دراسة تأثير التلدين على بعض الخواص البصرية لغشاء (ZnS_{70} : Cu_{30}) الرقيق

زهير ناجي مجيد

قسم الفيزياء ، كلية التربية ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

(تاريخ الاستلام: 19 / 2 / 2013 ---- تاريخ القبول: 4 / 4 / 2013)

الملخص

تم في هذا البحث دراسة تأثير التلدين على بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الخارصين (ZnS)المشوب بنسبة 30%من النحاس والمحضر بطريقة الرش الكيميائي الحراري وبدرجة حرارة C° (400) وبسمك (1000A°)وقد تم أيضا تلدين الغشاء المحضر لمدة ساعة واحدة بدرجة (450C°) . وأظهرت نتائج الفحوصات البصرية إن الخواص البصرية (الانعكاسية ومعامل الامتصاص ومعامل الانكسار) قد زادت قيمتها بعد التلدين حيث كانت قيمة الانعكاسية هي(0.0089) فأصبحت بعد التلدين (0.0186) وقيمة معامل الامتصاص فكانت ($0.172cm^{-1}$) فأصبحت ($0.211cm^{-1}$) أما قيمة معامل الانكسار فكانت (1.209) فأصبحت (1.316) بينما (فجوة الطاقة) قلت بسبب التلدين حيث كانت قيمتها (3.93eV) فأصبحت قيمتها (3.87eV) .

المقدمة النظرية

تعد تقنية الاغشيه الرقيقة واحده من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير المواد شبه الموصلة وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خصائصها الفيزيائية[1] . آذ تحظى الأغشية الرقيقة باهتمام اكبر لاستخدامها ضمن مجالات متعددة حيث تدخل في تصنيع العديد من مكونات الأجهزة الالكترونية الرقيقة والكواشف (Detectors) ومرشحات التداخل وتستخدم في عدد كبير من المجالات البصرية كتصنيع المرايا والألواح الزجاجية الحساسة للموجات الكهر ومغناطيسية.كذلك تدخل في صناعة الدوائر الكهربائية الدقيقة[2] وتمتلك الأغشية الرقيقة خواصا ومميزات قد لاتكون موجودة في أشكال المادة الأخرى حيث سمكها المتناهي في الصغر منحها تركيبا فيزيائيا نادرا يقترب من صفات التركيب أحادي التبلور وقد يتفوق عليه أحيانا،إذ أن الأغشية الرقيقة للمادة يختلف تركيبها البلوري عن تركيب المادة بشكلها الاعتيادي بجملة نقاط منها[3] :-

1- أن حجم البلورات في الأغشية الرقيقة اصغر من حجمها الطبيعي في المادة

2- يمكن أن تحتوي الأغشية الرقيقة على شوائب أعلى بكثير مما في المادة بشكلها الطبيعي ناتجة من طريقة التحضير.

3- العيوب النقطية في الأغشية الرقيقة تكون أكثر مما في بلورات المادة الطبيعية خصوصا في درجات حرارة أعلى من 0K° بسبب الحركة الاهتزازية حيث تهتز ذرات المادة في مواقعها محدثة عيوب نقطية.

إن فيزياء الحالة الصلبة هي احد العلوم المهمة التي تعنى بدراسة الخواص الفيزيائية المختلفة للمواد الصلبة التي تشمل الأواصر وترتيب الذرات واستقطاب الجزيئات وتصرفات الالكترونات الحرة والطليقة في المادة بالإضافة إلى الخواص الكهربائية للمواد النقية وتلك التي تحتوي على شوائب، إضافة إلى الخواص المغناطيسية والميكانيكية للمواد في درجات حرارية واطئة و تترتب ذرات المواد الصلبة على هيئة وحدات هندسية أولية تعيد نفسها بانتظام ضمن فضاء الجسم الصلب، وتبعا لدرجة الانتظام فان المواد الصلبة توجد بإشكال عديدة تتراوح في العادة بين أحادية البلورة (single crystal) التي تمثل أعلى درجة انتظام والعشوائية (Amorphous) التي تفتقر الى الانتظام البلوري.إن الخصائص البصرية للمواد الصلبة تعتمد على توزيعات الالكترونات في ذراتها وبالتالي فهي تعتمد على طريقة ترتيب وانتظام الذرات، لذا فان من متطلبات فهم هذه الخصائص ودراستها تحديد علاقتها بالخصائص التركيبية للمواد الصلبة بشكل عام وأشباه الموصلات بشكل خاص[4]..وتتاثر المواد شبه الموصلة بالحرارة والضوء والمجال المغناطيسي فضلا عن تأثير الشوائب، ونتيجة لحساسية المواد شبه الموصلة بهذه العوامل فقد أصبحت من المواد البالغة الأهمية في التطبيقات المختلفة [5].

المركب المستخدم في هذا البحثZnS :

كبريتيد الخارصين يعود الى المجموعتين (II-VI)من اشباه الموصلات وهو مركب مهم حيث يستخدم في الخلايا الشمسيه والتطبيقات الكهروبصريه الاخرى.[6]وهو احد مركبات الكبريتيد المعدنيه عباره عن مسحوق ابيض شفاف يتكون من تركيبتين بلورتين هما (αWurtzite)و(βZincblend)يتغير الى طور αعند درجة حراره(1293k°)عند الضغط الجوي الاعتيادي ولا يذوب نهائيا طالما ان درجة التسامي له تكون واطئه ويتحلل في الحوامض ولا يحل في الماء كما انه قليل السميه [7]ويستعمل ZnSكركيزه معدنيه اوليه لاستخراج الزنك الذي يكون شفاف او نصف شفاف بلون اصفر ولان ZnSوCdSتظهران حساسيه نحو المغناطيسيه والكهربائيه والاشعاع الجسيمي فقد استعملت بشكل واسع في الالكترونيات .وبتشويبها مع عناصراخرى تصبح مضيئه (Luminescent) ولهذا فالمركب يعتبر من الموادالمهمه في صناعه الدايود الباعث للضوء الازرق [8] .

التلدين

يقصد بعملية التلدين تعريض العينة (الغشاء الرقيق) الى درجة حرارة (450 C°)ولمدة ساعة واحدة.وقد أجريت عملية التلدين باستخدام فرن كهربائي ألماني المنشأ (Maxi –Centurion – Germany) .

بعض الثوابت البصرية التي تم دراستها في هذا البحث

1- الانعكاسية Reflectance

يمكن تعريف الانعكاسية بنسبة مقدار الطاقة التي تنعكس إثناء سقوط الشعاع على سطح الغشاء الرقيق الى مقدار طاقة الشعاع الساقط[9]. وتم حساب الانعكاسية وذلك من قانون حفظ الطاقة.

$$A+T+R=1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(1)$$

$$R=1-A-T \quad \ldots\ldots\ldots\ldots(2)$$

2- فجو ة الطاقة (Energy Gap)

تعرف فجوة الطاقة بأنها الطاقة اللازمة لإثارة (نقل) الالكترونات من قمة حزمة التكافؤ الى قعر حزمة التوصيل، أو هي فسحة الطاقة الموجودة بين حزمتي التكافؤ والتوصيل، وقد سميت بالمحظورة أو الممنوعة لأنها مكان خالي تقريبا من المستويات ولا تستقر فيها الالكترونات في اشباه الموصلات النقية وا ٍنما تتواجد فيها لفترة زمنية قصيرة جدا في اشباه الموصلات المشوبة وهذه الفجوة تحدد نوع المادة أصلبة وتم حساب قيمة فجوة الطاقة باستخدام المعادلة الآتية [10]

$$(\alpha\, h\, \nu) = A\ (h\nu - Eg)^{r} \quad \text{----------(3)}$$

حيث ان : α- معامل الامتصاص hν – طاقة الفوتون A- ثابت E_g – فجوة الطاقة r – مقدار اسي

وبتربيع المعادلة نحصل على هذه المعادلة

$$(\alpha h\, \nu)^{2} = A^{2}(h\nu - Eg) \quad \text{----------(4)}$$

حيث ان قيمة r هي ½ وهذه القيمة تدل على ان الانتقالات الالكترونية هي من النوع المباشر المسموح .

3- معامل الامتصاص Absorption Coefficient

يعرف معامل الامتصاص والذي يرمز له بالرمز (α) بأنه نسبة النقصان في فيض طاقة الإشعاع بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط [11]. ويعتمد على طاقة الفوتونات والطول ألموجي وكذلك طبيعة سطح الغشاء الرقيق وفجوة الطاقة لشبه الموصل وكذلك نوع الانتقالات الالكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة و تم حساب معامل الامتصاص من العلاقة [12] .

$$\alpha = 2.303 lA/t \quad ..(5)$$

حيث إن α: معامل الامتصاص ، t: سمك الغشاء ، A: الامتصاصية

4-معامل الانكسار Refractive index

وهو النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ الى سرعته في الوسط [13] وتم حساب معامل الانكسار من العلاقة الاتية [14] .

$$no = [(1+R/\ 1-R)^2 - (K_{\circ}+1)^2]^{1/2} \quad --(6)$$

الجانب العملي

لتحضير محلول ZnS تستخدم نترات الخارصين $ZnS(NO_3)6H_2O$الحاوية على (6) ذرات ماء ذات وزن مكافئ (297.47) ويذوب بحجم مناسب من الماء المقطر فيصبح المحلول مصدر لايونات الخارصين $(Zn)^{+2}$ أما مصدر ايونات الكبريت $(S)^{-2}$ فنحصل عليه من مادة الثايوريا $(SCNH_2)_2$ ويمزج المحلولين بنسب متساوية وحسب المعادلة الآتية:

$$Zn(NO_3)_2+(SCNH_2)_2+ 3H_2 \rightarrow ZnS+ 2NH_4NO_3CO_2+ H_2O \quad . (7)$$

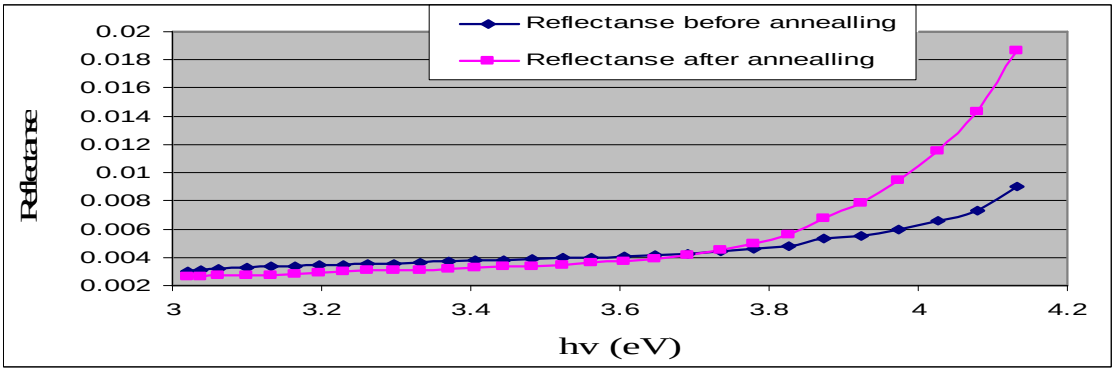
ومن ثم مزج الخليط مزجاً جيداً باستخدام خلاط مغناطيسي Magnetic Stirrer من نوع (MsH-300) ألماني الصنع لمدة ساعة للتأكد من عدم وجود راسب للمادة ومن ثم يتم ترشيح المحلول عبر ورقة ترشيح فنحصل على محلول رائق متجانس بعياريه (0.1) آما مادة التشويب فقد تم إذابة نفس الكمية من نترات النحاس (1.4)gm وهي حبيبات زرقاء اللون مع (100)ml من الماء المقطر ومن ثم وضعها على الخلاط المغناطيسي لمدة (30)min ثم يترك لمدة ساعة للتأكد من عدم وجود رواسب للمادة ثم ترشح وتخلط نسب من المادة الشائبة مع محلولZnS بالمقدار الأتي :30:70نسبة التشويب .

النتائج والمناقشة

تم دراسة النتائج على ضوء القيم التجريبية التي تم الحصول عليها بواسطة جهاز (UV) لقيم الامتصاصية والنفاذية و تم إيجاد قيم الانعكاسية وفجوة الطاقة و معامل الامتصاص ومعامل الانكسار كلها كو ال لطاقة الفوتون.

1- الانعكاسية Reflectance

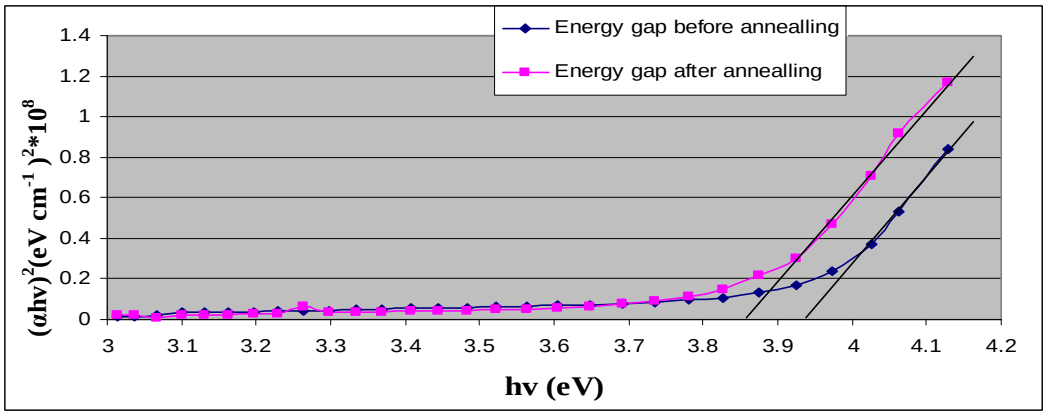
تم حساب الانعكاسية من طيف الامتصاصية والنفاذية باستعمال العلاقة(2) ويظهر الشكل (1)تغير الانعكاسية كدالة لطاقة الفوتون حيث نلاحظ ان الانعكاسية تزداد بعد التلدين وسبب ذلك يعود إلى زيادة تبلور المادة وتقليل العيوب البلورية وهذه النتيجة تقارب نتيجة الباحث [15].



الشكل رقم (1) الانعكاسية قبل وبعد التلدين

2- فجو ة الطاقة (Energy Gap)

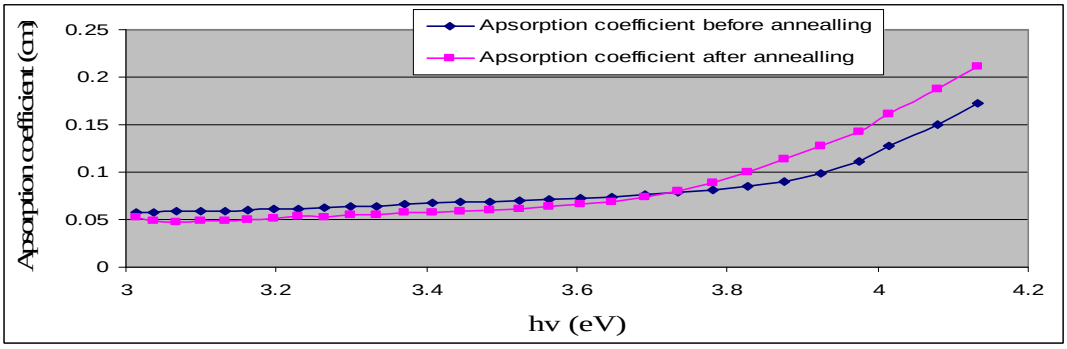
لغرض حساب فجوة الطاقة تم استخدام العلاقة (4) فقد تم رسم العلاقة البيانيـــة بـــين $(\alpha h\upsilon)^2$ وطاقـــة الفوتـــون ($h\upsilon$) لتعـــين فجـــوة الطاقة.ويتضح من الشكل (2) قيمة فجوة الطاقة حيث كانت قيمتها (3.974eV) قبل التلدين وأصبحت قيمتها بعد التلدين (3.875eV) ويتبين لنا إن التلدين أدى الى نقصان قيمة فجوة الطاقة وتفسير هذا النقصان هو ان الحرارة أدت الى توليد مستويات طاقة إضافية ضمن الفجوة المحظورة وبالقرب من حزمة التوصيل .مما يؤدي الى تقليل طاقة الفوتون المطلوبة لحصول الانتقالات الالكترونية المباشرة مما يجعل انتقال الالكترونات من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل أسهل وهذه النتيجة تقارب نتيجة الباحث [16-17].



الشكل رقم (2) فجوة الطاقة قبل وبعد التلدين

3- معامل الامتصاص Absorption Coefficient

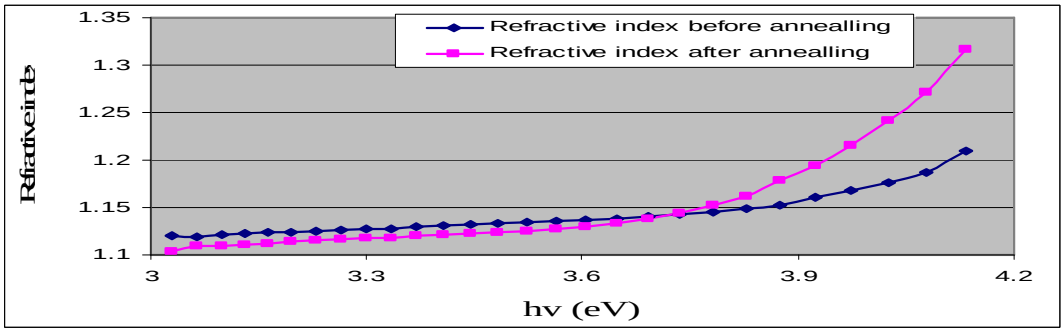
تم حساب معامل الامتصاص من العلاقة (5) والشكل (3) يمثل تغير معامل الامتصاص مع طاقة الفوتون قبل وبعد التلدين ونلاحظ من الشكل ان التلدين أدى الى زيادة معامل الامتصاص بسبب تولد مستويات مانحة داخل فجوة الطاقة قريبة من حزمة التوصيل وهذه النتيجة تقارب نتيجة الباحث [18].



الشكل (3) معامل الامتصاص قبل وبعد التلدين

4- معامل الانكسار Refractive index

تم حساب معامل الانكسار من العلاقة (6) والشكل (4) يمثل تغير معامل الانكسار مع طاقة الفوتون قبل وبعد التلدين ونلاحظ من الشكل ان التلدين أدى الى زيادة معامل الانكسار وقد يعزى ذلك الى اختلاف طبقة سطح الغشاء وتأثير الحرارة عليها وهذه النتيجة تقارب نتيجة الباحث [18].



الشكل (4) معامل الانكسار قبل وبعد التلدين

الاستنتاجات

1- ان غشاء (ZnS) الرقيق يمتلك فجوة طاقة تبلغ (3.97eV) للانتقال المبشر المسموح.

2- التلدين ادى الى نقصان فجوة الطاقة .

3- التلدين ادى الى زيادة في قيم الانعكاسية ومعامل الامتصاص ومعامل الانكسار.

المصادر

1- Chopra, K.L." Thin film Phenomena",London McGraw Hill (1969).

2- Smith R.A." Semiconductors", 2nd Edition (Cambridge - University press) (1989)

3- Leaver. K.D. " Thin Film," London Wykeham Publication (LTD) (1971).

4-S.S.AL-Rawi , " Solid State Physics " (1988) .

5- A .K. Abass, "Solar Energy Materials", Vol.10, (1988).

6- Sapra Sameer, Nanda. J and Sarma. D.D "Semiconducting Nanoparticales" Solid state and, structural chemistry unit institute of science Bangolar -560012, India (2002).

7- Berry. R.W, Hall .P.M and Harris .T , Thin Film Technology, Litton Education Publishing. New Yourk (1969).

8- M.S. Shinde, P.B. Ahirrao, I.J. Patil & R.S. Patil "Studies on nanocrystalline ZnS thin films prepared by modified chemical bath deposition methode "Indian Journal of pure&Applied physics .Vol.49,November2011,pp.765-768.

9- أسيل صبحي جاسم الحسني ، "تحضير ودراسة خواص أغشية Te & Cd المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، الجامعة ألتكنولوجيه (2004).

10- صابر جاسم محمد . "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لغشاء pbs ولغشاء ZnS » رسالة ماجستير . كلية التربية جامعة تكريت (2005) .

11- Jacques I. Ponkove ,, Optical Processes in Semiconductors Dove Publications lnc ., New York , (1975).

12- R. S. Longhrst. "Geometrical and Physical Optics" Longman Group. L T D . London -2nd Ed. (1976)

13- M . H . Suleiman & A. F . Basha. " The Solid Physics " . 1st Ed . Egypt (2000) .

14- ريما عبد العزيز عبدالله . " دراسة الخواص البصرية لغشاء ZnO المشوب بالفضة " . رسالة ماجستير . كلية العلوم الجامعة المستنصرية (2002) .

15- محمد شريف محمد علي الجواري. "راسة تأثير التشويب بالنيكل على الخواص البصرية والتركيبية لأغشية كبريتيد الخارصين ZnS النقي المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري " . رسالة ماجستير . كلية التربية جامعة تكريت (2009) .

16- G.Nabiyouni , R.Sahraei, M.Toghiany , M. H. Majles Ara and K.Hedayati. " Preparation and Characterization of nano structured ZnS thin films grown on glass and N-type si substrates using a new chemical bath deposition technique " Rev.Adv.Mater. Sci.27(2011)52-57 .

16- Dong. H. Wang, Jang. H. Ann, Kwun. N. Hui, Kwun. S. Hui and Young. G. Son "Structural and optical properties of ZnS thin films deposited by RF magnetron sputtering " nano scalereslett . Research letters . 2012, 7: 26

17- خالد حمادة ياسين "دراسة تأثير التشويب بالنحاس على بعض الخواص البصرية والتركيبية لأغشية ZnS الرقيقة والمحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري" رسالة ماجستير .كلية التربية جامعة تكريت (2009).

Study the effect of annealing on some optical properties of (ZnS) thin films dopped with 30% cu concentration

Zuheer Naji Majeed

Department of Physics , College of Education , Tikrit University , Tikrit , Iraq

(Received: 19 / 2 / 2013 ---- Accepted: 4 / 4 / 2013)

Abstract

In this search we study the effect of annealing on some optical properties of (ZnS) thin films dopped with copper which prepared by Chemical Spray Pyrolsis method at (400C°), thickness (1000A°) , and we sintering the prepared films at temperature (450C°) for (1 hour). The results show that the optical properties such as (Reflectance , Absorption Coefficient and Refractive index) increases after annealing . The Reflectance was increasd from (0.0089) to (0.0186) and Absorption Coefficient increasd from ($0.172cm^{-1}$) to ($0.211cm^{-1}$) and Refractive index increasd from (1.209) to (1.316) while the (energy gap) decreased after annealing from (3.93eV) to (3.87eV) .