دراسة تاثير طريقة التحضير في الخصائص التركيبية للأغشية الرقيقة (PbS)

ياسر اسماعيل حميد
قسم العلوم،كلية التربية الاساسية،جامعة ديالى

استلم البحث في 7 كانون الاول 2009
قبل البحث في 9 اذار 2010

الخلاصة

تم في هذا البحث تحضير غشاء PbS بطريقتي التبخير الحراري في الفراغ والتحلل الكيميائي الحراري .
درست الخصائص التركيبية لأغشية PbS من خلال قياسات (XRD). وتبين ان نمو أغشية PbS ظهر بشكل مكعبي متعدد البلورات (Polycrystalline cubic) بقمة حادة سائدة باتجاهية(200)، حسب ثابت الشبيكة (a) وكانت قيمته Å(5.9358) للاغشية المحضرة بطريقة التبخير الحراري و (Å 5.969-2.978) للاغشية المحضر بطريقة التحلل الكيميائي عند درجة حرارة (553K , 573K) على التوالي . كما وجد أن حجم الحبيبة لاغشية(PbS) المحضرة بالتبخير هو Å(335.81) بينما في الاغشية المحضر بطريقة التحلل الكيميائي كانت قيمة الحجم الحبيبي (152.15) Å.

الكلمات المفتاحية: درست الخصائص التركيبية للأغشية الرقيقة (PbS)

الجانب النظري

تعد تقنية الأغشية الرقيقة أحدى أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات، وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خصائصها الفيزيائية، كما ساهم استخدام تكنولوجيا الفراغ في تطور استخدامات الأغشية الرقيقة بشكل كبير جداً [1].

تدخل الاغشية الرقيقة في تصنيع الخلايا الشمسية [2]، كما تدخل في صناعة الكواشف الكهروبصرية ضمن مديات طيفية محددة. كما ان طول الآصرة (Pb-S) هي (2.97Å)، ويوجد في الطبيعة بلورات كبيرة منتظمة (Galena) ومنتشرة بشكل واسع في كل مكان من العالم وهو الخام الأكثر أهمية للرصاص، ويملك ميزة فلزية (agrey-blue) وكثافة بحدود (7.6 g/cm3) [3]. وكبريتيد الرصاص مادة مستقرة لاتتغير، وتمتلك ضغط بخار بحدود (20 mmHg) عند (1000 °C) ويغلي عند درجة حرارة (1200°C)، وان العديد من المركبات العضوية المعروفة تمتلك آصرة (Lead-Sulphide) التساهمية[3].

قام (Chaudhuri) [4] (1981) بتحضير اغشية (PbS) المرسبة على قواعد من الزجاج بعملية الغمر الجاف ، إذ اظهرت فحوصات (XRD) وجود قمم واسعة ناشئة عن الانعكاسات من (111) و(200) ، وقد كانت هذه الاغشية متعددة التبلور وتمتلك حجم حبيبي بحدود(0.01 µm) قام (زهير) [5]عام (2003) بتصنيع كاشف المفرق الهجين (PbS/Si)،باستخدام تقنية (CSP) على قواعد من السيليكون (Si) احادية التبلور باتجاهية (111) عند درجة حرارة (623 K) ،. ومن فحوصات (XRD) ظهر بان الاغشية ذي تركيب متعدد التبلور والاتجاه السائد هو (200).

تستخدم تقنية حيود الأشعة السينية أو الإلكترونات أو النيوترونات لتحديد صفة التبلور أو العشوائية للمواد، إذ يتألف نمط الحيود للبلورة الأحادية من سلسلة من النقط المضيئة لا تتغير عند الدوران($2\pi/4$) بسبب تماثل (Fourfold)[4]، أما بالنسبة الى المواد متعددة التبلور فتكون على شكل سلسلة حلقات متمركزة ذي إضاءة حادة وغير متداخلة [6]، أما بالنسبة الى المواد العشوائية فتكون حلقاتها عريضة وضعيفة الإضاءة ومتحدة المركز

إذ عند تسليط أشعة سينية ذي طول موجي أُحادي Monochromatic X-ray لمدى من الزوايا ($2\Phi_B$=6-60) على سطح الغشاء سوف تظهر قمم Peaks نتيجة لانعكاسات براك عن السطوح البلورية المتوازية التي يحصل عندها تداخل بناء (Constructive Interference) لموجات الأشعة السينية المنعكسة، ويمكن استخدام قانون براك (Bragg's law) لحساب المسافة (d) بين المستويات في الشبيكة من العلاقة الآتية [6]:

$$2d \sin \Phi_B = n \lambda \quad \ldots\ldots(1)$$

وفي حالة التركيب المكعبي (Cubic Structure) وهو النمط السائد لأغشية (PbS)، فأن النمط المكعبي يتحدد بثابت الشبيكة a-lattice constant من طيف (XRD) باستعمال الصيغة الاتية [7] :

$$1/d^2 = (h^2 + k^2 + \ell^2) / \alpha^2 \quad \ldots(2)$$

ومن معرفة d وبالاستعانة بجداول الثوابت (American Society of Testing Materials)(ASTM) (Cards) أمكن التثبت من دقة تركيب الأغشية ونوعها، وكذلك الحصول على معاملات ميلر (hkl) (Miller indices). يؤدي حجم الحبيبة Grain Size (g.s) للمواد المتبلورة دوراً مهماً في تحديد خصائص المادة، ويمكن تقديره من طيف XRD بطريقة (FWHM) Full Width at Half Maximum والتي تدعى بعلاقة شيرر [7]:

$$g.s = \lambda / B \cos \Phi \quad \ldots\ldots(3)$$

إذ : B هو عرض النصف لمنتصف القمة.

الهدف من البحث

تصنيع أغشية (PbS) بطريقتي التبخير الحراري في الفراغ والتحلل الكيميائي الحراري ، ودراسة تاثير طريقة التحضير في بعض خصائصها التركيبية .

الجانب العملي

تم في هذا البحث استخدام منظومتين وهما منظومة التبخير الحراري في الفراغ نوع Edward Speedvac (Unit) ، ومنظومة التحلل الكيميائي الحراري التي استخدمت لتحضير الأغشية الرقيقة من كبريتيد الرصاص (PbS).

تتم عملية التبخير الحراري تحت ضغط منخفض 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 الاخرى 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-2 Torr)، والنوع الاخر 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 التحلل الكيميائي الحراري استعملت كلاً من مادة نترات الرصاص Lead Nitrate ($Pb(NO_3)_2$)بعيارية (0.05) مع مادة الثايوريا $CS(NH_2)_2$ 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. اعتمدت الطريقة الوزنية في دراستنا إذ يمكن معرفة سمك الغشاء عن طريق فرق الكتلة بين القاعدة قبل الترسيب وبعده . تم في هذا البحث التعرف على طبيعة التركيب البلوري لمادة كبريتيد الرصاص(PbS) والتثبت من نوعها، ومعرفة ثابت الشبيكة ، وقياس الحجم الحبيبي من تشخيص قياسات الاشعة السينيةوبسمك(t=620 nm) للاغشية المحضرة بالتبخيروسمك(t = 247nm) للاغشية المحضرة بالتحلل الكيميائي. وقد استخدم جهاز حيود الاشعة السينية من نوع (Shimadzu) موديل (XRD 6000).

النتائج والمناقشة

يظهرالشكل (1) حيود الأشعة السينية لأغشية (PbS) المحضرة بطريقة التبخير الحراري في الفراغ، اذ يمكن أن يستدل أن الأغشية المحضرة ذو تركيب متعددة البلورات(Polycrystalline) وذو تركيب مكعبي ،وذلك بتحليل القيم العملية وفقاً إلى (ASTMCARDS) بإستعمال قائمة مرجعية الشدات للإنعكاس لجداول (PbS)،وقيست المسافات البينية ((d(hkl) لمستويات مختلفة بأستعمال قانون براك Bragg law كما في المعادلة (1)، وقورنت قيم (2θ) العملية مع ASTM CARDS وكانت قريبة منها ولوحظت قمم الانعكاسية وهي {(311),(220),(200),(111)} ، تظهر درجة عالية من التبلور مع قمة قوية حادة سائدة بأتجاهية (200) وهذه النتيجة كانت افضل مما تم التوصل اليه في الاغشية المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري عند درجة حرارة (573K , 553K) على التوالي الشكل (2,A,B) ، كذلك حسب ثابت الشبيكة Lattice constant (a) من المعادلة (2) وكانت قيم a Å(5.9358) وهذه القيمة مقاربة إلى القيم الموجودة في ASTM وهي (Å 5.9362)، وهي افضل مما تم التوصل اليه في الاغشية المحضر بطريقة التحلل الكيميائي ، إذ كانت قيم a (Å 5.969-2.978) عند درجة حرارة (573K , 553K) على التوالي ويرجع سبب الاختلاف هذا الى اختلاف ظروف التحضير و درجة الحرارة.[4,7,8,9] . يمكن تقدير الحجم الحبيبي (g.s) من اتسا ع خط الحيود بأستعمال معادلة شيرر المعتمدة على طريقة FWHM بعد تعويض القيم العملية في معادلة(3)، فقد وجد أن حجم الحبيبة لغشاء (PbS) هو Å(335.81) وهي افضل مما تم التوصل اليه في الاغشية المحضر بطريقة التحلل الكيميائي ، إذ كانت قيمة الحجم الحبيبي Å (152.15) ، إذ إن مدى الحجم الحبيبي يتغير تبعاً لدرجة حرارة الترسيب وطريقة التحضير.

،وهذا يتوافق مع الدراسات السابقة [4,7,8 ,9,10]

الاستنتاجات

1- تبين من خلال حساب الخواص التركيبية لغشاء (PbS) أن الأغشية المحضرة بالتبخير أفضل مما تم التوصل إليه في الأغشية المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري.

2- ان اغشية كبريتيد الرصاص PbS تمتلك قمة حادة سائدة وباتجاهية (200).

المصادر

1. Chopra, K. L. (1969) Thin Films Phenomena", Mc Graw Hill, London, 55-59.

2.Smith, R. A. (1987). Semiconductors", Snd Ed, Cambridge University Press, London .

3. Bahar, J.C. JR, (1973),Comprehensive Inorganic Chemistry, Pregamon Press, Great Britain,

4.Chaudhuri ,T.K.; Acharya, H.N. and Nayak, B.B.(1981) "Thin Solid Films, 83 PP.L 169-L172

5.Hussain Z. (2003). fabrication and studed the Electrical and photovoltaic properties for PbS/Si hetrojunction detector" MSc. Thesis College of Education Al-Mustansiriyah University , Baghdad

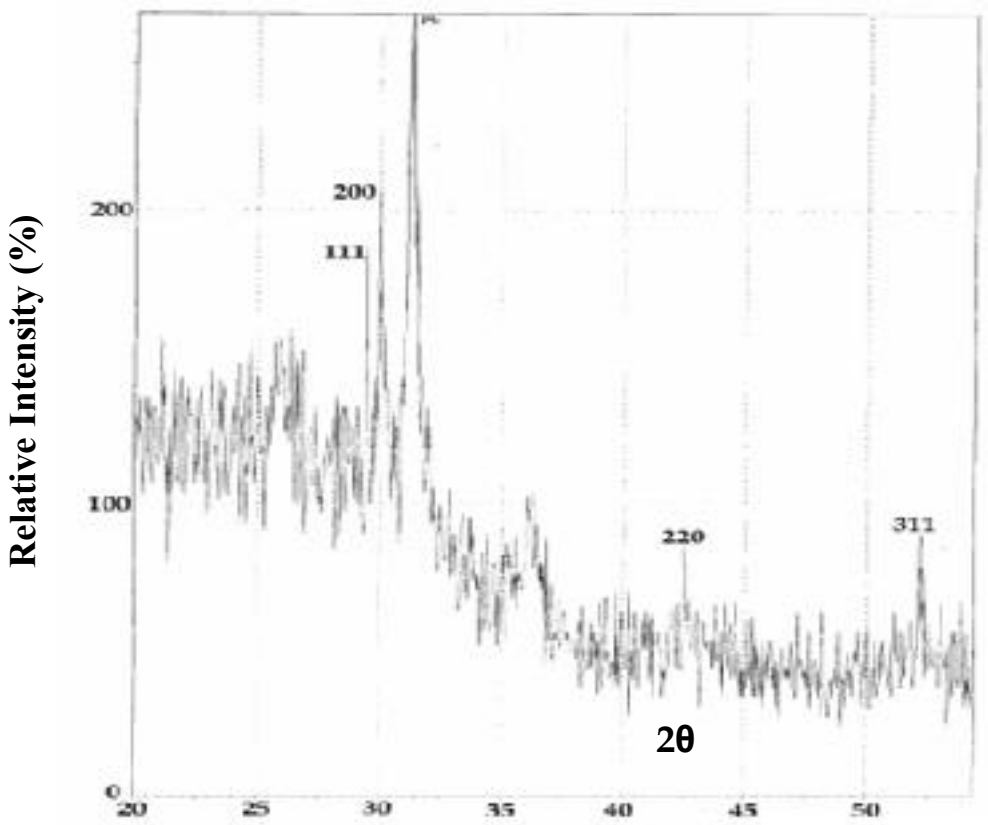
6. Kittel, C. (1976). Introduction to Solid State Physics", Fth Ed, John. Wiley and Sons, USA.

7. Sirotin, Y. and Shaskolskaya M. (1982). Fundamental of Crystal Physics, Mir Publishers, Moscow,

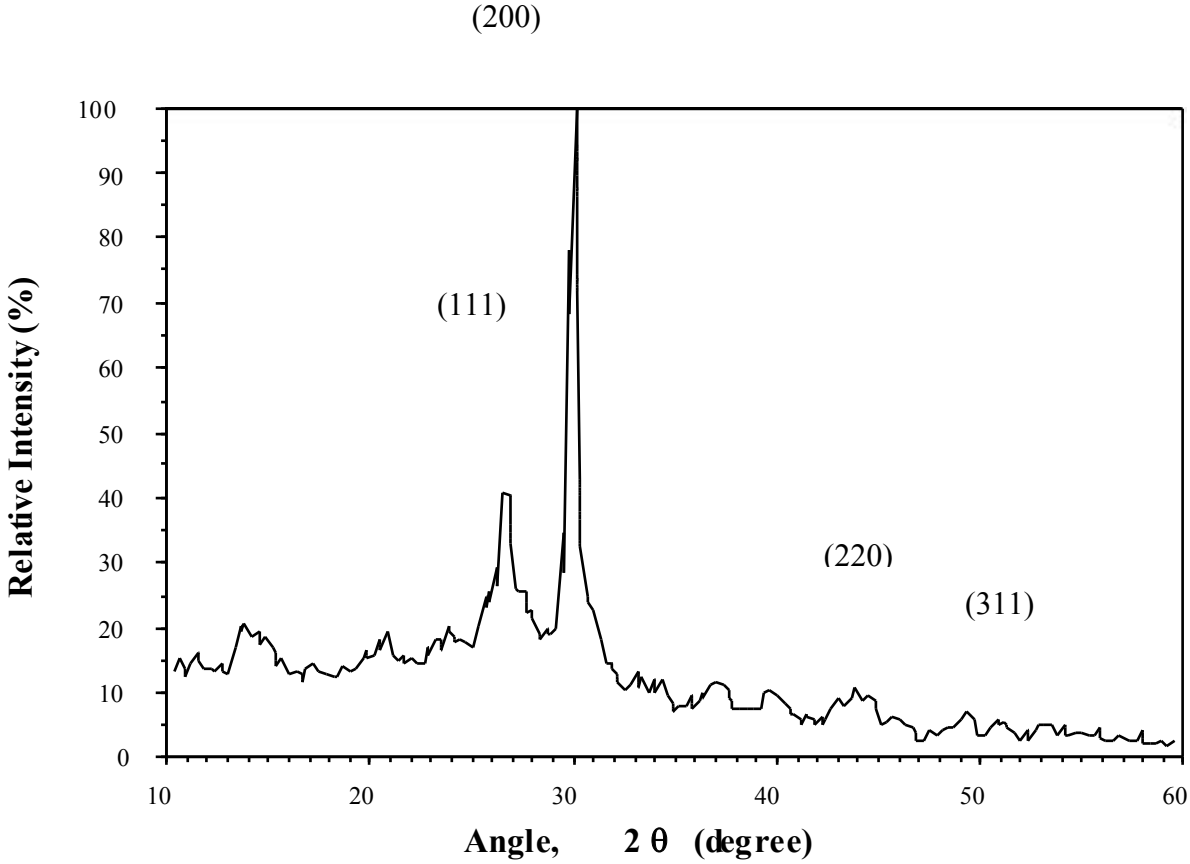
8. Judita, P. (2004), Growth Kinetics and Properties of Lead Sulfide Thin Films Deposited on Crystalline Silicon'', Summary of Doctoral Dissertation , Physical Science, Kaunas University of Technology ,

9. Eman, N. M. (2004),Fabrication of Pb_xS_{1-x} Detectors", Ph.D. Thesis, College of Science, University of Baghdad.

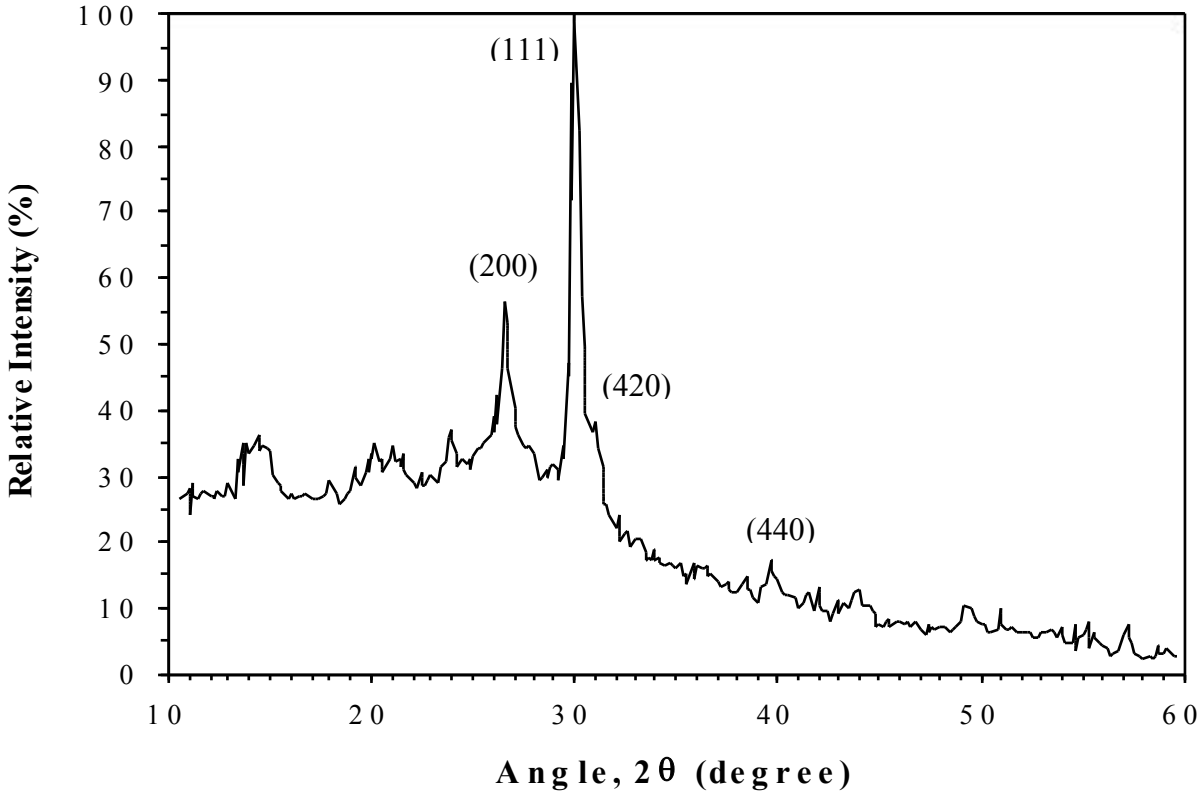
10. Jason, R.E. (2004),A Noval Single – Precursor Nanoparticles Growth Technique for Luminescent Metal Sulfide (CdS,PbS,ZnS) with Hydrophilic Modification" , Ph.D Thesis , Troy, New York ,



شكل (1): طيف الأشعة السينية لأغشية (PbS)المحضرة بالتبخير الحراري



شكل (2 A): طيف الأشعة السينية لأغشية (PbS)المحضرة بالتحلل الكيميائي الحراري عند درجة حرارة (573 K)



شكل (2 B): طيف الأشعة السينية لأغشية (PbS)المحضرة بالتحلل الكيميائي الحراري عند درجة حرارة(553 K)

Study the Effect of Method of Preparing on the Structure Properties of (PbS) Thin Films

Y. I. Hameed
Department of Science,College of Basic Education,University of Diyala

Received in December 7, 2009
Accepted in March 9 , 2010

Abstract

In this research we prepared PbS thin films with vacuum thermo evaporation process and chemical spray pyrolysis.

Structure properties were studied for PbS thin films through (XRD) measurement. PbS thin films growth appear as Polycrystalline cubic and sharp peak with directional (200) then calculated Lattice constant (a) and the values are (5.9358)Å for (PbS) films prepared by thermo evaporation , (2.978-5.969 Å) for films prepared by chemical spray pyrolysis at temperature degree (553K , 573K) sequence .Then it was found that the grain size for (PbS) thin films prepared by thermo evaporation is (335.81)Å while the grain size for films prepared by chemical spray pyrolysis is (152.15) Å .

Key Words : Structure properties were studied for PbS thin films