ISSN:1813 –

دراسة تأثير التشويب بالنحاس (Cu) على الخصائص البصرية لاغشية كبريتيد الرصاص (PbS) المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري

عبد المجيد عيادة السامرائي[١] ، حسين خضير محمد[٢] ، عامر شاكر محمود[١]

[١] قسم الفيزياء ، كلية التربية ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

[٢] قسم الفيزياء ، كلية العلوم ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

(تاريخ الاستلام: ٢٢ / ٢ / ٢٠١٢ ---- **تاريخ القبول:** ٢ / ٤ / ٢٠١٢)

الملخص:

تم في هذا البحث تحضير اغشية رقيقة من كبريتيد الرصاص النقية والمشوبة بالنحاس وبمولارية (0.1M) وبنسبة تشويب ١% وبطريقة الرش الكيميائي الحراري، وتم دراسة الخصائص البصرية لكل من الغشاء النقي والمشوب وتاثير التشويب بالنحاس على الخصائص البصرية لاغشية كبريتيد الرصاص، وقد وجد ان جميع الخصائص البصرية تزداد مع التشويب ما عدا النفاذية.

المقدمة

تعد تقنية الاغشية الرقيقة واحدة من اهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة اشباه الموصلات، وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خصائصها الفيزيائية، يستخدم مصطلح الاغشية الرقيقة لوصف طبقة او عدة طبقات من الذرات لا يتعدى سمكها المايكرون الواحد.[1]

تعد اغشية كبريتيد الرصاص PbS من عناصر المجموعة (IV-VI) من الجدول الدوري[2]، وهي ذي تركيب بلوري مكعب (Cubic) وتكون وحدة الخلية من النوع متمركز الاوجه (F.CC)، اذ يحاط كل آيون كبريت باربع آيونات رصاص وبمسافات متساوية مكونا هيكلا رباعيا منتظما مركزه آيون الكبريت، أما الآصرة التي تربط بين آيونات الكبريت والرصاص فهي آصرة تساهمية ناتجة عن اشتراك الكترونين.ان مادة كبريتيد الرصاص ذات لون غامق مائل للسواد وهي مادة ذات فجوة طاقة مباشرة تقترب من (0.4 eV) عند درجة (300K).[3] ولكبريتيد الرصاص قابلية ذوبان في الحوامض وهو لا يذوب في الكحول او هيدروكسيد البوتاسيوم[4][5][6].

اما النحاس فهو معدن ذو لون احمر وتركيب بلوري مكعب متمركز الاوجه. يعكس الضوء الاحمر والبرتقالي ويمتص بقية الاطوال الموجية من الموجات الكهرومغناطيسية المرئية وهذا ما يعطيه لونا احمرا مميزا، ويمتاز بالليونة والقابلية على الطرق والتوصيلية الكهربائية والحرارية الجيدة. والنحاس ألين من الحديد وأصلب من الخارصين وقابليته على الصقل تعطيه لونا براقا. يوجد في المجموعة (Ib) من الجدول الدوري بجانب الفضة والذهب. وهو ذو فاعية كيميائية ضعيفة.[7]

اما سبائكه فيكون لونها مائل الى اللون الاصفر والوزن النوعي للنحاس هو ($8.9gm/cm^3$) لذا يعد من المعادن الثقيلة ينصهر عند درجة حرارة (1083^oC). [8] وان من اهم التطبيقات التي تستخدم بها اغشية اوكسيد الرصاص هي الخلايا الضوئية في الميادين العسكرية والمدنية.

الجانب العملي:

استخدمت كلا من مادة نترات الرصاص Lead Nitrate ($Pb(NO_3)_2$) ومادة الثايوريا ($CS(NH_2)_2$) في تحضير اغشية كبريتيد الرصاص (PbS)، كما ان مادة نترات الرصاص التي استخدمت في هذا البحث كانت بنقاوة (99%) والمجهزة من شركة (General Purpose Reafened BDH-Limited Poole-England).

تم تحضير المحلول الخاص بنترات الرصاص بعيارية (0.1M) وذلك بإذابة (3.312gm) من مادة نترات الرصاص في (50ml) من الماء المقطر وكان الناتج محلول رائق عديم اللون اما بالنسبة لمادة الثايوريا المستخدمة فهي ايضا كانت بنقاوة(99%) ومجهزة من الشركة نفسها المذكورة اعلاه كما وان محلول مادة الثايوريا تم تحضيره بعيارية (0.1M) وذلك باذابة (0.7612gm) من مادة الثايوريا في (50ml) من الماء المقطر وبذلك حصلنا على محلول رائق عديم اللون.

واخيرا تم مزج محلول نترات الرصاص مع محلول الثايوريا اللذين سبق تحضيرهما وقد تحرر من تفاعل المحلولين غاز ثاني اوكسيد الكربون وتبقى مادة كبريتيد الرصاص ونترات الامونيوم المذابتين في الماء. اما النحاس فقد تم استخلاصه من مادة كلوريد النحاس $CuCl_2$ وبمولارية (0.1M). وقد تم ترسيب الاغشية على قواعد زجاجية وبدرجة حرارة (600K) وبمعدل رش مقداره ١٠ ثواني لكل رشة .ويمكن تمثيل اجمالي العمليات الكيميائية وفق المعادلة الكيميائية[10]:

$$Pb(No_3)_2 + CS(NH_2)_2 + 2H_2O \longrightarrow PbS + 2NH_4NO_3 + CO_2 \uparrow + CO_2$$

$$\xrightarrow{Heat} PbS + NO_2 \uparrow + NO \uparrow + NH_3 + H_2O \uparrow$$

هذا بالنسبة للأغشية غير المشوبة بالذرات، أما بالنسبة الى الأغشية المشوبة فيتم اضافة املاح النحاس الى نترات الرصاص والثايوريا بنسبة وزنية مختلفة حيث يتحرر غاز الكلور من التفاعل ويبقى النحاس ضمن التركيب البلوري، وان معادلة التفاعل الكيميائي لمادة كلوريد النحاس هي:

$$CuCl_2 \xrightarrow{Heat} Cu + Cl_2 \uparrow$$

النتائج والمناقشة :

بعد الانتهاء من عملية الرش على القواعد الزجاجية تم حساب الامتصاصية كدالة للاطوال الموجية ولعدد من العينات وتم دراسة

ISSN:1813 –

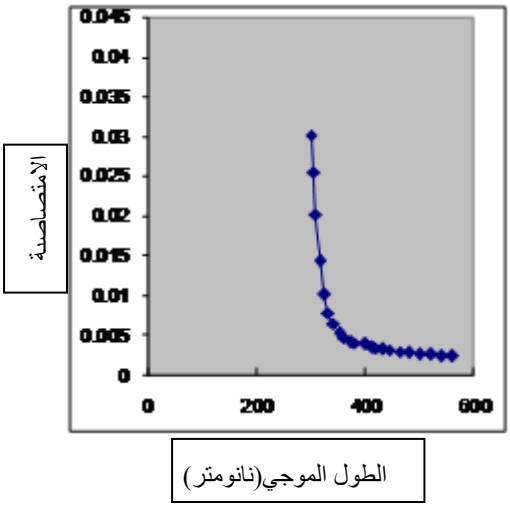
الخواص البصرية لاغشية كبريتيد الرصاص النقية وكذلك المشوبة بالنحاس.

لقد تم حساب الامتصاصية كدالة للطول الموجي ولمدى الاطوال الموجية من (٣٠٠–١١٠٠ نانومتر) من خلال جهاز (UV-Visible double beam spectrophotometer model (PU 8800) supplied from Philips Company).

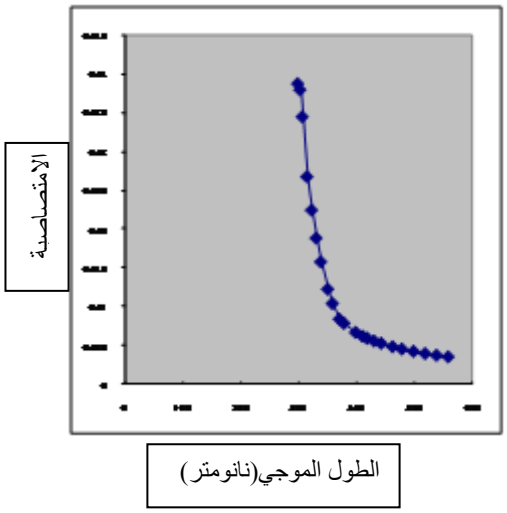
وتم رسم العلاقة البيانية بين كل من الامتصاصية والطول الموجي .

١–الامتصاصية A:

الشكل (١) يبين العلاقة بين الامتصاصية والطول الموجي لكل من الغشاء النقي لكبريتيد الرصاص والمشوب بالنحاس، اذ نلاحظ من الشكل ان هناك انخفاض شديد في الامتصاصية بين (300- 350nm) ثم انخفاض تدريجي بطيء بعد (350nm)، وكذلك لوحظ زيادة غير كبيرة في الامتصاصية بعد التشويب، وهذه النتيجة مطابقة للدراسات السابقة [6] [11][12].



الامتصاصية كدالة للطول الموجي لغشاء PbS النقي



الامتصاصية كدالة للطول الموجي لغشاءPbS:Cu

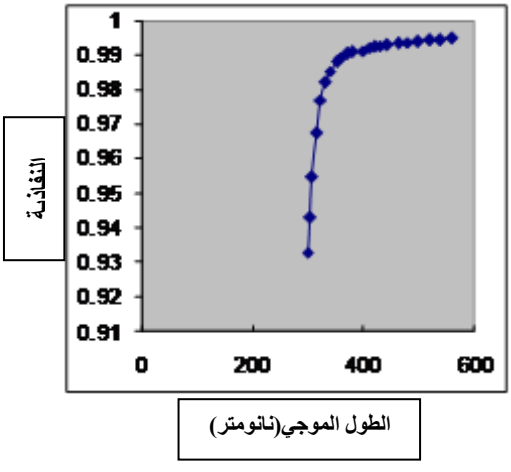
الشكل (١) تغير الامتصاصية مع الطول الموجي لكل من الغشاء النقي والمشوب

٢–النفاذية T:

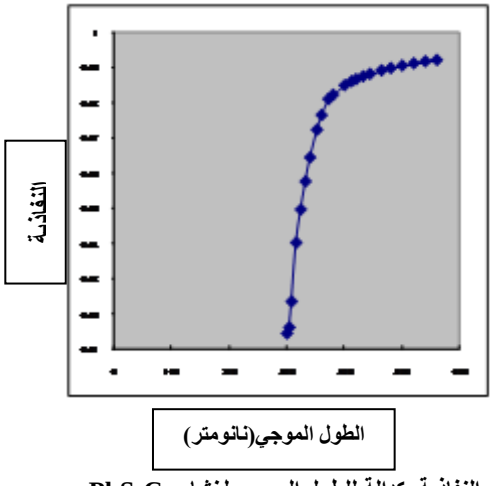
لقد تم حساب النفاذية كدالة للاطوال الموجية ومن خلال العلاقة الاسية لكل من الامتصاصية والنفاذية وهي[13]:

$$A=\log\frac{1}{T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

وبعد رسم العلاقة البيانية بين كل من الطول الموجي والنفاذية وللغشائين النقي والمشوب وجد ان هناك نقصان قليل في النفاذية بعد التشويب وهذا بديهي بعد معرفة الزيادة في الامتصاصية عند التشويب، وهذه النتيجة مطابقة للدراسات السابقة [6][12][14].



النفاذية كدالة للطول الموجي لغشاء PbS النقي



النفاذية كدالة للطول الموجي لغشاءPbS:Cu

الشكل (٢) تغير النفاذية مع الطول الموجي لكل من الغشاء النقي والمشوب

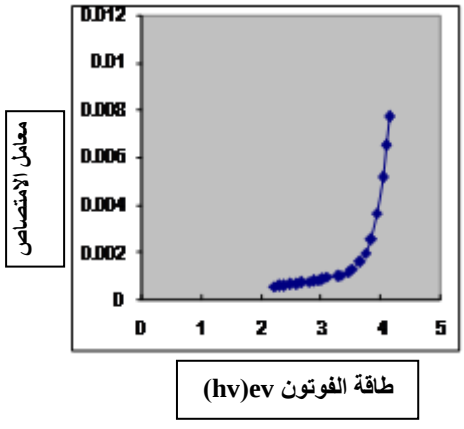
ISSN:1813 –

٣- معامل الامتصاص:

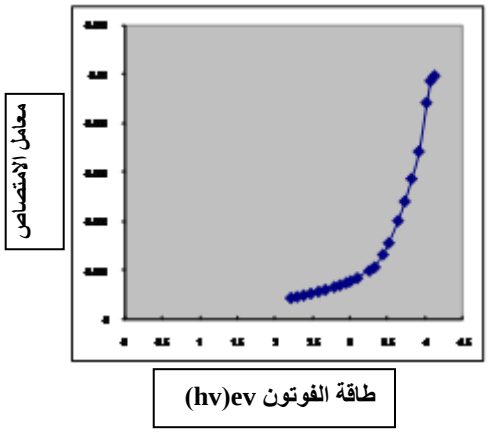
معامل الامتصاص يحسب وفق العلاقة التالية[15] :

$$\alpha = (\frac{2.303A}{t}) \quad \text{..... (2)}$$

والشكل (٣) يبين العلاقة بين معامل الامتصاص وطاقة الفوتون لكل من غشاء كبريتيد الرصاص النقي والمشوب بالنحاس، اذ نلاحظ من الشكل ان معامل الامتصاص ازداد قليلا بعد التشويب وهذه النتيجة مطابقة للنتائج السابقة[5] [9][11].



معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي لغشاء PbS النقي



معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي لغشاءPbS:Cu

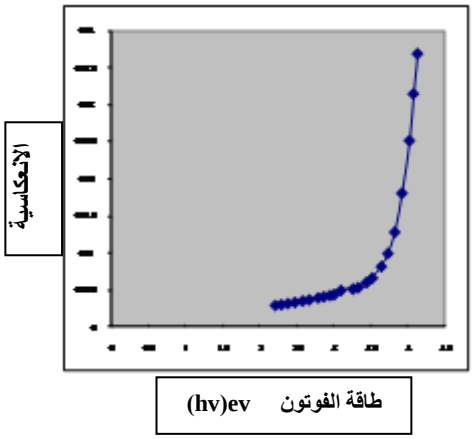
الشكل (٣) تغير معامل الامتصاص مع طاقة الفوتون لكل من الغشاء النقي والمشوب

٤- الانعكاسية R:

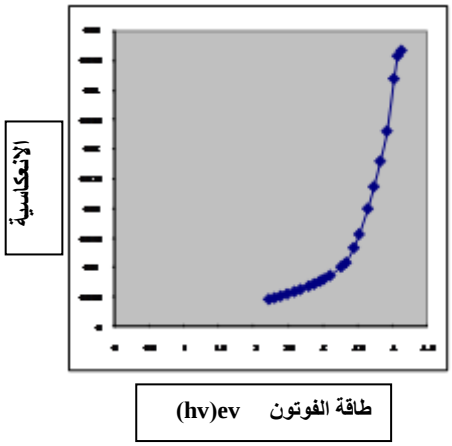
لقد تم حساب الانعكاسية وفق العلاقة [16]:

$$R = 1 - (A + T) \quad \text{..... (3)}$$

والشكل (٤) يبين العلاقة بين الانعكاسية وطاقة الفوتون لكل من غشاء كبريتيد الرصاص النقي والمشوب بالنحاس، اذ نلاحظ من الشكل ان الانعكاسية تزداد مع زيادة طاقة الفوتون وكذلك نلاحظ ان الغشاء المشوب بالنحاس قد ازدادت قيمة الانعكاسية فيه عما عليه قبل التشويب وهذا يعني ان التشويب بالنحاس يزيد من قيمة الانعكاسية على غشاء كبريتيد الرصاص، وهذا يتفق مع النتائج السابقة [17] [9].



الانعكاسية كدالة للطول الموجي لغشاء PbS النقي



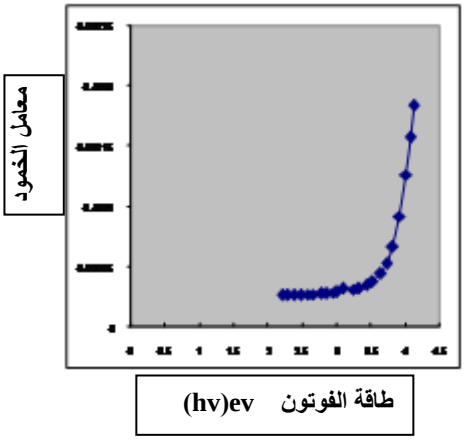
الانعكاسية كدالة للطول الموجي لغشاء PbS:Cu

الشكل (٤) تغير الانعكاسية مع طاقة الفوتون لكل من الغشاء النقي والمشوب

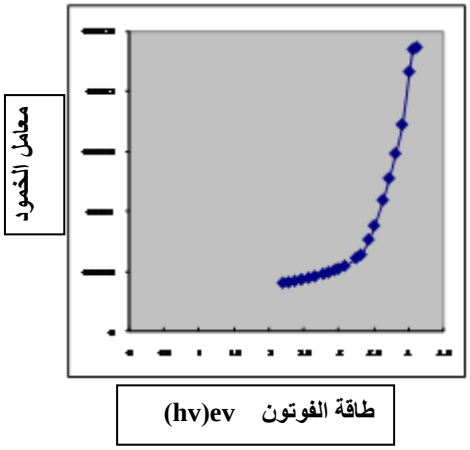
٥- معامل الخمود k_o:

ان قيمة معامل الخمود تعطى بالعلاقة التالية[18]: $k_o = \alpha \lambda / 4\pi$ ..... (4)

نلاحظ من المعادلة ان قيمة معامل الخمود يعتمد على معامل الامتصاص وهذا يعني انه يسلك نفس السلوك الذي يسلكه معامل الامتصاص لذلك نلاحظ من الشكل (5) الذي يمثل العلاقة بين معامل الخمود وطاقة الفوتون لكل من الغشاء النقي والمشوب ان قيمة معامل الخمود تزداد بزيادة طاقة الفوتون وكذلك نلاحظ زيادة في قيمة معامل الخمود بعد التشويب، وهذه النتيجة مطابقة للنتائج السابقة[9].



معامل الخمود كدالة للطول الموجي لغشاء PbS النقي



معامل الخمود كدالة للطول الموجي لغشاء PbS:Cu

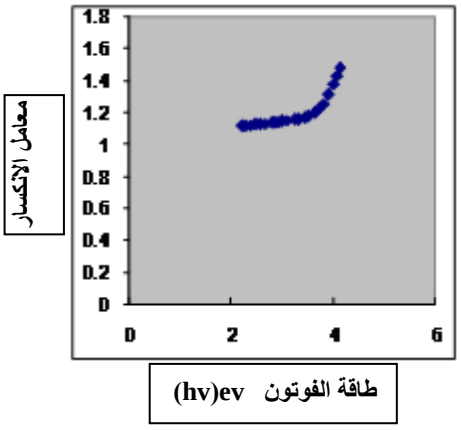
الشكل (٥) تغير معامل الخمود مع طاقة الفوتون لكل من الغشاء النقي والمشوب

٦- معامل الانكسار n_o :

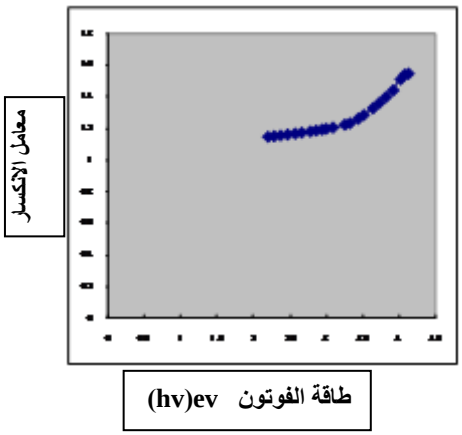
ان قيمة معامل الانكسار تعطى بالعلاقة [19]:

$$n_o = \left[\frac{(1+R)^2}{(1-R)^2} - (K_O - 1)\right]^{1/2} + \frac{(1+R)}{(1-R)} \quad \text{.....(5)}$$

يبين الشكل(٦) العلاقة بين قيمة معامل الانكسار وطاقة الفوتون لكل من غشاء كبريتيد الرصاص النقي وغشاء كبريتيد الرصاص المشوب بالنحاس، ونلاحظ من الشكل ان قيمة معامل الانكسار تزداد تدريجيا بزيادة طاقة الفوتون، وكذلك نلاحظ ان الغشاء المشوب ذو معامل انكسار اكبر من الغشاء النقي وهذا دليل على ان التشويب بالنحاس يزيد من قيمة معامل الانكسار لغشاء كبريتيد النحاس، وهذه النتيجة مطابقة للنتائج السابقة[9].



معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لغشاء PbS النقي



معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لغشاء PbS:Cu

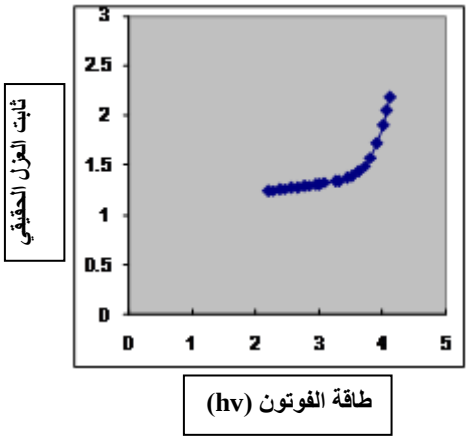
الشكل (٦) تغير معامل الانكسار مع طاقة الفوتون لكل من الغشاء النقي والمشوب

٧- ثابت العزل الحقيقي ε1 :

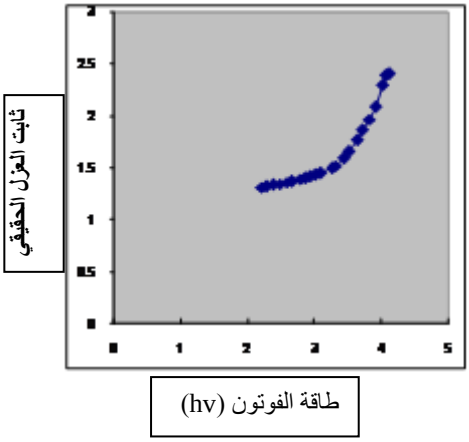
ان قيمة ثابت العزل الحقيقي تعطى بالعلاقة[20] :

$$\varepsilon_1 = n_o^2 - k_o^2 \quad \text{..... (6)}$$

يبين الشكل (٧) العلاقة بين ثابت العزل الحقيقي وطاقة الفوتون لكل من غشاء كبريتيد الرصاص النقي والمشوب بالنحاس، ونلاحظ من الشكل ان قيمة ثابت العزل الحقيقي تزداد بصورة تدريجية مع زيادة طاقة الفوتون، وكذلك نلاحظ ان التشويب بالنحاس قد زاد من قيمة ثابت العزل الحقيقي عما هو عليه لغشاء كبريتيد النحاس النقي، وهذه النتيجة مطابقة للنتائج السابقة[9].



ثابت العزل الحقيقي كدالة للطول الموجي لغشاء PbS النقي



ثابت العزل الحقيقي كدالة للطول الموجي لغشاء PbS:Cu

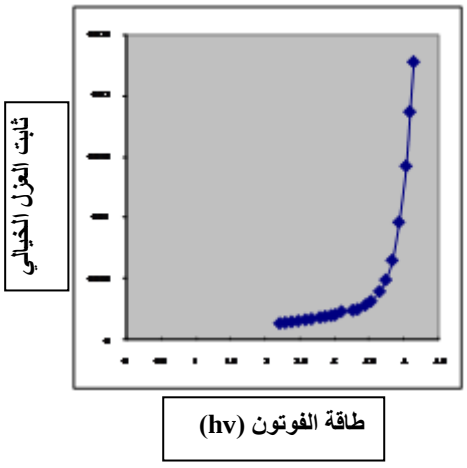
الشكل (٧) تغير ثابت العزل الحقيقي مع طاقة الفوتون لكل من الغشاء النقي والمشوب

٨- ثابت العزل الخيالي ε2:

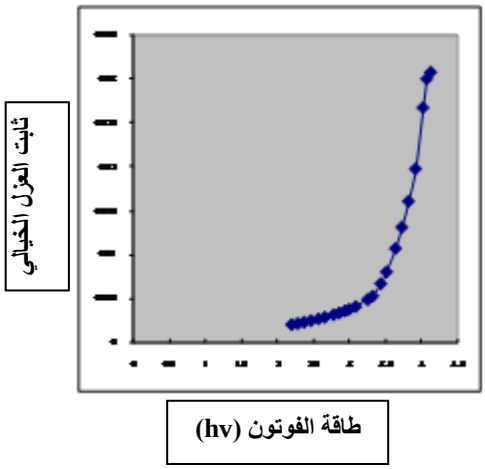
قيمة ثابت العزل الخيالي تعطى بالعلاقة [21]:

$$\varepsilon_2 = 2\, n_o\, k_o \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

يبين الشكل (٨) العلاقة بين ثابت العزل الخيالي وطاقة الفوتون لكل من غشاء كبريتيد الرصاص النقي والمشوب بالنحاس، ونلاحظ من الشكل ان قيمة ثابت العزل الحقيقي تزداد بصورة قليلة عند الطاقات القليلة ثم تبدأ بالزيادة السريعة عند الطاقات العالية، وكذلك نلاحظ ان التشويب بالنحاس قد زاد من قيمة ثابت العزل الخيالي عما هو عليه لغشاء كبريتيد النحاس النقي، وهذه النتيجة مطابقة للنتائج السابقة[9].



ثابت العزل الخيالي كدالة للطول الموجي لغشاء PbS النقي



ثابت العزل الخيالي كدالة للطول الموجي لغشاء PbS:Cu

الشكل (٨) تغير ثابت العزل الخيالي مع طاقة الفوتون لكل من الغشاء النقي والمشوب

الاستنتاجات :

١- بالامكان تصنيع اغشية رقيقة من كبريتيد الرصاص والمشوبة بالنحاس على قواعد زجاجية وبدرجة حرارة (600K) وبدرجة عالية من الالتصاق.

٢- جميع الخواص البصرية تزداد بعد التشويب ما عدا النفاذية التي قلت قيمتها بعد التشويب، وهذا يعني ان تاثير التشويب بالنحاس على مادة كبريتيد الرصاص كان ايجابيا على الخصائص البصرية للاغشية الرقيقة لهذه المادة.

References:

[1]K. L. Chopra, "Thin Films Phenomena", Mc Graw Hill, London, (1969).
[2]S. M. Sze, "Semiconductor Devices Physics and Technology" Translated to Arabic by F.G.Hayaly, H.A.Ahmed, Baghdad, (1990).
[3] K.Hideyuki & A. Sadao, "Journal of Applied Physics", Vol.83, No.11, June (1998) PP. 5997-6000.
[4] R. C. Weast and M.J.Astlc, "Hand Book of Chemistry and Physics", CRC Press, (1979).

[5]R.N. Mulikb, S. G. Pawara, P. D. More, S. A. Pawarc and V. B. Patila. **Archives of Applied Science Research**, 2 (4): 1-6, (2010).
[6] J.C. Osuwa .C.I. Oriaku .F.I. Ezema, **Advances in Natural and Applied Sciences**, 3(2): 247-252, (2009).
[7] Barnaby J. Feder, "**Regulators Stamp Copper as a Germ Killer**" (2008).
[8] R. A. Smith, "**semiconductors**" , Cambridge University, Press, 2nd, (1989).
[9] داود مجيد خضير، "**تحضير اغشية (PbS) المطعم بالنحاس (Cu) ودراسة الخواص التركيبية والبصرية**"، اطروحة ماجستير، جامعة بغداد، كلية العلوم بنات، قسم الفيزياء، ٢٠٠٦.
[10] صبرية عليوي ضبع، " **دراسة الانتقالات الالكترونية لاغشية (PbS,CdO,ZnS) المحضرة بطريقة الرش الكيميائي**" رسالة ماجستير/قسم الفيزياء/ كلية التربية / الجامعة المستنصرية، (١٩٨٩).
[11] N. Choudhury, B K Sarmam, **Indian journal of pure & Applied Physics**, V. 46, pp.261-265, (2008).
[12] J. C. OSUWA, C. I. ORIAKU, F. I. EZEMA. Chalcogenide Letters Vol. 6, No. 8, August (2009).
[13] A.Arshak, S.Zleetni, K. Arshak, **Sensors**, Vol.2, P.174,(2002).
[14] S. Seghaier . N. Kamouna, R. Brini, A.B. Amarac. **"Materials Chemistry and Physics 97"** , P71-80, (2006) .
[15] A.K. Abass, "**Solar energy materials**" ,Vol. 10, (1988).
[16] M.A. Khashan, A. M. El.Naggar, **Optics Communications**, Vol. 174,P.445,(2000).
[17] Rakesh K. Joshia, Aloke Kanjilalb, H.K. Sehgala, "**Solution grown PbS nanoparticle films**" (2003).
[18] J. H. Dass, N. F. Habubi, Journal of the College of Education,Vol.4.
[19] S.F. Mutter, A. E. Ibrahim, S. A. Tawfig, Sci, J. Iraqi Atomic Energy Commission, Vol.2, No. 2, P. 167, (2000).
[20] K. M. Zeidan, E. M. Jabori, A. K. Abass, J. Math Phys., Vol. 13, No.1,P.83, (1992).
[21] N. F. Habubi, H. I. Abdula, H.L. Mansour, Al-Fath J. , No. 5 , P.83, (1999).

Effect of doping by copper on the optical properties on the films prepared by thermal chemical spray

Abdul-Majeed E. Ibrahim[1] , Hussain Khthair Mohamad[2] , Amir Shakir Mahmood[1]
[1] *Physics department, College of Education, University of Tikret , Tikret ,Iraq.*
[2] *Physics department, College of Science , University of Tikret , Tikret ,Iraq.*

(**Received:** 22 / 2/ 2012 ---- **Accepted:** 2 / 4 / 2012)

Abstract
We prepared pure (PbS) thin films and doped with 1% (Cu) with molarity (0.1M) by chemical spray pyrolysis technique, and studied the optical properties for pure and doped thin films and the influence of the doping . we get increasing at all optical constants but decreasing in transmittance.