ISSN: 1991-8941

تأثير النحاس على الخواص البصرية لكبرتيد الخارصينZnS

صبري جاسم محمد عايد نجم صالح خالد حمادة ياسين
جامعة تكريت / كلية التربية

الخلاصة : تم تحضير أغشية ZnS بطريقة الرش الكيميائي الحراري مطعمة بالنحاس بنسب مختلفة 10%، 20% ،30% ،عند بدرجة حرارة (623K o) تحت ضغط bar(1.2) . تمت دراسة الخواص البصرية ولمدى أطوال موجية nm(900-300) باستخدام جهاز مطياف للأشعة المرئية و الفوق البنفسجية (UV-visible) فقد سجلت النفاذية قيمة عالية جداً وتمت كذلك دراسة معامل الخمود وظهر أنه يتناقص مع الطول ألموجي ويزداد بزيادة تركيز الشوائب وكذلك تم حساب معامل الانكسار وظهر أنه يتناسب عكسياً مع الطول ألموجي للأطوال غير المرئية .وكذلك تمت دراسة الانعكاسية ولوحظ إنها تحدث تغيرا في منحنيات الانعكاسية عند الطاقات المقابلة لفجوة الطاقة البصرية الممنوعة.و تم حساب ثابت العزل الكهربائي الحقيقي ولوحظ انه يزداد بزيادة طاقة الفوتون.ومن رسم الإشكال لوحظ مدى التشابه بين منحنيات معامل الخمود وثابت العزل الكهربائي الحقيقي والخيالي.

كلمات مفتاحية: نحاس ، الخواص البصرية ، ZnS

المقدمة :

تعد تقنية الاغشيه الرقيقة واحده من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير المواد شبه الموصلة وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خصائصها الفيزيائية لذ 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 الكهرومغناطيسية.كذلك تدخل في صناعة الدوائر الكهربائية الدقيقة[1] [2] وتمتلك الأغشية الرقيقة خواصا ومميزات قد لأتكون موجودة في أشكال المادة الأخرى حيث سمكها المتناهي في الصغر منحها تركيبا فيزيائيا نادرا يقترب من صفات التركيب أحادي التبلور وقد يتفوق عليه أحيانا،و إن تركيبها البلوري يختلف عن تركيب المادة بشكلها الاعتيادي. إن التركيب البلوري للمركب ZnS هو مكعب متمركز الأوجه F.C.C مشابه لتركيب الماس .

يستعمل ZnS كركيزة معدنية أوليه لاستخراج الزنك الذي يكون شفاف أو نصف شفاف بلون اصفر ولان ZnSو CdS تظهران حساسية نحو المغناطيسية والكهربائيه والإشعاع ألجسيمي فقد استعملت بشكل واسع في الالكترونيات .وبتشويبها مع عناصر أخرى تصبح مضيئة (Luminescent)[3]ولهذا فالمركب يعتبر من المواد المهمة في صناعه الدايود الباعث للضوء الأزرق . أما الخواص البصرية والكهربائية والتركيبية فقد قام العديد من الباحثين بدراستها و سوف نقوم عرض بعض البحوث المتعلقة بالمركب.

قام الباحثين (Yutaka etal) بترسيب أغشية ZnS بطريقة نبضة الحزمة الأيونية المركزة(Pulsed Ion Intense Beam)حيث أنتجت بلازما بدرجة حرارة عالية مكونة من (Zn)و(S) حيث انتشرت وترسبت على قاعدة عند درجة حرارة الغرفة وكانت الأغشية متعددة التبلور وذات تركيب سداسي[3]

أما الباحثون (Bandic etel) قاما بدراسة أهمية النوعية العالية لأغشية ZnS لدايودات ألأنبعاث الضوئي (Light Emitting Diode) ذات الفعالية المتفسفرة وإذ خلت العيوب الناشئة الكبيرة بين ZnS والقاعدة الصغيرة Sapphir) (Substracte– وتم تلدين ZnS عند درجة حرارة

(°C1000- 825) وقد تحسنت الخصائص التركيبية فوق °C900 وكان تركيبها البلوري مكعب [4].

أما الباحثة (منتهى جاسم الحسيني)قامت بدراسة الخواص الكهربائية والبصرية للأغشية ZnS و PbS ومزيجيهما بطريقة (Pyrolysis) وأظهرت الدراسة إن امتصاص ZnS ضمن المنطقة فوق البنفسجية والتوصيلة الكهربائية تزداد بزيادة درجة الحرارة للقاعدة ومن فحوصات ال x-ray ظهرت أن لأغشية المزيج وجود قمم تقع بين قمتي المادتين الرئيستين وان الأغشية لها بناء بلوري Poly crystalline [5].

أما الباحثان (Nadeem& Waqas)قاما بدراسة الخصائص البصرية لأغشية ZnS المرسبة على زجاج (Coruning 7057glass) في درجة حرارة الغرفة . وأظهرت الأغشية نفاذية عالية وامتصاصية قليلة وانعكاسية قليلة من المنطقة المرئية والمنطقة تحت الحمراء القريبة لغاية(nm) 1100 وكانت امتصاصية الأغشية عالية في المنطقة فوق البنفسجية Ultra Volet حول القمة(nm)360 وفجوة الطاقة ضمن eV (3.51-3.54) ومعامل الانكسار يتراوح بين (2.61-2.64) [6] .

عام 2001 قام الباحث (Lytuyn) وجماعته بتحضير اغشية ZnS:Cu بطريقة التبخير واستخدم الحزمة الالكترونية على قواعد (زجاج-سليكون)ودرس الخواص التركيبية للأغشية وظهر انهاPolycrystalline-Wurtizite[7].

قام (Nasrallah et al) بتحضير أغشية ZnS على قواعد من الـ (Pyrex) عند درجة حرارة °C 450 بتقنية الرش الكيميائي الحراري CSP وباستعمال كلوريد الزنك والثايوريا ، ثم لدنت الأغشية عند (sulpher-Atomsphere) لمدة ساعة واحدة عند درجة حرارة °C (500- 450) اذ تم الحصول على أغشية ذات تبلور مكعبي من نوع B-ZnS وكان أفضل اتجاه امتداد (111) ولم يظهر طور (ZnO) غير المرغوب فيه من طيف (XRD) [8] .

إما الباحث (علاء احمد الجبوري) قام بتحضير المركب(Zn1-n PbxS) بطريقة الرش الكيميائي الحراري وأوضح أن المركب متعدد التبلور ويمتلك المركب ZnS تركيب Wurtizite وقمتة تنحرف باتجاه الزوايا الأقل.

أما الفحوصات البصرية فقد أثبت أن فجوة الطاقة تقل بزيادة نسبة الرصاص ولون الغشاء يتحول إلى لون معتم.وأثبت أن معامل الخمود يسلك نفس سلوك ثابت العزل الخيالي بينما معامل الانكسار يسلك سلوك ثابت العزل الحقيقي [9].

أما الباحث صابر جاسم محمد قام بدراسة الخواص التركيبية والبصرية لغشاء PbS وZnSووجد أن غشاء مادة ZnS ذات تركيب مكعب يتحول عند التلدين إلى تركيب سداسي واثبت أن التلدين يزيد من القمم وحدتها وزيادة التبلور وميلان البلورة إلى الاستقرار واثبت كذلك إن امتصاص ZnS ضمن المنطقة فوق البنفسجية UV [10].

قام(صلاح) بدراسة الخصائص البصرية والكهربائية لأغشية PbS الرقيقة المرسبةعلى ZnS الرقيقة بطريقة الرش الكيميائي الحراري و من نتائج فحص(XRD) اثبت إن أغشية ZnS بحالة عشوائية Amorphous بدرجات حرارة °K(573) وبنسبة مولارية (0.05:0.05) وبعد التلدين بدرجة °K(673) أيضا ظهرت الأغشية بحالة عشوائية(Amorphous). أما من دراسة الخصائص البصرية بسماك مختلفة nm (503-151)فاظهرت الدراسة إن الأغشية ذات نفاذية عالية وامتصاصية قليلة وذات فجوة طاقة تتراوح بين eV (3.4-3.95) حيث لاحظ تشابه منحنيات معامل الخمود مع معامل الامتصاص [11]

الجانب العملي

تم تحضير العينات بطريقة الرش الكيميائي الحراري وذلك من مسحوق ZnS ذو نقاوة علية 99.9% المجهز من شركة (E-MERCK) ألمانية حيث يؤخذ كمية بمقدار(1.4gm) وتذاب هزة الكمية مع ml(100) من الماء المقطر و بدرجة حرارة الغرفة ثم تتم عملية الرش على قواعد من الزجاج .أما مادة التشويب فقد تم إذابة نترات النحاس gm(1.4) في ml(100) من الماء المقطر ثم تخلط نسب من المادة المشابة مع محلول ZnS بالمقادير التالية (10:90) بالنسبة للتشويب الأول و(20:80) بالنسبة للتشوب الثاني (30:70) بالنسبة للتشويب الثالث . وان اسماك النماذج التي تم تحضيرها بحدود nm(780-800) .تمت عملية التلدين في فرن كهربائي من نوع(ISUZU)ذو منشأ ياباني يعمل بفولطية KV (1.2) ولمدة ساعة واحدة وبدرجة حرار ة C (260) ولجميع النماذج المشوبة وغير المشوبة . تم إجراء الفحوصات البصرية من خلال دراسة طيف الامتصاصية والنفاذية للأغشية وذلك باستخدام جهاز مطياف (UV-Visible Spectrometer) من نوع (Cintra-5-GBC (Scientific

النتائج و المناقشة

لقد اجرية الفحوصات العملية لقياس الخواص البصرية للنماذج المحضرة وكما يلي :

النفاذية:تم حساب قيم طيف النفاذية للأغشية المحضرة من الأطوال الموجية من nm(900-300) وظهر أن الأغشية غير المشوبة ذات نفاذية قليلة جدا عند الأطوال الموجية الأقل من (nm)300 ضمن المنطقة UV بسبب الامتصاصية العالية للأغشية في تلك المنطقة كما موضح في الشكل a(1) وعند طول موجي (nm) 300 والمنطقة المرئية تظهر للنفاذية منطقتين متميزتين الأولى عند الأطوال الموجية القريبة من الأطوال الموجية المرئية حيث تبدأ النفاذية بالزيادة التدريجية مع زيادة الطول الموجي بسبب الأنتقالات الألكترونية المباشرة في هذه المنطقة اما المنطقة الثانية التي هي أكبر من(nm)400 حيث نلاحظ أن المنحني يميل الى التشبع وتصل أعلى قيمة للنفاذية عند طول موجي (nm)450وهذا يتفق مع نتائج الباحث (Nadeem & Waqas)[6] وبعد ذلك يستمر المنحني بالثبوت تقريبا لغاية (nm)900.اما عند التلدين فنلاحظ ان النفاذية تزداد بصورة طردية مع الطول الموجي كما موضح في الشكل b(1). أما عند تشويب الأغشية فنلاحظ أن النفاذية تصل أعلى قيمة عند طول موجي بمدى من nm(700-500)بعدها تبدأ النفاذية بالثبوت تقريبا وهذا يوضحه الشكل (2)حيث يوضح العلاقة بين تغير النفاذية والطول ألموجي لنسب تشويب مختلفة وكذلك نلاحظ أن المعاملة الحرارية (التلدين) تسبب في زيادة النفاذية مع زيادة الطول ألموجي وسبب ذلك يعود إلى زيادة تبلور المادة وتقليل العيوب البلورية وهذا يتفق مع نتائج الباحث(Basu)وجماعته [12].

ومن رسم العلاقة بين معامل الخمود كدالة للطول ألموجي للفوتون الساقط ويتضح أن معامل الخمود يعتمد بصورة رئيسية على معامل الامتصاص ويتضح من الشكل (3) أن معامل الخمود يقل بزيادة الطول ألموجي إذ تكون قيمته كبيرة ضمن منطقة الامتصاص العالي nm(300) وعند الطاقات في المنطقة فوق البنفسجية ويبدأ بالتناقص تدريجياً عند المنطقة المرئية الواطئة أي الأطوال الموجية العالية واقل قيمة عند الطول ألموجي nm(400) كما لوحظ من الشكل (4) أن معامل الخمود يقل بزيادة تركيز الشوائب نتيجة الاعتماد على معامل الامتصاص الذي يزداد بزيادة الشوائب نتيجة زيادة الامتصاص ويتفق هذا مع استنتاجات الباحثين [5][9] وأن هذا يدل على حدوث الانتقالات الكترونية مباشرة في تلك الطاقات.

معامل الانكسارn: Refractive Index

تم حساب معامل الانكسار كدالة للطول ألموجي وفق العلاقة(2)

$$+ (1+R) /(1-R)\ldots\ldots\ (2)$$

$$n0=[(1+R)2 /(1-R)2 - (K20+ 1)]\ 1/2$$

يبين من الشكل (5)العلاقة بين معامل الانكسار n والطول ألموجي nm(ë) لأغشية ZnS غير المشوبة والشكل(6)يبين المشوبة بالنحاس بنسب مختلفة والمرسبة على القواعد الزجاجية حيث يتضح من الشكل أن اعلى مقدار يصله معامل الانكسار للغشاء غير المشوب هو(1.28) ثم يتناقص بشكل سريع كلما ازداد الطول ألموجي حتى يصل إلى طول nm(400) بعدها يتناقص بشكل تدريجي وهذا مايجعله يتفق مع الدراسات السابقة [9][12] ولوحظ في الأغشية المشوبة ان قيم معامل الانكسار تقل بزيادة نسب التشويب حيث أعلى قيمة يصلها منحني معامل الانكسار هي (1.13) وهو منحني باتجاه الطول ألموجي كما هو موضح في الشكل (7) .

حساب الأنعكاسية: (ReflectancCoefficient)

تعرف الانعكاسية بأنها النسبة بين شدة الإشعاع المنعكس باتجاه معين إلى شدة الإشعاع الساقط وتم حساب الانعكاسية من طيف الامتصاصية والنفاذية لهذه الأغشية باستعمال العلاقة

$$R+T+A=1 \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \qquad (3)$$

ويظهر الشكل (8)تغير الانعكاسية لهذه الأغشية كدالة لطاقة الفوتون الساقط ويلاحظ زيادة في قيم الانعكاسية بزيادة طاقة الفوتون ويحدث تغير في قمة منحنيات الانعكاسية عند الطاقة المقابلة لفجوة الطاقة البصرية الممنوعة وهذا يتفق مع نتائج الباحث [5]. ويمكن التعرف على منحنيات الانعكاسية وبشكل تقريبي على مقدار فجوة الطاقة البصرية للأغشية [13] وقد اجرى بعض الباحثين حسابات لقيم فجوة الطاقة البصرية الممنوعة من منحنيات الانعكاسية وذلك باعتبار قيمة الامتصاصية A صغيرة جداً أو مهملة عند الطاقات الفوتونية الأصغر من طاقة الفجوة البصرية للمادة (hv<Eg) وان الاختلاف البسيط الذي حصل عليه الباحثون في دراستهم لقيم طاقة الفجوة البصرية المحسوبة من منحنيات الانعكاسية عن قيمتها المحسوبة من طيف الامتصاصية ناتج عن الاختلاف في طبيعة سطوح الأغشية التي يحدث عندها

الانعكاسية وعرض قمة منحني الانعكاسية مما يسبب اختلاف في منحني الانعكاسية أو تقدير قيمة فجوة الطاقة البصرية من طيف الامتصاصية والنفاذية.

حساب ثابت العزل الكهربائي الحقيقي

إن معامل الانكسار يحدث نتيجة تغير سرعة الضوء في الفراغ إلى سرعته في المادة باعتبار معامل الانكسار للمادة كمية معقدة تعطي بالعلاقة (4)

..... (4)

$$\varepsilon_{1-i} = n_o^2 - k_o^2 + 2in_ok_o$$

ε_2

ويشير إلى حصول فقدان في الطاقة بسبب التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط وما ينتج عنه من استقطاب لشحنات ذلك الوسط هذا الاستقطاب يوصف عادةً بثابت العزل الكهربائي المعقد للوسط والذي يعبر عنه بالعلاقة (5)

(5)

$$\varepsilon = \varepsilon_{1-i} \quad \varepsilon_2 \quad \text{--------}$$

وتم حساب ثابت العزل الكهربائي الحقيقي والخيالي باستخدام العلاقتين(6)(7)

----------(6)

$$\varepsilon = (n_o - ik_o)^2$$

--- (7)

$$= n_o^2 - k_o^2 + 2in_ok_o \quad {}_2$$

على التوالي حيث تم رسم علاقة بيانية بين طاقة الفوتون وثابت العزل الكهربائي ε ومن الشكل (9) نلاحظ ثابت العزل الحقيقي يزداد تدريجيا بزيادة طاقة الفوتون ومن الشكل (10) للأغشية المشوبة يلاحظ مدى التشابه بين منحنيات معامل الخمود وثابت العزل الكهربائي الحقيقي والخيالي وتغيرهما مع طاقة الفوتون وذلك بسبب اعتماد

ε_2 على قيم Ko .

الاستنتاجات

1- ان التطعيم بالنحاس ادى الى تحسين الصفات البصرية للاغشية وذلك من خلال نقصان فجوة الطاقة.

2- زيادة نسبة التطعيم جعلت الغشاء ذات قابلية كبيرة في اخماد وتوهين الاطوال الموجية الساقطة عليه وتبين ان معامل الخمود يسلك نفس سلوك ثابت العزل الكهربائي الخيالي بينما معامل الانكسار يسلك سلوك ثابت العزل الحقيقي

3-توضح النتائج ان تاثير التلدين على بعض الخواص البصرية مثل الانعكاس والانكسار وثابت العزل الكهربائي تتناقص قليلا عند الطاقات العالية.

المصادر

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

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

[3] Yutaka S. , Yokoyama M. Harada.H. I so be ,S., Nasugata K.and Yatsui K. , " J. Appl. Phys" (1988), " V. 63 No . 3 P.P 968-970. [4] Bandic Z.Z, Piquette E.C. , Mc Caldin J.O . and.Mc Gill T.C (1998) " Appl. Phys . Lett " V. 72. No – 22.

[5] AL- Hussaini. M.J.(1998) ". Study of Electrical and Optical Properties of ZnS and pbs Thin Film and the ir Mixtures Prepared By Chemical Pyrolysis Deposition " M.se . Thesis Universaity of AL- Mustansiriyah.

[6] Nadeem. M.Y. .Waqas A.(2000)'' Turq.J.Phy''V.24 .P 651-659 .

[7]Lytvyn.O S.Khomchenko .(2001)"Semiconductor physics QuantumElectronics and Optecelectronics" Vo.4 No.(1) P . .P.(19-23).

[8] Ben Nasrallah, T . Amlouk, M. Bemede J. C., Belgacem. S (2004) " physica status Solidi ". V.201, Iss14,pp. 3070-3076 .

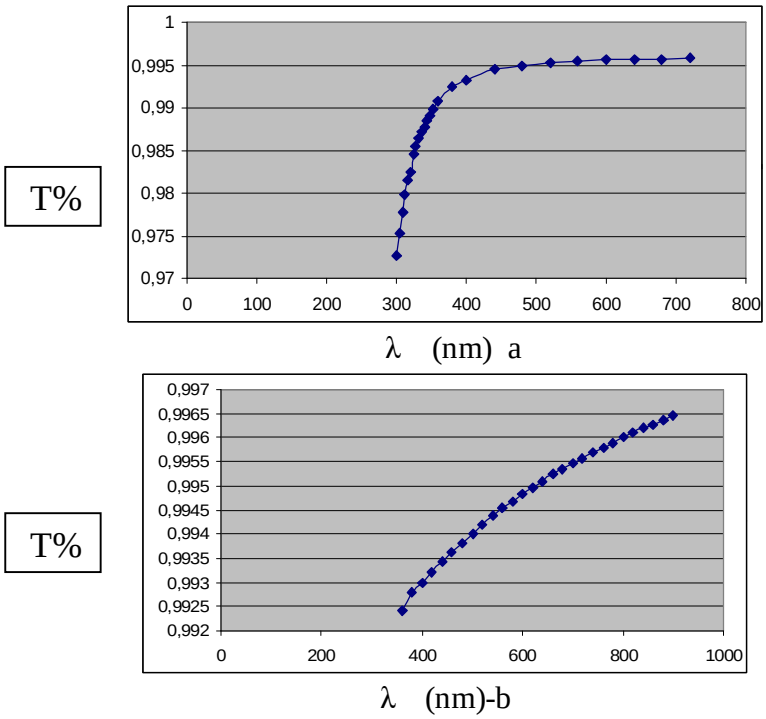
[9]علاء احمد دايح الجبوري(2005)«دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية Zn1-x pbxS الرقيقةالمحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري كلية العلوم – جامعة الانبار.

[10]صابر جاسم محمد (2005)«دراسة الخواص التركيبية والبصرية لغشاء pbs ولغشاء ZnS » رسالة ماجستير مقدمة الى كلية التربية جامعة تكريت.

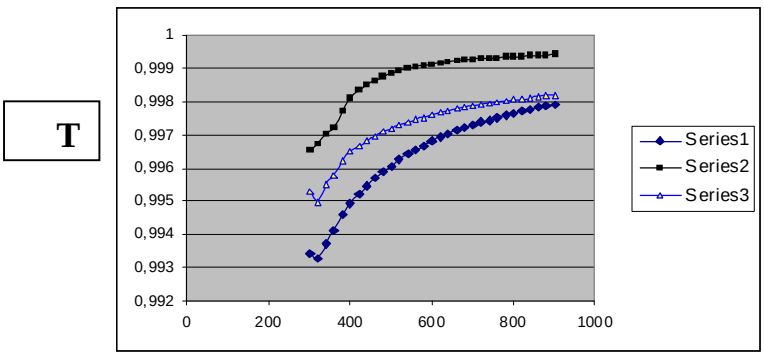
[11]«صلاح طه محمد»(2006)«دراسة الخصائص البصرية والكهربائية لأغشية pbsالرقيقة على ZnS الرقيقةبطريقة الرش الكيميائي الحراري» رسالة ماجستير مقدمة الى كلية العلوم – الجامعة المستنصرية .

[12] Basu. A. Venna B. S.,.Bhattachoryya. T.K M. kar and R Bhattacharyya(1988).,"Optical and mechanical Charcteristics of Zinc Sulphide – thorium Fluoride Mixed Composition Thin film for use in near Infrared Region(1-10)µm" Bull Mater Sci-Vol.21p.p(227-231).

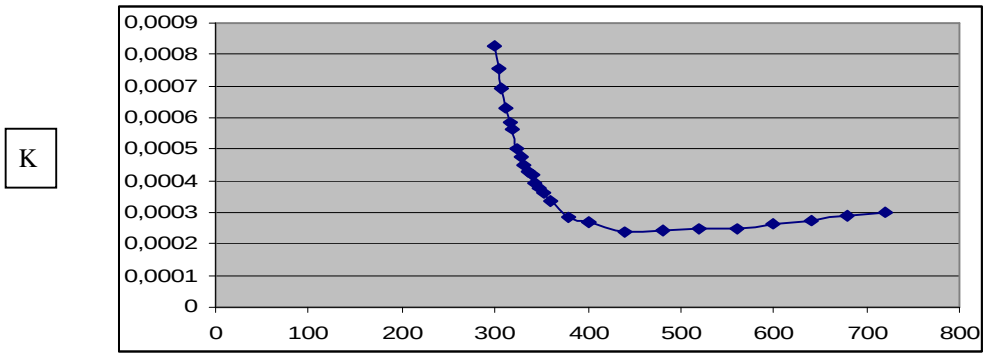
[13] Berry R.W. , Hall P.M. and Harris T. (1969) ," Thin Film Technology , New York. Litton Education Publishing .



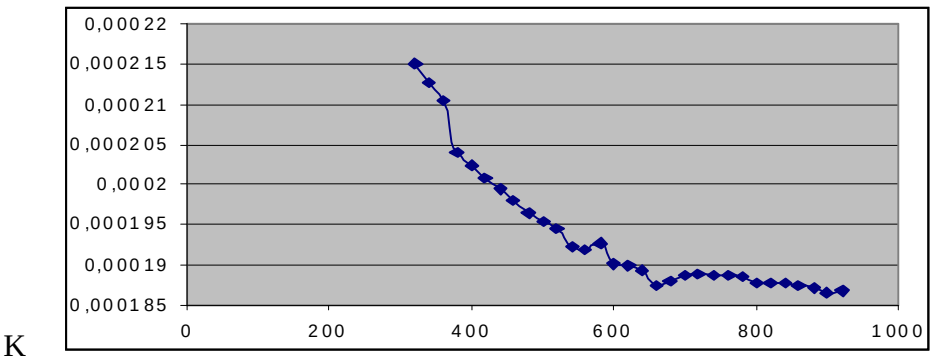
شكل (1) النفاذية مع الطول الموجي للأغشية غير المشوبة (a) قبل التلدين (b) بعد التلدين



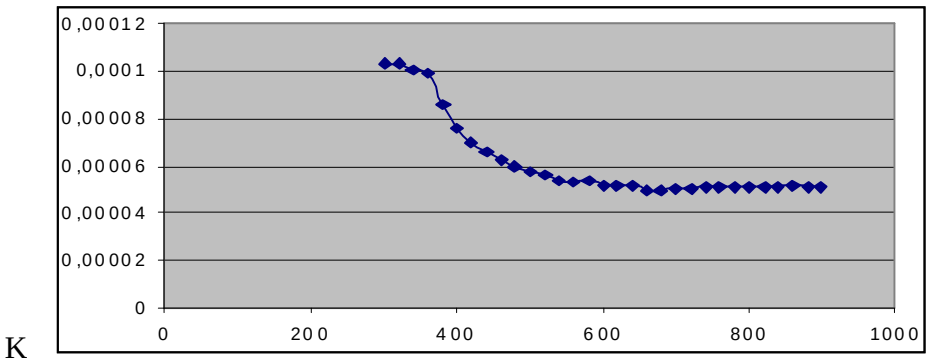
شكل (2) النفاذية مع الطول الموجي للاغشية المشوبة سلسلة 1 (10%) :سلسلة2 (20%) : سلسلة3 (30%)



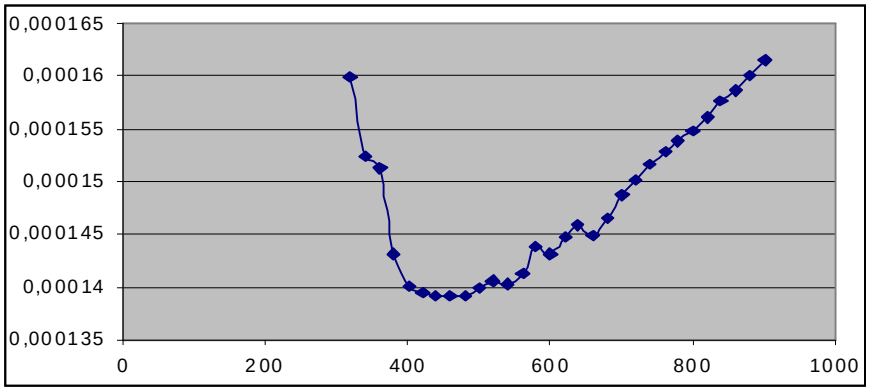
شكل (3) معامل الخمود للاغشية غير المشوبة



a -معامل الخمودللاغشية المشوبة 10%



b - معامل الخمود للاغشية المشوبة (مشوب20%)

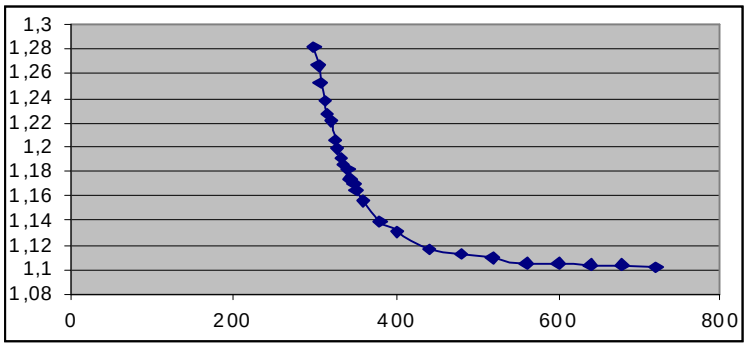


K

λ (nm)

c - معامل الخمود(مشوب30%)

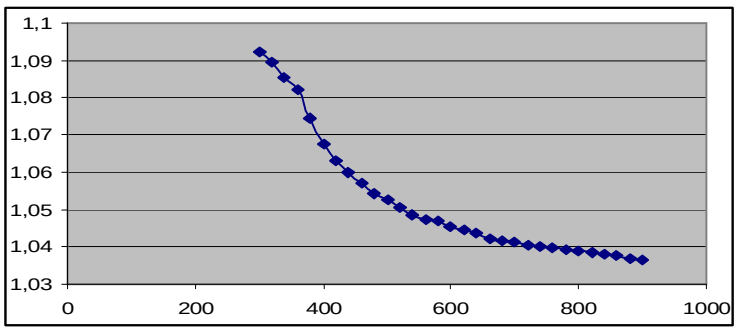
شكل(4) معامل الخمود للاغشية المشوبة(a'b'c)



n

λ (nm)

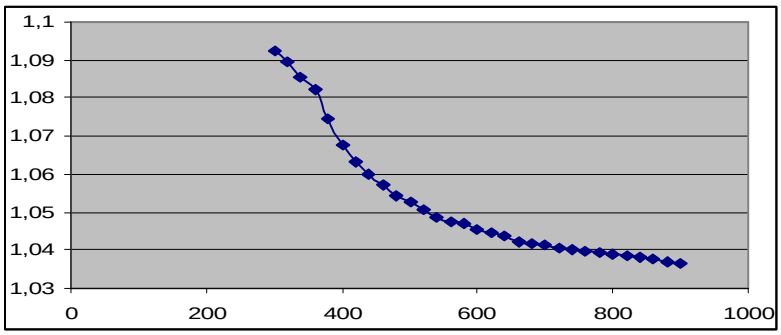
شكل(5) معامل الانكسارللاغشية(غيرمشوب)



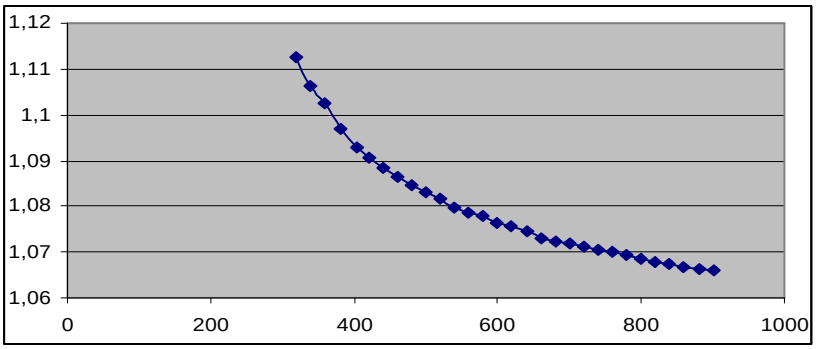
n

λ (nm)

a - معامل الانكسار (المشوب)

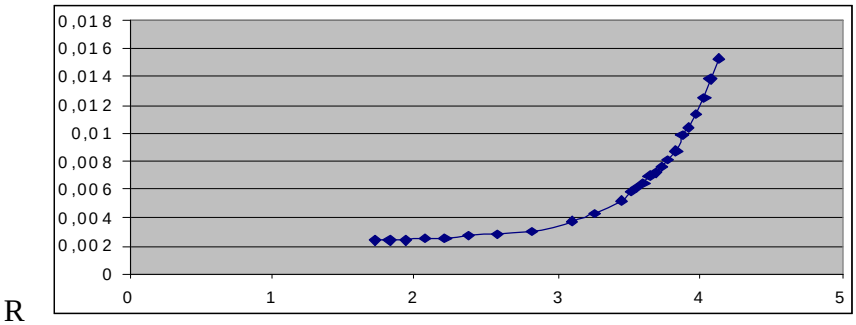


b - معامل الانكسار (المشوب20%)

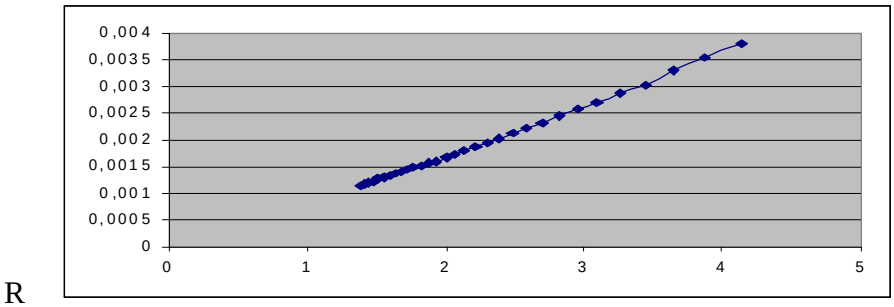


C - معامل الانكسار (المشوب30%)

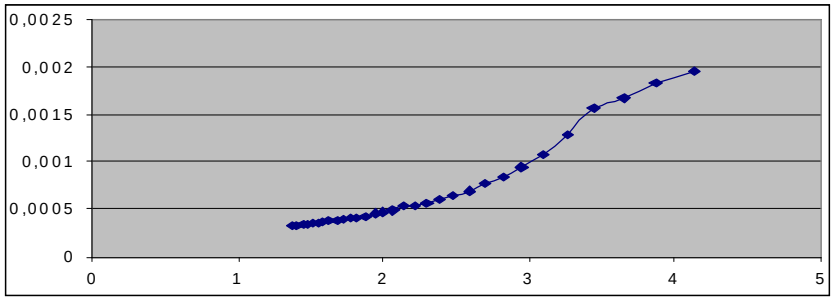
شكل(6) معامل الانكسار للاغشية المشوبة(a,b,c)



شكل (7) معامل الانعكاس للأغشية غير المشوبة



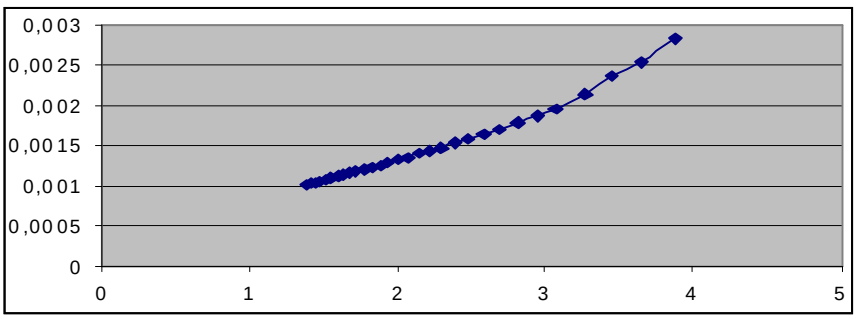
a - معامل الانعكاس المشوب(10%)



R

hv(eV)

b - معامل الانعكاس المشوب (20%)

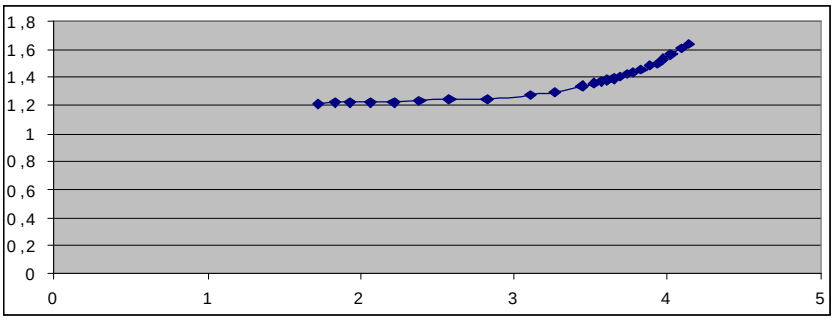


R

hv(eV)

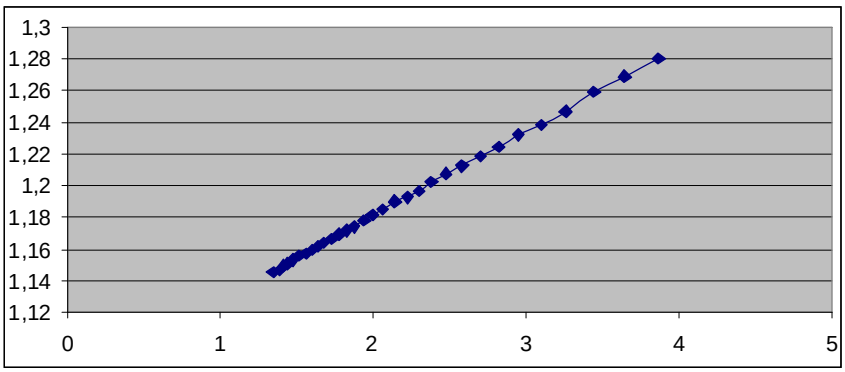
c - معامل الانعكاس للاغشية المشوبة 30%

شكل (8) معامل الانعكاس للأغشية المشوبة(a'b'c)



ε

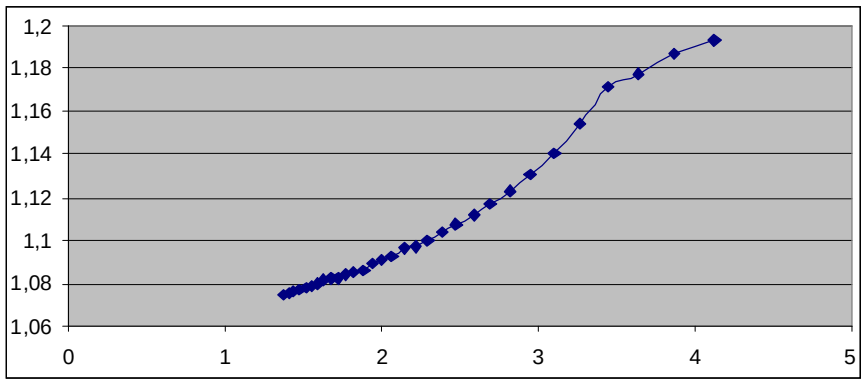
شكل (9) تغير ثابت العزل الكهربائي الحقيقي مع طاقة الفوتون (غير مشوب)hv(eV)



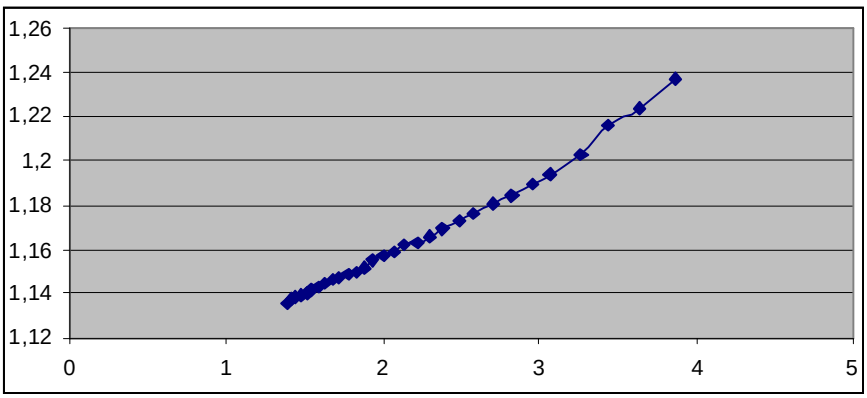
ε

hv(eV)

a - تغير ثابت العزل الكهربائي الحقيقي مع طاقة الفوتون مشوب 10%



b- تغير ثابت العزل الكهربائي الحقيقي مع طاقة الفوتون مشوب 20%



c- تغير ثابت العزل الكهربائي الحقيقي مع طاقة الفوتون مشوب 30%

شكل (10) تغير ثابت العزل الكهربائي الحقيقي مع طاقة الفوتون (مشوب)(a'b'c)

EFFECT OF CUPPER DOPPING ON THE OPTICAL PROPERTIES OF ZNS THIN FILMS

SABRI J. MOHAMMED AYED N. SALEH KALID H. YASEEN

E.mail: *scianb@yahoo.com*

ABSTRACT: In this paper thin films of ZnS dopped with cupper has been prepared using thermal chemical spray pyrolysis at (623)K and pressure of (1.2)bar. The optical properties of these films have been measured in the rang(300-900)nm ,different optical properties has shown different behaviour as the wavelength in reuses as explained in the text .