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:
سعدالله فطيمة
صوالح احميمة حنان

الموضوع

تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الرصاص (PbS) المحضرة بطريقة الحمام الكيميائي

نوقشت يوم: 10-06-2018

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

بسر الزوبير	أستاذ مساعد أ	رئيسا
مفتاح نسيمة	أستاذة محاضرة ب	مناقشة
بقاص عزالدين	أستاذ مساعد أ	مؤطرا

الموسم الجامعي: 2018/2017

بسم الله الرحمن الرحيم

الإهداء

إلى ينبوع العطاء الذي نرعرع في نفسي الطموح و المثابرة **والدي العزيز**

إلى نبع الحنان الذي لا ينضب **أمي الغالية**

إلى من يحملون في عيونهم ذكريات طفولتي و شبابي **إخوتي أخواتي**

إلى من ضاقت به السطور من ذكرهم فوسعهم قلبي **صديقات الدراسة**

إلى كل من ساعدني من قريب أو من بعيد و لو بكلمة

إلى كل محبي العلم و المعرفة

حنان و فطيمة

شكر وامتنان

بسم الله فتحنا رسالة المشوار والحمد لله ذو الجلال والإكرام الذي نرجوه أن يسدد خطانا ويبارك في عملنا ويوفقنا إلى الصراط المستقيم .

تتقدم بجزيل الشكر والتقدير إلى الأستاذ المشرف "**بقاص عز الدين**" على مجهوداته التي كان لها الأثر البالغ في ما توصلنا إليه ايمانا منا بعطائه وتوجيهاته ونصائحه القيمة .

كما تتقدم بجزيل الشكر لأعضاء اللجنة المناقشة كل من الأستاذ "**بسر الزوير**" رئيسا والأستاذة "**نسيمة مفتاح**" مناقشة على تفضلهم بمناقشة هذا العمل .

كما تتقدم بالشكر والعرفان وأخلص الامتنان إلى المسؤولين على مخبر "VTRS " وإلى كل من قدم لنا يد المساعدة من قريب أو بعيد .

فهرس الموضوعات

فهرس الموضوعات I
فهرس الأشكال V
فهرس الجداول VII
فهرس الرموز والمصطلحات VIII
المقدمة العامة 2
مراجع المقدمة العامة 4
الفصل الأول: عموميات حول أشباه الموصلات
تمهيد: 6
I-1 مقدمة في أشباه الموصلات: 6
I-2 أنواع أشباه الموصلات: 7
I-2-1 أشباه الموصلات الذاتية: 7
I-2-2 أشباه الموصلات غير الذاتية (المشوبة): 8
I-3 البنية البلورية لأشباه الموصلات: 9
I-3-1 أشباه الموصلات البلورية: 9
I-3-2 أشباه الموصلات العشوائية: 9
I-4 التبلور النانوي لأغشية أشباه الموصلات: 10
I-5 الانتقالات الإلكترونية لأشباه الموصلات: 10
I-5-1 الانتقالات الإلكترونية المباشرة: 10
I-5-2 الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة: 11
I-6 الخواص البصرية لأشباه الموصلات: 12
I-6-1 الامتصاصية (A): 12
I-6-2 الانعكاسية (R): 12
I-6-3 النفاذية (T): 13
I-6-4 الثوابت البصرية: 13
I-6-4-1 معامل الامتصاص(α): 13
I-6-4-2 معامل الخمود (k): 14
I-6-4-3 معامل الانكسار (n): 14
I-6-4-4 فجوة الطاقة البصرية (Eg): 14
I-7 عناصر المجموعة (IV -VI): 14
I-8 الشالكوجين و شالكوجينات الرصاص: 15
I-8-1 الشالكوجين: 15
I-8-2 شالكوجينات الرصاص: 15
I-9 كبريتيد الرصاص (PbS): 16
I-10 البنية البلورية لكبريتيد الرصاص : 17

I-11 الفاصل الطاقي لكبريتيد الرصاص: 17
I-12 الخواص الضوئية لأغشية (PbS): 18
I-13 تطبيقات كبريتيد الرصاص (PbS): 19
الخلاصة: 20
مراجع الفصل الأول 21

الفصل الثاني: طرق ترسيب الأغشية الرقيقة

تمهيد: 25
II-1 الأغشية الرقيقة : 25
II-1-1 لمحة تاريخية عن الأغشية الرقيقة : 25
II-1-2 مفهوم الأغشية الرقيقة: 26
II-1-3 إستخدامات الأغشية الرقيقة: 26
II-1-4 مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة: 27
II-1-5 العوامل المؤثرة على تكوين الغشاء: 27
II-1-6 مراحل تشكل الأغشية الرقيقة: 28
II-2 طرق ترسيب الأغشية الرقيقة: 29
II-2-1 الطرق الفيزيائية: 29
II-2-1-1 الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD): 29
II-2-2 الطرق الكيميائية: 30
II-2-2-1 الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD): 30
II-2-3 عوامل اختيار تقنية الترسيب: 31
II-3 تقنية الترسيب عن طريق الحمام الكيميائي (CBD): 31
II-3-1لمحة تاريخية عن تقنية الحمام الكيميائي: 32
II-3-2 مبدأ ترسيب تقنية الحمام الكيميائي: 32
II-3-3مزايا تقنية الحمام الكيميائي: 33
II-4-3 آليات الترسيب الكيميائي (CD): 34
II-4-3-1 آلية ترسيب أيون- بأيون: 34
II-4-3-2 آلية مجموعة هيدروكسيد: 35
II-4-3-3 آلية العنقود : 35
II-4-3-4 آلية التحليل المعقدة: 36
الخلاصة: 36
مراجع الفصل الثاني 37

الفصل الثالث: التركيب التجريبي وطرق المعاينة

تمـهيد: 41
III-1 منظومة الترسيب بالحمام الكيميائي: 42
III-1-1 التركيب التجريبي: 42
III-2 تحضير الأغشية الرقيقة من الـ PbS: 42
III-2-1 المصادر: 43
III-2-2 تهيئة الركائز الزجاجية: 44

III-2-3 تحضير المحاليل الكيميائية: 44
III-2-4 ترسيب المواد المطلوبة على الركائز الزجاجية: 45
III-3 الشروط التجريبية المتبعة في عملية الترسيب: 46
III- 4 آليات ترسيب كبريتيد الرصاص: 47
III-5 طرق معاينة الأغشية الرقيقة : 48
III-5-1 الخصائص الضوئية: 48
III-5-1-1 المطيافية فوق البنفسجية - المرئية: 48
III-5-1-2 تحديد معامل الامتصاص (α): 50
III-5-1-3 تحديد الفاصل الطاقي(Eg): 50
III-5-1-4 تحديد طاقة أورباخ (E_u): 51
III-5-1-5 قياس السمك وقرينة الإنكسار: 51
III-5-2 الخصائص البنيوية: 52
III-5-2-1حيود الأشعة السينية (XRD): 52
III-5-2-2 مبدأ حيود الأشعة السينية: 52
III-5-2-3 جهاز إنعراج الأشعة السينية: 53
III- 5-2-4 المعلومات البنيوية: 54
III-5-3 مطيافية الأشعة تحت الحمراء : 55
III -5-3-1 مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء: 55
III-5-3-2 كيفية عمل الجهاز: 56
الخلاصة: 56
مراجع الفصل الثالث 57
الفصل الرابع: النتائج والمناقشة
تمهيد: 60
IV-1 تحديد خصائص الشرائح المحضرة في السلسلة الأولى: 60
IV-1-1 تحديد سمك الأغشية المحضرة: 60
IV-1-2 الخصائص البنيوية: 61
IV-1-2-1 إنعراج الأشعة السينية (XRD): 61
IV-1-2-2 تحديد ثوابت الشبكة البلورية: 62
IV-1-2-3 الحجم الحبيبي: 63
IV-1-2-4 كثافة الإنخلاعات: 65
IV-1-2-5 المطاوعة المايكروية: 65
IV-1-3 الخصائص الضوئية: 66
IV-1-3-1 النفاذية (Transmittance): 66
IV-1-3-2 تحديد الفاصل الطاقي Eg: 67
IV-1-3-3 تحديد طاقة أورباخ E_u: 69
IV-1-4 مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) : 70
IV-2 تحديد خصائص الشرائح المحضرة في السلسلة الثانية: 71
IV-2-1 تحديد سمك الأغشية: 71

IV-2-2 الخصائص البنيوية: 72
IV-2-2-1 إنعراج الأشعة السينية (XRD): 72
IV-2-2-2 تحديد ثوابت الشبكة البلورية: 73
IV-2-2-3 الحجم الحبيبي: 74
IV-2-2-4 كثافة الإنخلاعات: 76
IV-2-2-5 المطاوعة المايكروية: 76
IV-2-3 الخصائص الضوئية: 78
IV-2-3-1 النفاذية (Transmittance): 78
IV-2-3-2 تحديد الفاصل الطاقي Eg: 78
IV-2-3-3 تحديد طاقة أورباخ E_u: 80
الخلاصة: 81
مراجع الفصل الرابع 82
الخاتمة العامة 84

فهرس الأشكال

الشكل (I-1): حزم الطاقة في النواقل - العوازل - أشباه النواقل 7
الشكل (I-2): مستوى فيرمي في اشباه الموصلات..... 8
الشكل (I-3): ترتيب الذرات للمواد. 10
الشكل (I-4): الانتقالات الالكترونية في أشباه الموصلات 12
الشكل (I-5): غالينا مع الفلورايت الأخضر والكالسيت 16
الشكل (I-6): البنية البلورية لكبريتيد الرصاص PbS 17
الشكل (I-7): بنية الفاصل الطاقي لكبريتيد الرصاص..... 17
الشكل (I- 8): طيف النفاذية لأغشية رقيقة نانوية مرسبة بتراكيز مولية مختلفة..... 18
الشكل (I-9): بعض الاستخدامات القديمة للغالينا..... 19
الشكل (I-10): بعض تطبيقات الأغشية الرقيقة لـ PbS 20
الشكل (II-1): رسم تخطيطي يوضح مراحل تشكل الأغشية الرقيقة..... 28
الشكل (II-2): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير(Evaporation) 29
الشكل (II-3): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة الترذيذ (D.C.Sputtering) 30
الشكل (II-4): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي(CVD)..... 30
الشكل (II-5): مخطط يوضح التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة 31
الشكل (II-6): يوضح تركيبة بسيطة لترسيب طبقات رقيقة بطريقة الحمام الكيميائي..... 33
الشكل (II-7): رسم تخطيطي يبين مراحل آلية أيون- بأيون 34
الشكل (II-8): رسم تخطيطي يبين مبدأ نمو الكتلة العنقودية لـ PbS 35
الشكل (III-1): مخطط يوضح الخطوات المتبعة في الجزء العملي لهذه الدراسة..... 41
الشكل (III-2): التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة " تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي". 42
الشكل (III-3): مادتي نترات الرصاص والثيوريا. 43
الشكل (III-4): الركائز الزجاجية المستخدمة. 44
الشكل (III-5): التغيرات اللونية لمظهر محلول الترسيب مع مرور الزمن..... 45
الشكل (III-6): شرائح كبريتيد الرصاص المتحصل عليها بطريقة الحمام الكيميائي. 46
الشكل (III-7): مادة ثلاثي الإيثانول- أمين. 47
الشكل (III-8): مخطط يوضح مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة..... 48
الشكل (III-9): طيف النفاذية لطبقة رقيقة من الـ PbS بدلالة الطول الموجي (عملنا). 49
الشكل (III-10): يوضح جهاز المطيافية فوق البنفسجية - المرئية (UV-VIS)..... 49
الشكل (III-11): منحنى يمثل تحديد طاقة أورباخ..... 51
الشكل (III-12): رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات في شروط براغ..... 52
الشكل (III-13): مخطط وظيفي لجهاز الإنعراج..... 53
الشكل (III-14): جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD)..... 53
الشكل (III-15): طريقة تحديد قيمة منتصف عرض أعلى قمة..... 54
الشكل (III-16): إمتصاص الأشعة تحت الحمراء 55
الشكل (III-17): رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء..... 56

الشكل (IV-1): منحنى تغيرات السمك ومعدل نمو الأغشية بدلالة زمن الترسيب لأغشية الـ PbS. 60
الشكل (IV-2): أطياف انعراج الأشعة السينية لشرائح الـ PbS المرسبة في أزمنة مختلفة. 61
الشكل (IV-3): الحجم الحبيبي لشرائح كبريتيد الرصاص بدلالة زمن الترسيب. 64
الشكل (IV-4): كثافة الانخلاعات لشرائح كبريتيد الرصاص بدلالة زمن الترسيب. 65
الشكل (IV-5): تغيرات المطاوعة المايكروية لشرائح كبريتيد الرصاص بدلالة زمن الترسيب..... 65
الشكل (IV-6): طيف النفاذية للشرائح المحضرة في أزمنة ترسيب مختلفة. 67
الشكل (IV-7): منحنيات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة $(h\upsilon)$ لأغشية كبريتيد الرصاص المحضرة في أزمنة ترسيب مختلفة. 68
الشكل (IV-8): منحنى تغيرات طاقة أورباخ والفاصل الطاقي بدلالة زمن الترسيب لأغشية PbS. 70
الشكل (IV-9): طيف (FT-IR) لأغشية الـ PbS في أزمنة مختلفة. 71
الشكل (IV-10): تغيرات السمك ومعدل نمو الأغشية بدلالة درجة حرارة الترسيب. 72
الشكل (IV-11): أطياف إنعراج الأشعة السينية لشرائح PbS المرسبة في درجات حرارة مختلفة..... 73
الشكل (IV-12): الحجم الحبيبي لشرائح كبريتيد الرصاص بدلالة درجة حرارة الترسيب. 75
الشكل (IV-13): كثافة الانخلاعات لشرائح كبريتيد الرصاص بدلالة درجات حرارة الترسيب. 76
الشكل (IV-14): كثافة الانخلاعات لشرائح كبريتيد الرصاص بدلالة درجة الحرارة..... 77
الشكل (IV-15): طيف النفاذية للشرائح المحضرة في درجات حرارة مختلفة. 78
الشكل (IV-16): منحنيات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة $(h\upsilon)$ لأغشية كبريتيد الرصاص المحضرة في درجات حرارة مختلفة. 79
الشكل (IV-17): منحنى تغيرات طاقة أورباخ والفاصل الطاقي بدلالة درجة حرارة الترسيب لأغشية PbS. 81

فهرس الجداول

الجدول (I-1): الخواص الفيزيائية للشالكوجين (المجموعة السادسة)..... 15
الجدول (I-2): الخواص الفيزيائية الأساسية شالكوجينات الرصاص 16
الجدول (I-3): يلخص أهم الخصائص الفيزيائية والبنيوية لكبريتيد الرصاص..... 19
الجدول (III-1): يوضح بعض الخصائص الفيزيوكيميائية للمصادر المستخدمة..... 43
الجدول (III-2): يوضح الشروط المستخدمة في تحضير شرائح PbS لكل سلسلة بواسطة الحمام الكيميائي. 46
الجدول (IV-1): يوضح قيم (d_{hkl} (Å و(a_{moy} (Å في الإتجاهات (200)، (111) و(220) لشرائح كبريتيد الرصاص. 63
الجدول (IV-2): يوضح قيم (β(°) و(D_{av} (Å في الاتجاهات (200)، (111) و(220) لشرائح كبريتيد الرصاص..... 64
الجدول (IV-3): يوضح قيم كثافة الانخلاعات δ و المطاوعة المايكروية S_{moy} لشرائح الـ PbS للسلسلة الاولى. 66
الجدول (IV-4): قيم الفاصل الطاقي لأغشية كبريتيد الرصاص المحضرة في أزمنة ترسيب مختلفة. 69
الجدول (IV-5): قيم الفاصل الطاقي لأغشية كبريتيد الرصاص المحضرة في أزمنة ترسيب مختلفة. 69
الجدول (IV-6): يوضح نوع الرابطة و التردد الموافق لها. 70
الجدول (IV-7): يوضح قيم (d_{hkl} (Å و(a_{moy} (Å في الاتجاهات (200)، (111) و(220) لشرائح كبريتيد الرصاص..... 74
الجدول (IV-8): قيم (β(°) و(D_{av} (Å في الاتجاهات (200)، (111) و(220) لشرائح كبريتيد الرصاص. 75
الجدول (IV-9): يوضح قيم كثافة الانخلاعات δ و المطاوعة المايكروية S_{moy} لشرائح الـ PbS للسلسلة الثانية. 77
الجدول (IV-10): قيم الفاصل الطاقي لأغشية كبريتيد الرصاص المحضرة في درجات حرارة مختلفة... 80
الجدول (IV-11): قيمة الفاصل الطاقي لأغشية كبريتيد الرصاص المحضرة في درجات حرارة مختلفة. 80

قائمة الرموز والمصطلحات

الحروف اللاتينية:

Eg	الفاصل الطاقي**[ev]**.
h	ثابت بلانك **[J.s]**.
Δk	فضاء الموجة.
$\mathbf{E_g^{opt}}$	فجوة الطاقة البصرية**[ev]**.
A	الإمتصاصية **[%]**.
$\mathbf{I_A}$	شدة الإشعاع الممتص.
$\mathbf{I_o}$	شدة الإشعاع الساقط.
R	الانعكاسية **[%]**.
$\mathbf{I_R}$	شدة الإشعاع المنعكس.
T	النفاذية**[%]**.
$\mathbf{I_T}$	شدة الإشعاع النافذ.
I	شدة الإشعاع النافذ من الغشاء.
d	سمك الغشاء**[cm]**.
K	معامل الخمود.
$\mathbf{E_u}$	طاقة أورباخ**[ev]**.
n	معامل الإنكسار.
C	سرعة الضوء في الفراغ**[m/s]**.
υ	سرعة الضوء في الوسط**[m/s]**.
a	ثابت شبكي **[Å]**.
c	ثابت شبكي**[Å]**.
r	نصف قطر بور**[nm]**.
$\mathbf{d_{hkl}}$	المسافة البلورية **[nm]**.
D	الحجم الحبيبي **[nm]**.
$\mathbf{a_{th}}$	الثابت الشبكي النظري **[Å]**.
$\mathbf{a_{ex}}$	الثابت الشبكي التجريبي **[Å]**.
$\mathbf{a_{moy}}$	الثابت الشبكي المتوسط **[Å]**.
$\mathbf{D_{av}}$	الحجم الحبيبي المتوسط **[Å]**.
S	المطاوعة المايكروية $[\mathbf{m^{-2}}]$.

✍الحروف اليونانية:

ν	تردد الموجات الضوئية **[S^{-1}]**.
α	معامل إمتصاص.
Θ	الزاوية**[°]**.
β	قيمة منتصف عرض أعلى قمة.
λ	الطول الموجي **[nm]**.
δ	كثافة الإنخلاعات **[m^{-2}]**.

✍الاختصارات:

CSD	ترسيب المحاليل الكيميائية.
CBD	ترسيب بالحمام الكيميائي.
PbS	كبريتيد الرصاص.
Ec	طاقة حزمة التوصيل.
Ev	طاقة حزمة التكافؤ.
E_f	طاقة مستوي فيرمي.
E_{ph}	طاقة الفوتون المساعد.
IUPAC	لجنة الاتحاد الدولي للكيمياء غير العضوية.
CFC	خلية ممركزة الوجوه.
SWIR	الموجات القصيرة للأشعة تحت الحمراء.
PVD	الترسيب الفيزيائي للأبخرة.
CVD	الترسيب الكيميائي للأبخرة.
CSP	الإنحلال الكيميائي الحراري.
TEA	ثلاثي الإيثانول- أمين.
CD	الترسيب الكيميائي.
K_{SP}	جداء الذوبان.
UV	الفوق بنفسجية.
VIS	المرئية.
XRD	إنعراج الأشعة السينية.
IR	تحت الحمراء.
FWHM	منتصف عرض أعلى قمة.

Near-IR الأشعة تحت الحمراء القريبة.

Mid-IR الأشعة تحت الحمراء الوسطى.

Far-IR الأشعة تحت الحمراء البعيدة.

TEA ثلاثي الايثانول-أمين.

D.C.Sputtering الترذيذ بالتيار المستمر.

JCPDS البطاقة الدولية القياسية.

المصطلحات:

English	العربية
Single Crystal	أحادية البلورة
Semiconductors	أشباه الموصلات
Alloy	سبيكة
Chalcogen	شالكوجين
Galena	غالينا
Hole	فجوة
Lead Sulfide	كبريتيد الرصاص
Polycrystalline	متعددة البلورة
Rectifiers	مقاومات
Thin films	الأغشية الرقيقة
Electronic Devices	النبائط الإلكترونية
Bulk	الحجم
Chemical Reactive	التفاعل الكيميائي
Capacitors	المتسعات
Integrated Circuits	الدوائر المتكاملة
Solar Cells	الخلايا الشمسية
Optic Filters	المرشحات البصرية
Reflective and anti reflective coatings	الطلاءات العاكسة المضادة للانعكاس
Optical Detectors	الكواشف الضوئية
Digital Computer	الحاسبات الرقمية
Thermal Vacuum Evaporation	التبخير الحراري في الفراغ

Evaporation	التبخير
Sputtering	الترذيذ
Volatile Compound	مركب متطاير
Bain Chimique	الحمام الكيميائي
Chemical Spray Pyrolysis	الانحلال الكيميائي الحراري
Plating	الطلي
Triethanolamine	ثلاثي الايثانول-أمين
Microwave	الموجات الدقيقة
Compressing	إنضغاط

المقدمة العامة

المقدمة العامة

بدأ الاهتمام بدراسة المواد شبه الموصلة في أوائل القرن التاسع عشر للميلاد، فقد تم خلال السنين اللاحقة دراسة الكثير من هذه المواد نظرا لتواجدها في الطبيعة بشكل كبير جدا، ولما تمتاز به من مميزات فريدة من نوعها، حيث تتأثر توصيلية شبه الموصل بالحرارة، الضوء، المجال المغناطيسي ووجود كميات ضئيلة من الذرات الشائبة، كما أن حساسية الشبه الموصل اتجاه هذه العوامل جعلت منها مادة بالغة الأهمية في التطبيقات الإلكترونية. وقد كان تطبيق شبه الموصل آنذاك يقتصر على صناعة النبائط ذات الطرفين كالثنائيات الضوئية والمقومات قبل ظهور الترانزستور سنة 1945[1].

تعد تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي أسهمت في تطور دراسة أشباه الموصلات و أعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها التي يصعب الحصول عليها وهي بشكلها الطبيعي [2] فالأغشية الرقيقة هي مواد ذات سمك قليل جدا لا يتجاوز المايكرومتر الواحد، ونظرا لأن طبقة الغشاء رقيقة فإنها تُرسب على مواد مختلفة تعرف بقواعد الأساس، وتعتمد هذه الأخيرة على طبيعة الدراسة والغرض منها، ومن هذه المواد الزجاج، السيليكون والمعادن [3].

كما تحظى الأغشية الرقيقة في الوقت الراهن بعناية كبيرة، وذلك لاستخدامها ضمن مجالات متعددة إذ تدخل في تصنيع العديد من مكونات الأجهزة الإلكترونية الرقيقة والكواشف (Detectors) ومرشحات التداخل، وتستخدم في عدد كبير من المجالات البصرية كتصنيع المرايا والألواح الحساسة للموجات الكهرومغناطيسية، وتدخل أيضاً في صناعة الدوائر الكهربائية المتناهية الدقة (Micro circuits)، ونظرا لصغر حجمها وخفة وزنها فقد دخلت في مجال بناء الحسابات الالكترونية الرقمية وفي تطوير أجهزة أبحاث الفضاء [4].

إن التطبيقات الواسعة والمهمة في مجال الأغشية الرقيقة دفعت الباحثين إلى استحداث طرائق مختلفة لتحضير هذه الأغشية مثل: طريقة الرش بالانحلال الحراري وطريقة الحمام الكيميائي (CBD)، ويعتمد استخدام طريقة دون غيرها على عوامل عدة، من أهمها نوع المادة المستخدمة و مجال استعمال هذه الأغشية وكلفة التحضير[5]. تعد طريقة الحمام الكيميائي (المعتمدة في هذا العمل) من أنجع الطرق المستخدمة في تحضير أغشية رقيقة ذات مواصفات على درجة عالية من النقاوة والدقة والسيطرة على سمك الغشاء وتجانسه، وذلك لما تمتاز به هذه الطريقة من ترسيب أغشية بمساحات واسعة وبتكلفة قليلة مقارنة مع التقنيات الأخرى، وربما هي أبسط وسيلة متاحة لهذا الغرض، كل ما هو مطلوب هو وعاء لاحتواء المحلول والقاعدة التي يتم الترسيب عليها ووضعه داخل حمام مائي للسيطرة على ثبوت درجة الحرارة. الحمام الكيميائي المعروف أيضا بترسيب المحاليل الكيميائية (CSD) كان لأول مرة في عام 1869، واستخدم منذ ذلك الحين لترسيب أغشية أشباه الموصلات المختلفة من أهمها شالكوجينات الرصاص المتمثلة في عناصر المجموعة (IV-VI) من الجدول الدوري للعناصر مثل: (PbS ، PbSe و PbTe)[6].

تم ترسيب كبريتيد الرصاص (PbS) للمرة الأولى بواسطة الحمام الكيميائي في عام 1919، ولم يتحقق ترسب هذه المادة في شكل طبقات رقيقة إلا بعد عقد من الزمن [7].

يعتبر كبريتيد الرصاص أحد أشباه الموصلات الثنائية التي جذبت الكثير من الاهتمام، كونه يمتلك فاصل طاقي ضيق ومباشر (0.41 ev) وقطر بور الكبير الاستثنائي (18 nm)، هاتين الميزتين جعلت الأغشية الرقيقة للـ 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 [8].

دُرست الأغشية الرقيقة من هذه المادة في السابق بشكل كبير وعرف الكثير من خصائصها الفيزيائية لكن رغم ذلك ما تزال هذه المادة تحظى باهتمام واسع، فالدراسات الحديثة تؤكد إمكانية الحصول على عناصر الكتروضوئية أفضل باستخدام هذه المادة كونها تتمتع بظاهرة الحبس الكمومي عندما يصبح حجم الحبيبات من مرتبة النانو[9].

كثيرا من خصائص PbS يمكن دراستها من خلال تغيير مواصفات الترسيب مثل: زمن التفاعل و درجة حرارة المحلول، PH وسماكة الغشاء كما سيعرض في هذه الدراسة، تحت عنوان: **" تحضير ودراسة أغشية كبريتيد الرصاص المحضرة بطريقة الحمام الكيميائي"** والتي تهدف إلى تحضير أغشية كبريتيد الرصاص مرسبة على ركائز زجاجية وفق تغيير عاملي: زمن الترسيب ودرجة حرارة الترسيب، ومن هنا يمكن التساؤل حول مدى تأثير هذين الأخيرين على خصائص هذه الأغشية ؟

للإجابة عن هذا التساؤل يتم عرض 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 و آلية 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 انطلاقا 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 سابقا وتحليلها ومن ثم مقارنتها وفق الدراسات السابقة.

مراجع المقدمة العامة

[1] أس. أم. زي، "نبائط أشباه الموصلات فيزياء وتقنية"، ترجمة د. فهد غالب د. حسين على أحمد، جامعة الموصل، (1990).

[2] K. L. Chopra, "Thin film phenomena", Mc. Graw-Hill, Inc. Company, New-York, (1968).

[3] K. L. Chopra, "Thin film phenomena" , Mc. Graw-Hill book company, New-York, (1969).

[4] L. Eckertova, "Physics of Thin Films" , Plenum presses, New York and London (1977).

[5] ردينة صديق عبد الستار الدليمي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ديالي، (2013).

[6] G. Hodes, "Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films", Marcel Dekker, (2003).

[7] S. Djabbar, "Effet de la température sur les propriétés physiques des couches minces de sulfure de plomb (PbS) élaborées par bain chimique", mémoire de magister, Université Frères Mentouri Constantine, Algérie (2015).

[8] L. Beddek, "Elaboration et Caractérisation de Couches Minces PbS Destinées aux Détecteurs Infrarouges", Thèse Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine, Algérie , (2016).

[9] إياد علي. نوفل إبراهيم. عبد الكريم شربا. مصطفى العليوي، "ترسيب وتوصيف أغشية رقيقة ذات حبيبات نانوية من كبريت الرصاص موضعة على ركائز من الزجاج بطريقة الحوض الكيميائي"، مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية، المجلد (27) العدد الثاني، (2011).

الفصل الأول

عموميات حول أشباه الموصلات

I- الفصل الأول: عموميات حول أشباه الموصلات

تمهيد:

شهد علم الإلكترونيات تطورا سريعا في الآونة الأخيرة، حتى أصبح موضوعا للكثير من الأبحاث والدراسات مما جعله ذا أهمية بالغة، ومن أهم اكتشافات ميادين الإلكترونيات هي ما يعرف بأشباه الموصلات، والثورة التي أحدثتها في هذا المجال، وذلك لما تميزت به هذه المواد من خصائص عديدة بحيث طورت في العديد من الأجهزة ذات الأهمية التكنولوجية والتقنية، مثل الصمامات الثنائية، الترانزستورات والصمامات الثنائية الكهروضوئية، صمامات الليزر الأزرق، الكواشف وفي الطبقات الرقيقة والخلايا الشمسية [1].

يعد كبريتيد الرصاص PbS من أقدم أشباه الموصلات المدروسة التي تتمتع بخاصية الفوتوناقلية، وهو من أكثر الحساسات غير المبردة ذات الفعالية العالية في المجال الطيفي µm (3-1) حتى يومنا هذا. إذ أنه يمتلك كفاءة كمومية عالية، وإستجابة زمنية سريعة [3,2]. ولذلك لازالت الدراسات متواصلة حول هذه المادة.

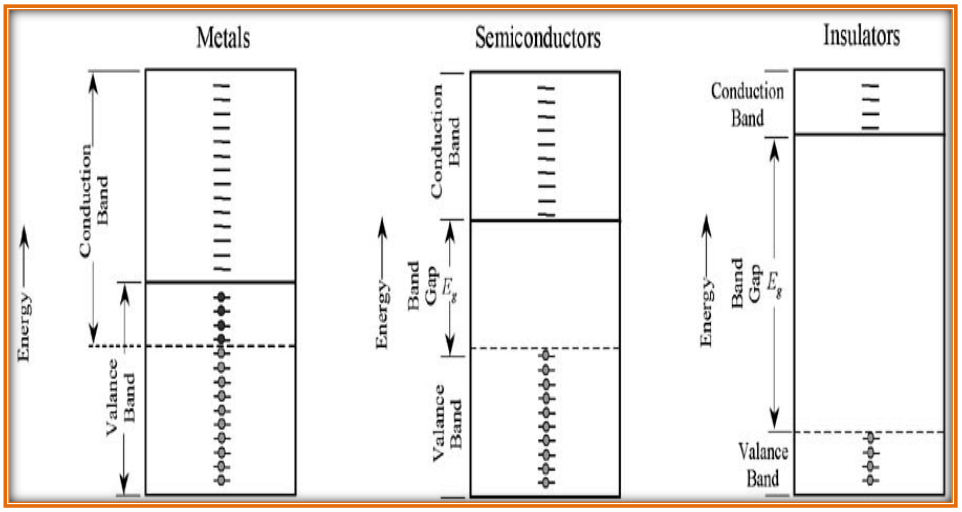
على هذا الأساس سوف يتم التطرق في هذا الفصل إلى دراسة مفهوم ما يعرف بأشباه الموصلات التي من ضمنها كبريتيد الرصاص، وهذا الأخير هو محل هذه الدراسة المتمثلة في تحضير ودراسة أغشية PbS وكذا تحديد خصائصه البصرية والبنيوية.

I-1 مقدمة في أشباه الموصلات:

بدأت دراسة أشباه الموصلات مع بداية القرن التاسع عشر للميلاد، ففي عام 1889 تم استخدام السليسيوم مقوما للتيارات المتناوبة (Rectifier) ذات التردد المنخفض، إلا أنها لم تحظى بالاهتمام الفائق إلا بعد اختراع الترانزستور في سنة 1945م [1].

تصنف المواد في الطبيعة من حيث توصيليتها الكهربائية عند درجة حرارة الغرفة إلى: مواد موصلة وهي ذات توصيلية عالية بحدود (10^3 - 10^8 $(\Omega.cm)^{-1}$)، مواد عازلة ذات توصيلية واطئة جدا بحدود (10^{-18} - 10^{-8} $(\Omega.cm)^{-1}$) ومواد شبه موصلة توصيليتها بحدود (10^{-8}- 10^3 $(\Omega.cm)^{-1}$) [4]. هذه الأخيرة تكون خصائصها الكهربائية واقعة بين العوازل والموصلات، وذلك بسب ترتيبها الخاص للإلكترونات في مستويات الطاقة [5]، والتي تحدد كل من تركيب البلورة وحزم طاقة الإلكترون وميزة الرابطة [6].

تمتاز أشباه الموصلات بوجود فجوة طاقة صغيرة نسبيا بين قمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل تتراوح بين ($0 < Eg < 3.5$)، لذلك يمكن لبعض إلكترونات التكافؤ عبور فجوة الطاقة الممنوعة (Eg) إلى حزمة التوصيل (Ec)، تاركة فجوات في حزمة التكافؤ(Ev)، وبفعل المجال الكهربائي المسلط تكتسب الإلكترونات في حزمة التوصيل وكذلك الفجوات في حزمة التكافؤ طاقة حركية تساهم في التوصيل الكهربائي، وبذلك فإن التوصيلية الكهربائية في أشباه الموصلات هي أصغر من الموصلات لكنها أكبر من العوازل [7].



الشكل (I-1): حزم الطاقة في النواقل - العوازل - أشباه النواقل [8].

إن المواد شبه الموصلة عند الدرجات الحرارية المنخفضة تصبح عازلة، بينما تصبح موصلة عند رفع درجة حرارتها، وتمتلك أشباه الموصلات عددا من الخواص التي تجعلها في غاية الأهمية في التطبيقات العملية ومن تلك الخواص [10,9] :

- أنها تمتلك مقاومة ذات معامل حراري سالب.
- بها نوعين من حاملات الشحنة هما الإلكترونات والفجوات خلافا لما هو عليه في المواد الموصلة.
- يظهر شبه الموصل ذو النقاوة العالية جدا توصيلية ذاتية ويكون فيها مستوى فيرمي في منتصف فجوة الطاقة.
- تكون المواد شبه الموصلة حساسة للضوء، أي أن مقاومة شبه الموصل تتغير عند التعرض لضوء ذي طول موجي مؤثر.
- تؤدي الشوائب دورا كبيرا في تقليل المقاومة الكهربائية لشبه الموصل.
- القدرة الكهروحرارية التي تولدها هذه المواد عالية بالمقارنة مع تلك التي تنتج من المعادن [11].

قد تكون أشباه الموصلات عناصر من نوع واحد كالسيليكون (Si) أو الجرمانيوم (Ge) ، أو عبارة عن مركب مكون من مادتين مثل الجاليوم والزرنيخ GaAs أو سبيكة alloy مؤلفة من خليط معدني ثلاثي مثل $AsAl_x Ga_{1-x}$ [1].

I-2 أنواع أشباه الموصلات:

تنقسم أشباه الموصلات من حيث النوع إلى:

I-2-1 أشباه الموصلات الذاتية:

تدعى المواد شبه الموصلة النقية الخالية من الشوائب بأشباه الموصلات الذاتية، والتي تكون فيها حزمة التكافؤ (E_V) مملوءة بالإلكترونات، بينما حزمة التوصيل (E_C) فارغة كليا منها عند درجة حرارة الصفر المطلق (0°k)، وعند رفع درجة حرارة المادة شبه الموصلة الذاتية إلى درجات حرارة عالية، فإن عددًا معينًا من الإلكترونات الموجودة في حزمة التكافؤ يمكن أن تتأثر حراريا، وتنتقل إلى حزمة التوصيل تاركة خلفها عدد من الفجوات (Hole)، إن الإلكترونات التي تصل حزمة التوصيل ستملأ هذه الحزمة جزئيا

وستكون جاهزة للتوصيل الكهربائي عند تسليط مجال كهربائي عليها، أما الفجوات المتكونة في حزمة التكافؤ فإنها ستحمل شحنة موجبة، إن وجود هذه الفجوات يسهل للإلكترون التحرك لشغلها تاركة فجوة أخرى في مكانها الأصلي، وبالتالي تظهر الفجوات وكأنها تتحرك باتجاه المجال الكهربائي وبعكس اتجاه الالكترونات الحرة [13,12].

يقع مستوى فيرمي في أشباه الموصلات النقية في منتصف فجوة الطاقة الممنوعة عند درجة الصفر المطلق كما في المعادلة التالية [14]:

$$E_f = \frac{E_c + E_v}{2} \qquad (1\text{-}I)$$

حيث:

E_f: طاقة مستوي فيرمي.

E_c: طاقة حزمة التوصيل.

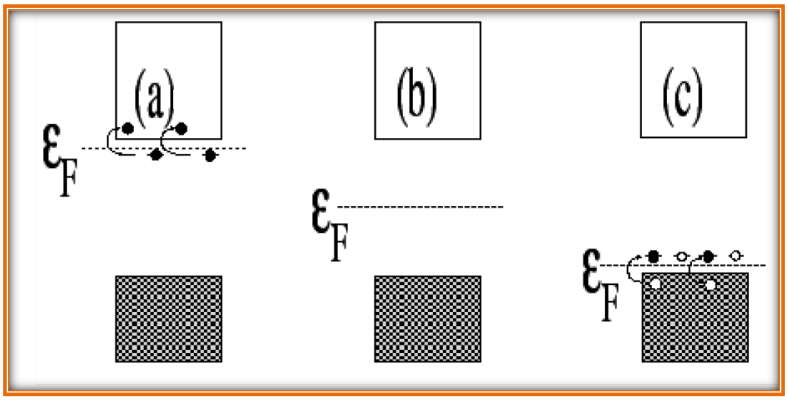
E_v: طاقة حزمة التكافؤ.

كما يعرف مستوى فيرمي في أشباه الموصلات الذاتية بأنه ذلك المستوى الذي تكون إحتمالية وجود الالكترونات فيه عند درجة حرارة أعلى من الصفر المطلق تساوي نصفاً.

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

تدعى عملية الإضافة المعتمدة للشوائب إلى شبه الموصل النقي بالتطعيم، وهي عملية مستحسنة فيها لمعظم التطبيقات، لهذا فإن شبه الموصل المشوب يصنف إلى نوعين حسب النوع الشوائب المضافة إليه: الأول شبه الموصل من نوع (n-type) ويسمى بالنوع السالب لأن حاملات الشحنة الأغلبية فيها هي الإلكترونات وحاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات، والثاني هو شبه الموصل من النوع الموجب (p-type) لكون حاملات الشحنة الغالبية فيه هي الفجوات وحاملات الشحنة الأقلية هي الإلكترونات.

أما بالنسبة لمستوى فيرمي في أشباه الموصلات المشوبة نجده في شبه الموصل من النوع السالب يزاح مقتربا من حزمة التوصيل، ويقترب من حزمة التكافؤ في شبه الموصل من النوع الموجب [16,15].



الشكل (I-2): مستوى فيرمي في اشباه الموصلات [17].

(a) النوع السالب **(b)** النقية **(c)** النوع الموجب

I-3 البنية البلورية لأشباه الموصلات:

تصنف المواد شبه الموصلة كما هو الحال في المواد الصلبة تبعا لترتيب ذراتها أو تركيبها البلوري إلى:

I-3-1 أشباه الموصلات البلورية:

البلورة هي المادة الصلبة التي تحتوي على ذرات مرتبة على شكل صفوف منتظمة، وتمتلك هذه الذرات داخل الشكل الهندسي صفة الترتيب الدوري، وتكون المسافة بين الذرات متساوية، وهي نوعين من البلورات:

- **مواد أحادية البلورة (Single Crystal):**

هي البلورة التي تترتب ذراتها في الفراغ بحيث تشكل نمطا هندسيا دوريا، أي تمتلك نوعا من التماثل، و ينتشر هذا النمط ليشغل كل أجزاء المادة. لذلك فإن هذه المواد تمتلك نظام المدى الطويل الذي يمكن أن يحقق أقل طاقة داخلية حرة لمنظومة الذرات، كما هو مبين بالشكل (I-3-a).

- **مواد متعددة البلورة (Polycrystalline Materials):**

في هذه المواد يمتد النمط الهندسي لمدى متوسط، فلا يشغل كل أجزاء المادة، حيث يتوقف عند حدود داخل المادة مكونة تجمعات متبلورة تدعى الحبيبات، وتفصل بينها حدود تدعى الحدود الحبيبية، وكل حبيبة تتكون من آلاف من وحدات الخلايا، كما هو موضح بالشكل (I-3-b).

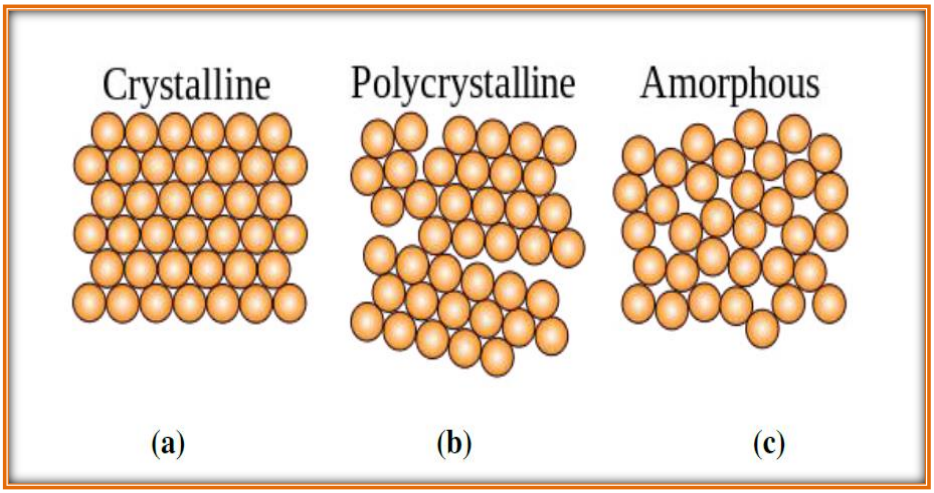
تمتاز جميع المواد البلورية بأنها متباينة الخواص الاتجاهية، أي أن بعض صفاتها المميزة تعتمد على اتجاه محاور البلورة كما أنها تنصهر فجأة عند درجة حرارة معينة [18].

I-3-2 أشباه الموصلات العشوائية:

هي المواد التي يمتاز تركيبها بترتيب دوري قصير المدى، إذ تترتب ذراتها بشكل عشوائي مكونة تشكيلة معقدة، ولا يمكن أن تعيد الذرات ترتيب نفسها دوريا بالأبعاد الثلاثة كما هو الحال في المواد البلورية بسبب فقدان الترتيب الدوري على بعد مسافات أكبر من اثنين أو ثلاثة أنصاف أقطار ذرية، مع إحتمالية تحقق الانتظام ضمن مديات قصيرة فقط، كما في الشكل (I-3-c).

تمتاز المواد العشوائية بأنَها متماثلة الخواص الاتجاهية، أي لا يظهر للاتجاه أي تأثير على خواصها بالاضافة إلى ذلك أنها تنصهر من خلال مدى معين لدرجات الحرارة. تعد الحالة العشوائية حالة غير مستقرة ترموديناميكيا، ولهذا فإنها تتبلور عند زوال أسباب تكوينها العشوائي وذلك عندما تكون لها حرية فقدان الطاقة الزائدة التي تمتلكها وعندئذٍ ترجع إلى حالة الاسترخاء أو الطاقة الصغرى [19].

يعود سبب وجود المواد الصلبة بالحالتين المتبلورة والعشوائية (غير متبلورة) إلى طريقة تحضير هذه المواد أو كيفية تكوينها. كما يمكن التمييز بين المواد البلورية والعشوائية من خلال دراسة التركيب الداخلي للمواد وذلك بإجراء فحوصات حيود الأشعة السينية.



الشكل (I-3): ترتيب الذرات للمواد [20].

a: أحادية البلورة **b:** متعددة البلورة **c:**عشوائية.

I-4 التبلور النانوي لأغشية أشباه الموصلات:

أشباه الموصلات نانوية التبلور هي مساحات صغيرة ذات قطر nm (1-10)، ومن بين هذه المواد هي أشباه الموصلات التقليدية مثل (CdS ,ZnS ,CdSe ,PbS)، حيث أنها تظهر خصائص فيزيائية مختلفة جدا عن تلك التي لوحظت في أشباه موادها الصلبة الكتلوية. تنشأ هذه الإختلافات أساسا عن تأثير الحصر الكمي. إن انشطار تركيب الحزمة إلى مستويات كمية منفصلة ناتجة عن الحجم المحدود للجسيمات. هذه المواد النانوية لها خصائص فيزيائية مثيرة للاهتمام نظرا لصغر حجمها، وغالبا ما تكون بلورات مثالية خالية من العيوب أو الإجهاد الداخلي [22,21].

في حالة البلورات النانوية الإلكترونات والفجوات لديها مساحة محدودة للتحرك والحركة تكون ضمن قيم محددة من الطاقة، ونتيجة لذلك يتم تقسيم حزمة التوصيل وحزمة التكافؤ إلى حالات منفصلة مع تباعد الطاقة بالنسبة إلى حافة الحزمة، التي تتناسب عكسيا تقريبا مع مربع نصف قطر الجسيمات، مما يؤدي إلى اتساع فجوة الطاقة وبذلك تختلف عن حالتها الكتلوية [23].

I-5 الإنتقالات الإلكترونية لأشباه الموصلات:

يوجد نوعين من الانتقالات الإلكترونية في أشباه الموصلات: إنتقالات مباشرة وإنتقالات غير مباشرة و تعتمد على موقع أعلى نقطة في قمة حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في قعر حزمة التوصيل.

I-5-1 الانتقالات الإلكترونية المباشرة:

يكون فيها قعر حزمة التوصيل وقمة حزمة التكافؤ في فضاء الموجة عند النقطة نفسها ($\Delta k = 0$) وفي هذه الحالة سوف يظهر الامتصاص عند ($h\upsilon = Eg$)، وهذا النوع يحدث دون تغير ملحوظ في الزخم هناك نوعان من الانتقالات الإلكترونية المباشرة:

- فعند حدوث الانتقال بين أعلى نقطة وأوطئها لحزمتي التكافؤ والتوصيل فإنه يسمى الانتقال المباشر المسموح.
- أما عند حدوث الانتقالات بين النقاط المجاورة لأعلى نقطة وأوطئها فإنه يسمى الانتقال المباشر الممنوع.

معامل الامتصاص (α) لهذا النوع من الانتقالات يمكن حسابه من المعادلة (2-I) [24] :

$$\alpha h\upsilon = B_0(h\upsilon - E_g^{opt})^r \qquad (2\text{-}I)$$

α : معامل الامتصاص.
B_0 : ثابت يعتمد على طبيعة المادة .
hυ : طاقة الفوتون بوحدة (ev).
E_g^{opt} : فجوة الطاقة البصرية بوحدات (ev).
r : معامل أسي يأخذ القيم (1/2,3/2) اعتمادا على نوع المادة ونوع الانتقال الالكتروني.

فإذا كان (r = 1/2) يكون الانتقال المباشر مسموح، أما اذا كان (r =3/2) فان الانتقال يكون مباشرا ممنوعا كما في الشكل (4-I).

I-2-5 الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة:

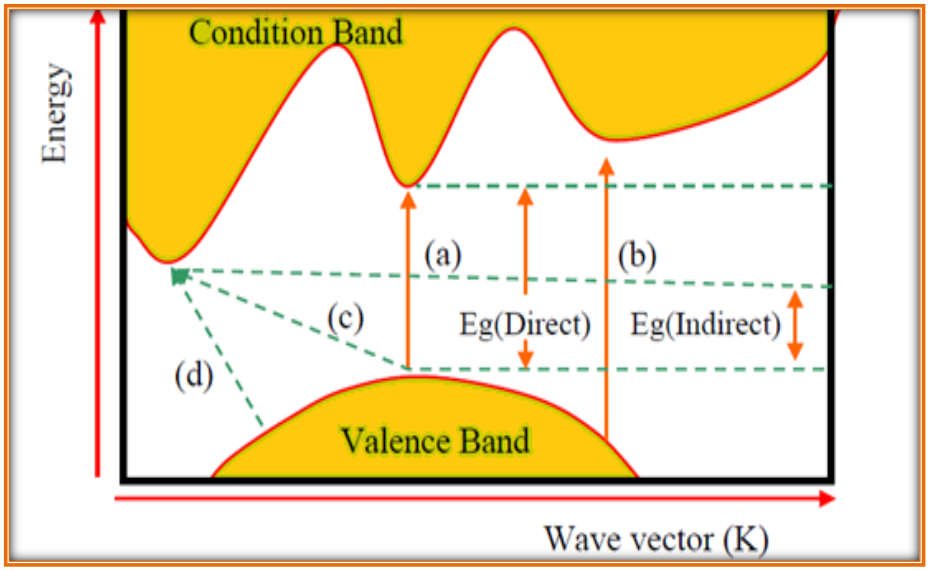
في الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة يكون قعر حزمة التوصيل وقمة حزمة التكافؤ في مناطق مختلفة للفضاء (K)، وهذا النوع من الانتقالات يحدث بمساعدة فونون من أجل حفظ الدفع الخطي الناتج من تغير متجه الموجة للإلكترون. وهناك نوعان من الانتقالات الالكترونية غير المباشرة:

- فعندما تكون الانتقالات بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة من حزمة التوصيل الموجودة في مناطق مختلفة لفضاء (K)، فانه يسمى الانتقال غير المباشر المسموح.
- أما إذا كان الانتقال بين نقاط مجاورة لأعلى نقطة وأوطئها في حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل فانه يسمى انتقال غير المباشر الممنوع.

معامل إمتصاص هذا النوع من الانتقالات يمكن الحصول عليه من المعادلة الآتية [25]:

$$\alpha h\upsilon = B_0(h\upsilon - E_g \pm E_{ph})^r \qquad (3\text{-}I)$$

حيث:
r: تساوي 2 في الانتقالات غير المباشرة المسموحة، وتساوي 3 في الانتقالات غير المباشرة الممنوعة.
E_{ph}: طاقة الفوتون المساعد.
(+): إمتصاص الفونون، (-) إنبعاث الفونون.



الشكل(I-4): الانتقالات الالكترونية في أشباه الموصلات [25].

(a) إنتقال مباشر مسموح. (b) إنتقال مباشر ممنوع.
(c) إنتقال غير مباشر مسموح. (d) إنتقال غير مباشر ممنوع.

I-6 الخواص البصرية لأشباه الموصلات:

تعد دراسة الخصائص البصرية لأشباه الموصلات لها أهمية كبيرة لأنها تعطي الكثير من المعلومات عن نوع الانتقالات الالكترونية التي تحدث في المادة، بالإضافة إلى تركيب حزم الطاقة، وكذلك تصف الخصائص التي تحدد تفاعل الضوء مع المادة .

I-6-1 الامتصاصية (A):

تعرف الامتصاصية بأنها النسبة بين شدة الإشعاع الممتص الذي يمتصه الغشاء (I_A) إلى الشدة الأصلية للإشعاع الساقط عليه (I_o) وتكون الامتصاصية كمية خالية من الوحدات، وتعطى بالعلاقة الآتية [26]:

$$A = I_A/I_0 \qquad (4\text{-}I)$$

I-6-2 الانعكاسية (R):

تعرف الانعكاسية (R) بأنها النسبة بين شدة الإشعاع المنعكس عن الغشاء باتجاه معين إلى الشدة الأصلية للإشعاع الساقط عليه، وتعطى في المعادلة الآتية [26]:

$$R = I_R/I_0 \qquad (5\text{-}I)$$

I-6-3 النفاذية (T):

تعرف النفاذية (T) بأنها النسبة بين شدة الإشعاع النافذ عبر الغشاء (I_T) إلى الشدة الأصلية للإشعاع الساقط عليه (I_o) وهي أيضا كمية خالية من الوحدات وتعطى بالعلاقة الآتية [27]:

$$T = I_T/I_0 \qquad (6\text{-}I)$$

تعتمد النفاذية على عدة عوامل منها: سمك الغشاء، درجة حرارة القاعدة والتشويب، وترتبط النفاذية (T) بالامتصاصية (A) والانعكاسية (R) كما في العلاقة الآتية:

$$A+ R+T = 1 \qquad (7\text{-}I)$$

I-6-4 الثوابت البصرية:

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

I-6-4-1 معامل الامتصاص (α):

يعرف معامل الامتصاص (α) بأنه نسبة النقصان في فيض طاقات الإشعاع الساقط بالنسبة إلى وحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط، و يعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص شبه الموصل، ويمكن معرفة طبيعة الانتقالات الالكترونية إن كانت مباشرة أو غير مباشرة من خلال قيم معامل الامتصاص ويمكن إيجاده من المعادلة الآتية [28] :

$$I = I_0\, e^{-\alpha d} \qquad (8\text{-}I)$$

حيث:
I_0 : شدة الإشعاع الساقط على الغشاء.
I: شدة الإشعاع النافذ من الغشاء.
α : معامل الامتصاص.
d : سمك الغشاء.
بعد صياغة العبارة (I-8) نحصل على:

$$\alpha = 2.303\, A/d \qquad (9\text{-}I)$$

I-6-4-2 معامل الخمود (k):

يقصد بمعامل الخمود بأنه كمية ما تمتصه إلكترونات المادة من طاقة فوتونات الإشعاع الساقط عليها و يرتبط معامل الخمود بمعامل الامتصاص وفق المعادلة الآتية [29]:

$$k = \frac{a\lambda}{4\pi} \qquad (10\text{-}I)$$

I-6-4-3 معامل الانكسار (n):

يعرف معامل الإنكسار n بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ (c) إلى سرعته في الوسيط (v) وهو الجزء الحقيقي من معامل الإنكسار المعقد ويعبر عن معامل الإنكسار بالمعادلة التالية [30]:

$$n = \left[\left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2 - (k^2+1)\right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \qquad (11\text{-}I)$$

يمكن إهمال معامل الخمود k لصغر قيمته فتصبح المعادلة كالآتي:

$$n = \frac{1+\sqrt{R}}{1-\sqrt{R}} \qquad (12\text{-}I)$$

I-6-4-4 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 ففجوة الطاقة لشبه الموصل النقي لا تكون خالية تماما، حيث توجد فيها مستويات موضعية ناتجة من العيوب التركيبية [31].

I-7 عناصر المجموعة (IV -VI):

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

يمكن من خلال هذه المجموعة تشكيل عدة مركبات ثنائية متنوعة مثل: أكاسيد (SnO_2, SiO_2) كبريتيدات (SnS, GeS,PbS) سيلينات (SnSe, PbSe)، تيلوريوم (GeTe, PbTe)...، وكل هذه المركبات لا تملك نفس الاهتمام في الصناعة الإلكترونية الدقيقة [32].

I-8 الشالكوجين و شالكوجينات الرصاص:

I-8-1 الشالكوجين:

أُقترح 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 (O) الكبريتيد (S) السيلينيوم (Se)، التيلوريوم (Te) والبولونيوم (Po). أوصى (Heinrich Remy) بالاستخدام الرسمي لهذا المصطلح في عام 1938 بموافقة أعضاء لجنة الاتحاد الدولي للكيمياء غير العضوية (IUPAC) [33].

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

الجدول(I-1): الخواص الفيزيائية للشالكوجين (المجموعة السادسة)[33].

الخواص الفيزيائية	S	Te	Se	O
العدد الذري	16	6	34	8
الوزن الذري (g/mol)	32.06	12.011	78.96	15.9994
الكثافة (g/cm^3)	2.62	2.62	2.33	1.429
البنية البلورية	معينة	سداسية	سداسية	-
ثابت الشبكة (Å)	-	a=4.457 c=5.929	a=4.355-4.75 c=4.72-4.949	-
درجة الإنصهار(K)	388.36	722.65	958	50.35

I-8-2 شالكوجينات الرصاص:

من مركبات أشباه الموصلات للمجموعة (IV-VI) هي ما يسمى "أملاح الرصاص"، والمتمثلة في: PbS، PbSe و PbTe ، حيث تملك هذه العناصر بنية بلورية تشبه الملح الصخري، وفجوة طاقية مباشرة كما تنتمي إلى مجموعة الفضاء Fm-3m. يتم تطبيق هذه المركبات في عدة أجهزة منها: أجهزة الاستشعار وكذلك الاستشعار عن بعد للغازات الملوثة. التشخيص الطبي، الأجهزة الكهروضوئية، البصريات غير الخطية، طلاء النوافذ والأجهزة الحرارية [34].

الجدول(I-2): الخواص الفيزيائية الأساسية شالكوجينات الرصاص [34].

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

I-9 كبريتيد الرصاص (PbS):

عرف كبريتيد الرصاص غالينا (Galena) ككيان متميز منذ العصور القديمة واعتبر كمصدر معدني رئيسي لخامة الرصاص. وكثيرا ما يتم التعرف عليه بسهولة في الطبيعة بمكعبات كريستالية صغيرة المميزة غالبا من بين شالكوجين الرصاص. 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 والبنيوية [35].

الشكل (I-5): غالينا مع الفلورايت الأخضر والكالسيت [36].

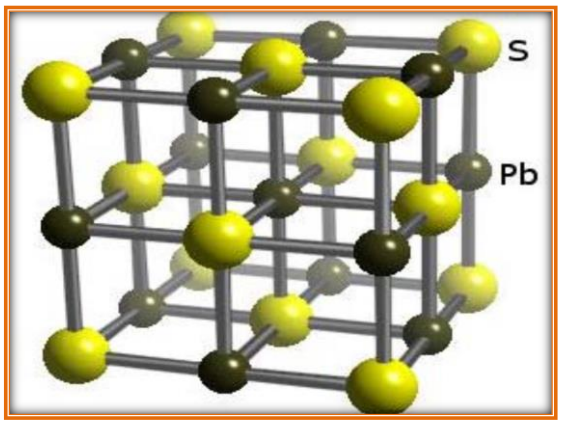
كما يعد الـ PbS أحد أشباه الموصلات غير الشفافة المركبة من عنصرين، العنصر الأول (Pb) من العمود الرابع والعنصر الثاني (S) من العمود السادس، حيث تشكل الكاتيونات بذرات Pb وتكون الأيونات من ذرات S، كما يمكن الحصول على PbS عن طريق التفاعل الكيميائي من مصادر مختلفة أهمها: (خلات الرصاص $[Pb(CH_3COO)_2]$ أو نترات الرصاص $[Pb(NO_3)_2]$ كمصدر للرصاص والثيوريا (NH_2CSNH_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 [37].

I-10 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 =5.936Å). وحدة الخلية تكون من النوع متمركزة الوجوه CFC إذ يحاط كل أيون كبريتيد S^{2-} بأربع أيونات رصاص Pb^{+2} وبمسافات متساوية مكونا هيكلا رباعيا منتظما مركزه أيون كبريتيد، أما الرابطة التي تربط أيونات الكبريتيد بالرصاص فهي رابطة تساهمية ناتجة عن اشتراك إلكترونين.

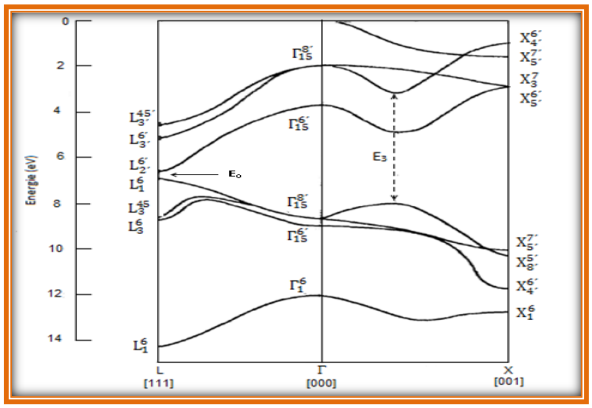
كما يتميز بقطر بور الكبير الاستثنائي حوالي r = 18nm [38].



الشكل (I-6): البنية البلورية لكبريتيد الرصاص PbS [38].

I-11 الفاصل الطاقي لكبريتيد الرصاص:

لكبريتيد الرصاص فاصل طاقي ضيق مباشر(0.41)ev عند 300k، والذي يعطيه خاصية الامتصاص في نطاق الأشعة تحت الحمراء [39]، ويختلف هذا الفاصل بالنسبة لأغشية كبريتيد الرصاص حسب طريقة التحضير وشروط الترسيب، وعادة ما يكون له توصيل من النوع (p-type). الشكل الموالي يوضح بنية الفاصل الطاقي لكبريتيد الرصاص.



الشكل (I-7): بنية الفاصل الطاقي لكبريتيد الرصاص[40].

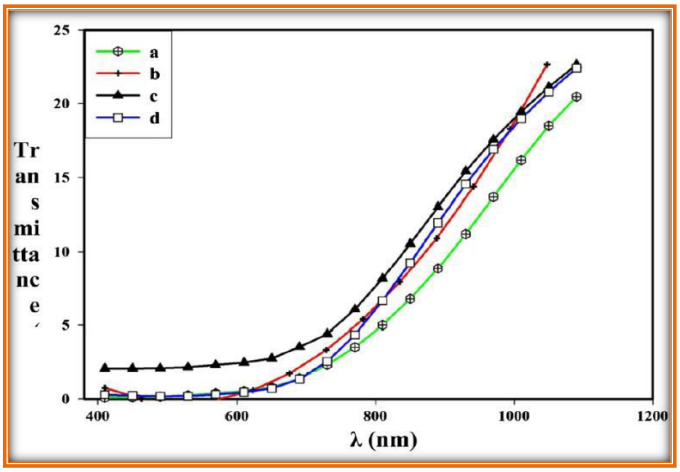
I-12 الخواص الضوئية لأغشية (PbS):

تكمن أهمية دراسة الخواص البصرية للأغشية الرقيقة لـ 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 [33]. هذه الأغشية تكون موحدة وسلسة وعاكسة وقوية الالتصاق. بشكل عام، تتعلق النفاذية بعوامل الترسيب، السماكة، الفجوة والبنية البلورية للغشاء [36]. في الشكل(I-8) نموذج طيفي لأغشية PbS رُسبت بتراكيز مولية مختلفة بواسطة حمام كيميائي بمساعدة الميكروويف. تجدر الإشارة هنا أن مع زيادة التركيز المولي يلاحظ نقصان النفاذية بسبب زيادة السمك مع التركيز المولي [39].

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 وإلى 13% في حالة استخدام خلات الرصاص كمصدر لـ Pb [36].



الشكل (I-8): طيف النفاذية لأغشية رقيقة نانوية مرسبة بتراكيز مولية مختلفة [39].
[(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.

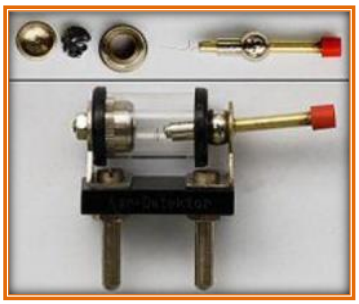
في دراسة من طرف (M. M. Abbas) لأغشية كبريتيد الرصاص المرسبة في أزمنة ترسيب مختلفة min(30-210) تتراوح قيم الفاصل الطاقي من ev(1.22-1.38) [36].

الجدول (I-3): يلخص أهم الخصائص الفيزيائية والبنيوية لكبريتيد الرصاص[37].

أهم خصائص كبريتيد الرصاص PbS	
الاسم الكيميائي	كبريتيد الرصاص
الرمز الكيميائي	PbS
المظهر	مسحوق بلوري
اللون	أسود
الكتلة المولية	239.25 (g/mol)
الكثافة	7.5 (g/cm3)
نقطة الانصهار	1114°C
الفاصل الطاقي عند 300 K	0.41(ev)
نوع الانتقال	مباشر
البنية البلورية	مكعبة
الثابت الشبكي	0.596 (Å)
نوع نصف الناقل	نوع -P
قابلية الذوبان في الماء	قابل للذوبان

I-13 تطبيقات كبريتيد الرصاص (PbS):

- تم استخدام غالينا (الرصاص خام)، منذ العصور القديمة (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 أيضًا في إنتاج الزجاج البلوري.


بلور غالينا

كاشف غالينا

كاشف غالينا من نوع oudin

الشكل(I-9): بعض الإستخدامات القديمة للغالينا [36].

❖ 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 إرتباطًا وثيقًا بالفجوة الصغيرة لـ PbS (0.4ev). يوجد نوعين من أجهزة الكشف بالأشعة تحت الحمراء: كاشف حراري يعمل عن طريق امتصاص الفوتونات IR وتأين حوامل الشحنة، وكاشف ضوئي يعمل عن طريق الموجات القصيرة (SWIR). وتستخدم هذه الأشعة أيضا في أجهزة الكشف عن اللهب، وكاميرات الأشعة تحت الحمراء، وخاصة في التطبيقات العسكرية للرؤية الليلية .
- **الخلايا الشمسية:** يستخدم كطبقة ماصه للطاقة الشمسية.
- **أجهزة إستشعار:** حيث يستخدم كبريتيد الرصاص كعامل إستشعار الغاز في أجهزة إستشعار الحالة الصلبة وكذلك للكشف عن الأكاسيد مثل NO_2 ومؤخرا يعتبر كبريتيد الرصاص المادة الأمثل لبناء جهاز إستشعار الحالة الصلبة للكشف عن غاز الأمونيا [38].
- كذلك في: التصوير الفوتوغرافي ، ديودات الليزر، الزخرفة ورقابة التحكم في الطاقة الشمسية. ثنائيات ليزر وأجهزة اليد، والاتصالات، والكواشف، والمفاتيح البصرية، والتضخيم البصري [36].

الشكل (I-10): بعض تطبيقات الأغشية الرقيقة لـ PbS [40,36].

الخلاصة:

تم في هذا الفصل تقديم لمحة عامة حول أشباه الموصلات وأهم المفاهيم المتعلقة بها، إنطلاقا من تعريفها إلى أنواعها ومن ثم خواصها البصرية، ثم خُصصت الدراسة حول مادة كبريتيد الرصاص الذي هو محل دراسة هذا العمل، أضف إلى ذلك التعرف على خواصه البنيوية والفيزيائية والبصرية وكذا بعض تطبيقاته.

مراجع الفصل الأول

[1] Introduction a la physique des semi Conduture- Jérôme faist. Meuchatel mais, (2001).

[2] 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).

[3] S. Espevik, C. Wu, and R. H. Bube, "Mechanism of Photoconductivity in Chemically Deposited Lead Sulfide Layers", J. App Phys. 42, pp. 3513-3529, (1971).

[4] S. S Al-Rawi, S. J. Shakir and Y. N. Husan, "Solid State Physics", Publishing of Mousal University Arabic Version, (1990).

[5] J. C. Philips, " Bonds and Bands in Semiconductors ", Academic Press New York & London, (1973) .

[6] B. G. Streetman, "Solid State Electronic Devices" , University of Texas At Austin, Dep. Of Electrical & Computer Engineering, Printce. Hall of India, New Delhi, (1997) .

[7] V. A. Bruk, V. V. Garshcnin & A. I. K. Wroov, "Semiconductor Technology", Translated from Russia by A.Ulaynove, Mir Pullishers, Moscow, (1969).

[8] M. Omar, " Elementary solid state physics", London. Wisley & Sons Inc. New York. (1975).

[9] رياض كمال الحكيم. عادل خضير حسين، "أسس الهندسة الالكترونية"، مطبعة وزارة التعليم العالي، (1980).

[10] R. A. Smith, "Semiconductors", Cambridge press, 2nd . ed. PP, (1987).

[11] مؤيد جبرائيل يوسف، "فيزياء الحالة الصلبة"، مطبعة جامعة بغداد ،ج2، (1989).

[12] أس. أم. زي، "نبائط أشباه الموصلات الفيزياء والتقنية"، ترجمة د. فهر غالب حياتي، ود. حسين علي أحمد، الموصل، (1990).

[13] يحيى نوري جمال، " فيزياء الحالة الصلبة "، مطبعة جامعة الموصل، (1990).

[14] S. O. Kasap, "Principles of Electronic Materials and Devices", 2nd ed . McGraw-Hill, New York, (2002).

[15] B. L. Sharma and R. K. Purohit, " Semiconductor Hetrojunction", Pergamon Press, (1974).

[16] صبحي سعيد الراوي، "فيزياء الإلكترونات "، مطبعة جامعة الموصل، (1987).

[17] Simon Connell, Fermi Statistics, charge carrier concentrations, deants, http//psi.phys.wits.ac.za/teaching/Connell/phys284/2005/lecture 07/node6.html (accessed on 2014).

[18] B. G. Streetman ,"Solid State Electronic Devices", 2nd Edition , Prentice Hall ,.Inc, Englewood Cliffs , N.J.(1980).

[19] عباس حيدر حسين، "دراسة خواص التركيبية والبصرية لأغشية Cdse:Al الرقيقة كدالة لنسب التشويب ودرجة حرارة التلدين"، جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء، جامعة بغداد، (2015).

[20] A. Khawwam Mohammed, "Studying the effect of Annealing on theStructural and Optical Properties of (Zn1-xFexO) Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis Method", in Partial Fulfillment of the Degree of M.Sc. in Physics, University of Diyala, (2014).

[21] M.J. Seong, O.I. Micic, A.J. Nozik, and A. Mascarenhas, "Applied Physics Letters", Vol.82 (2), pp. 185 – 187, 2003.

[22] D. Matsuura, Y. Kanemitsu, T. Kushida, C.W. White, J.D. Budai, and A. Maldrum, "Applied Physics Letters", Vol.77 (15), pp. 2289 – 2291, (2000).

[23] W. Liu, C. Jin, C. Jia, L. Yao, W. Cai, and X. Li, "Chemistry Letters", Vol.33 , pp.228 – 229, 2004.

[24] C.Kittel,″ Introduction to Solid State Physics ″, 6th Edition, Wiley (1986).

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

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

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

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

[29] شيماء جبار عبد الرزاق، "دراسة الخواص البصرية لأشباه الموصلات جديدة محضرة من مواد بلورية سائلة وبعض معقداتها"، رسالة ماجستير، جامعة بابل، (2003).

[30] حيدر غازي لازم، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أوكسيد الكادميوم المشوبة بأوكسيد الفضة "، رسالة ماجستير، جامعة المستنصرية، (2003).

[31] 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).

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

[33] 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).

[34] K. Said, "Matériaux Pour Détecteurs Infrarouges: Propriétés et Caractérisations", Thèse de doctorat, Université Constantine 1, Algérie (2013).

[35] D. R. Lide, "Handbook of chemistry and physics", CRC, 16 juin (2008).

[36] L. Beddek, "Elaboration et Caractérisation de Couches Minces PbS Destinées aux Détecteurs Infrarouges", Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine, Algérie, (2016).

[37] زهير جواد. لينا بهنام ياقو، "الخصائص التركيبية لأغشية كبريتيد الرصاص والمرسبة بطريقة الرش الكيميائي الحراري على قاعدة زجاجية"، مجلة ديالى، المجلد، 37، (2009).

[38] 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).

[39] A.S. Obaid, M.A. Mahdi, Z. Hassan, "Nanocoral PbS thin film growth by solid-vapor deposition", Optoelectronics and Advanced Materials– Rapid 6, 422-426, (2012).

[40] S. Fenkouh, "Elaboration et caractérisation de couches minces de sulfure de plomb PbS", Mémoire de master, Université Frères Mentouri Constantine, Algérie (2015).

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

[42] k. Singh, "PbS-CdS Thin Film Heterojunctions For Photovoltaic Application", mémoire de master, Thapar Université, India.

الفصل الثاني

طرق ترسيب

الأغشية الرقيقة

II- الفصل الثاني: طرق ترسيب الأغشية الرقيقة

تمهيد:

أحد أهم التقنيات المساهمة في تطوير دراسة اشباه الموصلات، والتي تعد فرعا هاما وفريدا من فروع فيزياء الحالة الصلبة، هي ما يعرف بتقنية الأغشية الرقيقة Thin films. حيث يصف مصطلح الغشاء الرقيق طبقة واحدة أو عدة طبقات من ذرات المادة لا يتجاوز سمكها 1µm[1]. أُستعملت الأغشية الرقيقة منذ أكثر من نصف قرن في عمل النبائط الالكترونية (DevicesElectronic) ومختلف التطبيقات البصرية. إن تقنية الأغشية الرقيقة تقنية قديمة لكنها في نفس الوقت تعتبر المفتاح الحالي للعديد من الأجهزة النانوية [2].

من الخواص الأساسية للأغشية الرقيقة هي تركيبتها البلورية، سمكها وغيرها من الخصائص والمميزات التي لا تتوفر في المادة بشكلها الحجمي Bulk، كما أن خواصها الكهربائية والبصرية تتغير اعتمادا على البنية البلورية ووجود أو عدم وجود الشوائب. إن أهم الخواص التي تميز الأغشية الرقيقة تعتمد على طريقة الترسيب التي تعتبر خطوة أساسية في تحضيرها [3،4].

من هذا المنطلق سيتم التعقيب في هذا الفصل على مفهوم الأغشية الرقيقة ومبدأ ترسيبها وكذلك آليات نموها بالإضافة 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 :

إن مجال الطبقات الرقيقة واسع جدا وذو أهمية بالغة حيث كان لهذا المجال العديد من التطورات نتيجة وفرة الدراسات المتعلقة به، لذا تتابعت الدراسات لمعرفة خواص المادة التي عادة ما تكون بشكل شرائح رقيقة، و التي احتلت مكانا بارزا في البحوث النظرية والتطبيقية لفيزياء الجسم الصلب [5].

شهد مجال الأغشية الرقيقة تقدما كبيرا على يد عدد من العلماء[6]:

- ففي عام 1852 قام كل من العالمان (Bunsen and Grove) بتحضير طبقة رقيقة معدنية بطريقة التفاعل الكيميائي (Chemical Reactive).
- عام1857 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)،(Jamin) و (Fazeau)، وبالنسبة إلى الجانب النظري فقد درس 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 الالكترونيات 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 [8,7].

II-1-2 مفهوم الأغشية الرقيقة:

من حيث المبدأ فإن الطبقة الرقيقة لمادة معينة هي ترتيب لعناصر هذه المادة في بعدين (مستوي) بحيث يكون البعد الثالث صغير جدا من رتبة النانومتر ولا يتعدى ميكرومتر واحد، يعرف هذا البعد بالسمك والذي يعطي الخاصية الأولى للطبقة الرقيقة لذلك فإن تأثير الواجهات (السطوح) سوف يلعب دورا هاما في الخواص الفيزيائية للمادة [9].

أما الخاصية الأساسية للطبقة الرقيقة هي: أياً كان الإجراء المستخدم لتصنيعها تكون الطبقة الرقيقة دائما مكملة للدعم الذي تبنى عليه الركيزة، وبالتالي سيكون من الضروري أخذ هذا الأمر بعين الإعتبار. الحقيقة الرئيسية في التصميم هي أن الركيزة تؤثر بقوة على الخصائص البنيوية للمادة المرسبة فيها، وهكذا فإن طبقة رقيقة من نفس المادة ومن نفس السمك قد تكون لها خواص فيزيائية مختلفة اختلافا جوهريا اعتمادا على ما إذا كانت تترسب على ركيزة عازلة غير متبلورة أو بلورية أحادية [10]، ولأنها رقيقة وهشة (سهلة الكسر) يجب ترسيبها على مادة صلبة مثل الزجاج، السيليكون، الأملاح أوالبوليميرات.

تملك الأغشية الرقيقة خصائص ومميزات لا تكون متوفرة في تراكيب المواد الأخرى، فحقيقة سمكها المتناهي في الصغر وكبر نسبة السطح إلى الحجم منحتها تركيبا فيزيائيا فريدا يضاهي تركيب أحادية البلورة أحيانا، ويفوقها أحيانا أخرى. إذ تمكن الطبقات الرقيقة من توفير خواص الحجم على سطوح رقيقة بالتالي تمكن من الإقتصاد في استخدام المواد مقابل الحفاظ على الخواص الفيزيائية التي يوفرها الحجم [5].

II-1-3 إستخدامات الأغشية الرقيقة:

أُستخدمت الأغشية الرقيقة في المجالات العلمية والتقنية وكانت للتطبيقات العملية المختلفة أثرا واضحا ومن هذه التطبيقات [11]:

- **التطبيقات الالكترونية:**

تم استثمار الأغشية الرقيقة في صناعة المتسعات (Capacitors)، الثنائيات، الدوائر المتكاملة (Integrated Circuits) والمقاومات (Rectifiers) وأقطاب التوصيل. كما أُستخدمت 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.

- **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 [12].

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) أوتتفاعل كيميائيا معها، حيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أوجزيئات وقد تكون ذرات، أما بالنسبة لوسط النقل فقد يكون صلب، سائل، غازي أوفي الفراغ [10]:

- **حالة وسط النقل الصلب:** في هذه الحالة تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل طبقة رقيقة، غالبا ما يكون الحصول على شريحة رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعبا للغاية.
- **حالة وسط النقل السائل:** تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبيا، وكمثال على هذا طريقة الحمام الكيميائي.
- **حالة وسط النقل الغازي أو في الفراغ:** يعتبر هذا الوسط الأكثر استخداما في مختلف طرق الترسيب مثل الترسيب الكيميائي للأبخرة، ويختلف الوسط الغازي عن وسط الفراغ في قيمة المسار الوسطي الحر (المسار بين تصادمين).

تعد عملية تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على شرائح جيدة ذات التصاق جيد بالركيزة، وتستخدم عدة تقنيات وأساليب لتحقيق هذه الأغراض [7]. لذلك فإنه لتحقيق عمليات الترسيب المختلفة يجب تحديد الخصائص التالية [9]:

- الوسيط الناقل (صلب، سائل، غاز أوفي الفراغ).
- طبيعة جزيئات الطلاء (الذرات، الجزيئات والأيونات).
- طريقة ادخال 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 صغيرا جدا بين مادة الركيزة ومادة الغشاء حيث لا يحدث تفاعل كيميائي بين الركيزة والغشاء في درجات حرارة عالية [13].

- **درجة حرارة الركيزة:** عند وصول الذرات المراد توضعها على الركيزة تتعرض هذه الذرات إلى عدد من العمليات الحركية تتضمن الاهتزاز والتطاير والتنوية 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 تنوية، 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 [13].

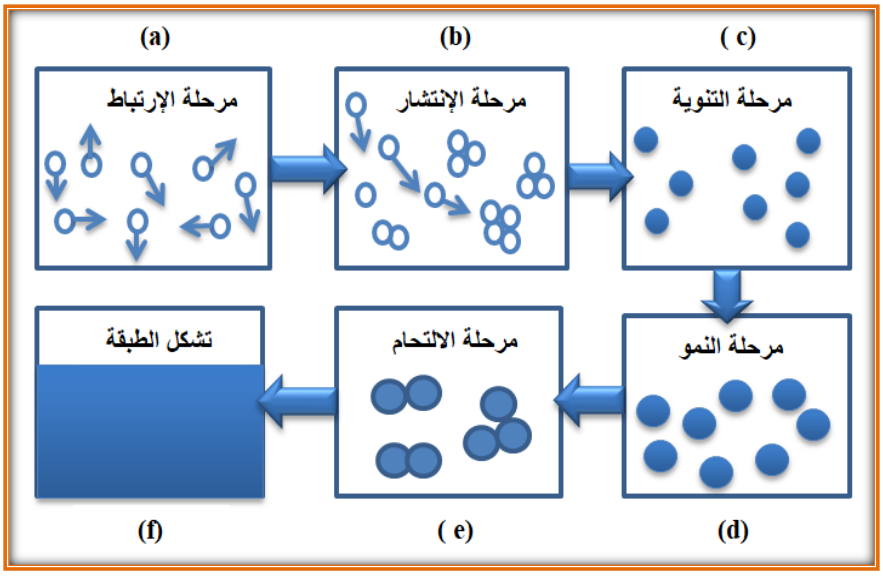
- **تأثير موقع الركيزة ومساحتها:** إن الركائز المتواجدة فوق الهدف مباشرة تحصل على أعلى توضيع ممكن ويكون الغشاء أكثرها ثخانة وتقل ثخانة الغشاء تدريجيا مع إبعاد موقع الركيزة عن الهدف.

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 [14].

II-1-6 مراحل تشكل الأغشية الرقيقة:

يمكن أن تختصر في ستة خطوات:

1. **التوافق (التكيف) الحراري:** أي أن تكون الركيزة مهيأة حراريا لاستقبال (التقاط) الذرات المصطدمة، حيث أن الالتقاط يحتاج لدرجة حرارة مناسبة والذرات المصطدمة ينبغي أن تفقد ما فيه الكفاية من الطاقة الحركية حتى تستطيع أن تستقر على السطح، فالركيزة لا تملك طاقة حركية وطاقة الذرة تصرف [15].
2. **الإرتباط:** هناك عملية تنافسية بين الذرات المرتطمة بالسطح أثناء عملية توضيعها وبين عملية انتزاع هذه الذرات عن السطح، والتوضيع يحدد من خلال معدل التوضيع، في حين الانتزاع يحدد من خلال درجة حرارة الركيزة وتواتر الذرات.
3. **إنتشار السطح :** بعد ارتباط الذرات بالسطح تتشكل عليه عناقيد مستقرة وقابلة للنمو فهي تمثل عامل جذب وبالتالي سيتشكل الغشاء، وحتى تتم عملية نمو هذه العناقيد تسقط الذرات على السطح و تتدحرج وتأخذ مناحي انتشار، وتتجه نحو العناقيد لتنمو وتتحول لغشاء رقيق.
4. **عملية التنوية:** وهي عملية تشكل العنقود والتي يعرقلها وجود معدل انتزاع يعيق تشكل العنقود، أما الذي يخفض عملية الانتزاع ويحث على تشكل عنقود بشكل سريع هو كون سطح الركيزة غير مستوي أو يحوي على بعض النتوءات تؤدي إلى عرقلة تدحرج الذرات على السطح وبقائها زمنا كافيا لتتجمع وتشكل عنقود.
5. **نمو الجزر:** وهو نمو العناقيد لتتحول إلى غشاء.
6. **اتحاد الجزر مع بعضها:** ويتم بمغادرة الذرات والجزر الصغيرة باتجاه الكبيرة وابتلاع العناقيد الصغيرة التي تتحرك بعشوائية من قبل الكبيرة [16].



الشكل (II-1): رسم تخطيطي يوضح مراحل تشكل الأغشية الرقيقة [17].

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 [18]:

- توليد النوع المناسب من الذرات أوالجزيئات أوالأيونات.
- نقل هذه الأنواع إلى الركيزة خلال الوسط.
- تكثيفها على الركيزة إما مباشرة وإما كيميائيا وإما بعملية كهروكيميائية لتشكيل المادة الصلبة.

وقد تم التأكد بالتجربة أن اختلاف الطرائق المستخدمة في التحضير تسبب اختلافا في بعض خواص الأغشية [19]. ومن الطرائق المستخدمة في تحضير الأغشية الرقيقة ما يلي:

II-2-1 الطرق الفيزيائية:

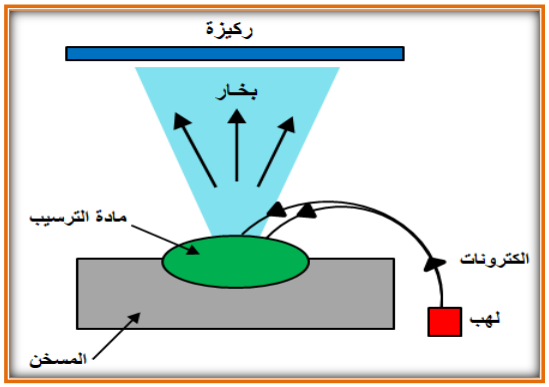
من أهم الطرق الفيزيائية التي تستخدم في تحضير الشرائح الرقيقة هي:

II-2-1-1 الترسيب الفيزيائي للأبخرة (PVD):

تعتمد تقنية الترسيب الفيزيائي للأبخرة على عملية التبخر الحراري للمواد تحت ضغط منخفض، كما تمتاز بعدة مميزات، فهي تعد من التقنيات الغير ملوثة، كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة وسهلة المراقبة. ومن بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استعمالا طريقة التبخير في الفراغ والترذيذ [20]:

- **التبخير الحراري في الفراغ (Thermal Vacuum Evaporation):**

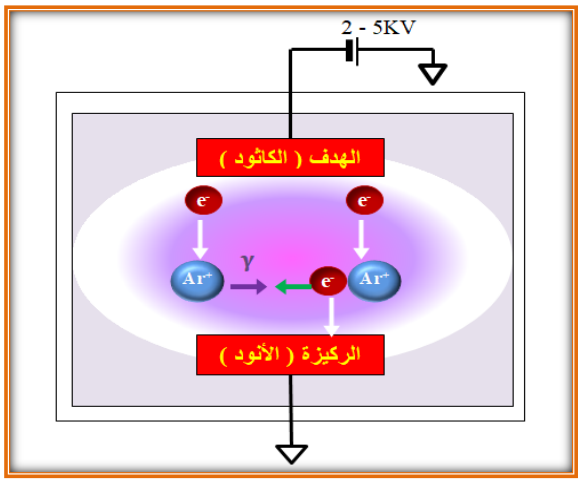
تعد هذه الطريقة من الطرائق المناسبة التي يمكن بواسطتها الحصول على خواص جيدة للغشاء المتكون، إذ تحضر الأغشية بوضع المادة المراد تبخيرها في حويض (Boat) تحت ضغط واطئ جدا أقل من (10^{-2} Torr)، إذ تختلف هذه الضغوط باختلاف المواد المستخدمة لتحضير الأغشية، ثم تسخن المادة إلى درجة الانصهار وذلك بإمرار تيار كهربائي عالي الشدة، ونتيجة لذلك تتبخر المادة وتترسب على القاعدة مكونة الغشاء الرقيق، وتعد هذه الطريقة ملائمة لتبخير أكثر المعادن وأشباه الموصلات [21].



الشكل (II-2): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير(Evaporation)[10].

- **الترذيذ (Sputtering):**

في هذه الطريقة تقصف المادة المراد تحضير الغشاء منها بجسيمات دقيقة ذات سرعات عالية، إذ أن السرعات العالية لهذه الجسيمات تؤدي إلى انطلاق الذرات واستقرارها على القاعدة مكونة بذلك الغشاء الرقيق، وعندما تكون الجسيمات القاصفة أيونات موجبة، فالطريقة عندئذ تعرف بطريقة الترذيذ السالبة (D.C.Sputtering). من مميزات هذه الطريقة أن الأغشية المحضرة تكون شديدة الالتصاق بالقاعدة وبالإمكان الحصول على أغشية رقيقة ذات مساحات كبيرة ومتجانسة [22].



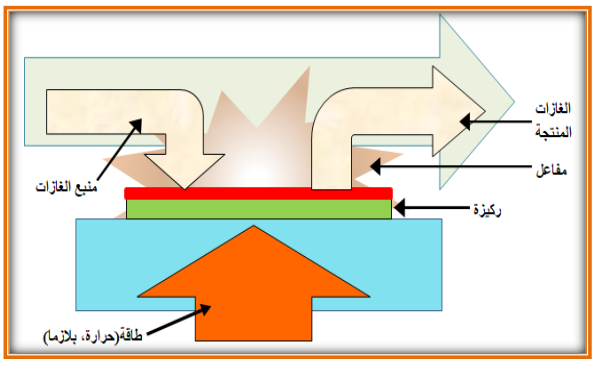
الشكل (3-II): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة الترذيذ (D.C.Sputtering)[9].

2-2-II الطرق الكيميائية:

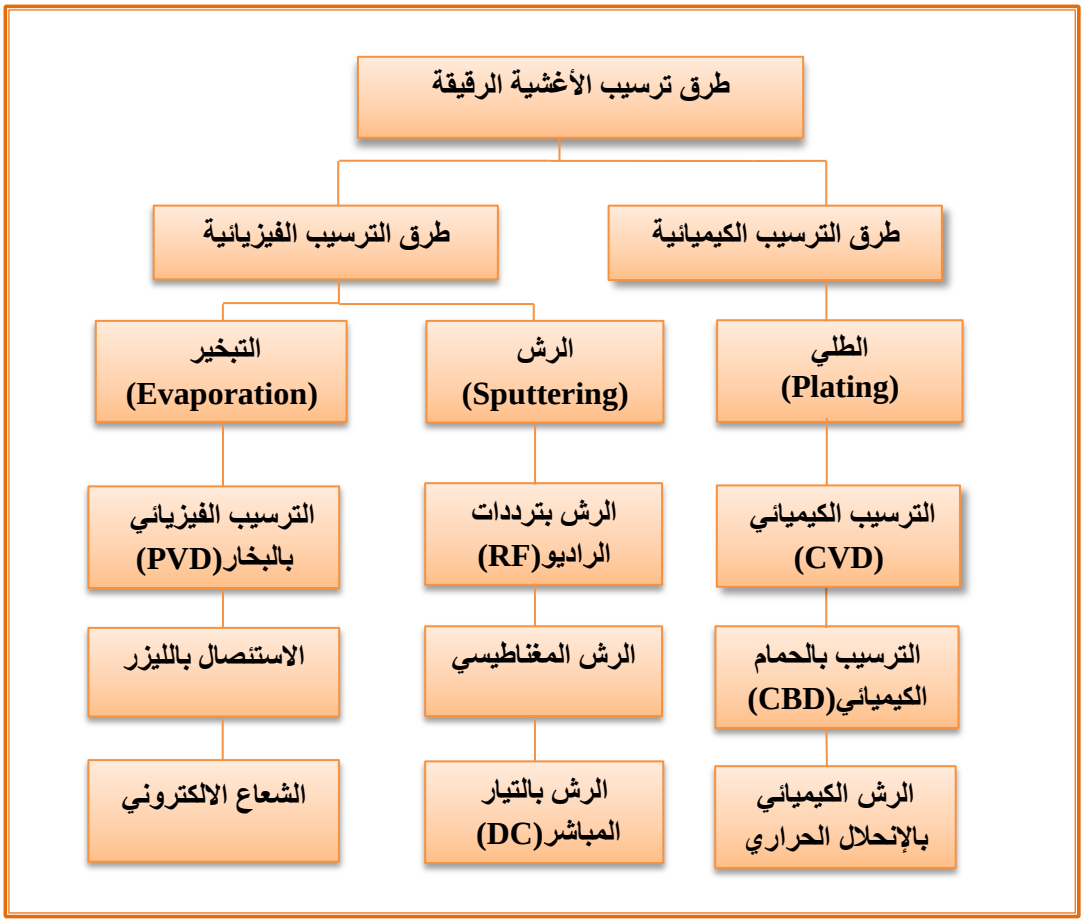
تعتمد هذه الطرق على تحضير الأغشية للمواد من محاليلها أومحاليل مركباتها، ومن هذه الطرق [23]:

1-2-2-II الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD):

تستخدم هذه الطريقة للحصول على أغشية رقيقة نقية من المعادن وأشباه الموصلات والعوازل وذلك من خلال تبخير المادة من مركب متطاير(Volatile Compound)، يتفاعل بخار المادة مع غازات أو سوائل أو مع أبخرة أخرى على القاعدة المراد ترسيب الغشاء عليها، وينتج عن هذا التفاعل نواتج غير متطايرة تترسب تدريجيا (ذرة بعد ذرة) على القاعدة مكونة غشاء رقيقًا [24].



الشكل(4-II): رسم يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي(CVD)[25].



الشكل (II-5): مخطط يوضح التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [26].

II-2-3 عوامل إختيار تقنية الترسيب:

إن اختيار طريقة ترسيب الأغشية الرقيقة مرتبط بصورة أساسية بالنوعية المطلوبة للأغشية وغرض إستخدامها. ومن العوامل التي تحدد اختيار تقنية الترسيب [27]:

- طبيعة المادة المراد ترسيبها والسمك المطلوب.
- الخصائص النوعية للركيزة و مدى التصاق طبقة المرسبة.
- مجال استعمال الغشاء و كلفة تحضيره و إعادة الإنتاج.

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

تعددت طرائق تحضير الأغشية الرقيقة بزيادة التطور العلمي التكنولوجي وتطورت وتعقدت الأجهزة المستخدمة في تحضيرها، وازدادت تبعا لذلك كلفة التحضير والتي تشكل عائقا كبيرا أمام الحصول على أغشية رقيقة وبكلفة اقتصادية مقبولة، هنا برزت طريقة الحمام الكيميائي كوسيلة أثبتت نجاحها لتفادي هذه العقبات وإعطاء نتائج جيدة في مجال الأغشية الرقيقة [17].

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

تعد تقنية ترسيب الشرائح بالحمام المائي(CBD) واحدة من أقدم طرق الترسيب، ففي عام 1835 حضّر العالم (Liebig) أول ترسيب للفضة من أجل الحصول على مرايا فضية مستعملا تقنية المحلول الكيميائي[28]. كما تم الحصول على أولى الشرائح لمركبات أشباه الموصلات باستخدام تقنية الحمام المائي انطلاقا من: ثيوسلفات، نترات الرصاص، كبريتات النحاس وطرطرات الانتيموان على ركائز مختلفة لتعطي شرائح: PbS,CuS, SbS [29]. وفي سنة 1919 تم ترسيب أولى الشرائح الرقيقة من الـ PbS باستخدام الحمام المائي. إضافة على هذا فإن الأفكار الأساسية لترسيب هذه الشرائح، وأيضا نتائج الاعمال والبحوث في هذا الميدان كانت تنشر بانتظام في المجلات العلمية المتخصصة. أما سنة 1982 فكانت نقطة بداية لارتفاع مذهل في الاهتمام بالطبقات الرقيقة من الـ PbS ، حيث تحول عدد كبير من الباحثين إلى هذا المجال وبدأ بعض التقدم المثير للاهتمام يظهر في المجلات المتخصصة منذ سنة 1991. من بين المركبات التي تم النجاح في تحقيقها: Sb_2S_3 ,Bi_2S_3 ,PbS, SnS ,ZnS ,CdSe ,CdS و CuS[30].

II-3-2 مبدأ ترسيب تقنية الحمام الكيميائي:

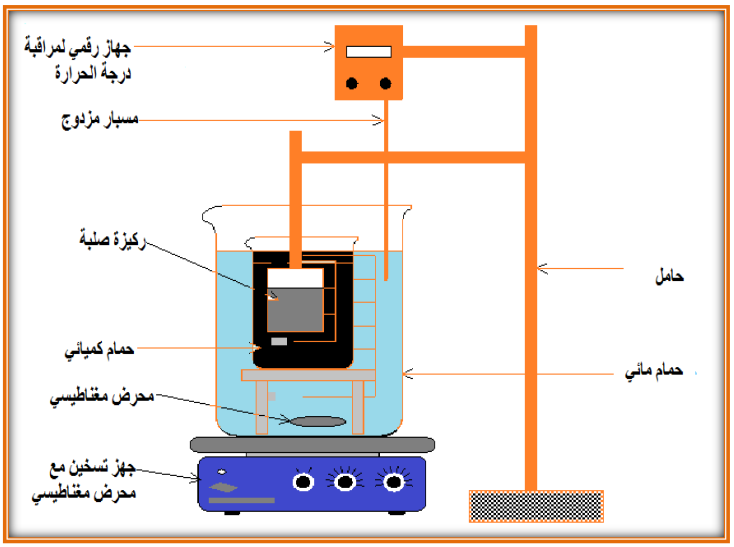
من المواد التي يمكن ترسيبها بواسطة الحمام الكيميائي(CBD) هي المركبات التي تستوفي الشرطين التاليين [31]:

1. يمكن تشكيل المركب عن طريق الترسيب البسيط، حيث يرتبط هذا الترسيب بتكوين مركب متكافئ يتكوّن 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 ترسب PbS) ، هذا الأيون يجب أن ينتج ببطء نسبيا (لمنع الترسيب المفاجئ)، وإذا كان التفاعل من نوع التحلل المركب، فيجب أن يحدث تحلل المركب المعدني بالمثل ببطء نسبيا.

يعتمد مبدأ هذه التقنية على ترسب طبقة رقيقة على ركيزة صلبة مغمورة جزئيا في محلول كيميائي يحتوي هذا الأخير على عناصر التفاعل (شوارد معدنية ومصدر شالكوجيني). تتم هذه العملية بواسطة ترسُّب جسيمات متناهية الصغر نتيجة تفاعل كيميائي بطيء، ويكون في حمام مائي في درجات حرارة معتدلة (T <100°C). حيث تمكن هذه التقنية من التحكم بسهولة في سمك الطبقة المترسبة عن طريق التحكم في درجة حرارة الحمام أو في الشروط التجريبية الأخرى [32].

على سبيل المثال يمكن الحصول على طبقة رقيقة من الـ PbS باستخدام ملح الرصاص (Pb) في المحلول، مع إضافة مصدر لأيونات الكبريتيد مثل (H_2S أو Na_2S) 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[30].

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



الشكل (II-6): يوضح تركيبة بسيطة لترسيب طبقات رقيقة بطريقة الحمام الكيميائي [33].

في طريقة الحمام المائي من المهم مراقبة سرعة التفاعل، لأن الحركية البطيئة تسمح للبلورات أن تتشكل تدريجيا 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، الأكثراستخدامًا لها قوة تعقيد وسطية، لأن قوة ضعيفة للغاية ترسب الهيدروكسيد، وقوة قوية جدًا تمنع أي ترسيب. في هذه الحالة المعقدات الأكثر استخدامًا هي الأمونيا وثلاثي إيثانول-أمين (TEA) [30].

II-3-3 مزايا تقنية الحمام الكيميائي [34]:

- ✓ 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، البوليمرات، السيراميك) لأنها ترسب بدرجات حرارة منخفضة (اقل من $90\ C^{\circ}$)، وعلى نقيض ذلك في الرش الكيميائي الحراري أو التبخير في الفراغ تستخدم عدد محدود من الأرضيات التي تستطيع أن تقاوم ارتفاع درجات الحرارة أوالتآكل الكيميائي الحراري.
- ✓ تتكيف على نطاق واسع في إعداد المواد الضوئية لجميع أنواع التطبيقات الإلكترونية البصرية.

العيب الرئيسي للترسب بالحمام الكيميائي هو ترسب المواد على جدران الحاوية والترسب في المحلول [35].

II-3-4 آليات الترسيب الكيميائي (CD):

يمكن تقسيم آليات عمليات الترسيب الكيميائي (CD) إلى عمليتين مختلفتين: تشكل المركب المطلوب بواسطة التفاعلات الأيونية التي تضمن الأيونات الحرة، وتفكك المركب المعدني المعقد. كما يمكن تقسيم هاتين الفئتين أيضا إلى: تشكل جزيئات مفردة معزولة تتجمع في النهاية وتشكل بلورة أو جسيم، طور صلب كمرحلة وسطية وعادة ما يكون هيدروكسيد المعدن. نعتبر أولاً المسارات التي تشمل الأيونات الحرة ونؤجل الطرق التي يتفكك فيها المركب المعدني المعقد [36].

لتشكيل غشاء مرئي من PbS، يجب أن يتم اختيار الشروط بحيث يتم منع الترسب الكتلي على نطاق واسع أو على الأقل تباطؤه بشكل كبير وذلك بإضافة عامل معقد، مما يسمح بتشكيل كبريتيد معدني ببطيء. إن تشكيل الغشاء يعتمد على تشكل أيونات S^{2-} بشكل أساسي بواسطة آليات التفاعل التي تؤدي إلى نمو الطبقة عن طريق التحكم في حركية الترسيب و تكوين المادة المركبة و يمكن تقسيمها إلى أربعة فئات [37]:

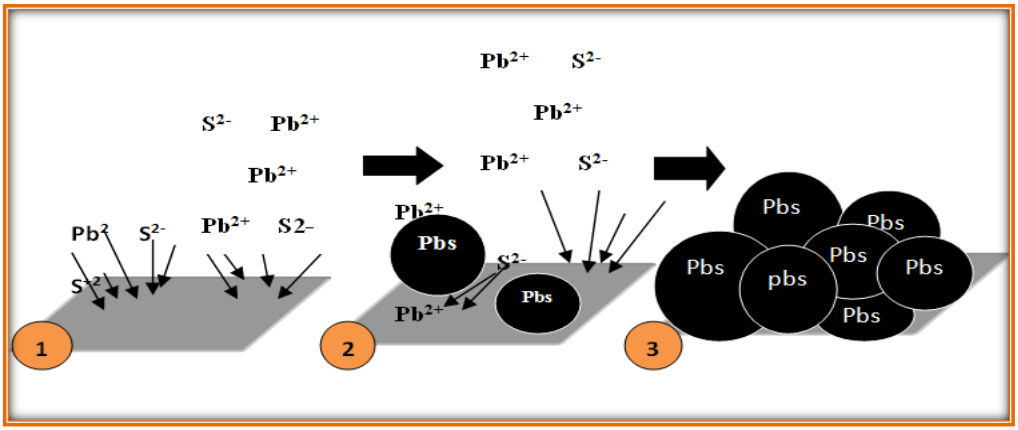
- آلية أيون- بأيون.
- آلية مجموعة هيدروكسيد.
- آلية العنقود.
- آلية التحلل المعقدة.

II-3-4-1 آلية ترسيب أيون- بأيون:

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

$$Pb^{2+} + S^{2-} \longrightarrow PbS \qquad (1\text{-II})$$

إذا كان الجداء الأيوني $[Pb^{2+}].[S^{2-}]$ يفوق جداء الذوبان K_{SP} (K_{sp} (PbS) $=10^{-28}$) عندئذ يتم تجاهل المشاكل الحركية للتنوي، 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 الترسب، وبما أنه يمكن التحكم في تحلل مصادر الشالكوجين عبر نطاق واسع جداً، كما يمكن كذلك التحكم في معدل تكوين PbS بشكل جيد.



الشكل (II-7): رسم تخطيطي يبين مراحل آلية أيون- بأيون [38].

1. إنتشار 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.

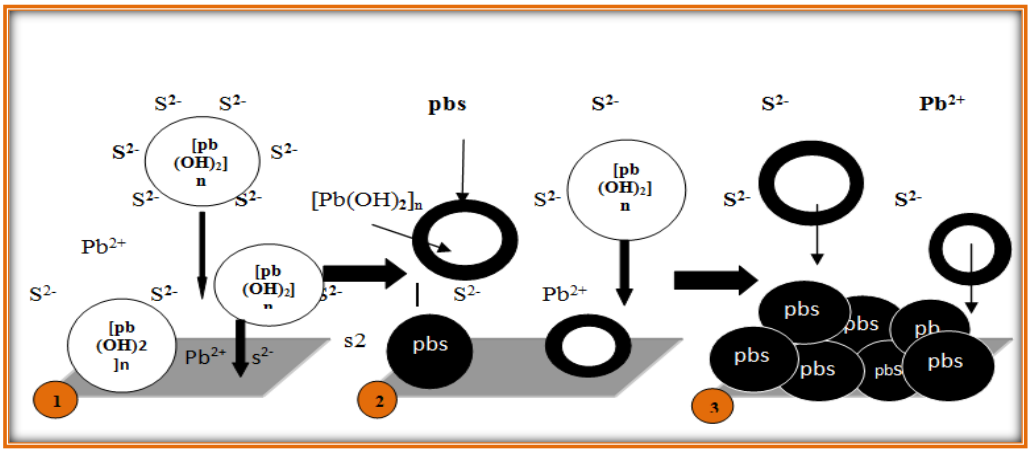
II-3-4-2 آلية مجموعة هيدروكسيد:

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

$$Pb^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Pb(OH)_2 \qquad (2\text{-II})$$

$$Pb(OH)_2 + S^{2-} \longrightarrow PbS + 2OH^- \qquad (3\text{-II})$$

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-8): رسم تخطيطي يبين مبدأ نمو الكتلة العنقودية لـ PbS [38].

1. تتجه الغرويات هيدروكسيد الرصاص إلى سطح الركيزة وتتفاعل مع أيونات الكبريتيد.
2. أيونات الكبريتيد تحل محل OH-ions حتى اكتمال التحويل من$Pb(OH)_2$ إلى PbS .
3. تشكل طبقة تتكون عادة من بلورات ذات أبعاد مماثلة.

II-3-4-3 آلية العنقود :

في هذه الآلية لا يتفاعل الأنيون الحر بشكل مباشر، حيث يتم تكوين مرحلة صلبة وتشكل مركب وسيط مع كاشف " تشكيل الأنيون ". على سبيل المثال PbS يتم إعطاؤه كـالآتي:

$$Pb(OH)_2 + (NH_2)_2CS \rightleftharpoons Pb(OH)_2.SC(NH_2)_2 \quad (4\text{-II})$$

$Pb(OH)_2$ هو جزيء واحد في مجموعة المرحلة الصلبة، هذا المركب أو واحد مشابه يحتوي أيضا على روابط الأميين، ثم يتحلل إلىPbS :

$$Pb(OH)_2 + SC(NH_2)_2 \longrightarrow PbS + CN_2H_2 + 2H_2O \quad (5\text{-II})$$

أي أن رابطة S-C من الثيوريا تكسر، تاركة S إلى Pb.

II-4-4-3 آلية التحليل المعقدة:

تم اقتراح هذه الآلية في حالات التعقيد القوي بين مركب الشالكوجين وأيون المعدن (على سبيل المثال ما يحدث بين ثيوسلفات وCu.Hg.Ag)، يفترض أن الرابطة الثانوية الضعيفة تتكسر بسهولة أكثر من رابطة المعدن - شالكوجين القوية جدًا. وبالتالي فإن الأنواع المعقدة كيميائيا التي تحتوي على كل من المعدن و الكبريتيد سوف تتحلل لتشكيل الكبريتيد الثنائي.

الخلاصة:

تضمن هذا الفصل نظرة عامة حول الأغشية الرقيقة تمثلت في مفهومها، مراحل تشكلها وإستخداماتها وكذا أهم تقنيات الترسيب بنوعيها الفيزيائية والكيميائية، بالاضافة إلى مميزات وأهمية كل تقنية بما فيها تقنية الحمام الكيميائي (المتبعة في هذه الدراسة)، حيث سلط الضوء على التقنية الأخيرة من خلال تعريفها وذكر مبدأ عملها ومميزاتها وآليات ترسيبها. هنا يتضح أن طرق الترسيب عديدة ومختلفة ولا يمكن تفضيل واحدة عن الأخرى بحيث كل واحدة منها تؤدي الغرض المناسب الذي جعلت من أجله.

مراجع الفصل الثاني

[1]G. Hass, R. E. Thun, "Physics of thin Films", Academic Press, New York, (1966).

[2] K.L. Chopra, "Thin Films Phenomena", McGraw-Hill Book Company, New York, (1969).

[3] K. L. Chopra, I. Kaur, "Thin Film Device Applications", Plenum press, New York, (1983).

[4] H. A. Macleod, "Thin Film Optical Fillers", 3rd edition, (2001).

[5] F. J. Yusta, M. L. Hitchman and S. H. Shamlian, "CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electro-chemical applications", Mater. Chem., vol7, p1421, (1997).

[6] K. D. Leaver, "Thin Films", Wykeham Publications London (L.T.D) London, (1971).

[7] O. Daranfad, " Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique ", Thèsede Magister, Université Mentouri Constantine.

[8] R. Bachelet, " Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques ", Thèse de doctorat, Université Limoges, (2006).

[9] S. Abed, "Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par spray pyrolyse", Thèse de Magister, Université Mentouri-Constantine.

[10] A. Rahal, " Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires ", Thèse de Magister, Université d'El Oued, (2013).

[11] A. S. Jabbar, "A Study of Some Physical Properties of (Cd) Films deposited by locally fabricated D.C. Sputtering", University of Technology, (2006).

[12] L. Eckortova, "Physics of Thin Films ", Plenum press, (1977).

[13] E. Cetinorgu, S. Gold smith, R.L. Boxman, "Influences of Annealing on the physical properties of filtered vacuum are deposited in the oxide thin film ", journal of noncrystalline solids, vol.353, pp.25, 5- 2602, (2007).

[14] K. Matras-Postolek, University of Applied Sciences Department of Chemical Engineering Steinfurt/Muenster, (2009).

[15] بان خالد محمد، "مجلة الهندسة والتكنولوجيا"، المجلد 29، العدد16، (2011).

[16] C. Kittle, "Introduction to Solid State Physics", John Wiley and Sons, Inc.,7th edition, (1997).

[17] ردينة صديق عبد الستار الدليمي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Ni_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري" ، رسالة ماجستير، جامعة ديالي، (2011).

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

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

[20] M. Amara Saâd, "Caractérisation optique et structurale des couches minces d'oxydes complexes pour applications photoniques ", Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, (2015).

[21] A. Tribble, "Electrical Engineering Materials and Devices", University of

Iowa, (2002).

[22] E. Salonen, "Swift chemical sputtering of amorphous hydrogenated carbon",

Physical Review, vol. 63, no. 19, P. 195, (2001).

[23] M. Krunks, "Thin Films for Photovoltaics by Chemical Methods", Tallinn University of Technology, Estonia, (2004).

[24] T. Maruyama, and T. Kanagawa, "Electro chromic Properties of Niobium Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition", Journal of the Electrochemical Society, vol. 141, no.10, PP. 2868, (1994).

[25] B. Ahmed, " Etude des couches minces du monoxyde de nickel NiO", Thèse de Magister, Université d'Oran, (2014).

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

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

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

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

[30] 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, Université Frères Mentouri Constantine, (2015).

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

[32] H. Lekiket, "Elaboration et caractérisation des films ZnS par Bain Chimique", Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine, (2016).

[33]L. Beddek, "Elaboration et Caractérisation de Couches Minces PbS Destinées aux Détecteurs Infrarouges", Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine 1, (2016).

[34] 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).

[35] 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).

[36] K. Bector, " Effects of Cu-Doping on PbS Thin Films ", These of Masters, Thapar University, India, (1956).

[37] G. Hodes, "Chemical Solution Deposition of Semiconductor Thin Films", Marcel Dekker, (2003).

[38] 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

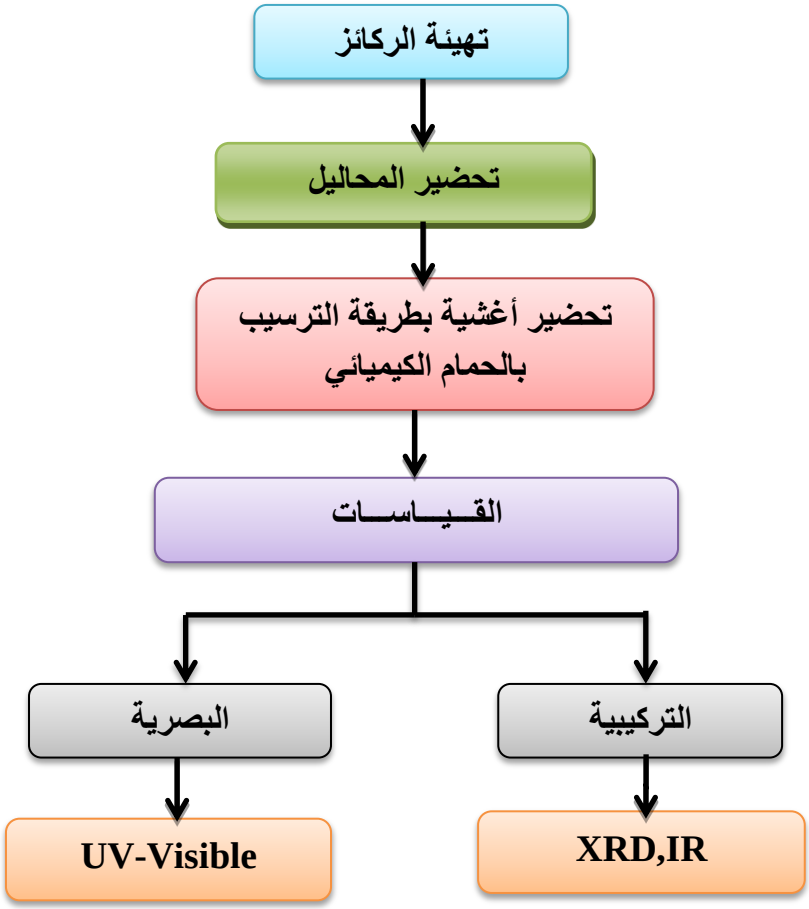
و

طرق المعاينة

III- الفصل الثالث: التركيب التجريبي وطرق المعاينة

تمـهيد:

يتضمن هذا الفصل وصفاً لطريقة الحمام الكيميائي المستعملة في تحضير أغشية كبريتيد الرصاص في درجات حرارة مختلفة وفي أزمنة متباينة، ابتداء من وصف المنظومة إلى ذكر المراحل التي مرت بها عملية الحصول على غشاء ذي مواصفات جيدة، كما سيتم التطرق للأجهزة المستعملة (التقنيات) في عملية فحص وتشخيص هذه الأغشية. تكمن أهمية تقنيات تحليل الطبقات الرقيقة في تحديد خصائص المواد ومعرفة العديد من الثوابت المميزة لها، ولهذا سوف يتم التطرق إلى لمحة عن التقنيات المستخدمة لمعاينة الطبقات الرقيقة لكبريتيد الرصاص المرسبة بتقنية الحمام الكيميائي المستخدمة في هذه الدراسة. وفيما يلي مخطط يبين الخطوات المتبعة في الجزء العملي:

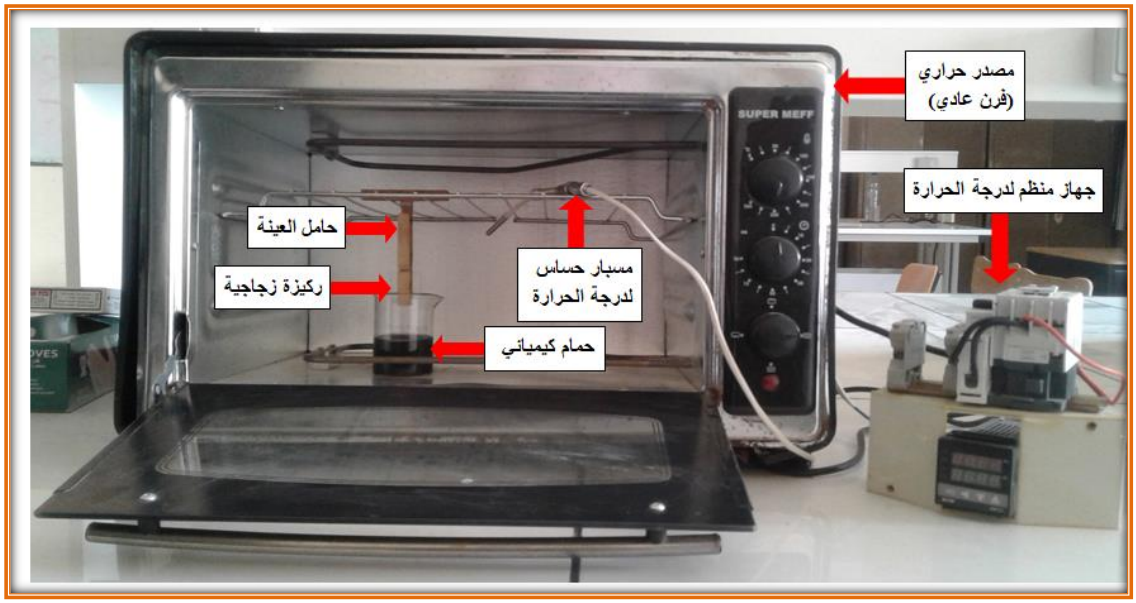


الشكل (III-1): مخطط يوضح الخطوات المتبعة في الجزء العملي لهذه الدراسة.

III-1 منظومة الترسيب بالحمام الكيميائي:

III-1-1 التركيب التجريبي:

تم تحضير التركيب التجريبي الموضح في الشكل (III-2) بجامعة الوادي في مختبر تنمية تكنولوجيا موارد الصحراء **(VTRS ;valorisation et technologie de ressources sahariennes)**، حيث أُنجز هذا التركيب من عناصر بسيطة أدخلت عليها تحسينات لضمان شرائح متجانسة وذات التصاق جيد بالركيزة.



الشكل (III-2): التركيب التجريبي لترسيب الأغشية الرقيقة " تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي".

تتكون منظومة الترسيب بالحمام الكيميائي من أدوات بسيطة ومتوفرة محليا، ويمكن من خلالها ترسيب أغشية رقيقة على أرضيات مختلفة (ركائز زجاجية في هذا العمل)، الشكل (III-2) يبين أهم الأجزاء الرئيسية المكونة للمنظومة وهي:

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

III-2 تحضير الأغشية الرقيقة من الـ PbS:

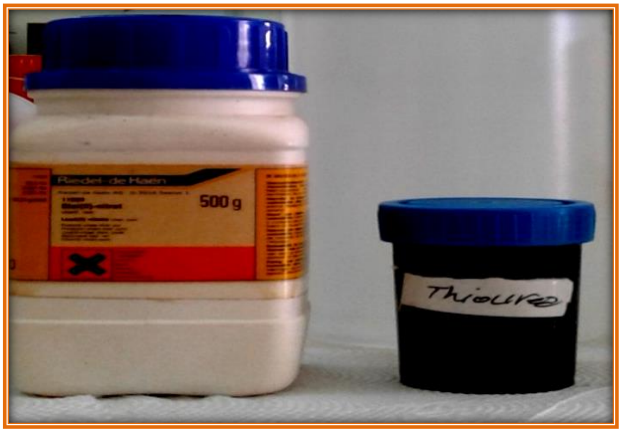
تمر عملية تحضير الأغشية الرقيقة بالمراحل الآتية:

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

III-2-1 المصادر:

المصدر هو المركب الكيميائي الذي يحتوي على أحد مكونات الطبقة المحضرة (Pb,S)، ولإعداد محلول الترسيب تم توفير مصدرين وعامل معقد كما يلي:

- ✓ **نترات الرصاص $Pb(NO_3)_2$:** كمصدر لـ Pb وهي عبارة عن مركب لاعضوي موجود بالطبيعة في صورة بلورات عديمة اللون أو مسحوق أبيض وهو على عكس العديد من أملاح الرصاص فانه يكون سريع الذوبان في الماء و ذو وزن جزيئي(331,2 g/mol).
- ✓ **الثيوريا $CS(NH_2)_2$:** كمصدر لـ S تكون بشكل بلورات بيضاء لامعة سريع الذوبان في الماء و ذات وزن جزيئي (76g/mol).
- ✓ **المركب (Triethanolamine):** ثلاثي الإيثانول-أمين وهو عبارة عن سائل عديم اللون يتم استخدامه كعامل معقد.



الشكل (III-3): مادتي نترات الرصاص والثيوريا.

في الجدول الموالي بعض الخصائص الفيزيوكيميائية المهمة للمصادر المستخدمة.

الجدول(III-1): يوضح بعض الخصائص الفيزيوكيميائية للمصادر المستخدمة [1].

المـــــادة	نترات الرصاص	الثيوريا	Triethanolamine ثلاثي ايثانول- أمين
المظهر	بلورات بيضاء	بلورات بيضاء	سائل لزج عديم اللون
الصيغة الكيميائية	$Pb(NO_3)_2$	$CS(NH_2)_2$	C_2H_7NO
الحالة الفيزيائية	صلب (مسحوق)	صلب(مسحوق)	ســـائل
الكتلة المولية (g/mol)	331.2	76.12	61.08
الكثافة (g/cm^3)	4.53	1.640	1.016

III-2-2 تهيئة الركائز الزجاجية:

❖ **إختيار الركيزة:**

تم استعمال قواعد زجاجية من نوع (Glass Slide Microscopic Ref 217102) أبعادها $(76\times26\times1.2)\ mm^3$ موضحة في الشكل (III-4)، حيث يعد إختيار نوعية الركيزة من بين أهم العوامل التي تساهم في نجاح عملية الترسيب، إن اختيار هذا النوع من الركائز راجع إلى وفرة الزجاج وتكلفته المنخفضة، كما يحافظ على الخصائص الضوئية للطبقة الرقيقة كونه يمتلك شفافية عالية في المجال المرئي [2].

الشكل (III-4): 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 وآثار 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 في الحمام الكيميائي المقدر بحجم كلي (50ml) حسب الخطوات التالية:

لتحضير محاليل أغشية كبريتيد الرصاص تم استخدام نترات الرصاص $Pb(NO_3)_2$ كمصدر للرصاص، و هي عبارة عن مسحوق أبيض سريع الذوبان في الماء ذو وزن جزيئي (331.2 g/mol)، تم تحضيره في درجة حرارة الغرفة وبتركيز(0.02M).

ومن خلال المعادلة (III-1) يمكن معرفة الكتلة المستخدمة [3].

$$W_t = \frac{M_{Wt} * V * M_0}{1000} \quad (1\text{-III})$$

(M_0): التركيز المولاري.

(W_t): الوزن المراد إذابته.

(M_{wt}): الوزن الجزيئي.

(V): حجم الماء المقطر بوحدة (ml).

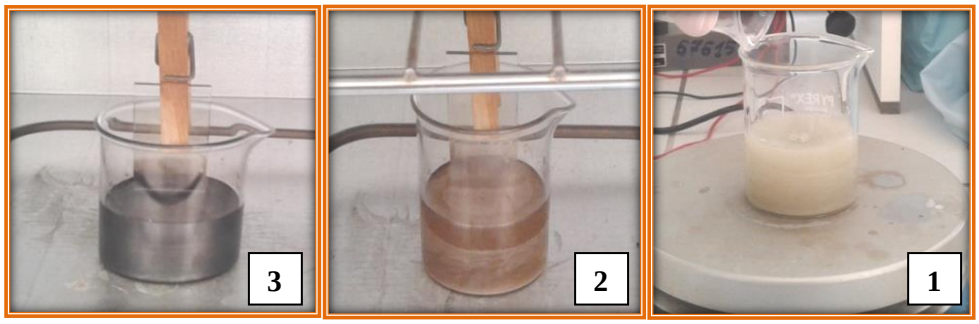
تم وزن وإذابة (0.415g) من نترات الرصاص $Pb(NO_3)_2$ في (20ml) من الماء المقطر، ووضعه على الخلاط المغناطيسي لمدة (10min) وذلك للحصول على الإذابة التامة للمادة حيث يظهر محلول رائق شفاف عديم اللون، يوضع عليه حجم (2.5ml) من محلول ثلاثي الايثانول- أمين (C_2H_7NO) تدريجيا مع الاستمرار في الخلط، هنا يتغير لون 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، وذلك بإذابة (0.380 g) منها في (27.5ml) 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 (نترات الرصاص+ ثلاثي الايثانول-أمين)، مع الخلط المستمر لضمان تجانس محلول الترسيب فيتغير اللون إلى البني .

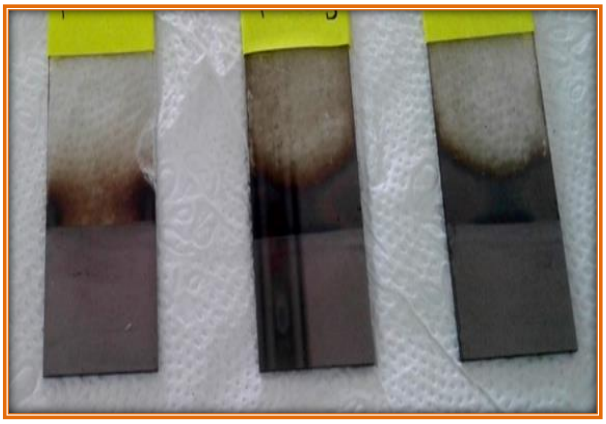
III-2-4 ترسيب المواد المطلوبة على الركائز الزجاجية:

بعد انجاز الخطوتين الثانية والثالثة 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، 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-5).



الشكل (III-5): التغيرات اللونية لمظهر محلول الترسيب مع مرور الزمن.

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



الشكل (III-6): شرائح كبريتيد الرصاص المتحصل عليها بطريقة الحمام الكيميائي.

III-3 الشروط التجريبية المتبعة في عملية الترسيب:

في هذا العمل، تم ترسيب سلسلتين من العينات تحتوي كل سلسلة على أربع شرائح، حيث تم تثبيت بعض العوامل المتمثلة في الكميات الوزنية والحجمية والتراكيز المولية للمواد والتغيير في عامل واحد فقط.

- في السلسلة الأولى تم تثبيت درجة الحرارة عند (55 °C) وتغيير عامل الزمن فقط.
- في السلسلة الثانية تم تثبيت الزمن عند (45min) وتغيير عامل درجة الحرارة فقط.

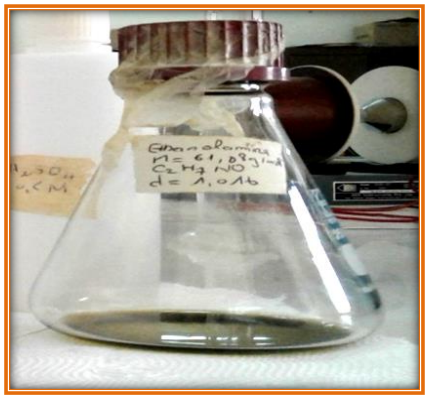
الجدول(III-2): يوضح الشروط المستخدمة في تحضير شرائح PbS لكل سلسلة بواسطة الحمام الكيميائي.

العينات	زمن الترسيب (min)	درجة حرارة الترسيب (°C)
السلسلة الأولى		
PbS_{30}	30	55
PbS_{45}	45	55
PbS_{60}	60	55
PbS_{90}	90	55
السلسلة الثانية		
PbS_{55}	45	55
PbS_{65}	45	65
PbS_{75}	45	75
PbS_{90}	45	90

III-4 آليات ترسيب كبريتيد الرصاص:

الترسيب الكيميائي للطبقات الرقيقة من PbS في المحلول يعتمد على الترسيب المتحكم به لهذا الجزيء في الحمام. جداء الذوبان للـ PbS في الوسط المائي صغير جدا [5]، لذلك يمكن التحكم في الترسيب بالتحكم في تركيز الأيونات الحرة من الرصاص المعدني Pb^{2+} أو الأيونات الحرة S^{2-}.

يتم إستخدام مادة ثلاثي الايثانول- أمين (TEA) كعامل تعقيد لتنظيم تركيز الأيونات الحرة للرصاص.



الشكل (III-7): مادة ثلاثي الايثانول- أمين.

يحدث تفاعل تشكل مركب الـ PbS وفقا للمراحل الثلاثة التالية [6]:

- في المرحلة الأولى: تفكك المركب المعدني الأولي الذي ينتج ببطء أيونات Pb^{2+}.

$$Pb(NO_3)_2.3H_2O+TEA \longrightarrow [Pb(TEA)]^{2+}+2(NO_3)^- \quad (2\text{-III})$$

$$[Pb(TEA)]^{2+} \longrightarrow Pb^{2+} + TEA \quad (3\text{-III})$$

- في المرحلة الثانية: في نفس الوقت، تفاعل بطيء آخر ينتج أيونات S^{2-} من الثيوريا، يتم تحلل الثيوريا على مرحلتين حسب التفاعلات التالية:

$$CS(NH_2)_2 + OH^- \longrightarrow SH^- + CH_2N_2 + H_2O \quad (4\text{-III})$$

$$SH^- + OH^- \longrightarrow S^{2-} + H_2O \quad (5\text{-III})$$

- في المرحلة الثالثة: تتفاعل أيونات Pb^{2+} مع أيونات S^{2-} لتشكيل جزيء PbS، الذي يستقر على الطبقة التحتية لإنشاء غشاء موحد، اعتمادا على التفاعل التالي:

$$Pb^{2+} + S^{2-} \longrightarrow PbS \quad (6\text{-III})$$

هذه التفاعلات لا تعطي وصفا مفصلا لعمليات التبادل المختلفة بين مركبات الحمام. وفقا لبعض المؤلفين تبقى آلية ترسيب PbS ليست مفهومه جيدا، على الرغم من أن العديد من المقالات قد خصصت لهذا الموضوع [8,7].

III-5 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 .

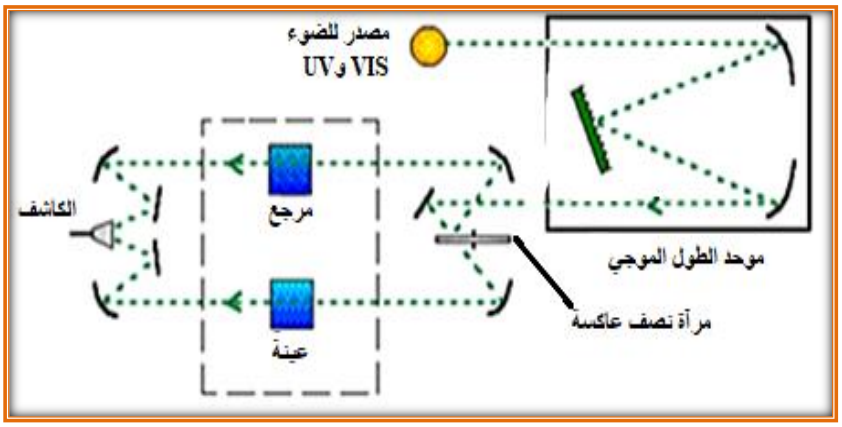
III-5-1 الخصائص الضوئية:

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

III-5-1-1 المطيافية فوق البنفسجية - المرئية:

تُميز مجالات التحليل الطيفي عموما 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.

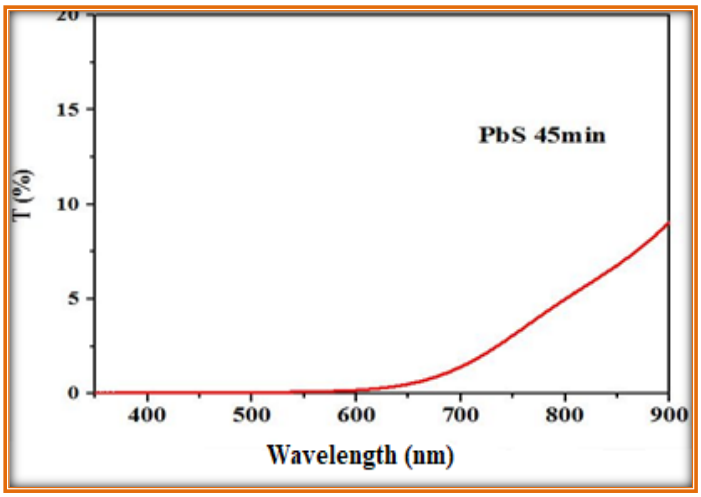
يعتمد مبدأ عمل هذه التقنية على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها، إذ أن جزء من الشعاع الساقط يُمتص أو ينفذ عبر العينة. وأن الطاقة الممتصة للضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية تسبب اضطرابات في البنية الالكترونية للطبقة الرقيقة، مما ينتج عنها انتقال للإلكترونات من مستوي طاقي أقل إلى مستوي طاقة أعلى، حيث تقع هذه التحولات الالكترونية في مجال الأشعة فوق البنفسجية ما بين nm (200- 350) وفي المجال المرئي ما بين nm (350- 800)[9].



الشكل (III-8): مخطط يوضح مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي ثنائي الحزمة [12].

يتم استخدام جهاز مضاعف الحزمة الذي يعتمد مبدأ عمله على مصدر ضوء مكون من مصباحين (التنغستن - الديوتيريوم)، كما هو موضح في الشكل (III-8). تمر حزمة الضوء الناتجة عبر موحد للطول الموجي وهذا من أجل تحديد الطول الموجي، بعد عملية معالجة الموجة بموحد الطول الموجي تنتج حزمة فوتونات في كل مرة لها طول موجي معين فتوجه هذه الحزمة نحو مرآة نصف عاكسة لتقسم حزمة الفوتونات إلى حزمتين واحدة تمر عبر العينة (زجاج مرسب عليه شريحة المادة) والأخرى تمر عبر عينة مرجعية تكون عادة من الزجاج (يستخدم الزجاج لأنه لا يمتص الضوء في المجال الطيفي)، بعد ذلك توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها [11,10].

من خلال نتائج التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية للطبقة الرقيقة يمكن رسم المنحنيات التي تمثل تغيرات النفاذية بدلالة الطول الموجي في مجال الأشعة فوق البنفسجية والمرئية، يكمن استثمار هذه المنحنيات في حساب سمك الطبقات الرقيقة وكذلك الخصائص الضوئية. يعطي المنحنى الناتج تغيرات طيف النفاذية تبعا للطول الموجي، كما هو موضح في الشكل الموالي:



الشكل(III-9): طيف النفاذية لطبقة رقيقة من الـ PbS بدلالة الطول الموجي (عملنا).

في هذه الدراسة تم إستخدام جهاز التحليل الطيفي من نوع (Shimadzu ,Model 1800) في المنطقة الطيفية nm(900-200) من أجل الحصول على طيف النفاذية الخاص بالعينة المدروسة.

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

III-1-5-2 تحديد معامل الامتصاص (α):

يُمكن 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 [11]:

$$T = exp\,(-\alpha \cdot d) \qquad (7\text{-III})$$

حيث:

T: النفاذية.

α: معامل الامتصاص.

d: سمك الغشاء الرقيق.

كما يعطى معامل الإخماد بالمعادلة التالية:

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

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

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

$$\alpha = 2.303\,\frac{A}{d} \qquad (10\text{-III})$$

حيث:

A: الامتصاصية.

III-1-5-3 تحديد الفاصل الطاقي(Eg):

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 للإنتقالات الإلكترونية المسموحة للأغشية المحضرة من خلال نموذج (Tauc)[13]:

$$(\alpha h\upsilon)^2 = B\,(h\upsilon - Eg) \qquad (11\text{-III})$$

حيث:

B: ثابت.

hυ: طاقة الفوتون(ev).

برسم منحنى تغيرات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\upsilon)$ وبتمديد المستقيم أوالمماس للمنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha h\upsilon)^2 = 0$)، نحصل على قيمة الفاصل الطاقي وهذا ما يحقق المعادلة $(h\upsilon = Eg)$ ويمثل الفاصل الطاقي البصري الممنوع للانتقال المباشر المسموح، أي أن نقطة التقاطع سوف تمثل قيمة الفاصل الطاقي الممنوع للانتقال المباشر المسموح [14].

III-1-5-4 تحديد طاقة أورباخ (E_u):

طاقة أورباخ هي مقدار فيزيائي يميز اضطراب المادة، وتتعلق بطيف الإمتصاص وفق العلاقة[15]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\upsilon}{E_u}\right) \qquad (12\text{-III})$$

ويمكن كتابتها بالعلاقة (13-III):

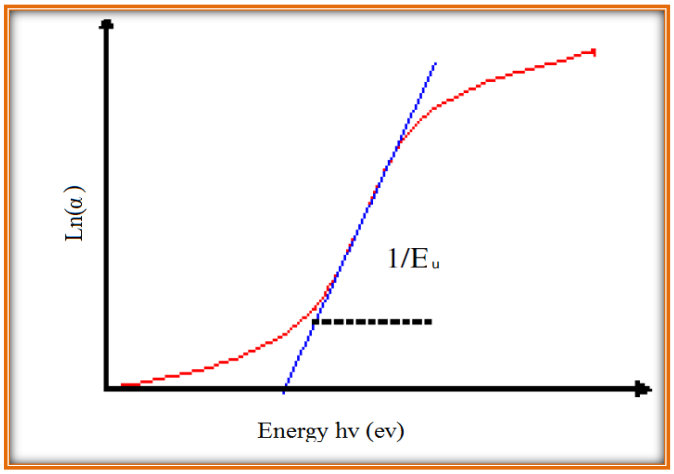
$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\upsilon}{E_u} \qquad (13\text{-III})$$

حيث:

α_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 $(h\upsilon)$ مقلوب الميل يمثل طاقة أورباخ (E_u).



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

III-1-5-5 قياس السمك وقرينة الإنكسار:

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

III-5-2 الخصائص البنيوية:

تتم دراسة الخصائص البنيوية للطبقة الرقيقة عن طريق إنعراج 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.

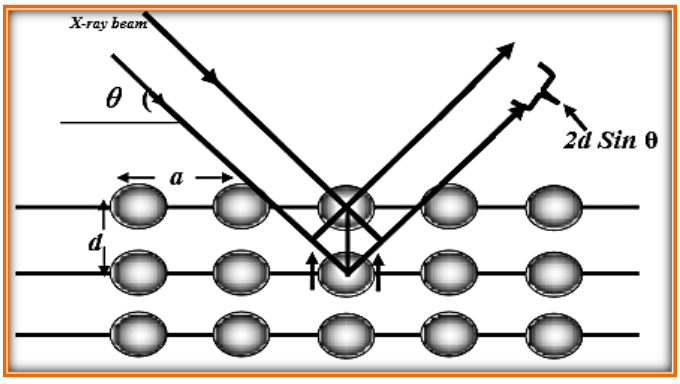
III-5-2-1حيود الأشعة السينية (XRD):

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 عالمية لتحديد طبيعة وبنية الأجسام المتبلورة بحيث تطبق هذه الطريقة على الأوساط المتبلورة فقط (معادن، بلورات)[16].

III-5-2-2 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-12).



الشكل (III-12): رسم تخطيطي يوضح عائلة المستويات في شروط براغ [17].

الشرط اللازم لحدوث هذا التداخل البناء يمثل في قانون براغ والذي يعطى بالعلاقة التالية [18]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \qquad (14\text{-III})$$

حيث:

n: عدد صحيح يمثل رتبة الإنعكاس.

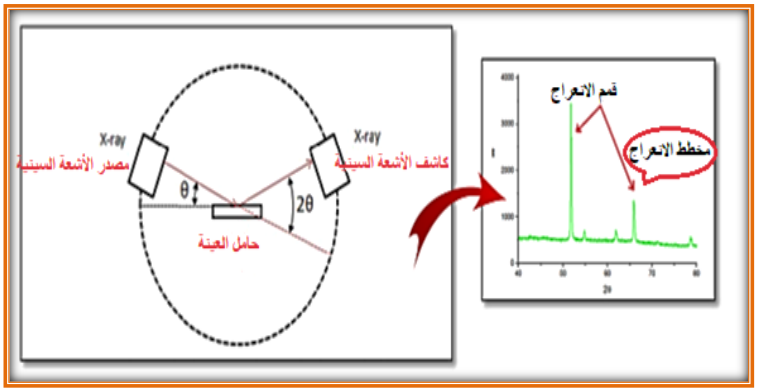
θ: زاوية سقوط الأشعة.

d_{hkl}: المسافة بين مستويات الشبكة البلورية.

λ: الطول الموجي للأشعة السينية.

III-5-2-3 جهاز إنعراج الأشعة السينية:

يمكن جهاز الانعراج الموضح في الشكل (III-13) من تسجيل شدة انعراج الأشعة السينية بدلالة الزاوية (2θ) التي تمثل سقوط حزمة هذه الأشعة، تسمح مخططات الانعراج هذه بدراسة عدد كبير من المعلومات حول الخصائص البنيوية والمجهرية 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 الإنعراج.



الشكل (III-13): مخطط وظيفي لجهاز الإنعراج [19].

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 [20].

في هذه الدراسة تم استخدام جهاز من نوع (λ=0.15405nm /Cu Kα PROTO. AXS type D8) موضح في الشكل (III-14).

الشكل (III-14): جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD).

III-5-2-4 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 [21]:

$$d^2_{hkl} = \frac{a^2}{h^2+k^2+l^2} \qquad (15\text{-III})$$

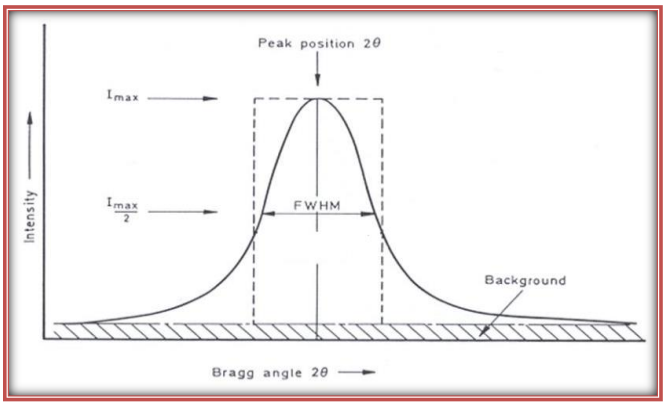
- يتعلق الحجم الحبيبي D للأغشية بكل من الخواص البنيوية والميكانيكية للمادة، ويعبر عنه باستخدام عبارة شيرر التالية [22]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (16\text{-III})$$

يأخذ K كثابت قيمته 0.9.

λ : الطول الموجي للأشعة السينية (λ =1.54056 A˚).

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



الشكل (III-15): طريقة تحديد قيمة منتصف عرض أعلى قمة [22].

- كثافة الانخلاعات δ وهي عدد خطوط الانخلاعات لوحدة المساحة في تلك البلورة، وهي النسبة بين الطول الكلي لجميع خطوط الانخلاع وحجم البلورة، يمكن حساب كثافة الانخلاع باستخدام علاقة Williamson and Smallmans [23].

$$\delta = \frac{1}{D^2_{av}} \qquad (17\text{- III})$$

حيث:

D_{av}: الحجم الحبيبي المتوسط.

- تحدث المطاوعة المايكروية خلال الأغشية إذ تنشأ من توسع أوإنضغاط (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 [23]:

$$S = \frac{\beta \cos\theta}{4} \qquad (18\text{-III})$$

III-5-3 مطيافية الأشعة تحت الحمراء :

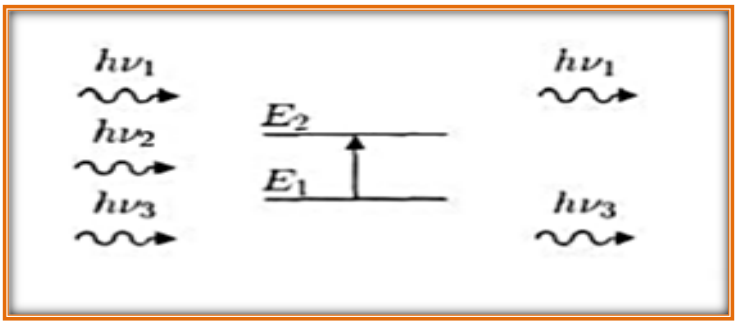
تعد الأشعة تحت الحمراء موجات كهرومغناطيسية حرارية تتولد من الأجسام والجزيئات الساخنة، عند إمتصاص هذه الموجات من قبل الأجسام تظهر على شكل حرارة، لأن هذه الطاقة تهيج ذرات المادة حيث تعمل على زيادة الحركة الاهتزازية ومن ثم إلى ارتفاع درجة الحرارة. وتأتي الأشعة تحت الحمراء بعد الأشعة المرئية وقبل منطقة الموجات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

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

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 [24].

III-5-3-1 مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

تهتز الجزيئات طبيعيا تبعا لجميع أنماط اهتزازها لكن بسعات ضعيفة جدا، مع ذلك يملك الفوتون مركبة كهربائية جيبية، إذا كان تواتر الفوتون يوافق تواتر اهتزاز الأنماط العادية للجزيء سوف يدخل في الرنين عندئذ بسعات كبيرة. بعبارة أخرى، الفوتون الذي تكون طاقته مساوية للطاقة الضرورية للجزيء حتى يمر من حالة طاقة منخفضة إلى حالة مثارة يمتص طاقة ضوئية (hυ) وتحول طاقته إلى طاقة اهتزاز. الشكل (III-16) يمثل مخطط لهذه الظاهرة [25].



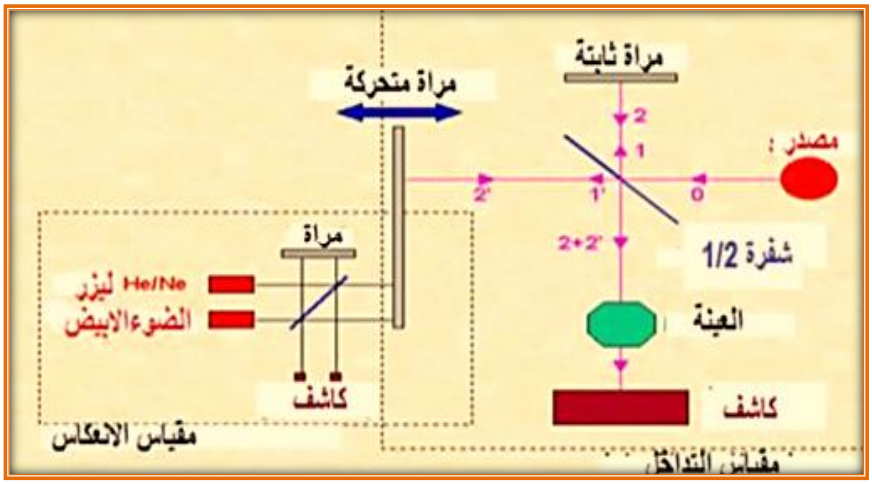
الشكل (III-16): إمتصاص الأشعة تحت الحمراء [25].

فقط الفوتون الذي طاقته ($h\upsilon$) مساوية لطاقة الإنتقال ($E_2 - E_1$) هو الذي يمتص، وبالتالي الفوتون الممتص يحدث خللا في الإشعاع المنبعث، ويؤدي إلى امتصاص بعض الفوتونات الواردة إلى ظهور خطوط توافق الفوتونات التي لم يتم انبعاثها في منحنى طيف ما تحت الحمراء للجزيء، يميز هذا الإمتصاص الروابط بين الذرات، بما أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء أي أنه يوجد توافق مباشر بين تواتر الإشعاع الممتص وبنية الجزيء [26].

III-5-3-2 كيفية عمل الجهاز:

تم استعمال جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء من نوع (IR Affinity -1-)، يستعمل من أجل الحصول على الطيف الخاص بالعينة المدروسة، ومبدأ عمله موضح في الشكل (III-17).

يكون مصدر الضوء متعدد الألوان، حيث تقسم الحزمة الضوئية إلى نصفين وتوجه كل حزمة باستخدام مرايا العتبة، يمكن لواحدة من بين هذه المرايا أن تتحرك حتى تسمح بالحصول على المنحنى، أي وجود فرق في مسير الحزمة الضوئية، وفي مركز الجهاز يوجد كاشف (عادة يكون حراريا) يقوم بقياس شدة الإشارة فنحصل على إشارة مأخوذة عن العينات وتقوم بجعل هذه الإشارة رقمية، ثم يتم حساب تحويل فوري (عملية تحويل رياضية) للحصول على طيف الأشعة تحت الحمراء [27].



الشكل (III-17): رسم تخطيطي يوضح مطياف الأشعة تحت الحمراء [27].

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 والمتمثلة في: الأشعة السينية (XRD)، الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-VIS) والأشعة تحت الحمراء IR. والتي من خلالها يمكن تحديد الخواص البنيوية، الضوئية والتركيبية على التوالي، وذلك من خلال إستغلال النتائج التجريبية وتعويضها في العلاقات المناسبة لذلك.

مراجع الفصل الثالث

[1] 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, Université Frères Mentouri Constantine, (2015).

[2] 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).

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

[4] L. Beddek, "Elaboration et Caractérisation de Couches Minces PbS Destinées aux Détecteurs Infrarouges", Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine 1, (2016).

[5] S. Prabahar, M. Dhanam, Journal of Crysal growth. 285 (2005) 41-48.

[6] http://www.mecanisme/croissance/couche/mince/cds.html

[7] K.L. Chopra, R.C. Kainthla, D.K. Pandya, A.P. Thakoor, Phys. Thin Films 12 (1982) 167.

[8] P.K. Nair, M.T.S. Nair, Semicond. Sci. Technol. 4 (1989) 807.

[9] 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).

[10] A. Frank Settle, P. Hall, "Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry", U.S.A, (1997).

[11] R. Jurgen, M. Arendt, "Introduction to Classical and Modern Optics, Fourth edition", Published by Prentice-Hall Inc., (1995).

[12] http://dalmeyda.chez.com/cours/spectro/UV-spectro.htm.

[13] T. Gungor, H. Tolunay, "Drift mobility measurements in a-SiNx: H", Journal of Noncrystalline Solids, vol 282, 197-202, (2001).

[14] J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol., 8-10 (1972) 569.

[15] F. Urbach, Phys. Rev., 92 (1953) 1324.

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

[17] 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).

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

[19] B. D Cullity," Elements of X-raf Diffraction", Second Edition, AdditionWesely, London, (1978).

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

[21] 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.

[22] 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.

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

[24] F. Rouessac, A. Rouessac, "Analyse Chimique Méthodes et techniques instrumentales modernes", Dunod, Paris, (2004).

[25] V. Maget, "Développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques: estimation de linge de base et du spectre de raie", Univ Henri Poicré, (2005).

[26] C. Mrabet, O. Kamoun, A. Boukhachem, M. Amlouk, T. Manoubi ,"Some physical investigations on hexagonal-shaped nan rods of lanthanum-doped ZnO", Journal of Alloys and Compounds, 648 (2015) 826e837.

[27] Faheem Ahmed, Shalendra Kumar, Nishat Arshi, M.S. Anwar, Bon Heun Koo, Chan Gyu Le, "Doping effects of Co+2ions on structural and magnetic properties of Zn nanoparticles", journal homepage: www.elsevier.com/locate/cap.

الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

IV- الفصل الرابع: النتائج ومناقشة

تمهيد:

يتم في هذا الفصل تقديم النتائج المتحصل عليها من خلال معاينة شرائح الـ PbS المحضرة بطريقة الحمام الكيميائي والمرسبة على قواعد زجاجية تزامناً مع مناقشة هذه النتائج وتحليلها، ومن ثم تحديد خصائصها البنيوية والبصرية وفقا للمتغيرات الزمنية ودرجات حرارة الترسيب.

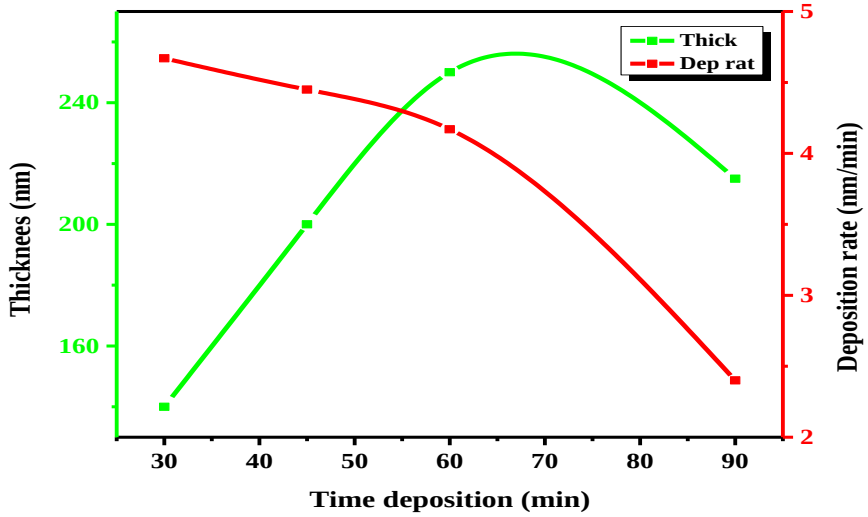
1-IV تحديد خصائص الشرائح المحضرة في السلسلة الأولى:

تحتوي هذه السلسلة أربع شرائح مرسبة جميعها عند درجة الحرارة (55 °C)، تم في هذه الشرائح تثبيت الكميات الوزنية والحجمية والتراكيز المولية للمواد المستعملة، وتغيير زمن ترسيب الشريحة في كل مرة *min* (30-45- 60-90).

1-1-IV تحديد سمك الأغشية المحضرة:

لتحديد سمك الأغشية المحضرة في أزمنة ترسيب مختلفة تم استخدام برنامج (Hebal Optic). و الذي يعطي فكرة حول تغيرات السمك (قيم تقريبية لسمك الأغشية). يوضح الشكل (1-IV) الموالي تغيرات السمك ومعدل نمو الأغشية بدلالة زمن الترسيب. يظهر من خلال الشكل أن سمك الأغشية يتزايد بمرور الزمن *min* (30-60) ثم ينقص عند (90 *min*) يصاحبه تناقص في معدل نمو الأغشية بمرور الزمن، وهذا مايتفق مع [1].

يمكن تفسير هذا التناقص بزيادة ترسب أيونات المتفاعلات الموجودة في المحلول على الركيزة، مما يؤدي إلى زيادة في السمك وبالتالي تناقص سرعة النمو بسبب استهلاك أيونات المتفاعلات في محلول الترسيب.



الشكل (1-IV): منحنى تغيرات السمك ومعدل نمو الأغشية بدلالة زمن الترسيب لأغشية الـ PbS.

IV-1-2 الخصائص البنيوية:

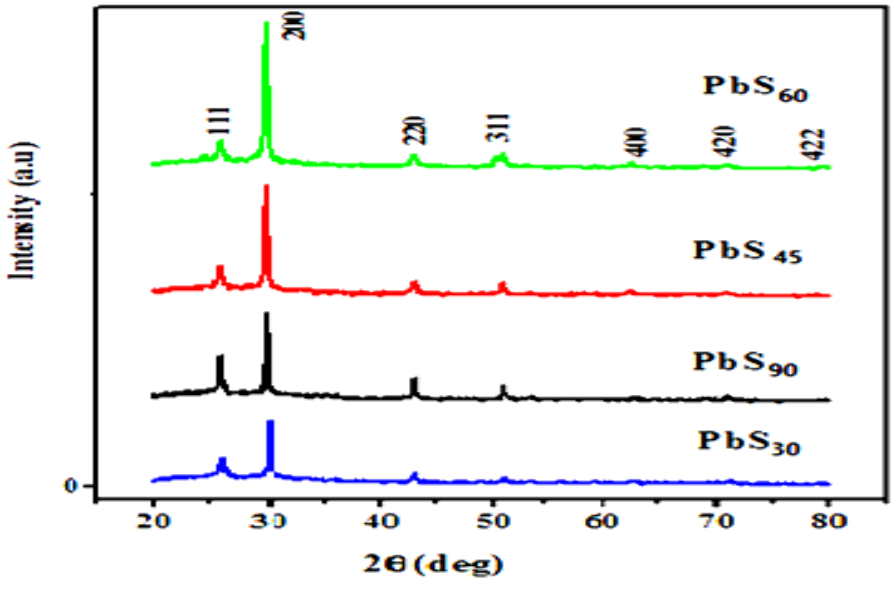
IV-1-2-1 إنعراج الأشعة السينية (XRD):

يتم استخدام تقنية حيود الأشعة السينية لدراسة التركيب البلوري للطبقات المحضرة في أزمنة ترسيب مختلفة، ومن خلالها يتم التأكد من نوع تركيب المادة عن طريق مقارنة طيف الانعراج الناتج من فحص الشرائح مع البطاقة JCPDS القياسية الخاصة بالمادة المحضرة.

يوضح الشكل (IV-2) منحنيات حيود الاشعة السينية للأغشية المحضرة، من 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 عند الزوايا 2θ التالية: (26.02)، (30.08)، (43.20)، (50.97)، (62.71)، (71.03)، موافقة للقمم الموالية على الترتيب (111)، (200)، (220)، (311)، (400)، (420) وفقا لما جاء في البطاقة (JCDPS card:05-0592). وبناء على ذلك فإن الطبقة المرسبة (المحضرة) متمثلة في كبريتيد الرصاص PbS ذو البنية المكعبة.

كما أظهرت النتائج أن المادة ذات تركيب متعدد التبلور، ظهور القمة (200) في جميع الشرائح والتي تزداد شدتها بزيادة زمن الترسيب إلى غاية (60 *min*) ثم تتناقص عند (90 *min*) وتكون بشدة أكبر في الشريحة المرسبة مدة (*60 min*)، وبذلك تمثل القمة (200) الإتجاه المفضل لنمو البلورات الموافقة لـ (30.08 =2θ) لكل الشرائح، وهو ما يتفق مع النتائج المنشورة للباحثين والموضحة في الدراسات السابقة [3,2]. تظهر القمة (111) في جميع الشرائح وتزداد بزيادة زمن الترسيب، باقي القمم تظهر بشدة ثابتة تقريبا[1].

زيادة شدة الاتجاه التفضيلي بمرور زمن الترسيب يعود إلى زيادة الحجم الحبيبي الناتج عن زيادة السمك مما يؤدي إلى زيادة تبلورمادة الغشاء، مما يحدد المستويات المفضلة لنمو البلورات، وهذا يدل على أن عملية التبلور تتحسن بمرور الزمن إلى غاية (60 *min*)، بعدها يكون تاثير زمن الترسيب عكسي على تبلور المادة.



الشكل(IV-2): أطياف انعراج الأشعة السينية لشرائح الـ PbS المرسبة في أزمنة مختلفة.

IV-1-2-2 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 الاتجاهين الأكثر شدة: (111) و(220)، وبتطبيق قانون براغ العلاقة (III-14) تم الحصول على قيم المسافات البينية للأغشية المرسبة والموضحة في الجدول (IV-1). يلاحظ أن هذه القيم تتفق إلى حد كبير مع القيم المعطاة في البطاقة (JCDPS card:05-0592)، حيث تتزايد قيمة (d) في الاتجاه المفضل (200) بين القيمتين (2.966-2.972)Å. لوحظ من خلال الجدول (IV-1) أن تغيير زمن الترسيب للأغشية المحضرة يؤدي إلى تغيير قيمة المسافة بين المستويات البلورية (d) وهذا ما يدل على أن زمن الترسيب يؤثر على المسافة البينية بين الذرات.

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

$$d^2_{hkl} = \frac{a^2}{h^2+k^2+l^2} \qquad (1\text{-IV})$$

يظهر الجدول (IV-1) قيم ثابت الشبكة (a) بحيث يلاحظ من خلاله أن هناك تقارب كبير بين الثابت (a) النظري (المتحصل عليه من البطاقة مذكورة آنفا a_{th}=5.936 Å) والقيم المتحصل عليها تجريبيا في كل الشرائح. كما يظهر من خلال الجدول أن ثابت الشبكة للعينة PbS_{45} , PbS_{60} (a_{ex}= 5.932 Å) والمرسبة بزمن قدره (45 *min*) و(60 *min*) على التوالي هما الأقرب للقيمة النظرية.

أما فيما يخص تأثير زمن الترسيب فيظهرذلك من خلال زيادة الثابت الشبكي مع مرور الزمن حتى (60*min*) ثم يتناقص عند (90 *min*) وهذا في الإتجهات الثلاثة، ويعود ذلك إلى تغيرات سمك الأغشية بمرور زمن الترسيب، حيث أن زيادة السمك بمرور زمن الترسيب يعمل على زيادة الثابت الشبكي والعكس صحيح.

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

a_{moy} (Å)	a (Å)	d_{hkl} (Å)	*hkl*	2θ (°)	
5.936	-	2.969	(200)	30.07	**JCDPS card: 05 – 0592**
		3.429	(111)	26.06	
		2.090	(220)	43.05	
					العينة
5.926	5.932 5.928 5.919	2.966 3.423 2.093	(200) (111) (220)	30.12 26.02 43.20	**PbS_{30}**
5.932	5.942 5.929 5.925	2.971 3.423 2.095	(200) (111) (220)	30.08 26.02 43.00	**PbS_{45}**
5.932	5.944 5.925 5.928	2.972 3.421 2.096	(200) (111) (220)	30.06 26.04 43.40	**PbS_{60}**
5.930	5.930 5.927 5.931	2.965 3.422 2.097	(200) (111) (220)	30.12 26.04 43.00	**PbS_{90}**

IV-1-2-3 الحجم الحبيبي:

إن للحجم البلوري للمواد المتبلورة دور مهم في تحديد خصائص المادة، ويتم حسابه لجميع الأغشية المحضرة في الإتجاه التفضيلي (200) والاتجاهين (111) و(220) إنطلاقا من علاقة ديباي شرر (2-IV) وبالاستعانة بمخططات الانعراج لإيجاد قيم β. كما هو موضح في الشكل (15-III):

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

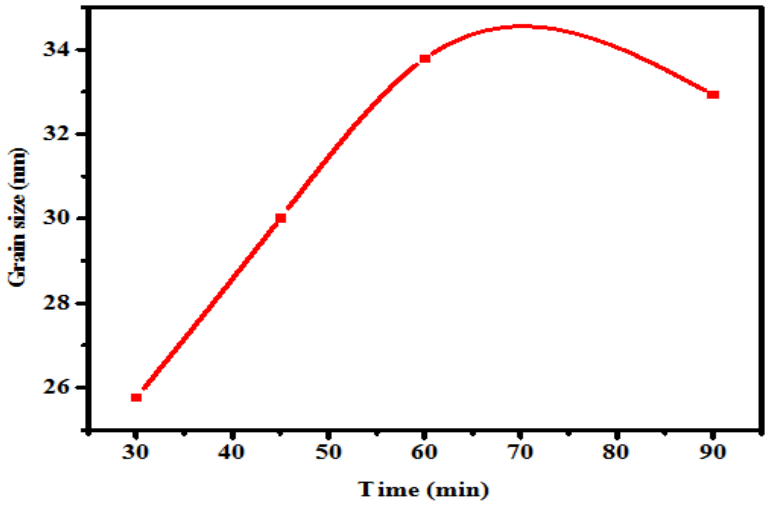
نتائج حساب الحجم البلوري موجودة ضمن الجدول الموالي (2-IV)، حيث يظهر أن معدل الحجم الحبيبي يتزايد مع زيادة زمن الترسيب إلى غاية (337.826 Å) عند (60 *min*) وينقص بعدها إلى القيمة

(329.264Å) عند الزمن (90 *min*) وهو ما يتفق مع [2]. ويرجع هذا إلى تغير السمك الناتج عن زيادة عدد الطبقات المرسبة بزيادة زمن الترسيب والذي ينتج عنه زيادة في حجم الحبيبات والعكس صحيح.

الجدول(IV-2): يوضح قيم $\beta(°)$ وD_{av} (Å) في الاتجاهات (200)، (111) و(220) لشرائح كبريتيد الرصاص

العينة	*hkl*	FWHM $\beta(°)$	D(Å)	D_{av} (Å)
PbS_{30}	(200) (111) (220)	0.295 0.295 0.393	278.898 276.417 217.421	257.579
PbS_{45}	(200) (111) (220)	0.246 0.295 0.295	334.420 276.417 289.450	300.096
PbS_{60}	(200) (111) (220)	0.246 0.246 0.246	334.404 331.490 347.584	337.826
PbS_{90}	(200) (111) (220)	0.248 0.236 0.275	331.754 345.536 310.501	329.264

يمثل المنحنى الموالي تغيرات الحجم الحبيبي بدلالة الزمن. يلاحظ أن الحجم الحبيبي يتزايد بزيادة زمن الترسيب من *min* (30-60). المنحنى عبارة عن دالة خطية تقريبا، بعدها يتناقص إلى أصغر قيمة عند (90 *min*).



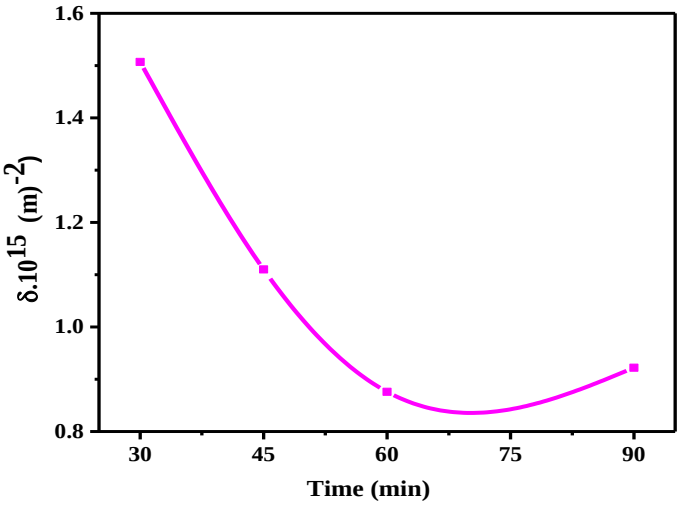
الشكل (IV-3):الحجم الحبيبي لشرائح كبريتيد الرصاص بدلالة زمن الترسيب.

IV-1-2-4 كثافة الإنخلاعات:

تم حساب كثافة الانخلاعات (δ) بالإعتماد على المعادلة (III-17) والنتائج مدرجة في الجدول (IV-3) والتي توضح أن كثافة الإنخلاعات تقل بزيادة الحجم الحبيبي وهذا مؤشر على تحسين البنية البلورية وهو ما يتفق مع نتائج الفحوصات التركيبية XRD.

يمكن القول أن نقصان كثافة الانخلاعات تعود إلى زيادة الطبقات المرسبة الناتجة عن زيادة السمك.

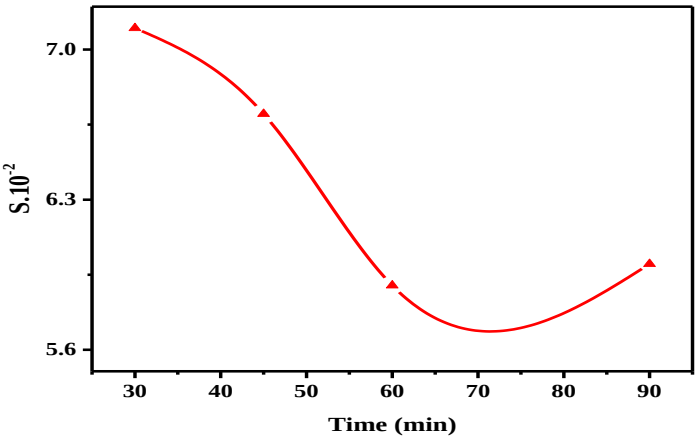
يبين الشكل الموالي (IV-4) منحنى كثافة الانخلاعات كدالة لزمن الترسيب، يلاحظ تناقص في منحنى كثافة الانخلاعات بزيادة زمن الترسيب إلى غاية (60 *min*) ثم تتزايد تزايدا طفيفا بعدها إلى غاية (90 *min*)



الشكل(IV-4): كثافة الانخلاعات لشرائح كبريتيد الرصاص بدلالة زمن الترسيب.

IV-1-2-5 المطاوعة المايكروية:

تم حساب المطاوعة المايكروية (تشوه البلورة) للأغشية المحضرة في أزمنة ترسيب مختلفة باستخدام العلاقة (III-18)، كما يظهر في الشكل (IV-5). الذي يمثل تغيرات المطاوعة بدلالة الزمن، يلاحظ أن المطاوعة تقل بزيادة زمن الترسيب من (30 *min*) إلى (60 *min*) ثم تتزايد إلى غاية (90 *min*).



الشكل(IV-5): تغيرات المطاوعة المايكروية لشرائح كبريتيد الرصاص بدلالة زمن الترسيب.

بالاطلاع على النتائج المبينة في الجدول (3-IV) يلاحظ أن قيم المطاوعة المايكروية المقاسة للأغشية المحضرة كانت ضمن مديات واطئة بالنسبة لجميع الأغشية المحضرة وهذا يدل على أن الأغشية ذات نوعية جيدة. نقصان قيم المطاوعة المايكروية يعود إلى زيادة الحجم الحبيبي بمرور زمن الترسيب الناتج عن زيادة السمك والعكس بالنسبة للعينة الأخيرة. كما تبين ذلك النتائج التركيبية لفحوصات حيود الأشعة السينية.

الجدول(3-IV): يوضح قيم كثافة الانخلاعات δ و المطاوعة المايكروية S_{moy} لشرائح الـ PbS للسلسلة الاولى.

العينة	D_{av} (Å)	$\delta.10^{15}$ (m^{-2})	2θ (°)	FWHM β(°)	S_{moy}
PbS_{30}	257.579	1.507	30.12 26.02 43.20	0.295 0.295 0.393	0.077
PbS_{45}	300.096	1.110	30.08 26.02 43.00	0.246 0.295 0.295	0.067
PbS_{60}	337.826	0.876	30.06 26.04 43.40	0.246 0.246 0.246	0.059
PbS_{90}	329.264	0.922	30.12 26.04 43.00	0.248 0.236 0.275	0.060

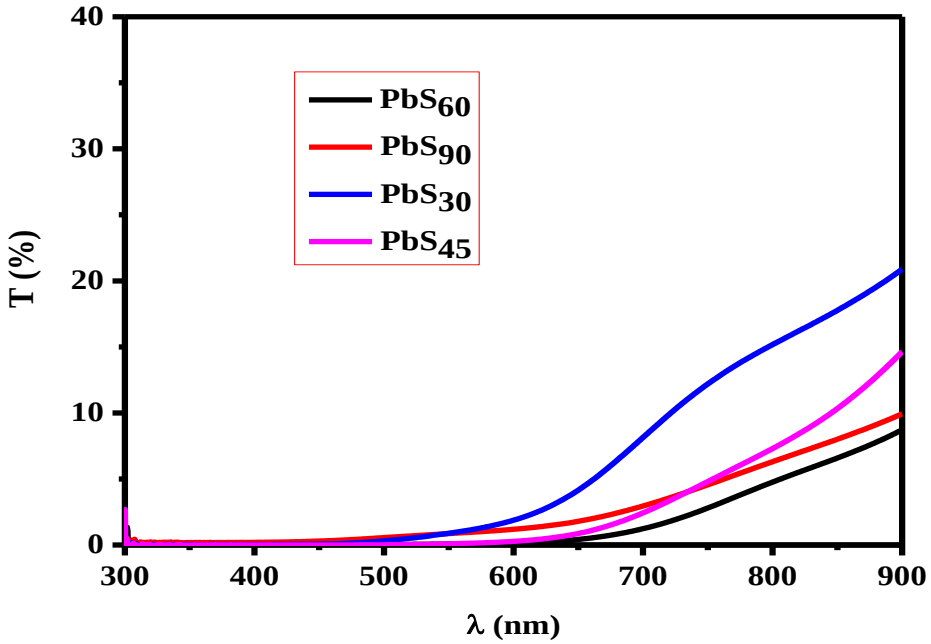
3-1-IV الخصائص الضوئية:

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 الطاقي وطاقة أورباخ.

1-3-1-IV النفاذية (Transmittance):

يتضح من خلال الشكل (6-IV) مجموعة من أطياف النفاذية بدلالة الطول الموجي ضمن مدى الأطوال الموجية nm (300-900) لأغشية كبريتيد الرصاص (PbS) المحضرة عند درجة حرارة (55°C) وفي أزمنة ترسيب مختلفة، بينت هذه النتائج أن قيم النفاذية تزداد تدريجيا تبعا لزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية المحضرة، كما يظهر أن قيم النفاذية تكون أقل ما يمكن في منطقة الأطوال الموجية الفوق البنفسجية من الطيف ضمن المدى nm (300-350) وتبدأ بالزيادة في المنطقة المرئية nm (700-400) إلى أن تصل أعلى قيمة 20% في المنطقة ضمن المدى nm (700-900). كما يلاحظ أن النفاذية تتناقص مع مرور الزمن الى غاية (60 *min*) وتزيد عند (90 *min*)، وهذا يتفق مع [4].

يمكن القول أن طيف النفاذية يعتمد بالدرجة الأولى على السمك، إذ أن بزيادة السمك تقل نفاذية الغشاء ويرجع ذلك إلى أن السمك الكبيرالذي يؤدي إلى حدوث ظاهرة الإمتصاص البصري وبالتالي زيادة توهين جزء كبير من الاشعاع الساقط على الغشاء، كذلك عامل السطح والعيوب السطحية يعملان على زيادة التشتت وبالتالي نقصان النفاذية.



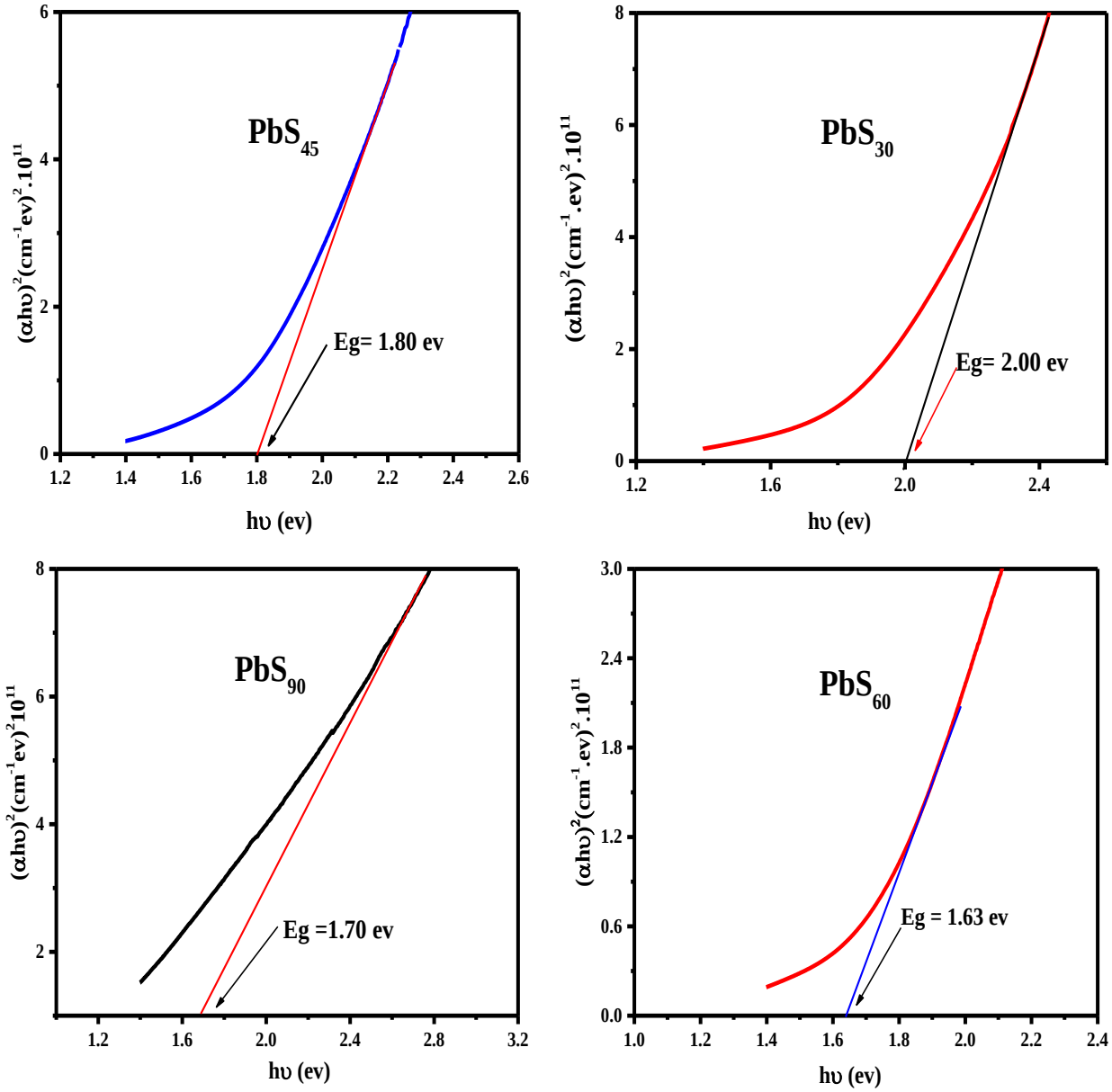
الشكل (IV-6): طيف النفاذية للشرائح المحضرة في أزمنة ترسيب مختلفة.

IV-1-3-2 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 الإمتصاص البصري في مدى الأطوال الموجية للطبقات الرقيقة من كبريتيد الرصاص.

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

يبين الشكل (IV-7) الموالي منحنيات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة $(h\upsilon)$ لأغشية كبريتيد الرصاص المحضرة في أزمنة ترسيب مختلفة موضحة عليها قيم الفاصل الطاقي.



الشكل(IV-7): منحنيات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة $(h\upsilon)$ لأغشية كبريتيد الرصاص المحضرة في أزمنة ترسيب مختلفة.

يظهر الجدول (IV-4) قيم الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة لكبريتيد الرصاص المرسبة في أزمنة مختلفة، حيث يلاحظ من خلال قيم الفاصل الطاقي المتحصل عليها أنها تتناقص من القيمة (2.00 *ev*) إلى غاية (1.63 ev) وذلك عند زمن ترسيب من (30 *min*) إلى (60 *min*)، في المقابل تزداد عند (90 *min*) إلى القيمة (1.7*ev*) وهو ما يتفق مع [7].

يكون هذا التناقص في الفاصل الطاقي ناتج عن زيادة في حجم الحبيبات (زيادة السمك) لأن هذه الزيادة تؤدي إلى تناقص في الفجوة البصرية، كما يمكن أن يكون ناتج عن إتساع عرض ذيول المستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة بزيادة زمن الترسيب الناتجة عن تزايد العيوب البلورية والعكس بالنسبة للتزايد.

الجدول(4-IV): قيم الفاصل الطاقي لأغشية كبريتيد الرصاص المحضرة في أزمنة ترسيب مختلفة.

زمن الترسيب (*min*)	30 *min*	45 *min*	60 *min*	90 *min*
Eg (ev)	2.00	1.80	1.63	1.70

3-3-1-IV تحديد طاقة أورباخ E_u:

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

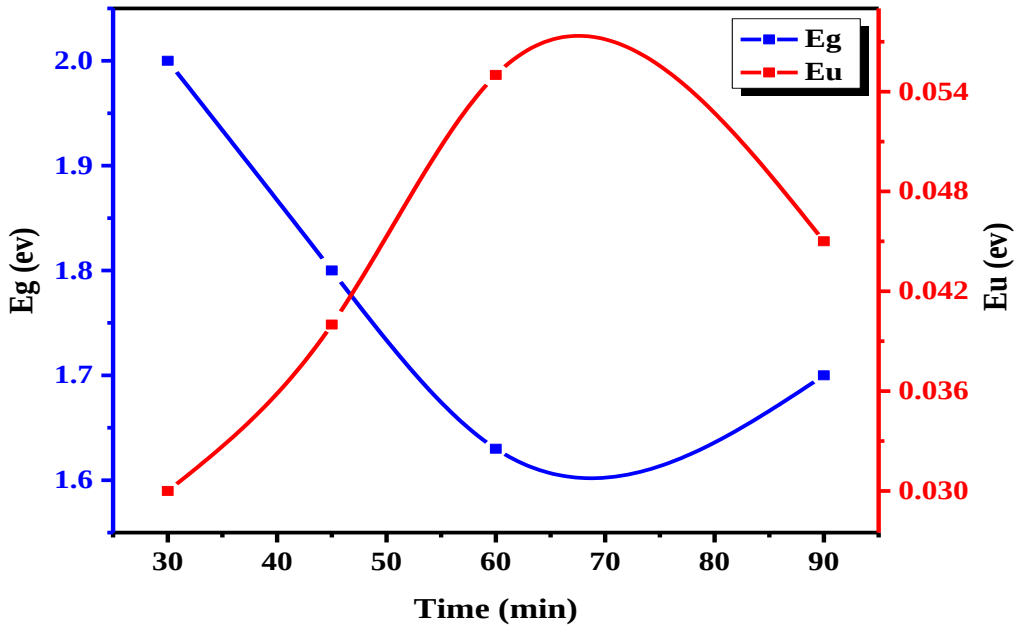
في حالة أغشية كبريتيد الرصاص المحضرة في أزمنة مختلفة يتضح أن قيم طاقة أورباخ تتزايد بزيادة زمن الترسيب حيث تصل إلى القيمة (0.055 ev) عند الزمن (60 min) وتتناقص إلى القيمة (0.045 ev) عند الزمن (90 min)، كما هو موضح في الجدول (5-IV).

تفسر الزيادة في قيمة طاقة أورباخ بزيادة عدد مستويات الطاقة الموضعية للفاصل الطاقي البصري مما يؤدي إلى نقصان في قيمة هذا الأخير، وهذا يعني أن السلوك البصري لقيمة طاقة أورباخ يكون معاكس للسلوك البصري لقيمة الفاصل الطاقي كما هو موضح في الشكل (8-IV)، والذي يمثل تغيرات كل من الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ بدلالة زمن الترسيب.

على العموم تكون طاقة أورباخ حسب الجدول ضعيفة وبالتالي يُمكن القول أن البنية قليلة العيوب البلورية في جميع الشرائح.

الجدول(5-IV): قيم الفاصل الطاقي لأغشية كبريتيد الرصاص المحضرة في أزمنة ترسيب مختلفة.

زمن الترسيب (*min*)	30 *min*	45*min*	60 *min*	90 *min*
E_u (*ev*)	0.020	0.030	0.055	0.045



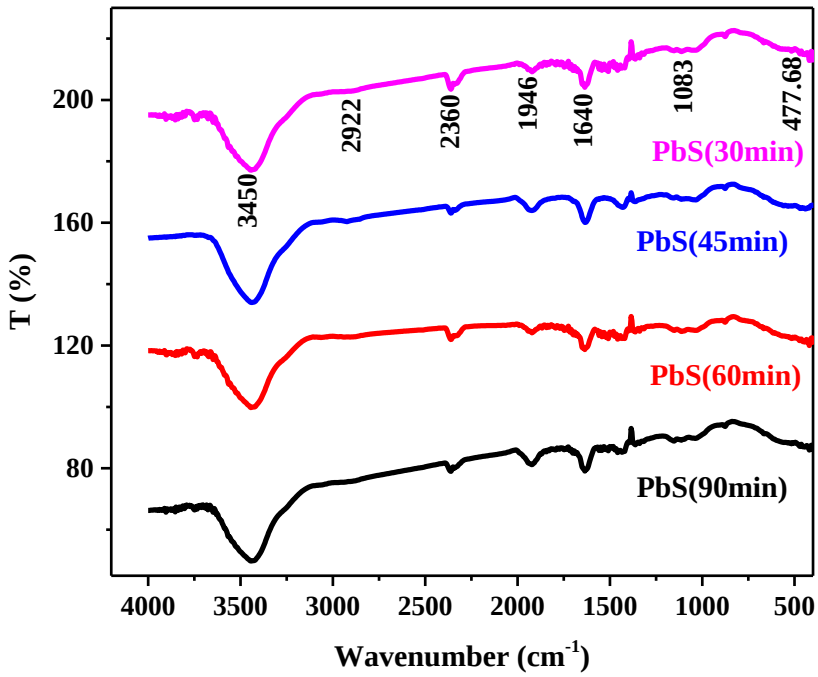
الشكل (8-IV): منحنى تغيرات طاقة أورباخ والفاصل الطاقي بدلالة زمن الترسيب لأغشية PbS.

4-1-IV مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) :

تمت معاينة الشرائح المحضرة بواسطة جهاز (SHIMADZU Model IR Affinity1) في مخبر (VTRS) بجامعة الوادي ضمن مجال الترددات cm^{-1} (400-4000)، بحيث أي تردد ممتص يميز نوع إهتزاز رابطة معينة، وعليه سوف نستعمل هذه الخاصية لمعرفة الروابط الكيميائية الموجودة في الأغشية المحضرة من خلال قياس طيف النفاذية بدلالة العدد الموجي. تم الحصول على الطيف الموضح في الشكل (9-IV). كما يوضح الجدول الموالي نوع الرابطة والتردد الموافق له لطيف الأغشية المحضرة.

الجدول(6-IV): يوضح نوع الرابطة و التردد الموافق لها.

المرجع	نوع الرابطة	التردد (cm^{-1})
[2]	Pb - S	477.68
	C - H	2922
	CO_2	2360
[5]	O - H	3450
	CO_2	2960
	C - O	1946
	H_2O	1640



الشكل (IV-9): طيف (FT-IR) لأغشية الـ PbS في أزمنة مختلفة.

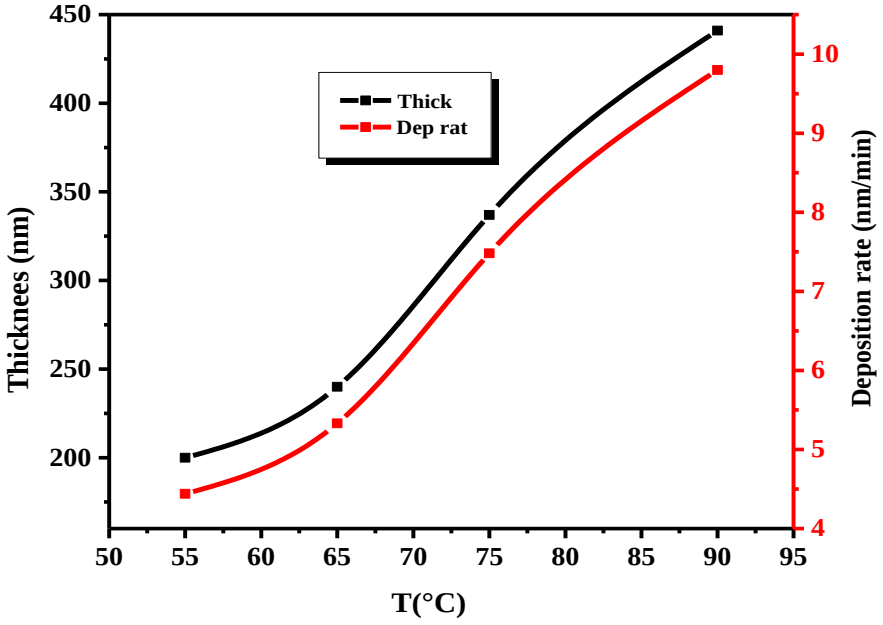
IV-2 تحديد خصائص الشرائح المحضرة في السلسلة الثانية:

تضم هذه السلسلة أيضا أربع شرائح مرسبة جميعها لمدة (45*min*)، ويعد اختيار هذا الزمن للترسيب بعد دراسة السلسلة الأولى والتي أعطت نتائج قريبة مقارنة مع البطاقة القياسية المذكورة سابقا للمادة المحضرة. تم أيضا في هذه الشرائح تثبيت الكميات الوزنية والحجمية والتراكيز المولية للمواد المستعملة وتغيير درجة حرارة محلول الترسيب في كل مرة °C(55-65-75-90).

IV-2-1 تحديد سمك الأغشية:

لتحديد سمك الأغشية المحضرة في درجات حرارة مختلفة تم اتباع نفس الطريقة التي ذكرت سابقا. والتي تعطي قيم تقريبية للسمك. يوضح الشكل الموالي (IV-10) تغيرات السمك وتغيرات معدل النمو لهذه الأغشية بدلالة درجة حرارة محلول الترسيب. يظهر من خلال الشكل تزايد في كل من منحنى السمك و منحنى معدل نمو الأغشية بزيادة درجة الحرارة °C(55-90) وهذا مايتفق مع [6].

يمكن تفسير هذه الزيادة بزيادة سرعة المتفاعلات في المحلول وبالتالي زيادة عدد الذرات المترسبة على الركيزة ومنه زيادة السمك ومعدل النمو.



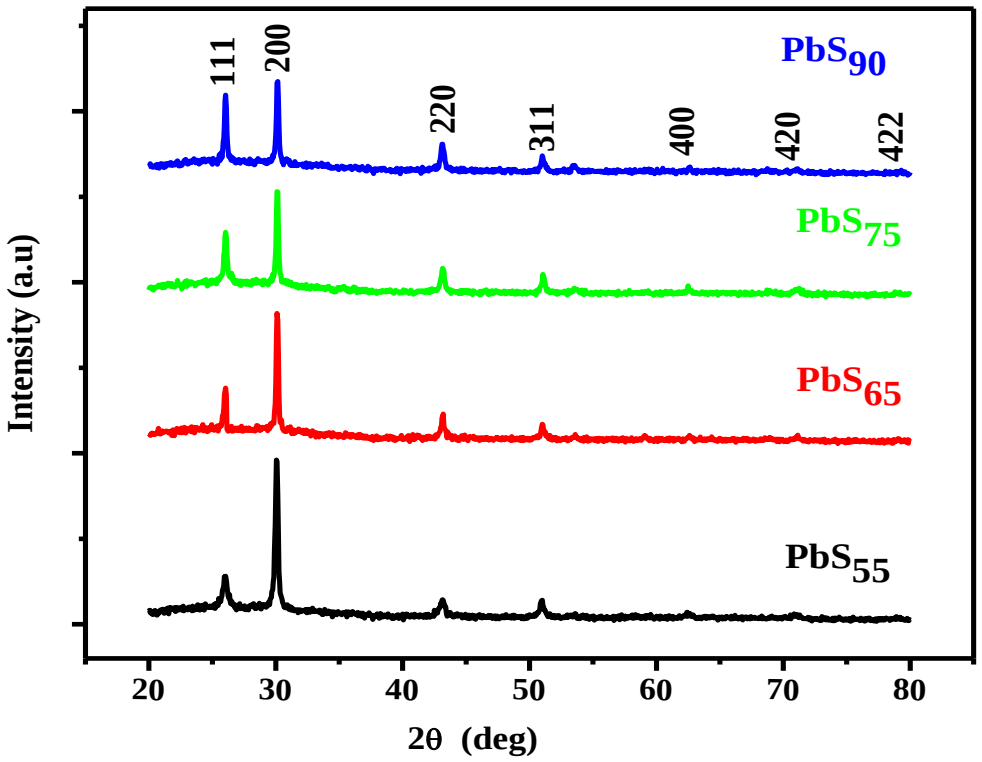
الشكل (IV-10): تغيرات السمك ومعدل نمو الأغشية بدلالة درجة حرارة الترسيب.

IV-2-2 الخصائص البنيوية:

IV-2-2-1 إنعراج الأشعة السينية (XRD):

إن تحليل نتائج إنعراج الأشعة السينية أثبتت هوية المادة المحضرة والمتمثلة في كبريتيد الرصاص وكذلك بنيتها المكعبة من النوع متعدد البلورات وذلك من خلال ظهورالقمم: (111)، (200)، (220) (311)، (400)، (420) الموافقة للزوايا 2Θ التالية: (26.02)، (30.12)، (43.14)، (50.95) (62.70)، (71.05)، كما هو موضح في الشكل (IV-11) ووفقا لما جاء في البطاقة القياسية-JCDPS card:05 (0592).

كما يبين الشكل (IV-11) أيضا وجود تفاوت في أطوال القمم، فيلاحظ نقصان في شدة قمة الإتجاه التفضيلي (200) بزيادة درجة حرارة الترسيب في الأغشية المحضرة، حيث تكون أكبر شدة في الشريحة المرسبة عند درجة حرارة (55 °C)، يرافقه زيادة في شدة القمة (111) وتكون بشدة أكبر في الشريحة المرسبة عند (90 °C). هنا يظهر تاثير درجة الحرارة على الإتجاه التفضيلي لنمو الأغشية.



الشكل (IV-11): أطياف إنعراج الأشعة السينية لشرائح PbS المرسبة في درجات حرارة مختلفة.

تعمل درجة حرارة الترسيب على تغيير الإتجاه المفضل للنمو من(200) إلى (111) وذلك بسبب زيادة السمك بحيث تعمل زيادة ذرات المادة التي تزيد في عدد المستويات الموضعية وبالتالي لا تشتت الأشعة السينية بالطور نفسه.

IV-2-2-2 تحديد ثوابت الشبكة البلورية:

في الواقع تسمح لنا الثنائيات المعطاة في بيانات الإنعراج المتمثلة في قيم زوايا حيود الأشعة السينية عن طريق متجهات المستويات الشبكة البلورية *hkl* وشدتها، في تحديد المسافة الشبكية الفاصلة بين مستويات البلورية وكذلك تعيين ثابت الخلية البلورية وذلك حسب قانون براغ (III-14).

تم الحصول على قيم المسافات البينية للأغشية المحضرة في الاتجاهات الثلاثة (200)، (111) و(220) و الموضحة في الجدول (IV-7). يلاحظ أن هذه القيم تتفق تقريبا مع قيم البطاقة القياسية JCDPS.

قيم الثابت الشبكي (a) للأغشية المتحصل عليها مدونة في الجدول (IV-7) وهي تبين مدى تقاربها للقيمة النظرية (a_{th}=5.936 Å) في كل الشرائح. من خلال الجدول يظهر تأثير درجة الحرارة على الثابت الشبكي حيث يلاحظ تذبذب في قيمته بزيادة درجات الحرارة ويعود ذلك لزيادة السمك وهو ما يتفق مع [11].

الجدول(IV-7): يوضح قيم d_{hkl} (Å) وa_{moy} (Å) في الاتجاهات (200)، (111) و(220) لشرائح كبريتيد الرصاص.

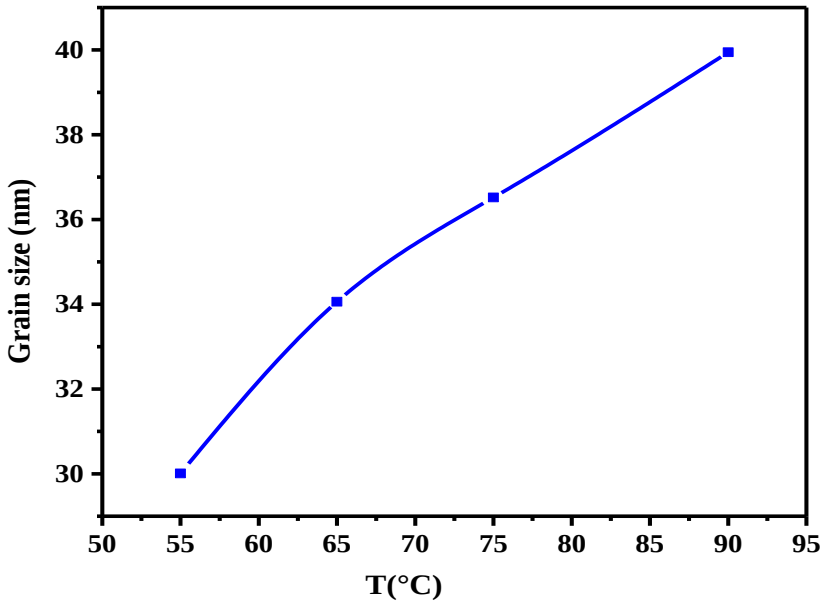
JCDPS card: 05 – 0592	2θ (°)	*hkl*	d_{hkl} (Å)	a(Å)	a_{moy}(Å)
	30.07	(200)	2.969	-	5.936
	26.06	(111)	3.429		
	43.05	(220)	2.090		
العينة					
PbS_{55}	30.12 26.02 43.20	(200) (111) (220)	2.971 3.423 2.095	5.942 5.929 5.925	5.932
PbS_{65}	30.12 26.03 43.14	(200) (111) (220)	2.966 3.423 2.096	5.932 5.928 5.930	5.933
PbS_{75}	30.12 26.13 43.17	(200) (111) (220)	2.967 3.423 2.095	5.932 5.928 5.930	5.933
PbS_{90}	30.13 26.04 43.13	(200) (111) (220)	2.965 3.421 2.097	5.930 5.925 5.931	5.929

IV-2-2-3 الحجم الحبيبي:

يستخدم عرض خطوط أشعة الحيود FWHM لتعيين الحجم الحبيبي، وتعرّف العلاقة بين عرض الخطوط β وحجم البلورات انطلاقا من علاقة ديباي شرر (IV-2).

تُظهر نتائج الحجم البلوري الموجودة ضمن الجدول (IV-8) أن متوسط الحجم الحبيبي يتزايد مع زيادة درجة حرارة الترسيب من القيمة (300.096Å) عند (55 °C) إلى القيمة (399.447 Å) عند (90°C). وتفسر هذه الزيادة بزيادة السمك، كما يمكن أن تكون هذه الزيادة نتيجة نقصان العيوب البلورية (حيث تأخذ الذرات مواقعها وتعيد ترتيب نفسها مما تؤدي إلى زيادة في حجم الحبيبات) وكل ذلك يحدث بسبب زيادة درجات الحرارة وهذا ما يتفق مع [7].

يمثل المنحنى الموالي (12-IV) تغيرات الحجم الحبيبي بدلالة درجة حرارة الترسيب لشرائح كبريتيد الرصاص المحضرة، حيث يلاحظ زيادة في الحجم الحبيبي بزيادة درجة الحرارة.



الشكل (12-IV): الحجم الحبيبي لشرائح كبريتيد الرصاص بدلالة درجة حرارة الترسيب.

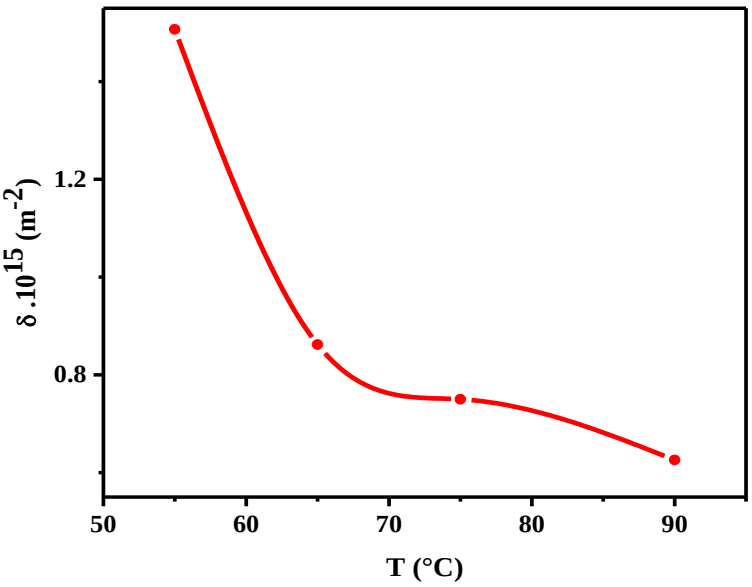
الجدول (8-IV): قيم $\beta(°)$ وD_{av} (Å) في الاتجاهات (200)، (111) و(220) لشرائح كبريتيد الرصاص.

العينة	*hkl*	β(°) FWHM	D(Å)	D_{moy}(Å)
PbS_{55}	(200) (111) (220)	0.246 0.295 0.295	334.420 276.417 289.450	300.096
PbS_{65}	(200) (111) (220)	0.259 0.227 0.240	314.850 362.462 343.111	340.595
PbS_{75}	(200) (111) (220)	0.242 0.198 0.249	336.969 415.531 343.111	365.204
PbS_{90}	(200) (111) (220)	0.246 0.189 0.198	331.476 435.318 431.548	399.447

IV-2-2-4 كثافة الإنخلاعات:

تم حساب كثافة الانخلاعات (δ) بالإعتماد على المعادلة (III-17) والنتائج مبينة في الجدول (IV-9) والتي توضح أن كثافة الإنخلاعات تقل بزيادة الحجم الحبيبي وهذا مؤشر على تحسين البنية البلورية وهو ما يتفق مع نتائج الفحوصات التركيبية XRD.

يبين الشكل الموالي (IV-13) منحنى كثافة الانخلاعات كدالة لزمن الترسيب، يلاحظ تناقص مباشر لكثافة الانخلاعات °C (55-65) يليه تناقص تدريجي بزيادة درجة حرارة الترسيب إلى غاية (90 °C).

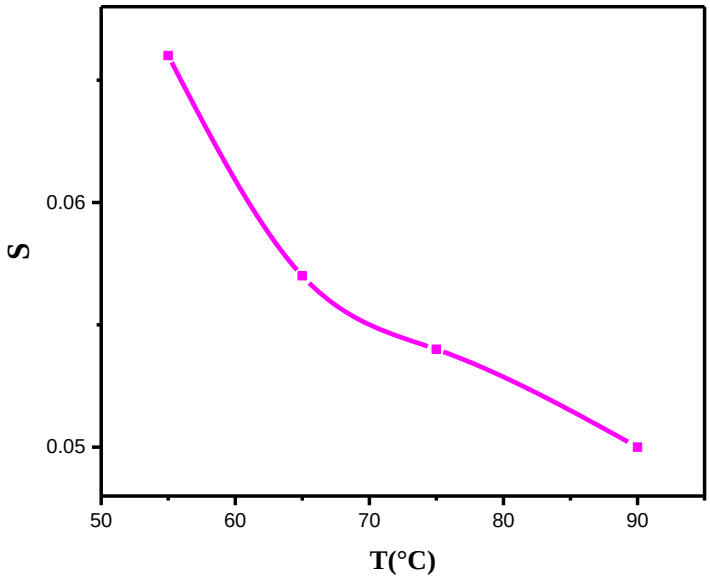


الشكل (IV-13): كثافة الانخلاعات لشرائح كبريتيد الرصاص بدلالة درجات حرارة الترسيب.

تعمل زيادة درجات الحرارة على زيادة سرعة متفاعلات محلول الترسيب وبالتالي زيادة الطبقات المرسبة مما يؤدي إلى زيادة السمك الذي بدوره يؤدي إلى نقصان كثافة الانخلاعات كلما ابتعدنا عن السطح الفاصل بين الركيزة والغشاء.

IV-2-2-5 المطاوعة المايكروية:

تم حساب المطاوعة المايكروية للأغشية المحضرة في درجات حرارة ترسيب مختلفة باستخدام العلاقة (III-18)، وكما يظهر في الشكل الموالي (IV-14) الذي يمثل تغيرات المطاوعة بدلالة درجة الحرارة، يلاحظ أن المطاوعة تقل بزيادة درجات الحرارة.



الشكل (14-IV): كثافة الانخلاعات لشرائح كبريتيد الرصاص بدلالة درجة الحرارة.

بالنظرإلى النتائج المبينة في الجدول (9-IV) يلاحظ أن قيم المطاوعة المايكروية المقاسة للأغشية المحضرة كانت تتناقص بزيادة درجة حرارة الترسيب وهذا يدل على أن الأغشية ذات تركيبة جيدة. نقصان قيم المطاوعة المايكروية يعود إلى زيادة الحجم الحبيبي ومنه زيادة السمك.

الجدول(9-IV): يوضح قيم كثافة الانخلاعات δ و المطاوعة المايكروية S_{moy} لشرائح الـ PbS للسلسلة الثانية.

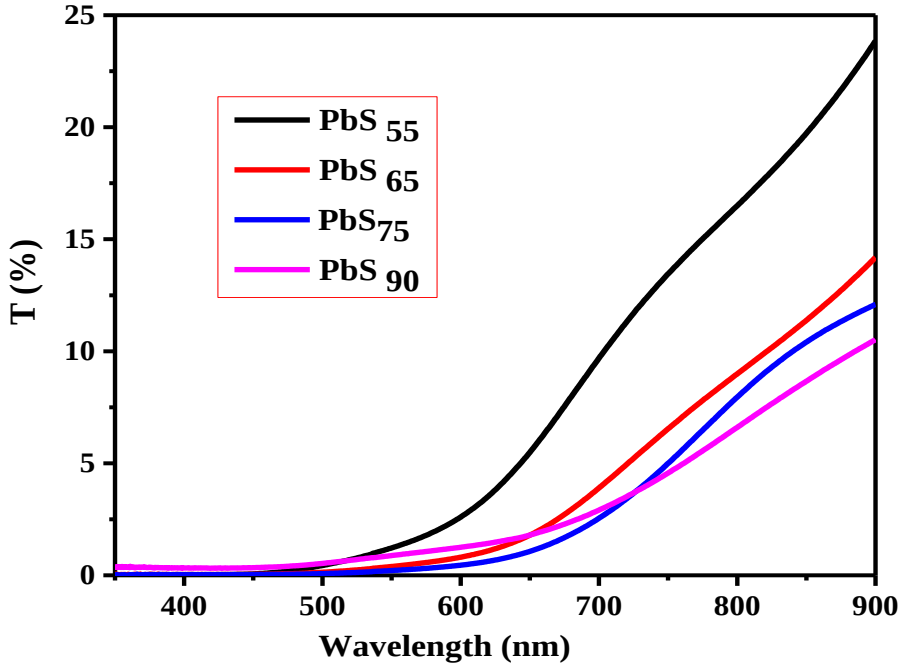
S_{moy}	FWHM β(°)	2θ (°)	$\delta.10^{15}$ (m^{-2})	D_{moy} (Å)	العينة
0.066	0.246 0.295 0.295	30.12 26.02 43.20	1.507	300.096	PbS_{55}
0.057	0.259 0.227 0.240	30.14 26.04 43.14	0.862	340.595	PbS_{65}
0.054	0.242 0.198 0.249	30.12 26.04 43.16	0.750	365.204	PbS_{75}
0.050	0.246 0.189 0.198	30.12 26.02 43.20	0.626	399.447	PbS_{90}

IV-2-3 الخصائص الضوئية:

IV-2-3-1 النفاذية (Transmittance):

يتضح من خلال الشكل (IV-15) مجموعة من أطياف النفاذية بدلالة الطول الموجي ضمن مدى الأطوال الموجية nm (300-900) لأغشية كبريتيد الرصاص(PbS) المحضرة في زمن قدره (45*min*) وعند درجات حرارة مختلفة °C (55-90)، حيث بينت هذه النتائج أن قيم النفاذية تزداد تدريجيا تبعا لزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية المحضرة، كما يظهرأن قيم النفاذية تكون أقل ما يمكن في منطقة الأطوال الموجية الفوق البنفسجية من الطيف ضمن المدى nm(300-450)، وتبدأ بالزيادة في المنطقة المرئية nm(450-700) إلى أن تصل أعلى قيمة 24% في المنطقة ضمن المجال nm (700 -900). كما يلاحظ أن النفاذية تتناقص بزيادة درجة الحرارة ويفسر ذلك بزيادة سمك الأغشية المرسبة بزيادة درجة الحرارة التي تؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل وبالتالي زيادة المادة المترسبة وهذا ما يتفق مع [7].

يمكن القول أن النقصان في النفاذية يفسر بزيادة الإمتصاص نظرا لزيادة عدد الذرات المشكلة للطبقة وبالتالي زيادة عدد الانتقالات الإلكترونية بين عصابة النقل وعصابة التكافؤ بزيادة درجة الحرارة، أو زيادة الانعكاس أيضا.

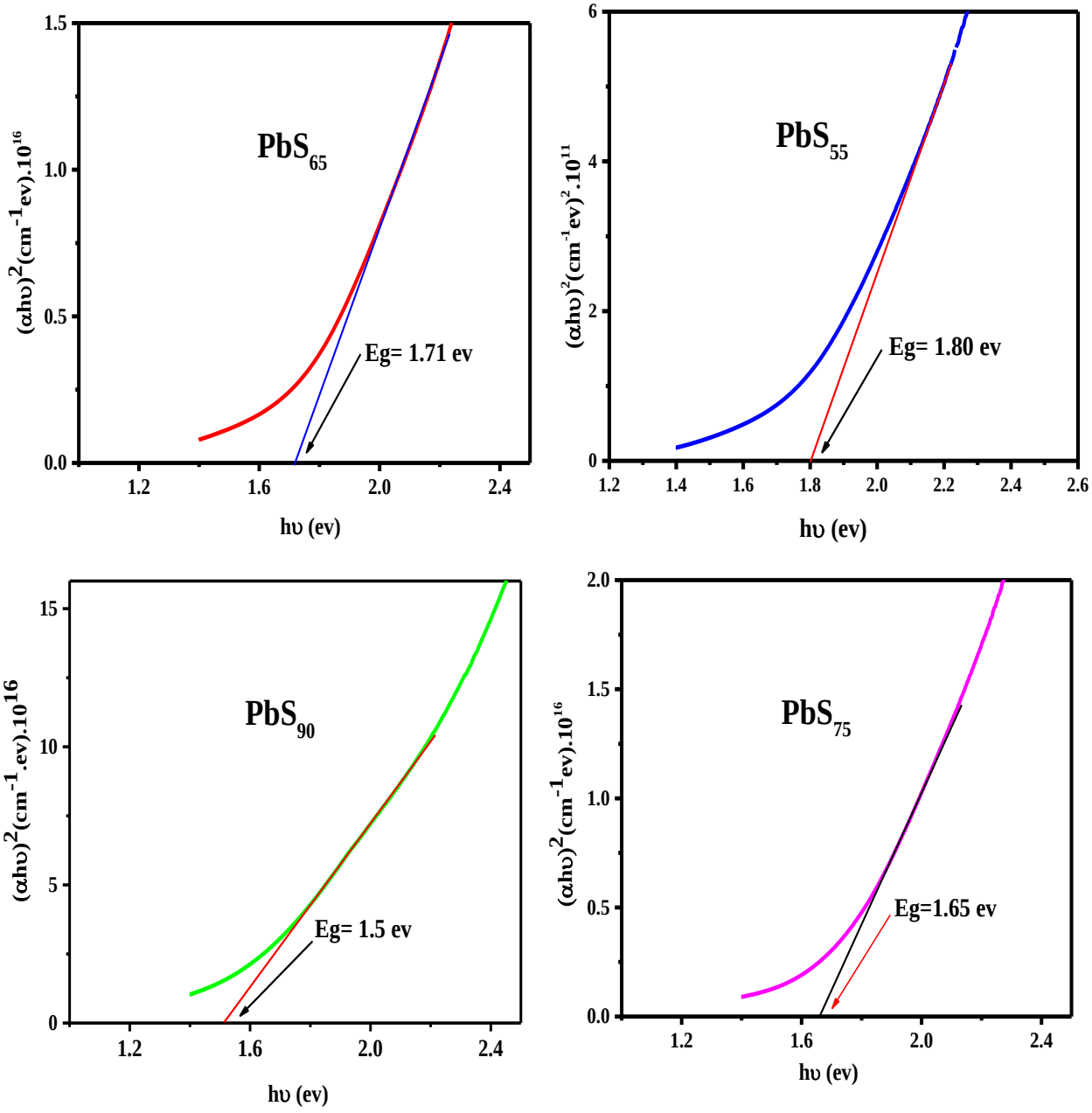


الشكل (IV-15): طيف النفاذية للشرائح المحضرة في درجات حرارة مختلفة.

IV-2-3-2 تحديد الفاصل الطاقي Eg:

يتم تحديد الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة المحضرة في السلسلة الثانية بنفس الطريقة المذكورة في السلسلة الأولى.

يبين الشكل (16-IV) منحنيات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة $(h\upsilon)$ لأغشية كبريتيد الرصاص المحضرة في درجات حرارة مختلفة والموضحة عليها قيم الفاصل الطاقي.



الشكل (16-IV): منحنيات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة $(h\upsilon)$ لأغشية كبريتيد الرصاص المحضرة في درجات حرارة مختلفة.

يظهر الجدول (10-IV) قيم الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة لكبريتيد الرصاص المرسبة في درجات حرارة مختلفة، حيث يلاحظ من خلال قيم الفاصل الطاقي المتحصل عليها أنها تتناقص من القيمة (1.80ev) إلى القيمة (1.50 ev) وهذا ضمن درجات الحرارة °C (55-90). ويفسر هذا النقصان بزيادة السمك بزيادة درجة الحرارة.

الجدول(IV-10): قيم الفاصل الطاقي لأغشية كبريتيد الرصاص المحضرة في درجات حرارة مختلفة.

درجة حرارة الترسيب (°C)	55°C	65°C	75°C	90°C
Eg (ev)	1.80	1.71	1.65	1.50

IV-2-3-3 تحديد طاقة أورباخ E_u:

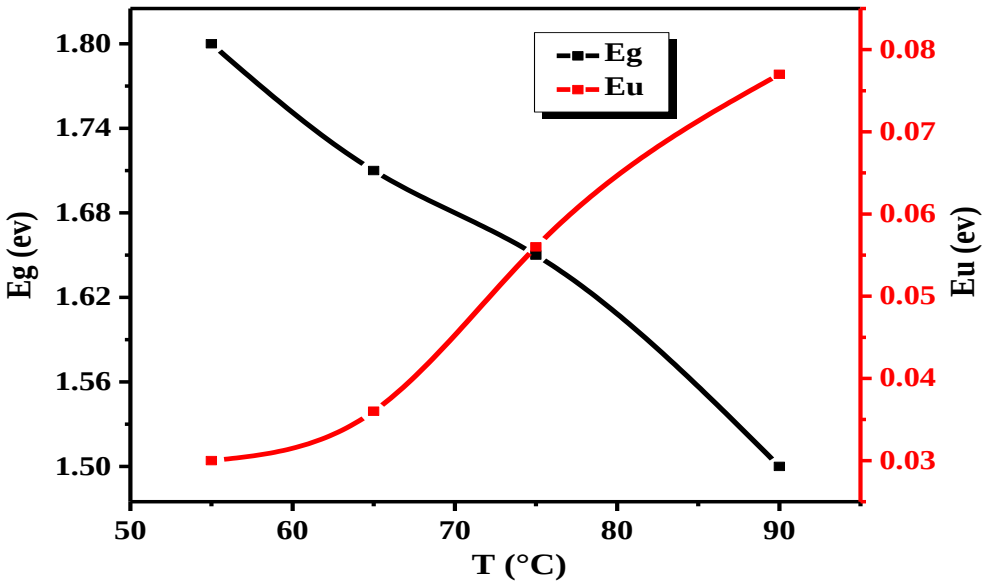
يتم حساب قيم طاقة أورباخ بنفس الطريقة المستعملة في السلسلة الأولى، في حالة أغشية كبريتيد الرصاص المحضرة في درجات حرارة مختلفة يتضح أن قيم طاقة أورباخ تتزايد بزيادة درجة الحرارة حيث تصل إلى القيمة (0.077 ev) عند درجة حرارة (90 °C) ، كما هو موضح في الجدول (IV-11).

تفسر الزيادة في قيمة طاقة أورباخ بزيادة عدد مستويات الطاقة الموضعية للفاصل الطاقي البصري مما يؤدي إلى نقصان في قيمة هذا الأخير، ويكون هذا ناتج عن زيادة السمك، وهذا يعني أن السلوك البصري لقيمة طاقة أورباخ يكون معاكس للسلوك البصري لقيمة الفاصل الطاقي، كما هو موضح في الشكل (IV-17) وبالتالي تكون المادة متبلورة بصورة جيدة.

الجدول(IV-11): قيمة الفاصل الطاقي لأغشية كبريتيد الرصاص المحضرة في درجات حرارة مختلفة.

درجة حرارة الترسيب(°C)	55°C	65°C	75°C	90°C
E_u (ev)	0.030	0.036	0.056	0.077

يمثل الشكل الموالي منحنيي تغيرات كل من الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ بدلالة درجة حرارة الترسيب يلاحظ أن هناك علاقة عكسية بينهما بزيادة درجة الحرارة °C (55-90).



الشكل (IV-17): منحنى تغيرات طاقة أورباخ والفاصل الطاقي بدلالة درجة حرارة الترسيب لأغشية PbS.

الخلاصة:

من خلال عرض النتائج وتحليلها تم إثبات هوية المادة في السلسلتين الأولى والثانية، حيث وُجد أن الشرائح المحضرة تخص كبريتيد الرصاص PbS، كما أظهرت نتائج قياسات السمك تزايدا في قيمه بزيادة كل من زمن الترسيب ودرجة الحرارة، ومن خلال حيود الأشعة السينية اتضح أن الأغشية المحضرة متعددة البلورات وذات بنية مكعبة. كما أبدى تغيير زمن الترسيب ودرجات حرارة الترسيب تأثيرا واضحا على المسافة البينية وثابت الشبكة، أما فيما يخص الحجم الحبيبي يلاحظ أنه متزايدا وفق المتغيرين السابقين. أما النفاذية فيلاحظ أنها تتغير بالنقصان بزيادة زمن الترسيب ودرجة الحرارة، كذلك قيم الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ تتغير وفق علاقة عكسية بزيادة زمن الترسيب ودرجة الحرارة، نقصان في الفاصل الطاقي والعكس بالنسبة للآخر.

مراجع الفصل الرابع

[1] S. Seghaier, N. Kamoun, R. Brini, A.B. Amara, " Structural and optical properties of PbS thin films deposited by chemical bath deposition", Materials Chemistry and Physics 97, 71–80, (2006).

[2] S.B. Pawara, "Facile and low cost chemosynthesis of nanostructured PbS with tunable optical properties", Applied Surface Science, 258, 1869– 1875, (2011).

[3] M.M. Abbas, A. Ab-M. Shehab, N-A. Hassan, A-K. Al-Samuraee, "Effect of temperature and deposition time on the optical properties of chemically deposited nanostructure PbS thin films", Thin Solid Films, 519, 4917–4922, (2011).

[4] I.A. Ezenwa, "Effect of Film Thickness on the Transmittivity of Chemical Bath Synthesized PbS Thin Film", Research Journal of Engineering Sciences Vol. 2(2), 23-25, February, (2013).

[5] S. Rajathi, "Structural morphological optical and photoluminescence properties of nanocrystalline PbS thin films grown by chemical bath deposition", Arabian Journal of Chemistry, (2013).

[6] H. Karami, M. Ghasemi, S. Matini, "Synthesis Characterization and Application of Lead Sulfide Nanostructures as Ammonia Gas Sensing Agent", Int. J. Electrochem. Sci., 8, 11661 – 11679, (2013).

[7] J.J. Valenzuela-Jauregui, "Optical properties of PbS thin films chemically deposited at different temperatures", Thin Solid Films, 441, 104–110, (2003).

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

أجريت العديد من الدراسات والأبحاث في مجال الأغشية الرقيقة ومدى تطويرها 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.

حضرت في هذا البحث أغشية رقيقة من كبريتيد الرصاص (PbS) في أزمنة ترسيب مختلفة ودرجات حرارة مختلفة وهذا لمعرفة مدى تأثير تغير كل من زمن الترسيب ودرجة حرارة المحلول على الأغشية. والتي تم ترسيبها على ركائز زجاجية بطريقة الحمام الكيميائي وهذا لأنها سهلة الاستخدام وغير مكلفة. يحتوي المحلول الكيميائي للترسيب على مادتي نترات الرصاص $Pb(NO_3)_2$ والثيوريا $CS(NH_2)_2$ كمصدري لكل من الرصاص والكبريتيد على التوالي. لمراقبة نسبة النمو وإبطاء سرعة التفاعل تم إضافة معقد ثلاثي الايثانول- أمين. تم ترتيب العينات وفقا لشروط الترسيب في سلسلتين ومن ثم معاينتها باستخدام تقنيات التشخيص والمتمثلة في إنعراج الأشعة السينية (XRD)، المطيافية فوق البنفسجية- المرئية ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR):

- السلسلة الأولى: تضم أربع شرائح مرسبة عند درجة حرارة (55°C) وفي أزمنة ترسيب مختلفة $(30\text{-}45\text{-}60\text{-}90)min$.

بينت نتائج الدراسة البنيوية لهذه السلسلة من خلال حيود الأشعة السينية أن جميع الأغشية المرسبة متعددة التبلور من نوع مكعبي، وفق الاتجاه التفضيلي (200) والتي تزداد شدتها بزيادة زمن الترسيب إلى ($60min$) ثم تتناقص عند ($90min$). كما يظهر تأثير زمن الترسيب من خلال زيادة المسافة البينية والثابت الشبكي مع مرور الزمن، ويعود ذلك إلى تغيرات سمك الأغشية والذي يتزايد إلى غاية ($60min$) ثم تتناقص عند ($90min$). يظهر أيضا تأثير زمن الترسيب على متوسط الحجم الحبيبي حيث يتزايد مع زيادة زمن الترسيب عند ($60min$) وينقص بعدها عند الزمن ($90min$).

أوضحت الدراسة الضوئية أن قيم النفاذية تزداد تدريجيا تبعا لزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية المحضرة، في حين تتناقص مع مرور الزمن الى غاية ($60\ min$) وتتزايد عند ($90min$). قيم الفاصل الطاقي تتناقص من القيمة ($2.00ev$) إلى غاية ($1.63ev$) وذلك عند زمن الترسيب من ($30min$) إلى ($60min$)، في المقابل تزداد عند ($90min$) إلى القيمة ($1.7ev$)، هذا التناقص في قيم الفاصل الطاقي راجع إلى زيادة في حجم الحبيبات لأن هذه الزيادة تؤدي إلى تناقص في الفجوة البصرية كما يمكن أن يكون ناتج عن اتساع عرض ذيول المستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة، وهذا ما يثبته زيادة طاقة أورباخ بمرور زمن الترسيب.

نتائج التحليل بالأشعة تحت الحمراء (FT-IR) أظهرت بروز الرابطة (Pb-S) التي تظهر في نطاق التردد ($477.68cm^{-1}$)، بالإضافة إلى روابط أخرى مثل: (O- H)، (C-H)، (C-O).

❖ السلسلة الثانية: تضم أيضا أربع شرائح مرسبة لمدة ($45min$)، وعند درجات حرارة مختلفة (90-75-65-55)°C.

أوضحت الدراسة البنيوية للسلسلة الثانية أغشية متعددة التبلور من نوع مكعبي، كما يلاحظ أن ارتفاع درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة في شدة القمم (111)، (220) وتناقص في شدة القمة (200)، كما يظهر تأثير تغير درجات الحرارة (90-55)°C في زيادة الحجم الحبيبي والثوابت الشبكية والذي يعود لزيادة السمك.

بينت الدراسة الضوئية أن النفاذية تزداد تدريجيا تبعا لزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية المحضرة وتتناقص بزيادة درجة الحرارة. وهذا راجع إلى زيادة سمك الأغشية المرسبة بزيادة درجة الحرارة التي تؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل وبالتالي زيادة المادة المترسبة. يمكن تفسيرنقصان النفاذية بزيادة الإمتصاص نظرا لزيادة عدد الذرات المشكلة للطبقة وبالتالي زيادة في عدد الانتقالات الالكترونية بين عصابة النقل وعصابة التكافؤ بزيادة درجة الحرارة، أوزيادة الانعكاس. سمحت الدراسة الضوئية بمعرفة التغيرات التي عرفها الفاصل الطاقي (Eg) وكذا طاقة أورباخ (E_u)، حيث تكون قيم الفاصل الطاقي متناقصة ويفسرهذا النقصان بزيادة السمك.في حين تتزايد قيم طاقة أورباخ.

كما تبين أن زيادة درجة حرارة الترسيب (90-55)°C تؤدي إلى زيادة سرعة المتفاعلات في المحلول وبالتالي زيادة عدد الذرات المترسبة على الركيزة ومنه زيادة السمك ومعدل نموالأغشية.كما أبدت كثافة الأنخلاعات والمطاوعة الماكروية تناقصا في كلا السلسلتين.

من خلال هذا العمل تبين أن الأغشية المتحصل عليها ذات مواصفات جيدة يمكن استعمالها كطبقة امتصاص في الخلايا الشمسية بالنظر إلى قيم الفاصل الطاقي والنفاذية.

إن الأمر لا يتوقف عند هذا الحد ، فيمكن العمل على تقديم نتائج أفضل واستعمال تقنيات جديدة للتعرف على التأثيرات التي تبديها أغشية كبريتيد الرصاص (PbS) وفق المتغيرات (درجة الحرارة وزمن الترسيب). كما يمكن دراسة تأثير تغيير التراكيز وكذلك تغيير طبيعة الركائز المرسب عليها كاستعمال البلاستيك مثلا. و أهم من ذلك ترسيب طبقة من PbS على طبقة من CdS لتشكيل طبقة ماصة وأخرى نافذة لاستعمالها كخلية كهروضوئية.

ملخص:

تم في هذا العمل تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الرصاص (PbS) المرسبة بتقنية الحمام الكيميائي على ركائز زجاجية. يحتوي محلول الترسيب على نترات الرصاص والثيوريا، مع إضافة معقد ثلاثي الايثانول-أمين. العينات المحضرة رتبت إلى سلسلتين وفقا لشروط الترسيب والمتمثلة في: زمن الترسيب *min* (30-90) ودرجة حرارة الترسيب °C (55-90).

بالنسبة للسلسلة الأولى: أظهرت نتائج تشخيص الأشعة السينية (X) أن شرائح PbS المحضرة ذات بنية مكعبة وفق الاتجاه التفضيلي (200). أبدت النفاذية الضوئية تناقصا مع مرورالزمن إلى غاية (60*min*) وتزايدا عند (90*min*)، قيم الفاصل الطاقي تتناقص من القيمة (2.00*ev*) إلى غاية (1.63ev) ثم تزداد عند (90*min*) إلى القيمة (1.70*ev*). بالنسبة للسلسلة الثانية: فقد أظهر إنعراج الأشعة السينية نقصان في شدة القمة (200) بزيادة درجة حرارة الترسيب يرافقه زيادة في شدة القمة (111) والتي تكون بشدة أكبرعند (90°C). أما النفاذية الضوئية فقد أبدت تناقصا بزيادة درجة حرارة الترسيب. كما لوحظ تناقص في قيم الفاصل الطاقي بنسب معتبرة.

الكلمات المفتاحية: كبريتيد الرصاص، الترسيب بالحمام الكيميائي، الأغشية الرقيقة، إنعراج الأشعة السينية، (FT-IR).

Abstract

In this work, elaboration and characterization of lead sulfide thin films (PbS) on glass substrates were done, these films were prepared by chemical bath deposition technique. In this study, two sets of samples were prepared, in each set only one parameter is varied while the rest of parameters were fixed.The deposition solution contains lead nitrate and thioureaas source of lead and sulphur respectively, triethanolamine wasused as complexing agent.In the first set, the depostion time is varied from 30 to 90 min, while in the second the bath temperature is changed from 55 to 90 °C.

For the first set, cubic PbS thin filmswere obtained with (200) preferred orientation. With increase in deposition time to 60 min the transmittance decreased and at 90 min increased, the values ofthe optical band gap decreases from 2.00to 1.63 ev and increased at 90 min to 1.70 ev value. The FT-IR measurements showed the appearance of the Pb-S bond at 477.68 cm^{-1} . For the second set, X-ray diffraction showed a decrease of the intensity of the peak (200) and an increase of the intensity of the peak (111) with increased bath temperature. With increase in bath temperature thetransmittance decreasesand the energy band gap decreases too.

Keywords: lead sulfide (PbS), chemical bath deposition (CBD), thin films, XRD, FTIR.