



تحضير ودراسة مركب $Cu_{0.5}In_{0.5}S_2$ المحضر بطريقة الرش الكيمياوي الحراري

عصمت رمزي عبد الغفور* خليل ثابت حسان* عصام محمد ابراهيم** عادل صبحي معنوك*

جامعه الانبار - كلية العلوم
جامعه بغداد - كلية العلوم

الخلاصة:

تم تحضير غشاء من $Cu_{0.5}In_{0.5}S_2$ بطريقة التحلل الكيمياوي الحراري على قواعد من الزجاج وبأبعاد 25×25 ملم , وبحرارة سطح 350 ± 10 درجة سليزية . تم قياس سمك النماذج وقد وجد ان السمك 500 ± 20 نانو متر . اظهرت دراسة السطح ان الأفلام المحضرة كانت صقيله وبأحجام متباينة وموزعة على معظم السطح . تم دراسة الخواص البصرية باستخدام الـ UV-VIS بمدى طول موجي من 300-1000 نانو متر . امتلك الغشاء المحضر انتقالات الكترونية مسموحة بفجوة طاقة (2.9 eV) . ان هذا التعريض في قيمة فجوة الطاقة هو دالة للنقصان في أ لحجم الحبيبي . اظهر الغشاء المحضر مراكز اقتناص جيد لمدى طول موجي عريض مما يعني ان هذا الغشاء هو ممكن استخدامه في تطبيقات الكهرو بصرية مثل الخلايا الشمسية . اظهرت نتائج القياسات الكهربائية ان الغشاء من النوع P-type.

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: 2012/6/15
تاريخ القبول: 2013/10/7
تاريخ النشر: 2013 / 11 / 30
DOI: 10.37652/juaps.2013.83046

الكلمات المفتاحية:

مركب $Cu_{0.5}In_{0.5}S_2$ ،
تحضير ،
رش كيمياوي حراري .

المقدمة

ان تطور التقنيات الحديثة اعطى زيادة في تحسين نوعية الحياة المعاصرة والذي يعتمد بشكل اساسي على مواد اشباه الموصلات. ان علم وتقنية الاغشية الرقيقة لاشباه الموصلات له دور حاسم في تطور تقنيات الصناعات الحديثة. تعتبر مواد اشباه الموصلات المحضرة على شكل اغشية رقيقة ملائمة للتطبيقات في مجالات الالكترونات المايكروية، الالكترونات الضوئية، تقنيات الاتصالات، توليد الطاقة، اجهزة الصيانة وغيرها [1]. $CuInS_2$ هو احد انواع اشباه الموصلات من نوع $III-VI_2$ والتي تتبلور في مركبات الجالكوبيرايت والسفلورايت chalcopyrite and sphallerite والتي تمتلك فجوة طاقة مباشرة بحدود (1.3-1.5eV) ومعامل امتصاص عالي ($10^5 cm^{-1}$) [2, 3]. لقد استخدمت تقنيات مختلفة لترسيب اغشية $CuInS_2$ مثل مصدرالتبخير الاحادي، التبخير المشترك، انتشار CuS في InS ، ترسيب الالكتروليات والرش الحراري الكيمياوي . ان تقنية الرش الحراري الكيمياوي لانتاج الاغشية الرقيقة هي طريقة واسعة الانتشار بسبب قلة تكلفتها وبساطة اجراءاتها [2,4] .

المركب $CuInS$

ينتمي المركب $CuInS_2$ لمجموعة مركبات الجالكوبيرايت الثلاثية المشتقة من المجموعة الرابعة من صنف أشباه الموصلات رباعية السطوح حسب قاعدة (Grimm – Somerfield) ، حيث انه لايد من وجود أربع ذرات تكافؤ (Valance atoms) لكل موقع ذري في هذا التركيب أي انه كل ذرة تمتلك أربع جارات من الذرات المحيطة بها موزعة على زوايا رباعي السطوح مرتبطة بها بأواصر sp^3 . تركيب رباعي السطوح لمركبات الجالكوبيرايت يمكن اعتباره مشابه لتركيب شبكية من النوعين (Sphalerrite or Zincblende) اللذين يشبهان تركيب الماس (إذا كانت الأيونات موزعة عشوائيا فان المركب الثلاثي يمتلك تركيبا يسمى بالسفلارايت(Sphalerrite) [5] ، حيث إن كل وحدة خلية لهذا التركيب هي من نوع متمركز الأوجه FCC والاساس يتكون من ذرتين من الكار بون وإحداثيات ذرتي الأساس هي (000) ، $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ، ومن الملاحظ إن هذا التركيب شائع في أشباه الموصلات مثل الجرمانيوم (Ge) والسيليكون [6] (Si) ، ومن التراكيب المشابهة للماس كما ذكرنا سابقا هو مركب (Zincblende Structure)ZnS ، حيث إن الشبكية الثانوية الواحدة تحتل من قبل الأيونات الموجبة ذات التكافؤ الأعلى أما الموقع الآخر فيحتل من قبل

* Corresponding author at: University of Anbar - College of Science;
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5859-6212> .Mobil:777777
E-mail address: asmat_hadithi@yahoo.com

التالية للتنظيف تم استخدام صابون التنظيف في تنظيف الشرائح والأسطح الزجاجية سفعلياً. ثم شطفت بالماء المقطر وجففت بواسطة النيتروجين. ولضمان الحماية من وجود اي زيوت اومخلفات عضوية على الشرائح استخدم محلول الاسيتون. وعاده فان المذيبات نفسها تترك المخلفات الخاصة بها (ولاسيماالأسيتون) لهذا استخدم الميثانول النقي كمذيب حيث وضعت فيه الشرائح لمدة 10 دقائق ثم شطفت بالماء المقطر وجففت بواسطةالهواء الحار.

تهيئة المحاليل

خليط (Cu-In-S)

حضرت المحاليل المائية لـ (0.2 M/L من CuCl₂ و إنتاج شركة BDH.Let وبنقاوة 98% , 0.08 M/L من In₂Cl₃ و 0.16 M/L من ThioUrea من إنتاج شركة BDH.Let وبنقاوة 98%) وبنسب 1:4:1 على التوالي . وقد استخدمت طريقة حساب عدد ذرات العناصر الداخلة في التفاعل لتحضير هذه المحاليل ومن المهم تخفيف الخليط بالماء المقطر للتقليل من سرعة التفاعل الداخلي لاتحاد النحاس مع الكبريت لان مركبات النحاس تكون تكتلات هلامية ذات لون ابيض في المحلول المائي تؤدي إلى انسداد فتحة الرش وكذلك تتكون على شكل تجمعات كتلية عند تكون الغشاء , تُكون بحقيقة الحال عيوباً في الغشاء و تؤثر بشكل كبير في خصائص الغشاء وربما تؤثر في اكمال تبلور الغشاء [8] . تم وزن الغشاء باستخدام ميزان حساس ذو حساسية مقدارها (0.0001g)

ومن المهم أن يكون تحضير المحاليل قبل عملية تحضير الأغشية بوقت قليل جداً للتقليل من حدوث التفاعلات الداخلية في الخليط المائي قبل عملية الرش قدر الإمكان . وكذلك للتقليل من هذه التفاعلات يخلط محلول CuCl₂ مع محلول In₂Cl₃ أولاً ومن ثم إضافة محلول الثايوريا لضمان عدم ارتباط أحد الفلزين مع الكبريت لتكوين مركب كبريتيد لأحد الفلزين قبل الآخر .

تم استخدام طريقة الرش الكيميائي الحراري لتحضير أغشية CuInS₂ الرقيقة حيث وضعت شرائح الزجاج بعد تنظيفها على المسخن لتحضير أغشية CuInS₂ بدرجه حرارة 350 °C , ووضع 30 ml من المحاليل المخلوطة في حاوية السائل وبمعدل رش قدره (13.02) ml/min وارتفاع فتحة الرش عن الشرائح الموضوعه على المسخن (45 cm) وضغط الغاز المدفوع (5 Nt/Cm²) .

الأيون الموجب ذو التكافؤ الأقل , مثل المركبات (III-V&II-VI). وغالبا في مركبات الجالكوبارايت الثلاثية الأيونات الموجبة تستبدل بواحدة من الأيونات لموجبة الأعلى تكافؤاً وواحدة من الأيونات الموجبة الأقل تكافؤاً التي تحتل مواقع الأيونات الموجبة في الشبكة الثانوية بشكل منظم.

ان كل ذرة كبريت (S) في الشبكة تكون في مركز رباعي السطوح مع أربع أيونات موجبة في الزوايا . فذرة الكبريت تكون مرتبطة بنوعين من الأيونات الموجبة , وأطوال هذه الأواصر لا تكون متماثلة بالضرورة وبالنتيجة لم يعد رباعي السطوح منتظماً بل مشوهاً على طول محور البلورة .

في الأنماط المتماثلة مثل مركبات الجالكوبارايت الثلاثية يمكن أن تشتق من نظائرها الثنائية وبالإمكان الاستعاضة بفلز إضافي في المركب $A^I B_{1-x}^{III} M_x^{III} X_2^{VI}$ دون الإخلال بقاعدة توزيع الإلكترونات الأربعة لكل شبكة .

بشكل عام في حالة إخلال الفلز M ذو التكافؤ المساوي لتكافؤ الفلز B (B substitution M) (isovalent) , فان المركب الرباعي الناتج يبقى من الجالكوبارايت [7] .قابلية الذوبان الكاملة والتكوين البلوري المختلط يحددان نظام الجالكوبارايت الثلاثي كما هو الحال في المركبات CuInS₂, CuGaS₂, CuInSe₂, CuGaSe₂ والتي تعطى قيم فجوات متراوحه (1.0-2.4eV) وكذلك معاملات امتصاصها العالي Absorption Coefficient تجعلها من المواد المثالية في تطبيقات الخلايا الشمسية . أما الخصائص الإلكترونية الأساسية مثل نوعية التوصيل لا تتأثر بتكوين الشبكة في حين انه من الملاحظ أن هناك تغيراً تدريجياً في بعض الخصائص الأخرى مثل ثوابت الشبكة وفجوة الطاقة و معاملات كل من الانعكاس والانكسار والامتصاص بتغيير تراكيز الشبكة المحضرة وهذه المميزات من الخصائص المهمة لتكوين أشباه الموصلات [7,5].

تهدف هذه الدراسة الحالية إلى إمكانية تحضير الأغشية الرقيقة لـ Cu_{0.5}In_{0.5}S₂ بطريقة الرش الكيميائي الحراري و دراسة بعض الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية لهذه الأغشية.

طريقة العمل

تحضير العينات

تم تقطيع الشرائح (الزجاج) باستخدام قواطع خاصة من الماس وذلك قبل عملية التنظيف التي استخدمت فيها المحاليل

التوصيلات المعدنية

فولتية تسمى فولتية هول V_H وهناك ما يسمى بمعامل هول الذي يعطى

$$R_H = 1/nq \quad \dots(4)$$

حيث ان q تمثل شحنة الالكترون و n تمثل كثافة حاملات

التي تحسب باستخدام المعادلة التالية

$$n = \frac{B}{qt} * \frac{I}{V_H} \dots\dots (5)$$

حيث ان t سمك النموذج . وبمعرفة حركية حاملات الشحنة

(الالكترون او فجوة) يمكن ايجاد معامل هول من العلاقة التالية

$$R_H = \frac{\mu_{e,h}}{\sigma_{e,h}} \dots\dots\dots (6)$$

$$\sigma_{e,h} = nq\mu_{e,h} \dots\dots\dots (7)$$

وان اشارة معامل هول تعطي مؤشرا عن نوع النموذج p -

type او n -type لدراسة مورفولوجية السطح للنماذج المحضرة تم

استخدام المجهر البصري العاكس (Optical Microscopy) نوع

نايكون وبتكبير $100 \times$.

النتائج والمناقشة

شكل 1 يوضح صورة المجهر البصري للغشاء المحضر حيث

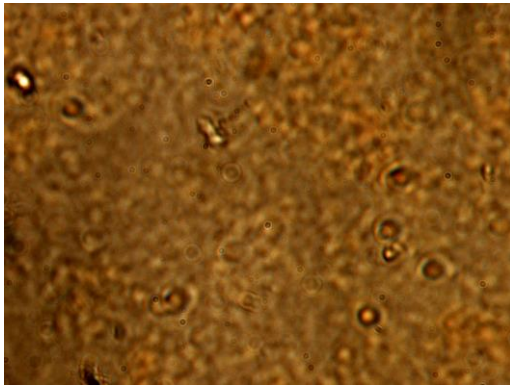
كان سطح الغشاء صقيل ويلاحظ ايضا وجود تجانس في الحبيبات

وباحجام متفاوتة وهذا يدل على تأثير درجة حرارة الاساس على التكوين

البلوري للنموذج المحضر . وكذلك يلاحظ وجود مناطق داكنة ومناطق

فاتحة وهذا يمكن تفسيره من خلال انعكاس الضوء نتيجة وجود بعض

المركبات التي لم تتبلور بشكل كامل مثل النحاس .



شكل 1: يوضح شكل سطح الغشاء (المركب) المرسب عند درجة حرارة

350 سليزيه.

لغرض عمل اقطاب لدراسة الخصائص الكهربائية للأغشية

المصنعة تم تبخير طبقة من الالمنيوم باستخدام جهاز التبخير

الحراري في هذه الطريقة تم تبخير مادة الأقطاب (المنيوم) تحت ضغط

واطى جدا 10^{-5} torr ولغرض الحصول على توصيليه اوميه جيده تم

التلدين بدرجه 400 سليزيه ولمدة 20 دقيقة .

القياسات

تم قياس السمك باستخدام الطريقة الوزنية وذلك باستخدام المعادلة

الآتية :

$$x = \frac{\Delta m}{A \times \rho} \dots\dots\dots (1)$$

حيث ρ : الكثافة الكتلية للمركب:

$$(\rho = \rho_1 + \rho_2 + \rho_3 + \dots\dots\dots)$$

Δm : كتلة الغشاء المرسب

$$\Delta m = m_2 - m_1$$

تم اجراء قياسات الامتصاصية البصرية والنفاذية البصرية

للأغشية المحضرة بدرجة حرارة الغرفة باستخدام مطياف ضوئي (

spectrophotometer UV-Vis.) من نوع (Centra 5) ذي حزمة

مزدوجة تغطي الأطوال الموجية من 1100-100 nm لحساب معامل

الامتصاص البصري حيث يكون الغشاء معلوما ويزيادة للطول الموجي

مقدارها 10 nm وللمدى 750-375 nm .

تم حساب معامل الامتصاص البصري بتطبيق العلاقة (2) و

(3), لإيجاد قيمة فجوة الطاقة لكل نموذج [9].

$$\alpha \quad \alpha h\nu = (h\nu - E_g)^2 \dots\dots\dots (2)$$

معامل الامتصاص البصري (cm^{-1})

$$(\alpha h\nu)^2 = \beta(h\nu - E_g) \dots\dots\dots (3)$$

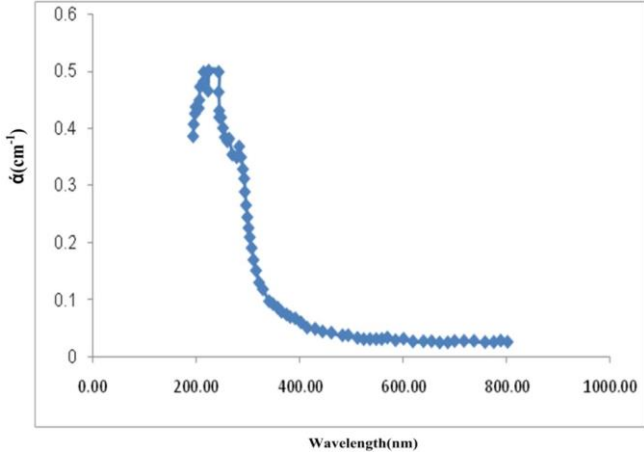
استخدمت قياسات هول هذه التقنية لتحديد نوع النموذج

المستخدم وكذلك كثافة حاملات الشحنة ويمكن تلخيص مبدأ عملها

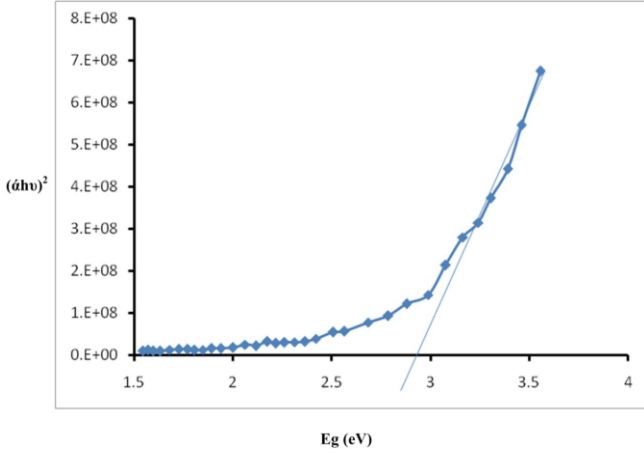
بوضع النموذج في مجال مغناطيسي عمودي على اتجاه التيار سوف

يتولد مجال كهربائي وهذا المجال يسمى مجال هول ويتسليط مجال

مغناطيسي B عمودي على هذا المجال سوف ينتج تيار (I) ثم ينتج



شكل (3) يوضح تغير معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي



الشكل (4) يوضح فجوة الطاقة المقاسة للغشاء المحضر عند درجة حرارة 350 سليزيه

ولمعرفة نوع حاملات الشحنة تم قياس التيار كدالة للفولتية عند ثبوت المجال المغناطيسي 0.8 تسلا , ومن خلال قياس الميل للمنحني كما في الشكل 5 تم ايجاد $\frac{1}{V_H}$ وبتعويضها بمعادلة (5) تم الحصول على كثافات حاملات الشحنة التي كانت تساوي $10^{17} \times 5.7$ سم³ وبالتعويض بمعادلة (6) تم الحصول على قيمة ثابت هول وكانت قيمة موجبة مما يدل على ان هذه الطبقة من نوع p-type .

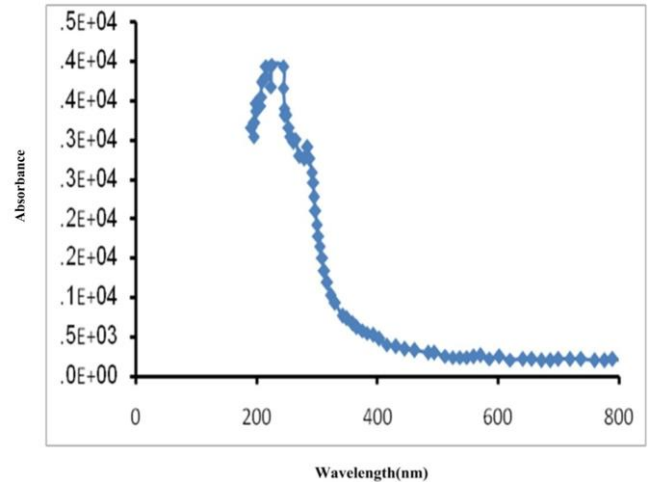
ولغرض تحديد الخصائص البصرية لشبه الموصل يتم قياس فجوة الطاقة والتي يمكن معرفة نوع المركب المستخدم ونوع الانتقال الحاصل وكما يلي:

شكل 2 يوضح الامتصاصية المقاسة مباشرة من جهاز UV-VIS كدالة للطول الموجي. ولحساب معامل الامتصاص تم استخدام العلاقة التالية:

$$a = 2.303 \frac{A}{t}$$

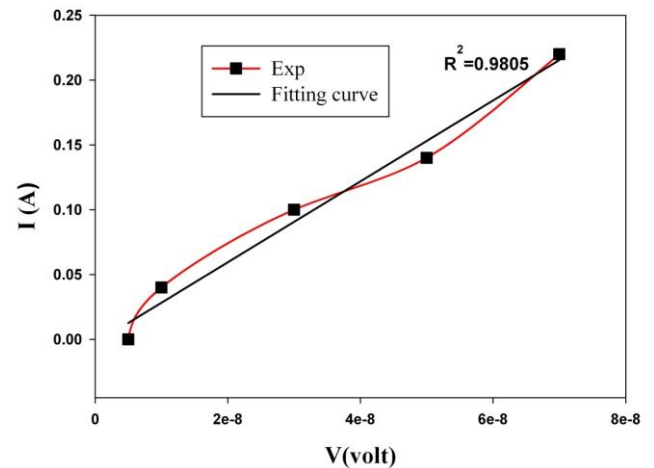
حيث ان A الامتصاصية و t هو سمك النموذج المقاس والذي كانت قيمته 500 نانو . والشكل 3 يوضح علاقة معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي.

ولأيجاد فجوة الطاقة استخدمت المعادلة (2) والتي بينت ان الانتقال من النوع المباشر. ولغرض تعيين فجوة الطاقة البصرية تم الرسم بين $(h\nu)$ و $(\alpha h\nu)^2$ للانتقال المباشر المسموح وبرسم المماس للمنحني الناتج وتقاطعه مع المحور السيني تم الحصول على قيمة فجوة الطاقة والتي كانت (2.9 eV) كما في شكل 4 بينت هذه القيمة زيادة مقارنةً بالاغشية المحضرة بطروف مشابهة من قبل باحثين اخرين حيث ان فجوة الطاقة لديهم كانت تتراوح بين (1.51-1.8 eV) في بحث اخر [11,10]. ان هذه الزيادة الحاصلة في فجوة الطاقة يمكن ان تفسر على النحو التالي زيادة في نسبة CuS وعدم اكتمال ذوبانها واختفاء طور In_2S_3 مما ادى الى زحف في مقدار فجوة الطاقة [12,13] او قد تفسر هذه الزيادة كدالة لنقصان للحجم الحبيبي للغشاء المصنع [14].



شكل (2) يوضح علاقة الامتصاصية كدالة للطول الموجي للغشاء المحضر

3. Pathan, H.M. and Lokhande, C.D., Applied Surface Science, 239 (2004),pp.11-18.
4. Krunk M., Mikli V., Biljakiana O., Rebane H., Mere A., Varema T., Mellikov E., Thin Solid Films, 361-362 (2000), pp 61-64.
5. S. Wagner, J. L. Shay , B. Tell, and Kasper . “ Green Electroluminescence from CdS-CuGaS₂Heterodiodes ”,Appl. Phys. Lett.,22 (8):351-353,(1973).
6. M. G. Yousif ,” Solid State Physics” ,Vol1&2,Bagdad ,(1989).
7. Y. N. Al- Jammal,” Solid State Physic”, Al-Mousl University ,(1990).
8. M. Kunks , O. Bijakina , V. Mikli , T. Varema , “ Formation and Recrystallization of CuInS₂ films in Spry Pyrolytic Process” ,
9. J. Tauc ,”Amorphous and Liquid Semiconductors “, edition by J. Tauc , Plenum Press,(1974).
10. -J. Herrero , J.Ortega , Solar Energy Materials, Vol20(1-2),pp.53-65, Jan.(1990).
11. -W.N. Shafarman , S. Marsillac , P. D. Paulson, M. W. Haimbodi, T. Minenoto and R. W. Biskmire , “ Material & Device Characterization of Thin Film Cu(InAl)Se₂ “ (2002).
12. R S Mershran,R M Thombre and B M Suryavanshi, " Optical properties of CuInS₂ Films Produced By Spry Pyrolysis Method,Pelagia Research Library, Advanced in Applied Science Research,(2012),3(3):1271-1278
13. K M A Hussain, J Podder, D K Saha & M Ichimura " Structural,electrical and Optical characterization of CuInS₂ thin films deposited by spray pyrolysis, Indian Turnal of Pure & Applied Physics Vol.50,February 2012,pp.117-122
14. Asmiet Ramizy , Nanostructured Porous Si And Gan Fabricated By Electrochemical And Laser Induced Etching Techniques (2011).



الشكل (5) يمثل العلاقة بين التيار والفولتية (تأثير هول) .

اظهرت نتائج المجهر البصري للغشاء وجود تجانس في الغشاء المصنع وباحجام متفاوتة وهذا يدل على تأثير درجة حرارة الاساس على التكوين البلوري للنموذج المحضر . وكذلك يلاحظ وجود مناطق داكنة ومناطق فاتحة وهذا يمكن تفسيره من خلال انعكاس الضوء نتيجة وجود بعض المركبات التي لم تتبلور بشكل كامل مثل النحاس . تم الحصول على قيمة فجوة الطاقة والتي كانت 2.9 eV بينت هذه القيمة زيادة مقارنة بالاعشية المحضرة بظروف مشابهة من قبل باحثين . ان هذه الزيادة الحاصلة في فجوة الطاقة يمكن ان تفسر على النحو التالي زيادة في نسبة CuS وعدم اكتمال ذوابانها واختفاء طور In_2S_3 In_2S_3 مما ادى الى زحف في مقدار فجوة الطاقة و قد تفسر هذه الزيادة كدالة لنقصان للحجم الحبيبي للغشاء المصنع . اظهر الغشاء المحضر بلاعتماد على قيمة فجوة الطاقه مراكز اقتناص جيد لمدى طول موجي عريض مما يعني ان هذا الغشاء هو ممكن استخدامه في تطبيقات الكهرو بصرية مثل الخلايا الشمسية . اظهرت نتائج القياسات الكهربائية ان الغشاء من النوع p-type .

المصادر

1. Pejova Biljana, Atanas Tanusevski, and Ivan Grozdanow, Journal of solid state chemistry,172 (2003), pp.381-388.
2. Ortaga-Lopez Mauricio, Arturo Morrales-Acevedo, Thin Solid Films, 330 (1998), pp.96-101.

FABRICAT & STUDY CU_{0.5}IN_{0.5}S₂ THIN FILMS COMPOSITE PREPARED BYPYLORYSIS SPRAY METHOD.

ISSAM M.IBRAHIM, ADEAL S. MATOK ASMIET RAMIZY KHALIL TH. HASSAN

E.mail: asmat_hadithi@yahoo.com

ABSTRACT:

Thin film of Cu_{0.5}In_{0.5}S₂ has been prepared by spray pyrolysis on different substrate of silicon and glass slides (25mm ×25mm) substrate at temperature (Ts) of 300 ±10oC . The thickness of thin films is 500 ±20nm. The morphology of the prepared film showed as smooth formation with small grain sizes overall the entire surface. This indicates that the formation of crystalline compounds. The optical characteristics of thin film have been investigated by UV-VIS spectrophotometer in the wavelength range (300 -1000nm) . The film has a direct allows electronic transition with the optical energy gap (Eg) of 2.9 eV . The broadening of the band gap energy occurs with the decrease in the crystallite size. The papered film revealed a good light trapping of wide wavelength spectrum. This means the film is promising in optoelectronic applications. The electrical properties were investigated using Hall measurements techniques; the result provides an evidence of p-type .