تأثير تغيير كل من درجة حرارة القاعدة (T_s) والتركيز المولاري (M) على بعض الخواص البصرية لأغشية Sn_2S_3 الرقيقة والمحضرة بتقنية الرش الكيميائي الحراري

عبدالمجيد عيادة ابراهيم[1] ، رائد عبدالوهاب اسماعيل[2] ، فارس ماهر أحمد[1]

[1] قسم الفيزياء ، كلية التربية ، جامعة تكريت ، تكريت ، العراق

[2] قسم العلوم التطبيقية ، الجامعة التكنلوجية ، بغداد ، العراق

الملخص

تم تحضير أغشية Sn_2S_3 الرقيقة المتعددة التبلور على قواعد زجاجية بواسطة تقنية الرش الكيميائي الحراري و بتغيير درجة حرارة القواعد (T_s=250,270,290,310 C°) و أستخدام محلول ثاني كلوريد القصدير ($SnCl_2$) والثايويوريا [$CS(NH_3)_2$] مع تغيير التراكيز المولارية للمحاليل(M=0.05,0.1,0.15,0.2) .

تم دراسة بعض الخواص البصرية لأغشية Sn_2S_3 الرقيقة باستخدام قياسات طيف النفاذية البصرية (T) والانعكاسية (R) وضمن مدى الطول الموجي (300-1000 nm).

لقد أظهرت نتائج القياسات أن النفاذية البصرية (T) تزداد مع زيادة درجة حرارة القاعدة (T_s) وانها تقل مع زيادة التركيز المولاري (M) .وكذلك تبين أن قيمة فجوة الطاقة البصرية (E_g) تقل مع زيادة كل من درجة حرارة القاعدة (T_s) والتركيز المولاري (M) .

المقدمة

أن الحصول على الاغشية الرقيقة للمواد الشبه موصلة لفتت أنتباه الكثير من الباحثين في السنوات الاخيرة وذلك لميزاتها الفريدة وتنوع خصائصها وتطبيقاتها الواسعة، مثل استخدام الاغشية الرقيقة في صناعة الخلايا الشمسية لما تمتلكها من امتصاصية عالية للأشعة الساقطة عليها[1,2]، وكذلك أستخدامها في الألياف البصرية وفي تصنيع الكواشف الكهروبصرية[3].

يطلق مصطلح الأغشية الرقيقة عادة على طبقة أو عدة طبقات من ذرات المادة لايتعدى سمكها مايكرومترواحد أو عدة نانومترات ، ولأنها رقيقة وهشة (سهلة التشقق) لذلك يجب ترسيبها على مادة صلبة مثل (الزجاج او السليكون او المعادن) والتي تستخدم كقاعدة ترسيب وتسمى القاعدة الاساسية [4]. تمتلك الاغشية الرقيقة خصائص ومميزات لاتكون متوفرة في تراكيب المواد الاخرى ، فحقيقة سمكها المتناهي في الصغر وكبر نسبة السطح الى الحجم منحتها تركيبا فيزياويا فريدا يضاهي تركيب أحادية البلورة أحيانا ، وتتمتع بخصائص فيزيائية تختلف عن خصائص المواد المكونة لها وهي في حالتها الحجمية[5] .

لقد نالت مادة Sn_2S_3 اهتماما ملحوظا خلال السنوات الاخيرة بسبب نجاحها في التطبيقات الضوئية ، ساعدها ذلك على سهولة تحضيرها بنوعية جيدة بدرجة حرارة الغرفة وامتلاكها فجوة طاقة كبيرة مباشرة [6]. وهذه المادة هي من أشباه الموصلات التي تتكون من عنصري القصدير Sn والكبريت S وهما من المجموعة (الرابعة–السادسة)(IV-VI) من الجدول الدوري [7]. وهي ذات نظام بلوري معيني قائم (Orthorhombic) ، ولديها ثلاث زوايا قائمة ،لكن اضلاعها مختلفة الطول ويمكن تشبيهها بالصندوق[8] . وهي متعددة التبلور (Polycrysalline) حيث تتكون من حبيبات بلورية كثيرة لها احجام مختلفة وعشوائية التوزيع ،ويمكن عن طريق ضبط عملية التبلور تقليل عشوائية التوزيع [9]. وأن هذه المادة تمتلك خصائص مميزة كفجوة طاقة كبيرة حيث تتغير من (0.95 eV)[10] الى (2.2 eV) [11].

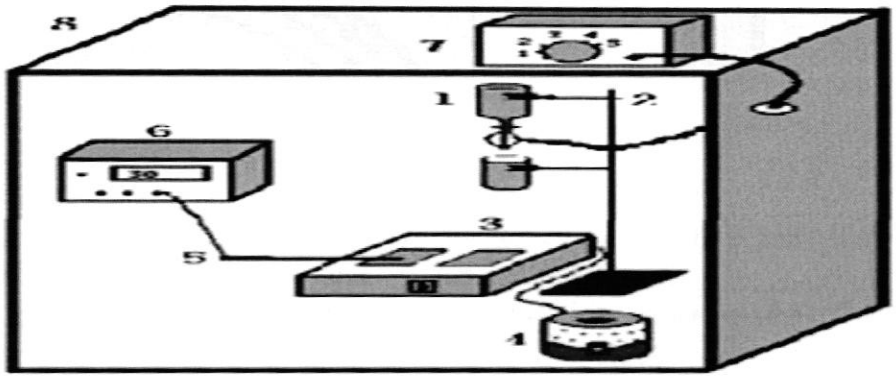
الجانب العملي

تم الحصول على أغشية Sn_2S_3 الرقيقة باستعمال منظومة الترسيب الكيميائي الحراري الموضحة في الشكل (1-1) ،وذلك بأذابة مادة ثاني كلوريد القصدير المائي($SnCl_2$)و التي تكون على شكل حبيبات ذات لون وردي فاتح بوزن جزيئي (189.61 g/mol) وبنقاوة (99.9%) وتكون مصدر لأيونات القصدير Sn^{+2} وتذاب في خليط الميثانول (CH_3OH) والماء المقطر بنسبة 1:1 .أما مادة الثايويوريا [$CS(NH_2)_2$] بوزن جزيئي (76.12) وبنقاوة (99.9%) فهي تكون مصدر لايونات الكبريت S^{+2} وتذاب في الماء المقطر .

جرت عملية الترسيب على القواعد الزجاجية وتثبيت قيمة درجة حرارة قاعدة الترسيب (T_s) مع القيام بتغيير قيم التراكيز المولارية (M= 0.05,0.1,0.15,0.2) .ومن ثم تغيير قيم درجات الحرارة للقواعد الزجاجية (T_s =250,270,290,310 C°) مع تثبيت قيمة التركيز المولاري للمحلول المحضر. علما ان التغيير في درجة حرارة القواعد يتم عن طريق تغيير قيم فرق الجهد المسلط بواسطة مجزئ للجهد والموصل الى السخان. تم تثبيت المسافة العمودية بين جهاز الرش وقاعدة السخان الكهربائي بقيمة (29±1 cm). تم اجراء الرش بفترات زمنية متقطعه ،أذ تم الرش لمدة (8sec) ثم يتبعه توقف لمدة (2 min) وذلك لان عند الرش تنخفض درجات حرارة القواعد الزجاجية نتيجة ترسب المحلول البارد عليها وبعد التوقف يتم اعطاء الوقت اللازم للقواعد لأجل الوصول الى درجة الحرارة المطلوبة لنماء الغشاء .ومن ثم يتم تكرار عدد مرات الترسيب لبناء طبقات الغشاء .وبعد اتمام عملية الترسيب تركت العينات لمدة (1 hr) لغرض تبريدها حتى

الوصول ألىدرجة حرارة المختبر وبالتالي الوصول الى عملية النماء البلوري للغشاء.

1.جهاز الرش ، 2. حامل حديدي ، 3. سخان كهربائي
4. مجزئ جهد ، 5. مزدوج حراري ، 6. عداد رقمي , 7.ضاغطة هواء



الشكل (1-1) منظومة الترسيب الكيميائي الحراري

أن ألية الحصول على الغشاء الرقيق Sn_2S_3 هي :

$$SnCl_2+CS(NH_2)_2+3H_2O \xrightarrow{\geq 230C^\circ} 2NH_4Cl+SnS+CO_2\uparrow+H_2O\uparrow$$

$$2NH_4Cl+SnS+H_2O \xrightarrow{Heat} SnS+2NH_3\uparrow +2HCl+H_2O\uparrow$$

وللحصول على Sn_2S_3 يتم خلط القصدير Sn مع الكبريت S بنسبة 2:3 .

لغرض حساب سمك أغشية Sn_2S_3 الرقيقة المحضرة فقد استخدمت العلاقة الاتية للحصول على سمك الغشاء (d) :[12]

$$d\ (nm)= \Delta m/ \rho_m A \qquad (1\text{-}1)$$

حيث أن:

Δm: فرق الوزن للعينة بعد وقبل الترسيب (gm).

ρ_m : كثافة المركب الكيمياوي Sn_2S_3 وقيمتها (ρ_m=4.74 g/cm^2).

A: مساحة العينة (cm^2)

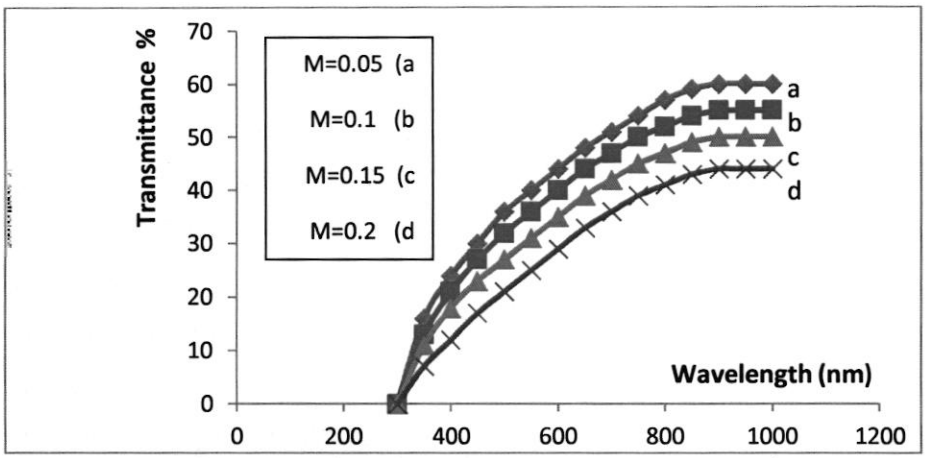
يعتمد طيف النفاذية (T) بشكل كبير على مستويات الطاقة الذي يرتبط بدوره بالتركيب البلوري والكيميائي للمادة، كذلك يعتمد على عامل مهم وهو سمك الغشاء اذ بزيادة السمك تقل نفاذية الغشاء ويعزى الى ان السمك الكبير يؤدي الى حصول ظاهرة الامتصاص البصري وبالتالي توهين جزء كبير من الشعاع الساقط على الغشاء .ويوجد هناك عامل مهم هو وجود العيوب السطحية وخشونة السطح فانهما يعملان على زيادة تشتت الاشعاع الساقط وبالتالي نقصان نفاذية الاغشية. لغرض معرفة بعض الخصائص البصرية مثل النفاذية (Transmittance) (T) وبالتالي الحصول على قيمة فجوة الطاقة البصرية (Optical Energy Gap)(Eg) لأغشية Sn_2S_3 الرقيقة المحضرة بتراكيز مولارية مختلفة ودرجات حرارة مختلفة للقواعد الزجاجية ، فقد اجريت قياسات طيف النفاذية باستخدام جهاز (UV/VIS Spectrophotometer) ذي الحزمتين والمجهز من قبل شركة (Cintra-5-GBC Scientific) وعند مدى الطول الموجي(300-1000 nm).

النتائج والمناقشة

تم دراسة تأثير مختلف ظروف التحضير والمتمثلة بتغيير قيم درجات حرارة القواعد (T_s=250,270,290,310 C°) وتغيير قيم التراكيز المولارية للمحاليل المذابة (M=0.05,0.1,1.5,0.2) على طيف النفاذية البصرية (T) لأغشية Sn_2S_3 الرقيقة والمحضرة بتقنية الرش الكيميائي الحراري .

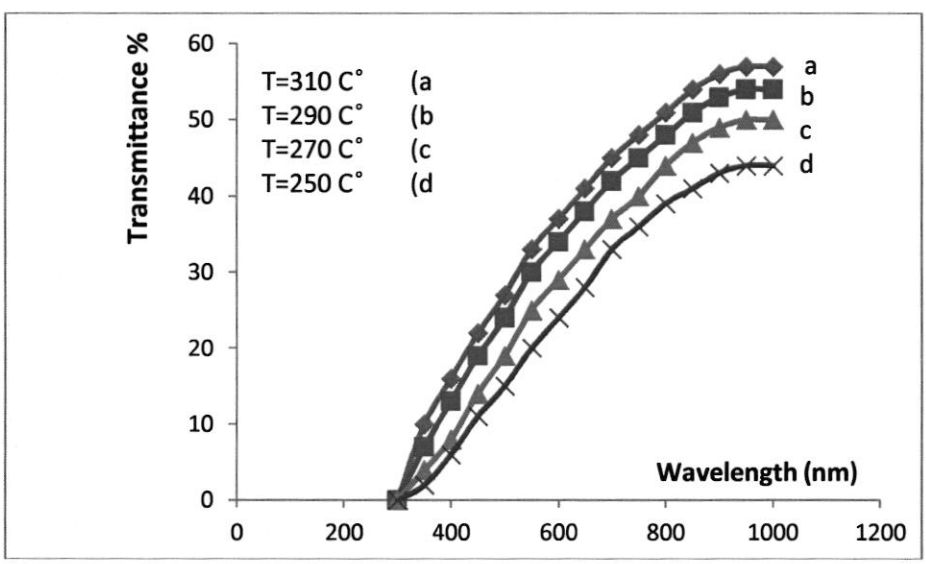
الشكل (2-1) يوضح تأثير تغيير التراكيز المولارية للمحاليل المذابة (M=0.5,0.1,1.5,0.2) مع تثبيت درجة حرارة قاعدة الترسيب (T_s=310 C°) . نلاحظ من الشكل في جميع الاغشية المحضرة وجود زيادة غير حادة في طيف النفاذية البصرية وبصورة تدريجية عند المنطقة المرئية مع بعض الاشباع عند المنطقة تحت الحمراءتصل الى اكثرمن (85%) وكذلك نلاحظ تغيرا نسبيا لحافة الامتصاص والتي تمثل الحد الفاصل بين المنطقة التي يكون فيها امتصاص الضوء عاليا والمنطقة التي يكون فيها امتصاص الضوء قليلا (المنطقة الشفافة للضوء) والتي تتوافق مع المفاهيم النظرية لفجوة الطاقة ،علما ان حافة الامتصاص تمثل خاصية للمادة .

نلاحظ من الشكل ان طيف النفاذية ينخفض مع زيادة التركيز المولاري عند أطوال موجية أعلى من حافة الامتصاص .وذلك لان الزيادة في تركيز أيونات القصدير الموجبة (Sn^{+2}) في المحلول المذاب يؤدي الى زيادة في الحجم الحبيبي لبلورات الغشاء وبالتالي زيادة في سمكه مما يقلل من نفاذية الغشاء المحضر .علما ان قيمة الحجم الحبيبي تم التوصل اليه من خلال اجراء نتائج مجهر القوة الذري (AFM).



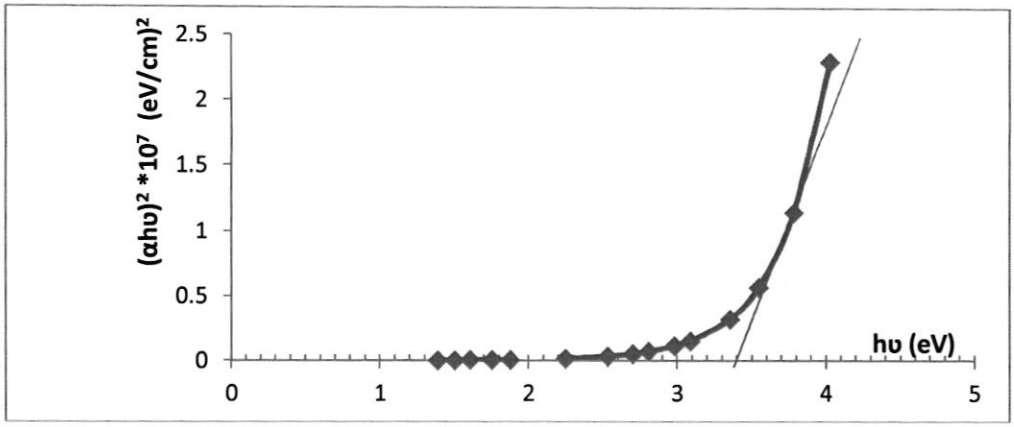
شكل(2-1) طيف النفاذية لغشاء Sn_2S_3 الرقيق المحضر بتراكيز مولارية مختلفة والمرسب بدرجة حرارة قاعدة (T_s=310 C°)

كما يوجد تأثير لتغيير درجات حرارة قاعدة الترسيب (T_s=250,270,290,310 C°) على طيف النفاذية ،كما موضح في الشكل (3-1) . حيث ان زيادة درجة حرارة قاعدة الترسيب تؤدي الى زيادة طيف النفاذية، ويعزى هذا الى أن زيادة درجة حرارة القاعدة تؤدي الى تناقص عدد الذرات التي تصل الى سطح الارضية الزجاجية وكذلك تبخر جزيئات الماء وبالتالي تناقص معدل الحجم الحبيبي (وهذا ماأظهرته نتائج مجهر القوة الذري AFM) والذي يؤدي الى ان سمك الغشاء يقل ايضا ،وبالتالي فأن النفاذية البصرية تزداد.

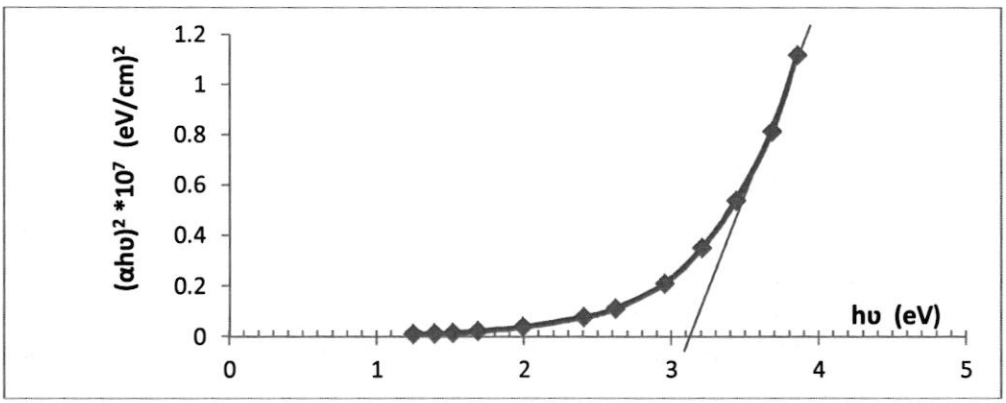


شكل(3-1) طيف النفاذية لغشاء Sn_2S_3 الرقيق المحضر بتركيز مولاري (M=0.2) والمرسب بدرجات حرارة قاعدة (T_s=250,270,290,310 C°)

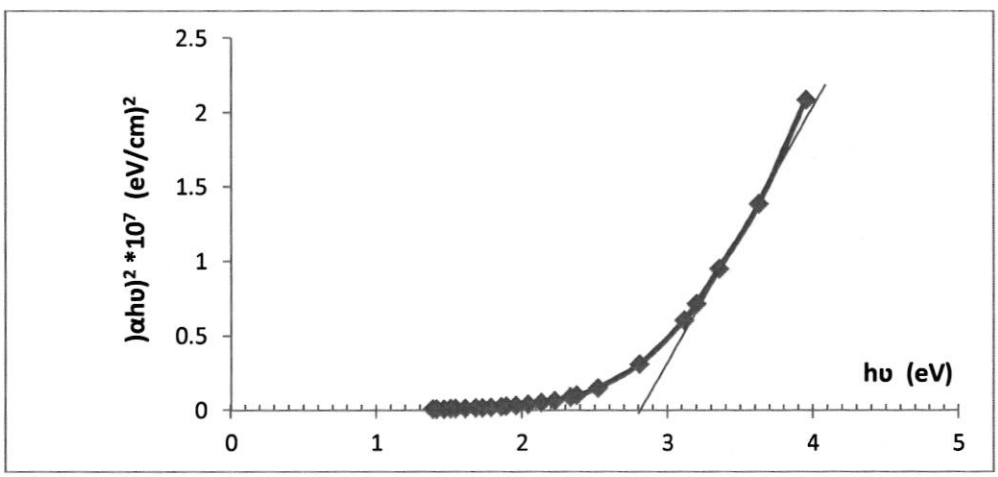
تم حساب قيمة فجوة الطاقة البصرية (Eg) لأغشية Sn_2S_3 الرقيقة ولجميع ظروف التحضير كما موضح في الشكل (1-4a,b,c,d) من خلال رسم علاقة بيانية بين $(\alpha h\upsilon)^2$ على المحورالصادي و $(h\upsilon)$على المحورالسيني ومد خط مستقيم من المنحني الذي يمثل حافة الامتصاص وتقاطعه مع المحور السيني عند[$(\alpha h\upsilon)^2 = 0$].



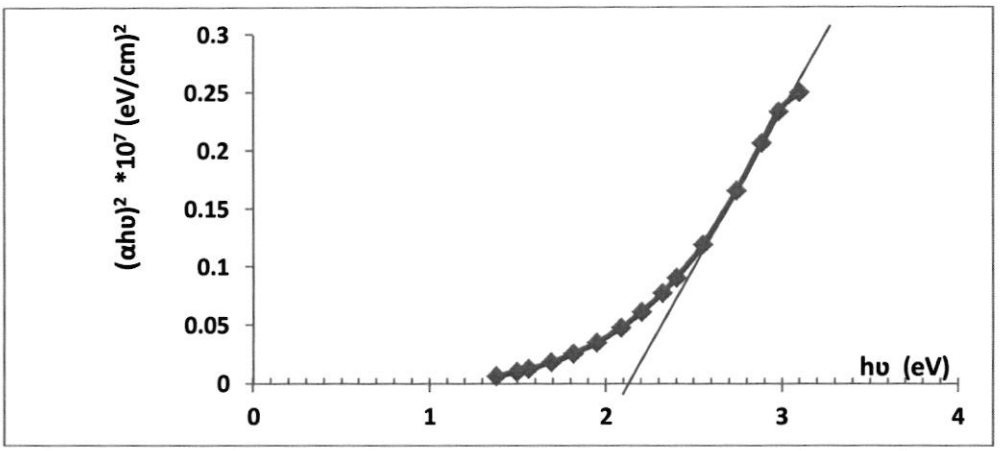
شكل (1-4 a) قيمة فجوة الطاقة المباشرة Eg لغشاء Sn_2S_3 الرقيق المحضربتركيز(M=0.1) والمرسب بدرجة حرارة قاعدة (T_s=250c°)



شكل (1-4 b) قيمة فجوة الطاقة المباشرة Eg لغشاء Sn_2S_3 الرقيق المحضربتركيز(M=0.1) والمرسب بدرجة حرارة قاعدة (T_s=270c°)



شكل (1-4c) قيمة فجوة الطاقة المباشرة Eg لغشاء Sn_2S_3 الرقيق المحضر بتركيز(M=0.1) والمرسب بدرجة حرارة قاعدة (T_s=290c°)



شكل (1-4d) قيمة فجوة الطاقة المباشرة Eg لغشاء Sn_2S_3 الرقيق المحضربتركيز(M=0.1) والمرسب بدرجة حرارة قاعدة (T_s=310 c)

نلاحظ من الشكل (1-4a,b,c,d) ان قيم فجوة الطاقة المباشرة (Eg) تتغير مع تغيير درجات حرارة قواعد الترسيب (T_s) وتغيير التراكيز المولارية للمحاليل المحضرة (M) ،حيث ان قيم فجوة الطاقة البصرية تقل بزيادة التراكيز المولارية ويعزى هذا الى ان زيادة التركيز المولاري يؤدي الى زيادة تاثير تركيز أيونات القصدير(Sn^{+2}) مما ينتج عنه زيادة في معدل الحجم الحبيبي وتحسن التركيب البلوري للغشاء وهي المرحلة التي يتم فيها الحصول على الطور النقي لغشاء Sn_2S_3 الرقيق .كما نلاحظ من الاشكال أن قيم فجوة الطاقة البصرية تقل بزيادة درجة حرارة قواعد الترسيب ويعزى هذا الى ان زيادة درجة الحرارة يؤدي الى طرد الفجوات الهوائية الموجودة داخل التركيب البلوري للاغشية ،كما تعمل الزيادة الى تقليل العيوب البلورية وبالتالي زيادة معدل الحجم الحبيبي وتحسن التركيب البلوري للغشاء .

الاستنتاجات

نلاحظ من خلال الاجراءات التي تم اجرائها بأنه يمكن تحضير أغشية Sn_2S_3 الرقيقة باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري من خلال خلط محلول مادة ثاني كلوريد القصدير($SnCl_2$) ومادة الثايويوريا [$CS(NH_2)_2$] وترسيبها على قواعد زجاجية . وتم تغييركل من درجات حرارة القواعد الزجاجية (T_s) والتراكيز المولارية للمحاليل الكيميائية (M) وذلك لدراسة بعض الخصائص البصرية للأغشية المرسبة وهي النفاذية البصرية (T) وفجوة الطاقة البصرية (E_g).

نلاحظ انه عند زيادة درجة حرارة القاعدة (T_s) فأن النفاذية تزداد وفجوة الطاقة تقل .كما أنه عند زيادة التركيز المولاري (M) فأن كل من قيم النفاذية وفجوة الطاقة تقل أيضا .

المصادر

[1] M.M. El-Nahaas, H.M. Zeyad, M.S Aziz, N.A. El- ghamaz, J. Opt. Mater. 20 (2002) 159 .

[2] B. Thangaraju, P. Kaliannan, Semicond. Sci. Technol. 15 (2000) 849.

[3] P.M. Nikolic, S.S. Vujatovic, D.M. Todorvic, J. Phys. C: Solid State Phys. 19 (1986) L717.

[4] O. S. Heavens, "The Film physics", Methum and colted, (1970) .

[5] K. L. Chopra, "Thin Film Phenomena", Mc. Graw-New
York ,(1969) .

[6] A. Sanchez-Juarez, A. Ortiz, Semicond. Sci. Technol. 17 (2002) 931 .

[7] F.A. Abou-Elfotouh & M. A. AL-Massari , Solar cells, V. 10, P.61- 68,(1983).

[8] P. Kireev, La Physique Des Semiconducteurs, Mir, Moscou.1975.

[9] N. Koteeswara Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy Mater. Res. Bull. 41 (2006) 414 .

[10] U. Alpen, J. Fenner, E. Gmelin, Mater. Res. Bull. 10 (1975)175 .

[11] H. Ben Hadj Salah, H. Bouzouita, B. Rezig, Thin Solid Films 480 (2005) 439.

[12] M. Medles, N. Benramdane, A. Bouzidi, A. Nakrela, H. Tabet-Derraz, Z. Kebbab, C. Mathieu, B. Khelifa, R. Desfeux, Thin Solid Films 497 (2006) 58.

Effect of each substrate temprature (T_s) and molarity concentration (M) change on some the optical properties of Sn_2S_3 thin films grown by Chemical Spray Pyrolysis technique

Abdul-Majeed E.Ibrahim[1], Raid A.Ismail[2], Faris M. Ahmad[1]

[1] *Department of Physics , College of Education , University of Tikrit , Tikrit , Iraq*

[2] *School of Applied Sciences , University of Technology, Baghdad , Iraq*

Abstract

Polycrystaline films of Sn_2S_3 compound were prepared on glass substrate by Chemical Spray Pyrolysis technique at substrates temprature change (T_s=250,270,290,310 C°) using Tin Chloride ($SnCl_2$) and Thiourea [$CS(NH_3)_2$] solutions with molarity concentration change (M=0.05,0.1,0.15,0.2). Some optical properties of Sn_2S_3 thin films were studied using optical transmittance (T) and reflectance (R) measurments over the wavelenght rang (300-1000 nm).Some optical properties analysis showed the transmittance (T) increase with increase substrate temprature (T_s) and it decrease with increase molarity concentration (M). Also it analysis showed the energy gap (E_g) decrease with increase each substrate temprature (T_s) and molarity concentration (M).