

## نشست شیمیایی فیلم حساس سولفید سرب در یک راکتور نوبتی غیر ایزوترمال

مجید پاکیزه<sup>۱</sup>، عبدالصمد زرین قلم<sup>۲</sup>

۱- دانشجوی دوره دکترای مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس

۲- دانشیار بخش مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس

### چکیده

در این مطالعه، مکانیسم تشکیل فیلم حساس سولفید سرب مورد بررسی و تحقیق قرار گرفته و با توجه به همین مکانیسم، نوع راکتور و رفتار حرارتی آن مشخص شده است. نوع واکنشگرها و کاتالیست و غلظت ها و مقادیر لازم از محلول ها، با توجه به حجم راکتور و استوکیومتری واکنش نشست تعیین می شود. معمولاً در نشست شیمیایی سولفیدسرب از هیدروکسیدسرب بعنوان تأمین کننده یون هیدروکسی که به تشکیل کریستال سولفید سرب کمک می کند، استفاده شده است ولی در این مطالعه بجای آن، استفاده از هیدرازین به دلیل نداشتن آلودگی یونی سدیم و خواص بهتر فیلم تهیه شده سفارش شده است [5]. در تهیه فیلم حساس سولفید سرب علاوه بر میزان درصد تبدیل واکنشگرها، کیفیت فیلم حساس نیز از اهمیت بالاتری برخوردار بوده و تغییرات پروفایل حرارتی اعمال شده به راکتور باید با توجه به مکانیسم تشکیل کمپلکس ها باشد. با توجه به فرآیند اختلاط محلول های واکنش و حرارت اعمالی به راکتور، چهار نوع فیلم سولفید سرب بدست آمده از چهار مسیر A, B, C, D از نظر پارامترهای اپتوالکترونیکی مورد بررسی قرار گرفت.

**کلمات کلیدی:** نشست شیمیایی سولفید سرب، راکتور نوبتی، نیمه هادی سولفیدسرب، آشکارساز سولفیدسرب، هیدرازین

## مقدمه

برخوردار نیستند [6]. فعالیت‌های تحقیقاتی متعددی در مورد تهیه فیلم‌های حساس سولفیدسرب به روش شیمیایی انجام گرفته و یا در حال انجام می‌باشد، در این روش از واکنشگرهای مختلف تحت شرایط گوناگون در راکتورهای نوبتی ایزوترمال استفاده شده است [5] ولی تاکنون، تهیه این فیلم‌ها با روش شیمیایی در راکتور نوبتی غیر ایزوترمال، انجام نشده است. استفاده از یک راکتور نوبتی با مسیر افزایشی دما با توجه به مراحل تشکیل کریستال‌ها و فیلم سولفیدسرب و مکانیسم واکنش‌های درگیر کاملاً توجیه‌پذیر می‌باشد. فیلم‌های بدست آمده از روش نشست شیمیایی به سه گروه عمده تقسیم می‌شوند:

- فیلم‌های دمای پایین

- فیلم‌های دمای متوسط

- فیلم‌های دمای بالا

تقسیم‌بندی فوق برای فیلم‌های بدست آمده از روش شیمیایی با توجه موارد زیر انجام می‌شود:

۱- دمای کاری (دماییکه در آن، نیمه هادی به کار گرفته می‌شود)

۲- نوع واکنشگرهای استفاده شده

۳- عملیات حرارتی لازم بعد از نشست فیلم حساس

فیلم‌های حساس سولفیدسرب استفاده‌های گوناگون در صنعت دارند، از جمله می‌توان به دستگاههای آنالیز، نقشه‌برداری هوایی و آشکارسازها اشاره کرد. در محدوده طول موج  $3\text{ m}\mu$ -۱ فیلم‌های حساس سولفیدسرب بهترین پاسخ دهی و عملکرد را از خود نشان می‌دهند. اگر چه تهیه و استفاده از فیلم‌های حساس سولفیدسرب از سال ۱۹۵۰ شروع شده ولی هم اکنون نیز در دنیا، مراکز زیادی وجود دارند که درباره چگونگی تهیه این لایه‌های حساس و بهترین شرایط عملکرد آنها فعالیت می‌کنند. فیلم‌های حساس سولفیدسرب را می‌توان به دو روش کلی تهیه کرد:

## ۱- روش فیزیکی

### ۲- روش شیمیایی

در روش فیزیکی برای تشکیل فیلم از برخورد مستقیم و فیزیکی بین یونهای گوگرد و سرب استفاده می‌شود اما فیلم‌هاییکه بدین روش بدست می‌آیند بدلیل استفاده از روش‌های فیزیکی مانند تبخیر و اسپاترینگ<sup>۱</sup> علاوه بر پاسخ دهی از یکنواختی، مقاومت و پایداری مناسب

<sup>۱</sup> Sputtering

### فعالیت آزمایشگاهی

با توجه به نوع فیلم pbs مورد نیاز از نظر دمای کاری (دمای محیط،  $25^{\circ}C$  درجه سانتیگراد)، واکنش‌گرها و غلظت آنها را با در نظر گرفتن استوکیومتری واکنش به صورت زیر انتخاب می‌کنیم:

- استات سرب: ۲۶۹ (گرم بر لیتر)

- تیواوره: ۸۰ (گرم بر لیتر)

- هیدرازین: ۲۸ (درصد حجمی)

با در نظر گرفتن حجم راکتور ساخته شده و استوکیومتری واکنش، ۱۰۵ ml از محلول استات سرب، ۳۵ ml از محلول تیواوره و ۱۶۰ ml از محلول هیدرازین را برای تثبیت دمای آنها در  $10^{\circ}C$  درجه سانتیگراد در حمام آب سرد قرار می‌دهیم، اختلاط آب و هیدرازین شدیداً گرمازا است بنابراین باید از محلول‌های دیگر در حمام آب سرد قرار داده شود (بهرحال دمای مخلوط داخل راکتور قبل از واکنش باید زیر  $14^{\circ}C$  درجه سانتیگراد باشد).

قبل از وارد کردن محلول‌ها به داخل راکتور، سبستریتهای شیشه را که قرار است فیلم نازک pbs بر روی آن تشکیل شود طوری داخل راکتور قرار می‌دهیم که هنگام بهمزدن محلول توسط همزن شیشه‌ای به آن برخورد نکنند. بعد از رسیدن دمای محلول‌های واکنش به  $10^{\circ}C$ ، ابتدا فوراً محلول

در این فعالیت تحقیقی برای تهیه فیلم‌های دمای متوسط که در دمای محیط کار می‌کنند و نتیجتاً به سردسازی فیلم حین کار نیاز ندارد کوشش شده است.

در تهیه فیلم‌های نازک نیمه‌هادی (حساس به نور) باید این نکته را همیشه در خاطر داشت که پارامتر درصد تبدیل واکنشگرها (Conversion) تنها ملاک ارزیابی فرآیند نیست بلکه همگونی و یکنواختی پلی کریستالهای فیلم و کیفی بودن فیلم از نظر خواص اپتوالکترونیکی مورد نظر (مقاومت تاریک، پاسخ‌دهی، قابلیت آشکارسازی) از اهمیت بالاتری برخوردار می‌باشند [3]. بنابراین انتخاب راکتور از نظر آدیپاتیک یا غیر آدیپاتیک بودن و ایزوترمال یا غیر ایزوترمال بودن، روش انجام فرآیند نشست، استفاده از همزن و زمان آن، کیفیت عملیات حرارتی روی فیلم بعد از تهیه آن، انتخاب واکنشگرها و کاتالیست و غلظت آنها، ترتیب و نحوه وارد کردن واکنشگرها و کاتالیست به راکتور و پروفایل افزایش دما بر حسب زمان در صورت انتخاب راکتور غیر ایزوترمال، در راستای افزایش و بهبود دو عامل زیر قرار دارند [7]:

- میزان درصد تبدیل (Conversion) و یکنواختی

سطح فیلم

- پارامترهای اپتوالکترونیکی (مقاومت تاریک، پاسخ

دهی و قابلیت آشکارسازی)

هیدرازین را وارد راکتور کرده و به مدت یک دقیقه با سرعت ۱۰۰۰ rpm توسط همزن شیشه‌ای بهم زده می‌شود با اینکار کمی دمای محلول به علت واکنش بین آب و هیدرازین افزایش می‌یابد ( $2^{\circ}\text{C}$  - ۱). علت وارد کردن هیدرازین قبل از محلول‌های دیگر، آغشته شدن داخل راکتور و سطوح سابستریتهای شیشه‌ای به آن و بهتر شدن کیفیت فیلم است. نقش هیدرازین در واکنش، قلیایی کردن محیط واکنش و افزایش غلظت یون هیدروکسی  $\text{OH}^-$  است که در "روش دمای بالا" بجای آن از هیدرواکسید سدیم (NaOH) بعنوان تامین کننده یون  $\text{OH}^-$  واکنش، استفاده می‌شود. بعد از همزدن هیدرازین، محلول تیواوره با سرعت ۱/۵ (ml/s) بتدریج وارد راکتور می‌شود و سپس محلول استات سرب با همین سرعت به محلول واکنش افزوده می‌شود بعد از اختلاط محلول‌های واکنش در داخل راکتور، واکنش را در چهار مسیر افزایشی مختلف A, B, C, D مطابق شکل (۱) تکرار می‌کنیم:

#### مسیر A:

دمای راکتور سریعاً به ۸۵ درجه سانتیگراد می‌رسد و سپس تا انتهای واکنش ثابت می‌ماند.

#### مسیر B:

دمای راکتور با شیب افزایشی ثابت (۴ درجه سانتیگراد در

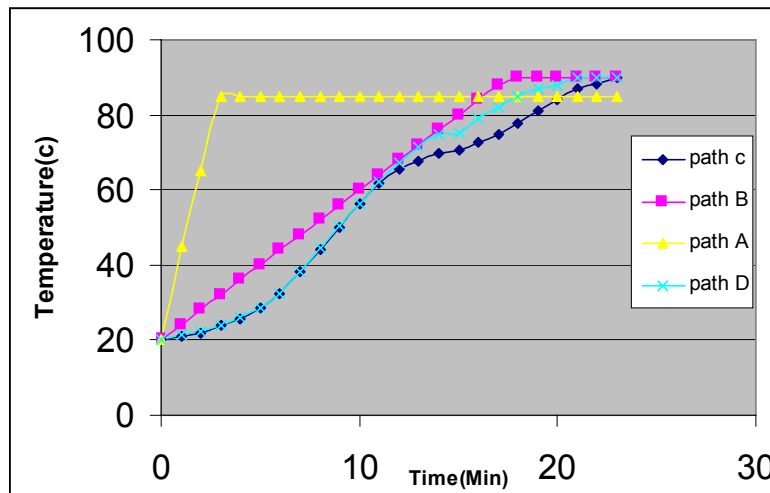
دقیقه) تا دمای ۹۰ درجه سانتیگراد افزایش می‌یابد.

#### مسیر C:

در این مسیر، دمای واکنش در هفت دقیقه اول خیلی آهسته افزایش یافته و به ۲۸ درجه سانتیگراد می‌رسد و در ادامه مطابق شکل (۱) به دمای ۹۰ درجه سانتیگراد می‌رسد.

#### مسیر D:

در این مسیر، افزایش دمای واکنش در هفت دقیقه اول مشابه مسیر C و به آهستگی صورت می‌گیرد و در ادامه از دقیقه هفتم تا دقیقه سیزدهم از زمان واکنش دما نسبتاً سریع به دمای ۶۴ درجه سانتیگراد می‌رسد و سپس از ۶۴ درجه سانتیگراد تا ۷۴ درجه سانتیگراد به آهستگی به افزایش دمای واکنش ادامه می‌دهیم و در ادامه مطابق شکل (۱) دمای واکنش از ۷۴ درجه سانتیگراد به ۹۰ درجه سانتیگراد رسیده و واکنش کامل می‌شود.



شکل (۱) - تغییرات دما بر حسب زمان واکنش برای چهار مسیر مختلف افزایشی دما

فيلم pbs خارج می شوند و بدین ترتیب نوع نیمه هادی از N ضعیف به P ضعیف تغییر می کند [8]. جدول (۱) هر چهار نوع فیلم را از نظر یکنواختی و پارامترهای اپتوالکترونیکی با هم مقایسه می کند:

عد از نشست شیمیایی، به منظور الکتروود گیری، نواحی خاصی از فیلم pbs با استفاده از تبخیر فیزیکی در خلاء، طلا نشانی می شود، سپس عملیات حرارتی بر روی هر چهار نمونه انجام می شود ( ۲/۵ ساعت در ۱۵۰ درجه سانتیگراد).

با این فرایند، مولکول های  $NH_3$ ،  $HO$ ،  $CO_2$  از بالک

جدول ( ۱ ) - مقایسه کیفیت و پارامترهای اپتوالکترونیکی چهار فیلم بدست آمده از چهار مسیر

نوع فیلم	پاسخ دهی (V/W)	قابلیت آشکار سازی (cm.hz <sup>1/2</sup> /w)	مقاومت تاریک (KΩ)	یکنواختی
مسیر A	۳۲۰۰	۱/۲×۱۰ <sup>۱۰</sup>	۹۲	بسیار ضعیف
مسیر B	۴۷۰۰	۲/۱×۱۰ <sup>۱۰</sup>	۱۳۸	ضعیف
مسیر C	۷۲۰۰	۲/۹×۱۰ <sup>۱۰</sup>	۱۷۳	متوسط
مسیر D	۱۲۰۰	۵/۸۲×۱۰ <sup>۱۰</sup>	۲۶۸	خوب

مطابق نیازمندیهای سیستم استفاده کننده فیلم ، pbs نوع

دمای متوسط باید شرایط زیر را داشته باشد:

$$\geq 150 \Omega K$$

$$\geq 6500 (V/W) \text{ پاسخ دهی}$$

$$\geq 3/3 \times 10^{10} (hz^{1/2} \text{ cm. /w}) \text{ قابلیت آشکارسازی}$$

بنابراین مسیر D با افزایش بسیار آهسته در هفت دقیقه اول

یعنی ۲۸C - ۲۰ و زمان بین محدوده دمایی ۷۴C - ۶۴

بهترین فیلم pbs را نتیجه داده است.

### مکانیسم واکنش

عوامل متعددی بر روی سرعت واکنش شیمیایی مؤثر

هستند اما دما و غلظت نقش‌های اصلی را بازی می‌کنند.

سرعت واکنش شیمیایی متناسب با حاصلضرب غلظتهای

واکنشگرهاست ، پدیده را می‌توان با تئوری حالت واسطه

(کمپلکس فعال) توجیه کرد. در دمای ثابت محلول غلظت

کمپلکس‌های تشکیل شده ، معین است و در حجم

ثابت، تعداد کمپلکس‌های تشکیل شده متناسب با تعداد

ملکول‌های واکنش‌گرهاست. عامل دیگر دما است که تأثیر

روشنی روی سرعت واکنش شیمیایی دارد، افزایش دما به

دو صورت سرعت واکنش را تحت تأثیر قرار می‌دهد:

۱- حرکت سریع مولکول‌ها و افزایش برخورد مؤثر بین آنها

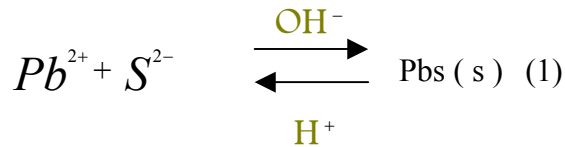
۲- تجزیه بیشتر کمپلکس‌ها تشکیل شده و تشکیل ذرات

اولیه pbs

با تجزیه کمپلکس‌های تشکیل شده در اثر افزایش دما،

یونهای  $Pb^{2+}$  و  $S^{2-}$  آزاد شده و مطابق واکنش زیر،

کریستالهای pbs تشکیل می‌شود:



$$R_{pbs} = K [pb^{2+}] [S^{2-}] \quad (2)$$

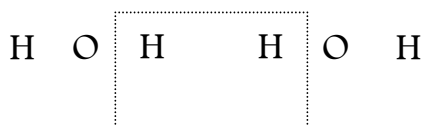
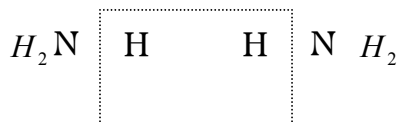
محیط بازی جهت رشد فیلم pbs مطابق واکنش (۱)

ضروری بوده و افزایش غلظت یون  $OH^-$  واکنش را در

جهت رفت و در مقابل اسیدی شدن محیط ، واکنش را در

جهت عکس تسریع می‌کند. هیدرازین ( $H_4 N_2$ ) یک باز

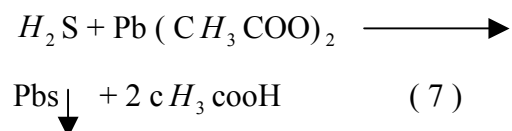
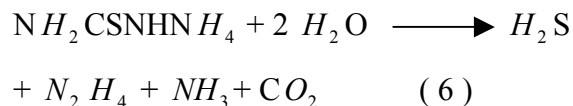
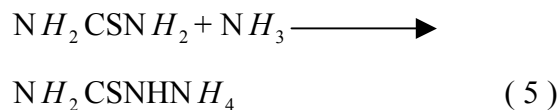
ضعیف بوده و رابطه آن با  $NH_3$  مشابه



آب در بعضی از روش‌ها از NaOH بعنوان تامین کننده

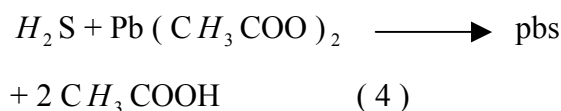
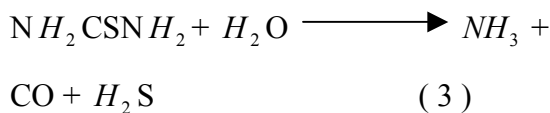
یون  $OH^-$  استفاده می‌شود ولی با استفاده از هیدرازین

( $H_4 N_2$ ) از آلودگی یون سدیم  $Na^+$  نیز پرهیز می‌شود:

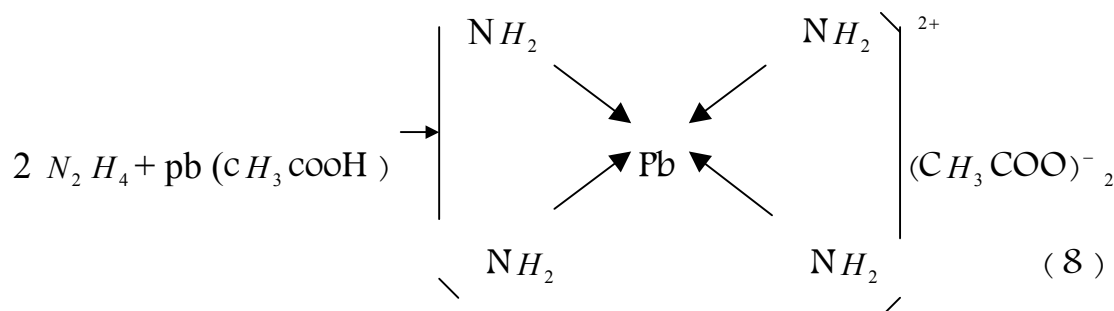


اما احتمال دیگر اینست که مولکولهای استات سرب با مولکولهای هیدرازین تشکیل کمپلکس بدهند.

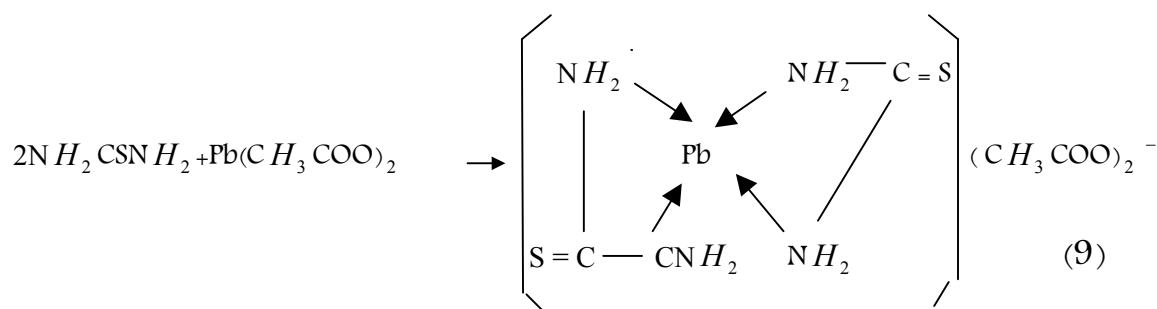
در انجام واکنش، ابتدا هیدرازین وارد راکتور شده و سپس تیواوره ( $\text{H}_2\text{NSNH}_2$ ) بتدریج به آن افزوده می‌شود:



اما شرایط واکنش به نحوی نیست که واکنش‌های فوق به ترتیب پشت سر هم انجام شوند زیرا تعدادی از مولکول‌های آمونیاک تولید شده به مولکول‌های تیواوره حمله می‌کنند:



یک حالت دیگر نیز وجود دارد که مولکولهای استات سرب و تیواوره با هم ترکیب شده و تشکیل کمپلکس زیر را بدهند:



را می‌دهند [2]. در ادامه فرآیند از  $74^{\circ}C$  تا  $90^{\circ}C$  عمدتاً واکنش قابل ملاحظه‌ای انجام نمی‌شود و صرفاً به دلیل تثبیت پلی کریستال‌های فیلم pbs در داخل بالک فیلم می‌باشد [9].

تجزیه این کمپلکس‌ها با جذب حرارت همراه بوده و در نتیجه تجزیه آنها یونهای سرب و گوگرد آزاد می‌شوند. (دلیل افزایش آرام دما در محدوده  $(74^{\circ}C - 64^{\circ}C)$ )

### بحث و نتیجه‌گیری

با تشکیل واحدهای ساختمانی کریستال pbs، رنگ محلول زرد روشن شده و با ادامه واکنش و رشد کریستال‌ها رنگ محلول مراحل زیر را طی می‌کند:

زرد روشن ← زرد ← قهوه‌ای  
روشن ← قهوه‌ای ← قهوه‌ای تیره  
سیاه ←

بهترین کیفیت فیلم pbs، موقعی بدست خواهد آمد که رنگ محلول ترتیب فوق را رعایت کند [9] و این مهم در یک راکتور نوبتی غیرایزوترمال با مسیر افزایشی دما مطابق مسیر D شکل (۱) بدست می‌آید. رعایت پروفایل دما بر حسب زمان در هفت دقیقه اول به علت تشکیل واحدهای ساختمانی pbs و آهسته بودن شیب پروفایل در فاصله دمایی  $74 - 64$  بسیار ضروریست زیرا در این فاصله دمایی کمپلکس‌های تشکیل شده تجزیه شده و یونهای سرب و گوگرد بیشتری آزاد می‌شوند که قسمت اعظم فیلم را تشکیل می‌دهند که بر روی کریستال‌های تشکیل شده در مراحل ابتدایی، نشست کرده و تشکیل پلی کریستال pbs



- 1- C.Meldrum, J. Falth, W. مراجع:
- 2- Knoll, chemical deposition of pbs, J. Material chemistry, 1999, 9(3), 711 – 723.
- 3- I. Pop, C. Nscu, structural and optical properties of Thin film obtained by chemical deposition , Thin Solid Film, 1997, 307, (1-2), 240-244.
- 4- B. Mclean and Johnson, a new look at pbs detectors, Lasers and optics, December 1994.
- 5- C. Meldrum, J. Flath, formation of patterned pbs and zns films, Thin Solid Films, 1999, 348, 188 – 195.
- 6- F. Kicinski, The preparation of photoconductive pbs cells, Chemistry And Industry, January 24,1948.
- 7- R.J. Cashman, Film type Infrared photoconductors , proceeding of the IRE, September 1959.
- 8- S.Mahmoud , Growth and characterization of Lead sulfide films
- 9- deposited on glass substrates , FIZIKA 10 (2001 ) 1 , 21-30
- 10- V.popescu , E.pica , optical properties of cadmium sulfide thin films , chemically deposited from bath , Thin Solid Films , 1999
- 12- C.Nascu , I.pop,V.popescu , spray pyrolysis deposition of lead sulfide thin films, Materials Letters, 1997,32,73-77

## **Chemical Deposition Of Lead Sulfide**

### **In Nonisothermal Batch Reactor**

**1- M. Pakizeh 2- A. S.Zarringhalam**

#### **Abstract**

Sensitive thin films of lead sulfide have several applications in industry, these films can be prepared by physical and chemical methods. In this work, Mechanism of sensitive pbs film formation by chemical deposition in a batch reactor in different temperature profiles has been studied. We used 4 temperature profiles A, B, C, D for reactor and found that temperature profile D because of best conversion and optoelectronic parameters and uniformity is the appropriate path. In some papers, using from NaOH has

reported but because of Na pollution, we have used hydrazine solution.

Keywords: chemical deposition, batch reactor, pbs detectors, pbs films, hydrazine.