



## تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية لغشاء Zn: Cd: S: Cu الرباعية

### التركيب بطريقة الرش الكيميائي الحراري

حامد صالح الجميلي\*، مهدي حسن الدليمي\*\*، وليد بديوي الفهداوي\*

\* جامعة الانبار – كلية العلوم – قسم الفيزياء

\*\* جامعة بغداد – كلية العلوم – قسم الفيزياء

#### الخلاصة:

تم تحضير أغشية رقيقة لمركب Zn: Cd: S: Cu الرباعي باستخدام طريقة الرش الكيميائي الحراري وبتراكيز مختلفة لعنصري الزنك (Zn) والنحاس (Cu). فحصت تراكيب ومكونات الأغشية الرقيقة المحضرة عن طريق حيود الأشعة السينية (XRD) ووجدت بأنها متعددة التبلور وتمتلك عدة أطوار. وتم حساب الخصائص البصرية عن طريق قياس الامتصاصية والانعكاسية ضمن المدى (200-1000 nm) وذلك باستخدام مطياف بصري Uv-Vis. Spectrophotometer، كفجوة الطاقة البصرية (Eg) ومعامل الخمود (k) ومعامل الانكسار (n) وقد وجد بان فجوة الطاقة تتغير مع تغير تراكيز ومكونات المحلول حيث تراوحت قيمها بين (1.8-2.5 eV). أما قيم معامل الخمود فكانت أعلى قيمة له عندما كانت كمية الزنك في المحلول تساوي 20ml وكانت قيمة k تساوي 0.55 عند الطول الموجي 550nm. اما قيم معامل الانكسار فكانت تأخذ مدى أوسع لقيمها الواطنة مع زيادة نسبة الخارصين في المحلول. من خلال قياسات التوصيلية الكهربائية المستمرة ضمن المدى الحراري 295-475K تبين ان الاغشية تمتلك طاقتي تنشيط تتغير مع تغير درجة الحرارة ومع تغير العناصر في المركب. لقد أثبتت نتائج تجربة هول أن الأغشية المطعمة بالنحاس هي من نوع p-type.

#### معلومات البحث:

تاريخ التسليم: ٢٠٠٦/٧/٢٥

تاريخ القبول: ٢٠٠٧/١/١٥

تاريخ النشر: ٢٠١٢ / ٠٦ / ١٤

DOI: 10.37652/juaps.2007.15473

#### الكلمات المفتاحية:

تحضير،

خصائص فيزيائية،

غشاء Zn : Cd : S : Cu

الرش الكيميائي الحراري.

#### المقدمة

تعد طريقة الرش الكيميائي الحراري إحدى الطرق

من أجل الحصول على خواص فيزيائية جيدة فضلا عن كونها طريقة

اقتصادية وامكانية تحضير اغشية بمساحات كبيرمن خلالها. استخدمت

المهمه في تحضير الاغشية الرقيقة حيث استطاع العاملون في هذا

اشباه الموصلات من الجالكوجينيدات (chalcogenide) والجالكوبارايت

المجال من تحضير اغشية رقيقة لعدة مركبات (أي مزج اكثر من مادة

(chalcopyrite) في كثير من تطبيقات الخلايا الشمسية والالكترونيات

في ان واحد)

البصرية والكواشف وغيرها ومن هذه المواد (ZnS , CdS , Cu<sub>2</sub>S

\* Corresponding author at: Anbar University - College of Science - Department of Physics, Iraq;

ZnCdS , CdSe , ZnSe, Cu<sub>2</sub>Se) ان كل مجموعة تمتلك

E-mail address:

مواصفات فيزيائية جيدة يمكن استخدامها في تطبيقات الخلايا الشمسية والكهروبصرية.

### طرق العمل

استخدمت منظومة الرش الكيميائي الحراري لتحضير الأغشية الرقيقة. حيث حضرت المحاليل المائية بعبارة 0.05M/L لكل من  $CdCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $CS(NH_2)_2$  وعبارة 0.02M/L لـ  $CuCl_2$  وكانت نقاوة المواد أكثر من 99%. وقد تم خلط المحاليل بحجوم حسب متطلبات التجربة وتم مجانستها بخلاط مغناطيسي ومن ثم تم رش الخليط على قواعد زجاجية مربعة الشكل بعد ان غسلت جيدا بالماء والصابون ثم شطفت بالاسيتون. وتراوحت درجات حرارة القواعد الزجاجية بين (350-450°C) واستخدم غاز النتروجين بدلا من الهواء الاعتيادي لتحقيق ضغط معين يودي الى دفع مكونات الخليط.

تم تشخيص تركيب ومكونات الأغشية بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD). وقد قيس سمك الغشاء بطريقة التداخل الضوئي. اما الفحوصات البصرية فتم قياس الامتصاصية والانعكاسية بواسطة مطياف ضوئي نوع (Hitachi) uv-vis spectrophptometer ومنها تم حساب معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) وفجوة الطاقة البصرية (Eg) ومعامل الخمود (k) ومعامل الانكسار (n). استخدم الكتروميتر حساس نوع Keithly لقياس المقاومة مع تغير درجات الحرارة للمدى (295-475K) ومنها تم حساب التوصيلية الكهربائية المستمرة وحساب طاقتي

فجوة طاقة تختلف عن الاخرى. وقد بدأ العمل من قبل الباحثين في الالونة الاخيرة من مزج مجموعتين او اكثر او تطعيم المجموعة بعنصر اخر او اضافة عنصر له. للحصول على مركب جديد يمتلك مواصفات بصرية وكهربائية افضل من المركب الاو [5-8]. استخدم النحاس كطبقات تطعيم في المخاليط الكبريتية (CdS + ZnS) و [1-3] (ZnCdS, CdS) ، حيث يحسن النحاس الخصائص الفوتوفولطائية وان التطعيم بالنحاس للمركبات الكبريتية يغير نوع شبه الموصل من n-type الى p-type بالاضافة الى تغير التركيب البلوري للمركب.

لقد أجريت دراسات على تأثير اضافة الزنك (Zn) الى المركب (CdS) ليحل محل جزء من ذرات الكاديوم على الخواص الكهربائية والبصرية والتركيبية. وقد وجد بان قيمة فجوة الطاقة تتغير تبعاً لتغير نسبة العنصر المضاف الى المركب الذي يعطى بالصيغة  $Zn_x Cd_{1-x} S$ . وقد تراوحت قيمة فجوة الطاقة البصرية بين 2.4eV لمركب CdS الى 3.6eV لمركب ZnS معتمدة على نسبة الاستبدال [5,6,9] (x). وقد حضرت خلية فوتوفولطائية على قواعد احادية التبلور من مادة Zn  $Cd_{1-x}Cu_x$  ومكونات [10,11].

يهدف البحث الى تحضير اغشية رابعة التركيب (Zn:Cu:S:Cd) بطريقة الرش الكيميائي الحراري ودراسة تأثير الزنك أو النحاس على بعض خصائصها الفيزيائية للحصول على أغشية ذات

الشكل (2) يبين مخطط حيود الاشعة السينية لاغشية Zn:Cu:S:Cd مع تغير كمية الزنك في المحلول وثبوت كمية النحاس للقيمة 2.5ml. فقد يلاحظ من خلال الشكل في حالة غياب الزنك فان هناك قمم Cu<sub>2</sub>S و قمم تجمع الاثنين CdS, Cu<sub>2</sub>S وكما اوضحنا سابقاً بان Cu<sub>2</sub>S هو المسيطر على القمم الثانوية ولكن بعد زيادة كمية الزنك الى 10ml ظهر طور وسطي يجمع العناصر الثلاثة وهو المركب Cd<sub>3</sub>Zn(SO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> وتحول هذا الى خليط المركبات الكبريتية بعد زيادة كمية الزنك الى 15ml أي يتحول الى مركب Zn:Cu:S:Cd وهناك قمم تعود الى المركبين Cu<sub>2</sub>S, CdS وقليل من الطور الوسطي ولم تظهر قمم مفردة للمركب ZnS. ويرجع السبب في ذلك الى ان قوة ارتباط العناصر في المركب الرباعي اكبر من قوة ارتباطها الثنائي. ويلاحظ ايضاً من الشكل ان هناك قمم للمركب CdS وهذا يعني احلال عنصر الخارصين بدلا من عنصر الكاديوم في المركب الرباعي وبالتالي تكون مركب CdS. اما عند زيادة كمية الخارصين في المحلول الى 20ml اصبح هناك فائض في كمية الخارصين مما ادى الى تكوين ZnS بالاضافة الى ما هو موجود في المركب الرباعي.

الجدول (1) يمثل قيم d المقاسة للاغشية المحضرة ومقارنتها مع قيم ASTM d القياسية والمركبات المتكونة واطوارها. من الجدول نلاحظ ان هناك انحراف بين قيم d المقاسة وقيم d القياسية لاكثر

التنشيط. ومن قياسات تأثير هول امكن حساب التحركية ( $\mu$ ) ونوعية وكثافة حاملات الشحنة للاغشية المحضرة.

## النتائج والمناقشة

### 1. الفحوصات التركيبية

أوضحت نتائج حيود الاشعة السينية ان جميع الاغشية الرقيقة المحضرة تمتلك تراكيب متعددة التبلور ووجد ان الاغشية من الطور المكعبي والسداسي. يبين الشكل (1) مخطط حيود الاشعة السينية لاغشية Zn:Cu:S:Cd مع تغير كمية النحاس في الخليط. حيث يتبين من الشكل بانه في حالة غياب النحاس تظهر قمم تعود الى مركبات كبريتيد الكاديوم CdS وكبريتيد الخارصين ZnS ومركب مكون من مجموع الاثنين وهذا يتفق مع ما نشر في الدوريات [13,12]. اما بإضافة كمية النحاس وكما يلاحظ من الشكل (1) بان النحاس قد اشترك مع الكاديوم والزنك لتكوين مركبات كبريتية تشترك في قمم عديدة وهذا يدل على ان النحاس قد ساهم في تكوين اواصر مع المركب Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S وكلما زادت كمية النحاس تزداد القمم الثانوية لكبريتيد النحاس الى ان تتحول هذه القمم بشكل واضح الى Cu<sub>2</sub>S بالاضافة الى المركب الاساسي Zn: Cu:S:Cd وذلك في الكمية 20ml من النحاس ، وهذا يعني قوة ارتباط النحاس بالكبريت اعلى من قوة ارتباط الزنك او الكاديوم بالنحاس وبالتالي اصبح Cu<sub>2</sub>S هو المسيطر .

الذي ارتباطه بالزنك او الكادميوم يسبب نقصان فجوة الطاقة. ولكن بعد زيادة كمية الزنك فان مركب ZnS قد تكون والذي يمتلك فجوة طاقة قدرها [ 9 ] 3.6 eV ، مما ادى الى زيادة قيمة فجوة الطاقة كما هو واضح من الجدول (2) وهذا يتفق مع ما نشر في البحث [15]. اما بثبوت كمية الزنك في المحلول وزيادة كمية النحاس فقد ادى الى نقصان في قيمة فجوة الطاقة من 2.2 eV عندما كانت كمية النحاس 4ml (B1) الى 1.6 eV عندما ازدادت كمية النحاس الى 2ml (B2). وهذا ما يتفق مع ما منشور في البحوث من ان زيادة ايونات النحاس تقلل من قيمة فجوة الطاقة [2,1]. من ملاحظة قيم فجوة الطاقة في الجدول ( ٢ ) يتبين انه بالإمكان تحضير أغشية رقيقة ذات قيم مختلفة لفجوة الطاقة محصورة بين (1.6 eV - 2.5) والتي هي ضمن مدى التطبيق للخلايا الشمسية والاجهزة الكهروبيصرية.

#### حساب الثوابت البصرية

تم حساب معامل الخمود (K) وذلك من حساب معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) وحسب العلاقة (2) الاتية [14,8].

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \dots \dots \dots (2)$$

وقد رسمت قيم معامل الخمود مع الطول الموجي ( $\lambda$ ) وكما موضح في الشكل (5) والتي من خلالها يمكن ان نلاحظ بان اعلى قيمة لمعامل الخمود تقل كلما زادت كمية الخارصين في المحلول. وكانت اعلى قيمة له بحدود 0.9 عند الطول الموجي 530 nm عند

المركبات وهذا يعني ان المركب المتكون هو ليس مركب ثنائي وانما مركب رباعي في اكثر المواقع.

#### ٢. الحسابات البصرية

##### حساب فجوة الطاقة البصرية

تم حساب فجوة الطاقة البصرية للأغشية الرقيقة المحضرة للانتقال الالكتروني المباشر المسموح. وذلك من خلال قياس طيف الامتصاص (A) وباستخدام المعادلة (1) التالية بعد ان جريت قيم ( $r$ ) (على النتائج المستحصلة وكانت افضل قيمة لـ  $r$  تساوي 1/2 مما يدل على ان الانتقال مباشر [14,8]).

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^r \dots \dots \dots (1)$$

ومن رسم العلاقة بين ( $\alpha h\nu$ ) مع  $h\nu$  تم حساب فجوة الطاقة وكما في الشكلين (3) و(4). الجدول (2) يبين قيم فجوة الطاقة للأغشية المحضرة مع مكونات الغشاء وكمية كل عنصر في المحلول. ويلاحظ من الجدول بان قيم فجوة الطاقة للغشاء في حالة غياب النحاس والزنك تساوي 2.4 eV وهي قيمة فجوة الطاقة لغشاء [ 9 ] CdS. أما بإضافة 2.5ml من النحاس فقد انخفضت فجوة الطاقة إلى 2eV وازداد انخفاضها عند إضافة 10 ml من محلول الزنك إلى ان وصلت إلى 1.5 eV وكما في الجدول (B3) (2). ولكن بعد زيادة كمية الزنك وثبوت كمية النحاس أخذت تزداد فجوة الطاقة حتى وصلت إلى 2.5eV. وهذا يعني انه عندما كانت كمية الزنك قليلة وبوجود النحاس

التالية. ويمكن حساب طاقة التنشيط من المعادلة (5) ومن حساب ميل

العلاقة البيانية بين  $\sigma$  و  $\ln \sigma$  و  $\frac{1}{T}$  أمكن حساب طاقة التنشيط.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \dots \dots \dots (4)$$

And

$$\sigma = \sigma_0 \exp \frac{-E_{act}}{kT} \dots \dots \dots (5)$$

حيث  $\rho$  المقاومة ،  $T$  درجة الحرارة ،  $\sigma$  التوصيلية الكهربائية

المستمرة في درجة حرارة الغرفة و  $E_{act}$  طاقة التنشيط للتوصيل و  $\sigma_0$

ثابت و  $k$  ثابت بولتزمان. تعتمد طاقة التنشيط للتوصيلية عند درجات

الحرارة الواطنة على طاقة تايين الشوائب اما عند درجات الحرارة العالية

فهي تعتمد على الطاقة الحرارية اللازمة لتوليد زوج الكترون - فجوة

[17]. الشكل البياني (7) يوضح ان هناك طاقتي تنشيط. الجدول (3)

يبين قيم التوصيلية الكهربائية المستمرة وطاقتي التنشيط لهذه الاغشية

عند درجات حرارة مختلفة ضمن المدى الحراري (295-475 K). من

الشكل (7) يتبين بان هناك نوعان من ميكانيكية انتقال الشحنات الاولى

قبل الدرجة (355K) ولها طاقة تنشيط قدرها 0.015eV في حالة

غياب الزنك و 0.0017eV عندما كانت كمية الزنك في المحلول

تساوي 10ml وازدادت الى 0.014eV عند زيادة الزنك الى 20ml.

وتمثل هذه المرحلة عملية القفز ( hopping ) بين مستويات الطاقة

المقيدة القريبة من حافة الامتصاص اما طاقة التنشيط الثانية وللحالات

غياب الخارصين من المحلول نموذج A8. وكانت قيمة حدود 0.7

عند الطول الموجي 500nm عندما كانت كمية الخارصين في المحلول

تساوي (B6) 15ml. بينما تصبح اعلى قيمة لمعامل الخمود بحدود

0.55 عند الطول الموجي 550 nm بزيادة كمية الخارصين الى 20ml

(B4). وعند زيادة كمية النحاس الى 4ml فان قيمة (K) تصبح 0.4

عند الطول الموجي (B2) 550nm.

وتم حساب معامل الانكسار (n) للاغشية المحضرة وفق العلاقة (3)

الاتية [14,8]

$$n = \left[ \frac{4R}{(R-1)^2} - K^2 \right]^{1/2} - \frac{R+1}{R-1} \dots (3)$$

حيث R تمثل الانعكاسية الضوئية

وقد رسمت قيم n مع  $\lambda$  وكما في الشكل (6) ومنة نلاحظ ان

قيمة معامل الانكسار تكون محصورة بين (0.5-2.75) في المنطقة

المرئية (400-700nm). اما بعدها وقبلها تكون قيم (n) كبيرة ويعزى

ذلك الى الانعكاس للشعاع الضوئي بحيث يكون اقل مايمكن في

المنطقة المرئية أي ان الامتصاص يكون اعلى في هذه المنطقة من

المناطق المجاورة [16].

### القياسات الكهربائية

#### قياس التوصيلية الكهربائية

يمكن حساب التوصيلية الكهربائية المستمرة ( $\sigma$ ) من معرفة

مقاوميه الغشاء عند المدى الحراري (295-475)K وفق المعادلة (4)

$$\sigma = \sigma_0 \exp \frac{-E_{act}}{kT} \dots \dots \dots (6)$$

$$E_a = E_n + e\Phi_b \dots \dots \dots$$

$$E_a = E_p + e\Phi_b \dots \dots \dots$$

(7)

حيث

$e\Phi_b$  ارتفاع حاجز الجهد عند حدود الحبيبات

$E_p, E_n$  طاقة التنشيط للإلكترونات والفجوات على التوالي.

ان طاقات التنشيط للتوصيلية الكهربائية تقل مع زيادة التوصيلية

الكهربائية وذلك لان العلاقة بينهما عكسية وحسب العلاقة (6)

### تأثير هول والتحرية

لمعرفة نوعية وتركيز حاملات الشحنة وحساب التحركية

للحاملات ( $\mu$ ) تم استخدام تأثير هول. وقد رسمت العلاقة بين التيار

(I) وفولتية هول ( $V_H$ ) كما موضحة في الشكل (8) والذي يبين بان

ميل الخط المستقيم موجب وهذا يعني ان قيم معامل هول  $R_H$  موجبة

مما يدل على ان الاغشية الرقيقة المحضرة هي نوع p-type. اذ ان

مجال هول المتولد يعمل على عرقلة مرور حاملات الشحنة الاغلبية

والمتمثلة بالفجوات ونتيجة لذلك نلاحظ ان زيادة المجال المسلط على

الغشاء يحدث نقصان في التيار الكهربائي الخارج [3]. كما تم حساب

تركيز حاملات الشحنة من العلاقة (8) التالية. ومن حساب معامل

هول والتوصيلية الكهربائية تم حساب التحركية ( $\mu$ ) من العلاقة (9)

اعلاة وللدرجات الحرارية التي اعلى من 355K فكانت تساوي

0.286eV , 0.115eV , 0.094eV على التوالي. وكانت تمثل

الانتقال من مسافات ابعد عن حافة الحركية وتعني ايضاً ان كثافة

الحالات تقل بشكل مفاجيء عند هذه الدرجة مما يؤدي الى تغير

مفاجيء في ميكانيكية التوصيل. ان الاختلاف في قيمة طاقة التنشيط

ناتج عن تغير في قيم المقاومة للغشاء والتي بدورها تعتمد على تركيز

مكونات المحلول. [18]

لقد تم اعتماد النموذج [19] (R.1.Petrits) للتوصيل الكهربائي

للمواد متعددة التبلور في تفسيرنا للنتائج المستحصلة حيث ان التوصيل

في المراحل الاولى يكون بطريقة التنطط التي تحدث عند درجات الحرارة

الواطنة لانه عند هذه الدرجات لاتملك الفوتونات طاقة كافية للانتقل الى

ذرة مجاورة قريبة وحامل الشحنة يقفز من ذرة متعادلة الى اخرى متعادلة

موضوعة عند نفس مستوى الطاقة وعملية التنطط في المواد متعددة

التبلور موجودة عند حدود الحبيبات حيث ان حاملات الشحنة عند

الدرجات الحرارية الوطنية لاتملك طاقة كافية لعبور حواجز الجهد ونقل

نفسها الى داخل الحبيبة بواسطة الانبعاث الحراري كما ان انتقال

الشحنة عند درجات الحرارة الوطنية قد يعزى الى الانتقال الحراري

المساعد لحاملات الشحنة خلال حدود الحبيبات اما التوصيل في مدى

درجات الحرارة العالية فيحدث نتيجة لانتقال حاملات الشحنة عبر

الحدود بواسطة التحفيز الحراري حسب العلاقات (6) و(7).

أظهرت النتائج العملية بان بعض الخواص الفيزيائية للأغشية الرباعية يمكن التحكم بها من خلال نوع وكمية العناصر الداخلة في عملية التحضير. ومن خلال حيود الأشعة السينية تبين بان جميع الأغشية المحضرة متعددة التبلور وان الغشاء مزيج من الطور المكعبي والسداسي وهناك مركبات رباعية بالإضافة إلى المركبات الثلاثية والثنائية. وأوضحت نتائج الفحوصات البصرية إن الانتقال الإلكتروني لفجوة الطاقة هو انتقال مباشر مسموح وتبين بان قيم فجوة الطاقة تزداد بزيادة كمية الخارصين (Zn) وتقل بزيادة كمية النحاس (Cu). تراوحت قيم معامل الانكسار بين (0.5-2.75) في المنطقة المحصورة بين 400-700 نانومتر. إن معامل الخمود وصل الى أعلى قيمه عندما كانت كمية الزنك 15ml في المحلول. ومن خلال دراسة تأثير هول تبين إن جميع الأغشية من نوع p-type ومن خلال قياسات التوصيلية الكهربائية تبين ان هناك طاقتي تنشيط للتوصيلية ضمن مديات حرارية مختلفة. ومن خلال الدراسة تبين انه بالإمكان تحضير أغشية رباعية ذات مواصفات بصرية وكهربائية جيدة يمكن استخدامها في تطبيقات الخلايا الشمسية والكهرو بصرية.

## REFERENCES

- [1]. Sunny M., Mukerjeel P.S., & Vijayakumar K.P, (1995). "Characterization of Spray pyrolysed CdS

$$R_H = \frac{1}{pe} \dots\dots\dots(8)$$

And

$$\mu_H = \sigma |R_H| \dots\dots\dots(9)$$

الجدول (4) يبين قيم معامل هول وتركيز حاملات الشحنة والتحركية. يلاحظ من الجدول بان قيم  $\mu$  و  $R_H$  بين الزيادة والنقصان بزيادة كمية الزنك في المحلول. ويلاحظ من الجدول بان تركيز حاملات الشحنة تمتلك اعلى قيمة لها والتي تساوي  $17 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  في حالة غياب الزنك واقل قيمة لها عندما كانت كمية الزنك في المحلول تساوي 20ml والتي تساوي  $0.15 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  بينما معامل هول كان على العكس من ذلك حيث اعلى قيمة له عندما كانت كمية الزنك تساوي 20ml والتي تساوي  $402 \times 10^{-3} \frac{\text{cm}^3}{c}$  واقل قيمة له في حالة غياب الزنك والتي تساوي  $3 \times 10^{-3} \frac{\text{cm}^3}{c}$ . أما التحركية فإنها تتناسب طردياً مع معامل هول أي تزداد بزيادته وتنقص بنقصانه. من ملاحظة الجدول رقم 4 نجد ان كثافة الحاملات كانت عاليه نسبياً والتي قيمتها  $17 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  في حالة غياب الزنك اما عند إضافته فقد حصل نقصان قليل عن هذه القيمة اما التحركية فكانت قيمتها أكثر بقليل عما هو عليه وبشكل عام كانت بحدود  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$  والتي تتفق مع ما

منشور سابقاً [20].

- &Nemirovsky Y.,(2002). "Spontaneous Ordering in Thin Polycrystalline  $Zn_xCd_{1-x}Te$  Films During Annealing". Phys. Stat. Sol. (b) 229, No.1, pp141-144.
- [8]. Sridharan M., Narayandass Sa.K., Mangalaraj D., &Lee H. C., (2003)."Optical & Opto-Electronic Properties of Polycrystalline  $Cd_{0.96}Zn_{0.04}Te$  Thin Films ".Cryst. Res. Tech. Vol.38, No.6, pp479-487.
- [9]. Padam G.K. Malhotra G.L. and Rao S.U.M. (1988). "Studies on Solution-Grown Thin Films of  $Zn_xCd_{1-x}S$ ". J. Appl. Phys, Vol 63, No.3, pp 770-774.
- [10]. Abdul- Hsein N. A. and Oda S. M., (1994)."The Optical & Electrical Properties of  $Cd_{0.75}Zn_{0.25}S$  Thin Films Produced by Spray Pyrolysis Techniques Doped with Tin ". Basrah J. Sci. A., Vol.12, No. 2, pp29-40.
- [11]. Gupta P., Maiti B., Chaudhuri S. & Pal A.K., (1995). "Photoconductivity& Thermoelectric Power of  $Zn_xCd_{1-x}Se$  Films" Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34, pp 4658-4665.
- [12]. Oktik S., Rssel G.J.1 & Woods J., (1982)."Single-Crystal  $Zn_xCd_{1-x}S/Cu_2S$  Photovoltaic Cells". Solar Cells, Vol.5, pp 231- 241.
- [13]. AL-Fhdawi J. M. (2001). "The Effect of Radiation and Annealing on Properties of Thin  $Zn_xCd_{1-x}S$  Films", Univ. AL-Mustansiriyah, Thin Film Doped with Cu" Jpn. J.Appli.phys. Vol.34, pp4940-4944.
- [2]. Dacltraoui M., (1985)."Sprayed  $CdS-Cu_2S$  Solar Cells: Structural & Chemical Properties of Airless Sprayed  $CdS$  &  $CdZnS$  Layers", Solar Cells, 15, pp 319-327.
- [3].Gordillo M.,(1985)."Influence of The Zn Concentration in the  $Zn_xCd_{1-x}S$  Layer on The performance of  $Cu_2S- Zn_xCd_{1-x}S$  Solar cells ". Solar Cells, 14, pp 219-228.
- [4]. Eya D.D.O. (2006). "Optical properties & Applications of  $CdSe$  Thin Films prepared by Chemical Bath Deposition Technique ".Pacific J. Sci. Tech., Vol.7, No.1, pp64-68.
- [5]. Meteleva Yu.V., Sermakasheva N.L., Tataurov A.V. & Novitov G.F. (2001). "Electron-Ionic Processes in Thin  $Zn_xCd_{1-x}S$  Films Prepared from Thiocarbamide Coordination Compounds" International Conference on Photochemistry, 30 July-4 August Moscow. Abstracts, pp.390-391.
- [6]. Boyle D.S., Robbe O. ,Halliday D.P., Heinrich M.R., Bayer A., Brien P.O., Otway D.J. & Potter D.C., (2000). "A novel Method for The Synthesis of The ternary Thin Films Semiconductor Cadmium Zinc Sulfide from Acidic Chemical Baths". J. Mater. Chem. vol. 10, pp 2439-2441.
- [7]. Edelman F., Stolyarova S., Chack A., Zakharov N., Werner P., Beserman R., Weil R.,



جدول (1) يمثل تأثير إضافة ZnCu على قيم d المقاسة ومعاملات ملر والمقارنة مع قيم d(ASTM) للاغشية المحضرة

رمز النموذج	المكونات والحجم ml	d-value المقاسة	d-value (ASTM)	hkl	الطور	المتكينة
B15	Zn: Cd: S: Cu 15:15:15:0	3.50	3.58	100	Hex	CdS
		3.10	3.16	101	Hex	CdS
		3.28	3.3	100	Hex	ZnS
B1	Zn: Cd: S: Cu 15:15:15:2	3.53	3.58	100	Hex	CdS
		1.87	1.89	103	Hex	CdS
		3.30	3.3	100	Hex	ZnS
		3.11	3.12	002	Hex	ZnS
B6	Zn: Cd: S: Cu 15:15:15:2.5	4.62	4.66	151	Or	Cu <sub>2</sub> S
		3.60	3.59	162	Or	Cu <sub>2</sub> S
		3.27	3.3	100	Hex	ZnS
		2.01	2.06	110	Hex	CdS
B9	Zn: Cd: S: Cu 0:15:15:2.5	1.70	1.76	103	Hex	CdS
		3.35	3.33	233	Or	Cu <sub>2</sub> S
		2.44	2.44	102	Or	Cu <sub>2</sub> S
		2.06	2.06	110	Hex	CdS
B3	Zn: Cd: S: Cu 10:15:15:2.5	1.89	1.89	103	Hex	CdS
		1.75	1.76	102	Hex	CdS
		3.7	3.73	062	Or	Cu <sub>2</sub> S
		3.21	3.27	262	Or	Cu <sub>2</sub> S
B4	Zn: Cd: S: Cu 20:15:15:2.5	2.98	2.96	400	Or	Cu <sub>2</sub> S
		2.6	2.6		Cubic	Cd <sub>3</sub> Zn(SO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
		1.96	1.94		Cubic	Cd <sub>3</sub> Zn(SO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
		3.54	3.59	162	Or	Cu <sub>2</sub> S
B4	Zn: Cd: S: Cu 20:15:15:2.5	2.43	2.44	215	Or	Cu <sub>2</sub> S
		3.32	3.3	100	Hex	ZnS
		3.15	3.16	101	Hex	CdS
		2.04	2.06	100	Hex	CdS
		1.88	1.8	110	Hex	ZnS

جدول (2) يبين فجوة الطاقة للاغشية المحضرة مع مكونات الغشاء وكمية كل عنصر

رمز النموذج	المكونات والحجم ml	Eg eV
A9	Zn: Cd: S: Cu 0:15:15:0	2.4
A8	Zn: Cd: S: Cu 0:15:15:2.5	2

[14]. Ezema F.I., (2005). "Optical Characterization of Chemical Bath Deposited Bismuth Oxyiodide (BiOI) Thin Films". Turk. J. Phys. Vol.29, pp105-114.

[15]. Khare A. & Bhushan S. (2006). "Electroluminescence Studies of Chemically Deposited (Zn-Cd) S: Cu, F Films". Cryst. Res. Techno. Vol. 41, No.7, pp 689-697.

[16]. Toshikazu, Tanaka, (1979). "Optical Constant of Polycrystalline 3d Transition Metal Oxides in The Wavelength region 350-1200 nm". Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 18, No. 6, pp 1043-1047.

[17]. Uppal P.N., Buyton L.C. Vanal I.R. and Green J.E., (1983). J. Appl. Phys., Vol. 54 No.2, pp 980-986.

[18]. AL-Essa I. M., (1985). "Study of Electrical and Optical Properties of CdSe and Se Layer, M. SC. Thesis Univ. Of Baghdad.

[19]. Petrits R.L., (1956). Physical, Review, Vol.104, No.6 pp1508-1510.

[20]. Kwok H.L. & Chau Y.C., (1980). "Carrier Density & Mobility in CdxZn1-xS Chemically Sprayed Films". Thin Solid Films, Vol. 66, pp303-309.

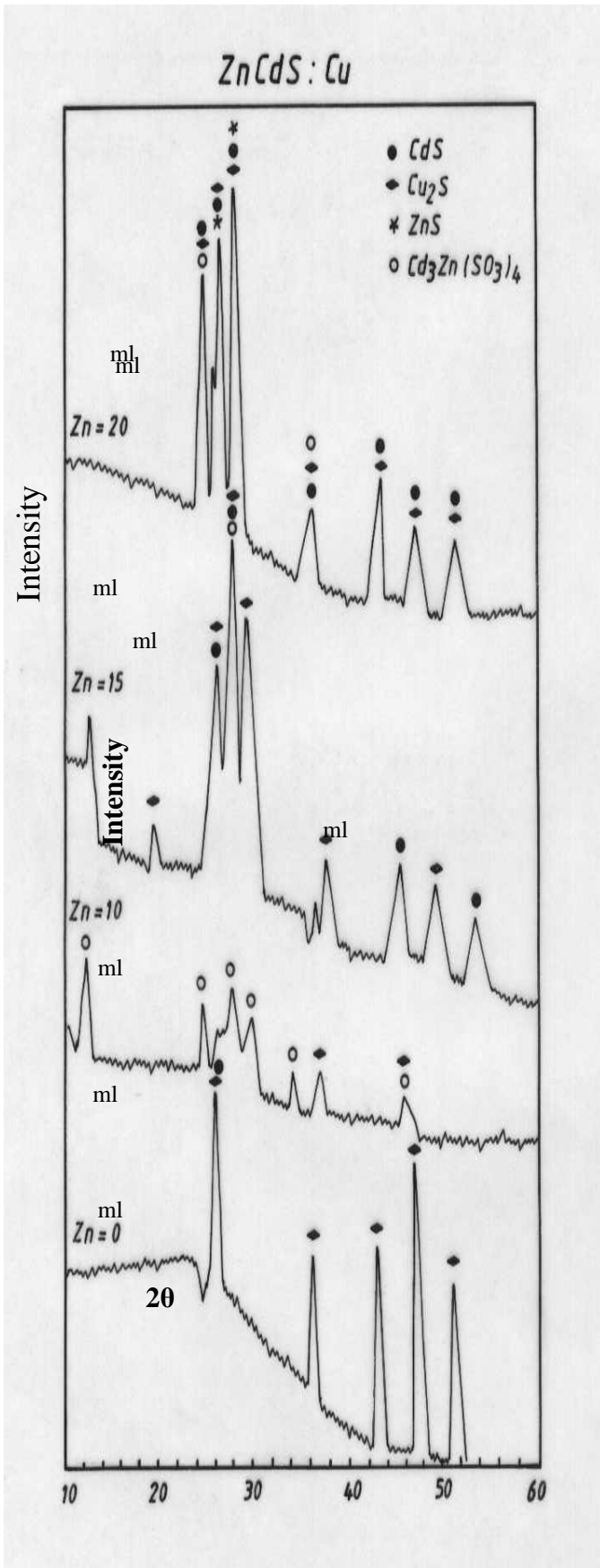
الجدول (4) يوضح نتائج حساب معامل هول وتركيز حاملات الشحنة والتحريرية.

اسم النموذج	A8	B3	B14	B4
مكونات الغشاء ml	0:15:15:2.5 Zn:Cd:S:Cu	10:15:15:2.5 Zn:Cd:S:Cu	15:15:15:2.5 Zn:Cd:S:Cu	20:15:15:2.5 Zn:Cd:S:Cu
معامل هول $R_H$ ( $cm^3/C$ )	3 x 10 <sup>-3</sup>	31 x 10 <sup>-3</sup>	24 x 10 <sup>-3</sup>	402 x 10 <sup>-3</sup>
تركيز حاملات الشحنة ( $cm^{-3}$ )	17 x 10 <sup>20</sup>	1.97 x 10 <sup>20</sup>	2.6 x 10 <sup>20</sup>	0.15 x 10 <sup>20</sup>
التوصيلية ( $ohm.cm$ ) <sup>-1</sup>	18.3 x 10 <sup>-2</sup>	67 x 10 <sup>-2</sup>	---	---
تحريرية هول ( $cm^2/v.sec$ )	0.64 x 10 <sup>-3</sup>	2 x 10 <sup>-3</sup>	---	---

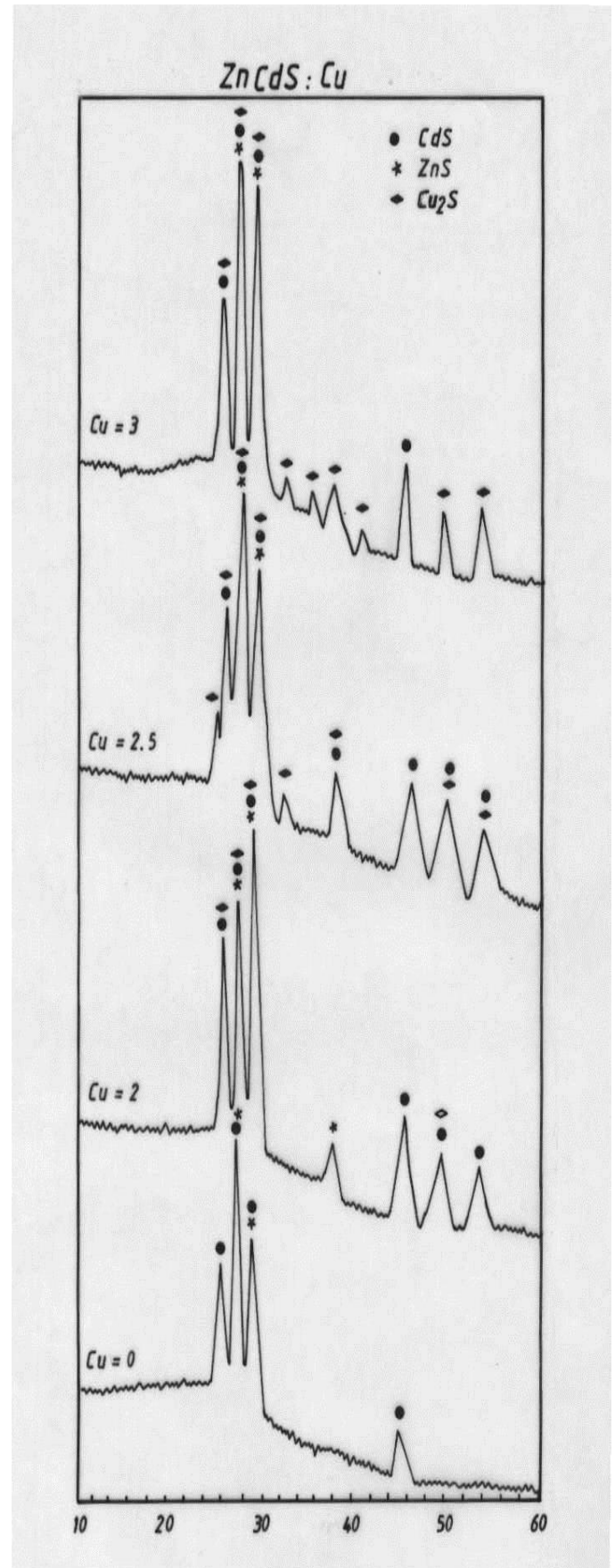
B2	B6	B1	B4	B6	B3
Zn:Cd:S:Cu 15:15 :15 :4	Zn:Cd:S:Cu 15:15 :15 :2.5	Zn:Cd:S:Cu 15:15 :15 :2	Zn:Cd:S:Cu 20:15 :15 :2.5	Zn:Cd:S:Cu 15:15 :15 :2.5	Zn:Cd:S:Cu 10:15 :15 :2.5
1.6	γ	2.2	2.5	γ	1.5

جدول (3) يبين قيم التوصيلية الكهربائية المستمرة وطاقت التنشيط عند درجات حرارة مختلفة

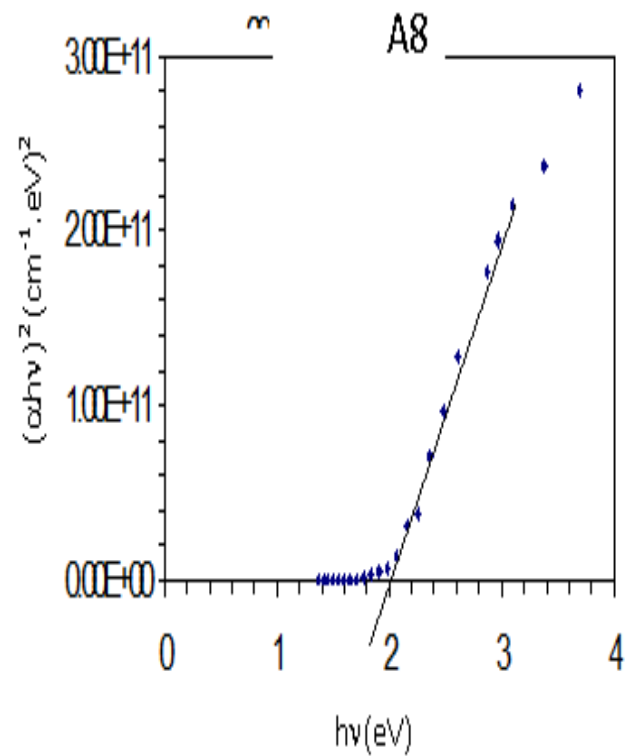
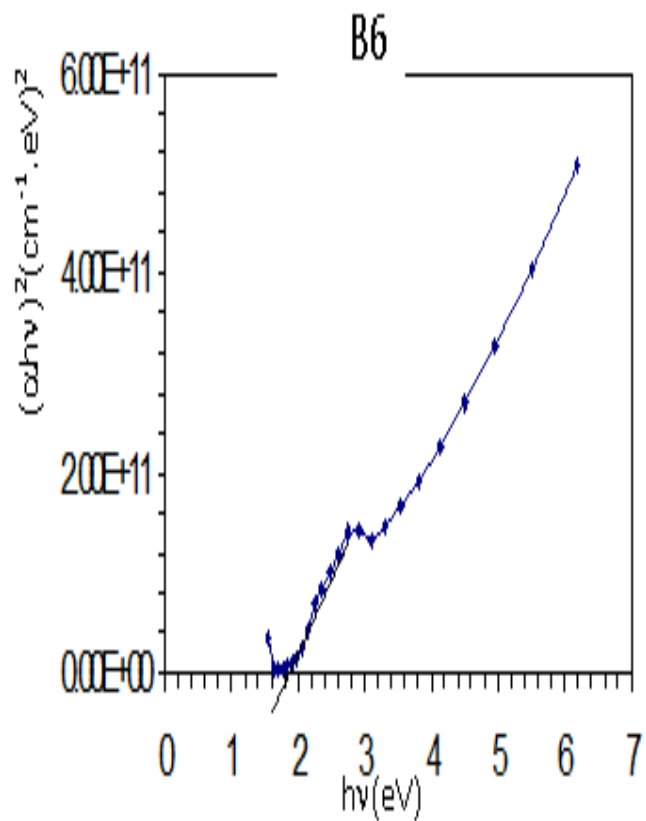
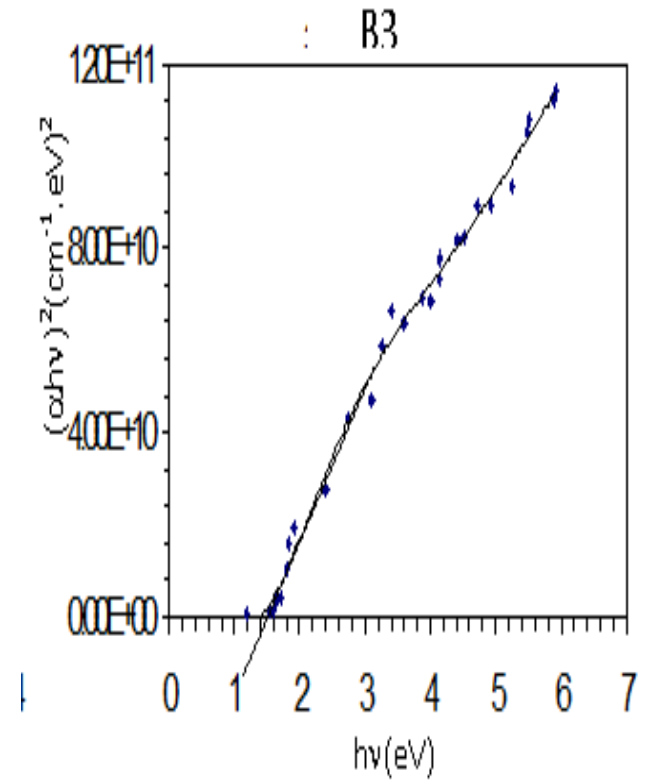
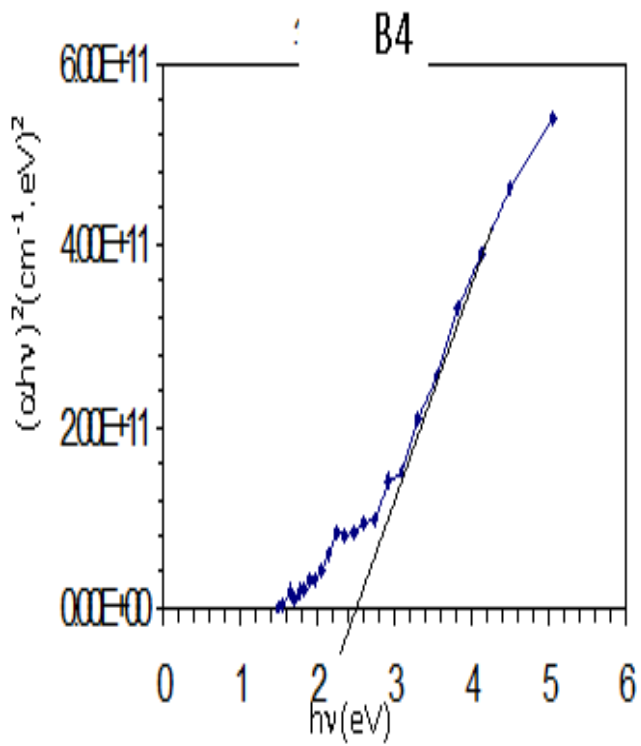
اسم النموذج	A8	B3	B4
المدى الاول K	295-355	295-355	295-325
$E_{a2}$ eV	0.015	0.0017	0.014
$\sigma_1$ ( $ohm.cm$ ) <sup>-1</sup>	0.183	0.02	0.165
المدى الثاني K	355-455	355-475	355-475
$E_{a2}$ eV	0.115	0.094	0.286
$\sigma_2$ ( $ohm.cm$ ) <sup>-1</sup>	0.184	1.101	3.320
مكونات النموذج ml	Zn:Cd:S:Cu 0:15:15:2.5	Zn:Cd:S:Cu 10:15:15:2.5	Zn:Cd:S:Cu 20:15:15:2.5

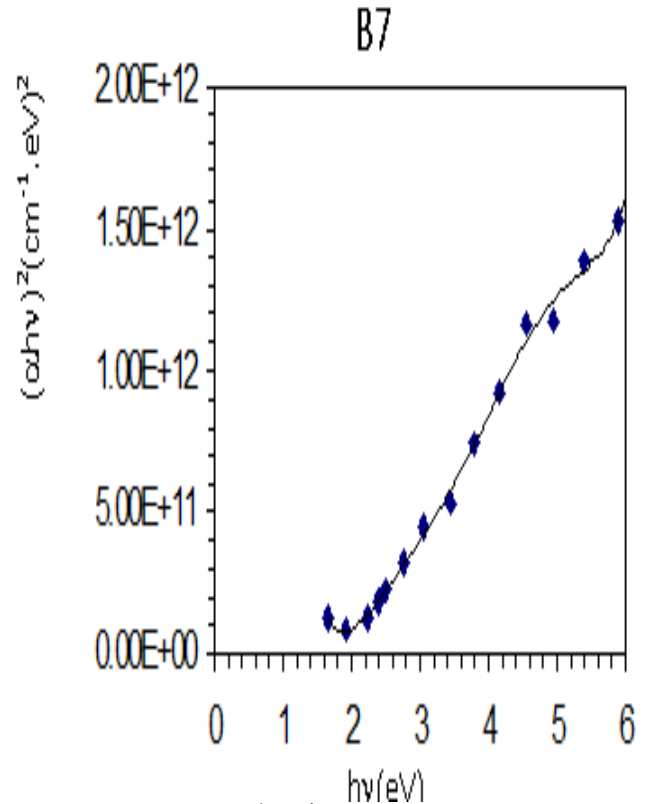
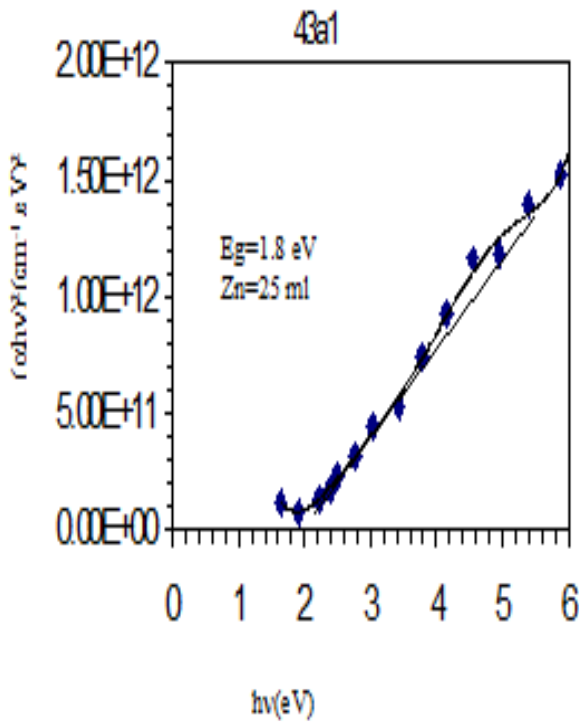


شكل (2) مخطط حيود الاشعة السينية لاغشية Zn:Cu:S:Cu بثبوت كمية النحاس 2.5ml وتغير كمية الزنك في المحلول

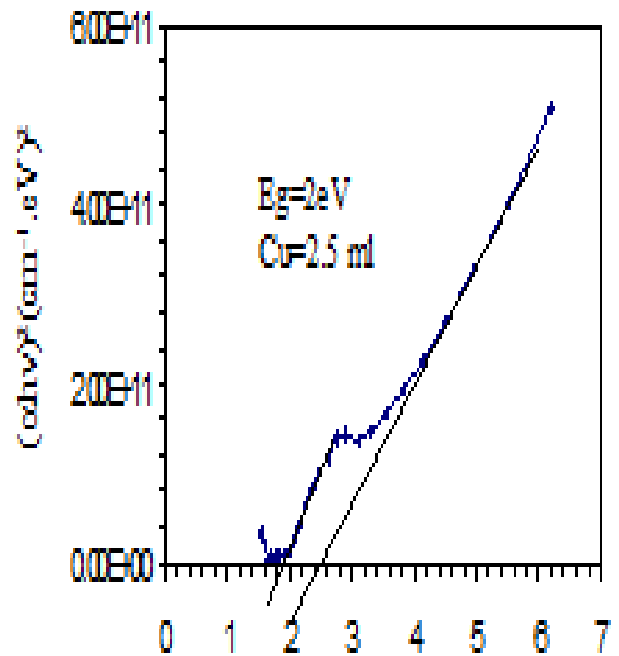
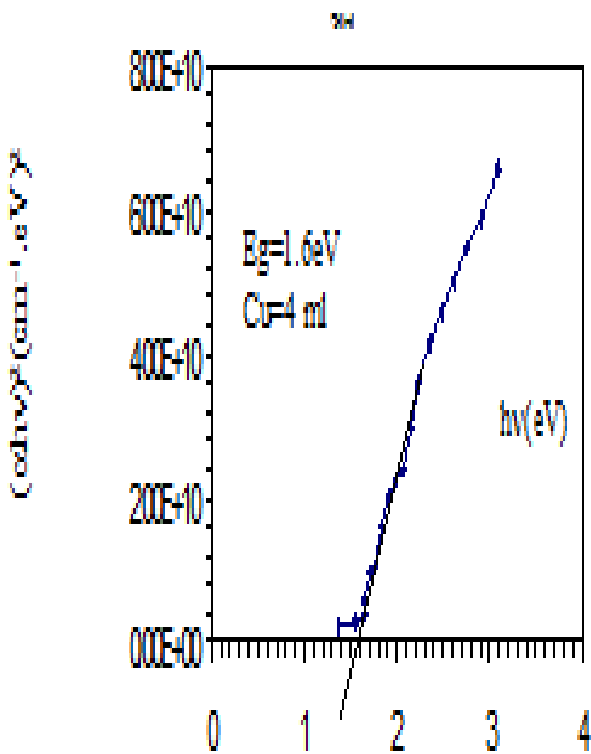


شكل (1) مخطط حيود الاشعة السينية لاغشية Zn:Cu:S:Cu بثبوت كمية الزنك 15ml مع تغير كمية النحاس في المحلول

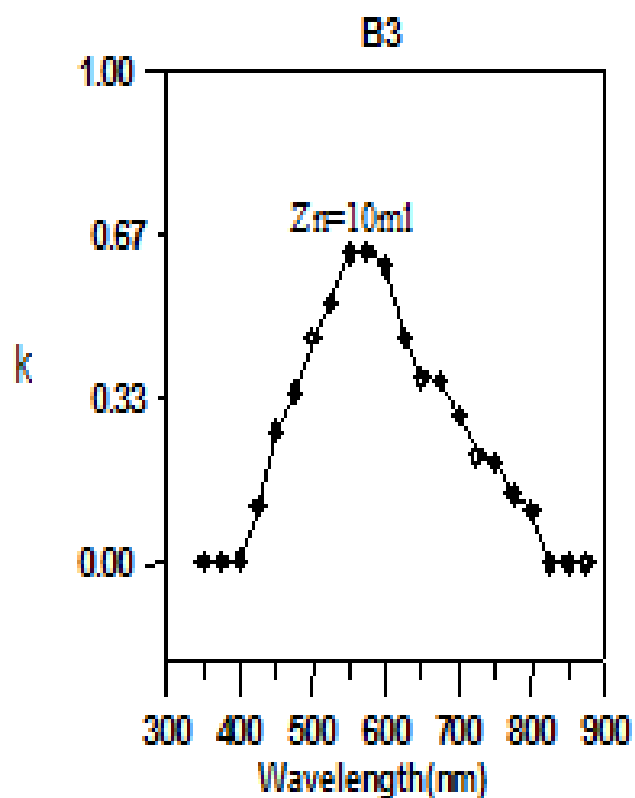
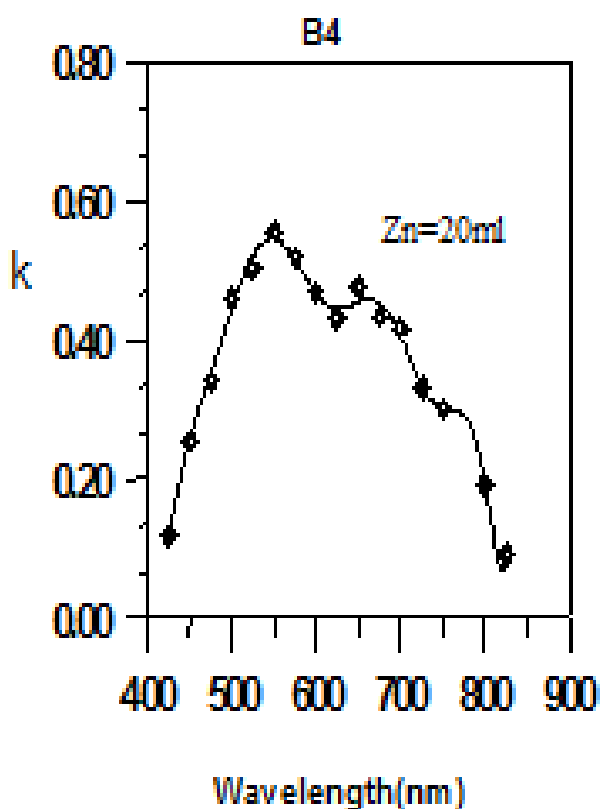
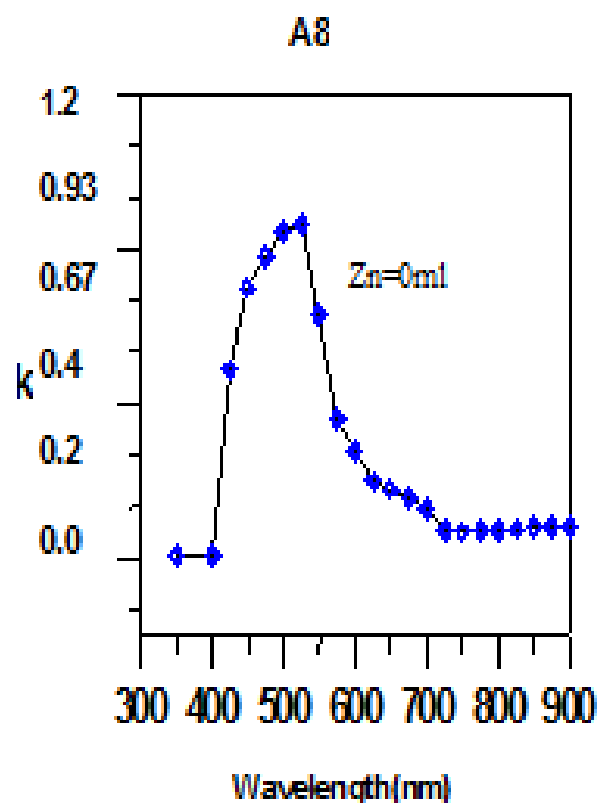
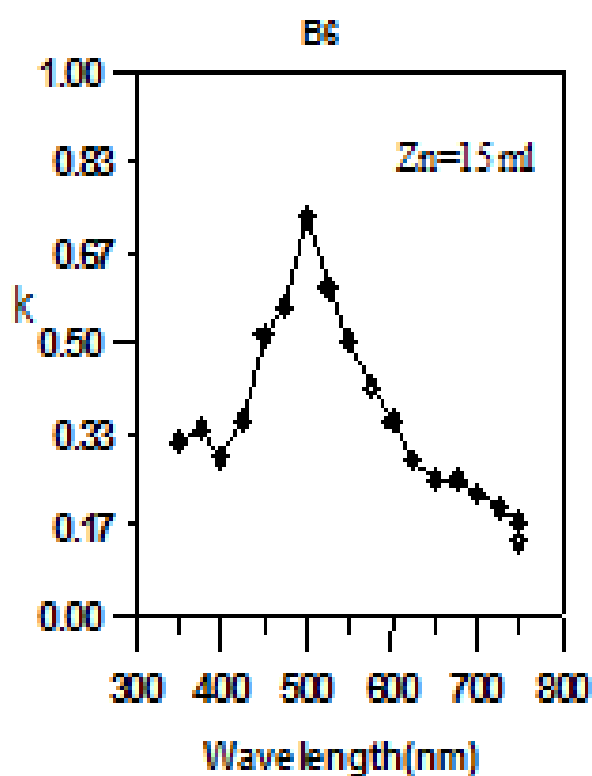




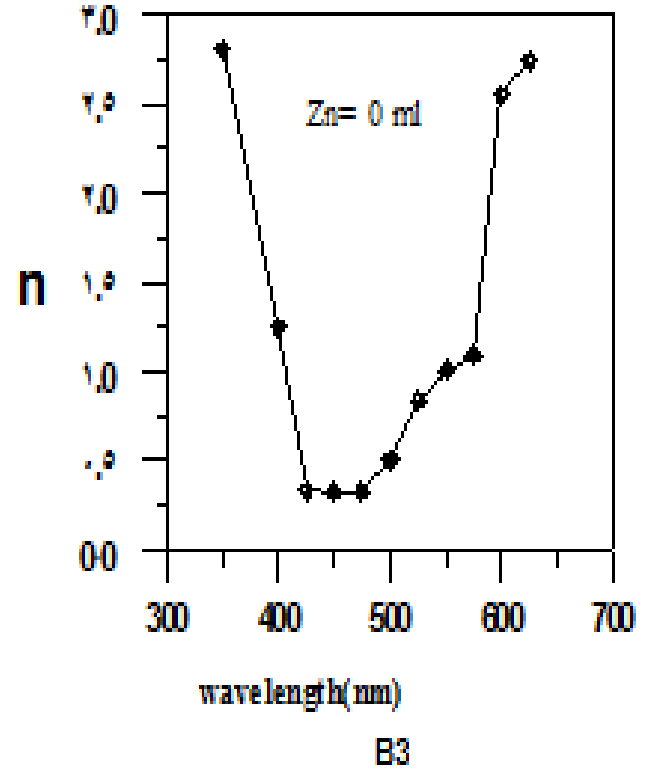
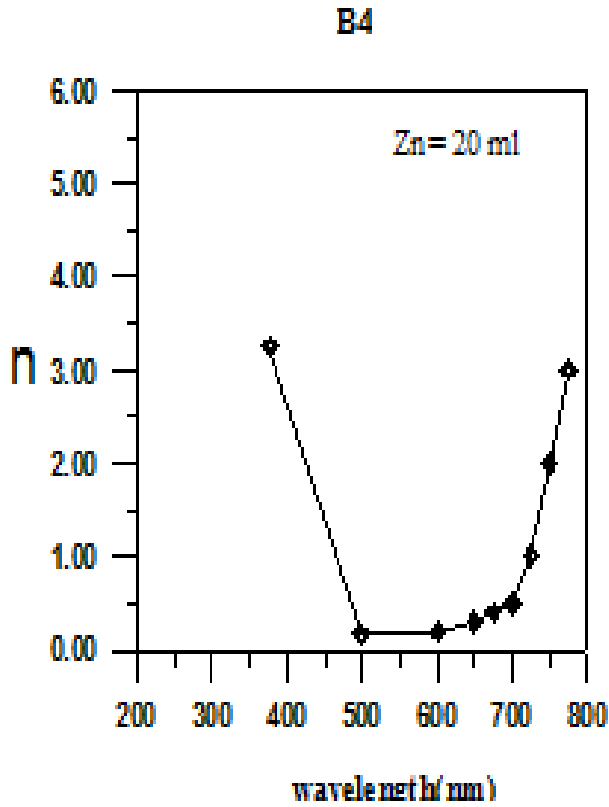
الشكل (3) تغير  $(\alpha h\nu)^2$  مع  $(h\nu)$  لأغشية Zn:Cu:S:Cu وبتركيز مختلفة من Zn بثبوت قيم Cu



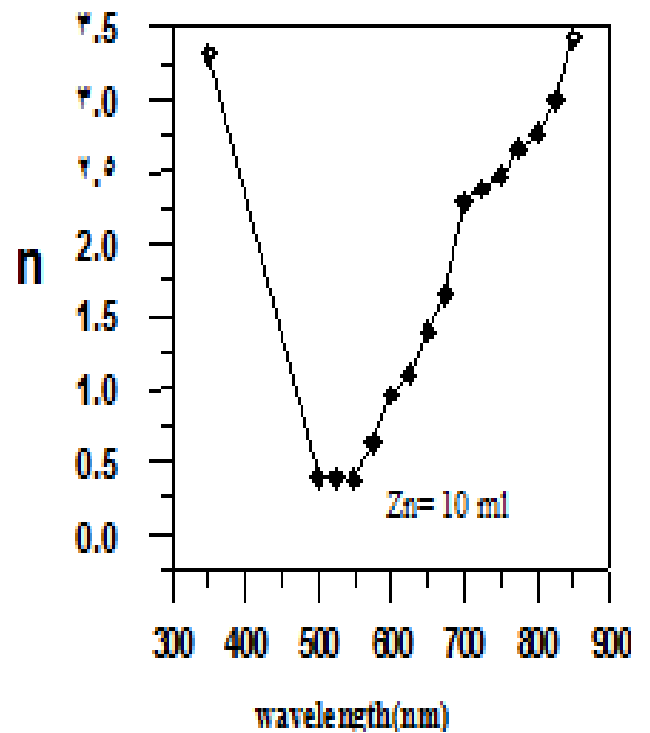
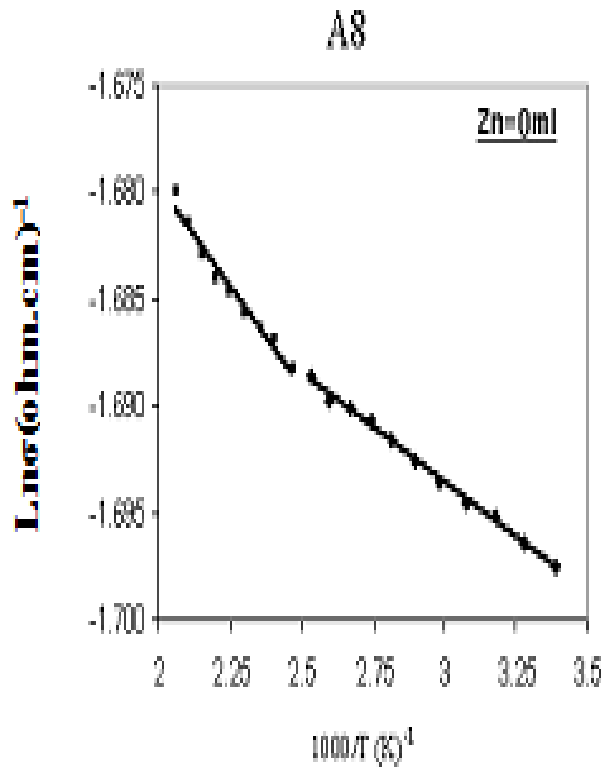
الشكل (4) تغير  $(\alpha h\nu)^2$  مع  $(h\nu)$  لأغشية Zn:Cu وبتركيز مختلفة من Cu بثبوت قيم Zn

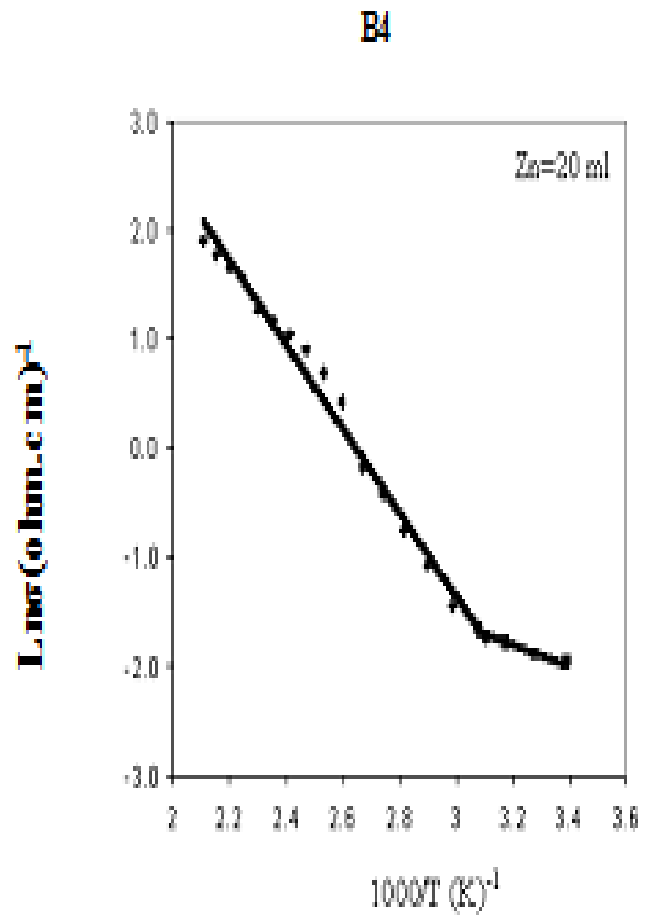
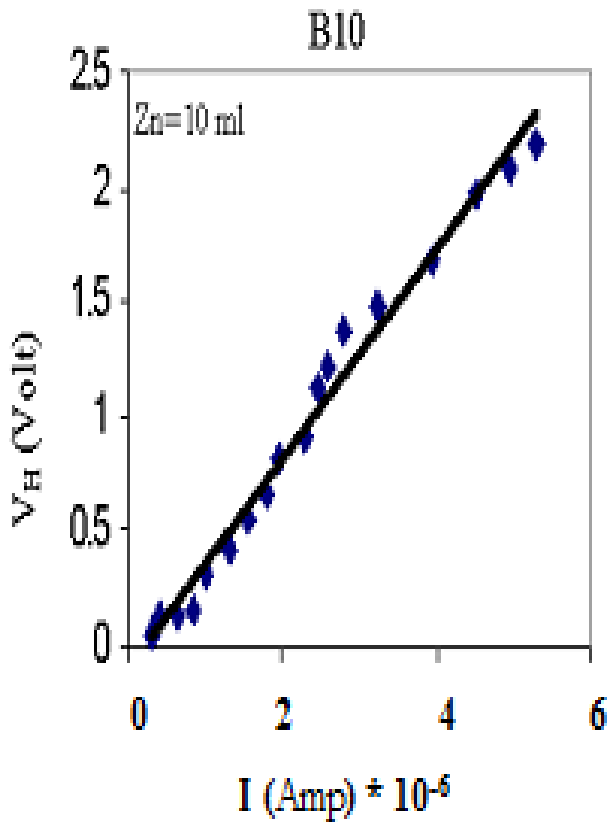
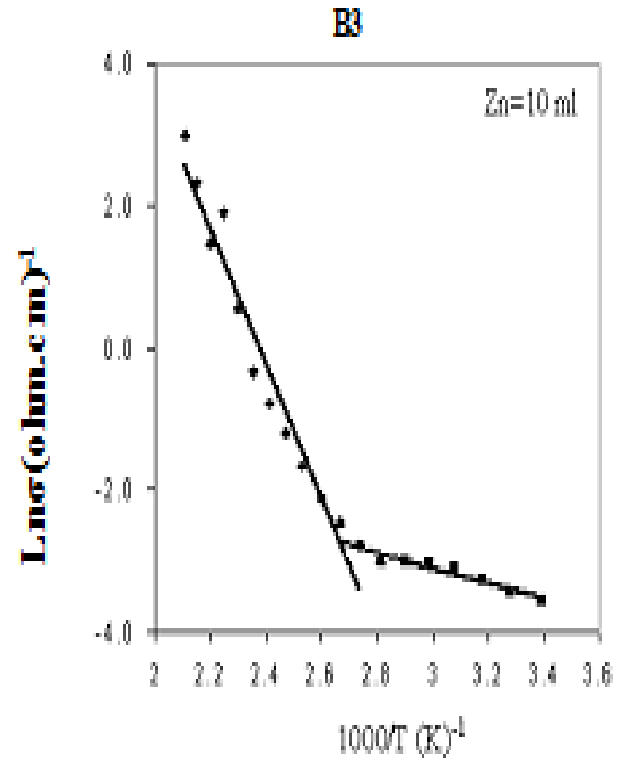
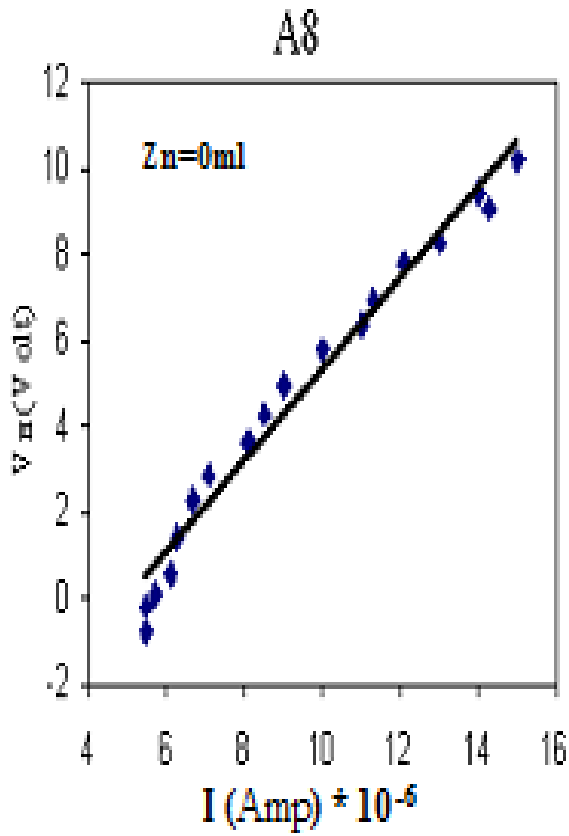


شكل (5) يمثل معامل الخمود لاغشية Zn: Cd: S : Cu وبتراكيز مختلفة من الخارصين بثبوت النحاس



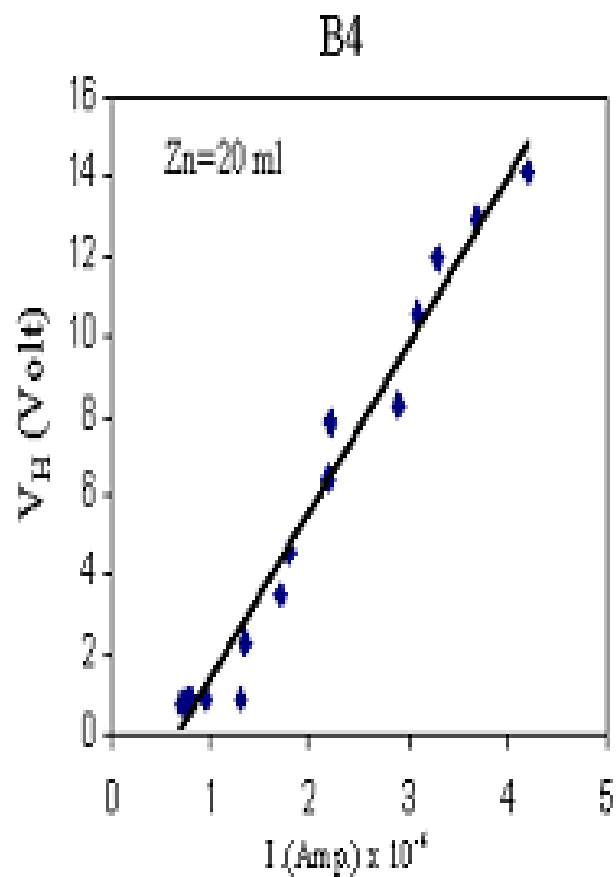
شكل (٦) تغير معامل الانكسار لأغشية Zn : Cd : S : Cu مع الطول الموجي وبتراكيز مختلفة للخارصين بثبوت النحاس.





شكل (7) يمثل علاقة التوصيلية الكهربائية مع درجات الحرارة  
 لاغشية Zn:Cu:S:Cd وبتركيز مختلفة للخارصين بثبوت النحاس





شكل (8) تغير فولتية هول  $V_H$  مع التيار  $I$  لاغشية Zn: Cd: S: Cu وبتركيز مختلفة من الخارصين

# PREPARATION AND STUDING SOME PHYSICAL PROPERTIES OF ZN:CD:S:CU QUATERNARY STRUCTURE THIN FILM BY CHEMICAL SPRAY PYROLYSIS.

H.S.AL-JUMAILI , M.H.SUHAIL AND W.BEDEAWY

E.mail:

## Abstract

A quaternary structure of Zn: Cd: S: Cu thin films were prepared by chemical spray pyrolysis method with different concentration of Zn and Cu in the solution. The structure and the component were examined by X-ray diffraction , which obtained that all the prepared thin films are polycrystalline and have many phases. The optical characteristics were measured by using a Uv-Vis. Spectrophotometer from the absorption and reflectance spectra within the range (200-1000 nm), such as the energy gap (Eg) , extinction coefficient (k) and the refractive index (n). We found energy gap changed with concentration and the components of the solution. The value of the energy gap ranged between (1.6-2.5 eV) and the high value of the extinction coefficient given when the quantity of Zn equal to 20ml in the solution and this value equal to 0.55 at wavelength equal 550nm. Also the value of refractive index takes a wide range, it's value decreased when the quantity of Zn was increased. From the D.C. conductivity measurements at the range (295-475K) obtained that the films have two activation energies varied with the variation of the temperature and the concentration of the elements in the compound. From the Hall effect measurements all films which doped by Cu were p-type.