

## تأثير التطعيم بعنصري الكاديوم (Cd) والرصاص (Pb) على الخواص البصرية لغشاء $Cu_{0.5}Ag_{0.5}AlS_2$ الرقيق

احمد خليل إبراهيم \* د.حامد صالح عبطان \*\*

\*\* جامعة الانبار - كلية الطب

\* جامعة الانبار - كلية التربية للعلوم الصرفة

**الخلاصة:** تم تطعيم الغشاء الرقيق  $Cu_{0.5}Ag_{0.5}AlS_2$  بعنصري الكاديوم (Cd) والرصاص (Pb) بنسب وزنية wt% (1,2,3,4,5)، ودراسة تأثير ذلك على الخواص البصرية للغشاء والذي حضر بطريقة الرش الكيميائي الحراري بدرجة حرارة (360°C)، عند تطعيم الغشاء بعنصر الكاديوم ومن خلال قياس طيفا الامتصاصية والنفذية لهذه الأغشية بمدى الأطوال الموجية (300 – 1000)nm تم حساب الثوابت البصرية ، وقد وجد ان معامل الامتصاص البصري اكبر من (104cm<sup>-1</sup>) لجميع الأغشية وهذا يعني أن الانتقالات الالكترونية من النوع المباشر المسموح مع حصول زحف لحافة الامتصاص باتجاه الأطوال الموجية العالية لتتحرك من (506.12)nm للغشاء غير المطعم إلى (551.11)nm عند نسبة التطعيم (5%). لقد حصل نقصان لقيمة فجوة الطاقة البصرية للأغشية المطعمة بالكاديوم حيث تناقصت من (2.45)eV للغشاء غير المطعم إلى (2.25)eV للغشاء المطعم بنسبة 5% wt، كما حصل إزاحة لقيم معامل الخمود باتجاه الأطوال الموجية العالية بزيادة نسبة التطعيم كذلك فان القيم العليا لمعامل الانكسار حصل لها إزاحة نحو الأطوال الموجية العالية بإضافة الكاديوم إضافة إلى أن قيم ثابتا العزل الكهربائي الحقيقي والخيالي أخذتا نفس السلوك بزيادة نسبة التطعيم. عند تطعيم هذا الغشاء بالرصاص لم يحصل أي تغير في قيم فجوة الطاقة أو الثوابت الأخرى ولجميع نسب التطعيم.

**كلمات مفتاحية:** التطعيم ، الكاديوم (Cd) ، الرصاص (Pb) ، الخواص البصرية ، غشاء  $Cu_{0.5}Ag_{0.5}AlS_2$  الرقيق

### المقدمة

وثنائيات وتستخدم كمرايا عالية الانعكاسية وكواشف للأشعة الكهرومغناطيسية وكذلك في مجال الحاسبات وأبحاث الفضاء ،ومن التطبيقات المهمة للأغشية الرقيقة والشائعة هي صناعة الخلايا الشمسية [3]. درست مركبات النحاس الثلاثية والرابعة بشكل كبير ومستفيض لأهميتها واستخداماتها المختلفة حيث تمتلك فجوة طاقة مباشرة يمكن أن تستخدم في تصنيع الخلايا الشمسية وفي الثنائيات الباعثة للضوء وفي الليزرات وغيرها [4].

يمكن عمل استبدال بين عنصري النحاس والفضة في المركبات الثلاثية المحتوية على احد العنصرين لتكوين مركب رباعي يمتلك نفس الخصائص الالكترونية للمركب الثلاثي ولكن يختلف عنه بالخصائص البصرية والكهربائية والتركيبية [5-9]، لقد تم استبدال عنصر النحاس بعنصر الفضة لتكوين المركب  $Cu_{0.5}Ag_{0.5}AlS_2$  [10].

إن تحضير الأغشية الرقيقة للمواد شبه الموصلية هو إحدى الطرائق المهمة لدراسة الخواص الفيزيائية لهذه المواد إذ إن سمك الغشاء يكون صغيراً جداً نسبة إلى طوله وعرضه مما يسهل من عملية دراسة خواصها الفيزيائية المختلفة [1].

إن عبارة الغشاء الرقيق تطلق لوصف طبقة أو عدة طبقات من ذرات مادة معينة قد لا يتعدى سمكها مايكروناً واحداً ، حيث إن المادة الصلبة تصبح غشاء رقيقاً عند تحضيرها على شكل طبقات رقيقة مرسبة على أساس صلب بالطرائق الفيزيائية أو التفاعلات الكيميائية أو الكهروكيميائية [2].

إن للأغشية الرقيقة أثراً مهماً في بحوث فيزياء الحالة الصلبة وتدخل في تطبيقات التقنيات الحديثة من خلال صناعة الدوائر المتكاملة في شكل متسعات ومقاومات

ميزان حساس تصل حساسيته إلى أربع مراتب عشرية من نوع ( Sartorius BP 3015 Max 303gm ).

النتائج والمناقشة

أولاً - التطعيم بالكاديوم

تم تطعيم الغشاء ( $Cu_{0.5}Ag_{0.5}AlS_2$ ) المحضر بعنصر الكاديوم وهو من المجموعة الثانية وذلك لمعرفة تأثير التطعيم على الخصائص البصرية للأغشية المحضرة حيث أن ذرات الكاديوم إذا حلت محل ذرات المجموعة الأولى ( $Cu$ ) أو ( $Ag$ ) سوف تكون واهية أما إذا حلت محل ذرات الألمنيوم وهو من المجموعة الثالثة سوف تكون ذرات الكاديوم قابلة [12].

إن قابلية الإحلال تعتمد على قوة التآصر بين ( $Cu - S$ ) و ( $Al - S$ ) و ( $Cd - S$ ) وان قوة الأصرة تتناسب عكسياً مع طولها وان طول آصرة ( $Cu - S$ ) =  $2.380A^\circ$  وطول آصرة ( $Al - S$ ) =  $2.219A^\circ$  [13]. ومن خلال البحوث السابقة وجد بان تشويب ( $CuAlS_2$ ) بـ ( $Cd$ ) يعطي توصيلية نوع (n-type) [14]، أي كان واهياً وهذا يعني أن ذرات الكاديوم استبدلت ذرات النحاس وليس ذرات الألمنيوم وهذا يتفق مع قوة الأصرة بين ( $Cu - S$ ) و ( $Al - S$ ) حيث أن قوة آصرة ( $Al - S$ ) أقوى من آصرة ( $Cu - S$ ).

2- فجوة الطاقة البصرية ( $E_g$ )

تم حساب فجوة الطاقة البصرية المباشرة لجميع الأغشية المحضرة باستخدام العلاقة [15]

**جدول (I) يوضح قيم فجوة الطاقة للأغشية المحضرة**

| Energy gap (eV) | Thin film   |
|-----------------|---|
| 2.45            | $Cu_{0.5}Ag_{0.5}AlS_2$                             |
| 2.40            | $Cu_{0.5}Ag_{0.5}AlS_2 : 1\% \text{ wt}(\text{Cd})$ |
| 2.37            | $Cu_{0.5}Ag_{0.5}AlS_2 : 2\% \text{ wt}(\text{Cd})$ |
| 2.33            | $Cu_{0.5}Ag_{0.5}AlS_2 : 3\% \text{ wt}(\text{Cd})$ |
| 2.30            | $Cu_{0.5}Ag_{0.5}AlS_2 : 4\% \text{ wt}(\text{Cd})$ |
| 2.25            | $Cu_{0.5}Ag_{0.5}AlS_2 : 5\% \text{ wt}(\text{Cd})$ |

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

حيث أن: ( $r$ ) مرتبة الانتقال البصري ، ( $h\nu$ ) طاقة الفوتون الساقط (eV) ، ( $\delta$ ) ثابت

من رسم العلاقة البيانية بين طاقة الفوتون ( $h\nu$ ) و ( $\alpha h\nu$ )<sup>2</sup> كما في الشكل (2) ،حسبت فجوة الطاقة البصرية المباشرة وكما موضح في الجدول (I) ، حيث كانت قيمة فجوة الطاقة للغشاء غير المطعم (2.45)eV تتناقصت وبشكل تدريجي بإضافة عنصر الكاديوم لتصل عند نسبة التطعيم

( $Cd$  5% wt) الى (2.25)eV وهذا يدل على اندماج ذرة الكاديوم في المركب ( $Cu_{0.5}Ag_{0.5}AlS_2$ ) مكونة مركب

الذي يعتبر من مركبات اشباه الموصلات الجالكوبراييت متعددة التبلور ومتعددة الأطوار ويمكن استخدام هذا الغشاء في التطبيقات البصرية والنبائط الالكتروبصرية وفي الخلايا الشمسية[10].

التطعيم للمواد البصرية يمكن أن يغير الخواص الفيزيائية لتطبيقات مختلفة [11]. يهدف البحث إلى دراسة تأثير تطعيم الغشاء بعنصر الكاديوم وعنصر الرصاص على الخصائص البصرية .

الجانب العملي

حضر الغشاء الرقيق للمركب  $Cu_{0.5}Ag_{0.5}AlS_2$  بطريقة الرش الكيميائي الحراري بدرجة حرارة ( $360^\circ C$ ) على قواعد زجاجية بعد تهيئتها وكما ذكر المصدر [10] و تحضير محاليل المركب بالنسب 0.5:0.5:1:2 ، ومن ثم تم تطعيم الغشاء المحضر بنسب (1% و 2% و 3% و 4% و 5%) من عنصري الكاديوم والرصاص.

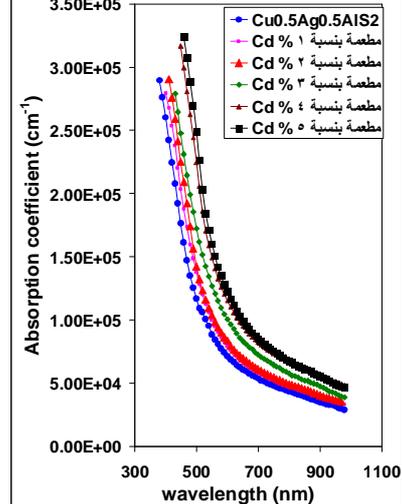
تم قياس الامتصاصية والنفاذية البصرية للأغشية المحضرة بجهز المطياف (UV-Vis-Spectrophotometer) نوع (6405 UV JENWAY / Vis ) ومنه حسبت الثوابت البصرية كما تم حساب سمك الأغشية المحضرة بالطريقة الوزنية باستخدام

1- معامل الامتصاص البصري ( $\alpha$ ) :

إن الشكل (1) يبين علاقة معامل الامتصاص مع الطول الموجي للأغشية المطعمة بالكاديوم بنسب ( 1,2,3,4 and 5) wt% حيث حسبت قيم معامل الامتصاص من العلاقة [15]

$$\alpha = 2.303 (A/t) \dots \dots \dots (1)$$

حيث أن: (A) الامتصاصية ، (t) سمك الغشاء



شكل (1) يوضح تغير قيم معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي للأغشية المحضرة

4- معامل الانكسار

تم حساب قيم معامل الانكسار من العلاقة [15]

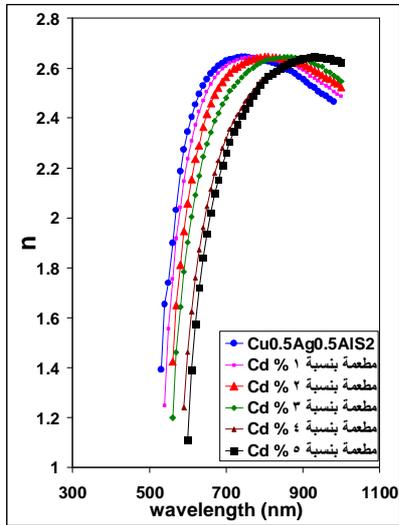
$$n = \left[ \frac{1+R}{1-R} \right]^{1/2} - (1+K^2) \quad (4)$$

حيث أن (R) تساوي

$$R = 1 - T - A \dots\dots\dots (5)$$

R : الانعكاسية ، T : النفاذية

تم رسم قيم معامل الانكسار كدالة للطول الموجي كما في الشكل (4)، نلاحظ تشابه شكل منحنيات قيم معامل الانكسار للأغشية المطعمة مع الغشاء غير المطعم مع تحرك القيم العليا لمعامل الانكسار نحو اليمين بزيادة نسبة التطعيم تماثيا مع سلوك قيم معامل الامتصاص وفجوة الطاقة.



شكل (4) يوضح تغير قيم معامل الانكسار كدالة للطول الموجي للأغشية المحضرة

5- ثابتا العزل الكهربائي الحقيقي  $\epsilon_1$  والخيالي  $\epsilon_2$

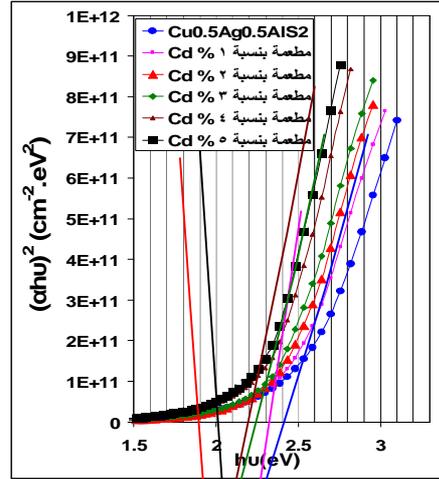
تم حساب قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي من

المعادلة [15]

$$\epsilon_1 = n^2 - K^2 \dots\dots\dots (6)$$

من رسم قيم ( $\epsilon_1$ ) مع الطول الموجي ( $\lambda$ ) كما في الشكل (5) نلاحظ بان قيم ( $\epsilon_1$ ) قد أزيحت نحو الأطوال الموجية العالية بإضافة الكاديوم، هذا السلوك مشابه لسوك معامل الانكسار وهذا ناتج عن اعتماده على قيم معامل الانكسار وحسب المعادلة أعلاه .

(CdS) الذي يمتلك فجوة طاقة مقدارها  $(2.2)eV$  [17] . هذه النتائج اتفقت مع ما حصل عليه الباحث مازن عبد الحميد [18] حيث اتجهت فيه فجوة الطاقة لغشاء ( $CuInS_2$ ) المطعم بالكاديوم باتجاه فجوة الطاقة لـ (CdS) ، كما يمكن أن يكون ناتج عن زيادة الجيوب واللانتزامية للغشاء نتيجة إضافة الكاديوم.



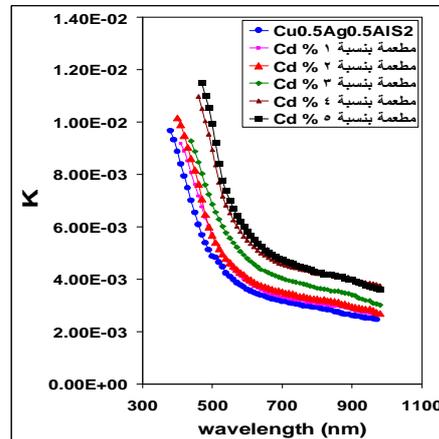
شكل (2) يوضح تغير قيمة فجوة الطاقة بتغير نسب التطعيم

3- معامل الخمود

قيم معامل الخمود حسبت من العلاقة [15]

$$K = \frac{\lambda \alpha}{4 \pi} \dots\dots\dots (3)$$

من رسم العلاقة بين (K) و ( $\lambda$ ) كما في الشكل (3) يظهر بان قيم معامل الخمود في منطقة الامتصاص العالي ضمن الأطوال الموجية القصيرة تتزايد مع زيادة نسبة التطعيم أي يحصل امتصاص مباشر يتجه باتجاه الأطوال الموجية الأكبر وهذا يتفق مع نتائج فجوة الطاقة التي تناقصت مع زيادة نسبة التطعيم.



شكل (3) يوضح تغير قيم معامل الخمود كدالة للطول الموجي للأغشية المحضرة

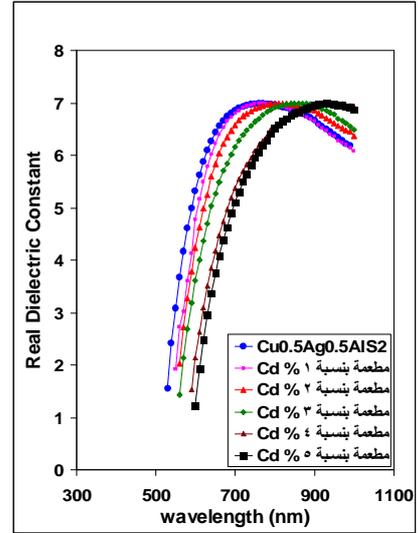
ولكل نسب التطعيم ، كما وان التطعيم لم يؤثر على الثوابت البصرية  $(\epsilon_2, \epsilon_1, n, K, \alpha)$  وعليه فان تطعيم هذه الأغشية بالرصاص الذي هو من المجموعة الرابعة لا يؤثر على الخصائص البصرية للغشاء وبمختلف نسب التطعيم وهذا يعني عدم اندماج الرصاص ضمن الهيكل البلوري لغشاء  $(Cu_{0.5}Ag_{0.5}AlS_2)$  ، ويمكن أن نفسر ذلك بما أن الكهروسالبية للرصاص تساوي (2.3) لذلك فان فرق الكهروسالبية بين (Pb – S) تساوي (0.2) وهي اقل من بقية الأواصر في المركب أي يحتاج الرصاص لكسر أصرة (Cu – S) و (Ag – S) و Al (S) إلى طاقة عالية بالإضافة إلى أن التركيب البلوري للمركب (PbS) يشبه تركيب (NaCl) أي يمتلك شبكية مكعبة الأوجه نوع (FCC) [19] ، لأن مركب (PbS) له أواصر أيونية و تساهمية والتي فيها الأصرة الأيونية متغلبة ولهذا فهو مماثل لتركيب المركبات الأيونية. لذلك فمن الصعب اندماج الرصاص ضمن الهيكل البلوري للمركب الرباعي  $(Cu_{0.5}Ag_{0.5}AlS_2)$  الذي تركيبه جالكوبارايت.

#### الاستنتاجات

إن الخصائص البصرية للغشاء  $Cu_{0.5}Ag_{0.5}AlS_2$  تأثرت بشكل واضح عند تطعيمه بعنصر الكاديوم Cd من خلال تغير الثوابت البصرية للغشاء، وكان واضحا من زحف حافة الامتصاص نحو مناطق الأطوال الموجية العالية ومن نقصان فجوة الطاقة وتغير قيم باقي الثوابت البصرية وأشكالها، أما عند تطعيمه بعنصر الرصاص فلم يطرأ أي تغير في أي من الثوابت البصرية مما يعني عدم تأثر الخواص البصرية للأغشية عند التطعيم بالرصاص .

#### المصادر

1. M.Strongin and D.L.Miller " Encyclopedia Of Physics" Ed.R.G.Lerner and L.Trigger, Addison-Wesley,(1981).
2. K.L.Chopra and L.Kour , " Thin Film Device Application " , Indian institute of technology , New Delhi, India, New York, (1983).
3. R.W.Berry and P.M.Gall, Thin Film Technology, New York, (1979).
4. R. B. V Chalapathy, & K. S. Ramakrishna Reddy, "Chemical Spray Pyrolysis of CuGaSe2 Thin Films" Deposition Legal , Vol. 1, No. 2, PP. 1-5,(1998).
5. V. F. Gremenok , I. V. Bodnar , I. Martil , F. L. Martines , S. L. Sergeev-Nekrasov and I. A. Vistorov , " Growth and Characterization

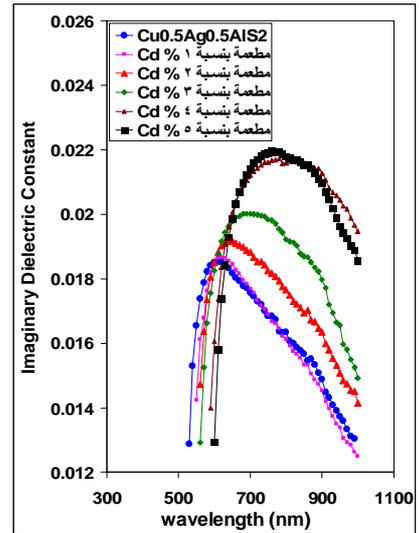


شكل (5) يوضح تغير قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي كدالة لطول الموجي للأغشية المحضرة

أما ثابت العزل الكهربائي الخيالي  $(\epsilon_2)$  للأغشية المطعمة بالكاديوم فتم حسابه على وفق العلاقة [15]

$$\epsilon_2 = 2nK \dots\dots\dots(7)$$

وقد رسمت قيم  $(\epsilon_2)$  مع  $(\lambda)$  لنسب التطعيم كما مبين في الشكل(6)، نجد أن سلوكه مشابه لسلوك  $(\epsilon_1)$  من حيث تحرك قيمه العليا نحو الأطوال الموجية الأعلى بإضافة الكاديوم كذلك نلاحظ زيادة في قيمه بزيادة نسبة التطعيم وهذا يتماشى مع سلوك باقي الثوابت البصرية.



شكل (6) يوضح تغير قيم ثابت العزل الكهربائي الخيالي كدالة لطول الموجي للأغشية المحضرة

#### ثانياً – التطعيم بالرصاص

لقد تم تطعيم الغشاء  $(Cu_{0.5}Ag_{0.5}AlS_2)$  المحضر بنسب وزنية من الرصاص اشتملت على (Pb) wt% (1,2,3,4,5) . وبعد رسم العلاقة بين  $2(h\nu)$  و  $(h\nu)$  لم يكن هناك تأثير للرصاص على فجوة الطاقة البصرية للغشاء، حيث بقيت قيمة فجوة الطاقة (2.45eV)

12. Aksenov ,I.A.Gulakov , I.R.Lipnitskii , V.I.Lukomskii and A. I. Makovetskaya ,Physica Status Solidi (A) Applied Research , Vol.115, No. 1 , PP.113- 116,(1989).
13. D. Xue, K. Betzler, and H. Hesse , "Dielectric properties of I-III-VI2 type chalcopyrite semiconductors" , Physical Review B, Vol. 62, No. 20 , (2000).
14. P.C.Donohue ,J.D.Bierlein ,J.E.Hanlon and H.S.Jarrett , J.Electrochem.Soc,Vol.121, No.6 , (1974).  
A. E. Ibrahim , " Optical properties of (ZnO) Thin Films as Function of Thickness and Annealing " , proc.4th international conference on physics of condensed matter , Jordan, PP.117 – 124, (2000).
15. عامر عباس إبراهيم ، حاتم عبد الرزاق طه و غازي ياسين ناصر "دراسة الخواص البصرية لأغشية (CuO) الرقيقة " ، المجلة العلمية لمنظمة الطاقة الذرية العراقية ، المجلد. (2) ، العدد. (2) ، ص.(9-13) ،(2000).
16. S.Schorr , M.Tovar and H.Bertin," Study of The Structure Phase Transition in The Solid Splution 2ZnS-CuInS2 Report By BENSC " , Appli.Phys., (2003).
17. M.A. Al-Alousi , " Study the Effect of the Substrate temperature and the Doping by Zn and Cd on the Structural and Optical Properties of CuInS2 Thin Films Which Prepared by Chemical Spray Pyrolysis " , M.Sc.Thesis, Anbar University (2004).Iraq.
18. S. Mahmood and O. Hamid , " Growth and Characterization of Lead – sulfide Films Deposited on Glass Substrate " , Fizika A (Zegreb),Vol. 10 ,PP.21-30,(2001).  
of CuxAg1-xInSe2 Thin Films by Pulsed Laser Deposition " , Solid state Phenomena, Vol. 67-68 , PP. 361-366, (1999).
6. M.E.Beck , T. Weiss , D. Fischer , S. Fiechter , A. Jäger-Waldau and M. Ch. Lux-Steiner , " Structural analysis of Cu1-xAgxGaSe2 bulk materials and thin films " , Thin Solid Films , Vol.361-362, PP. 130-134, (2000).
7. G. Venkata Rao , G. Hema Chandra , O. M. Hussain , S, Uthanna , B. Srinivasulu Naidu , " Characteristics of Al/P-Cu0.5 Ag0.5InSe2 Polycrystalline Thin Films Schottky Barrier Diodes " , Thin Films Laboratory , Department of Physics , Sri Venkateswara University , Tirupati , India,PP. 571-576 ,(2001).
8. A.Guzikand and E. Talik , " Electronic Structure of Ce(AgxCu1-x)2Sb2 Compounds" , " Journal of Alloys and Compounds " Vol. 346 , Issues.1-2, PP. 10-16 ,(2002).
9. I .Bodner ,and L. Yasyukevich , " Thermal expansion and thermal conductivity of single-crystal CuxAg1-xInS2 solid solutions grown by the moving solvent method " , Technical Physics, Vol.50,PP. 1178-1181 ,(2005).
10. A.K.I.Al-rawi , "Studying the Optical Properties of Quaternary Compound Thin Films Cu1-xAgxAIS2 and Effect of Doping by (Cd )and (Pb) on the Optical Properties " , M.Sc.Thesis, Anbar University ,(2008) Iraq.
11. H.S.Al-Jumaili "The effect of Cu and Sn on some physical properties of CdS thin films prepared by spray pyrolysis".J.Anbar University for pure science , Vol.1,No.3(2007).

## THE EFFECT OF DOPING BY CD AND PB ON THE OPTICAL PROPERTIES OF THIN FILM ( $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{AlS}_2$ )

AHMED KH. IBRAHEEM

HAMID S. ABTAN

E.mail: [scianb@yahoo.com](mailto:scianb@yahoo.com)

ABSTRACT : $\text{Cu}_{0.5}\text{Ag}_{0.5}\text{AlS}_2$  thin film had been doped by (Cd) and (Pb) elements, with amount of (1, 2, 3, 4, 5)wt% and studied the effect of doping by Cd and Pb on the optical properties for this thin film which prepared by chemical spray pyrolysis at  $360\text{C}^\circ$ . When the thin film was doped by Cd, from the absorption and transmission spectrum of the prepared thin films in the range (300 – 1000) nm, the optical constants were calculated. The absorption coefficient ( $\alpha$ ) was found greater than ( $10^4$ ) $\text{cm}^{-1}$  for all films, this means that the electronic transitions of allowed direct type and the absorption edge was shifted toward the greater wavelength from (506.12)nm for the non-doped film and arrive to (551.11)nm at 5%wtCd and no change of the electronic transitions type. The values of energy gap were decreased from (2.45)eV for the non-doped film to (2.25)eV for the doped film at 5wt%(Cd). Also the values of (K) were shifted toward the greater wavelengths with increases the doping ratio, the higher values of refractive index (n) were shifted toward the larger wavelength with increases in doping ratio. Also The values of ( $\epsilon_1$ ) and ( $\epsilon_2$ ) are behave in the shape with increases in doping ratio. When the thin film doped by (Pb) the energy gap values doesn't change and also the other constant for all doping ratios.