تحضير أغشية (PbS) المطعم بالنحاس (Cu) ودراسة الخواص التركيبية

ندى خضير عباس* رامزاحمد الانصاري*
كاظم جواد كاظم* داود مجيد خضير*

تاريخ قبول النشر 2008/7/13

الخلاصة:

تم في هذا البحث تحضير أغشية PbS وأغشية PbS:Cu عند سمك (0.850±0.05)µm و(0.550±0.50)µm المرسبة على قواعد زجاجية وسلكونية على التوالي بطريقة الرش الكيميائي الحراري عند درجة 573K للقاعدة المرسب عليها وحسب الترتيب أعلاه. من أملاح نترات الرصاص، الثايوريا، كلوريد النحاس.

باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية تم دراسة الخصائص التركيبية للاغشية غير المشوبة والمشوبة بالنحاس. لقد وجد ان تركيب الاغشية كان متعدد البلورات وامتلاكها تركيباً مكعباً متمركز الوجه (F.C.C) مع هيمنة الاتجاه (200) للاغشية غير المشوبة والمشوبة بنسبة 1% من النحاس. اما الاغشية الاخرى فقد هيمن عليها الاتجاه (111) وخاصة عند التشويب بنسبة 5% مع ظهور قمم جديدة بسبب التشويب.

درست طوبوغرافية السطح باستخدام المجهر الضوئي لقد وجد ان التشويب قد أدى الى زيادة حجم الحبيبات البلورية وعمل على تحسين التركيب البلوري مقارنة بالعينات غير المشوبة. وكانت النتائج مطابقة مع فحوصات X-Ray.

المقدمة: *(Introduction)*

تعد تقنية الأغشية الرقيقة من اهم التقنيات التي ساهمت في تطور ودراسة اشباه الموصلات واعطت فكرة واضحة عن خواصها الفيزيائيه والكيميائية وكذلك معرفة طبيعة الانتقالات الالكترونية, وسعة كفاءتها في مجال التطبيق العملي والعلمي ادى الى تطوير تقنية انتاج أغشية رقيقه ذات مواصفات جيدة وقليلة الكلفة. [1]

تعد أغشية كبريتيد الرصاص PbS من عناصر المجموعة (الرابعة، السادسة) (IV, VI) من الجدول الدوري[2] وهي ذات تركيب بلوري مكعب (cubic) كما موضح بالشكل (1)، وتكون وحدة الخلية من النوع متمركزة الاوجه (F.C.C)، اذ يحاط كل أيون كبريتيد باربعة أيونات رصاص وبمسافات متساوية مكونا هيكلا رباعياً منتظماً مركزه ايون الكبريت، اما الاصرة التي تربط بين ايونات الكبريت والرصاص فهي اصرة تساهمية وأيونية ناتجة عن اشتراك الكترونين.

تستخدام الاشعة السينية X-ray للتعرف على التركيب البلوري لمادة ما ودراسة الترتيب الذري أو حتى تصويره باستخدام أشعة ذات طول موجي يقع في حدود المسافة البينية بين الذرات. [3]

* كلية العلوم للبنات ,جامعة بغداد ،جادرية ،العراق

هناك دراسات عديدة اجريت على أغشية PbS الرقيقة وبظروف تحضير مختلفة لدراسة خواصها البصرية والتركيبية والكهربائية[4-7] فضلاً عن استخدامها في تصنيع مفارق هجينة ودراسة خصائصها الفولتائية الضوئية وتوضيفها للعمل ككاشف لمدى طيفي معين من الاشعة الكهرومغناطيسية.

حضرت الباحثة (غصون) سنة (2003) [8] أغشية PbS بسمك µm (1-1.5) بطريقة التبخير الحراري عند درجة حرارة الغرفة وتحت الضغط الواطئ. وجدت ان تركيب جميع الأغشية المحضرة كانت متعددة البلورات وامتلاكها تركيب المكعب مع هيمنة الاتجاه (200).درس الباحث (Judita) سنة (2004) [9] خواص أغشية كبريتيد الرصاص المرسبة على بلورات السليكون باستخدام طبقات ايونية ممتزة (طريقة الامتزاز adsorption).

حضرت الباحثة (ايمان) سنة (2005) [10] أغشية PbS بالسمك 1.5µm على قواعد من الزجاج والسليكون بواسطة تقنية التبخير الحراري. لدنت تلك الأغشية بدرجات حرارة مختلفة واظهرت دراسات حيود الاشعة السينية بان التركيب البلوري هو متعدد البلورات ذي التركيب المكعبي وبالاتجاهين (200) و(111).

في بحثنا هذا قمنا بتحضيرغشاء رقيق من كبرتيد الرصاص PbS وتشويبه بالنحاس Cu باستخدام تقنية الرش الكيميائي الحراري واجراء الفحوصات التركيبية المتضمنة دراسة حيود الاشعة السينية وفحوصات المجهر الضوئي.

المواد وطرائق العمل:

تتألف منظومة الترسيب الكيميائي الحراري من عدة أجهزة بسيطة (المسخن الكهربائي، جهاز السيطرة الذاتية على عملية الرش، متحسس حراري، القارئ الرقمي للفولتية مع درجة الحرارة، جهاز السيطرة على درجة الحرارة، اسطوانة غاز النتروجين، صمام كهربائي-ميكانيكي للتحكم والسيطرة على سريان الغاز، ومنظم للتحكم بضغط الغاز) رتبت بحيث تم الاستفادة منها في تحضير الأغشية المطلوبة.

للحصول على التفاعل المطلوب تسخن القواعد الزجاجية المراد ترسيب الاغشية عليها بواسطة المسخن الكهربائي لمدة (20-30) دقيقة, ان درجة الحرارة الملائمة التي حضرت بهااغشيةPbS كانت (573K) وقد تم الحصول على تجانس جيد للاغشية المحضرة، قيست درجة الحرارة باستعمال مزدوج حراري من نوع (NiCr-Ni) مربوط بسطح المسخن الكهربائي.

تمت عملية الرش وفق فترات زمنية متقطعة للحفاظ على ثبوت درجة الحرارة للقواعد الزجاجية وللحصول على التفاعل الكيميائي الملائم لتحضير الغشاء. يمر غاز النتروجين المضغوط من خلال صمام كهربائي– ميكانيكي يقوم بفتح الصمام لمدة 3 ثوان، يرسب المحلول بواسطة الغاز وبعدها يتوقف الصمام ذاتياً لمدة 15 ثانية لضمان وصول درجة حرارة الالواح الزجاجية الى الدرجة المطلوبة ثم تستمر عملية الرش ذاتياً عدة مرات الى حين الحصول على السمك المطلوب. ان أفضل غشاء متجانس نحصل عليه عندما يكون ارتفاع جهاز الرش(30±1cm) تقريباً والذي يكون رذاذ المحلول غير متجمع في بقعة واحدة وغير متطاير بعيداً عن القاعدة.

حُضرت محاليل الرش من مادة نترات الرصاص بعيارية (0.1) مولاري والتي هي مصدر لايونات الرصاص (بوزنg 0.828)، ومن الثايورياً التي هي مصدر لايونات الكبريتيد (بوزن g 0.1903) ومن مادة كلوريد النحاس $CuCl_2$ بتراكيز مختلفة وهذه المادة هي مصدر

للنحاس وهو عنصر التشويب لمادة PbS وللحصول على الغشاء المطلوب تم اذابة المواد في (25 ml) من الماء المقطر.والعلاقة التالية استخدمت للحصول على الوزن المراد اذابته ضمن العيارية أعلاه.

$$M = (W_t / M_{wt}) . (1000/V) \quad (1)$$

M: التركيز المولاري.W_t: الوزن المطلوب اذابته. V: حجم الماء المقطر.M_{ut}: الوزن الجزيئي للمادة.

اما ميكانيكية التفاعل الكيميائي للحصول على غشاء PbS تاتي من التفاعل الكيميائي لمادة نترات الرصاص $Pb(NO_3)_2$ والثايوريا $CS(NH_2)_2$ ويتحرر من تفاعل المحلولين غاز ثاني اوكسيد الكاربون وتبقى مادة كبريتيد الرصاص ونترات الامونيوم المذابين في الماء وعند الترسيب تحلل نترات الامونيوم بفعل الحرارة وبذلك تعطي عدة غازات مثل غاز ثاني اوكسيد النتروجين NO_2 (وهو غاز سام) وغاز النتروز NO وغاز الامونيا NH_3 ويتحرر الماء وبذلك نحصل على غشاء من مادة PbS على سطح القاعدة الزجاجية ويمكن تمثيل اجمالي العمليات الكيميائية وفق المعادلة الكيميائية:

$$Pb(NO_3)_2 + CS(NH_2)_2 + H_2O \longrightarrow PbS + 2NH_4NO_3 + CO_2 \uparrow + H_2O$$
$$\xrightarrow{Heat} PbS + NO_2 \uparrow + NO \uparrow + NH_3 \uparrow + H_2O \uparrow$$

هذا بالنسبة للاغشية غير المشوبة اما بالنسبة الى الاغشية المشوبة فيتم اضافة املاح النحاس الى نترات الرصاص والثايوريا بنسبة وزنية مختلفة حيث يتحرر غاز الكلور من التفاعل ويبقى النحاس ضمن التركيب البلوري ، وان معادلة التفاعل الكيميائي لمادة كلوريد النحاس هي:

$$CuCl_2 \xrightarrow{Heat} Cu + Cl \uparrow$$

والجدول (2-1) يوضح النسب الوزنية لمادة كلوريد النحاس المضافة الى المادة.

الجدول (2-1) النسب الوزنية لمادة كلوريد النحاس المضافة الى المادة .

رقم العينة	نسبة النحاس (Cu)(%)	الوزن (gm)
1	0	0
2	1	0.0102
3	2	0.0204
4	3	0.0306
5	4	0.0407
6	5	0.0509

لقياس سمك الاغشية تم استخدام الطرق الاتية:

الطريقة الوزنية Weight Method

– طريقة اهداب فيزو– فرنك للتداخل الضوئي Optical Interference Fezeu-Fringes Method

تم التشخيص والتعرف على التركيب البلوري لاغشية PbS والمشوبة بالنحاس المرسبة على قواعد زجاجية بواسطة تقنية حيود الاشعة السينية (XRD). تم حساب ثابت الشبكية (a) من العلاقة الاتية [11]:

$$a = d\,(h^2 + k^2 + \ell^2)^{1/2} \quad (2)$$

اذ ان $hk\ell$: تمثل معاملات ملر. وان دراسة الـ(XRD) تمت باستخدام حيود الاشعة السينية بالمواصفات الاتية:

TYPE: Philips pw 1840TAGET: Cu K_αFILTER: NiWAVE LENTGTH: 1.54 Å SPEED: 3º/min,CURRENT: 20 mA,VOLTAGE: 40 kV,RANGE (2θ): 10º, 60º

جرى تصوير سطوح العينات وذلك عن طريق المجهر الضوئي المجهز من شركة (Nikon) اليابانية، اذ تم تصويرها باستعمال قوة تكبير مقدارها (400 مرة) وتم تصوير السطح

بواسطة كاميرا من النوع الرقمي وشاشة كمبيوتر وذلك لبيان معالم طوبوغرافية السطح.

النتائج والمناقشة:

1- حيود الاشعة السينية:

ان لهذا النوع من الفحوصات اهمية كبيرة في اعطاء معلومات عن التركيب البلوري للمادة وترتيب ذراتها فضلاً عن التعرف على هوية المادة المرسبة من خلال ايجاد ثابت الشبيكة (a) والمسافة بين مستويات ذرات المادة (d).

من خلال نتائج طيف حيود الاشعة السينية الموضح في الشكل (1) تبين ان اغشية (PbS) غير المشوبة والمحضرة بدرجة حرارة (573K) كانت ذات تركيب متعدد التبلور (polycrystalline) من النوع (F.C.C) والاتجاه السائد لها (111) و(200) ومن خلال مقارنة النتائج مع بطاقة (ASTM) (American Standard of Testing Materials)، وجدت انها مطابقة، وهذا يتفق مع الباحثين [10,9,8] وبتطبيق العلاقة (2) تم حساب ثابت الشبكية ووجد انه يساوي (5.920, 5.932, 5.915, 5.919, 5.932, 5.51) $\mathring{A}$ لنسب التطعيم %(0,1,2,3,4, 5) على التوالي. ان القيمة النظرية لثابت الشبكية يساوي (5.936 $\mathring{A}$).

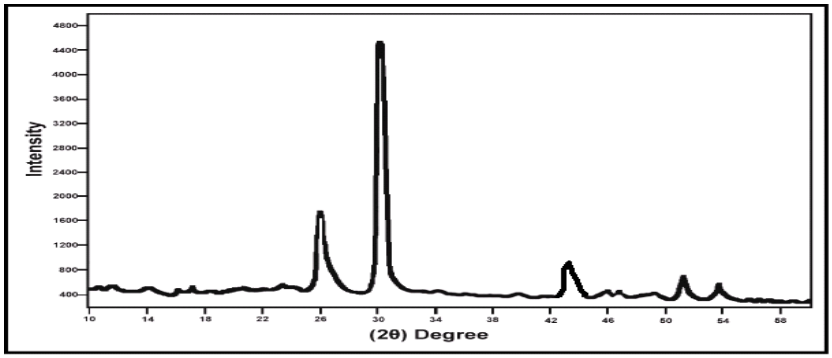
فمن المعروف انه عند تشويب الاغشية بالنحاس فمن صفات النحاس انه ينتشر بسرعة داخل المادة المضيفة ويتخذ مواقع تعويضية او بينية كما ذكرنا سابقاً، واما تاثيره على ثابت الشبيكة فيوضح في الجدول (2).

يمثل الشكل (2) مخطط حيود الاشعة السينية للغشاء المشوب بالنحاس بنسبة 1% وعند مقارنته مع الشكل (1) لم نجد اختلافاً في الشكلين وهذا باستثناء زحزحته نحو اليمين بمقدار (0.1θ) وهذ يدل على ان اضافة الشوائب بهذه النسبة لم تؤدي الى ظهور تاثير واضح في طبيعة التركيب البلوري وهذا يؤكد ان اضافة الشوائب بنسب قليلة قد لا يسبب تشويها منظوراً في التركيب البلوري.

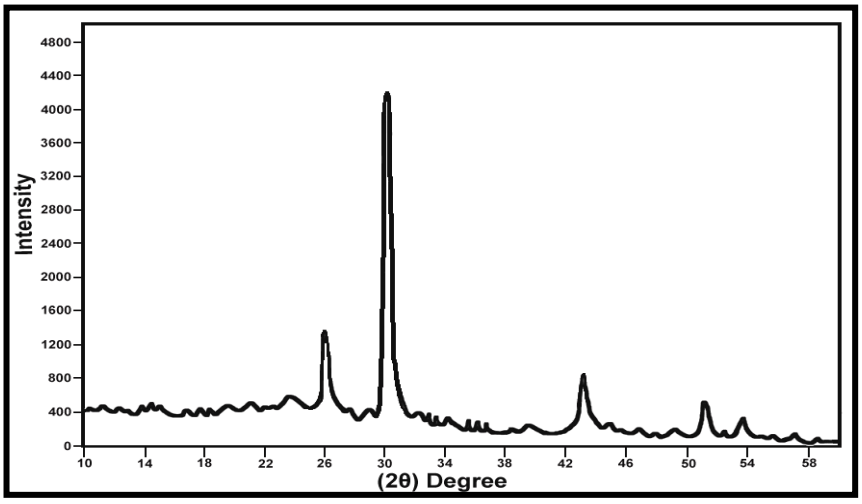
اما الشكل (3) فيمثل غشاء (PbS:2%Cu)، اذ نلاحظ تغيراً في ارتفاع القمم وزيادة عرضها مع ظهور قمم جديدة مع بقاء قمة المستوي (200) باعلى شدة وهذه القمم الجديدة تدل على زيادة عملية التبلور باضافة الشوائب.

اما الشكل (4) فيمثل غشاء (PbS:3%Cu)، حيث كان مشابه لما حصلنا عليه بالنسبة للتركيز (2%) باستثناء تزايد في ارتفاع القمم (111) ، (200) ولكن بقي المستوي (200) ذو شدة الاعلى. اما بالنسبة لطيف الاشعة السينية للغشاء (PbS:4%Cu)، وكما موضح بالشكل (5)، كان ايضاً مشابها لما حصلنا عليه بالنسبة للتركيزين (3%) و(2%) باستثناء ارتفاع المستوي (111) عند الزاوية (26.7^o) وانخفاض المستوي (200) عند الزاوية (30^o) اقل مما كان عليه مع بقاء المستوي (200) اعلى شدة مع ثبات عرض القمم.

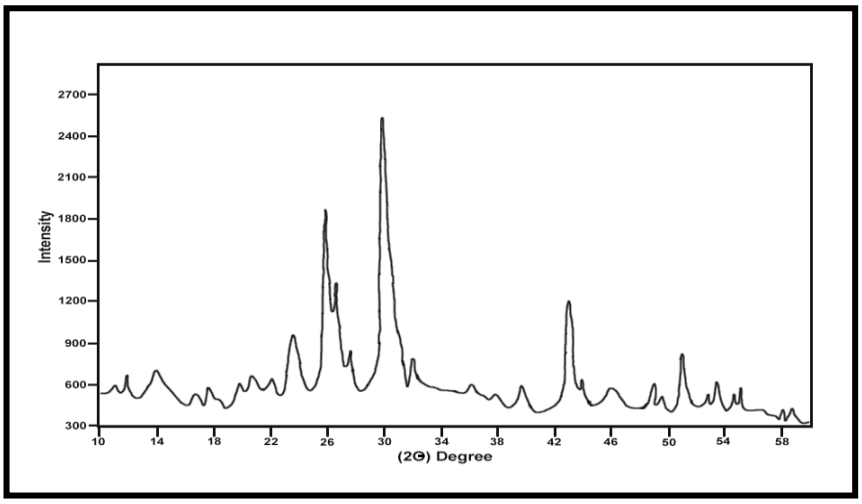
والشكل (6) فيمثل غشاء (PbS:5%Cu)، حيث لوحظ تغير واختفاء بعض القمم الصغيرة ونقصان في عرض القمم وكذلك لوحظ انخفاض المستوي (200) عند الزاوية (32^o) وارتفاع المستوي (111) عند الزاوية (26.7^o) مع ازاحة طفيفة في موقع هذه القمة نحو اليمين في هذا النموذج واصبح المستوي (111) اعلى شدة وان هذا الاختلاف يدل على ان هناك بعض المستويات مفضلة لنمو البلورات وهذا يشير الى ان عملية التبلور تتحسن باضافة عنصر النحاس.



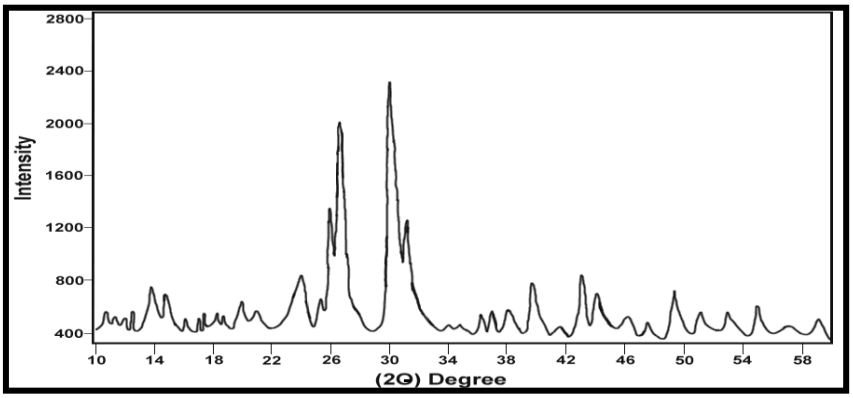
الشكل (1) اغشية (PbS) غير مشوبة المحضرة بدرجة حرارة (573 K)



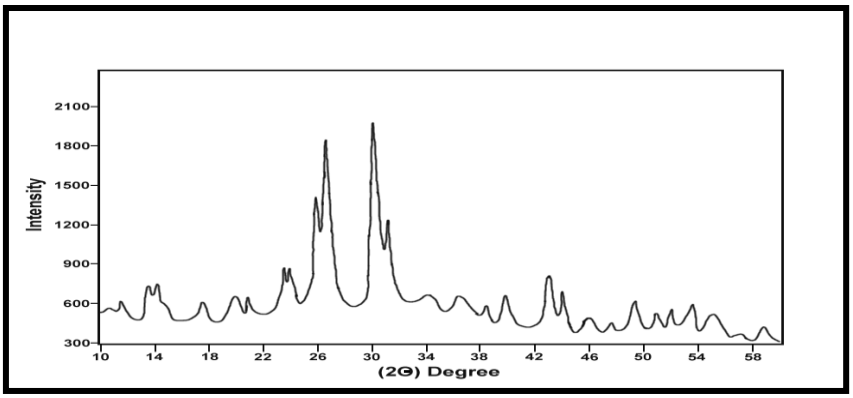
الشكل (2) اغشية (PbS) المشوبة بـــCu بنسبة 1% المحضرة بدرجة حرارة (573 K)



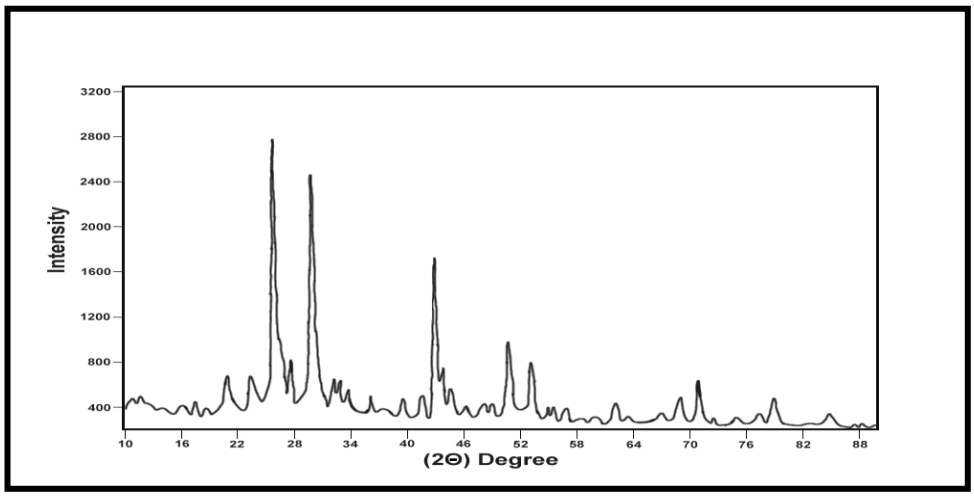
الشكل (3) اغشية (PbS) المشوبة بCu بنسبة 2% المحضرةبدرجةحرارة(573K)



الشكل (4) اغشية (PbS) المشوبة بـــCu بنسبة 3% المحضرة بدرجة حرارة (573 K)



الشكل (5) اغشية (PbS) المشوبة بـــCu بنسبة 4% المحضرة بدرجة حرارة (573 K)



الشكل (6) اغشية (PbS) المشوبة بـــCu بنسبة 5% المحضرة بدرجة حرارة (573 K)

الجدول (2) المعلومات والنتائج التي تم الحصول عليها من طريق حيود الأشعة السينية

PbS:%Cu	2θ	I/I_o	hkl	d stand	d exp.	a stand	a exp.	Average
				Å				
Pure	26	84	111	3.429	3.420	5.936	5.923	5.920
	30.1	100	200	3.969	2.960		5.92	
	43.1	57	220	2.099	2.093		5.919	
	51	35	311	1.790	1.787		5.926	
	53.5	16	222	1.714	1.708		5.916	
1%	25.9	84	111	3.429	3.429		5.939	5.934
	30	100	200	3.969	2.967		5.934	
	43	57	220	2.099	2.096		5.928	
	50.9	35	311	1.790	1.789		5.933	
	53.4	16	222	1.714	1.712		5.930	
2%	26	84	111	3.429	3.419		5.921	5.934
	30	100	200	3.969	2.951		5.902	
	43.1	57	220	2.099	2.093		5.919	
	51.1	35	311	1.790	1.783		5.913	
	53.5	10	222	1.714	1.709		5.920	
3%	25.9	84	111	3.429	2.425		5.939	5.938
	30	100	200	3.969	2.954		5.908	
	43.1	57	220	2.099	2.092		5.917	
	51.1	35	311	1.790	1.787		5.926	
	53.6	10	222	1.714	1.706		5.909	
4%	25.9	84	111	3.429	3.429		5.939	5.944
	30	100	200	3.969	2.72		5.944	
	43	57	220	2.099	2.099		5.936	
	51	35	311	1.790	1.785		5.920	
	53.5	16	222	1.714	1.710		5.923	
5%	25.8	84	111	3.429	3.446		5.968	5.968
	29.9	100	200	3.979	2.981		5.962	
	42.9	57	220	2.099	2.101		5.942	
	50	35	311	1.790	1.794		5.950	
	53.2	16	222	1.714	1.717		5.947	

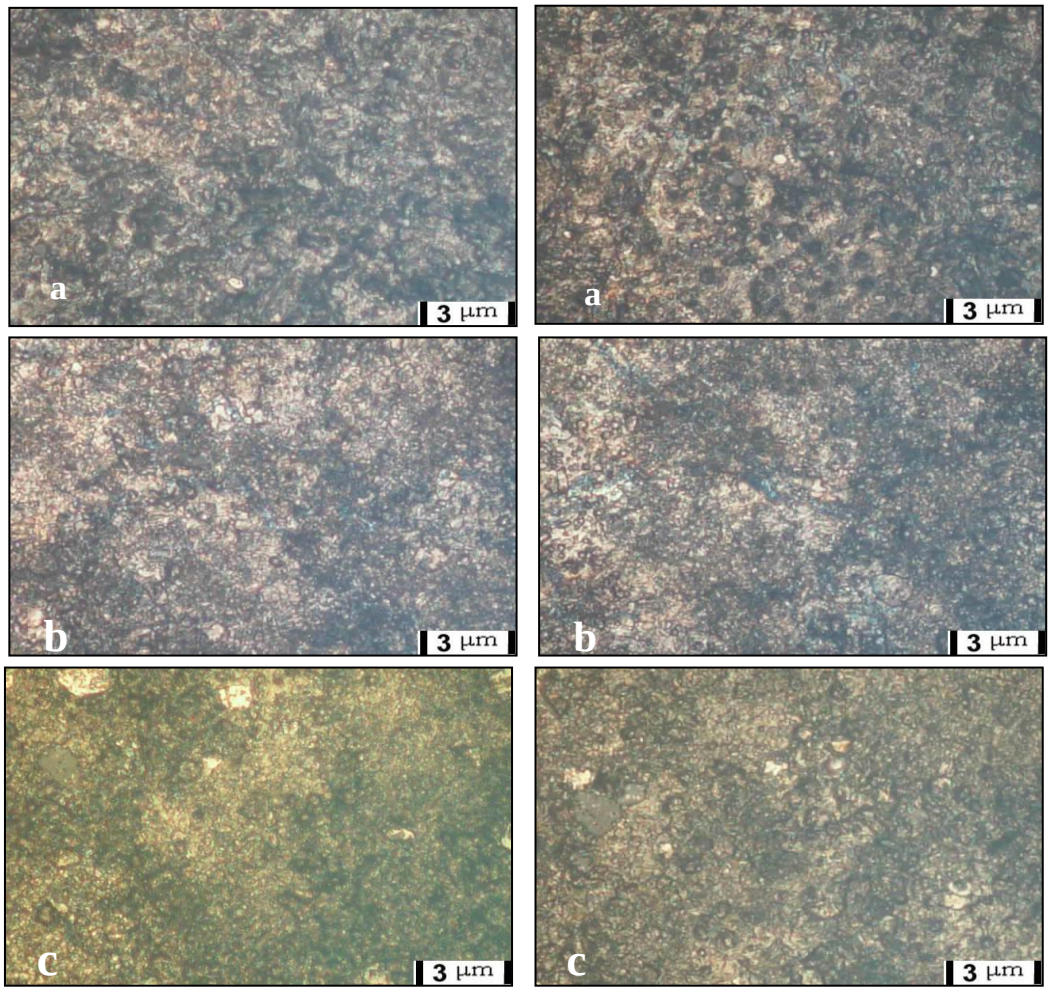
2- فحوصـــات المجهـــر الضـــوئي: Optical Microscope

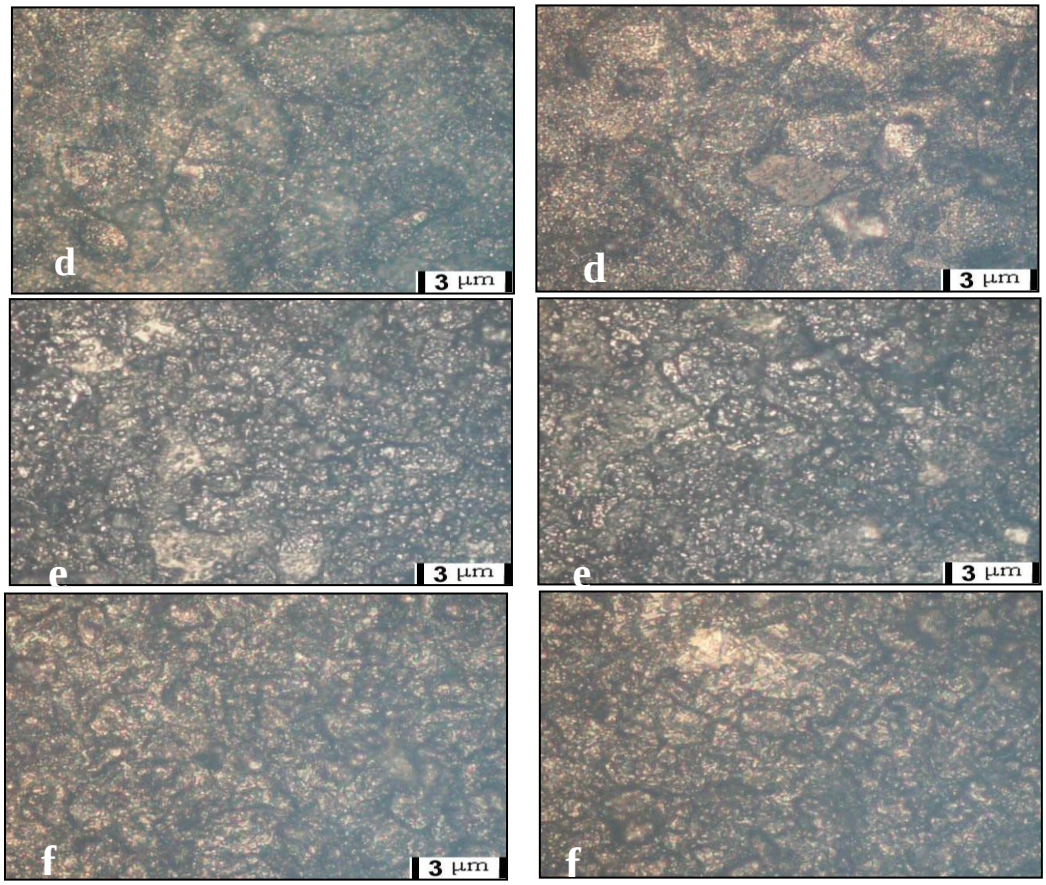
ان قوة تكبير المجهر الضوئي أقل من قوة تكبير المجهر الالكتروني الا انه يستخدم فـي دراسة تراكيب سطوح الاغشية أو البلورات لعدم توفر المجهر الالكتروني. اذ يمكـن ان تعطـي طوبوغرافية السطح معلومات عن وجود ثقـوب يمكن ان تظهر بصريا على سطح الغشاء. وكذلك يدرس التشققات والانخلاعات التي ترافـق نمـو الاغشية والتي تمثل عيوباً تركيبية. ويتم دراسـة هذه العيوب من خلال صور المجهر الضوئي في تحديد الاشكال والاتجاهات لتلك العيوب الظـاهرة على سطح العينة ولهـذه العيـوب تـأثير فـي خصائص الاغشية ومقدار التأثير هذا يتناسب مع كثافة العيوب.[12]

وقد فحصت أغشية PbS غير المشوبة والمشوبة بالنحاس بواسطة المجهر الضوئي، والشكل (7) يوضح صور المجهر الضوئي لهذه الاغشية المحضرة بدرجة حرارة القاعدة 537K عند سمك (0.850±0.05)µm المرسبة على قواعد زجاجية والمحضرة بالرش الكيميائي الحراري ولخمس تراكيز من النحاس (1, 2, 3, 4, 5 %) واستخدمت خلال الفحص قوة تكبير (400 مرة) ثابتة لجميع النماذج. يتبين من هذه الصور زيادة حجم الحبيبات البلورية (crystal grain size) بزيادة تراكيز الشوائب. وهذا يظهر بوضوح بعد تركيز 3% وان نتائج X-Ray ابدت هذه الملاحظات ان هذه الاغشية لها تراكيز حبيبات بلورية.

ومن صور المجهر الضوئي، الموضحة في الشكلين (a–7) و(b–7) يتبين ان شكل الحبيبة في غشاء PbS غير المشوب والمشوب بتركيز (1%) هو مشابه مع زيادة في حجم تلك الحبيبات في الغشاء المشوب (1%) وهذا يوافق ما توصلنا اليه من نتائج X-Ray، ومما تجدر الاشارة اليه من خلال صور المجهر الضوئي زيادة الحجم الحبيبي بزيادة تركيز الشوائب من 2% و3% اذ نلاحظ ان الحجوم البلورية قد اشبعت بشوائب النحاس ويزداد الحجم البلوري بصورة كبيرة وهذا ما تؤكده نتائجX-Ray.

ويلاحظ عند التطعيم تحسن التركيب البلوري مقارنة بالعينات غير المشوبة نتيجة لاعادة التبلور والاتجاهية بسبب اضافة شائبة ذرات النحاس واتخاذ مواقع بينية او تعويضية بين ذرات الشبيكة الاصلية وهذه النتيجة تتفق مع فحص X-Ray بتركيز 5%.


a
3 µm
a
3 µm
b
3 µm
b
3 µm
c
3 µm
c
3 µm



الشكل (7): صور المجهر الضوئي لاغشية كبريتد الرصاص بدرجة حرارة القاعدة 573K والمشوبة بالنحاس بالنسب:
a) Pure, b) 1%, c) 2%, d) 3%, e) 4%, f) 5%

الاستنتاجات:

1. امكانية تحضير أغشية رقيقة من كبريتيد الرصاص المشوب بالنحاس باستخدام نترات الرصاص،والثايوريا،وكلوريد النحاس وعلى درجة عالية من التجانس والالتصاق بالقواعد الزجاجية.

2. ان اضافة شائبة النحاس قد أدى الى تحسين الصفات التركيبية لاغشية كبريتيد الرصاص.

المصادر: REFERENECES

1. Tribble, A. 2002, Electrical Engineering material and Devices, University of low.
2. Swe. S. M,1990,Semiconductor devices physics and Technology, Translated to Arabic by F. C. Hayoly and H. A. Ahmad, Baghdad.

3. شوقي خلف محمد،2005، "دراسة الخواص البصرية لاغشية SnO_2 المشوب بـ Ag_2O، والمحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري"، ماجستير فيزياء كلية التربية الجامعة المستنصرية.

4. عبد الغفور، وائل عبد السلام, 2004 " دراسة في بعض صفات اغشية SnO2 المساهمة انتقائياً واغشية النفاذة انتقائياً المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري"، اطروحة دكتوراه،كلية التربية،الجامعة المستنصرية.

5. Mohammed, C. H. 2002 ,Optoelectronic properties of PbS thin films, M.Sc thesis, Baghdad University.
6. Al-Miyali, E. J. 2002,Fabrication of lead sulfide Pbs By the chemical Botle Deposition (CBD), M.Sc thesis, the Military College of Engineering.
7. Yonghong Hongjiangliu, Yongye Liangl, Jianming Hong, Xiang Ma and Zheng Xu,2004, Gryst. Res. Technol.39(3), pp. 200-206

8. غصون حميد محمد الجبوري،2003، " تصنيع كاشف ضوئي Pb_xS_{1-x} ودراسة تأثير درجة حرارة التلدين على الخواص الكهروبصرية"، رسالة ماجستير، كلية العلوم/ جامعة بغداد.

9. Judita, P. 2004,Growth kinetic and Properties of lead sulfide thin films Deposited on crystalline silicon", Summary of Doctoral dissertation physical, Science, Kaunas University of Technology

10. ناصح، ايمان مزهر ، 2005 ،" تصنيع كاشف PbxS1-x"، رسالة دكتوراه، كلية العلوم، جامعة بغداد.

11. جواد، زهير حسين، 2004، تصنيع ودراسة الخصائص الكهربائية والفولتائية الضوئية لكاشف المفرق الهجين نوع PbS/S"، رسالة ماجستير، قسم الفيزياء، كلية التربية، الجامعة المستنصرية.

12. سعدي،جنان حميد، 2003, " تحضير غشاء CdTe الشبة موصل بطريقة الرش الكيميائي الحراري ودراسة خواصه الفيزيائية المختلفة"، رسالة ماجستير، قسم العلوم التطبيقية، الجامعة التكنلوجية .

Prepared (PbS) Thin Film Doped with (Cu) and Study Structure Properties

*Nada K. Abbas** *Ramiz A. Al-Anssari**

*Kadhum J. Kadhum** *Dawod M. Khudheir**

* College of Science for Women, University of Baghdad , Jadiriya, Baghdad, Iraq

Abstract:

In this research PbS and PbS:Cu films were prepered with thicknesses (0.85±0.05)μm and (0.55±0.5)μm deposit on glass and silicon substrate respectively using chemical spray pyrolysis technique with a substrate temperature 573K, from lead nitrate salt, thiourea and copper chloride.

Using XRD we study the structure properties for the undoped and doped films with copper .The analysis reveals that the structure of films were cubic polycrystalline FCC with a preferred orientation along (200) plane for the undoped films and 1% doping with copper but the orientation of (111) plane is preferred with 5% doping with the rest new peaks of films and appeared because of doping.

Surface topography using optical microscope were be checked, it was found that the doping cause an increase in grain size and enhance the crystalline structure in comparison with the undoped samples. These results were fitted to the X-ray analysis.