تحضير أفلام كبريتيد الرصاص ذات البنى النانوية باستخدام الحمام الكيميائي (CBD) ودراسة تأثير تركيز معقد ثلاثي إيتانول أمين على الخصائص الفيزيائية والضوئية

عدنان شاقوقة، د. محمد حلبي
جامعة إدلب، كلية العلوم، قسم الفيزياء

الملخص:

في هذا البحث تم تحضير أفلام كبريتيد الرصاص بطريقة الحمام الكيميائي حيث تم تغيير تركيز العامل المعقّد (ثلاثي إيتانول أمين) وتثبيت بقية الشروط بهدف دراسة تأثير تركيز العامل المعقّد على الخصائص البنيوية و الضوئية لأفلام كبريتيد الرصاص التي برز استخدامها في العديد من المجالات وخصوصاً في التقنيات النانوية، حددت البنية البلورية لكبريتيد الرصاص باستخدام تقانة حيود الأشعة السينيةXRD حيث أظهرت النتائج أن بنية كبريتيد الرصاص مكعبة من النمط FCC، وتم توصيف الأفلام المحضرة ضوئياً من خلال دراسة طيوف الامتصاصية لكل منها ضمن المجالnm(300-700) وبينت النتائج زيادة امتصاصية الأفلام للضوء بنقصان طول الموجة، وكذلك تغير في طاقة عرض المجال المحظور بتغيير تركيز العامل المعقد.

وقد تم في هذا البحث تحضير مستشعر للغازات (الأمونيا– الميتانول– الإيتانول) عند تركيز ثابت للعامل المعقد **2M**، ودراسة حساسية هذه المستشعر للغازات الثلاثة وكذلك انتقائية المستشعر لغاز الأمونيا.

الكلمات المفتاحيّة:

كبريتيد الرصاص، عامل معقد، ثلاثي إيتانول أمين، مستشعر، حساسية، الانتقائية.

Preparing Lead Sulfide Films with Nanostructures Using Chemical Bath (CBD) and Studying the Effect of the Concentration of the triethanolamine Complex on the Physical and Optical Properties.

Abstract:

In this research, lead sulfide films were prepared using a chemical bath method, where the concentration of the complexing agent (triethanolamine) was changed and the rest of the conditions were fixed, with the aim of studying the effect of the concentration of the complexing agent on the structural and optical properties of lead sulfide films, which have been used in many fields, especially in nanotechnology. The crystal structure of lead sulfide using X-ray diffraction technology (XRD), where the results showed that the structure of lead sulfide is cubic of the FCC type. The prepared films were characterized optically by studying the absorption spectra of each of them within the nm range (300-700). The results showed an increase in the films' absorption of light with decreasing wavelength. There is also a change in the width of the forbidden field by changing the concentration of the complexing agent.

In this research, a sensor for gases (ammonia - methanol - ethanol) was prepared at a fixed concentration of the complexing agent 2M, and the sensitivity of this sensor to the three gases was studied, as well as the selectivity of the sensor to ammonia gas.

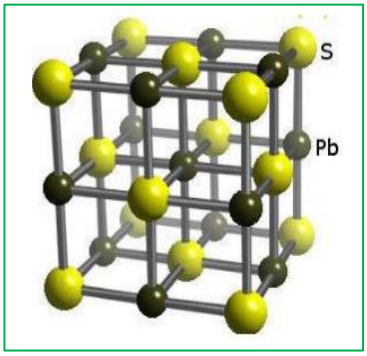
Key words:

Lead sulfide, complexing agent, triethanolamine, sensor, sensitivity, selectivity.

1. مقدمة: Introduction

أسهمت تقانة الأفلام الرقيقة في تطور دراسة أنصاف النواقل حيث أعطت فكرة عن العديد من خصائصها وتطبيقاتها، مما جعلها موضع اهتمام الباحثين الأكاديميين، لاستخدامها في تصنيع العديد من الأجهزة الإلكترونية والكواشف و الحساسات الغازية والمرشحات والدارات الإلكترونية الدقيقة وذلك لصغر حجمها وخفة وزنها، ويمكن اعتبار الأفلام الرقيقة فرع من فروع الفيزياء الذي يتعامل مع طبقات رقيقة جداً لمواد مختلفة ذات تطبيقات متنوعة [1][2][3].

يعد كبريتيد الرصاص PbS أحد مركبات كالوجينات الرصاص من عناصر المجموعة (IV-VI) من الجدول الدوري، له بنية بلورية مكعبية متمركزة الوجوه FCC كما هو موضح بالشكل (1-1) وثابت شبكة $5.936A^{\circ}$.



الشكل(1-1) البنية البلورية لمركب كبريتيد الرصاص

ويتميز كبريتيد الرصاص بأنه مادة نصف ناقلة ذات فجوة طاقية مباشرة قيمتها (Eg=0.41 eV) ونصف قطر بور الكبير (18 nm)، وبرزت أهمية كبريتيد الرصاص كمادة نصف ناقلة ذات خصائص مناسبة في صناعة كواشف الأشعة تحت الحمراء IR والخلايا الكهروضوئية وكذلك الكهروحرارية في درجات الحرارة المرتفعة بسبب ارتفاع درجة انصهاره، إضافة إلى أهمية هذا المركب في صناعة الحساسات الغازية [7][6][5][4][2].

ونتيجة اكتسبت أفلام هذا المركب اهتمام الباحثين بغية الحصول على خصائص مفضلة الأمر الذي جعله موضوع بحثنا.

تطورت تقنيات ترسيب الأفلام الرقيقة الفيزيائية منها والكيميائية، واعتمدنا في هذا البحث على طريقة الترسيب بالحمام الكيمائي CBD نظراً لانخفاض تكاليفها وتعد من الطرق الأساسية لتحضير أفلام الأكاسيد النانوية ولا تحتاج لتقانات متطورة وشروط تحضير معقدة من ضغط وتخلية، علاوةً على ذلك تمكننا بالتحكم بالعديد من شروط الترسيب مثل درجة الحرارة وحموضة الوسط PH وزمن الترسيب. [9][8][3][2][1].

في العام 2019 قام Fekadu Gashaw Hone و Francis Birhanu Dejene بترسيب أفلام رقيقة من كبريتيد الرصاص باستخدام الحمام الكيميائي على ركائز الزجاج باستخدام ثلاثي إيتيل أمين (Et3N) كعامل تعقيد بتراكيز M(0.72- 0.54 – 0.36 – 0.18) وكشفت الدراسة الضوئية أن جميع الأفلام المحضرة لها انعكاسية عاليةٍ في منطقة الأشعة تحت الحمراء، وتناقصت قيمة طاقة عرض المجال المحظور من 1.45 eV عند التركيز 0.18M إلى 1.35 eV عند التركيز 0.72M، بينما أظهرت الدراسة البنيوية تزايد حجم الحبيبات البلورية من 38.75 nm عند التركيز 0.18M إلى 44.93 nm عند التركيز 0.72M. [10]

وفي العام 2021 قام كلا من Chalapathi و Si-Hyun Par و Won Jun Choبتحضير أفلام كبريتيد الرصاص باستخدام حمض رباعي الأسيتيك EDTA كعامل تعقيد، ودرسوا تأثير تركيزه على الخصائص البنيوية والضوئية للأفلام المحضرة، بينت النتائج البنيوية ازدياد سماكة الفيلم من 1.2 µm إلى 1.3 µm مع زيادة تركيز EDTA من 0M إلى 0.04M مع ثبات متوسط حجم الحبيبات البلورية عند القيمة 25 nm، وبينت النتائج الضوئية انخفاض طاقة عرض المجال المحظور من 0.42 eV إلى 0.41 eV، ودرسوا زيادة درجة حرارة الترسيب من 30 °C الى 60 °C مع تثبيت التركيز عند 0.01M، وبينت النتائج البنيوية ازدياد متوسط الحجم الحبيبات البلورية من 25 nm إلى 28 nm وانخفاض سماكة الأفلام من 1.3 µm إلى 1 µm، وبينت الدراسات الكهربائية انخفاض المقاومة النوعية الكهربائية للأفلام من 0.79 Ω.cm إلى 0.25 Ω.cm.[11]

أهمية البحث وأهدافه:

The importance of the research and its objectives

برزت أفلام كبريتيد الرصاص PbS كمادة نصف ناقلة ذات خصائص مناسبة في صناعة كواشف الأشعة تحت الحمراء IR والخلايا الكهروضوئية وكذلك الكهروحرارية في درجات الحرارة المرتفعة بسبب ارتفاع درجة انصهاره، إضافة إلى أهمية هذا المركب في صناعة الحساسات الغازية، إلا أنه يمتلك بعض الخصائص غير ملائمة مثل القيمة الصغيرة لطاقة عرض المجال المحظور (Eg=0.41 eV) مما يقلل من امتصاصه للضوء المرئي ونصف قطر بور كبير(18 nm) مما يقلل من ناقلية الفيلم، من هنا برزت أهمية هذا البحث من خلال تحضير أفلام كبريتيد الرصاص باستخدام نوع جديد من العوامل المعقدة وهو ثلاثي إيتانول أمين بتراكيز مختلفة بهدف زيادة طاقة عرض المجال المحظور وبالتالي زيادة ناقلية الفيلم وتحسين امتصاصيته للضوء في المجال المرئي، ويعد هذا البحث الأول من نوعه على مستوى الأبحاث المنشورة في جامعة إدلب الذي يقدم تطبيقاً عملياً يتمثل بتحضير مستشعر للغازات، إضافة إلى أنه يقدم إجابة للتساؤلات المطروحة حول تأثير نوع العامل المعقد وتركيزه على الخصائص الفيزيائية والبنيوية للأفلام المحضرة.

يهدف هذا البحث إلى تحضير أفلام كبريتيد الرصاص باستخدام ثلاثي إيتانول أمين كعامل معقّد ومن ثم دراسة تأثير تغيير تركيز العامل المعقّد على خصائص الأفلام المحضرة، ومن ثم توصيفها بنيوياً وضوئياً، ثم إجراء تطبيق عملي من خلال تجهيز دارة مستشعر غازي إذ يعتبر الكشف عن الغازات الضارة والأبخرة العضوية عاملاً رئيسياً في إجراءات السلامة والرعاية الصحية في العديد من المجالات (المصانع –الشركات – مجال الأبحاث السريرة) ولذلك هدفنا في هذا البحث لتحضير مستشعر غازي بهدف حساب حساسية هذا المستشعر وانتقائيته لغاز الأمونيا بالنسبة لغازي الميتانول والإيتانول.

3. القسم العملي: Experimental Section

1.3. الأجهزة والأدوات: Apparatus and Tools

–جهاز حيود الأشعة السينية XRD طراز XRD, Bruker D8 Focus.

-مقياس طيفي ضوئي طراز (DR 4000U) من شركة (Hach) لإجراء القياسات الطيفية الضوئية ضمن مجال طول الموجةnm(300-1100).

- ميزان حساسيته 0.001g± صنع شركة (DENSI).

-جهاز الأمواج فوق الصوتية Ultra Sonic صنع شركة ALEX.

-شرائح زجاجية ناقلة مصنوعة من أوكسيد القصدير المشبعة بالفلور FTO.

-خلاط مغناطيسي150rpm صنع شركة Thermomac.

- مجفف من النوع FN 400 من شركة Nuve يمكن التحكم بحرارة التسخين ومدته رقمياً.

- دارة المستشعر.

2.3. المواد الكيميائية: Chemicals

خلات الرصاص$Pb(CH_3COO)_2$ -الثيوريا$CS(NH_2)_2$-هيدروكسيد الصوديوم NaOH- الأسيتونCH_3COCH_3- ثلاثي إيثانول أمين$N(CH_2CH_2OH)_3$.

3.3. تهيئة ركائز الترسيب: Preparation of deposition substrates:

استخدمنا ركائز زجاجية من نوع FTO حيث يعد اختيار نوع الركيزة من العوامل المهمة التي تساهم في نجاح عملية الترسيب، وقد تم اختيار هذا النوع من الركائز كونها تحافظ على الخصائص البنيوية والضوئية للأفلام لأنها تتمتع بشفافية عالية في المجال المرئي[12] ورخيصة الثمن ومتوفرة تجارياً.

إن عملية تنظيف الركائز مهمة جداً في تحضير الأفلام الرقيقة، فهي تساهم بشكل كبير في الحصول التصاقيه جيدة للأفلام على سطح الركيزة، تضمنت عملية تنظيف الركائز عدة مراحل، تبدأ بتنظيف الركائز الزجاجية بسائل خاص للتخلص من الشوائب والمواد العالقة لأن وجود هذه الشوائب يؤثر في خصائص الأفلام المحضرة، ومن ثم تُغسل الركائز جيداً بالماء المقطر للتخلص من العوالق الناتجة عن العوامل الجوية، ثم يتم غسلها بالأستون لمدة 15 دقيقة للتخلص من الدهون، ثم بالماء المقطر مرة أخرى لمدة 10 دقائق، وأخيراً تجفف الركيزة بواسطة المجفف مع تجنب اللمس المباشر لها.[12]

4.3. تحضير المحاليل الكيمائية: Preparing chemical solutions

تم حساب كتل المواد الكيميائية الصلبة المراد إذابتها للحصول على التراكيز المطلوبة باستخدام العلاقة (1-1) [5]:

$$m = \frac{C.M_r.V}{1000} \qquad (1-1)$$

حيث:

m: كتلة المادة المراد إذابتها gr .

C: التركيز المولي mol/L .

M_r: الكتلة الجزيئية gr/mol .

V: الحجم mL .

أما بالنسبة للمواد الكيميائية السائلة استخدمنا العلاقة (2-1) [1] للحصول على التراكيز المطلوبة:

$$V' = \frac{C.M_r.V.100}{1000.p.d} \qquad (1-2)$$

حيث:

V': الحجم المذاب mL .

M_r: الكتلة الجزيئية gr/mol .

V: الحجم المطلوب mL.

p: النقاوة .

d: الكثافة gr/L .

5.3. المصادر: Sources

المصدر: هو المركب الكيميائي الذي يحوي على أحد مكونات الطبقة المحضرة (كبريتيد الرصاص PbS)، وفي هذا البحث اعتمدنا نوعين من المصادر:

1-خلات الرصاص $Pb(CH_3COO)_2$: عبارة عن مركب لا عضوي موجود على هيئة بلورات عديمة اللون وزنه الجزيئي 325.29 gr/mol، ويعد مصدر للرصاص، لتحضير 250 mL من محلول خلات الرصاص بتركيز 0.5M لزمنا 40.66 gr من مسحوق خلات الرصاص حيث تمت إذابتها بقليل من الماء المقطر ومن ثم تم إكمال حجم محلول خلات الرصاص إلى250 mL بالماء المقطر.

2-الثيوريا $CS(NH_2)_2$: عبارة عن بلورات بيضاء لامعة سريعة الذوبان في الماء وزنها الجزيئي gr(76.12) ، وتعد مصدراً للكبريت، لتحضير 250 mL من محلول الثيوريا

بتركيز 1M لزمنا 19.03 gr من مســـحوق الثيوريا حيث تمت اذابتها بقليل من الماء المقطر ومن ثم أكملنا حجم المحلول إلى 250 mL بالماء المقطر. [5]

6.3. العامل المعقد: Complex Agent

تتحكم المُعقّدات بحلمهة الأيونات المعدنية بحيث تشكل مركبات معقّدة وسطية مستقرة توفّر عدداً مضبوطاً من هذه الأيونات ضمن المحلول وتبين المعادلة (3−1) ألية تعقيد الأيونات المعدنية[13]:

$$M^{2+} + L \rightleftarrows ML^{2+} \qquad (1-3)$$

حيث: M^{2+} الأيون المعدني الحر، L المعقّد، ML^{2+} المعقّد المعدني.

ويعطى ثابت التوازن السابق بالعلاقة (4−1) ويسمى ثابت استقرار المعقد K_f [14] :

$$K_f = \frac{[ML^{2+}]}{[M^{2+}].[L]} \qquad (1-4)$$

حيث: $[M^{2+}]$ تركيز الأيون المعدني $mol.L^{-1}$.

$[L]$ تركيز العامل المعقّد $mol.L^{-1}$.

$[ML^{2+}]$ تركيز المعقّد المعدني $mol.L^{-1}$.

في هذا البحث اســـتخدمنا ثلاثي إيتانول أمين كعامل معقد في تحضـــير أفلام كبريتيد الرصـــاص ودرســـنا تأثير ثلاثة تراكيز M(2-1.8-1.6) لهذا المعقد على الخصـــائص الفيزيائية والضوئية للأفلام المحضرة.

7.3 خطوات التجربة : Steps of the experiment

تم خلط 7mL من محلول خلات الرصـــاص $Pb(CH_3COO)_2$ تركيزه 0.5M كمصـــدر لشـوارد الرصـاص لمدة دقيقتين للحصـول على محلول متجانس، ثم أُضـيف 5mL من العامل المُعّقد مع اسـتمرار الخلط بواسـطة خلاط مغناطيســي لمدة ثلاث دقائق، بعدها أضـفنا 8mL من محلول الثيوريا $CS(NH_2)_2$ تركيزه 1M كمصـدر للكبريت مع استمرار الخلط لمدة خمس دقائق، من ثم أُكمل حجم المحلول إلى 60mL بواسطة الماء المقطر، ثم غُمست الركيزة في المحلول مع استمرار الخلط للحصـول على أفضـل تجانس للفيلم، وخلال الخطوات الســابقة ضُــبطت قيمة ال PH للمحلول عند القيمة 12.5 باســتخدام محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 2M وكذلك ثبتنا درجة الحرارة عند القيمة 25°C و زمن الترسيب 60min.

في الخطوة الأخيرة تم نزع الركائز المحضـــرة من المحلول وغســـلها بالماء المقطر لمدة دقيقتين بواسطة جهاز الأمواج فوق الصوتية لإزالة أي عوالق متبقة، بعد ذلك وضعناها في مرمدة ضُبطت درجة حرارتها على الدرجة 75 °C لمدة ساعة لنحصل على أفضل تجانس ممكن للأفلام.[12]

4.النتائج والمناقشة: Results and Discussion

1.4 الدراسة البنيوية لأفلام كبريتيد الرصاص المحضرة باستخدام معقد (ثلاثي إيتانول أمين): Structural study of lead sulfide films prepared using complex (triethanolamine)

تم قيـاس نتـائج XRD للعينـات بواســـطـة جهـاز(ALYTICAL) /(Cu Kα λ=0.154nm) ضـــمن المجال deg (20-90) بســرعة مســح 0.075deg، نوع مســح CONTINUOUS.تمت معالجة النتائج باســـتخدام برنامج QualX version 2.24 المبين بالشكل (2-1):

الشكل (2–1) البرنامج المستخدم في معالجة نتائج XRD

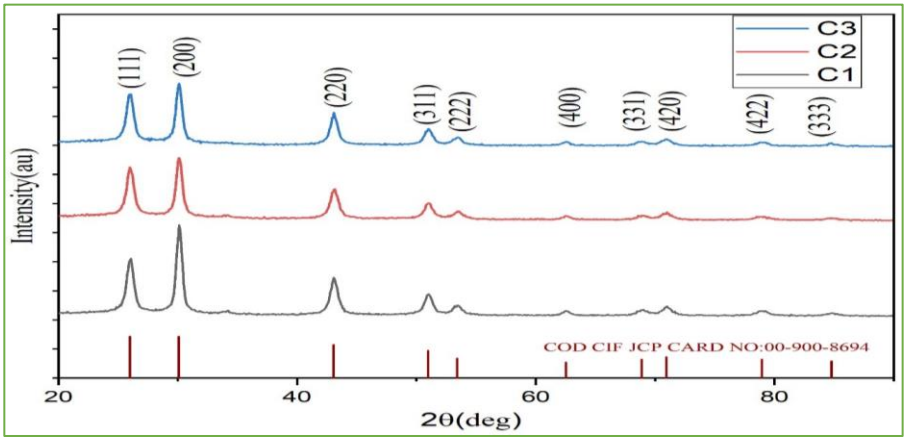
وقورنت النتائج مع البطاقة المرجعية NO:00-900-8694 الموضحة بالجدول (1-1):

الجدول (1): البطاقة المرجعيةNO:00-900-8694

JCP-CARD NO: 00-900-8694	No	$2\theta(deg)$	Intensity (a.u)	hkl	d_{hkl}	$\beta(deg)$
	1	25.9762	1000	1 1 1	3.4273	–
	2	30.0831	990.69	2 0 0	2.9681	–
	3	43.0626	710.25	2 2 0	2.0988	–
	4	50.9823	504.26	3 1 1	1.7898	–

1.1.4. نتائج حيود الأشعة السينية: X-ray diffraction results

يوضح الشكل (3-1) طيف حيود الأشعة السينية لأفلام كبريتيد الرصاص المحضرة باستخدام معقّد ثلاثي إيتانول أمين وفق التراكيزM(2-1.8-1.6)، ونلاحظ وجود أربع قمم ذات شدات واضحة تقابل المستويات (311) (220) (200) (111) عند زوايا الحيود (deg) (25.8-30.02-43-50.9)، وبمقارنة هذه النتائج مع البطاقة القياسية:-NO:00 900-8694 نلاحظ وجود تطابق جيد بين النتائج العملية والحسابات النظرية القياسية لأفلام كبريتيد الرصاص مما يؤكد أن الأفلام المحضرة هي أفلام كبريتيد الرصاص ذات البنية المكعبةFCC، كما بينت النتائج هيمنة المستوي (200) على بقية المستويات مما جعله المستوي ذو الاتجاه الأفضل للنمو البلوري حيث تكون عنده شدة خط الحيود أعلى من بقية الخطوط، كما تشير طيوف الأشعة السينية لعدم وجود قمم لأية شوائب مما يدل على أن الأفلام المحضرة ذات نقاوة عالية.



الشكل (3–1) طيوف XRD لأفلام كبريتيد الرصاص باستخدام معقد ثلاثي إيتانول أمين

و الجدول (2-1) يوضح نتائج الدراسة البنيوية لأفلام كبريتيد الرصاص المحضرة باستخدام معقد ثلاثي إيتانول أمين وتبين النتائج أن الشدة العظمى وافقت التركيز 2 M ويعزى ذلك إلى تحسّن التركيب البلوري لأفلام كبريتيد الرصاص باستخدام ثلاثي إيتانول أمين بتركيز 2 M ، وكانت أصغر شدة عند التركيز 1.6 M ويعزى ذلك إلى ترسيب بطيء لجزيئات PbS الناتجة عن ثلاثي إيتانول أمين بتركيز 1.6 M، وهذا يدل على تأثير تركيز ثلاثي إيتانول أمين على سرعة ترسيب الأفلام على الركائز. [15] [16]

الجدول (2) :نتائج XRD لأفلام كبريتيد الرصاص باستخدام ثلاثي إيتانول أمين

Sample	No	$2\theta(deg)$	Intensity (a.u)	Hkl	d_{hkl}(nm)	$\beta(deg)$
C1	**1**	26.05568	1739.339	1 1 1	3.41993	0.5904
	2	30.13284	2946.99	2 0 0	2.96584	0.5166
	3	43.08553	1220.062	2 2 0	2.09953	0.5904
	4	51.01598	673.9988	3 1 1	1.79022	0.6642
C2	**1**	25.93759	1449.831	1 1 1	3.43524	0.5904
	2	30.13088	1927	2 0 0	2.96603	0.4428
	3	43.04621	51.39948	2 2 0	2.10135	0.5904
	4	51.0808	886.0246	3 1 1	1.78811	0.5166
C3	**1**	25.9719	1532.572	1 1 1	3.43078	0.5904
	2	30.08963	1964.005	2 0 0	2.97	0.4428
	3	43.04082	911.4199	2 2 0	2.1016	0.5904
	4	51.10067	489.1249	3 1 1	1.78746	0.5904

2.1.4 نتائج المعاملات البنيوية:

ثوابت الشبكة البلورية: التي تحسب من العلاقة (1-5) [2] :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \dots\dots\dots (1-5)$$

حيث:

a=b=c: ابعاد الشبكة البلورية.

hkl: قرائن ميلر.

d_{hkl} : المسافة بين المستويات البلورية (nm).

تم حساب الحجم الحبيبي باستخدام علاقة شيرر(6−1):

$$D_{avg} = \frac{K.\lambda}{\beta.\cos(\theta)} \qquad (1-6)$$

حيث:

λ: طول موجة الإشعاع السيني المستخدم (nm)

$K = \sqrt{\frac{4ln2}{\pi}}$: ثابت قيمته 0.96.

θ: زاوية براغ (deg).

β: عرض منتصف الشدة العظمى (FWHM) (deg).

كما تم حساب كثافة الانخلاعات وهي عدد خطوط الانخلاعات في وحدة مساحة البلورة من العلاقة (7-1):

$$\delta = \frac{1}{D^2_{avg}} \qquad (1-7)$$

حيث : D_{avg} يمثل متوسط الحجم الحبيبي(nm).

δ كثافة الانخلاعات (nm^{-2})

و تم حساب الطواعية المايكروية التي تعبر عن التشوه الحاصل في البلورة نتيجة التغيير الحاصل في المسافة بين المستويات البلورية ، بسبب انضغاط أو توسّع الشبكة البلورية من العلاقة (8-1):

$$\varepsilon = \frac{\beta.\cos(\theta)}{4} \qquad (1-8)$$

حيث:

β: عرض منتصف الشدة العظمى (FWHM) (deg).

ε: الطواعية المايكروية (ليس لها واحدة).

ويبين الجدول (3-1) قيم الحجم الحبيبي وكثافة الانخلاعات والطواعية الماكروية لأفلام كبريتيد الرصاص المحضرة باستخدام معقد ثلاثي إيتانول أمين:

الجدول (3): الحجم الحبيبي وكثافة الانخلاعات والطواعية الماكروية لأفلام كبريتيد الرصاص باستخدام معقد ثلاثي إيتانول أمين

العينة	تركيز العامل المعقد [M]	الحجم الحبيبي D(nm)	كثافة الانخلاعات $\delta\times10^{-3}$ $(nm)^{-1}$	الطواعية الماكروية $\varepsilon\times10^{-3}$
C1	2 M	14.56881991	4.711413807	7.40407135
C2	1.8 M	14.65557273	4.655801006	7.18781635
C3	1.6 M	15.44127032	4.194053325	7.17812475

وأظهرت النتائج المبينة في الجدول (3-1) تغيير الحجم الحبيبي مع تغير تركيز ثلاثي إيتانول أمين حيث أدى تغيير تركيز ثلاثي إيتانول أمين إلى تغير تراكيز أيونات Pb^{+2} و أيونات S^{-2} في المحلول مما يؤدي إلى حدوث تغيير في معدلات الترسيب ، ونلاحظ من الجدول(3-1) أن معدل حجم الحبيبات يقع ضمن المجال(14-16)nm وهذا يدل على أن أفلام كبريتيد الرصاص نانوية التبلور، وتوضح النتائج أن معدل الحجم الحبيبي يميل للزيادة بنقصان تركيز معقد ثلاثي إيتانول أمين إذ أن نقصان تركيز ثلاثي إيتانول أمين تساعد في عملية التنوي في البلورة وتعزز نمو الحبيبات حيث أن الحبيبات البلورية تندمج بسبب توحد مستويات الذرات بالاتجاه نفسه مسببة زيادة الحجم البلوري وتقليل الحدود الحبيبية وانخفاض تركيز العيوب البلورية وتحسن بلورة المادة، وهذا يؤدي بدوره إلى نقصان كثافة الانخلاعات والطواعية المايكروية.[17][5][16].

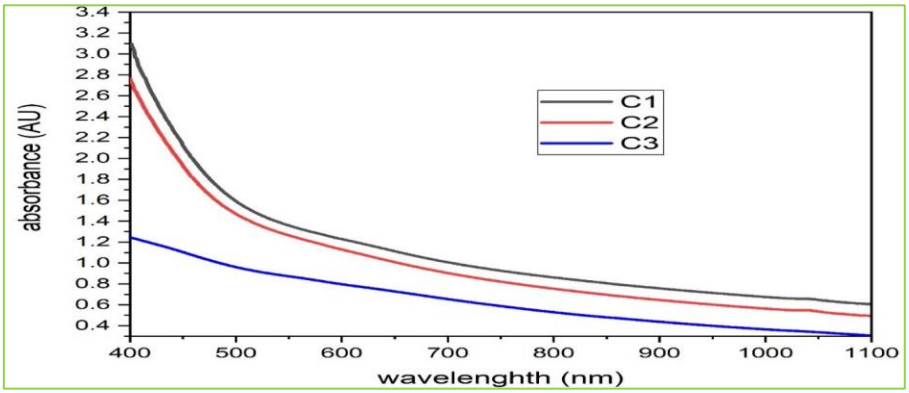
2.4.التوصيف الضوئي لأفلام كبريتيد الرصاص:

Optical characterization of lead sulfide

1.2.4 الامتصاصية:

نتج عن المعالجة الضوئية للأفلام المحضرة باستخدام ثلاثي إيتانول أمين كعامل معقد طيف الامتصاصية الموضح بالشكل(4-1)، وذلك بعد تصفير الجهاز على الشريحة الجاجية قبل الترسيب، ويظهر من خلاله أن امتصاصية أفلام كبريتيد الرصاص باستخدام ثلاثي إيتانول أمين كعامل معقد تزداد مع تناقص الطول الموجي من أجل جميع التراكيز، وقد أبدى فيلم كبريتيد الرصاص الموافق لتركيز ثلاثي إيتانول أمين 2M أعلى امتصاصية مما يؤكد على أن له أكبر قيمة للسماكة إذ أن زيادة سماكة الفيلم

تؤدي إلى حدوث ظاهرة الامتصاص الضوئي وبالتالي توهين جزء كبير من الإشعاع الساقط على الفيلم ، وكذلك فإن عامل السطح والعيوب السطحية يؤثران في زيادة الامتصاصية[5]، ونلاحظ من الشكل زيادة طفيفة للامتصاصية ضمن مدى الأطوال الموجية nm (600-700) في حين كانت الزيادة كبيرة جداً ضمن المجال (400-600) nm وهذا يعكس طبيعة البنية التركيبية للأفلام المحضرة، وتعزى هذه الزيادة في المجال المرئي إلى أن طاقة الفوتونات الضوئية أكبر أو تساوي طاقة عرض المجال المحظور لكبريتيد الرصاص وبالتالي حدوث انتقالات إلكترونية مباشرة [15]، مما يؤكد على أهمية هذه الأفلام في صناعة الخلايا الشمسية إذ تستخدم كطبقة ماصة للضوء علاوة على استخدامها في صناعة كواشف تعمل في المجال المرئي والفوق بنفسجي.



الشكل (4−1) طيف الامتصاصية للأفلام المحضرة باستخدام معقد ثلاثي ايتانول أمين

2.2.4 عرض المجال المحظور(E_g):

تم حساب طاقة عرض المجال المحظور للانتقالات الإلكترونية المباشرة للأفلام المحضرة من خلال نموذج Tauc وفق العلاقة (1-9):

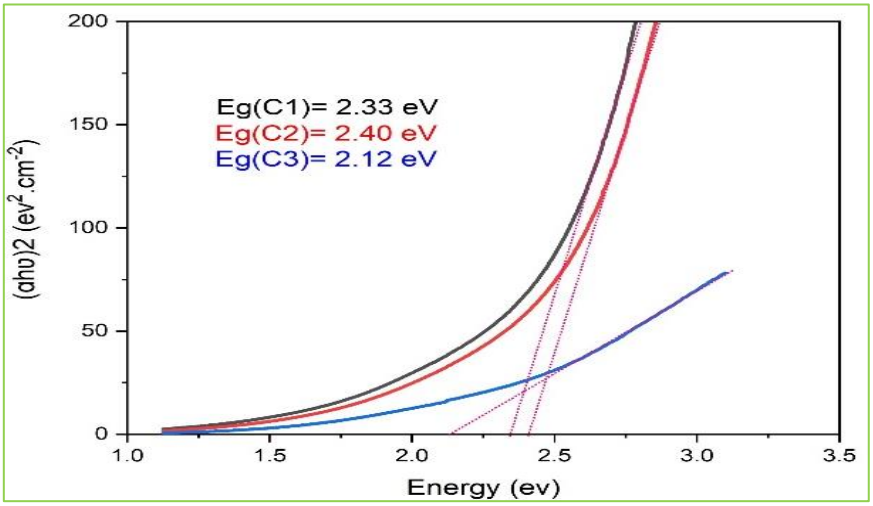
$$\alpha_0(h\upsilon - E_g) = (\alpha\, h\upsilon)^2 \qquad (1-9)$$

حيث:

α_0: يعبر عن معامل الامتصاص من أجل الحالة الدنيا للإمتصاصية.

وباستخدام برنامج Origin Lap تم رسم منحنى تغيرات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\upsilon)$ الموضح بالشكل (1-5) وعندما يكون $(\alpha\, h\upsilon)^2 = 0$ فإن: $E_g = h\upsilon$.

نلاحظ من الشـــكل اختلاف في قيم طاقة عرض المجال المحظور بتغير تركيز معقد ثلاثي ايتانول أمين، وذلك بســـبب الاختلاف في معدل الحجم الحبيبي للأفلام (تغيير الســـمك) حيث يؤدي نقصـــان ســـماكة الفيلم إلى زيادة طاقة عرض المجال المحظور وبالتالي حدوث انتقالات إلكترونية مباشـرة، ويمكن لهذا التغيير أن يكون ناتج عن تغيير عرض ذيول المســـتويات الموضـــعية داخل فجوة الطاقة، مما يؤدي لتغيير العيوب البلورية.[15][18][16]

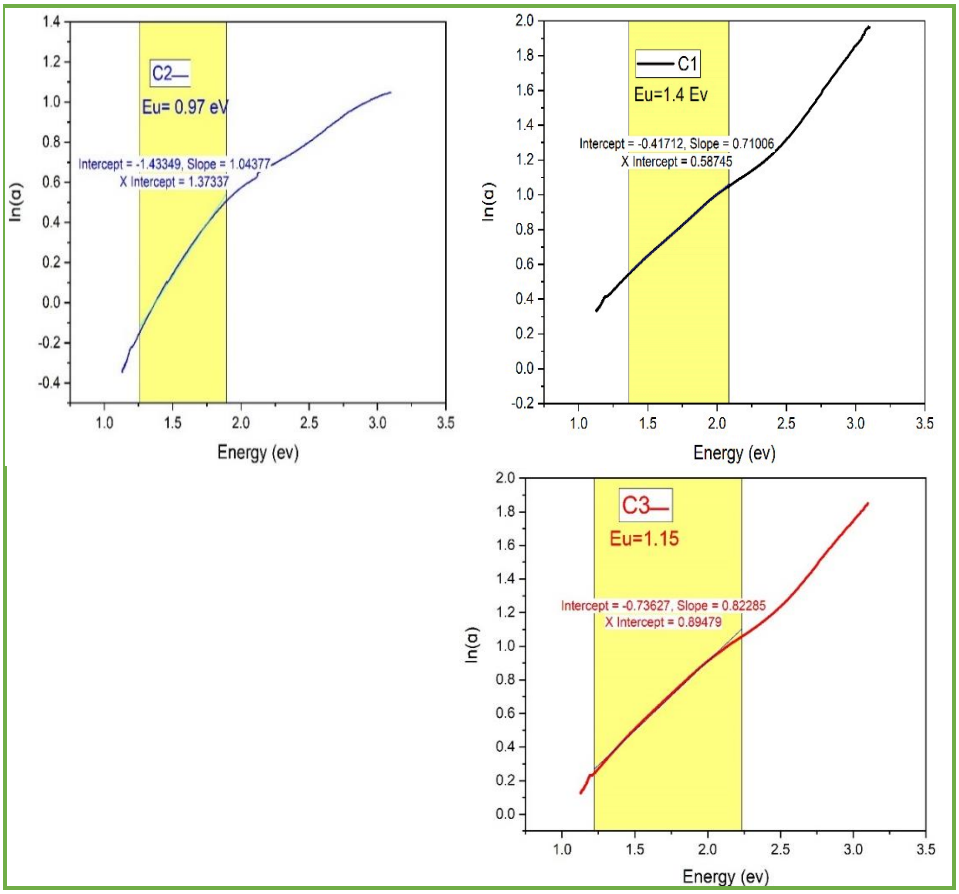


الشكل (5–1) منحنى $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة $(h\upsilon)$ لأفلام كبريتيد الرصاص باستخدام معقد ثلاثي إيتانول أمين

3.2.4 طاقة أورباخ (E_u):

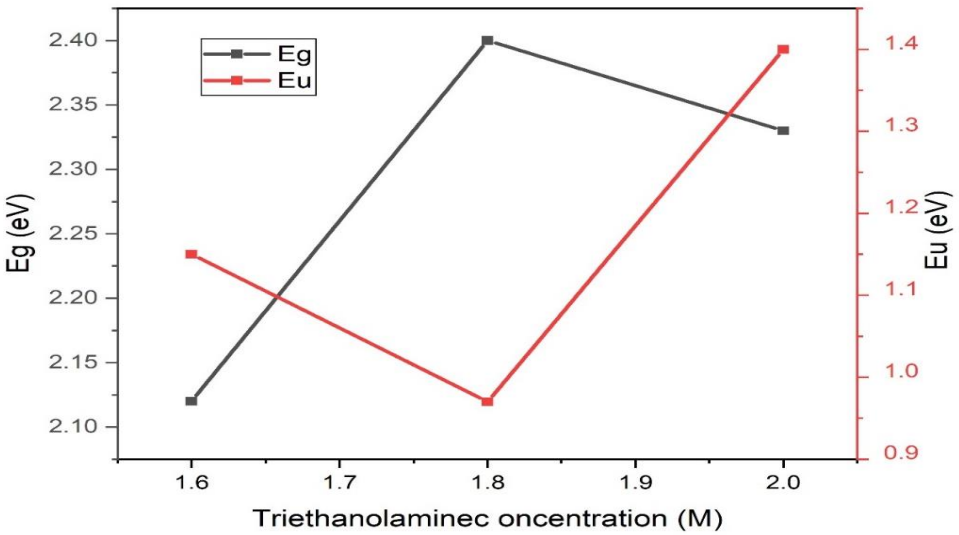
تم تحديد طاقة أورباخ انطلاقاً من رسـم منحني تغيرات $\ln(\alpha)$ بدلالة طاقة الفوتون $h\upsilon$ والموضح بالشكل (6-1) ومن ثم حساب مقلوب ميل الخط المستقيم.

تبين النتائج تغيير طاقة أورباخ للأفلام المحضـــرة باســـتخدام معقد ثلاثي إيتانول أمين بتغيير التركيز ويمكن تفسير ذلك بأن تغير تركيز ثلاثي إيتانول أمين أدى لحدوث تغيير عدد مســـتويات الطاقة الموضـــعية داخل المجال المحظور نتج عنه اضـــطراب في الانتقالات الإلكترونية بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصـــيل، حيث أن انخفاض قيم طاقة أورباخ يؤدي إلى زيادة الانتقالات الإلكترونية من حزمة التكافؤ إلى حزمة الناقلية بسبب الدور البارز للذرات السطحية في التفاعل مع الضوء.[19]



الشكل (6–1) حساب طاقة أورباخ للأفلام المحضرة باستخدام ثلاثي إيتانول أمين

نلاحظ أن السلوك الضوئي لقيمة طاقة أورباخ يكون معاكس للسلوك الضوئي لقيمة طاقة عرض المجال المحظور كما هو موضح بالشكل (7-1) والذي يمثل تغيرات طاقة عرض المجال المحظور وطاقة أورباخ بدلالة تركيز ثلاثي إيتانول أمين:



الشكل (7–1) تغيرات طاقة أورباخ وطاقة عرض المجال المحظور لأفلام كبريتيد الرصاص بدلالة تركيز معقد ثلاثي ايتانول أمين

4.2.4 معامل الخمود:

تم حساب معامل الخمود الذي يعبر عن كمية الطاقة الممتصة من قبل الكترونات حزمة التكافؤ عندما يسقط الاشعاع الكهرومغناطيسي على المادة باستخدام العلاقة (1-10):

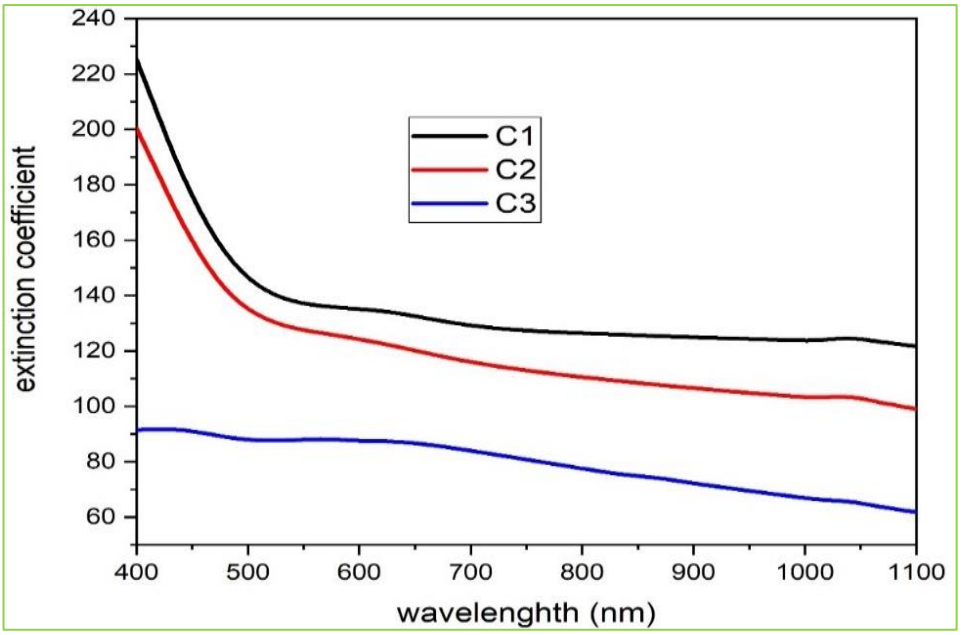
$$K = \frac{\alpha.\lambda}{4\pi} \qquad (1-10)$$

حيث:

α: معامل الامتصاص (A^{-1}).

λ: طول موجة الإشعاع (A^{o}).

ويبين الشكل (1-8) تغيرات معامل الخمود بدلالة طول الموجة للأفلام المحضرة باستخدام ثلاثي إيتانول أمين، أظهرت النتائج وجود تأثير لتركيز ثلاثي إيتانول أمين على قيم معامل الخمود كما بينت النتائج أن قيمة معامل الخمود تزداد في منطقة الأشعة المرئية بشكل عام ويرجع ذلك إلى زيادة قيم الامتصاصية كلما اقتربت طاقة الاشعة الساقطة من طاقة عرض المجال المحظور [15]، وهذا ما أكده التطابق الحاصل بين نتائج الامتصاصية ونتائج معامل الخمود.



الشكل (8–1) تغيرات معامل الخمود بدلالة طول الموجة للأفلام المحضرة باستخدام معقد ثلاثي إيتانول أمين

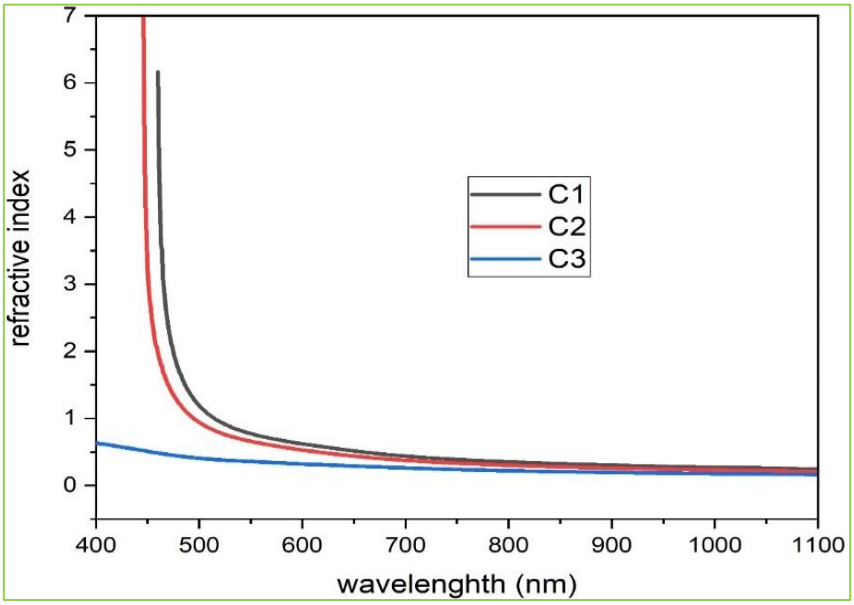
5.2.4 قرينة الانكسار:

تم حساب قرينة الانكسار باستخدام العلاقة (11-1):

$$n = \frac{1}{T} - \frac{1}{\sqrt{T-1}} \qquad (1-11)$$

حيث: T تمثل النفوذية.

يبين الشكل (9-1) تغيرات قرينة الانكسار بدلالة طول الموجة لأفلام كبريتيد الرصاص باستخدام ثلاثي إيتانول أمين، وبينت النتائج وجود أثر لتركيز ثلاثي إيتانول أمين على قيم قرينة الانكسار للأفلام المحضرة ، حيث لوحظ تزايد لقيم قرينة الانكسار مع تناقص الطول الموجي ويعزى ذلك إلى زيادة كثافة الرص نتيجة تحسن التركيب البلوري للأفلام [15]، ويمكن الاستفادة من هذه الميزة باستخدام الأفلام كطلاء عاكس للأشعة في مجال الأطوال الموجية الموافقة لقيم كبيرة لقرينة الانكسار حيث تكون الانعكاسية كبيرة في هذا المجال. [2][15][20]



الشكل (9–1) تغيرات قرينة الانكسار بدلالة طول الموجة للأفلام المحضرة باستخدام معقد ثلاثي ايتانول أمين

6.2.4 ثابت العزل الكهربائي:

تم حساب قيم الجزء الحقيقي من ثابت العزل الكهربائي من العلاقة (1-12):

$$\varepsilon_r = \mathrm{n}^2 - K^2 \qquad (1-12)$$

حيث:

n: قرينة الانكسار.

K: معامل الخمود.

والجزء التخيلي من العلاقة (1-13):

$$\varepsilon_i = 2\mathrm{n}.\mathrm{K} \qquad (1-13)$$

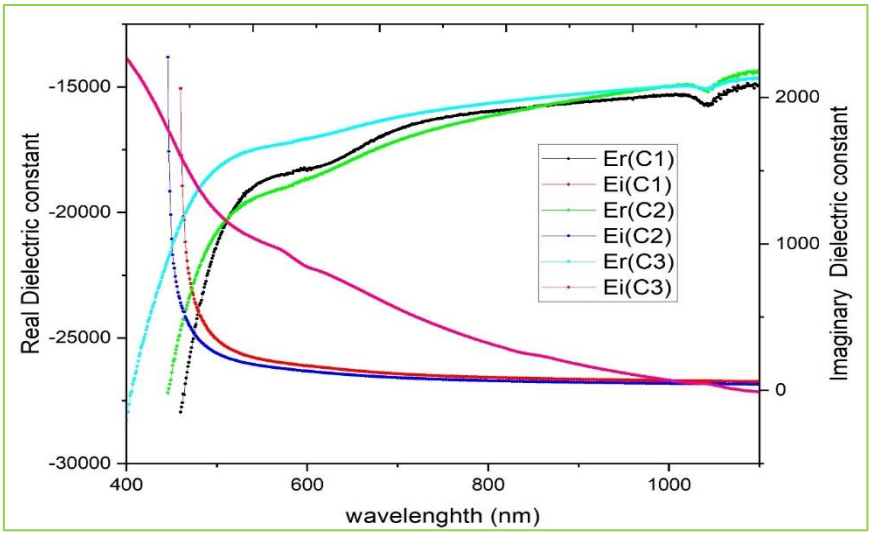
حيث:

n: قرينة الانكسار.

K: معامل الخمود.

يبين الشكل (1-10) تغيرات ثابت العزل بدلالة طول الموجة لأفلام كبريتيد الرصاص المحضرة باستخدام ثلاثي ايتانول أمين، بيّنت النتائج وجود أثر لتركيز ثلاثي ايتانول أمين على ثابت العزل الكهربائي بشقيّه الحقيقي والتخيلي ، حيث لوحظ ارتفاع لقيم

ثابت العزل الحقيقي في مجال الأشعة تحت الحمراء وذلك بسبب تشكل ثنائيات أقطاب بشكل كبير بينما تنخفض قيمته في مجال الاشعة المرئية ويمكن تفسير ذلك بحدوث امتصاص كبير للأشعة وهذا ما يؤكده ارتفاع قيم ثابت العزل الكهربائي التخيلي والذي يعبر عن حدوث امتصاص للأشعة من قبل ذرات المادة المكونة للأفلام . [15]



الشكل (10-1) تغيرات ثابت العزل بدلالة طول الموجة لأفلام كبريتيد الرصاص باستخدام معقد ثلاثي إيتانول أمين

5. مستشعر الغازات gas sensor

1.5. مراحل تحضير دارات مستشعر كبريتيد الرصاص للغازات:

Stages of preparing lead sulfide gas sensor circuits

1- تم استخدام ركائز زجاجية مطلية بطبقة ناقلة من أكسيد الفلوريد FTO كطبقة ناقلة وذلك للحصول على قطب كهربائي يساعد في عملية قياس الناقلية[21]، حيث تم تنظيف الركائز بسائل تنظيف للتخلص من الشوائب والمواد العالقة لأن وجود هذه الشوائب يؤثر في خصائص الأفلام المحضرة لتكون جاهزة للاستعمال قبل البدء بعملية الترسيب ومن ثم تُغسل الركائز جيداً بالماء المقطر للتخلص من العوالق الناتجة عن العوامل الجوية، ثم يتم غسلها بالأستون للتخلص من الدهون، ثم بالماء المقطر مرة، من ثم تجفف في المجفف.

2- تمّ تحضير أفلام كبريتيد الرصاص باستخدام ثلاثي إيتانول أمين كعامل معقد عند التركيز 2M بنفس الخطوات الموضحة سابقاً.

3- تمّ وضع الأفلام في جهاز التظيف بالأشعة الفوق بنفسجية من النوع ANY CUBIC لمدة خمس دقائق لتنظيف السطح من أية شوائب كما هو موضح في الشكل (1-11):

الشكل (11-1) جهاز التنظيف بالأشعة الفوق بنفسجية ANY CUBIC

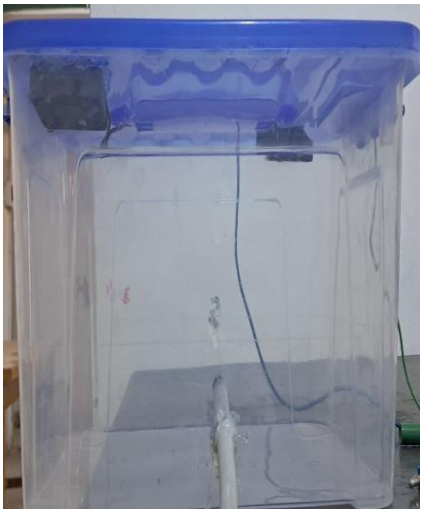
4- يثبت على طرفي الفيلم طبقة من القصدير السائل لتشكيل الأقطاب ومن ثم تمت المعالجة الحرارية عند درجة الحرارة (90 ºC) لمدة خمس دقائق لتثبيت طبقة القصدير على السطح للحصول على الشكل النهائي للمستشعر الموضح بالشكل (1-12):

الشكل (1-12) مستشعر كبريتيد الرصاص المحضر

5- يوضع المستشعر في حوض بلاستيكي حجمه 12 L مزود بمروحتين لضمان تجانس الغاز والموضح بالشكل (1-13)، ثم يضخ الغاز من الفتحة الجانبية بواسطة جهاز رزاز

من النوع NIMO الموضح بالشكل(1-14) بضغط ثابت قدره 2.5 bar وبتركيز ثابت قدره 20 PPM وهو الحد الأدنى من التعرض المؤذي للعينين والجهاز التنفسي[21].

الشكل (1-14) جهاز الرزاز لضخ الغاز

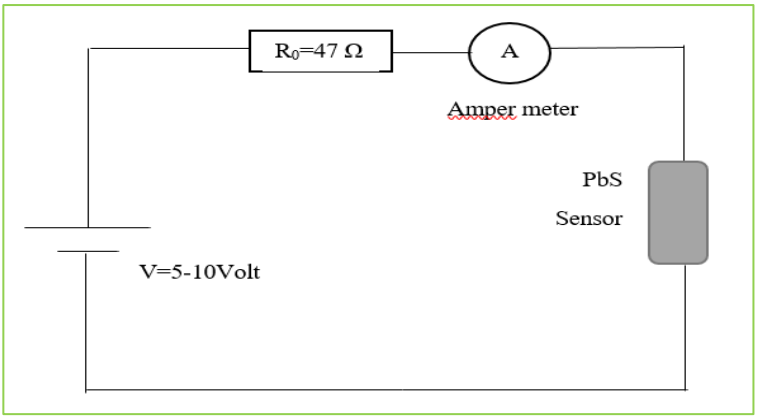


الشكل (1-13) حوض بلاستيك مزود بفتحة جانبية

6- توصل دارة المستشعر المؤلفة من المكونات:

a. منبع تغذية (Power supply 2-12VAC/DC-SE080)
b. مقاومة حماية R0=47Ω.
c. مقياس أفومتري(Digital multimeter SE067).
d. المستشعر الغازي.

يتم وصل المكونات السابقة على التسلسل كما هو موضحة بالشكل(1-15):



الشكل (1-15) دارة مستشعر الغازات

2.5 ألية عمل المستشعر: The mechanism of work of the sensor

قمنا بضخ ثلاثة أنواع من الغازات (الأمونيا– الميتانول –الإيتانول) كلٍ على حدى خلال زمن ضخ قدره 120 sec، بعد ذلك تمت عملية التخلية للغاز باستخدام مخلية خلال زمن تفريغ قدره 60 sec مع تطبيق كمون تشغيل ثابت على الدارة و قياس شدة التيار المار في الدارة كل 2 sec بعد ذلك قيست مقاومة المستشعر من العلاقة (1-14):

$$R_s = \frac{V}{I} - R_0 \qquad (1-14)$$

حيث:

R_s : مقاومة المستشعر Ω .

V : فرق الكمون المطبق V.

I : شدة التيار الكهربائي A.

R_0 : مقاومة الحماية Ω.

وبعدها حسبنا حساسية المستشعر لكل نوع من الغازات المستخدمة باستخدام العلاقة (1-15):

$$S = \frac{R_g - R_a}{R_a} \times 100\% \qquad (1-15)$$

حيث:

Ra: مقاومة المستشعر في الهواء(Ω)

Rg :مقاومة المستشعر بوجود الغاز(Ω).

أخيراً درسنا انتقائية أفلام كبريتيد الرصاص لغاز الأمونيا بهدف تحديد قدر المستشعر على تمييز غاز الأمونيا في حال وجود بعض المركبات العضوية المتطايرة والتي يتم الكشف عنها بطريقة مشابهة لطريقة الكشف عن غاز الأمونيا.

تم حساب الانتقائية من العلاقة (1-16) :

$$Q = \frac{S_A}{S_B} \qquad (1-16)$$

حيث : SA حساسية المستشعر للغاز المدروس.

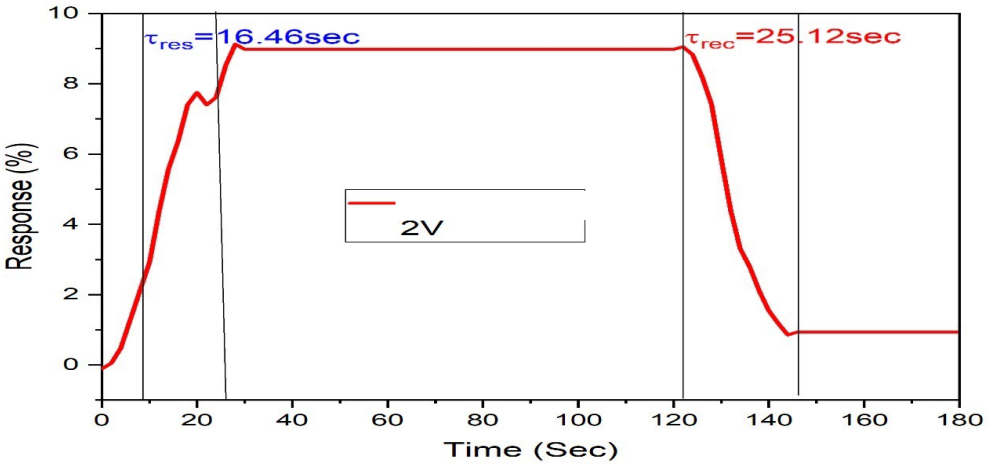
SB حساسية المستشعر للغازات الأخرى.

3.5 تحديد جهد التشغيل المناسب للمستشعر:

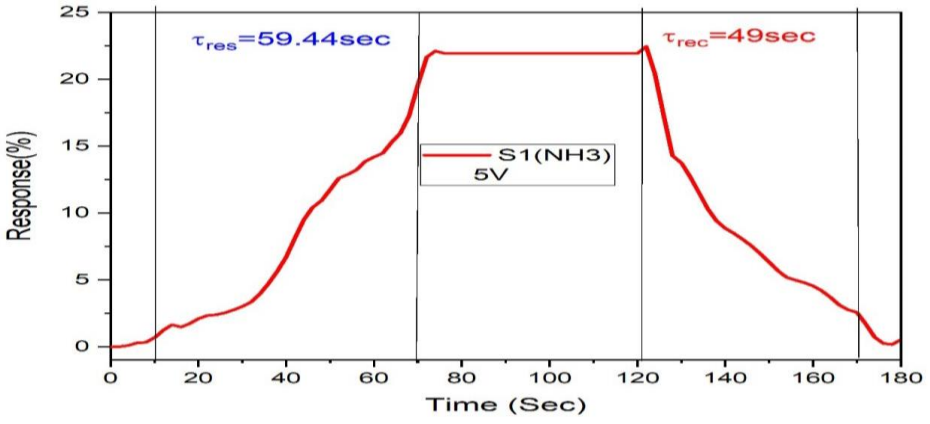
Determine the appropriate operating voltage for the sensor

بما أن جهد التشغيل يلعب دوراً في التحكم بتركيز الإلكترونات التي تسري في طبقات الاستشعار في المستشعر، فإن تحديد الجهد المناسب يعتبر من العوامل الهامة في مستشعرات الحالة الصلبة للغازات. [22]

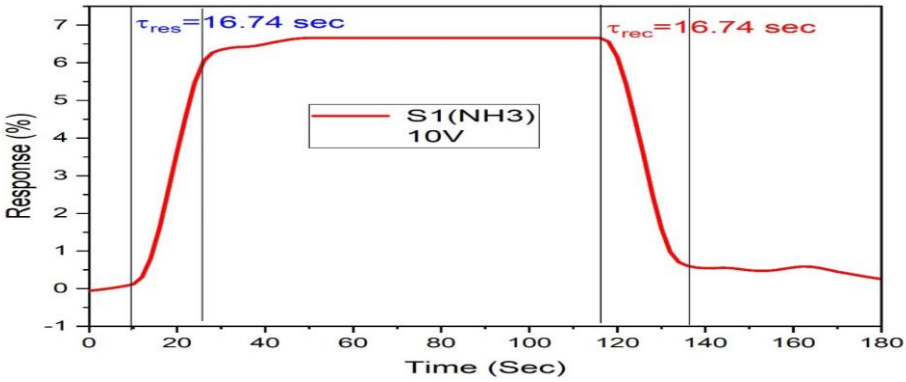
طبقنا ثلاثة جهود مختلفة V (10-5-2) على مستشعر غاز الأمونيا بغية تحديد الجهد الأمثل الموافق لأفضل حساسية، والأشكال (16-1) (17-1) (18-1) توضح تغيرات الحساسية لمستشعر كبريتيد الرصاص المحضر باستخدام معقد ثلاثي إيتانول أمين لغاز الأمونيا بدلالة الزمن من أجل الجهود المطبقة:



الشكل (16-1) تغيرات الحساسية لمستشعر غاز الأمونيا من أجل الجهد 2 V



الشكل (17-1) تغيرات الحساسية لمستشعر غاز الأمونيا من أجل الجهد 5 V



الشكل (18–1) تغيرات الحساسية لمستشعر غاز الأمونيا من أجل الجهد 10 V

والنتائج التجريبية التي حصلنا عليه موضحة بالجدول (4-1) الذي يبين قيم زمن الاستجابة وزمن الاسترداد والحساسية وفق الجهود المطبقة:

الجدول (4) : زمني الاستجابة والاسترداد والحساسية لمستشعر كبريتيد الرصاص باستخدام معقد ثلاثي إيتانول أمين لغاز الأمونيا من أجل الجهود المطبقة

جهد التشغيل Volt	زمن الاستجابة t_{res}(sec)	زمن الاسترداد t_{rec}(sec)	الحساسية %
2	16.46	25.12	8.96
5	59.44	49	21.96
10	16.74	16.74	6.52

تبين النتائج تزايد حساسية المستشعر لغاز الأمونيا مع زيادة جهد التشغيل حيث بلغت أعلى قيمة للحساسية 21.96% وهي موافقة للجهد 5V ونفسر ذلك بزيادة تدفق الإلكترونات داخل طبقات مادة المستشعر مع زيادة الجهد، ومع ذلك انخفضت الحساسية إلى 6.52% عند الجهد 10 V ويمكن تفسير ذلك بأنه عند الجهود المرتفعة فإن تركيز الإلكترونات في طبقة المستشعر سوف يرتفع إذ أن زيادة الجهد تؤدي لنقل مزيد من الإلكترونات التي لها طاقة أعلى من عرض المجال المحظور الى طبقة التوصيل في مادة المستشعر وبالتالي ستشغل حالات طاقية أعلى بحسب توزع فيرمي ديراك وبالتالي زيادة عرض طبقة الاستنزاف في الهواء[21]، مما يؤدي لنشوء قوى تنافر كهروستاتيكي بين فائض الشحنات الإلكترونية السالبة في طبقة المستشعر وجزيئات غاز الأمونيا وهي أكبر من قوى فاندرفالس مما يقلل

من امتزاز غاز الأمونيا وبالتالي يقلل من استجابة الفيلم لغاز الأمونيا،[22] وعليه تم تحديد جهد التشغيل الأنسب لمستشعر غاز الأمونيا وهو 5V.

4.5 دراسة حساسية أفلام كبريتيد الرصاص المحضرة للغازات:

Study of the sensitivity of prepared lead sulfide films to gases

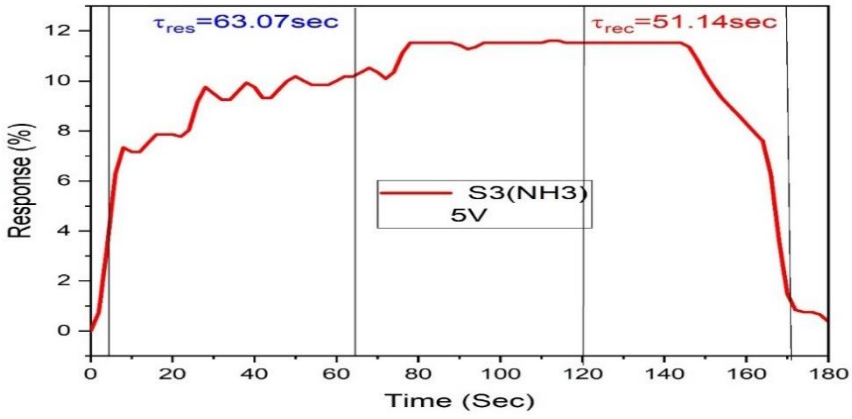
قمنا بدراسة حساسية أفلام كبريتيد الرصاص المحضرة لثلاثة أنواع من الغازات (الأمونيا–الميتانول–الإيتانول) وذلك باستخدام تركيز ثابت لهذه الغازات مقداره 20 ppm بهدف حساب انتقائية المستشعر لغاز الأمونيا، والجدول(5-1) يبين الشروط المتبعة في تحضير أفلام كبريتيد الرصاص كمستشعر للغازات.

الجدول (5) :الشروط المتبعة في تحضير المستشعرات

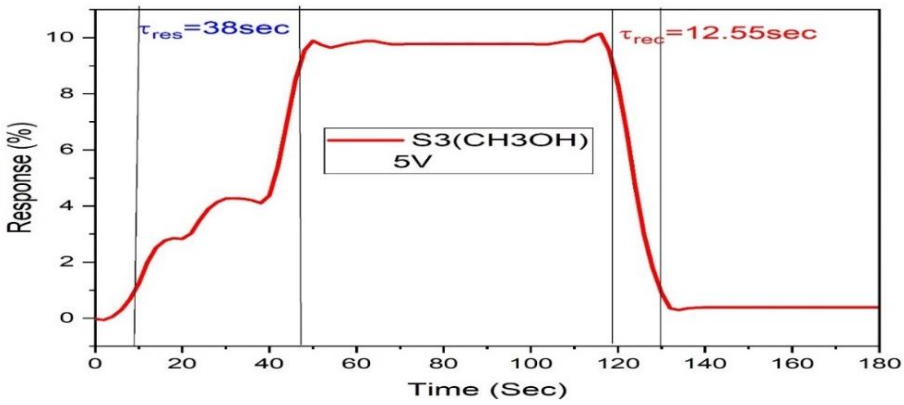
رمز المستشعر	S3
نوع العامل المعقد	ثلاثي إيتانول أمين
تركيز العامل	2M
جهد التشغيل	5V
زمن ضخ الغاز	120 sec
زمن تخلية الغاز	60 sec

1.4.5 حساسية أفلام كبريتيد الرصاص المحضرة للغازات:

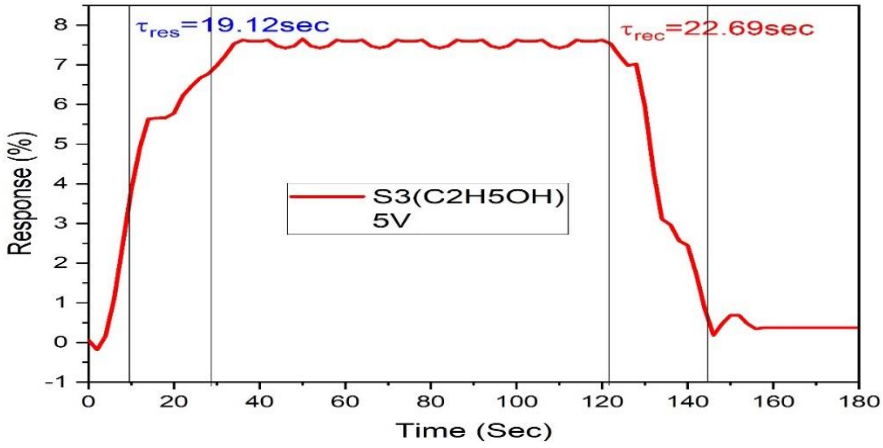
توضح الأشكال (18-1) (19-1) (20-1) تغيرات حساسية فيلم كبريتيد الرصاص المحضرة للغازات بدلالة الزمن:



الشكل (19–1) تغيرات الحساسية لفيلم كبريتيد الرصاص لغاز الأمونيا



الشكل (20–1) تغيرات الحساسية لفيلم كبريتيد الرصاص لغاز الميتانول



الشكل (21–1) تغيرات الحساسية لفيلم كبريتيد الرصاص لغاز الإيتانول

والنتائج التجريبية التي حصلنا عليها موضحة بالجدول (6-1)

الجدول (6) :نتائج حساسية أفلام كبريتيد الرصاص المحضرة لغاز الأمونيا

الغاز	S1	
الأمونيا	الحساسية%	11.54
الميتانول	الحساسية%	2.23
الإيتانول	الحساسية%	7.6
	الانتقائية (الميتانول)	5.17
	الانتقائية (الإيتانول)	1.52

بينت النتائج وجود تفاوت في قيم انتقائية أفلام كبريتيد الرصاص لغاز الأمونيا بالنسبة لغاز الميتانول والإيتانول، حيث كانت أكبر قيمة لانتقائية الأفلام المحضرة باستخدام العامل المعقد ثلاثي إيتيل امين، وبلغت انتقائية هذه الأفلام 5.17 لغاز الميتانول و1.52 لغاز الإيتانول، وبالتالي يعتبر مستشعر كبريتيد الرصاص باستخدام العامل المعقد مستشعراً مناسب لغاز الامونيا.

6.الخلاصة: Conclusion

- قمنا في هذا البحث بتحضير أفلام كبريتيد الرصاص باستخدام عامل التعقيد ثلاثي إيتانول أمين بثلاث تراكيز، التركيز الأول 2M التركيز الثاني 1.8M التركيز الثالث 1.6M، حيث بينت النتائج البنيوية أن الأفلام المحضرة تعود لكبريتيد الرصاص،ذو البنية المكعبية FCC والنمو البلوري الأمثل وافق المستوي(200) وأن وأن أفضل تجانس للأفلام وافق التركيز 2M للعامل المعقد.
- بينت الدراسات الضوئية أن قيم الامتصاصية لجميع الأفلام المحضرة كانت ضمن المجال المرئي للطيف الكهرومغناطيسي مما يجعلها مناسبة لتطبيقات الخلايا الشمسية.
- كما بينت النتائج تغيير قيم عرض المجال المحظور بتغيير العامل المعقد حيث بلغت قيمة طاقة عرض المجال المحظور 2.33 eV من أجل تركيز العامل المعقد 2M و2.4 eV من أجل التركيز 1.8M و2.12 eV من أجل التركيز 1.6M.
- تم تحضير مستشعرات للغازات عند تركيز ثابت لمعقد ثلاثي إيتانول أمين 2M وتركيز ثابت للغازات 20 ppm و بزمن ضخ محدد 120 Sec.
- تم حساب حساسية الفيلم لغازات (الأمونيا– الميتانول –الإيتانول) وكذلك انتقائية المستشعر لغاز الأمونيا وبلغت قيمة انتقائية الأفلام 5.17 لغاز الميتانول وهي قيمة مقبولة، مما يؤكد على أهمية هذه الأفلام في صناعة المستشعرات.

7.المراجع العربية: Arabic references

[1] و. ب. ع. ص. بوشول, "تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكادميوم بطريقة الحمام الكيميائي," *جامعة حمه لخضر الوادي الجزائر*, vol. 81, pp. 1–81, 2018.

[5] ز. صفاء, "تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الرصاص المطعمة بالنحاس بطريقة الحمام الكيميائي in "*جامعة حمه لخضر الوادي الجزائر*, pp. 1–92.2021,

[9] ن. ا. اياد علي, "ترسيب وتوصيف اغشية رقيقة ذات حبيبات ناوية من كبريتيد

الرصاص الموضوعة على ركائز زجاجية بطريقة الحمام الكيميائي," 2011.
[12] سعد الله فطيمة -صوالح حنان, "تحضير ودراسة الاغشية الرقيقة لكبريتيد الرصاص بطريقة الحمام الكيميائي," *جامعة حمه لخضر الوادي الجزائر*.2018, p. 102, .
[15] س. ح. فياض, "تحضير ودراسة الخواص التركيبية و البصرية لأغشية "CdTe:Cu, *جامعة بغداد*.2015, p. 92, .

8.المراجع الأجنبية: Foreign references

[2] Z. Mahmoud, TarekZarouri, and M. RabieHamzh, "Deposition of Thin Films of Lead Compounds by Chemical Solution Method &Study of their Characteristics," *Basic Sci. Ser. - Aleppo*, vol. 119, no. 1, pp. 1–119, 2011.
[3] M. H. Ghanem and .Mounir Al-hamed, "Studying The Effects of Doping by Some Metals On The Optical and Structural Properties of ZnO Thin Films Prepared by SOL- GEL Technique," 2014.
[4] H. Saloniemi, "Electrodeposition of PbS , PbSe and PbTe thin films Electrodeposition of PbS , PbSe and PbTe thin films," 2000.
[6] S. Rajathi, K. Kirubavathi, and K. Selvaraju, "Preparation of nanocrystalline Cd-doped PbS thin films and their structural and optical properties," *J. Taibah Univ. Sci.*, vol. 11, no. 6, pp. 1296–1305, 2017, doi: 10.1016/j.jtusci.2017.05.001.
[7] D. J. Asunskis, I. L. Bolotin, A. T. Wroble, A. M. Zachary, and L. Hanley, "Lead Sulfide Nanocrystal-Polymer Composites for Optoelectronic Applications," pp. 33–37, 2008, doi: 10.1002/masy.200850807.
[8] C. E. Pérez-García, R. Ramírez-Bon, and Y. V. Vorobiev, "PbS thin films growth with CBD and PCBD techniques: A comparative study," *Chalcogenide Lett.*, vol. 12, no. 11, pp. 579–588, 2015.
[10] F. G. Hone and F. B. Dejene, "Chemosynthesis of nanostructures lead sulphide thin films from triethylamin (Et3N) complexing agent," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 111, 2020, doi: 10.1016/j.inoche.2019.107583.
[11] U. Chalapathi, S. H. Park, and W. J. Choi, "Chemically grown highly crystalline PbS thin films with ethylenediamine tetraacetic acid complexing agent," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 134, no. April, p. 106022, 2021, doi: 10.1016/j.mssp.2021.106022.
[13] A. Sigel, B. P. Operschall, and H. Sigel, *Complex formation of lead(II) with nucleotides and their constituents*, vol. 17, no. Ii. 2017. doi: 10.1515/9783110434330-011.
[14] M. Bährle-Rapp, *Complexing Agent*, no. May. 2007. doi:

10.1007/978-3-540-71095-0_2365.
[16] F. G. Hone and F. B. Dejene, “Six complexing agents and their effects on optical, structural, morphological and photoluminescence properties of lead sulphide thin films prepared by chemical route,” *J. Lumin.*, vol. 201, pp. 321–328, 2018, doi: 10.1016/j.jlumin.2018.05.004.
[17] F. G. Hone and F. B. Dejene, “Synthesis lead sulphide thin films from tartaric acid chemical bath: Study the role of film thickness on the structural, optical and electrical properties,” *Thin Solid Films*, vol. 692, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.tsf.2019.137600.
[18] R. Li *et al.*, “Structural, Morphological, Optical and Electrical Properties of Cu-Doped PbS Nanofilms,” *ES Mater. Manuf.*, vol. 4, pp. 38–44, 2019, doi: 10.30919/esmm5f217.
[19] N. Ghobadi, P. Sohrabi, and H. Reza Hatami, “Correlation between the photocatalytic activity of CdSe nanostructured thin films with optical band gap and Urbach energy,” *Chem. Phys.*, vol. 538, p. 110911, 2020, doi: 10.1016/j.chemphys.2020.110911.
[20] A. El Madani, O. Daoudi, S. Benyoussef, A. Qachaou, M. Fahoume, and M. Lharch, “Experimental and Ab Initio Investigation of the Physical Properties of PbS Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition (CBD),” *Brazilian J. Phys.*, vol. 51, no. 4, pp. 1166–1174, 2021, doi: 10.1007/s13538-021-00907-6.
[21] Y. Tu *et al.*, “Ammonia Gas Sensor Response of a Vertical Zinc Oxide Nanorod-Gold Junction Diode at Room Temperature,” *ACS Sensors*, vol. 5, no. 11, pp. 3568–3575, 2020, doi: 10.1021/acssensors.0c01769.
[22] T. Fu, “Research on gas-sensing properties of lead sulfide-based sensor for detection of NO2 and NH3 at room temperature,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 140, no. 1, pp. 116–121, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.snb.2009.03.075.