

تأثير زمن الترسيب ودرجة الحرارة على الخصائص التركيبية والطوبوغرافية والبصرية لغشاء (ZnS) النانوي المحضر باستخدام تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD)

تحسين علي أسود نوفل يوسف جميل
قسم الفيزياء/ كلية العلوم/ جامعة الموصل قسم الفيزياء/ كلية التربية للعلوم الصرفة/ جامعة تكريت

(أستلم 2018/ 12 /16 ؛ قُبل 2019/ 4 / 15)

الملخص

تضمن البحث دراسة تأثير بعض عوامل التحضير (زمن الترسيب ودرجة الحرارة) على الخصائص التركيبية والطوبوغرافية والبصرية لغشاء كبريتيد الزنك النانوي (ZnS). الأغشية النانوية حضرت باستخدام طريقة ترسيب الحمام الكيميائي. وقد تضمنت دراسة الخواص التركيبية: صوراً لحيود الأشعة السينية (XRD)، كما تضمنت الخواص الطوبوغرافية: صوراً للمجهر الضوئي (ORM) وصوراً لمجهر القوة الذرية (AFM)، فيما تضمنت الخواص البصرية: النفاذية، معامل الأمتصاص، فجوة الطاقة البصرية. بينت نتائج فحوصات الأشعة السينية (X-ray) أن الأغشية المحضرة بطريقة (CBD) ذات تركيب عشوائي (Amorphous). وقد لوحظ أن زيادة زمن الترسيب أدى الى تقليل قيم فجوة الطاقة الممنوعة، بينما لوحظ أن زيادة درجة الحرارة أدى الى زيادة قيم فجوة الطاقة الممنوعة.

الكلمات الدالة: الترسيب بالحمام الكيميائي، ZnS، أغشية نانوية، زمن الترسيب، درجة الحرارة.

Effect of Deposition Time and Temperature on Structural, Topographic and Optical Properties of Nano (ZnS) Film Prepared by CBD Technique

Tahseen A. Aswad Nawfal Y. Jamil
Department of Physics/ College of Science/ University of Mosul
Abdul-Majeed E. Ibrahim

Department of Physics/ College of Education for Pure Science/ University of Tikrit

ABSTRACT

The research includes the study of the effect of some preparing factors (time of deposition and temperature) on structural, topographic and optical properties of zinc sulfide (ZnS) nanoscale film. Nanofilms prepared by using a chemical bath deposition. The compositional properties included: pictures of X-ray diffraction (XRD), also included the topographic characteristics: pictures of the optical microscope (ORM) and pictures of the atomic force microscope (AFM), while the included optical properties: transmittance, absorption coefficient, the optical energy gap. The results of X-ray examinations (X-ray) to prepare films by (CBD) method have amorphous structure. It has been observed that increasing the time of deposition led to decrease values of the forbidden energy gap, while it was observed that the increase in temperature led to a increase in the values of the forbidden energy gap.

Keywords: chemical bath deposition, ZnS, Nano films, Deposition Time, Temperature.

المقدمة

لقد اتجهت الصناعة في العقود الأخيرة من القرن العشرين نحو تطوير منتجاتها من حيث تقليل كلف إنتاجها وتحسين كفاءتها وتسهيل تصنيعها وتقليص حجمها (الجمال وال فليج، 2006). وبسبب التكلفة المتزايدة لعمليات انتاج وتصنيع الاجهزة الالكترونية كانت ولا تزال هناك محاولات بهدف استبدال المواد شبه الموصلة الكتلية (Bulk Materials) بطبقات من الأغشية. ولأهمية أغشية أشباه الموصلات، عمل الباحثون على اكتشاف طرق ترسيب جديدة وتطوير الطرق العملية المتعارف عليها، ولقد تفاوتت الخصائص الفيزيائية للأغشية تبعاً لطريقة الترسيب (Nadeem *et al.*, 2005).

تعد تقنية النانوتكنولوجي في مقدمة المجالات العلمية المهمة في السنوات الحالية، خاصة في مجال العلوم الصرفة (Chandran *et al.*, 2010)، إذ يعتمد مفهوم تقنية النانو على اعتبار أن الجسيمات التي يتراوح أحد أبعادها بين (1-100 نانومتر) تعطي للمادة التي تدخل في تركيبها خصائص جديدة تختلف تماماً عن خصائص المادة الأصلية (Fang *et al.*, 2011 ; Chen 2012). إذ كلما اقترب حجم المادة من الأبعاد الذرية خضعت المادة لقوانين ميكانيك الكم بدلا من قوانين الفيزياء الكلاسيكية. يمكن تحضير التراكيب النانوية (Nanostructures) بأشكال مختلفة مثل الأقراص النانوية (Nanosheets)، الأسلاك النانوية (Nanowires) (Thottoli and Unni, 2013)، الأنابيب النانوية (Nanotubes) (Xu *et al.*, 2003)، القضبان النانوية (Nanorods) (Wang and Li, 2003 ; Li and Alivisatos, 2003) والصفائح النانوية (Nanobelts) (Guixiang, 2009; Ma *et al.*, 2004; Üzar and Arikan, 2010) والكيبلات النانوية (Suresh, 2013) (Nanocables).

كما أن أحد فوائد تقليل حجم المواد هو تقليل حجم الدوائر الإلكترونية التي تستخدم مثل هكذا مواد، كما أنه من المتوقع أن تمتلك هذه المواد (المواد النانوية) كفاءة كمية عالية اعتماداً على زيادة قوة التذبذب كنتيجة لتأثيرات كمية (Gayou1 *et al.*, 2010).

الجانب العملي والحسابات

تم تحضير أغشية كبريتيد الزنك (ZnS) بطريقة الترسيب في حمام كيميائي على أرضيات (substrates) زجاجية حيث استخدمت مادة كبريتات الزنك المائية ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)، بنقاوة (99.5%) وهي مادة صلبة ذات لون ابيض سريعة الذوبان في الماء، وزنها الجزيئي (287.54 g/mol) لتجهيز أيونات الزنك بينما استخدمت مادة الثايوريا ($CS(NH_2)_2$) لتجهيز أيونات الكبريت الى المحلول. وحضرت المحاليل بتركيز ثابت (0.05M) ولأزمن ترسيب مختلفة (30, 60, 90) min بثبوت درجة الحرارة عند ($70^\circ C$)، كما تم تغيير درجات الحرارة ($40, 55, 70$) $^\circ C$ بثبوت زمن الترسيب عند (30 min) والتركيز عند (0.05 M)، وذلك بإذابة الوزن المطلوب من المادة في (20 ml) من الماء المقطر اذابة تدريجية باستخدام خلاط مغناطيسي (Magnetic Stirrer) في درجة حرارة الغرفة لمدة (15 min) للتأكد من الإذابة التامة ثم تجمع المحاليل معاً في دورق (75 ml) وتخلط باستخدام الخلاط المغناطيسي وصولاً إلى محلول كبريتيد الزنك فنحصل على محلول رائق متجانس شفاف عديم اللون. وبعد الانتهاء من عملية الإذابة والحصول على المحلول المناسب تتم عملية الإضافة التدريجية (بالتقطير) من محلول هيدروكسيد الامونيوم (NH_4OH) كعامل مساعد للتفاعل بتركيز (30%) ثم يتغير لون المحلول الشفاف الى اللون المعتم لفترة قصيرة، بعدها ونتيجة الأستمرار بالخلط بأستخدام الخلاط المغناطيسي يرجع المحلول الى محلول رائق متجانس شفاف عديم اللون مرة ثانية. وتغمر الشرائح الزجاجية بصورة مائلة قليلاً في الحمام وبدون اثاره مغناطيسية بعد تنظيفها بغسلها بالماء المقطر ومسحوق الغسيل أولاً ثم كحول الايثانول ثم الاسيتون. تم فحص الاغشية المحضرة بواسطة مجهر ضوئي من نوع (M20) مجهز من شركة Phywe الألمانية للتعرف على طبيعة سطح الغشاء من حيث خلوه من الفراغات والثقوب الابرية، وقد تبين من نتيجة الفحص أنها خالية من العيوب. وبعد إتمام عملية تحضير الأغشية، تم دراسة القياسات التركيبية بأستخدام جهاز حيود الأشعة السينية نوع (Siemens X-ray diffractometer)، كما تم دراسة القياسات الطبوغرافية للسطح بأستخدام مجهر القوة الذرية

(AFM). كذلك تم دراسة القياسات البصرية لمدى الاطوال الموجية (290-1100)nm من خلال قياس النفاذية (T) باستخدام جهاز المطياف (UV-Visible spectrophotometer) الياباني الصنع نوع (Cintra 5). وقد تم دراسة معامل الامتصاص ومعامل الخمود وفجوة الطاقة من العلاقات الآتية حسب التعاقب:

$$\alpha = 2.3026 A / t \dots\dots\dots(1)$$

$$k_0 = \alpha \lambda / 4\pi \dots\dots\dots(2)$$

$$\alpha h\nu = k (h\nu - E_g)^{1/2} \dots\dots\dots(3)$$

حيث أن:

α : معامل الامتصاص وهو النقصان الحاصل في فيض طاقة الإشعاع أو الشدة بالنسبة لوحدة المساحة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط.

A: الامتصاصية وهي النسبة بين الشدة الممتصة (I_A) والشدة الواصلة للنموذج (Io) (Stenzel, 2005).

k_0 : معامل الخمود وهو الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة بمعنى كمية ما تمتصه الكترولونات المادة من طاقة الفوتونات الساقطة (Eya et al., 2005).

t: سمك الغشاء، λ : الطول الموجي، $h\nu$: طاقة الفوتون الساقط.

E_g : فجوة الطاقة وهي أقصر مسافة عمودية بين قعر حزمة التوصيل وقمة حزمة التكافؤ.

النتائج والمناقشة

سمك الغشاء

تم حساب سمك الأغشية المحضرة باستخدام الطريقة الوزنية حيث أستعمل ميزان حساس لذلك، وقد لوحظ بأن سمك الغشاء يقل مع زيادة درجة الحرارة ويعزى سبب ذلك الى كون الحرارة عادةً تساعد على زيادة التفاعل الكيميائي مما يمنع تكون التجمعات الكبيرة (الرواسب) على سطح النموذج وبالتالي تقلل من سمك الغشاء، بينما لوحظ بأن سمك الغشاء يزداد مع زيادة زمن الترسيب وربما يعود السبب في ذلك الى زيادة عدد الأيونات التي تتكثف على سطح الأرضية. الجدول (1) يبين تغير سمك الغشاء مع ظروف التحضير أعلاه.

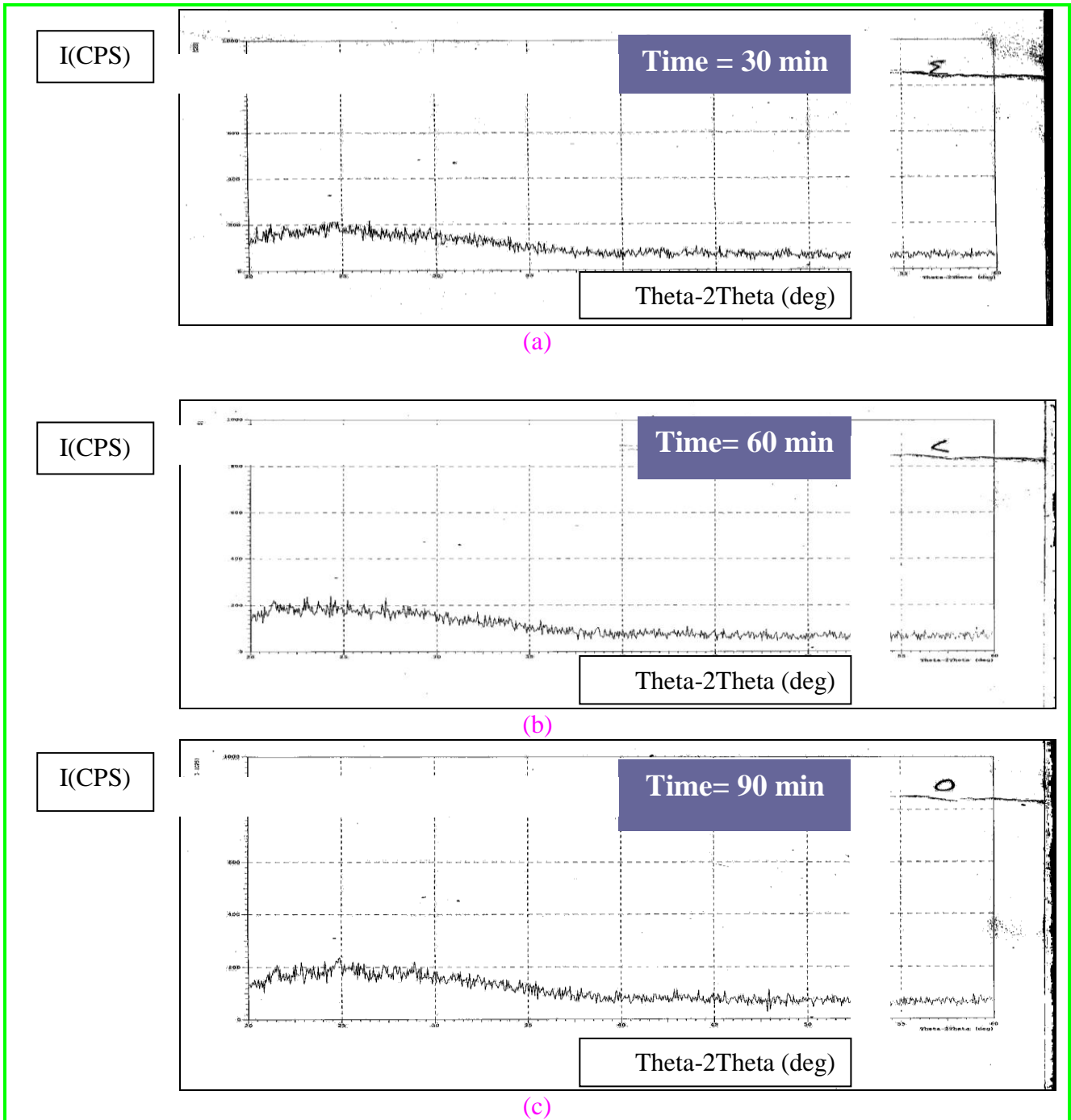
الجدول 1: علاقة سمك الغشاء بتغير زمن الترسيب ودرجة الحرارة

ZnS	زمن الترسيب (min)	سمك الغشاء (nm)	درجة الحرارة (°C)	سمك الغشاء (nm)
	30	100	40	197
	60	247	55	148
	90	494	70	100

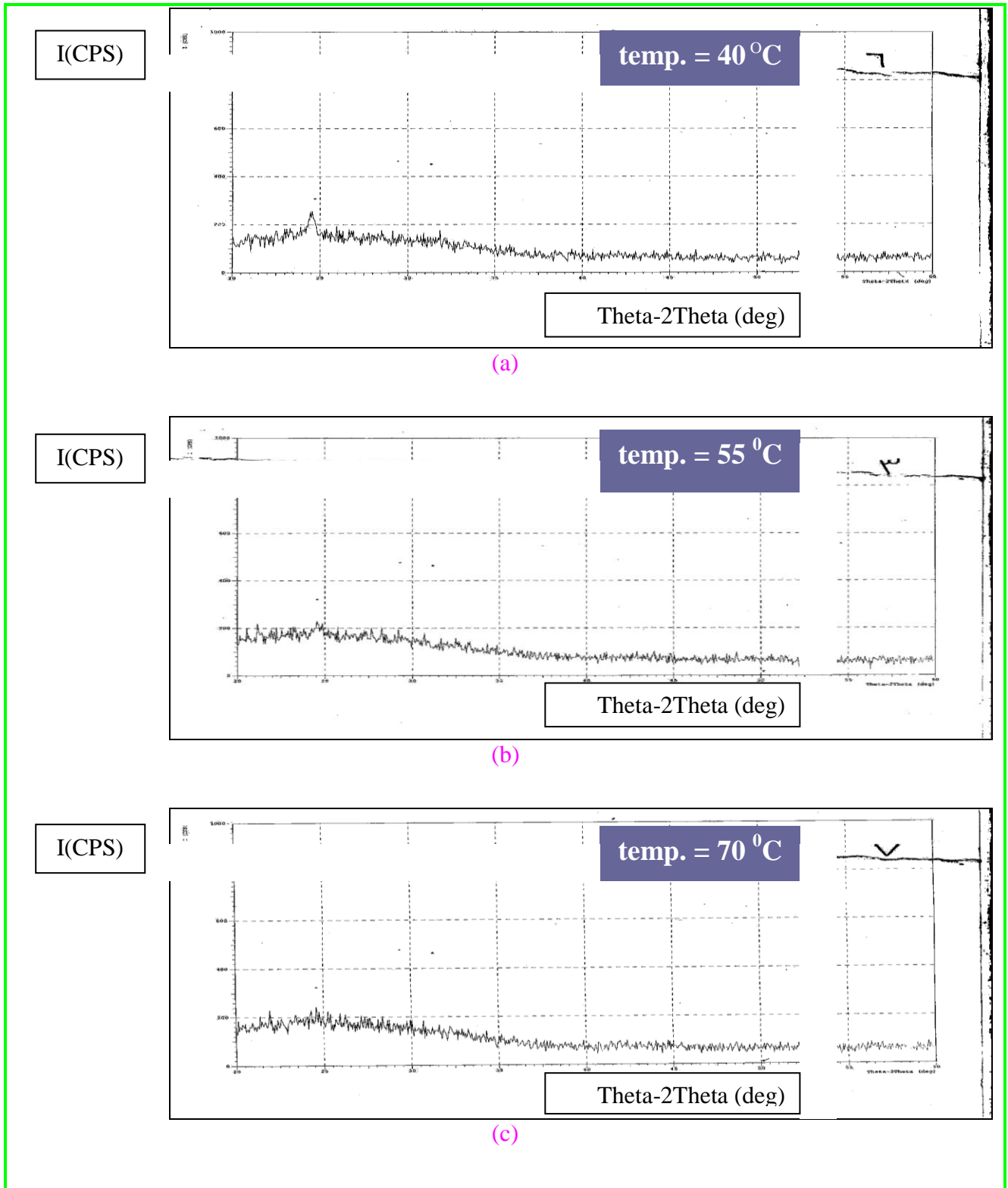
الخواص التركيبية

حيود الأشعة السينية

تبين الأشكال (1 و2) نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) لغشاء ZnS النانوي المحضر بطريقة الحمام الكيميائي (CBD) حيث يظهر من طيف الأشعة السينية بان الغشاء ذو تركيب عشوائي (Amorphous) ولجميع ظروف التحضير مع اختلاف قليل جداً في الشدة وهذا يتفق مع نتائج الباحثين (Divya et al., 2011) وربما يرجع السبب في ذلك لكون الترسيب بهذه الطريقة يتم عند درجات حرارة منخفضة قريبة من درجة حرارة الغرفة.



الشكل 1: حيود الأشعة السينية لعشاء ZnS النانوي المحضر بطريقة (CBD) لأزمان مختلفة: 90 min (c) 60 min (b) 30 min (a)

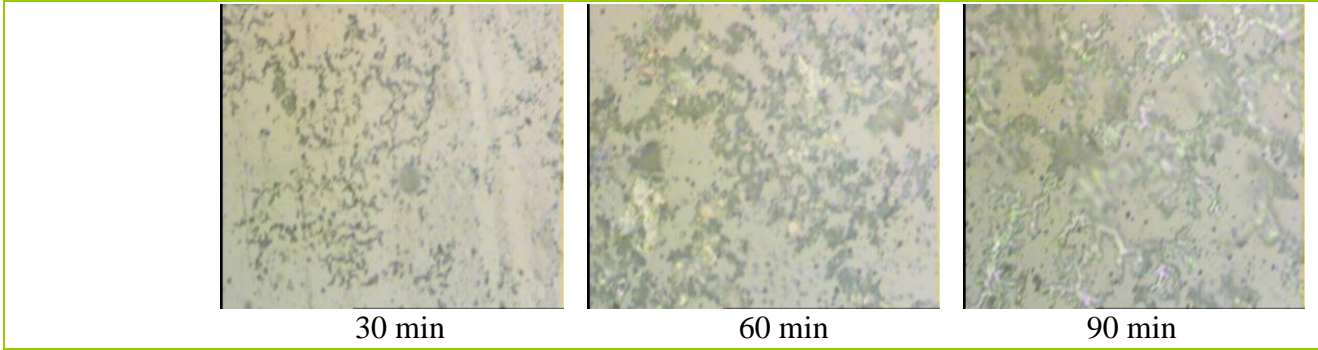


الشكل 2: حيود الأشعة السينية لغشاء ZnS النانوي المحضر بطريقة (CBD) لدرجات حرارية مختلفة:
 $70^{\circ}C$ (c) $55^{\circ}C$ (b) $40^{\circ}C$ (a)

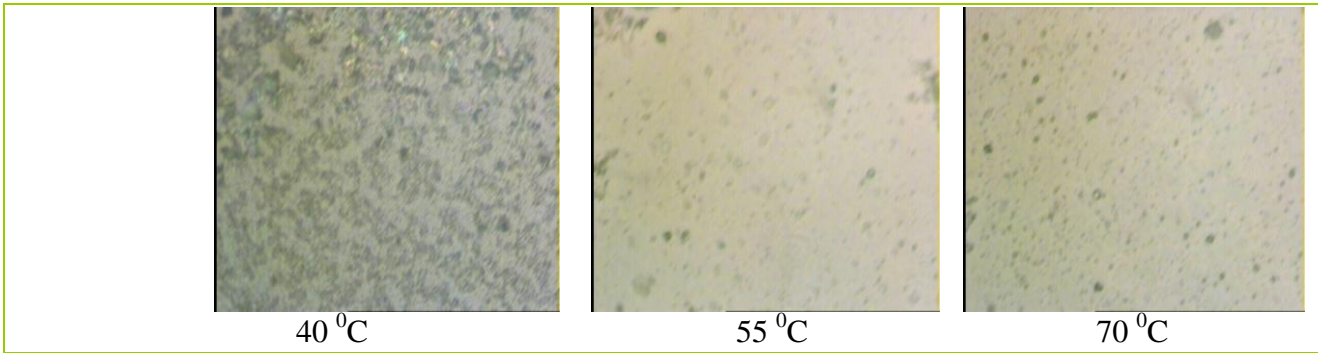
الخواص الطبوغرافية

المجهر الضوئي العاكس (ORM)

تبين الأشكال (3 و 4) صور المجهر الضوئي العاكس (ORM) بقوة تكبير (300X) حيث يتبين بأن أغشية ZnS ذات تركيب سطحي يتميز بمظهر ناعم، ومن الملاحظ بان الصور عند زمن ترسيب (30 min) ودرجة حرارة (55 °C) ذات مظهر أفضل تجانساً من بقية عوامل التحضير الأخرى حسب الطريقة المعتمدة.



الشكل 3: صور المجهر الضوئي (ORM) عند أزمان ترسيب مختلفة



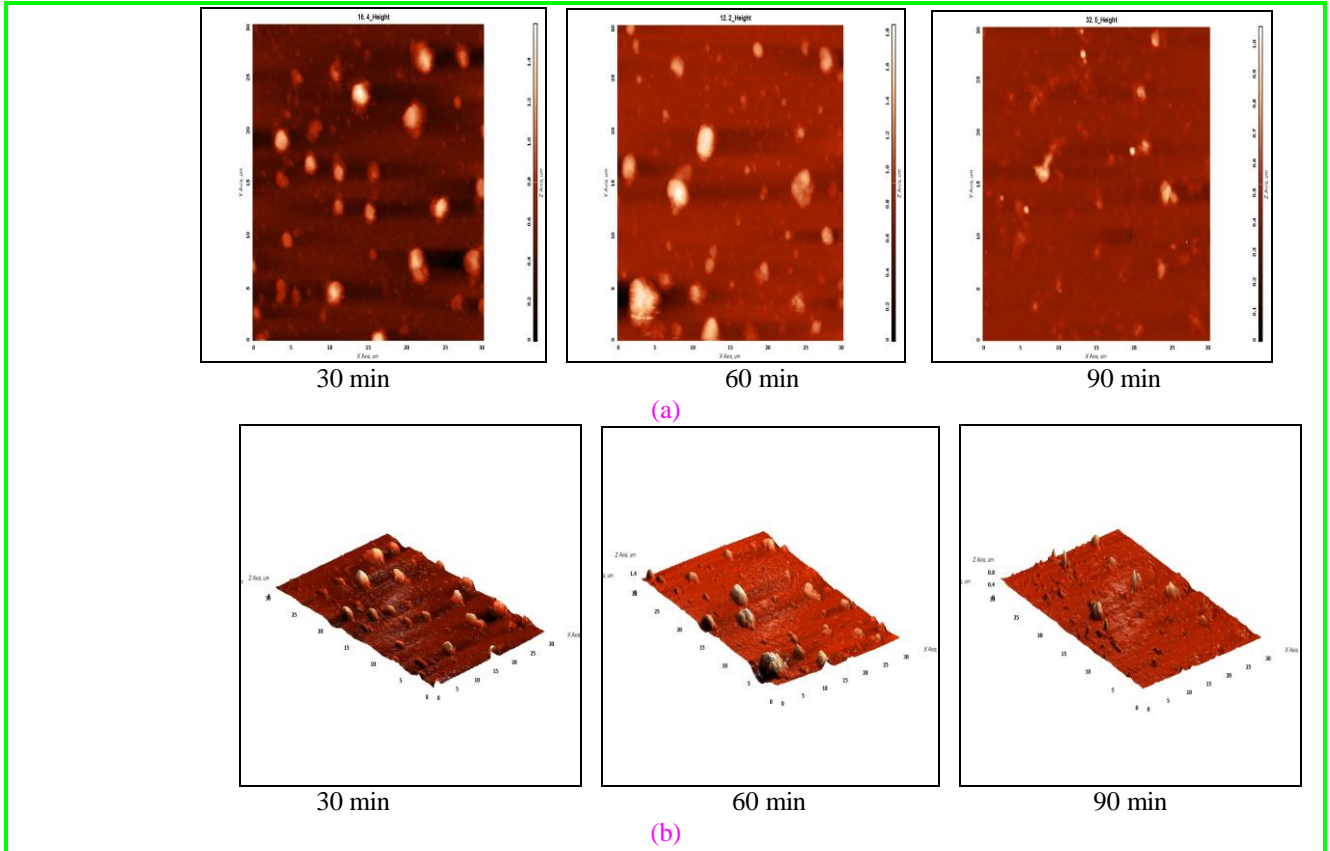
الشكل 4: صور المجهر الضوئي (ORM) عند درجات حرارة مختلفة

مجهر القوة الذرية (AFM)

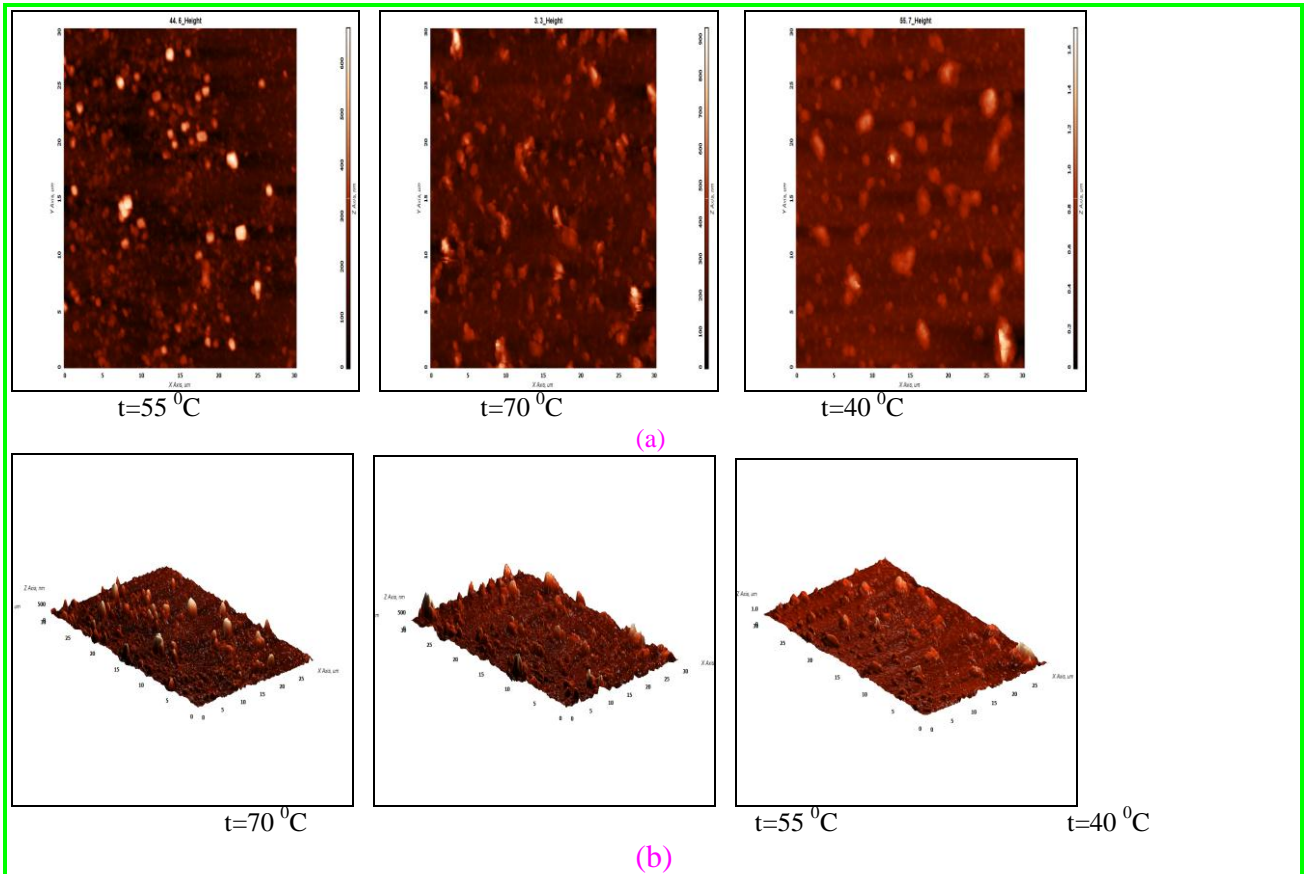
نلاحظ من الأشكال (5 و 6) تحليل مجهر (AFM) المقاس بمساحة مسح للسطح (30μ×30μ) في بعدين (2D) وفي ثلاثة أبعاد (3D)، وقد تم حساب معدل حجم الحبيبات من خلال برنامج خاص معد مع الجهاز، حيث لوحظ زيادة الحجم الحبيبي مع زيادة زمن الترسيب بينما لوحظ نقصان الحجم الحبيبي بزيادة درجة الحرارة وكما موضح بالجدول (2)، ويمكن تفسير الزيادة في الحجم الحبيبي الى الزيادة في معدل ترسيب الذرات وبالتالي زيادة معدل نمو حجم الحبيبات، بينما يفسر النقصان في الحجم الحبيبي على العكس من ذلك.

الجدول 2: علاقة الحجم الحبيبي بتغير زمن الترسيب ودرجة الحرارة

ZnS	زمن الترسيب	الحجم الحبيبي	درجة الحرارة	الحجم الحبيبي
	(min)	(nm)	(°C)	(nm)
	30	63.3	40	66.8
	60	66	55	65
	90	77.6	70	63.9



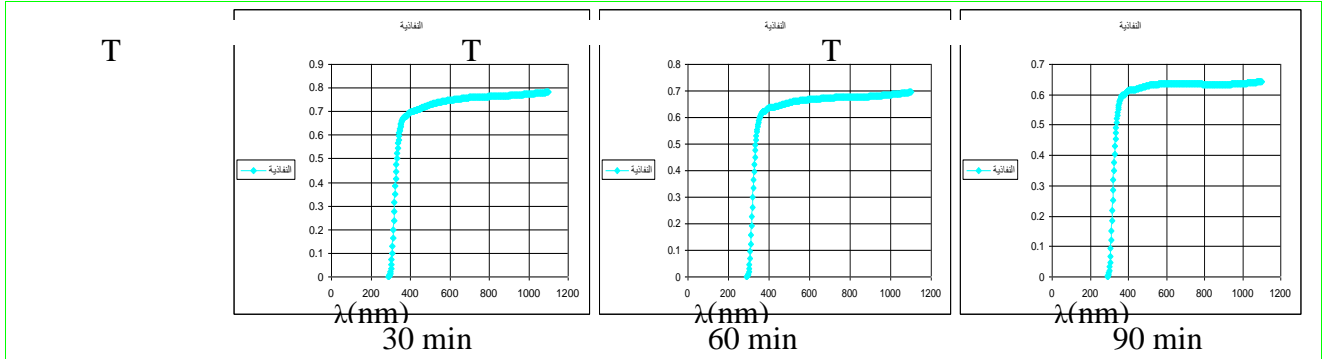
الشكل 5: صور مجهر القوة الذرية عند أزمان ترسيب مختلفة: (a) ببعدين (2-D) (b) بثلاثة أبعاد (3-D)



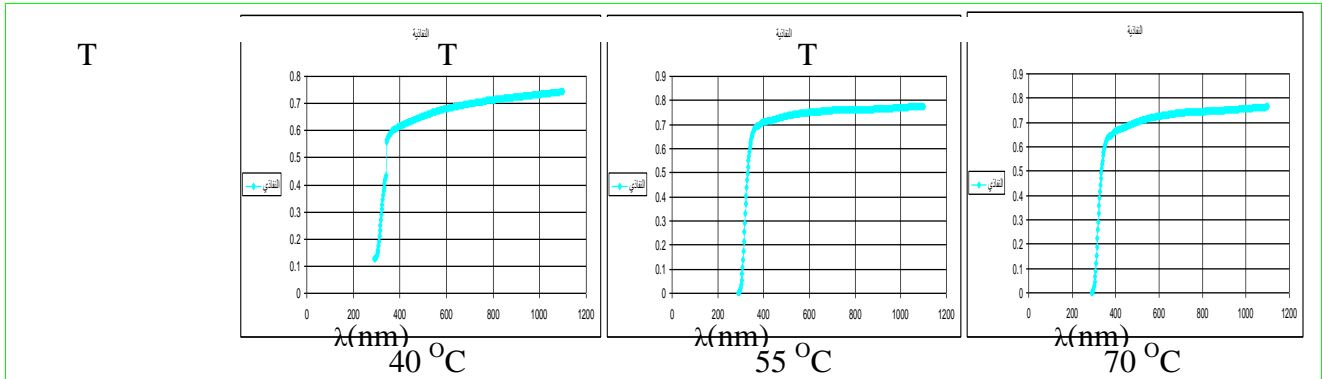
الشكل 6: صور مجهر القوة الذرية عند درجات حرارية مختلفة: (a) ببعدين (2-D) (b) بثلاثة أبعاد (3-D)

الخواص البصرية النفاذية

تم قياس قيم النفاذية من خلال جهاز المطياف مباشرةً وقد تم رسم جميع المنحنيات نسبة للطول الموجي كما موضح بالأشكال (7 و 8) حيث يلاحظ نقصان النفاذية بزيادة زمن الترسيب نتيجة زيادة سمك الغشاء، بينما يلاحظ بزيادة درجة الحرارة فأن قيمة النفاذية تزداد ثم تتناقص وهذا ربما يعود الى التأثير الكبير للحرارة على التفاعل الكيميائي.



الشكل 7: قيم النفاذية كدالة للطول الموجي عند أزمان ترسيب مختلفة



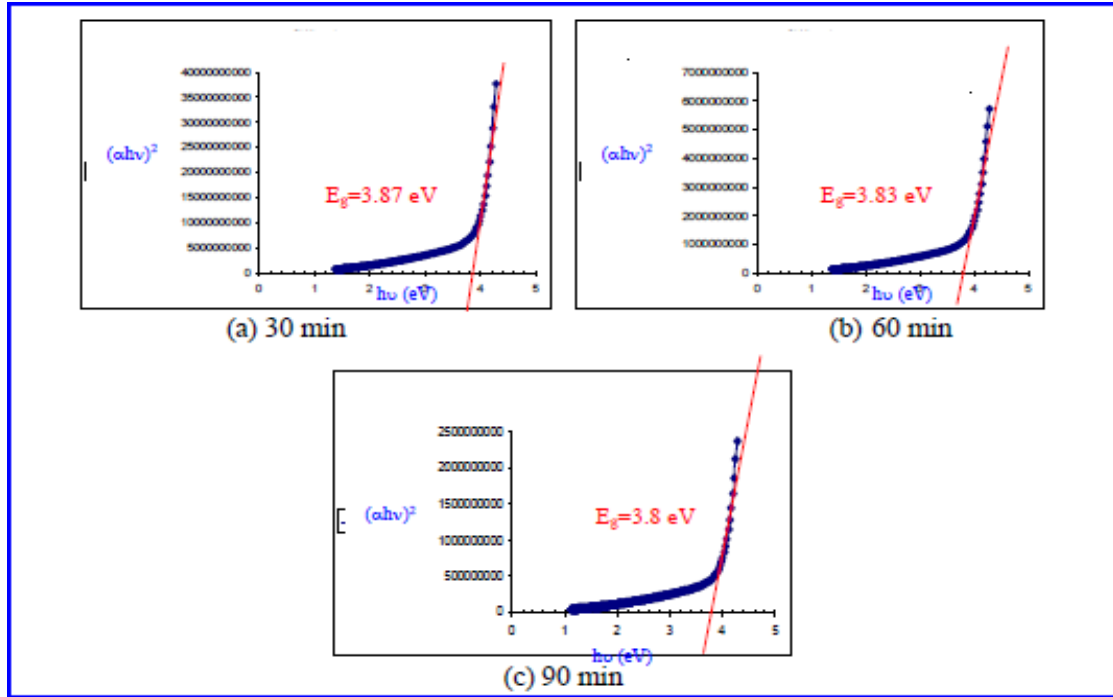
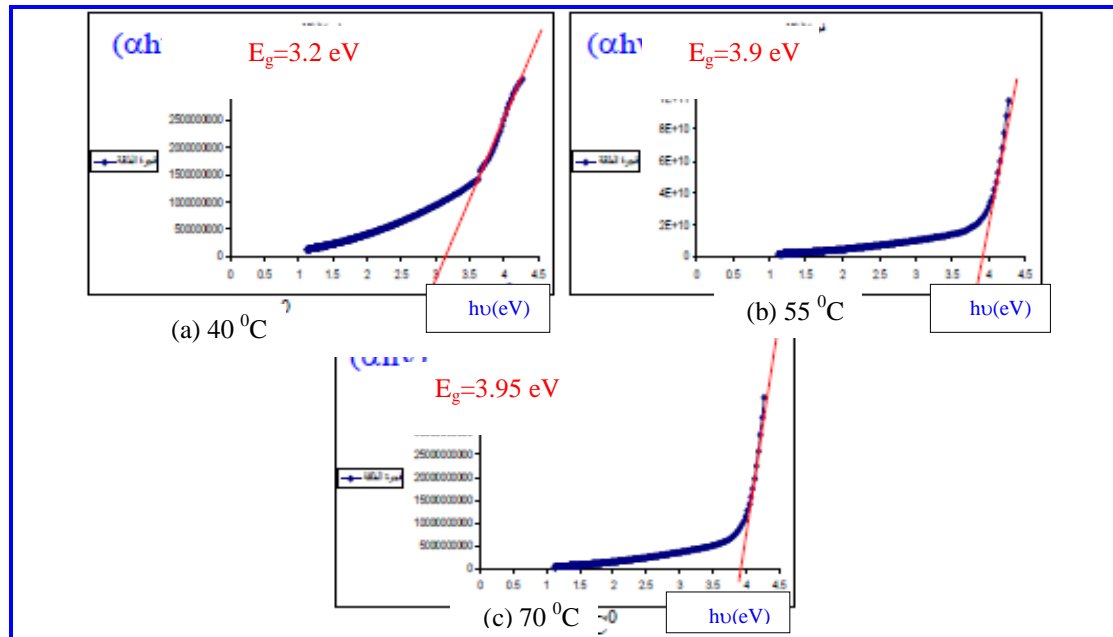
الشكل 8: قيم النفاذية كدالة للطول الموجي عند درجات حرارية مختلفة

فجوة الطاقة (Eg):

تعرف فجوة الطاقة على أنها أقل طاقة لازمة لإنتقال الألكترون من قمة حزمة التكافؤ الى قعر حزمة التوصيل (ناصر و منصور، 2012)، حيث يمكن إيجاد فجوة الطاقة المباشرة من خلال المعادلة (3). كما يمكن تقييم فجوة الطاقة (Eg) للأغشية بأسلوب قياسي من خلال رسم مخطط $(\alpha h\nu)^2$ بوصفه دالة لطاقة الأشعة الساقطة، إذ إن امتداد الجزء المستقيم من المنحني حتى يقطع محور الطاقة عند $(\alpha=0)$ يُعطينا قيمة فجوة الطاقة (Eg) كما في الأشكال (9 و 10). ومن هذه الأشكال نجد أن فجوة الطاقة تقل بزيادة زمن الترسيب ويرجع السبب في ذلك الى أن سمك الغشاء يزداد بزيادة زمن الترسيب مما يزيد من المستويات الموضعية بين حزمتي التكافؤ والتوصيل وبالتالي تقل قيمة فجوة الطاقة، بينما نجد أن فجوة الطاقة تزداد بزيادة درجة الحرارة ويرجع السبب في ذلك الى أن سمك الغشاء يقل بزيادة درجة الحرارة وعليه تقل المستويات الموضعية بين حزمتي التكافؤ والتوصيل وبالتالي تزداد قيمة فجوة الطاقة. والجدول (3) يوضح قيم فجوة الطاقة ولجميع الحالات.

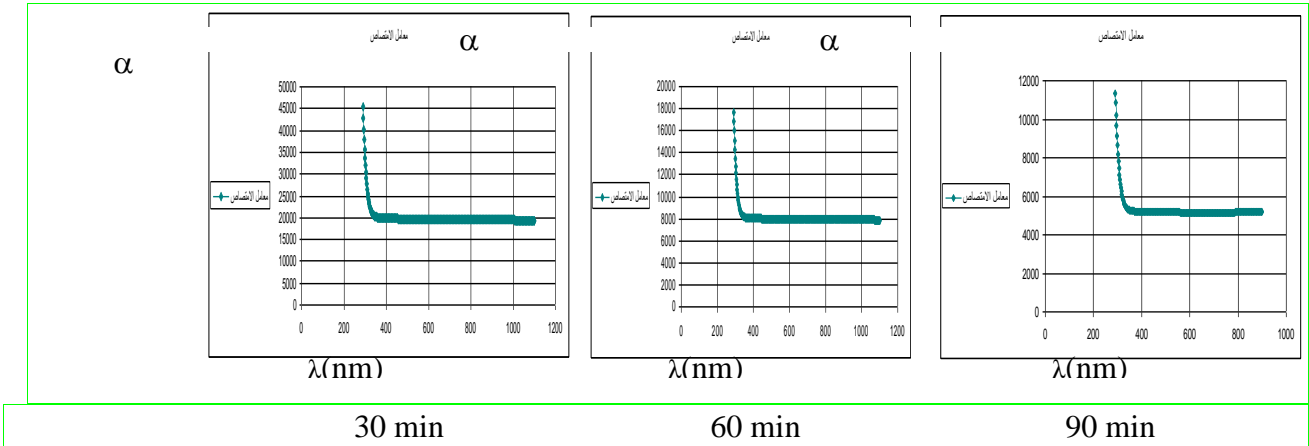
الجدول 3: علاقة فجوة الطاقة بتغير زمن الترسيب ودرجة الحرارة

ZnS Nano Film	زمن الترسيب (min)	فجوة الطاقة E_g (eV)	درجة الحرارة ($^{\circ}C$)	فجوة الطاقة E_g (eV)
	30	3.87	40	3.2
	60	3.83	55	3.9
	90	3.8	70	3.95

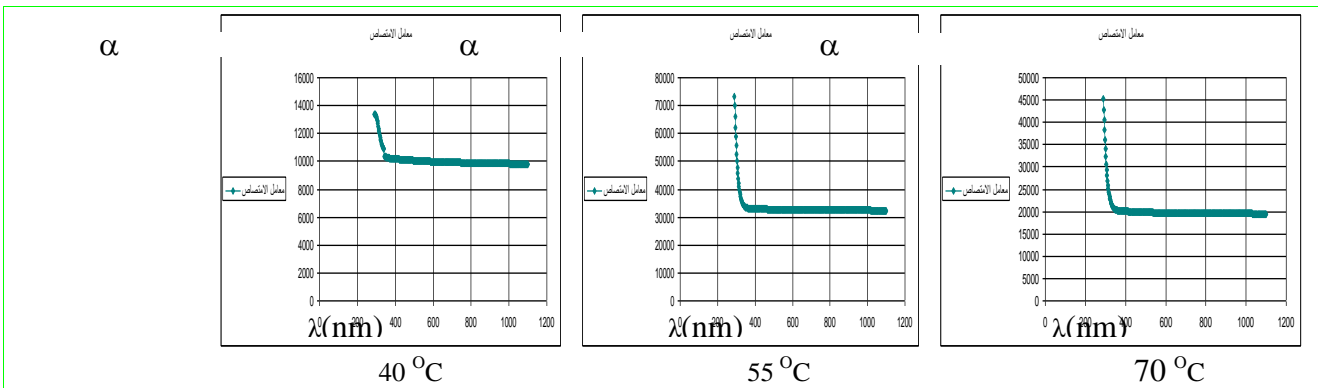
الشكل 9: التغير في قيم $(\alpha hv)^2$ مع طاقة الفوتون الساقط عند أزمان ترسيب مختلفةالشكل 10: التغير في قيم $(\alpha hv)^2$ مع طاقة الفوتون الساقط عند درجات حرارية مختلفة

معامل الامتصاص

تم حساب قيم معامل الامتصاص باستخدام المعادلة (1) وقد تم رسم جميع المنحنيات نسبة للطول الموجي ومن ملاحظة الأشكال (11 و 12) نلاحظ نقصان معامل الامتصاص بزيادة زمن الترسيب، وزيادته بزيادة درجة الحرارة ويرجع سبب ذلك الى أن معامل الامتصاص يتناسب عكسياً مع سمك الغشاء وحسب المعادلة (1).



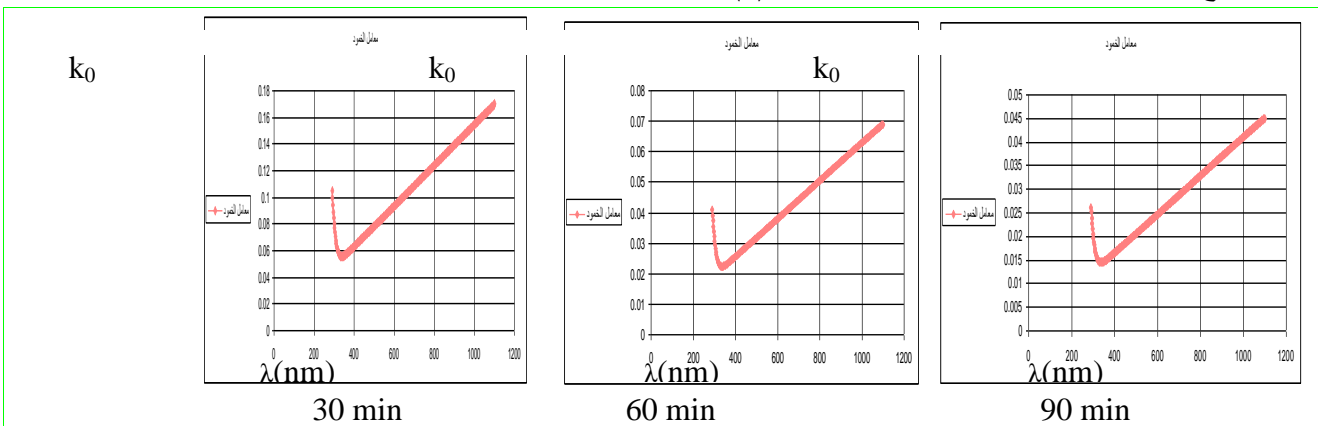
الشكل 11: قيم معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي عند أزمان ترسيب مختلفة



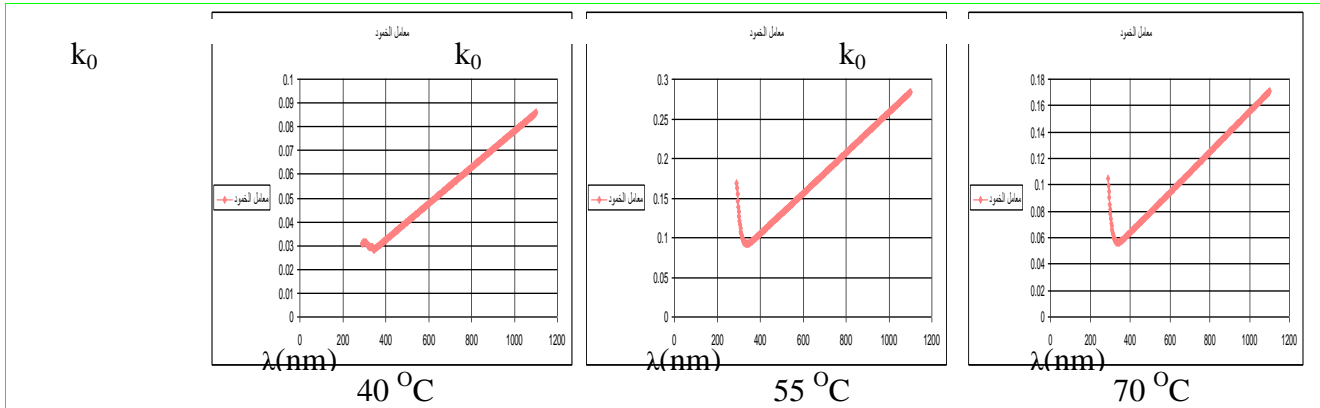
الشكل 12: قيم معامل الامتصاص كدالة للطول الموجي عند درجات حرارية مختلفة

معامل الخمود

تم حساب قيم معامل الخمود باستخدام المعادلة (2) وقد تم رسم جميع المنحنيات نسبة للطول الموجي ومن ملاحظة الاشكال (13 و 14) نلاحظ نقصان معامل الخمود بزيادة زمن الترسيب، وزيادته بزيادة درجة الحرارة ويعزى ذلك الى تناسب معامل الخمود مع معامل الامتصاص طردياً وحسب المعادلة (2).



الشكل 13: قيم معامل الخمود كدالة للطول الموجي عند أزمان ترسيب مختلفة



الشكل 14: قيم معامل الخمود كدالة للطول الموجي عند درجات حرارية مختلفة

الاستنتاجات

أدى زيادة زمن الترسيب إلى تقليل قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح بينما أدت زيادة درجة الحرارة إلى زيادة قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح، كما لوحظ أن زمن الترسيب ودرجة الحرارة لهما تأثير واضح على بقية الثوابت البصرية (النفاذية، معامل الأمتصاص، معامل الخمود) إذ تقل هذه الثوابت بزيادة زمن الترسيب وتزداد بزيادة درجة الحرارة.

المصادر العربية

- الجمال، يحيى نوري؛ ال فليح، رنا زياد (2006). الخواص الكهربائية للمتسعات ذات الغشاء الرقيق من السبائك البوليميرية، مجلة علوم الرافدين، 17(2)، 33-44.
- ناصر، باسل هاشم؛ منصور، ميخائيل عيسى (2012). دراسة الخصائص الفيزيائية لأغشية أكسيد الخارصين المطعمة بالأنتيمون والمحضرة بطريقة الترسيب البخاري الكيميائي. مجلة علوم الرافدين، 23(3)، 163-79.

المصادر الأجنبية

- Abdullah, H.; Saadah, N.; Shaari, S. (2012). "Effect of Deposition Time on ZnS Thin Films Properties by Chemical Bath Deposition (CBD) Technique". Malaysia. 1088 p.
- Chandran, A.; Francis, N.; Jose, T.; George, K.C. (2010). Synthesis, structural characterization and optical band gap determination of ZnS Nano- particles. *Changanacherry*, XVII(1), 17-21.
- Divya, A.; Reddy, B.K.; Sambasivam, S.; Sreedhara, P. (2011). Photolumin- essence and EPR studies of ZnS Nanoparticles Co-Doped with Mn and Te. *India*, 3(1), 639.
- Eya, D.O.; Ekpunobi, A.J.; Okeke, C.E. (2005). Structural and optical properties and applications of Zinc Oxide thin films prepared by chemical bath deposition technique. *Pac. J. Sci. & Tech.*, 6 (1).
- Fang, X.; Zhai, T.; Gautam, U.K.; Li, L.; Wu, L.; Bando, Y.; Golberg, D. (2011). ZnS nanostructures: From synthesis to applications. *China*, 56,177.
- Gayou1, V.L.; Salazar-Hernández, B.; Delgado Macuil, R.; Zavala, G.; Santiago, P.; Oliva, A.I. (2010). Structural studies of ZnS nano particles by high resolution transmission electron microscopy. *J. Nano Research*. 9, 125- 132, México.
- Guixiang, Q. (2009). "Controlled Fabrication, Characterization and Properties of One-dimensional Semiconductor Nanostructures from and on Metal Substrates". Hong Kong
- Li, L.S.; Alivisatos, A.P. (2003). Semiconductor nanorod liquid crystals and their assembly on a substrate. *Adv. Mater.*, 15, 408.
- Ma, C.; Moore, D.; Ding, Y.; Li, J.; Wang, Z.L. (2004). Nanobelt and nanosaw structures of II-VI semiconductors. *Int. J. Nanotechnology*, 1(4).

- Nadeem, M.Y.; Ahmed, W.; Wasiq, M.F. (2005). ZnS Thin Films – an overview. *Pakistan*, **16**(2), 105-112.
- Salleh, S.; Dalimin, M.N.; Rutt, H.N. (2010). "Structural and Surface Characterization of Cold Deposited Zinc Sulfide Thin Films". 3rd International Conference on Solid State Science and Technology, Malaysia.
- Stenzel, O. (2005). "The Physics of Thin Film Optical Spectra". An Introduction, Winzerlaer Str. 10, Germany .
- Suresh, S. (2013). Synthesis structural and dielectric properties of zinc sulfide nanoparticles. *India*, **8**(21), 1121.
- Thottoli, A.; Unni, A.K.A. (2013). Effect of polyvinyl alcohol concentration on the ZnS nanoparticles and wet chemical synthesis of wurtzite ZnS nanoparticles. India .
- Tor Ingve Aamodt (2011). "Characterization of ZnS: Cr Films for Intermediate Band Solar Cells". Teacher Education with Master of Science, Norwegian University of Science and Technology.
- Üzar, N.; Arikan, M. (2010). Synthesis and investigation of optical properties of ZnS nanostructures. *Turkey*, **34**(2), 287.
- Wang, J.; Li, Y. (2003). Rational synthesis of metal nanotubes and nanowires from lamellar structures. *Adv. Mater.*, **15**, 445.
- Xu, C.; Xue, L.; Yin, C.; Wang, G. (2003). Formation and photoluminescence properties of AlN nanowires. *Phys. Stat. Sol. A.*, **198**, 329.
- Yu-Bin, Chen. (2012). Introduction to nanotechnology-history, definition, methodology, applications, and challenges". *Nonsocial Engineering Radiation Lab*, 10 p.