

الخواص البصرية لمنظومة (Pb1-xSnx) المحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري

محمد حميد عبد الله* مدرس دكتوراة: صبا جميل حسن** *أستاذ مساعد دكتور: مهدي

حسن سهيل***

* قسم الفيزياء- كلية العلوم- جامعة ديالى

** قسم الفيزياء - كلية التربية- الجامعة المستنصرية

*** قسم الفيزياء- كلية العلوم- جامعة بغداد

الكلمات المفتاحية: أغشية (Pb1-xSnx) ، الخواص البصرية ، طريقة الترسيب الكيميائي الحراري

الخلاصة

حضرت أغشية (Pb1-xSnx) باستعمال طريقة الترسيب الكيميائي الحراري على قواعد زجاجية (بروسليكات) عند درجة حرارة (633 K) ،اشتملت الخواص البصرية للأغشية المحضرة على تسجيل طيفي الامتصاصية و النفاذية لمدى الأطوال الموجية (300-900nm)، تم دراسة الثوابت البصرية المتمثلة بالانعكاسية ومعامل الخمود ومعامل الانكسار والجزء الحقيقي والخيالي من ثابت العزل الكهربائي .

Abstract

The (Pb1-xSnx) thin films were prepared by using the chemical spray pyrolysis method on a borosilicate glass bases at temp. (633K) . also we are study the optical properties included the recording of absorption and transmittance spectra for the films within the range (300-900nm), The optical constants such as reflectivity,extinction coefficient, refractive index ,real and imaginary part of dielectric constant have also been studied .

المقدمة

منذ أوائل القرن التاسع عشر، تواصلت العناية بدراسة المواد شبه الموصلة، إذ كان الأمر مقتصرًا على دراسة المواد شبه الموصلة بحالتها البلورية حتى منتصف القرن العشرين [1]. ففي عام 1889 تم أستعمال السليسيوم كمقوم (Rectifier) للتيارات المتناوبة ذات التردد الواطئ، وعندها أُدخلت أشباه الموصلات في مجالات التطبيقات العملية، إذ أستعمل اوكسيد النحاس عام 1927 بشكل واسع كمقومات قدرة واطئة في شاحنات البطاريات [2]. إذ توالت الدراسات لمعرفة خواص المادة وعادة ما تكون بشكل غشاء رقيق إذ شغلت مكاناً بارزاً في البحوث النظرية والتطبيقية لفيزياء الحالة الصلبة.

تعد دراسة المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة إحدى الوسائل المناسبة لمعرفة عديدٍ من خصائصها الفيزيائية والكيميائية التي يصعب الحصول على خواصها بشكلها الطبيعي، ويستعمل مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو عدة طبقات من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكروناً واحداً. [3،4]

أستعملت الأغشية الرقيقة في المجالات العلمية والتقنية وكانت لها التطبيقات العملية المختلفة إذ تم استعمالها في الدوائر المتكاملة (Integrated Circuits) وفي دوائر الفتح والغلق، وفي صناعة الترانزستورات (Transistors)، وفي أجهزة الذاكرة المغناطيسية، والمضخمات (Amplifiers)، والكواشف (Detectors) والخلايا الشمسية (Solar Cells).

وفي المجالات البصرية أستعملت الأغشية الرقيقة في عمليات التداخل (Interference) التي وظفت في عملية التصوير الفوتوغرافي، وأجهزة الاستساخ، كما تم أستعمال أغشية رقيقة في صناعة المرشحات البصرية (Optical Filters) التي بدورها تتضمن تصميم مضادات الانعكاس (Antireflectance) والمرايا والمرشحات القطعية (Edge Filters). [5،6]

وفيما يأتي نذكر طريقة الترسيب الكيميائي الحراري-الرش - [7] :

الترسيب الكيميائي الحراري Chemical Spray Pyrolysis Deposition

في هذه الطريقة يتم ترسيب محلول المادة المراد تحضير الغشاء منها على قواعد ساخنة وبدرجة حرارة معينة تعتمد على نوع المادة المستعملة، ومن خلال التفاعل الكيميائي الحراري بين ذرات المادة والقاعدة الساخنة يتكون الغشاء الرقيق. أن الأغشية المحضرة بهذه الطريقة ذات مواصفات جيدة تمكننا من استعمالها في تطبيقات الخلايا الشمسية والكواشف، فضلاً عن استعمالها في دراسة العديد من الصفات الفيزيائية، وكان أول من أستعمل هذه الطريقة الباحثان (Hottel and Hnger) عام (1959) [6] واللدان حضرا غشاءً من النحاس الأسود على قاعدة الألمنيوم.

وتمتاز هذه الطريقة بالميزات الآتية:

❖ بساطة وقلة تكاليف الأجهزة المستعملة.

- ❖ يمكن استعمالها في الظروف الجوية الاعتيادية.
- ❖ يمكن تحضير أغشية من مواد ذات درجات انصهار عالية.
- ❖ يمكن تحضير أغشية من مواد ذات تجانس جيد وبمساحات كبيرة.
- ❖ تُعتبر طريقة ملائمة لتحضير أغشية أكاسيد وكبريتات المواد.

تأثير حجم القطرة على طبيعة غشاء الترسيب الكيميائي الحراري:

يراعي اختيار حجم القطرة من المحلول المستعمل في (الرش)، مثلما تراعى درجة الحرارة المسخن، والمسافة بين السخان وجهاز الرش. فلنسبة حجم القطرات (Size of Drops) تأثير في الحصول على الترسيب المطلوب [10،9]. كما موضح في الشكل (1).

a- الحجم في الحالة (A)

عندما تكون القطرات الساقطة كبيرة فان المحلول لا يمكن أن يتبخر بوساطة حرارة المحيط لذا عند سقوط القطرات على القاعدة فإنه يتكون راسب جاف ناتج عن تبخر المحلول، هذا التبخر سيخفض درجة حرارة القاعدة فينتج عنها سطح خشن غير متجانس.

b- الحجم في الحالة (B)

يلاحظ فيها جفاف القطرات قبل وصولها إلى القاعدة، وبعض الدقائق تتبخر، وفيها فقدان حرارة اقل من الحالة (A).

c- الحجم في الحالة (C)

وهي التي تعد الأفضل للحصول على الأغشية المطلوبة، إذ يتم تبخر المحلول عند اقرب نقطة للقاعدة، وقبل وصول الدقائق يكون هناك وقت يكفي لارتفاع درجة الحرارة القاعدة إلى درجة حرارة الوسط، إذ تغلي وتتبخر، أو تتسامى (Sublimes).

d- الحجم في الحالة (D)

وعندها يتبخر المحلول بصورة كاملة بعيداً عن القاعدة وتصبح القطرات الصغيرة بلورات صغيرة تكوّن راسباً شبيهاً بالمسحوق على القاعدة يقلل من كفاءة الترسيب. مما سبق يمكن القول إن الحالة (C) هي الأفضل للحصول على أغشية ذات كفاءة في الترسيب وشديدة الالتصاق. التركيب البلوري

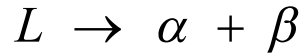
____(PbSn):(Crystal Structure of PbSn)

a-الرصاص (Lead -Pb): فلز ذو لون رمادي - مزرق ينتمي إلى عناصر الزمرة الرابعة (الكاربون، السيلكون، البلمبيك، ، الجرمانيوم، القصدير، الرصاص) يوجد في الطبيعة على شكل الخام كالبينا (PbS) والذي يحضر منه الرصاص بحرق الكبريتيد الخام في الهواء إلى أن يتحول كلياً إلى الاوكسيد الذي يختزلُ ونحصل على الرصاص. المركبات الشائعة للرصاص تعود إلى التكافؤ الثنائي الموجب للعنصر إذ يسمى البلومز والمركب الأساسي ذو التكافؤ الرباعي الموجب إذ يسمى [9] .

b-القصدير (Tin -Sn): فلز لامع ذو صلابة منخفضة وقابلية عالية للطرق والسحب، ينتمي إلى عناصر الزمرة الرابعة أيضاً. يوجد في الطبيعة على شكل الخام كاستيريت (Cassiterit) والذي يحضر منه عنصر القصدير بالاختزال بالكاربون، وللقصدير نوعان من المركبات هما: القصديروز (+2) والقصديريك (+4)، والشكل الاعتيادي للقصدير مستقر في درجات الحرارة الاعتيادية ويسمى بالقصدير الأبيض وهو فلزي، وهناك نوع آخر يسمى بالقصدير الرمادي ويكون مستقراً في درجات حرارة اقل من (13 oC) إذ انه اقل كثافة وهو لافلزي، والجدول (1) يبين بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للرصاص والقصدير [10].

مخطط الطور للمركب PbSn

الشكل (2) يمثل مخطط الطور للنظام (PbSn) الثنائي للسبيكة (Sn60-Pb40) و (Sn5-Pb95) [11] ، إن الرصاص والقصدير لا يشكلان مكونات صلبة في كل التركيب إذ أن الرصاص كمادة صلبة ذو تركيب (fcc) البلوري في درجات الحرارة الطبيعية، والقصدير الصلب ذو رباعي التركيب البلوري، وهذان العنصران لا يستطيعان تشكيل حالة صلبة بصورة مستمرة، مثلاً سبيكة (Sn60-Pb40) تكتسب صلابتها بالتبريد البطيء نسبياً. عند تبريد سبيكة (Sn60-Pb40) إلى درجة الحرارة الانصهارية فان كمية صغيرة من الطور α (بحود 10%) من قاعدة المخطط معجلة خارجاً والمتبقي (90%) يتصلب عند درجة الحرارة الانصهارية (TE) إذ أن L الطور السائل (Liquid phase) تكون كآلاتي:



* عندما تكون (α) هي التركيب الصلب بـ(Pb).

* عندما تكون (β) هي التركيب الصلب بـ(Sn).

إذ أن مناطق (β, α) تنمو بشكل متواز كما في الشكل (3) بسبب وفرة (Pb) و (Sn)، وسوف يتم النمو جنباً إلى جنب في المنطقة القريبة.

التركيب الدقيق (Microstructure) النهائي البلوري للسبيكة موضح في الشكل (4)، كآلاتي:

▪ الطور الابتدائي (α) الذي يتصلب عندما ($T > TE$) يظهر بشكل جزر معزولة في الطور

(β) والمتبقي من المادة سوف يملأ التركيب الدقيق، وفيها الأشكال المتوازية تنمو مع كل

الأعمدة المنصهرة (Eutectic colonies).

وفي النهاية، فإن التغيير الحاصل في هذا التركيب يبرد إلى درجة حرارة الغرفة كما في الشكل (2).

إن قابلية ذوبان القصدير في الرصاص تنقص بشكل ملحوظ كلما قلت درجة الحرارة، وهذا يجعل النتيجة نفسها تشكل راسب غنية بالقصدير للمرحلة الغنية بالرصاص لتحدث الموازنة، قابلية الذوبان للرصاص في القصدير تنقص أيضاً بنقصان درجة الحرارة لكن قابلية الذوبان في التركيب الانصهاري منخفضة جداً بحيث لا يحدث تشويب الرصاص بالقصدير عادةً. في حالة (Sn5-Pb95) يتم تركها لتتصلب بالتبريد البطيء، التركيب يشار إليه بمخطط الطور الشكل (2) إذا تم تبريد المادة بما فيه الكفاية فإن التوازن يبقى قائماً إذ يتصلب إلى طور (α).

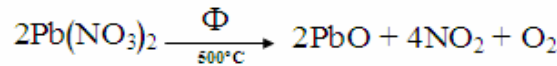
مما سبق يمكن ان نلاحظ[12]:-

- التركيب البلوري الدقيق يشتمل نسبياً على نتوءات لتقليل الطاقة الداخلية.
- التبريد الكافي يجعل السبيكة تخترق منطقة ($\alpha+\beta$) عند درجة الحرارة واطئة.
- الجزيئات الصغيرة في منطقة (β) الصلبة الغني بالقصدير سوف تعجل خارج حدود الطور الغني بالرصاص.

الجانب العملي

تحضير الأغشية

حضرت أغشية الرصاص من نترات الرصاص ذي اللون الأبيض والتي لها الصيغة الكيميائية $Pb(NO_3)_2$ ووزنها الجزيئي (331.23g/mol)، حيث حضرت نترات الرصاص بتركيز (0.1 M) وكذلك بإذابتها في (100 ml) من الماء المقطر مع التحريك بوساطة الخلاط المغناطيسي لضمان الذوبان التام وبوجود الحرارة كعامل مساعد للحصول على محلول رائق على وفق المعادلة الآتية[10،12] :



وبمعادلة حساب المولارية نحسب معيارية نترات الرصاص كالآتي :

$$M = \frac{wt}{Mwt} \times \frac{100}{V}$$

حيث:

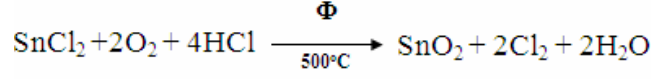
M: التركيز المولاري ويساوي (0.1M).

W_t : وزن مادة نترات الرصاص.

Mw_t : الوزن الجزيئي لنترات الرصاص.

V: حجم الماء المقطر ويساوي (100 ml).

لتحضير محلول كلوريد القصدير ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) بتركيز (0.1M) تم إذابته وبنسب وزنية مختلفة وحسب نسب التشويب المبينة في الجدول (2)، في (100ml) من الماء المقطر [12،10] ، مع التحريك بواسطة الخلاط المغناطيسي لضمان الذوبان التام وبوجود الحرارة كعامل مساعد و إضافة قطرات قليلة من حامض الهيدروكلوريك (HCl) إلى محلول كلوريد القصدير المائي، وكذلك للحصول على الإذابة التامة، وكما في المعادلة الآتية:



وعند رش المحلول المتجانس على قواعد زجاجية ساخنة نحصل على غشاء اصفر اللون مائل إلى الأبيض. تم أستعمال جهاز المطياف نوع (UV-160A UV-Visible Recording Spectrophotometer) لأجراء القياسات البصرية لمدى الأطوال الموجية (300-900) nm، والجهاز من نوع ذي الحزمتين، إحداهما تمر عبر الغشاء المراد إجراء القياس البصري له والأخرى تمر خلال الشريحة الزجاجية في شبك المرجع.

هدف الدراسة

تهدف الدراسة الحالية إلى تحضير غشاء رقيق من ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x$) المحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري على قواعد من الزجاج، ودراسة الخواص البصرية للأغشية المحضرة، وذلك سعياً للحصول على غشاء بمواصفات جيدة، وتحسين صفاته الفيزيائية، لزيادة مجال التطبيقات العملية في مجال تصنيع الخلايا الشمسية والكواشف وغيرها من التطبيقات.

النتائج والمناقشة:

1-الانعكاسية: (-R- Reflectance)

تعرف الانعكاسية بأنها النسبة بين مقدار الأشعة المنعكسة أثناء سقوط الشعاع على سطح الغشاء الرقيق إلى مقدار الإشعاع الساقط ولحساب الانعكاسية تم حساب الانعكاسية من طيفي الامتصاصية والنفاذية ، وبموجب قانون حفظ الطاقة [14,13]:

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

يوضح الشكل (5) الانعكاسية لأغشية الرصاص غير المشوبة والمشوبة بنسب مختلفة بدلالة الطول الموجي. حيث نلاحظ أنّ الانعكاسية للأغشية المحضرة قبل التشويب تبدأ بالنقصان بشكل تدريجي عند الطول الموجي (300 nm) تقريباً ثم يبدأ المنحني بالانخفاض وبشكل سريع في مدى الأطوال الموجية (420-900) nm. أما عند تشويب الأغشية فنلاحظ من الشكل إن الانعكاسية تزداد ولمختلف نسب التشويب هناك زيادة الانعكاسية

بالنسبة للطول الموجي نظراً لنقصان الامتصاصية بالنسبة للطول الموجي ومن ثم تزداد الانعكاسية. وبشكل عام إن منحنى الانعكاسية لجميع نسب التشويب يسلك السلوك نفسه قبل التشويب مع زيادة واضحة بالانعكاسية.

2- معامل الخمود: (Extinction Coefficient - k_o -)

بدلالة الطول الموجي (λ) ومعامل الامتصاص (α) تم حساب معامل الخمود من المعادلة [14,13]:

$$k_o = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (2)$$

والشكل (6) يبين تغير معامل الخمود كدالة للطول الموجي لأغشية الرصاص النقية والمشوبة بالقصدير ولنسب مختلفة.

حيث نلاحظ من الشكل أن المنحنى لغشاء الرصاص النقي يبدأ عند الطول الموجي (370nm) تقريباً، ثم يبدأ بالانخفاض عند مدى الأطوال الموجية (390-420)nm تقريباً، إما في حالة الأغشية المشوبة فان المنحنيات تسلك نفس السلوك تقريباً مع اختلاف طفيف ناتج عن طبيعة السطوح للأغشية، ونلاحظ بان معامل الخمود يزداد بازدياد نسب التشويب، وبشكل عام فان سلوك معامل الخمود سواء لغشاء الرصاص الغير مشوب أو الأغشية المشوبة يشبه سلوك معامل الامتصاص وأي نقص أو زيادة في معامل الامتصاص يؤدي إلى نقص أو زيادة في معامل الخمود.

3- معامل الانكسار: (Refractive Index - n_o -)

إن معامل الانكسار للغشاء الرقيق يرتبط بالانعكاسية الشعاع ومعامل الخمود إذ تم حساب معامل الانكسار من خلال المعادلة [14,13]:

$$n_o = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (k_o^2 + 1) \right]^{1/2} + \left(\frac{1+R}{1-R} \right) \quad (3)$$

والشكل (7) يبين تغير معامل الانكسار كدالة للطول الموجي، ومنه نلاحظ أن تغير منحنيات معامل الانكسار من حيث الشكل العام يشبه تغير منحنيات الانعكاسية نظراً لارتباط الانعكاسية مع معامل الانكسار، ونلاحظ من الشكل إن منحنيات معامل الانكسار تسلك السلوك نفسه، حيث يقل بازدياد الطول الموجي وكذلك نلاحظ إن قيمة معامل الانكسار تزداد بازدياد نسب التشويب، كما موضح في الجدول (3-4).

4- حساب ثابت العزل الكهربائي: (Dielectric Constant)

تم حساب ثابت العزل الكهربائي بجزئيه الحقيقي والخيالي للأغشية المحضرة. من خلال المعادلتين [13,14]:
والشكل (8) يبين تغير الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي كدالة للطول الموجي.
أن تغير الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي يعتمد على معامل الانكسار [على وفق المعادلة (4)], إذ إن الحد الثاني منهما يكون صغيراً ومن ثم فإن معامل الخمود يصبح اصغر، ونظراً لأن قيم معامل الانكسار للأغشية المشوبة أكبر قليلاً منها لغشاء الرصاص غير المشوب والتي فسرت على أساس طبيعة السطوح قد أدت إلى زيادة في قيم الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي والتي تتناسب مع (no2). والاختلاف بين نسبة التشويب يعزى لاختلاف قيم (n) عند حافة الامتصاص الأساسية. يوضح الشكل (9) تغير الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي الذي يعتمد على معامل الخمود ومعامل الانكسار [من خلال المعادلة (5)], ويلاحظ من الشكل أن أقصى قمة يصل إليها الجزء الخيالي لثابت العزل في حالة الأغشية المشوبة أقل منها في حالة غير المشوبة نظراً لتناقص قيم معامل الخمود للأغشية المشوبة.

الاستنتاجات

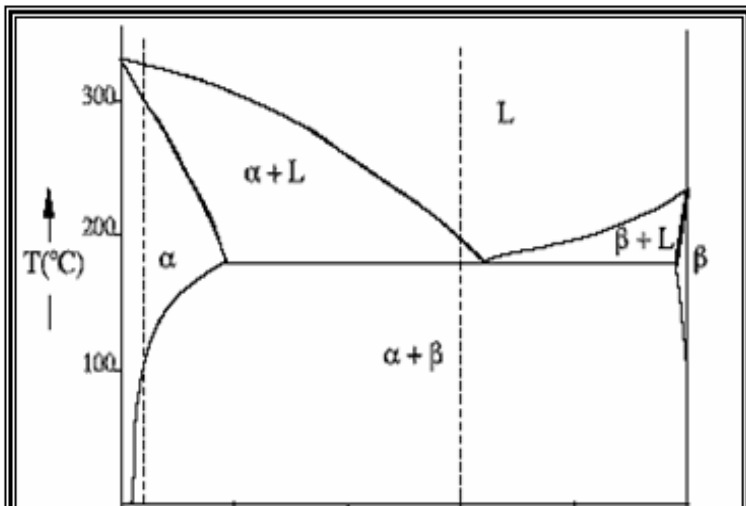
تزداد قيم الانعكاسية ومعامل الانكسار ومعامل الخمود وثابت العزل الحقيقي والخيالي عند زيادة نسبة التشويب، وتقل بزيادة الطول الموجي، عند مدى الأطوال الموجية (300-900nm) أدت الزيادة في معامل الانكسار إلى زيادة في قيمة ثابت العزل الكهربائي الحقيقي (ϵ_1) في الأغشية المشوبة. أدت الزيادة في معامل الخمود (مع زيادة نسبة التشويب) إلى زيادة ثابت العزل الكهربائي الخيالي (ϵ_2).

الجدول (1): بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للرصاص والقصدير

Properties	Pb	Sn
Atomic number	82	50
Crystal structure	fcc	Diamond
Melting point	327°C	232°C
Boiling point	1735°C	233°C
Atomic weight	207.2	118.6
Density (g.cm ⁻³)	11.3	7.3

الجدول (2): النسب المئوية للمحاليل المحضرة

المولارية (M)	كلوريد القصدير المائي (SnCl ₂ .2H ₂ O) (g)	نترات الرصاص المائية Pb(NO ₃) ₂ (g)	نسبة التشويب %
0.1	-	3.3123	0.00



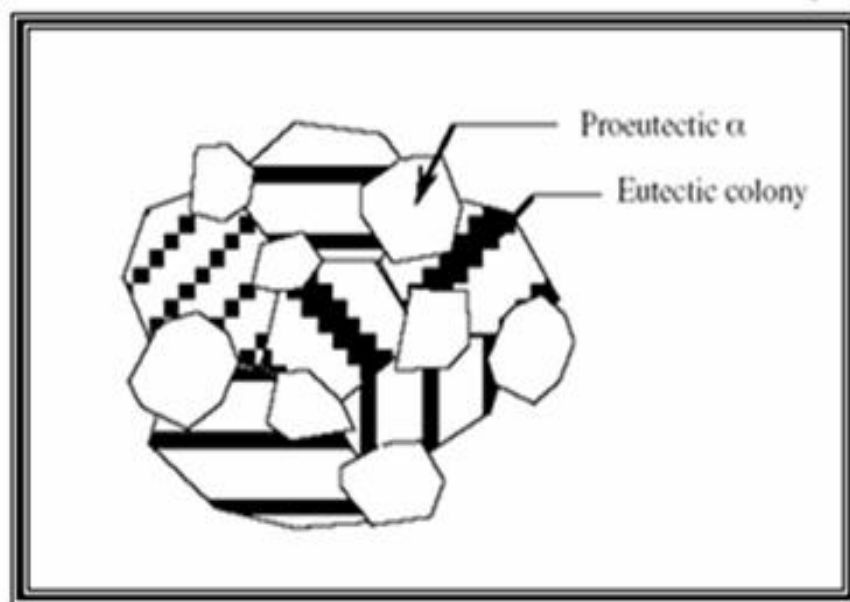
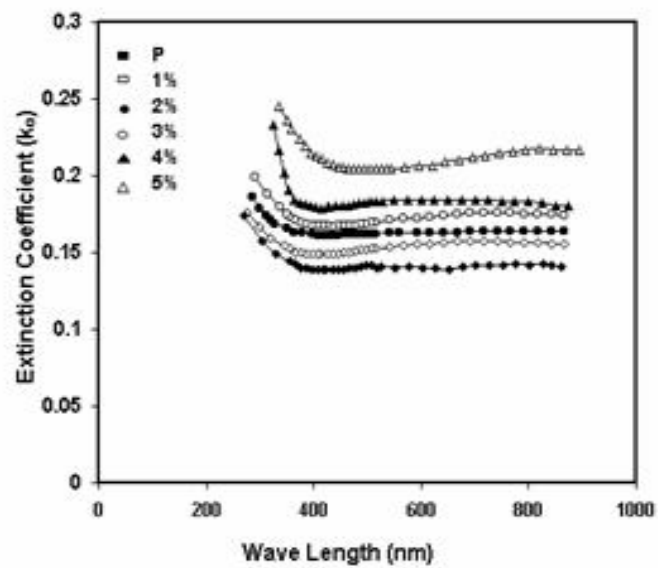
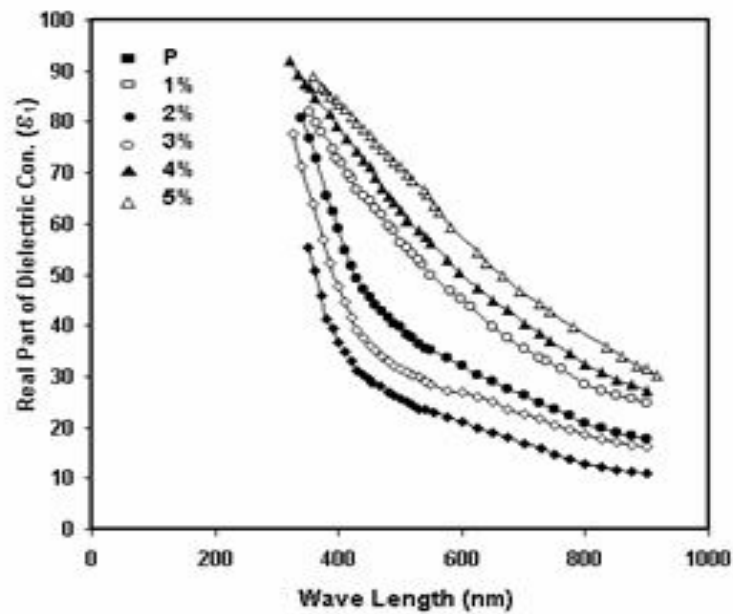


Figure 1.1: Microstructure of a binary alloy (1) showing proeutectic α and eutectic colony.



الشكل (6): العلاقة بين معامل الخمود مع الطول الموجي للأغشية النقية والمشوية بنسب مختلفة



الشكل (8): الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي كدالة للطول الموجي لأغشية للأغشية النقية والمشوبة بنسب مختلفة

REFRENECES

- [1] O. S. Heavens, "Thin Film physics", Methum and colted, (1970).
- [2] H. H. wider, "Intermetallic Semiconducting films", pergamon press, (1970).
- [3] G. Hass and R. E. Thun, "Physics of Thin Film", Academic Press, New York, (1966).
- [4] R. Ueda and J. B. Millin, "Crystal Growth and Characterization". Mc Graw-Hill (1975).
- [5] D. W. Lane, J. A. Coath, K. D. Rogers, B. J. Hunnikin and H. S. Beldon, "Optical Properties and Structure of Thermally Evaporated Tin oxide films", Thin Solid films, vol. 221, no. 1-2, p. 262-266, (1992).
- [6] H. G. Rashid, "Design and optimization of thin films optical filters with applications in the visible and infrared regions", Ph.D. thesis, Al-Mustansiriya University, (1996).
- [7] L. Eckortova, "Physics of thin films", (plenum press), New York and London, (1977).
- [8] W. Siefert, J. Thin Solid Films, vol.121, p. 275 (1984).
- [9] د. عصام جرجيس سلومي واخرون ، "الكيمياء"، ترجمة Sienko and Plane، مطبعة جامعة الموصل، (1986).
- [10] س. جامبرز وأزك، اي. هوليدي، "الكيمياء اللاعضوية الحديثة"، د. وسام إبراهيم، إدريس عبد القادر، مطبعة جامعة الموصل، (1982).
- [11] Engineering 45, "The Structure and Properties of Materials", problem set No.7, spring(2004).
- [12] R. C. Weast and M. J. Astle, "Hand book of Chemistry and physics", (CRC press), (1979).
- [13] K. L. Chopra, "Thin Film Phenomena", Mc. Graw-New York, 1969

[14] O. S. Heavens, "*The Film physics*", Methum and Colted,(1970).