مجلة الدراسات التربوية والعلمية - كلية التربية - الجامعة العراقية
العدد السادس والعشرون - المجلد الأول - علوم الفيزياء - أيلول 2025 م
doi.org/10.52866/esj.2025.01.26.06

تأثير تغيير زمن الطلاء على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية CdS بطريقة الحمام الكيميائي

علي عبد حسين ، حسين خضير محمد
قسم الفيزياء، كلية العلوم، جامعة تكريت، تكريت، العراق
ali.abd@st.tu.edu.iq

مستخلص:

في هذه الدراسة، تم تحضير اغشية رقيقة من مادة كبريتيد الكادميوم النانوية بتقنية الاستئصال بالليزر النبضي ليزر Nd:YAG, ثم غُمرت الشرائح الزجاجية التي تم تحضيرها باستخدام حمام كيميائي لفترات زمنية مختلفة (100-80-60-40) دقيقة. ودرست تأثير زمن الترسيب على الخصائص البصرية والتركيبية باستخدام حيود الاشعة السينية (XRD) والمجهر الالكتروني الماسح ذو الانبعاث المجالي (FE-SEM) وطيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية UV. أظهرت نتائج حيود الاشعة السينية ان اغشية كبريتيد الكادميوم متعددة التبلور من النوع السداسي وباتجاه مفضل (101) وزاد حجم البلورة من 10.5 الى 22.8 نانو متر وفقا لمعادلة شرر بزيادة زمن الترسيب، وبينت دراسة المجهر الالكتروني الماسح ان الحجم الحبيبي قد زاد 21 الى 74.23 نانومتر وهذا يتفق مع حيود الاشعة السينية. درست الخصائص البصرية المتمثلة بالامتصاصية والنفاذية ضمن المدى (700-350) نانومتر، وبينت ان النفاذية قلت مع زيادة الامتصاصية، وان فجوة الطاقة قد قلت من (2.47-2.4) إلكترون فولت بزيادة زمن الترسيب. تُظهر النتائج إمكانية تعديل خصائص CdS النانوية بتغيير زمن الترسيب، مما يسمح باستخدامها في العديد من المجالات العلمية، مثل الخلايا الشمسية وأجهزة الاستشعار.

الكلمات المفتاحية: كبريتيد الكادميوم، الحمام الكيميائي (CBD)، ليزر (Nd:YAG) ، الجسيمات النانوية .

Effect of Changing the Coating time on the Structural and Optical Properties of CdS films by Chemical bath method

Ali abdhussein , Hussein K. Mohamed
Department of physics, College of Science, University of Tikrit, Tikrit, Iraq
e-mail:1*ali.abd@st.tu.edu.iq

Abstract :

By the following study, the thin diaphragm of nanocadmium sulfide was prepared with pulse laser ablation technique Nd: YAG, and the glass slides prepared using a chemical bath were then submerged for different periods of time (40-60-80-100 minutes).The impact of deposition time on the optical and structural properties was investigated using X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and UV-Visible spectroscopy. The results of X-ray diffraction showed that the diaphragm of cadmium sulfide is hexagonal and in a preferred direction (101). The size of the crystal increased from 10.5 to 22.8 nanometers according to a sparks formula by increasing the deposition time. Theresult ofstudy of the scanning electron microscope showed that the granular size increased from 21 to 74.23 nanometers. It examined the optical properties of absorption and permeability within range (nm 350-700) and indicated that permeability had decreased with increased absorption, and that the energy gap had decreased from 2.47-2.4 electron volts by increasing deposition time. The results show that CdSnano cellular properties can be modified by changing the deposition time, allowing them to be used in many scientific fields, such as olfactory cells and sensors.

Key work: cadmium sulfide, Chemical bath, Laser Nd: YAG, Nanoparticales.

1 - المقدمة

اكتسب تصنيع المواد النانوية اهتماما كبيرا في مجال أبحاث المواد على مدار العقد الماضي بسبب خصائصها الفيزيائية والكيميائية الفريدة والمميزة، ومن هذه الخصائص، تعد نسبة السطح الى الحجم هي الأكثر بروزا [1]. ويمكن تحقيق التحكم في الخصائص المغناطيسية والبصرية والكهربائية، دون تغيير تركيبها الكيميائي من خلال التحكم في حجم ونوع البنية وحالات السطح للمواد النانوية [2-3]. يعد كبريتيد الكادميوم CdS أحد أكثر أشباه موصلات المجموعة II-VI المهمة. مع فجوة طاقة مباشرة تبلغ 2.42eV في درجة حرارة الغرفة [4]. يتم استخدامه على نطاق واسع في الأجهزة البصرية الالكترونية لأنه يضبط الانبعاث في نطاق الضوء المرئي، كما يتم استخدامه على نطاق واسع في تصنيع الخلايا الشمسية مع المركبات الأخرى من النوع p، مثل Cu2S و CdTe وغيرها من المواد. [5-6] تُستخدم العديد من التقنيات لتحضير الأغشية النانوية. يُعدّ الاستئصال بالليزر النبضي تقنية واعدة نظرًا لكفاءته العالية في تحضير الجسيمات النانوية التي تُمكّنها من التحكم في خصائص البنى النانوية المُحضّرة [7]. تتضمن هذه التقنية تفاعل نبضة ليزر عالية الطاقة نظرًا لقصر مدة النبضة مع المادة المستهدفة المغمورة في سائل، حيث تبرد المادة المُستأصلة لتكوين بنى نانوية [8]. هذا الطريقة فعالة نظرًا لقدرتها على توليد جسيمات نانوية نقية ذات حجم متحكم فيه مع الحفاظ على نسب متكافئة تقريبًا للمكونات المستهدفة [9]. علاوة على ذلك، هناك العديد من تقنيات الترسيب الممكنة لتعديل الخصائص مثل الخصائص الهيكلية والبصرية [10]. يُعد الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD) تقنية بسيطة وفعالة من حيث التكلفة تم استخدامها على نطاق واسع في تصنيع أغشية رقيقة من CdS. تسمح هذه الطريقة بالتحكم الدقيق في سمك وتركيب الأغشية، وهو أمر ضروري لتحسين خصائصها البصرية الإلكترونية [11]. علاوة على ذلك، فإن استخدام الترسيب الكيميائي للحمام (CBD) كتقنية تكميلية يوفر وسيلة لتحسين تجانس ونسبة تكافؤ أغشية CdS الرقيقة، وهو أمر ضروري لتعزيز كفاءة الخلايا الكهروضوئية وضمان الاستقرار على المدى الطويل [12].

2 - الجانب العمل

تم استخدام g8 من كبريتيد الكادميوم المطحون ووضعة في قالب حديد ذات قطر mm17 على شكل قرص وتم كبسة فـ 12 ton من خلال مكبس هيدروليكي بزمن 60 min وبعد الكبس يوضع القالب في بيكر يحتوي على 10 ml من ماء لا ايوني منزوع الجزيئات ويقصف بليزر نبضي (Nd:YAG) وبطول موجي 1064 nm بزمن 9 nm/s وبعدد نبضات 400 نبضة وبتردد 8 HZ حتى يتم فصل مادة كبريتيد الكادميوم، مما يؤدي الى تكوين محلول غرائي من الجسيمات النانوية المستهدفة في البيكر الزجاجي والتكيف داخل المادة السائلة نتيجة التبخر السريع للمادة وتعاد العملية أربع مرات ليتم انتاج ml40 من كبريتيد الكادميوم. بعدها تم تنظيف الشرائح الزجاجية بالإيثانول والماء المقطر وتجفيفها في الهواء قبل استخدامها، ثم يهيئ الحمام الكيميائي بماء منزوع الايونات درجة حرارته c50° ويوضع البيكر بمحلول CdS داخل الحمام الكيميائي. وبعدها يتم غمر الشرائح الزجاجية ذات

الابعاد 2.5*2.5 cm وبفترات 40و60و80و100 دقيقة وبعدها يتم اخراج قطع الزجاج المغمورة وتعرض الى مصباح تنكستن لغرض التجفيف. وأخيراتوضع جميع الاغشية بفرن حراري ولمدة ساعتين. تم انجاز الجانب العملي في مختبرات كلية العلوم، قسم الفيزياء، جامعة تكريت.

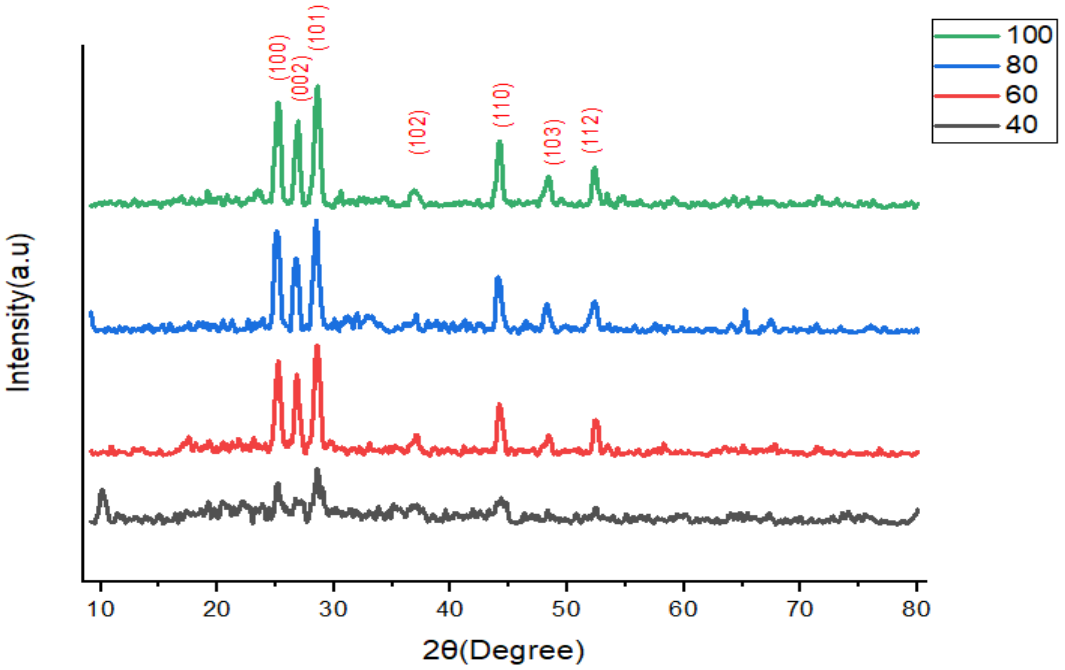
3 - النتائج والمناقشة

3-1 حيود الاشعة السينية X-Ray

يوضح الشكل (1) أنماط حيود الاشعة السينية XRD لأغشية كبريتيد الكادميوم (CdS) المترسبة بأزمان مختلفة (40-60-80-100) دقيقة على التوالي، تظهر جميع أنماط الحيود بنية متعددة التبلور (Polycrystalline) من النوع السداسي (Hexagonal) ذات قمم متعددة، ومن خلال الشكل أظهرت مواقع القمم عند الزوايا (25.25)، (26.88)، (28.56)، (36.89)، (44.17)، (48.59)، (52.36) والتي تتوافق مع المستويات البلورية (100)، (002)، (101)، (102)، (110)، (103)، (112)على التوالي لبنية كبريتيد الكادميوم السداسية، وفقا للبطاقة الدولية (ICDD) ذات الرقم (41-1049). وان الاتجاه المفضل هو (101) الذي يقابل الزاوية (28.56)، وزيادة الوقت تؤدي الى زيادة شدة قمم الحيود، مما يشير الى نمو البنية البلورية، وان زيادة شدة القمم ترافق انخفاض في عرض قمم الحيود، مما يشير الى زيادة في حجم البلورة وتقليل العيوب البلورية كما موضح بالجدول (1) مما يعني العلاقة العكسية بين اتساع عرض القمم مع حجم البلورة، وتم قياس معدل الحجم البلوري باستخدام معادلة شرر.

$$G.S = \frac{0.9\ \lambda}{\beta COS\theta} \quad \text{..... (1)}$$

حيث ان β : عرض المنحني ، θ: زاوية براغ، λ: الطول الموجي



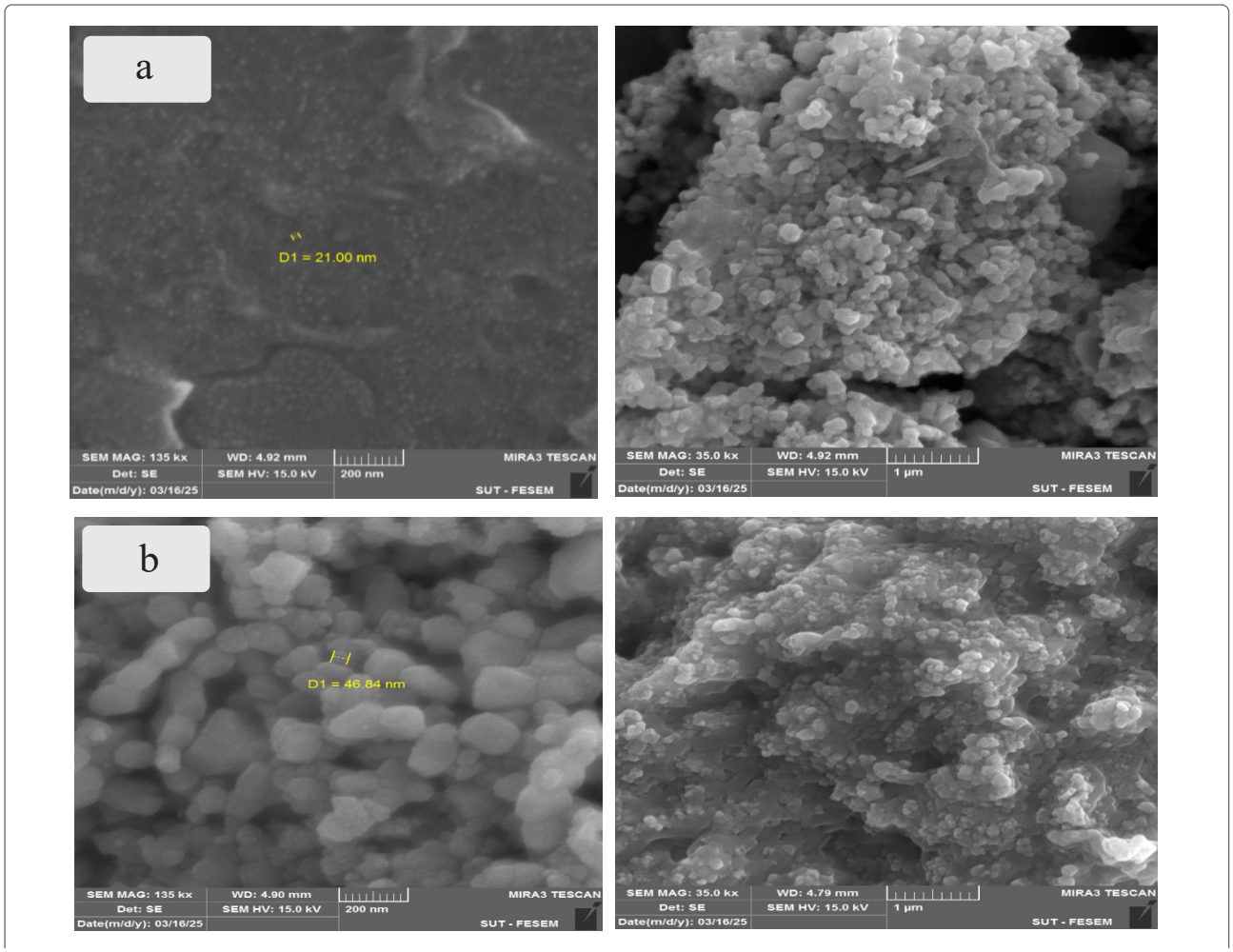
شكل (1) حيود الاشعة السينية (X-Ray لـ CdS)

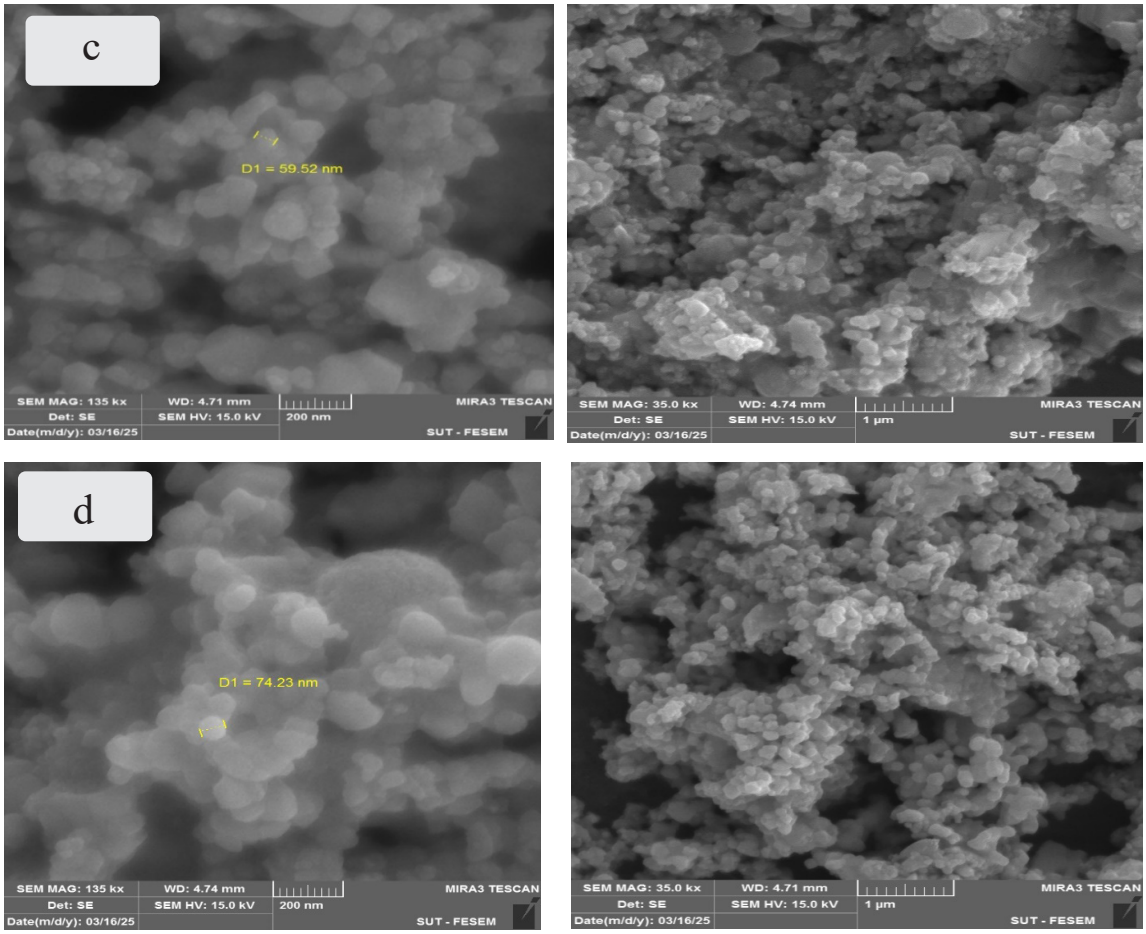
جدول (1) قيم حيود الاشعة السينية X-Ray

Sample	$\theta(Deg)2$	(A°) D	FWHM	G.S	(hkl)
40	28.58	3.1228	0.787	10.5	(101)
60	28.53	3.12812	0.492	16.7	(101)
80	28.45	3.13677	0.393	20.8	(101)
100	28.55	3.12502	0.36	22.8	(101)

3-2 المجهر الالكتروني الماسح SEM

بينت نتائج المجهر الالكتروني الماسح (SEM) لأغشية كبريتيد الكادميوم (CdS) المترسبة باستخدام الحمام الكيميائي (CBD) بأزمان متعددة (40-60-80-100) دقيقة كما في الشكل (2) ان سطوح أغشية كبريتيد الكادميوم (CdS) تكون على شكل تجمعات من الجسيمات النانوية ذات شكل عقدي وموزع بالتساوي على السطح بالكامل وعند زيادة مدة الترسيب يزداد الحجم الحبيبي والبنية السطحية تكون اكثر تجانسا والروابط بين الجسيمات تصبح اكثر تماسك وكان الحجم الحبيبي عند زمن ترسيب 40 دقيقة (nm21) وعند الزمن 60 دقيقة (46.84) وعند 80 دقيقة كان الحجم الحبيبي (nm59.52) وعند الزمن 100 دقيقة كان (nm 74.23) وهذا يدل على زيادة الحجم الحبيبي عند زيادة زمن الترسيب. نتيجة تأثير ذرات كبريتيد الكادميوم في المادة.



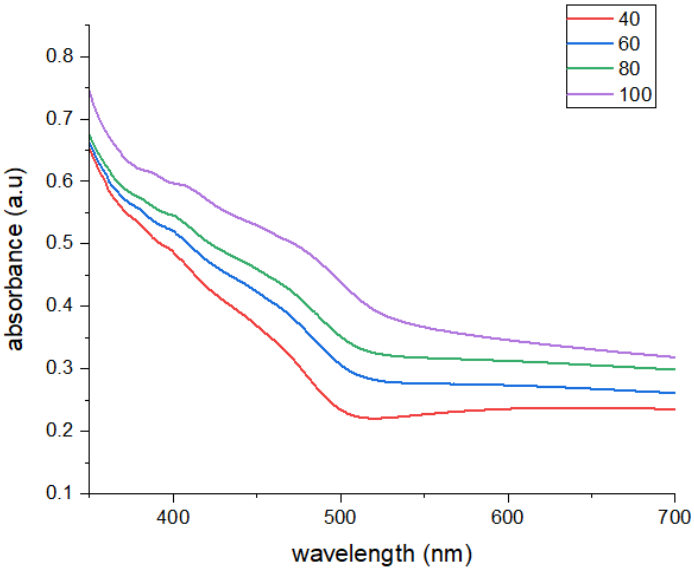


شكل (2) يوضح صور المجهر الالكتروني الماسح عند زمن ترسيب مختلف
(a) 40 (b) 60 (c) 80 (d) 100 دقيقة

3-3 الخصائص البصرية

3-1 الامتصاصية Absorbance

تم قياس طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي من المدى nm (700-350) لجميع اغشية كبريتيد الكادميوم النقية والتي تم تحضيرها بواسطة الحمام الكيميائي بأزمان مختلفة. ومن خلال الشكل (3) نلاحظ ان هناك زيادة تدريجية في الامتصاصية بزيادة زمن الترسيب وخاصتا عند الاطوال الموجية القصيرة (nm 550-400) مما يبين تأثير نمو الحبيبات وتحسن التبلور على الخصائص البصرية للغشاء. وان الامتصاصية تقل بزيادة الطول الموجي، وعند زمن الترسيب الأقل تكون الامتصاصية اقل ما يمكن مما يشير الى ان الغشاء رقيق وغير متجانس، في حين الزيادة في زمن الترسيب تؤدي الى امتصاصية اعلى مما يبين زيادة سمك الغشاء وتحسن تكوينه البلوري، كما يتم ملاحظة ان حافة الامتصاص تتغير قليلا نحو الاطوال الموجية الأطول مما يدل على نقصان فجوة الطاقة بزيادة حجم الحبيبات وكيفية تأثير زمن الترسيب على خصائص البنية البلورية للأغشية التي تم تحضيرها [13،14].



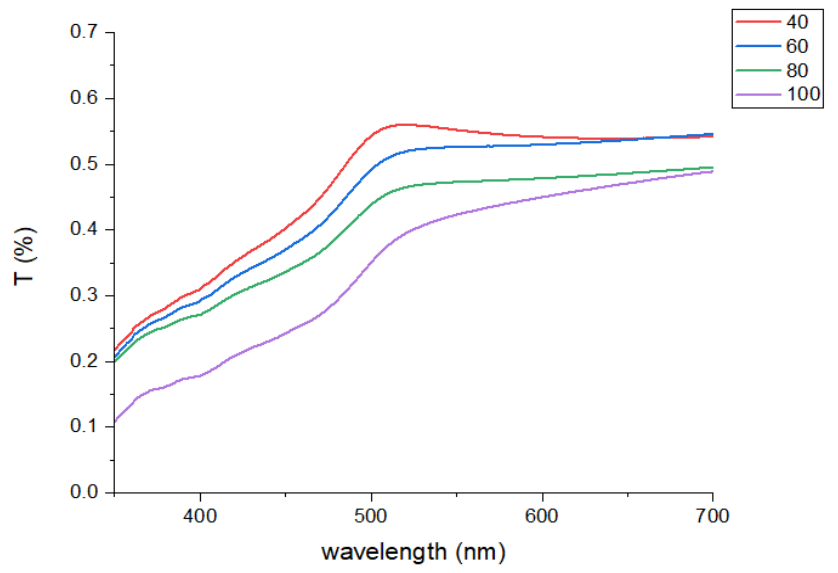
شكل (3):
يوضح الامتصاصية
كدالة للطول الموجي

3-2 النفاذية Transmittance

تمت دراسة طيف النفاذية كدالة للطول الموجي من المدى nm (350-700) باستخدام المعادلة (2) لأغشية كبريتيد الكادميوم (CdS) المترسبة باستخدام الحمام الكيميائي بأزمان مختلفة. يظهر الشكل (4) طيف النفاذية كدالة للطول الموجي. تم ملاحظة ان جميع الاغشية بينت تناقص تدريجي بطيف النفاذية بزيادة زمن الترسيب أي ان التناسب عكسي بينهما. وصلت النفاذية الى اعلى قيمه لها (58٪) بالمنطقة المرئية لأقل زمن ترسيب (40min) واقل قيمة للنفاذية كانت (40٪) عند زمن ترسيب (100min) وهذا يتفق مع طيف الامتصاصية. [15]

$$T = 10^{-A} \quad \text{.....} \quad (2)$$

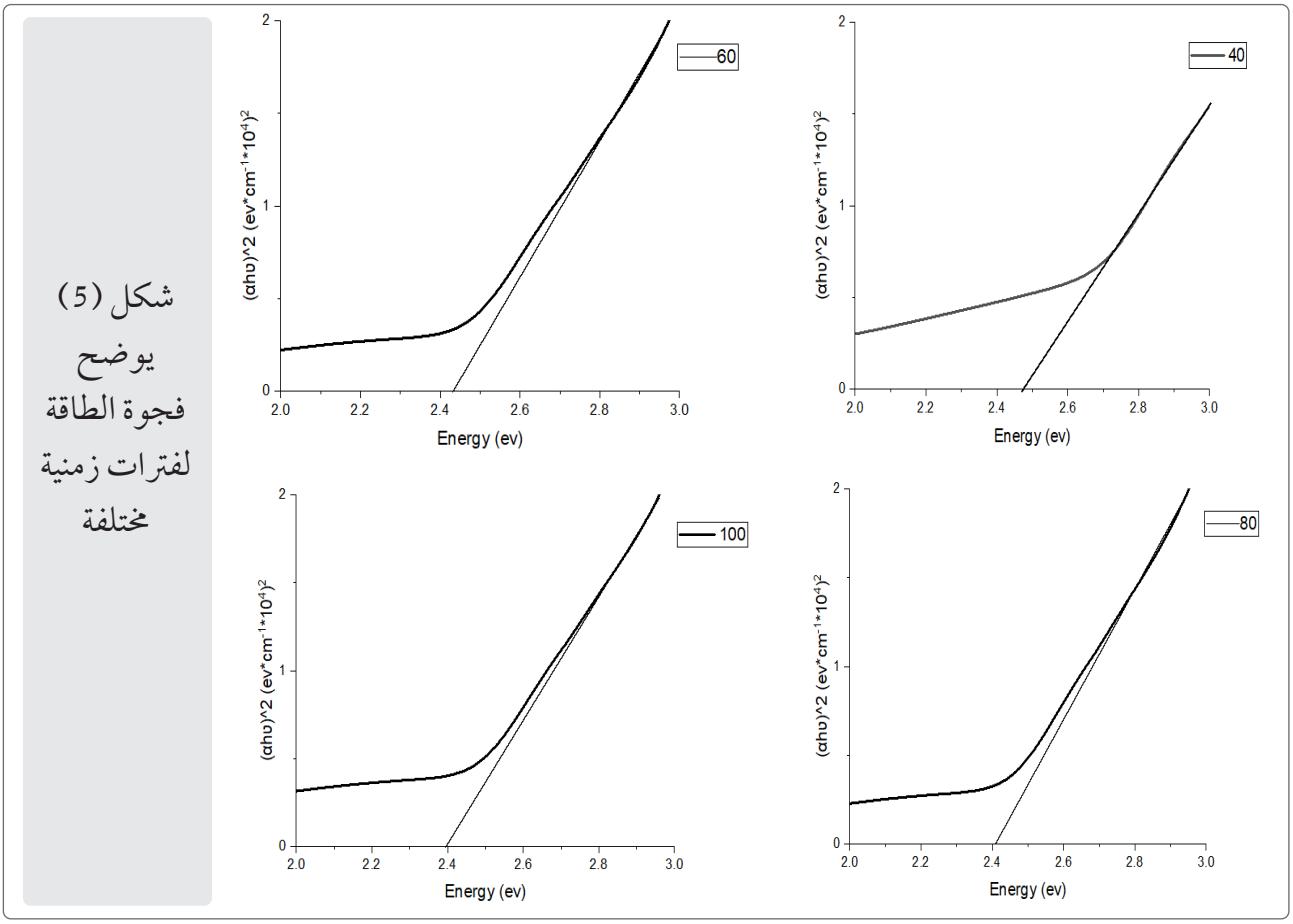
T: النفاذية A: الامتصاصية



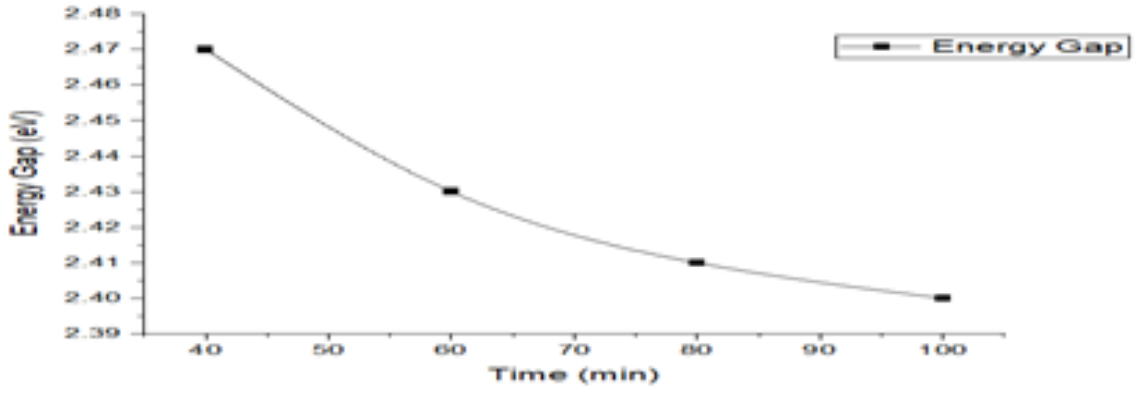
شكل 4:
يوضح النفاذية كدالة
للطول الموجي

3-3 فجوة الطاقة البصرية (E_g) Energy Gap

تم حساب فجوة الطاقة البصرية لأغشية كبريتيد الكادميوم (CdS) المترسبة باستخدام الحمام الكيميائي وبأزمان مختلفة (40-60-80-100) دقيقة على التوالي. ذلك من خلال رسم العلاقة بين طاقة الفوتون (hv) و. $(\alpha hv)^2$ كما موضح بالشكل (5). يتضمن تحديد فجوة الطاقة البصرية تحديد نقطة تقاطع مماس المنطقة الخطية مع المحور X، وتبين ان قيم فجوة الطاقة تتناقص تدريجيا من 2.47 الى 2.4 إلكترون فولت مع زيادة وقت الترسيب من 40 الى 100 دقيقة. تشير هذه الملاحظة الى تباين في التركيب الإلكتروني مع زيادة وقت الترسيب بسبب اختلاف حجم حبيبات العينات المحضرة. ترتبط فجوة الطاقة لأشباه الموصلات بحجمَ الجسيمات النانوية. تخضع العلاقة لمبدأ الحصر الكموي عندما يصبح حجم البلورة مقاربًا لطول موجة الإلكترون. مع انخفاض حجم الجسيمات النانوية، تصبح مستويات الطاقة مكممه، مما يؤدي إلى اتساع فجوة النطاق. يحدث هذا لأن الجسيمات الأصغر لها حالات إلكترونية أكثر حصرًا، لذلك يتطلب الأمر طاقة أكبر لرفع إلكترون من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل. تؤثر هذه التغيرات في فجوة الطاقة بشكل ملفت على الخصائص البصرية والالكترونية، ما يجعلها تناسب تطبيقات مختلفة مثل أجهزة الاستشعار والخلايا الشمسية وغيرها من التطبيقات. يظهر الشكل (6) انخفاض قيمة فجوة الطاقة مع زيادة زمن الترسيب بسبب تحسن بلورية الاغشية بزيادة الزمنويتفق هذا مع المصدر. [16،17] .



شكل (5) يوضح فجوة الطاقة لفترات زمنية مختلفة



شكل (6) يوضح قيم فجوة الطاقة

4 - الاستنتاج Conclusions

بناءً على نتائج أغشية كبريتيد الكادميوم CdS المترسبة في الحمام الكيميائي لفترات زمنية مختلفة، أظهرت النتائج ان زمن الترسيب يؤثر بشكل كبير على البنية البلورية لأغشية كبريتيد الكادميوم، حيث يزداد حجم البلورة المحسوب باستخدام معادلة شيرر، وانخفاض اجهاد الشبيكة البلورية وزادت معاملاتها مع زيادة زمن الترسيب، مما يشير الى إمكانية تعديل البنية البلورية للأغشية بتغيير زمن الترسيب. بالإضافة الى ذلك، يؤثر زمن الترسيب على مورفولوجيا سطح الاغشية النانوية. وقد وُجد ان زيادة زمن الترسيب تؤدي الى زيادة تغطية السطح وزيادة حجم وكثافة الجسيمات النانوية السطحية، بينما انخفض فرق الطاقة مع زيادة زمن الترسيب. تشير هذه التغييرات الى إمكانية استخدام هذه الاغشية في تطبيقات بصرية مختلفة من خلال التحكم في زمن الترسيب لتحقيق خصائص بصرية محددة.

المصادر

[1] Wang, Z., Lu, D., Kondamareddy, K. K., He, Y., Gu, W., Li, J., ... & Ho, W. (2024). Recent Advances and Insights in Designing Zn x Cd1–x S-Based Photocatalysts for Hydrogen Production and Synergistic Selective Oxidation to Value-Added Chemical Production. ACS Applied Materials & Interfaces, 16(37), 48895-48926.

[2] Zhang, Y., Joel, M. Z., He, Y., Weathersby, D., Han, F., Rimal, G., ... & Dai, Q. (2019). Synthesis of Fe2O3/biochar nanocomposites by microwave method for magnetic energy-storage concentration cells. Materials Letters: X, 3, 100020.

[3] Kang, J., Yang, X., Hu, Q., Cai, Z., Liu, L. M., & Guo, L. (2023). Recent progress of amorphous nanomaterials. Chemical Reviews, 123(13), 8859-8941.

[4]An, B. G., Kim, H. R., Chang, Y. W., Park, J. G., & Pyun, J. C. (2021). Photosen-

ment, biomedicine, catalysis and hydrogen storage. Advances in colloid and interface science, 321, 103010.

[10] Harif, M. N., Rahman, K. S., Rosly, H. N., Chelvanathan, P., Doroody, C., Misran, H., & Amin, N. (2020). An approach to alternative post-deposition treatment in CdTe thin films for solar cell application. Superlattices and Microstructures, 147, 106687.

[11]Samanta, S. S., Shinde, M. S., & Patil, R. S. (2015). Studies on Characterization of Cadmium Sulphide Thin Films Deposited by Chemical Bath Deposition (CBD) and Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) Method. International Journal of Thin Films Science and Technology, 4(2), 97..

[12] Shaikh, A. Z., Satpute, S. D., Gadde, J. R., Hawaldar, R. R., & Mohite, K. C. (2023). Influence of chemical bath deposition temperatures on cadmium sulphide thin film and photosensor application. ES Materials & Manufacturing, 20(2), 819.

[13] Bhalerao, S. R., Arbuj, S. S., Rane, S. B., Ambekar, J. D., & Mulik, U. P. (2014). Solvothermal synthesis of CdS nano/micro rods and their photocatalytic activity. Nanoscience and Nanotechnology Letters, 6(3), 204-209.

[14] Ashok, A., Regmi, G., Romero-Núñez, A., Solis-López, M., Velumani, S., & Castaneda, H. (2020). Comparative studies of CdS thin films by chemical bath deposition techniques as a buffer layer for solar cell applications. Journal of Materials Science: sors-based on cadmium sulfide (CdS) nanostructures: A review. Journal of the Korean Ceramic Society, 58(6), 631-644.

[5] Al Balushi, B. S., Al Marzouqi, F., Al Wahaibi, B., Kuvarega, A. T., Al Kindy, S. M., Kim, Y., & Selvaraj, R. (2018). Hydrothermal synthesis of CdS sub-microspheres for photocatalytic degradation of pharmaceuticals. Applied Surface Science, 457, 559-565.

[6] El-Shaer, A., Ezzat, S., Habib, M. A., Alduaij, O. K., Meaz, T. M., & El-Attar, S. A. (2023). Influence of deposition time on structural, morphological, and optical properties of CdS thin films grown by low-cost chemical bath deposition. Crystals, 13(5), 788.

[7] Veleschuk, V. P., Vlasenko, O. I., Vlasenko, Z. K., Gnatyuk, V. A., & Levytskyi, S. N. (2017). Dependence of the CdTe melting threshold on the pulse duration and wavelength of laser radiation and the parameters of non-equilibrium charge carriers. Ukrainian journal of physics, (62,№ 2), 159-165.

[8] Singh, R., & Soni, R. K. (2019). Laser-induced heating synthesis of hybrid nanoparticles. In Noble Metal-Metal Oxide Hybrid Nanoparticles (pp. 195-238). Woodhead Publishing.

[9] Nyabadza, A., McCarthy, É., Makhesana, M., Heidarinassab, S., Plouze, A., Vazquez, M., & Brabazon, D. (2023). A review of physical, chemical and biological synthesis methods of bimetallic nanoparticles and applications in sensing, water treat-

Materials in Electronics, 31, 7499-7518.

[15] Sozanskyi, M. A., Shapoval, P. Y., Hnativ, T. B., Guminilovych, R. R., Stadnik, V. E., & Laruk, M. M. (2023). Chemical Deposition of CdS Films from Aqueous Solution Containing Triethanolamine.

[16] Khan, M., Alam, M. S., Saha, B., & Ahmed, S. F. (2021). Synthesis and characterization of cadmium sulfide (CdS) thin films by cyclic voltammetry technique. Materials Today: Proceedings, 47, 2351-2357.

[17] El-Shaer, A., Ezzat, S., Habib, M. A., Alduaij, O. K., Meaz, T. M., & El-Attar, S. A. (2023). Influence of deposition time on structural, morphological, and optical properties of CdS thin films grown by low-cost chemical bath deposition. Crystals, 13(5), 788.