



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي  
كلية العلوم الدقيقة

رقم الترتيب:.....

رقم التسلسل:.....

قسم الفيزياء

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

## ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاعات وطاقة

من إعداد:

زلاسي صفاء

الموضوع

دراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الرصاص (PbS) المطعمة  
بالنحاس والمحضرة بطريقة الحمام الكيميائي

نوقشت يوم: 2021-06-24

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا

مناقش

مؤطرا

أستاذ مساعد أ

أستاذ مساعد أ

أستاذ محاضر أ

بسر الزوبير

ليتيم فتحي

بقاص عز الدين

الموسم الجامعي: 2021/2020

المذكرة أنجزت بمخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية

## الإهداء

مرت قاطرة البحث بكثير من العوائق، ومع ذلك حاولت أن أخطاها بثبات بفضل من الله  
ومنه.

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة... ونصح الأمة... إلى نبي الرحمة ونور العالمين

"سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم"

إلى من كله الله بالهيبة والوقار... إلى من علمني العطاء بدون انتظار... إلى من أحمل اسمه بكل افتخار...  
أرجو من الله أن يمد في عمرك لتري ثمار قد حان قطافها بعد طول انتظار

والدي العزيز

إلى من وضع المولى سبحانه وتعالى الجنة تحت قدميها ووقرها في كتابه العزيز... إلى معنى

الحب والحنان والتفاني... إلى بسملة الحياة وسر الوجود

أمي الحبيبة

إلى من كان لي نعم السند والأهل..... زوجي

إلى من جمعني معهم أسمى المشاعر وأوثق الروابط، الذين شاركوني حزني وفرحي، إلى رمز الأنا  
والتعاون

إخوتي وأخواتي

"صفاء"

## شكر وامتنان

الحمد لله الذي يسر أمري ووفقني في عملي وحقق أمنيتي ، والصلاة والسلام على نبي الرحمة محمد وآله

وصحبه أجمعين

أتقدم بجزيل الشكر والتقدير إلى الأستاذ المشرف "بقاص عن الدين" لما قدمه لي من متابعة ونصح

وتوجيه ولم يدخر معي جهداً أو عملاً طيلة مدة البحث

كما أتقدم بجزيل الشكر لأعضاء اللجنة المناقشة كل من الأستاذ "بسر الزوير" رئيساً

والأستاذ "تيم فتحي" مناقشاً على تفضلهم بمناقشة هذا العمل .

كما لا أنسى شكر كل من قدم لي يد العون والمساعدة ، وكل من دعمني ودعاني .

## فهرس الموضوعات

I.....	فهرس الموضوعات
V.....	فهرس الأشكال
VII.....	فهرس الجداول
2.....	المقدمة العامة
4.....	مراجع المقدمة العامة

### الفصل الأول : عموميات حول أشباه الموصلات

.....	مقدمة
8.....	1-I أنواع أشباه الموصلات
9.....	1-1-I أشباه الموصلات الذاتية
10.....	2-1-I أشباه الموصلات غير الذاتية
10.....	1-2-1-I أشباه الموصلات من النوع N
11.....	2-2-1-I أشباه الموصلات من النوع P
11.....	2-I الانتقالات الالكترونية لأشباه الموصلات
12.....	1-2-I الانتقالات الالكترونية المباشرة
12.....	2-2-I الانتقالات الالكترونية غير المباشرة
13.....	3-I الخواص البصرية لأشباه الموصلات
14.....	1-3-I الامتصاصية (A)
14.....	2-3-I الانعكاسية (R)
14.....	3-3-I النفاذية (T)
15.....	4-3-I الثوابت البصرية
15.....	1-4-3-I معامل الامتصاص ( $\alpha$ )
16.....	2-4-3-I فجوة الطاقة البصرية (Eg)
16.....	4-I عناصر المجموعة (VI- IV)
16.....	5-I الشالكوجين و شالكوجينات الرصاص
16.....	1-5-I الشالكوجين
17.....	2-5-I شالكوجينات الرصاص

18	6-I كبريتيد الرصاص (PbS) .....
19	7-I البنية البلورية لكبريتيد الرصاص .....
19	8-I الفاصل الطاقى لكبريتيد الرصاص .....
19	9-I الخواص الضوئية لأغشية (PbS) .....
21	10-I تطبيقات كبريتيد الرصاص (PbS) .....
23	دراسات السابقة .....
26	الخلاصة .....
27	مراجع الفصل الأول .....
<b>الفصل الثاني : طرق ترسيب الأغشية الرقيقة</b>	
32	تمهيد .....
32	1-II الأغشية الرقيقة .....
32	1-1-II لمحة تاريخية عن الأغشية الرقيقة .....
33	2-1-II مفهوم الأغشية الرقيقة .....
33	3-1-II استخدامات الأغشية الرقيقة .....
34	4-1-II مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة .....
34	1-4-1-II حالة وسط النقل الصلب .....
34	2-4-1-II حالة وسط النقل السائل .....
34	3-4-1-II حالة وسط النقل الغازي أو في الفراغ .....
34	5-1-II العوامل المؤثرة على تكوين الغشاء .....
35	2-II طرق ترسيب الأغشية الرقيقة .....
35	1-2-II عوامل اختيار تقنية الترسيب .....
36	3-II تقنية الترسيب عن طريق الحمام الكيميائي (CBD) .....
37	1-3-II لمحة تاريخية عن تقنية الحمام الكيميائي .....
37	2-3-II مبدأ ترسيب تقنية الحمام الكيميائي .....
39	3-3-II مزايا تقنية الحمام الكيميائي .....
39	4-3-II آليات الترسيب الكيميائي (CD) .....
42	الخلاصة .....

43.....	مراجع الفصل الثاني .....
	الفصل الثالث : التركيب التجريبي وطرق المعاينة
46.....	تمهيد .....
46.....	III-1 منظومة الترسيب بالحمام الكيميائي .....
46.....	III-1-1 التركيب التجريبي .....
47.....	III-2 تحضير الأغشية الرقيقة من الـ PbS.....
47.....	III-1-2 المصادر.....
48.....	III-2-2 تهيئة الركائز الزجاجية.....
48.....	III-2-3 تحضير المحاليل الكيميائية.....
50.....	III-2-4 ترسيب المواد المطلوبة على الركائز الزجاجية.....
51.....	III-3 الشروط التجريبية المتبعة في عملية الترسيب.....
51.....	III-4 طرق معاينة الأغشية الرقيقة.....
51.....	III-4-1 الخصائص البنيوية.....
52.....	III-4-1-1 حيود الأشعة السينية:(XRD).....
52.....	III-4-1-2 مبدأ حيود الأشعة السينية.....
53.....	III-4-1-3 جهاز انعراج الأشعة السينية.....
54.....	III-4-1-4 المعلومات البنيوية.....
55.....	III-4-2 الخصائص الضوئية.....
55.....	III-4-2-1 مطيافية للأشعة المرئية و فوق البنفسجية.....
56.....	III-4-2-2 جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية المستعمل.....
57.....	III-4-2-3 تحديد معامل الامتصاص( $\alpha$ ) .....
57.....	III-4-2-4 تحديد الفاصل الطاقى(Eg) .....
58.....	III-4-2-5 تحديد طاقة أورباخ (Eu).....
59.....	III-4-2-6 قياس السمك وقرينة الانكسار.....
59.....	III-4-3 مطيافية الأشعة تحت الحمراء.....
60.....	الخلاصة .....
61.....	مراجع الفصل الثالث .....

## الفصل الرابع : النتائج والمناقشة

64.....	تمهيد
64.....	1-IV تحديد خصائص الشرائح المحضرة في السلسلة الأولى
64.....	1-1-IV تحديد سمك الأغشية المحضرة
65.....	2-1-IV تحديد معدل النمو الأغشية المحضرة
65.....	3-1-IV الخصائص البنيوية
65.....	1-3-1-IV إنعراج الأشعة السينية (XRD):
67.....	2-3-1-IV تحديد ثوابت الشبكة البلورية:
68.....	3-3-1-IV 3 الحجم الحبيبي
70.....	4-3-1-IV 4 كثافة الانخلاعات
70.....	5-3-1-IV 5 المطاوعة المايكروية
71.....	4-1-IV الخصائص الضوئية
72.....	1-4-1-IV النفاذية (Transmittance):
72.....	2-4-1-IV تحديد الفاصل الطاقى Eg
74.....	3-4-1-IV تحديد طاقة أورباخ Eu
75.....	5-1-IV نتائج الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)
76.....	الخلاصة
77.....	مراجع الفصل الرابع
79.....	الخاتمة العامة

## فهرس الأشكال

- الشكل (1-I): مخططات الطاقة للموارد المختلفة ..... 7
- الشكل (2-I): حزم الطاقة للمواد شبه الموصلة الذاتية ..... 9
- الشكل (3-I): ترتيب الذرات للمواد ..... 10
- الشكل (4-I): (أ): (ذرة بور في بلورة سيليكون) الشائبة المانحة تكون فجوة داخل البلورة  
(ب): مخطط الطاقة للمواد ذات النوع الموجب P ..... 11
- الشكل (5-I): الانتقالات الالكترونية في أشباه الموصلات ..... 13
- الشكل (6-I): غالينا مع الفلورايت الأخضر والكالسيت ..... 18
- الشكل (7-I): البنية البلورية لكبريتيد الرصاص  $PbS$  ..... 19
- الشكل (8-I): طيف النفاذية لأغشية رقيقة نانوية مرسبة بتراكيز مولية مختلفة ..... 20
- الشكل (9-I): بعض الاستخدامات القديمة للغالينا ..... 22
- الشكل (10-I): بعض تطبيقات الأغشية الرقيقة لـ  $PbS$  ..... 23
- الشكل (1-II): مخطط يوضح التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة ..... 36
- الشكل (2-II): يوضح تركيبة بسيطة لترسيب طبقات رقيقة بطريقة الحمام الكيميائي ..... 38
- الشكل (3-II): رسم تخطيطي يبين مراحل آلية أيون-بايون ..... 40
- الشكل (4-II): رسم تخطيطي يبين مبدأ نمو الكتلة العنقودية لـ  $PbS$  ..... 41
- الشكل (1-III): التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة " تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي " ..... 46
- الشكل (2-III): الركائز الزجاجية المستخدمة ..... 48
- الشكل (3-III): التغيرات اللونية لمظهر محلول الترسيب مع مرور الزمن ..... 50
- الشكل (4-III): شرائح كبريتيد الرصاص المتحصل عليها بطريقة الحمام الكيميائي ..... 50
- الشكل (5-III): رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات في شروط براغ ..... 52
- الشكل (6-III): مخطط وظيفي لجهاز الإنعراج ..... 53
- الشكل (7-III): جهاز انعراج الأشعة السينية ( $XRD$ ) ..... 53
- الشكل (8-III): طريقة تحديد قيمة منتصف عرض أعلى قمة ..... 54
- الشكل (9-III): مخطط يوضح مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة ..... 56
- الشكل (10-III): يوضح جهاز المطيافية فوق البنفسجية - المرئية ( $UV-VIS$ ) ..... 56
- الشكل (11-III): منحنى يمثل تحديد طاقة أورباخ ..... 58

- الشكل (III-12): رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء.....59
- الشكل (IV-1): منحنى تغيرات السمك بدلالة نسبة التطعيم الترسيب لأغشية الـ *PbS*.....64
- الشكل (IV-2): منحنى تغيرات معدل النمو بدلالة نسبة التطعيم الترسيب لأغشية الـ *PbS*.....65
- الشكل (IV-3): أطياف انعراج الأشعة السينية لشرائح الـ *PbS* المرسبة في نسبة التطعيم مختلفة.. 67
- الشكل (IV-4): الحجم الحبيبي لشرائح كبريتيد الرصاص بدلالة نسبة التطعيم.....69
- الشكل (IV-5): كثافة الانخلاعات لشرائح كبريتيد الرصاص بدلالة نسبة التطعيم.....70
- الشكل (IV-6): يبين تغير المطاوعة الماكروية لشرائح المحضرة بدلالة نسبة التطعيم.....71
- الشكل (IV-7): طيف النفاذية للشرائح المحضرة بنسب التطعيم المختلفة.....72
- الشكل (IV-8): منحنيات  $(\alpha h\nu)^2$  بدلالة  $(h\nu)$  لأغشية الـ *PbS* المحضرة بنسب تطعيم مختلفة.....73
- الشكل (IV-9): منحنى تغيرات طاقة أورباخ والفاصل الطاقى بدلالة نسب التطعيم للأغشية المحضرة من الـ *PbS*.....75
- الشكل (IV-10): طيف FTIR لأغشية *PbS* المرسبة بنسب تطعيم مختلفة.....75

## فهرس الجداول

- الجدول (I - 1): يوضح أنصاف النواقل الأحادية و المركبة ..... 8
- الجدول (I - 2): الخواص الفيزيائية للشالكوجين (المجموعة السادسة)..... 17
- الجدول (I - 3): الخواص الفيزيائية الأساسية شالكوجينات الرصاص ..... 17
- الجدول (I - 4): يلخص أهم الخصائص الفيزيائية والبنوية لكبريتيد الرصاص..... 21
- الجدول (III - 1): يوضح الشروط المستخدمة في تحضير شرائح PbS بواسطة الحمام الكيميائي..... 51
- الجدول (IV - 1): يوضح قيم  $d_{hkl}$  (Å) و  $a_{moy}$  (Å) في الإتجاهات (200)، (111) و (220) لشرائح كبريتيد الرصاص..... 68
- الجدول (IV - 2): يوضح قيم  $\beta(^{\circ})$  و  $D_{av}$  (Å) في الاتجاهات (200)، (111) و (220) لشرائح كبريتيد الرصاص ..... 69
- الجدول (IV - 3): يوضح قيم كثافة الانخلاعات  $\delta$  و المطاوعة المايكروية  $S_{moy}$  لشرائح الـ PbS.... 71
- الجدول (IV - 4): قيم الفاصل الطاقى لأغشية كبريتيد الرصاص المحضرة في نسب تطعيم مختلفة..... 74
- الجدول (IV - 5): قيم الفاصل الطاقى لأغشية كبريتيد الرصاص المحضرة في نسب تطعيم مختلفة..... 74

# المقدمة العامة

## المقدمة العامة

أظهرت السنوات الأخيرة لتطبيقات أشباه الموصلات اتجاها عاما نحو التصغير. لهذا السبب تعتبر الطبقات الرقيقة ذات أهمية خاصة في حل مشاكل الوقت، التي تسمح بتوفير مواد ذات الحجم الصغير مع مرونة الاستخدام.

تعتبر تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي أسهمت في تطور دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها التي يصعب الحصول عليها وهي بشكلها الطبيعي فالأغشية الرقيقة هي مواد ذات سمك قليل جدا لا يتجاوز المايكرومتر الواحد، ونظرا لأن طبقة الغشاء رقيقة فإنها ترسب على مواد مختلفة تعرف بقواعد الأساس، وتعتمد هذه الأخيرة على طبيعة الدراسة والهدف منها، ومن هذه المواد الزجاج، السيليكون والمعادن [1].

كما تحظى الأغشية الرقيقة في الوقت الراهن بعناية كبيرة، وذلك لاستخدامها ضمن مجالات متعددة إذ تدخل في تصنيع العديد من مكونات الأجهزة الإلكترونية الرقيقة و الكواشف ومرشحات التداخل، وتستخدم في عدد كبير من المجالات البصرية كتصنيع المرايا والألواح الحساسة للموجات الكهرومغناطيسية، وتدخل أيضا في صناعة الدوائر الكهربائية المتناهية الدقة، ونظرا لصغر حجمها وخفة وزنها فقد دخلت في مجال بناء الحساسات الإلكترونية الرقمية وفي تطوير أجهزة أبحاث الفضاء [2].

إن التطور الحاصل في مجال الأغشية الرقيقة أدى إلى تنوع البحوث الخاصة بدراسة الخواص المختلفة لهذه الأغشية، كما تعددت طرق تحضيرها حيث لكل طريقة مميزات وخصوصيات تنفرد بها [3]، وذلك ابتغاء الحصول على أغشية رقيقة ذات مواصفات مثيرة للاهتمام من نقاوة ودقة وسيطرة على سمك الغشاء وتجانسه من أجل الاستفادة المثلى منها من خلال إدراجها في مختلف الأجهزة العلمية، مما يتطلب عادة منظومة فعالة وأجهزة دقيقة ومعقدة قد تحتاج إلى تكاليف باهظة [3. 4]، كل هذه الأمور أدت إلى البحث عن طرق ترسيب مغايرة تكون فيها كلفة التحضير منخفضة وبأجهزة أقل تعقيدا مع الحصول على أغشية بمواصفات مقبولة، من هذه الطرق طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي ( Chemical Bath Deposition ) التي تتميز ببساطتها وكذا جودة الأغشية المرسبة من خلالها، إضافة لكونها طريقة آمنة لا تحتاج لدرجة حرارة وضغط مرتفعين [5]. (وهي الطريقة التي سنعمدها في هذا العمل).

يعتبر كبريتيد الرصاص أحد أشباه الموصلات الثنائية التي جذبت الكثير من الاهتمام، كونه يمتلك فاصل طاقي ضيق ومباشر (0.41eV) وقطر بور الكبير الاستثنائي (18 nm)، هاتين الميزتين جعلت الأغشية الرقيقة لـ PbS مناسبة جدا للعديد من التطبيقات، ككاشف عن الأشعة تحت الحمراء وطبقة ماصة نوع-p (type) مع معامل امتصاص كبير ( $10^4 >$ ) في الخلايا الشمسية [6].

أغشية كبريتيد الرصاص الرقيقة المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي ستكون محل الدراسة والبحث في هذا العمل التجريبي، نظرا للمكانة المهمة التي تبوأتها الأغشية الرقيقة لـ PbS في المجالات العلمية والصناعية شجعنا لاختيار هذا الموضوع وذلك بغية تحضير وتحسين جودة الأغشية المرسبة وكذا خواصها البنيوية والضوئية لاستغلالها الأمثل في مختلف التطبيقات الإلكترونية، الضوئية وغيرهما. ومن هنا يمكن التساؤل حول مدى تأثير ظروف التحضير " نسبة التطعيم " على الخصائص البنيوية و الضوئية لأغشية كبريتيد الرصاص المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي ؟

ومن أجل الإجابة على هذا التساؤل تم إنجاز هذا العمل على النحو التالي :

### ❖ الفصل الأول:

بعنوان "عموميات حول أشباه الموصلات " تتم فيه دراسة نظرية لأهم المفاهيم حول أشباه الموصلات وأبرز ما تتميز به من خصائص، وعلى وجه الخصوص كبريتيد الرصاص الذي هو محل هذه الدراسة ومن خلالها يتم التعرف على خصائصه وبنيته ومجالات استخدامه.

### ❖ الفصل الثاني:

تحت عنوان " طرق الترسيب الأغشية الرقيقة " تم التطرق فيه إلى ما يعرف بتقنية الأغشية الرقيقة ومبدأ ترسيبها وآلية نموها، كذلك طرق تحضيرها التي منها طريقة الحمام الكيميائي المستخدمة في هذه الدراسة.

### ❖ الفصل الثالث:

بعنوان " التركيب التجريبي وطرق المعاينة" تم فيه عرض خطوات العمل التجريبي لهذه الدراسة انطلاقاً من وصف التركيب التجريبي إلى تحضير المحاليل ومن ثم الحصول على الأغشية المحضرة، تليها توضيحات حول طرق المعاينة والأجهزة المستعملة لتحديد الخصائص البنيوية والبصرية والمتمثلة في ( UV-VIS ) ، (IR) و(XRD).

### ❖ الفصل الرابع:

بعنوان "النتائج والمناقشة" يتم فيه تقديم نتائج معاينة الشرائح المحضرة من قبل الأجهزة المذكورة سابقاً وتحليلها ومن ثم مقارنتها وفق الدراسات السابقة.

## مراجع المقدمة العامة

- [1] K. L. Chopra: "Thin film phenomena ": Mc.Graw-Hill: Inc. Company: New-York: (1968).
- [2] L. Eckertova, "Physics of Thin Films" , Plenum presses, New York and London (1977).
- [3] K. SESHAN. "Handbook thin film deposition processes and technologies". Noyes Publications, USA, P. 10, 25-25 (2002).
- [4] A. Z. Moshfegh, H. V. Kanel, S. C. Kashyap, and M. Wuttig, "Physics and technology of thin films", world scientific publishing, London, P. 1-10 (2003).
- [5] G. Hodes, "Chemical solution deposition of semiconductor films", Marcel Dekker, New York, P. 5-8 (2002).
- [6] L. Beddek, "Elaboration et Caractérisation de Couches Minces PbS Destinées aux Détecteurs Infrarouges", Thèse Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine, Algérie, (2016).

# الفصل الأول

عموميات حول أشباه

الموصلات

## الفصل الأول : عموميات حول أشباه الموصلات

### مقدمة:

إن التقدم العلمي والتكنولوجي السريع خلال السنوات الأخيرة يعود بدرجة كبيرة إلى التطور الكبير الذي شهده علم الإلكترونيات الدقيقة والذي يعتمد أساساً على فيزياء أشباه الموصلات، بحيث أصبح هذا الأخير محور العديد من الأبحاث والدراسات، وهذا نظراً لما تتميز به أشباه الموصلات من خواص فيزيائية فريدة مما أدى إلى تطوير العديد من الأجهزة ذات أهمية تكنولوجية كبيرة مثل: الصمامات الثنائية، الترانزستورات، الصمامات الثنائية الكهروضوئية، صمامات الليزر الأزرق، الكواشف في الطبقات الرقيقة والخلايا الشمسية .

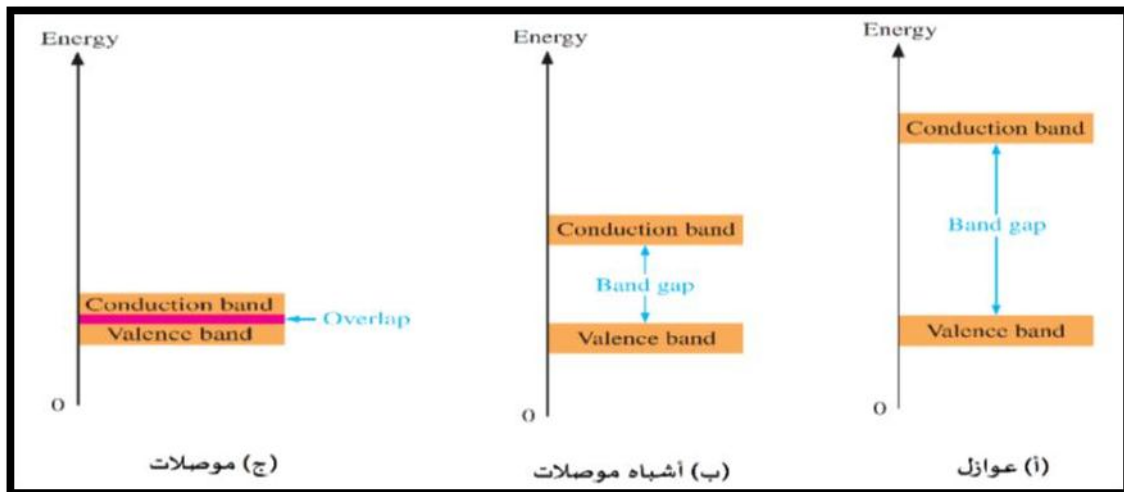
يعد كبريتيد الرصاص PbS من المركبات الواعدة بسبب خصائصه الضوئية والكهربائية والبنوية المميزة وأيضاً بسبب تطبيقاته الكثيرة والمتنوعة. ويعتبر من أقدم أشباه الموصلات المدروسة التي تتمتع بخاصية الفوتوناقلية، ومن أكثر الحساسات غير المبردة ذات الفعالية العالية في المجال الطيفي (3-1) um حتى يومنا هذا، إذ أنه يمتلك كفاءة كمومية عالية، واستجابة زمنية سريعة [2.1]. ولذلك لازالت الدراسات والأبحاث متواصلة بغية استكمال فهم هذا المركب وتطويره لتحقيق الفائدة القصوى منه.

في هذا الفصل الأول سوف يتم التطرق إلى دراسة مفهوم ما يعرف بأشباه الموصلات التي من ضمنها كبريتيد الرصاص PbS، هذا الأخير هو محل هذه الدراسة المتمثلة في تحضيره بشكل أغشية رقيقة ودراسته لأجل تحديد خصائصه البصرية والبنوية.

يمكن تصنيف المواد المتواجدة في الطبيعة انطلاقاً من قابليتها للنقل الكهربائي عند درجة حرارة الغرفة (الدرجة العادية من الحرارة) إلى ثلاث مجموعات وهي:

- ❖ **مواد موصلة:** هي مواد قادرة على توصيل التيار الكهربائي بكل سهولة [3]. وهذا يعود لتداخل حزمتي التوصيل (BC) والتكافؤ (BV) وعليه تختفي فجوة الطاقة الممنوعة أي لا يكون هناك فجوة طاقة، وتكون ناقليتها عالية بحدود  $(10^3 - 10^8 \Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . تحتوي هذه المواد على عدد كبير من الإلكترونات الحرة لهذا فإن التيار الكهربائي المار من خلالها يكون نتيجة لحركة هذه الإلكترونات الحرة مثل: النحاس (Cu)، الفضة (Ag) والألمنيوم (Al)...

- ❖ **مواد عازلة:** هي مواد غير قادرة على توصيل التيار الكهربائي في ظل الظروف الطبيعية [3]. تكون فيها الكترونات التكافؤ مرتبطة ارتباطاً وثيقاً بالذرة، وبالتالي لها فجوة طاقة ممنوعة ( $E_g$ ) كبيرة نسبياً (أكبر من 5 eV) مما يجعل عدد الإلكترونات المنتقلة إلى حزمة التوصيل معدومة. وتتميز بتوصيلية واطئة جداً بحدود  $(10^{-18} - 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  مثل الزجاج، البلاستيك، المطاط ...
- ❖ **مواد شبه موصلة:** هي مواد ذات خصائص كهربائية محصورة بين الموصلات والعوازل، تمتلك توصيلية بحدود  $(10^{-8} - 10^3 \Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  [4]. حيث تتعلق هذه القيم بشكل كبير بتركيب المادة، نوع وكمية الشوائب، إضافة إلى الشروط الخارجية مثل درجة الحرارة، ونتيجة لذلك تكون فيها الفجوة الطاقة ممنوعة متغيرة نسبياً. وتمتاز أشباه الموصلات عن باقي المواد بوجود فجوة طاقة صغيرة نسبياً بين قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل تنحصر بين  $(0 < E_g < 3.5 \text{eV})$  [5]، بذلك يمكن لبعض إلكترونات حزمة التكافؤ عبور فجوة الطاقة ممنوعة ( $E_g$ ) إلى حزمة التوصيل (BC)، تاركة فجوات في حزمة التكافؤ، وبوجود مجال كهربائي تكتسب الإلكترونات بحزمة التوصيل وكذلك الفجوات بحزمة التكافؤ طاقة حركية تساهم في التوصيل الكهربائي وبالتالي فهي تمتلك نوعين من حاملات الشحنة هما الإلكترونات والفجوات خلافاً لما هو عليه في المعادن [5]. الشكل (I-1) يوضح مخططات الطاقة لمختلف هذه المواد: موصلات - عوازل - أشباه موصلات.



الشكل (I-1): مخططات الطاقة للمواد المختلفة [3]

تمتلك أشباه الموصلات عددا من الخواص تجعلها في غاية الأهمية في التطبيقات العلمية ومن تلك الخواص [6]:

- ❖ مقاومتها ذات معامل حراري سالب (Negative Thermal Coefficient) أي أن توصيليتها الكهربائية تزداد بزيادة درجة الحرارة وهذا بعكس المواد الموصلة.
- ❖ الشوائب أو العيوب البنيوية فيها قد تؤدي إلى تغيير في الخواص الضوئية والكهربائية ومن ذلك زيادة توصيليتها وإلى ظهور نوع واحد من حاملات الشحنة مما يؤدي إلى تناقص أو اختفاء النوع الآخر.
- ❖ حساسة للضوء أي أن مقاومة شبه الموصلة تتغير عند التعرض لضوء ذي طول موجي معين.
- ❖ حساسة للضوء من خلال الظاهرة الكهروضوئية.

و يجدر الإشارة هنا إلى أن المواد النصف ناقلة تنقسم إلى نوعين: بسيطة ومركبة. المواد البسيطة هي عبارة عن عناصر العمود الرابع (IV) من الجدول الدوري للعناصر وهي موضحة في الجدول (I-1)، أما أنصاف النواقل المركبة فهي ناتجة عن اندماج عناصر من مجموعات مختلفة، مثلا عناصر من العمود (II) مع عناصر العمود (VI)، لينتج بذلك مركب ثنائي (II-VI)، وهناك مركبات ثنائية أخرى نذكر منها: (V-VI)، (III-V) ... وهناك أيضا مركبات ثلاثية وحتى رباعية [7]، والجدول (I-1) يوضح بعضا منها.

أنصاف نواقل رباعية	أنصاف نواقل ثلاثية	أنصاف نواقل ثنائية				أنصاف نواقل نقية (IV)
		V-VI	II-VI	III-V	IV-IV	
$Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$	$Al_xGa_{1-x}As$ $GaAs_yP_{1-y}$ $Cd_xHg_{1-x}Te$	<b>PbS</b>	ZnO	AlP	SiC	C
		PbTe	ZnS	GaN	GeSi	Si
			ZnSe	AlAs		Ge
			ZnTe	GaP		
			CdO	AlSb		
		GaAs				

الجدول (I-1): يوضح أنصاف النواقل الأحادية و المركبة [8]

### 1-I أنواع أشباه الموصلات :

تنقسم أشباه الموصلات من حيث النوع إلى:

I-1-1 أشباه الموصلات الذاتية (النقية):

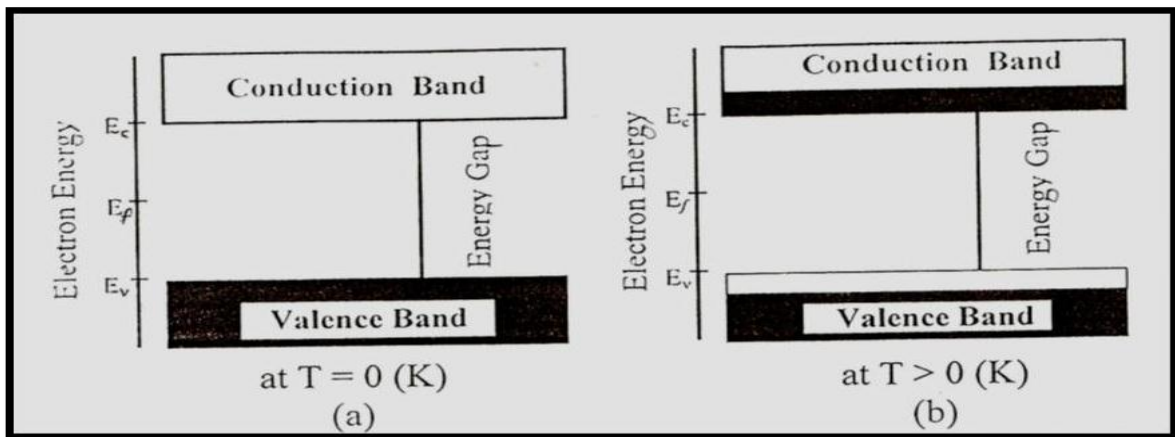
تدعى المواد شبه موصلة بالذاتية إذا كانت حاملات الشحنة الحرة (الإلكترونات والفجوات) ناشئة من ذرات شبه الموصل ذاته [3]، هذه المواد تكون فيها حزمة التكافؤ (BV) مملوءة بالإلكترونات بينما حزمة التوصيل (BC) فارغة كلياً منها عند درجة حرارة الصفر المطلق (0° K) [9] ، ولهذا تعد هذه المواد عازلة عند هذه الدرجة من الحرارة [9،10]، وعند رفع درجة حرارة هذه المواد فإن بعض إلكترونات شريط التكافؤ تكتسب طاقة تنتقل بها إلى شريط التوصيل مختربة بذلك فجوة الطاقة الممنوعة تاركة وراءها فجوات عددها عند التوازن الحراري مساوي إلى عدد الإلكترونات المغادرة [11، 12].

يقع مستوى فيرمي لهذا النوع من أشباه الموصلات تقريباً في منتصف فجوة الطاقة الممنوعة عند درجة حرارة الصفر المطلق كما هو موضح في المعادلة التالية [13]:

$$E_f = \frac{E_C + E_V}{2} \quad (1-I)$$

حيث  $E_f$  تمثل طاقة مستوى فيرمي (مستوى الطاقة الذاتي)،  $E_C$  تمثل طاقة حزمة التوصيل و  $E_V$  تمثل طاقة حزمة التكافؤ.

كما يعرف مستوى فيرمي في فيزياء الجوامد بأنه أعلى مستوى طاقة يشغلها الإلكترون عند درجة الحرارة الصفر المطلق (0°K)، يعني استحالة وجود إلكترون فوق مستوى فيرمي إلا برفع درجة الحرارة التي تساعد على تجاوز هذا المستوى فكلما زادت درجة الحرارة زاد عدد الإلكترونات المتخطية لهذا المستوى.



الشكل (I-2): حزم الطاقة للمواد شبه الموصلة الذاتية [14].

(a): عند درجة حرارة الصفر المطلق، (b): عند ارتفاع درجة الحرارة.

### I-1-2 أشباه الموصلات غير الذاتية (المشوبة):

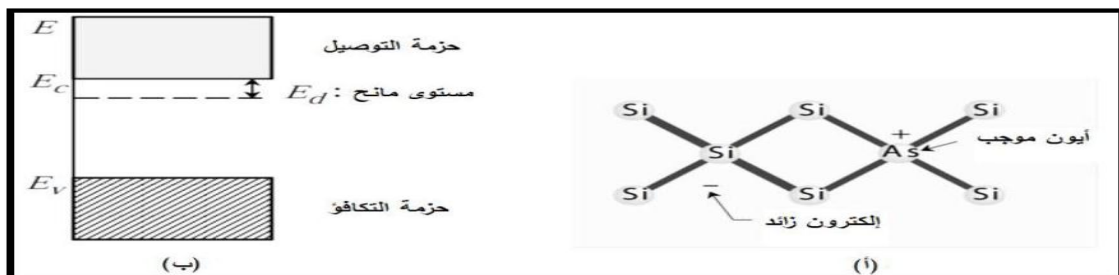
أشباه الموصلات غير الذاتية تنتج عند إضافة شوائب إلى المادة النصف الناقلة النقية بنسب قليلة ومحدودة بما يسمى عملية التطعيم وذلك من أجل تعديل بعض خواصها الكهربائية والبصرية. أن إدخال حتى كميات ضئيلة من هذه الشوائب تعدل خواص أشباه الموصلات الكهربائية والبصرية بشكل كبير. هذه العملية تؤدي إلى زيادة نوع واحد من حاملات الشحنة "إلكترون- فجوة" وذلك حسب نوع الشائبة. هذه الشوائب تعمل على خلق مستويات طاقة موضعية جديدة في الفجوة الممنوعة لنصف الناقل النقي، هذه المستويات تقع على مقربة من قمة شريط التكافؤ أو قاع شريط التوصيل.

تنتج عملية التطعيم نوعين من أنصاف الموصلات المطعمة وذلك بحسب نوع الشوائب المضافة لشبه الموصل. يمكن تصنيف شبه الموصل غير نقي إلى نوعين: نصف ناقل من النوع N (n-type) سالب ونصف ناقل من النوع P موجب (p-type) [15].

#### I-1-2-1 أشباه الموصلات من النوع N:

ويسمى أيضا بالنوع السالب لأن حاملات الشحنة الأغلبية فيه هي الإلكترونات وحاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات، ويتم الحصول عليه بإضافة شوائب مانحة خماسية التكافؤ مثل: الزرنيخ (As) أو الفسفور (P) إلى نصف الناقل النقي مثل: السيليكون (Si)، ويكون هنا مستوى الشوائب المانحة ( $E_d$ ) قريب من حزمة التوصيل وذلك نتيجة الإلكترون الخامس للشائبة الغير مرتبطة بأي ذرة وبقائه حرا [16]. وبالتالي فإنه حتى عند درجات الحرارة المنخفضة تشغل إلكترونات الذرات المانحة هذا المستوى. عند درجة الحرارة العادية فان هذه الكثرونات يمكن أن تتحرر من ذراتها وتقفز من المستوي الطاقى ( $E_d$ ) إلى نطاق التوصيل.

في الشكل (I-3): حيث (أ): يوضح الشائبة المانحة ذرة زرنيخ في بلورة سيليكون أين تقدم إلكترون زائد إلى البلورة و(ب): يمثل مخطط الطاقة للمواد ذات النوع السالب N.

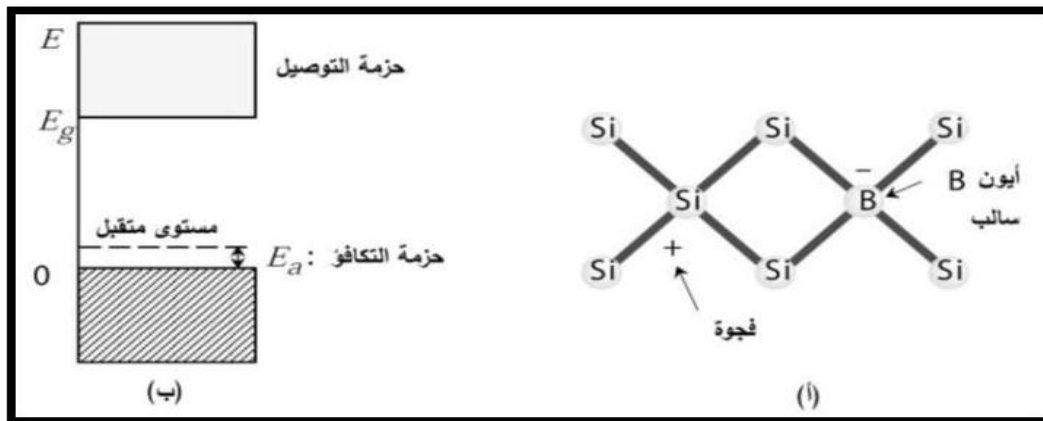


الشكل (I-3): (أ): (ذرة زرنيخ في بلورة سيليكون) الشائبة المانحة تقدم إلكترون زائد إلى البلورة [3] (ب): مخطط الطاقة للمواد ذات النوع السالب [3]

### I-1-2-2 أشباه الموصلات من النوع الموجب P:

يسمى بالنوع الموجب لأن حاملات الشحنة الأغلبية فيه هي الفجوات وحاملات الشحنة الأقلية هي الإلكترونات، ويتم الحصول عليه بإضافة شوائب آخذة ثلاثية التكافؤ مثل: البور (B) والألمنيوم (Al)، ويكون هنا مستوى الشوائب الآخذة (Ea) قريب من حزمة التكافؤ وذلك نتيجة الفجوة المضافة من قبل الذرات ثلاثية التكافؤ [16]. في درجة الحرارة العادية تملك الكثرونات التكافؤ في قمة شريط التكافؤ ما يكفي من الطاقة الحرارية لتتحرر من ذراتها وتقفز إلى مستويات الطاقة المتولدة بواسطة الذرات الشائبة مما يؤدي إلى تكون فجوات في شريط التكافؤ، تكون هذه الفجوات حرة التحرك في الشبكة البلورية.

في الشكل (I-4): حيث (أ): يوضح الشائبة المانحة ذرة بور في بلورة سيليكون حيث تتكون فجوة عن كل ذرة بور في البلورة لتتحرك بحرية داخل الشبكة البلورية. و(ب): يمثل مخطط الطاقة للمواد ذات النوع السالب P.



الشكل (I-4): (أ): (ذرة بور في بلورة سيليكون) الشائبة المانحة تكون فجوة داخل للبلورة [3] (ب): مخطط الطاقة للمواد ذات النوع الموجب P [3]

### I-2- الانتقالات الإلكترونية لأشباه الموصلات :

يوجد نوعين من الانتقالات الإلكترونية في أشباه الموصلات، انتقالات مباشرة وانتقالات غير مباشرة وتعتمد على أعلى نقطة في قمة حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في قعر حزمة التوصيل.

### I-2-1 الانتقالات الإلكترونية المباشرة :

يكون فيها قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل في فضاء الموجة عند النقطة نفسها ( $\Delta K=0$ )، وفي هذه الحالة سوف يظهر الامتصاص عندما يكون ( $h\nu=E_g$ ).

هناك نوعان من الانتقالات الإلكترونية المباشرة.

- فعند حدوث الانتقال بين أعلى نقطة و أوطأها لحزمتي التكافؤ والتوصيل فإنه يسمى الانتقال المباشر المسموح .
- عند حدوث الانتقال بين النقاط المجاورة لأعلى نقطة وأوطئها فإنه يسمى الانتقال المباشر الممنوع، معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) لهذا النوع من الانتقالات يمكن حسابه من المعادلة (2-I)[17].

$$\alpha h\nu = B_0 (h\nu - E_g^{opt})^r \quad (2-I)$$

حيث:

$\alpha$ : معامل الامتصاص،  $B_0$ : ثابت يعتمد على طبيعة المادة،  $h\nu$ : طاقة الفوتون بوحدة (eV).

$E_g^{opt}$ : فجوة الطاقة البصرية بوحدة (eV) و  $r$ : معامل أسّي يأخذ القيم (1/3، 2/2) اعتماداً على نوع المادة ونوع الانتقال. فإذا كان ( $r=1/2$ ) يكون الانتقال المباشر المسموح أما إذا كان ( $r=3/2$ ) فإن الانتقال يكون مباشراً ممنوعاً كما في شكل (5-I).

### I-2-2 الانتقالات الإلكترونية الغير مباشرة :

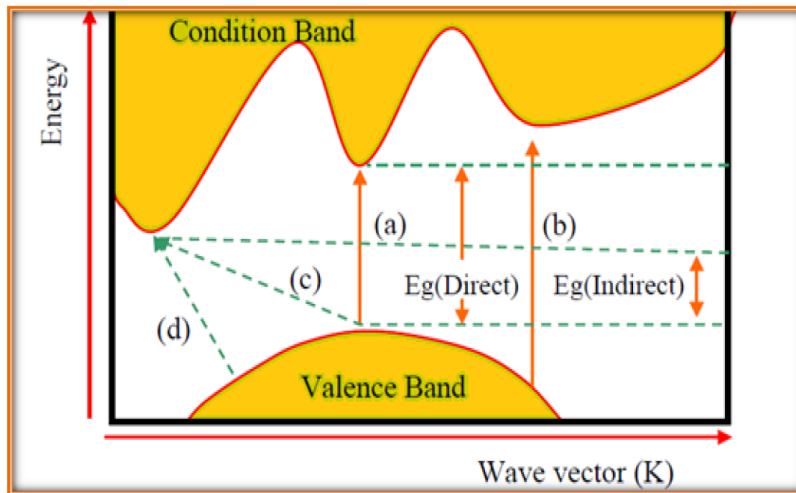
يكون فيها قعر حزمة التوصيل وقمة حزمة التكافؤ في مناطق مختلفة من الفضاء ( $K$ )، وهذا النوع من الانتقالات يحدث بمساعدة فونون من أجل حفظ الدفع الخطي الناتج من تغير متجه الموجة للإلكترون. وهناك نوعان من الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة:

- عندما تكون الانتقالات بين أعلى نقطة من حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة من حزمة التوصيل الموجودة في مناطق مختلفة لفضاء ( $K$ ) فإنه يسمى الانتقال غير المباشر المسموح .
- إذا كان الانتقال بين نقاط مجاورة لأعلى نقطة وأوطئها في حزمة التكافؤ و حزمة التوصيل على الترتيب فإنه يسمى الانتقال غير المباشر الممنوع.

معامل الامتصاص في هذا النوع من الانتقالات يمكن الحصول عليه من المعادلة الآتية [13]:

$$\alpha h\nu = B_0 (h\nu - E_g \pm E_{ph})^r \quad (3-I)$$

حيث r: تساوي 2 في الانتقالات غير المباشرة المسموحة وتساوي 3 في الانتقالات غير المباشرة الممنوعة.  $E_{ph}$ : طاقة الفوتون المساعد أما الرمز (+): امتصاص الفوتون و(-): انبعاث الفوتون.



الشكل (5-I): الانتقالات الالكترونية في أشباه الموصلات [18]

- (a) انتقال مباشر مسموح . (b) انتقال مباشر ممنوع .  
(c) انتقال غير مباشر مسموح . (d) انتقال غير مباشر ممنوع .

### 3-I الخواص البصرية لأشباه الموصلات:

تعد الخصائص البصرية لأشباه الموصلات ذات أهمية واسعة في العديد من المجالات الصناعية و المخبرية، حيث أنها تعطي الكثير من الخصائص والمعلومات عن نوع الانتقالات الالكترونية التي تحدث في المادة بالإضافة إلى تركيب حزم الطاقة، وكذلك تصف الخصائص التي تحدد تفاعل الضوء مع المادة.

### 1-3-I الإمتصاصية (A):

وهي النسبة بين شدة الإشعاع الممتص إلى شدة الإشعاع الساقط وتعطى بالعلاقة التالية:

$$A = I_A/I_0 \quad (4 - I)$$

حيث:

$I_0$  : شدة الإشعاع الساقط.

$I_A$  : شدة الإشعاع الممتص.

### 2-3-I الإنعكاسية (R):

تعرف الانعكاسية (R) بأنها النسبة بين شدة الإشعاع المنعكس عن الغشاء باتجاه معين إلى الشدة الأصلية للإشعاع الساقط عليه وتعطى في المعادلة الآتية [19]:

$$R=I_R/I_0 \quad (5-I)$$

حيث:

$I_0$ : شدة الإشعاع الساقط.

$I_R$  : شدة الإشعاع المنعكس.

### 3-3-I النفاذية (T):

تعرف النفاذية (T) بأنها النسبة بين شدة الإشعاع النافذ عبر الغشاء ( $I_T$ ) إلى الشدة الأصلية للإشعاع الساقط عليه ( $I_0$ ) وهي أيضا كمية خالية من الوحدات وتعطى بالعلاقة التالية [20]:

$$T=I_T/I_0 \quad (6-I)$$

و النفاذية تعتمد على عوامل عدة منها سمك الطبقات ودرجة حرارة القاعدة و التشويب، وترتبط النفاذية (T) بالامتصاصية (A) والانعكاسية (R) كما في العلاقة الآتية :

$$A+R+T=1 \quad (7-I)$$

### I-3-4 الثوابت البصرية:

يوجد كثير من الطرق لإيجاد وحساب الثوابت البصرية من طيفي الامتصاصية و النفاذية والتي تشمل المعاملات التالية:

### I-3-4-1 معامل الامتصاص ( $\alpha$ ):

يعرف معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) بأنه نسبة النقصان في فيض طاقة الإشعاع الساقط بالنسبة إلى وحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط، ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص شبه الموصل. ويمكن معرفة طبيعة الانتقالات الإلكترونية إن كانت مباشرة أو غير مباشرة من خلال قيم معامل الامتصاص، والذي يمكن إيجاده من المعادلة الآتية [21]:

$$I=I_0e^{-\alpha d} \quad (8-I)$$

حيث:

I: شدة الإشعاع الساقط على الغشاء.

$I_0$ : شدة الإشعاع النافذ من الغشاء.

$\alpha$ : معامل الامتصاص.

d: سمك الغشاء.

بعد صياغة العبارة نحصل على:

$$\alpha=2.303A/d \quad (9-I)$$

يمكن تحديد نوع الانتقالات الإلكترونية الحاصلة حيث تكون [22]:

- انتقالات إلكترونية مباشرة: عند القيم العالية لمعامل الامتصاص ( $\alpha > 10^4 \text{cm}^{-1}$ ).
- انتقالات إلكترونية غير مباشرة: وذلك عند القيم الدنيا لمعامل الامتصاص  $\alpha < 10^4 \text{cm}^{-1}$ .

### I-3-4-2 فجوة الطاقة البصرية (Eg):

إن فجوة الطاقة من الثوابت البصرية المهمة، وتعد دالة لدرجة الحرارة إذ تتغير قيمتها تغيرا بسيطا مع تغير درجة الحرارة (T) حيث تزداد فجوة الطاقة في بعض أشباه الموصلات في حين تقل في بعضها الآخر، فجوة الطاقة لشبه الموصل النقي لا تكون خالية تماما، حيث فيها مستويات موضعية ناتجة من العيوب التركيبية [23].

### I-4 عناصر المجموعة (VI-IV):

تتكون هذه المجموعة (VI - IV) من مزيج من ذرات العمود الرابع IV مع ذات العمود السادس VI من الجدول الدوري للعناصر، حيث بدأ البحث في هذه المواد في أربعينيات القرن العشرين وزاد تدريجيا حتى أوائل الثمانينات. تستخدم هذه المجموعة من أشباه الموصلات كمستشعرات ومستقطبات وكمواد تبريد حرارية حيث تمتاز بخصائص تجعلها مؤهلة لذلك [24].

يمكن من خلال هذه المجموعة تشكيل عدة مركبات ثنائية متنوعة مثل: أكسيد ( $SnO_2, SiO_2$ ) كبريتيدات ( $SnS, GeS, PbS$ ) ، سيلينيد ( $SnSe, PbSe$ ) ، تيلوريوم ( $GeTe, PbTe$ )....، وكل هذه المركبات لا تملك نفس الاهتمام في الصناعة الإلكترونية الدقيقة [24].

### I-5 الشالكوجين و شالكوجينات الرصاص:

#### I-5-1 الشالكوجين:

أقترح مصطلح " Chalcogen " حوالي عام 1930 من قبل (Warner Fisher) من جامعة هانوفر والذي يشير إلى العناصر الستة للمجموعة السادسة عشر من الجدول الدوري للعناصر: الأكسجين و الكبريتيد و السلينيوم و التيلوريوم و البولونيوم. أوصى (Warner Fisher) بالاستخدام الرسمي لهذا المصطلح في عام 1938 بموافقة أعضاء لجنة الاتحاد الدولي للكيمياء غير العضوية (IUPAC) [25].

يمتلك الشالكوجين ميلا قويا لالتقاط إلكترونين أو تشكيل زوج من الروابط التساهمية للحصول على طبقة مشبعة، وهذا يرقى إلى هيكلها الإلكتروني الذي يملك التكافؤ من نوع:  $ns^2(n-1)d^{10}np^4$  أو  $ns^2np^4$ . فيما يلي يتم عرض بعض الخصائص الفيزيائية للشالكوجينات:

الجدول(2-I): الخواص الفيزيائية للشالكوجين (المجموعة السادسة) [25].

O	Se	Te	S	الخواص الفيزيائية
8	34	52	16	العدد الذري
15.9994	78.96	12.011	32.06	الوزن الذري (g/mol)
1.429	2.33	2.62	2.62	الكثافة (g/cm <sup>3</sup> )
-	سداسية	سداسية	معينة	البنية البلورية
-	a=4.355-4.75 c=4.72-4.949	a=4.457 c=5.929	-	ثابت الشبكة (Å)
50.35	958	722.65	388.36	درجة الإنصهار (K)

### 2-5-I شالكوجينات الرصاص:

من مركبات أشباه الوصلات للمجموعة (IV - VI) هي ما يسمى " أملاح الرصاص " والمتمثلة في PbS ، PbSe و PbTe ، حيث تملك هذه العناصر بنية بلورية تشبه الملح الصخري، وفجوة طاقة مباشرة كما تنتمي إلى مجموعة الفضاء Fm-3m ، يتم تطبيق هذه المركبات في عدة أجهزة منها: أجهزة الاستشعار وكذلك الاستشعار عن بعد للغازات الملوثة، ، الأجهزة الكهروضوئية، التشخيص الطبي، البصريات غير الخطية، طلاء النوافذ والأجهزة الحرارية [26].

الجدول(3-I): الخواص الفيزيائية الأساسية شالكوجينات الرصاص [26].

PbTe	PbSe	PbS	خصائص
46	46	18	قطر بور (nm)
0.27	0.29	0.41	الحرمة الممنوعة (ev)
8.2	8.3	7.6	الكثافة (g/cm <sup>3</sup> )
414	204	169	ثابت العزل
مكعبة	مكعبة	مكعبة	البنية البلورية
6.460	6.124	5.936	ثابت الشبكي (Å)

## I- 6 كبريتيد الرصاص (PbS):

كبريتيد الرصاص والذي يعرف أيضا باسم غالينا (Galena) هو مركب غير عضوي له الصيغة PbS من أكثر مركبات الرصاص شيوعاً في الطبيعة عرف منذ العصور القديمة واعتبر كمصدر معدني رئيسي يستخرج منه عنصر الرصاص. وكثيراً ما يتم التعرف عليه بسهولة في الطبيعة بمكعبات كريستالية صغيرة المميزة غالباً من بين شالكوجين الرصاص.

إن كبريت الرصاص مركب نصف ناقل ينتمي إلى مركبات المجموعة (VI-IV) من الجدول الدوري للعناصر وهو من أوائل المركبات التي درست كأصناف نواقل تتمتع بخاصية الفوتوناقلية [27]. يتميز مركب كبريتيد الرصاص بفجوة طاقة مباشرة وضيقة  $0.41\text{eV}$  في درجة حرارة الغرفة. تعد الأغشية الرقيقة لكبريتيد الرصاص المادة الأكثر دراسة على نطاق واسع، وقد تم تصميم العديد من الطرق لصناعة البلورات النانوية ذات الأشكال المختلفة لدراسة الخصائص البصرية والبنوية [28].

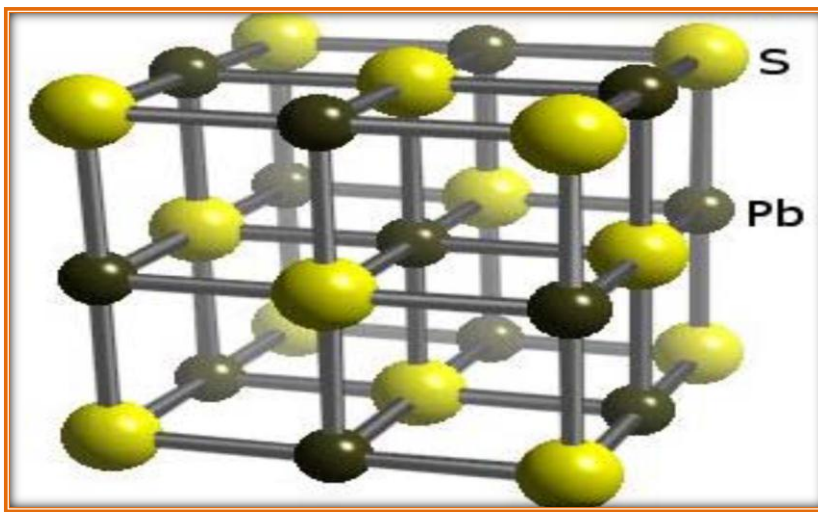


الشكل (I-6): غالينا مع الفلورايت الأخضر و الكالسيت [29]

كما يعد الـ PbS أحد أشباه الموصلات غير الشفافة المركبة من عنصرين، العنصر الأول (Pb) من العمود الرابع والعنصر الثاني (S) من العمود السادس، حيث تشكل الكاتيونات بذرات Pb وتكون الأيونات من ذات S، كما يمكن الحصول على PbS عن طريق التفاعل الكيميائي من مصادر مختلفة أهمها: خلاص الرصاص  $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  أو نترات الرصاص  $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$  كمصدر للرصاص والثيوريا  $(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)$  كمصدر للكبريتيد والتي هي وفيرة في الطبيعة، كبريتيد الرصاص مادة سامة بسبب وجود الرصاص (معدن ثقيل) في تكوينه، كما أن له قابلية ذوبان في الحوامض وهو لا يذوب في الكحول أو هيدروكسيد البوتاسيوم [30].

### I-7 البنية البلورية لكبريتيد الرصاص:

يمتلك كبريتيد الرصاص بنية بلورية مكعبة كما هو موضح بالشكل ذات زمرة فضائية  $Fm-3m$  حيث تكون مشابهة لبنية كبريتيد الزنك وملح الحديد كما أن له ثابت شبكي  $(a = 5.936\text{\AA})$ . وحدة الخلية تكون من النوع متمركزة الوجوه CFC إذ يحاط كل أيون كبريتيد  $S^{-2}$  بأربع أيونات رصاص  $Pb^{+2}$  وبمسافات متساوية مكونا هيكلًا رباعيا منتظما مركزه أيون كبريتيد، أما الرابطة التي تربط أيونات الكبريتيد بالرصاص فهي رابطة تساهمية ناتجة عن اشتراك إلكترونين. كما يتميز بقطر بور الكبير الاستثنائي حوالي  $r = 18nm$ [31].



الشكل (I-7): البنية البلورية لكبريتيد الرصاص PbS [31]

### I-8 الفاصل الطاقي لكبريتيد الرصاص:

لكبريتيد الرصاص فاصل طاقي ضيق مباشر  $(0.41)eV$  عند  $300^\circ K$ ، والذي يعطيه خاصية الامتصاص في نطاق الأشعة تحت الحمراء [32]، ويختلف هذا الفاصل بالنسبة لأغشية كبريتيد الرصاص حسب طريقة التحضير وشروط الترسيب.

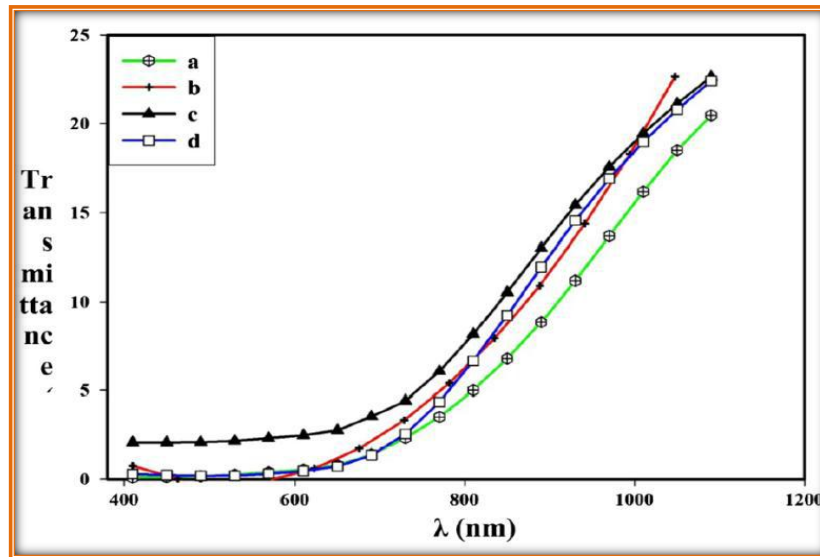
### I-9 الخواص الضوئية لأغشية (PbS):

تمكن أهمية دراسة الخواص البصرية للأغشية الرقيقة PbS في استخداماتها في تطبيقات معينة مثل الكشف بالأشعة تحت الحمراء أو كطبقة ماصة في الخلايا الشمسية ومن الخصائص البصرية الأكثر شيوعا هي: النفاذية والفجوة البصرية.

● النفاذية البصرية:

تكون الأغشية الرقيقة من PbS معتمة عمليا، وتكون نفاذيتها البصرية منخفضة بالقرب من الصفر في منطقة الأشعة فوق البنفسجية من الطيف الشمسي ثم يزيد وعموما لا يتجاوز 40% في الأشعة تحت الحمراء القريبة مما يسمح باستخدامها كخلايا ضوئية كهروكيميائية [25]. هذه الأغشية تكون موحدة وسلسة وعاكسة وقوية الالتصاق، بشكل عام تتعلق النفاذية بعوامل الترسيب، السماكة، الفجوة والبنية البلورية للغشاء [29]. في الشكل (8-I) نموذج طيفي لأغشية PbS رسبت بتركيز مولية مختلفة بواسطة حمام كيميائي بمساعدة الميكروويف. تجدر الإشارة هنا أن مع زيادة التركيز المولي يلاحظ نقصان النفاذية بسبب زيادة السمك مع التركيز المولي [32].

في دراسة من طرف (L. Beddek et al) في سنة 2015 للأغشية الرقيقة لـ PbS بواسطة تقنية الحمام المائي وبتغيير مصادر الرصاص، حيث تصل النفاذية إلى 70% في حالة استخدام نترات الرصاص كمصدر لـ Pb و إلى 13% في حالة استخدام خلات الرصاص كمصدر لـ Pb [29].



الشكل (8-I): طيف النفاذية لأغشية رقيقة نانوية مرسبة بتركيز مولية مختلفة [32]

$$[(a)0.025, (b)0.05, (c)0.075, (d)0.1]M$$

● الفجوة البصرية :

قيمة الفاصل الطاقي لكبريتيد الرصاص (PbS) هي 0.41 فولت في درجة حرارة الغرفة كما ذكر سابقا، عموما تختلف قيمته في الأغشية الرقيقة تحت تأثير عدة عوامل مختلفة مثل: درجة حرارة الحمام، سمك الغشاء، الحجم الحبيبي، التطعيم، تركيز حوامل الشحنة الحرة، الفوضى المسماة طاقة أورباخ وكذلك تركيب الحمام الكيميائي [29].

في دراسة من طرف (M. M. Abbas) لأغشية كبريتيد الرصاص المرسبة في أزمنة ترسيب مختلفة (210-30)min تتراوح قيم الفاصل الطاقي من (1.38-1.22)eV [29].

الجدول (4-I): يلخص أهم الخصائص الفيزيائية والبنوية لكبريتيد الرصاص [30].

أهم خصائص كبريتيد الرصاص PbS	
كبريتيد الرصاص	الاسم الكيميائي
PbS	الرمز الكيميائي
مسحوق بلوري	المظهر
أسود	اللون
239.25 ( g/mol)	الكتلة المولية
7.5 (g/cm <sup>3</sup> )	الكثافة
1114°C	نقطة الانصهار
0.41(eV)	الفاصل الطاقي عند 300°K
مباشر	نوع الانتقال
مكعبة	البنية البلورية
0.596 (Å)	الثابت الشبكي
نوع P-	نوع نصف الناقل
قابل للذوبان	قابلية الذوبان في الماء

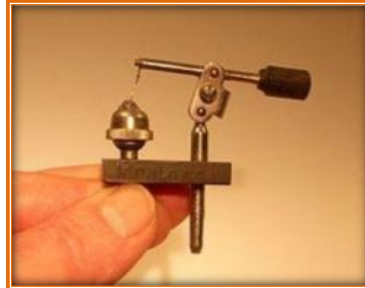
10-I تطبيقات كبريتيد الرصاص (PbS):

❖ تم استخدام غالينا (الرصاص خام)، منذ العصور القديمة حوالي (3000 سنة قبل الميلاد)، حيث لعبت دورا كبيرا في تاريخ البشرية كونها تقريبا المصدر الوحيد للرصاص على الأرض ومن أهمها:

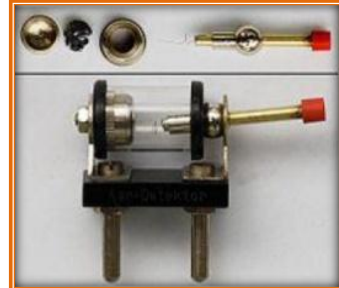
- مستحضرات التجميل في مصر القديمة: تم استخدام غالينا في إنتاج الكحل والرصاص الأبيض.
- بلور: يستخدم أيضاً في إنتاج الزجاج البلوري.



كاشف غالينا من نوع oudin



كاشف غالينا



بلور غالينا

الشكل (I-9): بعض الاستخدامات القديمة للغالينا [29].

### ❖ تطبيقات الأغشية الرقيقة لـ (PbS):

تعرف تطبيقات الأغشية الرقيقة لكبريتيد الرصاص عدة مجالات مختلفة، حيث أن الخصائص المميزة له جعلت منه مادة نصف ناقلة مثيرة للاهتمام تكنولوجياً خاصة في التطبيقات التي تعتمد التقنيات النانوية ومن أهمها:

- أجهزة الكشف بالأشعة تحت الحمراء (IR): يرتبط تطبيق الأشعة تحت الحمراء ارتباطاً وثيقاً بالفجوة الصغيرة لـ PbS (0.4eV). يوجد نوعين من أجهزة الكشف بالأشعة تحت الحمراء: كاشف حراري يعمل عن طريق امتصاص الفوتونات IR وتأمين حوامل الشحنة، وكاشف ضوئي يعمل عن طريق الموجات القصيرة (SWIR). وتستخدم هذه الأشعة أيضاً في أجهزة الكشف عن الذهب، وكاميرات الأشعة تحت الحمراء، وخاصة في التطبيقات العسكرية للرؤية الليلية.
- الخلايا الشمسية: يستخدم كطبقة ماصة للطاقة الشمسية.
- أجهزة استشعار: حيث يستخدم كبريتيد الرصاص كعامل استشعار الغاز في أجهزة استشعار الحالة الصلبة وكذلك للكشف عن الأكاسيد مثل NO<sub>2</sub> ومؤخراً يعتبر كبريتيد الرصاص المادة الأمثل لبناء جهاز استشعار الحالة الصلبة للكشف عن غاز الأمونيا [31].
- كذلك في: التصوير الفوتوغرافي، ديودات الليزر، الزخرفة ورقابة التحكم في الطاقة الشمسية ثنائيات ليزر وأجهزة اليد، والاتصالات، والكواشف، والمفاتيح البصرية، والتضخيم البصري [29].



الشكل (10-I): بعض تطبيقات الأغشية الرقيقة لـ PbS [29-33]

### دراسات سابقة:

لدراسة تأثير زمن الترسيب على الخواص البنيوية للأغشية المحضرة قام الباحث [34] بتحضير أغشية رقيقة من كبريتيد الرصاص على ركائز زجاجية باستعمال طريقة الترسيب بالمحلول الكيميائي باستخدام نترات الرصاص و التيوريا و هيدروكسيد الصوديوم كضابط لقيمة الـ pH وعامل معقد في آن واحد. تبين له أن المادة المرسبة تغطي كامل سطح الركيزة بشكل منتظم ودون وجود للمساحات الفارغة كما وجد أن حجم الحبيبات يزداد بزيادة زمن الترسيب وفسرت هذه الزيادة إلى زيادة سمك الغشاء بمرور زمن الترسيب والى تغير معدل النمو والتفاعل مع مرور الزمن. كما تبين من خلال انعراج الأشعة السينية على الأغشية المحضرة وجود بنية مكعبة متعددة البلورات بالنسبة لكافة العينات كما لوحظ وجود تسعة قمم انعراج توافق المستويات البلورية: (111) (200) (220) (311) (222) (400) (331) (420) (422). حدة قمم الانعراج تدل على أن المادة المرسبة متبلورة بشكل جيد. في كافة العينات لوحظ وجود اتجاه تفضيلي هو (200). بتطبيق علاقة شيرر تم حساب الحجم الوسطي للحبيبات وتبين أن هذا الحجم بحدود (59nm). خلاصة هذا البحث هو أن مدة الترسيب القصيرة تكون مناسبة أكثر للحصول على أغشية رقيقة ذات جودة عالية.

في العمل [35] والذي يهدف إلى تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الرصاص (PbS)، باستخدام تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي. محلول الترسيب يحتوي على نترات الرصاص و التيوريا، مع إضافة معقد ثلاثي الايثانول-أمين. العينات

المحضرة تم ترتيبها في سلسلتين وفقا لشروط الترسيب وهي: زمن الترسيب، درجة حرارة الترسيب.

بالنسبة للسلسلة الأولى: أظهرت نتائج تشخيص الأشعة السينية (RX) أن شرائح PbS المحضرة ذات بنية مكعبة وفق الاتجاه التفضيلي (200). أبدت النفاذية الضوئية تناقصا مع مرور الزمن الى غاية (60 min) وتزايدا عند (90 min)، قيم الفاصل الطاقى تتناقص من القيمة (2.00 eV) إلى غاية (1.63 eV) ثم تزداد عند (90 min) إلى القيمة (1.70eV). بالنسبة للسلسلة الثانية: فقد أظهر انعراج الأشعة السينية نقصان في شدة القمة (200) بزيادة درجة حرارة الترسيب يرافقه زيادة في شدة القمة (111) وتكون بشدة أكبر عند (90°C). أما النفاذية الضوئية فقد أبدت تناقصا بزيادة درجة حرارة الترسيب. كما لوحظ تناقص في قيم الفاصل الطاقى بنسب معتبرة.

لدراسة تأثير زمن الترسيب على الخواص البنيوية والضوئية للأغشية المحضرة. في العمل [36] تم تحضير أغشية رقيقة من كبريتيد الرصاص على ركائز زجاجية باستعمال طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي بمساعدة الأمواج الميكروية، تم استخدام خلاص الرصاص و التيوريا كمصدر للرصاص والكبريت على الترتيب. انعراج الأشعة السينية تبين أن جميع الأغشية المحضرة لها بنية مكعبة كبنية ملح كلور الصوديوم كما لوحظ وجود خمسة قمم انعراج توافق المستويات البلورية (222) (311) (220) (200) (111) وأيضا وجود مستويين سائدين وفق الاتجاهين (200) و (111). لوحظ أيضا أن قيمة ثابت الشبكة البلورية ليست ثابتة وإنما تزداد بزيادة زمن الترسيب مما يدل على وجود إجهادات بلورية أثناء تكون الأغشية. وجد أن الحجم الحبيبي يزداد بزيادة زمن الترسيب من (13nm) عند زمن ترسيب قدره (30min) إلى (27nm) عند زمن ترسيب (120min). وفسر ذلك بأنه عند زيادة زمن التعرض للأمواج الميكروية يؤدي إلى زيادة معدل التفاعل الكيميائي وبالتالي يزيد من عدد أيونات الرصاص والكبريت المتحدة مع بعضها لتشكل حبيبات أكبر. تم حساب قيم الفجوات الطاقية للأغشية المحضرة من طيف الامتصاصية المسجل عند مجال الأطوال الموجية (300 – 1200)nm وتبين أن زيادة زمن الترسيب يؤدي إلى تناقص في قيمة الفاصل الطاقى للأغشية.

لدراسة تأثير درجة حرارة المحلول الكيميائي على الخواص البنيوية للأغشية الرقيقة المحضرة في العمل [37] تم تحضير الأغشية الرقيقة لكبريتيد الرصاص باستعمال طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي على ركائز زجاجية وباستخدام خلاص الرصاص و التيوريا و هيدروكسيد الصوديوم وثلاثي الإيثانول امين كمعقد (Triethanolamine). ارتفاع درجة الحرارة تؤدي إلى تحرر أعداد أكبر من  $Pb^{2+}$  و  $S^{2-}$  من مصادرها ثم اتحادها مع بعضها وبالتالي زيادة في سرعة التفاعل ومعدل النمو

والذي يفسر التغيرات التي تطرأ على الخواص البنيوية وتضاريس السطح للأغشية المحضرة عند زيادة درجة الحرارة. أظهرت نتائج تشخيص الأشعة السينية (RX) وجود أربعة قمم رئيسية توافق المستويات البلورية التالية: (111) (200) (220) (311)، كما لوحظ أن الاتجاه المفضل لجميع العينات هو (200) وأن شدة قمم الانعراج تزداد بزيادة درجة حرارة محلول الترسيب وفسر ذلك بزيادة سمك الأغشية وزيادة الحجم الحبيبي مع زيادة درجة حرارة المحلول. كما لوحظ أن ثابت الشبكة البلورية لجميع العينات هو حوالي (5.90Å) وأنه لم يتأثر بشكل ملحوظ مع زيادة درجة الحرارة وأن قيمته قريبة جدا من قيمة ثابت الشبكة لكبريتيد الرصاص الخام مما يدل على أن تشكل الأفلام الرقيقة تم دون أية إجهادات بلورية.

في العمل [38] تمت دراسة خصائص الشرائح الرقيقة لكبريتيد الرصاص والتي تم تحضيرها بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي عند الدرجة 55 درجة مئوية. الهدف من هذه الدراسة هو تقديم دراسة موضحة لتأثير وسائط الترسيب على الخواص البنيوية والضوئية للأغشية المحضرة، حيث تم تحضير مجموعتين من شرائح رقيقة من كبريتيد الرصاص، بالنسبة للمجموعة الأولى تم تغيير عامل الزمن فقط أما المجموعة الثانية فقد تم تغيير تركيز نترات الرصاص الذي استعمل كمصدر لشاردة الرصاص واستعمال الثيوريا كمصدر للكبريت وثلاثي ايتان أمين (TEA) كعامل معقد بزمن ترسيب قدره 60 دقيقة. تم فحص التركيب البلوري لشرائح كبريتيد الرصاص بحيود الأشعة السينية، حيث وجد أن تركيب الشرائح متعدد التبلور بالطور المكعب والاتجاه البلوري المسيطر هو (200) بالنسبة للمجموعة الأولى، بالنسبة للمجموعة الثانية وجد أن الاتجاه البلوري المسيطر يتعلق بتركيز نترات الرصاص فهو (200) بالنسبة للتركيز المنخفضة و (111) بالنسبة للتركيز المرتفعة.

بالنسبة للمجموعة الأولى الشفافية بقيت اقل من 30% أما بالنسبة لقيم النطاق الطاقى الممنوع تغير من 1.8eV إلى 1.6. أما المجموعة الثانية فان قيم النطاق الطاقى الممنوع تتناقص من 1.58eV إلى 1.37 بزيادة تركيز نترات الرصاص.

لدراسة تأثير كل من التطعيم بشوارد البزموت Bi ودرجة الحرارة على الخواص الكهربائية والضوئية والبنيوية والفوتوناقلية للأغشية المحضرة، في العمل [39] تم تحضير أغشية رقيقة من كبريتيد الرصاص بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي على ركائز زجاجية، باستخدام نترات الرصاص والثيوريا وهيدروكسيد الصوديوم وتم إضافة كل من  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_2$  و  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ .

وجد أن زيادة تركيز شوارد البزموت مع الإبقاء على الشروط الأخرى نفسها تؤدي إلى زيادة سمك الغشاء وتناقص في حجم الحبيبات وزيادة في قيمة فجوة الطاقة، وأن

انخفاض درجة الحرارة مع الإبقاء على الشروط الأخرى نفسها تؤدي إلى زيادة سمك الغشاء وزيادة حجم الحبيبات وزيادة في قيمة فجوة الطاقة. من خلال أطيف RX تبين وجود أربعة قمم انعراج رئيسية توافق المستويات البلورية (111) (200) (220) (311) وأن الاتجاه المفضل لجميع العينات هو (200).

بالإضافة للأعمال المذكورة آنفا فهناك العديد من الأعمال التي اهتمت بتحضير ودراسة الأغشية الرقيقة من كبريتيد الرصاص باستعمال طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي على اعتبار أن هذه الطريقة لا تحتاج لتجهيزات معقدة وبالتالي فهي منخفضة التكاليف ولا مجال هنا لذكرها جميعا تعذر لأصحاب الأعمال المميزة والتي لم نأتي على ذكرها. لقد حاول الباحثون في هذه الأعمال معرفة تأثير العوامل المختلفة على طبيعة الغشاء المحضر لتحديد المواصفات المطلوبة في الغشاء لكل تطبيق من التطبيقات المختلفة.

### الخلاصة:

تم في هذا الفصل تقديم لمحة عامة حول أشباه الموصلات وأهم المفاهيم المتعلقة بها، انطلاقا من تعريفها إلى أنواعها ومن ثم خواصها البصرية، ثم قمنا بدراسة مادة وأغشية كبريتيد الرصاص والذي هو محل دراسة هذا العمل بشيء من التفصيل من ناحية الخواص البنيوية والفيزيائية والبصرية وكذا بعض تطبيقاته، وفي آخر الفصل أتينا على ذكر بعض الدراسات السابقة التي تناولت تحضير أغشية رقيقة من كبريتيد الرصاص باستخدام طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي وكذلك حول تأثير العوامل المختلفة مثل زمن الترسيب، درجة الحرارة، تراكيز المواد الأولية ... على الخواص البنيوية والضوئية لهذه الأغشية.

## مراجع الفصل الأول

- [1]G. H. Blount, P. J.Schreiber, D. K.Smith, and R. T. Yamada,"Variation of the properties of chemically deposited lead sulfide film with the use of an oxidant", J. Appl. Phys. 44, pp. 978-981. (1973).
- [2]S.Espevik , C.Wu , and R. H. Bube,"Mechanism of Photoconductivityin Chemically Deposited Lead Sulfide Layers", J. App Phys. 42, pp. 3513-3529, (1971).
- [3] د. يسري مصطفى ، د. الحسيني الطاهر، "مقدمة في الفيزياء أشباه الموصلات موقع الفريد في الفيزياء ، طبعة 2017
- [4] S. S Al-Rawi, S. J. Shakir and Y. N. Husan, "Solid StatePhysics", Publishing of Mousal University Arabic Version, (1990).
- [5] V. A. Bruk, V. V. Garshcnin& A. I. K. Wroov,"Semiconductor Technology", Translated from Russia by A.Ulaynove, Mir Pullishers, Moscow, (1969).
- [6] مؤيد جبرائيل يوسف، "فيزياء الحالة الصلبة"، مطبعة جامعة بغداد ، ج2، (1989).
- [7]H. T. G RAHN"Introduction to Seniconductor physics ,world Scietific publishing,London,P-1-10, (2001).
- [9]م. قعقع "الإلكترونيات الأساسية"، جامعة دمشق، دمشق، ص299-317 ، (2015).
- [10]م.ج. يوسف " فيزياء الحالة الصلبة"، مطبعة جامعة بغداد، بغداد ، (1978).
- [11]م.م. شاكر و م. ش. مجيد"أساسيات الإلكترونيات"، المعهد الفني، الموصل، (1978).
- [12]M. A. OMER, Elementary of solid state physics ", Addison Wesley publishing company ,Boston, (1975)
- [13]S. O. Kasap, "Principles of Electronic Materials and Devices", 2<sup>nd</sup>ed.McGraw-Hill, New York, (2002).

[14] J. Tauc ; 'Amorphous and liquid Semiconductors' plenn press ; London; N.Y; (1974).

[15] م. مؤيد فايز القواسمة ، "أشباه الموصلات" ، مكتبة المجتمع العربي ، ص 20

[16] د. فخري إسماعيل حسن "الكهرباء وأشباه الموصلات" ديوان المطبوعات الجامعية الجزائر، ص 82

[17] C.Kittel, " Introduction to Solid State Physics ", 6th Edition, Wiley

(1986).

[18] S.O.Kasap, "Principles of Electronic Materials and Devices", McGraw – Hill, New York, (2002).

[19] B. Saporal and C. Herman, "Physics of Semiconductors" Springer Verlag, New York, Inc., (1995).

[20] W.D. Callister, "Fundamentals of Materials Science and Engineering" Book, (2001).

[21] A. N . Donald, "Semiconductors physics and devices" Irwin, USA, (1992).

[22] ص. ج. محمد، خ. ح. رزيح وم. ش. مرعي، دراسة الخواص البصرية لغشاء كبريتيد الكاديوم (CdS) الرقيق، مجلة جامعة تكريت، المجلد 3 ، العدد 7 ، ص. 175 - 183 ( 2007 ) العراق.

[23] Sura N. T. , "Study The Structural, optical and electrical properties of Indium doped Tin oxide thin films deposited by thermal evaporation", M.Sc. Thesis, kufa University, (2017).

[24] K. Kamli, "Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique: , Mémoire Présenté pour obtenir le "Effet des sources d'étain diplôme de Magister, Université Mohamed Khider-Biskra, (2013).

- [25]S. Hariech, "Élaboration et Caractérisation des Couches Minces Chalcogénures a Base de Cadmium et de Cuivre pour des Applications Photovoltaïques ", Thèse de doctorat, Université Constantine 1, Algérie (2013).
- [26]K. Said, "Matériaux Pour Détecteurs Infrarouges: Propriétés et Caractérisations", Thèse de doctorat, Université Constantine 1, Algérie (2013).
- [27] P. S. KIREEV, "Semiconductor physics", Publishers Moscow, Moscow, P.16-331, (1978).
- [28]D. R. Lide, "Handbook of chemistry and physics", CRC, 16 juin(2008).
- [29]L. Beddek, "Elaboration et Caractérisation de Couches Minces PbS Destinées aux Détecteurs Infrarouges", Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine, Algérie,(2016).
- [30] زهير جواد. لينا بهنام ياقو، "الخصائص التركيبية لأغشية كبريتيد الرصاص والمرسبة بطريقة الرش الكيميائي الحراري على قاعدة زجاجية"، مجلة ديالى، المجلد، 37 (2009).
- [31]S. Djebbar,"Effet de la température de recuit sur les propriétés physiques des couches minces de sulfure de plomb (PbS) élaborées par bain chimique", Mémoire de Magister en Physique, Université Constantine 1, Algérie (2015).
- [32]A.S. Obaid, M.A. Mahdi, Z. Hassan, "NanocoralPbS thin film growth by solid-vapor deposition", Optoelectronics and Advanced Materials– Rapid 6, 422-426, (2012).
- [33] S. Fenkouh, "Elaboration et caractérisation de couches minces de sulfure de plomb PbS", Mémoire de master, Université Frères Mentouri Constantine, Algérie (2015).
- [34]I. Alghoraibi, International Journal of ChemTech Research, Vol 6 (5), (2014), 2725-2731.

[35] ح. صوالح احميمه، ف. سعدالله، مذكرة ماستر فيزياء، جامعة الوادي. الجزائر، (2018).

[36] A.S. Obaid, M. A. Mahdi, A. A. Dihe,Z. Hassan. International Conference on Education, Applied Sciences and Management,(2012).

[37] J. Valenzuela, J. Ramirez-Bon, R. Mendoza-Galvan, A. Sotelo-Lerma, Thin Solid Films, vol 441 (2), (2003),104–110.

[38]A. Beggas, Z. Becer, R. Ahmim, M. S. AIDA, Defect and Diffusion Forum, Vol. 397,(2019), pp 125-140.

[39]ع.إ. إبراهيم، ن. شربا، ع. عليوي، مجلة جامعة دمشق، 27 (2)، (2011)، 38-15.

# الفصل الثاني

طرق ترسيب

الأغشية الرقيقة

## II-الفصل الثاني: طرق ترسيب الأغشية الرقيقة

### تمهيد:

تعد تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد، هذه الخصائص التي يصعب الحصول عليها بشكلها الطبيعي.

في هذا الفصل سنتعرف على مفهوم الأغشية الرقيقة، ومبدأ ترسيبها، وكذلك آليات نموها، إضافة إلى استخداماتها. سنتطرق كذلك إلى مختلف طرق ترسيبها والتي منها طريقة الحمام الكيميائي المعتمدة في هذه الدراسة.

### II-1 الأغشية الرقيقة:

#### II-1-1 لمحة تاريخية عن الأغشية الرقيقة:

شهد مجال الأغشية الرقيقة تقدما كبيرا على يد العديد من العلماء من أهم أعمال هؤلاء نذكر [1]:

- في عام 1852 قام كل من العالمان (Bunsen and Grove) بتحضير طبقة رقيقة معدنية بطريقة التفاعل الكيميائي (Chemical Reactive).
- عام 1857 قام العالم (Faraday) بالحصول على طبقة رقيقة باستخدام طريقة التبخير الحراري.
- عام 1876 قام العالم (Adams) بتحضير أغشية رقيقة من السيلينيوم المرسب على البلاتين.
- عام 1887 قام العالم (Kentt) بتحضير طبقة رقيقة باستخدام طريقة التبخير في الفراغ.

كما تقدمت دراسة الأغشية الرقيقة من خلال الدراسات التجريبية لكل من (Qunik) و (Jamin) و (Fazeau)، وبالنسبة إلى الجانب النظري فقد تمت دراسته من قبل العالم (Drude). أما الخصائص الفيزيائية فقد بدأت دراستها مع بداية القرن العشرين وحققت البحوث قفزة سريعة في هذا المجال.

أما الجانب التطبيقي لهذه التقنية فمن المحتمل أن تكون التطبيقات البصرية هي الأقدم والأكثر انتشارا، حيث بدأ تطوير الإلكترونيات الدقيقة باختراع أول ترانزستور في نهاية الأربعينيات من القرن العشرين (1940) وقد ظهرت الدارات المتكاملة بعد بضع سنوات (1958) باستخدام مواد ذات أغشية رقيقة مثل أغشية المعادن وأشباه الموصلات [2.3].

## II-1-2 مفهوم الأغشية الرقيقة:

الأغشية الرقيقة هي عبارة عن ترتيب لعناصر مادة في بعدين (مستوي) بحيث يكون البعد الثالث صغيرا جدا، بعبارة أخرى متناه في الصغر بالمقارنة مع البعدين الآخرين، يعرف هذا البعد بأنه السمك حيث لا يتعدى  $4\mu\text{m}$ . إن فرض حدود على أحد أبعاد المادة يجعلها تختلف في بعض خصائصها عن حالتها الحجمية، الفرق الجوهرى بين المادة في الحالة الصلبة وحالة الطبقات الرقيقة يتمثل في أنه: في الحالة الصلبة للمادة عموما نهمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص، ولكن في حالة الطبقات الرقيقة يكون العكس تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب، حيث كلما زاد انخفاض السمك زاد تأثير السطوح في الخصائص الفيزيائية [5].

ترسب الأغشية الرقيقة دائما يكون على ركيزة تستند إليها وتكون من الزجاج، السيلكون، الألمنيوم أو الكوارتز وغيرها وذلك يعتمد على طبيعة المادة المرسبة أو الحاجة العلمية [6]، لهذا يجب الأخذ بعين الاعتبار هذه الحقيقة أثناء تحضير الغشاء وهي أن طبيعة الركيزة لها تأثير كبير على الخصائص البنيوية والضوئية للأغشية الرقيقة المرسبة عليها [5].

## II-1-3 استخدامات الأغشية الرقيقة:

استخدمت الأغشية الرقيقة في تطبيقات عديدة ومن هذه التطبيقات [7] :

### التطبيقات الالكترونية:

تم استثمار الأغشية الرقيقة في صناعة المتسعات (Capacitors)، الثنائيات، الدوائر المتكاملة (Integrated Circuits) والمقاومات (Rectifiers) وأقطاب التوصيل. كما استخدمت الأغشية في صناعة الثنائيات الباعثة للضوء ولوحات العرض البلازمية.

### التطبيقات البصرية:

تم استعمال الأغشية الرقيقة في صناعة الخلايا الشمسية (Solar Cells) وصناعة الألياف البصرية المستخدمة في نقل المعلومات والاتصالات، صناعة المرشحات البصرية (Optic Filters)، الطلاءات العاكسة المضادة للانعكاس وفي بصريات الليزر كطلاءات معدنية عاكسة لها القابلية على تحمل شدات عالية من الإشعاع، كما تم استعمالها في صناعة الكواشف الضوئية (Optical Detectors)، وأجهزة الاستنساخ كما تم استخدام الأغشية الرقيقة في صناعة المرشحات البصرية (Optical Filters) التي بدورها تتضمن تصميم مضادات الانعكاس (Antireflection) والمرايا.

### التطبيقات المغناطيسية:

تم توظيف الأغشية الرقيقة في صناعة نبائط خزن البيانات في الحاسبات الالكترونية الرقمية (Digital Computer)، فمن المعروف أن أوساط الخزن هذه قد بلغت سعاتها الخزنية قيما كبيرة من المعلومات ضمن أحجام صغيرة للنبائط المصنعة. كما تم تطبيق الأغشية في صناعة الأقراص الليزرية المدمجة [8].

## التطبيقات الكيميائية:

تستعمل في مواد الطلاء لمقاومة التآكل، أجهزة استشعار الغاز، الدهانات الواقية [9].

## التطبيقات البيولوجية:

أجهزة الاستشعار البيولوجية الدقيقة، الرقائق الحيوية، المواد المتوافقة حيويًا (biocompatibles) [9].

### II-1-4 مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

لترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة، بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى (Van der Waals) أو تتفاعل كيميائياً معها، حيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات وقد تكون ذرات، أما بالنسبة لوسط النقل فقد يكون صلب، سائل، غازي أو في الفراغ [10]:

**II-1-4-1 حالة وسط النقل الصلب:** في هذه الحالة تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل طبقة رقيقة، غالباً ما يكون الحصول على شريحة رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعباً للغاية.

**II-1-4-2 حالة وسط النقل السائل:** تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبياً، وكمثال على هذا طريقة الحمام الكيميائي.

**II-1-4-3 حالة وسط النقل الغازي أو في الفراغ:** يعتبر هذا الوسط الأكثر استخداماً في مختلف طرق الترسيب مثل الترسيب الكيميائي للأبخرة، ويختلف الوسط الغازي عن وسط الفراغ في قيمة المسار الوسطي الحر (المسار بين تصادمين) [2].

تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الأغشية الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على أغشية جيدة، ذات التصاق جيد بالركيزة، وتستخدم عدة تقنيات وأساليب لتحقيق هذه الأغراض [2]. لذلك فإنه لتحقيق عمليات الترسيب المختلفة يجب تحديد الخصائص التالية [11]:

- ✓ الوسيط الناقل (صلب، سائل، غاز أو في الفراغ).
- ✓ طبيعة جزيئات الطلاء (الذرات، الجزيئات والأيونات).
- ✓ طريقة إدخال مادة الطلاء في الوسط (الخلط، الذوبان، التبخر، التفاعل على أحد الأقطاب الكهربائية).
- ✓ طبيعة التفاعل على سطح الركيزة (التكثيف، التفاعل الكيميائي، الزرع).

### II-1-5 العوامل المؤثرة على تكوين الغشاء:

البنية البلورية للركيزة: ومن شروط اختيارها أن يكون عدم التوافق البلوري صغيراً جداً بين مادة الركيزة ومادة الغشاء، وإلا يحدث تفاعل كيميائي بين الركيزة والغشاء في درجات حرارة عالية [12].

🔥 **درجة حرارة الركيزة:** عند وصول الذرات المراد توضعها على الركيزة تتعرض هذه الذرات إلى عدد من العمليات الحركية تتضمن الاهتزاز والتطاير والتنويه وحتى إعادة التبخر، فإذا كانت الجسيمات تملك طاقة أعلى من طاقة الترابط المميزة فإنها تتبخر من جديد من سطح الركيزة إلى الوسط الناقل لذلك تحتاج إلى تسخين الركيزة. إضافة إلى أن تسخين الركيزة يؤمن سطح غير أملس يزيد من إمكانية حصول تنويه، أما الزيادة في تسخين الركيزة فقد يتسبب بإعادة تبخر الغشاء بعد أن يتشكل. أما في الحالة التي تكون فيها درجة حرارة الركيزة مرتفعة بشكل كاف فإن الذرات تمتلك طاقة حركية كافية لتعديل مواضعها على الركيزة بحيث تتوزع بشكل متجانس [12].

🔥 **تأثير موقع الركيزة ومساحتها:** إن الركائز المتواجدة فوق الهدف مباشرة تحصل على أعلى توضع ممكن ويكون الغشاء أكثرها سمك ويقل سمك الغشاء تدريجياً مع إبعاد موقع الركيزة عن الهدف. إضافة إلى أن كبر مساحة الركيزة الموضع عليها تسبب وجود غشاء متباين في السماكة بشكل واضح لذلك نلجأ إلى قص الركائز إلى مساحات صغيرة للحصول على أغشية منتظمة السماكة بشكل تقريبي [13].

## II-2 طرق ترسيب الأغشية الرقيقة:

نتيجة للتطبيقات الواسعة للأغشية الرقيقة وعلى اختلاف أنواع المواد ومواصفاتها، وجدت الحاجة الماسة إلى ظهور تقنيات تحضير جديدة تلائم الأغشية ومجالات تطبيقاتها، لذا تطورت تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة وتعددت مع زيادة التقدم العلمي والتقني والتكنولوجي المعاصر، فاستحدثت العديد من الطرائق للتحضير، إذ أصبح لكل طريقة خصوصيتها لتنجز العمل الذي أنشأت من أجله.

إن أي عملية ترسيب تتضمن ثلاث خطوات أساسية وهي [14]:

- ❖ توليد النوع المناسب من الذرات أو الجزيئات أو الأيونات.
- ❖ نقل هذه الأنواع إلى الركيزة خلال الوسط.
- ❖ تكتيفها على الركيزة إما مباشرة وإما كيميائياً وإما بعملية كهروكيميائية لتشكيل المادة الصلبة.

وقد تم التأكد بالتجربة أن اختلاف الطرائق المستخدمة في التحضير تسبب اختلافاً في بعض خواص الأغشية [15]. ومن الطرائق المستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة:

طرق فيزيائية من أهمها: التبخير الحراري في الفراغ، الترذيد...

طرق كيميائية منها: الترسيب الكيميائي للأبخرة، الرش الكيميائي بالانحلال الحراري، الترسيب الحمام الكيميائي، التي اعتمدت في دراستنا هذه.

الشكل التالي يدون طرق ترسيب الأغشية الرقيقة.



الشكل (1-II): مخطط يوضح التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [16].

## 1-2-II عوامل اختيار تقنية الترسيب:

إن اختيار طريقة ترسيب الأغشية الرقيقة مرتبط بصورة أساسية بالنوعية المطلوبة للأغشية وغرض استخدامها. ومن العوامل التي تحدد اختيار تقنية الترسيب [17]:

- ✓ طبيعة المادة المراد ترسيبها والسمك المطلوب والمساحة المطلوبة.
- ✓ الخصائص النوعية للركيزة ومدى التصاق طبقة المرسبة.
- ✓ مجال استعمال الغشاء وكلفة تحضيره وإعادة الإنتاج.

## 3-II تقنية الترسيب عن طريق الحمام الكيميائي (CBD) :

في هذا العمل تم استخدام طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي لتحضير أغشية رقيقة من الـ PbS ويعود سبب اختيارها لكونها طريقة بسيطة غير معقدة واقتصادية لقلّة تكلفة الأجهزة والمواد المستعملة إذ لا تحتاج إلى أجهزة معقدة ولا إلى درجات حرارة مرتفعة أو ضغط مرتفع وتعتبر أكثر الطرق أماناً، إذ إنها تتم بأجهزة بسيطة وفي درجات حرارة عادية وبالتالي لا ينتج عنها مواد كيميائية في طورها البخاري وهذا يجعل خطر استنشاق المواد الكيميائية السامة أقل

ما يمكن، كما يمكن استخدام هذه الطريقة لتحضير أغشية رقيقة بأشكال مختلفة ومساحات كبيرة نسبياً بالمقارنة مع الطرق الأخرى.

زيادة على ذلك نستطيع استخدام هذه الطريقة لتحضير أغشية رقيقة بخصائص مختلفة وذلك بتغيير بعض الشروط التجريبية مثل: زمن الترسيب، درجة الحرارة، تراكيز المواد الأولية، تركيز العامل المعقد [18]

## II-3-1 لمحة تاريخية عن تقنية الحمام الكيميائي:

تعد تقنية ترسيب الشرائح بالحمام الكيميائي (CBD) واحدة من أقدم طرق الترسيب، ففي عام 1835 حضر العالم (Liebig) أول ترسيب للفضة من أجل الحصول على مرايا فضية مستعملاً تقنية المحلول الكيميائي [19]. كما تم الحصول على أولى الشرائح لمركبات أشباه الموصلات باستخدام تقنية الحمام الكيميائي انطلاقاً من: ثيوسلفات، نترات الرصاص و كبريتات النحاس وطرطرات الانتيموان على ركائز مختلفة لتعطي شرائح:  $PbS, CuS, SbS$  [20]. وفي سنة 1919 تم ترسيب أولى الشرائح الرقيقة من  $PbS$  باستخدام الحمام الكيميائي. إضافة إلى هذا فإن الأفكار الأساسية لترسيب هذه الشرائح، وأيضاً نتائج الأعمال والبحوث في هذا الميدان كانت تنشر بانتظام في المجالات العلمية المتخصصة. أما سنة 1982 فكانت نقطة بداية لارتفاع مذهب في الاهتمام بالطبقات الرقيقة من  $PbS$ ، حيث تحول عدد كبير من الباحثين إلى هذا المجال وبدأ بعض التقدم المثير للاهتمام يظهر في المجالات المتخصصة منذ سنة 1991. من بين المركبات التي تمانح في تحقيقها:  $CdS, CdSe, ZnS, SnS, PbS, Bi_2S_3$  [21].

## II-3-2 مبدأ ترسيب تقنية الحمام الكيميائي:

من المواد التي يمكن ترسيبها بواسطة الحمام الكيميائي (CBD) هي المركبات التي تستوفي الشرطين التاليين [22]:

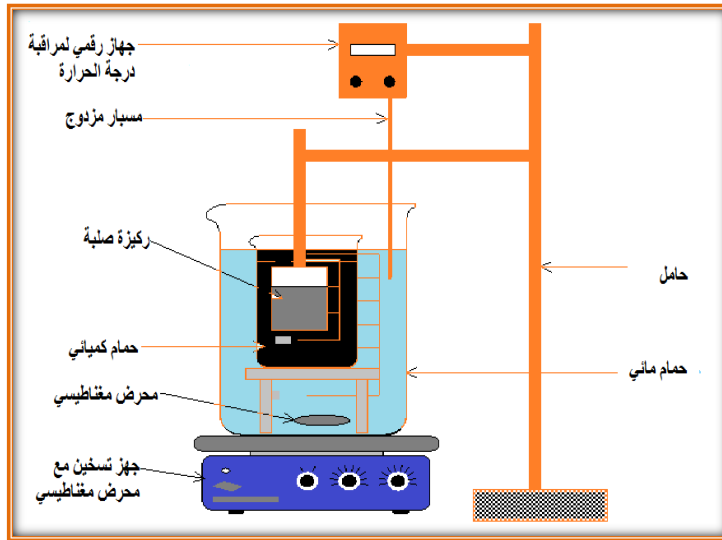
1. يمكن تشكيل المركب عن طريق الترسيب البسيط، حيث يرتبط هذا الترسيب بتكوين مركب متكافئ يتكون من تفاعل أيوني، كما يجب أن يكون غير قابل للذوبان في المحلول المستخدم ومستقراً كيميائياً.
2. إذا كان التفاعل يتم من خلال أيون حر (أيون  $S^{2-}$  في ترسيب  $PbS$ )، هذا الأيون يجب أن ينتج ببطء نسبياً (لمنع الترسيب المفاجئ)، وإذا كان التفاعل من نوع التحلل المركب، فيجب أن يحدث تحلل المركب المعدني بالمثل ببطء نسبياً. وفقاً لقانون Ostwald إذا تم احتجاز أيونات معدنية في محلول ما بواسطة عامل معقد فإنه من الممكن التحكم بمعدل التفاعل بين هذه الأيونات والأيونات الشالكوغينية المضافة لاحقاً للحصول على غشاء رقيق بجودة عالية [18].

يعتمد مبدأ هذه التقنية على ترسيب طبقة رقيقة على ركيزة صلبة مغمورة جزئياً في محلول كيميائي يحتوي هذا الأخير على عناصر التفاعل (شوارد معدنية ومصدر شالكوغيني). تتم هذه العملية بواسطة ترسيب جسيمات متناهية الصغر نتيجة تفاعل كيميائي بطيء، ويكون في حمام

مائي في درجات حرارة معتدلة ( $T < 100^{\circ}\text{C}$ ). حيث يمكن بهذه التقنية التحكم بسهولة في سمك الطبقة المترسبة عن طريق التحكم في درجة حرارة الحمام أو في الشروط التجريبية الأخرى [23].

على سبيل المثال يمكن الحصول على طبقة رقيقة من الـ PbS باستخدام ملح الرصاص في المحلول، مع إضافة مصدر لأيونات الكبريتيد مثل ( $\text{H}_2\text{S}$  أو  $\text{Na}_2\text{S}$ ) وعامل معقد، عندها يترسب الـ PbS على الفور ما لم يكن المحلول شديد التخفيف، و يكون المحلول الابتدائي لـ PbS شفاف، لكن خلال بعض الدقائق يتحول لونه إلى اللون البني الرمادي، مما يدل على بداية تفاعل الترسيب. تعتمد جودة الطبقات المشكلة على عوامل متغيرة في تجربة الحمام مثل: درجة الحرارة، زمن الترسيب، تركيز المواد المتفاعلة ودرجة الحموضة في الحمام الكيميائي [21].

يظهر الشكل الموالي (II-6) التركيب التجريبي للتوضع بالحمام المائي.



**الشكل (II-2):** يوضح تركيبة بسيطة لترسيب طبقات رقيقة بطريقة الحمام الكيميائي [24].

في طريقة الحمام المائي من المهم مراقبة سرعة التفاعل، لأن الحركة البطيئة تسمح للبلورات أن تتشكل تدريجياً على الركيزة، مما يسمح بالتحكم في أحجامها والحصول على طبقات ذات مواصفات جيدة. يمكن القيام بذلك في حالة الـ PbS عن طريق إنتاج الكبريتيد ببطء في المحلول، ولتجنب ترسب الهيدروكسيدات المعدنية في محلول الترسيب يجب أن تعقد الشاردة المعدنية، وذلك بإضافة مركب تعقيد للحد من تمييه الشوارد المعدنية ومن أجل إعطاء قدر كافي من الاستقرار الشاردي، وللقيام بذلك هناك مجموعة واسعة من المركبات المتاحة، الأكثر استخداماً لها قوة تعقيد وسطية، لأن قوة ضعيفة للغاية ترسب الهيدروكسيد، وقوة قوية جداً تمنع أي ترسيب. في هذه الحالة المعقدات الأكثر استخداماً هي الأمونيا وثلاثي إيثانول-أمين (TEA) [21].

## II-3-3 مزايا تقنية الحمام الكيميائي [25]:

- ◀ تقنية بسيطة مقارنة مع التقنيات الأخرى حيث لا تحتاج الى تجهيزات قدرة عالية.
- ◀ امكانية استخدامها لترسيب مساحات كبيرة بصورة منتظمة حيث تقوم بتغطية السطوح الخشنة بطريقة سهلة ومثالية.
- ◀ تكون تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي ذات تكلفة منخفضة حيث تكون مكوناتها رخيصة الثمن مقارنة بتقنيات الترسيب الأخرى مثل تقنية الترسيب بالفراغ.
- ◀ يمكن ترسيب الأغشية على جميع أنواع الأرضيات (الزجاج، البولييمرات، السيراميك) لأنها ترسب بدرجات حرارة منخفضة (اقل من 90 C°)، وعلى نقيض ذلك في الرش الكيميائي الحراري أو التبخير في الفراغ تستخدم عدد محدود من الأرضيات التي تستطيع أن تقاوم ارتفاع درجات الحرارة أو التآكل الكيميائي الحراري.
- ◀ تتكيف على نطاق واسع في إعداد المواد الضوئية لجميع أنواع التطبيقات الإلكترونية البصرية.

العيب الرئيسي للترسيب بالحمام الكيميائي هو ترسيب المواد على جدران الحاوية والترسيب في المحلول [26].

## II-3-4 آليات الترسيب الكيميائي:

يمكن تقسيم آليات عمليات الترسيب الكيميائي إلى عمليتين: [27]

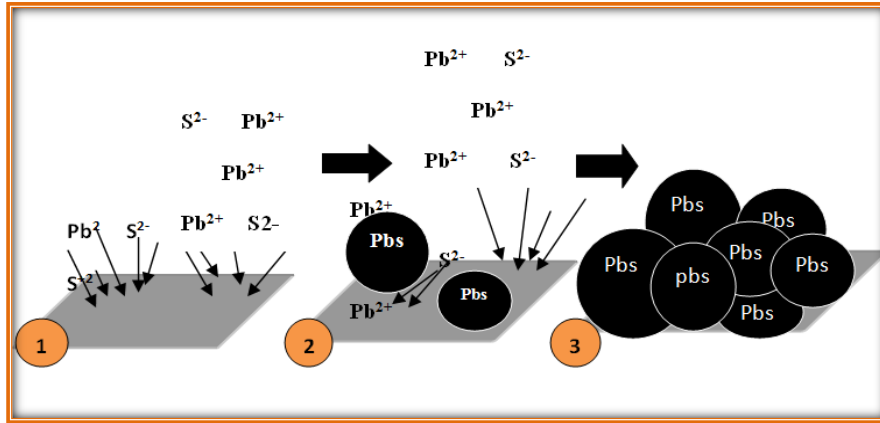
أولاً: آلية بسيطة:

1- آلية أيون- بأيون:

إن الآلية الأبسط التي غالباً ما يفترض أنها الآلية الفعالة، تسمى آلية أيون- بأيون، لأنها تحدث عن طريق تفاعلات أيونية متسلسلة. أساس هذه الآلية موضحة بالنسبة لـ PbS كالتالي:



إذا كان الجداء الأيوني  $[\text{Pb}^{2+}][\text{S}^{2-}]$  يفوق جداء الذوبان  $K_{sp}(\text{PbS}) = 10^{-28}$  عندئذ يتم تجاهل المشاكل الحركية للتئوي، ويتشكل PbS على شكل صلب. إذا تم حدوث التفاعل في محلول قلوي فسيكون هناك حاجة إلى معقد للحفاظ على أيون المعدن في المحلول، ومنع الهيدروكسيد من الترسيب، وبما أنه يمكن التحكم في تحلل مصادر الشالكوجين عبر نطاق واسع جداً، كما يمكن كذلك التحكم في معدل تكوين PbS بشكل جيد.

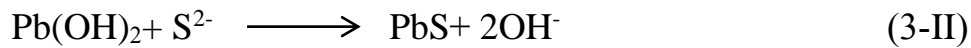


الشكل (3-II): رسم تخطيطي يبين مراحل آلية أيون-أيون [28].

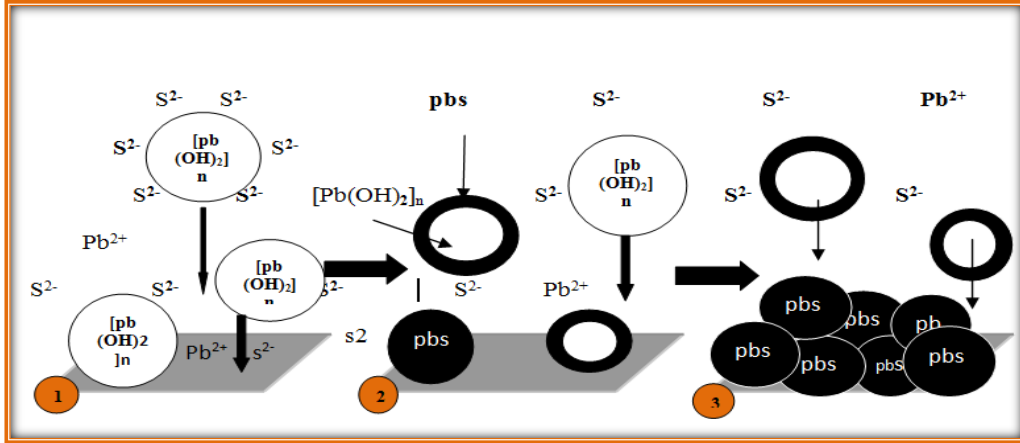
1. انتشار الأيونات  $Pb^{2+}$  و  $S^{2-}$  على سطح الركيزة.
2. نمو نوى PbS عن طريق التحام  $Pb^{2+}$  وأيونات الكبريتيد  $S^{2-}$  في المحلول وتنوي بلورات PbS من جديد ثم استمرار نمو البلورات.
3. تتكون الطبقة النهائية من حبيبات من مختلف الأحجام ملتحمة معا بفعل قوى Van der Waals.

## 2- آلية مجموعة هيدروكسيد:

عادة أثناء عملية الترسيب الكيميائي يكون تعقيد العنصر ضروري لتحسين ترسيب  $Pb(OH)_2$  (وهو تفاعل وسيطي مهم في عملية الترسيب الكيميائي)، إذا لم يكن تركيز المعقد عاليا بما فيه الكفاية لمنع تكوين  $Pb(OH)_2$  تماما، عندئذ يمكن تكوين كمية صغيرة نسبيا من  $Pb(OH)_2$  كغرويات ترى بالعين المجردة بعد ذلك يتم تكوين PbS عن طريق تفاعل شوارد  $(S^{2-})$  المتحررة ببطء مع  $Pb(OH)_2$ :



في هذه الحالة، يحدث تكوين الكبريتيد بشكل تفضيلي على سطح الهيدروكسيد بدلا من التنوي بشكل منفصل في المحلول. يحدث هذا التفاعل على حد سواء في الغرويات الملتحمة بالسطح. يستمر التفاعل حتى تتحول جميع الهيدروكسيدات إلى كبريتيد، وأخيرا تلتصق جزيئات الكبريتيد بعضها ببعض وتنمو لتشكيل طبقة كبريتيد مستمر على الركيزة.



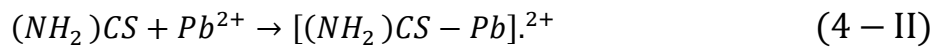
الشكل (II-4): رسم تخطيطي يبين مبدأ نمو الكتلة العنقودية لـ PbS [28].

1. تتجه الغرويات هيدروكسيد الرصاص إلى سطح الركيزة وتتفاعل مع أيونات الكبريتيد.
2. أيونات الكبريتيد تحل محل OH-ions حتى اكتمال التحويل من Pb(OH)<sub>2</sub> إلى PbS.
3. تشكل طبقة تتكون عادة من بلورات ذات أبعاد مماثلة.

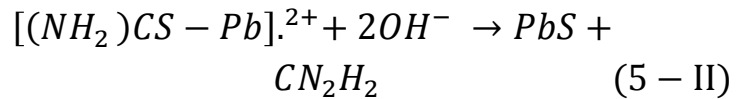
ثانياً: آلية معقدة:

1- آلية العنقود:

تم اقتراح هذه الآلية في حالة وجود تعقيد قوي بين مركب الشالكوجين والأيون المعدني. نعتبر تعقيد الشوارد الحرة Pb<sup>2+</sup> بواسطة الثيوريا لتعطي الشاردة المركبة: (Pb- thiourea)

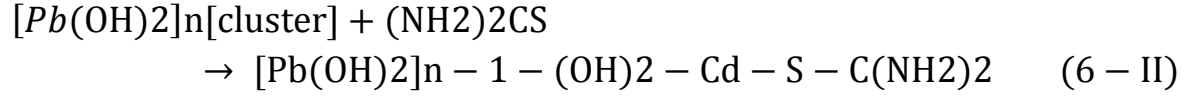


ثم بعد ذلك بعملية إمامة عن طريق تكسير الرابطة S-C من الثيوريا تاركة S إلى Pb ليتشكل مركب الـ PbS وفق معادلة التفاعل التالية:

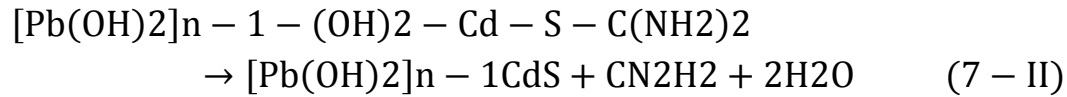


## 2-آلية التحليل المعقدة:

أساس هذه الآلية هو أن يتشكل الطور الصلب، ولكن بدلا من التفاعل مباشرة مع الأيون الحر، فإنه يشكل وسيطا معقدا، كمثال للـ PbS، يمكن إعطائه على النحو التالي:



Pb (OH)<sub>2</sub> هو جزيء واحد في مجموعة المرحلة الصلبة المعقدة.



هذا التفاعل يستمر إلى غاية تحول كل Pb (OH)<sub>2</sub> إلى PbS.

## الخلاصة:

لقد اشتمل هذا الفصل على دراسة الأغشية الرقيقة من حيث مفهومها، آليات نموها وتقنيات ترسيبها. حيث توجد عدة طرق للترسيب تنقسم إلى طرق فيزيائية وطرق كيميائية، وتشمل هذه الأخيرة عدة طرق من بينها طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي موضوع هذه الدراسة. وفي الفصل الموالي سيتم التطرق إلى العمل التجريبي والتعرف على مختلف طرق المعاينة المتبعة في معالجة الأغشية المرسبة.

## مراجع الفصل الثاني

- [1] K. D. Leaver, "Thin Films", Wykeham Publications London (L.T.D) London, (1971).
- [2] O. Daranfad, " Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique ", Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine.
- [3] R. Bachelet, " Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques ", Thèse de doctorat, Université Limoges, (2006).
- [4] O. S . HEAVENS, "The Film physics" Methuen Publishing Ltd England ( 1970).
- [5] F. J. Yusta, M. L. Hitchman and S. H. Shamlan, "CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electro-chemical applications", Mater. Chem., vol7, p1421, (1997).
- [6] J . R . SON , "Thin film Technologies" , 2<sup>nd</sup> ed , (1986).
- [7] A. S. Jabbar, "A Study of Some Physical Properties of (Cd S) Films deposited by locally fabricated D.C. Sputtering", University of Technology, Iraq , thesis M.Sc, (2006).
- [8] L. Eckortova, "Physics of Thin Films " , Plenum press, (1977).
- [9] S. Hariech , "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CdS) " these de magister , Université Mentouri Constantine , Algeria (2009).
- [10] A. Rahal, " Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires " , Thèse de Magister, Université d'El Oued, (2013).
- [11] S. Abed, "Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par spray pyrolyse", Thèse de Magister, Université Mentouri-Constantine.
- [12] E. Cetinorgu, S. Goldsmith, R.L. Boxman, "Influences of Annealing on the physical properties of filtered vacuum arc deposited in the oxide thin film " , journal of noncrystalline solids, vol.353, pp.25,5- 2602, (2007).
- [13] K. Matras-Postolek, University of Applied Sciences Department of Chemical Engineering Steinfurt/Muenster, (2009).

[14] K.Wasa,M.Kitabatake and H. Adachi,"Thin Film Materlals Technology ",Springer, William Andrew, Inc. (2004).

[15] D. Leaver and B. N. Chapman, "Thin Film", pp.2-9, (1971).

[16] عامرة صالح هادي، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية كبريتيد النحاس المحضرة بطريقة الانحلال بالرش الكيميائي"، رسالة ماجستير، جامعة القادسية، (2017).

[17]L. Baghriche, "Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc et sulfure de zinc préparées par Spray ultrasonique", Thèse de Doctorat, UniversitéFrères Mentouri, (2015).

[18] B. P. Sarita, Thèse Doctorat, Université de Kolhapur, India, (2012).

[19] R. S. Mane, C. D. Lokhande, Mater. Chem. Phys., 65 (2000) 1.

[20] T. P. Niesen, M. R. De Guire, Solid State Ionics, 151 (2002) 61.

[21] S. Djebbar, "Effet de la température de recuit sur les propriétés physiques des couches minces de sulfure de plomb (PbS) élaborées par bain chimique", Thèse de Magister, UniversitéFrères MentouriConstantine, (2015).

[22] S. Benghabrit, "Elaboration et caractérisation de couches minces CdS par bain chimique CBD pour application photovoltaïque", Thèse de Doctorat, Université Mohamed Boudiaf Oran, (2015).

[23] H. Lekiket, "Elaboration et caractérisation des films ZnS par Bain Chimique", Thèse de Doctorat, UniversitéFrères MentouriConstantine, (2016).

[24]L. Beddek, "Elaboration et Caractérisation de Couches Minces PbS Destinées aux Détecteurs Infrarouges", Thèse de Doctorat, UniversitéFrères MentouriConstantine 1, (2016).

[25] داخل عباس عبد زيد، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية كبريتيد الكادميوم CdS النقية والمطعمة بالليثيوم والألمنيوم المحضرة بطريقة الحمام الكيميائي"، رسالة ماجستير، جامعة القادسية، (2017).

[26] A. Antony, "Preparation and Characterisation of Certain II-VI, I-III-VI Semiconductor thin films and transparent conducting oxides", These of Doctorate, University of Science and Technology, India, (2004).

[27] G . Hodos, "Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films" ,Marcel Dekker , New York, B.49-146 (2002).

[28] P.K. Nair et al., "Semiconductor Thin Films by Chemical Bath Deposition for Solar Energy Related Applications", Solar Energy Mater. Solar Cells 52, 313, (1998).

# الفصل الثالث

التركيب التجريبي

و

طرق المعاينة

### III - الفصل الثالث: التركيب التجريبي وطرق المعاينة

#### تمهيد:

سيعرض في هذا الفصل العمل التجريبي الخاص بموضوع الدراسة والمتمثل في إنتاج الأغشية الرقيقة باستعمال طريقة الترسيب الكيميائي، حيث سنتناول مراحل العمل التجريبي للحصول على العينات المرغوبة. سنتعرض أيضا إلى الأجهزة المستعملة وكذا المواد المستخدمة إضافة إلى ذلك سيتم تسليط الضوء على طرق المعاينة المستخدمة في هذا العمل والمتمثلة في الأجهزة التالية:

- جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD)
- جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR)
- جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية (UV-VIS S).

والتي من خلالها يتم التوصل لتحديد ومعرفة الخواص البنيوية للأغشية إضافة إلى الخواص الضوئية، والتي هي الهدف من هذه الدراسة.

### III-1 منظومة الترسيب بالحمام الكيميائي:

#### III-1-1 التركيب التجريبي:

تم تحضير التركيب التجريبي الموضح في الشكل (III-1) بجامعة الوادي في بمخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (LEVRS ;Laboratoire d'Exploitation et de Valorisation des Ressources Sahariennes)، حيث أنجز هذا التركيب من عناصر بسيطة أدخلت عليها تحسينات لضمان الحصول على شرائح متجانسة وذات التصاق جيد بالركيزة.



الشكل (III-1): التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة " تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي".

تتكون منظومة الترسيب بالحمام الكيميائي المستعملة من أدوات بسيطة ومتوفرة محليا، ويمكن من خلالها ترسيب أغشية رقيقة على أرضيات مختلفة (ركائز زجاجية في هذا العمل)، الشكل (1-III) يبين أهم الأجزاء الرئيسية المكونة للمنظومة وهي:

- حمام كيميائي: وهو عبارة عن بيشر يحتوي على محلول الترسيب (المصادر والعامل المعقد).
- مصدر للحرارة (فرن عادي): لضمان تسخين المحلول بدرجة حرارة تقريبا ثابتة.
- حامل الركيزة (ماسك): يعتبر عنصر تحكم في استقامة الركيزة عموديا داخل البيشر.
- جهاز منظم درجة الحرارة: للتحكم في درجة حرارة المحلول.
- مسبار حساس لدرجة الحرارة: يستخدم لمراقبة وقياس درجة حرارة الوسط الموجود به المحلول.

### 2-III تحضير الأغشية الرقيقة من الـ PbS:

تمر عملية تحضير الأغشية الرقيقة بالمراحل الآتية:

- توفير المصادر المطلوبة.
- تنظيف الركائز الزجاجية.
- تحضير المحاليل الكيميائية.
- ترسيب المواد المطلوبة على الركائز الزجاجية.

### 1-2-III المصادر:

المصدر هو المركب الكيميائي الذي يحتوي على أحد مكونات الطبقة المحضرة (PbS)، ولإعداد محلول الترسيب تم توفير كما يلي:

- ✓ **اسيتات الرصاص  $Pb(CH_3COOH)_2$** : كمصدر لـ Pb وهي عبارة عن مركب لاعضوي موجود بالطبيعة في صورة بلورات عديمة اللون أو مسحوق أبيض وذو وزن جزيئي (566.50 g/mol).
- ✓ **الثيوريا  $CS(NH_2)_2$** : كمصدر لـ S تكون بشكل بلورات بيضاء لامعة سريعة الذوبان في الماء و ذات وزن جزيئي (76g/mol).
- ✓ **المركب (Triethanolamine):** ثلاثي الإيثانول-أمين وهو عبارة عن سائل عديم اللون يتم استخدامه كعامل معقد.
- ✓ **اسيتات النحاس  $Cu(CH_3COOH)_2$** : كمصدر لـ Cu وهي عبارة عن مركب لاعضوي ويكون على شكل بلورات خضراء وذو وزن الجزيئي (199.65g/mol).
- ✓ **ماء المقطر**
- ✓ **اسيتون  $CH_3COCH_3$** : هو مركب كيميائي عضوي ويكون على شكل سائل عديم اللون، يستخدم لتنظيف الشرائح الزجاجية التي تستخدم لاحقا ركائز للأغشية المراد تحضيرها.

### III-2-2 تهيئة الركائز الزجاجية:

#### ❖ اختيار الركيزة:

تم استعمال قواعد زجاجية من نوع (GlassSlide Microscopic Ref 7101) أبعادها  $76 \times 26 \times 1.2$  mm<sup>3</sup> موضحة في الشكل (III-2)، حيث يعد اختيار نوعية الركيزة من بين أهم العوامل التي تساهم في نجاح عملية الترسيب، إن اختيار هذا النوع من الركائز راجع إلى وفرة هذا النوع من الزجاج وتكلفته المنخفضة، كما يحافظ على الخصائص الضوئية للطبقة الرقيقة كونه يمتلك شفافية عالية في المجال المرئي [1].



الشكل (III-2): الركائز الزجاجية المستخدمة.

#### ❖ تنظيف الركائز:

تعد خطوة تنظيف الركائز من المراحل المهمة التي تساعد في عملية الالتصاق الجيد على شكل طبقات رقيقة وسمك موحد ويكون هذا من خلال إزالة الدهون وأثار الغبار عنها وخلوها من الخدوش. تتمثل عملية تنظيف الركيزة في الخطوات التالية:

- تنظيف الركيزة باستخدام سائل الغسيل من أجل إزالة آثار الدهون والشوائب العالقة على سطح الركيزة.
- تنظيف الركيزة باستخدام مادة الأسيتون لمدة 15 دقائق.
- غسل الركيزة بالماء المقطر لمدة 10 دقائق.
- وأخيرا تجفيف الركيزة بواسطة مجفف خاص مع تجنب اللمس المباشر لعدم تلويثها.

### III-2-3- تحضير المحاليل الكيميائية:

يتم في هذه الخطوة تحضير محلول غمر الركيزة للحمام الكيميائي المقدر بحجم كلي (50ml) حسب الخطوات التالية:

لتحضير محاليل أغشية كبريتيد الرصاص تم استخدام اسيتات الرصاص  $Pb(CH_3COOH)_2$  كمصدر للرصاص، وهي عبارة عن مسحوق أبيض سريع الذوبان في الماء ذو وزن جزيئي (566.50g/mol)، تم تحضير محلول اسيتات الرصاص في درجة حرارة الغرفة وبتركيز (0.05M).

ومن خلال المعادلة (1-III) يمكن معرفة الكتلة المستخدمة [2].

$$m = M \times c \times v \quad (1-III)$$

(c): التركيز المولاري.

(m): الوزن المراد إذابته.

(M): الوزن الجزيئي.

(v): حجم الماء المقطر بوحدة (l).

تم وزن ثم إذابة (1.416g) من اسيتات الرصاص  $Pb(CH_3COOH)_2$  في (22.5ml) من الماء المقطر، ووضعه على الخلاط المغناطيسي لمدة (10min) وذلك للحصول على الإذابة التامة للمادة حيث يظهر محلول رائق شفاف عديم اللون، يوضع عليه حجم (2.5ml) من محلول ثلاثي الايثانول-أمين ( $C_2H_7NO$ ) تدريجياً مع الاستمرار في الخلط، هنا يتغير لون المحلول إلى اللون العكر.

وفي أثناء ذلك، وبدرجة حرارة الغرفة يتم تحضير محلول الثيوريا  $CS(NH_2)_2$  كمصدر للكبريتيد الذي هو عبارة عن مسحوق أبيض سريع الذوبان في الماء، وذلك بإذابة (0.38 g) منها في (25ml) من الماء المقطر بتركيز (0.1M) باستخدام جهاز الخلط المغناطيسي لمدة (10 min) لضمان ذوبان مسحوق الثيوريا بشكل تام ولتجانس المحلول.

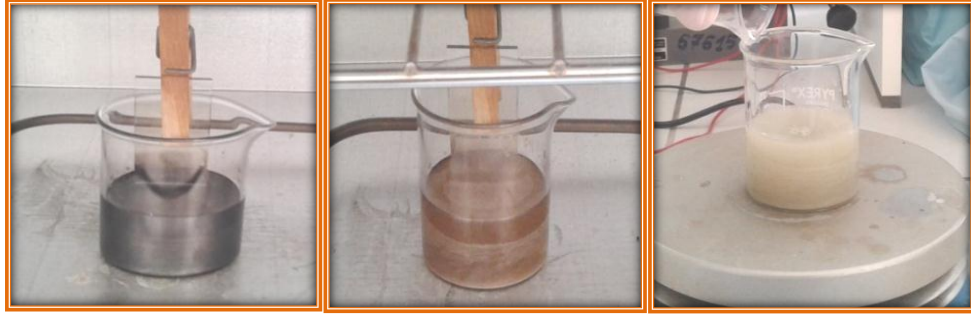
بعد ذلك يتم إضافة محلول الثيوريا إلى المحلول السابق (اسيتات الرصاص + ثلاثي الايثانول-أمين)، مع الخلط المستمر لضمان تجانس محلول الترسيب.

للحصول على محلول من اسيتات النحاس تركيزه (0.05M) تم وزن ثم إذابة (0.25g) من اسيتات النحاس  $(CH_3COOH)_2Cu$  في (25ml) من الماء المقطر ووضعه على الخلاط المغناطيسي وذلك للحصول على الإذابة التامة للمادة حيث يأخذ المحلول اللون الأزرق.

بإتباع الخطوات السابقة مع سحب من محلول اسيتات الرصاص أحجام مختلفة وتعويضها بنفس الحجم من محلول اسيتات النحاس بحيث يدخل محلول النحاس بنسب (0%، 2%، 4%، 6%) ثم نقوم بعملية الترسيب للمواد المطلوبة على الركائز عند درجة الحرارة (55 °C).

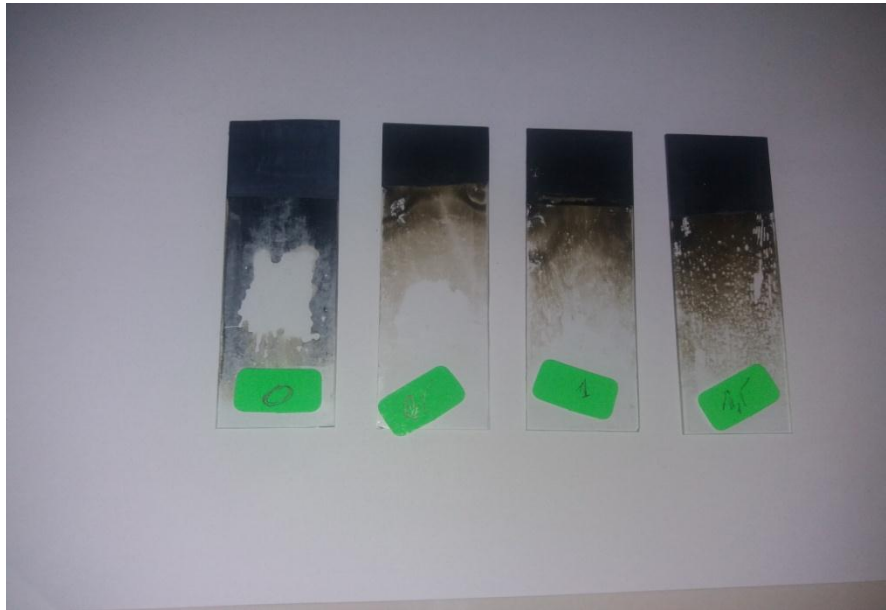
### III-2-4 ترسيب المواد المطلوبة على الركائز الزجاجية:

بعد انجاز الخطوتين الثانية والثالثة والرابعة يتم الحصول على المحلول الكيميائي الكلي للترسيب، ويوضع في الفرن (مصدر حراري)، ثم تغمر الركائز المحضرة سابقا داخل المحلول بصورة عمودية للحصول على ترسيب متجانس لجميع أجزاء الغشاء عند درجة الحرارة (C ° 55)، هنا يظهر جيدا التغير في لون المحلول مع مرور الزمن حيث يتغير من البني إلى الأسود وهذا دليل على بداية الترسيب [4]. كما هو موضح في الشكل (III-3).



الشكل (III-3): التغيرات اللونية لمظهر محلول الترسيب مع مرور الزمن.

عند الوصول إلى الترسيب المطلوب، يتم إخراج الشرائح من البيشر وتشفط بالماء المقطر لإزالة العناصر غير الملتصقة جيدا، ثم تجفف بمجفف خاص (هواء بارد) للحصول على طبقة متجانسة وموحدة.



الشكل (III-4): شرائح كبريتيد الرصاص المتحصل عليها بطريقة الحمام الكيميائي.

### III-3 الشروط التجريبية المتبعة في عملية الترسيب:

في هذا العمل تم ترسيب 4 شرائح، حيث تم تثبيت بعض العوامل المتمثلة في الكميات الوزنية و الحجمية و التراكيز المولية للمواد وزمن الترسيب ودرجة حرارة المحلول، أي أن التغيير يكون فقط في حجم محلول اسيتات النحاس المضاف أي نسبة التطعيم.

الجدول (III-1): يوضح الشروط المستخدمة في تحضير شرائح PbS بواسطة الحمام الكيميائي.

العينات	زمن الترسيب (min)	نسبة التطعيم (%)
PbS <sub>Cu0</sub>	60	0
PbS <sub>Cu2</sub>	60	2
PbS <sub>Cu4</sub>	60	4
PbS <sub>Cu6</sub>	60	6

### III-4 طرق معاينة الأغشية الرقيقة:

هناك عدد كبير من التقنيات لمعاينة الطبقات الرقيقة، تسمح هذه الآليات بتحديد الخصائص البنيوية والكهربائية والبصرية للأغشية المحضرة، وكذا ملاحظة وتقدير تأثير عوامل الترسيب على الخواص الفيزيوكيميائية. تعتبر هذه التقنيات من الأساليب الأنسب لمعرفة العديد من الثوابت المميزة لهذه الأغشية.

يقتصر هذا الجزء على تقديم المفاهيم النظرية حول طرق المعاينة المستخدمة في هذا العمل وهي كالآتي:

- مطيافية (UV.VIS) لدراسة الخصائص الضوئية.
- إنحراف الأشعة السينية (XRD) لتحديد الخصائص البنيوية.
- مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) لتحديد العناصر المركبة للمادة.

### III-4-1 الخصائص البنيوية:

تتم دراسة الخصائص البنيوية للطبقة الرقيقة عن طريق انحراف الأشعة السينية على هذه المواد، وذلك بهدف توضيح بنيتها وكذلك المستويات المفضلة وأيضا معرفة ثوابت خلية الوحدة لهذه الطبقات الرقيقة وحجم البلورات. كما تسمح بالحصول على معلومات حول بنية المادة مثل دراسة حالة الإجهاد المطبقة على الطبقات الرقيقة.

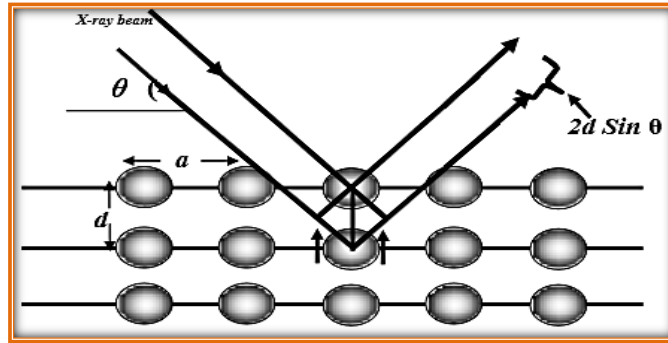
### III-4-1-1 حيود الأشعة السينية (XRD):

أصبحت منطقة الأشعة السينية من الطيف الكهرومغناطيسي مصدرا مهما في معرفة التركيب البلوري الذري منذ أن اكتشفت من قبل العالم رونتجن (Rontgen) سنة 1895، وقد تطور العمل في هذا المجال بشكل واسع حيث شملت تطبيقاتها عدة مجالات. ركزت أولى التطبيقات على دراسة البلورات، رغبة في إظهار الذرات المكونة للجزيئات، بعد ذلك حدد الفيزيائي لوي (Laue) خلال سنة (1912) انطلاقا من شبكة بلورية طول موجة (X)، وبالتالي أصبح من الممكن القيام بالحالة العكسية، أي تحديد المسافة بين الذرات بواسطة هذه الأشعة، ويعتبر حيود الأشعة السينية طريقة علمية لتحديد طبيعة وبنية الأجسام المتبلورة بحيث تطبق هذه الطريقة على الأوساط المتبلورة فقط (معادن، بلورات) [3].

### III-4-1-2 مبدأ حيود الأشعة السينية:

يعتمد مبدأ تحليل هذه التقنية على توجيه حزمة أحادية الطول الموجي من الأشعة السينية على المادة حيث تعمل هذه الأخيرة على انعكاس جزء من هذه الأشعة من قبل مستوياتها الذرية، ويعتمد مبدأ قياس حيود هذه الأشعة على قانون براغ.

من خلال هذا القانون وجد براغ أنه يمكن توضيح موضع الحزم المنعرجة للأشعة السينية بواسطة البلورة بنموذج بسيط، يفترض أن الأشعة السينية تنعكس بانتظام من المستويات المختلفة للذرات في البلورة ووجد أن الأشعة المنعرجة توجد فقط في مواضع تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تداخلا بناء كما هو موضح في الشكل (III-5).



الشكل (III-5): رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات في شروط براغ [4].

الشرط اللازم لحدوث هذا التداخل البناء يمثل في قانون براغ والذي يعطى بالعلاقة التالية [5]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2-III)$$

حيث: n : عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس.

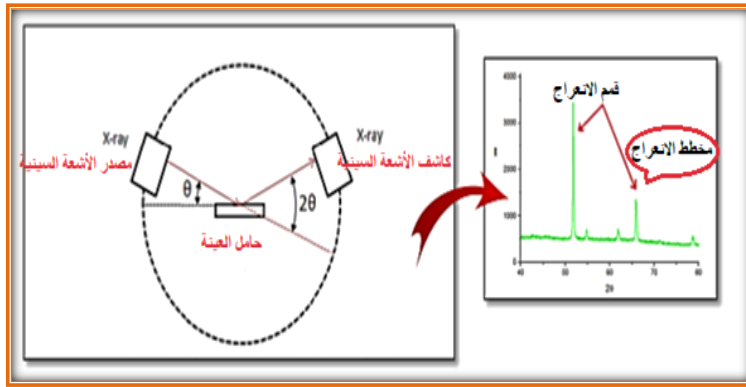
θ: زاوية سقوط الأشعة.

d<sub>hkl</sub>: المسافة بين مستويات الشبكة البلورية.

λ: الطول الموجي للأشعة السينية.

### III-4-1-3-جهاز انعراج الأشعة السينية:

يمكن جهاز الانعراج الموضح في الشكل (III-6) من تسجيل شدة انعراج الأشعة السينية بدلالة الزاوية ( $\theta$ ) التي تمثل سقوط حزمة هذه الأشعة، تسمح مخططات الانعراج هذه بدراسة عدد كبير من المعلومات حول الخصائص البلورية و المجهرية للعينة منها: بنية البلورات، حجم البلورات... إلخ. كما تتيح لنا المواضع الزاوية لخطوط الانعراج تحديد ثوابت الشبكة البلورية، بالتالي دراسة مواضع هذه الخطوط التي تسمح بتعقب تغيرات ثوابت الشبكة للعينة كما يمكن حساب المسافة الشبكية من المواضع الزاوية لخطوط الانعراج.



الشكل (III-6): مخطط وظيفي لجهاز الانعراج [6].

شدة الخطوط ومواضعها للمواد الشائعة المعروفة درست وأدرجت في قاعدة بيانات لتسهيل استخدامها، تقارن النتائج التجريبية المتحصل عليها مع نتائج قاعدة البيانات وهذا لإيجاد طبيعة مركبات كل أطوار العينة [7].

في هذه الدراسة تم استخدام جهاز من نوع (AXS type / Cu K $\alpha$  PROTO.  $\lambda=0.15405\text{nm}$ ) في (D8 موضح في الشكل (III-7)).



الشكل (III-7): جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD).

III-4-1-4 المعلومات البنيوية:

إن معرفة العوامل البنيوية الخاصة بأية مادة والتي تعتمد على طيف حيود الأشعة السينية أمر مهم في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة، ففي حالة التركيب المكعبي الذي يمثل النمط السائد لتركيب (PbS)، يمكن حساب ثوابت الشبكة باستعمال طيف (XRD) باستعمال الصيغة الآتية [8]:

$$d^2_{hkl} = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3-III)$$

■ يتعلق الحجم الحبيبي D للأغشية بكل من الخواص البنيوية والميكانيكية للمادة، ويعبر عنه باستخدام عبارة شيرر التالية [9]:

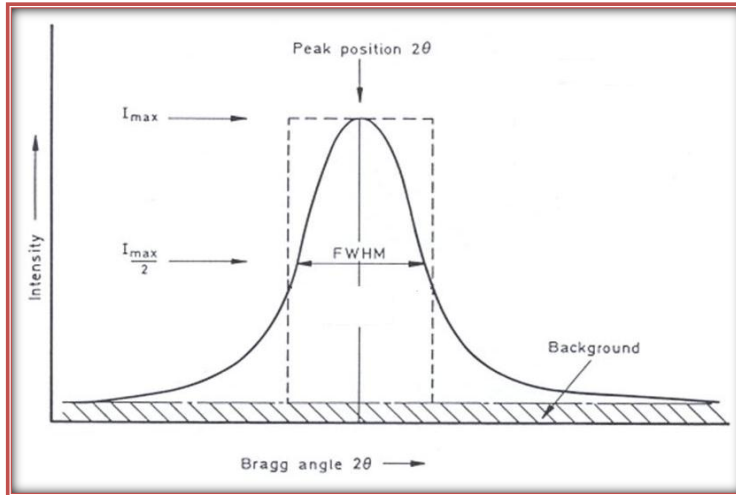
$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4-III)$$

K: ثابت قيمته 0.9.

$\lambda$ : الطول الموجي للأشعة السينية ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ).

$\beta$ : قيمة منتصف عرض أعلى قمة " FWHM " (Full Width Half Maximum) المحسوبة بالزاوية النصف قطرية.

الشكل (8-III) يوضح طريقة تحديد قيمة منتصف عرض أعلى قمة.



الشكل (8-III): طريقة تحديد قيمة منتصف عرض أعلى قمة [9].

- كثافة الإنخالات  $\delta$  وهي عدد خطوط الانخالات لوحدة المساحة في تلك البلورة، وهي النسبة بين الطول الكلي لجميع خطوط الانخلاع وحجم البلورة، يمكن حساب كثافة الانخلاع باستخدام علاقة Williamson and Smallmans [10].

$$\delta = \frac{1}{D_{av}^2} \quad (5-III)$$

حيث:

$D_{av}$ : الحجم الحبيبي المتوسط.

- تحدث المطاوعة المايكروية خلال الأغشية من توسع أو إنضغاط (Compressing) الشبكة نتيجة التغير الحاصل في المسافة بين السطوح الذرية الذي يشير إلى وجود تشوه في البلورة وهذا يعني أن (d) قد لا تكون متساوية في كل جزء من أجزاء البلورة، ويمكن حساب المطاوعة المايكروية (S) من المعادلة الآتية [10]:

$$S = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (6-III)$$

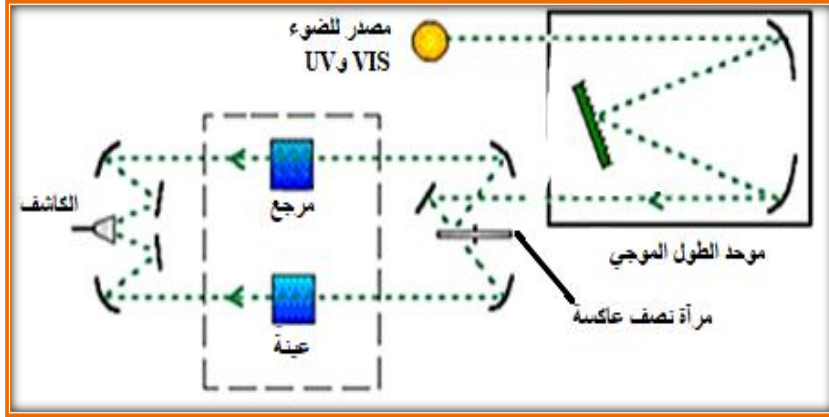
### III-4-2 الخصائص الضوئية:

تمكن طرق التحليل الطيفي من تحديد عدد كبير من الثوابت المميزة للأغشية الرقيقة، كما تمتاز المعالجة الضوئية على المعالجة الكهربائية كونها غير متلفة وحساسة، ولهذا تم اختيارها لتحليل الأغشية الرقيقة وإعطاء قياسات النفاذية، بحيث تسمح هذه القياسات الطيفية بتحديد سمك الغشاء، الفاصل الطاقى، طاقة أورباخ، سرعة النمو.

### III-4-2-1 مطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية:

تميز مجالات التحليل الطيفي عموماً حسب نطاق طول الموجات الذي تنجز فيه القياسات، ومن بين هذه المجالات: الأشعة فوق البنفسجية المرئية، الأشعة تحت الحمراء والموجات الدقيقة...، وقصد تحقيق دراسة الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة تستخدم تقنية قياس الطيف الضوئي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي، حيث تعتبر تقنية غير هدامة للعينة لتحديد خصائصها الضوئية.

يعتمد مبدأ عمل هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، إذ أن جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة. وأن الطاقة الممتصة للضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للطبقة الرقيقة، مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوي طاقي أقل إلى مستوي طاقة أعلى، حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في مجال الأشعة فوق البنفسجية ما بين (200-350) nm وفي المجال المرئي ما بين (400-800) nm [11].



الشكل (III-9): مخطط يوضح مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة [12].

### III-2-4-2 جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية المستعمل:

في هذه الدراسة تم استعمال جهاز مطياف ضوئي مزدوج الحزمة له المواصفات التالية :

- الاسم: UV -VIS Spectrophotometer.
  - النوع: UV-1800.
  - الشركة: Shimadzu.
  - مجال الطولي: 190 إلى 900 نانومتر.
- والذي يمكننا من رسم منحنيات تغير النفاذية وفقا لطول الموجة في المجال فوق البنفسجي والمجال المرئي. الشكل أدناه يبين صورة للجهاز المستعمل.



الشكل (III-10): يوضح جهاز المطيافية فوق البنفسجية - المرئية (UV-VIS).

### III-4-2-3 تحديد معامل الامتصاص ( $\alpha$ ):

يمكن من خلال طيف النفاذية تحديد معامل الامتصاص وكذلك معامل الإخماد للأغشية الرقيقة، وذلك باستخدام علاقة (Lambert - Beer-Bouguer) أو ما يسمى بقانون (Beer) والذي يعطى بالمعادلة التالية [13]:

$$T = \exp(-\alpha \cdot d) \quad (7-III)$$

حيث:

T: النفاذية.

$\alpha$ : معامل الامتصاص

d: سمك الغشاء الرقيق.

كما يعطى معامل الإخماد بالمعادلة التالية:

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (8-III)$$

وبموجب عبارة النفاذية المعطاة في العلاقة (7-III) فان معامل الامتصاص يمكننا من كتابة المعادلتين التاليتين:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left( \frac{100}{T(\%)} \right) \quad (9-III)$$

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{d} \quad (10-III)$$

حيث:

A: الامتصاصية.

### III-4-2-4 تحديد الفاصل الطاقي ( $E_g$ ):

يعرف الفاصل الطاقي بأنه الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، حيث تزداد قيمته في بعض أشباه الموصلات في حين تقل في بعضها الآخر، ويتم حساب الطاقة للانتقالات الإلكترونية المسموحة للأغشية المحضرة من خلال نموذج (Tauc) [14]:

$$(\alpha h\nu)^2 = B (h\nu - E_g) \quad (11-III)$$

حيث: B: ثابت.

h $\nu$ : طاقة الفوتون (eV).

برسم منحنى تغيرات  $(\alpha hv)^2$  بدلالة طاقة الفوتون  $(hv)$  وبتمديد المستقيم أو المماس للمنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة  $(\alpha hv)^2 = 0$ ، نحصل على قيمة الفاصل الطاقى وهذا ما يحقق المعادلة  $(hv = E_g)$  ويمثل الفاصل الطاقى البصري الممنوع للانتقال المباشر المسموح، أي أن نقطة التقاطع سوف تمثل قيمة الفاصل الطاقى الممنوع للانتقال المباشر المسموح [15].

### III-4-2-5 تحديد طاقة أورباخ $(E_u)$ :

طاقة أورباخ هي مقدار فيزيائى يميز اضطراب المادة، كما تعبر عن العشوائية والعيوب التي تنشأ حسب الطريقة المستخدمة في الترسيب. وتعلق بطيف الامتصاص وفق العلاقة [16]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv}{E_u}\right) \quad (12-III)$$

ويمكن كتابتها بالعلاقة (13-III):

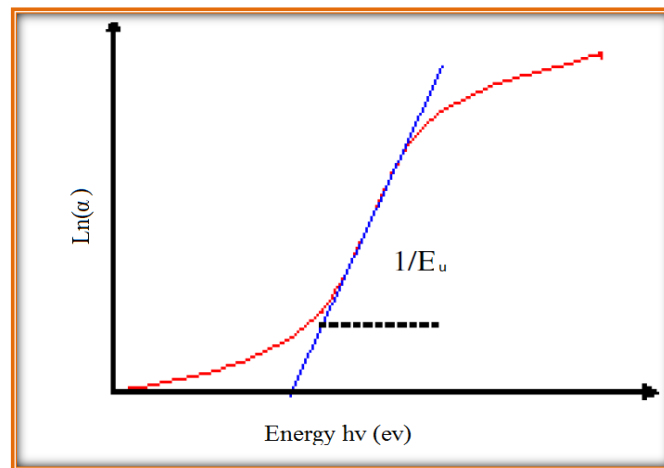
$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{hv}{E_u} \quad (13-III)$$

حيث:

$\alpha_0$ : معامل الامتصاص الذي من أجله تكون قيمة الامتصاص دنيا.

$E_u$ : طاقة أورباخ.

يمكن تحديد قيمة طاقة أورباخ  $(E_u)$  من خلال رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية  $\ln(\alpha)$  بدلالة طاقة الفوتون  $(hv)$  مقلوب الميل يمثل طاقة أورباخ  $(E_u)$ .



الشكل (11-III): منحنى يمثل تحديد طاقة أورباخ.

### III-4-2-6 قياس السمك وقرينة الإنكسار:

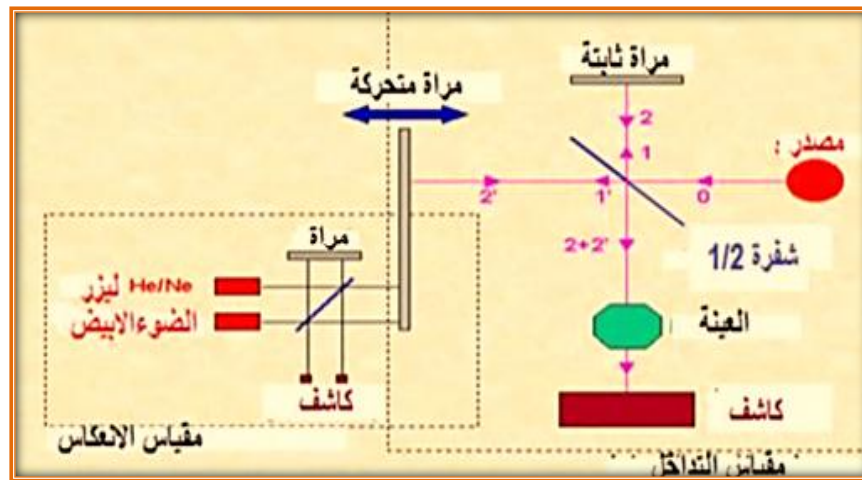
من أجل حساب سمك وقرينة انكسار الأغشية الرقيقة المحضرة يمكن استخدام برنامج (Hebal Optic) على جهاز الكمبيوتر، الذي يوفر قيم السمك وقرينة الانكسار للأغشية انطلاقاً من قيم النفاذية.

### III-4-3 مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

تعد الأشعة تحت الحمراء موجات كهرومغناطيسية حرارية تتولد من الأجسام والجزيئات الساخنة، عند إمتصاص هذه الموجات من قبل الأجسام تظهر على شكل حرارة، لأن هذه الطاقة تهيج ذرات المادة حيث تعمل على زيادة الحركة الاهتزازية ومن ثم إلى ارتفاع درجة الحرارة. وتأتي الأشعة تحت الحمراء بعد الأشعة المرئية وقبل منطقة الموجات الدقيقة (Microwave)، والتي يمكنها التأثير على مستويات الطاقة الاهتزازية والدورانية للجزيئات معاً، وينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء إلى ثلاث مناطق حسب العدد الموجي وهي:

- الأشعة تحت الحمراء القريبة (Near-IR) وتتراوح بين  $(14000-4000)cm^{-1}$ .
- الأشعة تحت الحمراء الوسطى (Mid-IR) وتتراوح بين  $(4000- 650)cm^{-1}$ .
- الأشعة تحت الحمراء البعيدة (Far-IR) وتتراوح بين  $(650- 20)cm^{-1}$ .

إن أغلب التحليلات الطيفية تجري في المنطقة تحت الحمراء الوسطى، لأن هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الاهتزازات الجزيئية، كما أن الباحث يجد فيها كفايته من المعلومات لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [17].



الشكل (III-12): رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء [18].

للقيام بعملية التحليل الكيفي للمادة المدروسة يكفي تحديد التناسب بين أطوال الموجات الفعالة (الممتصة) مع المجموعات الكيميائية الحاضرة في المادة، حيث وضعت جداول خاصة لتحديد الماهية الكيميائية للمواد المدروسة.

### الخلاصة:

تم التطرق في الجزء الأول من هذا الفصل إلى التركيب التجريبي المستخدم لتحضير أغشية كبريتيد الرصاص وفق تقنية الحمام الكيميائي، وكذا شروط ومراحل العمل التجريبي. أما الجزء الثاني فقد اشتمل على طرق معاينة الأغشية الرقيقة والتي من خلالها يمكن تحديد الخواص البنيوية والضوئية والتركيبية على التوالي، وذلك من خلال استغلال النتائج التجريبية وتعويضها في العلاقات المناسبة لذلك.

### مراجع الفصل الثالث

[1] A. Bouhalouane, "Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW", Mémoire de magister, Université des science et de la technologie d'Oran (2003).

[2] جي. أي. د، "الكيمياء اللاعضوية العامة"، ترجمة د. حبيب عبد الأحد، مطبعة الموصل، (1986).

[3] L. Chekour, "Elément de diffraction de rayons X", Université de Mentouri Constantine.

[4] I. Boudraa, "Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X des phosphates mixte des métaux à valence II,III et V", Thèse de Magister, Université Mentouri, Algérie, (2010).

[5] د. عبد الفتاح أحمد الشاذلي، "فيزياء الجوامد الجزء الأول"، مصر، جامعة عين شمس، (2003).

[6] B.D Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", Second Edition, Addison Wesley, London, (1978).

[7] Brouker Advanced X-Ray Solutions, "Diffraction Solutions D8Advance", Bruker AXS, (2006).

[8] K.C. Preetha, K.V. Murali, A.J. Ragina, K. Deepa, T.L. Remadevi, "Effect of cationic precursor pH on optical and transport properties of SILAR deposited nano crystalline PbS thin films", Current Applied Physics 12 (2012) 53-59.

[9] A.S. Obaid, M.A. Mahdi, Y. Yusuf, M. Bououdina, Z. Hassan, "Structural and optical properties of noncrystalline lead sulfide thin films prepared by microwave-assisted chemical bath deposition", Materials Science in Semiconductor Processing 16 (2013) 971-979.

[10] عبد الفتاح الشاذلي، "فيزياء الجوامد"، الطبعة الأولى، الدار العربية للنشر والتوزيع، مدينة النصر، (2003).

[11] G. Huertas, "Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Micro batteries au Lithium", Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, (2006).

- [12] <http://dalmeyda.chez.com/cours/spectro/UV-spectro.htm>.
- [13] R. Jurgen, M. Arendt, "Introduction to Classical and Modern Optics, Fourth edition", Published by Prentice-Hall Inc., ( 1995).
- [14] T. Gungor, H. Tolunay, "Drift mobility measurements in a-SiNx: H", Journal of Noncrystalline Solids, vol 282, 197-202, (2001).
- [15] J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol., 8-10 (1972) 569.
- [16] F. Urbach, Phys. Rev., 92 (1953) 1324.
- [17] F. Rouessac, A. Rouessac, "Analyse Chimique Méthodes et techniques instrumentales modernes", Dunod, Paris, (2004 ).
- [18] Faheem Ahmed, Shalendra Kumar, Nishat Arshi, M.S. Anwar, Bon Heun Koo, Chan Gyu Le, "Doping effects of Co<sup>+2</sup> ions on structural and magnetic properties of Zn nanoparticles", journal homepage: [www.elsevier.com/locate/cap](http://www.elsevier.com/locate/cap).

# الفصل الرابع

## النتائج والمناقشة

## IV- الفصل الرابع: النتائج والمناقشة

### تمهيد:

يتم في هذا الفصل تقديم النتائج المتحصل عليها من خلال معاينة شرائح الـ PbS المحضرة بطريقة الحمام الكيميائي والمرسبة على قواعد زجاجية تزامنا مع مناقشة هذه النتائج وتحليلها، ومن ثم تحديد خصائصها البنيوية والبصرية وفقا للمتغيرات التي هي نسبة التطعيم .

### 1-IV تحديد خصائص الشرائح المحضرة:

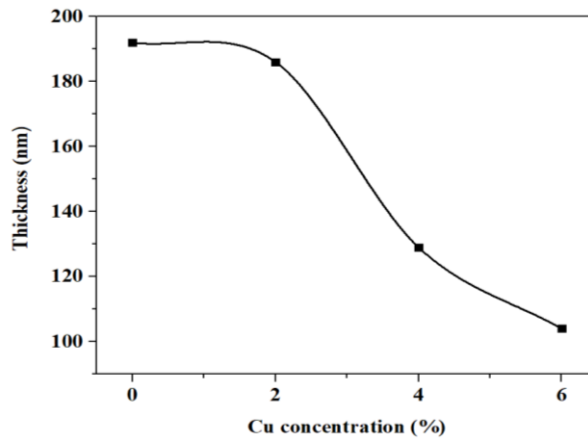
تحتوي هذه السلسلة أربع شرائح مرسبة جميعها عند درجة الحرارة (55 °C)، تم في هذه الشرائح تثبيت الكميات الوزنية و الحجمية و التراكيز المولية للمواد المستعملة، وتغيير نسبة التطعيم بالنحاس بالنسب % (0-2-4-6).

### 1-1-IV تحديد سمك الأغشية المحضرة:

سمك الاغشية الرقيقة من اهم العوامل التي تميز هذه الاغشية لما لها من تأثير على الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية لهذه الاغشية.

لتحديد سمك الأغشية المحضرة بنسب التطعيم المختلفة تم استخدام برنامج محاكاة والذي يسمى (Hebal Optics) والذي يعطي فكرة حول تغيرات السمك (قيم تقريبية لسمك الأغشية). يوضح الشكل (1-IV) الموالي تغيرات السمك بدلالة نسبة التطعيم والذي تم رسمه ببرنامج (Origin Pro 9.1). يظهر من خلال الشكل أن سمك الأغشية يتناقص بزيادة نسبة التطعيم.

يمكن تفسير هذا التناقص في السمك بزيادة نسبة التطعم بسبب نقصان معدل النمو (كما سنرى لاحقا) نظرا لوجود مادة النحاس حيث كلما زادت كمية النحاس كلما نقصت سرعة التفاعل وبالتالي ينقص معدل النمو وبالتالي ينقص السمك وهذا ما يوضحه المنحنى اسفله الذي يمثل سمك الاغشية بدلالة نسبة التطعيم. هذه النتيجة تتفق مع اعمال [1،2].

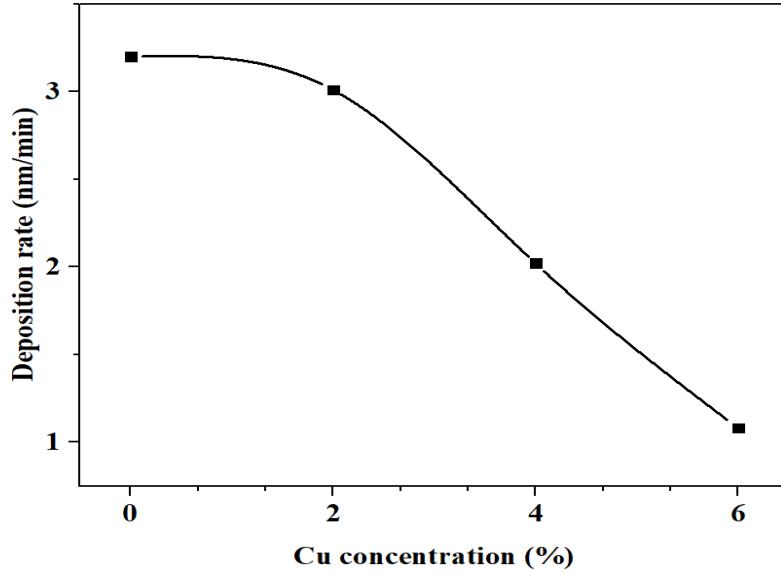


الشكل (1-IV): منحنى تغيرات السمك بدلالة نسبة التطعيم لأغشية الـ PbS.

#### IV-1-2 تحديد معدل نمو الأغشية المحضرة:

لتحديد معدل النمو الأغشية المحضرة حسب نسب التطعيم المختلفة تم استخدام برنامج محاكاة (Hebal Optic) والذي منه قمنا بحساب سمك الاغشية وبالنظر الى زمن الترسيب الثابت قمنا بحساب معدل النمو. يوضح الشكل (IV-2) الموالى تغيرات معدل نمو الأغشية بدلالة نسبة التطعيم والذي تم رسمه ببرنامج (Origin Pro 9.1). يظهر من خلال الشكل أن معدل النمو الأغشية يتناقص بزيادة نسبة التطعيم .

يمكن تفسير هذا التناقص بزيادة نسبة التطعم وذلك بسبب تعقد التفاعلات بوجود النحاس الى جانب الرصاص والكبريت، مما ادى الى تباطى عملية الترسيب ومنه تناقص معدل النمو وبالتالي يتناقص سمك الأغشية كما رأينا سابقا.



الشكل (IV-2): منحنى تغيرات معدل النمو بدلالة نسبة التطعيم في ترسيب أغشية الـ PbS.

#### IV-1-3 الخصائص البنيوية:

##### IV-1-3-1 إنعراج الأشعة السينية (XRD):

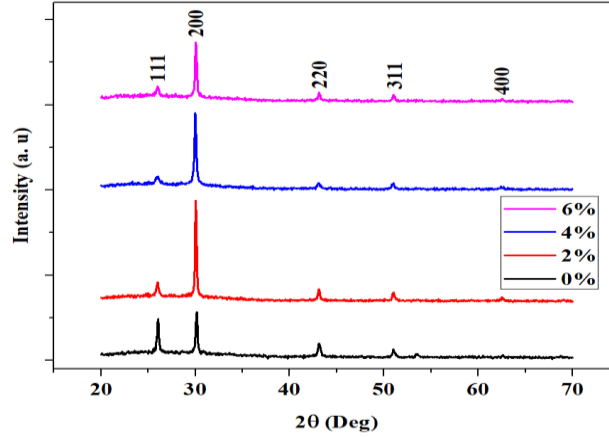
يتم استخدام تقنية حيود الأشعة السينية لدراسة التركيب البلوري للطبقات المحضرة بنسب التطعيم المختلفة، ومن خلالها يتم التأكد من نوع تركيب المادة عن طريق مقارنة طيف الانعراج الناتج من فحص الشرائح مع البطاقة (JCDPS card:05-0592) القياسية الخاصة بالمادة المحضرة، في حالتنا هذه الـ PbS.

يوضح الشكل (IV-3) منحنيات حيود الاشعة السينية للأغشية المحضرة، والتي تم رسمها ببرنامج (Origin Pro 9.1) ومن خلال تحليلها تم تحديد مواقع القمم التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من هذه الأشعة بزوايا مختلفة على الغشاء بحيث يتاح لها بأن تتداخل تداخلا بناء عند توفر شرط براغ. يلاحظ أن مواقع القمم هي عند الزوايا 20 التالية: (25.87) (29.98)،

(43.00)، (50.92)، وبالمطابقة مع البطاقة (JCDPS card:05-0592) الخاصة بمركب الـ PbS يتضح أنها موافقة للمستويات البلورية (111)، (200)، (220)، (311) على الترتيب، وبناء على ذلك فإن الطبقة المرسبة (المحضرة) هي بالفعل عبارة عن طبقة رقيقة من كبريتيد الرصاص PbS ذو البنية المكعبة. لم يلاحظ وجود قمم شوائب، مما يؤكد نقاوة المادة المرسبة. من الملاحظ أن مواضع القمم لأفلام Cu: PbS انحرفت قليلا إلى قيم أعلى لـ (2θ) مقارنة بالفيلم غير المطعم. نلاحظ ان قيمة (2θ) تزداد بشكل رتيب مع زيادة نسبة النحاس، مما يعني أن ثابت الشبكة قد تغير بعد التطعيم بالنحاس بالنقصان. هذا يعكس نقصان المسافة البينية (d) بين المستويات البلورية. يعزو بعض الباحثين هذا إلى استبدال النحاس بالرصاص في الشبكة المكعبة [3]. نظرا لأن نصف القطر الأيوني للنحاس أصغر من نصف القطر الأيوني للرصاص يرى آخرون ان استبدال أيونات الرصاص بأيونات النحاس يمكن أن يؤدي إلى إجهاد في الأغشية [4].

كما أظهرت النتائج أن المادة ذات تركيب متعدد التبلور. ظهور القمة (200) الموافقة لـ (2θ=30.05) في الشريحة التي نسبة تطعيمها 2% كانت اعظمية وتناقصت شدتها في الشرائح الأخرى بزيادة نسبة التطعيم. إضافة الى ذلك تمثل القمة (200) الإتجاه المفضل لنمو الاغشية، وهو ما يتفق مع النتائج المنشورة للباحثين والموضحة في دراسات سابقة [1، 5]. تظهر القمة (111) في جميع الشرائح وتتناقص بزيادة نسبة التطعيم في الشرائح الأخرى، بينما باقي القمم تظهر بشدة ثابتة تقريبا. مع زيادة نسبة التطعيم تنخفض شدة القمم الرئيسية وتبدأ البلورة في التدهور عند نسب تطعيم حوالي 8% بحسب الدراسة [6]. نظرا لأن أيونات النحاس لها نصف قطر أيوني اصغر.

وجد ان الاتجاه التفضيلي لنمو كل أغشية الـ PbS المطعمة تكون وفق المستوى (200)، وقد فسر ذلك بأن أيونات النحاس تدخل بشكل تفضيلي المستوى (200) لتغيير معدل النمو النسبي للمستوى البلوري [7]. وضوحا هو أن شدة القمة في الاتجاه التفضيلي تزداد أولا ثم تتناقص بزيادة نسبة التطعيم بالنحاس، وهذا يدل على أن عملية التبلور تكون جيدة عند النسبة 2% بعدها يكون تأثير نسبة التطعيم سلبي على عملية التبلور، التفسير المحتمل هو أنه عند دمج كمية صغيرة من أيونات النحاس تدخل أيونات النحاس بشكل تفضيلي مواقع العيوب في البلورة وبالتالي تعمل على تعزيز عملية تبلور المادة [7]. بينما نلاحظ ان قيمة منتصف اعلى القمة (FWHM) تتناقص أولا ثم تزايد وبالتالي يزداد الحجم الحبيبي ثم يتناقص.



الشكل (3-IV): أطيف انعراج الأشعة السينية لشرائح الـ PbS المرسبة بنسب تطعيم مختلفة.

#### 2-3-1-IV تحديد ثوابت الشبكة البلورية:

من بين أهم المقادير التي يمكن حسابها من طيف الأشعة السينية ثوابت الشبكة البلورية من بينها المسافة البينية والثابت الشبكي.

يتم تحديد المسافة البينية (d) بين المستويات البلورية باستعمال الاتجاه المفضل (200) مع الاتجاهات الأكثر شدة: (111) و(220)، وتطبيق قانون براغ العلاقة (14-III) تم الحصول على قيم المسافات البينية للأغشية المرسبة والموضحة في الجدول (1-IV). يلاحظ أن هذه القيم تتفق إلى حد كبير مع القيم المعطاة في البطاقة (JCDPS card:05-0592). لوحظ من خلال الجدول (1-IV) أن تغيير نسبة التطعيم للأغشية المحضرة يؤدي إلى تغيير قيمة المسافة بين المستويات البلورية (d) وهذا ما يدل على أن نسبة التطعيم يؤثر على المسافة البينية بين الذرات نظراً لأن أيونات النحاس لها نصف قطر أيوني أصغر.

كما يتم حساب الثابت الشبكي (a) لأغشية كبريتيد الرصاص ذات البنية المكعبة المرسبة من خلال تطبيق العلاقة التالية:

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (1-IV)$$

يظهر الجدول (1-IV) قيم ثابت الشبكة (a) بحيث يلاحظ من خلاله أن هناك تقارب كبير بين الثابت (a) النظري (المتحصل عليه من البطاقة المذكورة آنفاً  $a_{th}=5.936 \text{ \AA}$ ) والقيم المتحصل عليها تجريبياً في كل الشرائح. كما يظهر من خلال الجدول أن ثابت الشبكة للعينة (PbS<sub>0%</sub>) ( $a_{ex}=5.938 \text{ \AA}$ ) هي الأقرب للقيمة النظرية، بينما تلك المطعمة ثابت الشبكة لها أصغر.

أما فيما يخص تأثير نسبة التطعيم فيظهر ذلك من خلال نقصان الثابت الشبكي مع زيادة نسبة التطعيم، ويفسر ذلك إلى أن التناقص يكون بسبب دخول أيون النحاس في الشبكة.

الجدول (1-IV): يوضح قيم  $d_{hkl}(\text{Å})$  و  $a_{moy}(\text{Å})$  في الإتجاهات (200)، (111) و (220) لشرائح كبريتيد الرصاص.

$a_{moy}(\text{Å})$	$a(\text{Å})$	$d_{hkl}(\text{Å})$	$hkl$	$2(\theta)$	
5.936	-	2.969	(200)	30.07	<b>JCDPS card: 05 – 0592</b>
		3.429	(111)	26.06	
		2.090	(220)	43.05	
					العينة
5.938	5.949	3.439	(111)	25.875	<b>%0PbS</b>
	5.952	2.979	(200)	29.984	
	5.924	2.101	(220)	42.995	
5.933	5.932	3.425	(111)	25.994	<b>%2PbS</b>
	5.941	2.976	(200)	30.056	
	5.925	2.095	(220)	43.127	
5.928	5.921	3418	(111)	26.0426	<b>%4PbS</b>
	5.938	2.971	(200)	30.0717	
	5.925	2.055	(220)	43.1432	
5.924	5.909	3.412	(111)	26.0526	<b>%6PbS</b>
	5.934	2.969	(200)	30.0029	
	5.929	2.006	(220)	43.0733	

### 3-3-1-IV الحجم الحبيبي:

إن للحجم الحبيبي للمواد المتبلورة دور مهم في تحديد خصائص المادة، ويتم حسابه لجميع الأغشية المحضرة في الإتجاه التفضيلي (200) والاتجاهات (111) و (220) و (311) إنطلاقاً من علاقة ديبياي شرر (2-IV) وبلاستعانة بمخططات الانعراج لإيجاد قيم  $\beta$ . كما هو موضح في الشكل (15-III):

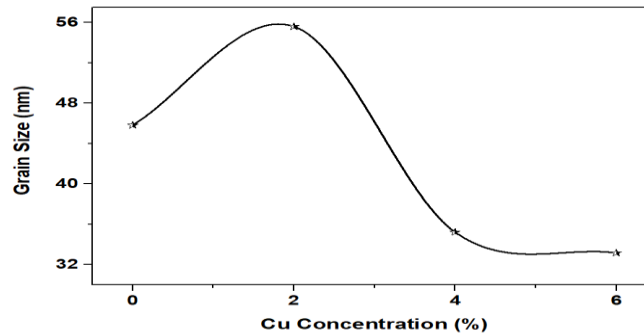
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2-IV)$$

نتائج حساب الحجم الحبيبي موجودة ضمن الجدول الموالي (2-IV)، حيث يظهر أن معدل الحجم الحبيبي يزداد أولاً ليصل قيمة عظمى عند نسبة تطعيم 2% ثم يتناقص مع زيادة نسبة التطعيم بالنحاس. نجد أن الحجم الحبيبي يتناقص تدريجياً مع زيادة نسبة التطعيم. ويعتقد الكثيرون بأن إدخال النحاس يقيد نمو البلورات [7].

الجدول (2-IV): يوضح قيم  $\beta$  ( $^\circ$ ) و  $D_{av}$  ( $\text{\AA}$ ) في الاتجاهات (200)، (111) و (220) لشرائح كبريتيد الرصاص.

$D_{av}$ ( $\text{\AA}$ )	D ( $\text{\AA}$ )	FWHM $\beta$ ( $^\circ$ ). $10^{-3}$	$hkl$	العينة
458.1	493.7	5.1496	(200)	%0PbS
	497.9	3.43306	(111)	
	516.9	6.8661	(220)	
	437.7	5.1496	(311)	
555.9	386.9	3.433	(200)	PbS%2
	696.4	3.433	(111)	
	722.8	3.433	(220)	
	417.7	4.291	(311)	
352.1	318.8	4.291	(200)	%4PbS
	497.8	2.574	(111)	
	247.7	2.574	(220)	
	344.1	4.291	(311)	
331.6	236.6	6.866	(200)	%6PbS
	497.8	3.433	(111)	
	247.8	6.866	(220)	
	344.3	5.149	(311)	

المنحنى الموالي يمثل تغيرات الحجم الحبيبي بدلالة نسبة التطعيم. يلاحظ أن الحجم الحبيبي يزيد ثم يتناقص بزيادة نسبة التطعيم، حيث يكون أعظمي عند نسبة التطعيم 2%.

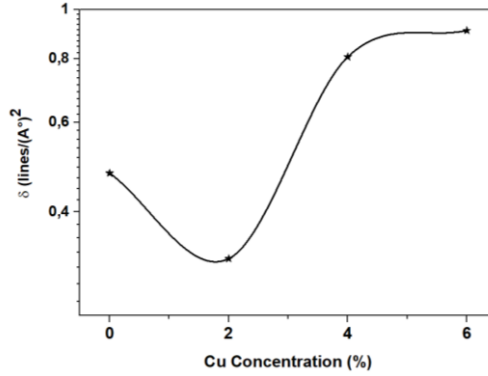


الشكل (4-IV): الحجم الحبيبي لشرائح كبريتيد الرصاص بدلالة نسبة التطعيم

#### IV-3-1-4 كثافة الإنخلاعات:

كثافة الإنخلاعات تمثل عدد خطوط الإنخلاعات التي تقطع وحدة المساحة في البلورة، وهي تمثل النسبة بين الطول الكلي لجميع الإنخلاعات ومعدل الحجم الحبيبي، حيث حسبت كثافة الإنخلاعات باستخدام علاقة (Williamson and Smallmans) (III-5). وجد ان كثافة الانخلاعات لأغشية كبريتيد الرصاص المحضرة والمطعمة بالنحاس تتغير عموماً بتغير نسبة التطعيم بالنحاس، وهذا يعني أن النحاس له تأثير كبير على بنية الأغشية النانوية PbS.

يمثل الشكل تغيرات كثافة الإنخلاعات ( $\delta$ ) بدلالة نسب التطعيم، حيث يتبين من خلاله أن كثافة الإنخلاعات تنقص عند نسبة التطعيم 2%، أي ان كثافة الإنخلاعات الحادثة في البلورة تقل وبالتالي تنقص العيوب البلورية عند نسبة التطعيم 2%. ثم تتزايد بعد ذلك بزيادة نسبة التطعيم. الشكل (IV-5) يبين تغير كثافة الانخلاعات لشرائح كبريتيد الرصاص المحضرة بدلالة نسبة التطعيم.



الشكل (IV-5): كثافة الانخلاعات لشرائح كبريتيد الرصاص بدلالة نسبة التطعيم

#### IV-3-1-5 المطاوعة المايكروية:

وجود تشوه في البلورة يؤدي إلى إزاحة الذرات عن موقعها الأصلي، وبالتالي يحدث توسع أو انضغاط في الشبكة البلورية، يتم حساب المطاوعة المايكروية (MicroStrain) إنطلاقاً من العلاقة التالية:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos\theta}{4}$$

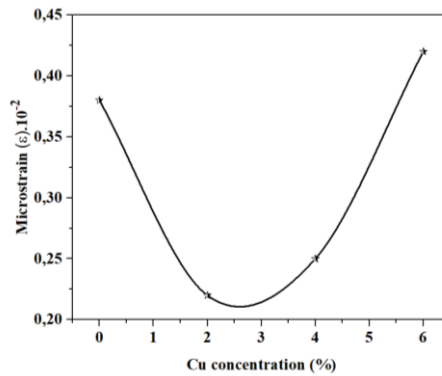
حيث:

$\varepsilon$ : . المطاوعة المايكروية

بالاطلاع على النتائج المبينة في الجدول (IV-3) يلاحظ أن قيم المطاوعة المايكروية المقاسة للأغشية المحضرة كانت ضمن مديات واطئة بالنسبة لجميع الأغشية المحضرة وهذا يدل على أن الأغشية ذات نوعية جيدة. ان زيادة الحجم الحبيبي يؤدي إلى انخفاض حدود الحبوب مما يؤدي الى نقصان قيم المطاوعة المايكروية والعيوب في الاغشية، قد يكون هذا بسبب الزيادة في عدد أيونات التطعيم والعكس عند نقصان الحجم الحبيبي. الشكل (IV-6) يبين تغير المطاوعة المايكروية لشرائح كبريتيد الرصاص المحضرة بدلالة نسبة التطعيم.

الجدول (3-IV): يوضح قيم كثافة الإنخلاعات  $\delta$  والمطاوعة المايكروية  $S_{moy}$  لسرايح الـ PbS.

العينة	$D_{av}$ (Å)	$\delta \cdot 10^{-6} (A^\circ)^{-2}$	$2\theta$ (°)	FWHM $\beta \cdot 10^{-3}$ (°)	$S_{moy} \cdot 10^{-2}$
%0PbS	458.1	4.765	25.875	5.1496	0.38
			29.984	3.43306	
			42.995	6.8661	
			50.921	5.1496	
%2PbS	555.9	3.235	25.994	3.433	0.22
			30.056	3.433	
			43.127	3.433	
			50.983	4.291	
%4PbS	352.1	8.063	26.043	4.291	0.25
			30.072	2.574	
			43.143	2.574	
			50.985	4.291	
%6PbS	3331.6	9.089	26.042	6.866	0.42
			30.003	3.433	
			43.073	6.866	
			51.037	5.149	



الشكل (6-IV) يبين تغير المطاوعة المايكروية لسرايح المحضرة بدلالة نسبة التطعيم.

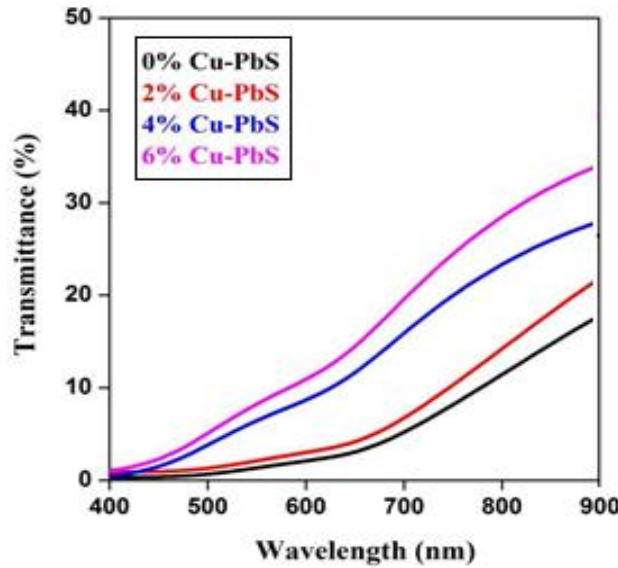
#### 4-1-IV الخصائص الضوئية:

تعتمد دراسة الخصائص البصرية للطبقات الرقيقة على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية حيث تسمح لنا دراسة مثل هذه الخصائص باعطاء فكرة حول التطبيقات المتاحة لهذه الطبقات. ومن أهم الخصائص البصرية للطبقات الرقيقة: النفاذية، الفاصل الطافي و طاقة أورباخ.

#### 1-4-1-IV النفاذية (Transmittance):

يتضح من خلال الشكل (7-IV) مجموعة من أطيف النفاذية بدلالة الطول الموجي ضمن مدى الأطوال الموجية nm (300-900) لأغشية كبريتيد الرصاص (PbS) المحضرة عند درجة حرارة (55°C) بنسب التطعيم المختلفة، بينت هذه النتائج أن قيم النفاذية تزداد تدريجياً تبعاً لزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية المحضرة، كما يظهر أن قيم النفاذية تكون أقل ما يمكن في منطقة الأطوال الموجية فوق البنفسجية من الطيف ضمن المدى nm (300-400) وتبدأ بالزيادة في المنطقة المرئية nm (400-700) إلى أن تصل أعلى قيمة في المنطقة ضمن المدى (700 - 900 nm). كما يلاحظ أن النفاذية تتزايد بزيادة نسبة التطعيم، وهذا يتفق مع [2, 7].

يمكن القول أن طيف النفاذية يعتمد بالدرجة الأولى على السمك، إذ أنه بنقصان السمك تزيد نفاذية الغشاء ويرجع ذلك إلى أن الامتصاصية تقل، حيث تحتوي الأغشية الرقيقة على ذرات أقل، ومن ثم توجد حالات أقل (عدد ذرات أقل) لامتصاص طاقة الفوتون. أظهرت أطيف النفاذية زيادة في النفاذية مع زيادة نسبة التطعيم بالنحاس نتيجة لانخفاض السماكة. ويلاحظ أيضاً أن جميع الأغشية ليس لها انتقال في منطقة الأشعة فوق البنفسجية التي تقل عن 400 نانومتر، وهذا يرجع إلى الامتصاص القوي في هذه المنطقة.



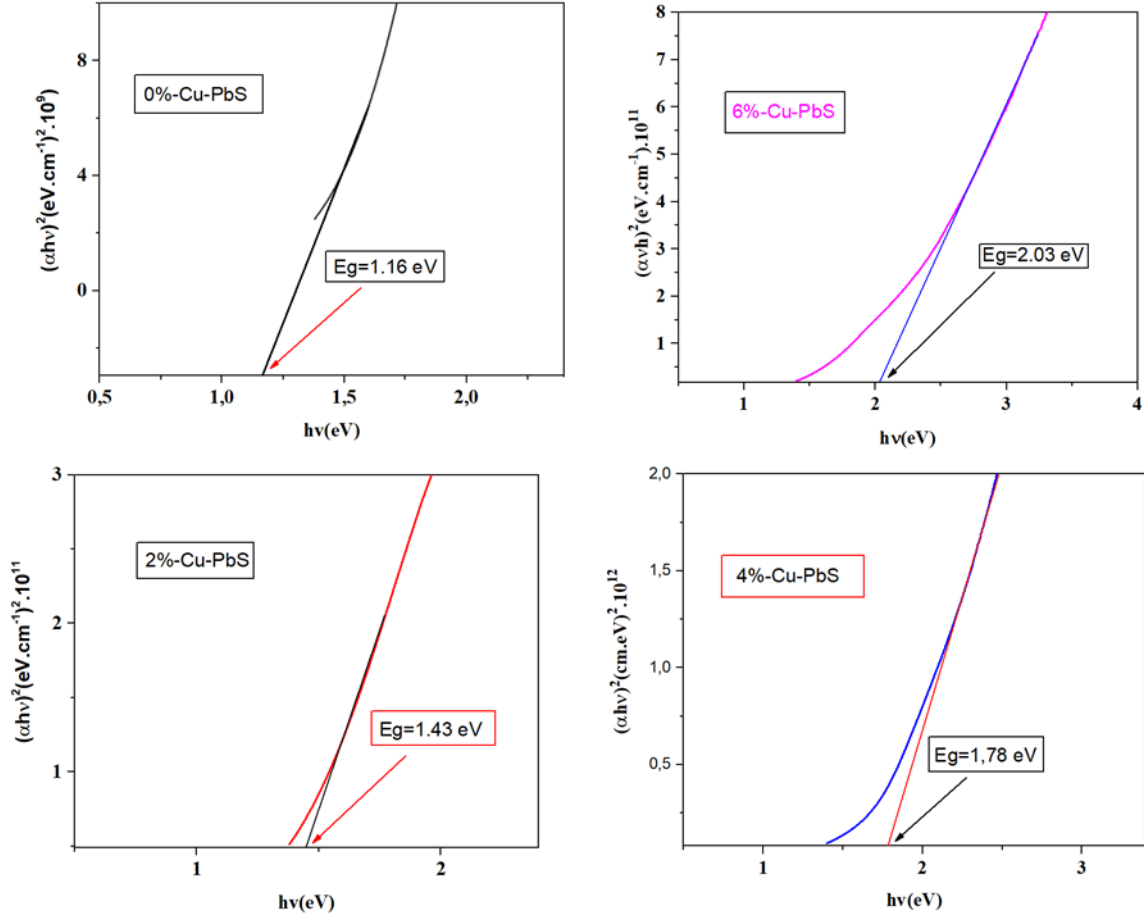
الشكل (7-IV): طيف النفاذية للشرائح المحضرة بنسب التطعيم المختلفة.

#### 2-4-1-IV تحديد الفاصل الطاقي Eg:

إن دراسة الإمتصاص البصري للمواد وحافة الإمتصاص الأساسية لها يوفر لنا طريقة بسيطة للتعرف على بعض ميزات تركيب حزم الطاقة لهذه المواد. في هذا البحث تمت دراسة الامتصاص البصري في مدى الأطوال الموجية nm (300-900) للطبقات الرقيقة من كبريتيد الرصاص.

تم تحديد الفاصل الطاقى للأغشية الرقيقة من خلال علاقة Tauc (III-11) التي تعتمد على التمثيل البياني للمتغيرات  $(\alpha h\nu)^2$  وفقاً لتغير  $(h\nu)$ ، برسم منحنى تغيرات  $(\alpha h\nu)^2$  بدلالة طاقة الفوتون  $(h\nu)$  وبتمديد المستقيم أو المماس للمنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة  $((\alpha h\nu)^2 = 0)$ ، نحصل على قيمة الفاصل الطاقى.

يبين الشكل (IV-8) الموالي منحنيات  $(\alpha h\nu)^2$  بدلالة  $(h\nu)$  لأغشية كبريتيد الرصاص المحضرة بنسب تطعيم مختلفة، حيث قيم الفاصل الطاقى موضحة بالنسبة لكل منحنى.



الشكل (IV-8): منحنيات  $(\alpha h\nu)^2$  بدلالة  $(h\nu)$  لأغشية الـ PbS المحضرة بنسب تطعيم مختلفة.

يظهر الجدول (IV-4) قيم الفاصل الطاقى للأغشية الرقيقة لكبريتيد الرصاص المرسبة بنسب التطعيم المختلفة، حيث يلاحظ من خلال قيم الفاصل الطاقى المتحصل عليها أنها تتزايد من القيمة  $(1.16 \text{ eV})$  إلى غاية  $(2.03 \text{ eV})$  وذلك بنسب التطعيم من  $(0\%)$  إلى  $(6\%)$ ، وهو ما يتفق مع [7]. وبالنتيجة فإن تأثير النحاس على فجوة النطاق معتبر، مما يؤدي إلى فجوة نطاق أكبر.

يكون هذا التزايد في الفاصل الطاقى ناتج عن التناقص في سمك الأغشية، لأن هذا التناقص في السمك يؤدي إلى زيادة في الفجوة البصرية، كما يمكن أن يكون ناتج عن نقصان في عرض ذبول المستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة بزيادة نسب التطعيم الناتجة عن نقصان العيوب البلورية [8].

الجدول (4-IV): قيم الفاصل الطاقى لأغشية كبريتيد الرصاص المحضرة بنسب تطعيم مختلفة.

نسب التطعيم %	0	2	4	6
$E_g$ (eV)	1.16	1.43	1.78	2.03

### 3-4-1-IV تحديد طاقة أورباخ $E_u$ :

يتم حساب قيم طاقة أورباخ انطلاقاً من رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية ( $\ln\alpha$ ) بدلالة طاقة الفوتون ( $h\nu$ ) الموضحة في الشكل (11-III) حيث مقلوب الميل يمثل طاقة أورباخ  $E_u$ .

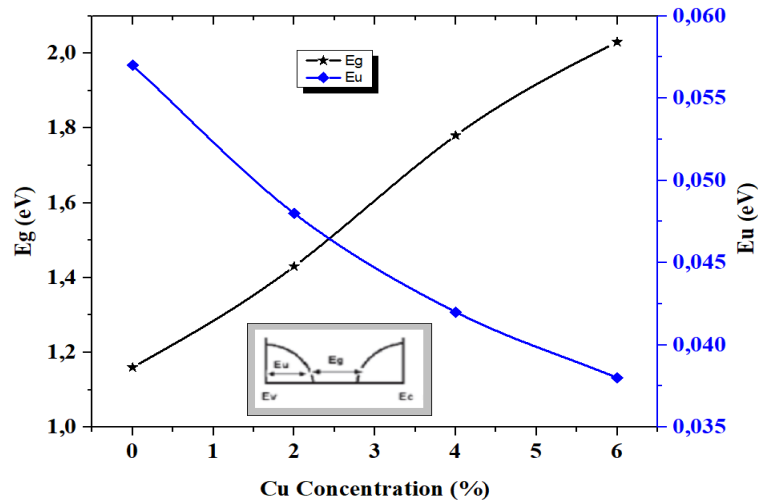
في حالة أغشية كبريتيد الرصاص المحضرة بنسب التطعيم يتضح أن قيم طاقة أورباخ تتناقص بزيادة نسب التطعيم حيث تصل إلى القيمة (0.0375eV) عند نسبة التطعيم (6%)، كما هو موضح في الجدول (5-IV). إن السلوك البصري لقيمة طاقة أورباخ يكون معاكس للسلوك البصري لقيمة الفاصل الطاقى كما هو موضح في الشكل (10-IV)، والذي يمثل تغيرات كل من الفاصل الطاقى وطاقة أورباخ بدلالة نسب التطعيم.

على العموم تكون طاقة أورباخ حسب الجدول ضعيفة. الجدول التالي يبين قيم طاقة أورباخ لأغشية كبريتيد الرصاص المحضرة بنسب التطعيم المختلفة.

الجدول (5-IV): قيم الفاصل الطاقى لأغشية PbS المحضرة بنسب تطعيم مختلفة.

نسبة التطعيم	0%	2%	4%	6%
$E_u$ (eV)	0.057	0.048	0.042	0.038

الشكل (9-IV) يمثل منحنى تغيرات طاقة أورباخ والفاصل الطاقى بدلالة نسب التطعيم للأغشية المحضرة من الـ PbS، حيث السلوك البصري لتغير قيمة طاقة أورباخ معاكساً للسلوك البصري لتغير قيمة الفاصل الطاقى.

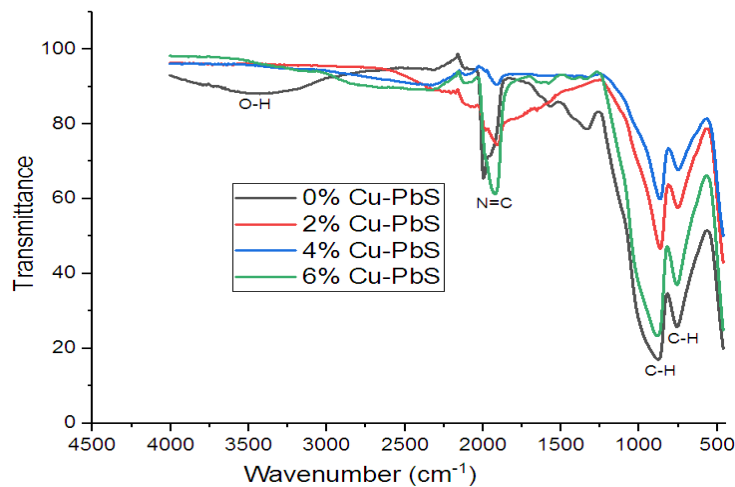


الشكل (9-IV): منحنى تغيرات طاقة أورباخ والفاصل الطاقى بدلالة نسب التطعيم للأغشية المحضرة من الـ PbS.

#### 5-1-IV نتائج الأشعة تحت الحمراء: ( FTIR )

تم مسح مجال الترددات  $cm^{-1}$  (400 - 4000) من خلال جهاز IR المتواجد في مخبر الكيمياء بجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي، حيث أن أي تردد ممتص يميز نوع إهتزاز معين أي رابطة معينة وعليه يتم استخدام هذه الخاصية لتتبع ودراسة خصائص الروابط الكيميائية الموجودة في الأغشية المرسبة. الشكل (11-IV) يمثل أطيف FTIR لأغشية PbS المحضرة.

يتم تحديد الروابط الكيميائية من خلال مواقع إهتزازها في طيف الأشعة تحت الحمراء، وبالتالي إستنتاج الرابطة الكيميائية. من الشكل (11-IV) لدينا الرابطة C=N عند حوالي  $1950\text{ Cm}^{-1}$ ، والرابطة C-H عند حوالي  $870\text{ Cm}^{-1}$  وكذلك عند  $750\text{ Cm}^{-1}$ ، بينما الرابطة OH عند  $3400\text{ Cm}^{-1}$



الشكل (10-IV) : طيف FTIR لأغشية PbS المرسبة بنسب تطعيم مختلفة.

## الخلاصة:

من خلال عرض النتائج وتحليلها تم إثبات هوية المادة، حيث وجد أن الشرائح المحضرة تخص كبريتيد الرصاص PbS، كما أظهرت النتائج قياسات السمك تناقص في قيمه بزيادة نسبة التطعيم، ومن خلال حيود الأشعة السينية اتضح أن الأغشية المحضرة متعددة البلورات وذات بنية مكعبة. كما أبدى تغيير نسبة التطعيم تأثيرا واضحا على المسافة البينية وثابت الشبكة، أما فيما يخص الحجم الحبيبي يلاحظ أنه يزداد ليصل إلى قيمة عظمى ثم يتناقص مع زيادة نسبة التطعيم. أما النفاذية فيلاحظ أنها تزداد بزيادة المتغير السابق، كذلك قيم الفاصل الطاقى وطاقة أورياخ تتغير وفق علاقة عكسية بزيادة نسبة التطعيم، زيادة في الفاصل الطاقى والعكس بالنسبة للآخر .

## المراجع

- [1] N. K. Abbas, K. J. Kadhum, R. A. Al-Anssari, D. M. KHuDheir, Baghdad Science Journal, v. 45, (2008), p. 522-533.
- [2] Rajesh. Kumar, R. Das, Mukul. Gupta, V. Ganesan, Superlattices and Microstructures 75, (2014) 601–612.
- [3] A. S. Obaid, M. A. Mahdi, Asmiet. Ramizy, and Z. Hassan, Advanced Materials Research, Vol 364, (2012), pp 60-64
- [4] Gao F, Yu KM, Mendelsberg RJ, Anders A, Walukiewicz W. Appl Surf Sci, 2011, 257(15), 7019–7022.
- [5] Xiaoyao Zheng, Fei Gao, Fangxu Ji, Huijun Wu, Junshan Zhang, Xihong Hu, Yuchun Xiang, Materials Letters, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.12.077>.
- [6] S. Rex Rosario, I. Kulandaisamy, A. M. S. Arulanantham, K. Deva Arun kumar, S. Valanarasu, Mohamed S. Hamdy, K.S. Al-Namshah, Materials Research Express, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aafb9a>.
- [7] Rui. Li, Wei. Li, Mengting. Liu, Qinyu. He, Yinzhen. Wang, Qiuqiang. Zhan and Teng. Wang, ES Materials & Manufacturing, 2019, 4, 38–44.
- [8] A.S. Obaid, M.A. Mahdi, Z. Hassan, M. Bououdina, Mater. Sci. Semicond. Process. 15 (2012) 564–571.

الخاتمة العامة

### الخاتمة العامة

أجريت العديد من الدراسات والأبحاث في مجال الأغشية الرقيقة ومدى تطویرها من خلال الاهتمام بدراسة المواد الشبه موصلة وخصائصها الفيزيائية والكيميائية، ومن هذه المواد "كبريتيد الرصاص PbS" حيث اهتم الباحثون بتحضير ودراسة أغشية الـ PbS بطرق ترسيب مختلفة ودراسة خواصها التركيبية والبصرية وأهمية استخدامها في التطبيقات الالكترونية، ومن أبرز هذه الطرق: "طريقة الحمام الكيميائي" المستخدمة في هذا العمل.

تم في هذا البحث تحضير الأغشية الرقيقة من كبريتيد الرصاص PbS وفق نسب التطعيم مختلفة وتحت درجة حرارة 55°C وهذا لمعرفة مدى تأثير نسب التطعيم على الأغشية. والتي تم ترسيبها على ركائز زجاجية بطريقة الحمام الكيميائي حيث يحتوي المحلول الكيميائي للترسيب على مادتي أسيتات الرصاص  $Pb(CH_3COOH)_2$  والثوريا  $CS(NH_2)_2$  كمصدر لكل من الرصاص والكبريتيد على التوالي.

من اجل ذلك تم الاستعانة بأجهزة مختلفة بغية معاينة الأغشية المرسبة وهي: جهاز انعراج الأشعة السينية، مطيافية الأشعة تحت الحمراء وجهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية وذلك لتحديد مختلف المعلمات البنوية و الخصائص الضوئية لجميع الأغشية.

بينت نتائج الدراسة البنوية لهذه السلسلة من خلال حيود الأشعة السينية أن جميع الأغشية المرسبة متعددة التبلور من نوع مكعبي. اتجاه النمو في جميع الشرائح كان وفق الاتجاه (200) حيث شدتها في الشريحة التي نسبة تطعيمها 2% كانت اعظمية وتناقصت شدتها بزيادة نسبة التطعيم. كما يظهر تأثير نسب التطعيم من خلال نقصان المسافة البينية ونقصان ثابت الشبكة، ويعود ذلك إلى تغيرات سمك الأغشية والذي يتناقص مع زيادة نسب التطعيم، ويظهر أيضا تأثير هذا الأخير على متوسط حجم الحبيبي حيث يتزايد ثم يتناقص مع زيادة نسب التطعيم. أوضحت الدراسة الضوئية أن قيم النفاذية تزداد تدريجيا تبعا لزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية المحضرة، حيث يتضح تأثير التطعيم بالنحاس بالزيادة في قيم الفاصل الطاقى.

لأن النقصان في الحجم الحبيبي تؤدي إلى زيادة في الفجوة البصرية بسبب ظاهرة الحجز الكموني. كما يمكن أن يكون ناتج عن تقلص عرض ذبول المستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة، وهذا ما يثبتته نقصان طاقة أوراخ بزيادة نسب التطعيم.

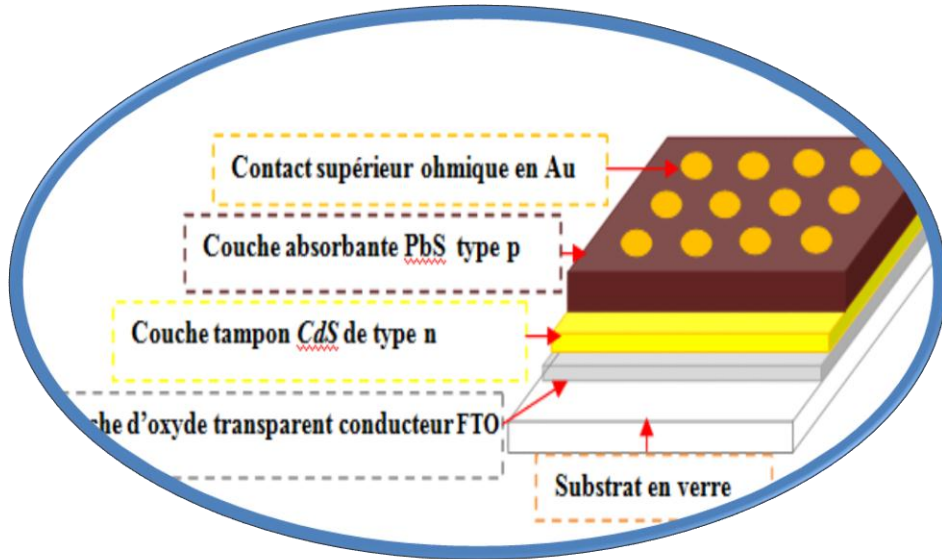
تم مسح مجال الترددات  $cm^{-1}$  (400-4000) من خلال جهاز IR تم تحديد الروابط الكيميائية وهي كالتالي: الرابطة C=N و الرابطة C-H و الرابطة OH.

في نهاية هذا العمل يبقى الأمل قائما في استمرار عملية البحث العلمي الفعال في ميدان الأغشية الرقيقة، وخاصة PbS لما لها من خصائص عديدة وتطبيقات مغرية أهلتها لاعتلاء مرتبة مهمة لدى الباحثين، وذلك بغية تحسين خواصها من أجل استعمالها لخلايا الشمسية

### الآفاق المستقبلية

- ✓ ترسيب أغشية كبريتيد الرصاص على ركائز أخرى على سبيل المثال ركائز البلاستيكية.
- ✓ ترسيب طبقة كبريتيد الكاديوم على طبقة كبريتيد الرصاص وتشكيل خلية كهروضوئية.

يوضح الشكل أدناه نموذج خلية شمسية على أساس كبريتيد الرصاص.



## ملخص :

تم تحضير الأغشية الرقيقة PbS باستخدام طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي على ركائز زجاجية. حيث تم استعمال أسيتات الرصاص كمصدر لأيونات الرصاص ( $Pb^{2+}$ ) والثيوريا كمصدر لأيونات الكبريتيد ( $S^{2-}$ ) بتركيزات مولية ثابتة في محلول الترسيب، وتم التغيير في نسبة التطعيم بالنحاس (0-2-4-6)% باستعمال أسيتات النحاس، تم إضافة ثلاثي الايتانول امين كمعقد. ساعة واحدة كان زمن الترسيب و  $55^{\circ}C$  كانت درجة الحرارة الترسيب. تمت دراسة الخصائص البنيوية للأغشية الرقيقة باستخدام حيود الأشعة السينية يمكن أن نلاحظ من نمط XRD أن تركيز النحاس المنخفض (2%) يحسن بشكل كبير من تبلور PbS. ومع ذلك، مع زيادة تركيز النحاس تنتج أغشية رقيقة بالمزيد من العيوب و الاجهادات، والتي لها تأثير سلبي على تبلور أغشية الـ PbS. وجد أن الحجم الحبيبي يزداد أولاً ليصل قيمة عظمى عند نسبة تطعيم 2% ثم يتناقص مع زيادة تركيز النحاس. يعتقد أن إدخال النحاس بكمية معتبرة يقيد نمو البلورات. التطعيم بالنحاس أدى إلى تناقص في سمك الأغشية المحضرة. إن إدخال ايون النحاس يؤدي إلى توسيع فجوة النطاق، وكذلك إلى زيادة النفاذية، حيث لاحظنا أن النفاذية تزداد بزيادة نسبة التطعيم. تقودنا النتائج التي توصلنا إليها إلى استنتاج أن كمية معتدلة من الشوائب النحاسية يمكن أن تسبب تحولات طفيفة في موضع أيونات الرصاص، وتزيل بعض الاضطرابات، وتعزز استقرار الشبكة.

## Abstract

Nanocrystalline PbS thin films were prepared using chemical bath deposition method on glass substrates, together with lead acetate as a source of lead ions ( $Pb^{2+}$ ) and thiourea as a source of sulfide ions ( $S^{2-}$ ) with constant molar concentrations. Different concentrations of Cu-were used to dope the PbS films, copper acetate was used as a source of Cu, triethanolamine (TEA) was used as a complexing agent. One hour was the deposition time, and  $55^{\circ}C$  was the temperature of the bath. The structural properties of thin films were studied using X-ray diffraction. It can be seen from XRD pattern that the lower Cu concentration 2% greatly improves the crystallinity of PbS. However, as the Cu concentration increases, the nanofilm produce more defects and strains, which has an adverse effect on the crystallinity of the PbS nanofilms. The values of the crystallite size of the films increased to reach its maximum value at 2% then decreased as the Cu concentration increases. It is believed that the introduction of copper in a considerable amount restricts the growth of crystals. The introduction of the copper ions leads to a decrease in the thickness of the prepared films and expansion of the band gap. Its well noticed that the transmittance of the films increases with the increase of the concentration of Cu. The obtained results lead us to conclude that a moderate amount of copper impurities can cause slight shifts in the position of the lead ions, remove some strains, and enhance the stability of the lattice.

