دراسة تاثير طريقة التحضير على الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة (PbS)

ياسر اسماعيل حميد
ماجستير علوم فيزياء

الخلاصة

للأغشية الرقيقة استعمالات متعددة إذ تدخل في تركيب الأجهزة الإلكترونية بشكل مقاومات ومتسعات وترانزستورات وغيرها، وتعد أساسا لتصنيع الخلايا الشمسية والضوئية، كما وتدخل في صناعة الكواشف الكهروبصرية ضمن مديات طيفية محددة تحضير أغشية (PbS) ودراسة الخصائص البصرية للأغشية بوساطة قياسات جهاز (FTIR) حيث انها تعمل في مدى (IR). لتحضير اغشية رقيقة باستخدام منظومة التبخير الحراري في الفراغ يتم وضع المادة المراد ترسيبها داخل مسخن مقاوم على شكل حويض ويربط الحويض مع قطبين متصلين بمصدر للتيار الكهربائي كما توضع الارضيات داخل حامل خاص وبصورة عمودية على الحويض ثم يتم زيادة التيار الكهربائي المسلط على الاقطاب تدريجياً حيث تبدأ المادة بالتبخر و يتم ترسيب الغشاء الرقيق على الارضية. تتكون منظومة الرش الكيميائي الحراري من جهاز الرش ، المضخة الهوائية، المسخن الكهربائي ، المزدوج الحراري حيث تم استخدام كلاً من مادة نترات الرصاص (Pb(NO3)2) وهي بشكل مسحوق أبيض اللون ، ومادة الثايوريا (CS(NH2)2) للحصول على أغشية كبريتيد الرصاص (PbS) بينت الدراسة ان اعلى قيمة للامتصاصية بمدى الطول الموجي (1900-2000 nm) وان معدل قيمة معامل الامتصاص بحدود (0.208x105cm-1) للسمك (t=620 nm) و (0.723x105cm-1) للسمك (t=490 nm) للاغشية المحضرة بالتبخير الحراري، بينما كانت اعلى قيمة للامتصاصية للاغشية المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري عند الطول الموجي (3300 nm) حيث كانت قيمة معامل الامتصاص بحدود (0.195-0.234)×105cm-1) للاسماك (t = 247 nm- t = 82.6 nm) على التوالي.ان الاغشية الرقيقة (PbS) المحضرة ممكن ان تعمل ككاشف (IR).

المقدمة

تعد تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات، وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خصائصها الفيزيائية، كما ساهم استخدام تكنلوجيا الفراغ في تطور استخدامات الأغشية الرقيقة بشكل كبير جداً [1]. وكبريتيد الرصاص مادة مستقرة لاتتغير، وتمتلك ضغط بخار بحدود (20 mmHg) عند (1000 ºC) ويغلي عند درجة حرارة (1200ºC)، وان العديد من المركبات العضوية المعروفة تمتلك آصرة (Lead-Sulphide) التساهمية[2].

الجانب النظري

إن الفوتونات الساقطة بأطوال موجية أقصر من الطول الموجي القاطع (λc) تمتص عندما تنتقل في شبه الموصل، وان شدة الضوء التي تتناسب مع عدد الفوتونات تنحل أو تتوهن أسيا مع المسافة في داخل شبه الموصل، وتعطى شدة الضوء (I) عند السمك (t) من سطح شبه الموصل بالمعادلة الآتية [3]

$$I = Io \exp(-\alpha t) \quad \text{-------(1)}$$

وعندما تكون طاقة الفوتون الساقط أقل من فجوة الطاقة فأن الفوتون ينفذ وتعطى النفاذية للغشاء بالعلاقة [4] .

$$Top= (1-R)2e-\alpha t \quad \text{…… (2)}$$

ويمكن الحصول على معامل الامتصاص المحسوب من طيف الامتصاصية من المعادلة الاتية.

$$\alpha t =2.303A \quad \text{….(3)}$$

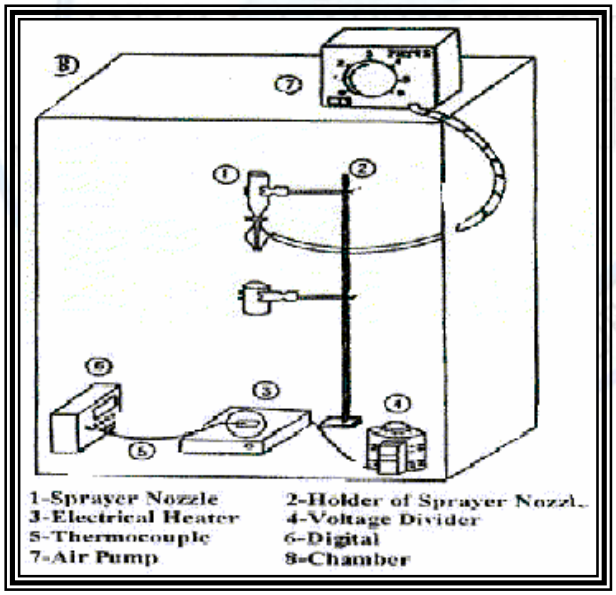
$$\alpha =2.303A/t \quad \text{….(4)}$$

كما ويرتبط معامل الخمود بمعامل الامتصاص بالعلاقة الآتية [5] .

$$K_0 = \frac{\alpha\lambda}{2\pi} \quad \text{.....(5)}$$

الجانب العملي

تم في هذا البحث استخدام منظومتين وهما منظومة التبخير الحراري في الفراغ نوع Edward Speedvac (Unit) ومنظومة الرش الكيميائي الحراري التي استخدمت لتحضير الأغشية الرقيقة من كبريتيد الرصاص (PbS).تتم عملية التبخير الحراري تحت ضغط منخفظ جداً يصل الى (10-5 Torr) ،اذ تحتوي منظومة التبخير الحراري بالفراغ عادة على مضختين تقوم الاولى وهي المضخة الدوارة (Rotary Pump) بايصال الضغط الى (10-3 Torr) ،ثم تقوم المضخة الثانية وهي مضخة الانتشار(Diffusion Pump) بايصال الضغط الى (10-5 Torr) او اقل . ويلحق بمنظومة التبخير الحراري بالفراغ نوعان من مقاييس الضغط ، النوع الاول يسمى مقياس بيراني (Pirani Gage) يعمل ضمن المدى (10-3 Torr-10-2 Torr)، والنوع الثاني يسمى مقياس بيننك (Penning Gage) يقيس ضغوطا واطئة جداً تصل الى حدود (10-5 Torr) او اقل.للحصول على أغشية كبريتيد الرصاص (PbS) باستخدام منظومة الرش الكيميائي الحراري والموضحة في الشكل (1)



الشكل (1) منظومة الرش الكيميائي الحراري.

تم استخدام كلاً من مادة نترات الرصاص Lead Nitrate (Pb(NO3)2) بعيارية (0.05) مع مادة الثايوريا CS(NH2)2 بعيارية (0.05) ويحدث التفاعل بدرجة حرارة قاعدة (573 K) وكما موضح في التفاعل الآتي :

$$Pb(NO_3)_2 + CS(NH_2)_2 + 3H_2O \rightarrow PbS + 2NH_4NO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$$

وعند الترسيب تتحلل نترات الأمونيوم بفعل الحرارة وبذلك نحصل على غشاء رقيق من مادة (PbS) على سطح القاعدة. تم اعتماد الطريقة الوزنية في دراستنا حيث يمكن معرفة سمك الغشاء عن طريق فرق الكتلة بين القاعدة قبل الترسيب وبعده . تمت دراسة طيف الاشعة التحت الحمراء (IR) لاغشية (PbS) باستخدام منظومة (FTIR-8400S) المجهزة من شركة (Shimadzu) اليابانية للمدى الطيفي nm (3300– 1400) الذي يعرّف على انه المقياس الطيفي – الضوئي (Spectrophotometer) لتحويلات فورير في منطقة الاشعة التحت الحمراء وذلك من خلال دراسة طيف النفاذية والامتصاصية عند درجة حرارة الغرفة.

النتائج والمناقشة

تم حساب الخصائص البصرية لاغشية PbS المرسبة على قاعدة KBr بطريقتي التبخير الحراري في الفراغ والرش الكيميائي الحراري، وذلك من خلال دراسة طيف نفاذية (FTIR) عند درجة حرارة الغرفة كدالة لمدى من الاطوال الموجية بين (1.4 – 3.5 μm) فقد تمت دراسة النفاذية والامتصاصية ومعامل الامتصاص، ومعامل الخمود، وفجوة الطاقة .يظهر الشكل (1) ان نفاذية أغشية PbS المحضرة بطريقة التبخير الحراري في الفراغ تقل بزيادة السمك وهذا ناشئ عن زيادة عدد الذرات مما يزيد من عدد الفوتونات الممتصة ، وتحدث زيادة بالنفاذية نحو الاطوال الموجية الطويلة وذلك لان امتصاصية مادة PbS للفوتونات الساقطة تقل بزيادة الطول الموجي وهذه النتيجة كانت موافقة لما تم التوصل اليه في الاغشية المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري كما في الشكل (3) وهذا يتوافق مع الدراسات السابقة [7,6] (Eman ,Muntaha) يوضح الشكل (4)امتصاصية اغشية PbS المحضرة بطريقة التبخير الحراري في الفراغ ولسمكين مختلفين اذ تزداد الامتصاصية بزيادة السمك ، وهذا ناشئ عن زيادة الحجم الحبيبي مما يوفر حالات امتصاص كثيرة ومتعددة [8] . ظهرت قمة الامتصاصية عند الطول الموجي الواقع بين (1900–2000 nm) ضمن مدى الطيف (1400–25000 nm) وهذه النتيجة كانت افضل مما تم التوصل اليه في الاغشية المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري [9] حيث ظهرت قمة الامتصاصية عند الطول الموجي (3300nm) ضمن مدى الطيف (2500–25000 nm) كما موضح في الشكل(5) وكذلك

فان سبب اختلاف النتائج يرجع الى اختلاف طرق التحضير للاغشية وكذلك اختلاف نوع القواعد المستخدمة واختلاف سمك الاغشية . يعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص شبه الموصل (فجوة الطاقة)، ونوع الانتقالات الالكترونية التي تحدث بين حزم الطاقة [11,10]. لقد تم حساب معامل الامتصاص (α) من طيف الامتصاصية . باستخدام العلاقة (4) كدالة لطاقة الفوتون الساقط (hυ)لاغشية PbS المحضرة بطريقة التبخير الحراري في الفراغ ، وكانت معدل قيمة معامل الامتصاص بحدود (0.208x105) (cm)-1 للسمك (t=620 nm) و (0.0723 x 105) (cm)-1 للسمك (t=490 nm) وكما موضح في الشكل(6) ،نستنتج من ذلك ان قيمة معامل الامتصاص (α) قد زادت بزيادة السمك وذلك بسبب زيادة الامتصاصية ، وكذلك وجد ان α ≥ 104) cm-1) هذا يعني وجود احتمالية كبيرة للانتقالات الالكترونية المباشرة [12]. وكانت قيمة (α) متفقة الى حد ما لما تم التوصل اليه في الاغشية المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري شكل (7) [7] حيث كانت قيمة معامل الامتصاص بحدود (0.195-0.234) × 105cm-1) للاسماك (t = 247 nm- t = 82.6 nm) على التوالي أي ان (α >105 cm-1) وهذا الاختلاف في قيمة (α) جاء بسبب اختلاف ظروف التحضير واختلاف السمك .

كما تم ايجاد معامل الخمود (K0) لاغشية (PbS) باستعمال العلاقة (5) ،هنالك تشابه في تصرف معامل الخمود بشكل تقريبي مع معامل الامتصاص ، ان هذا التشابه يعود الى ان حساب معامل الخمود الذي يعتمد على قيم معامل الامتصاص حيث انه يزداد معامل الخمود بزيادة السمك ، ومن الشكل (8) يظهر لنا ان معدل قيم (K0) لاغشية (PbS) المحضرة بطريقة التبخير الحراري في الفراغ لسمكين مختلفين هو(0. 111 .0-0. 361)) و هي اقل من القيمة التي تم التوصل اليها بطريقة الرش الكيميائي الحراري شكل (9) حيث كان معدل قيم Ko لسمكين مختلفين لغشاء PbS هو -0.477) 0.579) وهي مقاربة للقيمة التي توصل اليها الباحث [7]. (Eman)لايجاد قيم فجوة الطاقة المباشرة المسموحة وغير المسموحة يؤخذ امتداد خطي للعلاقة بين (αhυ)2 و (αhυ)2/3 مع الطاقة على التوالي حيث وجد ان قيم فجوة الطاقة المباشرة المسموحة وغير المسموحة تتغير حسب السمك. ان الشكل (10) يبن قيم فجوة الطاقة المباشرة المسموحة لغشاء PbS المرسب على مادة KBr ووجد انه يساوي (0.41 eV) للسمك (t=620 nm) و يساوي (0.44 eV) للسمك (t= 490 nm) وهي افضل من قيمة Eg المباشرة المسموحة التي تم الحصول عليها بطريقة الرش الكيميائي الحراري شكل (11) وهي

(0.375-0.39)eVللاسماك (t= 82.6 nm-t=247nm) على التوالي وهذا ينسجم مع ما توصل اليه الباحث [13]. وان سبب هذا الاختلاف البسيط يعود الى اختلاف طريقة وظروف التحضير .

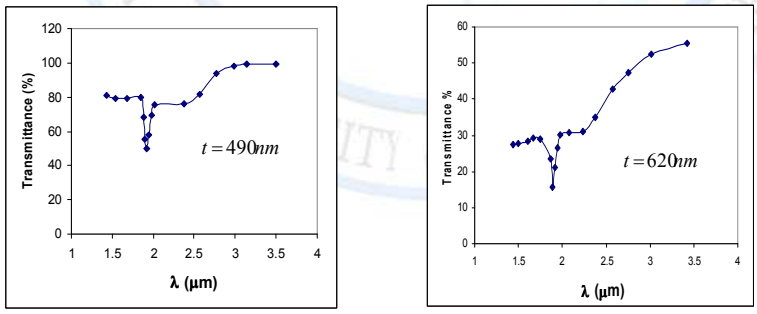
اما الشكل (12) فهو يبين قيم فجوة الطاقة المباشرة غير المسموحة وكانت قيمتها (0.24 eV) و (0.39 eV) للسمك (t=620 nm) و السمك (t= 490 nm) على التوالي .وهي افضل من قيمة Eg المباشرة غير المسموحة التي تم الحصول عليها بطريقة الرش الكيميائي الحراري شكل (13) وهي (0.37-0.385) eV للاسماك (t= 82.6 nm-t=247nm) على التوالي [13].

الاستنتاجات

1- تبين من خلال حساب الامتصاصية لغشاء (PbS) ان الغشاء يمكن ان يكون كاشف (IR) كذلك كانت امتصاصية الأغشية المحضرة بالتبخير أفضل مما تم التوصل إليه في الأغشية المحضرة بطريقة الرش.

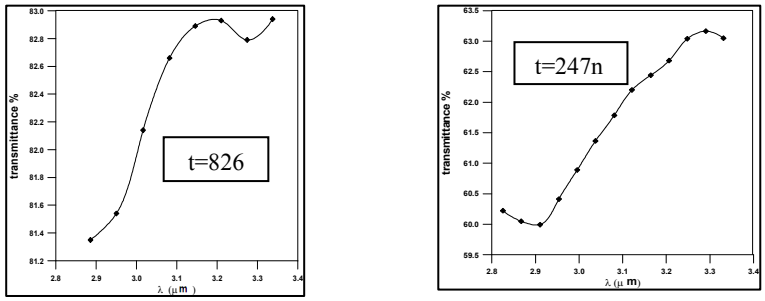
2- بينت لنا الخصائص البصرية التي تم قياسها ان شبه الموصل (PbS) له قيم فجوة طاقة مباشرة وان قيم معامل الامتصاص اكبر من(105 cm-1).

3- يمكن تشويب كبريتيد الرصاص PbS ودراسة تأثير التشويب على خواصة البصرية وقيمة فجوة الطاقة.



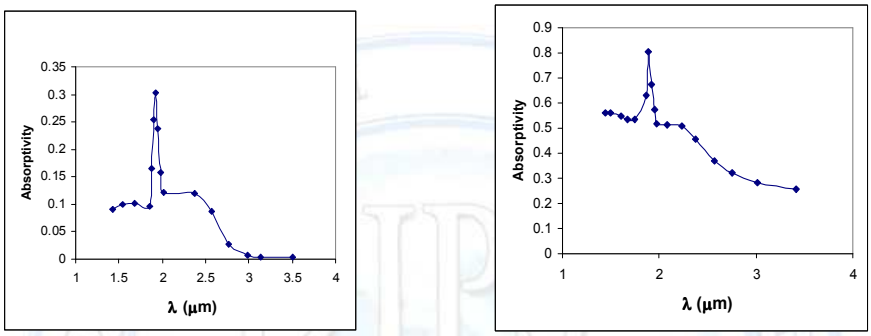
A B

الشكل (2) النفاذية كدالة للطول الموجي بسمكين مختلفين لاغشية PbS تبخير



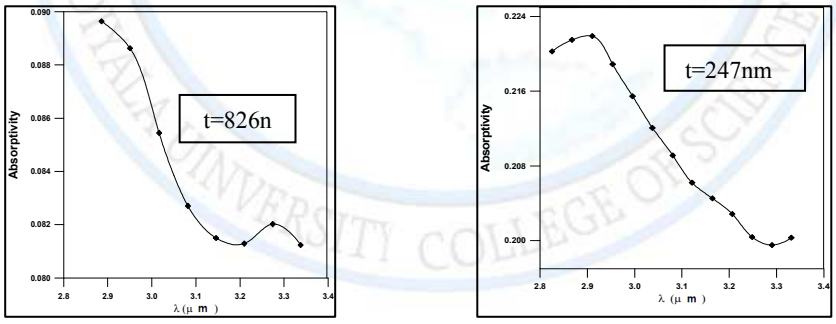
A B

الشكل (3) نفاذية (IR) لأغشية (PbS) بسمكين مختلفين رش



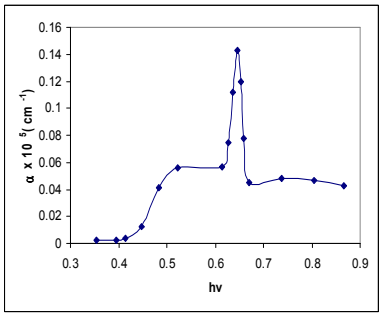
A B

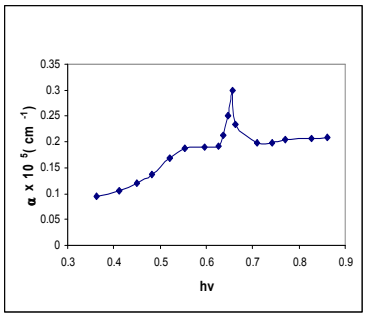
الشكل (4) الامتصاصية كدالة للطول الموجي بسمكين مختلفين لاغشية PbS تبخير



A B

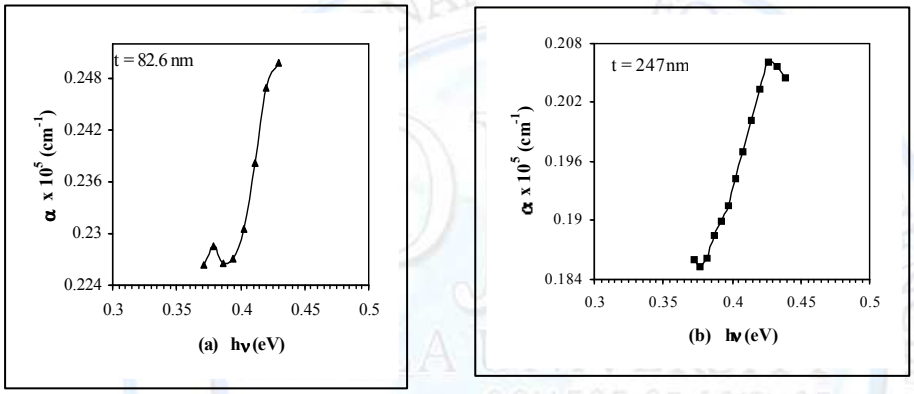
الشكل (5) امتصاصية أغشية (PbS) لطيف (IR) بسمكين مختلفين رش



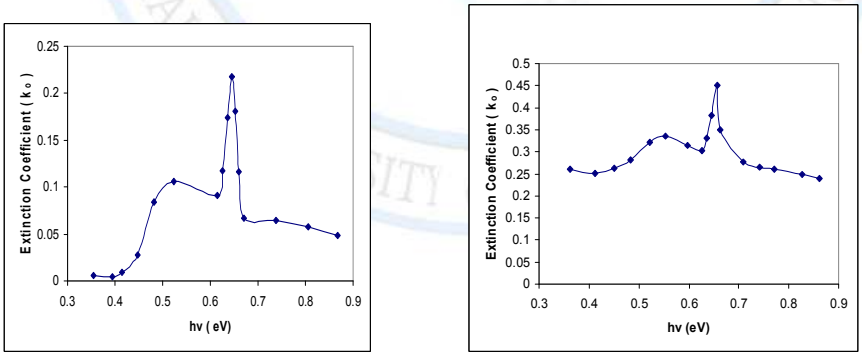


A B

الشكل (6) معامل الامتصاص لغشاء PbS بسمكين مختلفين تبخير

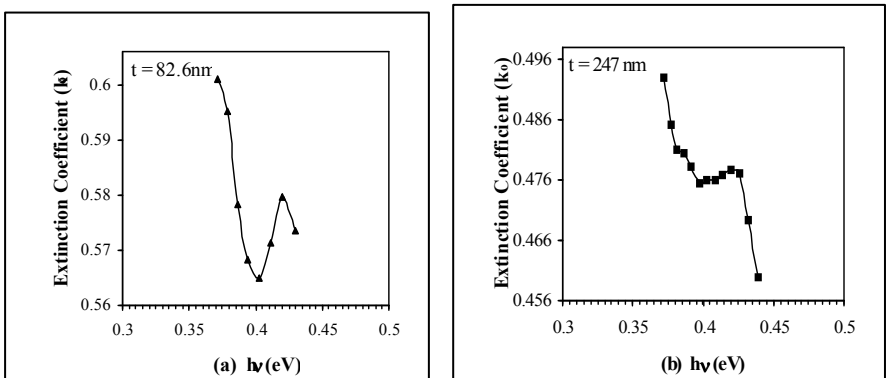


الشكل (7) معامل الامتصاص (a,b) لغشاء (PbS)بسمكين مختلفين. رش

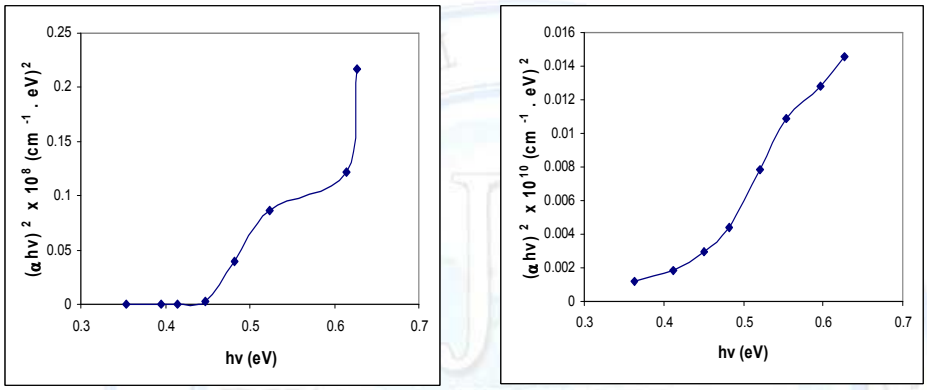


A B

الشكل (8) معامل الخمود لغشاء PbS بسمكين مختلفين تبخير

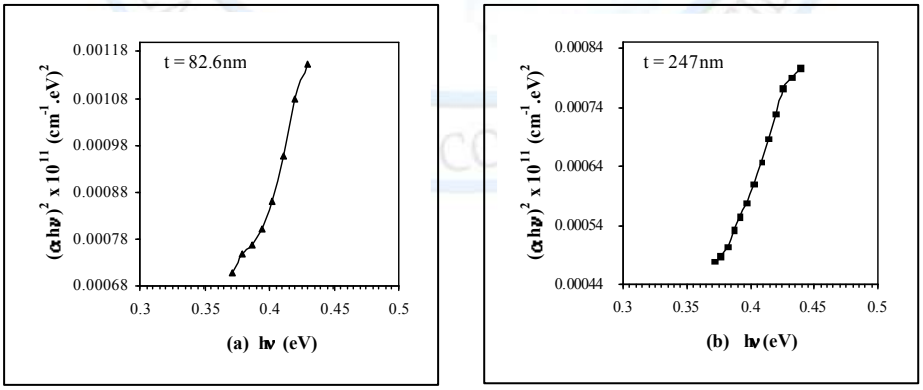


الشكل (9) معامل الخمود (IR) (a,b) لغشاء (PbS) بسمكين مختلفين رش.

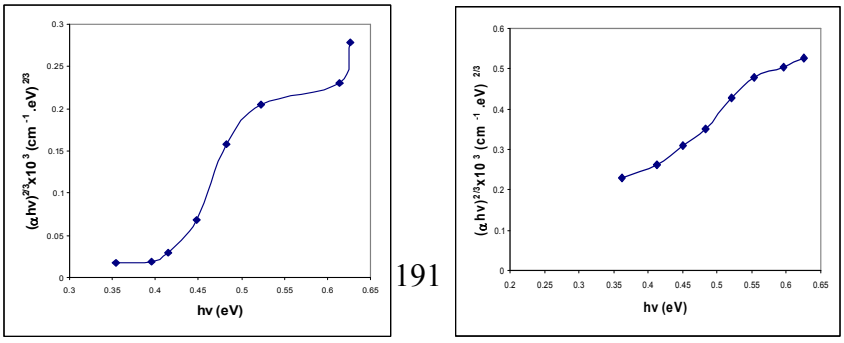


A B

الشكل (10) فجوة الطاقة المباشرة المسموحة لاغشية PbS بسمكين مختلفين تبخير

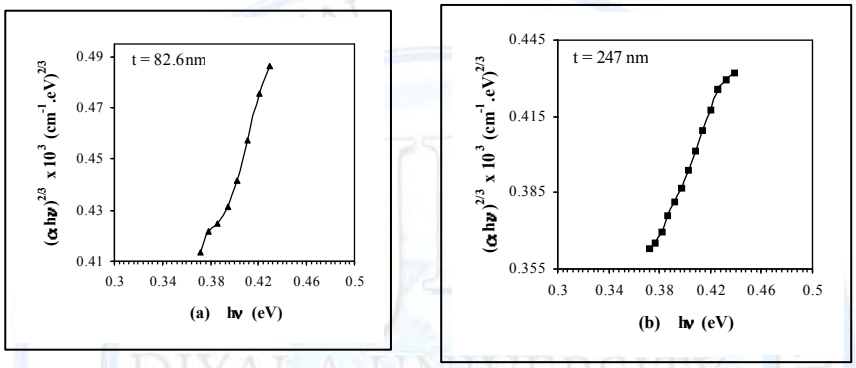


الشكل (11) فجوة الطاقة المباشرة المسموحة لغشاء (PbS) بسمكين مختلفين رش.



A B

الشكل (12) فجوة الطاقة المباشرة غيرالمسموحة لاغشية PbS بسمكين مختلفين تبخير



الشكل (13) فجوة الطاقة المباشرة غير المسموحة لأغشية (PbS) رش.

References

[1] Chopra K. L., "Thin Films Phenomena", Mc Graw Hill, London, (1969).

[2] Bahar J.C. JR, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pregamon Press, Great Britain, (1973).

[3] Kasap S.O.,"Principles of Electronic Materials and Devices", Snd Ed,Mc Graw-Hill, New York ,(2002).

[4] Mattes B.L. and Kazmarsk L., "Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices", Snd Ed, Academic Press , (1980).

[5] Nadeem M.Y.,A.Waqas,"Turk.J.Phy"(2000) ; 24 : 651 - 659

[6] muntaha , J.H. "study the electrical and optical properties of zinc sulphide (ZnS) and lead sulphide (PbS) thin films and there mixecher prepard by method of chemical spray pyrolysis" MSc. Thesis Al-Mustansiriyah University , Baghdad (1998).

[7] N. M. Eman, “Fabrication of PbxS1-x Detectors”, Ph.D. Thesis, College of Science, University of Baghdad, (2004).

[8] Robert M. and Gandy R.,"J.Appl.Phys"(1987) ; 49(1) : 390-391.

[9] Jason R.E. , "A Noval Single – Precursor Nanoparticles Growth Technique for Luminescent Metal Sulfide (CdS,PbS,ZnS) with Hydrophilic Modification" , Ph.D Thesis , Troy, New York , (2004).

[10] Yepifanov G.I. and Moma Yu.A. " Introduction to solid –state electronics " English translation, Mir Publishers (1984).

[11] Ponkove J. I. " Optical Processes in Semiconductors " Dover publications, Inc. New York (1975).

[12] Pankove J. I. , "Optical Processes in Semiconductors" ,Prentice-Hall, N.J, (1971).

[13] Ravindra N. M.; Sushil A. and Srivastava V. K., “Phys. Stat. Sol”, a, (1979) ; 52 : 151