

151

**No.5 JOURNAL
OF COLLEGE OF
EDUCATION2011**

**دراسة تأثير التلدين على الخواص التركيبية لأغشية
ZnS المحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري**

**أ.م : صبريه عليوي صنيع
الجامعة المستنصرية / كلية التربية / قسم الفيزياء**

ملخص البحث

تم دراسة تأثير التلدين على الخواص التركيبية لأغشية (ZnS) المحضرة على قواعد زجاجية بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري بدرجة حراره (350 °C) وتمت عملية التلدين بدرجات حرارة مختلفه (400,450) °C ولمدة ساعتين ومن خلال نتائج حيود الاشعة السينية وجد ان جميع الاغشية كانت متعددة التبلور وسداسي التركيب لظهور اكثر من قمة قبل وبعد التلدين وان التلدين ادى الى زيادة في حدة القمم . وقد اشتملت الدراسة (حساب معامل التشكيل (T_c) وحجم الحبيبه (g.s) المسافة البينية بين المستويات الذرية (d) ثابت الشبكة . عرض الاساس (β) عامل الشكل (Φ) , عدد الطبقات (N_t)

وقد اتضح ان عامل التشكيل اكبر من واحد عند القمم العاليه وان حجم اليه يزداد بزيادة درجة حراره التلدين وان قيمة عدد الطبقات وعامل الشكل في حالة تناقص اما عرض الاساس فهو في حالة تزايد عند رفع درجة حرارة التلدين .

Abstract

The effect of annealing on the structural properties of ZnS thin Film prepared by chemical spray pyrolysis on a glass substrates preheated to (350 °C) . The effect of thermal treatment (Annealing process) with different temperature (400 , 450) °C for 2 hours . The studied have been . XRD analysis indicate that all prepared films were polycrystalline

with that Hexagonal structure that three peak orientations are close packed structure (HCP) . (Texture coefficient , Average Grain size , Inter Atomic spacing , lattice constant , Integral Breath Shape Factor ,Number of Layer)

Were calculated this study . The study reveals the texture coefficient approaches unity for all sharp peak . The grain size increase -shape Factor Number of layers are decrease and Integral . Breath in crease when temperature increase

152

**No.5 JOURNAL
OF COLLEGE OF
EDUCATION2011**

المقدمة

بالنظر لاهمية اغشية (ZnS) الرقيقة واستعمالاتها في العديد من التطبيقات العلمية والصناعية حيث ان اغشية (ZnS) هي مركب شبه موصل ذات فجوة طاقة مباشرة حوالي (3.8 e V) [1] وذات اضاءه ضوئيه ممتازة وهي مواد مغرية بالدايودات والانبعاث الضوئي والليزر والعارضات الضوئيه [2]. وتستخدم في كثير من التطبيقات منها [3-5] فلورت شاشه التلفزيون وانبوبة الاشعة السينية وفي النبائط ذات التوهين العالي والمجهر الالكتروني وغيرها وتمتاز بكونها ذات معامل امتصاص عالي واكثر استخداما في الخلايا الشمسية [6-8]. وقد تم تحضير هذه الاغشية بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري لما تمتاز به هذه الطريقة من مواصفات كونها سهلة ورخيصة الثمن وقد استعملت لتحضير العديد من اكاسيد وكبريتيدات كثير من المواد واكاسيد المعادن. ولاجل التعرف على المزيد من الخواص التركيبية لهذه المادة والظروف المثلى لتحضيرها فقد عوملت حراريا بدرجات حرارة مختلفة وهذه المعاملة الحرارية تعرف بالتلدين والتلدين هو تسخين العينة الى درجات حراره تحت درجة انصهارها ولفترة زمنية ثم تثبت الحراره لفترة محدودة وصولا الى حالة التجانس الحراري بصورة بطيئة داخل الفرن والهدف من التلدين هو ازالة عدم التجانس والاجهادات الذي ينشأ من السبائك [9] ويفيد التلدين اعادة تبلور حبيبات العينة وكذلك الى انخفاض الانخلاعات حيث تتضخم الحبيبات بعد انتهاء اعادة التبلور وتنمو الواحد على حساب الاخرى بسبب انتقال بعض الذرات عبر الحدود الفاصلة للحبيبة المضمحلة الى الحبيبة النامية [10] وحيث ان التلدين يؤدي الى اختلاف الزوايا والتركيب الذري. ويتم التلدين اما بفرن وتدعى بالتلدين التقليدي او باستخدام تقنية الليزر وتدعى بالتلدين السريع ويختلف التلدين باختلاف نوع المادة والفترة الزمنية للتلدين ومن فوائد التلدين الاخرى يؤدي الى تقليل العيوب البلورية للحصول على الحالة المتبلورة في اشباه الموصلات وكذلك يقلل من الفراغات واللاانتظام للذرات وتكون في درجات حرارة واطئة وتقليل الاواصر المتدلية والاسترخاء التركيبي عند درجات حراره عالية ويؤدي الى استقرار خواص الاغشية ويؤثر على الخواص الفيزيائية [11].

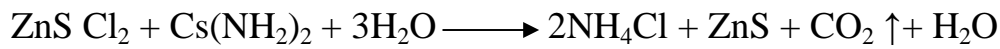
No.5 JOURNAL OF COLLEGE OF EDUCATION2011

الجزء العملي .:

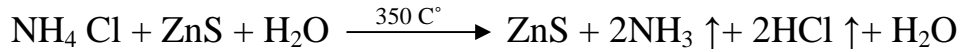
لغرض تحضير أغشية ZnS تم استخدام كلوريد الخارصين (Zn Cl₂) وهي مادة بيضاء ذات وزن مكافئ 136.29 g / mol وبنقاوة 99% مجهزة من شركة

(General Purpose Reagent BDH – Limited pool England)

حيث تمت اذابة (0.681 g) من كلوريد الخارصين في (50 ml) من الماء المقطر مع اضافة بعض قطرات حامض الهيدروكلوريك المخفف لغرض ازالة العوالق من المحلول وتفكيك او اصرر الكلوريدات الموجودة في المحلول ثم وضع في خلاط مغناطيسي لمدة (10)min لكي تتم الاذابة للمادة في الماء المقطر بصورة تامة اما ايونات الكبريت فيمكن الحصول من الثايوريا Cs(NH₂)₂ ويتم تحضيره وذلك بوزن 0.38 g من الثايوريا وتمزج ب (50 ml) من الماء المقطر ثم بمزج المحلولان معاً ويرشح بورق الترشيح . ويتم الحصول على ZnS بموجب المعادلة الكيميائية التالية .:



وعند الترسيب يتحلل كلوريد الامونيوم عند درجة حرارة (350 °C) الى غاز الامونيا وغاز كلوريد الهيدروجين HCl وفق العلاقة :



تم قياس سمك الغشاء بطريقتين هما الطريقة الوزنية وطريقة التداخل ففي الطريقة الوزنية تم التعرف على سمك الغشاء عن طريق وزن القاعدة الزجاجية قبل وبعد الترسيب ومن معرفة مساحة القاعدة الزجاجية وكثافة المادة وفرق الوزن نستطيع قياس سمك الغشاء وفق المعادلة التالية :

$$t = \Delta m / P.A$$

حيث

Δm : فرق الكتلة g

P : كثافة مادة الغشاء g / cm³

A : مساحة الغشاء المرسب cm²

No.5 JOURNAL OF COLLEGE OF EDUCATION2011

اما بطريقة التداخل : فتعتمد هذه الطريقة على التداخل الضوئي بين موجات الضوء المنعكس على سطح الغشاء وتلك التي تنعكس على القاعدة المرسب عليها وهذه الطريقة توضح تجانس السطوح بشكل صحيح ويتم معرفة سمك الغشاء من العلاقة التالية :

$$t = (\lambda/2) (\Delta x/x)$$

حيث

λ : الطول الموجي المستخدم بالدراسة حيث استخدم ضوء الصوديوم ذو الطول الموجي

$$5893 \text{ \AA}$$

x : المسافة بين هديين متتاليين وتقاس باستخدام مكروسكوب متحرك

Δx : مقدار الازاحة بالهدب

t : سمك الغشاء cm

وقد كان هناك نسبة خطأ بين الطريقتين تقدر حوالي 12% . وقد اعتمد في قياس سمك الغشاء على طريقة التداخل وذلك لكونها اكثر دقة وكان سمك الغشاء المستعمل 2500 \AA .)

اما التلدين فقد ادخلت الاغشية في فرن كهربائي لمدة ساعتين وبدرجات حرارة مختلفة $^{\circ}\text{C}$ (400 , 450) . تم تشخيص طبيعة المادة باستخدام حيود الاشعة السينية . لقد تم في هذا التشخيص التعرف على طبيعة التركيب البلوري للمادة والتأكد من نوعها وقد استخدم جهاز حيود الاشعة نوع Philips X- ray Diffraction وبالمواصفات التالية :

Current 20 mA , voltage 40 Kv , wavelength 1.5405 \AA

Speed 3 degree / min , Scan Average : 2 cm / min

القياسات :

تم قياس حيود الاشعة السينية لغشاء ZnS ذو السمك 2500 \AA قبل وبعد التلدين وبدرجات حرارة $^{\circ}\text{C}$ (400 , 450) وكما هو واضح في شكل (1-a-b-c) حيث يوضح الشكل (1- a) نمط حيود الاشعة السينية لغشاء ZnS بدرجة حراره $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$) والشكل (1-b-c) تمثل نمط حيود الاشعة السينية بدرجات حراره $^{\circ}\text{C}$ (400 , 450) على التوالي ويبين الشكل ان جميع الحالات للغشاء متعددة التبلور وذلك لظهور اكثر من قمة وان التلدين ادى الى زيادة في ارتفاع القمم وحدتها حيث ان التلدين ادى الى زياده في تبلور المادة

No.5 JOURNAL OF COLLEGE OF EDUCATION2011

بأعطائها طاقة كامنة كافية لاعادة ترتيبها في الشبكة البلورية وزيادة نمو المستويات . وقد تم حساب :

1- المسافة بين المستويات البلورية interatomic spacing لأعلى ثلاث قمم وفق معادلة براك بأختلاف درجات الحرارة .

$$n\lambda = 2d \sin \theta_B \quad \text{..... (1)}$$

حيث

λ : الطول الموجي لاشعة السينية المستخدمة = 1.54 \AA

n : عدد صحيح موجب يمثل درجة الحيود

θ_B : زاوية براك

d : المسافة بين مستويين ذريين في التركيب البلوري

قورنت النتائج مع بعض الدراسات وكانت القيم متطابقة . الجدول (1) يمثل المسافة

البيئية لأعلى ثلاث قمم ولمختلف درجات الحرارة

2 – ثابت الشبكة السداسية التركيب ولمختلف درجات الحرارة وفق العلاقة :

$$\frac{1}{d^2} = (4/3) \frac{(h^2 + hk + k^2)}{(a^2)} + \frac{L^2}{C^2} \quad \text{..... (2)}$$

حيث

d : المسافة بين مستويين ذريين

h, k, l : معاملات ملر

a, c : ثابتي الشبكة

وقد قورنت قيمة ثابت الشبكة مع بعض الدراسات وكانت ذات نتيجة متطابقة . الجدول

(2) يمثل قيم a, c لمختلف درجات الحرارة

3 – حجم الحبيبه $g.s$ Grain size : بالنظر لاهمية حجم الحبيبه فقد تم حساب معدل حجم

الحبيبه لأغشية ZnS وفق معادلة شرر [12] التاليه :

$$g.s = k \lambda / B \cos \theta$$

حيث

λ : 1.45 \AA

K : تتراوح قيمته بين (1 – 0.9) وتم اعتبار $k=1$ في البحث الحالي

B : عرض المنحني لمنتصف القمه مقاسة بالزوايا النصف قطريه

No.5 JOURNAL OF COLLEGE OF EDUCATION2011

الجدول (3) يوضح قيم $g.s$ مع درجة الحرارة لاعلى قمم فقد لوحظ ان حجم الحبيبه يزداد بزيادة درجة حرارة التلدين .

وقد قورنت مع بعض الدراسات وكانت النتائج متقاربة .

4 - تم حساب عامل التشكيل T_c Texture Coefficient من العلاقة التاليه [13] .

$$T_c (hkl) = \frac{I (hkl) / I_0 (hkl)}{1/N \sum_N I (hkl) / I_0 (hkl)}$$

N : عدد القمم المختلفة

$T_c (hkl)$: عامل التشكيل لسطح ملر

I : اعظم شده

I_0 : الشده المعطاة من J. CPDS

وقيم T_c موضحة في الجدول (4) ومنه نلاحظ ان اغلب قيم T_c اكبر من واحد [14]

5- كذلك تم حساب عرض الاساس $Integral\ Breath$ وفق العلاقة

$$\beta = Area / I_0$$

$Area$: المسافة تحت المنحني لأعلى قمه وقيم β موضحة في الجدول (5) حيث

نلاحظ في الجدول ان عرض الاساس يتزايد نتيجة لزيادة المساحة مع الحراره

6- كما تم حساب عامل الشكل Φ space factor لغشاء ZnS قبل وبعد التلدين ولأعلى قمه

وفق العلاقة :

$$\Phi = B / \beta = \frac{\text{عرض المنتصف}}{\text{عرض الاساس}}$$

واضح من الجدول (5) ان عامل الشكل يتناقص عند زيادة درجة الحراره وذلك لزيادة

عرض الاساس زيادة درجة حراره التلدين

7- كما تم حساب عدد الطبقات وفق العلاقة ونعرف بأن نسبة سمك الغشاء على حجم الحبيبه

$$N t = t / g.s$$

ومن الجدول (5) نلاحظ تناقص في عدد الطبقات مع ارتفاع درجة الحرارة وذلك لزيادة

حجم الحبيبه مع زيادة درجة الحرارة .

No.5 JOURNAL OF COLLEGE OF EDUCATION2011

جدول (1) يمثل المسافه بين المستويات الذريه (d) لاغشية ZnS قبل وبعد التلدين
وبدرجات حراره مختلفه

درجة الحراره	h k l	2θ	$d \text{ \AA}$
350 °C	008	28.7	3.106
	106	34.4	2.6
	107	36.25	2.47
400 °C	106	31.68	2.82
	106	34.3	2.61
	107	36.14	2.48
450 °C	106	31.7	2.81
	106	34.38	2.6
	107	36.22	2.47

جدول (2) يمثل ثابت الشبيكة A (a,c) لاغشية ZnS قبل وبعد التلدين

درجة الحراره	h k l	a	c
350 °C	008	3.822	24.84
400 °C	106	3.6	28.5
450 °C	107	3.8	24.8

جدول (3) يمثل قيم حجم الحبيبه g.s لأعلى قمم قبل وبعد التلدين لأغشية ZnS

درجة الحراره	h k l	2θ	θ	$B \text{ \AA}$	$g.s \text{ \AA}$
350 °C	008	28.7	14.35	1.35	69.112
400 °C	106	34.3	17.15	0.277	335.7
450 °C	107	34.38	17.19	0.247	403.002

No.5 JOURNAL OF COLLEGE OF EDUCATION2011

جدول (4) يمثل قيم عامل التشكيل Tc لأغشية ZnS قبل وبعد التلدين لجميع القمم .

درجة الحرارة	h k l	T _c
350 °C	008	0.09
	106	1.66
	107	1.24
400 °C	106	0.484
	106	1.937
	107	0.581
450 °C	106	0.53
	106	0.788
	107	1.677

جدول (5) يمثل قيم عرض الاساس وعامل الشكل وعدد الطبقات لأغشية ZnS لأعلى قممه .

درجة الحرارة	عرض الاساس	عامل الشكل Φ	عدد الطبقات N _t
350 °C	0.	0.05	36.17
400 °C	1.04	0.0046	7.44
450 °C	1.1	0.00363	6.203

جدول (6) يوضح القيم المدرجة ادناه من بعض الدراسات

درجة الحرارة	h k l	a	d	g.s A°	المصدر
350 °C	008	3.8	3.125	51	[15]
400 °C	008	2.06	2.96	165	[15]
450 °C	106	3.8	2.605	276.6	[15]

159

No.5 **JOURNAL**
OF COLLEGE OF
EDUCATION **2011**

الاستنتاجات :

- 1- ان اغشية ZnS الملدنة وغير الملدنة متعددة التبلور من النوع السداسي
- 2- ان التلدين ادى الى زياده في حجم الحبيبه وعرض الاساس عند زيادة درجة الحرارة
- 3- ادى التلدين الى تناقص في عدد الطبقات وعامل الشكل عند زيادة درجة الحرارة

المصادر

- 1 - L.I.Berger ,B.P.Pmplin , properties of semiconductors , in R.G.Weast(ed).”Hand book of chemistry and physics “73rd Ed , CRC press Baca Raton ,(1993) ,p.12-78 to 12-85.
- 2- S.Yanaga, “physics “ B 185 ,500 , 1993 .
- 3- D.S.Ginley, G.Bright and . eds. ,MRS Bull .,25 (2000)Articies therim .
- 4- siroten and M.Shaskolskaya , “Fundamental of crystal physics “ Mr publishers Moscow ,(1982).
- 5- K.L.chopra .S.Major and D.K.Panelya “transparent conductors Astatus Review ,”thin solid Film vol (102) (1983) p (1-46).
- 6- K.L chopre , “ Thin Films Phenomena “ .McGraw Hill book company N. Y (1974) .
- 7- J.G Simmons “ Hand book of thin Film Technology “Edited by L-1 Missia and R.Ging (1971) .
- 8- Inorganic chemistry “ Thin Film” , File /A:/multi4.Htm,int (2006).
- 9 - قحطان الخزرجي "المعاملات الحرارية للمعادن الحديدية واللاحديدية - صالح امين كركمي , وليد محمد صالح . طالب حسين الشريف , خواص المواد الهندسية
- 10-
- 11- S.K.Hsiuang and R.Wang “Chinese Journal of physics , vol .15 , No .3 (1977) .
- 12-Scherrer p. Gettinger Nachr 1918 : 2 : 98

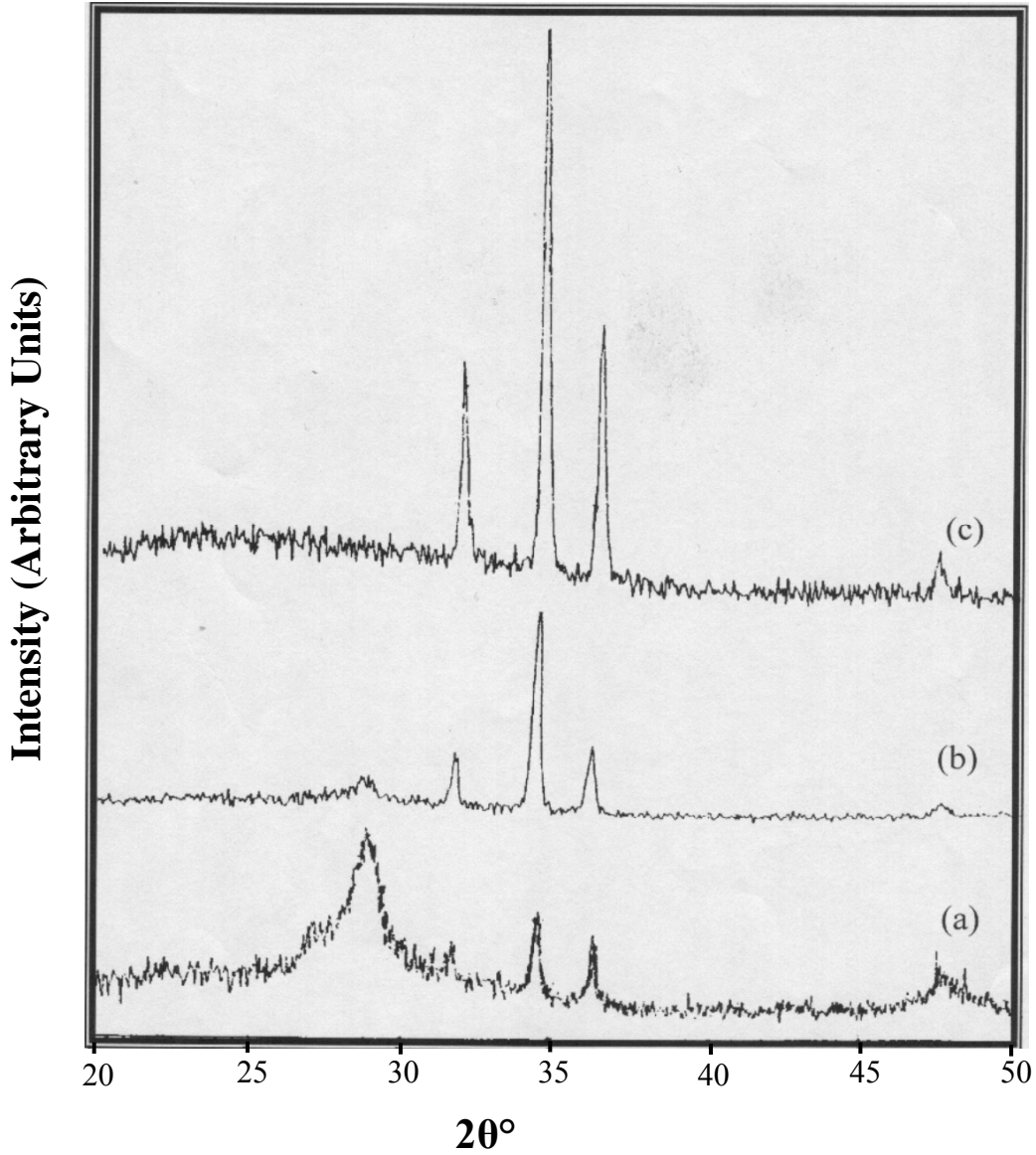
160

No.5 **JOURNAL**
OF COLLEGE OF
EDUCATION **2011**

13-Materials Science –poland , vol .23 , no . 3,2 ,2005 .

14-J.of the Koreach physical Society , vol . 37, No.4 october 2000 , pp.
456-460.

لقاء غالب صبحي " دراسة تاثير التلدين على الخواص التركيبية والبصرية لاغشية
15 (Zns) المحضرة بطريقة التحليل الكيميائي الحراري . رسالة الماجستير -كلية
التربية – الجامعة المستنصرية -بغداد 2009



شكل (1): مخطط حيود الاشعة السينية لأغشية ZnS قبل وبعد التلدين
(a) قبل التلدين
(b) بعد التلدين بدرجة حرارة 400°C
(c) بعد التلدين بدرجة حرارة 450°C