

دراسة الخواص الكهربائية لأغشية ZnS

Study On Electrical Properties of ZnS thin Film

وثام سامي

جامعة القادسية – كلية التربية – قسم الفيزياء

Email: Dhiasami@ Yahoo. Com

الخلاصة :

تم في هذه الدراسة تحضير أغشية رقيقة من مادة ZnS باستخدام طريقة التبخير الحراري الفراغي وذلك بترسيب الغشاء على قواعد زجاجية وبأبعاد $(1 \times 2.6 \times 7.6)$ cm وبدرجة حرارة 300°C ، حيث تم قياس بعض الخواص الكهربائية مثل التوصيلية الكهربائية والمقاومة النوعية، وبما أن درجة الحرارة تعتبر واحدة من أهم المعلمات التي تؤثر في الخواص الفيزيائية لأشباه الموصلات فقد تم دراسة اثر التلدين على تلك الخواص وكذلك تم بيان نوعية حاملات الشحنة من خلال دراسة علاقة التيار والفولتية باستخدام تجربة هول.

Abstract:

Zinc Sulfide (ZnS) thin film was prepared *Vacuum Evaporation* technique . Glass substrates with $(1 \times 2.6 \times 7.6)$ cm were used. The substrate temperature was 300°C and seems to be One of the more important parameters affecting the physical properties of the semiconductor. Electrical properties such as conductivity , resistivity are measured. Then the effect of Pliable on the conductivity is study. Furthermore, By used relation between Voltage and Current in Hall – effect the type transportations Charge is shown.

1 – المقدمة

إن دراسة خواص أية مادة على شكل أغشية رقيقة من المواضيع المهمة جدا"، إذ إن المادة عندما تكون بشكل غشاء رقيق تمتلك استعمالات وتطبيقات مختلفة خاصة في الدوائر الكهربائية المتكاملة والحاسبة وفي الخلايا الشمسية والضوئية حيث إن جميع الأجهزة الإلكترونية الحديثة تعتمد اعتمادا كليا " في عملها على مواد ذات خصائص فيزيائية وكيميائية خاصة بالمواد شبه الموصلة التي تمتلك خواص العوازل عند درجات الحرارة المنخفضة (الصفر المطلق) ولها القابلية على التوصيل الكهربائي عندما ترتفع درجة حرارتها إلى حدٍ معين⁽¹⁾. وقد حظت دراسة هذه الأغشية باهتمام الفيزيائيين منذ أكثر من قرن ونصف تقريبا" ابتداء من عام (1838) إذ حضر أول غشاء رقيق صلب بطريقة التحليل الكهربائي (Electrolysis)⁽²⁾

تعتبر مادة ZnS (Zinc Sulfide) واحدة من أهم المعادن التي لها أهمية كبيرة في تطبيقات الخلايا الشمسية والدوائر الكهرو بصرية لكونها تمتلك فجوات الطاقة المباشرة⁽³⁾ ، فقد بين الباحث Lokhande وجماعته⁽⁴⁾ من خلال دراسته لغشاء ZnS بطريقة الترسيب الكهربائي من المسار الحامضي على قواعد مختلفة أن فجوة الطاقة للغشاء ZnS هي 3.55eV. وفي عام 1876 قام (Adams) بتحضير أغشية رقيقة ملاصقة لطبقة البلاتينيوم ودراسة خواصها البصرية والكهربائية، وفي عام (1887) توصل العالم (نارولد) الى إمكانية تبخير المعادن باستخدام تقنية التبخير الحراري في الفراغ (Vacuum Evaporation) عن طريق تسخين سلك من البلاتينيوم⁽⁵⁾. واستمرت بحوث مكثفة وموسعة للتعرف على خواص المواد شبه الموصلة وتركيبها وبنائها (البلوري) وإمكانية الاستفادة القصوى منها عمليا" وأثمرت هذه البحوث عن تصنيع المقومات (Rectifiers) عام 1886 والثنائيات (Diode) والثنائيات الضوئية (Photodiode) والترانزستورات عام 1946⁽¹⁾ .

2 – الجزء النظري

(1 – 2) مركبات أشباه الموصلات الثنائية

هناك مواد تظهر صفات عناصر أشباه الموصلات حيث يمكن التحكم بخواصها الكهربائية والبصرية بتنوع المواد المستخدمة في تركيبها حيث يعتمد بناء المركبات على استخدام نوعين أو أكثر من عناصر الجدول الدوري بالاستناد إلى التوازن المتكافئ للعناصر الداخلة في المركب وتكوين مدارات مغلقة من ثمانية الكترونات⁽⁶⁾. والجدول (1 – 1) يبين مجموعة من عناصر الجدول الدوري التي تمثل مجموعة من العناصر التي يمكن أن تشكل مواد شبه موصلة .

جدول (1 - 1) يمثل مجموعة من عناصر الجدول الدوري

I	II	III	IV	V	VI
		B	C	N	O
		Al	Si	P	S
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
Au	Hg	Ti	Pb	Bi	Po

تعد المجموعة (IV - VI) و (II - VI) من ضمن مجاميع أشباه الموصلات الثنائية وهي تظهر صفات فيزيائية واسعة، حيث تتميز هذه المجاميع بتركيب بلوري زنكي يشبه تركيب الماس إلا أن الأساس في تركيب الماس يتكون من ذرتين متشابهتين، والأساس في التركيب الزنكي لهذه المجاميع يتكون من ذرتين مختلفتين مثل الكبريت (S) والارصين (Zn) (7). الجدول (2 - 1) يبين بعض الخواص الفيزيائية للمركب ZnS (8)

الجدول (2 - 1) يبين بعض الخواص الفيزيائية للمركب ZnS (8)

Properties	Group	Crystal Structure	Energy Gap (eV)	Color	Density (g/ cm ³)
ZnS	II-VI	A=Cubic Zinc Blend b-Hexagonal Wurtzite	E _g =3.53	Yellowish Brown to Black	3.9 , 4.2

(2 - 2) ميكانيكية التوصيل الكهربائي في أشباه الموصلات

تكون ميكانيكية التوصيل الكهربائي ناتجة بسبب فعل حدود الحبيبات (Grain Size) وان هذه الحدود للحبيبات للمركبات من أشباه الموصلات تختلف كثيراً عن أشباه الموصلات بما يتعلق بانتقال حاملات الشحنة وكذلك فان هذه الاختلافات ناتجة بسبب اختلاف حجم الحبيبات نفسها أيضاً⁽³⁾، بالإضافة إلى انه قد يحصل تغير حاد في الخواص التركيبية والكهربائية لحدود هذه الحبيبات عند تلوثها ببعض الشوائب الطارئة، حيث يمكن تغيير نوعية توصيلية هذه المركبات من خلال إضافة شوائب فمثلاً عند إضافة شوائب أحادية التكافؤ مثل النحاس والفضة سوف نحصل على زيادة في عدد الفجوات عند إحلالها محل أيون ثنائي التكافؤ في المركب أي نحصل على نوع p-type وتكون هذه الشوائب عبارة عن ذرات قابلة (Acceptor Atoms)، وعند إحلال شوائب ثلاثية التكافؤ مثل (In - Al) محل أيون ثنائي التكافؤ في المركب سوف نحصل على زيادة في عدد الإلكترونات أي نحصل على نوع n - type وهذه الذرات عبارة عن ذرات مانحة (Donor Atoms) (10:9). كما وجد Mathew et al ان درجات الحرارة العالية للطبقة السفلية التي تستعمل كقواعد لترسيب الغشاء تعمل على توسيع حجم هذه الحبيبات وبالتالي زيادة نعومة السطح⁽¹¹⁾. كما ان لحدود الحبيبات تأثير يسيطر على انتقال حاملات الشحنة ويمكن وصف حركية هذه الحبيبات بموجب المعادلة التالية:

$$\mu_g = q \text{ g/m}^* = \lambda_g / m^* v \dots \dots \dots (2)$$

حيث أن λ_g معدل المسار الحر لحاملات الشحنة.

ترتبط طاقة التنشيط (E_{act}) مع التوصيلية الكهربائية (σ) وفقاً للعلاقة التالية:

$$\sigma = \sigma_o \exp (- E_{act} / KT) \dots \dots \dots (3)$$

حيث أن T درجة الحرارة المطلقة، K ثابت بولتزمان، وان قيمة E_{act} تأخذ هنا أكثر من قيمة خلال عملية التسخين وتكون على مرحلتين:

المرحلة الأولى: تكون على اللقفز بين المستويات المقيدة في الفجوة .

المرحلة الثانية: يكون التوصيل على أساس انتقال حوامل الشحنات من حافة الحركية إلى المستويات غير مقيدة أو ممتدة داخل فجوة الطاقة.

ان هدف هذا البحث هو تعيين معامل هول وحساب قابلية الحركة لنقلات الشحنة لتعين عدد ناقلات الشحنة في وحدة الحجم ونوعيتها (p or n) وفقاً لتأثير هول فان سبيل الإلكترونات يتحرك بسرعة انجراف (V_e) عند تسليط مجال مغناطيسي (B) على شريحة فلزية تنتج قوة لورنتز وفقاً للمعادلة التالية:

$$F = e (E_n + B \times V) \dots \dots \dots (4)$$

ووفقاً لقاعدة الكف اليمنى فان هذه الإلكترونات تنحرف نحو الأسفل من الشريحة ونتيجة لذلك يحدث نقص في الإلكترونات في الطرف العلوي فيصبح موجباً وباستمرار هذا الانجراف تتجمع الشحنات في الطرفين حتى تصل إلى حالة التوازن

عندما تصبح القوة المتولدة في هذا المجال (مجال هول) (F_n) والمؤثرة على الناقلات مساوية إلى القوة التي يولدها المجال المغناطيسي F_B وفقاً للمعادلة

$$eE_n = -eB \times V \dots\dots\dots (5)$$

حيث أن V سرعة الناقل وقيمة الشحنة على الناقل على التوالي. وحيث أن سرعة الشحنة تعطى وفقاً للعلاقة التالية

$$V = J / n_e \dots\dots\dots (6)$$

حيث أن J هنا هي كثافة التيار الكهربائي لوحدة المساحة وان n : عدد ناقلات الشحنة، فتصبح قيمة E_n محسوبة كالتالي.

$$E_n = -B J / n_e \dots\dots\dots (7)$$

وأن E_n تحسب وفقاً لعرض الشريحة (d) كالتالي:

$$E_n = V_n / d \dots\dots\dots (8)$$

$$R_H = -I / ne \dots\dots\dots (9)$$

ووفقاً لتعريف هول للمواد الشبه الموصلة فان

and

$$R_H = (V_n / I) * (t / B) \dots\dots\dots (10)$$

حيث أن t : سمك النموذج وبذلك يمكننا تعيين قابلية التوصيل الكهربائي كالتالي⁽¹²⁾:

$$\sigma = \mu / R_H \dots\dots\dots (11)$$

3 - الجزء العملي

تم إتباع الخطوات الآتية قبل عملية ترسيب الغشاء على قواعد زجاجية وبأبعاد $(2.6 * 7.6) \text{ cm}^2$.

أولاً: تنظيف وحدة التغطية ومحتوياتها جيداً للتخلص من الرواسب المادية الموجودة فيها بواسطة ورق تنظيف خاص مع كحول عالي النقاوة قبل غلق وحدة التغطية وإجراء عملية التفريغ حتى الوصول إلى الضغط المطلوب.

ثانياً: تنظيف حوض التسخين بواسطة الكحول النقي للتخلص من الشوائب كذلك.

ثالثاً: تنظيف القواعد الزجاجية بمحلول ملون بنسبة (10%) مادة زيتية نوع (RBS50) و(90%) من الماء المقطر وبعدها توضع في جهاز فوق الصوتية ولمدة 15 دقيقة.

رابعاً: تجفيف القواعد في فرن لمدة (10 min) وبدرجة حرارة (30°C).

خامساً: وضع القواعد في حاويات بلاستيكية وحفظها لحين استخدامها.

سادساً: نقوم بتفريغ المنظومة من الهواء باستخدام المضخة.

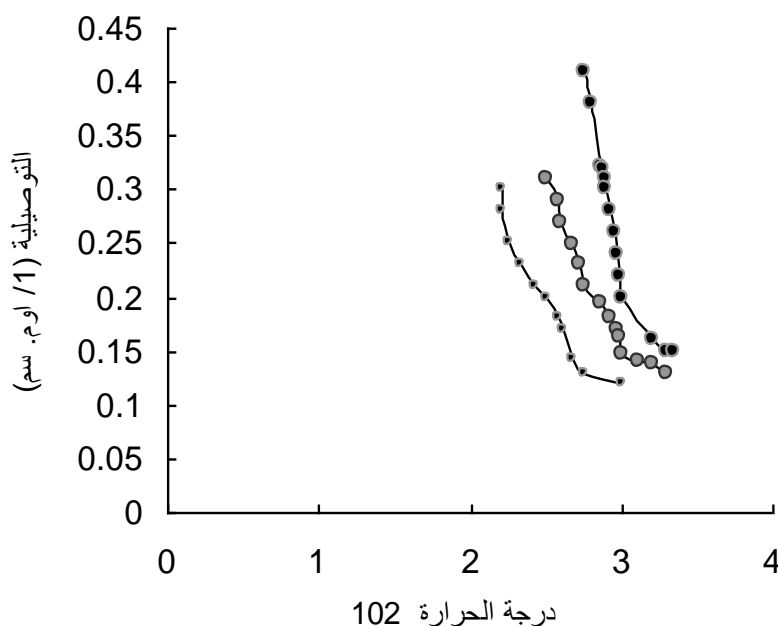
سابعاً: بعد إكمال تحضير القواعد وحويض التبخير (Boat) نضع كمية من (ZnS) في أل (Boat) كما نثبت القواعد في الجزء الآخر من المنظومة

ثامناً: يتم صهر المادة عن طريق امرار تيار كهربائي في الحويض (Boat) الذي توضع فيه المادة المراد تبخيرها وعلى بعد $R = (17 \pm 1) \text{ cm}$ من القواعد.

تاسعاً: بعد إكمال تحضير الأغشية الرقيقة وبدرجة حرارة المختبر يتم تسخين (تلدن) الأغشية المحضرة بدرجات حرارة $(100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450)^\circ\text{C}$

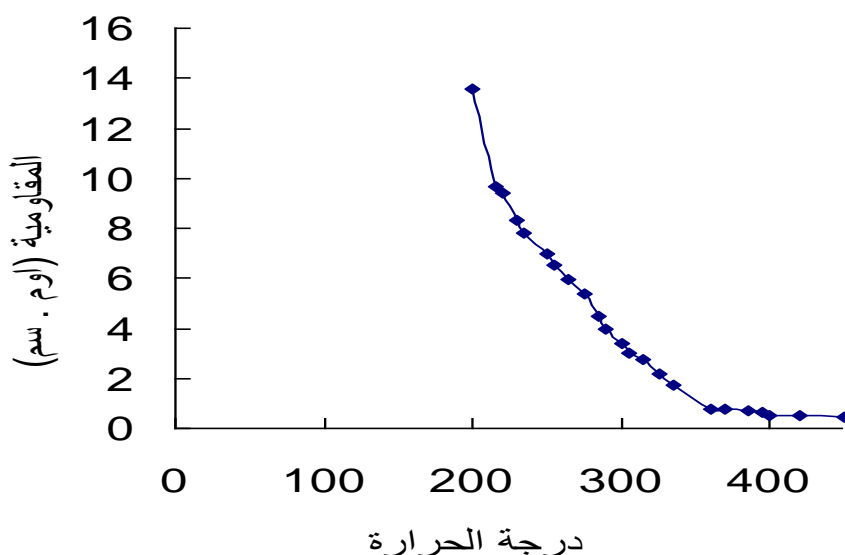
4 – النتائج والمناقشة

تمت دراسة التوصيلية مع تغير درجة الحرارة وذلك بتلدن الغشاء عدة مرات ودراسة عدد مرات التسخين على التوصيلية عند درجة حرارة 300°C كما في الشكل (1).



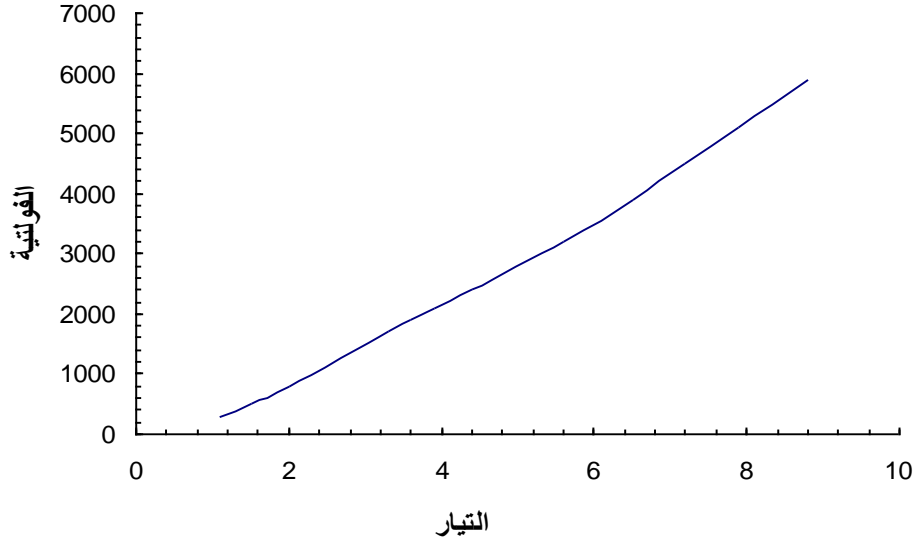
شكل (1) دراسة تأثير درجات التلدين على التوصيلية عند درجة 300C بتسخين الغشاء ثلاث مرات

يبين الشكل أعلاه إن التوصيلية في التسخين الأول كانت قيمتها $(0.122 \text{ } 1/\Omega.\text{cm})$ وفي الثاني $(0.1561/\Omega.\text{cm})$ وفي الثالث $(0.143 \text{ } 1/\Omega.\text{cm})$ ، وذلك يعني أن خواص الغشاء تعتمد على العيوب التي تؤثر على الخواص الكهربائية ويتم التخلص من العيوب بعملية التلدين. ومن القياسات الكهربائية الأخرى حساب التغير الحاصل في المقاومة كما مبين في الشكل (2)



شكل (2) التغير الحاصل في المقاومة مع درجة حرارة غشاء ZnS النقي

يتبين من الشكل (2) إن مقاومة الغشاء النقي المحضر ($13.6 \Omega \cdot \text{cm}$) عند درجة حرارة 200°C تهبط إلى (0.45) عند درجة حرارة 450°C . إن هبوط المقاومة عند زيادة درجات الحرارة يعزى إلى نمو حجم الحبيبات التي يتكون منها الغشاء مما يؤدي إلى زيادة المسار الحر للإلكترونات، وهذا يتطابق مع ما قام به الباحث Mathew et al حيث بين إن درجات الحرارة العالية للقواعد الزجاجية يؤدي إلى زيادة حجم الحبيبات وبالتالي نقصان في قيمة المقاومة. كما تم أيضاً بيان نوعية حاملات الشحنة من خلال دراسة علاقة التيار و الفولتية باستخدام تجربة هول كما في الشكل (3)



شكل (3) علاقة الفولتية والتيار عند دراسة تأثير هول

References

- 1-R.A.Smith, "Semiconductors", 2nd Edition, (Cambridge University press), (1987).
- 2-K.L.Chopra, "Thin Film Phenomena's Technology", McGraw-Hill Comp, New York, (1970)
- 1-L.L.Kazmerski, "Electrical Properties of Polycrystalline Semiconductor Thin Film", 1980.
- 3 – L. L. Kazmerski, "Electrical Properties of Polycrystalline Semiconductor Thin Film", 1980.
- 4-Sameer Sapra, J.Nada, A.A nand, S.V.Bhat, and D.D sarma, "Optical and Magnetic Properties of Manganese Doped Zinc Sulfide Nano Clusters", India Institute of Science, Bangalore, (2002).
- 5- J.G.Simmons, "Conduction in Thin Dielectric Film", J.Appl. Phys., Vol.4, P:613-630, (1971).
- 6 -S.M.Sze, Physics of Semi Condyctor Device, John wiley and Sons, Inc. New York, (1985).
- 7-L.Paulinj, Natyre of Chemical Pond, Covnell Univ.press, (1960).
- 8-Jinwoo Cheon and Jeffrey I.Zink, J.Am.Chem.Soc., Vol.119, P:3838-3839, (1997).
- 9-O.B.Holt, "Thin Solid Film", Vol. 24, P:1, (1974).
- 10-T.M.Razykov, "Thin Solid Film", Vol.164, P:301, (1988).
- 11 - A.Ashour, "Physical Properties of Spray Pyrolysed CdS Thin Films", 2003, P:554
- 12 – R. Hill, "Thin Film Solar Cell", 1978.