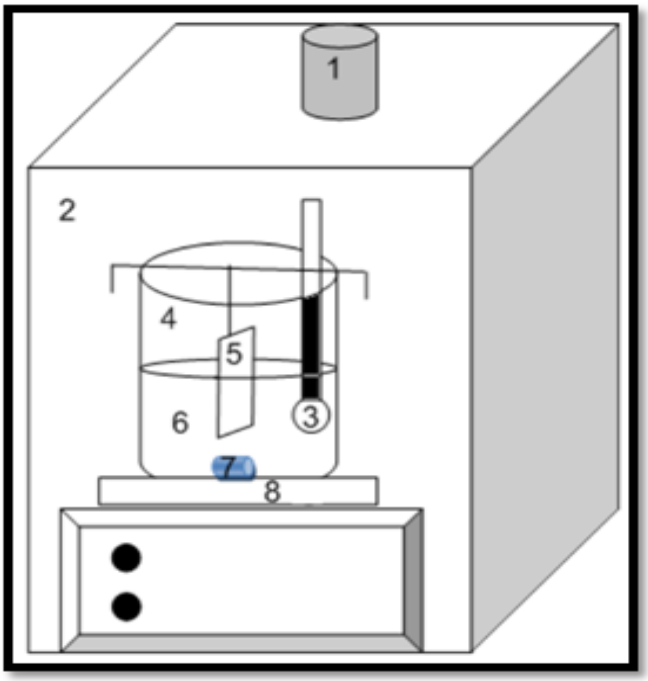
تمهيد :

بعدما تعرفنا في الفصل السابق على الشرائح الرقيقة وبعض طرق تحضيرها وكذلك الى بعض الخصائص العامة للـ (ZnS) تطرقنا في هذا الفصل على طريقة تحضير أغشية (ZnS) بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي في أزمنة مختلفة (2h، 3h، 4h)، وكيفية تحليلها بواسطة تقنيات لتحديد خصائصها البنيوية والضوئية ....ألخ

II-1 منظومة الترسيب بالحمام الكيميائي:

تم انجاز هذا العمل بواسطة تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD) وهي عبارة تركيب مكون من اجهزة بسيطة كما يوضحه الشكل (II-1) المقابل:



الشكل (II-1): يمثل عملية الترسيب بتقنية الحمام الكيميائي (CBD) [1].

الجدول (II-1) : يبين عناصر تركيب تقنية الحمام الكيميائي ودورها .

رقم العنصر	اسمه	دوره
1	فتحة تهوية	التحكم في دخول الاكسيجين O_2
2	غرفة معدنية	توضع فيه عناصر منظومة الترسيب
3	متر PH	قياس درجة الحموضة
4	بيشر	يوضع فيه المحلول الكيميائي
5	ركيزة	ترسب عليها الشريحة الرقيقة
6	محلول كيميائي	حامل للمركبات المراد ترسيبها على الشريحة
7	مغناطيس	خلط مكونات المحلول
8	سخان + خلاط مغناطيسي	تعديل درجة حرارة المحلول الكيميائي ومزج المركبات

II-2 تحضير الشرائح الرقيقة:

تعتمد عملية تحضير الشرائح الرقيقة لـ (ZnS) بطريقة الترسيب الحمام الكيميائي (CBD) على عدة خطوات وشروط وهذا للحصول على طبقة مرسبة على الركيزة الزجاجية وهي.

II-3 اختيار الركيزة الزجاجية:

إن اختيار الركيزة لعملية الترسيب يعد من أهم العوامل الأساسية التي تساهم في نجاح هذه العملية، ولذا في عملنا هذا اعتمدنا على ركائز زجاجية ذات نوعية جيدة لها قرينة انكسار صغيرة و ذات أبعاد ($1.1 \times 25 \times 75mm^3$) ولها شفافية كبيرة.

الشكل (II-2): الركائز الزجاجية المستخدمة.

II-4 تنظيف القواعد الزجاجية:

وبعد اختيار الركائز المناسبة نقوم بتنظيفها وتعقيمها وهذا لإزالة الدهون والشوائب عليها ومن أجل هذا نقوم بغسلها بالماء المقطر نعيد الكرة 3 مرات على الأقل، بعدها نقوم برش قطرات من حامض الهيدروكلوريك (HCL) لإزالة كل الدهون ثم نغسلها الكحول(الاسيتون) ثم بالماء المقطر مرة أخرى وبعدها نقوم بتجفيفها بالهواء ووضعها في فرن حراري في درجة حرارة 70C° لمدة 30 دقيقة.

II-5 الشروط التجريبية:

لتحضير شريحة ZnS نقوم بالخطوات التالية:

- المركبات المستخدمة هي:
  - ✓ كبيرتات الزنك المائية ($ZnSO_4$-$7H_2O$) ذات تركيز (c=0.04mol/l) كمصدر للزنك (Zn) .
  - ✓ الثيوريا ($CS(NH_2)_2$) ذات تركيز (c=0.15 mol/l) كمصدر للكبريت (S).
- درجة حرارة الترسيب 80C°.

- زمن الترسيب يكون محدد (2h. 3h. 4h).

6-II تحضير المحلول:

قمنا بحساب الكتل المراد اذابتها باستخدام العلاقة التالية:

$$m = C \cdot V \cdot M \qquad \textbf{(1-II)}$$

للحصول على محلول الكبريت قمنا بإذابة $m_1 = 0.135g$ من مادة الثيوريا $(CS(NH_2)_2)$ وزنها الجزيئي (76,12 g/mol) كمصدر لأيونات (S^{-2}) في الماء المقطر.

اما بالنسبة لمحلول الزنك قمنا بإذابة $m_2 = 0.103\ g$ من كبريتات الزنك المائية $(ZnSO_4\text{-}7H_2O)$ في الماء المقطر وهي عبارة عن مادة صلبة ذات لون أبيض سريعة الذوبان، وزنها الجزيئي (278.54g/mol) للحصول على شوارد الزنك (Zn^{+2}) ، و باستعمال خلاط مغناطيسي، بعدها نقوم بإضافة محلول هيدروكسيد الامنيوم (NH_4OH) تدريجيا بالتقطير حيث نلاحظ أن المحلول تغير لونه (ابيض). دليل على تكون هايدروكسيد الزنك$(ZnOH_2)$. ياخذ المحلول اللون الشفاف عديم اللون مرة اخرى عندما يصبح قاعدي. وبعدها نقوم بمزج المحلولين.

الشكل (3-II): عملية تحضير محلول كبريتيد الزنك (ZnS).

قمنا بوضع بيشر في الفرن المحضر مسبقا في درجة حرارة 80C° ونغمس الشريحة في البيشر ونتركها تترسب في ازمنة مختلفة (2h، 3h، 4h) وبعد عملية الترسيب نقوم بغسلها بالماء المقطر بحذر على الركائز لإزالة الشوائب ونجففها بالهواء مباشرة فنتحصل على شرائح (طبقات رقيقة).

II-7 معاينة الطبقات الرقيقة:

بعد الحصول على الشريحة الرقيقة نقوم بدراستها وتحديد خصائصها البنيوية والبصرية وهذا باستعمال جهاز الأشعة السينية(DRX) و مطياف الأشعة (المرئية – فوق بنفسجية)(UV-VIS).

II-7-1 تحديد الخصائص البنيوية:

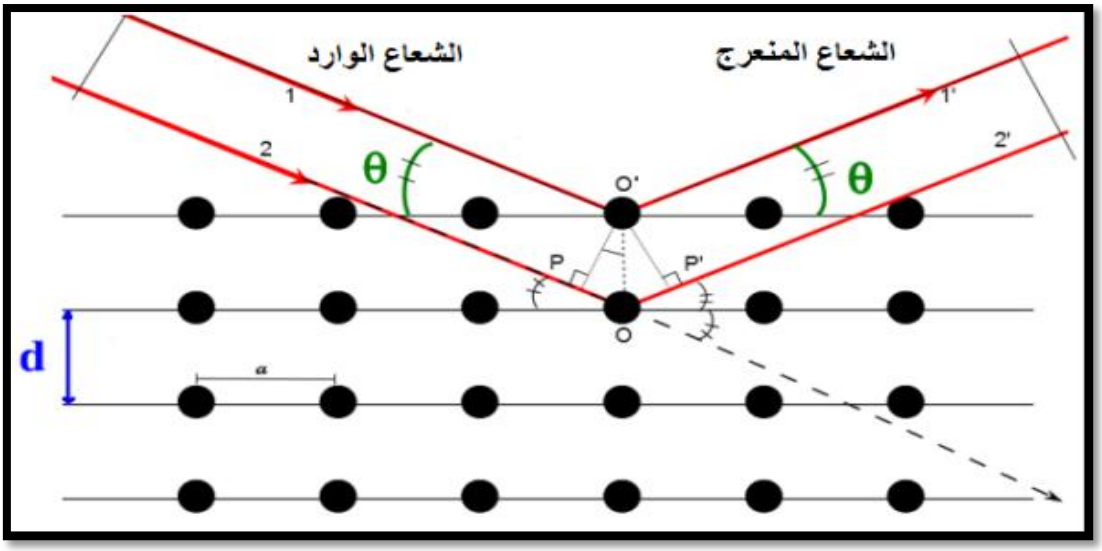
لدراسة الخصائص البنيوية للطبقة الرقيقة عن طريق تعريض العينة لإنعراج الأشعة السينية.

II-7-1-1 انعراج الأشعة السينية:

اكتشفت الأشعة السينية من طرف Willhelm Konrod rontgen (1845-1923) في سنة 1895م الذي تحصل على جائزة نوبل سنة (1913م) نتيجة هذا الاكتشاف [2]. حيث إكتشف رونتيجن أن الأشعة السينية هي عبارة عن إشعاع كهرومغناطيسي بطوال موجي قصير تتراوح بين [10^{-11} -10^{-9} m] ولها مواصفات مشابهة للضوء حيث أنها تنتقل بخطوط مستقيمة منبعثة من مصدرها و لا تنحرف حيث يعتبر انعراج الأشعة السينية مهم لتوضيح بنية الشرائح الرقيقة [3] .

II-7-1-2 مبدأ عمل تقنية الأشعة السينية:

تنشأ الأشعة السينية عندما يصدم حزمة من الالكترونات مسرع في مجال كهربائي على العينة حيث يتراوح الطول الموجي للأشعة السينية بين (1A° – 100) [4]. حيث ينعكس جزء من هذه الحزمة من قبل المستويات الذرية للعينة و يعتمد مبدأ قياس حيود الأشعة على علاقة براغ ووجد أن الأشعة المنعرجة توجد فقط في مواضع تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تداخلا بناء كما هو مبين في الشكل الموالي [6.5].



الشكل (II-4): مخطط يوضح إنعكاس الأشعة السينية عبر عائلة مستويات ضمن شرط براغ [7].

والشرط اللازم لحدوث هذا التداخل يمثل في علاقة براغ والتي تعطى بالعلاقة التالية:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \qquad \textbf{(2-II)}$$

حيث:

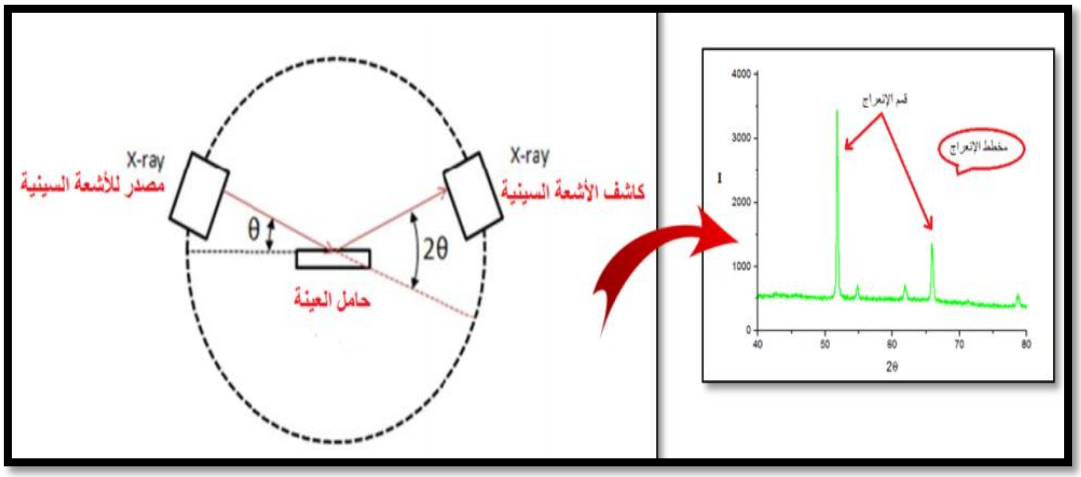
d_{hkl}: المسافة الشبكية. θ: زاوية الانعراج (rad). λ: الطول الموجي للاشعة السينية المرسلة
n : قرينة الانكسار وغالبا تعتبر 1.

وتقوم أيضا الأشعة السينية بمعرفة المركبات الكيميائية لها، و الأهداف الأساسية من الدراسة التحليلية لهذه الأطياف هي : [6].

- تحديد مواقع النهايات العظمى و التي من خلالها نتعرف على طبيعة وبنية المعدن بالإضافة إلى معرفة جميع أطواره.
- انزياح الطيف بقيمة $\Delta 2\theta$ دليل على وجود إجهادات داخلية .
- معرفة ما إذا حدثت تشوهات على أطوار المعدن وتحديد الأبعاد الحبيبية يتضح من خلال أشكال أطياف الأشعة السينية.

II-1-7-3 جهاز انعراج الاشعة السينية:

يُمكِن جهاز الانعراج الموضح في الشكل (II-5) من تسجيل شدة انعراج الأشعة السينية بدلالة الزاوية (2θ) المشكلة مع الشعاع المباشر، حيث تسمح منحنيات الانعراج بدراسة عدد كبير من المعلومات حول الخصائص البنيوية و المجهرية للعينة مثل البنية البلورية، حجم البلورات ...الخ، كما تتيح لنا مواضع الزاوية لخطوط الانعراج بتحديد ثوابت الشبكة البلورية وحساب المسافة الشبكية [4].



الشكل (II-5): مخطط وضيفي لجهاز الانعراج.

شدة الخطوط و مواضعها للمواد الشائعة المعروفة درست وأدرجت في قاعدة بيانات لتسهيل استخدامها، بعدها تقارن النتائج التجريبية المتحصل عليها مع نتائج قاعدة البيانات وهذا لإيجاد طبيعة مركبات كل أطوار العينة المدروسة.

II-1-7-4 حساب ثوابت الشبكة:

يمكننا طيف انعراج الاشعة السينية من حساب عدة ثوابت من بينها المسافة الشبكية d_{hkl} وهذا بتطبيق علاقة براغ وبعد تحديد نوع بنية المركب المدروس من خلال البطاقة التقنية (الملف المرجعي) نستطيع

حساب ثوابت الشبكة (a,b,c) من خلال المسافة الشبكية d_{hkl}. بالنسبة لمركب الـ ZnS يتبلور في بنيتين مختلفتين هما :

✓ **بنية مكعب:**

$$d_{hkl}{}^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2} \qquad \textbf{(3-II)}$$

✓ **بنية سداسية:**

$$\frac{1}{d_{hkl}{}^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk) + \frac{l^2}{c^2} \qquad \textbf{(4-II)}$$

II-7-1-5 القد الحبيبي:

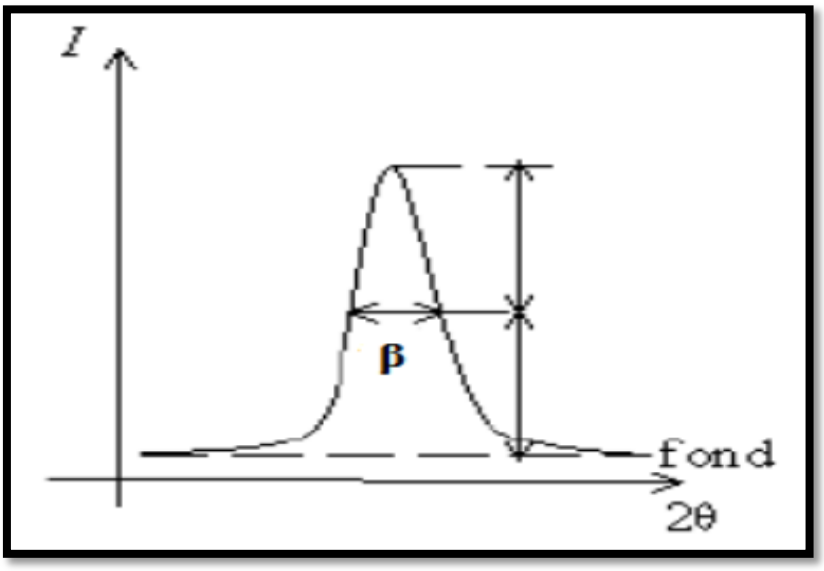
لحساب القد الحبيبي لشرائح الـ ZnS نستعمل نتائج طيف الانعراج الاشعة السينية (DRX) في أفضل قيمة امتصاص و باستعمال علاقة ديباي - شرر (Debye – Scherer) التالية : [8].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad \textbf{(5-II)}$$

حيث:

K: ثابت يساوي 0.9. λ: الطول الموجي للأشعة السينية و يساوي (1.5405A°). β: عرض منتصف ارتفاع أفضل القمم. θ: زاوية الشدة الأعضمية للقمة.

والشكل المقابل يبين كيفية تحديد عرض منتصف الارتفاع β



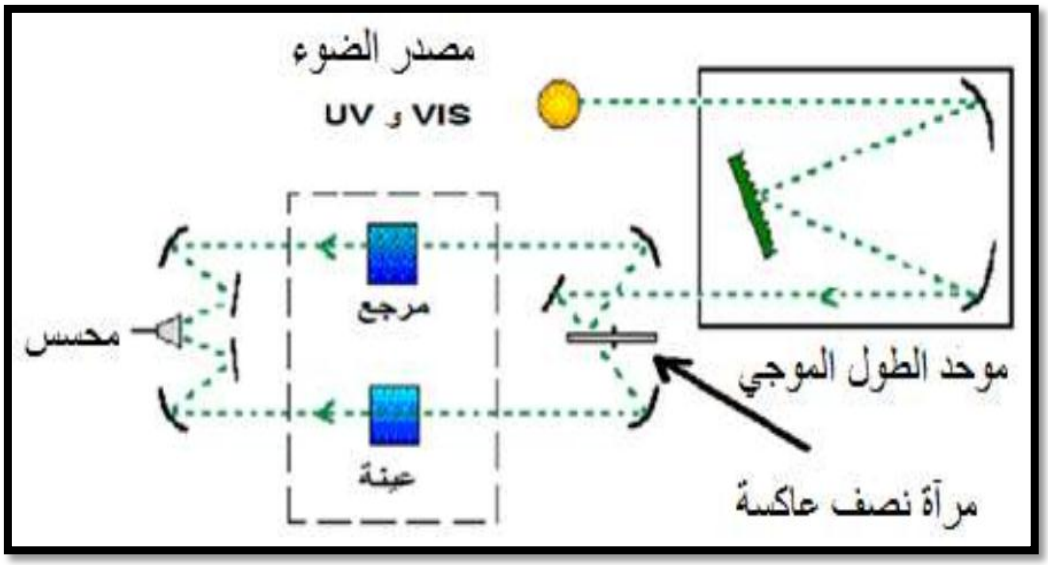
الشكل (II-6): تحديد عرض منتصف الارتفاع β.

II-7-2 تحديد الخصائص الضوئية:

لدراسة الخصائص الضوئية للشرائح الرقيقة نلجأ إلى التحليل الطيفي للأشعة الفوق بنفسجية و المرئية، حيث تسمح هذه التحاليل بتحديد عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة منها: الفاصل الطاقي Eg، سمك الطبقة الرقيقة، قياس النفاذية و الانعكاس وغيرها.

II-7-2-1 التحليل الطيفي للأشعة فوق بنفسجية-مرئية (UV-Vis):

إن المجال الطيفي ينقسم إلى عدة مجالات وهذا تبعا للأطوال الموجية λ الخاصة بكل مجال، وهي المجال فوق بنفسجية [200 nm- 350] و المجال المرئي [350 nm- 800] وكذلك تحت الحمراء [cm^{-1} 20- 14000] [9]. ونحن في هذه الدراسة نستخدم مطياف ضوئي (spectro photométre) في مجال الأشعة فوق بنفسجية (UV) وفي المجال المرئي(Vis) مضاعف الحزمة نوع(Shimadzu 1800)، يعتمد مبدأ عمله على مصدر مكون من مصباحين (التنغيستين – الديتريوم) حيث يتفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها.



الشكل (II-7): يوضح التمثيل التخطيطي لتحليل الطيفي في المجال فوق البنفسجي و المرئي [10].

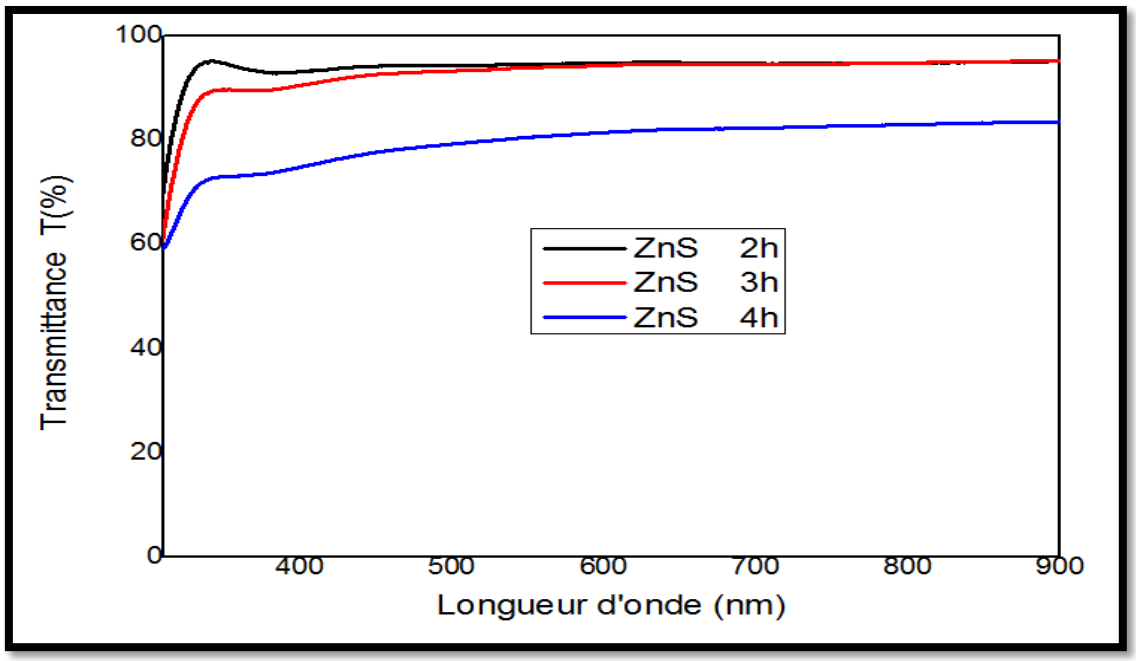
إذا إن جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة، وأن الطاقة الممتصة للضوء في نطاق الأشعة فوق بنفسجية و المرئية تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة مما ينتج عنها انتقال الإلكترونات من مستوى طاقي أقل إلى مستوى طاقي أعلى، حيث تقع هذه التحولات الالكترونية في المجال المرئي ومجال الأشعة فوق بنفسجية [13.12.11]، عند مرور حزمة ضوئية (لها عدة أطوال موجية) عبر موحد الطول الموجي لتخرج حزمة ضوئية لها طول موجي وحيد حيث توجه نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين، واحدة تمر عبر العينة المراد الكشف عنها و الآخرة تمر عبر مرجع يكون من زجاج، بعد ذلك توجه نحو لاقط الموصول بجهاز كمبيوتر ليترجم النتائج المتحصل عليها على شكل منحنيات بواسطة برنامج [14].

الشكل (II-8): جهاز التحليل الطيفي UV-Vis.

II-2-7-2 النفاذية T :

يعتبر طيف النفاذية من أهم الدراسات البصرية إذ نستطيع من خلاله تحديد أهم العوامل البصرية كمعامل الامتصاص (α) والفاصل الطاقي(Eg).....الخ، والنفاذية هي عبارة عن النسبة بين شدة الضوء النافذ (I_t) وشدة الضوء الساقط (I_0) وتكتب بالعلاقة التالية: [15]

$$T = \frac{I_t}{I_0} \qquad (6\text{-II})$$



الشكل (II- 9): طيف النفاذية لكبريتيد الزنك ZnS المرسب في (4h،3h،2h) بدلالة الطول الموجي λ (عملنا)

II-7-2-3 الإنعكاسية R:

تعرف الانعكاسية بأنها النسبة بين شدة الشعاع المنعكس (I_R) أثناء سقوط حزمة ضوئية ذات طول موجي معين على سطح ما إلى شدة الشعاع الساقط (I_0)، لقد تم حساب الانعكاسية من طيفي الامتصاص والنافذية، وبموجب قانون حفظ الطاقة ويعطى كتالي: [15]

$$R+T+A = 1 \qquad \textbf{(7-II)}$$

II-7-2-4 معامل الامتصاص α:

يعرف معامل الامتصاص (α) بأنه نسبة النقصان في قيمة طاقة الإشعاع بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط ، ويعتمد على طاقة الفوتونات الساقطة، الطول الموجي، طبيعة سطح الغشاء و فجوة الطاقة لشبه الموصل ونوع الانتقالات الإلكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة، إن معامل الامتصاص α يمكن تحديده من خلال طيف النفاذية وهذا بإستخدام علاقة Bouguer –Lambert – Beer أو ما يسمى بقانون Beer [16] وتعطى العلاقة كالتالي:

$$T = e^{-\alpha d} \qquad \textbf{(8-II)}$$

حيث: d : سمك الغشاء. T: النفاذية . α: معامل الامتصاص.

في حالة إذا أخذنا قيمة النفاذية T(%) هذا يعني أن معامل الامتصاص α يصبح من الشكل:

$$\alpha\ (cm^{-1}) = \frac{1}{d}\ Ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \qquad \textbf{(9-II)}$$

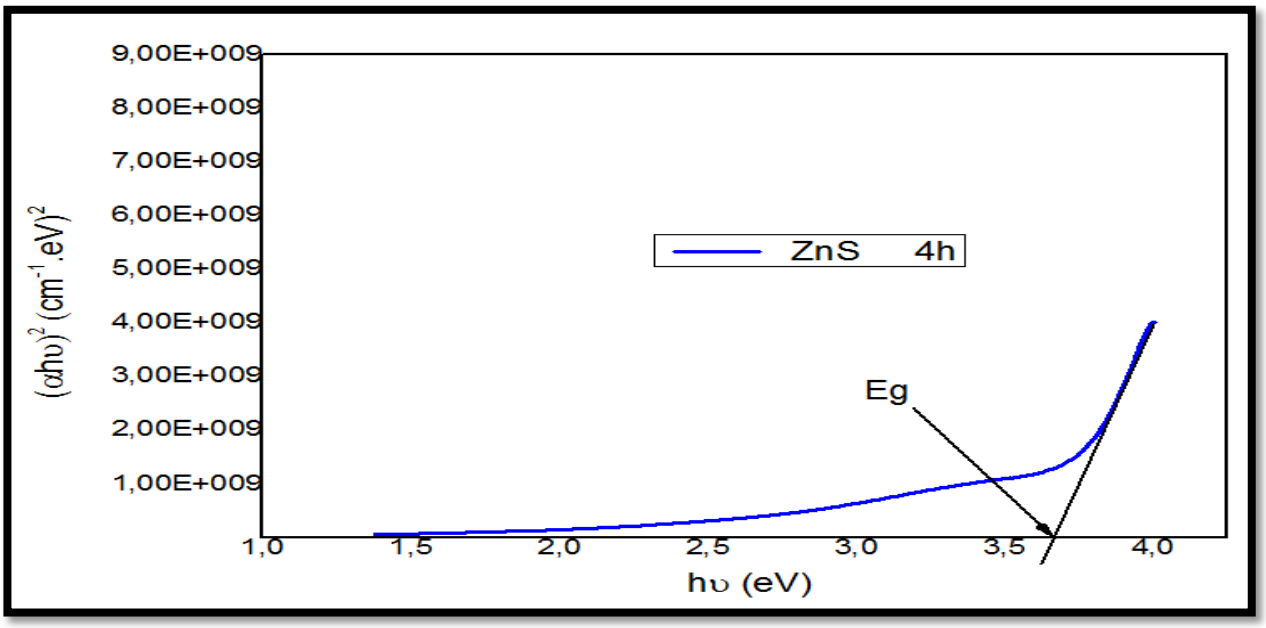
إن دراسة الخواص البصرية توفر معلومات مهمة عن المواد البصرية و وضعها ضمن التطبيق العلمي الملائم لها ويرتبط السلوك البصري بشكل وثيق مع تركيب مستويات الطاقة، والتركيب البلوري للمادة المحضرة لأغشية ZnS النقية.

II-7-2-5 تحديد الفاصل الطاقي Eg:

تعرف فجوة الطاقة Eg هي الطاقة اللازمة لإثارة (نقل) اللإلكترونات من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة النقل، أو هي فسحة الطاقة الموجودة بين حزمتي التكافؤ و النقل، وقد سميت بالمحضورة أو الممنوعة لأنها مكان خالي تقريبا من المستويات ولا تستقر فيها الإلكترونات في أشباه النواقل النقية وإنما تتواجد فيها لفترة زمنية قصيرة جدا في أشباه النواقل المشوبة وهذه الفجوة تحدد نوع المادة الصلبة [17]. حيث تعد واحدة من أهم الثوابت البصرية التي يعتمد عليها في الفيزياء أشباه النواقل لتصنيع العديد من الأجهزة الالكترونية مثل الخلايا الشمسية و الكواشف و الثنائيات الضوئية وغيرها، الفاصل الطاقي Eg يعطى بعلاقة (Tauk) التالية [13]:

$$(\alpha h\nu)^2 = B^2\ (h\nu - Eg) \qquad \textbf{(10-II)}$$

حيث: B- ثابت. Eg(ev)- الفاصل الطاقي. (hν)- طاقة الفوتون [19.18].



الشكل(II -10): منحنى يبين كيفية تحديد الفاصل الطاقي لشرائح كبريتيد الزنك (عملنا).

تكمن أهمية التمثيل البياني لـ $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$ في تحديد الفاصل الطاقي للطبقة الرقيقة يتم ذلك بأخذ الجزء الخطي من هذا البيان ورسم المماس في هذا المجال حيث تقاطع مماس هذا المنحنى مع محور الطاقة $(\alpha = 0)$ يعطي قيمة الفاصل الطاقي Eg.

II-7-2-6 تحديد طاقة أورباخ Eu:

تعد طاقة اورباخ (Energe de Urbach) من الثوابت المهمة التي تميز الخصائص البصرية للطبقة الرقيقة. فالعلاقة التي تربط بين طاقة اورباخ ومعامل الامتصاص يعبر عليها بالعلاقة التالية:[20].

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{Eu}\right) \qquad (11\text{-II})$$

كما يمكن أيضا التعبير عن طاقة Urbach وفقا لمعامل الإمتصاص بالعلاقة التالية:

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{h\nu}{Eu}\right) \qquad (12\text{-II})$$

α_0: معامل الامتصاص الذي تكون من أجله قيمة الامتصاص دنيا.

Eu: طاقة أورباخ . h: ثابت بلانك. ν: تردد الضوء.

II-7-2-7 تحديد معامل الخمود k:

يعرف معامل الخمود (**k**) الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة بأنه كمية ما تمتصه الكترونات المادة من طاقة فوتونات الإشعاع الساقط عليها، نتيجة تفاعل الاشعة الكهرومغناطيسية وجسيمات مادة الغشاء، اي يمثل مقدار الطاقة الممتصة في الغشاء الرقيق.

يتم حساب معامل الخمود من قيم الامتصاص المحسوبة من طيف الامتصاصية للغشاء المستخدم حسب المعادلة الآتية [21]:

$$K = \frac{(\alpha.\lambda)}{4\pi} \quad \textbf{(13-II)}$$

II-7-2-8 قياس السمك d:

لقياس السمك الطبقة الرقيقة هناك عدة طرق وهذا لما له من الأهمية الكبيرة لتحديد بعض الثوابت الأساسية و من هذه التقنيات نذكر:

الطريقة الوزنية:

تعد هذه التقنية غير دقيقة نوعا ما إذ تعتمد على وزن الركيزة و هذا باستعمال ميزان حساس [22] قبل الترسيب وبعد الترسيب و حساب الفرق، ونستطيع حساب السمك بالعلاقة التالية:

$$d = \frac{\Delta m}{\rho.A} \quad \textbf{(14-II)}$$

Δm: الفرق في وزن الركيزة. ρ: كثافة الطبقة الرقيقة (g/cm^3). A: مساحة الركيزة أو الغشاء [22].

أو إستعمال برنامج (Hebal optic) على جهاز الكمبيوتر مباشرة الذي يقوم بحساب سمك العينة وقرينة الانكسار للأغشية المحضرة وهي الطريقة المستخدمة بكثرة وهذا نظرا لدقتها وسهولتها وسرعتها، ونحن في هذا البحث سنعتمد على هذه التقنية.

II-7-2-9 تحديد قرينة الانكسار n :

يعرف معامل الانكسار بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفارغ (c) إلى سرعته في الوسط (υ) وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد (N) [15]، ويمكن التعبير عن معامل الانكسار بالعلاقة الأتية:

$$n = \left[\left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2 - (K^2+1)\right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \quad \textbf{(15-II)}$$

خلاصة:

تطرقنا في هذا الفصل إلى كيفية تحضير شرائح كبريتيد الزنك (ZnS) المرسب في أزمنة مختلفة بتقنية الحمام الكيميائي (CBD) وكذلك تعرفنا على بعض أهم التقنيات المستخدمة في تحديد بعض الخصائص. من خلال جهاز انعراج الأشعة السينية يمكن أن نحدد الخصائص البنيوية ومن ثم نستطيع حساب ثوابت الشبكة، الحجم الحبيبي، وايضا تعرفنا على جهاز طيف الاشعة (UV-VIS) والذي من خلاله نستطيع تحديد اطياف النفاذية والامتصاصية والتي من خلالهما يمكننا تحديد الثوابت البصرية (الفاصل الطاقي، معامل الامتصاص، طاقة أورباخ....).