



## تأثير الأرصيات على البنية التركيبية والخواص الضوئية لأفلام CdS المرسبة كيميائيا.

### Influence of substrates on the structural and optical properties of chemically deposited CdS films

*Jae-Hyeong Lee*

#### الخلاصة

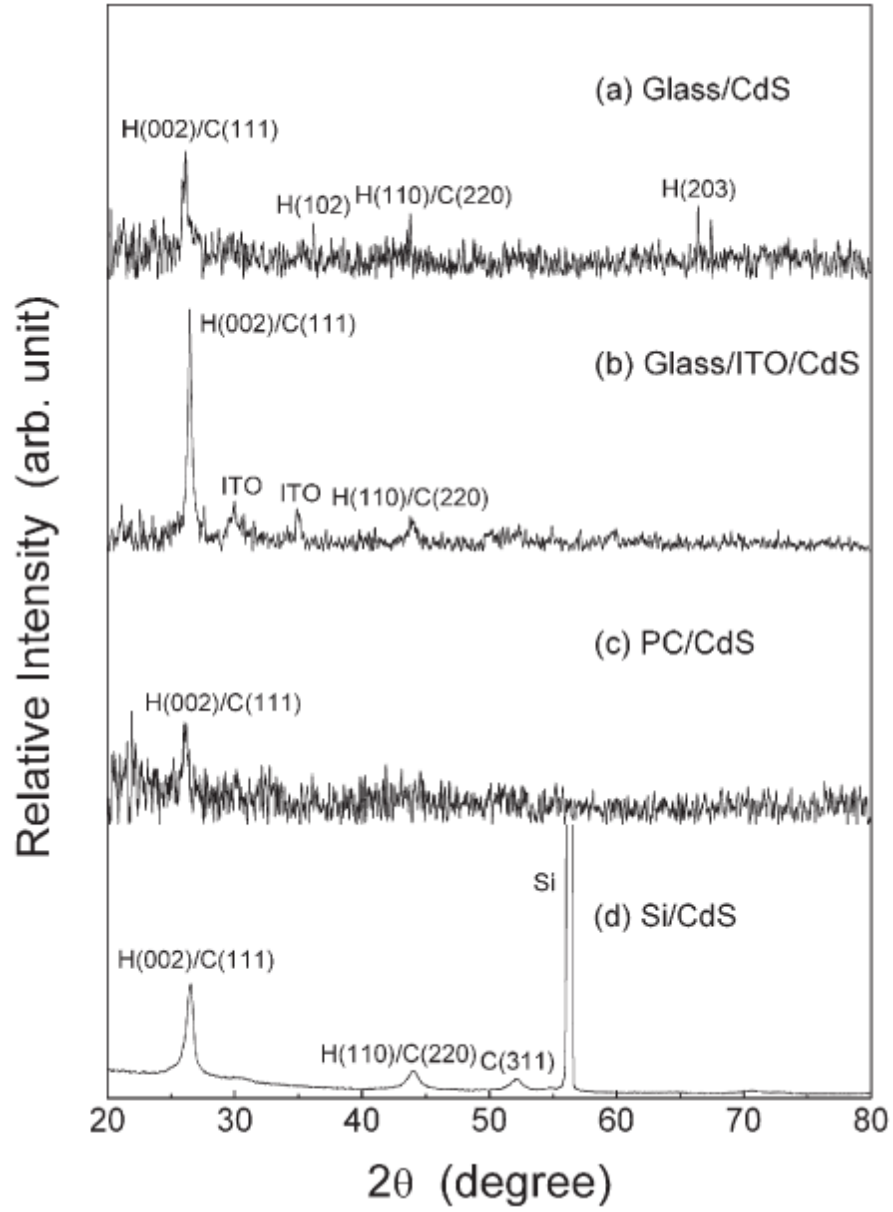
تم ترسيب أفلام كبريتيد الكاديوم (CdS) Cadmium sulfide بطريقة الترسيب الكيميائي على أرضيات من الزجاج، و polycarbonate (PC) و polyethylene terephthalate (PET)، والسليكون Si. تم دراسة تأثير نوع الأرضية على البنية التركيبية والخواص الضوئية للأفلام. وجد ان هناك اتجاه مفضل للتبلور لنمو الأفلام على الزجاج على امتداد المحور c (عموديا على مستوى الأرضية) ينتج عنه قمة سداسية قوية (002) أو مكعبة (111)، بغض النظر عن وجود طبقة ITO. وعلى كل حال مثل هذا الاتجاه المفضل يتناقص أو يختفي عندما يتم الترسيب على أرضية من PC أو PET. بلورة أفلام CdS على الزجاج والسليكون أفضل من تلك على الأخرى. متوسط النفاذ للأفلام على PC و PET حوالي 50% و 55% على التوالي ويزداد حتى 70% على أرضية الزجاج. التحسن في النفاذ تم الحصول عليه من أرضيات مغطاة ب ITO.



## 1. المقدمة Introduction

ينتمي CdS إلى مركب II-VI شبه الموصل، وله تطبيقات مهمة في الخلايا الشمسية والكواشف الضوئية والأجهزة الالكتروضوئية [1-3]. انها أيضا مفضلة كطبقة تعمل كنافذة تستخدم في العديد من الخلايا الشمسية لما لها خواص ضوئية وكهربية [4-7]. أفلام CdS المرسبة على أرضيات من الزجاج تم دراستها بشكل موسع. ولكن الأجهزة التي تستخدم الزجاج كأرضية للأفلام غالبا ما تكون ثقيلة ويمكن ان تنكسر بسهولة، في حين ان الأفلام المرسبة على أرضيات من مواد عضوية لها الكثير من المزايا مثل وزنها الخفيف ومقاومتها للكسر ويمكن ثنيها وحملها بسهولة. العديد من التقنيات مثل التبخير في الفراغ [8] vacuum evaporation والترسيب بالرذاذ spray deposition والترسيب الكهربائي electrodeposition [9]، وشاشة الطباعة screen printing [10]، والترسيب بالأبخرة الكيميائية chemical vapor deposition والانتزاع sputtering [11]، والترسيب في الحوض الكيميائي chemical bath deposition (CBD) [12-16] وتفاعل ايونات طبقة الغاز reaction ion layer gas (ILGAR) [17] استخدمت لصناعة أفلام CdS ولكن، هناك بعض المشاكل في كل طريقة. على سبيل المثال من الصعب الحصول على أفلام CdS متجانسة التركيب الكيميائي stoichiometric بواسطة طريقة التبخير ويتطلب درجات حرارة عالية في الترسيب بالرذاذ [15]. في الوقت الحالي تجذب تقنية الترسيب في الحوض الكيميائي CBD انتباه الكثيرين لأنها غير مكلفة نسبيا، وسهلة ومناسبة للترسيب على أسطح بمساحات كبيرة. وكذلك ما يميز هذه التقنية انخفاض درجة الحرارة المطلوبة للترسيب (اقل من 90°C) كما انها لا تقتصر على نوع محدد من الأرضيات المستخدمة للترسيب.

في هذا البحث دراسة عن البنية التركيبية والخواص الضوئية لأفلام CdS المرسبة بالطريقة الكيميائية على أرضيات من (PC) polycarbonate وpolyethylene وterephthalate ((PET)، والسليكون والزجاج. كشفت هذه الدراسة ان هذه الأفلام يمكن ان تدخل في صناعة خلايا شمسية مرنة.

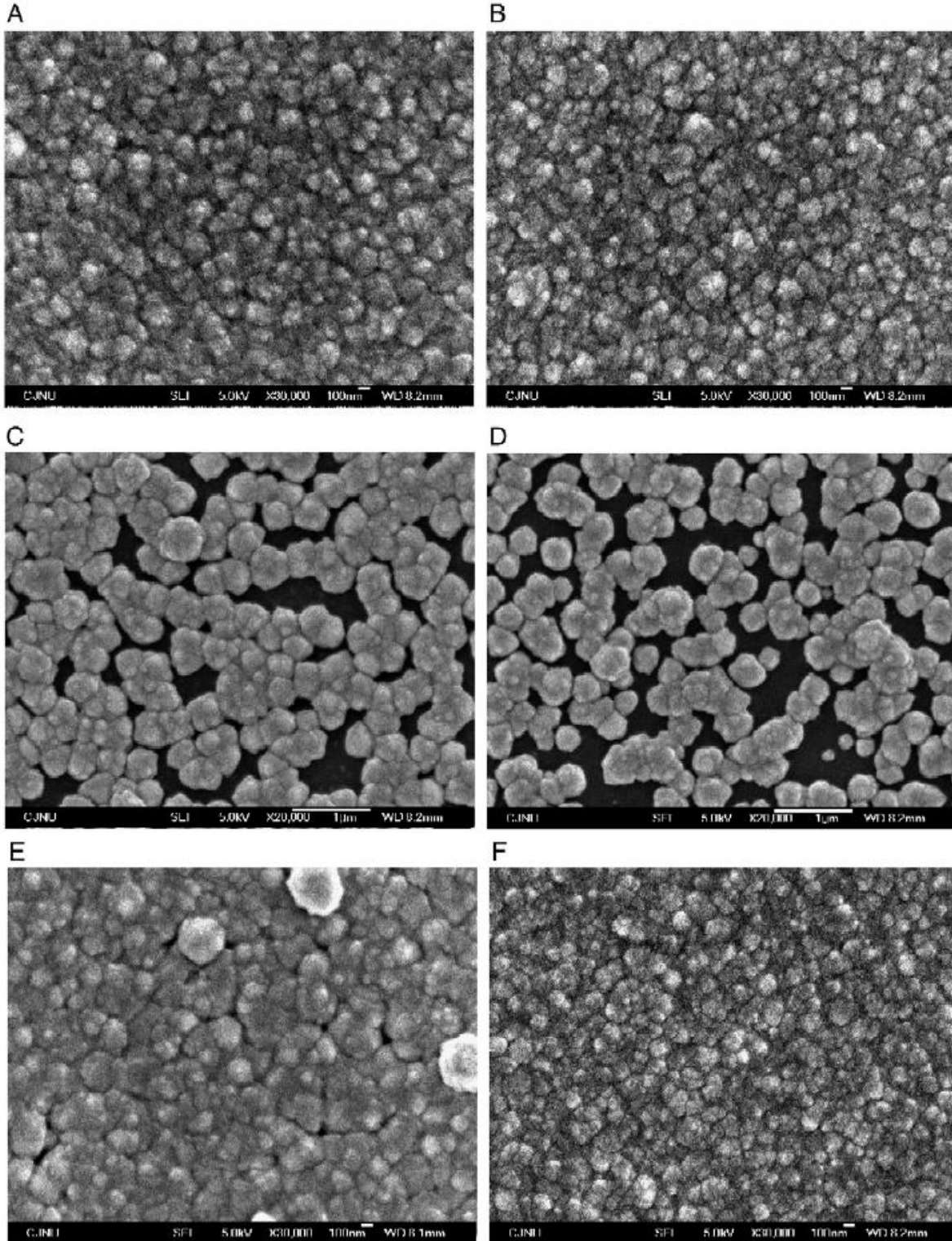


الشكل 1. نماذج حيود XRD لأفلام CdS المرسبة على أرضيات مختلفة



## 2. التجربة العملية Experimental

تم ترسيب أفلام CdS بالطريقة الكيميائية من محلول مائي يحتوي على اسيتات الكاديوم  $(\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2, \text{CdAc}_2)$  و thiourea  $((\text{NH}_2)_2\text{CS})$  والامونيا  $(\text{NH}_3)$  واسيتات الامونيا  $(\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{COO}), \text{NH}_4\text{Ac})$ . تم استخدام  $0.025 \text{ M}$  من اسيتات الكاديوم و  $0.05 \text{ M}$  من thiourea كمصدر للكاديوم والكبريت على التوالي. العامل المركب  $\text{complexing agent}$  يشكل مركب الكاديوم والذي يحرر ببطء ايونات  $\text{Cd}^{+2}$  للتفاعل التالي مع ايونات  $\text{S}^{-2}$  كان الامونيا. استخدمت  $0.1 \text{ M}$  من اسيتات الامونيا كمحلول مخفف. الأرضيات التي استخدمت في هذه الدراسة هي زجاج من نوع Corning 7059 glass وزجاج مغطى بطبقة ITO (indium-tin-oxide) و PC و PET و سليكون من النوع الموجب. لقد تم اختيارهم لدراسة تأثير أنواع مختلفة من الأرضيات. تم تثبيت الأرضية النظيفة بشكل عمودي باستخدام حامل من التيفلون في وعاء مغلق وكمية من المياه المؤينة كافية لعمل حجم كامل من محلول  $1500 \text{ ml}$  تم نقله إلى الحوض. تم الحفاظ على درجة حرارة المحلول عند  $75^\circ\text{C}$ . قيمة pH الابتدائية للمحلول كانت حوالي 11. بعد التفاعل لمدة 50 دقيقة تم اخذ الأرضيات المغطاة خارج المحلول. كل أفلام CdS لها سمك حوالي  $300 \text{ nm}$  وأظهرت نتائج إعادة تصنيع جيدة.



الشكل 2. صور SEM لأفلام CdS المرسبة على أرضيات مختلفة: (A) glass/CdS (B) Si/CdS (F) PET/ITO/CdS (E) PET/CdS (D) PC/CdS (C) glass/ITO/CdS



### 3. النتائج والمناقشة Results and discussion

أفلام CdS التي ترسبت على الزجاج التصقت به تماما وبدت عاكسة للضوء. كذلك الأفلام التي ترسبت على الزجاج المغطى بـ ITO كانت أكثر عاكسية من تلك الأفلام التي ترسبت على الزجاج. ولكن الأفلام التي ترسبت على أرضيات من PC و PET كانت أكثر سماكة و اقل التصاقا ذات شكل حبيبي. كذلك كان من الصعب الحصول على أفلام منتظمة على أرضيات من PC و PET.

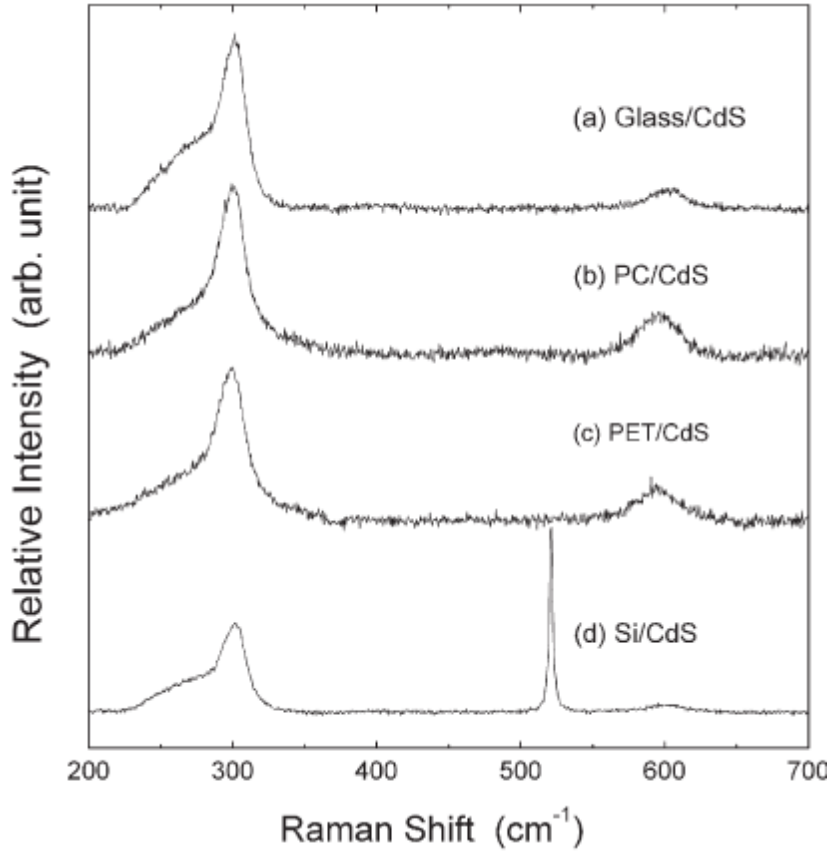
الشكل 1 يوضح نماذج حيود أشعة اكس لأفلام CdS المترسبة على الأرضيات المختلفة. فيلم CdS على الزجاج يحتوي على قمم حيود مختلفة، مما يشير إلى ان الأفلام متعددة البلورة polycrystalline بطبيعتها. القمة عند الزاوية  $2\theta=26.14^\circ$  ترتبط مع خليط من المستويات السداسية (002) والمستويات المكعبة (111)، القمة عند الزاوية  $2\theta=36.2^\circ$  تقابل المستوى السداسي (102)، والقمة عند الزاوية  $2\theta=43.8^\circ$  ترتبط مع المستويات السداسية (110) والمكعبة (220) والقمة عند الزاوية  $2\theta=66.42^\circ$  تقابل المستويات السداسية (203). القمم عند (002) و(110) و(111) والمكعب (220). ولكن القمم الأخرى لطور المكعب في CdS لم تظهر. ولهذا، فانه من المحتمل ان بنية الأفلام هي في الأغلب سداسية وهذا مماثل لما ذكر في بحوث أخرى [18]. تقارير وبحوث عديدة سابقة على خواص البنية التركيبية لأفلام CdS المرسبة كيميائيا تشير إلى وجود خليط من التراكيب المكعبة والسداسية [19-21]. يمكن لكبريتيد الكاديوم ان يوجد في طور بلوري مكعب و طور بلوري سداسي. الأفلام الأخيرة استخدمت كطبقات تعمل كنافذة لتشكيل وصلة CdS/CdTe (CdS/CdTe heterojunction). عندما رسب فيلم CdS على أرضية زجاجية مغطاة بـ ITO فان قمم حيود أشعة اكس ظهرت عند  $2\theta=26.46^\circ$  و  $43.78^\circ$  والتي تقابل خليط من مستويات سداسية (002)/مكعبة (111) ومستويات سداسية (110)/ ومستويات مكعبة (220) على التوالي. في نفس الوقت، ازداد ارتفاع القمة عند  $26.46^\circ$  وانخفضت القمة عند  $43.78^\circ$ ، مما يشير إلى ان الاتجاه المفضل للمستويات السداسية (110)/ المكعبة (220) ازدادت. ولأرضيات من PC فقط قمة واحدة ظهرت عند  $2\theta=26.36^\circ$  التي تحدد خليط المستويات السداسية (002) والمكعبة (111). للأفلام التي رسبت على أرضية من PET مغطى بـ ITO لوحظت قمة واسعة تعود لمادة الأرضية PET عند الزاوية  $2\theta$  تساوي  $26^\circ$ . لكن تركيب فيلم CdS المرسب على أرضيات PET لم تكن واضحة ومفهومة من خلال نماذج حيود أشعة اكس، لان قمم الحيود لأفلام CdS غمرت في القمة القوية لحيود أرضية PET.



الفيلم الذي رسب على أرضية السليكون عرض قمم حيود ترتبط بالسليكون وكذلك CdS. ولقد لوحظ ان قمة (311) لبنية المكعبة تظهر بوضوح في نماذج الحيود.

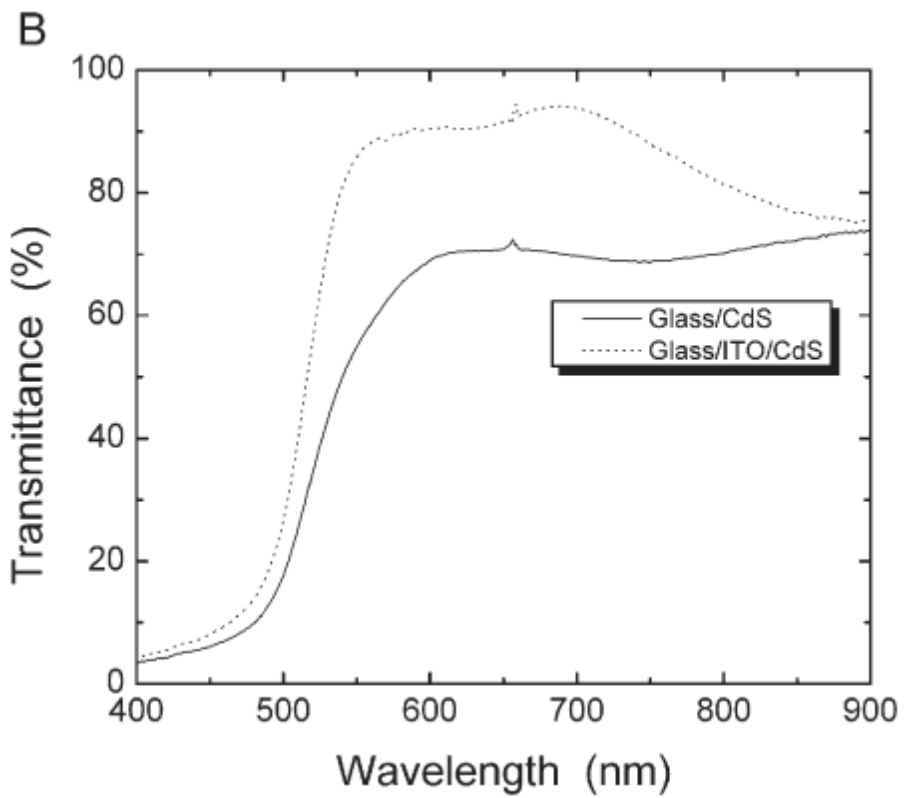
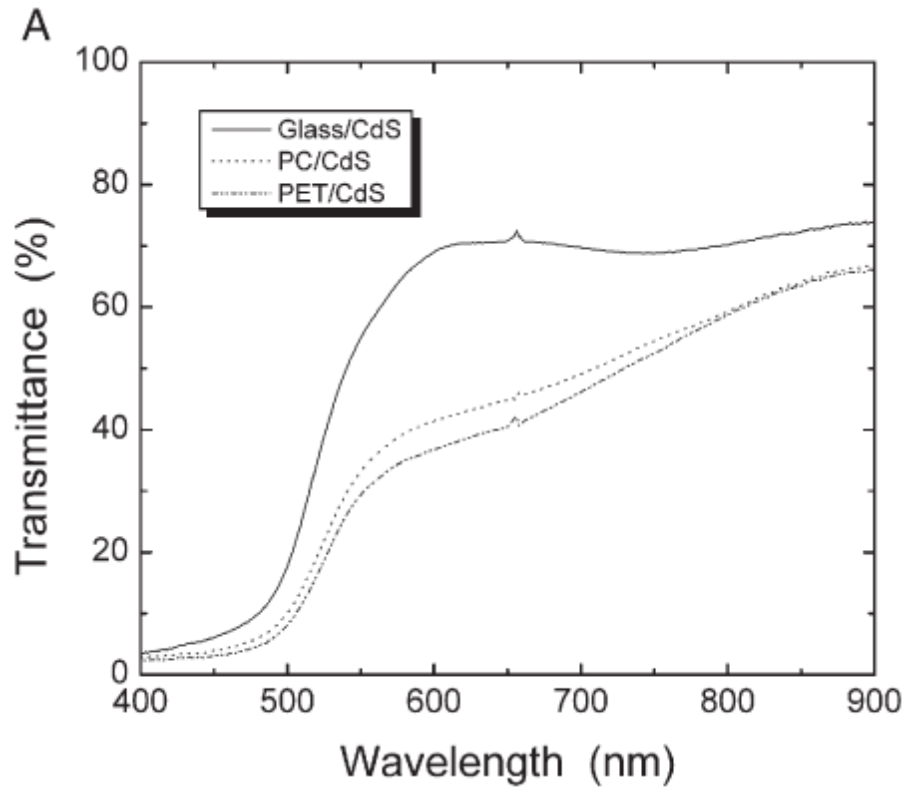
الشكل 2 يوضح صور SEM لأفلام الـ CdS التي رسبت على أرضيات مختلفة. أفلام CdS المتكونة على أرضية الزجاج أظهرت بنية حبيبية متراسة ذات حدود بينية واضحة، في حين ان الجسيمات الممتصة (adsorbed) مفرغة وذات سطح مسامي ظهرت على الأفلام المترسبة على أرضية PC و PET. كذلك لأرضية الزجاج لم يوجد جسيمات ممتصة غروية (colloidal) وهناك تباين واضح في أحجام الحبيبات وانتظامها، مما يقترح بان هناك تكون نوي (nucleation) منتظم على كامل سطح الأرضية. حجم الحبيبة في الأفلام المترسبة على الزجاج كان 200nm في حين حجم الحبيبات على أرضيات الـ PC و PET كان 400nm، على التوالي. ومن الجدير ملاحظته ان أفلام الـ CdS المترسبة على أرضية السليكون تظهر سطح أكثر تلاصقا ونعومة من أرضيات الزجاج.

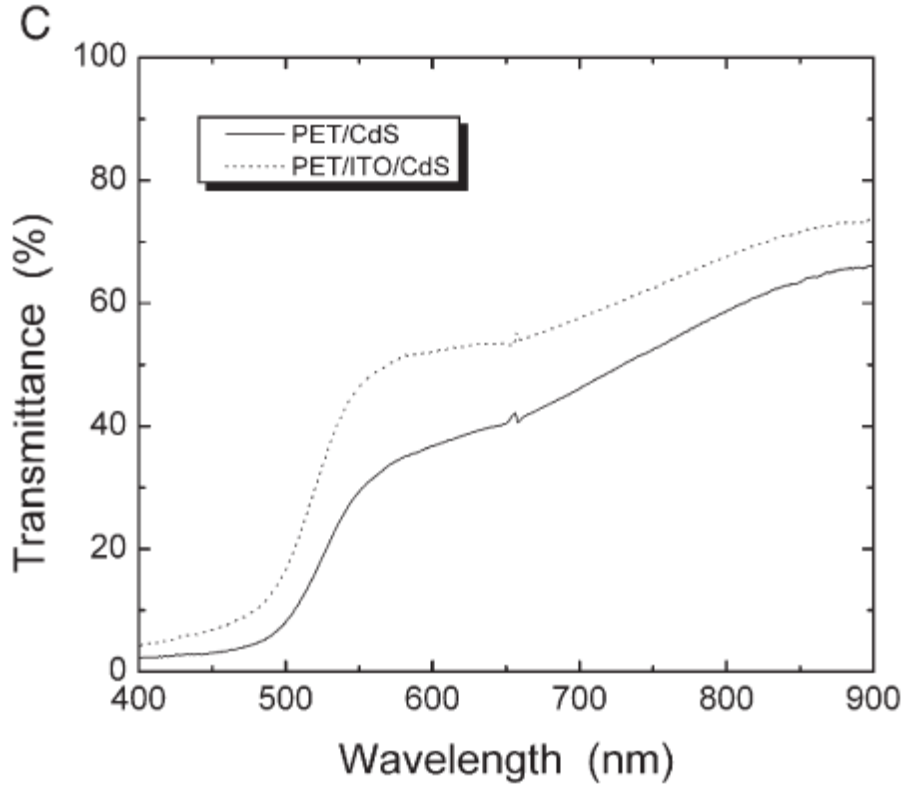
طيف رامان عند درجة حرارة الغرفة لأفلام CdS على الأرضيات المختلفة موضح في الشكل 3. تم تسجيل طيف رامان لعينات الأفلام باستخدام مطياف رامان الليزري (SPEX Laser-Raman spectrometer) (14018). استخدم كمصدر ارجون الليزر ذو طول موجي 488 nm وبقدرة 50 mW. دالة لورانتران Lorentzian لشكل الخط وجدت انها تلائم طيف رامان من ناحية موقع القمة واتساع الخط الطيفي عند المنتصف FWHM. طيف رامان لأفلام CdS ذات خطوط واضحة عند  $300 \text{ cm}^{-1}$  تقريبا، تقابل الرتبة الأولى لتشتت نمط الفونون الضوئي الطولي (longitudinal optical LO). موقع القمة مزاح قليلا نحو عدد الطول الموجي الأقل بالنسبة لموقع القمة في طيف رامان لكثافة CdS ( $305 \text{ cm}^{-1}$ ) [22]. يعود هذا الانزياح للتأثير الناتج عن حجم الحبيبات [23,24]، أي ان تأثير الأبعاد على الخواص الاهتزازية في البلورة الصغيرة. الرتبة الثانية من التشتت لفونونات الأنماط الطولية أيضا ظهرت عند  $600 \text{ cm}^{-1}$  تقريبا. الخواص الأساسية لطيف رامان هي اتساع القمة 1LO لأرضيات PC و PET، وذلك بسبب زيادة تشويه البنية والتركيب. قيمة اتساع القمة عند المنتصف FWHM لـ CdS على PC و PET كان 26 و  $28.2 \text{ cm}^{-1}$  على التوالي. هذه القيم أعلى من تلك في الزجاج ( $17.1 \text{ cm}^{-1}$ ) وفي السليكون ( $17 \text{ cm}^{-1}$ ). التضييق في قمة رامان تعود إلى تحسن التبلور في CdS [22]. ولهذا فان قياسات طيف رامان تشير إلى ان أفلام CdS على أرضيات الزجاج والسليكون لها بلورة أحسن من أفلام CdS على أرضيات PC و PET، وهذه النتيجة تتفق أيضا مع قياسات حيود أشعة اكس XRD.



الشكل 3. طيف رامان لأفلام CdS المترسبة على أرضيات مختلفة.







الشكل 4. تأثير أنواع الأرضيات على النفاذ الضوئي (optical transmittance) لأفلام CdS: (A) الزجاج، PC، وPET، (B) الزجاج والزجاج/ITO، (C) PET، وPET/ITO.

تم قياس الخواص الضوئية لأفلام CdS بزواوية سقوط عمودية في مدى طول موجي من 300 إلى 900 nm. الشكل 4 يوضح النفاذ الضوئي لأفلام CdS المترسبة على أرضيات مختلفة. نفاذ عالي في مدى الطيف المرئي تم ملاحظته في الأفلام على الزجاج. متوسط النفاذ للأفلام على PC وPET كان حوالي 50% و55% على التوالي وازداد إلى 70% لأرضية الزجاج.

التحسن النسبي في النفاذ الضوئي كان أكبر عند أطوال موجية أقصر. بالإضافة إلى النفاذ يزداد عندما رسبت الأفلام على الأرضيات المغطاة بـ ITO، كما هو موضح في الشكل 4 (B) و (C). امتصاص الضوء في مدى الطول الموجي الأطول (520 nm) يكون عادة بسبب عيوب بلورية مثل حدود الحبيبات والاضطرابات في الموضع [15]. القيمة الكبيرة في النفاذ حصلنا عليها من الأفلام على الزجاج والأرضيات المغطاة بـ ITO وهذا يعني أن أفلام CdS التي نمت على هذه الأرضيات تمتلك أقل تشويه، وعليه فإن



خواصها الكهربائية ستكون أفضل. باستخدام التعبير القياسي للانتقال المباشر بين حزمتي القطع المكافئ  $(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g)$  لطبقات CdS تحت الدراسة تم تحديدها بواسطة استقراء المنحنيات الخطية المتناسبة مع  $(\alpha hv)^2$  مقابل  $hv$  إلى  $(\alpha hv)^2 = 0$ . حزم الفجوات (band gaps) للعينات التي نمت على أرضيات PC و PET وجدت انها تساوي 2.32 و 2.31 eV، على التوالي. تزداد فجوة الطاقة  $E_g$  قليلا إلى 2.37 eV للأفلام التي ترسبت على أرضيات الزجاج. انحراف هذه القيم عن قيم الكتلة القياسية 2.42 eV [25] يعود إلى الحجم الصغير للحبيبات. في حين ان أرضيات الزجاج و PET المغطى ب ITO تزداد  $E_g$  إلى 2.41 eV و 2.34 eV.

#### 4. الاستنتاج Conclusion

تم ترسيب أفلام CdS على أنواع مختلفة من الأرضيات بواسطة تقنية حوض الترسيب الكيميائي. نوع الأرضية يلعب دورا مهما خلال نمو أفلام CdS الرقيقة. أفلام CdS على أرضية من الزجاج عرضت تركيب سداسي الأضلاع hexagonal باتجاه (002)، ولكن هذا الاتجاه المفضل يتناقص أو يختفي عندما يكون الترسيب على أرضية من الـ PC أو PET. أفلام CdS على الزجاج والسليكون Si كان لها أفضل تركيب بلوري من أفلام CdS على أرضيات PC و PET. بالرغم من جودة أفلام CdS المترسبة على PC و PET أسوء نوعا ما من أرضيات الزجاج والسليكون، إلا ان إمكانية الحصول على أفلام منتظمة على أرضيات مغطية بمادة ITO العضوية بينت ان لها تطبيقات في الكواشف الضوئية photodetectors والخلايا الشمسية photovoltaics.

تمت الترجمة بواسطة المركز العلمي للترجمة

[www.trgma.com](http://www.trgma.com)

4-8-2011