضح للتشويب بالنحاس على فجوة الطاقة لغشاء CdS والتي كانت بمقدار 2.4eV وتم الحصول على عامل ربح كبير بمقدار (2.37×10^7) عند نسب تشويب بالنحاس بمقدار 0.5% ولشدة اضاءة (100 Lux).

في هذا البحث تم تحضير اغشية CdS النقية والمشوبة بطريقة الرش الكيميائي – الحراري ودراست بعض الخصائص الكهربائية والتركيبية والبصرية لهذه الاغشية وتأثير التشويب على هذه الخصائص.

طريقة العمل

حضرت اغشية CdS و CdS:Cu بطريقة الرش الكيميائي – الحراري برش مزيج من المحالي المائية لمادة كلوريد الكادميوم $CdCl_2$ كمصدر لايونات الكادميوم بوزن0.916gm ومادة الثوريا $CS(NH_2)_2$ كمصدر لايونات الكبريت بوزن 0.38gm ومن مادة كلوريد النحاس$CuCl_2$ كمصدر لايونات النحاس وهي مادة التطعيم في اغشية CdS. وكانت نسب التشويب بالنحاس هي 0.5% و 1.0% والجدول(1) يوضح ظروف الترسيب التي تم اعتمادها في تكوين الاغشية الرقيقة.

جدول (1)

ظروف ترسيب الاغشية الرقيقة.

ر كيز المحلول المائي	0.1 M
حجم المحلول المائي	50 m1
درجة حرارة الترسيب Ts.	400 ± 2C ؛
معدل جريان المحلول المائي.	2m1/min
معدل جريان الغاز.	30 l/min
سمك الغشاء الرقيق.	0.8±0.05 µm
المسافة بين جهاز الرش وقاعدة السخان الكهربائي	25 cm

تم ترسيب اغشبية CdS النقية والمشوبة بالنحاس على قواعد زجاجية تم تنظيفها مسبقا باستخدام حامض HCl المركز بنقاوة 95% وغسلت بالماء والصابون ووضع داخل كحول الايثانول وبعد ذلك بالماء المقطر وجففت باستخدام الهواء الساخن لتصبح جاهزة للترسيب.

تمت عملية الترسيب وفق فترات زمنية متقطعة للحفاظ على درجة حرارة الترسيب 400^oC وكذلك عدم حصول الاجهادات اثناء عملية الترسيب وضمان تكوين غشاء رقيق متجانس وخال من البقع.

تم استخدام الطريقة الوزنية لقياس سمك الاغشية الرقيقة من خلال العلاقة [8] :

$$t = \frac{\Delta m}{r_t x A} \quad \text{.....(1)}$$

حيث Δm : فرق وزن القاعدة (قبل وبعد الترسيب).

r_t : كثافة الغشاء الرقيق.

A : مساحة الغشاء الرقيق.

تم ترسيب اربعة اقطاب من الالمنيوم على الاغشية الرقيقة المحضرة باستخدام منظومة التبخير الحراري نوع (Balzers BAE 370) تحت ضغط واطئ بحدود (10^{-5}) (torr وبسمك (0.2µm)، وذلك لغرض اجراء قياس تأثير هول لهذ العينات ودراسة الخصائص الكهربائية لها. واجريت القياسات البصرية باستخدام جهاز المطياف نوع (UV-Vis-PV-8800 Spectrophotometer) المجهز من شركة (pyeunicome) في المدى الطيفي من (0.35-0.9µm). وحيود الاشعة السينية لتحديد التركيب البنائي للاغشية المحضرة باستخدام مصدر ($Cu.K_\alpha$) وبطول موجي (0.15405 nm).

النتائج والمناقشة

استخدم تأثير هول لغرض معرفة نوع التوصيلية لاغشية CdS و CdS:Cu المحضرة وكذلك تحركية حاملات الشحنة (تحركية هول) وكثافتها. حيث عرضت العينة الى مجال مغناطيسي مقداره (0.15T) عموديا على مجال كهربائي خارجي يمر عبر العينة. وتم قياس فولتية هول المتولدة في الغشاء ومنها حسب معمل هول (R_H).

$$R_H = \frac{V_H}{I} x \frac{t}{B} \quad \text{.....(2)}$$

حيث I : التيار المسلط خلال العينة، V_H: فولتية هول المتولدة، V_H/I : هو ميل المستقيم في الشكل (1)، t : سمك الغشاء الرقيق، B :المجال المغناطيسي المسلط على العينة. وحسبت كثافة الحاملات(n) من حساب معامل هول.

$$n = \frac{1}{qR_H} \quad \text{.....(3)}$$

حيث q : شحنة الالكترون، R_H : معامل هول ومن رسم علاقة بين الفولتية والتيار باستخدام الطريقة المباشرة

(d.c) تم حساب المقاومة للغشاء وكذلك المقاومية والتوصيلية.

$$s = \frac{1}{r} \quad \text{and} \quad \text{.....(4)}$$

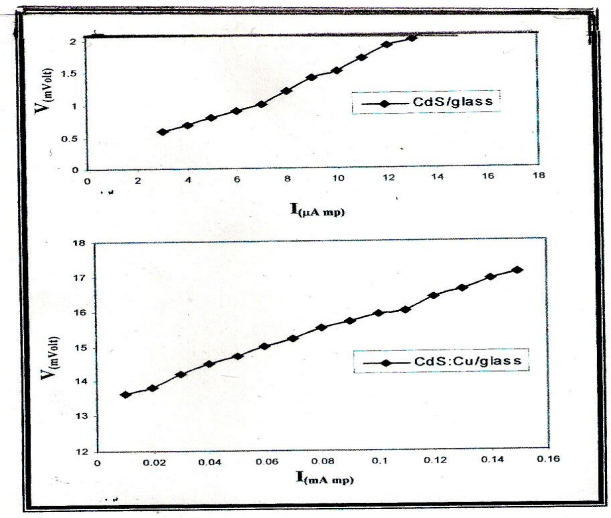
$$r = R\frac{A}{L}$$

حيث R : مقاومة الغشاء الرقيق، A : مساحة الغشاء، L : طول الغشاء

اما تحركية هول μ فتحسب من العلاقة :

$$m = sR_H \quad \text{.....(5)}$$

بينت نتائج تأثير هول ان التوصيلية الكهربائية لاغشية CdS النقية والمشوبة هي من النوع الموجب كما في الشكل (1)، اي ان ذرات النحاس تصرفت كشوائب قابلة في اغشية CdS.



شكل (1) تغير فولتية هول كدالة للتيار لاغشية Cds و CdS:Cu.

ويتضح من الشكل تأثير التشويب بالنحاس على توصيلية اغشية CdS من خلال ملاحظة زيادة التيار المار عبر اغشية CdS:Cu نتيجة نقصان في مقاومية الاغشية المشوبة بالنحاس عن مقاومية اغشية CdS:Cu.

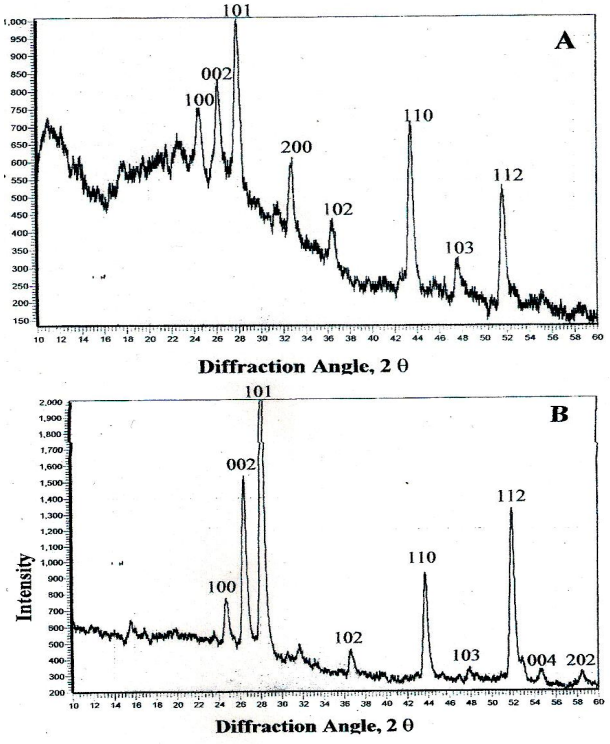
والجدول (2) يوضح نتائج معامل هول وتركيز الحاملات وتحركيتها التي تم الحصول عليها من قياس تأثير هول. حيث يلاحظ زيادة قيم R_H و n عند التطعيم بالنحاس نتيجة زيادة حجم الحبيبات الداخلية وبالتالي زيادة التوصيلية وهذه النتائج متوافقة مع باحثين اخرين [3، 6، 12] اما زيادة التحركية فيمكن تفسيرها على اساس ان ذرات النحاس تعمل على زيادة الحجم الحبيبي للغشاء وتقلل من حاجز الجهد للحبيبات الداخلية التي تعمل على قنص الحاملات في الحدود الحبيبية وبلتالي تقليل قيمة الاستطارة عند هذه المنطقة حيث ان نسبة قليلة من شوائب غريبة في اغشية CdS تعمل على تحسين التحركية وكذلك خصائصها الكهربائية.وهذه النتائج متوافقة مع باحثين اخرين [12].

جدول (2)

نتائج معامل هول وتركيز الحاملات وتحركية هول لأغشية CdS و CdS:Cu.

Thin Films	Hall Coefficient R_H (cm^3/C)	Concentration of Carriers (cm^{-3})	Mobility (m_H) ($cm^2/V.s$)
CdS	115.733	5.4×10^{15}	6.77
CdS:Cu	133.33	4.68×10^{16}	35.08

بينت نتائج حيود الاشعة السينية كما في الشكل (2) بان اغشية CdS النقية والمشوبة هي ذات تركيب متعدد البلورات ولها تركيب سداسي الشكل عند مقارنة النتائج مع جداول A.S.T.M. وهذا يتفق مع دراسات سابقة [3، 7،11].

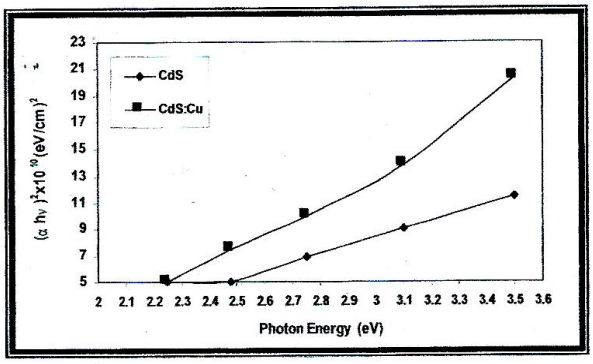


شكل (2) حيود الاشعة السينية CdS(A و CdS:Cu(B.

في الشكل 2B يلاحظ حدوث تغير في شدة قمم الحيود للمستوي (101) مما يدل على ان البلورات تفضل النمو به >ا المستوي وهذا موافق لما توصلت اليه الباحثة سعاد [7]. وحسبت فجوة الطاقة للاغشية المحضرة بطريقة بصرية بالاعتماد على نتائج الامتصاصية التي تم الحصول عليها.

وقد بلغت قيمة معامل الامتصاص لغشاء CdS بمقدار ($9.7\times10^{4}cm^{-1}$) وبمقدار ($1.22\times10^{5}cm^{-1}$) لغشاء CdS:Cu ومن معامل الامتصاص تم حساب فجوة الطاقة برسم علاقة بين $(ahn)^2$ و hn مما يدل على حصول انتقال مباشر مسموح في الاغشية المحضرة وكما في الشكل (3).

وبلغت قيمة فجوة الطاقة لغشاء CdS بمقدار (2.43eV) ولغشاء CdS:Cu بمقدار (2.4eV) ولم تؤثر عملية التشويب بشكل كبير على قيمة فجوة الطاقة لغشاء CdS وانما تسببت في ازاحة مستوى فيرمي وتحركه نحو حزمة التكافؤ وهذه النتيجة مقاربة لما توصل اليه باحثين اخرين [2، 7، 10].



شكل (3)فجو ة الطاقة المباشرة لغشاء CdS و CdS:Cu بتركيز 0.5%.

الاستنتاجات

البحث الحالي بين ان الخصائص الكهربائية لاغشية CdS والمحضرة بطريقة الرش الكيميائي – الحراري تحسنت عند تشويبها بالنحاس (Cu) حيث عملت الاشابة على نقصان مقاومية غشاء CdS والذي انعكس ايجابيا على تحسين التوصيلية وكذلك التحركية. وكذلك تحسنت الخواص التركيبية والبصرية واستدل على ذلك من خلال التحسن في عملية التبلور لاغشية (CdS) المطعمة بالنحاس كذلك امتلكت هذة الاغشية المشوبة معامل امتصاص عالي مما يجعلها مفضلة في صناعة النبائط الفولطائية الضوئية (كالكواشف و الخلايا الشمسية). وقد تم تصنيع كاشف ضوئي من هذة الاغشية بمفرق هجين Cu-doped CdS/Si كانت كشفيتة النوعية 8.5×10^{12} cm $Hz^{1/2}$ W^{-1} عند الطول الموجة.(0.8μm)

المصادر

[1] B.Sapoval, C.Hermann, "Physics of Semiconductor", Springer – Verlag, New York, (1995).

[2] W.A.A. Abdul Ghafor, K.I. Ajeel, "Investigation of the fundamental Electronic Transition of Chemically Sporayed CdS thin films:, Engineering & Technology, Vol.13, No.3,(1994), pp.122-127 .

[3] E.Bertran, J.L.Morenza and J.Esteve, "Dependance of Transport Parameters on thickness in Polycrystalline CdS thin films", Thin Solid Films, Vol. 123(1985)297-306.

[4] S.D. sathaye and A.sinha, "Studies on thin films of cadmium Sulphide Prepared by a Chemical deposition Method", Thin solid Films, Vol.37 (1976) pp.15-23.

[5] Skolhe, et al "Influence of process Parameter on the electrical transport mechanism in Spared CdS films", Solar Energy Materials, Vol.15, No.3 (1987), pp.189-203.

[6] M.A.Mahdi, S.J.Kasem, J.J.Hassen, A.A.Swadi, "Structural and Optical Properties of Chemical Deposition CdS Thin Films" Proceeding of 3rd Scientific Conference, (2009), pp 2449-2456.

[7]سعاد غفوري خليل العاني، تصنيع ودراسة الخصائص الكهروبصرية لكاشف التوصيل الضوئي كبريتيد الكادميوم المطعم بالنحاس بطريقة الرش الكيميائي الحراري رسالة ماجستير مقدمة الى كلية التربية للبنات/ جامعة بغداد (1997)

[8] ازهار عناد حسن، دراسة بعض الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لاغشية كبريتيد النحاس المحضرة بطريقة الرش الكيميلئي – الحراري، اطروحة ماجستير مقدمة الى قسم العلوم التطبيقية/ الجامعة التكنولوجية (2001)

[9] H.L.Kwok and W.C.Siv,: Carrier Concentration and Mobility in Chemically Sprayed Cadmium Sulphide "Thin solid films, Vol.61 (1969), pp.249-257 .

[10] B.K.gupta et al., "The Electrical and Photoconducting properties of Chemically Sprayed Cadmium Sulphide films", Thin solid films, Vol.48 (1978) pp.153-162.

[11] Shailaja Klohe and et al, "The Electrical Conduction in Sprayed CdS Films ", Solar

Energy Materials", Vol.13, No.3 (1986) pp.203-211.

[12] R.S.Berg and R.D.Nasby, "Structure and Morphology of Chemical – Spraed CdS Films", J.Vac.Sci.Techn. Vol.15, No.2, (1978), pp.359-362.

Abstract

Pure CdS and Cu – doped CdS thin films were prepared onto glass substrates by using chemical spray pyrolysis technique.

The effect of doping on electrical, optical and structure properties were studied. Hall Effect and XRD are used for this purpose. The results revealed that the doping of Cu was acts on decreases of resistivity of CdS film and conductivity was increases so that the mobility was increased from (6.77-35.08 cm^2/V-s).

The doping of Cu was not effect on magnitude of energy gap of CdS which is about 2.43 eV for CdS and 2.4 eV for CdS:Cu films. XRD measurement depict that the crystallize of CdS film was improved when Cu was added.