



## تأثير النحاس على الخواص البصرية لكبريتيد الزنك ZnS

صبري جاسم محمد عايد نجم صالح خالد حمادة ياسين

جامعة تكريت / كلية التربية

### معلومات البحث:

تاريخ التسليم: ٢٠٠٩/١٢/٠١  
تاريخ القبول: ٢٠٠٩/١٢/٢٤  
تاريخ النشر: ٢٠١٢ / ٠٦ / ١٤

DOI: 10.37652/juaps.2009.15543

### الكلمات المفتاحية:

نحاس،  
الخواص البصرية،  
ZnS.

### الخلاصة:

تم تحضير أغشية ZnS بطريقة الرش الكيميائي الحراري مطعمة بالنحاس بنسب مختلفة %١٠، %٢٠، %٣٠، عند درجة حرارة (٦٢٣K o) تحت ضغط (١,٢)bar. تمت دراسة الخواص البصرية ولمدى أطوال موجية (٣٠٠-٩٠٠)nm باستخدام جهاز مطياف للأشعة المرئية وال فوق البنفسجية (-UV visible) فقد سجلت النفاذية قيمة عالية جداً وتمت كذلك دراسة معامل الخمود وظهر أنه يتناقص مع الطول الموجي ويزداد بزيادة تركيز الشوائب وكذلك تم حساب معامل الانكسار وظهر أنه يتناسب عكسياً مع الطول الموجي للأطوال غير المرئية. وكذلك تمت دراسة الانعكاسية ولوحظ إنها تحدث تغيراً في منحنيات الانعكاسية عند الطاقات المقابلة لفجوة الطاقة البصرية الممنوعة. وتم 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.

### المقدمة:

الصغر منحها تركيباً فيزيائياً نادراً يقترب من صفات التركيب أحادي التبلور وقد يتفوق عليه أحياناً، وإن 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 شفافاً أو نصف شفاف بلون اصفر ولان ZnS و CdS تظهران حساسية نحو المغناطيسية والكهربائية والإشعاع الجسمي فقد استعملت بشكل واسع في الالكترونيات. ويتشوبها مع عناصر أخرى تصبح مضيئة (Luminescent) [3] ولهذا فالمركب يعتبر من المواد المهمة في صناعة الدايمود الباعث للضوء الأزرق. أما الخواص البصرية والكهربائية والتركيبية فقد قام العديد من الباحثين بدراستها وسوف نقوم عرض بعض البحوث المتعلقة بالمركب.

تعد تقنية الاغشية الرقيقة واحده من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير المواد شبه الموصله وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خصائصها الفيزيائية لذ تحظى الأغشية الرقيقة باهتمام أكبر 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 خواصاً ومميزات قد لا تكون موجودة في أشكال المادة الأخرى حيث سمكها المتناهي في

\* Corresponding author at: Tikrit University / College of Education, Iraq;

E-mail address:

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

قام (Nasrallah et al) بتحضير أغشية ZnS على قواعد من الـ (Pyrex) عند درجة حرارة 450 C° 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-nPbxS بطريقة الرش الكيميائي الحراري وأوضح أن المركب متعدد التبلور ويمتلك المركب ZnS تركيب Wurtizite وقمة تحرف 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 و ZnS ووجد أن غشاء مادة ZnS ذات تركيب مكعب يتحول عند التلدين إلى تركيب سداسي واثبت أن التلدين يزيد من القم وحدتها وزيادة التبلور وميلان البلورة إلى الاستقرار واثبت كذلك إن امتصاص ZnS ضمن المنطقة فوق البنفسجية UV [10].

قام الباحثين (Yutaka etal) بترسيب أغشية ZnS بطريقة نبضة الحزمة الأيونية المركزة (Intense Pulsed Ion 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 الأنبيعاث الضوئي (Light Emitting Diode) ذات الفعالية المنخفضة وإذ خلت العيوب الناشئة الكبيرة بين ZnS والقاعدة الصغيرة (Sapphir-Substrate) وتم تلدين ZnS عند درجة حرارة (825-1000C°) وقد تحسنت الخصائص التركيبية فوق 900C° 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 الـ x-ray ظهرت أن لأغشية المزيج وجود قمم تقع بين قمتي المادتين الرئيسيتين وإن 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 Violet حول القمة (nm) 360 وفجوة الطاقة ضمن (3.51-3.54)eV ومعامل الانكسار يتراوح بين (٢.٦٤-٢.٦١) [6]

جهاز مطياف (UV-Visible Spectrometer) من نوع (Cintra-5-

GBC Scientific

### النتائج والمناقشة

لقد اجريه 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 المشوية

ذات نفاذية قليلة جدا عند الأطوال الموجية الأقل من 300(nm) 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 400(nm) حيث نلاحظ أن المنحني

يميل الى التشعب وتصل أعلى قيمة للنفاذية عند طول موجي

(nm) 450 وهذا يتفق مع نتائج الباحث (Nadeem & Waqas)[ ٦ ]

وبعد ذلك يستمر المنحني بالثبوت تقريبا لغاية (nm) 900. اما عند التلدين

فلاحظ 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 (٢) حيث يوضح العلاقة بين تغير

النفاذية والطول الموجي لنسب تشويب مختلفة وكذلك نلاحظ أن المعاملة

الحرارية (التلدين) تسبب في زيادة النفاذية مع زيادة الطول الموجي وسبب

قام (صلاح) بدراسة الخصائص البصرية والكهربائية لأغشية PbS

الرقيقة المرسبة على ZnS الرقيقة بطريقة الرش الكيميائي الحراري و من

نتائج فحص (XRD) اثبتت 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 (151-503) فاطهرت 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 عالية %99.9 المجهر من شركة (E-MERCK)

ألمانية حيث يؤخذ كمية بمقدار (1.4gm) وتذاب هزة الكمية مع

100ml من الماء المقطر و بدرجة حرارة الغرفة ثم تتم عملية الرش

على قواعد من الزجاج. أما مادة التشويب فقد تم إذابة نترات النحاس

(1.4gm) في 100ml 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 اسماء 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 حرارة °C (260)

ولجميع النماذج المشوية وغير المشوية . تم إجراء الفحوصات البصرية

من خلال دراسة طيف الامتصاصية والنفاذية للأغشية وذلك باستخدام

تقل بزيادة نسب التشويب حيث أعلى قيمة يصلها منحني معامل الانكسار هي (١,١٣) وهو منحني باتجاه الطول الموجي كما هو موضح في الشكل (٧) .

حساب الانعكاسية: (ReflectancCoefficient)

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

$$R+T+A=1 \dots\dots\dots (3)$$

ويظهر الشكل (٨) 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 [٥]. ويمكن التعرف على منحنيات الانعكاسية وبشكل تقريبي على مقدار فجوة الطاقة البصرية للأغشية [13] وقد أجرى 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 ( $h\nu < E_g$ ) 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 والنفذية.

حساب ثابت العزل الكهربائي الحقيقي

ذلك يعود إلى زيادة تبلور المادة وتقليل العيوب البلورية وهذا يتفق مع نتائج الباحث (Basu) وجماعته [١٢].

ومن رسم العلاقة بين معامل الخمود كدالة للطول الموجي للفوتون الساقط ويتضح أن معامل الخمود يعتمد بصورة رئيسية على معامل الامتصاص ويتضح من الشكل (٣) أن معامل الخمود يقل بزيادة الطول الموجي إذ تكون قيمته كبيرة ضمن منطقة الامتصاص العالي (٣٠٠)nm وعند الطاقات في المنطقة فوق البنفسجية ويبدأ بالتناقص تدريجياً عند المنطقة المرئية الواطئة أي الأطوال الموجية العالية واقل قيمة عند الطول الموجي (٤٠٠)nm كما لوحظ من الشكل (٤) أن معامل الخمود يقل بزيادة تركيز الشوائب نتيجة الاعتماد على معامل الامتصاص الذي يزداد بزيادة الشوائب نتيجة زيادة الامتصاص ويتفق هذا مع استنتاجات الباحثين [٩][5] وأن هذا يدل على حدوث الانتقالات الكترونية مباشرة في تلك الطاقات.

معامل الانكسار n : Refractive Index

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

$$n_0 = [(1+R)^2 / (1-R)^2] + 1/2 \dots\dots\dots (2)$$

$$n_0 = [(1+R)^2 / (1-R)^2]$$

يبين من الشكل (٥) العلاقة بين معامل الانكسار n والطول الموجي nm (ë) لأغشية ZnS غير المشوية والشكل (6) يبين المشوية بالنحاس بنسب مختلفة والمرسبة على القواعد الزجاجية حيث يتضح من الشكل أن أعلى مقدار يصله معامل الانكسار للغشاء غير المشوب هو (١,٢٨) ثم يتناقص بشكل سريع كلما ازداد الطول الموجي حتى يصل إلى طول (400)nm بعدها يتناقص بشكل تدريجي وهذا ما يجعله يتفق مع الدراسات السابقة [٩][12] ولوحظ في الأغشية المشوية ان قيم معامل الانكسار

٢- 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

٣-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 .

ان معامل الانكسار يحدث نتيجة تغير سرعة الضوء في الفراغ

إلى سرعته في المادة باعتبار معامل الانكسار للمادة كمية معقدة تعطي

بالعلاقة (٤)

$$\epsilon_{1-i} \epsilon_2 \dots (4) = n_o^2 - k_o^2 + 2in_o k_o$$

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).

$$\epsilon = \epsilon_{1-i} \epsilon_2 \dots (5)$$

وتم حساب ثابت العزل الكهربائي الحقيقي والخيالي باستخدام

العلاقين (6)(7).

$$\epsilon = (n_o - ik_o)^2 (6)-----$$

$$= n_o^2 - k_o^2 + 2in_o k_o \text{ ---- (7)}$$

على التوالي حيث تم رسم علاقة بيانية بين طاقة الفوتون وثابت

العزل الكهربائي  $\epsilon$  ومن الشكل (9) نلاحظ ثابت العزل الحقيقي يزداد

تدريجيا بزيادة طاقة الفوتون ومن الشكل (10) للأغشية المشوية يلاحظ

مدى التشابه بين منحنيات معامل الخمود وثابت العزل الكهربائي الحقيقي

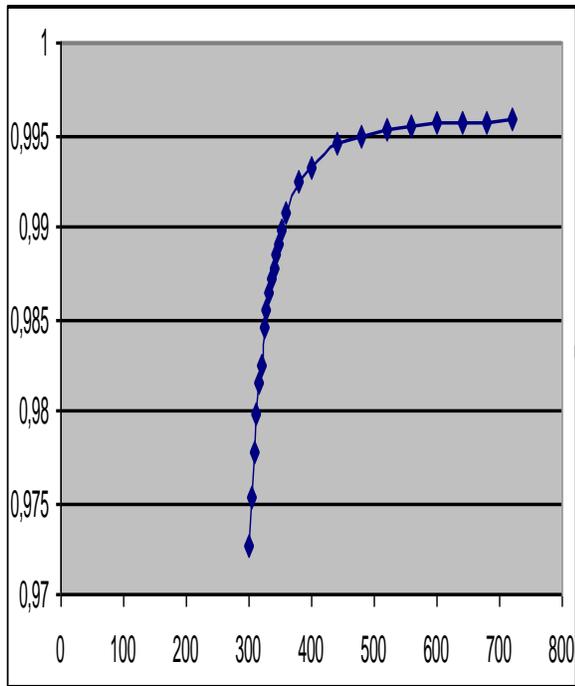
والخيالي وتغيرهما مع طاقة الفوتون وذلك بسبب اعتماد  $\epsilon_2$  على قيم

$K_o$

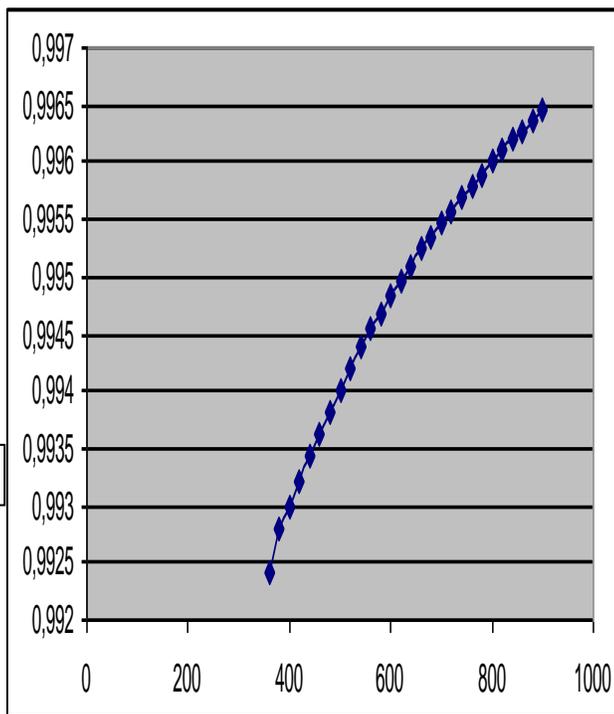
#### الاستنتاجات

١- ان التطعيم بالنحاس ادى الى تحسين الصفات البصرية للأغشية

وذلك من خلال نقصان فجوة الطاقة.



λ (nm) a



λ (nm)-b

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

[9] علاء احمد دايع الجبوري (٢٠٠٥) «دراسة الخواص التركيبية

والبصرية لأغشية Zn1-x pbxS الرقيقة المحضرة بطريقة الرش

الكيميائي الحراري كلية العلوم - جامعة الانبار.

[10] صابر جاسم محمد (٢٠٠٥) «دراسة الخواص التركيبية

والبصرية لغشاء pbs ولغشاء ZnS رسالة ماجستير مقدمة الى

كلية التربية جامعة تكريت.

[11]«صلاح طه محمد»(٢٠٠٦)«دراسة الخصائص البصرية

والكهربائية لأغشية pbs الرقيقة على ZnS الرقيقة بطريقة 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

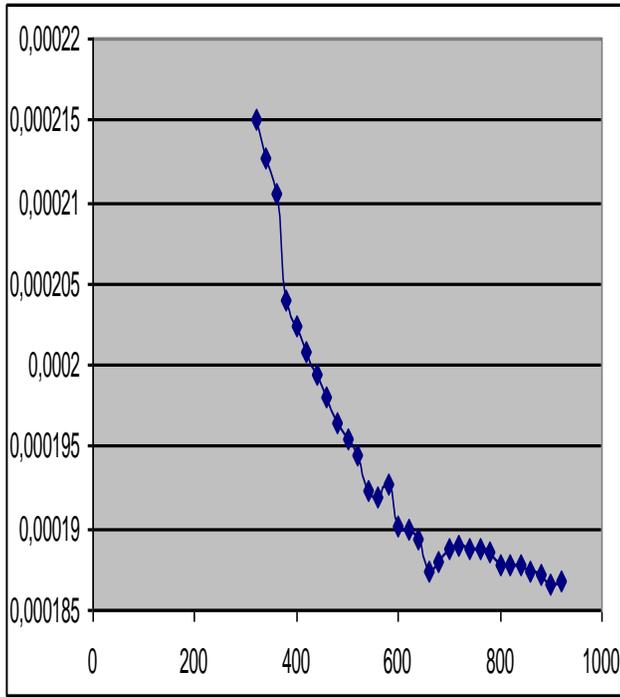
Infrared Region(1-10)μm" Bull Mater Sci-

Vol.21p.p(227-231).

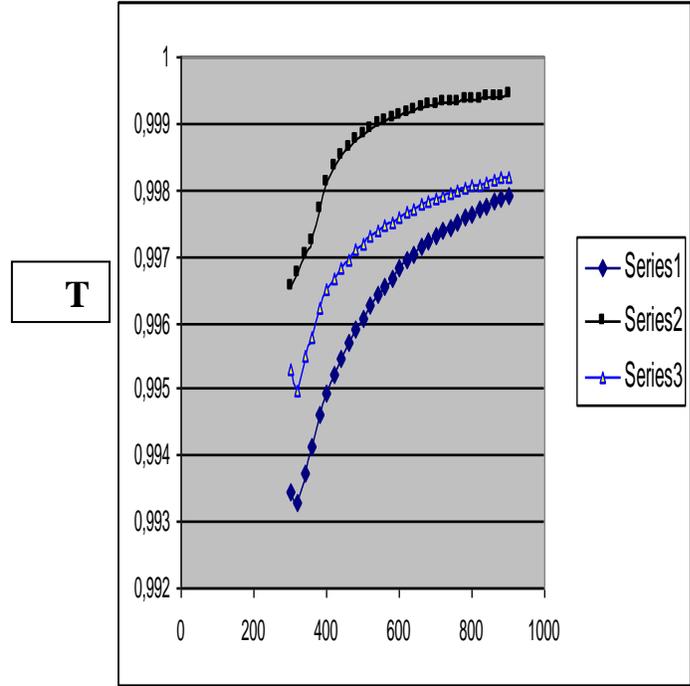
[13] Berry R.W., Hall P.M. and Harris T. (1969)," Thin

Film Technology, New York. Litton Education

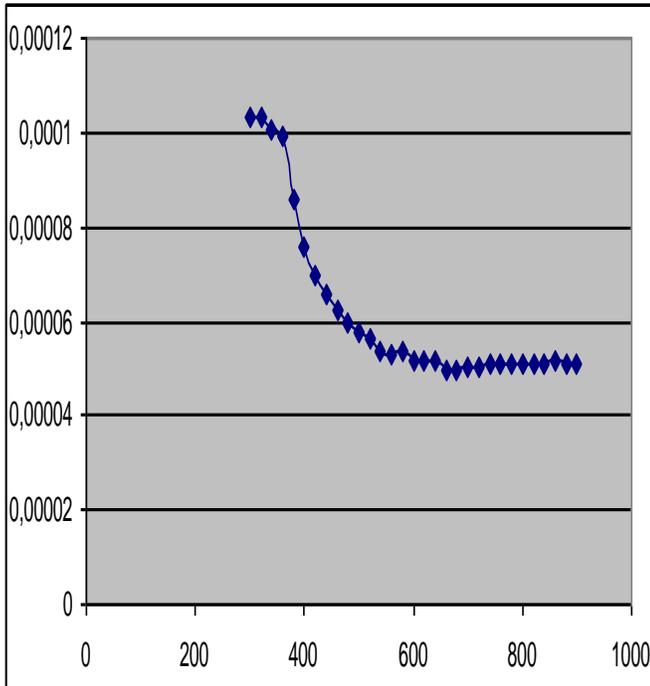
Publishing.



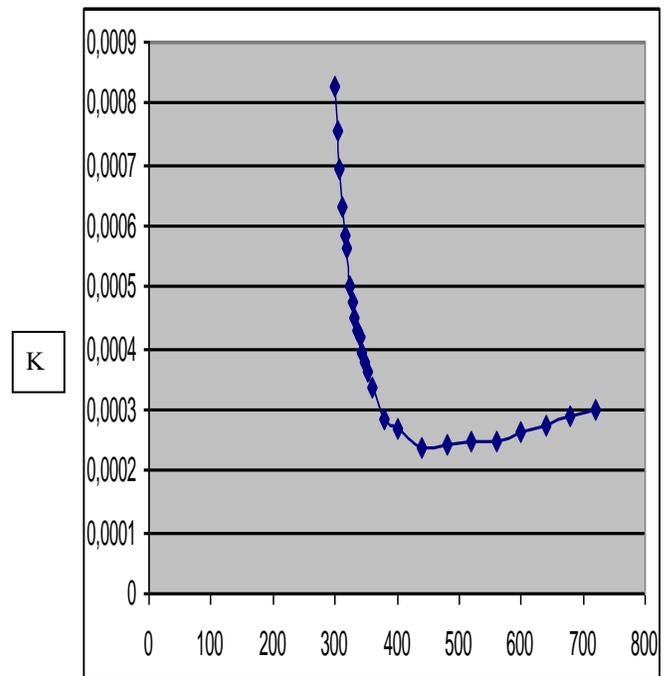
K λ(nm)  
 a-معامل الخمود للاغشية المشوبة 10%



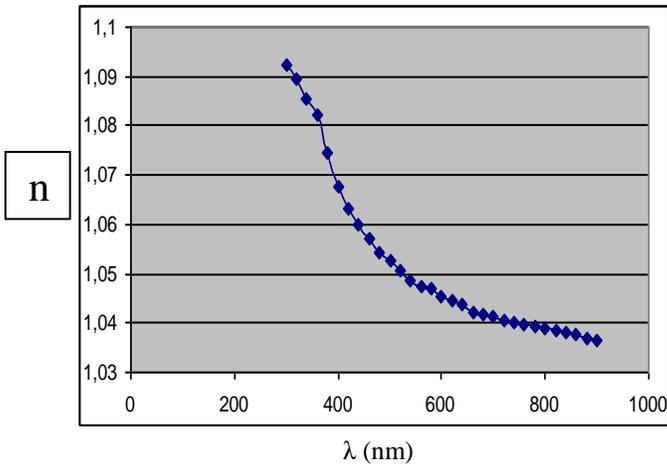
شكل (2) النفاذية مع الطول الموجي للاغشية المشوبة سلسلة ١ (10%) :سلسلة ٢ (20%) : سلسلة ٣ (30%)



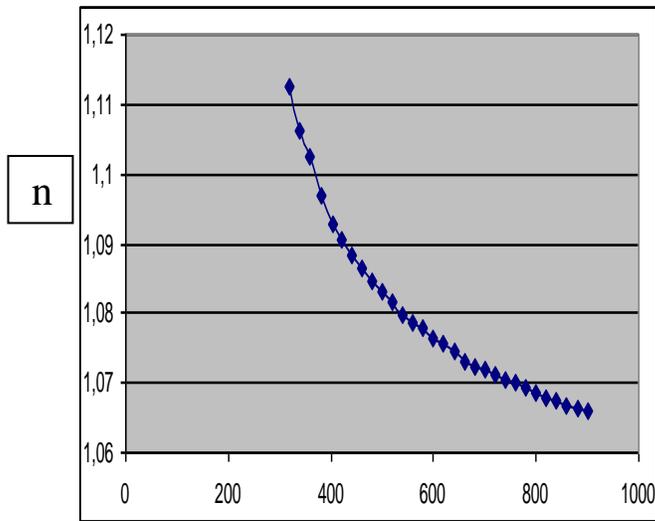
K λ (nm)  
 b-معامل الخمود للاغشية المشوبة (مشوب ٢٠%)



شكل (3) معامل الخمود للاغشية غير المشوبة

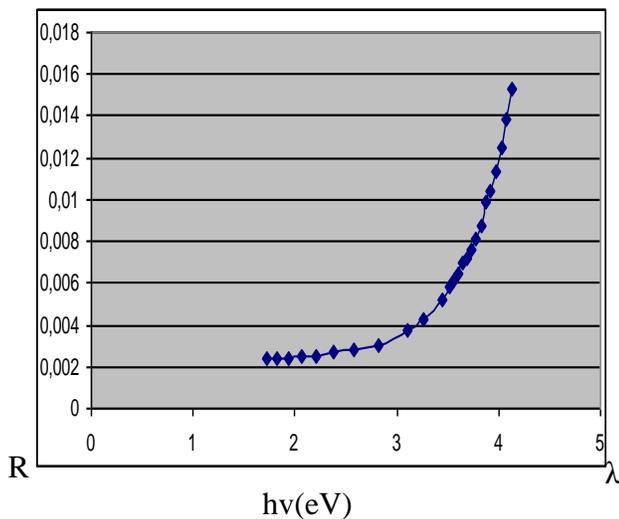


b - معامل الانكسار (المشوب 20%)

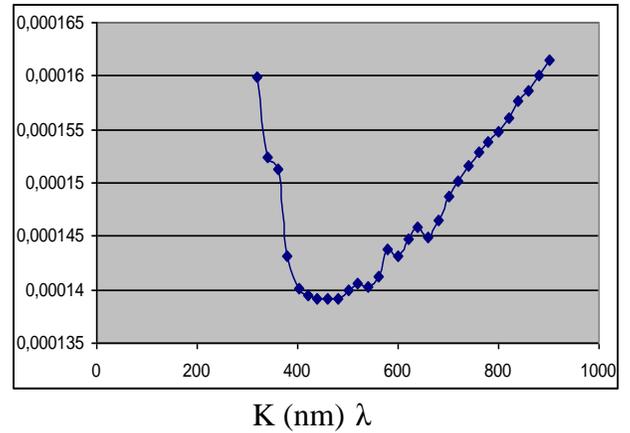


C - معامل الانكسار (المشوب 30%)

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

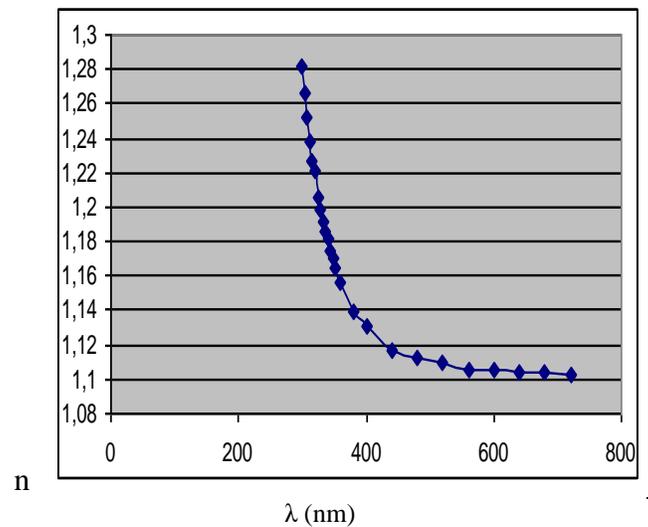


شكل (7) معامل الانعكاس للأغشية غير المشوبة

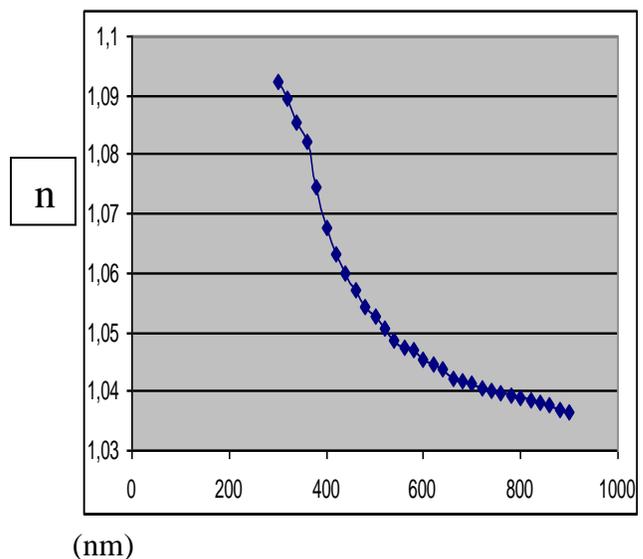


c- معامل الخمود (مشوب 30%)

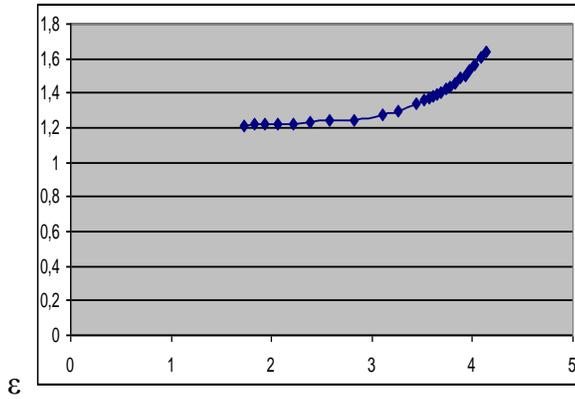
شكل (4) معامل الخمود للأغشية المشوبة (a'b'c)



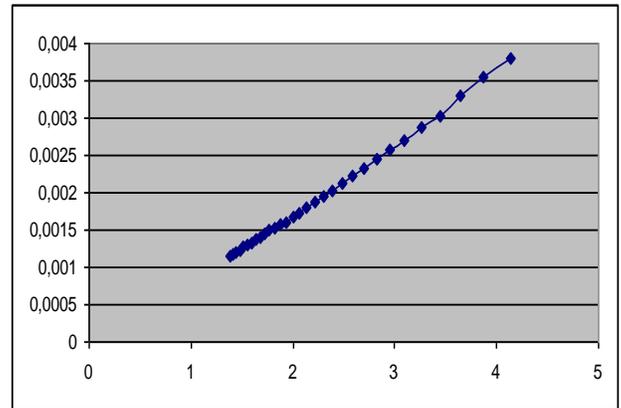
شكل (5) معامل الانكسار للأغشية غير مشوب



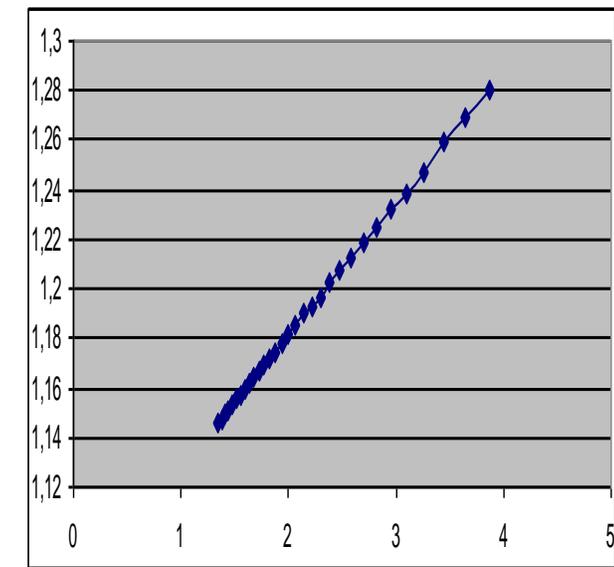
a - معامل الانكسار (المشوب □□□)



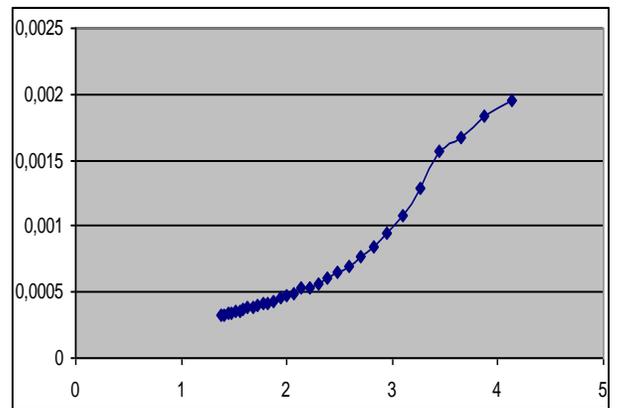
شكل (9) تغير ثابت العزل الكهربائي الحقيقي مع طاقة الفوتون (غير مشوب)



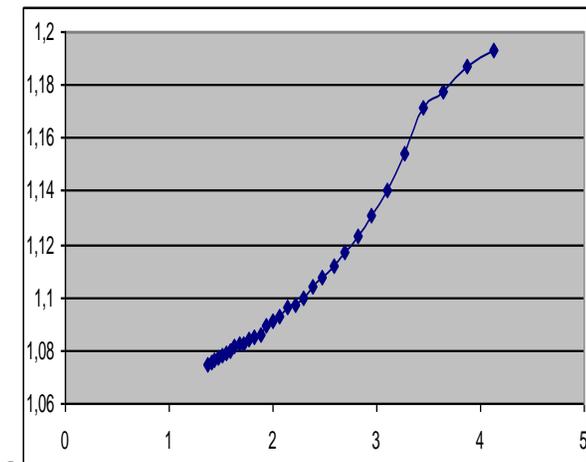
R hv(eV)  
 - a معامل الانعكاس المشوب (10%)



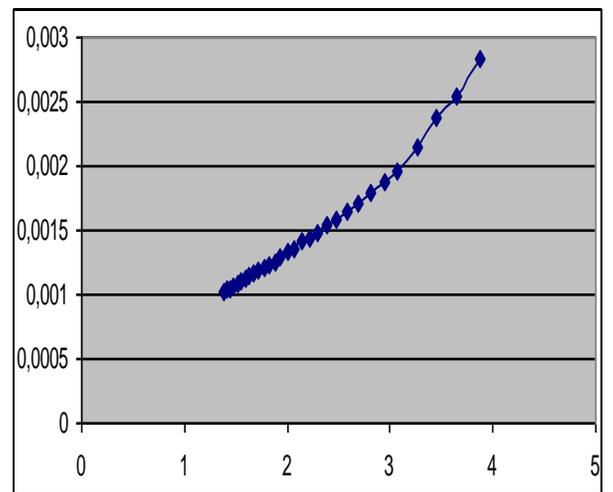
ε hv(eV)  
 a - تغير ثابت العزل الكهربائي الحقيقي مع طاقة الفوتون مشوب 10%



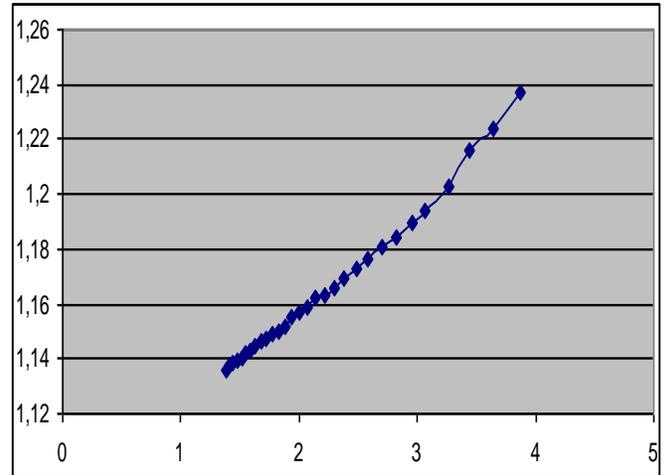
R hv(eV)  
 b - معامل الانعكاس المشوب ( ٢٠ % )



ε hv(eV)  
 b- تغير ثابت العزل الكهربائي الحقيقي مع طاقة الفوتون مشوب 20%



R hv(eV)  
 c - معامل الانعكاس للاغشية المشوية ٣0%  
 شكل (٨) معامل الانعكاس للأغشية المشوية (a'b'c)



$\epsilon$  hv(eV)

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

شكل (10) تغيير 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

### 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 .