الخصائص التركيبية لأغشية كبريتيد الرصاص والمرسبة بطريقة الرش الكيميائي الحراري على قاعدة زجاجية

> زهير حسين جواد و لينا بهنام ياقو قسم العلوم / كلية التربية الأساسية/ جامعة ديالي

الخلاصة

تم دراسة الخصائص التركيبية لأ غشية كبريتيد الرصاص PbS المرسبة على قواعد زجاجية بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري من خلال ترسيب محلول نترات الرصاص ومحلول الثايوريا ويعيارية (0.1M) وبدرجة حرارة (623K) . تم التعرف على طبيعة تبلور غشاء كبريتيد الرصاص من خلال نتائج قياسات حيود الاشعة السينية (X.R.D) وتبين ان الغشاء ذات تركيب بلوري متعدد التبلور والاتجاه السائد لها (200).

Abstract

The research studied the stricture **characteristics** for the lead sulphate (PbS) thin films deposition on glass substrate by the chemical spray pyrolysis (CSP) technique. The procedure was carried out by spraying an aqueous solution of 0.1 M lead nitrate and Thiourea . Substrate temperature (632 K) . X-ray diffraction measurements demonstrated that the PbS thin films is polycrystalline, the dominant orientation is (200).

1. المقدمة

تعد أغشية كبريتيد الرصاص PbS من عناصر المجموعة (الرابعة – السادسة) (IV-VI) من الجدول الدوري [1]، وهي ذي تركيب بلوري مكعب (cubic) كما موضح بالشكل (1) وتكون وحدة الخلية من النوع متمركز الأوجه (F.CC) ، اذ يحاط كل آيون كبريت بأربع ايونات رصاص وبمسافات متساوية مكوناً هيكلاً رباعياً منتظماً مركزه آيون الكبريت، اما الآصرة التي تربط بين ايونات الكبريت والرصاص فهي آصرة تساهمية ناتجة عن اشتراك الكترونين.

إن مادة كبريتيد الرصاص ذات لون غامق مائل للسواد (غير شفاف) وهي مادة ذات فجوة طاقة مباشرة تقترب من (0.42 eV) عند درجة (300K) [2,3]. ولكبريتيد الرصاص قابلية ذوبان في الحوامض وهو لا يذوب في الكحول أو هيدروكسيد البوتاسيوم [4]..



جدول (1) بعض الخصائص المهمة لمادة كبريتيد الرصاص (PbS) [7,6,5,3].

Properties	PbS
Formula Weight gm/mol.	239.25
Density gm/cm ³	7.5
Melting point °C	1114
Boiling point °C	-
Coefficient of & linear Expansion at 300k °C ⁻¹	2.03*10 ⁻⁵
Energy Gap at 300 K(eV)	0.41
Gap Transition	Direct
Electon Affinity (eV)	4.21
Mobility of Electrons at 300K (cm ² /V.Sec)	500
Mobility of Holes at 300K (cm ² /V.Sec)	600
Effective Mass Electron	0.25
Effective Mass Holes	0.25
Work function at 300K (eV)	4.53
Dielectric Constant (Relative)	17.0
Lattice Constant (Å)	5.936
Colour	Black

2. الجانب العملي

2-1 تهيئة المحاليل

لتحضير أغشية كبريتيد الرصاص أستخدمت كلاً من مادة نترات الرصاص Lead Nitrate (Pb(NO₃)₂) في Lead Nitrate (Pb(NO₃)₂) في تحضير أغشية كبريتيد الرصاص (PbS). كما وان مادة نترات الرصاص التي استخدمت في هذا البحث كانت بنقاوة (%99) والمجهزة من شركة (Purpose Reafened BDH-Limited Poole-England).

تم تحضير المحلول الخاص بنترات الرصاص بعيارية (0.1M) وذلك باذابة (3.312gm) من مادة نترات الرصاص في (50ml) من الماء المقطر ولمدة (15) دقيقة وكان الناتج محلول رائق عديم اللون، بعد ذلك تم ترشيح المحلول بواسطة ورق الترشيح تجنباً لوجود أية عوالق في جو المختبر أثناء عملية التحضير، أما بالنسبة لمادة الثايوريا المستخدمة فهي أيضاً كانت بنقاوة (%99) ومجهزة من الشركة نفسها المذكورة أعلاه. كما وإن محلول مادة الثايوريا تم تحضيره بعيارية (0.1M) وذلك باذابة (7.612gm) من مادة الثايوريا في محلول رائق عديم اللون وقد تم ترشيح المحلول بنفس الطريقة السابقة المشار اليها. ولوزن المواد المستخدمة في تحضير هذا المحلول استخدم ميزان حساس من نوع (Mettler AE-160) حساسيته (m²⁴⁴⁴).

وأخيراً تم مزج محلول نترات الرصاص مع محلول الثايوريا اللذين سبق تحضيرهما وقد تحرر من تفاعل المحلولين غاز ثاني أوكسيد الكاربون وتبقى مادة كبريتيد الرصاص ونترات الامونيوم المذابتين في الماء كما موضح في التفاعل التالي [8]:

 $Pb(NO_3)_2 + CS(NH_2)_2 + H_2O \rightarrow PbS + 2NH_4NO_3 + CO_2^+ + H_2O$ وعند الترسيب تتحلل نترات الامونيوم بفعل الحرارة وبذلك تعطي عدة غازات NO مثل غاز ثاني اوكسيد النايتروجين NO_2 (وهو غاز سام) وغاز النتروز وغاز الامونيا NH₃ ويتبخر الماء وبذلك نحصل على غشاء من مادة PbS على سطح القاعدة الزجاجية ويمكن تمثيل اجمالي العمليات الكيميائية وفق المعادلة الكيميائية:

 $Pb(NO_{3})_{2}+CS(NH_{2}) _{2}+H_{2}O \rightarrow PbS+2NH_{4}NO_{3}+CO_{2}\uparrow +H_{2}O \xrightarrow{Heat} \rightarrow$ $PbS+NO_{2}\uparrow +NO\uparrow +NH_{3}\uparrow +H_{2}O\uparrow$

2-2 تشخيص الاغشية بوساطة حيود الأشعة السينية

تم التشخيص والتعرف على التركيب البلوري لأغشية PbS المرسبة على قواعد زجاجية بواسطة تقنية حيود الاشعة السينية (X.R.D). حيث عند تسليط حزمة اشعة سينية بزوايا معينة على سطح الغشاء فسوف تظهر قمم (Peaks) نتيجة لانعكاسات براك عن الس -طوح البلورية المتوازية والتي يحصل عندها تداخل بناء (Constructive Interference) لموجات الاشعة السينية المنعكسة عنها، والتي تخضع لقانون براك (Bragg's Law) الاتي [9]: $2\mathbf{d}\sin\theta = \mathbf{n}\lambda$ (1) حيث ان: d: المسافة بين المستويات θ: زاوية الحيود n: ثابت (رتبة الحيود) λ: الطول الموجى للشعاع الساقط بعد ذلك تم حساب ثابت الشبكية (a) من العلاقة التالية [10]: $a = d (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$(2) حیث (h k l) : تمثل معاملات م طور.

وإن دراسة الـ(X.R.D) تمت باستخدام جهاز حيود الأشعة السينية بالمواصفات التالية:

Type Philips pw 1840	40 Speed: 3°/min Current: 20 mA		
Target: Cu			
Filter: Ni	Voltage: 40 KV		
Wave Length: 1.54 Å	Rang (20): 10°- 60°		

3- نتائج الفحوصات التركيبية

3-1 حيود الاشعة السينية

إن لهذا النوع من الفحوصات اهمية كبيرة في اعطاء معلومات عن التركيب البلوري للمادة وترتيب ذراتها فضلاً عن التعرف على هوية المادة المرسبة من خلال ايجاد ثابت الشبكية (a) والمسافة بين مستويات ذرات المادة (b). من خلال نتائج طيف حيود الاشعة السينية الموضح في الشكل (2)، تبين ان اغشية (PbS) المحضرة كانت ذات تركيب متعدد التبلور (200) من النوع (F.CC) واتجاه السائد لها (111) و (200) ومن خلال مقارنة النتائج مع بطاقات (ASTM) وجدت انها مطابقة، وهذا يتفق مع النشريات السابقة [13,12,11]. وبتطبيق العلاقة (3.3) تم حساب ثابت الشبيكة ووجد انه يساوي (Å5.94)، أما القيمة النظرية لثابت الشبيكة فإنه يساوي (Å5.936) [11].

والجدول (2) يبين المعلومات والنتائج التي تم الحصول عليها من طيف حيود الإشعة السينية.

D(Å)	h k l	2θ (deg)	I \ Io	2θ (deg) from ASTM cards	d(Å) from ASTM cards
3.42	111	26.0	84	26.0	3.429
2.97	200	29	100	30.11	2.969
2.09	220	43.1	57	42.62	2.09
1.78	311	51	35	50.04	1.79
1.71	222	53.4	100	53.48	1.71

جدول (2) نتائج طيف حيود الاشعة السينية لغشاء (PbS)



الشكل (2) طيف الأشعة السينية لغشاء PbS المرسبة على قاعدة زجاجية

4- الاستنتاجات

اثبت حيود الاشعة السينية على ان أغشية كبريتيد الرصاص المحضرة بطريقة الرش الكيميائي الحراري (CSP) على قواعد زجاجية هوية المادة المحضرة وعدم تأثرها بطريقة تحضير الغشاء كما هو الحال للأغشية المحضرة بطريقة التبخير الحراري في الفراغ [14]، وإنها ذات تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline) ومن النوع المتمركز الأوجه F.CC والاتجاه السائد لها (200) ، وكانت قيمة ثابت الشبيكة (Å5.94)

5- المصادر

S.M. Sze, "Semiconductor Devices Physics and [1] Technology" Translated to Arabic by F.G. Hayaly, H.A. Ahmed, Baghdad, (1990).K. Hideyuki & A. Sadao, "Journal of Applied Physics", [2] Vol.83, No.11, June (1998) P-P 5997-6000. [3] L.Pintilie, E. Pentia, I. Matei, and I. Pintilie, "Journal of Applied Physics", Vol.91, No.9, May (2002) P-P 5782-5785. R.C. Weast and M.J. Astlc "Hand Book of Chemistry [4] and Physics", CRC Press, (1979). N.N. GreenWood & A.Eraushaw in "Chemistry of The [5] Elements , 2nd edition, Butter Worth, UK, (1997). Philips Laou, "Heterojunctions on Monocrystalline [6] Silicon", Dissertation Abstracts, Mc GILL University, Canada, 1994, MAI 33104, P.1307, Aug (1995). B. Sapoval and C.Hermann, "Physics of [7] Semiconductor", Springer-Verlag, New York, (1995). نعمان الدين النعيمي وآخرون، "الكيمياء اللاعضوية"، والقسم الثاني، الطبعة [8] الأولى،كلبة العلوم-جامعة بغداد، (1978). [9] يحيى نورى الجمال، "فيزياء الحالة الصلبة"، دار الحكمة للطباعة والنشر، .(1990) [10] L. Eckertova, "Physics of Thin Films", Plenum Press,

New

York and London, (1977).

[11] H. Elabd, A.J. Steckl, and W. Vidinski, "Solar Celles", Vol. 1

(1979/1980), P-P 199-208.

- [12] H. Elabd and A.J. Steckl, "J.Appl. Phys.", 51 (1), Jan. (1980).
- [13] B. Thangaraju and P. Kaliannan, "Semecond.Sci.

Technol.", 15

849-853, June 2000.

[14] Alwan M. alwan , " Eng & Tech ", Vol. 25 , No. 10 , 2007 .