ترسيب وتوصيف أغشية رقيقة ذات حبيبات نانوية من كبريت الرصاص موضعة على ركائز من الزجاج بطريقة الحوض الكيميائي

إياد علي و نوفل إبراهيم

و عبد الكريم شربا و مصطفى العليوي

المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا ـ دمشق ـ سورية

تاريخ الإيداع 2010/07/15

قبل للنشر في 2011/01/24

الملخّص

نتطرق في هذا المقال إلى تحضير أغشية رقيقة من كبريت الرصاص PbS ذات حبيبات بلورية بأبعاد نانوية على ركائز من الزجاج باستخدام طريقة التوضيع في الحوض الكيميائي. قمنا بهذا العمل بهدف دراسة الفوتوناقلية في الأغشية الرقيقة من نصف الناقل PbS. نعرض في هذا المقال تفاصيل عملية التحضير. قيست سماكة الأغشية المترسبة باستخدام الطريقتين الميكانيكية والضوئية. كما حددنا قيمة القطاع المحظور اعتماداً على قياسات الامتصاصية الضوئية. كذلك قُدر قطر الحبيبات البلورية النانوية للأغشية التي رسبت باستخدام التقريب الأول لنموذج العصابات ذات القطع المكافئ، وقيم القطاع المحظور التي تم الحصول عليها. كذلك قمنا بدراسة السلوك الكهربائي والفوتوناقلية للأغشية المذكورة، فدراستنا تُظهر أن حجم الحبيبات البلورية في غشاء PbS يؤثر في الخصائص الكهرضوئية للمادة المدروسة. كذلك استنتجنا أن أغشيتنا مكونة من طبقتين مختلفتين بحجم الحبيبات: الطبقة الأولى هي طبقة PbS المترسبة مباشرةً على ركيزة الزجاج وقطر حبيباتها نحو 25nm، أما الطبقة الثانية فهي طبقة PbS المترسبة فوق الطبقة الأولى وقطر حبيباتها حوالي 70nm.

الكلمات المفتاحية: كبريت الرصاص، أغشية رقيقة ذات حبيبات نانومترية، الترسيب في الحوض الكيميائي، الفوتوناقلية.

Growth And Characterization Of Pbs Nanocrystalline Thin Films Deposited On Glass Substrates By Chemical Bath Deposition

I. Ali; N. Ibrahim; A. K. Sharba and M. Eleoui
Higher Institute of Applied Sciences and Technology (HiAst), Damascus, Syria.

Received 15/07/2010
Accepted 24/01/2011

ABSTRACT

In this paper we present the preparation of PbS nanocrystalline thin films using Chemical Bath Deposition (CBD) technique. We have performed this work in order to study the photoconductivity of PbS semi-conductor thin films. The details of the preparation method are described. Thickness of deposited films has been determined using mechanical and optical methods. From the optical absorption measurements we have determined the band gap values. Using the first approximation parabolic bands model and the obtained values of band gaps, we have determined the size of PbS nanocrystallites. Also, we have investigated the electrical and photoelectrical behaviors of the PbS films. Our study shows that the size of PbS thin films nanocrystallites affects the photoconductive properties of the material. Furthermore, investigations show that there are two different sizes of grains located in two different layers, the first one, with grain's size of about 25nm, concerns the part of PbS deposited directly on the glass substrate and the second layer, with grain's size of about 70nm, concerns the PbS deposited on the first layer.

Key Words: PbS, Nanocrystalline Thin Films, Chemical Bath Deposition, Photoconductivity

المقدمة

يعد كبريت الرصاص من أقدم أنصاف النواقل المدروسة التي تتمتع بخاصية الفوتوناقلية، وهو من أكثر الحساسات غير المبردة ذات الفعالية العالية في المجال الطيفي 1-3μm حتى يومنا هذا. إذْ إنّه يمتلك كفاءة كمومية عالية واستجابة زمنية سريعة، ويمكن استخدامه دون تبريد [1, 2]. درست الأغشية الرقيقة من هذه المادة في السابق بشكل كبير، وعرف كثير من خصائصها الفيزيائية [4-10]، 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 Quantum Confinement عندما يصبح حجم الحبيبات من مرتبة النانو [7-12].

هناك طرائق عديدة لتوضيع الأغشية الرقيقة متعددة البلورة Polycrystalline من PbS، لكن طريقة الحوض الكيميائي (Chemical Bath Deposition: CBD) هي الطريقة الأقل كلفة ولا تحتاج إلى تجهيزات معقدة وإلى معدات الخلاء [13-15]، وكثير من خصائص PbS يمكن دراستها من خلال تغيير مواصفات التوضيع مثل: زمن التفاعل، ودرجة حرارة المحاول، pH، وسماكة الغشاء والمعالجة الحرارية بعد التوضيع. هذه الخواص تتضمن: الكاشفية Detectivity، والاستجابة Responsivity، والمقاومة المربعة ومجال العمل الطيفي [3, 9, 10 16, 17].

سيعرض البحث على التسلسل الآتي:

1- شرح للتفاصيل التجريبية والمركبات الداخلة في التفاعل وكذلك معاملات الترسيب (التوضيع).

2- عرض التجهيزات والطرائق المستخدمة في أنواع التوصيف المختلفة (الضوئية، الكهربائية، والكهرضوئية).

3- عرض نتائج التوصيف التي تشمل: قياس السماكتين الهندسية والضوئية واستنتاج قيمة قرينة الانكسار، وقياس قيمة القطاع المحظور واستنتاج قطر الحبيبات البلورية، والدراسة البنيوية بواسطة انعراج الأشعة السينية، والخواص الكهربائية، وقياسات الفوتوناقلية والكاشفية النوعية. كذلك قورنت النتائج التي تم الحصول عليها في هذا البحث بالدراسات السابقة في هذا المجال.

مواد البحث وطرائقه

1- تحضير العينات

رسبت عينات كبريت الرصاص على ركائز من الزجاج بطريقة الحوض الكيميائي، وذلك بعد تنظيف الركائز بعناية باستخدام المزيج المؤكسد $[(K_2Cr_2O_7{:}H_2SO_4;\ 1{:}10),\ HNO_3]$ ثم الغسل بالماء المقطر. إذ إن نظافة الركائز تؤثر في نوعية الأغشية الرقيقة التي ستُحضر. بعد ذلك وضعت الركائز بشكل عامودي داخل الحوض الذي يحتوي على محلول مائي مكون من المركبات المختلطة على التتالي:

$$[Pb(NO_3)_2{:}\ 0.011M],\ [NaOH{:}\ 0.109M],\ [CS(NH_2)_2{:}\ 0.044],\ H_2O$$

تتم عملية التفاعل على الشكل الآتي:

$$Pb(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow Pb(OH)_2 + 2NaNO_3 \qquad (a)$$

$$Pb(OH)_2 + 4NaOH \rightarrow Na_4Pb(OH)_6 \qquad (b)$$

$$Na_4Pb(OH)_6 \rightarrow 4\,Na^+ + \mathbf{HPbO_2^-} + 3OH^- + H_2O \qquad (c)$$

$$CS(NH_2)_2 + OH^- \rightarrow CH_2N_2 + H_2O + \mathbf{SH^-} \qquad (d)$$

$$HPbO_2^- + SH^- \rightarrow \mathbf{PbS} + 2OH^- \qquad (e)$$

كما أُدخل عامل مرجع من (Hydroxylamine Hydrochloride, $NH_2OH.HCl$ 0.018M) وشوارد البيزموث من خلال ($Bi(NO_3)_2$)، وذلك من أجل السيطرة على عملية التبلور والنمو خلال ترسيب غشاء كبريت الرصاص [18,19]، إذ إن كمية قليلة من شوارد البيزموث تؤدي إلى زيادة حجم الحبيبات البلورية [20]. نجد في الجدول (1) مكونات الحوض الكيميائي ودرجة حرارة المحلول.

الجدول (1) مكونات الحوض الكيميائي ودرجة حرارة المحلول لكل مجموعة من العينات.

العينة	المركّبات الداخلة في التفاعل	درجة حرارة المحلول (°C)
#1	المركبات الأساسية: $Pb(NO_3)_2$, $CS(NH_2)_2$, NaOH, H_2O	30
#2	المركبات الأساسية + ($NH_2OH.HCl$ 0.018M, $Bi(NO_3)_2$ 5.27×10^{-5} M)	30
#3	المركبات الأساسية + ($NH_2OH.HCl$ 0.018M, $Bi(NO_3)_2$ 1.05×10^{-4} M)	30
#4	كما في 3#	24

غيرنا معاملات التفاعل في المجموعتين (3) و(4) من أجـل دراسـة تـأثير شـوارد البيزموث ودرجة الحرارة في حجم الحبيبات. من جهة أخرى ومن أجل الحـصول علـى سماكة كبيرة نسبياً (عدة مئات من النانومتر) للغشاء الرقيق، كُرر التفاعل أربع مرات مـن أجل كل عينة ضمن الشروط التجريبية نفسها، وكانت المدة الزمنية لكل تفاعل 20 دقيقة. تم الاحتفاظ بـ pH بداية التفاعل (pH=13) في التحضيرات جميعها. بعد التفاعـل سـخّنت العينات إلى درجة الحرارة 100 درجة مئوية مدة 7 ساعات لتحسين مواصفات الأغشية.

2- طرائق التوصيف

تم الحصول على سماكة الأغشية بطريقتين: الأولى بجهاز Alpha-step الذي يقـيس سماكات حتى 160 ميكروناً بقدرة فصل مقدارها 20nm. الطريقة الثانيـة هـي قيـاس السماكة الضوئية التي هي جداء السماكة الهندسية بقرينة الانكسار، قمنا بهذا القياس مـن خلال دراسة التداخل الضوئي في منحنى العاكسية الطيفية المستخرج بواسطة مطيافين:

الأول: محلل طيف ذو شـبكة انعـراج (تحتـوي 1053 lines/mm) مـن شـركة Perkin Elmer يعمل في المجال الطيفي (400-1100nm).

الثاني: محلل طيف فورييه من شـركة Perkin Elmer موديـل SYSTEM 2000 FTIR يعمل في المجال الطيفي (1.5-20 μm).

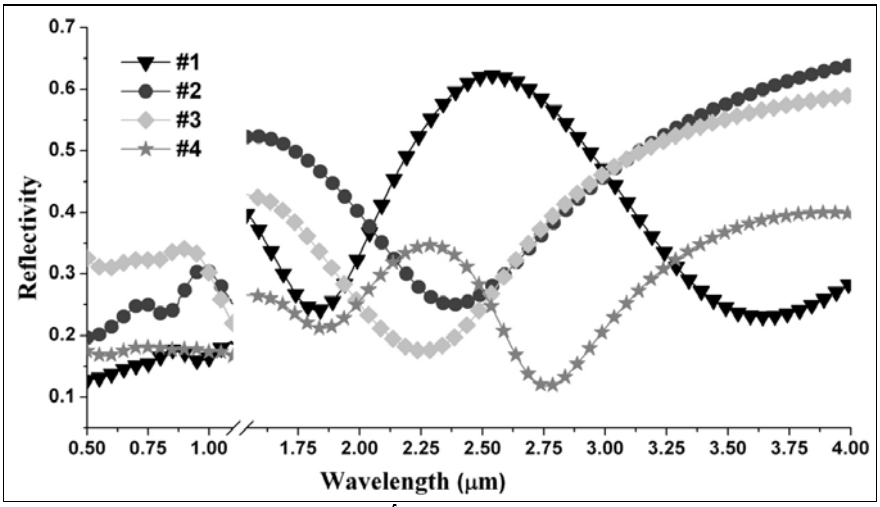
أما معامل الامتصاص للغشاء فيمكن حسابه اعتماداً على قياس العاكسية Reflectivity $R(\lambda)$ والنفوذية Transmittance $T(\lambda)$ باستخدام قانون Beer Lambert [21]:

$$T(\lambda) = \left(1 - R(\lambda)\right) \cdot \exp\left(-\alpha(\lambda) \cdot d\right) \quad (1)$$

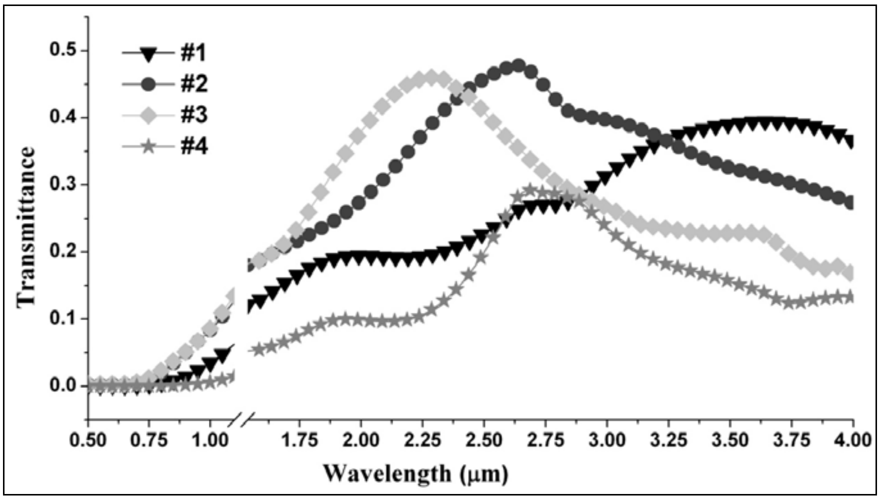
$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \cdot \ln\left[\frac{1 - R(\lambda)}{T(\lambda)}\right] \quad (2)$$

إذ:
α هو معامل الامتصاص (cm^{-1})
d هي السماكة (cm)
R وT هما على الترتيب العاكسية والنفوذية الضوئية للغشاء الرقيق PbS

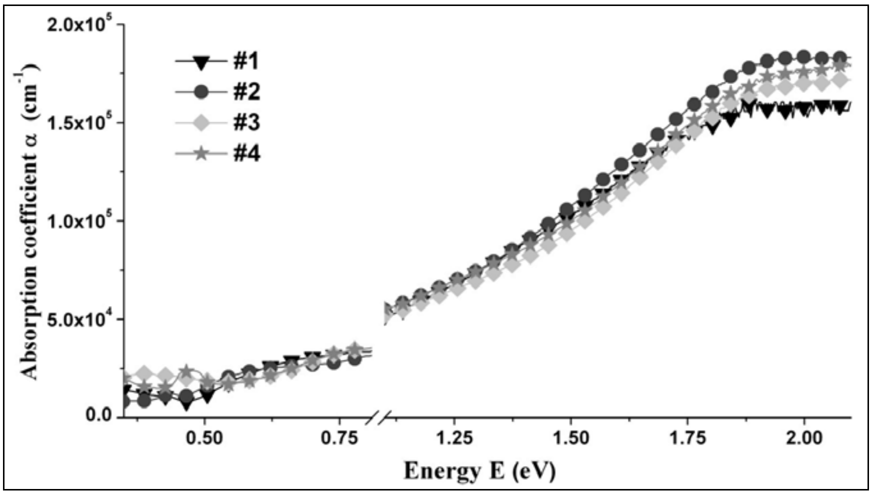
تعرض الأشكال (1)، (2) و(3) أمثلة علـى منحنيـات $R(\lambda)$، $T(\lambda)$ و$\alpha(\lambda)$ علـى الترتيب.



الشكل (1) العاكسية الطيفية للأغشية الرقيفة PbS.

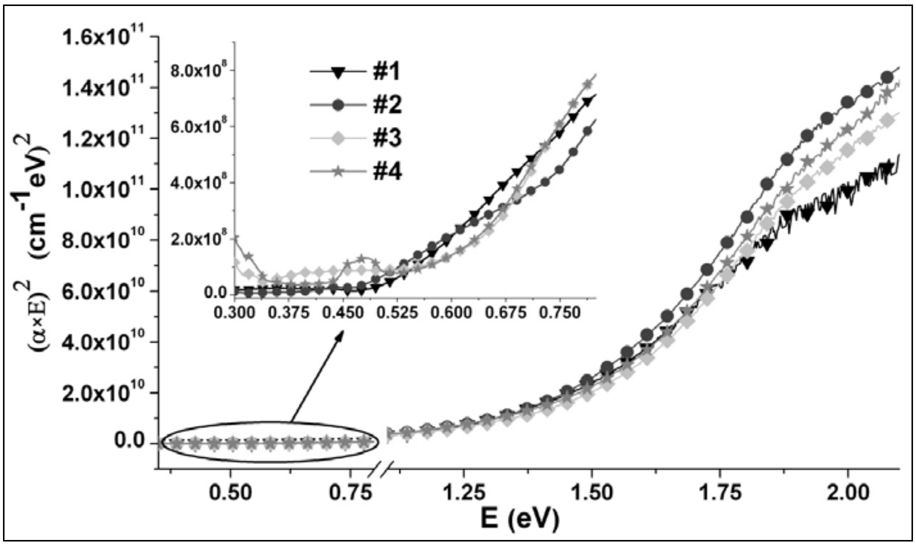


الشكل (2) النفوذية الطيفية للأغشية الرقيفة PbS.



الشكل (3) معامل الامتصاص الطيفي للأغشية الرقيقة PbS بدلالة الطاقة.

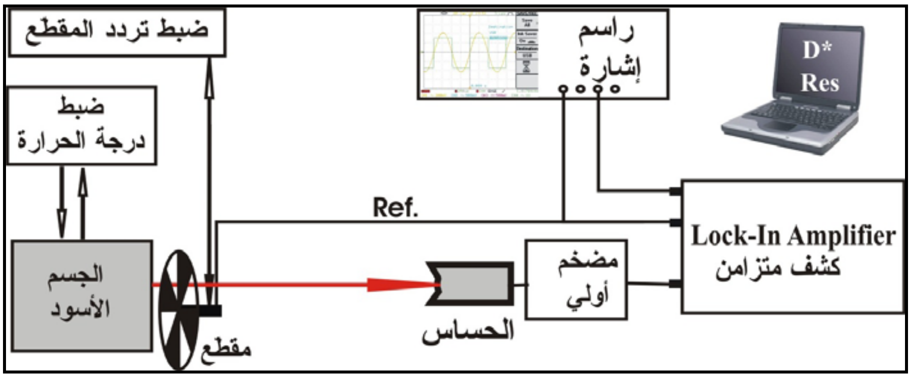
يظهر المنحنى $(\alpha E)^2$ بدلالة $E=h\nu$ سلوكاً خطياً مما يدل على وجود قطاع محظـور مباشر في الأغشية النانوبلورية المرسبة [22]. يبين الشكل (4) أمثلة عن منحنيات $(\alpha E)^2$ $=f(E)$ التي تم الحصول عليها. ستُدرس هذه الخاصية بالتفصيل في الفقرة (3-2).



الشكل (4) المنحنيات $(\alpha\times E)^2 = f(E)$ المستخدمة لمعرفة عتبة الامتصاص.

قمنا بتبخير مسريين من الذهب في الخلاء على سطح أغشية PbS من أجل القياسات الكهربائية وقياسات الفوتوناقلية. المسافة بين المسريين 5mm. من أجل قياسات (I-V) استخدمنا آفومتر (model: PC500) وراسم إشارة رقمي (Gw-Instek, model GDS-2104).

أجريت قياسات الفوتوناقلية من خلال ضوء مقطّع باستخدام مونتاج مكون من منبع تغذية مستمرة (Gw-Instek, model GPC-3030D)، وجسم أسود كمنبع للإشعاع تحت الأحمر (GRASEBY IR Systems, model 830) ومقطّع ميكانيكي (InfraRed Industries Inc. model 830). كذلك استخدمنا مقاومة حمل ذات قيمة قريبة من مقاومة الظلام للحساس، عادةً عدة مئات من الكيلو أوم توضع على التسلسل مع الحساس من أجل التقاط إشارة الفوتوناقلية. ثم أجريت قياسات الفوتوناقلية بعد إضافة مضخم أولي قمنا بتصميمه محلياً من أجل تحسين نسبة الإشارة إلى الضجيج (SNR)، واعتمدنا طريقة الكشف المتزامن (Lock-in detection) في قياس الإشارة والضجيج باستخدام مضخم الكشف المتزامن (STANFORD, model SR830)؛ الأمر الذي يسهم في قياس قيم هذه المقادير بدقة كبيرة. يبين الشكل (5) المخطط الصندوقي لتجربة توصيف فوتوناقلية الحساسات.



الشكل (5) المخطط الصندوقي لتجربة توصيف فوتوناقلية الحساسات

النتائج والمناقشة

1- السماكتان الهندسية والضوئية

نجد في الجدول (2) القيم الوسطية للسماكة الهندسية لكل مجموعة، هذه القيم هي في حدود 500 nm، وهي منسجمة مع الدراسات السابقة في المراجع [20,23] إذا أخذنا بالحسبان معاملات التحضير. بمقارنة القيم المعطاة في الجدول (2) بقيم السماكة الضوئية

المعطاة بالطريقة التداخلية، يمكننا إيجاد قيمة وسطية لقرينة الانكسار على المجال الطيفي المدروس لأغشيتنا PbS.

$$\bar{n} = \frac{\text{Optical thickness}}{\text{Geometric thickness}} = 3.9 \pm 0.3 \qquad (3)$$

هذه القيمة متوافقة مع القيمة التي نجدها في المراجع لكبريـت الرصـاص الحجمـي (n=4.1).

الجدول (2) السماكة، والقطاع المحظور، وطول موجة القطع وقطر الحبيبـات البلوريـة علـى افتراض أنها كروية.

العينة	السماكة (nm)	E_{g1} (eV)	$\lambda_{cut\text{-}off1}$ (μm)	D_1 (nm)	E_{g2} (eV)	$\lambda_{cut\text{-}off2}$ (μm)	D_2 (nm)
#1	478	1.39	0.89	24	0.51	2.43	64
#2	310	1.46	0.85	24	0.46	2.70	82
#3	325	1.48	0.84	23	0.60	2.07	50
#4	650	1.21	1.02	27	0.46	2.70	82

- السماكة (nm): السماكة الكلية لكل الطبقات في العينة.
- E_{g1} (eV), E_{g2} (eV): قيمة القطاع المحظور في الطبقة الأولى والثانية على الترتيب.
- $\lambda_{cut\text{-}off1}$ (μm), $\lambda_{cut\text{-}off2}$ (μm): طول موجة القطع الناتجة عن الطبقة الأولى والثانية على الترتيب.
- D_1, D_2 : قطر الحبيبات في الطبقة الأولى والثانية على الترتيب.

ملاحظة: سنجد لاحقاً أن الأغشية المرسبة مكونة من طبقتين مختلفتين بحجم الحبيبات ومن ثم بالقطاع المحظور.

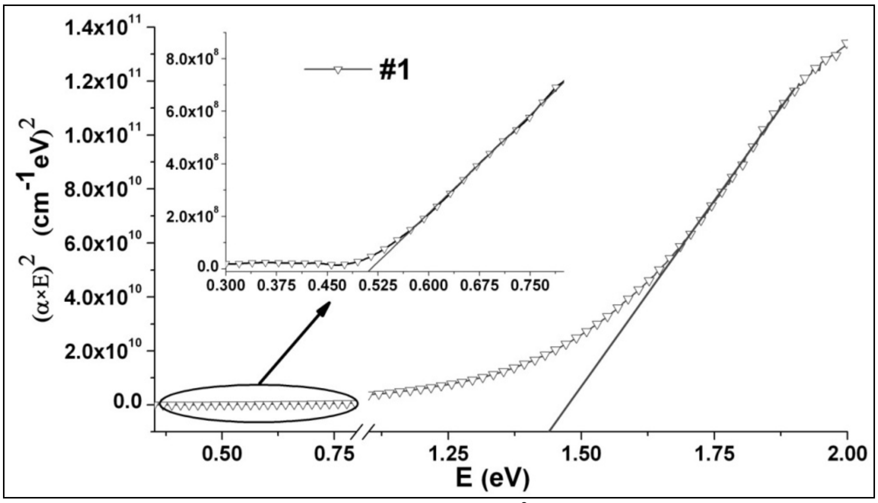
2- قياسات القطاع المحظور وقطر الحبيبات البلورية

من أجل استخراج قيمة القطاع المحظور ومعرفة هل كان هذا القطاع مباشراً يمكـن الاعتماد على علاقة Tauc التي تصف الانتقالات بين عصابات الطاقة والتي تكتب فـي حالة الانتقالات المباشرة بالشكل [24]:

$$\alpha.E = C.(E - E_g)^{1/2} \qquad (4)$$

إذ: α هو معامل الامتصاص، وC هو ثابت يتعلق بتفاصيل عصابتي الناقلية والتكافؤ.

اعتماداً على العبارة السابقة فإنّه إذا أظهر المنحنى $(\alpha E)^2$ بدلالة E تغيراً خطياً فـإن ذلك يدل على قطاع محظور مباشر ويعطينا قيمة هذا القطاع E_g. في الحقيقة وعند تدقيقنا في المنحنى الموجود في الشكل (4) وجدنا أن هناك عتبتي امتصاص فـي كـل عينـة: الأولى في المجال المرئي وتحت الأحمر القريب (بجوار 0.9μm)، والثانية في المجـال تحت الأحمر المتوسط (عند حوالي 2.5 μm). يمكننا رؤية ذلك بوضـوح مـن خـلال الاستيفاء الخطي في كل منطقة في الشكل (6). نجد قيم القطاع المحظور الموافقة (E_{g1}) و(E_{g2}) في الجدول (2).



الشكل (6) مثال عن المنحنى $(\alpha\times E)^2 = f(E)$ للعينة #1. يبين الشكل والوليجة الاستيفاء الخطي الذي يسمح بالحصول على قيمتي القطاعين المحظورين.

إن قيمة القطاع المحظور لكبريت الرصاص الحجمي هي 0.41 eV. لذلك باستخدام التقريب الأول لموديل عصابات الطاقة ذات القطع المكافئ، ومن أجل نصف القطر R للحبيبات النانوبلورية على افتراض أنها كروية، فإن الزيادة في قيمة القطاع المحظور لغشاء نانوبلوري مقارنة بكبريت الرصاص الحجمي تُعطى بالعلاقة [25]:

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2.\pi^2}{2.R^2}.\left(\frac{1}{m_e^*}+\frac{1}{m_h^*}\right)-\frac{1.786\times e^2}{\varepsilon.R} \qquad (5)$$

$$\Delta E_g = 2.77\cdot10^{-35}\cdot X^2 - 3.47\cdot10^{-28}\cdot X \quad (X=\frac{1}{R},\ n=3.9,\ \Delta E_g\ in\ Joule,\ R\ in\ m)$$

إذ: m_e^*، m_h^* هي الكتل الفعالة للإلكترونات في عصابة الناقلية وللثقوب في عصابة التكافؤ على الترتيب، و ε هو ثابت العازلية لـ PbS.

تحتوي المعادلة (5) على المبادئ الفيزيائية الأساسية التي تعبر عن الزيادة في قيمة القطاع المحظور عندما تنقص أبعاد الحبيبات النانوبلورية، لكنها صحيحة كمياً فقط من أجل أبعاد الحبيبات أكبر من 10nm [25]، وهي حالة الأغشية التي قمنا بتحضيرها في هذا العمل.

نجد في الجدول (2) أن عتبتي الامتصاص مرتبطتان بحجم الحبيبات النانوبلورية في الغشاء الرقيق:

- عتبة الامتصاص الأولى في المجال الطيفي تحت الأحمر القريب:

(1.2-1.5 eV, $\lambda_{cut\text{-}off} \cong 0.9\ \mu m$) توافق حبيبات ذات حجم صغير (نحو 25nm).

- العتبة الثانية في المجال تحت الأحمر المتوسط:

(0.45-0.6 eV, $\lambda_{cut\text{-}off} \cong 2.5\ \mu m$) ناتجة عن حبيبات أكبر (نحو 70nm).

نلاحظ أن هذا الوضع منسجم مع عتبة الامتصاص للكبريت الحجمي المكون من حبيبات قطرها أكبر من 160nm وله قطاع محظور قيمته 0.41eV ($\lambda_{cut\text{-}off} = 3\ \mu m$). تؤكد هذه النتيجة أن القطاع المحظور يكبر كلما صغر حجم الحبيبات.

3- تحليل عينات الـ PbS بواسطة الأشعة السينية

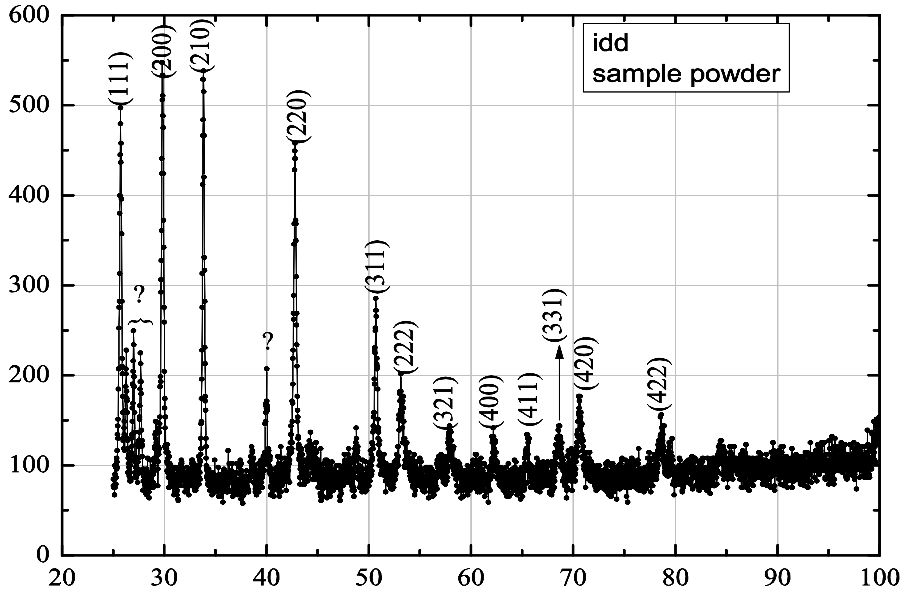
أُجري انعراج الأشعة السينية على الأغشية الرقيقة من PbS التي حضرت وعلى مسحوق الـ PbS الذي تشكل في أسفل حوض الترسيب. كذلك أُجري هذا الانعراج على عينة مرجعية من السليكون الحجمي bulk sample خاصة بالجهاز، بهدف استنتاج مساهمة الجهاز في زيادة عرض قمم براغ التي نحصل عليها.

تبين الأشكال (7) و(8) أمثلة عن الأطياف المسجلة. أجرينا تحليلاً دقيقاً للأطياف النّاجمة واستخلصنا منها مواقع قمم براغ وعرض بعض هذه القمم. يبين الجدول (3) مثالاً على المستويات البلورية الموجودة في طيف مسحوق الـ PbS، والمواقع الزاوية لظهور هذه المستويات، وقيم المسافات الشبكية (d) الموافقة لها والتي تم الحصول عليها بتطبيق علاقة براغ الآتية [29]:

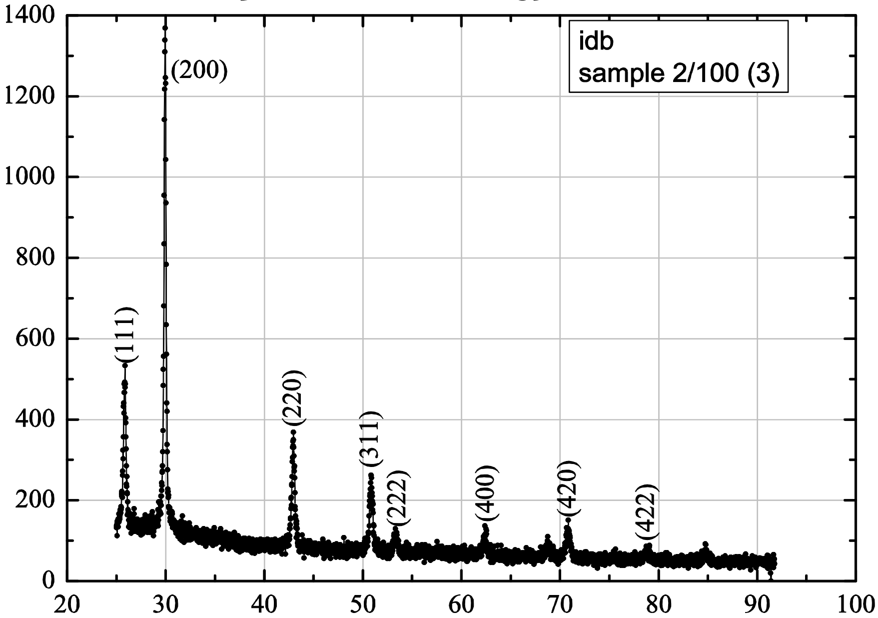
$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \qquad (6)$$

إذ: θ زاوية ورود الأشعة السينية على هذه المستويات، وλ طول موجة هذه الأشعة.

بمقارنة قيم المسافات الشبكية التي حصلنا عليها بالقيم الموجودة في المرجع [23] وبقاعدة البيانات TADD المرافقة للجهاز المستخدم، نلاحظ أن العينات المدروسة هي عينات متعددة البلّورات، مكونة بالفعل من PbS.



الشكل (7) طيف انعراج الأشعة السينية لعينة مسحوق PbS.



الشكل (8) طيف انعراج الأشعة السينية للعينة 2#.

الجدول (3) المستويات الشّبكية الموجودة في طيف المسحوق (الشكل 7) وقيم المسافات الشّبكية الموافقة لها مقارنة مع قيم d من المرجع [23] ومن قاعدة البيانات TADD المرافقة لجهاز XRD المستخدم.

$d(\mathring{A})$ Ref.(23)	$d(\mathring{A})$ (TADD)	$d(\mathring{A})$ (XRD)	$2\theta(^\circ)$ (XRD)	(hkl)
3.426	3.429	3.461	25.716	(111)
2.969	2.969	2.994	29.818	(200)
---	---	2.648	33.817	(210)
2.095	2.099	2.112	42.781	(220)
1.788	1.790	1.799	50.691	(311)
1.715	1.714	1.721	53.187	(222)
1.483	---	1.593	57.829	(400)
1.361	1.362	1.367	68.591	(331)
1.325	1.327	1.332	70.364	(420)
1.212	1.212	1.216	78.614	(422)

من أجل الحصول على أبعاد الحبيبات البلورية، قمنا بتطبيق علاقة شيرير Scherrer [29]:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \qquad (7)$$

إذ: D قطر الحبيبات البلّورية، λ طول موجة الأشعة السينية المستخدمة للحصول على الطّيف، وθ موقع قمة براغ في الطّيف، وk ثابت قيمته قريبة من الواحد، وβ العرض الفعلي لقمة براغ عند منتصفها (مقدراً بالراديان) الذي قمنا باستنتاجه اعتماداً على المرجع [29]، من العلاقة:

$$\beta = \sqrt{\beta_m^2 - \beta_a^2} \qquad (8)$$

إذ: تمثّل β_m عرض القّمة المستخلص من طيف الانعراج، وβ_a هو تعريض الجهاز ويساوي عرض قمة براغ لعينة السليكون المرافقة للجهاز.

قمنا بإجراء نمذجة للقمة (200) للعينات المدروسة جميعها، وذلك باستخدام تابع غوصي وتابع لورانتزي بهدف استنتاج عرض كلّ قمة عند منتصفها. ثم استخدمنا علاقة شيرير لحساب أقطار الحبيبات البلّورية في هذه العينات متعددة البلّورات. تبين لنا أن هذه العينات مكونة من حبيبات نانوية (أبعادها من مرتبة العشرات من النّانومترات) وقد فصلنا نتائج هذه الحسابات في الجدول (4).

الجدول (4) أقطار الحبيبات البلّورية في العينات على فرض أنها كروية الشكل.

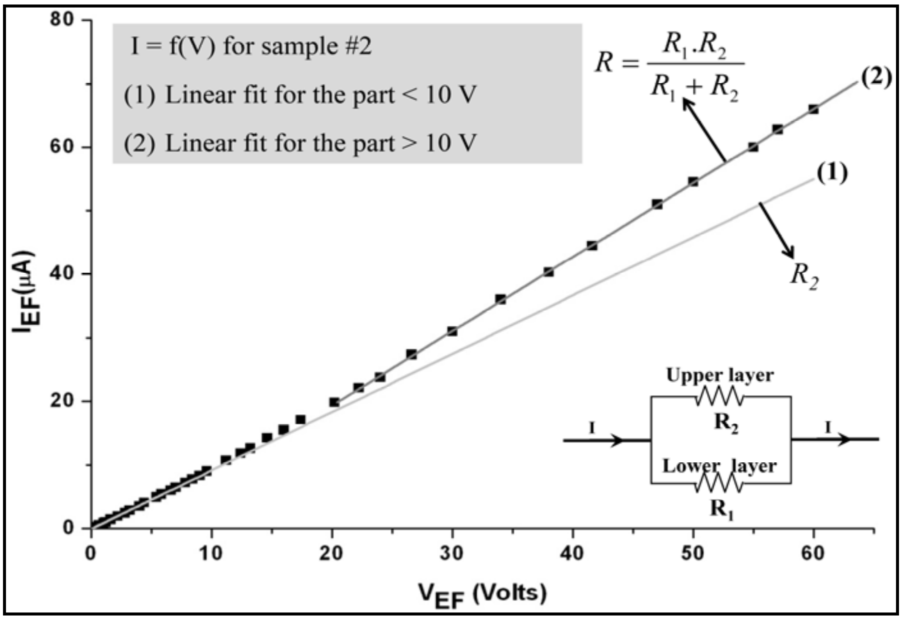
العينة	موقع القمة 2θ (°)	عرض القمة (°)	قطر الحبيبات مقاس بانعراج الأشعة السينية (nm)	قطر الحبيبات مقاس بالطريقة الضوئية (nm)
مسحوق	29.818	0.245	44	---
#1	29.678	0.213	57	64
#2	29.925	0.220	53	82
#2Bis	29.731	0.233	48	55
#3	30.442	0.210	59	50
#4	29.686	0.262	39	82

يبين الجدول (4) أن العينات المدروسة هي عينات متعددة البلّورات من PbS، مكونة من حبيبات بلّورية ذات أبعاد نانوية (من مرتبة الـ 50 nm). أبعاد هذه الحبيبات قريبة من الأبعاد التي حصلنا عليها اعتماداً على القياسات الضوئية على اعتبار أن فرضيات طريقة شيرير هنا تقريبية وتعطي مرتبة القيمة التي نبحث عنها وليس القيمة الدقيقة. يمكننا القول هنا: إن المنهجية والطريقة التي اتبعناها في التوصيف الضوئي للحصول على قيمة القطاع المحظور وقطر الحبيبات النانوية في الأغشية الرقيقة التي حضرت صحيحة فالطريقتان الضوئية وانعراج الأشعة السينية تعطيان قيماً من المرتبة نفسها.

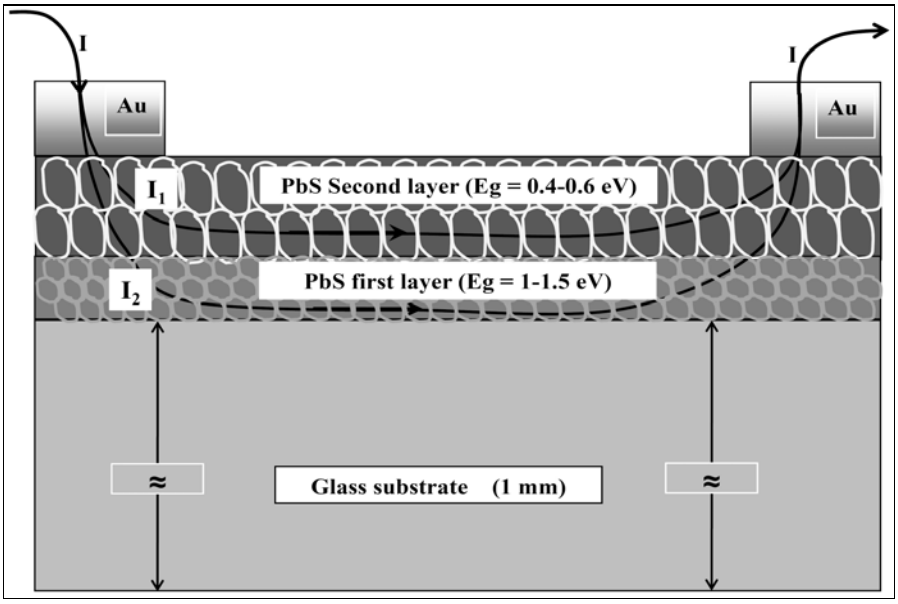
4- الخواص الكهربائية

نجد في الشكل (9) مثالاً على منحنيات (I-V). كما نرى بوضوح أنه يوجد ميلان لمستقيمين في هذا المنحنى، مما يدل على وجود طبقتين في الغشاء الرقيق PbS. من أجل الجهود الكهربائية الصغيرة نسبياً يمر التيار في الطبقة العليا (فقط المقاومة R_2 فقط)، ومن أجل الجهود الأكبر يمر التيار في الطبقتين المكونتين للغشاء (المقاومة R_2 على التوازي مع المقاومة R_1).

من أجل تأكيد فرضية وجود طبقتين في الغشاء، قمنا بترسيب أول لكبريت الرصاص على ركيزة من الزجاج مدة 20 دقيقة وحصلنا على غشاء رقيق سماكته 55nm، تُظهر القياسات وجود قطاع محظور واحد في هذه الحالة قيمته 1.8eV مما يوافق طول موجة قطع في المجال المرئي (0.7 μm) وقطر حبيبات 21nm. باستخدام العينة نفسها قمنا بإجراء ترسيبين آخرين كل منهما 20 دقيقة، إذ حصلنا على غشاء كلّي بسماكة 350nm. في هذه الحالة تُظهر القياسات الضوئية وجود قطاعين محظورين، الأول مماثل لما هو في الحالة السابقة المذكورة أعلاه، والثاني ناتج عن الترسيبين الجديدين (PbS على PbS) بقيمة 0.49eV ($\lambda_{cut-off}$ = 2.5 μm) مع قطر حبيبات نحو 70nm. هذه التجربة تؤكد أن أغشيتنا المحضرة مكونة من طبقتين (PbS على زجاج) و(PbS على PbS) مع حجم حبيبات مختلف بين الطبقتين. نجد في الشكل (10) رسماً يوضح تركيب الأغشية المحضرة.



الشكل (9) مثال على المنحنيات (I-V).



الشكل (10) شكل توضيحي يبين وجود طبقتين في الغشاء الرقيق PbS على ركيزة الزجاج.

5- قياسات الفوتوناقلية

تُعرف حساسية الغشاء نصف الناقل Sensitivity أو استجابته الطاقية Responsivity (R) بأنها النسبة بين الإشارة الكهربائية الصادرة عن الغشاء الحساس (S) والتدفق الضوئي الساقط عليه (F):

$$R = \frac{S}{F} \qquad (9)$$

وتعطى الكاشفية النوعية Specific Detectivity التي تعبر عن جودة الغشاء الرقيق كحساس بالعلاقة الآتية [26]:

$$D^* = \frac{\left(S/N\right)\cdot\sqrt{\Delta f \cdot A_d}}{F} = \frac{R\cdot\sqrt{\Delta f \cdot A_d}}{N} \qquad (10)$$

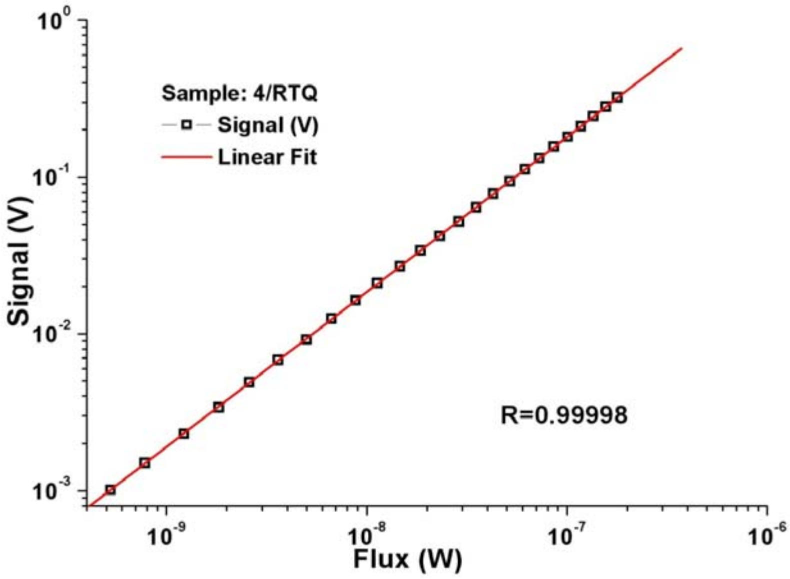
إذ: N الضجيج الإلكتروني المرافق لإشارة الحساس، و Δf عرض مجال التمرير الكهربائي لدارة الحساس، و A_d مساحة سطح العنصر الحساس.

من ناحية أخرى، حسب الثابت الزمني لدارة الحساس من العلاقة [26]:

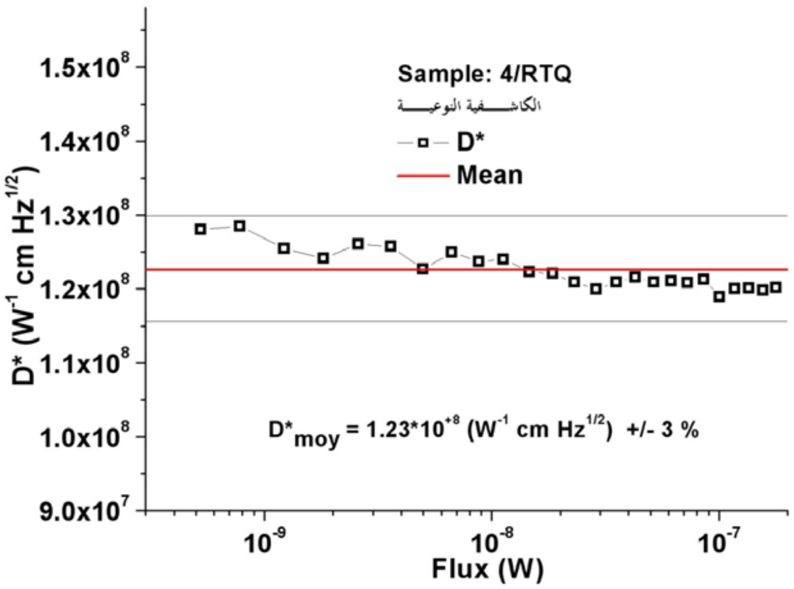
$$\tau = \frac{1}{2\pi\cdot F_C} = \frac{1}{2\pi\cdot\Delta\nu} \qquad (11)$$

إذ: F_C هو تردد القطع الموافق لنقصان 3dB في قيمة إشارة الفوتوناقلية.

نقوم بتغيير درجة حرارة الجسم الأسود تدريجياً وقياس قيمة الإشارة المفيدة والضجيج باستخدام مضخم الكشف المتزامن، ثم حساب قيمة التدفق الموافق للحصول بعدها على الحساسية والكاشفية النوعية. يبين الشكلان (11) و(12) أمثلة على إشارة الحساس والكاشفية النوعية بدلالة التدفق على الترتيب. ويلخص الجدول (5) قيم معاملات الحساسات التي تم الحصول عليها من أجل كل عينة.



الشكل (11) منحنى إشارة الحساس بدلالة التدفق للعينة 4#.



الشكل (12) منحنى الكاشفية النوعية للحساس بدلالة التدفق للعينة 4#.

الجدول (6) معاملات الحساس PbS عند قياسها باستخدام طريقة الكشف المتـزامن وبوجـود مضخم أولي.

	#1	#2	#3	#4
Fc (Hz)	---	~ 2000	~ 2000	~ 2000
Tc (µsec)	---	~ 80	~ 80	~ 80
$D^*(W^{-1}\ Hz^{1/2}\ cm)$	**---**	**$3.3\times10^{+7}\pm1\%$**	**$2.0\times10^{+6}\pm35\%$**	**$1.23\times10^{+8}\pm3\%$**
Responsivity (V/W)	**---**	**$4.1\times10^{+4}\pm1\%$**	**$1.9\times10^{+4}\pm35\%$**	**$1.85\times10^{+6}\pm3\%$**

بناء على المعطيات السابقة، يمكننا تسجيل الملاحظات الآتية:

- لا تُظهر عينات المجموعة الأولى أية فوتوناقلية، وذلك بسبب غياب العامل المرجـع وملح البيزموث في حوض التحضير. من ناحية أخرى عندما ضـاعفنا كميـة ملـح البيزموث (المجموعة 3#) تراجعت مواصفات الغشاء من حيث الكاشـفية النوعيـة مقارنة بالمجموعة 2#. لكن عندما قمنا بتخفيض درجة حرارة التفاعل من 30 درجة مئوية إلى 24 درجة مئوية في المجموعة 4# تحسنت قيمة الكاشفية النوعيـة. ممـا يؤكد أن الاختيار الأمثلي لمعاملات التفاعل (العامـل المرجـع، شـوارد البيزمـوث كعنصر إشابة، ودرجة الحرارة) هو عامل أساسي للحـصول علـى أغـشية رقيقـة بفوتوناقلية جيدة للاستخدام في كشف الأشعة في المجال تحت الأحمر. فنحن نعـرف الآن أن تخفيض درجة حرارة التفاعل إلى درجة حرارة الغرفة مع اختيار جيد للنسبة بين العامل المرجع وملح البيزموث (قريب من النسبة 1:300) تمكننا من الحـصول على أغشية رقيقة نصف ناقلة من PbS ذات فوتوناقلية جيدة.
- عند ازدياد قيمة التدفق الوارد إلى الحساس تزداد إشارة الحساس بالنسبة نفسها ممـا يؤكد أننا نجري القياسات في منطقة العمل الخطية للحساس. يبـين الـشكل (11) أن معامل الترابط (R) في الاستيفاء الخطـي لإشـارة الحـساس بدلالـة التـدفق هـو 0.99998.
- بالنسبة إلى الاستجابة الطاقيـة R، فقـد حـصلنا علـى قيمـة وسـطية مقـدارها $R=1.85\times10^{+6}\ V\cdot W^{-1}\ (\pm3\%)$، وهذه القيمة تقارب الحد الأعلى لما يمكن أن نجده في الكتالوجات $\left(R\approx10^{+3}-10^{+6}\ V\cdot W^{-1}\right)$ [26-28]. تعود هذه القيمـة العاليـة إلـى استخدامنا مضخماً أولياً ودارة كشف متزامن، إذْ إن كليهما يـسمح بتحـسين قيمـة الإشارة وتحسين أيضاً نسبة الإشارة للضجيج وهو ما تقوم به الـشركات المـصنّعة عندما تُعطي مواصفات الحساسات.
- بالنسبة إلى الكاشفية النوعية D^* لإصدار جسم أسود، فقد حصلنا على قيمة وسـطية مقدارها $D^*=1.2\times10^{+8}\ W^{-1}\cdot cm\cdot Hz^{1/2}\ \ (\pm3\%)$. وهي قيمة قريبة من القيم التي نجدها في الكتالوجات والتي تتراوح ضمن المجال $\left(D^*\approx10^{+8}\text{ - }10^{+9}\ W^{-1}\cdot cm\cdot Hz^{1/2}\right)$ حسب

الحساس واستخدامه. أما بالنسبة إلى الحساسية، فيرجع حصولنا على هذه القيمة العالية بفضل مكاملتنا للحساس مع دارة مضخم أولي واستخدامنا لدارة كشف متزامن تسمح بتحسين نسبة الإشارة إلى الضجيج.

- تم الحصول على هذه المواصفات من أجل حساس ذي مساحة فعالة صغيرة ($A_d = 2\ mm^2$)، مما يؤكّد بأننا قادرون على تصغير حجم الحساس مع المحافظة على مواصفاته مما يجعله عنصراً عملياً تسهل مكاملته ضمن الأنظمة الإلكتروبصرية.

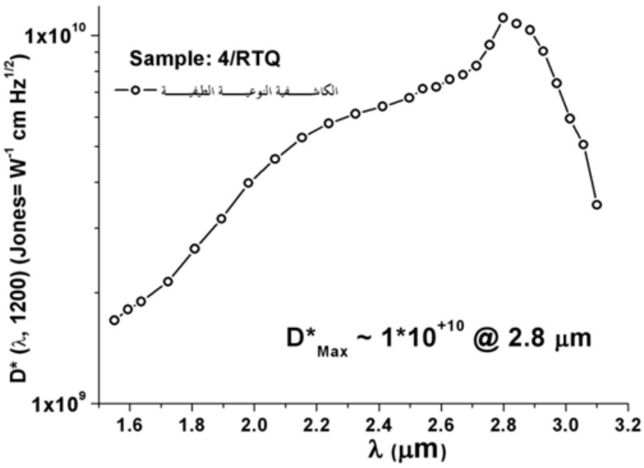
6- الكاشفية النوعية الطيفية

من أجل دراسة الاستجابة الطيفية للعينات المدروسة، قمنا بوضع مرشح على شكل قرص ذي نطاق تمرير طيفي ضيق جداً بين المنبع والحساس يؤمن تمرير جزء صغير فقط من الطاقة الواردة من الجسم الأسود إلى الحساس. يتغير المجال الطيفي الذي يمرر بتغير زاوية المرشح مع مؤشر معياري موجود على طرف حامله. استخدمنا في أثناء دراستنا للكاشفية الطيفية النوعية لعينات PbS مرشحاً طيفياً يسمح عند تدوير المرشّح ضمن حامله (بين 0 و360 درجة) بتغطية المجال الطيفي 1.5-3.1 µm بدقة طيفية مقدارها نحو 2%.

من أجل كل زاوية للمرشّح مع حامله، نقوم بتحديد طول الموجة المركزي الذي يمر عبر المرشّح وحساب قيمة التدفق المار. نقوم كذلك بقياس قيمة الإشارة المفيدة والضجيج المرافق لها وحساب الاستجابة الطيفية والكاشفية النوعية الطيفية من خلال العلاقات نفسها التي استخدمناها في الفقرة السابقة (العلاقات (9) و(10)). يبين الشكل (13) مثالاً على الكاشفية النوعية الطيفية للعينة (#4) بدلالة طول الموجة. يمكننا من خلال هذه المنحنيات استنتاج قيمة طول الموجة الموافق للكاشفية الطيفية العظمى وقيمة هذه الكاشفية. هذ القيم مبينة في الجدول (7).

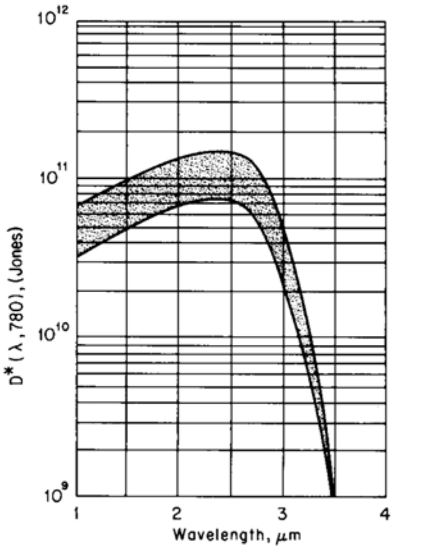
الجدول (7) المواصفات الطيفية للعينات المدروسة

العينة	طول موجة الكاشفية النوعية الطيفية العظمى λ_{pk} (µm)	الكاشفية النوعية الطيفية العظمى ($W^{-1}\ Hz^{1/2}\ cm$)	الاستجابة الطيفية العظمى (V/W)
#2	2.8	$2.7\times10^{+9}$	$1.6\times10^{+4}$
#4	2.8	$1.1\times10^{+10}$	$2.7\times10^{+4}$



الشكل (13) الكاشفية النوعية الطيفية للعينة 4#

نلاحظ وجود تقارب بين القيمة التجريبية لـ λ_{pk} والقيم الموجـودة فـي الأدبيـات والكتالوجات. يبين الشكل (14) مثالاً على الكاشفية الطيفية لحساس PbS يعمل في درجة الحرارة المحيطية، إذ نلاحظ وجود تقارب مع القيم التي حصلنا عليها في هذا العمل.



Range of spectral detectivities for PbS (ATO) at 295 K; 2π FOV, 295-K background. *(Santa Barbara Research Center.)*

الشكل (14) الكاشفية النوعيـة الطيفيـة لحساس PbS [27].

من ناحية أخرى، تبين الأدبيات [10, 27] بأن النسبة بين الكاشفية النوعيـة الطيفيـة العظمى والكاشفية النوعية الطاقية على كامل مجال عمل الحساس هي نحو 100 بالنـسبة إلى حساس PbS يعمل في درجة الحرارة المحيطية. بمقارنة النتائج التي حصلنا عليهـا في الفقرة السابقة للكاشفية النوعية الكلية ونتائج هذا الفصل للكاشفية النوعيـة الطيفيـة، يمكننا ملء الجدول الآتي (الجدول 8):

الجدول (8) النسبة بين الكاشفية النوعية لجسم أسود والكاشفية النوعية الطيفية

	#2	#4
$D^*(\lambda_{\max})$	$2.7\times10^{+9}$	$1.1\times10^{+10}$
$D^*(BB)$	$3.3\times10^{+7}$	$1.23\times10^{+8}$
$\frac{D^*(\lambda_{\max})}{D^*(BB)}$	**82**	**89**

يبين هذا الجدول بأن النسبة $\frac{D^*(\lambda_{\max})}{D^*(BB)}$ لدينا متوافقة مع ما هو موجود في الأدبيات [27].

الاستنتاجات

تطرقنا في هذه الدراسة إلى تحضير أغشية رقيقة نانوبلورية من كبريت الرصـاص محضرة بواسطة طريقة الترسيب في الحوض الكيميائي (CBD) وتوصيفها. قِيس القطاع المحظور بطريقة ضوئية، وحسب قطر الحبيبات البلورية. أظهرت الأغـشية المحـضرة مواصفات فوتوناقلية جيدة تضاهي المواصفات الموجودة في كتالوجات الشركات المصنّعة للحساسات الضوئية نصف الناقلة. تشير قياساتنا الكهربائية والضوئية إلـى أن أغـشيتنا مكونة من طبقتين مختلفتين بحجم الحبيبات. يمكن أن نعزو الانزياح في طـول الموجـة الموافق للفوتوناقلية العظمى، وكذلك القيم الكبيرة للقطاع المحظور إلى الحجـم النـانوي للحبيبات البلورية. فسرنا القطاع المحظور في المجال تحـت الأحمـر القريـب (نحـو 0.9μm) في أغشيتنا بوجود حبيبات نانوبلورية بقطر 25nm في الطبقة الأولـى فـوق ركيزة الزجاج (PbS على زجاج)، أما القطاع المحظور فـي المجـال تحـت الأحمـر المتوسط (حوالي 2.5μm) فقد فسرناه بوجود حبيبات نانوبلورية بقطر 70nm في الطبقة الثانية العليا (PbS على PbS). أخيراً نستطيع القول: إن إمكانية تغيير القطاع المحظور في المجال 0.5-2.7eV من خلال تغيير شروط التحضير هي خاصية مهمة تفتح البـاب واسعاً لخلق أنواع جديدة من العناصر الإلكتروضوئية.

قائمة بالمصطلحات العلمية

Bismuth	البيزموث
Chemical Bath Deposition (CBD)	طريقة الحوض الكيميائي
Conduction Band	قطاع الناقلية
Detectivity	الكاشفية
Electrical Bandwidth	مجال التمرير الكهربائي
Electro-optic	الكتروضوئي
Energy bands	عصابات (قطاعات) الطاقة
Band Gap	القطاع المحظور
Linear Adjustment (Linear Fit)	الاستيفاء الخطي
Photoconductivity	الفوتوناقلية (الناقلية الضوئية)
Quantum confinement	الحبس الكمومي
Responsivity (Sensitivity)	الاستجابة (الحساسية)
Specific Detectivity	الكاشفية النوعية
Specific Resistance	المقاومة النوعية
Valence Band	قطاع التكافؤ

كلمة شكر

يود المؤلفون شكر الباحثين

د.جمال سعيد، د.أحمد الفرا، ود.خالد ميا على مساعدتهم والنقاش المثمر معهم.

REFERENCES المراجع

[1] Blount G. H., Schreiber P. J., Smith D. K., and Yamada R. T. (1973). Variation of the properties of chemically deposited lead sulfide film with the use of an oxidant. *J. Appl. Phys.* 44, pp. 978-981.

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

[3] Johnson T. H. (1984). Lead Salt Detectors and Arrays: PbS and PbSe. *Proc . SPIE* 443, pp. 60-94.

[4] Steigerwald M. L. and Brus L. E. (1989). Synthesis, Stabilization, and Electronic Structure of Quantum Semiconductor Nanoclusters. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 19, pp. 471-495.

[5] Wang Y., Harron N., Mahler W., and Suna A. (1989). Linear- and nonlinear-optical properties of semiconductor clusters. *J. Opt. Soc. Am.* B 6, pp. 808-813.

[6] Chakravorty D. and Giri A. K. (1992). Chemistry of Advanced Materials. edited by C. N. R. Rao, *Blackwell Sci. Publications*, Oxford, 217p.

[7] Qadri S.B., Yang J., Ratna B.R., Skelton F. E., and Hu J. H. (1996). Pressure induced structural transitions in nanometer size particles of PbS. *Appl. Phys. Lett.* 69, pp. 2205-2207.

[8] Thielsch R., Bohme T., Reiche R., Schlafer D., Bauer H.D., and Bottcher H. (1998). Quantum-size effects of PbS nanocrystallites in evaporated composite films. *Nanostruct. Mater.* 10, pp. 131-149.

[9] Ubale A. U., Junghare A. R., Wadibhasme N. A., Drayapurkar A. S., Mankar R. B., Sangawar V. S. (2007). Thickness Dependent Structural, Electrical and Optical Properties of Chemically Deposited Nanopartical PbS Thin Films. *Turk. J. Phys.* 31, pp. 279-286.

[10] Mulik R. N., Pawar S. G., More P. D., Pawar S. A., Patil V. B. (2010). Nanocrystalline PbS thin films: Synthesis, microstructural and optoelectronic properties. *Applied Science Research* 2 (4), pp. 1-6.

[11] Giaduk A. P., Gaiduk P. I., Larsen A. N. (2007). Chemical bath deposition of PbS nanocrystals: Effect of substrate. *Thin solid Films* 516 (12), pp. 3791-3795.

[12] Zaman S., Asim M. M., Siddique S., Mahmood S. K. (2010). Effect of Deposition Parameters and Annealing on the Morphology and Optical Properties of Pbs Thin Films. *Key Engineering Materials* 442, pp. 144-151.

[13] Pintilie I., Pentia E., Pintilie L., Petre D., Constantin C. and Botila T. (1995). Growth and characterization of PbS deposited on ferroelectric ceramics. *J. Appl. Phys.* 78, 3, pp. 1713-1718.

[14] Davis L. and Norr M. K. (1966). Ge-Epitaxial-PbS Heterojunctions. *J. Appl. Phys.* 37, 4, pp. 1670-1674.

[15] Nair P. K. and Nair M. T. S. (1989). Versatile solar control characteristics of chemically deposited PbS-Cu_xS thin film combinations. *Semicond. Sci. Technol.* 4, pp. 807-814.

[16] Moss T. S., Burrell G. J. and Elis B. (1973). Semiconductor Optoelectronics. *Butterworth*, London.

[17] Träger F. (Editor). (2007). Springer Handbook of Lasers and Optics. *Springer*, New York, 1331p.

[18] Pentia E., Pintilie L., Tivarus C., Pintilie I., and Botila T. (2001). Influence of Sb^{3+} ions on photoconductive properties of chemically deposited PbS films. *Mater. Sci. Eng.* B 80, pp. 23-26.

[19] Nascu C., Vomir V., Ionescu V., and Pop I. (1995). The study of lead sulfide films. II. Lead sulfide films obtained by chemical deposition. *Rev. Roum. Chem.* 40, pp. 127-140.

[20] Pentia E., Pintilie L., Matei I., Botila T., and Ozbay E. (2001). Chemically prepared nanocrystalline PbS thin films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 3, No. 2, pp. 525-530.

[21] Linne M. A. (2002). Spectroscopic-Measurement: An Introduction to the Fundamentals. *Academic Press*, 414p.

[22] Joshi R. K., Kanjilal A., and Sehgal H. NK. (2004). Solution grown PbS nanoparticle films. *Applied Surface Science* 221, pp. 43-47.

[23] Mahmoud S. and Hamid O. (2001). Growth and characterization of lead-sulfide films deposited on glass substrates. *FIZIKA A (Zagreb)* 10, pp. 21-30.

[24] Tauc J. and Menth A. (1972). States in the gap. *J. of Non-Crystalline Solids* 8-11, pp. 569-585.

[25] Popa A., Lisca M., Stancu V., Buda M., Pentia E., and Botila T. (2006). Crystallite size effect in PbS thin films grown on glass substrates by chemical bath deposition. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 8, No. 1, pp. 43-45.

[26] Fraden J. (2004). Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications. *Springer-Verlag*, 589p.

[27] Bass M., Mahajan V. N., Stryland E. V. (2010). Handbook of Optics, Volume II: Design, Fabrication, and Testing; Sources and Detectors; Radiometry and Photometry. 3th Edition. *McGraw-Hill*. 1272p.

[28] Hamamatsu Photonics. (2004). Characteristics and use of infrared detectors. *Hamamatsu Photonics*, Technical Information SD-12. 43p.

[29] Gusev A.I. and Rempel A. A. (2004). Nanocrystalline materials. *Cambridge International Science Publishing (CISP)*, 368p.