P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703
2009 ,(3), (3) :172-176

(*JUAPS*) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة

Open Access

دراسة الخواص الكهربائية لاغشية المركب Cu(In1-xAlx)S2 الرقيقة المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري

مهدي حسن سهيل جبير عبدالله نجم * بلال ياسين طاهر

جامعة بغداد – كلية العلوم
*جامعة الانبار- كلية العلوم

معلومات البحث:
تاريخ التسليم: ٢٠٠٩/١٢/٠١
تاريخ القبول: ٢٠٠٩/١٢/٢٤
تاريخ النشر: ١٤/ ٠٦ / ٢٠١٢
DOI: **10.37652/juaps.2009.15590**

الكلمات المفتاحية:
خواص كهربائية ،
Cu(In1-xAlx)S2 ،
أغشية الرقيقة ،
الرش الكيميائي الحراري.

الخلاصة:

حضرت الاغشية الرقيقة للمركب $Cu(In_{1-x}Al_x)S_2$ بطريقة الرش الكيميائي الحراري كدالة الى التركيز [حيث (x=0,0.1,0.2,….,1)] وبسمك (0.55±0.05 µm) عند درجة حرارة القاعدة 300°c، ومن خلال دراسة حيود الاشعة السينية وجدنا بان الاغشية المحضرة تمتلك تركيب الجالكوبارايت ومتعددة التبلور ذو الترتيب الرباعي والاتجاه المفضل على طول المستوي (112)، سجل طيف الامتصاصية والنفاذية لمدى الاطوال الموجية (200-1100 nm) واستخدم لحساب معامل الامتصاص ،وفجوة الطاقة البصرية، والانتقالات الالكترونية وجدت من النوع المباشر المسموح وقيمة فجوة الطاقة البصرية للمركب $CuInS_2$ هي 1.52 ev عند x=0 وللمركب $CuAlS_2$ تساوي 3.20 ev عند x=1، بينما قيم معامل الامتصاص كانت تساوي (10^4-10^5 cm^{-1}) لجميع الاغشية المحضرة، ومن خلال معامل الامتصاص وحافة الامتصاص تم حساب قيمة التوصيلية الكهربائية التي تساوي 6.893 و $(\Omega.cm)^{-1}$ 3.273 والمقاومية للاغشية المحضرة تساوي 0.145 و $(\Omega.cm)$ 0.305 لكل من $CuInS_2$ و $CuAlS_2$ على الترتيب.

المقدمة

صنعت البلورات المفردة للمحاليل الصلبة للمركب Cu(In1-xAlx)S2 أول مرة من فيض المحاليل (Flux solution) حيث لا توجد معلومات في الادبيات عن هذه المواد، حيث ان المعلومات المقررة على طرق نماء البلورات المفردة التي تمتلك خصائص فيزيائية اقرت من خلال التطبيقات للمركبين CuInS2 و CuAlS2 حيث ان اشباه المركبات الثلاثية للمركبين متماثلة الكترونياً وتشابه مركبات AIIBIV وتتبلور بتركيب الجالكوبارايت، والمحاليل الصلبة للمركب Cu(In1-xAlx)S2 تعتبر متقاربة الكترونياً لانها تغطي المدى المرئي كلياً حيث فجوة الطاقة الممنوعة في CuInS2 و CuAlS2 هي 1.5 و 3.4ev على التوالي [1]، التركيب البلوري للجالكوبارايت هو ذو شبيكة مزدوجة (Super lattice) من تركيب كبريتيد الخارصين (Zincblende) وبثابت شبيكة c مضاعف تقريباً عما هو لرقائق الزنك [2]، ويتواجد كلا المركبين CuInS2 و CuAlS2 من نوع n-type و p-type [3].

تم تحضير المركب Cu(In1-xAlx)S2 باستخدام طرق مختلفة تتضمن طريقة انتقال البخار الكيميائي باستخدام اليود كاداة انتقال وطريقة تفاعل انتقال الغاز الكيميائي وطريقة التبخير متعدد المصادر للعناصر وكذلك طريقة التبخير المزدوج للعناصر [4-6] .

في هذا البحث نحاول حساب كل من التوصيلية والمقاومية الكهربائية لجميع الاغشية المحضرة من خلال معرفة الخواص البصرية للاغشية من حيث فجوة الطاقة البصرية ومعامل الامتصاص ،ومدى تاثير الخواص البصرية على التوصيلية الكهربائية للاغشية المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري ، حيث تتجلى اهمية اشباه الموصلات الثلاثية ذات المدى الواسع من فجوة الطاقة مقارنة باشباه الموصلات الاخرى من حيث استخدامها في مختلف المجالات التطبيقية مثل نبائط القدرة العالية والحساسات عالية التردد وكطبقة امتصاص او نفوذ او طبقة وسطية في الخلايا الشمسية لامتلاكها خصائص ميكانيكية وبصرية وكهربائية وثباتية تركيبية جيدة [7] .

* Corresponding author at: Baghdad University - College of Science, Baghdad, Iraq;
ORCID:
E-mail address:

الجزء العملي

تم استخدام منظومة الرش الكيميائي الحراري في تحضير الاغشية المعدة للدراسة وتتلخص هذه الطريقة برش محاليل المواد على قواعد الترسيب الزجاجية وتم استخدام شرائح زجاج الصودا المائي (الماني المنشأ) ماركة (Marienfeld) وبابعاد (25*25*1)mm تقريباً ، واجريت عمليات التنظيف على هذه القواعد وجففت باستخدام هواء ساخن ومن ثم تغمر هذه القواعد في حاوية زجاجية مملؤة بكحول الايثانول لازالة اية شوائب عالقة وقد استخدمت هذه القواعد لكافة القياسات التركيبية والبصرية .

تم في هذا البحث اذابة املاح العناصر في ماء مقطر بعيارية معينة حيث حضر كل من محلول كلوريد النحاس (CuCl) بعيارية (0.02) مولاري وهو مصدر لايونات النحاس Cu+1 والمجهز من شركة (BDH) ومحلول كلوريد الانديوم (InCl3) بعيارية (0.08) مولاري وهو مصدر لايونات الانديوم (In+3) المنتج من قبل شركة (Seeilzl-Hannover(Riedal- (made in Germany) dehaëAG) ومحلول كلوريد الالمنيوم (AlCl3) بعيارية (0.08) مولاري وهو مصدر لايونات الالمنيوم (Al+3) والمنتج من قبل شركة (Fluka) ((Packed in Switzeriand) وكذلك حضر محلول الثايوريا $CS(NH_2)_2$ بعيارية (0.16) مولاري وهو مصدر لايونات الكبريت (S-2) وجهز من شركة (BDH) ايضاً .

بعد تحضير المحاليل تم اخذ حجوم من المحاليل حسب النسب الاتية Cu:In:Al:S 1:(1-x):(x):2 حيث ان قيمة X من(1-0) ، وبعد اخذ الحجوم المناسبة لكل رشة تم خلطها بخلاط مغناطيسي وخفف المحلول بالماء المقطر الى 100ml حيث ان حجم المحلول 30ml ،وبعد ذلك وضعت قواعد الترسيب بعد عمليات التنظيف على سطح السخان الكهربائي (hote plate) لمدة عشرين دقيقة لكي تكتسب الحرارة اللازمة وسخنت الى درجة حرارة 300 °C وثبتت هذه الدرجة عن طريق المسيطر الحراري (thermocouple) وهي درجة الحرارة المناسبة لتبلور الاغشية ، حيث وجد ان درجة الحرارة الاعلى من 350° c والاقل من 300° c تؤدي الى تكوين اغشية غير متبلورة بصورة كاملة.

وتم وضع المحلول المراد رشه في المكان المخصص له وبعدها بدأت عملية الرش للمحلول وبفترات زمنية مدة كلٍ منها عشر ثوان يعقبها فترة انقطاع لمدة ثلاثين ثانية وبمعدل رش 8.12 ml/min وضغط جوي 1.01*105 N\m2 وثبت جهازالرش على ارتفاع 30±2cm عن قواعد الترسيب وبعد الانتهاء من عملية الرش تترك القواعد الزجاجية على سطح السخان لمدة خمسة عشر دقيقة لكي يكتمل التبلور للاغشية.

وان الاغشية المحضرة كانت ذات لون بني ثم يتغير لونها الى برتقالي تدريجياً عند زيادة نسبة تركيز الالمنيوم في الاغشية وان كل الاغشية المضرة كانت تمتلك سمك 0.55±0.05µm تقريباً.

النتائج والمناقشة

تم اجراء الفحص التركيبي (XRD) على الاغشية المحضرة ويبين الشكل (١) العلاقة بين الشدة والزاوية 2θ طبقاً لبطاقة (ASTM) وبينت النتائج ان جميع الاغشية المحضرة هي متعددة التبلور (polycrystalline) والاتجاه المفضل هو (112) وتظهر طور مفرد (single phase) والاوجه البلورية الاخرى الملاحظة هي (200,220,312) وان وجودها يعني تكون تركيب الجالكوبرايت (chalcopyrite) ذو الترتيب الرباعي (tetragonal arrangement) [8,9].

حسب معامل الامتصاص باستخدام المعادلة [10]

$$\alpha = 2.303\frac{(A-A^{l})}{d} \quad \ldots(1)$$

حيث α معامل الامتصاص، A الامتصاصية، A^{l} عامل التصحيح، d سمك الغشاء.

وبينت النتائج ان جميع الاغشية المحضرة تمتلك فجوة طاقة بصرية مباشرة وحسبت من خلال العلاقة [10]

$$\alpha h\upsilon = A(h\nu - Eg)^{1/2} \quad \ldots..(2)$$

حيث A ثابت، h ثابت بلانك، ν تردد الفوتون الساقط، Eg فجوة الطاقة المباشرة للانتقال المباشر المسموح وحددت بواسطة الرسم البياني بين $(\alpha h\nu)^2$ ضد طاقة الفوتون (hν) وحسبت من خلال تقاطع مماس المنحني الناتج مع محور طاقة الفوتون حيث نقطة التقاطع تمثل فجوة الطاقة البصرية، ويبين الجدول رقم (1) قيم فجوة الطاقة المحسوبة لكل من تركيز الالمنيوم للمركب الناتج وتساوي 1.52 و3.20ev للمركب CuInS2 و CuAls2 على الترتيب.

P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703 (*JUAPS*) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة Open Access
2009 ,(3), (3) :172-176

جدول (1) يمثل قيم فجوة الطاقة المحسوبة لكل المركبات للتراكيز (x=0 to x=1).

x	compound	E_g (ev)
0	$CuInS_2$	1.52
0.1	$Cu(In_{0.9}Al_{0.1})S_2$	1.70
0.2	$Cu(In_{0.8}Al_{0.2})S_2$	1.80
0.3	$Cu(In_{0.7}Al_{03})S_2$	2.15
0.4	$Cu(In_{0.6}Al_{0.4})S_2$	2.42
0.5	$Cu(In_{0.5}Al_{0.5})S_2$	2.50
0.6	$Cu(In_{0.4}Al_{0.6})S_2$	2.70
0.7	$Cu(In_{0.3}Al_{0.7})S_2$	2.80
0.8	$Cu(In_{0.2}Al_{0.8})S_2$	2.90
0.9	$Cu(In_{0.1}Al_{0.9})S_2$	3.00
1	$CuAlS_2$	3.20

أما الخواص الكهربائية من حيث التوصيلية الكهربائية σ(ohm.cm)-1 والمقاومية ρ(ohm.cm) لجميع الاغشية المحضرة تم حسابها من خلال الخواص البصرية وذلك بمعرفة كل من حافة الامتصاص λ∘ ومعامل الامتصاص α ، حيث التوصيلية الكهربائية تساوي [12]

$$\sigma = \frac{\lambda_{\circ}(\alpha)^2}{\pi \mu_{\circ} c} \quad \ldots..(3)$$

والمقاومية من خلال المعادلة التالية

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad \ldots.(4)$$

حيث ان:

$\mu_{\circ}$ – النفاذية المغناطيسية في الفراغ.

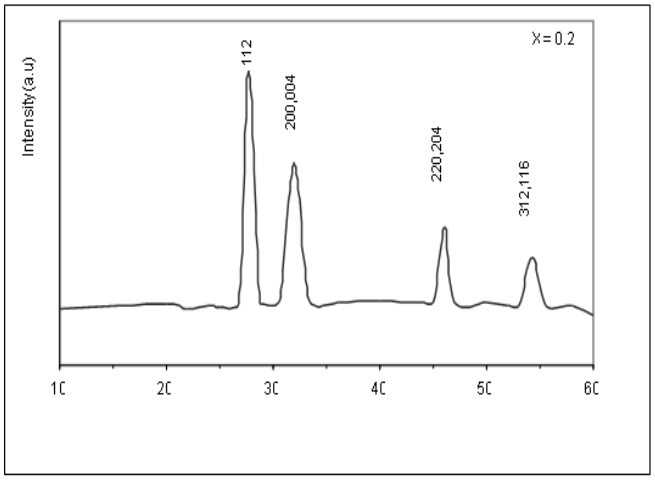
ويمثل الشكل (2) العلاقة بين التوصيلية الكهربائية (σ) للاغشية المحضرة وتركيز الالمنيوم في الاغشية (x) ، حيث تراوحت قيمة التوصيلية الكهربائية للمركب CuInS2 6.893 عند التركيز x=0 و3.273 (ohm.cm)-1 للمركب CuAlS2 عند تركيز x=1 ، وقد تمت مقارنة النتائج مع باحثين آخرين كما في الجدول التالي:

جدول (2) يمثل مقارنة النتائج الحالية مع نتائج باحثين آخرين.

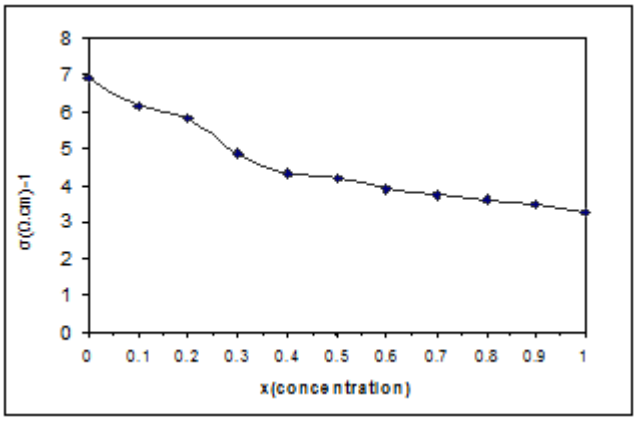
Compound	σ(ohm.cm)$^{-1}$	المصدر
$CuAlS_2$	5.866	13
$CuAlS_2$	$3.85*10^{13}$ to $6.80*10^{13}$	14
$CuAlS_2$	3.273	الدراسة الحالية
$CuInS_2$	6.893	الدراسة الحالية

حيث نلاحظ تناقص التوصيلية الكهربائية عند زيادة نسبة الالمنيوم في الاغشية وهذا يدل على تقلص التركيب البلوري اي حدوث تركيب الجالكوبارايت نتيجة زيادة الالمنيوم في الاغشية وحدوث سحب غير متكافئ للايونان الموجبان في المركب وهما ايون النحاس Cu+1 وايون الالمنيوم Al+3 مع ايون الكبريت S-2 وحيث ان الالمنيوم يمتلك كهروسالبية (Electronegativity) (مقياس التجاذب النسبي) اقل مما للانديوم فان الفرق في الكهروسالبية بين ايون الالمنيوم والكبريت هو اكبر مما هو لايون النحاس مع الكبريت وهذا يعني الزيادة في قدرة الجذب الالكتروني لذلك الايون ، حيث الكهروسالبية لهذه الايونات هي (Al=1.5,In=1.7,S=2.5) [15] .

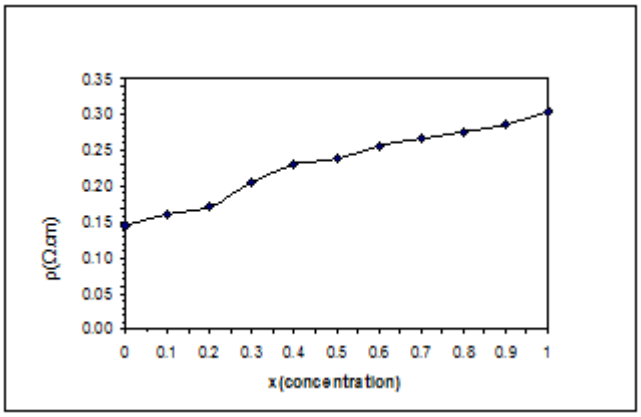
اما الشكل (3) فيمثل العلاقة بين المقاومية الكهربائية للاغشية المحضرة وتركيز الالمنيوم في الاغشية (x) حيث تراوحت قيمها بين 0.145 للمركب CuInS2 عند x=0 و 0.305 (ohm.cm)-1 للمركب CuAlS2 عند x=1 حيث نلاحظ زيادة المقاومية عند زيادة تركيز الالمنيوم في الاغشية وهذا يعكس بالطبع حقيقة ان التوصيلية تتناسب عكسياً مع المقاومية حيث يمكن تفسير نقصان التوصيلية وزيادة المقاومية عند زيادة تركيز الالمنيوم في الاغشية المحضرة على اساس التركيب البلوري للمركب حيث يزداد التقلص البلوري عند زيادة تركيز الالمنيوم في الاغشية نتيجة قصر مسافة الاواصر بين ذرتي Al-S مقارنتاً بآصرة In-S وبالتالي زيادة قوة هذه الاصرة في المركب والتي تحتاج الى قوة اكبر لكسرها عند تحرير الالكترونات وهذا يعني زيادة فجوة الطاقة كما هو واضح في الجدول (2) ويمكن تفسيرها ايضاً على اساس ثابت العزل (الاستقطابية) حيث عند زيادة تركيز الالمنيوم في الاغشية فان ثابت العزل يزداد وهذا يعني زيادة الاستقطابية الالكترونية اي الاتجاه نحو الترددات البصرية العالية اي تكون هناك كثافة ثنائي قطب كبيرة والتي تؤدي الى ظهور حاجز جهد كبير يعرقل مرور الاشعة خلال الاغشية اي زيادة الامتصاصية في الاغشية.



شكل (1) يمثل اطياف الحيود للأشعة السينية للمركب $Cu(In_{1-x}Al_x)S_2$ بتركيز (x=0.2).



شكل (2) يمثل العلاقة بين التوصيلية الكهربائية وتركيز الالمنيوم في الاغشية المحضرة.



شكل (3) يمثل العلاقة بين المقاومية الكهربائية وتركيز الالمنيوم في الاغشية المحضرة.

المصادر

1- L.A. Aksenov, S.A. Crutso, L.A. Makovetskaya, G.P. popelinyuk and V.A. Rubtsov, (1988) "Inorg. Matter. (USA)" , vol.24 , no.4 , p.465-467 .

2-T.LÖher, A. Klein, (1997)."J.Apple. Phys.", vol.81, no.12, p.7806.

3- Aksenov, I.A. Gulakov, I.R. Lipnitskii, V.I. Lukomskii and A.I. Makovetskaya,(1989). "physica status solidi(A) Applied Research " vol.115 , no.1 , p.k113-k116 .

4-X.C.Shen, P. Dwight and K. Woid, (1988). "Materials Research Bullletin", vol.23, no.6, p.799-803.

5- M.W.Haimbodi , E.Gourmelon , P.D.Paulson , R.W.Birkmire and W.N.Shafarman , (2000) ." proc.28th IEEE photovoltaic (pvsc) specialists conference " , Anchorage , Alska , p.454 .

6- W.N. Shafarman, M.W.Haimbodi and R.W. Birkmire, (2002). "Institute of Energy conversion", university of Delaware, New york , DE19716-3820 , USA .

7-Patric G. Soukiassian, (2007). "J. phys: Appl. phys", L40.

8-Schmerber, M. Kanzari and .Rezig , (2009). "Thin Solis Films", no.7, vol.517, p.2191-2194.

9-K.T.Ramakrishna Reddy and R.B.V. Chalapathy, (1999). "Cryst. Res. Technol. ", vol.34, no.1, p.127-132.

10- J. A.najim, (2004). "Journal of Science and Engineering", vol.5, p.1.

11-K.S. Ramaiah, V.S. Raja, F.S. Juang, (2000). "Semicond. Sci. Technol", vol.15, p.6761.

12-"البصريات الفيزيائية "، د. حسن الشربتي ، د. بتول حميد فرج الخياط، د. صبحي كمال حسون ،١٩٨٣، جامعة بغداد، كلية التربية.

المالكي سمية حسن، ١٩٩٢. " دراسة الخواص البصرية والكهربائية لاغشية المركب CuAlS2 واغشية

13- المركب CuAlS2:Mn المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري "، رسالة ماجستير ، كلية العلوم ، جامعة البصرة.

14. N. okoli, M.Sc, A.j. Ekpunobi, ph.D, and C.E. Okeke, ph.D, (2006)."The Pacific Journal of science and Technology", vol.7, no.1

15- H. Stephen Stoker, (1983). "Introduction to Chemical Principles".

P- ISSN 1991-8941 , E-ISSN 2706-6703 (*JUAPS*) مجلة جامعة الانبار للعلوم الصرفة Open Access
2009 ,(3), (3) :172-176

STUDING OF ELECTRIC PROPERTIES OF THIN FILMS FOR THE COMPOUND CU (IN1-XALX) S2 PREPARED BY CHEMICAL SPRAY PYROLYSIS

MAHDI H.SHEAL JNBAIER A. NAJEM BELAL Y.TAHER

ABSTRACT:

Thin films of Cu(In1-xAlx)S2 have been prepared using chemical spray pyrolysis method as a function of the concentration [where (x=0,0.1,0.2,....,1)] with thickness (0.55±0.05 μm) at substrate temperature of 300 °c , through the study of X-ray diffraction we found the prepared thin films have polycrystalline and chalcopyrite structure with tetragonal arrangement, and preferred orientation along (112) direction, The absorptance spectra have been recorded for wavelength range (200_1100 nm) were used to calculate the absorption coefficient and optical energy gap , and the electronic transition were found of the allowed direct type and value of energy gap for CuInS2 equal 1.52 ev at x=0 and equal 3.20 ev for CuAlS2 at x=1 ,whereas the absorption coefficient values be (104-105 cm-1) in all prepared thin films,through the absorption coefficient and absorption edge we calculated the value of the electrical conductivity that equal 6.893 and 3.273 (Ω.cm)-1 and value of resistively for prepared films that equal 0.145 and 0.305 (Ω.cm) for CuInS2 and CuAlS2 respectively.