

تأثير التلدين الحراري على خصائص المفرك الهجين CdS/Si

أ.م عامر شاكر محمود

جامعة تكريت / كلية التربية للعلوم الصرفة

الخلاصة

تم تحضير اغشية رقيقة لمادة كبريتيد الكاديوم بنجاح بتقنية البتبخير الحراري بسمك لايزيد عن ١٠٠ نانومتر ودرجة حرارة تلدين (٢٠٠ و ٣٠٠) درجة مئوية على قواعد زجاجية اضافة الى ذلك تم دراسة حيود الأشعة السينية للتحقق من طبيعته المتعدده التبلور للاغشية المحضرة . اظهرت الخصائص الطبوغرافية والبصرية سمات الاسطح المحضرة. وعلاوة على ذلك، ولوحظ من خلال تحليل حيود الأشعة السينية XRD و مجهر القوة الذرية" (الصور الطبوغرافية) ان البلورات في الأغشية الرقيقة ذات طبيعته بلورية وتزداد بزيادة درجة حرارة التلدين كما أن حجم الجسيمات زاد في النطاق من ٨٨,٤ نانومتر إلى ٩٦,٥ نانومتر. واطهرت نتائج الفحص البصري ان زيادة درجة حرارة التلدين تؤدي الى نقصان بالنفاذية البصرية وانخفاض فجوة الطاقة البصرية . اشارت خصائص المفرك الهجين انه يمكن استخدامها في تصنيع الخلايا الشمسية .
الكلمات المفتاحية : كبريتيد الكاديوم ، فجوة الطاقة البصرية . النفاذية ، الحجم الحبيبي

Thermal Annealing effect on CdS/Si/ Heterojunction properties

Amer shaker Mahmood

Tikrit University

Abstract

Cadmium sulphide (CdS) nanoparticles have been successfully synthesized by a Thermal Evaporation Technique . CdS thin films having around 100 nm thickness annelid at (200 and 300) °C which deposited on glass substrates. The study of X-ray diffraction investigated all the exhibit polycrystalline nature .Thin film's internal structure topographical and optical properties. Furthermore, the crystallization directions of CdS (002) can be clearly observed through an X-ray diffraction analysis XRD, Atomic Force Microscope AFM (topographic image) showed that the surface Characteristics , thin films crystals grew with increases in either the

annealing temperature, also , the grain size increased in range from 88.4 nm to 96.5 nm. The optical properties concerning the absorption and transmission spectra were studied for prepared thin films. UV-Vis measurement spectra showed that Vis transmittance intensity decreased with increases annealing temperature, the energy band gap decreased from (2.2 to 2.4) eV when the annealing temperature. Heterojunction characterization showed that the films are semiconducting and can be used in solar cell devices.

Keywords : CdS , optical energy gap, grain size, transmittance

المقدمة

كانت مواد أشباه الموصلات ضمن الزمرة الثاني إلى السادس تحت انظار كثير من الباحثين في السنوات الأخيرة، نظراً لخصائصها الفريدة والمثيرة لها ، نظراً لأنها تمتلك كثافة سطحية عالية للذرات في حالة الأغشية الرقيقة مما هو عليه في حالتها الاعتيادية [1-4]. ومن منطلق آخر فالمادة في حالة التركيب النانوي ، نجد ان الاسطح تمتلك عيوب حجمية وسطحية وفراغات اثارت جدلاً واهتمام كثير من الباحثين واعتبرت تحدياً كبيراً في مجال التطبيقات المختلفة حيث استخدمت في تصميم مواد توصلها لدراسة الخصائص البصرية والكيميائية والمغناطيسية المنفردة الخواص. يعزى أهمية ذلك ان تلك المواد يمكن السيطرة عليها في تحديد طبيعته السطح من خلال حجم التأثير. مثل تعزيز خصائص البلورية وحجم وشكل الجسيمات المترابطة لتكوين الأغشية الرقيقة [5]. ان عملية البلورة ضمن النطاق البلوري وتشكيل جسيمات تمتلك ابعاد بقدر نصف قطر بور يؤدي الى زيادة التأثير الكمي لها مما يؤدي الى انحراف سلوك الامتصاص الى الجانب الايسر من الطيف الكهرمغناطيسي اي باتجاه الأشعة تحت البنفسجية [6] . ان فرق الطاقة يحدث نتيجة زياده تبلور المادة وظهور مستويات طاقه جديدة يؤدي الى توسيع فجوة الطاقة ضمن مدى محدد لحجم بلوري حيث تصل ٢,٤٠ الكترون فولت [7-11] . في بحثنا هذا تم تصنيع مفرق هجين CdS/Si ودراسة خواصه الكهروضوئية لبيان امكانية استخدامه كخلايا شمسية او كواشف ضوئية.

الجانب العملي :

تم تحضير الأغشية الرقيقة من مادة كبريتيد الكاديوم بسمك لايتجاوز (100 nm) و معدل الترسيب ٤٨ نيوتن متر/ثانية في درجة حرارة الغرفة وترسيبها على قوائد زجاجية باستخدام جهاز التبخير الحراري واخيراً تضع على سطح جهاز التبخير الحراري بغرفة تحت ضغط واطى 10^{-5} torr. علماً ان المسافة بين المصدر وقواعد الترسيب ٦,٥ سم. تُلدن الأغشية المحضرة من مادته كبريتيد الكاديوم على القواعد الزجاجية و ثم يلدن في ٢٠٠ و ٣٠٠ درجة مئوية. وأجريت

قياسات البصرية للاغشية باستخدام UV-Vis لجهاز المطياف الضوئي (شركة اليابان ١٦٠ Å شيمادزو) محدد لمدى الطول الموجي (٣٠٠-٨٠٠) نانومتر وتم الحصول على أنماط (XRD) بطول موجي $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$) في مجموعة 2θ بالمدى ١٠ و ٨٠ درجة. وأجريت قياسات مجهر القوة الذرية (AFM) نوع AA 3000، الولايات المتحدة الأمريكية) لتحديد حجم التضاريس والحجم الحبيبي .

٣. الحسابات والنتائج :

باستخدام حيود الاشعة السينية تم ملاحظة وحساب الحجم الحبيبي والتركيب البلوري للاغشية المحضرة من مادة كبريتيد الكاديوم والمرسبة على قواعد زجاجية . حيث ان مادة كبريتيد الكاديوم تمتلك عدة اطوار قد تكون شبائك مكعبة او سداسية او خليط بينهما [3,13,14].

تمثل القمة عند الزاوية ٢٦,٥ درجة انعكاسية براك عند معامل ميلر للسطح (٠٠٢) لغشاء CdS للبلورة ذات التركيب السداسي والتي تمتاز بمعاملات شبكية $a = 4.15 \text{ \AA}$ و $c = 6.58$ والتي تتفق مع المواصفة الدولية. (JCPDS card no. 41-1049) .

اضافة الى ذلك تم حساب معدل الحجم البلوري (D) باستخدام معادلة ديبيي شيرر [١٣]؛

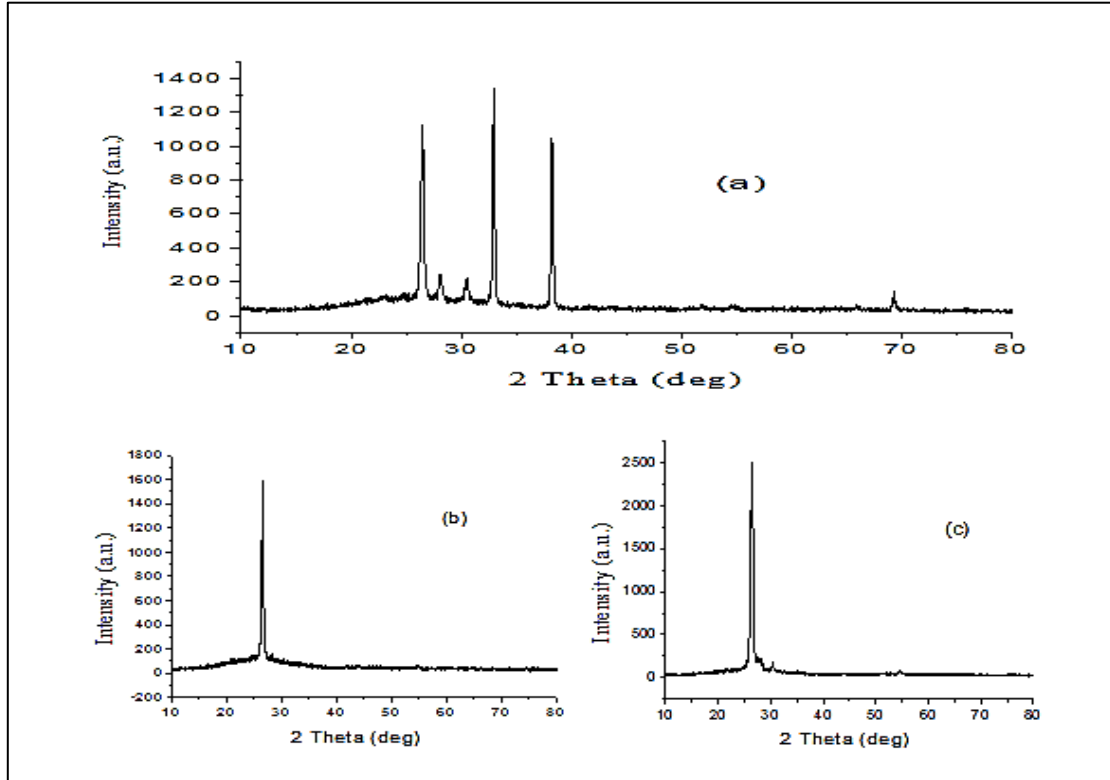
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

حيث ان K تمثل عامل الشكل بقيمة 0.9 و β تمثل عرض منتصف اعظم قمة و اشارت الحسابات ان الحجم الحبيبي لايتجاوز عن ٣٦ نانومتر . كذلك تم حساب كلا من التأثير الاجهادي المايكروي (ϵ) وكثافة الانخلاعات (σ) باستخدام العلاقات الاتية :

$$n = \frac{\beta \cos(\theta)}{4} \quad (2)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3)$$

تقدر قيمة الاجهاد المايكروي وكثافة الانخلاعات 7×10^{-4} و 8.5×10^{-4} lines⁻².m⁻⁴ لغشاء كبريتيد الكادميوم وكما موضح بالجدول ١:

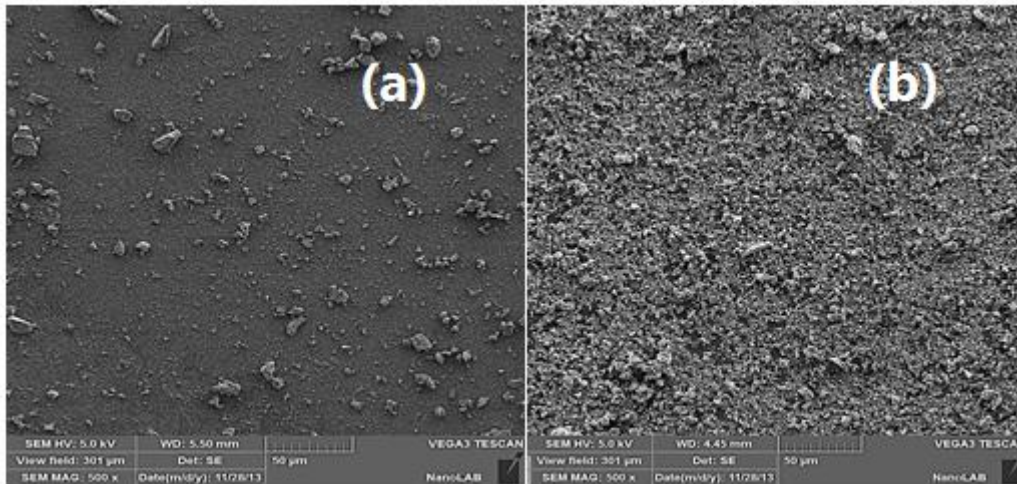


شكل (١): حيود الاشعاه السينيه لغشاء كبريتيد الكادميوم المرسب على الزجاج بدرجة حرارة ١٠٠ و ٢٠٠ درجة مئوية عند الغرفة ودرجة حرارة تالدين

جدول (١) بيانات حيود الاشعه السينيه لماده كبريتيد الكادميوم

CdS Thin films	2 Theta (deg)	β (deg)	D (nm)	$\delta \times 10^{14}$ (lines.m ⁻²)	$\eta \times 10^{-4}$ (lines ⁻² .m ⁻⁴)
As-prepared	32.90	0.17	46.85	٠4.55	7.39
	38.19	0.18	46.47	٠4.63	7.45
	26.41	0.29	27.14	13.56	12.76
100 °C	26.53	0.35	22.59	19.59	15.33
	27.14	0.23	35.34	٠8.00	9.80
200 °C	26.5٠	0.2٠	40.59	6.06	8.53

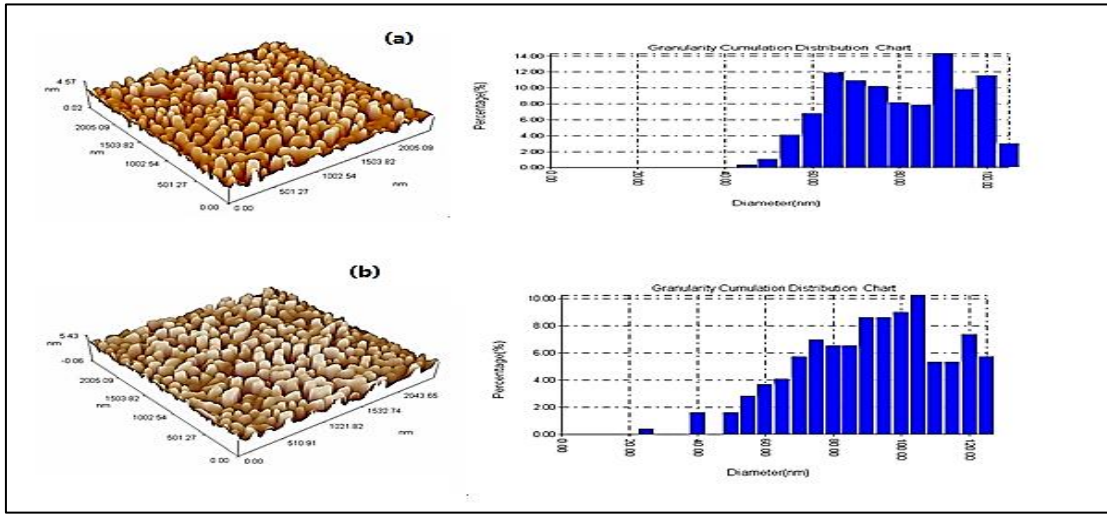
شكل ٢ يمثل صور SEM للاغشية المحضرة وبدرجاتي حرارة تليدين ١٠٠ و ٢٠٠ درجة مئوية . تؤكد تلك الصور على وجود جسيمات نانوية باشكال مختلفة مما تشير ان السطح وشكل السطح بمعدل حجم حبيبي يقدر من ٨٠ الى ١٠٠ نانومتر ويزداد الحجم بزيادة درجة حرارة التليدين .



شكل ٣: صور SEM للاغشية المحضرة وبدرجاتي حرارة تليدين ١٠٠ و ٢٠٠ درجة مئوية

شكل (٣) صور ثلاثية لغشاء كبريتيد الكاديوم المحضرة بدرجات حرارة مختلفة . نلاحظ ان سطح المادة المرسبة يغطي القاعدة باكملها من النانوية . من الواضح جليا من الشكل بان الجسيمات النانوية تكون مصطفة افقيا وذات قمم متجهة عموديا الى الاعلى وذات شكل شبه كروي .

تم حساب معدل الحجم الحبيبي باستخدام برنامج خاص Imigar 4.62 وكانت بحدود ٩٠ نانومتر; كما يلاحظ في الجدول (٢) . كانت قيمة حجم الجسيم اعلى من قيمته المحسوبة من خلال تحليل حيود الاشعة السينية . يعزى سبب الاختلاف بان فحص حيود الاشعة السينية يعتمد على العيوب بينما الاخر يقيس الحبيبية مباشرة دون الاخذ بنظر الاعتبار درجة العيوب البلورية [15]. كذلك يعزى كبر الحجم الحبيبي الى حدوث التراكم للجسيمات الصغيرة مع بعضها البعض لتكون جسيمة اكبر [16]. اكدت النتائج المستحصلة انه في زيادة درجة حرارة التليدين يحدث استطالة للجسيمات مما يؤدي ذلك الى تكون اشكال مختلفة متعددة الاضلاع.



شكل ٣ : صورة ثلاثية الابعاد لمجهر القوة الذرية والتوزيع الكاوسي للحجم الحبيبي لغشاء كبريتيد الكادميوم بدرجتي حرارة ١٠٠ و ٢٠٠ درجة مئوية.

جدول (٢) معدل الحجم الحبيبي و كثافة الخشونة ومعدل المسار الحر لغشائي كبريتيد الكادميوم المحضر بدرجة حرارة ١٠٠ و ٢٠٠ درجة مئوية.

CdS Thin films at annealing temperatures	Average grain size (nm)	Roughness density (nm)	RMS (nm)
100 °C	88.4	1.1	1.37
200 °C	96.5	0.57	0.68

تم قياس طيف النفاذية ضمن المدى المرئي والمنطقة فوق البنفسجية بمطياف ثنائي الحزمة نوع ٦,٥١ بالمدى ٣٠٠ الى ٨٠٠ نانومتر . ان اهمية المديات ضمن المدى الاشعه فوق البنفسجة يضيفه صفة حساب فجوة الطاقة البصرية اما المديات الاخرى فتحدد سلوك الاشعه ضمن مديات الامتصاص ومن الملاحظ بالشكل ان النفاذية البصرية لاتزيد عن ٢٠% بطول موجي لايزيد عن ٤٧٠ نانومتر .

تم حساب معامل الامتصاص بتطبيق معادلة تاوس وتم الحصول على قيمة فجوة الطاقة:

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^n \quad \dots \dots \dots (4)$$

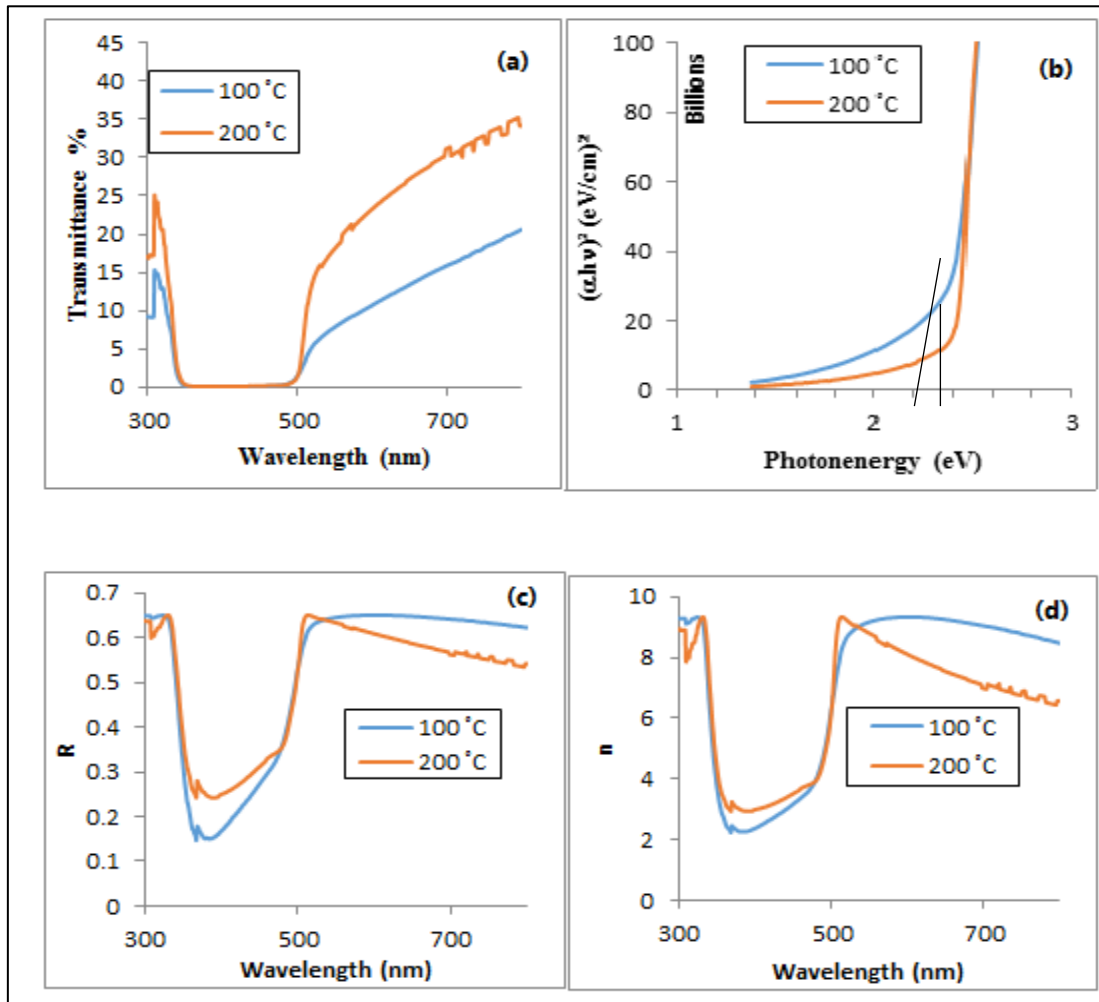
تمثل α معامل الامتصاص ($\alpha = 2.303A/t$) و $h\nu$ تمثل طاقة الفوتون ، E_g تمثل فجوة الطاقة البصرية عند ($n=0.5$) ومن خلال الرسم البياني ل $(\alpha h\nu)^2$ في المحور العمودي و فجوة الطاقة في المحور الافقي يكون خط المماس والذي يتقاطع مع طاقة الفوتون عند $(\alpha h\nu)^2 = 0$ يمكن تحديد فجوة الطاقة وكما موضح من الشكل 4b. وهذا يعني ان الامتصاصية تقل بزيادة الطول الموجي وهذه الزيادة يعزى لحضور فجوة الطاقة بتلك المديات .

ان فجوة الطاقة البصرية تتغير من ٢,٣ الى ٢,٤٢ إلكترون فولت للاغشية المحضرة بدرجة حرارة تلدين ١٠٠ و ٢٠٠ درجة مئوية.

تم حساب الانعكاسية R ومنها تم حساب معامل الانكسار n ; وفق المعادلة التالية [١٨] .

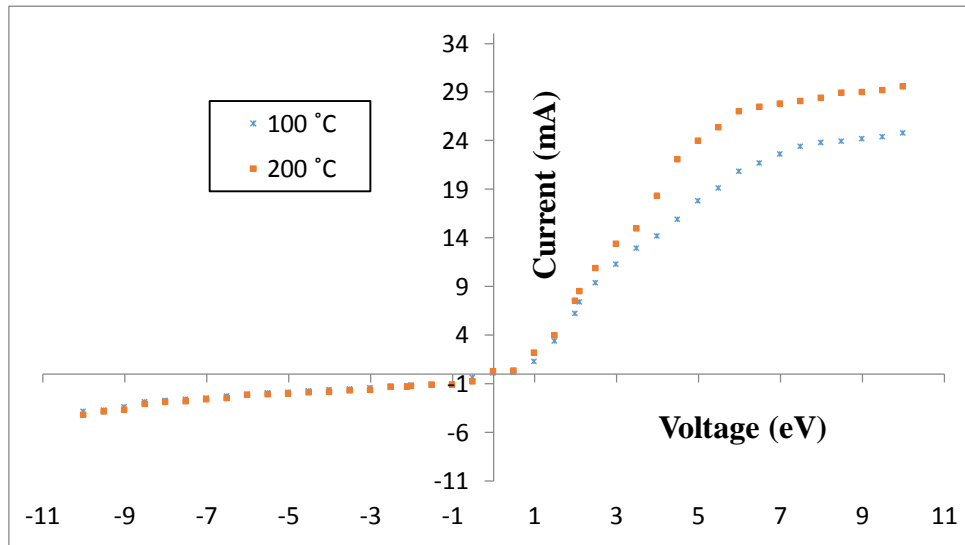
$$n = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}} \dots \dots \dots (5)$$

الشكل 4d يمثل التغير لمعامل الانكسار كدالة للطول الموجي لغشاء كبريتيد الكاديوم بدرجة حرارة ١٠٠ و ٢٠٠ درجة مئوية حيث نلاحظ زيادة في الانعكاس للاشعة الساقطة عندما تقترب طاقة الفوتونات الساقطة من قيمة فجوة الطاقة وبعد ذلك تقل تدريجيا مع زياده طاقة الفوتون وهذا مايفسر نفس السلوك لمعامل الانكسار كونه دالة الى الانعكاسية



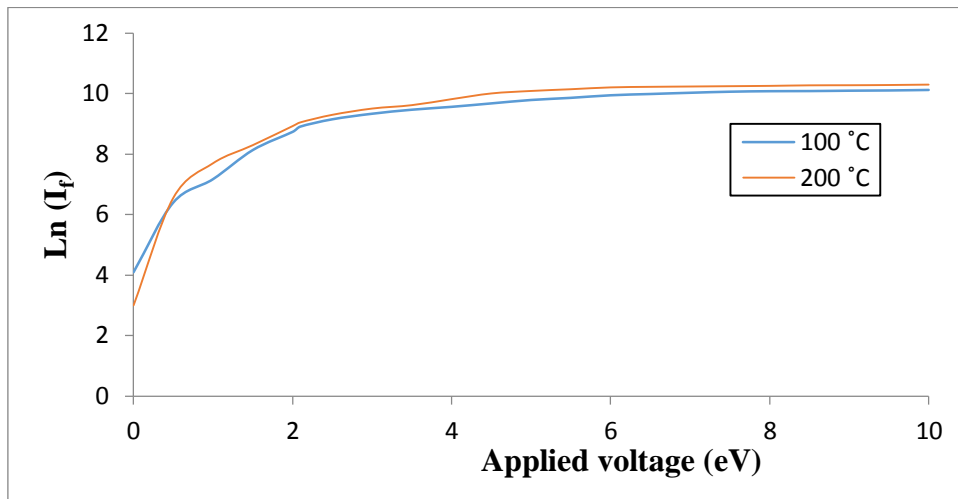
الشكل ٤ : النفاذية وفجوة الطاقة والانعكاسية ومعامل الانكسار على التوالي لاغشية كبريتيد الكاديوم والملدنه بدرجة حرارة ١٠٠ و ٢٠٠ درجة مئوية .

الشكل ٥ يمثل خصائص التيار - الفولتية في الانحياز الامامي والعكسي للمفروق الهجين CdS/ p-Si عند درجة حرارة ١٠٠ و ٢٠٠ درجة مئوية . ان التيار المتولد بالاتجاه الامامي يزداد بزياده الفولتية المسلطة بصورة مباشرة عند فولتية مجهزة مقدارها ٢ فولت ويمثل تيار اعادة الالتحام عند قيم الفولتيات القليلة ويعتمد على مقاومة النظام المستخدم اما في حالة الانحياز العكسي فلا نلاحظ سوى تغير طفيف في التيار



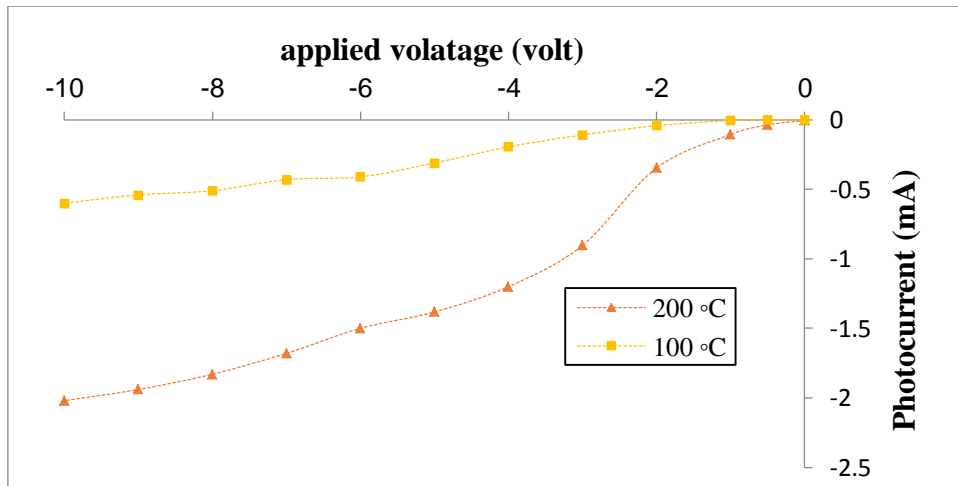
الشكل ٥ : خصائص التيار - الفولتية في الانحياز الامامي والعكسي للمفروق الهجين CdS/ p-Si

ويبين الشكل ٦ العلاقة بين $(\ln I_f)$ والجهد المسلط على المفروق الهجين بالانحياز الامامي في حالة الظلام لغشائين رفسقة عند درجتى حرارة تليدين . وكان عامل المثالية 2.1 للمفروق الهجين ذو الغشاء الملدن بدرجة حرارة ١٠٠ درجة مئوية اما الاخر فلايزيد عن 1.9 مما يشير الى زياده تحسن المفروق الهجين تعتمد على درجة حرارة التليدين .



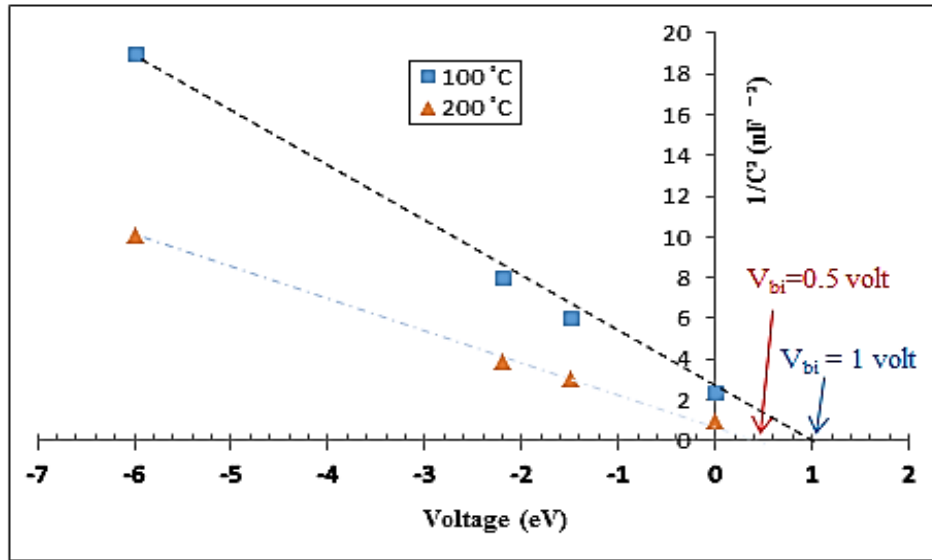
الشكل ٦ : العلاقة بين $(\ln I_f)$ والجهد المسلط على المفرق الهجين بالانحياز الامامي في حالة الظلام

يبين الشكل ٧ العلاقة بين الفولتية المسلطة على المفرق الهجين وبانحياز عكسي مع التيار الضوئي المتولد والمحضر من غشاء ملدن بدرجتي حرارة مختلفة. اظهرت النتائج ان التيار الضوئي المتولد يزداد بمقدار مضاعف بزباده درجة حرارة التلدين لتصل قيمته الى ٢ ملي امبير عند فولتية مقدارها ١٠ فولت بالانحياز العكسي



شكل ٧ : العلاقة بين الفولتية المسلطة على المفرق الهجين وبانحياز عكسي مع التيار الضوئي.

يبين الشكل ٨ علاقة خطية بين $1/C^2$ و الجهد المسلط بالانحياز العكسي للمفرك الهجين . تم الحصول على قيم فولتية البناء وكانت هـ ١,١ فولت عند درجة حرارة تليدين ١٠٠ درجة مئوية ٠,٦ فولت عند ٢٠٠ درجة مئوية . وهي تمثل الطاقة اللازمة لانتقال الالكترون بين كل السليكون ومادة كبريتيد الكادميوم.



الشكل ٨: علاقة خطية بين $1/C^2$ و الجهد المسلط بالانحياز العكسي للمفرك الهجين

الاستنتاجات

ان الاغشية المحضرة من مادة كبريتيد الكاديوم والمرسبة بطريقة التبخير الحراري في الفراغ على كل من الزجاج والسليكون امتازت بما ياتي :

١. جميع الاغشية المحضرة كانت من الشبائك البلورية المكعبة والسداسية المختلطة.
٢. طريقة التبخير الحراري في الفراغ ملائمة جدا لتحضير الاغشية الرقيقة وذلك لحصولنا على سطوح متجانسة ومنتظمة .
٣. من دراسة خصائص المفرق تبين انه يصلح ككاشف للاشعة المرئية ، كذلك يمكن استخدامه كخلية شمسية .

Reference

- [1] A. Henglein, Chem. Rev. 89, 1861 (1989).
- [٢] A. P Alivisatos, Science 271, 933 (1996)
- [٣] H. Weller, Adv. Mater. 5, 88 (1993).
- [٤] C. Petit, M.P. Pilleni, J. Phys. Chem. 92, 2282 (1988.)
- [٥] N. Hebalkar, A.Lodo, S.R. Sainkar, J. Mater Sci.36, 4377 (2001).
- [٦] G. B. Banfi, V. Degiorgio, D. Ricard, Adv. In Phys, 47, 447 (1998).
- [٧] R. Rossetti, S. Nakahara, L.E. Brus, J. Chem. Phys.79, 1086 (1983).
- [٨] A. Berman, D. Charych, Adv. Mater. 11, 296 (1999).
- [٩] C. J. Barrelet, Y. Wu, C.M. Lieber, J. Am. Chem. Soc. 125, 11498 (2003).
- [١٠] V. L. Kolvin, M. C. Schlamp, A. P. Alivisatos, Nature 370, 354 (1994).
- [11] R. Banerjee, R. Jayakrishnan, P Ayyub, J Physics Condens Matter 12, 10647 (2000).

- [12] G. Brusatin, M. Guglielmi, P. Innocenzi, A. Martucci, G. Scarinci, J. Electrocer. 151,4(2000)
- [13] M. Tamborra, M. Striccoli, R. Comparelli, M. L. Curri, A. Petrella and A. Agostiano, Nanotechnology 15, 5240(2004)
- [14] N. Tessler, V. Medvedev, M. Kazes, S. Kan and U. Banin, Science 295, 1506 (2002)
- [15] L. Klimov, A. A. Mikhailowsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hallingsworth and C A Leatherdole, Science 290, 340 (2000) .
- [16] D Battaglia and X Peng, Nano Letter. 2, 1027 (2002)
- [17] M. Abdulkhadar and Binny Thomas, Nano Structured Material. 5, 289 (1995)
- [18] J. Nanda, K. S. Narayan, Beena Annie Kuruvilla, G. L. Murthy, D. D. Sharma, Applied Physics, 72, 11(1998).
- [13] Ravichandran K, Philominathan P, *Applied Surface Science*, 255, 5736(**2009**).
- [14] Soundeswaran S, Senthil Kumar O, Dhanasekaran R, *Materials Letters*, **2004**, 58, 2381.