تأثير التشعيع على الثوابت البصرية لأغشية ZnS المحضرة بطريقة التحليل الكيميائي الحراري

م.م شوقي خلف محمد
جامعة ذي قار/كلية العلوم

الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة الخواص البصرية لأغشية ZnS وأغشية ZnSالمشععة باستخدام طريقة الترسيب الكيميائي الحراري على قواعد من زجاج البوروسليكات بدرجة حرارة أرضية ℃ 300. سجل طيفي الامتصاصية والنفاذية لهذه الأغشية المحضرة في مدى الطيف (300-900nm).وحساب الثوابت البصرية :الانعكاسية(R)،معامل الخمود(k_o)،معامل الانكسار(n_o)، وثابت العزل الكهربائي الحقيقي والخيالي والتوصيلية الضوئية (σ).

١. المقدمة

تعد دراسة طبيعة التركيب البلوري والالكتروني للمادة باستخدام تقنية الأغشية الرقيقة من الطرق المهمة لمعرفة العديد من الخواص الفيزيائية والكيميائية والتي قد يصعب الحصول على خواصها وهي بشكلها الطبيعي ، حيث أحرزت هذه التقنية تقدما كبيرا في القرن العشرين، وقد تزامن هذا التقدم مع التوسع في استخدام الحاسب الالكتروني والأقمار الاصطناعية في منتصف العقد الخامس من القرن العشرين ،إذ أنها دخلت في تركيب العديد من الأجهزة الالكترونية ،(مقاومات،متسعات، دوائر متكاملة) كما دخلت في تصنيع الخلايا الشمسية. يتم الكشف عن صفات الأغشية من دراسة خواصها الكهربائية والضوئية ،حيث يمكن التعرف على طبيعة الانتقالات الالكترونية بين حزم الطاقة لأشباه الموصلات من دراسة طيف الامتصاص في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية من الطيف، [1].

نظرا لتعدد استعمالات الأغشية الرقيقة وأهميتها في مجال الإنتاج الصناعي وجب البحث عن طرائق مختلفة للتحضير تعطي أفضل خصائص وفي نفس الوقت كلفتها قليلة من حيث المواد اللازمة والأجهزة المستخدمة، لذلك تعتبر طريقة الرش الكيميائي الحراري إحدى الطرق المهمة المستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة [2 –3] هذه الطريقة مرجحة على غيرها للأسباب التالية: بساطة وقلة تكاليف الأجهزة المستخدمة ،إمكانية تحضير الغشاء وبالحجم المطلوب وبمساحات قد لايمكن الحصول عليها باستخدام طرق أخرى ، إمكانية الحصول على أغشية ذات مواصفات كهربائية وضوئية منتخبة وذلك عن طريق مزج عدة مواد أو تغيير تركيز العناصر الداخلة في تركيب الغشاء ، تعتبر طريقة مناسبة لتحضير أغشية رقيقة من مواد ذات درجات انصهار

عالية قد يتعذر تحضيرها بطرق أخرى[4]. حضرت أغشية (ZnS) باستخدام هذه الطريقة وقد تم الحصول على أغشية متجانسة وشديدة التلاصق بالزجاج وخالية من الثقوب الابرية،وتم تعريضها إلى جرعة منتخبة من أشعة كاما.

٢.العمل التجريبي

لتحضير أغشية ZnS تم استخدام كلوريد الزنك $ZnCl_2$ وزنه المكافئ 136.28gm\mol. وبنقاوة 99% ومجهزة من قبل شركة General purpose Reagent BDH-Limited Poole England حيث تم إذابة (0.681gm) من مادة كلوريد الزنك في 50ml من الماء المقطر وذلك للحصول على المحلول. ولإكمال الإذابة بشكل سريع وكامل، تم إضافة بعض القطرات من حامض (HCl) المخفف، فأصبح المحلول رائق عديم اللون ثم وضع في الخلاط مدة 25 دقيقة للتأكد من إذابة المادة بالماء المقطر بشكل تام وبذلك تم الحصول على محلول متجانس هو محلول كلوريد الزنك ، أما مصدر الكبريت فنحصل عليه من مادة الثايوريا ومن المنشأ السابق ذاته وحضر بنفس الطريقة السابقة بعدها مزج 50ml من محلول كلوريد الزنك مع محلول الثايوريا بمقدار 30ml وبذلك حضر المحلول المطلوب لترسيب أغشية ZnS وفق التفاعل الأتي

$$ZnCl_2 + CS(NH_2)_2 + 3H_2O \rightarrow 2NH_4Cl + ZnS + CO_2\uparrow + H_2O$$

وعند الترسيب يتحلل كلوريد الامونيوم عند درجة حرارة 300 ℃ إلى غاز الامونيا وغاز كلوريد الهيدروجين وبذلك نحصل على غشاء ZnS وفق التفاعل الأتي

$$2NH_4Cl + ZnS + H_2O \xrightarrow{300^\circ C} ZnS + 2NH_3\uparrow + 2HCl\uparrow + H_2O\uparrow$$

قيس سمك الأغشية باستخدام طريقة الوزن حيث توزن القاعدة الزجاجية قبل رش المحلول بعد التأكد من نظافتها بميزان من نوع ميتلر حساسيته gm 10^{-4} ثم يعاد وزنها بعد عملية الرش ويحسب سمك الغشاء من معرفة فرق الوزن وكثافة المادة المترسبة وأبعاد القاعدة الزجاجية[5 -6]. سجلت نفوذية وامتصاصية الأغشية الرقيقة باستخدام مطياف في المدى (900_300) نانوميتر وسجلت جميع القياسات في درجة حرارة الغرفة. وتم تحديد التركيب البلوري باستخدام طريقة حيود الأشعة السينية وهي مطابقة للمعلومات الموجودة في (ASTM_system) . وقد تم تشعيع الغشاء لمدة ١٤ يوما بأشعة كاما (Cs^{137})

3.النتائج والمناقشة

يوضح الشكل(1) تغير الانعكاسية R وطاقة الفوتون لغشاء ZnS قبل وبعد التشعيع تم حساب الانعكاسية من طيف الامتصاصية والنفاذية، وبموجب قانون حفظ الطاقة [7]:

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

ويوضح الشكل (1) الانعكاسية لأغشية ZnS غير المشععة والمشععة ، حيث نلاحظ أنّ الانعكاسية للأغشية ZnS تبدا بالزيادة بشكل تدريجي تبعاً لزيادة طاقة الفوتون ضمن مدى الطاقات (1.2-3.6eV) ثم تقل الانعكاسية لغاية الطاقة (4.0 eV) وقد ادى التشعيع الى نقصان فجوة الطاقة وكذلك حافة الامتصاص، أما عند التشعيع فان الانعكاسية تزداد قيمتها، يكون معدل تغير منحني الانعكاسية صغيرا عند الطاقات الصغيرة وفي المنطقة التي تبعد قليلا عن حافة الامتصاص يكون معدل التغير كبيرا في الانعكاسية عند طاقات الفوتون الكبيرة ، ويزداد أكثر بعد التشعيع تم حساب معامل الخمود للأغشية المحضرة قبل وبعد التشعيع من المعادلة الآتية [6]:

$$k_o = (\alpha \lambda / 4\pi) \quad .....(2)$$

حيث

λ: يمثل الطول الموجي للإشعاع الساقط، ويلاحظ ان معامل الخمود (k_o) يرتبط بمعامل الامتصاص (α). . وفي الشكل(2) نلاحظ انخفاض قيمة معامل الخمود k_o للغشاء بعد التشعيع ويكون هذا التغير كبيرا لكلا الحالتين عند الطاقات العالية .

الشكل(3) يمثل العلاقة بين معامل الانكسار(n_o) وطاقة الفوتون للغشاء قبل وبعد التشعيع وكما موضح في المعادلة[8] : $n_o = [(1+R/1-R)^2 - (k_o^2+1)]^{1/2} + [1+R/1-R] \quad ...(3)$

نلاحظ بأن نتائج الحالتين يتفقان، يكون تغير منحني معامل الانكسار(n_o) مع طاقة الفوتونات صغيرا عند الطاقات الواطئة وفي المنطقة التي تبعد قليلا عن حافة الامتصاص يزداد معدل تغير معامل الانكسار بسرعة عند الطاقات العالية، في الشكل (4) نرى العلاقة بين الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي (ε_1) وطاقة الفوتون للغشاء قبل التشعيع وبعده حيث يزداد ثابت العزل بزيادة طاقة الفوتون ضمن المدى الطاقة (1.5_3.5)eV وبعدها ينخفض بصورة كبيرة وان طبيعة تغير الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي مع طاقة الفوتون مشابهة لطبيعة تغير معامل الانكسار مع طاقة الفوتون وهذا يتفق مع العلاقة [9] :

$$(\varepsilon_1 = n_o^2 - k_o^2) \quad ...(4)$$

حيث يكون تأثير معامل الخمود قليلاً جداً مقارنة بتأثير معامل الانكسار، نلاحظ أن ذروة قيم ثابت العزل

الكهربائي الحقيقي تزداد بصورة تدريجية بزيادة طاقة الفوتون للغشاء غير المشع، وان ذروة قيم ثابت العزل الكهربائي الحقيقي في حالة التشعيع اقل منها للحالة غير المشعة. يوضح الشكل (5) العلاقة بين الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي (ε_2) وطاقة الفوتون للغشاء قبل وبعد التشعيع ، ويلاحظ ان طبيعة تغيره مع طاقة الفوتون مشابهة لطبيعة تغير معامل الخمود مع طاقة الفوتون، إذ نجد انه يتزايد بشكل تدريجي عند الطاقات الواطئة ومن ثم نحصل على زيادة سريعة عند الطاقات الفوتونية العالية والسبب في ذلك هو ارتباط معامل الخمود مع هذا الثابت بالعلاقة [9]:

$$\varepsilon_2 = 2n_o k_o \quad \text{.... (5)}$$

أما في الشكل (6) نرى العلاقة بين التوصيلية (σ)وطاقة الفوتون ،تم حساب التوصيلية الكهربائية من العلاقة الآتية:

$$\sigma = \varepsilon_2 \omega \varepsilon_o \quad \text{..... (6)}$$

حيث ε_o : سماحية الفراغ

ω :التردد الزاوي

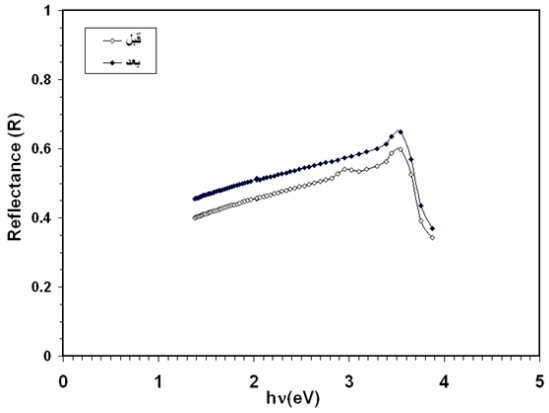
ونلاحظ ان التوصيلية تزداد بعد تشعيع الغشاء ZnS.

4.الاستنتاجات

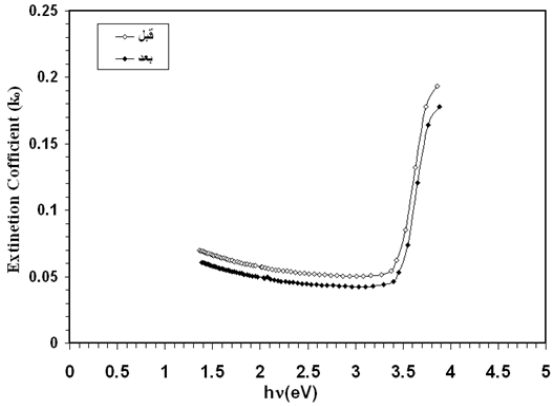
١. الانعكاسية لغشاء ZnS تزداد عند تعريض الغشاء إلى التشعيع عما هو عليه قبل التشعيع، ومعامل الانكسار يزداد بعد التشعيع والجزء الخيالي لثابت العزل

٢. نقصان معامل الخمود لغشاء ZnS بعد تشعيعه والجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي . ونقصان التوصيلية عند تشعيع الغشاء ZnS.

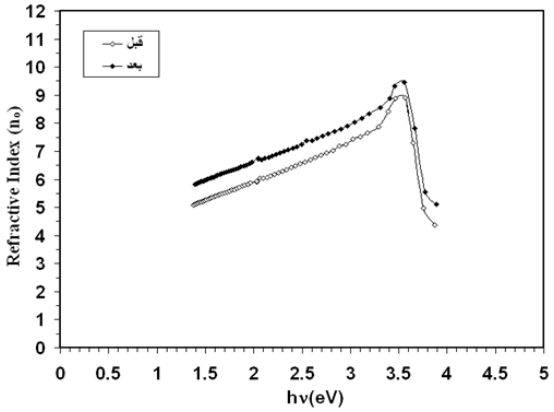
٣. الفائدة العملية من هذا البحث لاستخدامه في التطبيقات العملية في مجال تصنيع الخلايا الشمسية والكواشف.



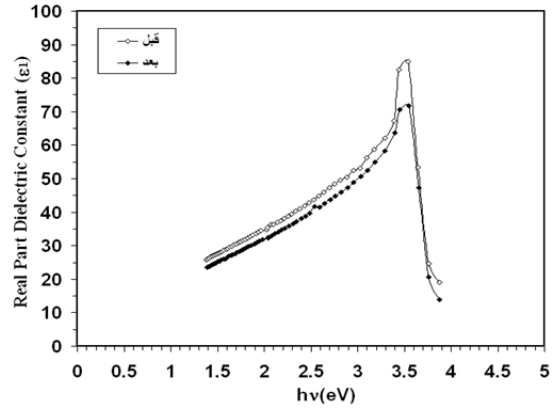
الشكل (١) تغير الانعكاسية (R) كدالة لطاقة الفوتون لغشاء ZnS



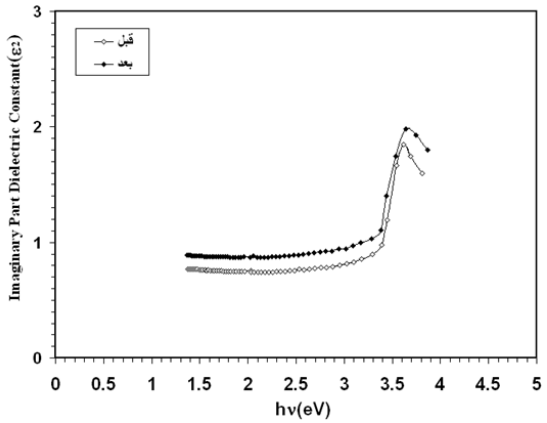
الشكل (٢) تغير معامل الخمود (ko) كدالة لطاقة الفوتون لغشاء ZnS



الشكل (٣) تغير معامل الانكسار (no) كدالة لطاقة الفوتون لغشاء ZnS



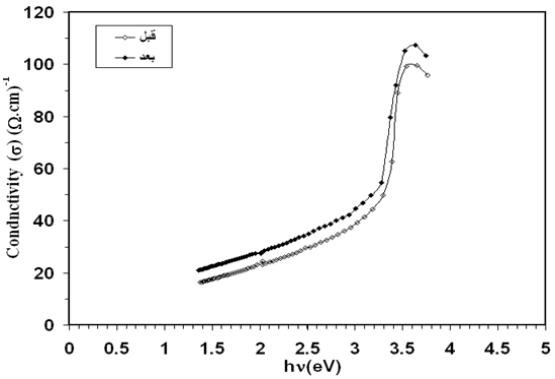
الشكل (4) تغير الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي (ε_1) كدالة لطاقة الفوتون لغشاء ZnS



Abstract

The optical properties of ZnS thin films and irradiation ZnS thin films have been studied in this research using the chemical spray pyrolysis method on borosilicate glass bases at temp.300℃ . The transmission and absorption spectra of these thin films in the spectral range (300-900nm). The following optical constants have been calculated: Reflectance, extinction coefficient, refractive index, real and imaginary parts of the dielectric constant and conductivity.

الشكل (5) تغير الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي (ε_2) كدالة لطاقة الفوتون لغشاء ZnS



الشكل (6) تغير التوصيلية (σ) كدالة لطاقة الفوتون لغشاء ZnS

المصادر:-

1- Martin A.G.,"Solar cells operating principles technology", (1982).

2- A.K.Abass, Z.A.Ahmed and R.E.Taheir, phy. Stat. sol. (a) 97,(1986).

3- A.K. Abass, Solid state communications , 61, 507, (1987).

4- O.P. Agnihotri, M.T.Mohammed , A.K. Abass and K.I.Arshak, Solid state comun.,47,195, (1983).

5- A.K.Abass ,F.Y.M.Al-Eithan and R.H.M.ISHO, phys.stat.sol.(a)89 , 225,(1985).

٦- نادر فاضل حبوبي، خضير عباس مشجل، عبد الكريم حسين داغر - " *تأثير شائبة الكلور على الانتقالات الإلكترونية لأغشية اوكسيد النحاس*

المحضر بطريقة الرش الكيميائي الحراري"، الجامعة المستنصرية، ١٩٩٣.

7- J. Hua, H. Rui-Au, W. Gui-Qing, W. C. Xuebao, vol. 17, no. 1, p. 131, (2002).

8- Joy George, C. K. Valsala kumari, J. of Crystal Growth, vol. 63, p. 233, (1983).

9- T. Carlton and A. Roos, "*Solar Energy Materials*", vol. 10, p. 105-119, (1984).