



## تأثير التلدين والتشويب على بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الخارصين الرقيقة

عبد المجيد عيادة إبراهيم\* زهير ناجي مجيد\* سوزان عبد الله حسن\*

\*قسم الفيزياء، كلية التربية – جامعة تكريت

\*قسم الفيزياء، كلية العلوم – جامعة تكريت

\*\*Email: mohanad\_md@ymail.com

تاريخ قبول النشر: ٢٠١١/١٢/١٣

٢٠١١/٥/٨ تاريخ استلام البحث:

### الخلاصة

يتضمن هذا البحث دراسة تأثير التلدين والتشويب بنسبة ١٠٪ من النحاس على بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الخارصين ( فجوة الطاقة ومعامل الامتصاص ومعامل الخمود ) كدوال لطاقة الفوتون . أما الخواص البصرية فقد تم دراستها في المنطقة المرئية والفوق البنفسجية في مدى الأطوال الموجية من (300-900nm) وذلك باستخدام مطياف من نوع (UV-Visible) ، فتم ذلك قبل التلدين والتشويب وبعدهما وأظهرت نتائج الفحوصات البصرية أن فجوة الطاقة قبل التلدين والتشويب كانت قيمتها (3.6eV) وبعد التلدين والتشويب أصبحت (3.47eV, 3.7eV) على التوالي . أما معالما الامتصاص وال الخمود فإن التلدين قد أدى إلى زيادة قيمتهما أما التشويب فقد أدى إلى نقصان قيمتها .

**كلمات الدالة:** معال الخمود ، التلدين ، معال الامتصاص ، التشويب ، الخواص البصرية.

## Study the Effect of The Annealing and Doping on the Some Optical Properties of (ZnS) Thin Films

Zuheer Naji Majeed \* Abdul Majeed Iyada Ibraheem\* Suzan Abdullah hasan\*\*

\*Department of Physics - College of Education - Tikrit University

\*\*Department of Physics - College of science – Kirkuk university

Received date:8/5/2011

Accepted date:13/12/2011

### Abstract

In this research we study the effect of Annealing and doping by 10% Copper on some optical properties of (ZnS) thin films (energy gap, absorption coefficient , extinction coefficient) as a function of photon energy .The optical properties were studied through Visible and Ultra-volit wavelength range (300-900nm) using UV-visible spectrometer, these properties were studied before and after annealing and doping . It is found that the energy gap was (3.6eV) before annealing and doping but after annealing and doping it is found (3.7eV, 3.4eV) respectively. Absorption and extinction coefficient increased after annealing and decreased after doping .

**Key words:** coefficient extinction , annealing , coefficient absorption , doping , optical properties

يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة ( Layers ) من ذرات المادة لا يتعدي سمكها مايكرومتر واحد أو عدة نانومترات، ولأنها رقيقة وهشة ( سهلة الكسر ) يجب ترسيبها على مادة صلبة مثل الزجاج أو السليكون أو بعض الأملاح أو البوليمرات ، تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص ومميزات لا تكون متوفرة في تراكيب المواد الأخرى، فحقيقة سمكها المتناهي في الصغر وكبر نسبة السطح إلى الحجم منتها تركيبياً "فزياوياً" فريداً يضاهي تركيب أحادية البلورة أحياناً . [1] ويفوقها أحياناً أخرى، وتتمتع الأغشية بخصائص فизياوية تختلف عن خصائص المواد المكونة لها وهي في حالتها الحجمية ( Bulk ) [2]. وتعتبر تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطور دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها.

**الجزء النظري :**

إن جميع الأجهزة الإلكترونية الحديثة تعتمد اعتماداً كلياً "في عملها على مواد ذات خصائص فизيائية وكميائية خاصة بالمواد شبه الموصلة التي تمتلك خواص العوازل عند درجات الحرارة المنخفضة ولها الفاعلية على التوصيل الكهربائي عندما ترتفع درجة حرارتها إلى حد معين . إن دراسة خواص أيّة مادة على شكل أغشية رقيقة كما هو معروف من المواضيع المهمة جداً، إذ إن المادة عندما تكون بشكل غشاء رقيق تمتلك استعمالات وتطبيقات في العلوم والصناعات كافة لاسيما أن علم الإلكترونيات الحديث يقوم الآن على استعمال المادة على هيئة أغشية رقيقة وخاصة في الدوائر الكهربائية المتكاملة وأجهزة الحاسوب وفي الخلايا الشمسية والضوئية، ومع ذلك استخدمت لإزالة تأثير الغيوم في مواجهة الطيارين في الحرب العالمية الثانية، واستمرت بحوث مكثفة وموسعة للتعرف على خواص المواد شبه الموصلة وتركيبتها وبنائها ( البلوري ) وإمكانية الاستقادة القصوى منها عملياً وأنثرت هذه البحوث عن تصنيع المقومات ( Rectifiers ) عام 1886 والثانية ( Diode ) والثاثيات الضوئية ( Photodiode ) والترانزستور عام 1975 [3]. واستنتاج الباحثون أن ضوء الشمس يمكن أن يحول مباشرة إلى طاقة كهربائية بواسطة الخلايا الشمسية. وقد صنعت أول خلية شمسية من الأغشية الرقيقة من ( CuS, CdS ) وبكفاءة تحويل 1% على أيدي العالم Shirland وجماعته عام 1954 [4] ولزيادة كفاءة الخلية الشمسية مثلاً "طلاء"

وعكسها

الجزء الآخر وهذه الخاصية تعتمد على مقدار فجوة الطاقة الممنوعة ولما كانت أشعة الشمس تقع ضمن الجزء المرئي من طيف الأشعة الكهرومغناطيسية ولأجل التحكم بمقدار ما يمتص من الطاقة أو ما ينعكس منها يجب أن نختار مواد شبة موصلة تقارن فجوة طاقتها الممنوعة بطاقة الفوتونات ضمن الجزء المرئي من الطيف . وفي بحثنا هذا سنتطرق لبعض الخواص البصرية التي تم دراستها وهي

#### فجوة الطاقة:

تعرف فجوة الطاقة بأنها الطاقة الازمة لإثارة (نقل) الالكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل، أو هي فسحة الطاقة الموجودة بين حزمتي التكافؤ والتوصيل، وقد سميت بالمحظورة أو الممنوعة لأنها مكان خالي تقريباً من المستويات ولا تسقطر فيها الالكترونات في أشباه الموصلات الندية وإنما تتواجد فيها لفترة زمنية قصيرة جداً في أشباه الموصلات المشووبة وهذه الفجوة تحدد نوع المادة الصلبة[5]. حيث تعد واحدة من أهم الثوابت البصرية التي يعتمد عليها في فiziاء أشباه الموصلات لتصنيع العديد من النبائط الالكترونية مثل الخلايا الشمسية و الكواشف والثانيات الضوئية وغيرها. ويتم اختيار مواد شبه موصلة طاقة فجولتها الممنوعة تقارن بطاقة الفوتونات ضمن الجزء المرئي و UV و IR من الطيف الكهرومغناطيسي، وذلك للتعرف على مقدار ما ينفذ أو يمتص أو ينعكس من الفوتونات المؤثرة على الغشاء[6]. تم حساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح من العلاقات الآتية [7]

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^r \quad \dots \dots \dots (2)$$

حيث إن :  $\alpha$  معامل الامتصاص -  $\nu$  تردد الشعاع الساقط -  $A$  ثابت بلانك -  $E_g$  فجوة الطاقة

وبتبسيط المعادلة للانتقال المباشر نحصل على

$$(\alpha h\nu)^2 = A^2 (h\nu - E_g)^r \quad \dots \dots \dots (3)$$

: معامل أسي يعتمد على نوع الانتقال . اذا كانت  $r = 1/2$  انتقال مباشر مسموح . أو  $r = 3/2$  انتقال مباشر ممنوع  
اما اذا كانت  $r = 2$  انتقال غير مباشر مسموح أو  $r = 3$  انتقال غير مباشر ممنوع

معامل الامتصاص:

يعرف معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) بأنه نسبة النقصان في فيض طاقة الإشعاع بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط ، ويعتمد على طاقة الفوتونات الساقطة ، الطول الموجي ، طبيعة سطح الغشاء و فجوة الطاقة

لشبہ الموصل ونوع الانتقالات الإلكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة[8] تم استخدام المعادلة الآتية لحساب معامل الامتصاص للغشاء المستخدم في البحث[9]

$$\alpha=2.303A/t \quad \dots \quad (4)$$

الامتصاصية:  $A \cdot cm^{-1}$ : معامل امتصاص مادة الغشاء  $\alpha \cdot A^\circ$ : سمك الغشاء الرقيق  $t$  حيث ان :

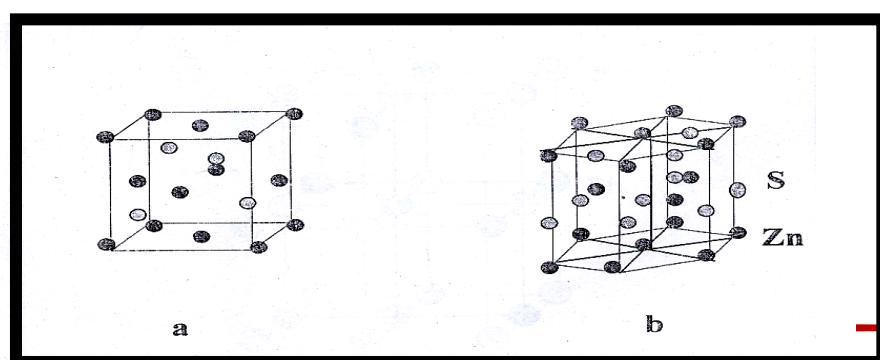
معامل الخمود :

يعرف معامل الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة بأنه كمية ما تمنشه إلكترونات المادة من طاقة الفوتونات الساقطة . تم حساب معامل الخمود من قيم الامتصاص المحسوبة من طيف الامتصاصية للغشاء المستخدم و حسب المعادلة الآتى[7] .

$$K = \alpha \lambda / 4\pi \quad \dots \quad (5)$$

حيث ان :  $K$  : معامل الخمود .  $\lambda$  : الطول الموجي للإشعاع الساقط (nm) .  
المركب (ZnS)

كبريتيد الخارجيين من أشباه الموصلات يعود الى المجموعتين (II-VI) وهو مركب مهم حيث يستخدم في Electro-Luminescence Solar Cell والتطبيقات الكهربصرية الأخرى[10] . يستخدم في الصناعة وعلى مدى واسع في صناعة الأصياغ والشمع والزجاج الأبيض غير الشفاف، ويكون أساسا في صناعة الشاشات التلفازية وفي تكوين الدائن المطاطيّة ويستخدم في إضاءة وتوهج وجوه الساعات، كما انه مبيد للفطريات، لذا فهو يستخدم في صناعة المرآة الطبية الخاصة بذلك[11] . ويوضح الشكل ( 1 ) التركيب ( ZnS ) .



شكل ( 1 ) التركيب البلوري للمركب  $[12](\text{ZnS})$ .  
a - التركيب البلوري لركائز الزنك Zinc Blend b - التركيب البلوري لسداسي الأضلاع Hexagonal

التلدين :- وهي عملية تعریض الغشاء الرقيق الى درجة حرارة معينة ولفترة زمنية محددة [13]

الجزء العملي:

لتحضير محلول  $\text{ZnS}$  تستخدم نترات الخارصين المائية  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  على 6 ذرات ماء ذات وزن مكافئ (297.47) ويدبب بحجم مناسب من الماء المقطر فيصبح محلول مصدر لאיونات الخارصين  $(\text{Zn}^{+2})$  أما مصدر ايونات الكبريت  $(\text{S}^{-2})$  فتحصل عليه من مادة الثايلوريا  $(\text{SCNH}_2)$  ويمزج محلولين بنسبي متساوية وتذاب هذه الكمية مع  $100\text{ml}$  من الماء المقطر وبدرجة حرارة الغرفة (R.T) ويوضع محلول على خلط مغناطيسي Magnetic stirrer لمدة لا تقل عن 15min للتأكد من إذابة المادة بشكل تام ثم يترك لمدة ساعة للتأكد من عدم وجود ترسيب للمادة بعدها يتم ترشيحها عبر ورقه ترشيح فتحصل على محلول رائق متجانس عديم اللون بعياريه (0.1). أما الاشيه فقد تمت بطريقة الاذابه بالمحلول (Doping by melting solution) وذلك بإذابة نفس الكمية من نترات النحاس  $(\text{Cu}^{+2})$  وهي حبيبات زرقاء اللون مع  $100\text{ml}$  من الماء المقطر ومن ثم وضعها على الخلط المغناطيسي لمدة 30min ثم يترك لمدة ساعة للتأكد من عدم وجود رواسب للمادة ثم ترشح وتحللت نسبة من المادة الشائبة مع محلول  $\text{ZnS}$  وبالقدر التالي 90:10 التشويب حيث إن النسبة هي  $(\text{ZnS})$  وهي النحاس . وحسب المعادلة الآتية:

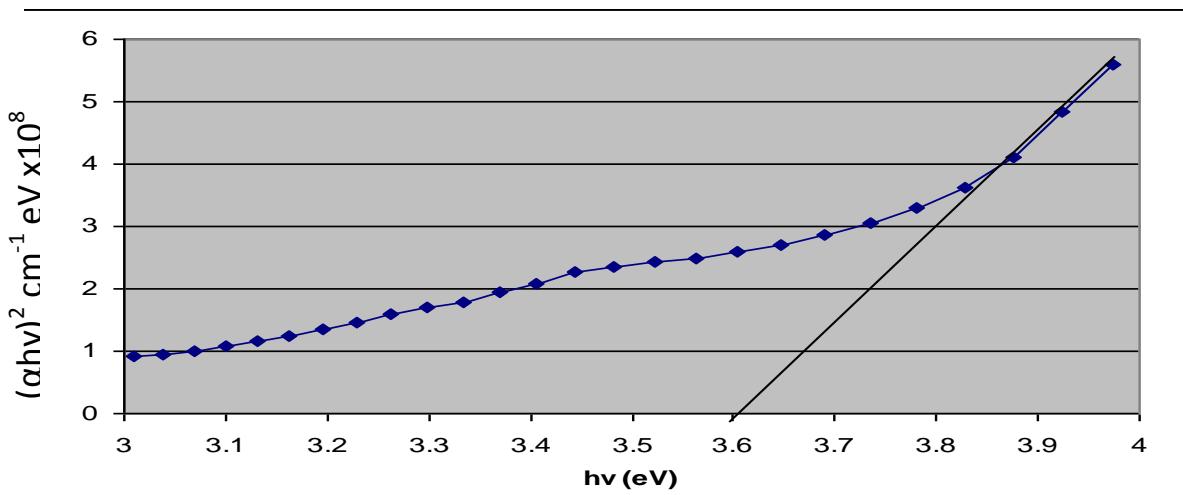


وفي هذا البحث أجريت المعاملة الحرارية باستخدام فرن حراري نوع [Maxi-Centurion-Germany] . قبل وضع النموذج تم تشغيل الفرن لمدة ساعة للتخلص من غاز الأوكسجين و الشوائب وللحصول على استقرارية في درجة الحرارة وقد أجريت المعاملة الحرارية للأغشية بدرجة  $(400^\circ\text{C})$  ولمدة ساعة .

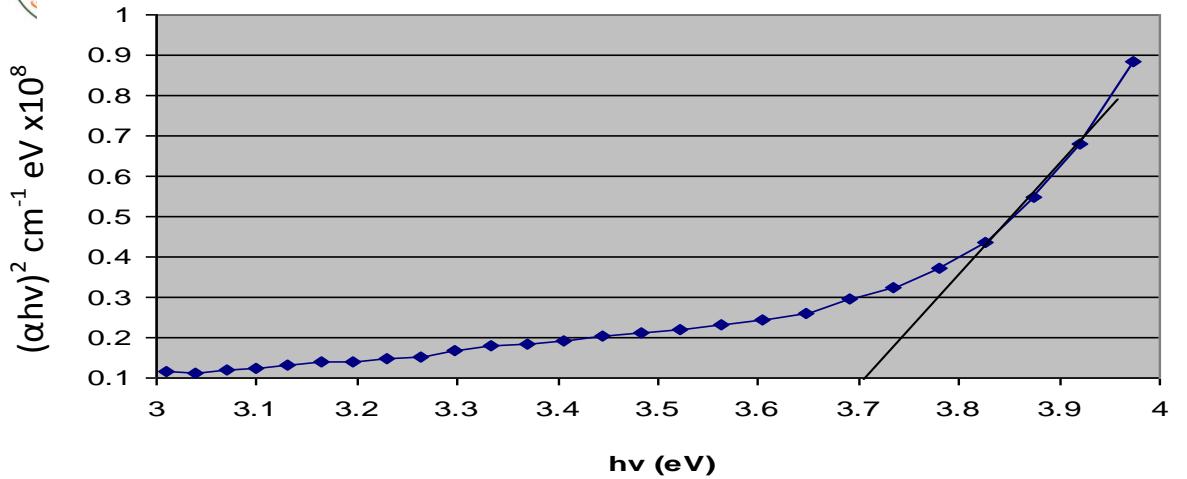
النتائج والمناقشة

تم حساب فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح من العلاقة (٣) وذلك برسم العلاقة بين  $(\alpha h\nu)^2$  كدالة لطاقة الفوتون وبين  $(h\nu)$  وان تقاطع امتداد الجزء المستقيم من المنحني مع محور طاقة الفوتون يمثل قيمة فجوة الطاقة البصرية. ومن ملاحظة الأشكال (2,3,4) لتغير فجوة الطاقة كدالة لطاقة الفوتون للانتقال المباشر المسموح لغشاء ZnS قبل وبعد ( التلدين و

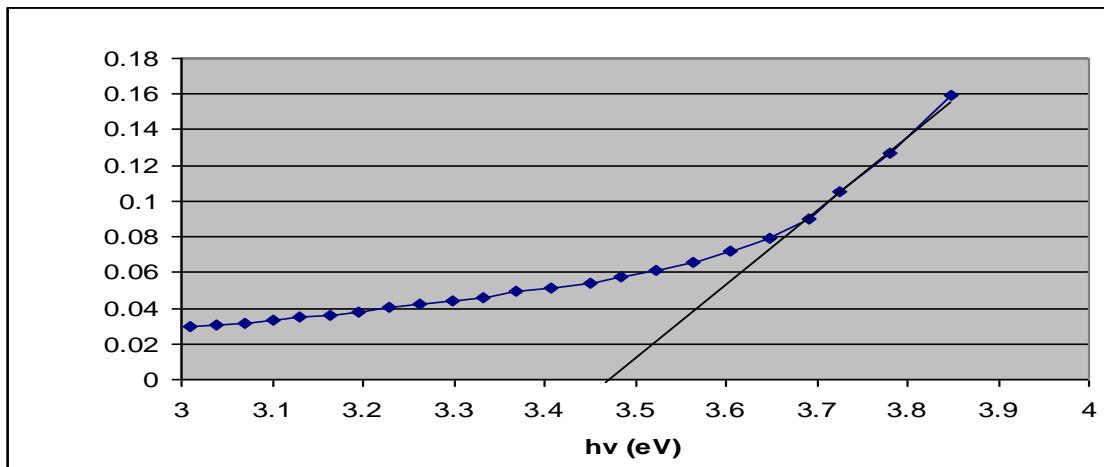
التشويب ) نرى بان فجوة الطاقة للغشاء النقي هي (3.61eV) ثم زادت بزيادة درجة حرارة التلدين لتصل الى (3.7eV) ويعود سبب الزيادة إلى تقليل المستويات الموضعية الموجودة داخل فجوة الطاقة أي بين حزمه التكافؤ والتوصيل وكذلك زيادة تبلور المادة وتقليل العيوب البلورية بسبب النماء البلوري الحاصل لنرات مادة الغشاء . وبعد عملية التشويب نلاحظ بان قيمة فجوة الطاقة قد انخفضت الى (3.47eV) مما يدل على أن عملية التشويب قد أدت إلى ظهور مستويات موضعية في المنطقة المحصورة بين حزمة التكافؤ والتوصيل أدت إلى تقليل طاقة الفوتون المطلوبة لحصول الانقلالات الالكترونية المباشرة مما يجعل انتقال الالكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل أسهل وهذه القيمة تتفق مع نتائج الباحثين [14,15]



الشكل (2) فجوة الطاقة قبل التلدين والتشويب



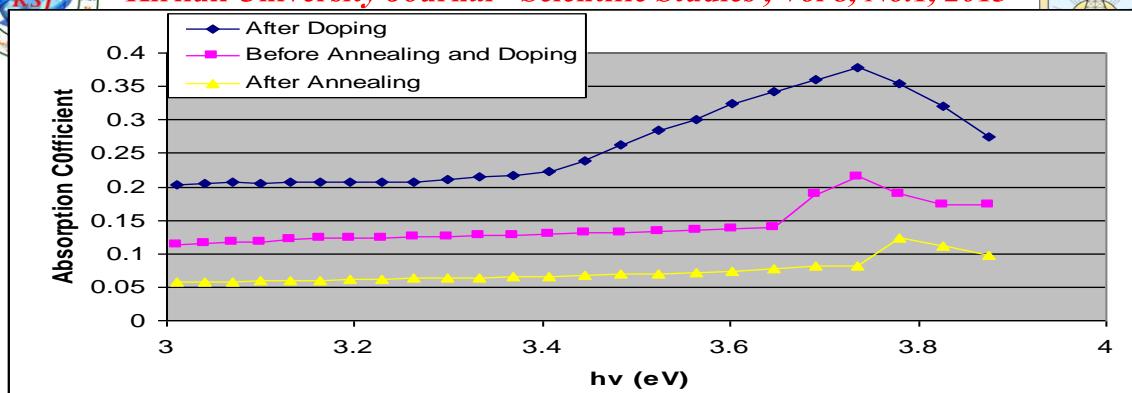
شكل (3) فجوة الطاقة بعد التلدين بدرجة حرارة (300°C)



شكل (4) فجوة الطاقة بعد التشوييف بنسبة (10%)

معامل الامتصاص :

تم حساب معامل الامتصاص من خلال العلاقة (4). ومن ملاحظة الشكل(5) نجد أن التلدين أدى إلى نقصان معامل الامتصاص ويعزى ذلك لزيادة تبلور المادة التي بدورها تقلل العيوب البلورية . أما عملية الاشابة أدت إلى زيادة معامل الامتصاص بسبب تولد مستويات مانحة داخل فجوة الطاقة قريبة من حزمة التوصيل عند الاشابة وهذا يتفق مع الباحثين [16,17].



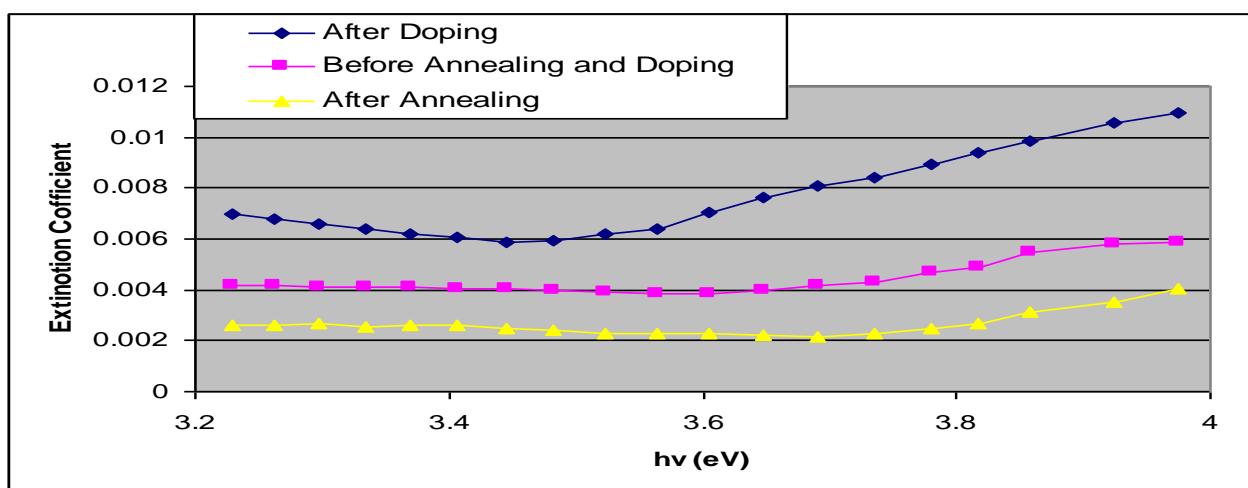
شكل(5) معامل الامتصاص قبل التلدين والتشويب وبعد التلدين والتشويب

: معامل الخمود ( $K_0$ )

تم حساب معامل الخمود من قيم الامتصاص المحسوبة من طيف الامتصاصية للغشاء الرقيق ( $ZnS$ ) من خلال العلاقة

(5) . نلاحظ من الشكل (6) أن الغشاء قبل التلدين وبعده وبعد التشوييب أنَّ معامل خموده يسلك سلوكاً

مشابهاً لسلوك معامل الامتصاص حيث نقل قيمته بعد التلدين وتزداد قيمته بعد التشوييب وذلك لوجود علاقة طردية بينهما وحسب العلاقة (5) . وهذا يتفق مع الباحث [18].



شكل (6) معامل الخمود قبل التلدين والتشويب وبعد التلدين والتشويب

#### الاستنتاجات

1- التلدين ادى الى زيادة فجوة الطاقة .



٣- التدين ادى الى نقصان قيم معامل الامتصاص والخmod .

٤- التشوييف ادى الى زيادة معامل الامتصاص والخmod .

#### المصادر

- 1- J. I., Ponkove, (1971), "Optical Processes in Semiconductors" 1<sup>st</sup>ed, Prentice-Hall, Inc, New JERSEY , pp. (34-36).
- 2- K.L.,Chopra,.S, Major and D.K.pandya(1983), “Transparent Conductors Astatus Review” “ Thin Solid Films” , Vol (1),(102)p.
- 3- A.I.Fedrov Y.,Gorodetskii, G.S., Pekar and M.K.Sheinkman.(1975),"Physics of Semiconductors"1<sup>st</sup>ed . Vol. (9), ( 646)p.
- 4- F.A Shirland.(1976) , “Solar Cells” . 1<sup>st</sup>ed edited by Bachus C.E. IEFF press NewYork , (36)p.
- 5- T.Nasrallah.Ben,M.Amlouk.,J.C.,Bemedo,.S.Belgacem(2004),"Physica status Solidi", Vol.201, Iss14, pp. (3070-3076).

٦- نيران فاضل . عبد الجبار ، (٢٠٠٢) ”دراسة الخواص البصرية والتراكيبية لأغشية أوكسيد الكادميوم النقية والمشووبة

قبل وبعد التدرين“، رسالة ماجستير ، كلية التربية جامعة تكريت. ص ٦١

- 7- J . S. Blakmore, (1986),“ Solid State Physics”, Cambridge Press .2nd .ed. (45)p.

- 8- j.Lonkhande, C.D,Yermune.,V.S Pawar (1988),".Materials Chemistry and Physics"

- 9-R. S Longhrst,( 1967 ). "Geometrical And Physical Optics " Longman Group LTD , Londoun- 2nd ed , (112)p .
- 10- C.A, Hogart and A.L. ,Wright (1968), "Proceeding of international conference of semiconductors" ,Moscow, (213)p.
- 11- S.N. Saha and S. Chandra(1987), "Solar Cell" ,Vol. (2),Iss (3), p. (165).
- 12- L Pintilie, E.pentia, I. pintilie and D. petre, (1997), "Materials science and Engineering ",Vol.(7), pp. (403-420).
- 13- G. Yaron and L.D. Hess, Application Of Laser Annealing Techniques To Increase Channel Mobility In Siliconon Sapphier Transistor, J. Apple. phys. Lett Vol 36., No.3 pp. (2 -220 ) 1980.
- ١٤- ياسين، خالد حماده (٢٠٠٩) "دراسة تأثير التشويب بالنحاس على بعض الخواص البصرية والتركيبية لاغشية ZnS الرقيقة والمحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري" رسالة ماجستير . كلية التربية جامعة تكريت ص ٤٩.
- ١٥- محمد ، محمد شريف . (٢٠٠٩) "دراسة تأثير التشويب بالنikel على الخواص البصرية والتركيبية لاغشية كبريتيد الخارصين ZnS النقي المحضرة بطريقة الرش الكيميائي " رسالة ماجستير . كلية التربية جامعة تكريت ص ٦٠ .
- ١٦- محمد ، صابر جاسم . (٢٠٠٥) "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لغشاء مادة(PbS) ولغشاء مادة (ZnS) . رسالة ماجستير . كلية التربية جامعة تكريت ، ص ٨٢.
- ١٧- محمد،صلاح طه. (٢٠٠٦) "دراسة الخصائص البصرية والكهربائية لاغشية Pbs الرقيقة على ZnS الرقيقة بطريقة الرش الكيميائي الحراري "رسالة ماجستير مقدمة الى كلية العلوم الجامعة المستنصرية.ص ٧٧.
- 18- Al-Jubory A. ,Alaa.(2005)"Study the structural and Optical properties of Zni-xPbxS thin Films which preparing by Chemical spray Pyrolysis", N.Sc.Thesis , Gollage of Since , Al-Anbar University, p (44).