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

مجید پاکیزه[1]، عبدالصمد زرین‌قلم[2]

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 محلول‌ها ، با توجه به حجم راکتور و استوکیومتری واکنش نشست تعیین می‌شود. معمولاً در نشست شیمیایی سولفیدسرب از هیدروکسیدسدیم بعنوان تأمین کننده یون هیدروکسی که به تشکیل کریستال سولفید سرب کمک می‌کند،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 کمپلکس‌ها باشد . با توجه به فرآیند اختلاط محلول‌های 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

فیلم‌های حساس سولفیدسرب استفاده‌های گوناگون در صنعت دارند، از جمله می‌توان به دستگاههای آنالیز، نقشه‌برداری هوایی و آشکارسازها اشاره کرد . در محدوده طول موج ۱-۳ $m\mu$ 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 ـ روش فیزیکی

۲ ـ 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[1] علاوه بر پاسخ دهی از یکنواختی ، مقاومت و پایداری مناسب برخوردار نیستند[6]. فعالیت‌های تحقیقاتی متعددی در مورد تهیه فیلم‌های حساس سولفیدسرب به روش شیمیایی انجام گرفته و یا درحال 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:

ـ فیلم‌های دمای پایین

ـ فیلم‌های دمای متوسط

ـ فیلم‌های دمای بالا

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

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

۲ ـ نوع واکنشگرهای استفاده شده

۳ ـ عملیات حرارتی لازم بعد از نشست فیلم حساس

[1] . Sputtering

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

در تهیـه فـیلم‌هـای نازک نیمه‌هادی (حساس به نور) باید این نکـته را همیشـه در خاطـر داشـت کـه پارامـتر درصـدتبدیل واکنشـگرها (Conversion) تـنها مـلاک ارزیابـی فرآیند نیسـت بلکـه همگونـی و یکنواختـی پلـی کریستالهای فیلم و کیفـی بـودن فـیلم از نظـر خـواص اپتوالکترونیکی مورد نظر (مقاومـت تـاریک، پاسـخ‌دهـی، قابلیـت آشکارسـازی) از اهمیـت بالاتـری بـرخوردار میباشـند[3]. بنابرایـن انـتخاب راکـتور از نظـر آدیاپاتـیک یـا غـیر آدیاپاتـیک بـودن و ایزوتـرمال یـا غـیر ایزوتـرمال بـودن ، روش انجـام فرآیـند نشسـت، اسـتفاده از همـزن و زمـان آن، کیفیـت عملـیات حرارتـی روی فـیلم بعـد از تهـیه آن، انـتخاب واکنشـگرها و کاتالیسـت و غلظـت آنهـا، ترتیـب و نحـوهٔ وارد کـردن واکنشـگرها و کاتالیسـت به راکتور و پروفایل افزایش دما بر حسـب زمـان در صـورت انـتخاب راکتور غیرایزوترمال، در راستای افزایش و بهبود دو عامل زیر قرار دارند[7]:

ـ مـیزان درصـد تـبدیل (Conversion) و یکنواختـی سطح فیلم

ـ پارامـترهای اپتوالکترونیکـی (مقاومـت تـاریک، پاسخ دهی و قابلیت آشکارسازی)

فعالیت آزمایشگاهی

با توجه به نوع فیلم pbs مورد نیاز از نظر دمای کاری (دمای محـیط ، $\overset{o}{C}$ ۲۵ درجـه سـانتیگراد) ، واکـنش‌گـرها و غلظت آنها را با در نظر گرفتن استوکیومتری واکنش به صورت زیر انتخاب می‌کنیم:

ـ استات سرب: ۲۶۹(گرم بر لیتر)

ـ تیواوره: ۸۰ (گرم بر لیتر)

ـ هیدرازین: ۲۸ (درصد حجمی)

بـا در نظـر گرفتـن حجم راکتور ساخته شده و استوکیومتری واکـنش ، ml ۱۰۵ از محلـول اسـتات سـرب، ۳۵ml از محلول تیواوره و ۱۶۰ml از محلول هیدرازین را برای تثبیت دمـای آنهـا در $\overset{o}{C}$ ۱۰ درجـه سـانتیگراد در حمـام آب سرد قـرار مـی‌دهیم ، اختلاط آب و هیدرازین شدیداً گرمازاست بنابرایـن بـاید از محلـول هـای دیگـر در حمام آب سرد قرار داده شـود (بهـرحال دمـای مخلـوط داخـل راکـتور قـبل از واکنش باید زیر $\overset{o}{C}$ ۱۴ درجه سانتیگراد باشد).

قبل از وارد کردن محلول‌ها به داخل راکتور، سابستریت‌های شیشـه را کـه قـرار است فیلم نازک pbs بر روی آن تشکیل شـود طـوری داخـل راکتور قرار می‌دهیم که هنگام بهمزدن محلـول توسـط همـزن شیشـه‌ای بـه آن برخورد نکند. بعد از رسیدن دمای محلول‌های واکنش به $\overset{o}{C}$ ۱۰، ابتدا فوراً محلول

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 ($2\overset{o}{C}$-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 OH^- است که در "روش دمای بالا" بجای آن از هیدرواکسید سدیم (NaOH) بعنوان تامین کننده یون OH^-واکنش، استفاده می‌شود. بعد از همزدن هیدرازین، محلول تیواوره با سرعت (Ml/s) ۱/۵ 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 D,C,B,A مطابق شکل (۱) تکرار می‌کنیم:

مسیر A:

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

مسیر B:

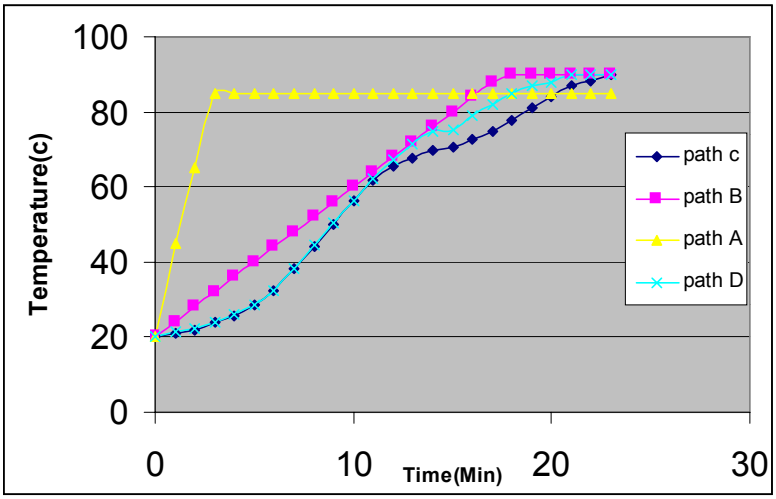
دمای راکتور با شیب افزایشی ثابت (٤ درجه سانتیگراد در دقیقه) تا دمای ۹۰ درجه سانتیگراد افزایش می‌یابد.

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 ٦٤ درجه سانتیگراد می‌رسد و سپس از ٦٤ درجه سانتیگراد تا ٧٤ درجه سانتیگراد به آهستگی به افزایش دمای واکنش ادامه می دهیم و در ادامه مطابق شکل(۱) دمای واکنش از ٧٤ درجه سانتیگراد به ۹۰ درجه سانتیگراد رسیده و واکنش کامل می‌شود.



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

عـد از نشسـت شـیمیایی، بـه مـنظور الکـترود گیری، نواحی خاصـی از فـیلم pbs بـا اسـتفاده از تبخـیر فیزیکی در خلاء، طـلا نشانی می‌شود، سپس عملیات حرارتی بر روی هر چهار نمونـه انجام می‌شود (۲/۵ ساعت در ۱۵۰ درجه سانتیگراد) . با این فرایند، مولکول‌های NH_3 ، HO_2 ، CO_2 از بالک فیلم pbs خارج می‌شوند و بدین ترتیب نوع نیمه‌هادی از N ضـعیف بـه P ضعیف تغییر می‌کند[8]. جدول (۱) هر چهار نـوع فیلم را از نظر یکنواختی و پارامترهای اپتوالکترونیکی با هم مقایسه می‌کند:

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

نوع فیلم	پاسخ‌دهی (V/W)	قابلیت آشکارسازی ($cm.hz^{1/2}/w$)	مقاومت تاریک (KΩ)	یکنواختی
مسیر A	۳۲۰۰	۱/۲×۱۰^{۱۰}	۹۲	بسیار ضعیف
مسیر B	٤۷۰۰	۲/۱×۱۰^{۱۰}	۱۳۸	ضعیف
مسیر C	۷۲۰۰	۲/۹×۱۰^{۱۰}	۱۷۳	متوسط
مسیر D	۱۲۰۰	۵/۸۲×۱۰^{۱۰}	۲٦۸	خوب

مطابق نیازمندیهای سیستم استفاده کننده فیلم ، pbs نوع دمای متوسط باید شرایط زیر را داشته باشد:

مقاومت تاریک >= ۱۵۰ Ω K

پاسخ دهی >= ٦٥٠٠(V/W)

قابلیت آشکارسازی >= ۳/۳ ×۱۰^۱۵ ($hz^{1/2}$ cm. /w)

بنابراین مسیر D با افزایش بسیار آهسته در هفت دقیقه اول یعنی ۲۸c - ۲۰ و زمان بین محدوده دمایی ٦٤c - ۷٤c 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 واکنش گرهاست. 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

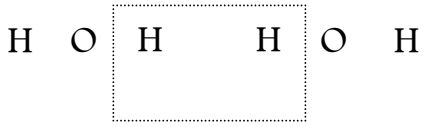
۲ - تجزیه بیشتر کمپلکس‌ها تشکیل شده و تشکیل ذرات اولیه pbs

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:

$$Pb^{2+} + S^{2-} \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} \text{Pbs (s)} \quad (1)$$

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

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_4N_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_4N_2) از آلودگی یون سدیم Na^+ نیز پرهیز می‌شود:

.در انجام واکنش، ابتدا هیدرازین وارد راکتور شده و سپس تیواوره (H_2NSNH_2) بتدریج به آن افزوده می‌شود:

$$NH_2CSNH_2 + H_2O \longrightarrow NH_3 + CO + H_2S \quad (3)$$

$$H_2S + Pb(CH_3COO)_2 \longrightarrow pbs + 2\,CH_3COOH \quad (4)$$

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

$$NH_2CSNH_2 + NH_3 \longrightarrow NH_2CSNHNH_4 \quad (5)$$

$$NH_2CSNHNH_4 + 2\,H_2O \longrightarrow H_2S + N_2H_4 + NH_3 + CO_2 \quad (6)$$

$$H_2S + Pb(CH_3COO)_2 \longrightarrow Pbs\downarrow + 2\,CH_3COOH \quad (7)$$

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

$$2\,N_2H_4 + Pb(CH_3COOH) \rightarrow \left[Pb(NH_2)_2(NH_2)_2 \right]^{2+} (CH_3COO)^-_2 \quad (8)$$

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

$$2NH_2CSNH_2 + Pb(CH_3COO)_2 \rightarrow \left[Pb(NH_2)(NH_2{-}C{=}S)(S{=}C{-}CNH_2)(NH_2) \right] (CH_3COO)_2^- \quad (9)$$

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(c ۷۴- ۶۴))

را می‌دهند[2]. در ادامه فرآیند از $74^{0}C$ تا $90^{O}C$ عمدتاً واکنش قابل ملاحظه‌ای انجام نمی‌شود و صرفاً به دلیل تثبیت پلی کریستال‌های فیلم pbs در داخل بالک فیلم می‌باشد[9].

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 ۷٤ ـ ٦٤ 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 کریستال های تشکیل شده در مراحل ابتدایی ، نشست کرده و تشکیل پلی کریستال pbs

مراجع:

1- C.Meldtum, J. Falth, W.

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 prepration 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

11- films , chemically deposited from bath , Thin Solid Films , 1999

12- C.Nascu , I.pop,V.popescu , spray pyrolysis deposition cus 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 opthoelectronic 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.