

دراسة تأثير الأشابة و التشعيع في الخواص البصرية لأغشية (ZnS) المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري

برهان رشيد نوري

جامعة كربلاء /كلية العلوم –قسم الفيزياء

الخلاصة:

يتناول هذا البحث تحضير غشاء ZnS بطريقة الرش الكيميائي الحراري واشابته بعناصر الالمنيوم، النيكل بنسب اشابة 3% ثم تشعيها بأشعة كاما ، حيث تم تحضير اغشية ZnS من مادتي كلوريد الزنك ($ZnCl_2$) والثايوريا ($CS(NH_2)_2$) وبدرجة حرارة $300^\circ C$ وعلى قواعد زجاجية ذات سمك (0.17 mm) .
ودرس الخواص البصرية ولمدى الطول الموجي (300-900nm) باستخدام المطياف مزدوج الحزمة (UV-VIS Double Beam Spectrometer) وحسب معامل الامتصاص (α) ومنه تم حساب قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقالات الالكترونية حيث انها من النوع المباشر وكانت قيمة فجوة الطاقة لغشاء ZnS قبل الاشابة (3.1eV) وقيمتها بعد الاشابة تراوحت (2.7-2.9 eV) وكانت قيمة فجوة الطاقة لغشاء ZnS بعد التشعيع بمصدر (Co^{60}) ولفترة زمنية (5min) (3.3eV) وقيمتها بعد التشعيع للنماذج المشوبة تراوحت (3.1-2.9 eV) اعتماداً على مادة الاشابة ومن ثم حسب معامل الخمود وظهر انه يتناقص مع زيادة الطول الموجي.
أخيرا تم حساب معاملات الامتصاص (α) ، والخمود (k) ، والانكسار (n) ولجميع النماذج .

Studying the effect of doping and radiation on the optical properties of ZnS thin films prepared by chemical spray pyrolysis

BURHAN R. N. AL-SHAFAAY

Physics Department, College Science, Karbala University, Iraq

Abstract

In this paper thin films of (ZnS) have been prepared as pure and doped by Aluminum (Al) and Nickel (Ni) with same ratio (3%) and irradiated with gamma ray.

The films were prepared by chemical spray pyrolysis from zinc chloride ($ZnCl_2$) with high purity and thiourea ($CS(NH_2)_2$) at substrate temperature ($300^\circ C$) on glass substrate with thickness(0.17 mm) .

The optical properties were studied for range of wave length (190-1100nm) by (UV-VIS Double Beam Spectrometer). Also calculated the optical energy gap for electronic transition and showed it direct type with value equal to (3.1 eV) before doping and between (2.9-2.7) eV for doping films. These values depend on type of doping materials also .The value equals to (3.3 eV-ZnS-pure) after irradiation and between (2.9-3.1) eV for doping sample .

Finally, the optical constants were calculated such as absorption coefficient (α), index coefficient (n) and extinction coefficient (k) for all samples.

1. المقدمة

ان دراسة الخواص البصرية للمواد الصلبة على شكل أغشية رقيقة مهمة جدا في بناء ومعرفة وعمل الكثير من نباتات اشباه الموصلات مثل الخلايا الشمسية Solar Cells والكواشف IR Detectors والمرشحات Filters، ويستخدم المركب (ZnS) 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 .

ان معظم المواد شبه الموصلة تعد مواد عازلة بدرجة الصفر المطلق (°K) الا ان توصيليتها للكهربائية تزداد عندما ترتفع درجة حرارتها اكثر من (°K) او عند تعرضها للضوء او بإضافة بعض الذرات الشائبة او احداث عيوب في تركيبها البلوري لأن المواد شبه الموصلة تكون حساسة لمثل هذه العوامل مما يجعلها بالغة الاهمية [1].

عند سقوط الضوء على مادة فان المجال الكهربائي المصاحب للموجة الضوئية يتفاعل مع الشحنات الكهربائية التي تحويها المادة . في اشباه الموصلات وينتج عن امتصاص الضوء انتقالات الكترونية بين حزم الطاقة (Interband Transitions) ، ان أكثر عمليات الامتصاص اهمية في اشباه الموصلات هي تلك التي تؤدي إلى انتقال الالكترونات من حافة حزمة التكافؤ إلى حافة حزمة التوصيل .

وأن عملية تفاعل الاشعاعات النووية مع المادة سواء كانت جسيمات أو إشعاعات كهرومغناطيسية تختلف باختلاف طبيعتها ، وكل عملية من هذه العمليات لها خواص أساسية مختلفة عن العمليات الأخرى ولهذا فان هناك ثلاث طرائق تتفاعل بها أشعة كاما مع المادة وهي :

أ. الظاهرة الكهروضوئية The Photoelectric Effect

تحدث عند سقوط إشعاع كهرومغناطيسي على سطح معدن فينتج عنه تحرير الكترونات من سطح المعدن. لأن جزء من طاقة الفوتون الساقط يمتصها الإلكترون المرتبط بالمعدن فيتحرك منه ويكتسب طاقة حركية من الجزء المتبقي من طاقة الفوتون.

ب. ظاهرة كمبتون

يمكن أن يعطي الفوتون جزء من طاقته إلى إلكترون حر وهذا النوع من التفاعل بين الشعاع الكهرومغناطيسي والالكترون يسمى بنشئت الفوتونات بواسطة الإلكترون Scattering وتعرف هذه الظاهرة في علم ميكانيكا الكم بظاهرة كمبتون.

ج- إنتاج زوج Pair Production

وجد أن تشيع معدن ثقيل بأشعة كاما القصيرة جدا يؤدي الى تخليق زوجان الكترون وبوزترون، والبوزترون هو جسيم مماثل للالكترون الا في شحنته الكهربائية حيث تكون موجبة بدلا من السالبة. وتتم هذه العملية عندما تتحول طاقة الفوتون الى زوجين من الجسيمات (أي جسيمين) كما في المعادلة:

$$\gamma \rightarrow e^+ + e^- \quad \dots\dots\dots(1)$$

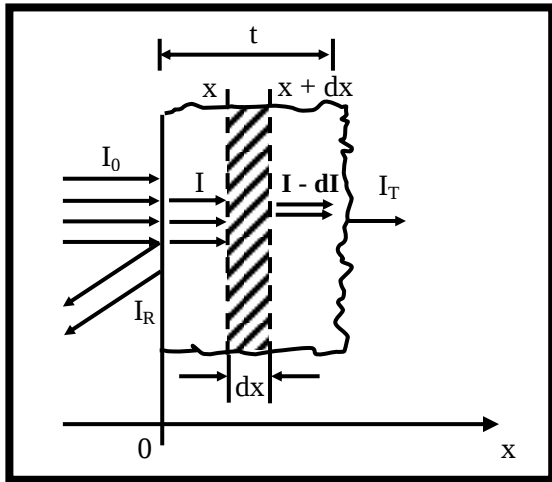
2. الجانب النظري

أ. الخصائص البصرية Optical Properties:

عند سقوط حزمة من الضوء على مادة شبه موصلة وكما في الشكل (1) ، وبشدة ابتدائية I_0 فإن جزء من هذه الحزمة سوف يمتص ويعتمد معدل الامتصاص على الطول الموجي للضوء الساقط وسمك النموذج، فإن شدة الضوء النافذ (I_T) خلال النموذج الذي سمكه (t) يمكن حسابها من العلاقة الاتية [2]:

$$I_T = I_0 e^{-\alpha t} \quad \dots\dots\dots(2)$$

ان (α) معامل الامتصاص Absorption Coefficient ويقاس بـ (cm^{-1}) . وهذا المعامل يتغير طبقاً للطول الموجي للضوء الساقط وطبيعة المادة.



شكل (1) يوضح الامتصاص البصري لمادة شبه موصلة.

ان دراسة الخواص البصرية للمواد شبه الموصلة تعطينا فكرة واضحة عن الامتصاص البصري Optical Absorption لهذه المواد وقيمة فجوة الطاقة (E_g) وان الحالة المشتركة لجميع المواد شبه الموصلة هي الزيادة السريعة في قيمة الامتصاص عندما تصبح طاقة الاشعاع الممتص مساوية أو اكبر من فجوة الطاقة بين حزمتي التكافؤ والتوصيل اي ان [3]:

$$\dots\dots\dots(3)$$

$$T = e^{-2.303A} \quad \dots\dots\dots(11)$$

كذلك يمكن حساب معامل الامتصاص من العلاقة الآتية:

$$\dots\dots\dots(12)$$

2. النفاذية Transmittance

وبنفس الطريقة، إن النفاذية تمثل شدة الأشعة النافذة (I_T) من الغشاء الرقيق إلى شدة الأشعة الساقطة عليه (I_0)

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad \dots\dots\dots(4) \quad \text{وكما يأتي}$$

وتعتمد شدة الضوء النافذ بشكل كبير على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى مادة شبه الموصل .

3. الانعكاسية Reflectance

تعطى الانعكاسية (R) بدلالة شدة الأشعة المنعكسة عن الغشاء الرقيق (I_R) إلى شدة الأشعة الساقطة (I_0) وكما يأتي[5]:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad \dots\dots\dots(5)$$

وتعتمد انعكاسية المادة على الطول الموجي المستخدم في الضوء الساقط.

ويمكن إيجاد قيمة الانعكاسية (R) من المعادلة الآتية[6]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad \dots\dots\dots(6)$$

لأن k = معامل الخمود يمثل الخمود الحاصل في الموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة ويمكن إيجاده من العلاقة الآتية[7]

$$k = \text{extinction coefficient } t = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}$$

وكذلك n = معامل الانكسار يمكن حسابه من العلاقة الآتية[7]

$$n = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}} \quad \dots\dots\dots(7)$$

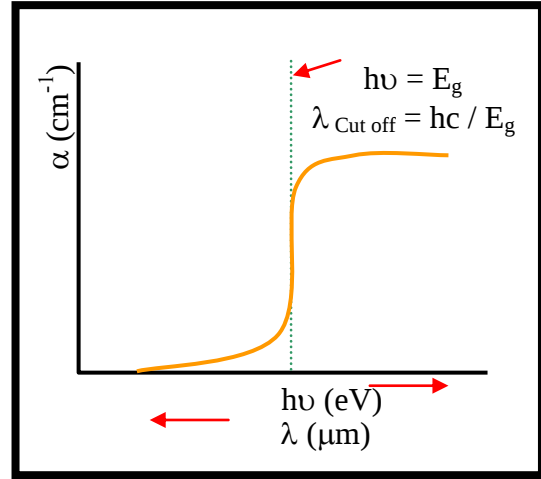
3. الجانب العملي

يتضمن هذا الفصل شرحاً مفصلاً عن المنظومة المستخدمة ومراحل تحضير الأغشية الرقيقة لمركب ZnS وكما يأتي:

a- تهيئة قواعد الاساس

تم استخدام شرائح زجاجية ذات سمك (0.17 mm) ومساحة (2.2*2.2cm²) كقاعدة اساس، وترسب الأغشية

و يدعى هذا بـ (حافة الامتصاص الأساسية للمادة Fundamental Absorption Edge) كما مبين في الشكل (2).



الشكل يوضح حافة الامتصاص الأساسية لشبه الموصل

وأن أقل طاقة يمكن للإلكترون أن يكتسبها للانتقال من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل تحسب من العلاقة :

$$E_g = h\nu_g = hc/\lambda_c$$

حيث أن ν_g هو التردد الذي يحدث عنده الامتصاص ويسمى أيضاً تردد الفجوة ، من الشكل (2) يلاحظ (عند الطول الموجي العالي) أن الامتصاص يكون قليلاً إذ أن الطول الموجي الذي يحدث عنده الامتصاص يدعى بالطول الموجي الحرج Critical Wave length (λ_c) وتكون حافة الامتصاص الأساسية للمواد البلورية حادة أما في المواد العشوائية التركيب (Amorphous) فتكون غير حادة.

ب- الثوابت البصرية Optical Constants

1. الامتصاصية Absorbance

يمكن تعريف الامتصاصية (A) على أنها شدة الأشعة الممتصة (I_A) بالغشاء إلى شدة الأشعة الساقطة عليه (I_0) والمتمثلة بالمعادلة [4] :

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad \dots\dots\dots(9)$$

ويمكن التعبير عن الامتصاصية بدلالة النفاذية (T) والانعكاسية (R)

$$A = 1 - R - T \quad \dots\dots\dots(10)$$

هناك علاقة تربط بين (T) و (A) وكما يأتي[4]:

الرقيقة عليها بعد اجراء التنظيف الكامل لها قبل عملية الترسيب.

$$\propto = 2.303 \frac{A}{t}$$

4. العوامل المؤثرة في عملية تحضير أغشية (ZnS)
هناك عدة عوامل تؤثر في عملية تحضير الاغشية يمكن توضيحها بالنقاط الآتية:

- 1- درجة حرارة القاعدة Substrate temperature
- 2- موقع القاعدة Substrate place
- 3- مسافة الرش Spraying distance
- 4- معدل الرش Spraying flow rate
- 5- ضغط الهواء Air pressure
- 6- فترة الرش Spraying time

تحضر أغشية (ZnS) بطريقة الرش الكيميائي الحراري وتمت أشابقتها بذرات من عنصري الألمنيوم والنيكل كلا على حده وبنسبة اشابة (3%) .
وحضرت الاغشية بسمك (850nm) وحسب سمكها باستخدام الطريقة الوزنية كما في المعادلة الآتية [10]:

$$\Delta \rho = \frac{\Delta t}{\rho} \quad (13)$$

وان :

$$t = \text{سمك الغشاء} \cdot \rho = \text{كثافة المادة المرسبة (ZnS)}.$$

اما بالنسبة لعملية التشعيع فقد تم تشعيع جميع هذه الاغشية بأشعة كاما المنبعثة من المصدر (Co^{60} - عمر النصف- 5.27 سنة) وبمعدل طاقة (1.17 MeV) ونشاط أشعاعي (2.135KBq) حيث وضعت العينات على بعد (5cm) من المصدر المشع ولمدة (5 min) وذلك في مختبر النووية في قسم الفيزياء بكلية العلوم في جامعة كربلاء

5. النتائج والمناقشة

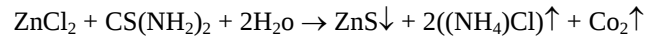
يتضمن هذا الفصل دراسة الخواص البصرية للأغشية المحضرة قبل وبعد عمليتي التطعيم والتشعيع و تتضمن مناقشة طيف النفاذية والامتصاصية وحساب قيمة فجوة الطاقة Energy Gap وحساب معامل الانكسار والخمود أضافة الى مناقشة العلاقات البيانية التي تم رسمها.

تم فحص الامتصاصية (Absorbance) باستخدام جهاز (spectrophotometer-UV-1800SHIMADZU) بطول موجي من (190 – 1100) nm لأغشية ZnS النقية والمشابة والمشعة في مختبر البحوث بقسم الكيمياء في كلية العلوم بجامعة كربلاء.

b- تحضير محلول أغشية كبريتيد الزنك (ZnS) (Zinc Sulfide)

لتحضير محلول أغشية (ZnS) تستخدم مادة كلوريد الزنك (ZnCl_2) و محلول كلوريد الزنك بمولارية (M) 0.1 ويكون مصدر لأيونات الزنك (Zn^{+2}). اما المحلول المحتوي على ايونات الكبريت (S^{-2}) فاستخدمت له مادة الثايوريا (CSN_2H_4) وبمولارية (M) 0.1 .

يترك المحلولان مدة (24) ساعة للتأكد من عدم تكون رواسب وبعد ذلك تخلط بوساطة خلاط مغناطيسي لضمان الخلط الجيد.
وبذلك نحصل على المحلول النهائي ويكون جاهزاً للاستخدام، والمعادلة الخاصة بهذا التفاعل تكون بالشكل الآتي [8]:



c- تحضير محاليل الاشابة

حضرت المحاليل المستخدمة لأشابة المركب ZnS

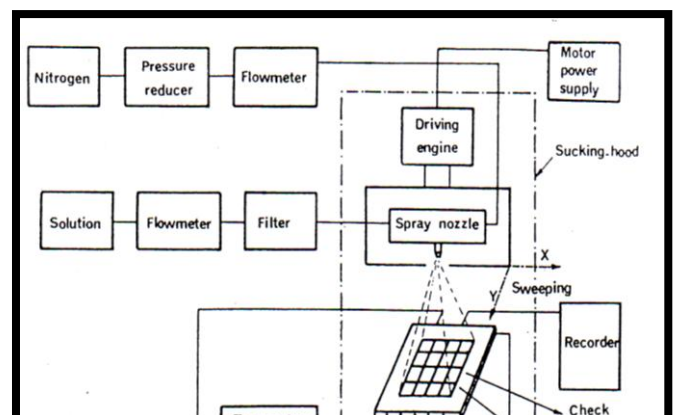
كما يأتي:

- 1) محلول الاشابة بالألمنيوم: استخدمت له مادة كلوريد الألمنيوم (AlCl_3) وبمولارية (M) 0.1 .
- 2) محلول الاشابة بالنيكل: للحصول على مصدر ايونات النيكل تم استخدام مادة نترات النيكل ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) وبمولارية (M) 0.1 .

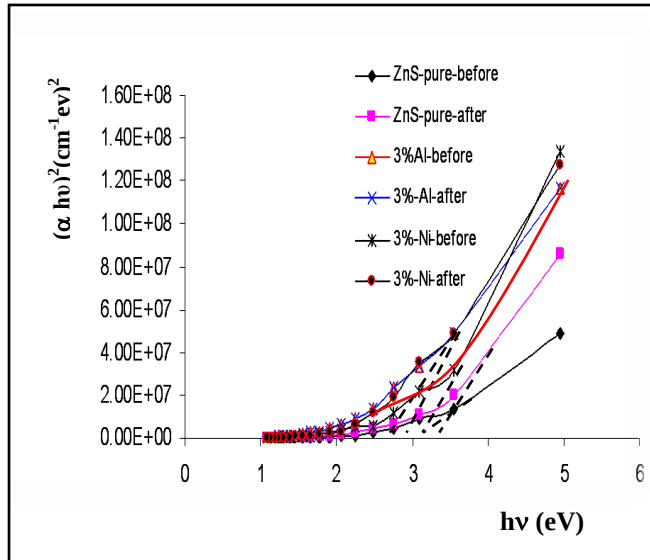
d- منظومة تحضير الاغشية

The Films Preparation System

منظومة التحلل الكيميائي الحراري (Pyrolysis) تتألف من الاجزاء الآتية وكما موضحة في الشكل. والشكل (3) يمثل مخططاً كتلياً لمنظومة الرش الكيميائي الحراري [9] .

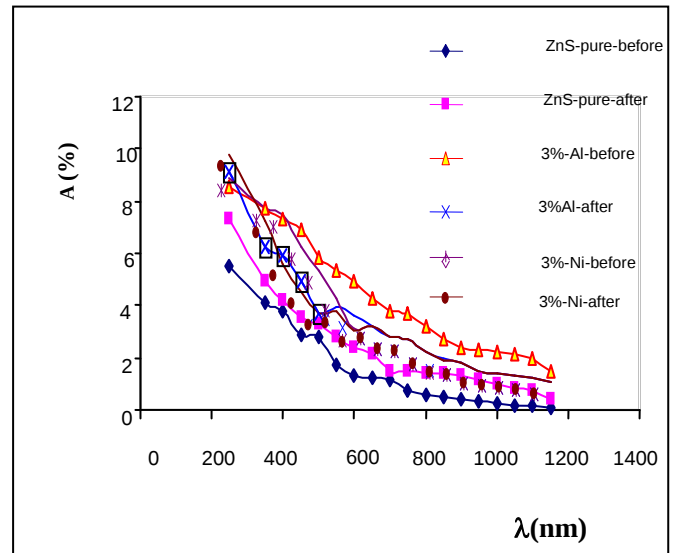


المسوحة يلاحظ ان قيمة فجوة الطاقة قد انخفضت وهذا الانخفاض اعتمد على نوع مادة الأشابة والجدول (1) يبين قيمة فجوة الطاقة البصرية لمركب (ZnS) قبل وبعد عمليتي الأشابة والتشيع وبعددها ولجميع النسب والمواد المستخدمة.

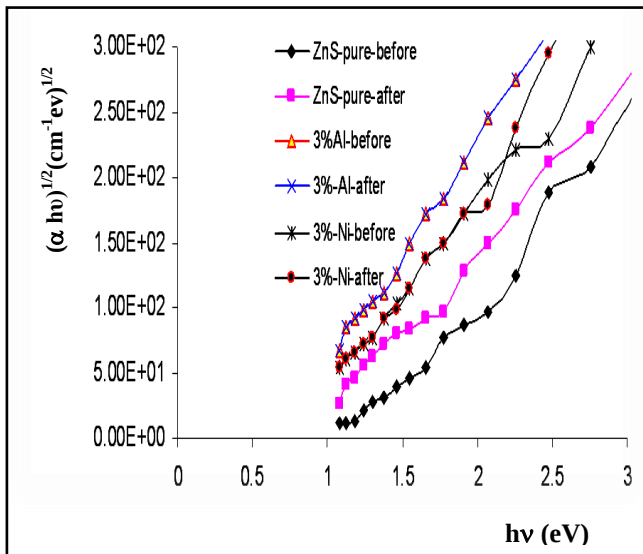


شكل (6) يوضح قيمة فجوة الطاقة البصرية المباشرة للمركب قبل وبعد الاشابة و التشيع.

توضح الاشكال (4 ، 5) ان امتصاصية اغشية ZnS قليلة عند الاطوال الموجية الواقعة ضمن الطيف المرئي والقريبة من تحت الحمراء وتبدأ قيمة الامتصاصية بالزيادة عندما يقترب الطول الموجي من (600nm) المنطقة فوق البنفسجية. ويمكن ملاحظة ان الامتصاصية تزداد في الاغشية المشابة وهي تعزى الى نقصان فجوة الطاقة.

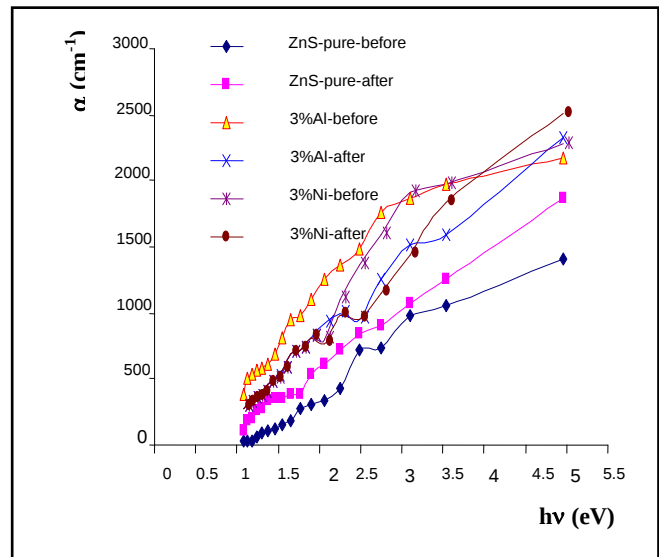


شكل (4) تغير الامتصاصية مع الطول الموجي قبل وبعد الاشابة و التشيع.



شكل (7) يوضح قيمة فجوة الطاقة البصرية الغير مباشرة للمركب قبل وبعد الاشابة و التشيع.

من هذا نستنتج ان عملية الأشابة قد أحدثت تغييراً كبيراً في قيمة فجوة الطاقة البصرية (E_g) مما يدل على ان عملية الأشابة قد أدت الى ظهور عدد من المستويات المانحة تحت حزمة التوصيل مما يؤدي الى تقليل الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون المسهم في عملية التوصيل .



شكل (5) يوضح تغير معامل الامتصاص مع طاقة الفوتون قبل وبعد الاشابة و التشيع.

أن قيم معامل الامتصاص في منطقة الامتصاص الاسي هي أقل من (10^4) أي ان حاملات الشحنة تنتقل من المستويات الممتدة في حزمة التكافؤ الى المستويات الموضعية في حزمة التوصيل أو من المستويات الموضعية في حزمة التكافؤ الى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل.

في الاشكال (6 ، 7) والتي من خلالها تم حساب فجوة الطاقة البصرية المباشرة والغير مباشرة للانتقالات

جدول (1)

No.	Compound	$E_g(eV)$
1	ZnS (Pure)-before	3.1
2	ZnS (Pure)-after	3.3
3	ZnS (3% Al)- before	2.9
4	ZnS (3% Al)- after	3.1
5	ZnS (3% Ni)- before	2.7
6	ZnS (3% Ni)- after	2.9

يوضح قيم فجوة الطاقة البصرية قبل وبعد عملية الاشابة و التشعيع.

اما بالنسبة للأغشية المشعة فنلاحظ انحراف حافة الامتصاص نحو الطاقات العالية بعد التشعيع ، كما لوحظ ان هناك زيادة في فجوة الطاقة يؤدي الى زيادة الطاقة اللازمة لنقل الالكترونات من حزمة التكافؤ الى عملية التوصيل وذلك بسبب أراحة الذرات من مواقعها في الشبكة بفعل طاقة الاشعاع المكتسبة التي تعمل على خلق عيوب اضافية داخل الفجوة الحركية وهي تقوم بأقتناص حاملات الشحنة وزيادة فجوة الطاقة البصرية حيث أن أغلب العيوب المتولدة من الاشعاع هي عيوب نقطية [11].

أما بالنسبة لمعامل الخمود ومعامل الانكسار فتتناقص مع زيادة الطول الموجي فتوضح في الاشكال (8،9) لأن هذا التناقص يعتمد على البنى التركيبية لهذه الأغشية و يمكن ارجاعها الى الخسارة في طاقة الموجة الساقطة بسبب عملية الامتصاص الاساسية وكذلك هو أن تناقص معامل الانكسار بعد التشعيع يعزى إلى زيادة فجوة الطاقة البصرية التي تسبب توسع الشبكة البلورية وزيادة حجم الحبيبات وإنماها .

إن ظهور قيم معامل الخمود في الأغشية المرسبة والمشعة هو نتيجة للتغير السريع في معامل الامتصاص قرب حافة الامتصاص ، هذا يعني حدوث زحف في القمم نحو الموجات القصيرة اي نحو الطاقات الفوتونية العالية ، وهذا الزحف يتعلق بالزيادة في فجوة الطاقة المباشرة نتيجة للتشعيع.

6. الاستنتاجات Conclusions

من خلال هذا البحث تم الحصول على أغشية رقيقة من مركب (ZnS) النقية والمشابة بتركيز (3%) عنصري الالمنيوم والنيكل وبالمواصفات التالية:

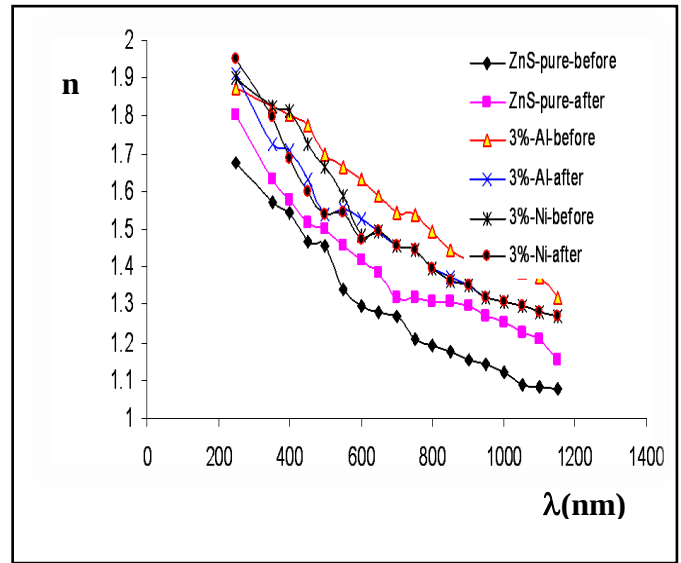
A- أظهرت نتائج القياسات البصرية أن طيف الامتصاصية للأغشية (ZnS) الرقيقة يتأثر بنسبة الاشابة والتشعيع ضمن مدى الأطوال الموجية nm (1100-190) .

B- أظهرت نتائج القياسات البصرية أن معامل الامتصاص يزداد بسبب التشعيع بسبب زيادة فجوة الطاقة.

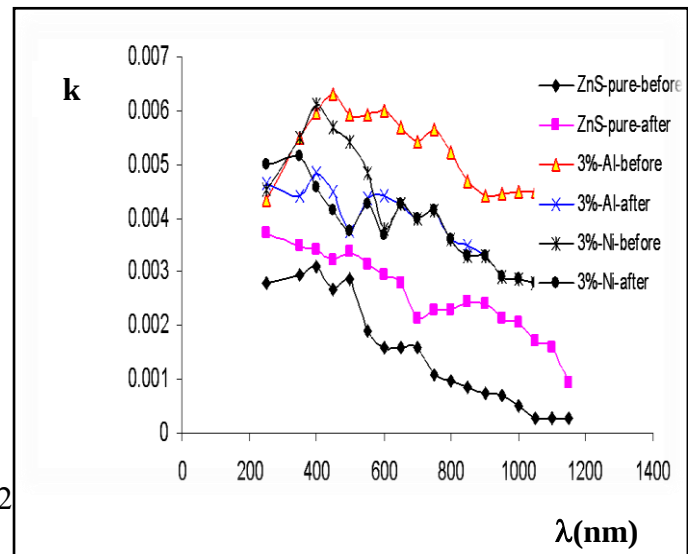
C- أظهرت نتائج قياسات فجوة الطاقة البصرية (E_g^{opt}) ان الأغشية (E_g^{opt}) تمتلك انتقالات إلكترونية مباشرة ، إذ إنها تزداد بعد التشعيع.

D- أظهرت نتائج الفحوصات البصرية أن قيم معامل الانكسار الواقعة ضمن مدى nm (250 - 600) من الأطوال الموجية تتناقص مع زيادة الطول الموجي ونسبة الاشابة والتشعيع.

E- يتناقص معامل الخمود (k) للأغشية (ZnS) الرقيقة مع نسبة الاشابة والتشعيع وزيادة الطول الموجي ضمن مدى nm (250 - 600) .



شكل (8) يوضح تغير معامل الانكسار مع الطول الموجي قبل وبعد الاشابة و التشعيع.



References

- [1] I. B. Ermolovich, A. M. Parelets and L. N. Khanat , (Thin Solid Films) ,Vol. 143 , P. 225 (1986).
- [2] B. G. streetman, "*Solid State Electronic Devices*", 2nd edition prentice – Hall, Inc, Englewood cliffs, N. J. (1980).
- [3] D. Greig, "*Electrons in Metals and Semiconductors*", McGraw-Hill, Hill Landon, (1969).
- [4] S. S. AL-Rawi, Sh. J. Shakir, Y.M. Hassan "*(Solid State Physics)*" University of Mosoul, (1988).
- [5] J. I. Pankove, "*Optical Processes in Semiconductors*", Prentice – Hall, New Jersey, (1971).
- [6] S. M. Sze, "*Physics of Semiconductors Devices*", (2nd ed) Wiley, New York (1981).
- [7] M.A. Al-Sabayleh "The Effect of substrate temperature on the optical properties of spray deposited ZnS thin films prepared from non-aqueous media Umm Al-Qura Univ. J. Sci. Med. Eng. Vol.20 No.1, pp.17-30 (2008) 27-08- 025 © The University Press.
- [8] S. Duchemin J. Bougnot, M. Kaka and M. Cadene, "Crystallographic and Morphological Characterization of Sprayed $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}$ Thin films for " $0 \leq y \leq 0.3$ ", Thin solid Films, Vol. (136), pp. (289-298), (1986).
- [9] J. C. Manificier and J. P. Fillard, J. M. Bind, "Deposition of $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ Layers on Glass Substrates Using A Spraying Methods", Thin Solid Films. Vol. (77), (1981), pp. (67-88).
- [10] Horea Iustin " CuS Thin Films Obtained by Spray Pyrolysis" Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies ISSN 1583-1078- Issue 4, January-June 2004
- [11] عبد الله سعيد عاشور ، تأثير أشعاع كاما على الخواص الكهربائية والبصرية لأغشية الجرمانيوم العشوائية الرقيقة النقية والمطعمة بالأنتمون ، رسالة ماجستير مقدمة إلى كلية العلوم، جامعة بابل، (2000) .