



## دراسة الخواص التركيبية (ZnS.PbS)

د. صبري جاسم الحار      السيد صابر جاسم محمد  
جامعة تكريت / كلية التربية      المديرية العامة لتربية صلاح الدين

تم في هذا البحث دراسة ( الخواص التركيبية ) لأغشية ( PbS ) ، ( ZnS ) المحضرة بطريقة التبخير الحراري الفراغي بسبك ( 300 ) mm لجميع الأغشية وتحت ضغط (  $10^{-6}$ -Torr ) على قواعد ( Soda glass ) في درجة حرارة الغرفة . وقد فحصت حيود الأشعة السينية فوجدت أن مادة أغشية ( PbS ) ، ( ZnS ) متعددة التبلور . وأنها ذات تركيب مكعب بدرجة حرارة الغرفة ، وحين التلدين تصبح ذات تركيب سداسي ، وأنه أدى إلى تغير في زيادة القمم وحدتها .

## المقدمة

تعتمد جميع الأجهزة الإلكترونية الحديثة اعتمادًا كليًا في عملها على مواد ذات خصائص فيزيائية وكيميائية خاصة بالمواد شبه الموصلة ، وإن علم الالكترونيات الحديث يقوم على استعمال المادة بشكل أغشية رقيقة ، فتمتلك الأغشية الرقيقة خصائص ومميزات لا تكون موجودة في تراكيب المواد الأخرى .

حظيت دراسة الأغشية الرقيقة باهتمام الفيزيائيين منذ أكثر من قرن ونصف تقريبًا ، إذ تم استعمالها في عمل بعض المرايا من تبخير المعادن مثل الفضة والألمنيوم ، واستعملت أيضًا أغشية الذهب في عملية انعكاس الإشعاع فضلًا عن استعمالها في صناعة المرشحات والطلاءات العاكسة المضادة للانعكاس والمرشحات القطعية (1.2)

## المركب ( ZnS Compound )

يعود كبريتيد الخارصين ( ZnS ) إلى المجموعتين ( II-VI ) من أشباه الموصلات ، وهو مركب مهم إذ يستعمل في Electro-Luminescence Solar Cell والتطبيقات الكهروبصرية الأخرى [3] ، وهو عبارة عن مسحوق أبيض شفاف يتكون بتركيبتين بلوريتين هما (  $\alpha$  Wurtzite ) و (  $\beta$  zinc-blend ) ، ويتغير إلى طور (  $\alpha$  ) عند ( 1293°K ) عند الضغط الجوي الاعتيادي ، ولا يذوب نهائيًا طالما أن درجة التسامي له تكون واطئة ، ويحل في الحوامض ولا يحل في الماء ، وأنه قليل السمية [ 4 ] . ويستعمل في الصناعة وعلى مدى واسع في صناعة الأصباغ والشمع والزجاج الأبيض غير الشفاف ، ويكون أساسًا في صناعة الشاشات التلفازية ، وفي تكوين اللدائن المطاطية ، ويستعمل أيضًا في إضاءة وجوه الساعات وتوجيهها ، فضلًا عن استعماله مبيدًا للفطريات ، لذا فهو يستعمل في صناعة المراهم الطبية الخاصة بذلك .

وقد وجد أن المركب ( ZnS ) يتطاير عند ( 1273K ) ، إذ يتم في مثل هذه الدرجة تشكيل البلورات الصغيرة للتركيب ( Wurtzite ) ، ويستنتج من ذلك أن ركائز الزنك تتحول قبل التسامي أو عند التسامي إلى شكل ( Wurtzite ) ، لذا يعدُّ التعديل السداسي استقرارًا للتكوين عند الدرجات الحرارية العالية [5] .

يكون تركيب كبريتيد الزنك أو ما يسمّى بركائز الزنك مشابهًا لتركيب الماس ، والاختلاف الوحيد هو أن الأساس في حالة ( ZnS ) مكون من ذرتين مختلفتين S و Zn بدلاً من ذرتي الكابون المشابهتين في تركيب الماس ، وتوجد أربعة جزيئات ( ZnS ) في كل خلية واحدة اعتيادية ، وتحاط كل ذرة ( Zn ) بأربع ذرات ( S ) وعلى أبعاد متساوية ( ربع

طول قطر الخلية ) ، مكونة أربع أواصر ، جزؤها الأكبر تساهمي وجزؤها الأصغر أيوني  
[ 20 ] .

### المركب PbS Compound

كبريتيد الرصاص ( PbS ) مركب شبه موصل معروف من المجموعة A4B6 ، إذ يمتلك خواص توصيلية ضوئية Photo Conductive جيدة جداً في مدى الأشعة تحت الحمراء ( 3000 - 800 nm عند درجة حرارة الغرفة ) ، ويستعمل بشكل كبير في صناعة الخلايا التوصيلية الضوئية التي تستعمل للتطبيقات العسكرية والمدنية على حد سواء [6] .  
يمكن أن نحدد خواص عديدة للبلورات من خلال معرفة التركيب البلوري للمواد وأبعاد الشبكة ، فعلى سبيل المثال الحجم والكثافة للذرات [7] ، يتكون كبريتيد الرصاص ( PbS ) من المجموعتين ( IV - VI ) ، وهو عبارة عن مركب بلوري يمتلك التركيب البلوري للمركبات (NaCl) [7] ، وهذا يعني أن ( PbS ) يمتلك شبكة مكعبة الوجه ( FCC ) [ 8 ] Face Center Cubic [ 8 ] وثابت شبكة بحدود  $a=5.94\text{\AA}$  [9] .

### تحضير الأغشية الرقيقة

تم تحضير الأغشية ( ZnS ) و ( PbS ) بطريقة التحضير الفراغي باستعمال جهاز من نوع ( Edwards E 306A ) ، فقد تم تحضير العينات بعدة مراحل أهمها تنظيف القواعد ( زجاج soda glass ) ألمانية المنشأ ، ثم يتم وضع المادة المراد تبخيرها داخل حويض التبخير وتثبيت القواعد في الجزء العلوي في الناقدوس ، ثم يتم تفريغ المنظومة من الهواء حتى يصل الضغط إلى (  $10^{-6}$ -Torr ) .

تم تلدين النماذج المحضرة باستعمال فرن كهربائي ، إذ تم تلدينها بدرجات مختلفة C ( 250- 50 )

### النتائج والمناقشة

تبين الأشكال من ( 1-6 ) طيف حيود الأشعة السينية لمادة ( PbS ) ، وتظهر نتائج الحيود وجود بعض القمم (Peaks) في تركيب تلك الأغشية ، ويفسر ذلك بأن هذا الغشاء هو متعدد البلورات ، وهذا أمر طبيعي لجميع المواد متبلورة ، ولأن المواد المتبخرة أحادية التبلور [8,7] فقد ترسبت على قاعدة مستوية Substrate غير متبلورة amorphous ، وبذلك نحصل على غشاء متعدد البلورات ، أما الاختلاف في انحراف الزوايا واختلاف القمم فسببه الاختلاف في عدد الذرات المكونة للغشاء من منطقة إلى أخرى ، أما تأثير التلدين فقد أدى إلى ارتفاع القمم قليلاً وحدتها ، وهذا يعني أن التلدين يسبب زيادة في بلورة المادة وتميل نحو المستوى [200] .

ومن خلال حساب قيم المسافات البينية بإتباع طريقة براك ( Bragg ) للمستويات الذرية في التركيب الذري ( d-value ) يتبين أن :

$$n\lambda=2d\sin\theta \quad \dots\dots\dots(1)$$

إذ إن :  $n = 1,2,3 \dots$  عدد صحيح.

$$\lambda = 1.54(\text{nm}) \text{ طول الموجة الساقطة بين مستويين .}$$

وكما هو معروف أن أطوال الموجة الساقطة تكون ضمن حدود المسافات الموجودة بين الذرات المشتركة في هيكل التركيب البلوري .  
وبعد مقارنة تلك القيم مع البطاقات القياسية الأمريكية لفحص المواد ( ASTM ) وجدت أنها متطابقة تقريباً .

جدول (1) مقارنة بين حسابات التجربة والبطاقات ( ASTM ) في درجة حرارة ( R.T )

Material	(degree) 2θ	d-value (Å)	(ASTM) d-value(Å)
PbS	25.7	3.45	3.429
	29.9	2.98	2.969
	42.9	2.1	2.099
	50.8	1.79	1.79
	53.1	1.7	1.714
ZnS	28.6	3.115	3.123

ويوضح الجدول (1) مقارنة بين حسابات التجربة والبطاقات العالمية لفحص المواد الأمريكية أما بالنسبة لغشاء ( ZnS ) من الشكل (٧) إلى (11) فقد أظهرت نتائجها أنها تحوي على بعض القمم الصغيرة ، وتوضح هذه بأن تركيبه مكعب ( Cubic ) ، وأما ظهور قمم أكثر وضوحاً هي التي تبين بأن تركيبه سداسي ( Hexagonal ) ، ومعنى هذا أن تركيبه مكعب ، ولكن بتعرضه للأشعة سوف يكسب الذرات طاقة وتتكسر أواصرها ، وتكون ضعيفة في حالة المكعب ، وتتحول إلى تركيب بلوري سداسي تكون أواصرها أكثر ثباتاً .

وتؤكد البحوث العالمية [11] أن لبلورات ( ZnS ) تركيبين هما المكعب والسداسي ، ولكن السداسي أكثر ثباتاً ، وفي العينات المحضرة بهذه الطريقة المكعبة ، وحين نقارن الـ ( d-value ) لدرجة تليدين ( 250°C ) ونموذج حرارة الغرفة ( R.T ) ، يلحظ قلة في



قيمة ( d ) في درجة ( 250°C ) أقل من قيمتها في درجة حرارة الغرفة ( R.T ) ، وهذا يؤكد ارتفاع القمم قليلاً وحدتها عند التلدين وزيادة التبلور ، وتميل نحو وضع الاستقرار عند المستوي [111] .

والجداول ( 2-3 ) توضح تغير ( 2θ ) مع الدرجات الحرارية المختلفة ( 25 °C , 50°C 100 °C,150 °C,200 °C,250 °C ) للأغشية المحضرة من مادتي ZnS , PbS .

نستنتج أن غشاء مادة ( PbS ) يكون من مادة متعددة البلورات ، وأنها ذات تركيب مكعب ، أما غشاء مادة ZnS فقد يكون ذا شكل مكعب بدرجة حرارة الغرفة ، وعند التلدين إلى ( ٢٥٠ سليزية ) أصبحت ذات تركيب سداسي ، أما التلدين فقد أدى إلى زيادة القمم وحدتها ، وذلك لكون التلدين أدى إلى زيادة التبلور وميلان البلورة إلى الاستقرار .

جدول ( 2 ) تغير ( 2θ ) مع درجات الحرارة لغشاء PbS

T °C	2θ	2θ	2θ	2θ	2θ
T °C	[111]	[200]	[220]	[222]	[311]
25	25.7	29.9	42.9	50.8	
50	25.6	30.0	42.9	50.8	
100	25.8	30.0	42.9	51.9	
150	25.8	30.0	42.9	50.9	
200	25.9	30.0	43.0	51.0	53.3
250	25.9	30.0	43.9	—————	53.4

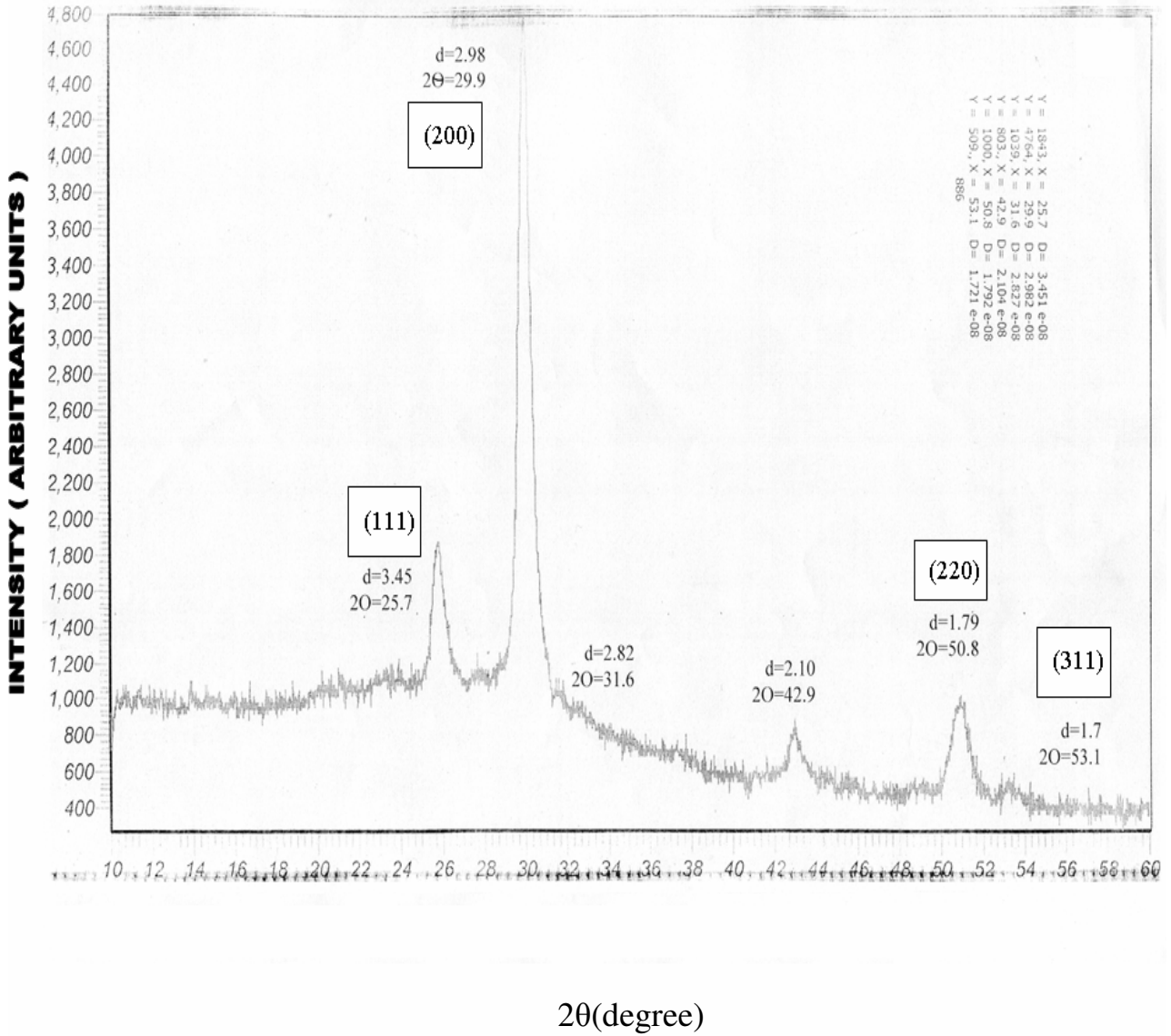
جدول ( 3 ) تغير 2θ مع درجات الحرارة لغشاء ZnS

T °C	2θ	2θ
T °C	[111]	d-value
25	28.5	3.12
50	28.5	3.12
100	28.5	3.12
150	28.5	3.12
200	28.5	3.12
250	28.6	3.11

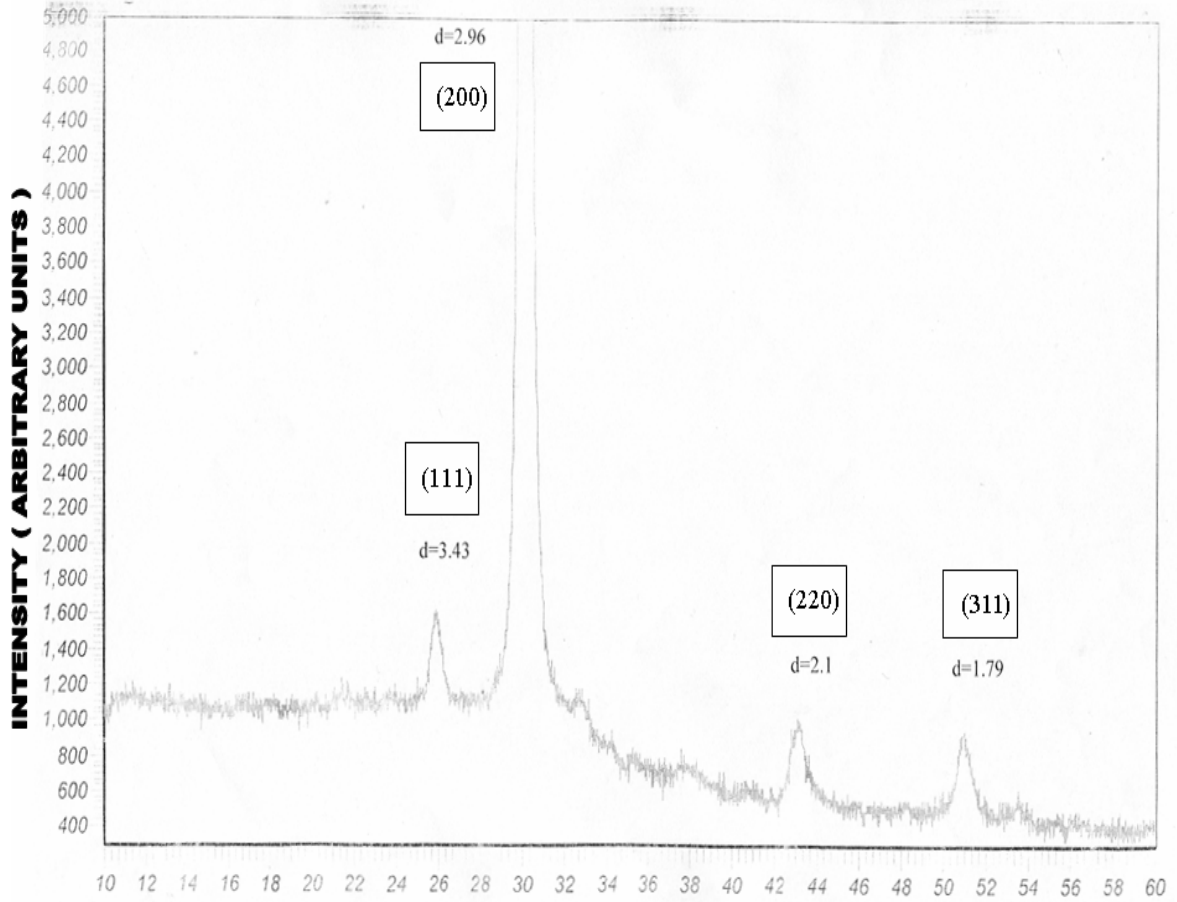


### المصادر

- 1- Neugebauer, C.A. et al, *Structure and Properties of Thin Films*, John Wiley & Sons Inc, New York, (1959).
- 2- Roshid,H.G., *Design and Optimizaton of Thin Films Optical Filters with Applications in the Visible and Infrared Region*, Ph.D, Thesis Al - Mustansiriya University, ( 1996).
- 3- Sapra, S., J. Nanda and D. D. Sarma, *Semi Conducting Nanoparticales*, Solid State Structural Chemistry Unit Institute of Science Bangolare, India, (2002).
- 4- Hawley, G. H. *The Condensed Chemical Dictionary*, Eight Edition, Litton Educational Publishing, Inc, (1971).
- 5- Ray, B. *II-VI Compound*, First Edition, Great Britain by Neill and Co. Ltd of Edinburgh, (1969).
- 6- Pintilie, L. E. Pentia, I. Matei, *J. Appl. Phys*, Letters, Vol. 4, No . 73, P.547, (1998).
- 7- Scanlon,W. W. *J. Phys. Chem. Solid*, Vol . 4, No . 423, (1959).
- 8- Lin - Chung, P. J . *J. Phys. Chem. Solid*, Vol . 2, No . 31, (1970).
- 9- Dalven,D. *Infrared Phusico*, Vol . 4, No . 41, (1969).
- 10- Ravich, Y. U. L, B.A. Efimova, *Semi - Conducting Lead Chalcognides*, Plenum Press, New York, London, (1970).
- 11- Krebs,H. *Acta Cryst*, Vol. 9, P. 95, (1956).
- 12- Cheon, Jinwoo and Jeffrey I. Zink, *J. Am. Chem. Soc*, Vol. 119, P. 3838 - 3839, (1997) .
- ١٣- نيران فاضل عبد الجبار ، دراسة الخواص البصرية والتركيبية لأغشية أكسيد الكادميوم النقية والمشوبة قبل وبعد التلدين ، رسالة ماجستير مقدمة إلى كلية التربية، جامعة تكريت ، ( 2000 ) .
- 14- kanata, T . H . Takakura, *J. Appl. Phys*, Vol . 7, p. 64, (1988).
- 15- Jaffe, J . E . and Alex Zunger, *Phys . Rev . B*, Vol . 27, No . 8, (1983).



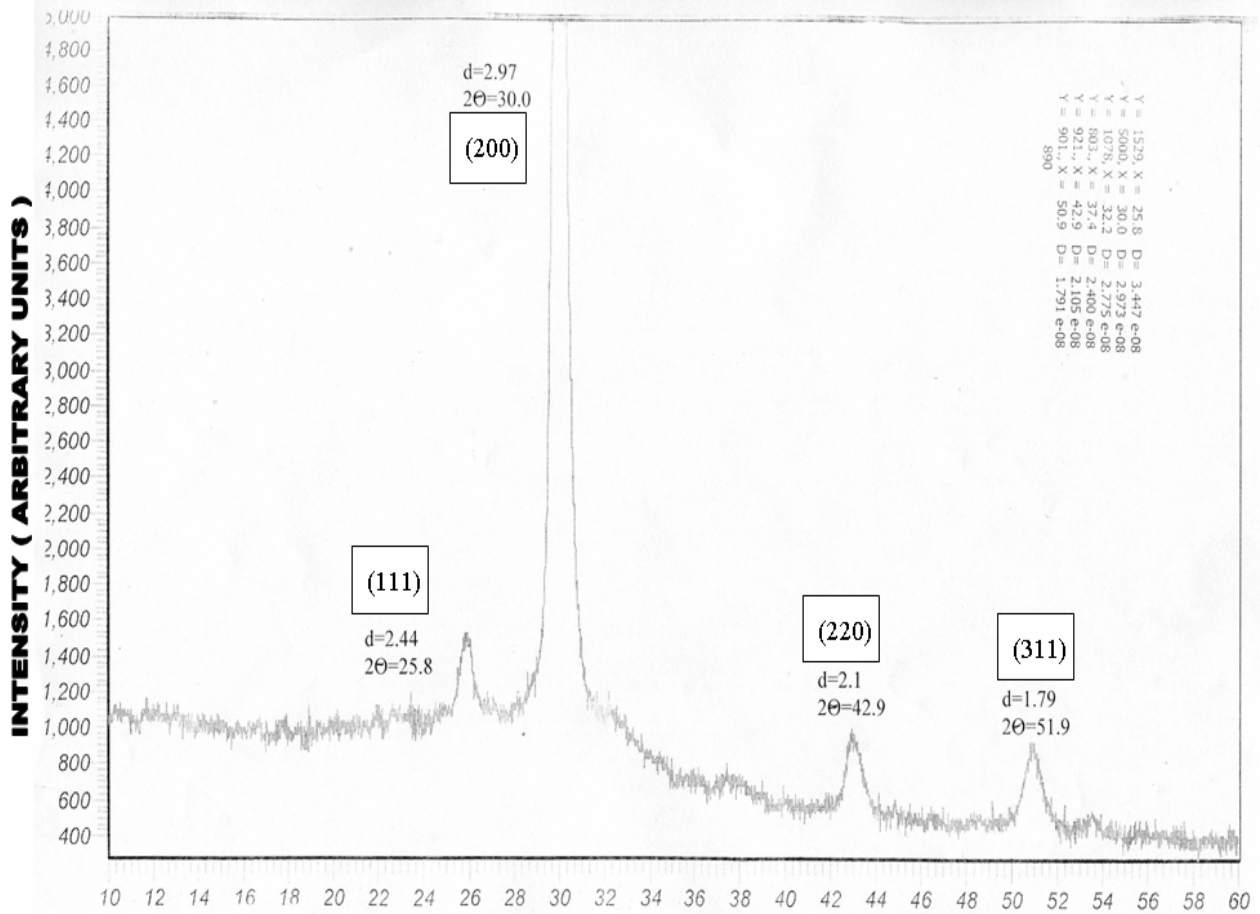
شكل رقم (1) مخطط حيود الأشعة السينية لغشاء pbs في درجة حرارة 25°C



2θ degree

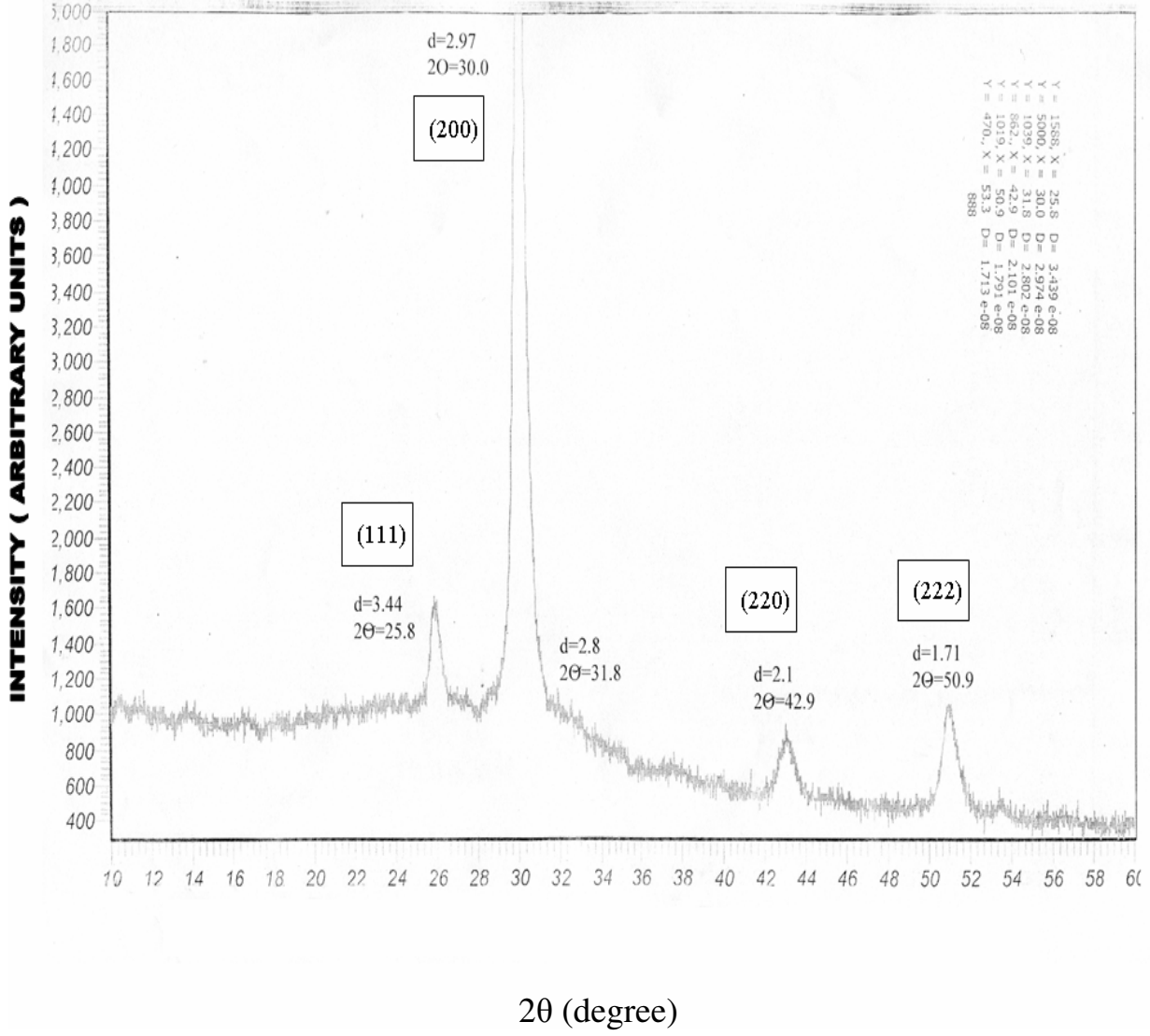
شكل رقم (2) مخطط حيود الأشعة السينية لغشاء (pbs) في درجة حرارة 50C°



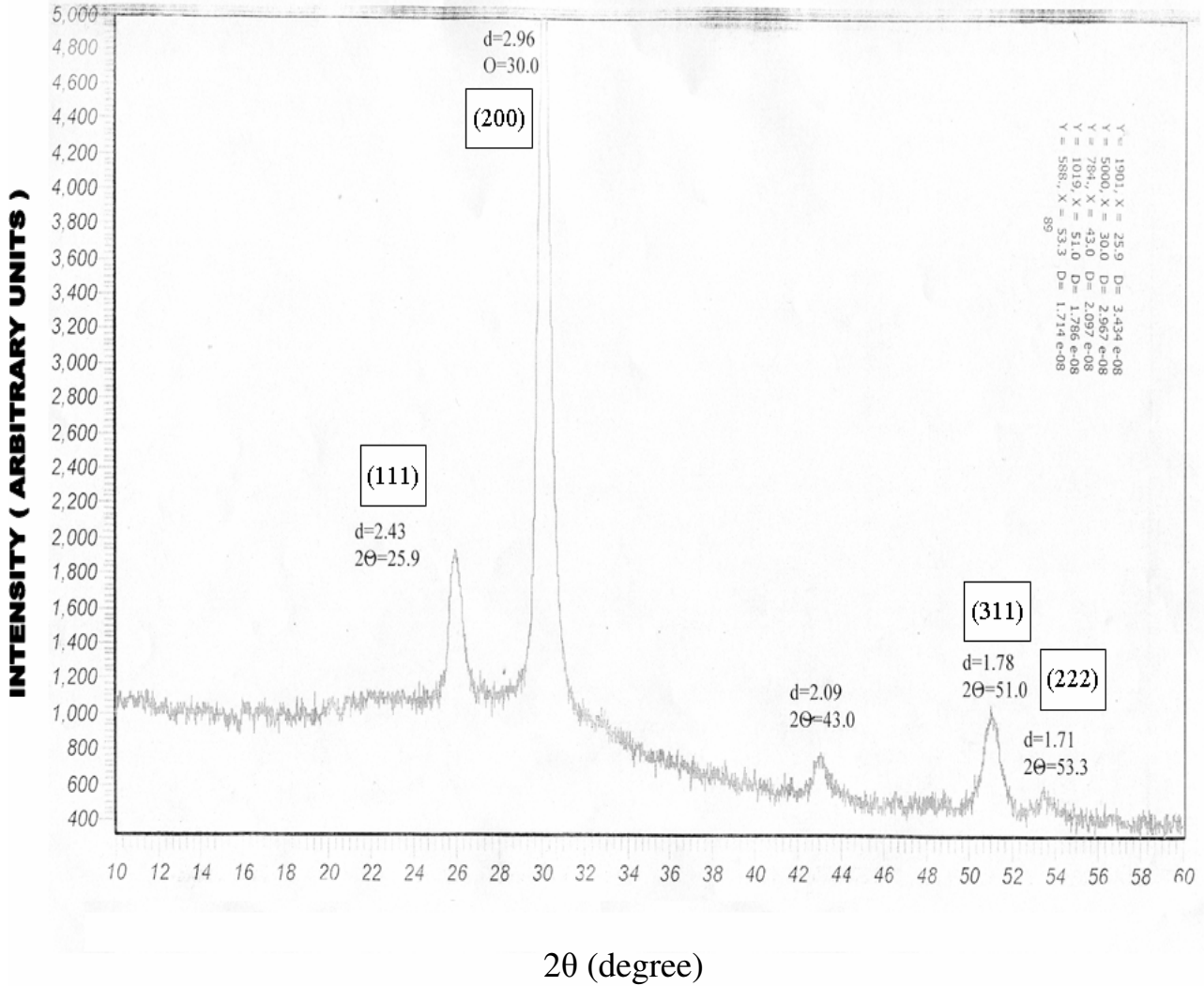


2θ (degree)

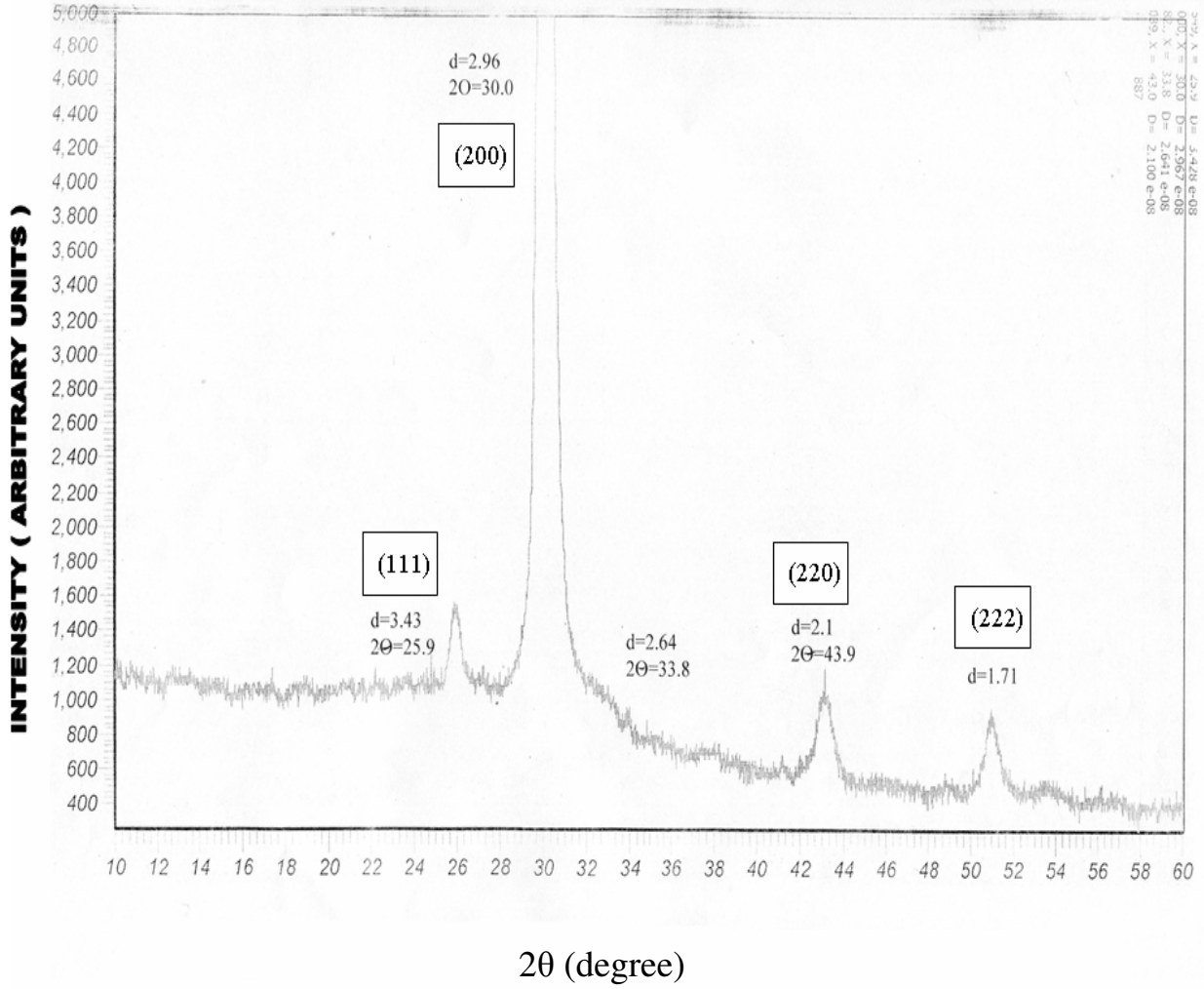
شكل رقم (3) مخطط حيود الأشعة السينية لغشاء pbs في درجة حرارة 100C°



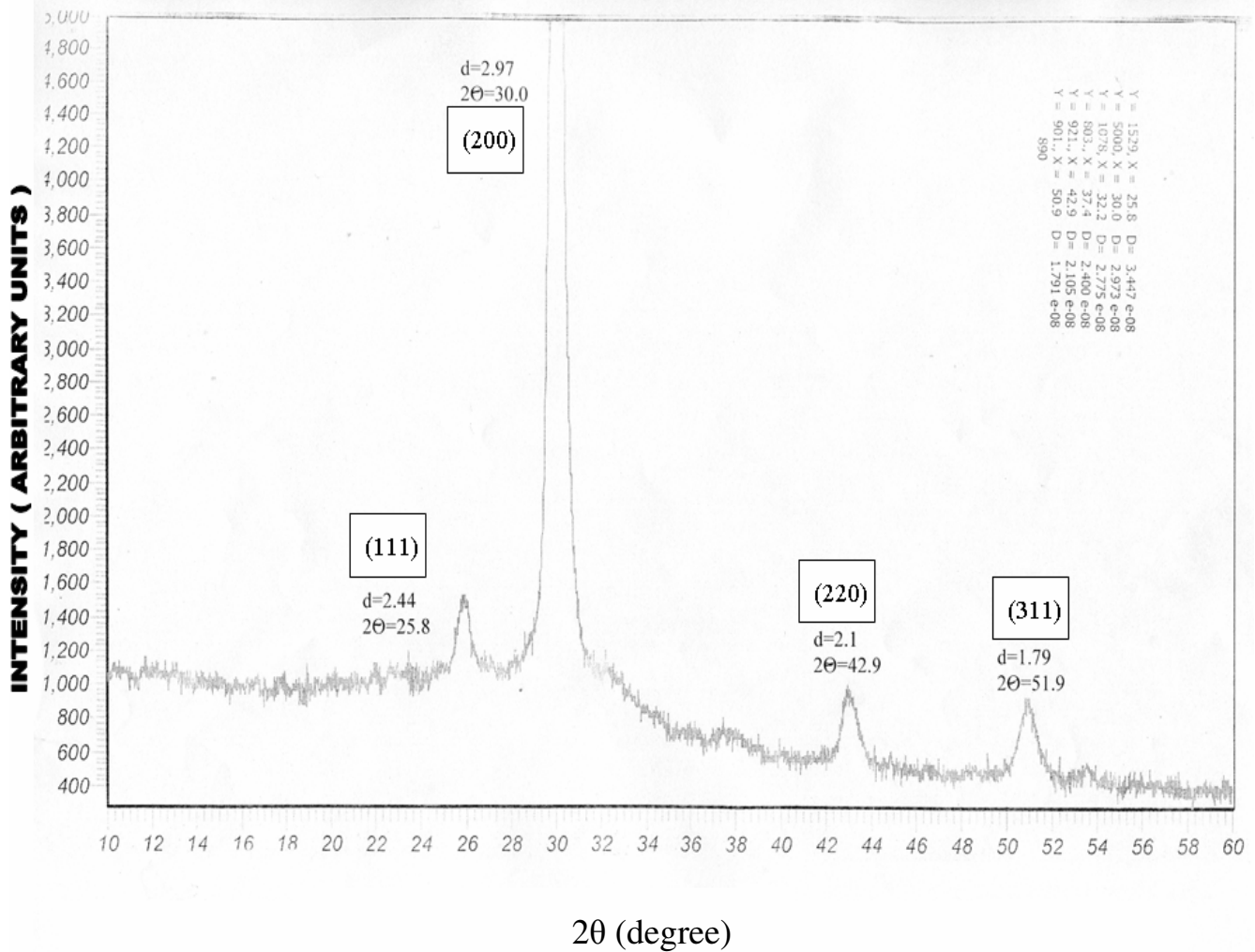
شكل رقم (4) مخطط حيود الاشعة السينية لغشاء pbs في درجة حرارة 150C°



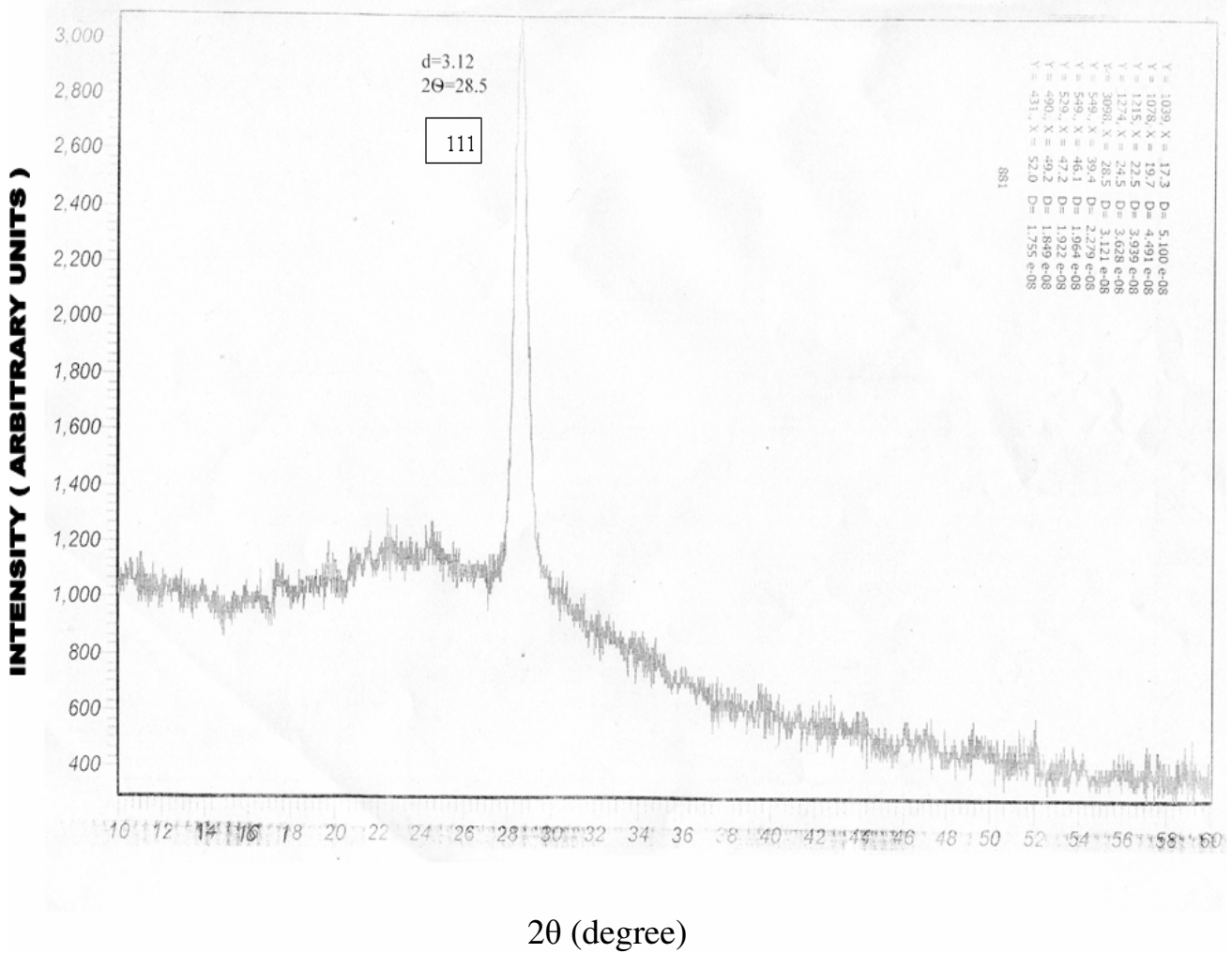
شكل رقم (5) مخطط حيود الأشعة السينية لغشاء pbs في درجة حرارة 200C°



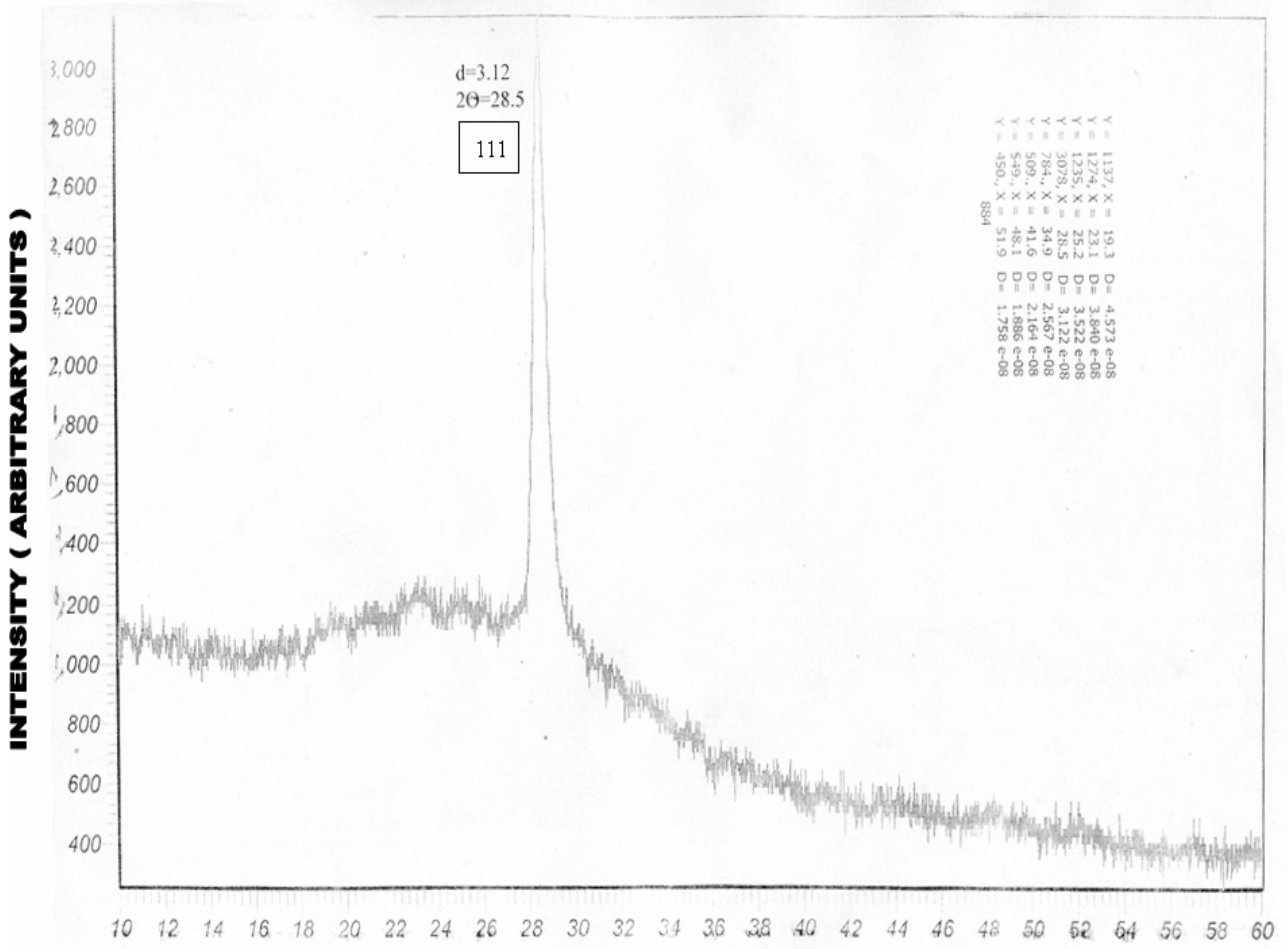
شكل رقم (6) مخطط حيود الأشعة السينية لغشاء pbs في درجة حرارة 250°C



شكل رقم (7) مخطط حيود الأشعة السينية لغشاء ZnS في درجة حرارة  $25^\circ\text{C}$

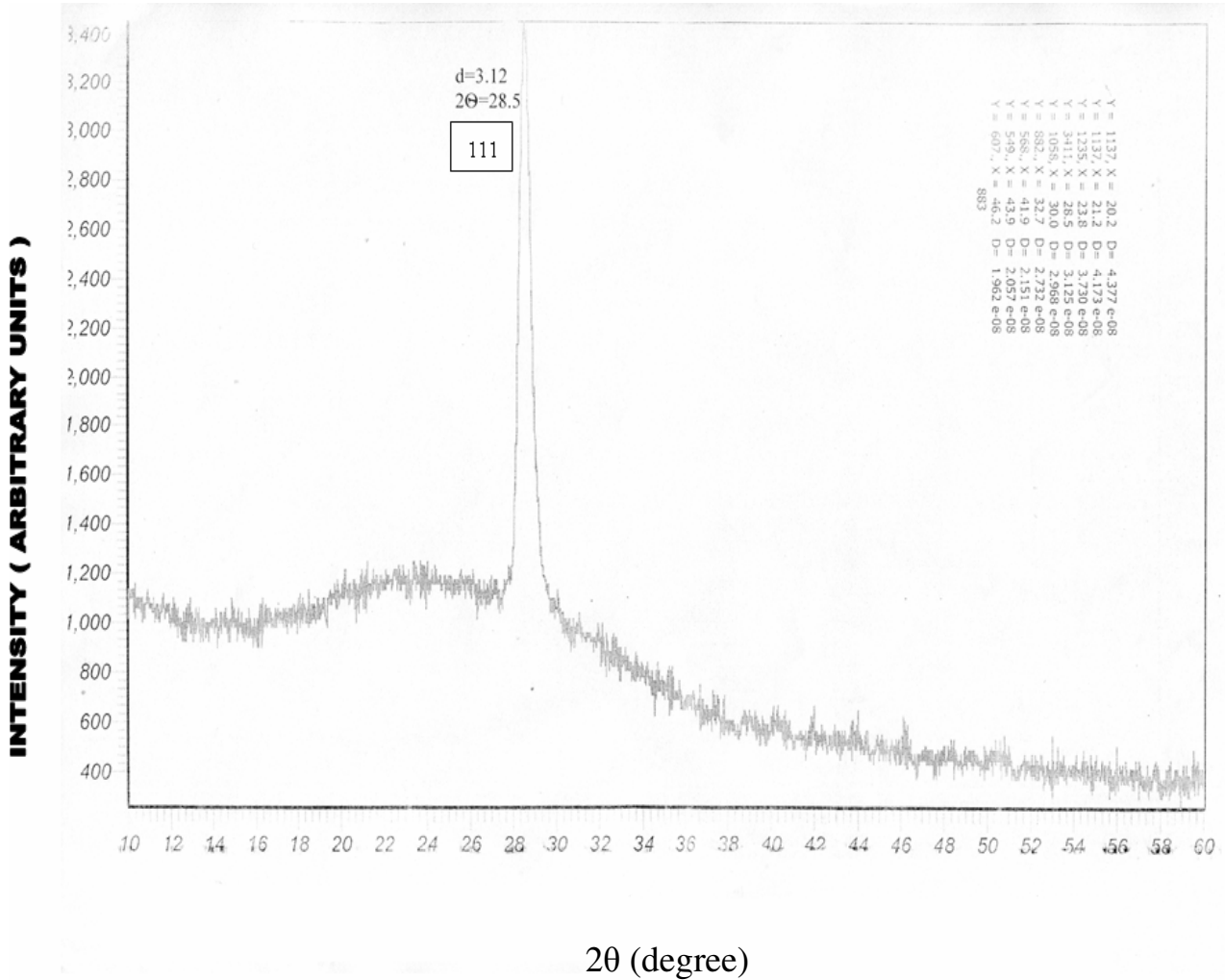


شكل رقم (8) مخطط حيود الأشعة السينية لغشاء ZnS في درجة حرارة 100°C



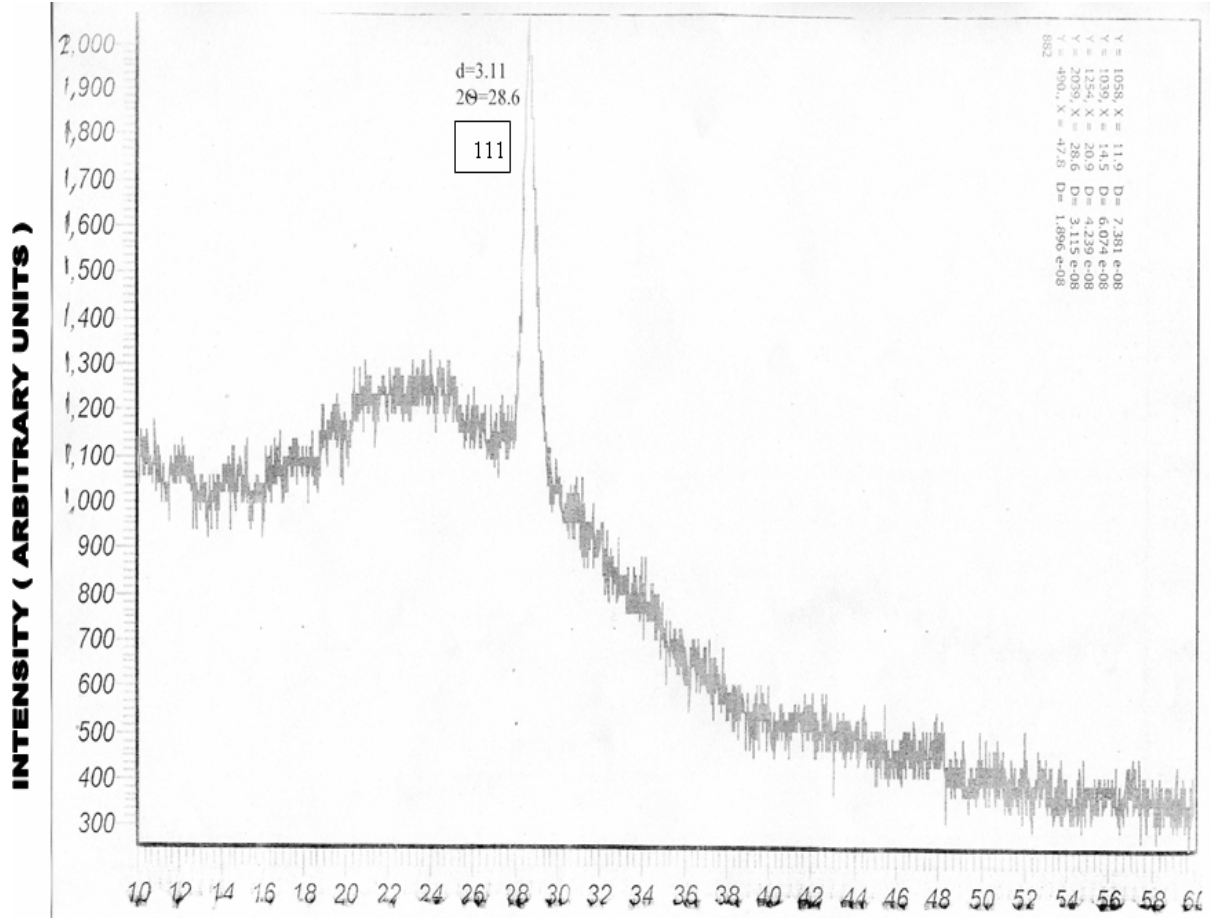
2θ (derece)

شكل رقم (9) مخطط حيود الأشعة السينية لغشاء ZnS في درجة حرارة 150°C



شكل رقم (10) مخطط حيود الأشعة السينية لغشاء ZnS في درجة حرارة  $200^{\circ}\text{C}$





2θ (degree)

شكل رقم (11) مخطط حيود الأشعة السينية لغشاء ZnS في درجة حرارة (250)C°



## Studying Structural Properties of (ZnS.PbS)

Dr. Sabri Jasim Al-Har

Mr. Sabir Jasim Mohammed

Tikrit University/College of Education

Directorate of General Education of Salahuddin

In this paper, structural properties of zinc sulphide (ZnS) and lead sulphide (PbS) thin films were prepared and studied by the thermal evaporation with thickness (300) nm on soda – glass at room temperature (RT) and pressure ( $10^{-6}$ ) to the effect of annealing at temperature for one hour on the structural properties were studied . Results concluded that the annealing leads to an increase in the peaks height as well as their sharpness .