

## دراسة بعض الخواص التركيبية و الكهربائية لآغشية كبريتيد النحاس المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري

بان خالد محمد\*

تاريخ التسلم: 2009/6/15

تاريخ القبول: 2009/11/5

### الخلاصة

تم في هذا البحث تحضير غشاء كبريتيد النحاس CuS بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ووضع على قاعدة من الزجاج حيث تم دراسة الخصائص التركيبية والكهربائية. حيث تبين من خلال نتائج حيود الأشعة السينية (X-Ray) ان أعلى درجة نقاء طوري يمكن الحصول عليها بزيادة نسبة تركيز ملح النحاس وبخلاف ذلك فان الأغشية تمتلك بنية متعددة الأطوار علاوة على احتوائها أطوار شائبة عازلة وقد تم الحصول على أعلى تجانس طوري للأغشية المحضرة من كلوريدات النحاس. أثبتت نتائج القياسات الكهربائية متمثلة بدراسة تأثير هول ومقاومية الأغشية، علاوة على دراسة تأثير درجة الحرارة في توصيلية الأغشية من التحليلات ان الأغشية تمتلك عموماً تحركية حاملات تتراوح بين  $(0.02 \sim 1.31 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$ ، بسبب رفع درجة الحرارة حصول تحولات طورية تعتمد على تركيب الأغشية وتؤثر في طاقة التنشيط اللازمة للتوصيل الكهربائي في الأغشية، كما تشير النتائج الى احتمالية التوصيل الأيوني عند درجات الحرارة العالية نسبياً نظراً لطاقة التنشيط العالية التي تتراوح بين  $(0.17 \sim 0.67 \text{eV})$ .

## Study of Some Structural, Electrical Properties of CuS Thin Films Deposited by Chemical Spray Pyrolysis Method

### Abstract

In this research CuS thin films have been prepared by Spray pyrolysis to study their structural, electrical properties. The results of (X-Ray) diffraction also illustrate that highest degree of phases purity can do obtained by increasing the concentration of copper salts, conversely, films may have multi-phase structure and incorporate impure insulator phases. The films, which were prepared from copper chloride, develop the highest degree of phase homogeneity. The results of electrical measurements represented by Hall effect, resistivity and temperature variation of conductivity illustrate from the mobility of the charge carrier has value of  $(0.02 \sim 1.31 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$ , Temperature variation of Conductivity has been explained in terms of occurring in the films. Although, high activation energy  $(0.17 \sim 0.67 \text{eV})$  at relatively low temperature refers to the probability of involving ionic Conductivity.

## المقدمة

المركب [7]. يبين الشكل (1) المخطط الطوري الأكثر أهمية عمليا للنظام Cu-S. تتراوح أطوار المركب بين الكوفيليت Covelite (CuS) ذي التركيب السداسي الذي يمثل الجانب الغني بالكبريت، ويبين الكالكوسايت Chalcocite (Cu<sub>2</sub>S) الذي يمثل الجانب الغني بالنحاس [8, 1, 2], علاوة على وجود أطوار أخرى التي تكون لها الصيغة الكيميائية (Cu<sub>x</sub>S) حيث (x = 1.96 ~ 1.93 لطور الديورلايت Djurelite و (1.79 ~ 1.765) لطور السديجينايت Diegenite, أما الأنلايت Anilite فنكون قيمة (x = 1.75), يمتلك الكالكوسايت الأهمية الأكبر في التطبيقات الصناعية بسبب امتلاكه معامل امتصاص عال للأطوال الموجية التي يحويها الطيف الشمسي وملائمته للتطبيقات الفوتوفولطائية [9, 2]. حيث يتبين أن المركب Cu<sub>2</sub>S ينحصر ضمن نطاق ضيق قرب النسبة المولية (Cu:S = 2:1) وهذا يعني صعوبة الحصول على طور أحادي من الكالكوسايت ما لم تتوفر ظروف تحضير دقيقة. وما يزيد صعوبة تحضير هذا الطور أنه من المركبات متعددة الأشكال الطورية Polymorphic حيث يبين الجدول (1-1) البنية البلورية لطور الكوفيليتوالاشكال الطورية المختلفة للكالكوسايت. تحدث التحولات بين الأشكال الطورية للكالكوسايت عند درجات حرارة واطئة نسبيا (90 ~ 100 °C) ويصاحبها تغيرات كبيرة في أبعاد الشبكة البلورية للمركب [11, 10]. إن الأستقرارية الواطئة للمركب Cu<sub>2</sub>S مع إمكانية تحوله إلى أشكال طورية عديدة قادت العديد من الباحثين لدراسة خصائصه وإيجاد الوسائل الممكنة لتحسين أستقرارية التركيبية.

ولقد أجريت بحوث كثيرة للمادة قيد الدرس والتي منها :-

ففي عام 1985 حضر الباحث Soriano وآخرون [12] أغشية كبريتيد النحاس بطريقة التبخير الحراري لمادة Cu<sub>2</sub>S، ومن خلال تحليلات حيود الإلكترونات النافذة تم التعرف على الأطوار

نالت أغشية كبريتيد النحاس الرقيقة اهتماما منذ اكتشافها عام 1954 من قبل Reynolds عندما درس جماعته التأثيرات الفوتوفولطائية للاتصالات Cu-CdS المعاملة حرارياً [1].

ومنذ ذلك الحين دخلت أغشية Cu<sub>x</sub>S الرقيقة مجالات التطبيق الصناعية بشكل واسع إذ أستخدمت في التطبيقات الفوتوفولطائية Photovoltaic لصناعة الخلايا الشمسية التي تعد بدورها البديل الجديد لمصادر الطاقة التقليدية. وفي هذا المجال أستخدمت أنواع عديدة من الخلايا من أشهرها خلية CdS/Cu<sub>x</sub>S [4, 3, 2] و خلية Cd<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>SCu<sub>x</sub>S.

كما أستخدمت أغشية Cu<sub>x</sub>S كسطوح أنتقائية في المجمعات الفوتوحرارية Photothermal [5] [1], ودخلت مجالات صناعة الخلايا الضوئية Photo cells [6], وصناعة النوافذ Architectural windows وكمرشحات إشعاعية أنتقائية Selective radiation filters. ولما تتمتع به هذه الأغشية من نفاذية واطئة للأطوال الموجية المرئية وأنعكاسية عالية للأطوال الموجية تحت الحمراء، فقد أستخدمت في طلاءات السيطرة الشمسية Solar control coating علاوة على أستخدامها في طلاءات مرايا التسخين Heat mirrors [1].

ينتمي كبريتيد النحاس إلى فئة مهمة من المركبات شبه الموصلة تدعى بالجالكوجينايدات Chalcogenides التي تتكون بتفاعل أحد العناصر الأنتقالية Transition elements مع أحد عناصر المجموعة السادسة في الجدول الدوري مثل الكبريت أو السيلينيوم أو التيلوريوم. لقد حازت هذه المركبات اهتماماً بالغاً من قبل كيميائي وفيزيائي أشباه الموصلات لما تتمتع به من تنوع شديد في خصائصها المختلفة والإمكانية العالية للسيطرة على هذه الخصائص [3].

وكما هو الحال مع أغلب مركبات الجالكوجينايدات فإن المركب Cu<sub>x</sub>S يمتلك العديد من الأطوار اعتماداً على نسبة النحاس إلى الكبريت في

الترسيب الكهربائي، ووجدنا أن الأغشية تحوي أربعة أطوار مختلفة بالإعتماد على التركيب الكيميائي للأغشية وهي  $Cu_2S$  و  $Cu_{1.8}S$  و  $CuS$  و  $Cu_{1.4}S$  والمرسبة على قواعد زجاجية أو لدائنية أو فلزية. ودرسا الخواص البصرية للأغشية في منطقة (UV-VIS-NIR) من الطيف الكهرومغناطيسي وضمن المدى (0.3-2.5  $\mu m$ ) إذ وجد أن الأغشية لها نفاذية عالية في المدى (0.5-2.5  $\mu m$ ) وأن النفاذية في المنطقة NIR (0.8-2.5  $\mu m$ ) تتناقص مع وصول التركيب الكيميائي إلى حالة الأتزان  $Cu_2S$ ، ووجدنا أن لها أمتصاصية عالية للإشعاع NIR، كما وجدنا أن الأغشية لها توصيلية عالية وتتناقص باتجاه الأطوار الغنية بالنحاس ( $Cu_2S$ )، كما أن توصيلية الأغشية جميعها من النوع الموجب-p (type).

في عام 1996 حضر Yukawt et. al. وجماعته أغشية  $Cu_2S$  بطريقة الترسيب الكهربائي [16] وقد ركزوا في دراستهم على الخصائص البنية الطورية للأغشية مع دراسة طبوغرافية السطح. إذ بينت تحليلات حيود الأشعة السينية أن الأغشية تمتلك نسبة عالية من طور الكالكوسايت، كما بينت فحوصات المجهر الإلكتروني الماسح أن سطوح الأغشية تخلو من الشقوق والعيوب السطحية. يهدف البحث الى دراسة الخواص التركيبية والكهربائية لأغشية كبريتيد النحاس لكونه عنصر اساسي في تحضير السطوح الماصة للخلايا الشمسية وهو يعتد جزء من مجموعة بحوث مستقبلية لدراسة الخلايا الشمسية التي يدخل هذا المركب فيها

#### الاجهزة والتجارب المختبرية

تم تحضير غشاء رقيق من مادتكبريتيد النحاس باستخدام طريقة التحلل الكيميائي Chemical Spray Pyrolysis Method التي أساسها يعتمد على رش محلول المادة المراد تحضير غشاء منها على قواعد ساخنة بدرجة حرارة معينة تعتمد على نوع المادة المستعملة ومن خلال التفاعل الكيميائي الحراري بين ذرات المواد والقاعدة الساخنة يتكون الغشاء [17,18,19].

الموجودة في الأغشية وهي الكالكوسايت والديورلايت والدايجينايت، وقد تم حساب المقاومة وحاملات الشحنة من خلال دراسة تأثير هول. كما أن المقاومة تتراوح بحدود  $(3.5 \times 10^{-7} \Omega.cm)$  وأقل من  $(10^{-2} \Omega.cm)$  لبقية الأطوار التي تحوي نسبة نحاس أقل. كما درسوا طيف الكفاءة الكمية للتوصيلية الفوتونية لأغشية  $Cu_xS$  ولجميع الأطوار الأخرى.

أما الباحث Thangaraj et. al. وجماعته، فقد درس في عام 1986 [4] الخواص البصرية من أنبعاثية وأمتصاصية لأغشية كبريتيد النحاس المحضرة بطريقة التبخير الوميضي Flash Evaporation على قواعد من الزجاج والألمنيوم. كما درس الخواص التركيبية بحيود الأشعة السينية (X-Ray) والمجهر الإلكتروني النافذ TEM ومن الدراسة البصرية وجد أن الأغشية لها انعكاسية عالية في منطقة الأشعة تحت الحمراء وأمتصاصية عالية في منطقة الطيف المرئي، وأن الأغشية عشوائية التركيب ولا تتأثر بالإشعاعات فوق البنفسجية (UV) ونظراً لأهمية المادة فقد حضر نفس الباحثين في العام التالي أغشية  $Cu_2S$  بطريقة التحلل الكيميائي الحراري [13] ودرسوا الخواص البصرية لحساب فجوة الطاقة المباشرة وغير المباشرة التي كانت (1.9 eV, 1.0 eV) على التوالي، كما درسوا تغير معامل الانكسار ومعامل الخمود مع الطول الموجي. ومن دراسة حيود الأشعة السينية وجدنا أن طور الكالكوسايت هو السائد.

وفي عام 1990 درس الباحث Aperathitis [14] حيود الأشعة السينية لأغشية  $Cu_xS$  المحضرة بطريقة التبخير الفراغي، وقد وجد أن الطور الرئيس هو  $Cu_2S$ ، أما دراسة الخواص الكهربائية فقد أثبتت أن مقاومة الغشاء عند درجة حرارة الغرفة تتراوح بين  $(10^{-2}-10^{-3} \Omega.cm)$  ودرسوا المقاومة السطحية وكذلك حساب فجوة الطاقة للأغشية وكانت (2.25 eV و 1.25 eV) للأنقاليين المباشر وغير المباشر على التوالي.

أما الباحثان Najdoski وGrazdanov [15] فحضروا أغشية  $Cu_xS$  في عام 1995 بطريقة

ولتحضير أغشية  $Cu_xS$  الرقيقة حضرت محاليل الرش باستخدام ثلاثة أملاح للنحاس كمواد أولية وهي نترات وكلوريدات وخلات النحاس  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  ,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ,  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  على التوالي . تذاب هذه الأملاح بعد معرفة أوزانها الجزيئية في حجم معين من الماء المقطر (25 ml) بوزن الكمية المناسبة منها باستخدام الميزان الحساس، بذلك نحصل على محاليل أملاح النحاس التي تعد مصدراً للنحاس وبعيارات مختلفة.

أما الكبريت فيتم الحصول عليه من تحضير محلول مادة الثايوريا  $(NH_2)_2CS$  ، وهي مادة على شكل مسحوق أبيض اللون ووزنه الجزيئي (76.12 mg/mol) وبنقاوة (99%) مجهزة من شركة DBH . ووزنت كمية معينة من المادة وأذيت في نفس الحجم السابق من الماء المقطر .

توضع المحاليل على الخلاط المغناطيسي لمدة (15 min) للتأكد من أتمام الأذابة، وبذلك نحصل على محاليل متجانسة ورائقة للمواد كافة . بعدها تمزج أحجام متساوية من محلول مادة النحاس مع محلول الثايوريا (25ml:25 ml) ليكون الحجم الكلي للمزيج (50 ml) وبعيارية كلية ثابتة (0.1 M) وقد حضرت المحاليل عند درجة حرارة الغرفة وتركت لمدة (24 hr) للتأكد من عدم تكون راسب، وقد تم قياس دالة الأس الهيدروجيني للمحاليل المستخدمة في البحث باستخدام جهاز قياس الأس الهيدروجيني نوع (KENT EIL 3055). ووجد أن قيم pH للمحاليل تتراوح بين (4.0 ~ 4.9) وهي تقع ضمن درجة الحمضية الملائمة لتحضير أغشية  $Cu_xS$  [20] . وقد استخدمت العلاقة الاتية لحساب كتل المواد:

$$W = Mw * M * VL \quad \dots\dots(1)$$

حيث:  $Mw$ : الوزن الجزيئي للمادة.  
 $M$ : عيارية المادة.  
 $VL$ : حجم الماء المقطر الذي تم الإذابة فيه.

بين (0.15 ~ 0.3  $\mu m$ ) .  
أما في ما يخص القياسات الكهربائية فأنها تحتاج إلى بعض التحضيرات المسبقة والتي تسبق عملية الترسيب والتي هي تشمل تحضير قناع للأقطاب التي تعتمد عليها تلك القياسات حيث حضر قناعين من الألمنيوم الرقيق حيث القناع الأول خاص غشاء كبريتيد النحاس  $CuS$  والأخر للأقطاب حيث تنظف القواعد الزجاجية التي تستخدم لترسيب المادة عليها جيدا ،

لحساب التوصيلية الكهربائية للأغشية المحضرة تم أولاً حساب المقاومة الكهربائية وتغيرها كدالة لدرجة الحرارة ضمن المدى (293-433 K) من خلال وضع الغشاء داخل فرن كهربائي ، ويوضع بتماس مع سطح الغشاء مزدوج حراري نوع (K) يرتبط بقارئ من نوع (Komark 5000). إذ يتم توصيل قطبي الغشاء بأسلاك من النحاس المعزول إلى الدائرة الكهربائية ، إذ يتم تجهيز تيار بقيمة ثابتة إلى الاغشية من جهاز قدرة نوع (Farnell L30-2)، ويتم حساب فرق الجهد عبر قطبي الغشاء لكل خمس درجات حرارية ، وبمعرفة أبعاد الغشاء تحسب المقاومة الكهربائية من العلاقة [21]:

$$r = \frac{V}{I} * \frac{wt}{l} \quad \dots\dots (2)$$

حيث:  $l$ : المسافة بين قطبي الغشاء.

$w$ : عرض القطب.

$\rho$ : المقاومة.

$t$ : سمك الغشاء.

$I$ : التيار المار.

$V$ : فرق الجهد عبر قطبي الغشاء.

ويمكن حساب التوصيلية من مقلوب

$$s = \frac{1}{r} \quad \dots\dots (3)$$

المقاومية [21]:

أما طاقة التنشيط فيمكن حسابها من خلال رسم العلاقة البيانية بين  $\ln \sigma$  كدالة لمقلوب درجة الحرارة  $1/T$ ، وأعتقاداً على العلاقة :

حيث:  $Mw$ : الوزن الجزيئي للمادة.  
 $M$ : عيارية المادة.  
 $VL$ : حجم الماء المقطر الذي تم الإذابة فيه.

$W$ : كتلة المادة.  
استخدامت الطريقة الوزنية لقياس سمك الاغشية وذلك باستخدام ميزان إلكتروني حساس من نوع

النحاس إلى الكبريت في المحلول. وعند استعمال نسب متساوية من النترات والثايوريا فإن الغشاء يمتلك عندها نسبة شبه تامة من مادة الكالكوسايت  $Cu_2S$  مع نسبة طفيفة جداً من هيدروكسيد النحاس.

أما مع زيادة تركيز النترات فيلاحظ ظهور أطوار أخرى مع طور الكالكوسايت وخاصة طور الكوفيليت، أي أن زيادة تركيز النترات تؤدي إلى حصول أنعزال للأطوار وتكوين بنية متعددة الأطوار.

تتعرض تشوهات سطوح الأغشية المحضرة من خلاص النحاس بشكل واضح في تحليلات حيود الأشعة السينية المبينة في الشكل (3)، إذ تظهر ذروات الحيود مشوهة ومتداخلة وخاصة عند التراكيز العالية للخلاص، كما أن الأغشية على العموم تكون متعددة الأطوار مع احتوائها على نسب عالية من مادة كربوهيدروكسيد النحاس  $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$ ، علاوة على ظهور مادة  $Cu_5S_2$  الغنية بالكبريت عند التراكيز المنخفضة للخلاص وذلك بسبب زيادة نسبة الكبريت في المحلول.

تؤكد التحليلات الشكل (3) على أن أفضل تركيز للحصول على أعلى نسبة من طور الكالكوسايت هي النسبة (1:1)، إلا أن الأغشية المحضرة من الخلاص تتطلب درجة حرارة أعلى بسبب صعوبة تفكك الكربوهيدروكسيدات في المحلول ضمن درجات الحرارة المعتمدة في البحث.

يمثل الشكل (4) تحليلات حيود الأشعة السينية للأغشية المحضرة من كلوريد النحاس كمصدر للنحاس في المحلول. يشير ارتفاع ذروات الحيود وانتظامها على العموم إلى تمتع الأغشية بتبلور جيد وذلك بسبب حصول عملية الإنماء الحبيبي وكبر حجم حبيبات الغشاء. كما أن وجود الطور الغني بالكبريت  $CuS_2$  عند التراكيز المنخفضة للكربيد تختفي تماماً عند التراكيز الأعلى مع الحصول على بنية طورية أحادية متجانسة من طور الكالكوسايت  $Cu_2S$ .

$$\sigma = \sigma_0 \exp ( E_{act} / k_B T ) \dots\dots(4)$$

حيث أن

$\sigma$  : التوصيلية الكهربائية

T : درجة الحرارة المطلقة

$\sigma_0$  : التوصيلية لمادة الغشاء في درجة الصفر المطلق

$k_B$  : ثابت بولتزمان.

$E_{act}$  : طاقة التنشيط.

وبحساب ميل العلاقة البيانية يمكن إيجاد طاقة التنشيط من العلاقة [22]:

$$E_{act} = 2k_B * Slope \dots\dots\dots (5)$$

وكذلك تم دراسة قياس تأثير هول لغرض تحديد نوع التوصيلية والتحركية إضافة إلى تركيز حاملات الشحنة وفي قياس كثافة الحاملات بصورة مباشرة ويعتبر تأثير هول طريقة مقنعة في إثبات وجود الثقوب كحاملات شحنة إذ أنها تحدد مباشرة نوع الحاملات في شبه الموصل وكذلك حركتها (mobility) [13].

#### التحليل والمناقشة

##### 1- حيود الأشعة السينية

تعطي تقنية حيود الأشعة السينية معلومات قيمة عن ماهية الأطوار المتكونة في المادة وكمياتها علاوة على إمكانية الفريدة في تحديد وحساب الثوابت الشبكية للمواد ومعلومات أخرى كثيرة، إلا أن الاستفادة الأنموذجية من هذه الإمكانيات تقتضي بالضرورة أن تمتلك الأغشية أسماك بحدود الميكرون الواحد، وقد أكدت بعض الدراسات على ضرورة امتلاك أغشية  $Cu_xS$  سمك يتجاوز  $(0.6 \mu m)$  للحصول على معلومات كمية عن الأطوار المتكونة [23,8].

يوضح الشكل (2) تحليلات حيود الأشعة السينية للأغشية المحضرة من محلول نترات النحاس والثايوريا للتراكيز المعتمدة في هذا البحث. وقد أظهرت نتائج تحليلات الأغشية ذات التراكيز المنخفضة أنها تحتوي على كميات مختلفة من الأطوار، علاوة على وجود كمية من مادة هيدروكسيد النحاس.

إن الطور السائد في هذه الأغشية هو الكوفيليت  $CuS$  مع نسب قليلة من طور السديورلايت  $Cu_{1.96}S$  ويعود سبب ذلك إلى انخفاض نسبة

## 2- القياسات الكهربائية

## أ- تأثير هول Hall Effect

تصنف مادة كبريتيد النحاس ضمن أشباه الموصلات ذات الإشابة الذاتية، أي أن إشابة هذه المواد لا تحدث بفعل إضافة كيميائية خارجية، بل تحدث في الغالب بسبب الانحراف عن التركيب الكيميائي المتجانس مما يحدث إخلالاً في أوزان الشحنة الكهربائية الكلية داخل المادة وقد يسبب هذا التأثير تحول التوصيلية الكهربائية الذاتية لشبه الموصل إلى النوع الموجب أو إلى السالب وبمعنى آخر فأنها قد تسبب تخليق فجوات أو إلكترونات [7].

بينت نتائج دراسة تأثير هول أن جميع الأغشية تمتلك توصيلية كهربائية من النوع الموجب وذلك بالاعتماد على دراسة العلاقة بين فولتية هول والتيار الكهربائي. والنتائج موضحة في الشكل (5) لأنواع املاح النحاس المختلفة وتراكيزها المعتمدة في البحث، إذ تسبب الزيادة في التيار المار في الغشاء زيادة في قيمة الفولتية المحتثة على جانبي الغشاء بفعل المجال المغناطيسي المسلط عمودياً على الغشاء والذي يسبب إنجرافاً لحاملات الشحنة باتجاهين متعاكسين نحو أقطاب قياس فرق جهد. أن التغير في حدود التيارات المارة في الأغشية إعتماًداً على نوع موادها الأولية، إذ أن الأغشية المحضرة من كلوريدات تمتلك أقل قيمة للتيار مقارنة بالأغشية المحضرة من نترات أو الخلات ويعود سبب ذلك إلى محدودية أقصى فرق جهد مسلط على الغشاء والمقاومية العالية للأغشية المحضرة من كلوريدات النحاس. كما أن قيمة فولتية هول هي أقل أيضاً لهذه الأغشية مقارنة مع الأغشية الأخرى.

أما تركيز حاملات الشحنة الأغلبية وفق ما بينته تحليلات دراسة هول يعتمد على نوع ملح النحاس المعتمد في تحضير أغشية كبريتيد النحاس. والنتائج موضحة في الشكل (6) الذي يبين اعتماد تراكيز الحاملات على نوع المواد الأولية المعتمدة في التحضير وتراكيزها. يلاحظ بشكل عام أن الزيادة بتركيز ملح النحاس تؤدي إلى زيادة كبيرة في تركيز الحاملات، إذ تزداد القيمة (3-1017 cm<sup>3</sup> × 2.3) عند التراكيز

المنخفضة لنترات النحاس على سبيل المثال إلى حوالي (3-1018 cm<sup>3</sup> × 1.6) عند التركيز (2:1).

كما تبدي الأغشية المحضرة من خلات النحاس سلوكاً وقيماً مقارنة في الوقت الذي تمتلك فيه الأغشية المحضرة من كلوريد النحاس قيماً صغيرة جداً تصل إلى حوالي (3.7 × 1014) مع العينة C11.

من الناحية النظرية يمتلك طور الكالكوسايت Cu<sub>2</sub>S الأنموذجي سلوكاً ذاتياً وهذا يعني أن حاملات الشحنة هي تلك الناتجة من الإثارة الحرارية للإلكترونات من حزم التكافؤ إلى حزم التوصيل وفي هذه الحالة فإن الفجوات المتخلفة في حزمة التكافؤ تكون مساوية حتماً للإلكترونات في حزمة التوصيل، لذا فإن المادة لا تبدو سلوكاً موجباً أو سالباً ويكون تركيز الحاملات الذاتية معتمداً على فجوة الطاقة ودرجة الحرارة. إلا أن الانحراف عن الصيغة الكيميائية النظامية للطور تسبب توليد حاملات شحنة، وبشكل أدق فإن نقصان القيمة (2) في الصيغة الكيميائية لطور Cu<sub>2</sub>S والتي تحدث بسبب احتواء الشبكة البلورية على بعض أيونات النحاس ذات التكافؤ الثنائي Cu<sup>2+</sup> يسبب تخليق فجوات عند مواقع النحاس في الشبكة. وعليه فإن الاقتراب من القيمة النظامية للحصول على طور أحادي يؤدي إلى خفض تركيز حاملات الشحنة وعلى هذا الأساس يمكن تفسير امتلاك الأغشية المحضرة من كلوريدات النحاس لأقل تركيز حاملات وذلك بسبب امتلاكها لأعلى نسبة من طور الكالكوسايت وضمن نفس المجموعة فإن العينة C11 تمتلك أقل تراكيز فجوات وعند التراكيز الأقل أو الأعلى تحدث تشوهات في التركيب وتتواجد تراكيب طورية غير متجانسة.

يمكن تعميم هذا التفسير مع الأغشية المحضرة من النترات والخلات مع ملاحظة أن تراكيز الفجوات تكون أقل عند التراكيز المنخفضة (2:1) ويعود سبب ذلك إلى احتواء الأغشية عند هذه التراكيز لأطوار عازلة تؤدي إلى خفض المحتوى العام للمادة شبه الموصلية في الغشاء وبالتالي تقليل عدد الحاملات نسبة إلى حجم الغشاء الكلي.

## ب - التوصيلية الكهربائية

أبدت توصيلية الأغشية المحضرة في البحث مديات واسعة من القيم لتعكس التنوع في خصائصها المختلفة. وقد كانت الحدود العليا من نصيب الأغشية المحضرة من كلوريد النحاس، فالشكل (7) يمثل تغير المقاومة الكهربائية عند درجة حرارة الغرفة مع تراكيز املاح النحاس المختلفة يبين ان مرتبة قيم المقاومة تتراوح بين (4 ~ 2-) . وقد كانت الحدود العليا من نصيب الأغشية المحضرة من كلوريد النحاس، إذ تراوحت مقاومتها بين  $4 \times 10^{-4} \sim 1.7 \times 10^{-4}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) لجمع التراكيز. تعد هذه القيمة أعلى بمقدار مرتبتين مقارنة بأغلب النتائج المستحصلة من البحوث الأخرى [8,7]. إن هذا الاختلاف يعكس مدى التجانس التركيبي لهذه الأغشية وأقربها من الصيغة النظامية، وقد أكد ذلك امتلاك هذه الأغشية لأقل تركيز حاملات شحنة أغلبية.

تحفظ الأغشية المحضرة من نترات النحاس بسلوك مشابه لسلوك قرينتها المحضرة من الكلوريدات، إلا أن الأولى امتلكت أقل قيمة مقاومة بين الأغشية المحضرة في البحث، فقد تتراوح بين ( $25 \sim 51 \Omega \cdot \text{cm}$ )، ويعود سبب ذلك إلى امتلاك هذه الأغشية لتركيز حاملات عالي مقارنة بالأغشية الأخرى. أما الأغشية المحضرة من خلات النحاس فقد امتلكت مقاومة كهربائية تقع بين مقاومة الأغشية المحضرة من النترات ومقاومة الأغشية المحضرة من الكلوريدات، كما أنها تظهر علاقة طردية مع زيادة تركيز خلات النحاس. يمكن تعليل ذلك أستناداً إلى نتائج المستحصلة، إذ امتلكت هذه الأغشية تركيز حاملات شحنة عالي، إلا أنها وفي نفس الوقت امتلكت تحركية حاملات منخفضة جداً بسبب عمليات تتناسب عكسياً مع تركيز وتحركية حاملات الشحنة، لذا تمتلك هذه الأغشية قيمة وسطية للمقاومة.

تعد دراسة التوصيلية الكهربائية، وهي مقلوب المقاومة، كدالة لدرجة الحرارة خير معيار لتحديد سلوكية التوصيل الكهربائي في الأغشية من خلال تحديد قيم الطاقة اللازمة لإحداث عمليات التوصيل.

يوضح الشكل (8) شبه اللوغارتمي تغير التوصيلية الكهربائية مع مقلوب درجة الحرارة للأغشية المختلفة ويظهر من الشكل ان التوصيلية لاغلب الأغشية تبدي سلوكاً طردياً مع درجة الحرارة، كما ان معدلات الزيادة بالتوصيلية تبدي تفاوتاً طفيفاً نسبة الى تغير نوع ملح النحاس المستخدم وتركيزه، إلا ان الأغشية المحضرة من كلوريد النحاس ابدت معدلات زيادة أعلى مقارنة بالأغشية المحضرة من النترات أو الخلات.

ومن الجدير بالملاحظة أن معظم الأغشية أظهرت نقصاً ملحوظاً في قيمة التوصيلية عند درجة حرارة تزيد عن ( $100^\circ \text{C}$ ). قد يشير هذا السلوك إلى امتلاك بعض الأغشية لتوصيلية فلزية عند درجات الحرارة العالية، تحدث هذه الحالة بسبب الزيادة الكبيرة بتركيز الحاملات وتحول الأغشية إلى أشباه موصلات منحلة، لذا فإن أية زيادة إضافية بدرجة الحرارة ستعمل على زيادة الطاقة الحركية للحاملات الحرة، وبالتالي زيادة أستطارة الحاملات بسبب التصادمات مما يؤدي إلى خفض التوصيلية الكهربائية.

لذا يلاحظ من الشكل ان العينة N21 على سبيل المثال تستمر توصيليتها بالزيادة مع ارتفاع درجة الحرارة حتى الوصول الى درجة حرارة بحدود ( $95^\circ \text{C}$ ) ليحدث انخفاض تدريجي بقيم التوصيلية الكهربائية.

وبالمقارنة مع الأغشية الأخرى فإن التحول إلى التوصيلية الفلزية يحدث عند درجة حرارة أقل، وذلك لأمتلاك هذا الغشاء أعلى حاملات شحنة بين مختلف الأغشية حوالي ( $1.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )، كما قد يحدث الانخفاض في قيمة التوصيلية إلى أكمال التفاعلات الكيميائية غير التامة لبعض المركبات في الغشاء مما يؤدي إلى تحرر غازات تعمل على زيادة تشويه الأغشية.

لذا نجد ان هذا الانخفاض غير ملحوظ في العينات C11 و C21 لعدم تشخيص اية مركبات وسطية في الغشاء وذلك اعتماداً على تحليلات حيود الأشعة السينية.

لقد بينت التحليلات الرياضية أن المنحنيات مؤلفة من عدة علاقات خطية منفردة إشارة إلى وجود أكثر من طاقة تنشيط. إن هذا السلوك يختلف عن

الحرارة العالية وانخفاض تركيز حاملات الشحنة [8].

#### الاستنتاجات

تعتمد مواصفات الغشاء النهائية على الاختيار الدقيق لمعاملات الرش، وبهذا الصدد فإن المعلمات الأكثر أهمية هي درجة حرارة القاعدة ومعدل الأنسياب الحجمي لغاز التذرية وزمن الرش . يراعى عند قياس السمك بالطريقة الوزنية معرفة التركيب الدقيق للأغشية. إذ أن التثوهات التركيبية والبنى المسامية ترفع نسب الخطأ في القياس التي تنعكس في دقة نتائج أغلب القياسات الكهربائية التي تعتمد على السمك.

يؤدي الابتعاد عن الصيغة المتجانسة لكبريتيد النحاس إلى حدوث زيادة كبيرة في تركيز حاملات وبالتالي تحسين توصيلية الأغشية إلا أن هذه الزيادة يرافقها حصول تثوهات تركيبية تؤدي إلى تقليل تحركية حاملات والعكس صحيح أي أن الاقتراب من الصيغة المتجانسة يسبب هبوطاً حاداً في التراكيز وبالتالي انخفاض التوصيلية، وعليه للحصول على أغشية رقيقة ذات مواصفات كهربائية ملائمة للتطبيقات يراعى الموازنة بين التركيب عالي التجانس وأفضل خصائص كهربائية بالاختيار الأمثل للمواد الأولية وتركيزها.

#### المصادر

- [1]- M. Nair & P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* Vol. 4, (1989), PP. 191-199.
- [2]- E. Vanhoecke & M. Burgelman, *Thin Solid Films*, Vol. 112, (1984), PP. 97-106.
- [3]- E. T. Prince, *J. Vac. Sci. Technol.* Vol. 20, No. 3, (1982), PP. 415-416.
- [4]- C. A. Neugebauer, S.D. Sathaye , and A. Sinha , "S tructure and Properties of Thin Films", John Wiley & Sons, New York, (1959).
- [5]- S. B. Gedgil, R. Thangaraj & O. P. Agnihotri, *Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 20, (1987), PP. 112-115.

سلوك أشباه الموصلات بنوعها البلورية والعشوائية، إلا أنه يتوافق مع سلوكية أشباه الموصلات ذات الأطوار المتعددة، وقد تم بالاستناد إلى المخطط الطوري للنظام (Cu-S) تفسير وجود طاقات تنشيط مختلفة إلى حصول تحولات طورية مع ارتفاع درجة حرارة الأغشية. يوضح الجدول (1-2) قيم طاقة التنشيط المحسوبة لكل مدى حراري للأغشية المختلفة . إذ يمكن ملاحظة حصول زيادة في طاقة التنشيط لجميع الأغشية مع ارتفاع درجة الحرارة. على أية حال يلاحظ أن الأغشية تشترك في حصول تغير في طاقة التنشيط عند درجة الحرارة ( $50 \pm 5$  °C) وهذه الدرجة تشير إلى تحول طوري للديورلايت وحصول تغير آخر عند درجة حرارة ( $75 \pm 5$  °C) وهو يعود إلى التحول الطوري في مادة الدايجينات Cu<sub>1.8</sub>S. وتحولات أخرى عند درجات حرارة أعلى من ( $90 \pm 5$  °C) والتي تشير إلى تحول الكالكوسايت المعيني القائم ( $\gamma$ ) إلى الكالكوسايت السداسي ( $\beta$ )، وهذا التحول يشار له عادة بتحول ( $\gamma \rightarrow \beta$ ) [10,8,7]. تختلف درجات حرارة التحول من غشاء إلى آخر كما أنها قد تزيد أو تقل عن درجات حرارة التحولات الطورية للمركبات النظامية، ويعود سبب ذلك إلى إحتواء أغلب الأغشية تراكييب متعددة الأطوار. كما أن بعض الأغشية التي بينت تحليلات الحيود أحتوائها على تراكييب طورية أحادية تظهر هنا تحولات لأطوار لم يتم تشخيصها بتحليلات حيود الأشعة السينية، وقد يعود سبب ذلك إلى نسبها الضئيلة في تركيب الأغشية، وبالتالي صعوبة كشفها بتحليلات الحيود خاصة وأن الأغشية تمتلك أسماك قليلة جداً.

إن قيم طاقة التنشيط المحسوبة عموماً تعد عالية مقارنة بالطاقة اللازمة لإثارة حاملات الشحنة، وبهذا الصدد فإن طاقة التنشيط قد تجاوزت (0.7 eV) في الأغشية المحضرة من كلوريد النحاس و (0.3 eV) في الأغشية المحضرة من خلات النحاس و (0.35 eV) في الأغشية المحضرة من نترات النحاس. لذا فإن هذه القيم العالية قد تعزى إلى الطاقة اللازمة للتوصيل الأيوني وهي ظاهرة معروفة في أغشية كبريتيد النحاس عند درجات

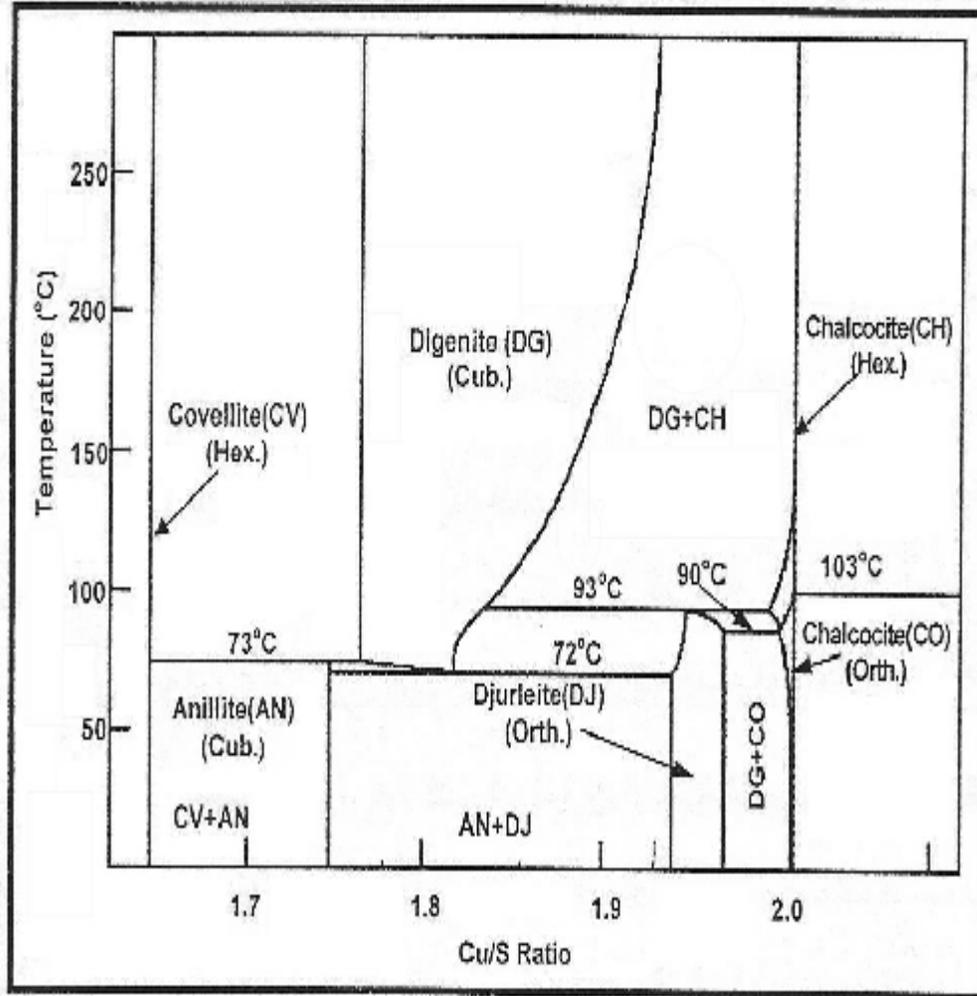
- [17]- L. Vergnieres, S. Donet, C. Jimenez, "MOCVD and Spray Pyrolysis for Coated Conductor Synthesis" Applied Superconductivity, Vol. 15, No. 2, (2005).
- [18]- V. Jokanovic, M.D. Dramicanin, "Nanodesigning of SiO<sub>2</sub> : Eu<sup>3+</sup> Particles Obtained by Spray Pyrolysis Method and Their Luminescence Properties" Acta Chim. Slov., (2006).
- [19]- D. Chauhan, S. Dass, R. Shrivastav, "Preparation and Characterization of nanostructure CuO Thin Films for Photo electrochemical Splitting of water", Bull. Mater. Sci., Vol. 29, No. 7, p. (709-716), (2006).
- [20]- K. Ramaiah & V. Raja, J. Materials Science – Materials in Electronics, Vol. 10, No. 2, (1999), PP. 145-149.
- [21]- B. G. Streetman, "Solid State Electronic Devices", Prentice – Hall, Englewood Cliffs, (1990).
- [22]- N. A. Omar, "Elementary Solid State Physics: Principles and Application", Addison – Wesley, California, (1975).
- [23]- D. L. Greenaway & G. Harbeke, "Optical Properties and Band Structure of semiconductors", Pergamon Press, Oxford, (1968).
- [6]- J. Vedel, P. Cowache & M. Soubeyrand, Solar Energy Materials, Vol. 10, (1984), PP. 25-34.
- [7]- A. D. Thornton, J. L. Morenza and J. Esteve, J. Vac. Sci. Technol., Vol. 15, No. 2, (1979), PP. 200-203.
- [8]- E. Aperathitis, F. J. Bryant & C. G. Scott, Solar Energy Materials, Vol. 20, (1990), PP. 15-28.
- [9]- G. Blandenet, M. Court & Y. Lagarde, Thin Solid Films, Vol. 77, (1981), PP. 81-90.
- [10]- R. W. G. Wyckoff, "Crystal Structure", 2nd Edition, Vol. 1, (1983), P. 332.
- [11]- K. C. Mills, "Thermodynamic Data for Inorganic, Sulphide, Selenides and Tellurides", National Physical Laboratory, Tedding, (1974).
- [12]- K. L. Chopra, "Thin Films Phenomena", Mc Graw – Hill, New York (1969).
- [13]- K. L. Chopra, & I. J. Kaur, "Thin Films Device Application", Plenum Press, New York, (1983).
- [14]- L. Eckertov, "Physics of Thin Films", Plenum Press, New York, (1977).
- [15]- R. W. Berry, P. M. Hall & T. Harris, "Thin Films Technology", Litton Educational Publishing, New York, (1969).
- [16]- A. Mondal, T. K. Chaudhuri & P. Pramanik, Solar Energy Materials, Vol. 7, (1983), pp. 431-438.

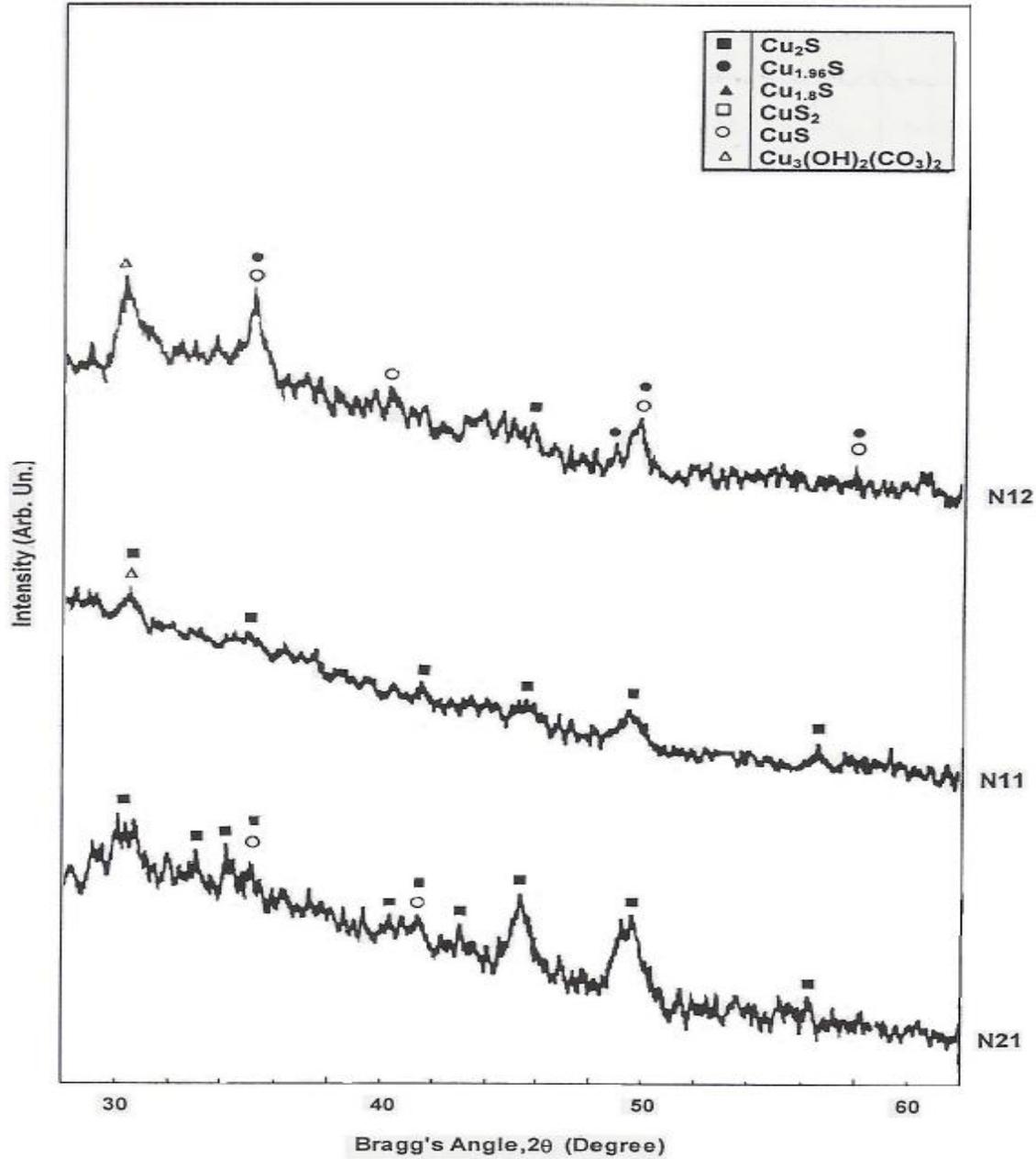
جدول (1-1) الأشكال الطورية للنظام CuS

Phase	System	a <sub>0</sub> (Å)	b <sub>0</sub> (Å)	c <sub>0</sub> (Å)
Covellite	Hexagonal	3.75	-	16.33
Chalcocite				
α-Cu <sub>2</sub> S	Orth.	11.90	27.28	13.41
β-Cu <sub>2</sub> S	Hexago.	3.89	-	6.68
γ-Cu <sub>2</sub> S	Cubic	5.725	-	-

جدول (1-2) قيم طاقة التنشيط للمديات الحرارية

	12		11		21	
	ΔT(°C)	E <sub>a</sub> (eV)	ΔT(°C)	E <sub>a</sub> (eV)	ΔT(°C)	E <sub>a</sub> (eV)
N (Nitrate)	15-25	0.43	25-40	0.179	15-25	0.136
	25-30	0.270	40-55	0.230	25-45	0.217
	30-50	0.312	55-70	0.265	45-60	0.260
	50-75	0.265	70-80	0.341	60-75	0.356
	75-90	0.206	80-120	0.365	75-100	0.313
	90-120	0.174	120-140	0.172	100-110	0.207
A (Acetate)	30-40	0.003	15-50	0.050	15-25	0.106
	40-50	0.09	50-60	0.209	25-40	0.174
	50-60	0.147	60-80	0.219	40-50	0.227
	60-80	0.187	80-100	0.238	50-65	0.288
	80-95	0.255	100-130	0.199	65-80	0.355
	95-100	0.473			80-105	0.381
	100-125	0.330			105-125	0.421
C (Chloride)	20-35	0.226	20-30	0.366	15-45	0.234
	35-50	0.349	30-45	0.479	45-70	0.295
	50-70	0.400	45-65	0.520	70-90	0.349
	70-90	0.521	65-80	0.621	90-120	0.440
	90-105	0.605	80-110	0.669	120-125	0.653
	105-120	0.660	110-125	0.659	125-130	1.221
	120-125	0.559	125-160	0.690	130-160	0.359
	125-130	1.521				

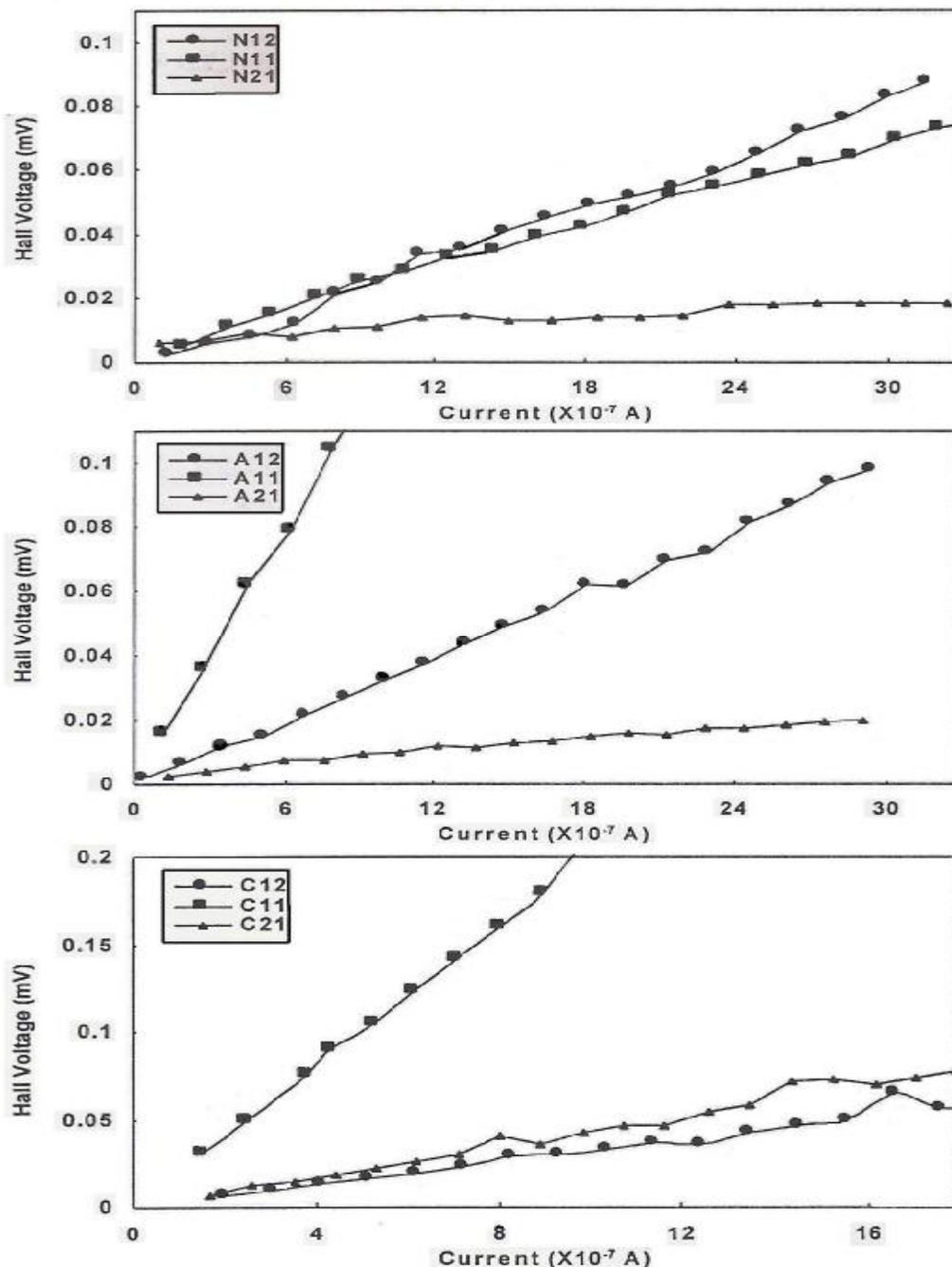
شكل (1) المخطط الطوري للنظام  $\text{CuS-Cu}_2\text{S}$  [10]



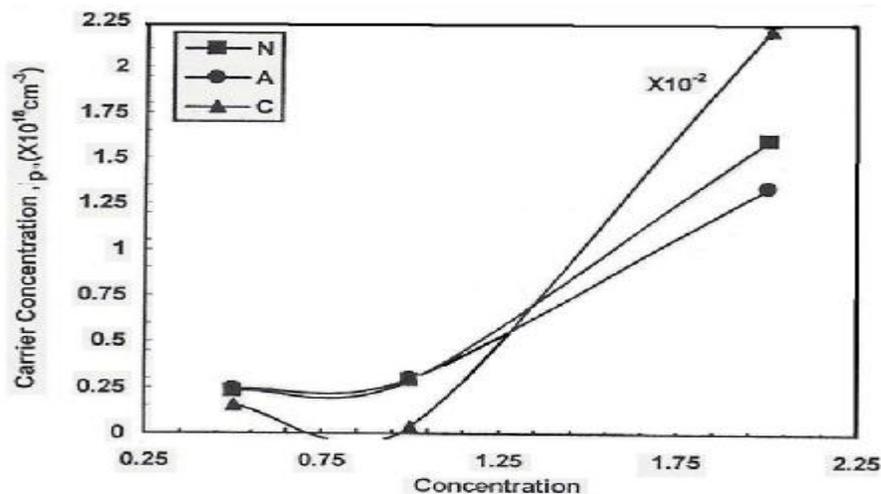
شكل (2) تحليلات حيود الاشعة السينية للأغشية المحضرة من تراكيز مختلفة لنترات النحاس والثايوريا

شكل (3) تحليلات حيود الأشعة السينية للأغشية المحضرة  
من تراكيز مختلفة لخلات النحاس والثابوريا

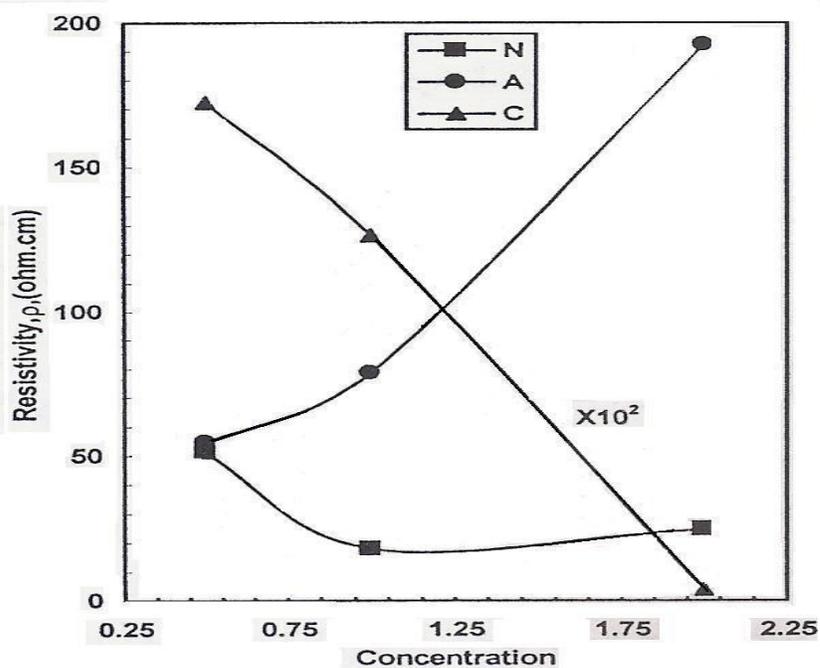
شكل (4) تحليلات حيود الأشعة السينية للأغشية المحضرة  
من تراكيز مختلفة كلوريدات النحاس والثايوريا



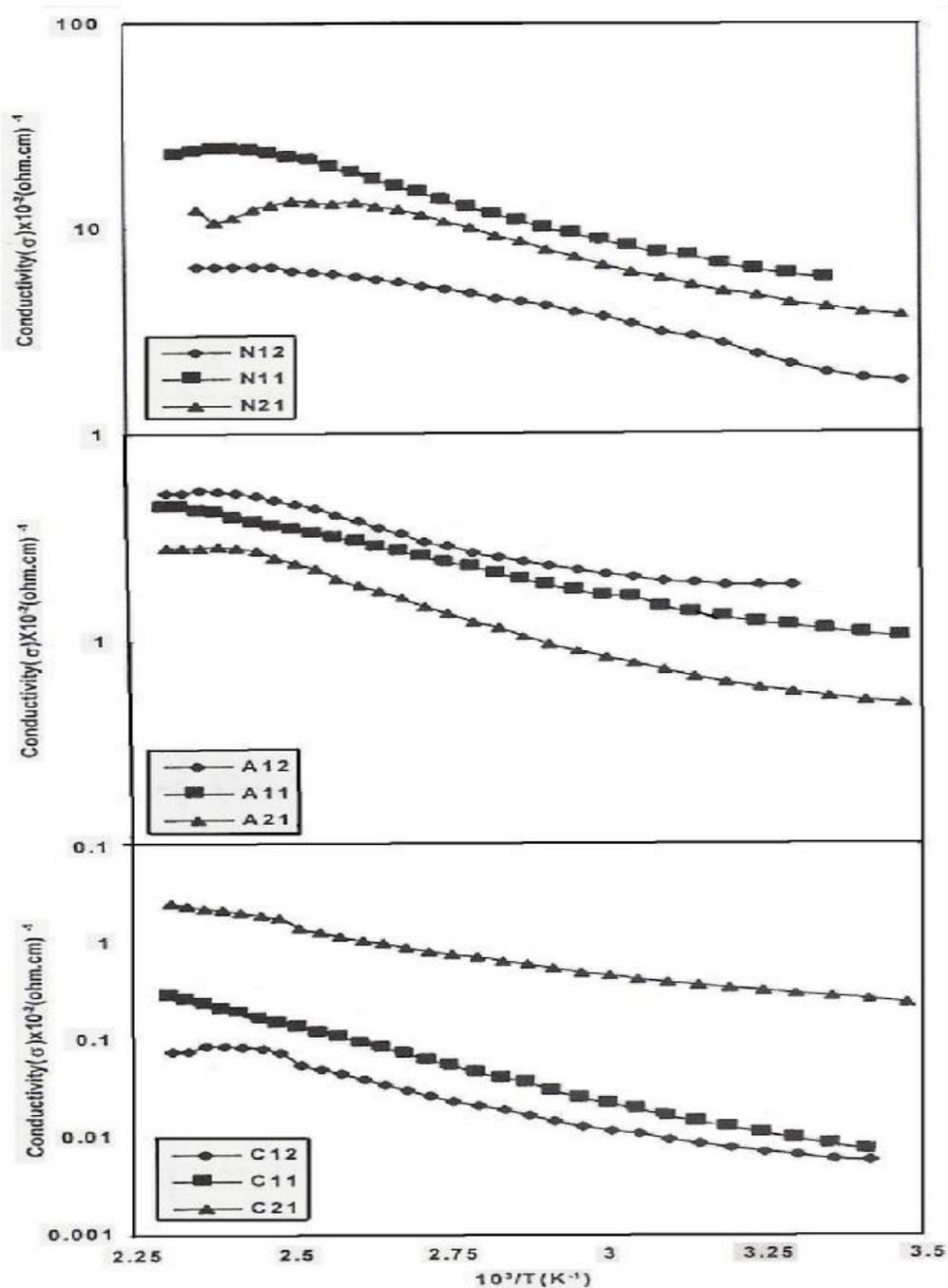
الشكل (5) تغير فولتية هول كدالة للتيار وللتغير في نوع المواد الاولية وتركيزها



شكل (6) تغير كثافة حاملات الشحنة كدالة لتركيز ملح النحاس



شكل (7) مقاومة الاغشية عند درجة حرارة الغرفة كدالة لتركيز ملح النحاس



شكل (8) تغير توصيلية الاغشية كدالة لدرجة الحرارة مع تغير نوع المواد الاولية وتركيزها