

دراسة تأثير التثويب بالكوبالت على الخصائص التركيبية لأغشية ZnS الرقيقة

معد محمد امين**

خلف ابراهيم خليل*

صبري جاسم محمد*

* جامعة تكريت/كلية التربية

** جامعة كركوك/كلية العلوم

تاريخ القبول: 2012/3/5

تاريخ الاستلام: 2011/7/14

أخلاصة

تم في هذا البحث دراسة تأثير التثويب بالكوبالت على الخصائص التركيبية لأغشية ZnS المحضرة بتقنية الترسيب الكيميائي الحراري Chemical Spray pyrolysis (CSP) على قواعد زجاجية بدرجة حرارة 350°C. من دراسة XRD تبين أن الغشاء متعدد التبلور ذات تركيب سداسي Wurtzite- Hexagonal وظهر تطابق جيد في قيم (2θ) وقيم $(dhkl)$ مع ASTM ولم يؤثر التثويب على التركيب البلوري للغشاء ولكنه قلل من FWHM وهذا يعني زيادة في الحجم الحبيبي. تم دراسة مجهر القوة الذرية AFM وظهر نتائج معدل الخشونة RMS والحجم الحبيبي لسطح الغشاء في 3D و 2D بأبعاد $10 \times 10 \mu m^2$. ووجد بان سطح الغشاء يتكون من تجمعات للحبيبات يطلق عليه عناقيد (Clusters) معدل الحجم الحبيبي للغشاء النقي (176 nm) وللغشاء المشوب 3% (217 nm) وللغشاء المشوب 5% (226 nm). ووجد أن RMS ومعدل الخشونة ومعدل الحجم الحبيبي يزداد بالتثويب مما يعني مطابقة نتائج AFM مع نتائج XRD بالنسبة لزيادة الحجم الحبيبي بعد التثويب .

كلمات مفتاحيه : التثويب ،الكوبالت ، خصائص تركيبية ، أغشية ZnS الرقيقة

المقدمة

والنيكل في شكله يمتلك خاصية فيرومغناطيسية، قابل للطرق والسحب وتستخدم في صناعة المغناط التي تستخدم في مختلف الأجهزة الالكترونية ويستخدم سبائك الكوبالت مع الالومنيوم والنيكل او النحاس في صناعة السبائك التي تتحمل درجات الحرارة العالية في المحركات النفاثة وفي صناعة القنبلة الهيدروجينية حيث يغلف بالكوبلت [3].

الجزء العملي:-

لتحضير محلول أغشية (ZnS) الرقيقة تم استخدام كلوريد الزارصين (ZnCl₂) وبمولارية (0.1Mol)، وهي مادة بشكل بلورات بيضاء اللون ذات وزن مكافئ (136.28 g/mol) وبنقاوة (99.9%) ومجهزة من شركة (General Purpose Reagent BDH-Limited Poole England)، حيث تمت إذابة (0.681 gm) من مادة كلوريد الزارصين في (50 ml) من الماء المقطر، ووضع على الخلاط المغناطيسي لمدة (15 min) ويكون مصدراً لأيونات الزارصين (Zn²⁺)، أما مصدر أيونات الكبريت (S²⁻) فنحصل عليه من مادة الثايوريا (CS(NH₂)₂) ومن المنشأ السابق ذاته وحضر بالطريقة نفسها في الفقرة السابقة وكان وزن

تعد تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكره واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية .ويطلق عادة مصطلح الأغشية الرقيقة على طبقة أوعدة طبقات من ذرات معينة قد لايتعدى سمكها واحد مايكرون ناتجة عن تكثيف الذرات أو الجزيئات والتي تمتلك خواص فريدة هامة تختلف عما إذا كانت عبارة عن جسيم سميك كالصفات الفيزيائية والهندسية وعلى توازن تركيبها المايكروي [1].

يعد مركب (ZnS) من المركبات المهمة جداً حيث يستخدم في صناعة الخلايا الشمسية وفي صناعة الداويد الباعث للضوء الأزرق وفي صناعة الشاشات التفاضلية وأنابيب الأشعة الكاثودية وشاشات الرادار وكطلاء مضاد للانعكاس. وكطلاء مضاد للتآكل، هذه الاستخدامات الواسعة لهذا المركب جعلته يستخدم للتطبيقات العسكرية والمدنية على حد سواء. [2] الكوبالت فلز أزرق فضي وهو العنصر السابع في الدورة الانتقالية الأولى، العدد الذري 27 (3d⁷ 4S²) يشبه الحديد

يساوي (3.821) وللغشاء المشوب 5% يساوي (3.82) وهي مقارنة للقيمة النظرية الخاصة بالمركب (ZnS) والذي يساوي (3.811). أما عند التشوب بالكوبالت بنسب 3% و 5% فنلاحظ بأنه لا يوجد تأثير واضح على طبيعة التركيب البلوري شكل (1-B-C) ولكن التشوب زاد من شدة القمم وقلل من قيمة FWHM وبالتالي الزيادة في قيمة الحجم الحبيبي (G.S) والذي تم حسابه بواسطة معادلة شرر (2) كما نرى في الجدول رقم (1) ويتم حساب حجم الحبيبة G.S من طيف XRD بطريقة عرض المنحني لمنتصف القمة والتي تدعى بعلاقة شيرر [6] (2)
$$s.g = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta$$
 حيث β هو عرض المنحني لمنتصف أعلى قمة FWHM .

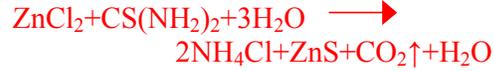
دراسة مجهر القوة الذرية AFM :-

تم دراسة AFM بواسطة جهاز :-

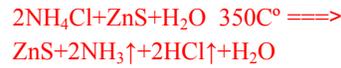
از. AA 3000 SPM Scanning probe Microscope system يوفر معلومات عن التركيب النانوي للغشاء ودراسة طوبوغرافية السطح في 3D و 2D، ومعرفة معدل خشونة السطح Surface Roughness Average ومعدل الجذر التربيعي (RMS) Root Mean Square. و مجموع الحبيبات ومعدل الحجم الحبيبي ومعدل الارتفاع للحبيبات الموجودة ضمن المنطقة التي يتم دراستها من سطح الغشاء [7]. وفي بحثنا هذا درسنا سطح غشاء ZnS نقي وغشاء مشوب بالكوبالت بنسبة 3% و 5% في 3D و 2D بابعاد $10 \times 10 \mu m^2$ ، ووجد بان سطح الغشاء يتكون من تجمعات للحبيبات يطلق عليه عناقيد (Clusters)، وهذا يدل على التجانس الجيد للغشاء وهذا يتطابق مع الباحث [8]. ووجدان معدل خشونة السطح و RMS تزداد قيمتها بنسبة ضئيلة عند نسبة تشوب 3%، ولكن تزداد بنسبة اكبر عند نسبة تشوب 5% شكل (2,3,4) أي إن سطح الغشاء النقي يكون أكثر نعومة من سطح الغشاء المشوب. تبين الأشكال (5,6,7) صورة ثلاثية الأبعاد لسطح غشاء نقي ومشوب 3% و 5% وان محور Z يمثل (السمك السطحي) أي أعلى ارتفاع للحبيبات ضمن سطح الغشاء. كما وجد إن مجموع الحبيبات اقل عند التشوب وان الحجم الحبيبي يزداد بالتشوب، وكذلك فان معدل ارتفاع الحبيبات يزداد بالتشوب جدول (2)، وتفسير ذلك هو حدوث النمء البلوري للحبيبات بشكل عمودي على السطح وهذا يطابق المصدر [9]. كذلك يوفر لنا AFM بيانات أخرى، الأشكال (8,9,10) ويمثل النسبة المئوية لتوزيع الحجم الحبيبي لكافة الحبيبات الموجودة ضمن المنطقة التي تم دراستها من سطح الغشاء. حيث نجد أن أعلى نسبة مئوية لغشاء ZnS النقي هي للحجم 220 nm) وتساوي 44% 8 من الحجم الكلي للحبيبات، والجدول (3) يمثل أعلى نسبة مئوية مع ما يقابله من الحجم الحبيبي ولخمس من أعلى القياسات. أما أعلى نسبة مئوية لغشاء ZnS المشوب بالكوبالت بنسبة 3% فكانت للحجم 260 nm) وتساوي 3% 7-38 جدول (4). أما أعلى نسبة مئوية لغشاء ZnS المشوب بالكوبالت بنسبة 5% فكانت للحجم 160 nm) وتساوي 2% 8 جدول (5).

تبين من الدراسة الحالية ما يأتي:

مادة التايوريا (0.38 gm). بعدها يمزج محلول كلوريد الخارصين مع محلول التايوريا ويرشح المحلول النهائي بورق الترشيح، وبذلك نحصل على المحلول المطلوب لترسيب أغشية (ZnS) وفق التفاعل الآتي [4]:



وعند الترسيب يتحلل كلوريد الأمونيوم عند درجة حرارة $350^\circ C$ إلى غازاً لأمونيا NH_3 وغاز كلوريد الهيدروجين (HCl)، وبذلك نحصل على غشاء من مادة ZnS على سطح القاعدة وفق التفاعلات الآتية:



اماعد التشوب بالكوبالت فنستخدم كلوريد الكوبالت

المائي ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) ذات الوزن الجزيئي

(237.93 g/mol) و بتركيز (0.1) مولاري و بنسب تشوب 3% و 5%

النتائج والمناقشة

دراسة حيود الاشعة السينية:

أوضحت نتائج (XRD) لأغشية ZnS النقية بأنها متعددة التبلور (Polycrystalline) لوجود أكثر من قمة وذات تركيب سداسي (Wurtzite-Hexagonal). ونلاحظ إن احد القمم تكون بارزة أكثر من قريناتها شكل (A-1) والسبب يعود في ذلك إلى تأثير درجة حرارة الترسيب في نمو هذه المستويات أن ظهور التركيب متعدد التبلور أمر طبيعي لان المواد رسبت على قواعد مستوية غير متبلورة مصنعة من مادة الزجاج التي تؤدي إلى ترسيب طبقة رقيقة متعددة البلورات [5]. وقد ظهرت انعكاسات براك عند الزوايا :-

$$(2\theta = 27.10, 30.82, 47.88, 51.85, 56.74)$$

والمقابلة للمستويات

$$(hkl = 100, 101, 110, 103, 112)$$

وباستخدام معادلة براك للحيود

$$2 d \sin \theta = n \lambda \text{ ----- (1)}$$

حيث أن d = المسافة بين مستويين دريين متعاقبين.

θ = زاوية الحيود.

$$n \text{ عدد صحيح } = (1, 2, 3, \dots)$$

$$\lambda = \text{الطول الموجي للأشعة السينية.}$$

تم تحديد المسافات البينية (d_{hkl}) بين السطوح العاكسة والمناظرة لقيم

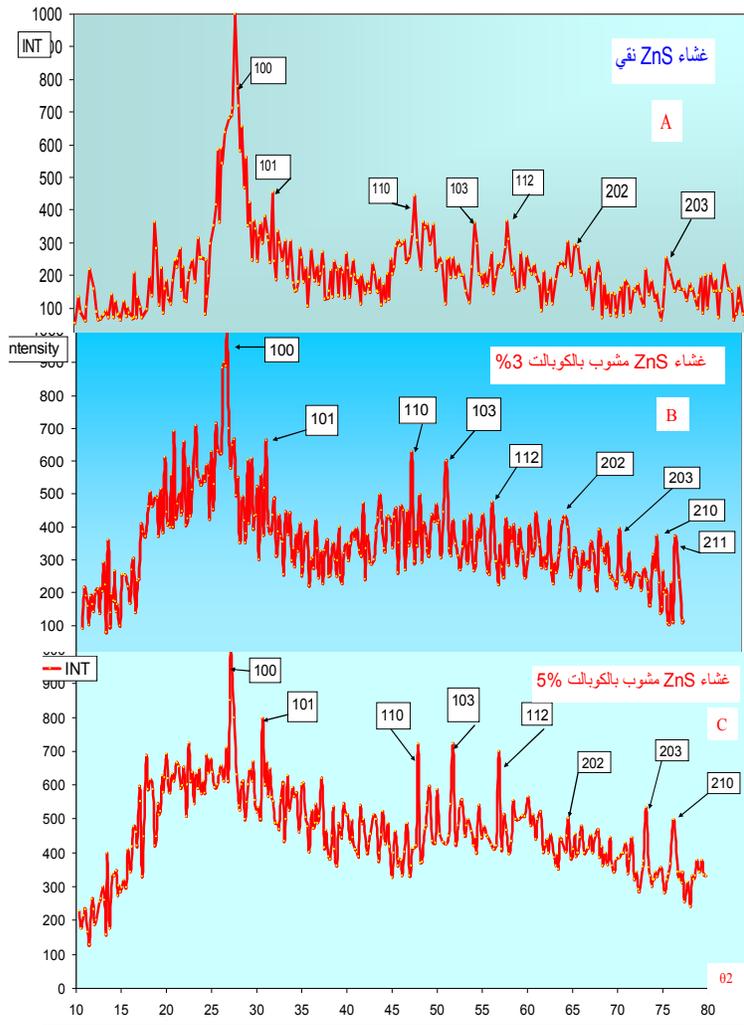
الزوايا أعلاه فكانت القيم

$$A^\circ (d_{hkl} = 3.2904, 2.91, 1.9, 1.76, 1.6225)$$

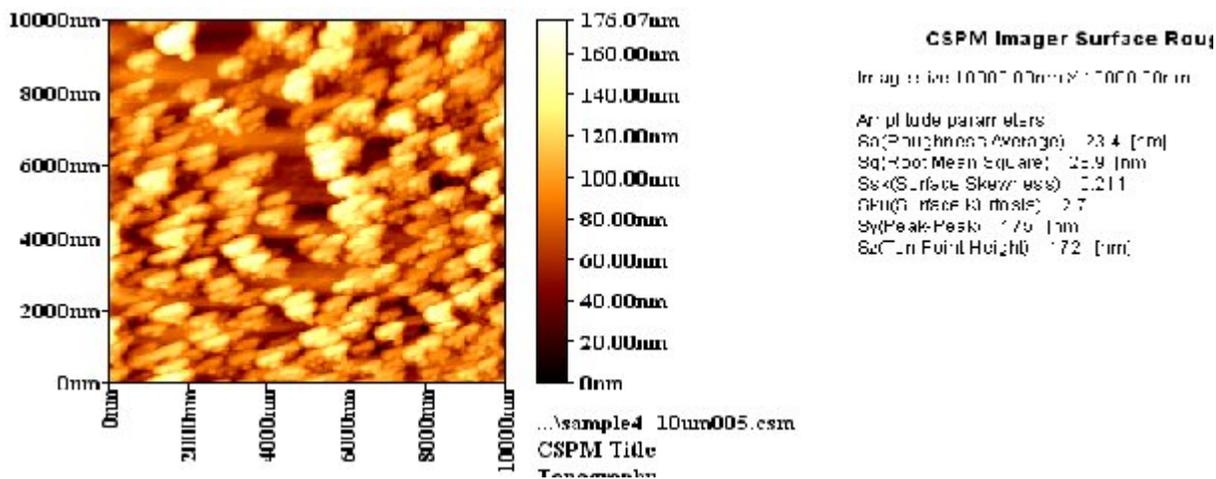
على التوالي حيث وجد أن هناك تطابقاً جيداً بين قيم 2θ مع مايقابلة من قيم (d_{hkl}) الناتجة عملياً وقيمتها من بطاقات (ASTM) حيث تبين أن هذه الانعكاسات هي من خواص المركب (ZnS) أي إن المادة ذات تركيب متجانس. كما وجد أن قيمة ثابت الشبيكة (a) للغشاء النقي يساوي (3.823) وللغشاء المشوب 3%

المشوب بنسبة 5% عند استخدامه في الخلايا الشمسية لأنها أقل خشونة وبالتالي تكون أقل انعكاسية وأكثر نفاذية. هناك توافق جيد بين نتائج الـ AFM و XRD بالنسبة لزيادة الحجم الحبيبي بعد التشويب ولكن معدل الحجم الحبيبي المقاس بواسطة AFM يكون اكبر من معدل الحجم الحبيبي المقاس بواسطة XRD والسبب في ذلك لان الـ AFM يقيس حجم الحبيبات التي على سطح الغشاء بينما الـ XRD يقيس حجم الحبيبات في داخل الغشاء والحبيبات تكون اكبر عند سطح الغشاء عما هو عليه في المناطق الداخلية.

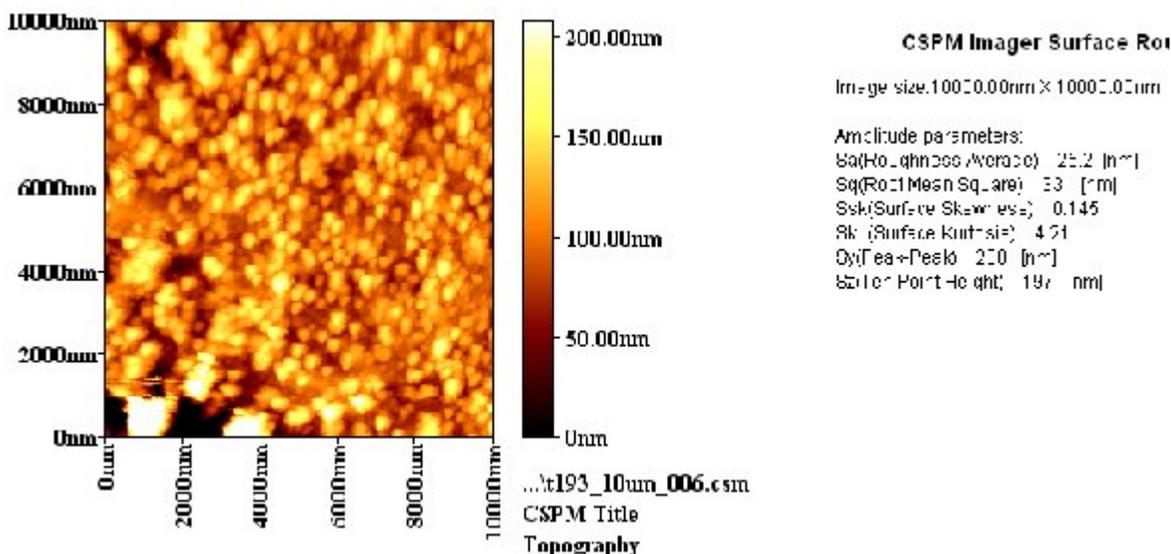
(1) تبين من دراسة XRD ان عملية التشويب لم تؤثر على طبيعة التركيب البلوري حيث بقي التركيب متعدد التبلور وذات تركيب سداسي Wurtzite- Hexagonal ولكنه زاد من شدة القمم وقلل من FWHM وهذا يعني الزيادة في الحجم الحبيبي (G.S).
 (2) وجد من فحوصات AFM بان سطح كافة الأغشية يتكون من تجمعات للحبيبات يطلق عليه عناقيد (Clusters) وهذا يدل على التجانس الجيد للأغشية
 (3) وجد ان معدل الحجم الحبيبي و معدل خشونة السطح و RMS تزداد قيمتها بالتشويب وان الغشاء المشوب بنسبة 3% يكون أفضل من الغشاء



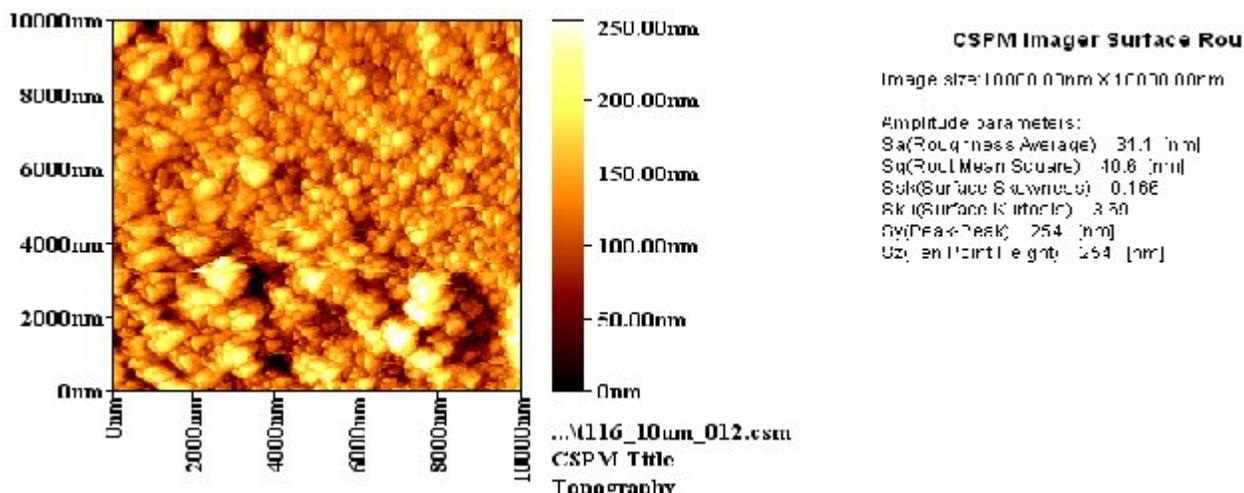
شكل (1) حيود الأشعة السينية لغشاء ZnS النقي (A) المشوب بالكوبالت بنسبة 3% و (C) المشوب بالكوبالت بنسبة 5%



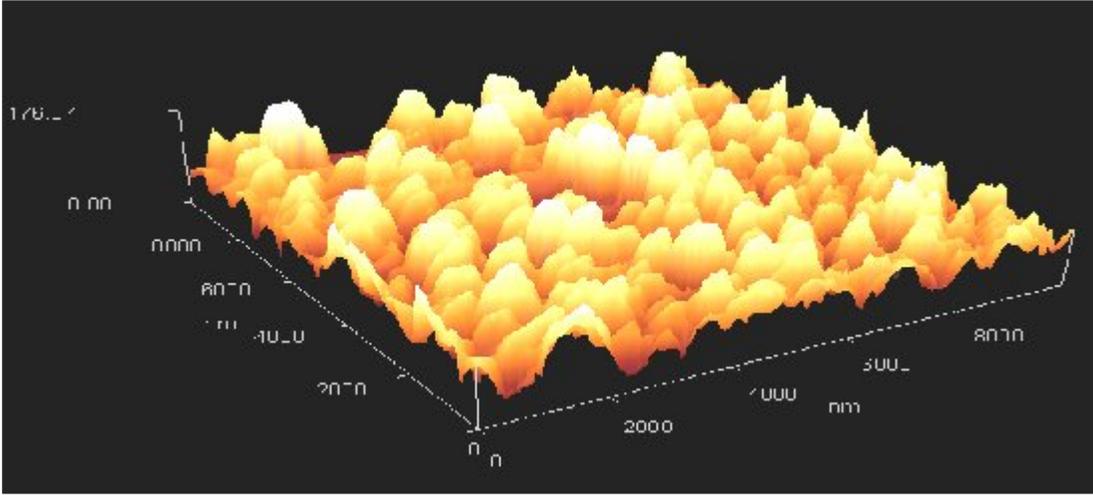
شكل (2) صورة AFM يمثل الرؤية الفوقية Top View في 2D لغشاء ZnS نقي بأبعاد $10 \times 10 \mu\text{m}^2$



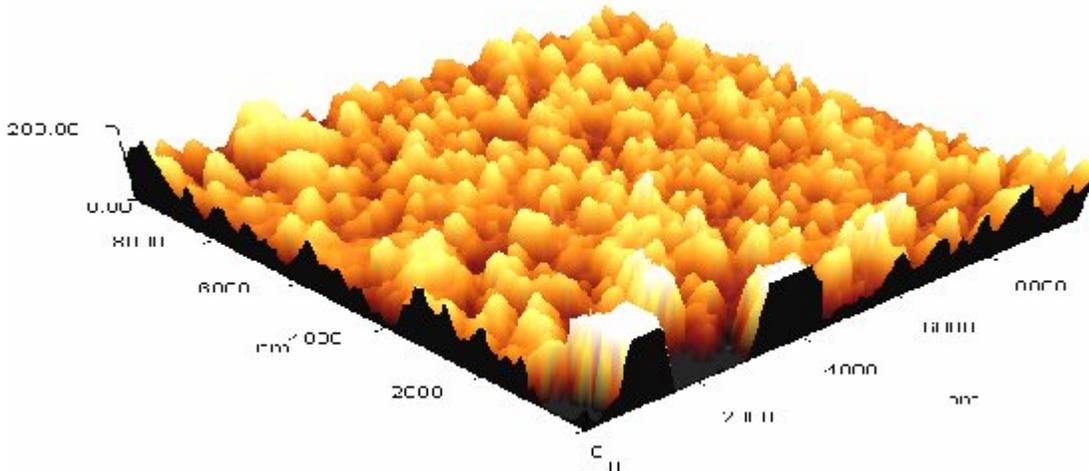
شكل (3) صورة AFM يمثل الرؤية الفوقية Top View في 2D لغشاء ZnS مشوب بالكوبالت 3% بأبعاد $10 \times 10 \mu\text{m}^2$



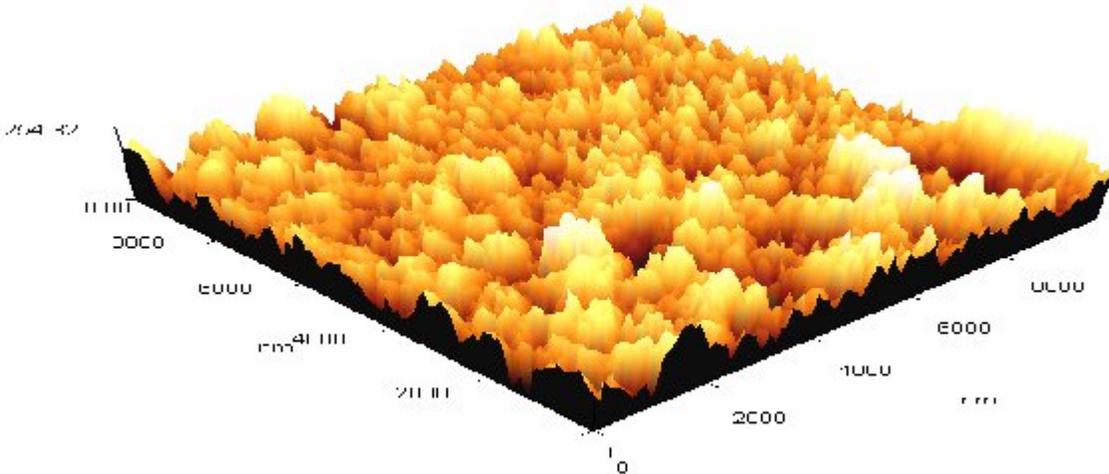
شكل (4) صورة AFM يمثل الرؤية الفوقية Top View في 2D لغشاء ZnS مشوب بالكوبالت 5% بأبعاد $10 \times 10 \mu\text{m}^2$



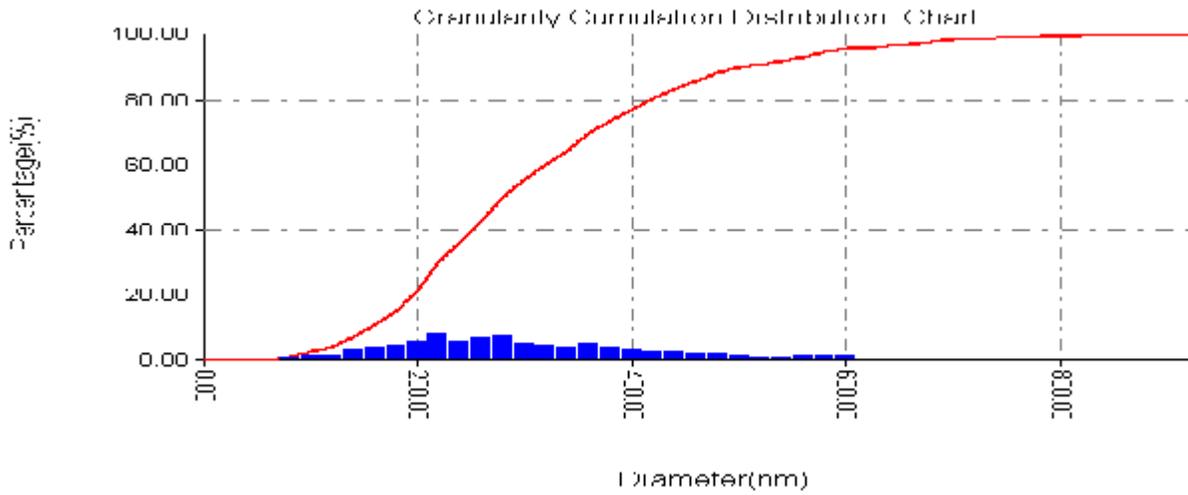
شكل (5) صورة AFM في 3D لسطح غشاء ZnS النقي بأبعاد $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ وان محور Z يمثل معدل ارتفاع الحبيبات ضمن سطح الغشاء



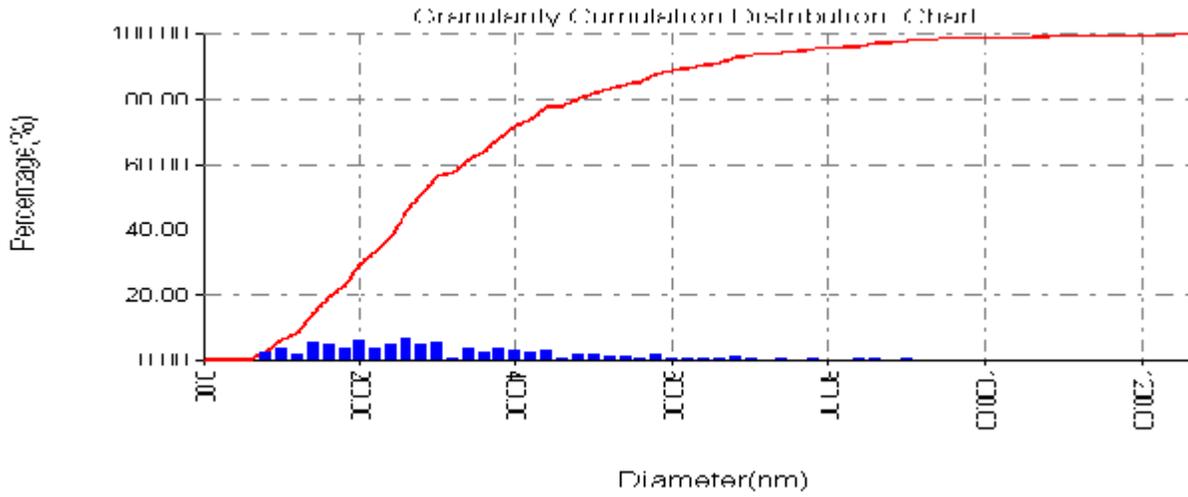
شكل (6) صورة AFM في 3D لسطح غشاء ZnS المشوب بالكوبالت 3% بأبعاد $10 \times 10 \mu\text{m}^2$



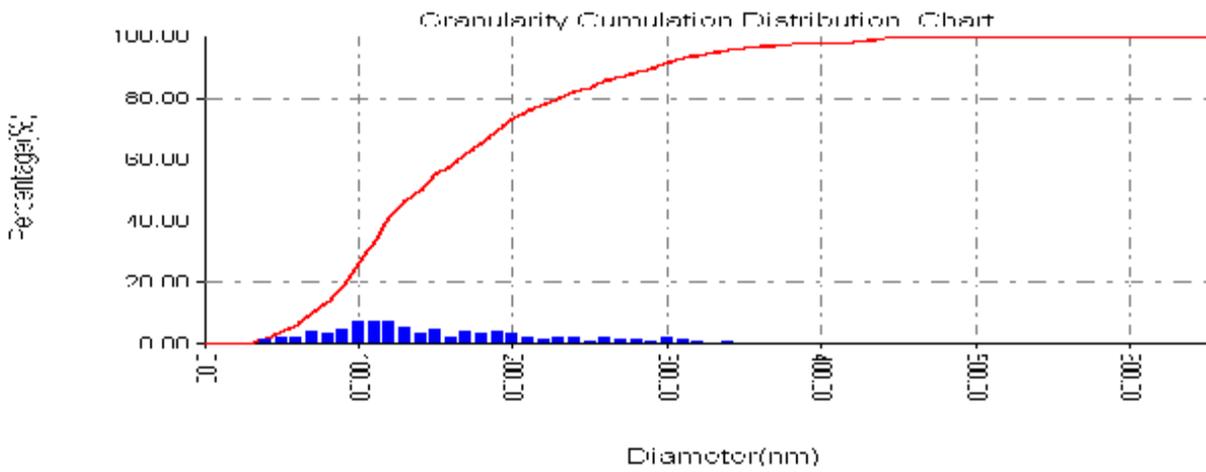
شكل (7) صورة AFM في 3D لسطح غشاء ZnS المشوب بالكوبالت 5% بأبعاد $10 \times 10 \mu\text{m}^2$



شكل (8) النسبة المئوية لتوزيع حجم الحبيبات في سطح غشاء ZnS نقي



شكل (9) النسبة المئوية لتوزيع حجم الحبيبات في سطح غشاء ZnS مشوب بالكوبالت 3%



شكل (10) النسبة المئوية لتوزيع حجم الحبيبات في سطح غشاء ZnS مشوب بالكوبالت 5%

جدول (1) قيم 2θ والمسافة بين المستويات الذرية (d_{hkl}) لكافة القمم لغشاء ZnS النقي و المشوب بالكوبالت بنسبة 3% و المشوب بالكوبالت بنسبة 5% ومعدل الحجم الحبيبي (G.S)

hkl	2 θ ASTM	2 θ XRD نقي	2 θ XRD مشوب %3	2 θ XRD مشوب %5	d_{hkl} ASTM A°	d_{hkl} XRD A° نقي	d_{hkl} XRD A° مشوب %3	d_{hkl} XRD A° مشوب %5	S.G XRD nm نقي	S.G XRD nm مشوب %3	S.G XRD nm مشوب %5
100	27.0804	27.10	27.05	27.16	3.29	3.2904	3.2963	3.2834	34.077	40.88	51.1
101	30.6984	30.82	30.82	30.65	2.91	2.9012	2.9017	2.9174	34.363	41.23	51.5
110	47.8337	47.88	47.84	47.85	1.9	1.9	1.9014	1.9010	36.246	43.48	54.3
103	51.9092	51.85	51.74	51.74	1.76	1.7634	1.7679	1.7668	36.835	44.18	55.2
112	56.7814	56.74	56.91	56.82	1.62	1.6225	1.6181	1.6205	37.65	45.21	56.5

جدول (2) مجموع الحبيبات ومعدل الحجم الحبيبي ومعدل ارتفاع الحبيبات ومعدل الخشونة و RMS لغشاء ZnS النقي و المشوب بالكوبالت بنسبة 3% و 5%

البيانات	غشاء ZnS نقي	غشاء ZnS مشوب بالكوبالت 3%	غشاء ZnS مشوب بالكوبالت 5%
Total Grain	533	475	441
Avg. Grain.size	171 nm	217 nm	226 nm
Avg.Height	35.33 nm	40.56 nm	43 nm
Roughness Avg	23.4 nm	25.2 nm	31.1 nm
Root Mean Square	28.9 nm	33 nm	40.6 nm

جدول (3) النسبة المئوية لأعلى خمس قراءات لتوزيع الحجم الحبيبي لغشاء ZnS النقي

Grain Size	220	280	260	240	200
Volume %	8.44	7.5	6.75	6.19	5.82

جدول (4) النسبة المئوية لأعلى خمس قراءات لتوزيع الحجم الحبيبي لغشاء ZnS المشوب بالكوبالت 3%

Grain.Size	260	200	140	280	160
Volume %	7.38	6.36	5.6	5.34	5.09

جدول (5) النسبة المئوية لأعلى خمس قراءات لتوزيع الحجم الحبيبي لغشاء ZnS المشوب بالكوبالت 5%

Grain.Size	160	200	180	280	220
Volume %	8.2	7.65	7.1	6.56	5.46

المصادر

- Litton Educational Publishing. New York, USA.
3. ديفيد نيكلس (1984) "المعادن وعناصر الدورة الانتقالية الأولى" ترجمة دكتور وسام إبراهيم عزيز جامعة الموصل
4. عدنان مرموص منصور. (2005). «دراسة تأثير الاشابة في الخواص الفيزيائية لغشاء ZnS المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري» رسالة ماجستير مقدمة إلى قسم العلوم التطبيقية - الجامعة التكنولوجية. بغداد. العراق.
- 1.O.S Lytvyn, V.S. Khomchenko, T.G Kryshtab, p. Lytvyn, M.O. Mazin, I.V. Prpkopenko, V. Ye. Rodionov, Yu. A. Tzyrkunov, (2001). "Structural investigations of annealed ZnS:Cu, Ga, Film phosphors". Semiconductor Physics Quantum Electronics and Optoelectronics, Ukraine Vol.4, No.1. P P: 19-23.
2. R. W. Berry, P.M. Hall and T. Harris, (1968). "Thin Film Technology".

- 8.G.Nabiyouna,R.Sahraei,M.Toghiany,M.H.Majles (2011)."Preparation and Characterization Of Nano-Structured ZnS Thin Filme Grown On Glass And N- Type Si Substrates Using A New Chemical Bath DepositionTechnique".Rev.Adv.Matre.Sci .27..pp.52-57.
- 9.M.Z. Obida,H.H.Afify,M.O.Abou-Helal,and H.A.H.Zaid(2005). Nanocrystalline Anatase Titania Thin Films Synthesized by Spray Pyrolysis for Gas Detection . Egypt. J. Solids, Vol. (28), No.(1)..pp.35-51
- 5.B. Sapoval and C.Hermann,(1995)."Physics of Semiconductors"Spring erverlag, New York. USA.
- 6.U. Baishya & D. Sarkar ,(2011). ZnS nanocomposite formation:Effect of ZnS source concentration ratio . Indian Journal of Pure & Applied Physics,Vol.49, pp.186-189.
- 7.B . Jyoti p, Barman. J, Sarma. K. C. (2008)."Structural and Optical Properties of ZnS nonoparticles"ACTA PHYSICA POLONICA , India, Vol.5, No.9, pp.201-208.

STUDY THE DOPING EFFECT OF COBALT ON THE STRUCTURAL PROPERTIES OF (ZNS) THIN FILMS.

SABRI J. .MOHAMMED

KHALAF.I.KHALEE

MAAD.M.AMEEN

E.mail: scianb@yahoo.com

ABSTRACT

In this research we study the effect of doping by Cobalt at the structure properties of pure ZnS thin films. which is prepared by CSP technique on glass substrate at temperature 350C°.XRD technique shows that these films are polycrystalling hexagonal(wurtizt) structure.The doping Process don't show any obvious differences on the crystalline structure of (ZnS) films but it reduced the value of FWHM. Therefore the grain size are increased. We study the surface nano-structure by(AFM)such that Root Mean Square(RMS) and Roughness average and grain size In 2D,3D with scan sizes 10x10µm². AFM which shows the film is made of aggregates(clusters).The average grain size of pure thin film equals(176 nm) and dopped thin film with ratio 3% equals (217nm)and for the ratio 5% equals(226nm) .The RMS and roughness average and grain size are increased by doping. That mean the regularity of AFM results with XRD results according to the increase of grain size after doping.