



دراسة الخواص الفيزيائية لغشائي PbS, ZnS

أ.م.د. صبري جاسم محمد الحار

جامعة تكريت . كلية التربية . قسم الفيزياء

تمت في هذا البحث دراسة بعض الخواص الفيزيائية لغشائي PbS ZnS المحضرة بطريقة التبخير الحراري الفراغي بسمك (300nm) . تمت دراسة ثابت العزل الكهربائي وتم حساب فجوة الطاقة للأغشية المحضرة للانتقال المباشر و غير مباشر . وجد ان فجوة الطاقة للانتقال المباشر في درجة حرارة الغرفة لغشاء PbS (0.42eV) و لغشاء ZnS (3.53eV) . تم تلدين النماذج بدرجات حرارة (50-250) C وجد إن منحنى ثابت العزل الكهربائي الخيالي له قيمة عظمى ثم تبدأ بالتناقص مع زيادة الطاقة الفوتونية وان التلدين لم يؤثر على طبيعة المنحنى وانما يتناقص تناقصا بسيطا عند الطاقات الفوتونية العالية .

المقدمة

تتمتع الأغشية بخصائص فيزيائية تختلف عن خصائص المواد المكونة لها وهي في حالتها الحجمية (Bulk) [1]. حضرت دراسة الأغشية الرقيقة باهتمام الفيزيائيين منذ أكثر من قرن ونصف تقريبا" ابتداء من عام (1838) إذ حضر أول غشاء رقيق صلب بطريقة التحليل الكهربائي (Electrolysis) [2] .

فقد استعملت أغشية الذهب في عملية انعكاس الإشعاع [1] فضلا" عن استخدامها في صناعة المرشحات (Interference-Filters) والطلاءات العاكسة والمضادة للانعكاس (Anti reflective coatings) Reflective and والمرشحات القطعية (Edg filter) [1,3] تم استخدام الأغشية الرقيقة في أجهزة الذاكرة المغناطيسية وفي الدوائر المتكاملة (Integrate Circuits) كما استخدمت في دوائر الفتح والغلق وفي صناعة المقومات (Rectifiers) والترانستورات (Transistors) والمضخمات (Amplifiers) والثنائيات (Diodes) والخلايا الضوئية والمحاريير الإشعاعية (Bolometers) والكواشف (Detectors) [4] , كما استعملت في بناء الحاسبات الإلكترونية والمجاهر الإلكترونية لخفة وزنها وصغر حجمها وقدرتها الفائقة في أداء عملها , فضلا" عن استخدام الأغشية لطلاء بعض المواد لمنع تأكلها الكيماوي نتيجة الظروف الحياتية والتآكل الناتج عن تشغيل بعض الأجزاء في المكائن أو لإظهارها بالمظهر الجميل كما في طلاء المعادن الرخيصة بأخرى ثمينة لرفع قيمتها المادية والجمالية [5] .

كبريتيد الخارصين (ZnS) يعود إلى المجموعتين (II-VI) من أشباه الموصلات وهو مركب مهم حيث يستخدم في الخلايا الكهروضوئية المشعة Electro- Solar Cell Luminescence والتطبيقات الكهروبصرية الأخرى [6] . وهو عبارة عن مسحوق أبيض شفاف يتكون بتركيبتين بلوريتين هما (Wurtzite α) و (zinc-blend β) , يتغير إلى طور (α) عند (1293°K) عند الضغط الجوي الاعتيادي ولا يذوب نهائيا طالما إن درجة التسامي له تكون واطئة ويحل في الحوامض ولا يحل في الماء كما انه قليل السمية [7] . يستخدم في الصناعة وعلى مدى واسع في صناعة الأصباغ والشمع والزجاج الأبيض غير الشفاف , ويكون أساسا في صناعة الشاشات التلفازية وفي تكوين اللدائن المطاطية ويستخدم في إضاءة وتوهج وجوه الساعات, كما انه مبيد للفطريات, لذا فهو يستخدم في صناعة المراهم الطبية الخاصة بذلك . يكون تركيب كبريتيد الزنك أو ما يسمى بركائز الزنك مشابها" لتركيب الماس والاختلاف الوحيد هو أن الأساس في حالة (ZnS) مكون من ذرتين مختلفتين S و Zn بدلا من ذرتي الكربون المتشابهتين في تركيب الماس . توجد أربعة جزيئات (ZnS) في



كل خلية واحدة اعتيادية، وان كل ذرة (Zn) تكون محاطة بأربع ذرات (S) وعلى أبعاد متساوية (ربع طول قطر الخلية) مكونة أربع أواصر جزؤها الأكبر تساهمي وجزؤها الأصغر أيوني [8]

كبريتيد الرصاص (PbS) مركب شبه موصل معروف من المجموعة IV-VI، حيث يمتلك خواص توصيلية ضوئية Photo Conductive جيدة جدا في مدى الأشعة تحت الحمراء (800 - 3000 nm) عند درجة حرارة الغرفة، ويستخدم بشكل كبير في صناعة الخلايا التوصيلية الضوئية التي تستخدم للتطبيقات العسكرية والمدنية على حد سواء [9].

من معرفة التركيب البلوري للمواد و أبعاد الشبكة يمكن أن نحدد خواص عديدة للبلورات وعلى سبيل المثال الحجم والكثافة للذرات [10]. وهو مركب بلوري يمتلك التركيب البلوري للمركب (NaCl) [10]. وهذا يعني أن (PbS) يمتلك شبكة مكعبة الوجه Face Center Cubic [11] (FCC) وثابت شبكة بحدود $a=5.94\text{\AA}$ [12]. وتكون له أواصر أيونية - تساهمية التي فيها الأصرة الأيونية تتغلب على الأصرة المكافئة [13]، وهذا الاستنتاج يبين بان المركب (PbS) هو مماثل لتركيب المركبات الأيونية.

في عام (1956) اقترح Krebs [14] نظام الترابط لمركبات نوع (PbS) التي توضح ظهور الأواصر الأيونية - التساهمية في هذه المكونات، حيث تكون في مركب أيوني نقي • أيونات Pb^{+2} تمتلك ثلاثة مستويات شاغرة في حالة P-state بينما أيونات (S) لها زوج واحد من الإلكترونات في حالة S- State، وثلاثة أزواج من الإلكترونات في حالة P-State، لذلك يكون كل أيون كبريت محاطا بشكل ثماني السطوح بستة أيونات رصاص (Pb) وبنفس الطريقة كل أيون رصاص يكون محاطا بستة أيونات كبريت (S)

الجانب العملي

تم تحضير الأغشية (ZnS) و (PbS) باستخدام جهاز من نوع (Edwards E 306A) التبخير الفراغي طريقة لها استخداماتها الواسعة في تحضير الأغشية الرقيقة، إذ يمكن بواسطتها الحصول على أغشية عالية النقاوة. إن أساس عمل هذه الطريقة هو تكثيف المادة المتبخرة من حويض (Boat) مسخن لدرجة غليانها على سطح أساس بارد في جو مفرغ يصل إلى (10^{-6} Torr) لضمان مسار "حرا" للذرات من الحويض إلى القواعد. أن العامل الذي يحدد طبيعة الأغشية هو درجة حرارة الأساس أو المعاملة الحرارية، إذ تمتلك الأغشية المحضرة بالتبخير الحراري بالنسبة لمركبات (II-VI) وبدرجة حرارة الغرفة تراكيب حبيبية صغيرة ومقاومة عالية، التبخير أساسي لإنجاز الانتظامية (Uniformity) والتجانس، ونلاحظ عند ترسيب الأغشية بدرجات حرارة مرتفعة أو بواسطة تليدينها بعد

عمليات الترسيب أن حجم الحبيبات يزداد ونتيجة لذلك تقل المقاومة الكهربائية للأغشية مما يؤدي إلى زيادة نسبة التوصيلية الضوئية ، أما إذا شوبت هذه الأغشية فإنها سوف تصبح موصلًا "ضوئيًا فعالاً" .

الحسابات و النتائج

حساب فجوة الطاقة البصرية (E_g) للانتقال المباشر

تم حساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح

$$\alpha h\nu = A_0 (h\nu - E_g)^r \quad (1) \dots\dots\dots$$

حيث إن :

$$r = \frac{1}{2}$$

$$\alpha h\nu = A_0 (h\nu - E_g)^{1/2} \quad \dots\dots\dots (a-1)$$

$$(\alpha h\nu)^2 = A_0^2 (h\nu - E_g) \quad \dots\dots\dots (b-1)$$

وبرسم العلاقة بين $(\alpha h\nu)^2$ وطاقة الفوتون $\left(\frac{1240}{\lambda}\right)$ وبمد الجزء المستقيم أو المماس للمنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $((\alpha h\nu)^2 = 0)$ ، نحصل على قيمة فجوة الطاقة وهذا يحقق المعادلة $(h\nu = E_g)$ ، وهذه تمثل الطاقة البصرية الممنوعة للانتقال المباشر المسموح ، أي أن نقطة القطع سوف تمثل فجوة الطاقة البصرية الممنوعة للانتقال المباشر المسموح [17,16,15] .

الشكل (1) يوضح تمثيل فجوة الطاقة لغشاء ZnS وبسمك (300nm) ، حيث وجدت القيمة مساوية إلى (3.53eV) وهي مقاربة لما توصل اليه الباحثون [19,18] في درجة حرارة الغرفة. وقد وجد آخرون [22,19] أن فجوة الطاقة لهذا الانتقال هي (3.60eV) و (3.2eV) [19] ، ويعزى هذا إلى اختلاف ظروف التحضير وطريقته.

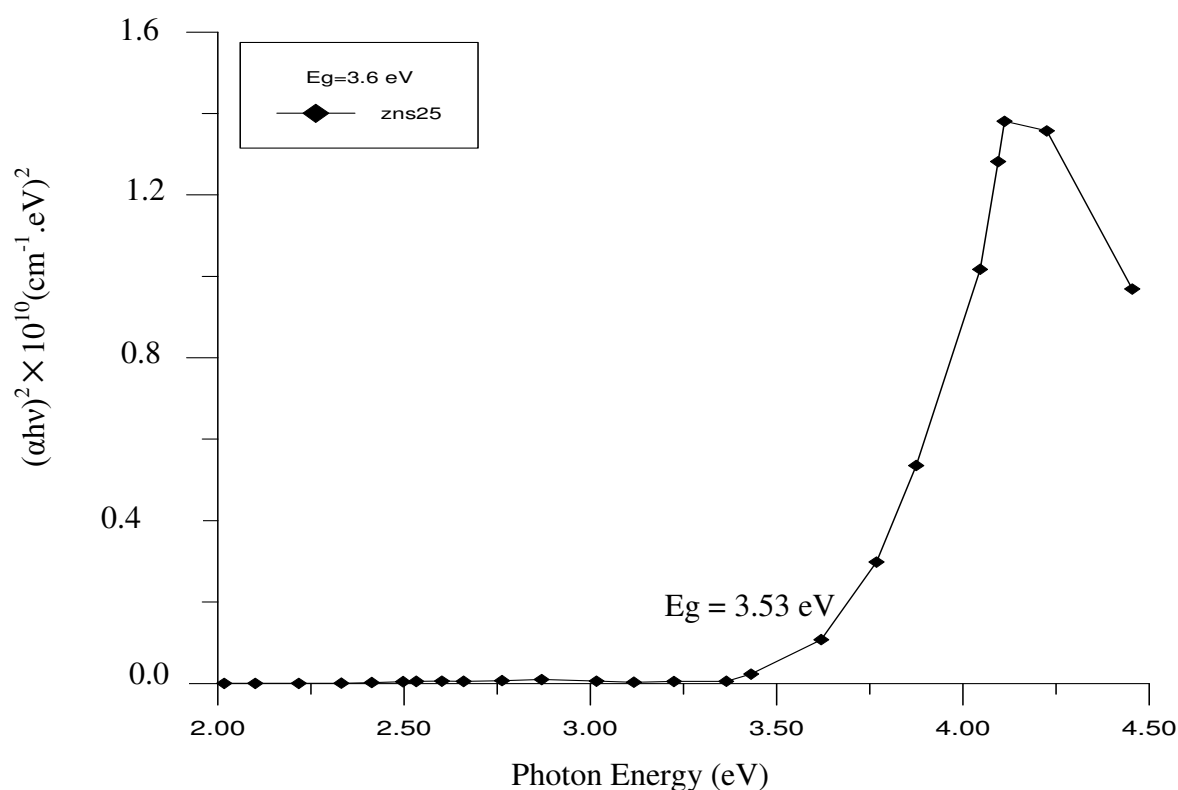
الشكل (2) يوضح قيمة فجوة الطاقة لغشاء PbS وهي (0.41eV) وهذه القيمة تقترب من التي توصل اليها الباحثون [13] ، ولأجل الدقة استعملنا مطياف الأشعة تحت الحمراء القريبة (F.T.I.R.) بدلا من مطياف الأشعة المرئية للأشعة فوق البنفسجية-UV (Vis.) ، ويعزى هذا الاختلاف البسيط الى ظروف التحضير وطريقته وسمك الغشاء .

أما الباحثون [21] فقد توصلوا إلى أن قيمة فجوة الطاقة البصرية الممنوعة لمادة (PbS) في هذا الانتقال هي ضمن المدى (2.8-0.4eV) ، وهذا الاختلاف الكبير يعزى إلى

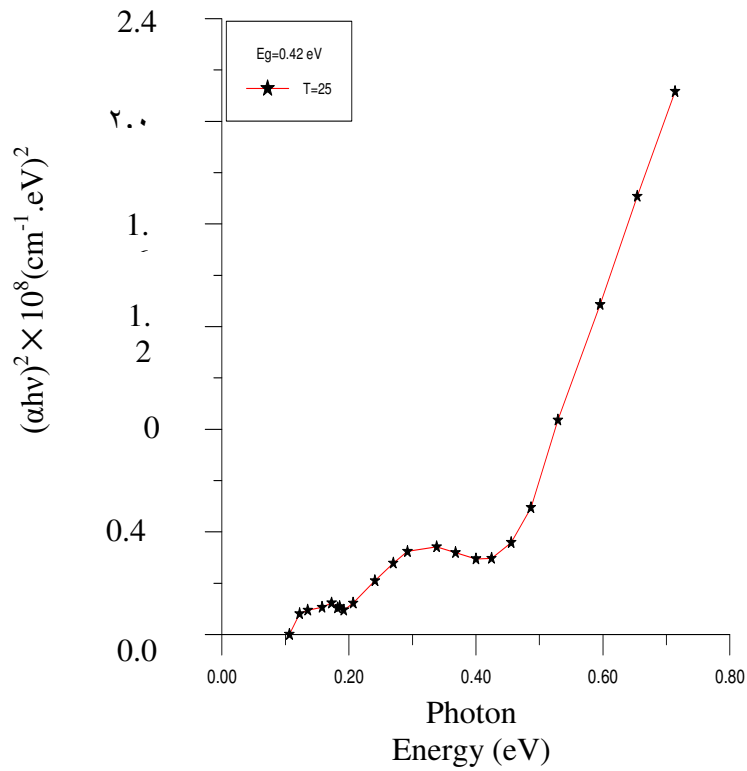
استعمال الأشعة المرئية فقط، ولكن البطاقة العالمية (ASTM) لفجوة الطاقة الممنوعة هي (0.41 eV) .

الأشكال (3) و (4) تبين قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح قبل و بعد إجراء تلدين الأغشية و بدرجات حرارة مختلفة لكل من ZnS, PbS, وأظهرت النتائج زيادة قيمة فجوة الطاقة الممنوعة بزيادة درجة الحرارة ويعزى ذلك إلى زيادة تبلور المادة ويؤدي إلى زيادة فجوة الطاقة الممنوعة.

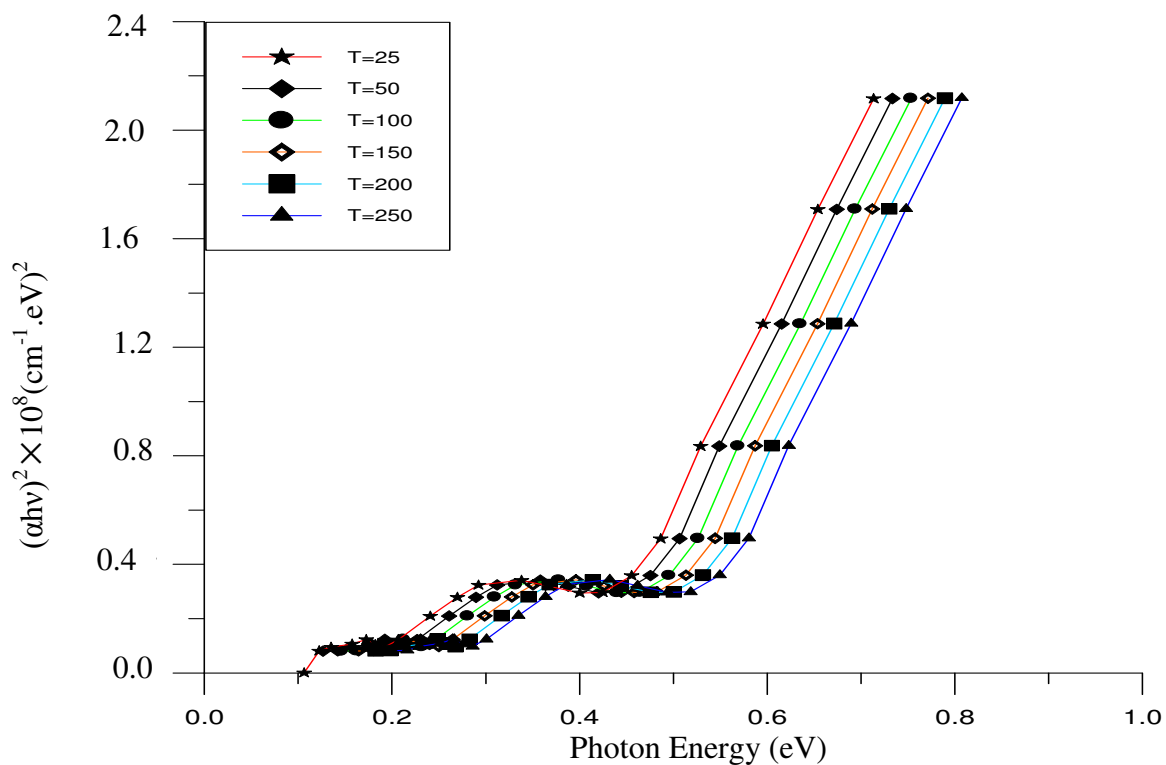
والأشكال (5) و (6) لغشائي (ZnS و PbS) للانتقال المباشر الممنوع المباشر قبل التلدين و بعد التلدين نلاحظ فيها زيادة فجوة الطاقة في حالة التلدين.



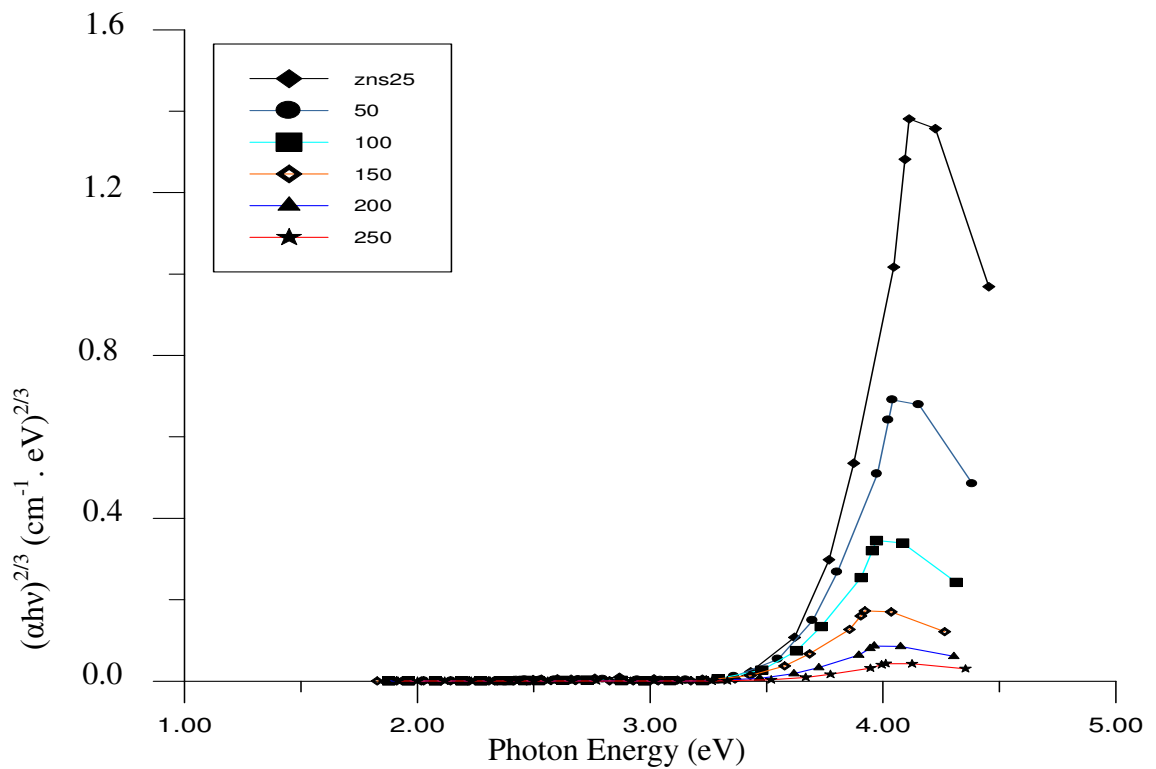
شكل (1) حساب فجوة الطاقة البصرية الممنوعة للانتقال المباشر المسموح لغشاء ZnS بدرجة حرارة الغرفة (25 °C) .



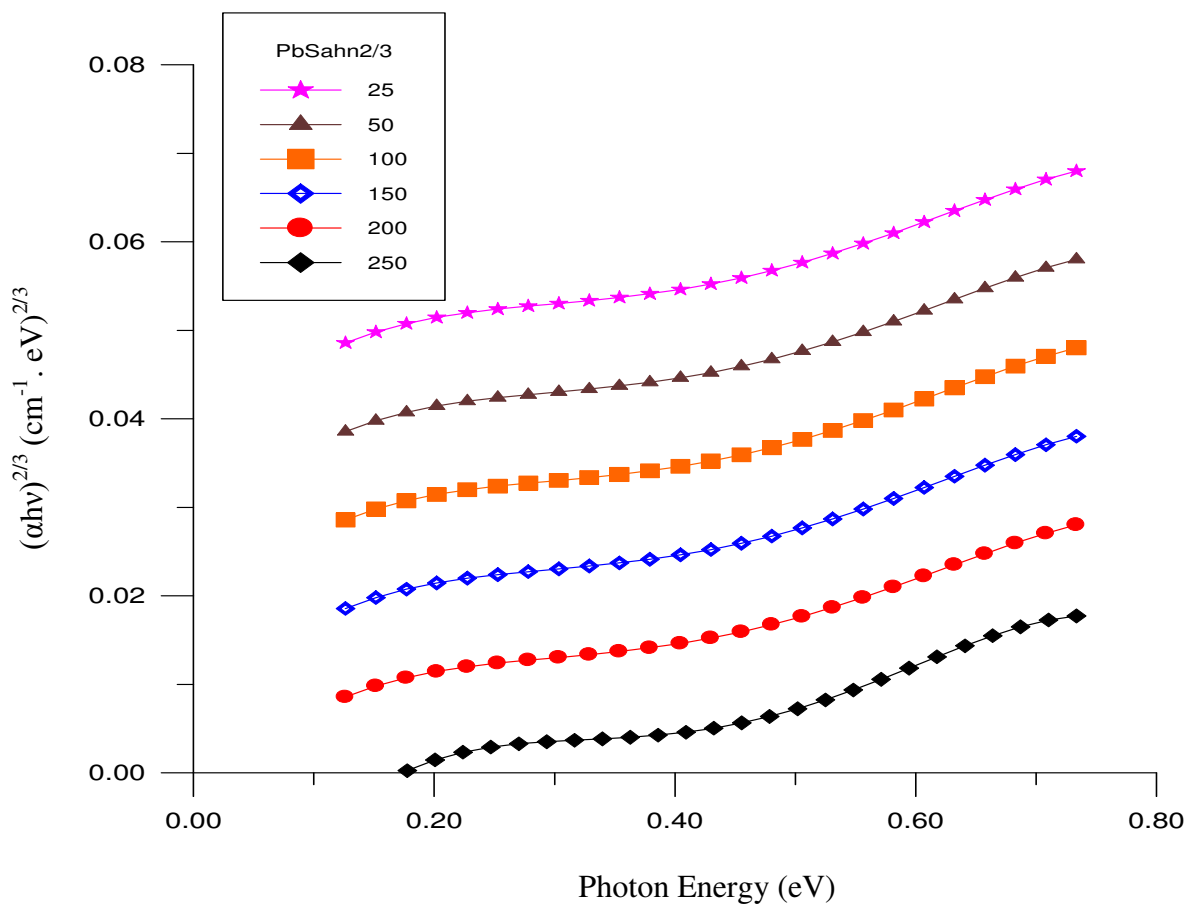
شكل (2) حساب فجوة الطاقة البصرية
الممنوعة للانتقال المباشر المسموح لغشاء PbS



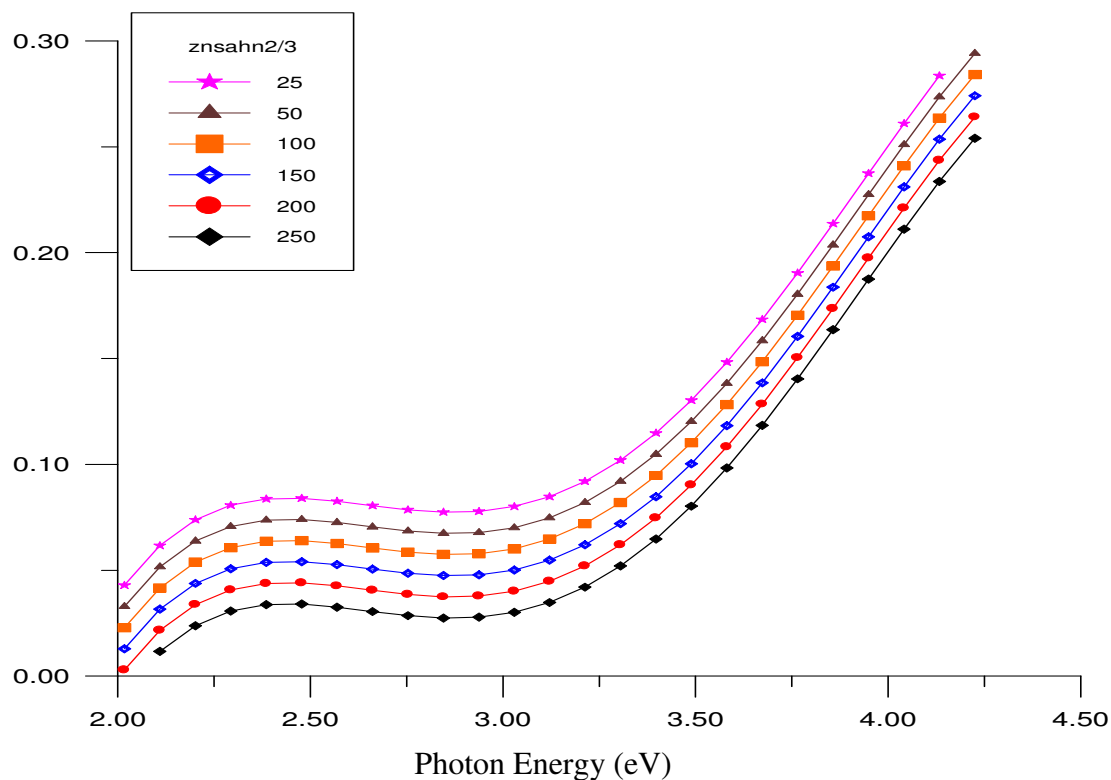
شكل (3) تغير فجوة الطاقة البصرية الممنوعة للانتقال المباشر المسموح لغشاء PbS وبدرجات حرارة مختلفة.



شكل (4) تغير فجوة الطاقة البصرية الممنوعة للانتقال المباشر المسموح لغشاء ZnS وبدرجات حرارة مختلفة.



شكل (5) تغير فجوة الطاقة البصرية الممنوعة للانتقال المباشر الممنوع لأغشية PbS وبدرجات حرارة مختلفة.



شكل (6) تغير فجوة الطاقة البصرية الممنوعة للانتقال المباشر الممنوع لأغشية ZnS وبدرجات حرارة مختلفة.

حساب فجوة الطاقة البصرية الممنوعة (E_g) للانتقال غير المباشر المسموح/ والممنوع

حسبت فجوة الطاقة البصرية الممنوعة وطاقة الفونون (E_p) المشارك في عملية الانتقال غير المباشر المسموح و الممنوع لأغشية (PbS , ZnS) ، حيث إن دور الفونون المشارك في هذا الانتقال هو حفظ قانوني حفظ الزخم والطاقة [49], ومن علاقة كل من طاقة الفجوة (PbS , ZnS) البصرية الممنوعة للانتقال غير المباشر المسموح والممنوع وطاقة الفوتون (hν) بمعامل الامتصاص حسب العلاقة :

$$(\alpha h \nu)^{1/2} = A_0^{1/2} (h \nu - E_g \mp E_p) \quad \text{.....(3)}$$

$$(\alpha h \nu) = A_0 (h \nu - E_g \mp E_p)^2 \quad \text{.....(4)}$$

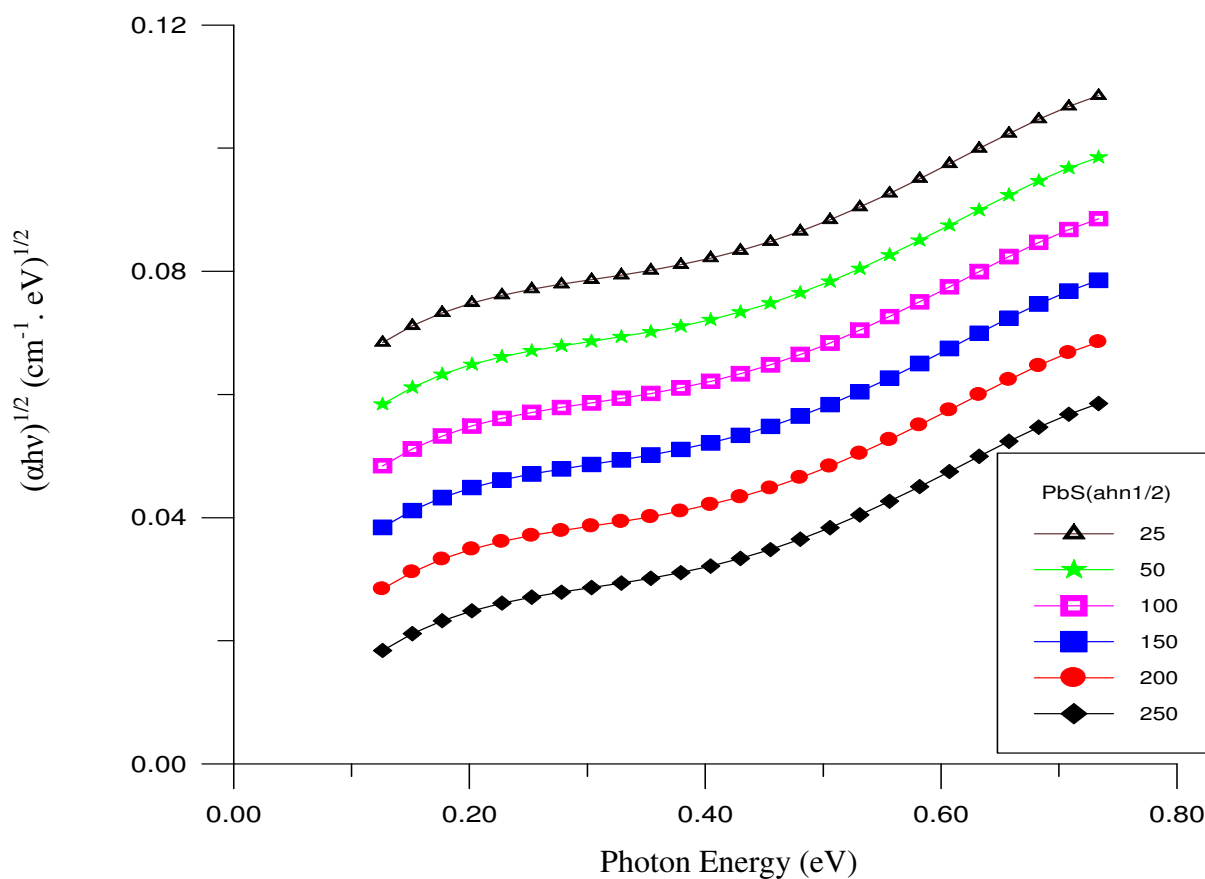
ومن رسم العلاقة بين $(\alpha h \nu)^{1/2}$ وطاقة الفوتون وعند النقطة $(\alpha h \nu)^{1/2} = 0$ يمكن إيجاد فجوة الطاقة الممنوعة كما في الأشكال (7) و (8) لأغشية (PbS , ZnS) قبل التلدين وبعد التلدين ونلاحظ زيادة فجوة الطاقة بعد التلدين .
يمكن حساب فجوة الطاقة البصرية الممنوعة للانتقال غير المباشر الممنوع من المعادلات التالية :

$$\alpha h \nu = A_0 (h \nu - E_g)^{1/3}$$

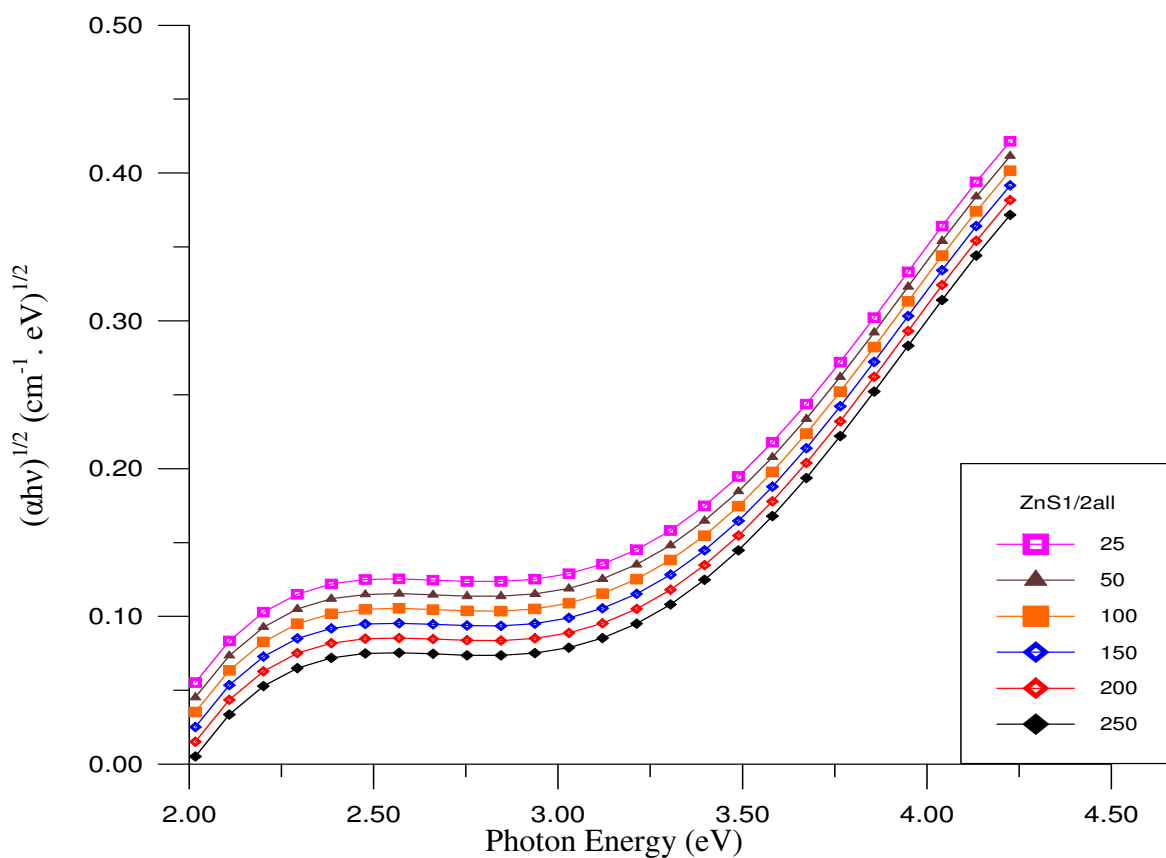
$$(\alpha h \nu)^{1/3} = A_0^{1/3} (h \nu - E_g)$$

$$E_g = \frac{1240}{\lambda_{nm}}$$

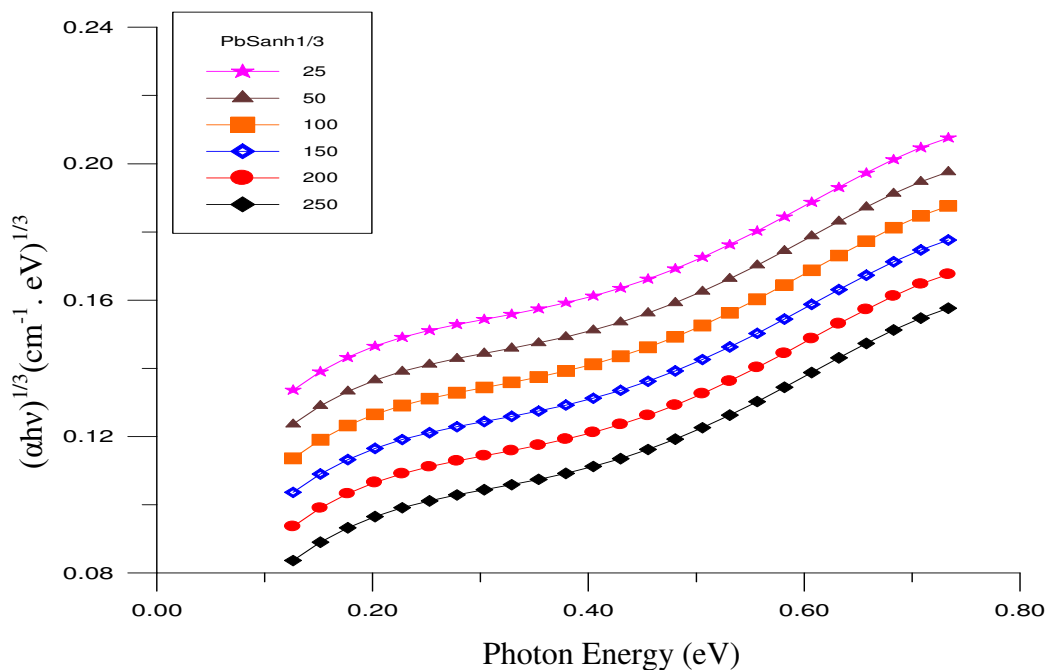
ومن رسم العلاقة $(\alpha h \nu)^{1/3}$ مع طاقة الفوتون نحصل على فجوة الطاقة البصرية الممنوعة للانتقال غير المباشر الممنوع كما في الشكلين (9) و (10) .



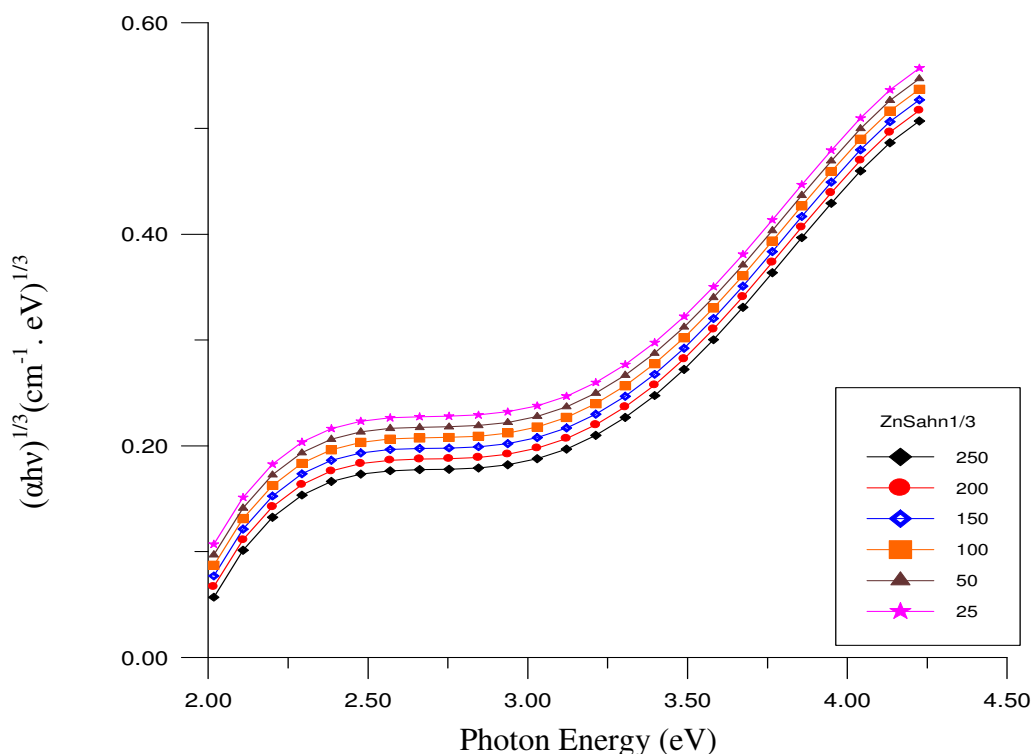
شكل (7) تغير فجوة الطاقة البصرية الممنوعة للانتقال غير المباشر المسموح لأغشية PbS وبدرجات حرارة مختلفة.



شكل (8) تغير فجوة الطاقة البصرية الممنوعة للانتقال غير المباشر المسموح لأغشية ZnS بدرجات حرارة مختلفة.



الشكل (9) تغير فجوة الطاقة البصرية الممنوعة للانتقال غير المباشر الممنوع لأغشية PbS وبدرجات حرارة مختلفة.



الشكل (10) تغير فجوة الطاقة البصرية الممنوعة للانتقال غير المباشر الممنوع للممنوع لأغشية ZnS وبدرجات حرارة مختلفة.

حساب ثابت العزل الكهربائي: (Dielectric Constant (€)

إن معامل الانكسار يحدث نتيجة تغير سرعة الضوء في الفراغ نسبة إلى سرعته في المادة باعتبار معامل الانكسار لمادة كمية معقدة تعطى بالعلاقة :

$$N = n_o + iK_o \quad \text{.....(5)}$$

حيث إن :

N : معامل انكسار المعقد.

n_o : الجزء الحقيقي لمعامل الانكسار المعقد.

K_o : معامل الخمود ويمثل الجزء الخيالي لمعامل الانكسار المعقد.

ويشير إلى حصول فقدان في الطاقة بسبب التفاعل بين الضوء وشحنة الوسط وما ينتج عنه من استقطاب لشحنات ذلك الوسط، وهذا الاستقطاب يوصف عادة بثابت العزل الكهربائي المعقد للوسط الذي يعبر عنه بالعلاقة [6] :

$$\epsilon \epsilon_o = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad \text{.....(6)}$$

حيث إن :

ϵ : ثابت العزل الكهربائي للمعقد للوسط .

ϵ_o : ثابت سماحية الفضاء الحر = 1 .

ϵ_1 : الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي .

ϵ_2 : الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي .

ويرتبط معامل الانكسار مع ثابت العزل بالعلاقة التالية [4 , 25] :

$$\epsilon = N^2 \quad \text{.....(7)}$$

وبالتعويض في المعادلة السابقة عن (N) نحصل :

$$(n_o + iK_o)^2 = \epsilon_1 + i\epsilon_2$$

ويمكن كتابة ثابت العزل بجزأيه الحقيقي والخيالي بالصورة الآتية:

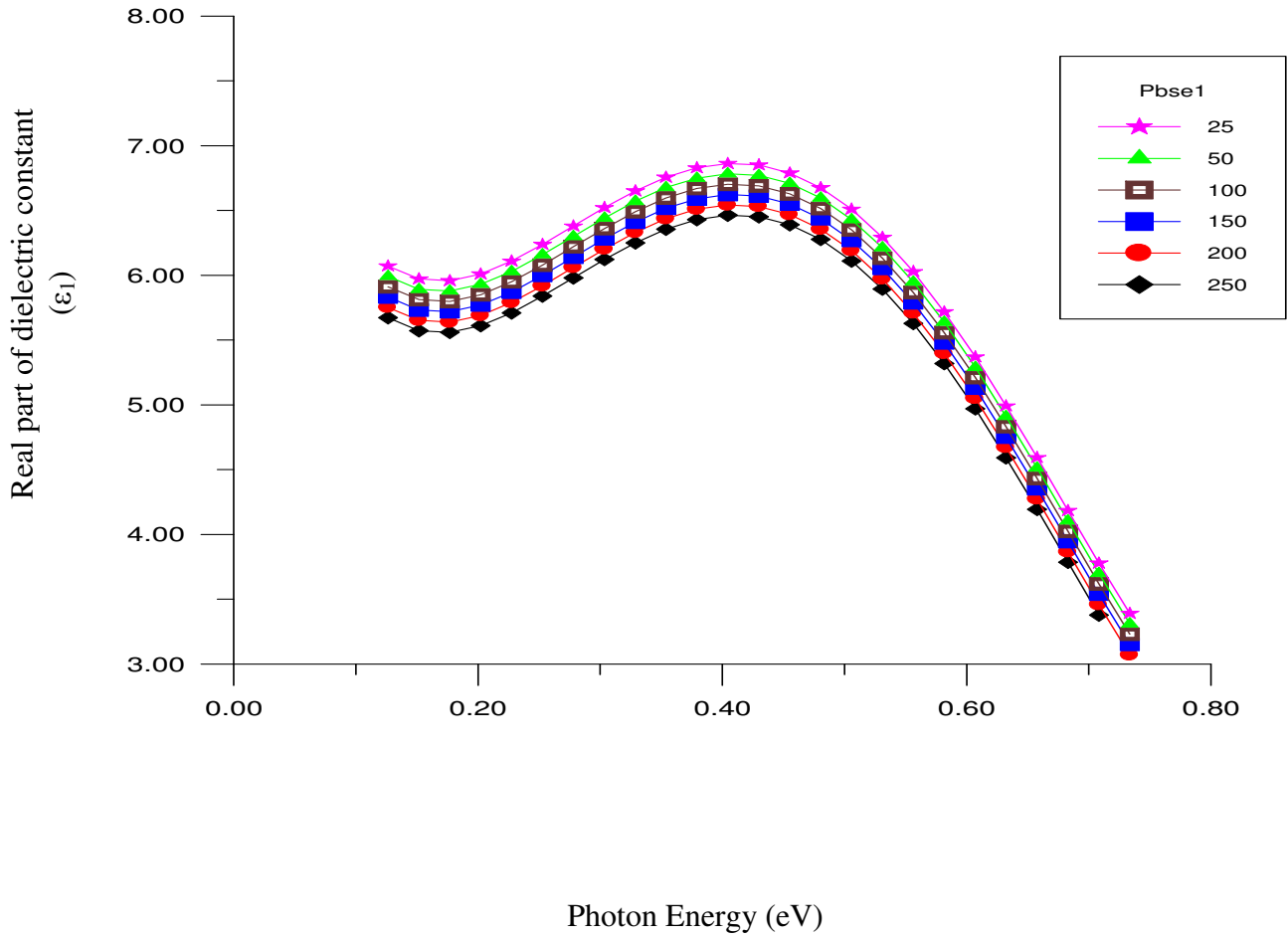
$$\epsilon_1 = (n_o^2 - K_o^2) \quad \text{.....(8)}$$

$$\epsilon_2 = 2n_o K_o \quad \text{.....(9)}$$

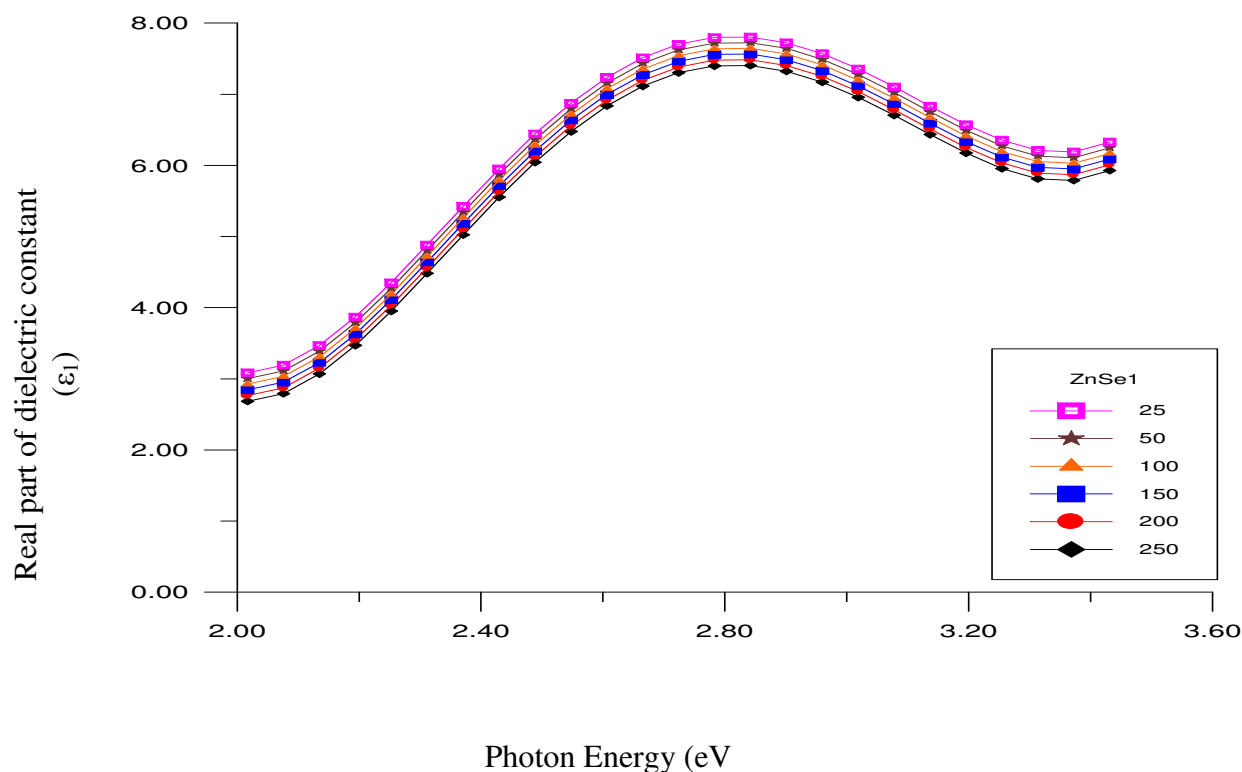
ومن المعادلتين الأخيرتين تم حساب ثابت العزل الكهربائي بجزئيه الحقيقي (ϵ_1)

والخيالي (ϵ_2) لأغشية (ZnS , PbS) لكل من النماذج قبل المعاملة الحرارية وبعدها .

توضح الأشكال (11) و (12) تغير ثابت العزل بجزئه الحقيقي مع طاقة الفوتون لنماذج الأغشية الرقيقة لمادة (PbS) ولمادة (ZnS) قبل المعاملة الحرارية وبعدها .



شكل (11) تغير ثابت العزل الكهربائي الحقيقي مع طاقة الفوتون لأغشية PbS وبدرجات حرارة مختلفة.



شكل (12) تغير ثابت العزل الكهربائي الحقيقي مع طاقة فوتون لأغشية ZnS وبدرجات حرارة مختلفة.

والأشكال (13) و (14) تبين تغير ثابت العزل الكهربائي الخيالي مع طاقة الفوتون الساقط قبل المعاملة الحرارية وبعدها لغشائي (PbS) و (ZnS) . نجد من المنحنيات :

1- أن الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي يتغير بصورة مشابهة لتغير معامل الانكسار وذلك لاعتماده على معامل الانكسار بموجب المعادلة :

$$\epsilon_1 = n_o^2 - K_o^2 \quad \dots\dots\dots(8)$$

2 . المعاملة الحرارية (التلدين) للغشاء لم يسبب تغيراً واضحاً في طبيعة المنحني لكنها سببت انخفاضاً قليلاً جداً في قيمة الثابت الحقيقي .

3 . إن منحنى ثابت العزل الخيالي الكهربائي قبل التلدين يبين بأنه توجد قيمة عظمى للثابت الخيالي, ثم يبدأ الثابت بالتناقص مع زيادة الطاقة الفوتونية . وهي تشابه منحنيات معامل الخمود.

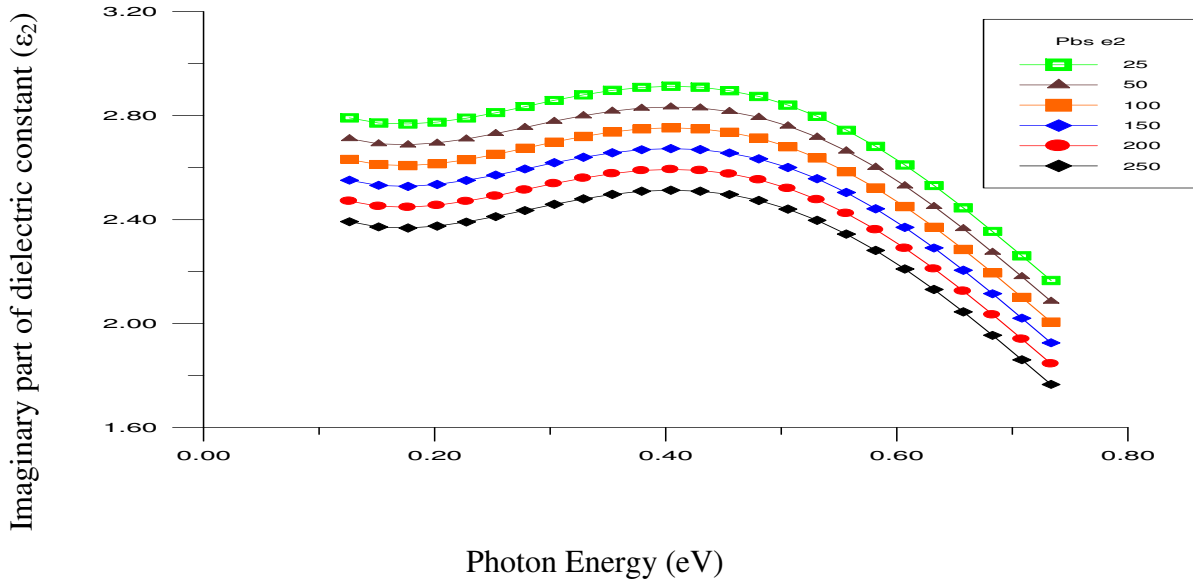
4 . يبين منحنى ثابت العزل الكهربائي الخيالي بعد التلدين أن طبيعة المنحنى لا تتغير تغيراً كثيراً وإنما تتناقص تناقصاً بسيطاً لثابت العزل الخيالي وخاصة عند الطاقات الفوتونية العالية.

الاستنتاجات

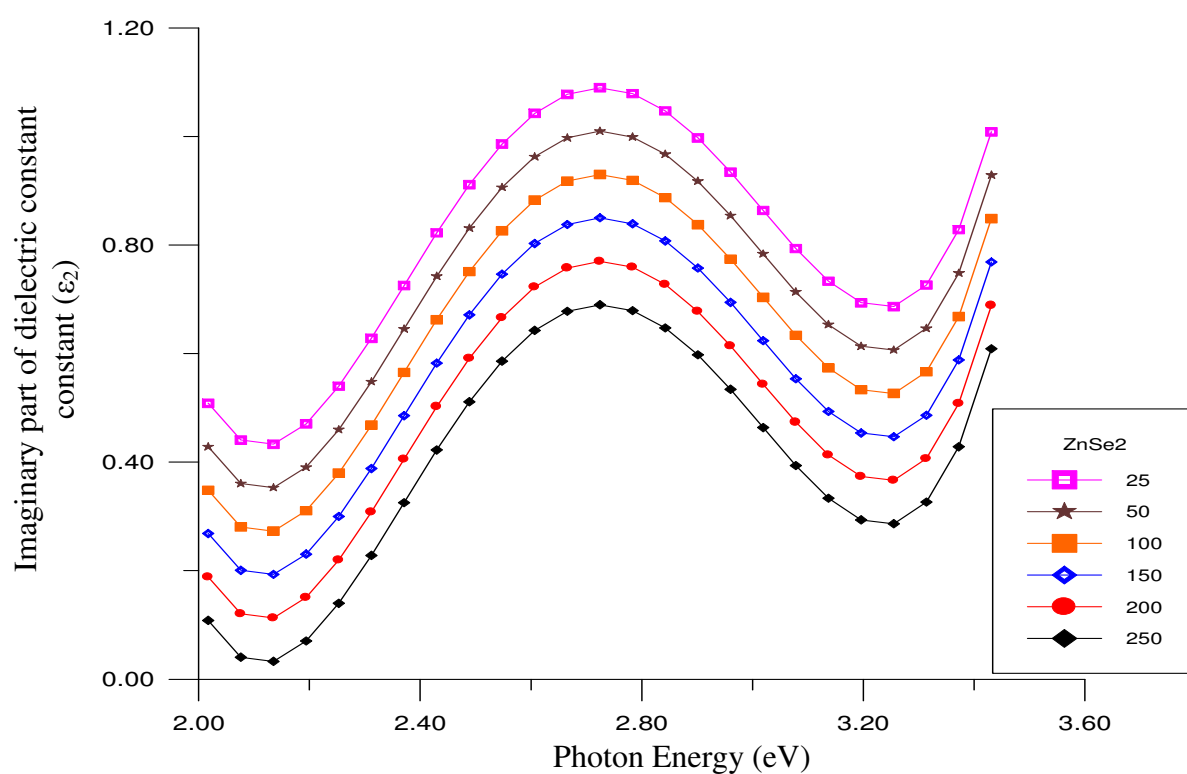
أظهرت نتائج البحث أن أغشية (PbS) ذات فجوات طاقة قليلة جداً (0.42 eV), وأن أغشية (ZnS) ذات فجوة طاقة مقدارها (3.53eV).

أظهرت الفحوصات البصرية أن امتصاص الغشاء (ZnS) يكون ضمن المنطقة فوق البنفسجية (UV), ولهذا تم الفحص بجهاز (UV - Vis.) , أما امتصاص (PbS) يكون ضمن المنطقة الحمراء القريبة, لذلك تتم دراسة الخواص البصرية في أجهزة (F.T.I.R). يتبين من النتائج أن التلدين لكل من الغشاءين يسبب زيادة قليلة جداً في فجوة الطاقة البصرية .

أن تأثير التلدين على ثابت العزل يتناقص قليلاً جداً وخاصة عند الطاقات العالية .



شكل (13) تغير ثابت العزل الكهربائي الخيالي مع طاقة الفوتون لأغشية PbS بدرجات حرارة مختلفة.



شكل (14) تغير ثابت العزل الكهربائي الخيالي مع طاقة الفوتون لأغشية ZnS وبدرجات حرارة مختلفة.



- 1- C.A.Neugebaur et al , John Wiley & Sons Inc. , NewYork, (1959).
- 2-K.L.Chopra, Mc. Graw- Hill Comp, New York , (1970)
- 3- H.G. Roshid , Ph.D , Thesis Al- Mustansrya University, (1996).
- 4- Lmaiss and Glang , (Mc. Graw)- Hill Comp ,New York , (1970).
- 5- R.W.Berry, P.M. Hall and T. Harris, Litton Education Publishing, NewYork, (1969).
- 6- S. Sapra, J. Nanda and D.D.Sarma , "Solid State Structural Chemistry Unit Institute of Science Bangolare , India, (2002).
- 7- G.H.Hawley , Eight Edition, Litton Educational Publishing , Inc, (1971).
- 8- B.Ray , First Edition ,Printed in Great Britain by Neill and Co. Ltd of Edinburgh, (1969).
- 9- L.Pintilie ,E.Pentia,I.Matei , J.Appl.,Phys.,Lett.,Vol.4, No.73, P:547, (1998).
- 10- W.W.Scanlon,J.Phys.Chem.Solid,Vol.4, No.423, (1959).
- 11- P.J.Lin-Chung , J.Phys.Chem.Solids, Vol.2, No.31, (1970).
- 12- D.Dalven,Infrared phusico,Vol.4, No.41, (1969).
- 13- Y.U.L. Ravich B.A. Efimova, New York, London, (1970).
- 14-H.Krebs, Acta Cryst., Vol.9, P:95, (1956).
- 15-M.N. Makadsi , Material Sciences , Baghdad University, (1990).
- 16- S.S. AL-Rawi,S.J. Shaker, Y.M. Hassan ,, Solid State Phyuics , AL- Mousul University, (1990).
- ١٧- غصون حميد محمد . رسالة ماجستير مقدمة إلى كلية العلوم - جامعة بغداد ، (2002) .
- 18-O.S.Lytvyn, Khomchenko V.S., J. Semiconductor Physics , Quantum Electronics and Optoelectronics, Vol.4, No.1, P:19-23, (2001).
- 19- Barbara L. Gabrial ,, Semausers Manual for Materials Science Editorial and Production Coordination by Carnes Publication Service Inc., (1985).
- 20- R.Nakano, N.Miura, Jpn , J.Appl. phys., Vol.l31, P:295-300, (1992).
- 21- M.G. Yousif , Solid State Physics , University of Baghdad, Vol.2, P:16, (1989).
- 22- M.Matyas.J.Kocka, prague , czechoslovakia , August, p: 24-28, (1987).



The study of physical properties for (PbS,ZnS) thin film

Sabrie Jassem Mohamad
University of Tikrit
College of Education

The physical properties of Zinc sulphide (ZnS) and lead sulphide (PbS) thin films prepared by the thermal evaporation vacuum were studied, With .thickness(300)nm on soda-glass at (R.T) degree and pressure (10^{-6} -Torr) .

In the range (330-900)nm for (ZnS) and (800-3000)nm for (PbS) , The energy gap of the direct and indirect allowed transitions were calculated. The energy gap of PbS (0.42 eV) and for ZnS (3.53 eV)

The effect of annealing at temperateres (50°C,150°C,200°C,250°C) for one hour. the physical properties were studied, the results concluded that the annealing leads to increase in the peaks height as well as their sharpness ,the results shows increasing in the films substance crystallization while the optical properties results lead to increase in energy gap.