تمهيد:

في هذا الفصل سنتطرق إلى قسمين، أساسين القسم الأول: سنتعرف على الشرائح الرقيقة وسنذكر بعض الطرق الكيميائية والفيزيائية المستخدمة لترسيب الطبقات الرقيقة وكذلك طرق نموها ومبدأ ترسيبها وعلى أهم تطبيقاتها. أما القسم الثاني: يتناول دراسة عامة حول الشبه الناقل كبريتيد الزنك (ZnS) وبعض الخصائص البنيوية والبصرية....إلخ وسنذكر بعض الدراسات السابقة حول (ZnS) بمختلف الطرق والشروط التجريبية وفي الأخير سنتعرف على بعض تطبيقات كبريتيد الزنك.

I-1 مفهوم الشرائح الرقيقة:

الشرائح الرقيقة أو ما يسمى بالأغشية الرقيقة وهي عبارة عن طبقة أو عدة طبقات من ذرات مادة ما ذات سماكة في حدود 1µm، ولهذا ترسب هذه الذرات على سطح الركيزة أو قاعدة ما تسمى (Substrat) لتشكل طبقة رقيقة، وهذه القاعدة يمكن أن تكون من المعدن أو الزجاج أو من مادة عضوية بوليميرية ....الخ [1]. ومن حيث المبدأ الطبقة الرقيقة لمادة معينة هي ترتيب لعناصر هذه المادة في بعدين (مستوي) بحيث يكون البعد الثالث صغيرا جدا، نهمل دور السطوح في بعض الخصائص، و لكن في حالة الطبقات الرقيقة على العكس من ذلك تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب [2]. و تتمثل الميزة الأساسية الثانية لطبقات أنه يتم الحصول دوما على تكاثف الطبقة الرقيقة مهما اختلفت الطريقة المستخدمة في ذلك.

أما استعمالات هذه الأغشية فكثيرة ومتنوعة، فلا يخلو جهاز أو منظومة الكترونية منها بمختلف استعمالاتها و تطبيقاتها المختلفة في المعادن وأشباه النواقل و حتى العوازل، و فيها فوائد كثيرة منها تقليل التكلفة والحجم والوزن وتحسين المواصفات [3]. و بناء على ذلك يجب أن نأخذ بعين الاعتبار أهمية التركيب البنيوي للركيزة بحيث تؤثر هذه الأخيرة على الخصائص البنيوية للطبقة [4].

I-2 مبدأ ترسيب الشرائح الرقيقة:

لترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة وبفضل قوى (Van der Waals) تتماسك جسيمات هذه المادة على الركيزة أو تتفاعل معها كيميائيا حيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات وقد تكون ذرات، أما بالنسبة لوسط النقل فقد يكون صلبا، سائلا، غازا أو فراغ :

- **حالة وسط النقل الصلب:** في هذه الحالة تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل طبقة رقيقة، غالبا ما يكون الحصول على شريحة رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعبا للغاية [5].
- **حالة وسط النقل السائل:** تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبيا، مثل طريقة ترسيب الحوض الكيميائي (CBD) أو طريقة هلام ـ سائل (SOL_GEL).
- **حالة وسط النقل غاز أو فراغ:** يعتبر هذا الوسط الأكثر استخداما في مختلف طرق الترسيب، مثل الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD) و يكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في متوسط المسار الحر للجزيئات.

ومن المثير للإهتمام نلاحظ أنه لا توجد طريقة مفضلة لعمليات الترسيب، حيث يمكن استخدام طرق متنوعة

وغالبا ما يكون إعداد الركيزة خطوة مهمة جدا لترسب طبقة رقيقة للحصول على التصاق جيد وتستخدم عدة تقنيات وأساليب لتحقيق هذه الأغراض [4].

I-3 أليات تشكيل الشرائح الرقيقة:

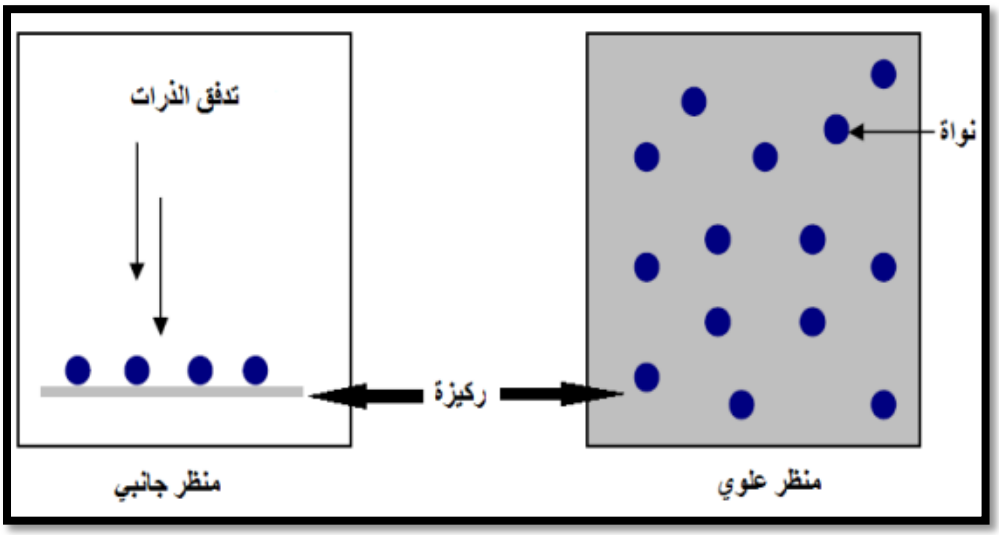
تعد البنية المجهرية للشرائح الرقيقة حساسة للغاية للخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمادة المعنية خلال نموها وكذلك الشروط الفيزيائية لترسيب في كل مرحلة من مراحل تطور الشريحة الرقيقة بحيث تخضع مجمل طرق تركيب الشرائح الرقيقة إلى ثلاث مراحل وهي :

- ❖ إنتاج الأنواع الأيونية، الجزيئية، الذرية المناسبة.
- ❖ نقل هذه الأيونات، الجزيئات، الذرات إلى الركيزة.
- ❖ يتم تكثيف هذه العناصر المنتَجة على الركيزة إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات على هذه الركيزة، وغالبا ما يحدث في هذه الخطوة الأخيرة المراحل الثلاث الآتية وهي:

الأنوية المنشأة (التنوي)، الالتحام و النمو [6].

I-3-1 مرحلة توضع الذرات:

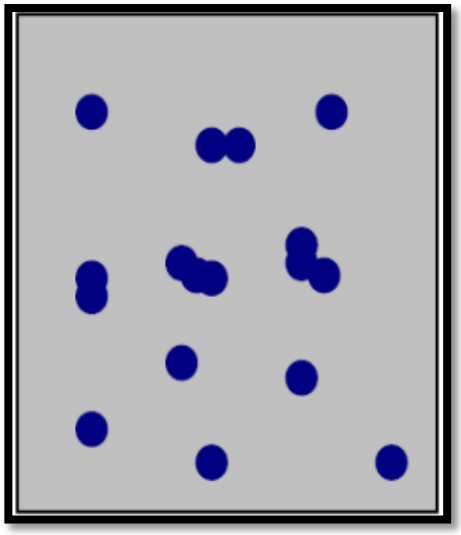
ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة و تتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور حالة المادة إلى بنية فيزيائية أو كيميائية جديدة، ويتم تكثيفها فيزيائيا أو كيميائيا على سطح الركيزة بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة وتشكل ما يعرف باسم المجموعات وتسمى أيضا بالأنوية المنشأة (التنوية)، [4] كما هو موضح في الشكل (I-1).



الشكل (I-1): مخطط يوضح مرحلة التنوي [5].

I-3-2 مرحلة الالتحام:

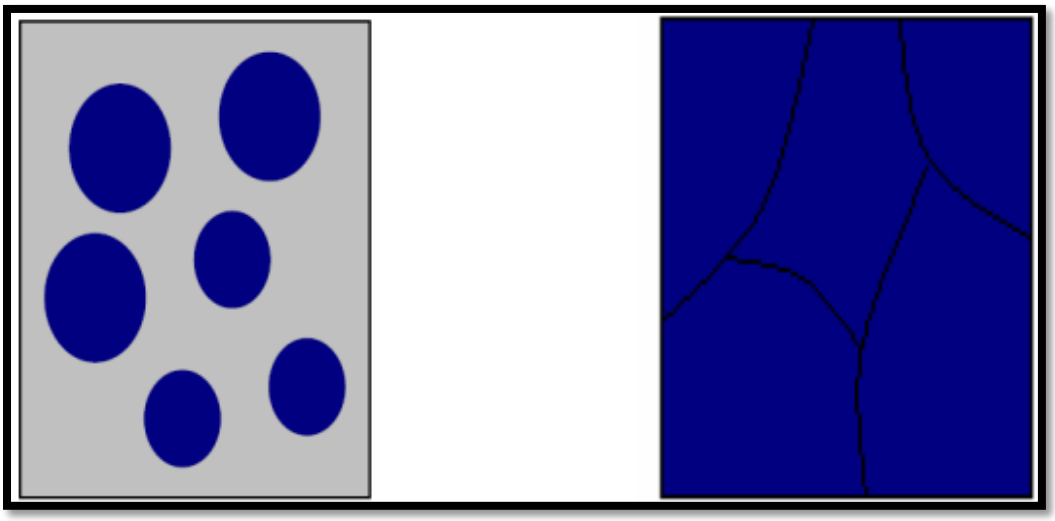
تتميز هذه المرحلة بالتحام الأنوية حتى تتكون مجموعات فيما بينها لتشكيل هذه الأخيرة طبقة تغطي تدريجيا الركيزة كما يوضحه الشكل (I- 2).



الشكل (I-2): مخطط يوضح مرحلة الالتحام بين النوى [5].

I-3-3 مرحلة النمو:

تعد هذه المرحلة هي الخطوة الأخيرة في عملية ترسيب الشريحة الرقيقة كما تعد هذه الظاهرة تكملة لعملية الالتحام بحيث يتم تشكيل جزر وتستمر هذه العملية حتى تتشكل طبقة مستمرة وذلك عن طريق ملء الفجوات (الفرغات) ويتم هذا بزيادة درجة حرارة و يوضح الشكل (I-3) مرحلة النمو .

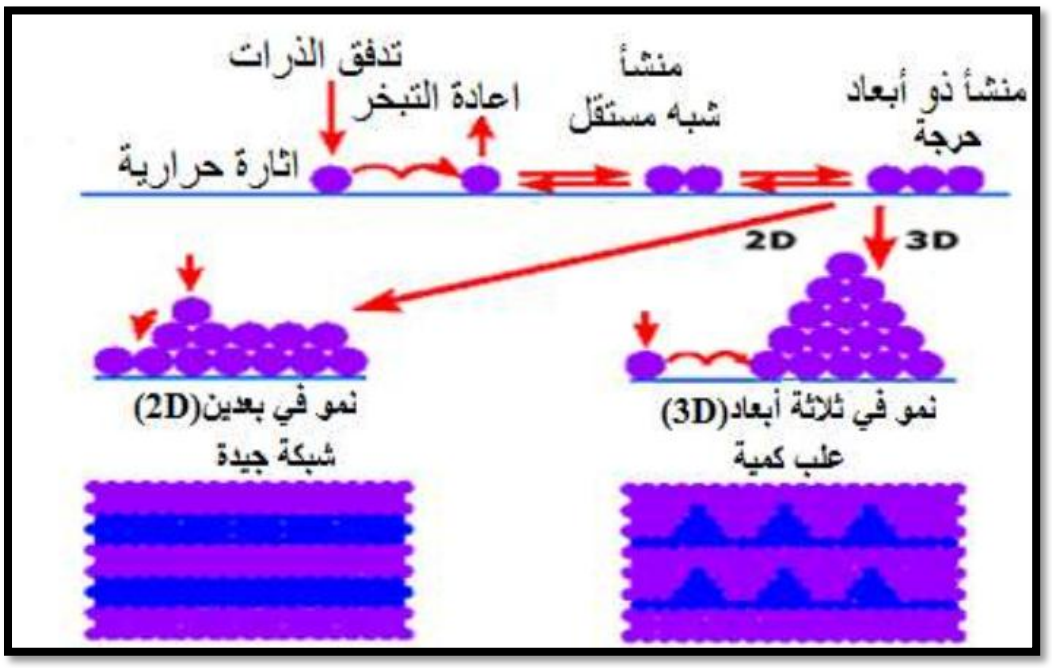


(أ) مرحلة الأخيرة للالتحام (ب) مرحلة تشكل الجزر

الشكل (I- 3): مخطط يوضح مرحلة نمو الشريحة الرقيقة [5].

فقد لوحظ تجريبيا ظهور ثلاث أنماط لنمو الشريحة الرقيقة وهي: نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D) وفي هذا النمط يتم ترسيب الذرات طبقة بعد طبقة على الركيزة ويدعى عادة بنمط (Frank-Vander Merwe)، ثم يليه نمط نمو ثلاثي الأبعاد (3D) وفيه تنمو الطبقات الرقيقة على شكل مجموعات ويسمى نمط

(Volmer-Weber) وأخيرا نمط مختلط ويسمى عادة نمط (Stranski – Krastanov) وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين وتوضح كل الأنماط في الشكل (I-4) [7].



الشكل (I-4): رسم تخطيطي يوضح أنماط النمو لطبقات الرقيقة [8].

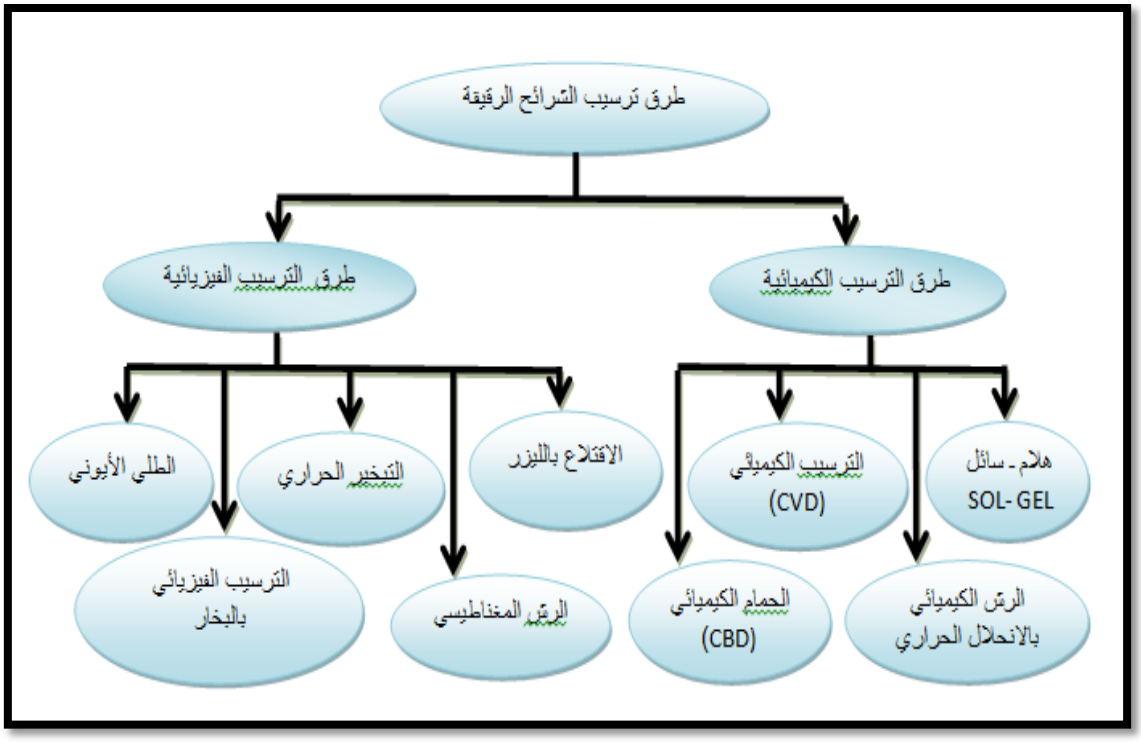
I-4 فوائد و خصائص الأغشية الرقيقة:

أهمية هذه الأغشية تنحصر أساسا في الجانب الاقتصادي للمادة، و كذلك حسب طبيعتها الفيزيائية وبساطة تصنيعها، لتحقيق الأهداف العلمية (سهلة التطوير، وغير مكلفة).

كثيرا من المواد استعملت في إنتاج الشرائح الرقيقة نذكر من بينها، المعادن، الخلائط، المركبات، و البوليمرات. كما ذكرنا سابقا أن الشرائح الرقيقة تتوضع دوما على حامل (ركيزة) حيث هذه الأخيرة تأثر على خصائص الشريحة، إضافة إلى شروط العمل (كالدرجة الحرارة، الوقت، PH....)، طبقة رقيقة من نفس نوع المادة قد يكون لها خصائص فيزيائية مختلفة مثالا على ذلك نأخذ شريحة CdS متموضعة على شريحة زجاجية وأخرى على السيليسيوم Si [9].

I-5 تقنيات ترسيب الشرائح الرقيقة:

تنوعت الأساليب المستخدمة في عملية تحضير الطبقات الرقيقة، وهذا راجع إلى الاستعمالات المميزة والكثيرة لهذه الطبقات، وتصنف هذه التقنيات إلى صنفين أساسين حسب طريقة الترسيب، سواء كانت طرق فيزيائية، أو كيميائية، نوضح هذا في المخطط (I-5) التالي:



الشكل (I-5): مخطط يوضح بعض الطرق الفيزيائية والكيميائية.

I-5-1 الطرق الفيزيائية:

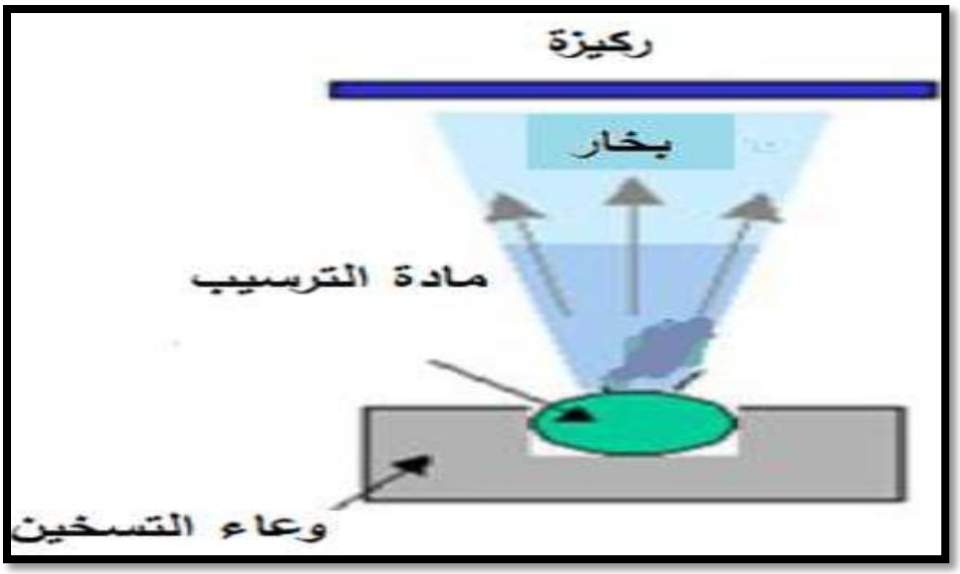
الطرق الفيزيائية للترسيب وهي عبارة عن طرق تسمح بتحويل الذرات الموجودة في المصدر إلى سطح الركيزة بتقنيات فيزيائية و نذكر منها:

I-5-1-1 الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD):

تعتمد تقنية الترسيب الفيزيائي للأبخرة على عملية التبخير الحراري للمواد تحت ضغط منخفض كما تمتاز بمميزات مقارنة بطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)، فهي تعد من التقنيات الغير ملوثة كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة وسهلة المراقبة، ومن بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استعمالا نجد طريقة التبخر تحت الفراغ، الرش المهبطي وغيرها من الطرق [10].

I-5-1-1-1 التبخر في الفراغ:

تعتمد هذه التقنية على تبخر المادة المراد ترسيبها وذلك بتسخينها تحت درجات حرارة عالية وتتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء في ضغط يتراوح من (10^{-3} Pa الى10^{-4}) [11]. المواد التي تبخرت تترسب على سطح الركيزة عن طريق عملية التكثيف، عندما يكون الضغط ليس منخفضا بما فيه الكفاية، فإن الترسيب يكون قليل التماسك وغالبا غير متبلور، يتم الحصول على أفضل النتائج عندما يكون السطح عمودي على تدفق البخار، وعموما تعتمد سرعة الترسيب على درجة حرارة المصدر، والمسافة بين المادة المبخرة والركيزة، كما يوضحه الشكل (I-6) [12].



الشكل (I-6): رسم تخطيطي يوضح جهاز التبخر في الفراغ [13].

لهذه التقنية بعض السلبيات نذكر منها :

- تفكك الأكاسيد بسبب درجة الحرارة العالية للتبخير.
- التفاعلات الجانبية للمواد المبخرة التي تكون على اتصال فيما بينها .
- عملية إزالة الغازات، التفكك، الانفجار الدقيق للمواد المعروضة للتبخر [14].

I-5-1-1-2 الرش المهبطي:

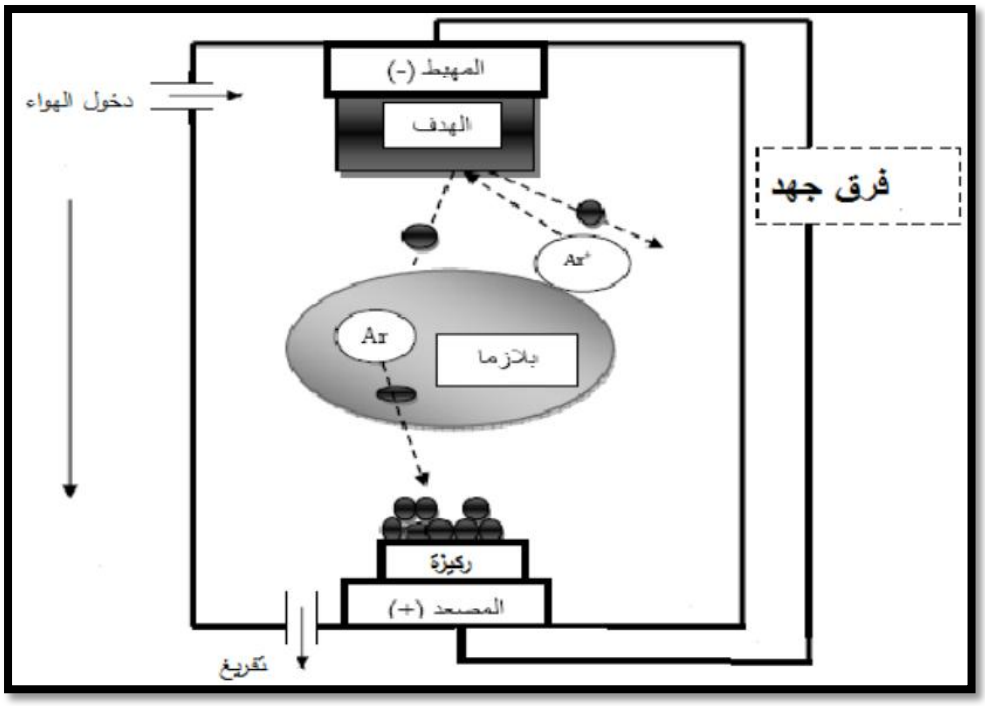
في هذه التقنية تُقتلع ذرات الهدف وذلك بقصف مادتها بجسيمات ذرية عالية الطاقة عادة ما تكون على شكل أيونات مشحونة تتسبب باقتلاع ذرات مادة الهدف التي تتوضع بدورها على الركيزة مشكلة الغشاء الرقيق، يكون كل من الهدف والركيزة موضوعين على لبوسين متوازيين داخل حجرة مملوءة بغاز خامل عادة يستعمل الأرغون (Ar)، بعدها يطبق فرق جهد مستمر بالكيلو فولط على اللبوسين فتتحرك الإلكترونات الحرة العالية الطاقة بفعل الحقل الكهربائي لتتصادم تصادماً مرناً مع ذرات الأرغون حسب المعادلة التالية:

$$Ar + e^- \longrightarrow Ar^+ + 2e^- \qquad \textbf{(1-I)}$$

ويحدث عندها أحد الاحتمالات التالية: [10].

1) إذا كانت طاقة الإلكترون أقل من 2eV: لا تستطيع الإلكترونات أن تؤين غاز الأرغون وما يحدث فقط هو تصادمات مرنة.

2) إذا كانت طاقة الإلكترون أكبر من2eV: تحدث تصادمات غير مرنة بين الالكترونات و ذرات الأرغون تسبب انتقال للطاقة من الالكترونات للأرغون فتتسبب إما بإثارة الأرغون والحصول على غاز متوهج، أو تأين وذلك تقريباً من أجل طاقة 15eV ~ وعندها تتجه أيونات الأرغون الموجبة Ar^+ التي تسرع باتجاه الكاثود (الهدف) وتقصف السطح بطاقة حركية عالية تؤدي إلى اقتلاع ذرات المادة الهدف، وفي الوقت نفسه تزداد سرعة الإلكترونات الجديدة المقتلعة من الهدف باتجاه الآنود مسببة تأينا أكثر، ويتم اقتلاع ذرات الهدف من السطح بطريقة عشوائية لتغطي كل سطح الركيزة و ذلك يؤدي إلى نمو الغشاء الرقيق [16.15] كما هو مبين في الشكل (I-7).



الشكل (I-7): رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل الرش المهبطي [10].

I-5-2 الطرق الكيميائية:

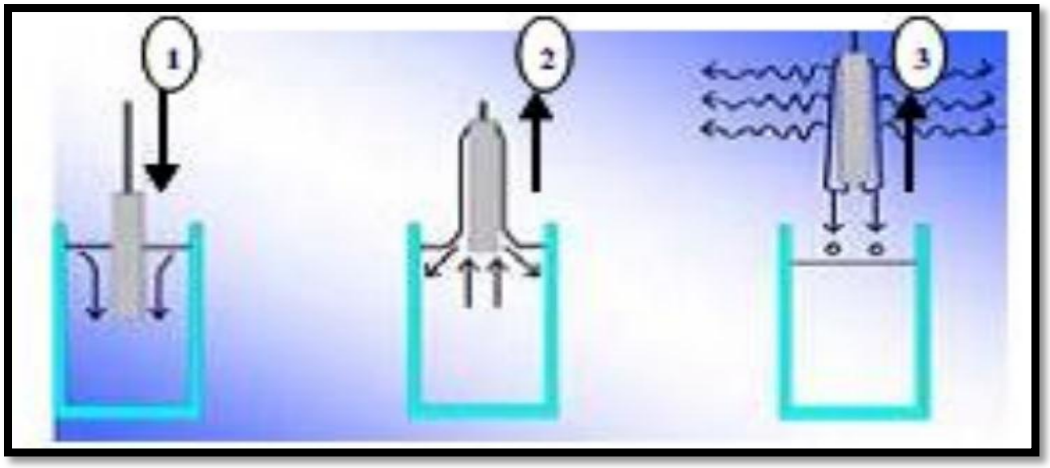
نذكر بعض الطرق الكيميائية التي تشكل الشريحة الرقيقة:

I-5-2-1 تقنية محلول - هلام (Sol - Gel):

استعملت تقنية (Sol –Gel) في دراسات معمقة خلال السنوات الأخيرة، فالمواد المنتَجة بهذه التقنية استعملت في عدة تطبيقات في مختلف المجالات مثل صناعة الزجاج و السراميك و الشرائح الرقيقة و مختلف الكواشف البيولوجية والكيميائية، الاستعمال الرئيسي لهذه التقنية كانت في مجال الكواشف الضوئية و الكواشف البيولوجية [17]. انطلاقا من المحلول المحتوي على المتفاعلات يمكن تشكيل الشرائح الرقيقة بطريقتين:

I-5-2-1-1 طريقة الغمر (الغمس):

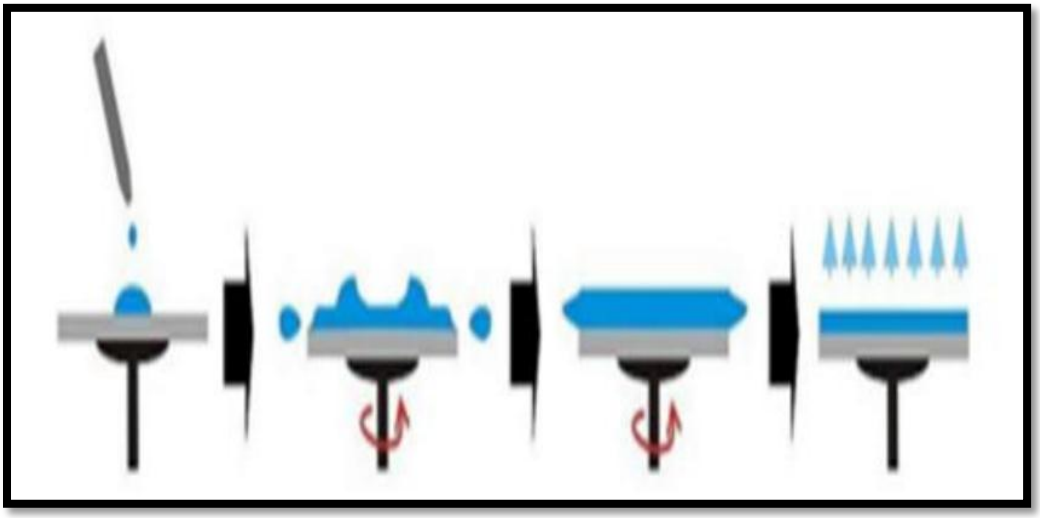
مبدأ هذه الطريقة وهو غمس الركيزة في المحلول لمدة معينة ثم تسحب الشريحة بسرعة ثابتة بدون اهتزاز، كما أن هذا النظام يسمح بالحصول على طبقات عالية الجودة، حيث أن للزوجة السائل دور في تحديد الخواص المورفولوجية، وكذلك سرعة الغمس وإخراج الركيزة في المحلول تؤثر على سمك الشريحة المتكونة [18]. ولهذه الطريقة ثلاثة خطوات أساسية يوضحها الشكل (I-8) وهي:
1- غمر الركيزة، 2 - سحب الركيزة، 3- تبخر المركبات المتطايرة.



الشكل (I-8): رسم تخطيطي يوضح خطوات الترسيب بالغمر [18].

I-5-2-1-2 طريقة الدوران:

يوضع المحلول فوق الركيزة (في المركز) حيث تتوزع مادة الترسيب على سطح المسند بفعل قوة الطرد المركزي [19]. طريقة التَّرسيب الدوراني تمكن من الحصول على وجه واحد مرسب بينما طريقة الغمر تمكننا من التَّرسب على وجهين كما هو مبين في الشكل (I-9).



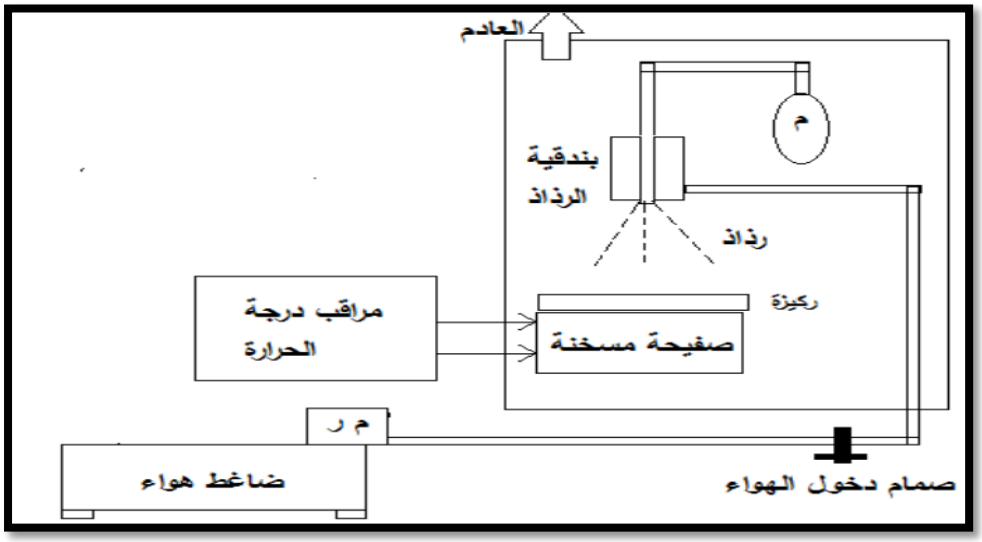
الشكل (I-9): رسم تخطيطي يوضح خطوات الترسيب بالدوران [18].

ولهذه التقنية عدة مزيا نذكر منها :

- درجة الحرارة المستعملة أثناء عملية تحضير طبقة الرقيقة تكون منخفضة.
- التحكم بدقة في العناصر المتفاعلة.
- نقاء الطبقة الرقيقة المتحصل عليها.
- سهلة ولا تتطلب أجهزة عالية الكلفة.

I-5-2-2 تقنية رذاذ الانحلال الحراري:

هذه التقنية تعتمد على الرش بالمحلول الذي يحوي ذرات المادة المراد تحضير الشريحة الرقيقة منها بالاستعانة بضغط الهواء أو أمواج فوق صوتية على شكل رذاذ على سطح الركيزة الساخنة بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة رقيقة. وتستخدم هذه الطريقة لترسيب طبقات رقيقة كثيفة، طبقات مسامية، وكذلك لإنتاج مسحوق أو طبقات متعددة فوق بعضها حيث استخدمت هذه التقنية السهلة لعدة عقود في صناعة الزجاج وإنتاج الخلايا الشمسية والشكل (I- 10) يوضح هذه التقنية [20].



الشكل (I- 10): رسم تخطيطي جهاز رذاذ الإنحلال الحراري [13].

الشريحة الرقيقة التي نتحصل عليها بواسطة هذه الطريقة يمكن أن تكون عشوائية البنية، متعددة البلورات أو أحادية البلورات وهذا يعتمد على الخصائص التالية :

- تدفق وتركيب المزيج المستخدم .
- الركيزة: تركيبتها البلورية، المعالجة التي خضعت لها قبل الترسيب لها دور كبير على تطور عملية الترسيب.
- درجة الحرارة المستعملة أثناء عملية التحضير [21].

I-5-2-3 تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي(CBD):

I-5-3-1 مبدأ الترسيب الكيميائي:

الترسيب الكيميائي للشرائح الرقيقة على الركيزة ينتج عن تفاعلات كيميائية تحدث في حمام كيميائي. إذا الترسيب الكيميائي (CBD) هو التقنية التي ترسب فيها الطبقات الرقيقة على الركيزة المغمورة جزئيا في محلول مخفف (ممدد) يحتوي شوارد معدنية، ومصدر شالكوجيني [22].

في هذه التقنية يستعمل أيضا مركب تعقيد من أجل الحد من تمييه الشوارد المعدنية ومن أجل إعطاء قدر كافي من الإستقرار الشاردي للحمام الكيميائي، تعتمد تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD) على التحرير البطيء لشوارد الشالكوجان في المحلول أين تتواجد الشوارد المعدنية الحرة والمعقدة بتركيز

ضعيف، تتشكل الشريحة الرقيقة على الركيزة عندما يكون الجداء الأيوني للشوارد أكبر من جداء الانحلال للمركب الناتج. نستعمل ZnS كمثال، المحلول الملحي لـ Zn يمكن أن يحول إلى (ZnS) بإضافة مصدر شوارد الكبريت (S^{-2}) مثل (H_2S أو Na_2S)، يترسب(ZnS) لحظيا بشكل غروائي مالم يكون المحلول مخففاً جداً.

هناك نوع أخر لتشكيل (ZnS) بحيث ليس بالضرورة وجود شوارد الحرة للكبريت هو التفكك لثيومعقد لـ Zn (مركب الذي يربط لـ Zn ذرة كبريت). في حالة الترسيب الكيميائي يجب مراقبة معدل التفاعلات بحيث أنها تحدث ببطئ لتسمح لـ ZnS بالتشكل التدريجي على الركيزة سواء بالانتشار والالتحام على الركيزة نفسها (الطور الأول من الترسيب) أو بالنمو على الشريحة الرقيقة عوضا عن تجمع جسيمات كبيرة (كتل- عناقد) في المحلول. يراقب معدل إنتاج الكبريت في محلول الترسيب بعدد من العوامل (تركيز مصدر الكبريت مثل (الثيوريا)، درجة حرارة المحلول و الـ PH ...إلخ) .

يتشكل ZnS بعدة أليات خلال عملية الترسيب الكيميائي :

A- تفاعل ايوني بسيط بين ايون (Zn^{+2}) و أيون الكبريت (S^{-2}).
B- تحويل $Zn(OH)_2$ الموجود في محلول الترسيب إلى ZnS بواسطة الكبريت.
C- تحلل مركب بين Zn (على شكل أيون حر أو على شكل مركب من Zn، مثل $Zn(OH)_2$ و مصدر الكبريت (غالبا الثيوريا)، الذي هو مصدر الشالكوجيني الذي يتصرف كمعقد (للأيونات المعدنية) مع أن الترسيب الكيميائي يمكن أن يحدث في المحاليل الحمضية والأساسية، إلا أن أغلب الترسيبات الكيميائية (DC) تحدث في محاليل أساسية. لمنع ترسب الهيدروكسيدات المعدنية في محلول الترسيب، يجب أن تعقد الشاردة المعدنية. تركيز المعقد لا يجب أن يكون ضعيفا لمنع ترسب الهيدروكسيدات المعدنية في المحلول، وليس كبير جدا حتى لا يمنع تشكل الشريحة الرقيقة [23].

I-5-2-3-2 أنواع أليات الترسيب الكيميائي (DC):

رغم أن الترسيب الكيميائي DC استعمل منذ مدة طويلة وإن التفاعلات الكيميائية المرافق(المتضمنة) تبدو أنها مباشرة، لكن آلية الترسيب الكيميائي غالبا ما تكون غير واضحة تماما، يوجد سبب وجيه لذلك وهو أن العديد من الآليات المتضمنة خلال الترسب الكيميائي DC هي ممكنة من أجل التحضير لمركب ما، لتشكيل شريحة من ZnS، هناك شروط يجب اختيارها بحيث الترسيب الحجمي (في المحلول) يمنع أو على الأقل يخفض طاقويا. نستعمل مصدر شالكوجيني (مثل الثيوريا) الذي يتشكل ببطئ مما يسمح بالتشكل البطيئ للشالكوجينات المعدنية (ZnS في هذا العمل) وفق عمليتين أساسيتين مختلفتين [24]. مختلف تفاعلات آليات مبادئ الترسيب، موضحة أسفله :

أولا:ألية بسيطة أيون بأيون:

الألية الأكثر سهولة بصفة عامة هي أيون بأيون التي تحدث بتفاعلات أيونية بالتعاقب. أساس هذه الألية، من أجل ZnS تعطى كالتالي:

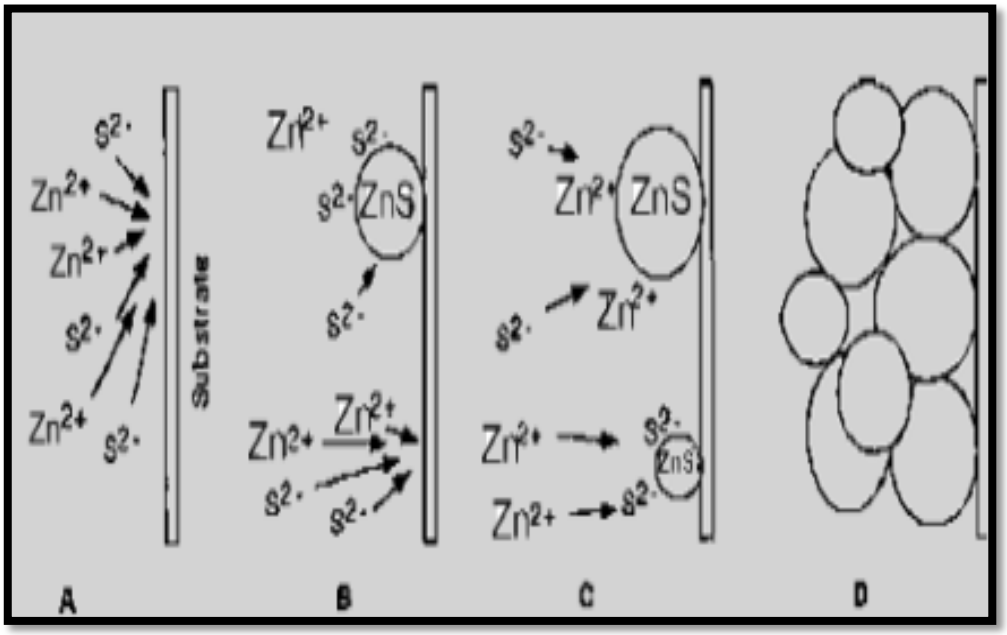
$$Zn^{+2} + S^{-2} \longrightarrow ZnS \qquad \textbf{(2-I)}$$

يمكن أن نحصل على (ZnS) بشكل صلب عندما يكون الجداء الأيوني للتراكيز [S^{-2}].[Zn^{+2}] أكبر من جداء الانحلال، حيث k_{sp} (ZnS) =3.10^{-25}. المعادلة (3-I) تعطي التفاعل الكلي لتشكيل (ZnS).

في حين أن العملية معقدة جدا وتشمل عدد من التفاعلات الكيميائية و التوازنات. الألية تشمل تشكل شوارد S^{-2}، ومراقبة تركيز شوارد (Zn^{+2}) وشوارد (S^{-2}) يمكن أن تتشكل بعدد من الطرق التي تحلل الثيوريا بواسطة المحول الأساسي .

$$(NH_2)\,CS + 2OH^- \longrightarrow CN_2H_2 + 2H_2O + S^{-2} \qquad \textbf{(3-I)}$$

مراقبة معدل التفاعل يسمح لنا بالحصول على تراكيز شوارد S^{-2} عند أدنى مستوى ممكن حتى عند تراكيز عالية نسبيا للشوارد الحرة من Zn^{+2}، معدل ترسب (ZnS) يكون سهل المراقبة إذا التفاعل يكون في وسط أساسي من أجل تحلل الثيوريا إلى ايونات الكبريت (S^{-2})، إذا معقد مثل (NH_4OH) ضروري من أجل إبقاء الشاردة المعدنية Zn^{+2} في المحلول وفي نفس الوقت لمنع ترسيب ($Zn(OH)_2$) في المحلول. تحلل المصدر الشالكوجين ومعدل تشكل (ZnS) يمكن أن يراقبا بواسطة عدة عوامل مثل درجة الحرارة، الـ PH و التراكيز. طبيعيا (ZnS) ينبغي أن يشكل شريحة رقيقة على الركيزة و (مثاليا على الأقل) لا يترسب في المحلول [23].



الشكل (I- 11): رسم تخطيطي يوضح المراحل المحتملة لآلية أيون بأيون [25].

ثانيا: ألية بسيطة مجموعة هيدروكسيد :

الهيدروكسيدات المعدنية (ZnO و $ZnCO_3$)، $Zn(OH)_2$ بصفة عامة هي وسائط مهمة في تفاعلات عملية الترسيب الكيميائي DC. تعقيد Zn ضروري لمنع ترسب $Zn(OH)_2$. إذا كان تركيز المركب غير كبير فإن نسبة قليلة من $Zn(OH)_2$ يمكن أن تتشكل كرغويات ترى بالعين المجردة لأن $Zn(OH)_2$ له لون ابيض، على الأقل تتشكل مجموعات (عناقيد) إذا تشكل (ZnS) يعطى بتفاعل أيون S^{-2} مع $Zn(OH)_2$

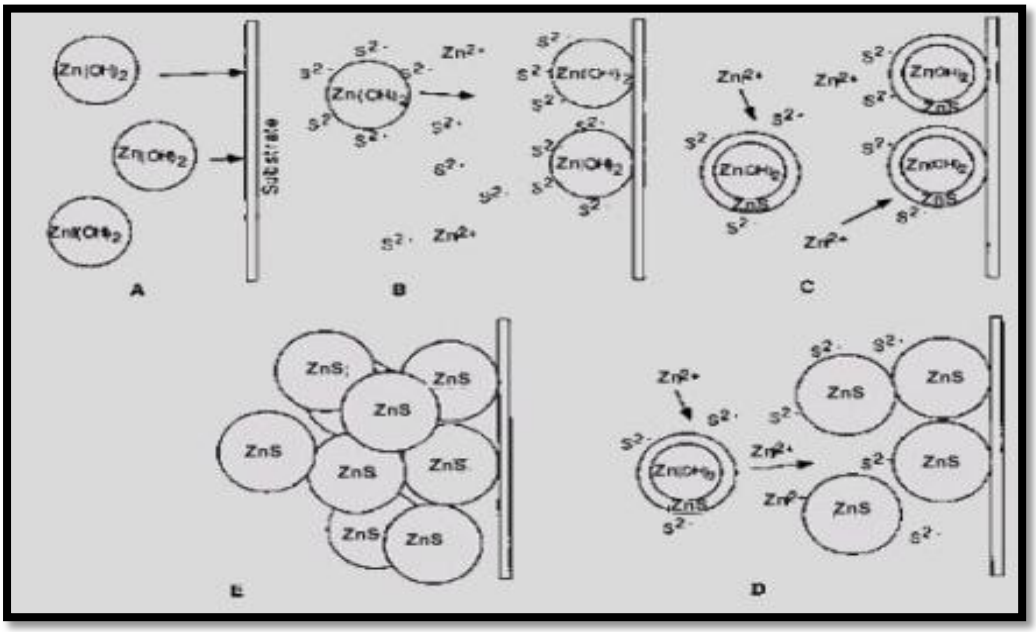
$$Zn^{+2} + 2OH^- \longrightarrow Zn(OH)_2 \qquad \textbf{(4-I)}$$

$$Zn(OH)_2 + S^{-2} \longrightarrow ZnS + 2OH^- \qquad \textbf{(5-I)}$$

التفاعل (4-I) محقق لأنه $K_{SP}(ZnS) = (3.10^{-25})$ هو صغير جدا قياسا بـ $K_{SP}\ Zn(OH)_2 = (2.10^{-14})$ بعبارة أخرى نقول أن الطاقة الحرة لتشكل ZnS أكبر بكثير من تلك لـ $Zn(OH)_2$ ، أي أن الكبريت سيعوض بسهولة الهيدروكسيدات في حالة Zn. كمية الكبريت اللازمة لتحويل $Zn(OH)_2$ إلى ZnS يمكن أن تحسب من خلال النسبة بين جدائي الانحلال:

$$\frac{K_{SP}\ ZnS}{K_{SP}\ Zn\ (OH_2)} = \frac{[Zn^{2+}].[S^{2-}]}{[Zn^{2+}].[HO^{-}]^2} = \frac{[S^{2-}]}{[HO^{-}]^2} = \frac{10^{28-}}{2.10^{14-}} = 5.10^{15-} \qquad \textbf{(6-I)}$$

لكن تحويل $Zn(OH)_2$ إلى (ZnS) ليس ممكن إلا بوجود تركيز ضعيف لشوارد S^{-2}، هذا التركيز لـ $[S^{-2}]$ هو أكثر أهمية في حالة درجات حرارة مرتفعة منه في حالة الحرارة العادية بسبب تحلل الثيوريا في درجات حرارة مرتفعة، دور $Zn(OH)_2$ في ترسيب ZnS (شالكوجين معدني أخر)، والذي تمت دراسته من قبل (Kitaev et al) الذين قامو بمعالجة ديناميكية للجملة / NH_4OH / Zn^{+2} $CS(NH_2)_2$ لإثبات متى ينبغي لـ $Zn(OH)_2$ أن يكون موجودا كطور صلب في محلول الترسيب.



الشكل (I- 12): رسم تخطيطي يوضح المراحل المحتملة لآلية هيدروكسيد [25].

I-6 تطبيقات الشرائح الرقيقة:

للشرائح الرقيقة عدة استعمالات في المجالات العلمية و التقنية المختلفة إذ تم استعمالها في الدوائر المتكاملة (Integrated) وفي دوائر الفتح والغلق، وفي صناعة الترانزيستورات (Transistors) والوصلة (PN)، وفي المجال المغناطيسي نجدها أيضا في أجهزة الذاكرة المغناطيسية و المضخات، و الكواشف (Detectors) و استعملت كذلك في الكيمياء في مواد الطلاء لمقاومة التأكل وكذلك أجهزة استشعار الغاز و الدهانات الواقية ...الخ .

وفي المجالات البصرية والضوئية استعملت الأغشية الرقيقة في الخلايا الشمسية (Solarcells) وعمليات التداخل (Interference) التي وُظفت في عملية التصوير الفوتوغرافي، وأجهزة الاستنساخ و الشاشات المسطحة (Affiehage . Ecran plans)، كما تم استعمال الأغشية الرقيقة في صناعة المرشحات البصرية (Optical Filters) التي بدورها تتضمن تصميم مضادات الانعكاس (AntireFlectance) و المرايا .

واستخدمت الشرائح الرقيقة في عدة مجالات أخرى كالمجال الحراري والبيولوجي و ظهرت في المفاعلات الحرارية وذلك باستخدام طبقة أو حاجز ليقلل من التبادل الحراري بين الوسط الداخلي والخارجي وبالتالي تحسين أداء المفاعل (زيادة في درجة الحرارة الداخلية)، و في المجسمات المتناهية الصغر البيولوجية، و الرقائق الحيوية [26.25].

سوف نتعرف على مركب الـ ZnS وكذلك على الخصائص البنيوية و المجهرية والكهربائية وإلى بعض التطبيقات، التي وجدها العلماء الذين يبحثون في هذا الميدان، فكل الطرق التي ذكرت سابقا تستعمل أيضا لصنع الشرائح الرقيقة للأكاسيد الناقلة الشفافة (TCO) ولكن نحن سنتطرق لـشريحة ZnS.

I-7 كبريتيد الزنك ZnS:

كبريتيد الزنك أو ما يسمى بكبريتيد الخارصين (ZnS) هو عبارة عن شبه ناقل من نوع n وينتمي الى عائلة اشباه النواقل (II-VI) [27]. كذلك يمتلك فجوة طاقة واسعة في حدود (3.4- 4.05 eV) [28]. وهو أحد مركبات الكبريتيد المعدنية وهو مشابه لبنية كبريتيد الرصاص (Galena) ومشابه لملح الحديد (Siderite)، ولأنه يظهر حساسية نحو المغناطيسية والكهربائية والإشعاع الجسمي، فقد استعمل (ZnS) بشكل واسع في الإلكترونيات، حيث يتألف مركب ZnS من اتحاد عنصرين من أعمدة الجدول الدوري (II-VI) أحدهما من العمود الثاني (II) و هو الزنك (Zn)، و الأخر من العمود السادس (VI) وهو الكبريت (S) [29].

يعد مركب كبريتيد الزنك مادة جيدة لديود الانبعاث الضوئي، و العارضات الضوئية المسطحة لأنه ذو إضاءة ضوئية جيدة تمكن الحصول عليها في المجال المرئي بمطعمات مناسبة [31.30]. مثل الـ Al، In Mn، .....الخ [32]. نقوم بعرض بعض خصائص لـ ZnS كما هو مبين لنا في الجدول (I-1) التالي :

الجدول (I-1): يلخص بعض الخصائص لـ ZnS [5].

الاسم الكيميائي	الرمز الكيميائي	اللون	بنية بلورية	الكتلة المولية	الكثافة	نقطة الانصهار	طاقة الأيونية الربط
كبريتيد الزنك	ZnS	أصفر أو بني يميل إلى الأصفر	سداسي أو مكعب الشكل	97.45 g/mol	(4.1-3.6) g/cm^3	1800 C^0	30 Mev

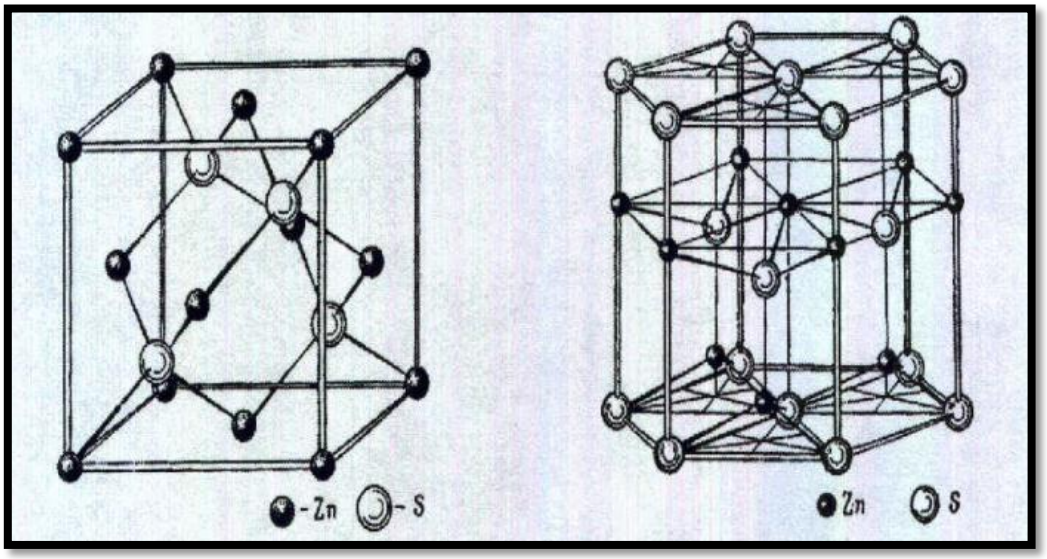
I-8 فوائد ZnS:

يبين لنا كبريتيد الزنك (ZnS) مجموعة من الخصائص في مجال الالكترونيات و الالكترونيات الضوئية، حيث تطبق هذه التقنيات في تصنيع الأغشية الرقيقة ومنه يبين (ZnS) العديد من التطبيقات في المجالات المتنوعة، ومنه نقتبس أنّ (ZnS) يقوم بحماية السطح وخاصة بالنسبة للخلايا الشمسية، معاملات امتصاص عالية، حيث يتميز بـمقاومة معقولة ونفاذية جيدة [33]. ويعتبر غير سام للبيئة، وله معامل الانكسار عالية تقدر بـ 2.35، و الإكسيتون مرتفع حيث طاقة الربط له تقدر بـ 34 mev [5].

I-9 الخصائص العامة لشريحة الرقيقة ZnS:

I-9-1 الخصائص البنيوية لـ ZnS:

يمتلك كبريتيد الزنك (ZnS) طورين مختلفين وهما طور β (بنية مكعبة cubique) وطور α (بنية سداسية hexagonale) [5]. وتعتمد بنية (ZnS) على العدد التأكسدي والترتيب الإلكتروني [29]. حيث الشبكة المكعبة (Blende cubique) لـ (ZnS) شبيهة لحد ما شبكة السليسيوم لأنه يتكون من مكعبين متمركزين الوجوه (CCF) أزيحا عن بعضهما بمقدار ربع الخلية وتتميز هذه البنية بفاصل طاقي (Eg=3.72eV)، و تتشكل البنية السداسية (wurtzite) لـ (ZnS) من تناوب ذرتي الزنك (Zn) والكبريت (S) بشكل سداسي متناظر (HCP) ولها فاصل طاقي (Eg =3.77 eV) [34.5]. نوضح شكل بنية (ZnS) برسم هندسي كما هو مبين في الشكل (I-13) المقابل.



الشكل (I-13): رسم هندسي للبنية الرئسية لمركب ZnS [5].

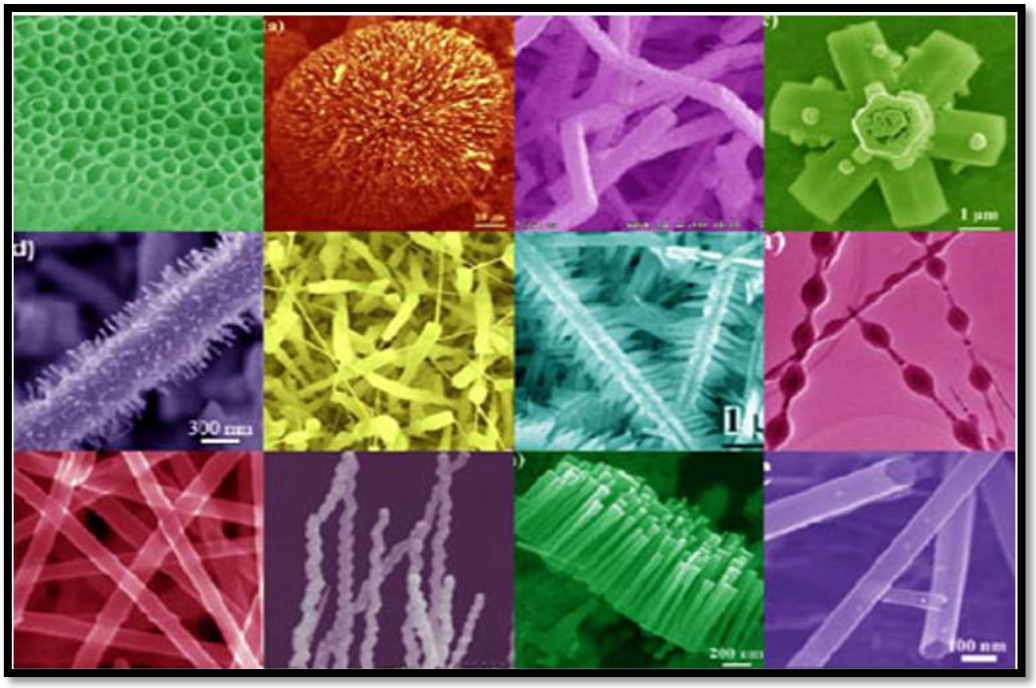
من أجل أن نبين تموضع الذرات للبنية المكعبة والبنية السداسية للـ (ZnS) نستعين بالجدول التالي وهو يلخص أيضا بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لكل من البنيتين، كما يوضح قرائن ميلر لكل شبكة الجدول (I-2) يوضح ذلك.

الجدول (I-2): يوضح خصائص ZnS [34].

نوع البنية	مكعبة (cubique)	سداسية (hexagonale)
نمط الشكل	ZnS	ZnS
قرائن ميلر ونوع الشبكة	Cubique F a = 5.409 Å	Hexagonale a = 3.811 Å c = 6.234 Å Translations de réseau (0, 0, 0)
النمط الدوري	ZnS	Zn_2S_2
مواقع الذرات	Zn^{2+} (0, 0, 0) S^{2-} (¼ ,¼ ,¼)	Zn^{2+}(0, 0, 0) (2/3, 1/3,1/2) S^{2-} (0, 0, 5/8) (2/3,1/3,1/8)
المعطيات العددية	الكثافة $\tau = 0.702$	الكثافة $\tau = 0.702$
	المسافة الشبكية d_{C-C}= 2.342Å r (Zn^{2+}) = 0.74Å r(S^{2-}) = 1.84Å	المسافة الشبكية d_{C-C}= 2.342 Å r_{Zn}^{2+} = 0.60Å r_S^{2-} =1.84 Å
	المساهمة الذرية [Zn^{2+}] = 4,[S^{2-}] =4	المساهمة الذرية [Zn^{2+}] = 11/2 ,[S^{2-}] =11/2
	الكتلة الحجمية $\rho = 4.10\ g.cm^{-3}$	الكتلة الحجمية $\rho = 3.98\ g.cm^{-3}$

I-2-9 الخصائص المجهرية للـ ZnS:

تُظهر البنية المجهرية للـ (ZnS) أن له عدة أشكال مختلفة وهذا بعد رؤيتها بالمجهر الإلكتروني مثل (أسلاك نانوية، حزم نانويه، أنابيب نانوية وأمشاط نانوية ....الخ) وكل الأشكال التي ذكرنها تظهر على شكل نانوية ميكروسكوبية [35]. أما بالنسبة لاختلافها هذه راجعة إلى عدة عوامل كالشروط التجريبية منها (درجة حرارة، PH، قيمة التراكيز، اختلاف كمية المركبات,....إلخ) و الأدوات المستعملة تؤثر أيضا على عملية الترسيب مما يؤثر على البنية المجهرية وهذا حسب طريقة تنظيفها وأما بالنسبة للركيزة عامل الجودة يؤثر أيضا على البنية المجهرية و يبين الشكل (I-14) المقابل أنواع البنيات بالمجهر الإلكتروني الماسح.

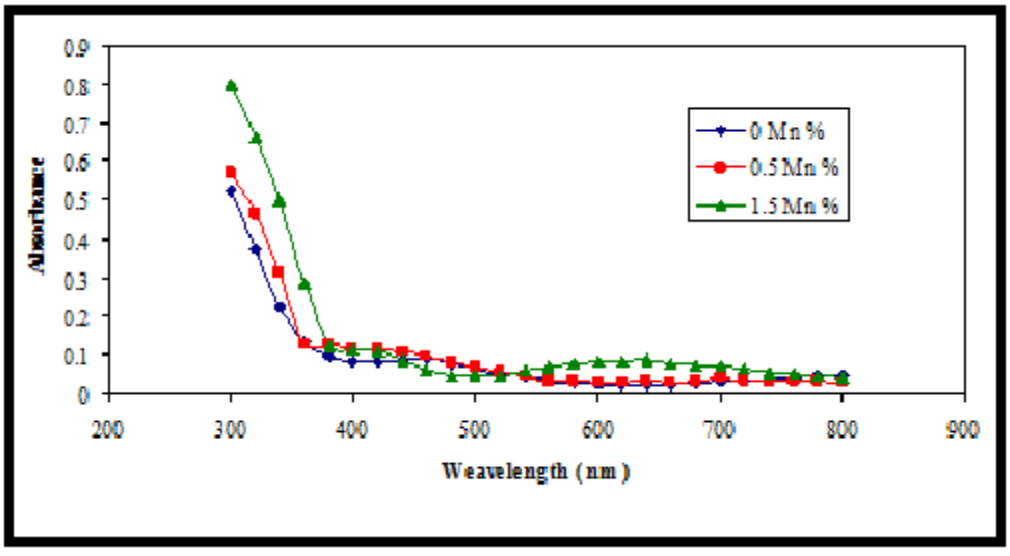


الشكل (I- 14): مختلف البنيات المجهرية (النانوية) لـ ZnS [35].

I-9-3 الخصائص البصرية للـ ZnS:

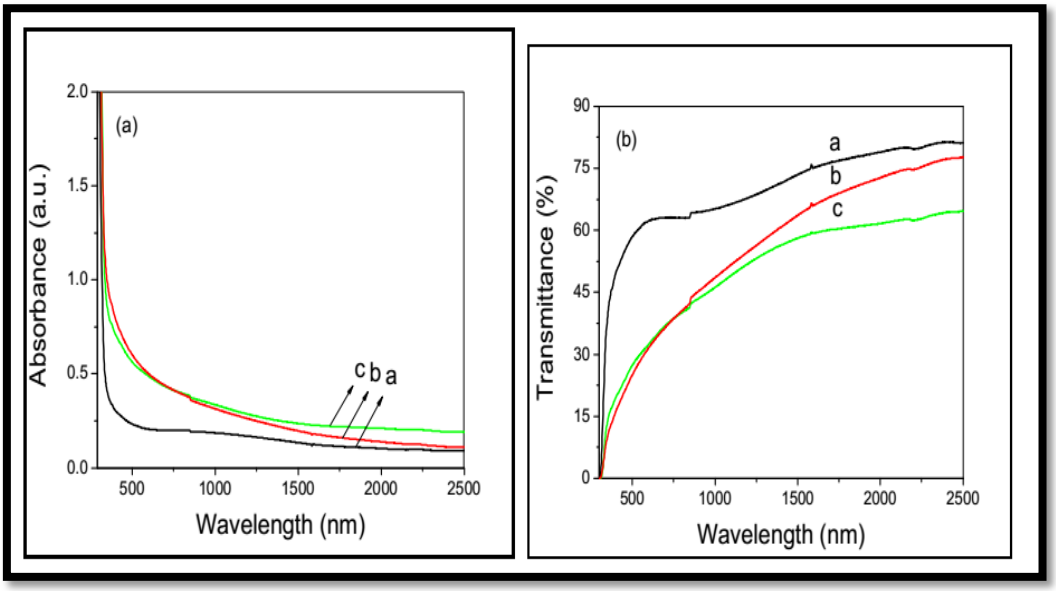
بينت بعض الدراسات التجريبية لمركب ZnS في المجال المرئي خصائص بصرية جيدة مقارنة مع بعض المركبات الأخرى بحيث يملك فجوة طاقة كبيرة في حدود eV (3.4 - 4.05) [36.28].

كذلك لوحظ بالنسبة لـ (ZnS) المطعم بالمنغنيز Mn بنسب مختلفة انه يمكن إيجاد العديد من الثوابت البصرية من خلال دراسة طيف الامتصاص، إذ لوحظ أن قيمة الامتصاصية تتناقص بشكل قليل في منطقة الطاقات المنخفضة (الأطوال الموجية العالية) مما يدل على أنه يمتلك نفاذية عالية في المجال المرئي (400 - 800 nm) والشكل (I-15) أدناه يمثل تغير طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي [29].



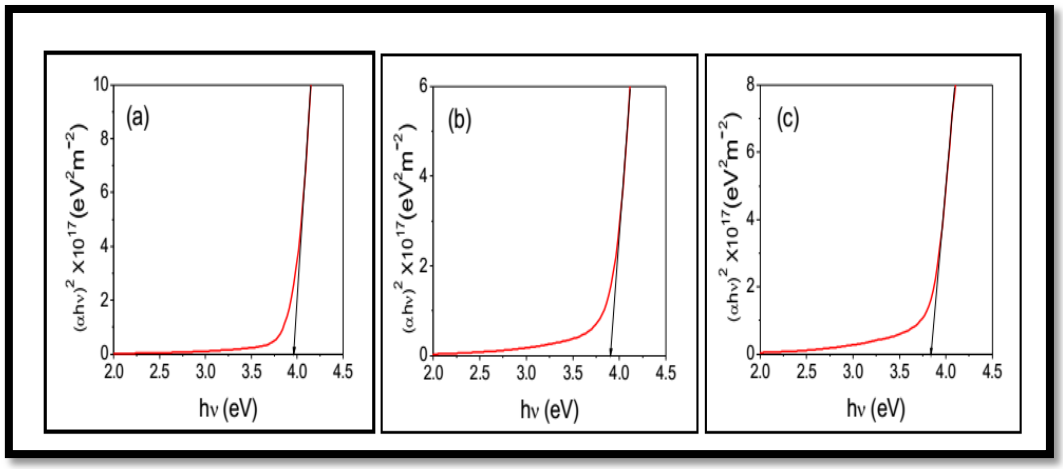
الشكل (I-15): يمثل طيف الامتصاصية كدالة للطول الموجي لأغشية ZnS قبل وبعد التطعيم [29].

كذلك أجرى الباحثان (T.E.Manyulavalli. A.GKannan) دراسات أخرى على شريحة (ZnS) المرسبة بطريقة (CBD) ذات تراكيز مختلفة (c-2M, b-1M, a-0.5M) إذ لوحظ أن طيف النفاذ مرتفع في مجال الأطوال الموجية [2500. 500nm] حوالي 70%عند مختلف التراكيز وهذا بثبوت درجة الحرارة T=333k.



الشكل (I-16): يمثل طيفي الامتصاص والنفاذ لـ ZnS ذي تراكيز مختلفة (c-2M , b-1M, a-0.5M) [37].

وعند دراستهما للفاصل الطاقي تم رسم منحنى $(\alpha hU)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hU) في هذه التراكيز (c-2M , b-1M, a-0.5M) حيث وجدا له فاصل الطاقي a) Eg=3,96ev ، b) Eg=3.91ev، c) Eg=3. 81ev على الترتيب كما هو موضح في الشكل (I-17) وهذا مما يدل على أن زيادة التركيز تؤثر على الفاصل الطاقي.

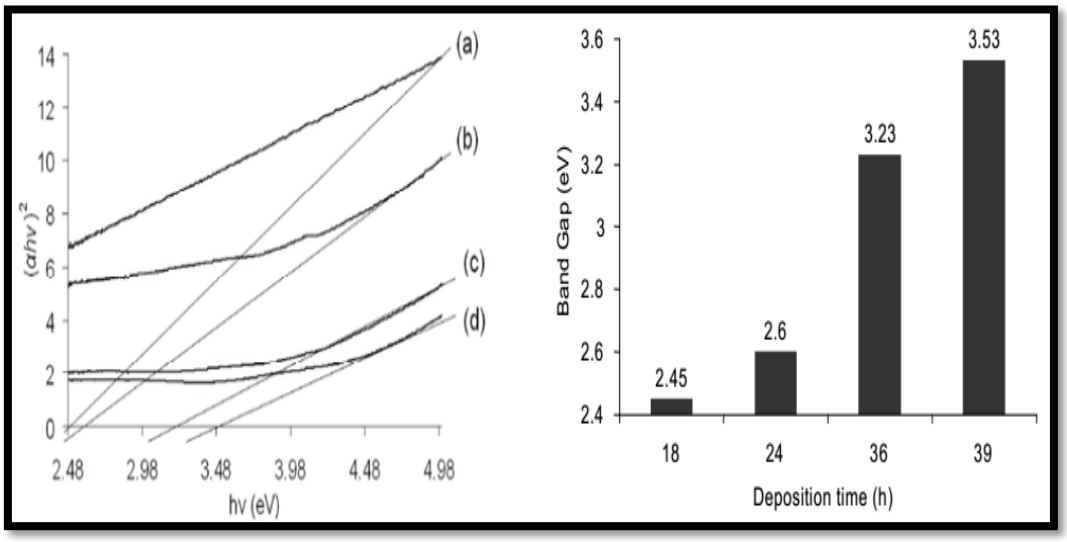


الشكل (I-17): منحنى $(\alpha hU)^2$ بدلالة (hU) في تراكيز مختلفة [37].

دراسة أخرى قام بها الباحث (عبد المجيد عيادة ابراهيم، ومن معه) بتحضير شرائح من (ZnS) حيث لاحظ أن الفاصل الطاقي يتغير مع تغير درجة حرارة المعالجة الحرارية من قيمته 3.61eV إلى 3.7eV هذا مما يدل على أن الفاصل الطاقي يتأثر بدرجة الحرارة ويعود سبب الزيادة إلى تقليل المستويات الموضعية

الموجودة داخل العصابة الممنوعة أي بين حزمتي التكافؤ و التوصيل (النقل) و كذلك زيادة تبلور المادة وتقليل العيوب البلورية بسبب النماء البلوري الحاصل لذرات مادة الغشاء. وبعد التطعيم لوحظ بأن قيمة فجوة الطاقة قد انخفضت إلى (3.47 eV) مما يدل على أن عملية التطعيم قد أدت إلى ظهور مستويات موضعية في المنطقة المحصورة بين عصابة التكافؤ و النقل [38].

ومن بين العوامل الأخرى التي تؤثر على الفاصل الطاقي مدة الترسيب، حيث قاما العالم (HudaAbdullah et al) بدراسة خصائص شرائح (ZnS) بطريقة الحمام الكيميائي لعدة أزمنة مختلفة (a-18h b-24h c-36h d-39) حيث لاحظ تغير قيمة الفاصل الطاقي بتغير مدة الترسيب كما هو موضح في الشكل (I-18) [32].

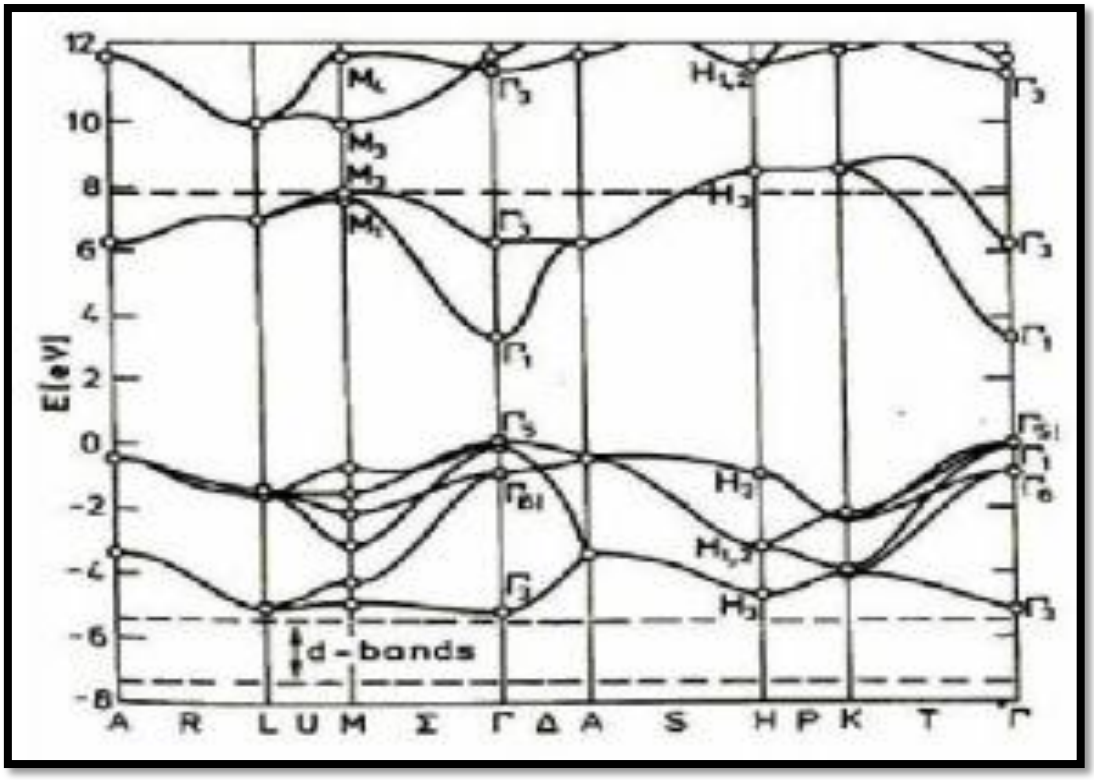


الشكل (I-18): رسم بياني $(\alpha hU)^2$ بدلالة (hU) ومخطط الفاصل الطاقي Eg(eV) في أزمنة مختلفة [32].

ومنه نستنتج من خلال هذه الدراسات السابقة وغيرها أن ZnS له فاصل طاقي واسع (4.05 eV- 3.4) و كذلك يملك نفاذية كبيرة في المجال المرئي في حدود (90% - 50) وهذا بمختلف الطرق والشروط التجريبية المستعملة في تحضير شريحة الـ (ZnS).

I-9-4 الخصائص الكهربائية:

عموما الـ (ZnS) ينتمي إلى عائلة أشباه النواقل (II-VI) وهو عبارة عن نصف ناقل من نوع n [39]. وله فاصل طاقي كبير حيث يمتلك (ZnS) ناقلية σ صغيرة حوالي (10^{-8} – 10^{-3} Ωcm^{-1}) وهو مشابه لأنصاف النواقل ذات فجوة الطاقة الواسعة، إذ أن التغير في الناقلية يعود إلى طرق التحضير المتبعة أو إلى وجود عيوب بلورية [5].



الشكل (I-19): رسم تخطيطي للفاصل الطاقي لكبريتيد الزنك ZnS [40].

وفي تجربة قام بها الباحث (عبد المجيد عيادة ابراهيم، ومن معه) تم حساب سمك أغشية (ZnS) المحضرة باستخدام طريقة (CBD) حيث أستعمل ميزان حساس لذلك، وقد لوحظ بأن سمك الغشاء يقل مع زيادة كمية الأمونيا (NH_4OH) [41]، فعليه تقل المستويات الموضعية بين حزمتي التكافؤ والتوصيل وبالتالي تزداد قيمة فجوة الطاقة [42]، وهذا متوقع كون الأمونيا تستخدم كعامل مساعد للتفاعل مما تقلل من التكتلات الكبيرة نسبيا كما هو موضح في الجدول (I-3) التالي:

الجدول (I-3): يوضح علاقة سمك الغشاء والفاصل الطاقي بتغير كمية الأمونيا [41].

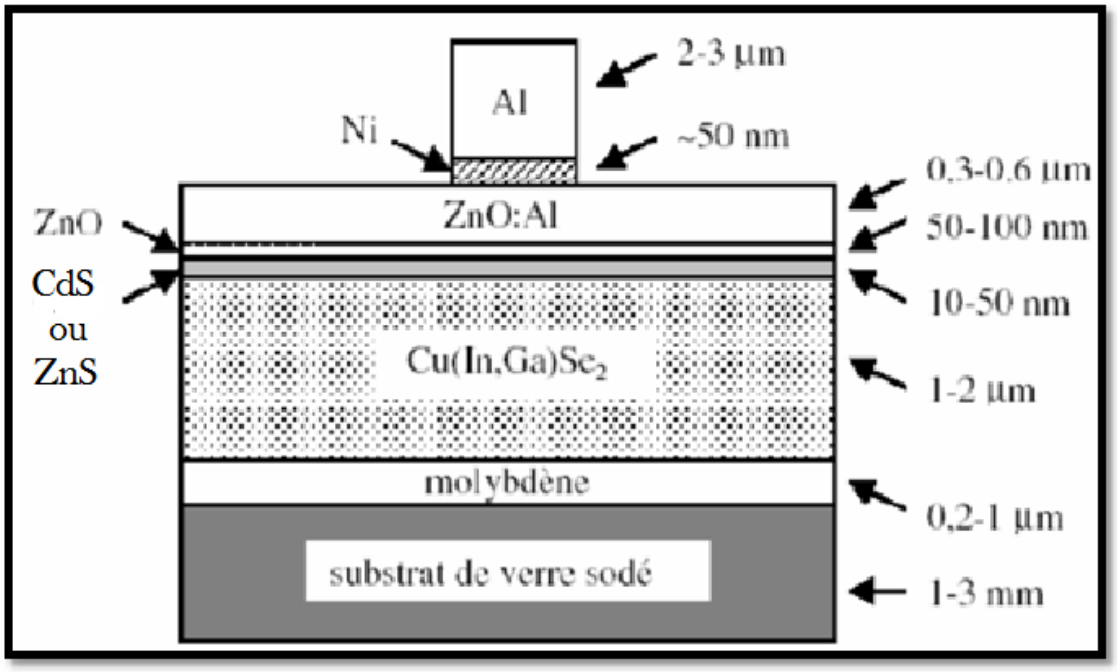
	كمية الأمونيا (ml)	سمك الغشاء (nm)	الفاصل الطاقي Eg(eV)
ZnS	2	643	**3,85**
	5	247	**3,9**
	8	100	**3,93**

I-10 تطبيقات الـ ZnS:

إن كبريتيد الزنك لديه عدد كبير من التطبيقات في مجال الالكترونيات و الالكترونيات الضوئية [5]. ويستخدم على مدى واسع في صناعة الأصباغ و الشمع والزجاج الأبيض غير الشفاف، ويكون أساسا في صناعة الشاشات التلفازية وفي تكوين اللدائن المطاطية ويستخدم في إضاءة وتوهج وجوه الساعات، لذا فهو يستخدم في الخلايا الشمسية وأكتشف أخير في تصفية المياه.

I-10-1تطبيق ZnS في الخلايا الشمسية:

التقدم المحقق في السنوات الأخيرة في مجال صناعة الخلايا الشمسية المكونة من شرائح رقيقة للـ ZnS حيث أنها ألفتت نظر العديد من الباحثين، الهيكل الأساسي لهذه الخلايا كما هو في شكل (I-20).



الشكل (I-20): مخطط مبسط للخلية الشمسية الرقيقة نوع CIGS [34].

العناصر الرئيسية للأغشية الرقيقة في الخلية الشمسية :

- ركيزة الزجاج هي الأكثر استخداما، يمكن أيضا استخدام ركائز مرنة نوع (UPOLEX) أو المعدن.
- ناقل أقل أومية : غالبا MO.
- طبقة (شريحة) ماصة: مثل الشكل الذي لدينا، و CIGS، من النوع P .
- طبقة (شريحة) عازلة :غالبا CdS أو ZnS
- أكسيد شفاف ناقل (TCO) :ITO,ZnO
- معدن صافي :Ni, Al .

في بعض الأحيان تضاف طبقة مضادة للانعكاس (MgF_2)، هذه المواد التي تختار لاتكون بشكل عشوائي يجب أن يكون لديها خصائص فيزيائية وكيميائية جيدة بحيث تستبدل طبقة CdS بـ ZnS وهذا نظرا لخطورته. يستخدم ZnS كطبقة عازلة بين طبقة ماصة وطبقة أكاسيد شفافة ناقل (TCO). إن الطبقة الماصة الناقلة مصنوعة من TCOمباشرة، الالكترونيات الضوئية قد تكون موجودة ولكن سيقتصر أدائها من قبل :

- عدم انتظام العصابة الممنوعة (الفاصل الطاقي) .
- ضياع التيار بسبب وجود مناطق مضطربة بين الجسيمات.

إذا فإنه من الافضل إدخال شريحة رقيقة، و شريحة عازلة، بين هذه المركبات يوجد مركب لتحسين أداء الخلية يجب أن يكون لهذه الشريحة الخصائص التالية :

- عصابة النقل المتوسطة (مرن) تبين إن أشباه النواقل TCO, قيمتها بين V(2.4 و 3.2).
- الناقل من النوع n يشكل وصلة مع الطبقة الماصة نوع p لتجنب أثار تسرب التيار، الناقلية يجب أن تكون أقل من طبقة الماصة، وهو من أجل ($10^{-3}\Omega cm^{-1}$).
- يجب أن يكون شكل موحد وهذا لغاية تجنب تأثير ماس كهربائي [5].

خلاصة:

لقد تناولنا في فصل الأول مفهوم الشرائح الرقيقة، و آليات نموها وتقنيات ترسيبها، فلاحظنا إن للشرائح الرقيقة لها عدة تقنيات للترسيب تنقسم إلى طرق فيزيائية وأخرى كيميائية ولكن مهما اختلفت التقنيات والشروط يبقى الهدف واحد وهو الحصول على شريحة رقيقة، وكذلك تطرقنا إلى موضوع دراستنا في هذه المذكرة وهو دراسة شرائح كبريتيد الزنك (ZnS) المرسب بطريقة الحمام الكيميائي (CBD) وبيّنا في هذا الفصل العوامل التي تؤثر في تكوين شرائح ZnS وكذلك خصائص هذه الشرائح و تطبيقاتها.