الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم: الفيزياء

رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاع وطاقة

من إعداد:

طويل صفاء

عياط الكاملة

الموضوع

تحضير ودراسة الاغشية الرقيقة لكبريتيد الكادميوم (CdS) المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي (CBD)

نوقشت يوم: 2020/09/23

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

باقي محمد	أستاذ محاضر "ب"	جامعة الشهيد حمه لخضر ـ الوادي-	رئيسا
عسكري سهيلة	أستاذ مساعد "أ"	جامعة الشهيد حمه لخضر ـ الوادي-	مناقشا
بقاص عز الدين	أستاذ محاضر "أ"	جامعة الشهيد حمه لخضر ـ الوادي-	مؤطرا

أنجز هذا العمل بمخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (LEVRES)

الموسم الجامعي: 2020/2019

بسم الله الرحمن الرحيم

الإهداء

مرت قاطرة البحث بكثير من العوائق، ومع ذلك حاولت أن أتخطاها بثبات بفضل من الله ومنه

إلى التي عانت الكثير لأجل تكويني ووضعت على عاتقها أعباء تربيتي وذاقت مرارة الصبر . . .إلى التي سئمت طول الانتظار لتقر عينها برؤيتها لي وأنا أخرج إلى الوجود ثمرة هذا الجهد . . . . إلى التي أفتخر بها وأعتز بها دائما إلى رمز التضحية والسند والحماية:

أمي الحبيبة أمد الله في عمرها .

إلى من أرجو رضاه على الدوام إلى من أحمل اسمه بكل فخر:

والدي العزيز .

إلى الذي كان لي أبا بعد أبي إلى سندي وقوتي ومن أنار لي دربي . . .

خالي عمر لجدل .

إلى توأم روحي ومهجة فؤادي، سندي بهذه الحياة (**خطيبي**) ولأهله الذين جعلوني كوردة تنبت في قلوبهم .

إلى من أمدتني بالنصح والإرشاد . . .إلى من تمنوا لي النجاح والتوفيق . . . **عائلتي** كل باسمه .

إلى الذين مهدو لنا طريق العلم والمعرفة . . .إلى جميع أساتذتنا الأفاضل

وخاصة الذي تفضل بالإشراف على هذا البحث فجزاه الله عنا كل خير فله منا كل التقدير والاحترام:

"بقاص عز الدين"

إلى من عملت معي بكد بغية إتمام هذا العمل، إلى صديقتي ورفيقة دربي . . . **صفاء** .

إلى الأخوات اللواتي لم تلدهم أمي . . .إلى من تحلو بالايخاء وتميزوا بالوفاء صديقاتي . . . **ميدة أسماء**، صغيري **منال** .

إلى كل من نسيهم قلمي . . . ولم ينسهم قلبي . . .ومن خط اسمه على خارطة دربي . . .

الكاملة

الإهداء

إلى من خلقني فسواني وأعطاني فأرضاني .....الله ربي

- إلى النور الذي أنار دربي والسراج الذي لا ينطفئ نوره أبد والذي بذل جهد السنيين من أجل أن أعتلي سلالم النجاح .....**والدي العزيز**

- إلى من أخص الله الجنة تحت قدميها وغمرتني بالحنان وأشعرتني بالسعادة والأمان .....**والدتي العزيزة**

- إلى من أرى التفاؤل بأعينهم والسعادة في ضحكتهم إلى الوجوه المفعمة بالبراءة ولمحبتكم أزهرت أيامي وتفتحت براعم الغد .....**أخواتي**

- إلى رفيق دربي وهذه الحياة بدونك لا شيء ...إلى من كان يضيء لي الطريق ويساندني ويتنازل عن حقوقه لإرضائي والعيش في الهناء .....**زوجي الغالي**

- إلى الأخوات التي لم تلدهم أمي ولكن ولدتهم لي الأيام. إلى من تحلو بالايخاء وتميزوا بالوفاء ...إلى من معهم سعدت وبرفقتهم في دروب الحياة السعيدة والحزينة سرت إلى من كانوا معي على طريق النجاح والخير .....**(كاملة، منال، أسماء، عواطف)**

"صفاء"

شكر وتقدير

اشكر الله عز وجل ونحمده على توفيقه لنا في إتمام هذا العمل، والذي ألهمنا الصحة والعافية والعزيمة

فالحمد لله حمدا كثيرا

نتقدم بجزيل الشكر والتقدير إلى الدكتور المشرف "بقاص عز الدين "على كل ما قدمه لنا من توجيهات ومعلومات قيمة ساهمت في إثراء موضوع دراستنا في جوانبها المختلفة.

الشكر موصول أيضا إلى الأساتذة أعضاء لجنة المناقشة الذين تفضلوا بقراءة هذه المذكرة.

كما لا ننسى ان نشكر مخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (LEVRES).

في الأخير أشكر كل من ساهم من قريب أو من بعيد في إنجاز هذه المذكرة

فهرس المحتويات

فهرس المحتويات

الإهداء I
الإهداء II
شكر وتقدير III
فهرس المحتويات V
فهرس الأشكال IX
فهرس الجداول XI
فهرس الرموز XII
قائمة الاختصارات XIV
المقدمة العامة: 1
مراجع المقدمة العامة: 3

الفصل الأول أنصاف النواقل ومركب CdS

تمـــهيـــــــد: 5
I-1 أنصاف النواقل: 5
I-1-1 أنواع أنصاف النواقل : 6
I-1-1-1 أنصاف النواقل النقية : 6
I-1-1-2 أنصاف النواقل غير النقية (المطعمة-المشوبة): 6
I-1-2 البنية البلورية لأنصاف النواقل : 7
I-1-2-1 أنصاف النواقل البلورية : 7
I-1-2-2 أنصاف نواقل لا بلورية (العشوائية): 8
I-1-3 التبلور النانوي لأغشية أنصاف النواقل : 8
I-1-4 الانتقالات الإلكترونية لأنصاف النواقل : 9
I-1-4-1 الانتقالات الإلكترونية المباشرة : 9
I-1- 4-2 الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة : 10
I-1-5 الخواص البصرية لأنصاف النواقل : 11
I-1-5-1 الامتصاصية (A) : 11
I-1-5-2 الانعكاسية (R) : 11
I-1-5-3 النفاذية (T) : 11
I-1-5-4 الثوابت البصرية : 11
I-1-5-4-1 معامل الامتصاص(α) : 11
I-1-5-4-2 معامل الخمود (K) : 12
I-1-5-4-3 معامل الانكسار (n) : 12
I-1-5-4-4 فجوة الطاقة البصرية (E_g) : 12
I-2 الشالكوجين وشالكوجينات الكادميوم : 12

I-2-1 الشالكوجين :..... 12
I-2-2 شالكوجينات الكادميوم :..... 13
I-2-3 مركب كبريتيد الكادميومCdS : 14
I-2-3-1 الكادميوم(Cd): 14
I-2-4 الكبريتيد(S): 15
I-2-5 كبريتيد الكادميوم (CdS) : 16
I-2-5-1 تعريف :..... 16
I-2-5-2 الخواص البنيوية :..... 16
I-2-5-3 الخواص الضوئية: 18
I-2-6 تطبيقات الأغشية الرقيقة لـ CdS:..... 18
I-2-7 الدراسات السابقة :..... 18
خلاصة الفصل: 19
مراجع الفصل الأول..... 20

الفصل الثاني: الأغشية الرقيقة وطريقة الحمام الكيميائي

الاغشية الرقيقة وطريقة الحمام الكيميائي..... 25
تمـــهيـــد: 26
II-1 الأغشية الرقيقة:..... 26
II-1-1 لمحة تاريخية : 26
II-1-2 مفهوم الأغشية الرقيقة : 26
II-1-3 تطبيقات الأغشية الرقيقة : 27
II-1-4 مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة :..... 27
II-1-5 مراحل تشكل الأغشية الرقيقة : 28
II-1-6 طرق ترسيب الأغشية الرقيقة :..... 29
II-2 تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي(CBD): 30
II-2-1 لمحة تاريخية : 30
II-2-2 مبدأ الترسيب الكيميائي : 30
II-2-3 آليات الترسيب الكيميائي (CBD) : 31
II-2-4 المواد التي يمكن أن ترسب بطريقة الحمام الكيميائي CBD : 34
II-2-5 العوامل المؤثرة على عملية الترسب : 34
II-2-5-1 تركيز المواد المتفاعلة :..... 34
II-2-5-2 عامل التعقيد :..... 34

II-2-5-3 درجة حرارة التفاعل : 35
II-2-5-4 درجة حموضة التفاعل : 35
II-2-5-5 مدة التفاعل: 35
II-2-5-6 الركائز: 35
II-2-6 مزايا طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي : 35
II-2-7 عيوبها : 36
خلاصة الفصل: 36
مراجع الفصل الثاني..... 37

الفصل الثالث: التركيب التجريبي وطرق المعاينة

تمهيد..... 41
III-1 العمل التجريبي:..... 41
III-1-1 منظومة الترسيب بالحمَام الكيميائي: 41
III-1-2 تهيئة الركائز: 42
III-1-3 تحضير الأنواع والمحاليل الكيميائية:..... 43
III-1-3-1 الأنواع الكيميائية:..... 43
III-1-3-2 المحاليل الكيميائية: 44
III-1-4 تحضير الأغشية:..... 45
III-1-5 الشروط التجريبية المتبعة في عملية الترسيب:..... 45
III-2 طرق المعاينة:..... 47
III-2-1 الخصائص البنيوية:..... 47
III-2-1-1 حيود الأشعة السينية: 47
III-2-1-1-1 مبدأ حيود الأشعة السينية:..... 47
III-2-1-1-2 جهاز انعراج الأشعة السينية:..... 48
III-2-1-1-3 المعلومات البنيوية:..... 49
III-2-2 الخصائص الضوئية 51
III-2-2-1 مطيافية الأشعة (فوق البنفسجية – المرئية) (UV-VIS)..... 51
III-2-2-2 مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية 51
III-2-2-3 النفاذية T :..... 52
III-2-2-4 معامل الامتصاص α:..... 52
III-2-2-5 الفاصل الطاقوي Eg:..... 53
III-2-2-6 طاقة أورباخ : 54
III-2-3 الخصائص التركيبية:..... 54
III-2-3-1 مطيافية الأشعة تحت الحمراء: 54
III-2-3-2 مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء..... 55

خلاصة الفصل..... 57
مراجع الفصل الثالث 58

الفصل الرابع النتائج والمناقشة

تمهيد:..... 62
IV-1 بنية كبريتيد الكادميوم:..... 62
IV-2 نتائج الدراسة الضوئية:..... 67
IV-2-1 النفاذية (T) : 67
IV-2-2 الفجوة الطـاقية (E_g) : 68
IV-3 الخصائص التركيبية: 69
خلاصة الفصل: 70
مراجع الفصل الرابع 71
الخاتمة العامة 75

فهرس الأشكال

الشكل (I -1): يوضح الفجوة الطاقية الممنوعة. 5

الشكل (I-2): أنواع أنصاف النواقل. 7

الشكل(I-3): تركيب المواد حسب ترتيب ذراتها..... 8

الشكل (I- 4): الانتقالات الإلكترونية في أنصاف النواقل. 10

الشكل (I-5): البنية المكعبة..... 17

الشكل (I-6): البنية السداسية. 17

الشكل (II-1): تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة. 29

الشكل (II-2): رسم تخطيطي يمثل المراحل المحتملة لآلية ترسيب أيون بأيون..... 32

الشكل (II-3): رسم تخطيطي يمثل المراحل المحتملة لآلية هيدروكسيد 33

الشكل (III -1): مخطط يوضح المراحل المتبعة في الجزء العملي..... 41

الشكل (III -2): البروتوكول التجريبي لترسيب أغشية رقيقة بواسطة "تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي" 42

الشكل (III -3): الركائز الزجاجية المستعملة. 43

الشكل (III -4): الأنواع الكيميائية المستعملة في التجربة 44

الشكل (III -5): تغيرات لون محلول $CdCl_2$ قبل وبعد إضافة الأمونياك. 45

الشكل (III -6): شرائح CdS المتحصل عليها بطريقة الحمام الكيميائي..... 46

الشكل (III -7): رسم تخطيطي يوضح المستويات البلورية لقانون براغ..... 48

الشكل (III -8): مخطط وظيفي لجهاز الانعراج..... 49

الشكل (III -9): جهاز انعراج الأشعة السينية. 49

الشكل (III -10): كيفية تحديد قيمة عرض منتصف الشدة العظمى. 50

الشكل (III -11): مسار الأشعة داخل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية 52

الشكل (III -12): جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS)..... 52

الشكل (III -13): يمثل كيفية تحديد طاقة أورباخ. 54

الشكل (III -14): امتصاص الأشعة الحمراء 55

الشكل (III -15): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء. 56

الشكل (III -16): رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل مطيافية الاشعة تحت الحمراء..... 56

الشكل (IV-1): بنية الـCdS(a) مكعب (b) سداسي 63

الشكل (IV-2): مخطط حيود الأشعة السينية لأغشية كبريتيد الكادميوم ذات البنية السداسية المرسبة في أزمنة مختلفة 64

الشكل (IV-3): مخطط حيود الأشعة السينية لأغشية كبريتيد الكادميوم ذات البنية المكعبة المرسبة في أزمنة مختلفة 64

الشكل (IV-4): تغيرات النفاذية لأغشية CdS المرسبة إنطلاقًا من المصدر $CdCl_2$ وفق عدد مرات الغمر. 68

الشكل(IV-5): تغيرات قيم فجوة الطاقة لأغشية CdS..... 68

الشكل(IV-6): تغيرات كل من طاقة أورباخ وفجوة الطاقة للأغشية المحضرة بدلالة عدد مرات الغمر... 69

الشكل(IV-7): طيفFTIR لأغشية CdS المرسبة وفق عدد مرات غمر الشريحة..... 70

فهرس الجداول

الجدول (I- 1): بعض الخصائص الفيزيائية للشالكوجينات 13

الجدول (I - 2): يوضح اهم الخواص الفيزيائية لمركبات المجموعة (II.VI).....14

الجدول (I-3): أهم الخواص الفيزيائية والكيميائية لعنصر الكادميوم (Cd). 14

الجدول (I-4): أهم الخواص الكيميائية والفيزيائية لعنصر الكبريتيد (S^{2-}). 15

جدول (I-5): أهم الخواص الفيزيائية والكيميائية لمركب CdS 16

الجدول(IV-1): المستويات البلورية وزوايا الانعراج في الهياكل التكعيبية والسداسية لـ CdS 65

الجدول(IV-2): يمثل قيم كل من طاقة أورباخ وفجوة الطاقة. 69

الجدول: (IV-3): القيم المختلفة التي يظهرها الجهاز للأغشية المحضرة. 70

فهرس الرموز

E_g	الفاصل الطاقوي (eV)
E_F	طاقة مستوي فيرمي(eV)
E_c	طاقة حزمة التوصيل (eV).
E_v	طاقة حزمة التكافؤ (eV).
K_{sp}	ثابت الذوبان.
M	الكتلة المولية ($g.mol^{-1}$).
n	عدد المولات (mol).
m	الكتلة (g).
λ	الطول الموجي للاشعة السينية (Å).
d_{hkl}	المسافة بين المستويات البلورية (Å).
θ	زاوية انعراج الاشعة السينية (°).
d	سمك الغشاء الرقيق(nm).
FWHM	العرض الكامل عند منصف القيمة العظمي (rad).
T	النافذية (%).
I_t	شدة الضوء النافذ (cd).
I_0	شدة الضوء الساقط (cd).
D	الحجم الحبيبي (Å).
h	ثابت بلانك(j.s) .
ϑ	تردد الموجات الضوئية (s^{-1}).
$h\vartheta$	الطاقة الضوئية (eV).
a_0	ثابت يعبر عن معامل الامتصاص الذي من اجله تكون قيمة الامتصاص دنيا ($eV.cm^{-2}$).
E_U	طاقة اورباخ (eV).
S	المطاوعة المايكروية .
δ	كثافة الانخلاعات ($Lines/(Å)^2$) .
a_{th}	ثابت الشبكة النظري (Å).
a_{ex}	ثابت الشبكة التجريبي (Å).

A	ثابت الشبكة (Å).
α	معامل الامتصاص (cm^{-1}).
I_R	شدة الضوء المنعكس(cd).
hkl	قرائن ميلر.

قائمة الاختصارات

الاختصار	الإنجليزية	العربية
CdS	Cadmium sulphide	كبريتيد الكادميوم
$CdCl_2$	Cadmium Cloride	كلوريد الكادميوم
CB	Conduction Band	حزمة النقل
VB	Valence Band	حزمة التكافؤ
CBD	Chemical bath deposition	الترسيب بالحمام الكيميائي
XRD	X-ray diffraction	انعراج الأشعة السينية
FTIR	fourier- transform infrared spectroscopy	مطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه
UV	Ultraviolet	الفوق بنفسجية
VIS	Visible	المرئية
XRPS	X-ray Electro Photographic Spectroscopy	التحليل الطيفي للإلكترون الضوئي المنبعث بالأشعة السينية
JCPDS	Joint committee of Powder Diffraction standards	اللجنة المشتركة لنظم انعراج المساحيق
FWHM	full width at half	العرض الكامل عند منصف القيمة

المصطلحات

العربية	**الإنجليزية**
أنصاف النواقل	Semiconductors
أنصاف النواقل النقية	Intrinsic semiconductors
أنصاف النواقل المطعمة	Extrinsic semiconductors
التطعيم	Doping
فجوات	Holes
مانحة	Donor
مستقبلة	Acceptor
البنية البلورية	Crystal structure
أحادية التبلور	Single Crystalline
متعددة التبلور	Poly Crystalline
لا بلورية	Amorphous
العيوب البلورية	Crystal defects
الخصائص البنيوية	Structural properties
الشبكة	Lattice
الإلكترونات	Electrons
فجوة الطاقة	Energy gap
حزمة النقل	Conduction band
حزمة التكافؤ	Valence band
العدد الذري	Atomic number
الحالة الفيزيائية	Physical state
الكتلة المولية	Molecular weight
الذوبانية	Solubility
درجة الغليان	Boiling point
درجة الانصهار	Melting point
نصف القطر الذري	Atomic radius
الحبيبات	Grains
عدم الانتظام	Irregularity

Thin films	الأغشية الرقيقة
Substrate	ركيزة
Thiourea	الثوريا
Nanoparticles	الجسيمات النانوية
Cluster	عنقود، مجموعة
Ammonia	الأمونياك
Thickness	السمك
Chalcogenide	الشاكوجينات
Optical characteristics	الخصائص الضوئية
Wave length	الطول الموجي
Wave number	العدد الموجي
Rotation	دوران
Visible region	المجال المرئي
X-rays	الأشعة السينية
Diffraction	انعراج
Interplanar spacing	المسافة بين المستويات البلورية
Sample	العينة
Lattice constants	ثوابت الشبك
Source	المنبع، المصدر
Detector	الكاشف
Intensity	الشدة
Vibration	اهتزاز
Far Infrared	تحت الحمراء البعيدة
Medium Infrared	تحت الحمراء المتوسطة
Near Infrared	تحت الحمراء القريبة
Spectrum	طيف
Bonds	روابط
Structure	بنية
Peaks	قمة

Micro strain	المطاوعة المايكروية
Transmittance	النفاذية
Absorbance	الامتصاصية
Absorbtion coefficient	معامل الامتصاص
Indirect electronic transitions	الانتقالات الالكترونية غير المباشرة
Direct electronic transitions	الانتقالات الالكترونية المباشرة
Urbach energy	طاقة أورباخ
Frequency	تواتر
Maximum	العظمى

المقدمة العامة

المقدمة العامة:

إن المواد النصف الناقلة كانت ولا تزال موضع اهتمام الباحثين نظرا لما تمتاز به هذه المواد من خواص، حيث تتأثر توصيليتها الكهربائية بالحرارة والضوء والمجال المغناطيسي، وتصبح عازله عند اقتراب درجة حرارتها من الصفر المطلق في حين تكون موصله عند رفع درجة حرارتها[1]، بالنظر لهذه الخواص المميزة وأهميتها الكبيرة، فقد تعددت استخداماتها وتطبيقاتها العملية والإلكترونية، فاستخدمت في صناعة المقاومات عام 1886، الديود، الترانزستور سنة 1964[2]، الخلايا الشمسية ...

في وقتنا الحاضر أصبحت أنصاف النواقل من أهم المواد المستعملة في التكنولوجيا الحديثة إن لم نقل أساسها. فهي القلب النابض وشريان الحياة الإلكترونية العصرية والتي أضحت عمود الحياة الحديثة السريعة [2].

تعتبر دراسة الأغشية الرقيقة أحد اهم فروع فيزياء الحالة الصلبة والتي ساهمت بشكل كبير في التعرف أكثر على خصائص أنصاف النواقل وتطبيقاتها العملية[3].

تعد اليوم دراسة المواد المرسبة بشكل أغشية رقيقة احدى الوسائل المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية التي يصعب الحصول على خواصها بشكلها الطبيعي [3]، و يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة واحدة او طبقات عديدة من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكرونا واحدا[4،5]، إذ ترسب دوما على ركيزة تستند إليها تكون من الزجاج، الألمنيوم، الكوارتز، وغيرها و يرتبط ذلك بطبيعة الدراسة العلمية [6].

تعددت استخدامات الأغشية الرقيقة وتطبيقاتها في مجالات عديدة إذ تدخل في تصنيع العديد من مكونات الأجهزة الإلكترونية، الدوائرالكهربائية المتناهية الدقة، تصنيع المرايا، الألواح الحساسة للموجات الكهرومغناطيسية...[7] .

نتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرق ترسيب الأغشية الرقيقة و أصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك و تجانس الغشاء، وتعددت طرق ترسيبها واصبح لكل طريقة خصوصياتها ومميزاتها لتؤدي الغرض الذي استعملت من أجله [7] ، ومن اهم هذه الطرق طريقة الحمام الكيميائي (CBD) التي سيتم عرضها في هذا العمل، حيث أنها تعد طريقة من بين أنجع الطرائق المستعملة في تحضير الأغشية الرقيقة بمواصفات جيدة من حيث النقاوة، التحكم في سمك الغشاء، تجانس الغشاء مع إمكانية ترسيب الغشاء بمساحات واسعة نسبيا و تعتبر قليلة التكلفة مقارنة بباقي التقنيات كما أنها بسيطة وآمنة إذْ لا تحتاج لدرجة حرارة وضغط مرتفعين [8].

تحظى الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكادميوم المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي (والذي هو قيد دراستنا هذه) أهمية كبيرة نظرا لامتلاكه مواصفات هامة، الشيء الذي شجعنا لاختيار هذا الموضوع وذلك بغية تحسين

جودة هذه الأغشية المرسبة للتعرف أكثر على الخصائص البنيوية والضوئية لاستغلالها الأمثل في مختلف التطبيقات الإلكترونية والضوئية وغيرها. ومن هنا يطرح التساؤل:

- ما هو تأثير الغمر المتتالي على الخصائص البنيوية والضوئية لأغشية كبريتيد الكادميوم CdS المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي؟

وللإجابة على هذا التساؤل يتم إنجاز عمل متضمن أربع فصول:

الفصل الأول:

يحتوي مفاهيم أساسية حول أنصاف النواقل من حيث (تعريفها، مميزاتها، أنواعها، خواصها) كما سيتم تقديم مفاهيم عامة حول شالكوجينات الكادميوم مع التركيز على دراسة خصائص مركب كبريتيد الكادميوم (CdS).

الفصل الثاني:

يحتوي مفاهيم عامة حول الأغشية الرقيقة (تعريفها، خصائصها، طرق ترسيبها، تطبيقاتها).

كما سيتم فيه التركيز على طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي بشيء من التفصيل.

الفصل الثالث:

*الجزء العملي: حيث أقترح فيه التركيب التجريبي (والقيام به عمليا) والذي بواسطته رسبت أغشية CdS على ركائز زجاجية.

*طرق المعاينة: حيث يتطرق هذا الجزء إلى الآليات المختلفة والقوانين التي من شأنها تحديد الخصائص الضوئية والبلورية لهذه الأغشية المرسبة.

الفصل الرابع: نهتم في هذا الفصل بتفسير ومناقشة النتائج المتحصل عليها تجريبيا.

مراجع المقدمة العامة:

[1] H. T. GRAHN, "Introduction to semiconductor physics", World scientific publishing, London, P.1-10, (2001).

[2] R. A. SMITH, "Semiconductors", Cambridge University Press, England, (1987).

[3] A. Z. MOSHFEGH, H. V. KANEL, S. C. Kashyap and M. Wuttig, "Physics and technology of thin films", World scientific publishing, London, P.1-10 (2003).

[4] O. S. HEAVENS", The film physics", Methuen Young Co.Ltd, (1970).

[5] R. UEDA and J. B. MILIN, "Crystal Growth and Characterization", McGraw-Hill, (1975).

[6] K. S. SREE HARSHA, "Principles of physical vapor deposition of thin films" ,Elsevier Ltd , p.1-6 (2006).

[7] K. SESHAN, "Handbook thin film deposition processes and technologies", Noyes Publications, USA, P.10, 25-28 (2002).

[8] G. HODES, "Chemical solution deposition of semiconductor films", Marcel Dekker, New York, P. 5-8 (2002).

الفصل الأول

أنصاف النواقل ومركب CdS

تمـــهيـــــد:

يتناول هذا الفصل وصف عام لأنصاف النواقل وأنواعها، التي من بينها مركب كبريتيد الكادميوم (CdS)، سيتم التعرف على هذا الأخير وعلى تركيبته البنيوية وبعض خصائصه إضافة إلى أهم تطبيقاته.

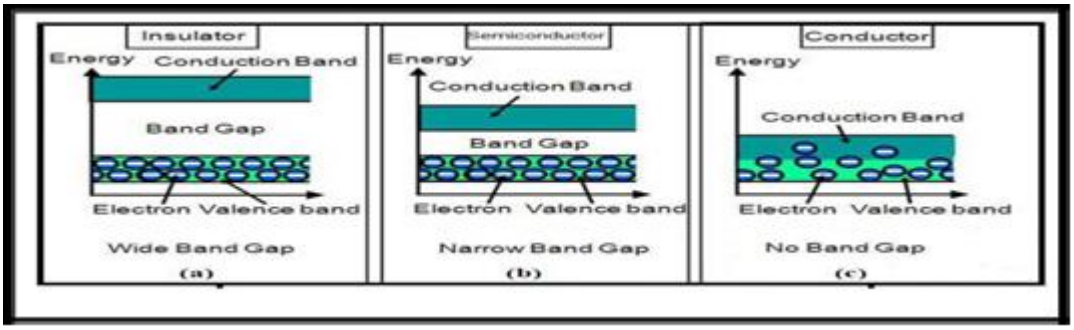
I-1 أنصاف النواقل:

تصنف المواد الصلبة المتواجدة في الطبيعة من حيث ناقليتها الكهربائية إلى ثلاث مجموعات رئيسية [1، 2]، وهي:

✓ **مواد ناقلة (Conductor materials):** ناقليتها الكهربائية جيدة جدا وتقع هذه الناقلية في المجال $(10^{3}\text{-}10^{8}(\Omega.\ cm)^{-1})$ [3] ، حيث تحتوي هذه المواد على عدد كبير من الإلكترونات الحرة لهذا فان التيار الكهربائي المار من خلالها يكون نتيجة لحركة هذه الإلكترونات الحرة مثل الفضة، وهذا يعود لتداخل حزمتي النقل والتكافؤ وعليه تختفي فجوة الطاقة الممنوعة أي لا يكون هناك فجوة طاقية ممنوعه [2]، كما هو موضح في الشكل (I-1-c).

✓ **مواد عازلة (Insulator materials):** ناقليتها الكهربائية ضعيفة جدا وتقع هذه الناقلية في المجال $(10^{-18}\text{-}10^{-8}(\Omega.\ cm)^{-1})$[3]، وهي المواد التي تكون إلكترونات التكافؤ مرتبطة ارتباطا وثيقا بالذرة وبالتالي لها فجوة طاقية ممنوعة كبيرة نسبيا (أكبر من4eV) [4]، مما يجعل عدد الإلكترونات المنتقلة إلى حزمة التوصيل معدومة [5]، وهي مبينة في الشكل (I-1-a).

✓ **مواد نصف ناقلة (Semiconductor materials):** تقع ناقليتها بين المجموعتين السابقتين، أي في المجال $(10^{-8}\text{-}10^{3}(\Omega.\ cm)^{-1})$[3]، حيث تتعلق هذه القيم بشكل كبير بتركيبة المادة، نوع وكمية الشوائب (Impurities)، إضافة إلى الشروط الخارجية (درجة الحرارة، الضغط ...)[1]، ونتيجة لذلك تكون فيها الفجوة الطاقية الممنوعة متغيرة نسبيا حيث تتراوح قيمتها ما بين $0< E_g<4)$eV[6]، وهي ممثلة في الشكل (I- 1- b).



الشكل (I -1): يوضح الفجوة الطاقية الممنوعة[7].

إن حساسية المواد النصف ناقلة وتأثرها بالحرارة والضوء والمجال المغناطيسي جعلت منها مادة بالغة الأهمية في التطبيقات الإلكترونية، من حيث إنها عازلة عند درجات الحرارة المنخفضة وموصلة عند درجات حرارة مرتفعة، وبصورة عامة يمكن إيجاز خصائص المواد النصف ناقلة [8 ،9]، بالنقاط التالية:

- حساسة للضوء من خلال الظاهرة الكهروضوئية.
- تمتلك نوعين من حاملات الشحنة هما الإلكترونات والفجوات خلافا لما هو عليه في المعادن.
- تؤدي الشوائب دورا كبيرا في تقليل مقاومة نصف الناقل.
- تمتلك مقاومة ذات معامل حراري سالب.
- تتأثر توصيليتها بالمجال المغناطيسي.

I-1-1 أنواع أنصاف النواقل :

I-1-1-1 أنصاف النواقل النقية :

تعرف على أنها أنصاف نواقل ذاتية أي خالية من الشوائب، حيث تكون فيها حزمة التكافؤ مملوءة كليا عكس حزمة النقل التي تكون فارغة كليا وذلك عند درجة الحرارة الصفر المطلق(0°K)، ولهذا تعد المواد النصف ناقلة عازلة عند هذه الدرجة، وعند رفع درجة حرارة هذه المواد فإن عدد معين من إلكترونات حزمة التكافؤ تكتسب طاقة تنتقل بها إلى حزمة النقل تاركة ورائها فجوات مساوية إلى عدد الإلكترونات المغادرة.

إن الإلكترونات التي تصل حزمة التوصيل ستملأ هذه الحزمة جزئيا وتكون جاهزة للتوصيل الكهربائي عند تسليط مجال كهربائي عليها، أما الفجوات المتكونة في حزمة التكافؤ تشحن موجبا وتتحرك في الاتجاه المعاكس لاتجاه حركة الإلكترونات الحرة [10،11].

يقع مستوى فيرمي في نصف الناقل النقي تقريبا في منتصف فجوة الطاقة الممنوعة عند درجة الحرارة الصفر المطلق كما هو موضح في المعادلة التالية [12].

$$E_F = (E_C + E_V)/2 \qquad (1\text{-}I)$$

حيث:

E_F: طاقة مستوى فيرمي.

E_C: طاقة اسفل مستوى حزمة النقل .

E_V: طاقة اعلى مستوى حزمة التكافؤ.

يمثل مستوى فيرمي أعلى مستوى طاقة يشغلها الإلكترون عند درجه الصفر المطلق (أي درجه حرارة صفر كلفن)، أي استحالة وجود إلكترون فوق مستوى فيرمي.

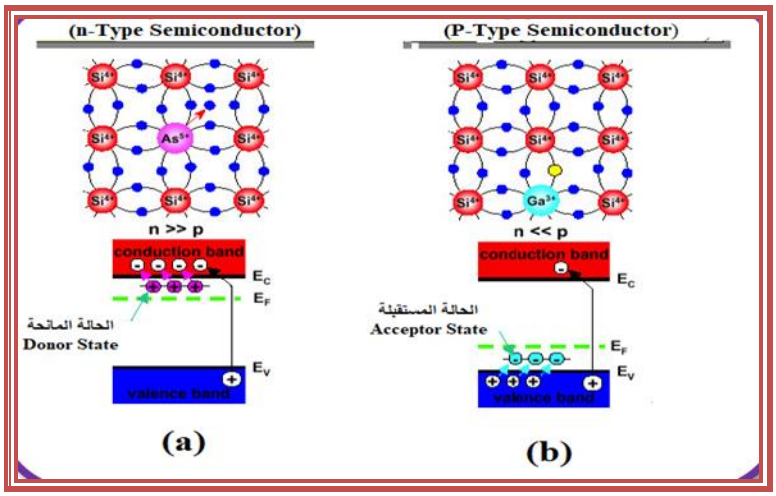
I-1-1-2 أنصاف النواقل غير النقية (المطعمة-المشوبة):

تعرف على إنها أنصاف نواقل لا ذاتية، تنتج عند إضافة شوائب إلى المادة النصف الناقلة النقية وبنسب قليلة ومحدودة عن طريق عملية التطعيم (Doping) وذلك من أجل تعديل بعض خواصها الكهربائية، تعمل هذه الشوائب على خلق مستويات طاقية موضعية جديدة في الفجوة الممنوعة لنصف الناقل النقي[6]، هذه العملية تؤدي إلى زيادة نوع واحد من حاملات الشحنة "إلكترون-فجوة"، وذلك حسب نوع الشائبة [13]. تنتج عملية التطعيم نوعين من أنصاف النواقل المطعمة:

نصف ناقل من النوع Nونصف ناقل من النوع P.

- النوع N تكون حاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات أما حاملات الشحنة الغالبية هي الإلكترونات ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة (Donor) خماسية التكافؤ "مثل الفسفورP أو الأنتموان Sb" إلى نصف الناقل النقي "مثل Si".
- أما النوع P فيكون العكس، حيث حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات وحاملات الشحنة الأقلية هي الإلكترونات، في هذه الحالة يكون التطعيم بإضافة شوائب ثلاثية التكافؤ إلى نصف الناقل النقي وتسمي شوائب مستقبلة (Acceptor) مثل البور B، الأنديوم In، الغاليوم Ga.

أما بالنسبة لمستوي فيرمي في نصف الناقل المشوب نجده في نصف الناقل من النوع السالب(N) ينزاح مقتربا من حزمة التوصيل، ويقترب من حزمة التكافؤ في نصف الناقل من النوع الموجب (P) [13،14] هذين النوعين موضحين في الشكل(I-2).



الشكل (I-2): أنواع أنصاف النواقل [15].

I-1-2 البنية البلورية لأنصاف النواقل :

تصنف المواد النصف الناقلة تبعا للتركيب البلوري أو ترتيب الذرات إلى صنفين:

I-1-2-1 أنصاف النواقل البلورية :

تترتب ذرات المادة الصلبة في البلورة على شكل صفوف منتظمة، تمتلك صفة الترتيب الدوري داخل الشكل الهندسي ويكون البعد بين الذرات متساوي وتنقسم إلى صنفين:

- **أنصاف النواقل أحادية التبلور:**

تتصف ذرات هذه المواد بترتيبها في الفراغ، بحيث تشكل نمطا هندسيا دوريا فيكون تركيبها البلوري ناتجا عن تكرار وحدة الخلية بأبعادها الثلاثية، أي أن تركيبها يكون بنظام المدى الطويل فيكون تشكيلها باقل طاقة داخلية حرة لمنظومة الذرات كما في الشكل (I-3- a).

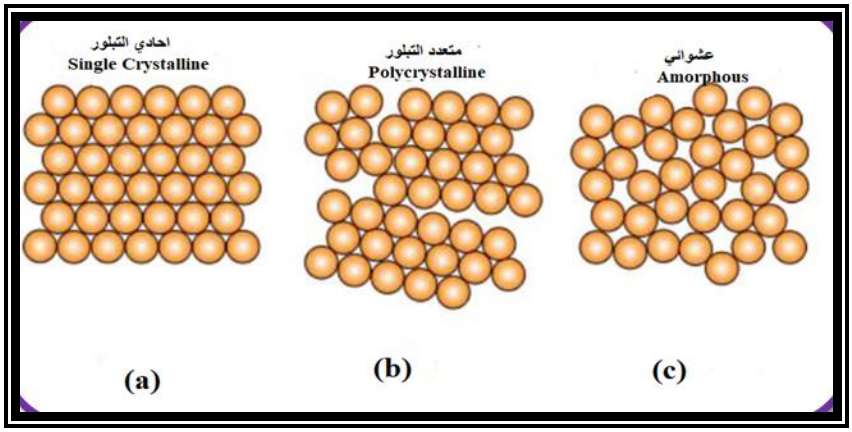
- **أنصاف نواقل متعددة التبلور:**

هي المواد التي يمتد فيها النمط الهندسي لمدى متوسط فلا يشغل كل أجزاء المادة حيث يتوقف عند حدود داخل المادة مكونة تجمعات متبلورة وتفصل بينها حدود تدعى الحدود الحبيبية وكل حبيبة تتكون من آلاف من وحدات الخلايا كما هو موضح في الشكل (I-3- b).

I-1-2-2 أنصاف نواقل لا بلورية (العشوائية):

يمتاز تركيب هذه المواد بترتيب دوري قصير المدى، حيث أن الترتيب الذري في أي جزء من المادة لا يشبه الذي يليه، وبالتالي تكون الحالة غير مستقرة ترموديناميكيا، أي تتحول إلى مادة متبلورة عند زوال العوامل التي تجعل تركيبها عشوائيا [16،17].

كما تمتاز هذه المواد بأنها متماثلة الخواص الإتجاهية (Isotropic) وبالتالي لا يظهر للإتجاه أي تأثير على خواصها [18]، وهي ممثلة في الشكل ((I-3- c).



الشكل(I-3): تركيب المواد حسب ترتيب ذراتها [19].

- أن فحص المواد الأحادية التبلور باستعمال حيود الأشعة السينية للنموذج المحضر من المادة يظهر على هيئة نقاط مضيئة والمتعددة التبلور على هيئة حلقات متداخلة مع بعضها ومتحدة المركز أما العشوائية فتظهر على شكل هالات عريضة وضعيفة الإضاءة، عندها يمكن التكهن بترتيب المادة إذا كانت بلورية أحادية التبلور أو متعددة أو عشوائية التركيب.

I-1-3 التبلور النانوي لأغشية أنصاف النواقل :

أنصاف النواقل نانوية التبلور وهي مساحات صغيرة ذات قطر nm (1-10) ومن بين هذه المواد نصف الناقلة التقليدية (PbS, CdS, ZnS)، حيث تظهر خصائص فيزيائية مختلفة عن تلك التي تلاحظ في أنصاف موادها الصلبة الكتلوية، تنشأ هذه الاختلافات أساسا عن تأثير الحصر الكمي. ان انقسام تركيب الحزمة إلى مستويات كمية منفصلة ناتجة عن الحجم المحدود للحبيبات، هذه المواد النانوية لها خصائص فيزيائية مهمة نظرا لصغر حجمها وغالبا ما تكون بلورات مثالية خالية من العيوب أو الإجهاد الداخلي[20،21].

في حالة البلورات النانوية، الإلكترونات والفجوات لديها مساحة محدودة للتحرك والحركة وتكون ضمن قيم محددة من الطاقة ونتيجة لذلك يتم تقسيم حزمة التوصيل وحزم التكافؤ إلى حالات منفصلة مع تباعد الطاقة بالنسبة إلى حافة الحزمة التي تتناسب عكسا تقريبا مع مربع نصف قطر الحبيبات مما يؤدي إلى اتساع فجوة الطاقة وبذلك تختلف عن حالتها الكتلوية[22].

I-1-4 الانتقالات الإلكترونية لأنصاف النواقل :

في أنصاف النواقل هناك نوعين من الانتقالات الإلكترونية: مباشرة وغير مباشرة وتعتمد على موقع أعلى نقطة في قمة حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في قعر حزمة التوصيل.

I-1-4-1 الانتقالات الإلكترونية المباشرة :

يكون فيها قعر حزمة التوصيل وقمة حزمة التكافؤ في فضاء الموجه عند النقطة نفسها أي أن $\Delta K = 0$، وفي هذه الحالة سوف يظهر الامتصاص عند :(h ϑ=Eg) هناك نوعان من الانتقالات الإلكترونية المباشرة:

- عند حدوث الانتقال بين أعلى نقطة وأوطئها لحزمتي التكافؤ والتوصيل فانه يسمى الانتقال المباشر المسموح.
- عند حدوث الانتقال بين النقاط المجاورة لأعلى نقطة وأوطئها فانه يسمى الانتقال المباشر الممنوع.

*معامل الامتصاص(α) لهذا النوع من الانتقالات يمكن حسابه من المعادلة [23] .

$$\alpha h\vartheta = \beta_0 (h\vartheta - Eg^{opt})^r \qquad (2-I)$$

حيث:

α : معامل الامتصاص (cm^{-1}) .

β_0: ثابت يعتمد على طبيعة المادة .

$h\vartheta$: طاقة الفوتون بوحدة (ev) .

Eg^{opt}: فجوة الطاقة البصرية بوحدة (ev) .

r: معامل أسي يأخذ القيم($\frac{3}{2}$،$\frac{1}{2}$) حسب نوع المادة ونوع الانتقال الإلكتروني.

* إذا كان$\frac{1}{2}$ = r يكون الانتقال مباشر مسموح.

* اذا كان$\frac{3}{2}$ = r يكون الانتقال مباشر ممنوع.

I-1- 2-4 الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة :

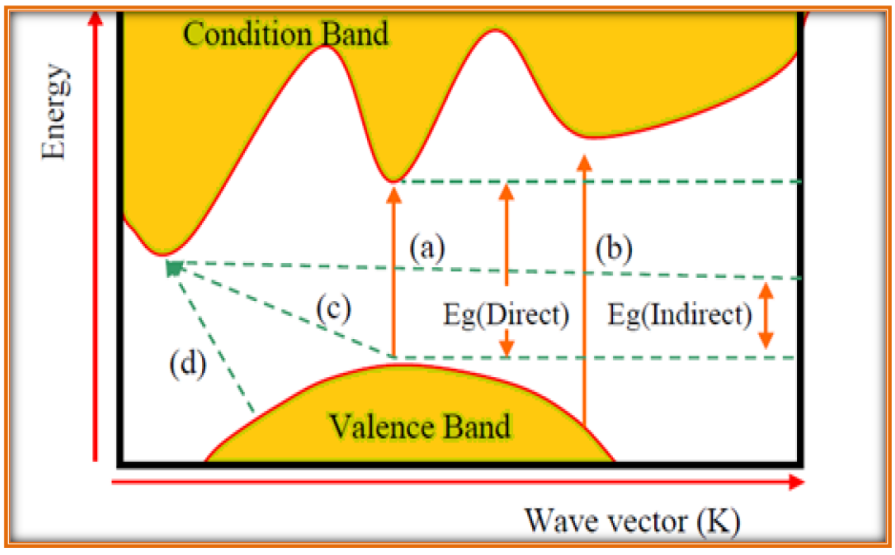
في هذا النوع من الانتقالات يكون قعر حزمة التوصيل وقمة حزمة التكافؤ في نقاط مختلفة للفضاء (k) وهذا النوع من الانتقالات يحدث بمساعدة فونون وذلك من اجل حفظ الدفع الخطي الناتج من تغير متجه الموجه للإلكترون وهناك نوعان من الانتقالات الإلكترونية غير مباشرة:

- عندما تكون الانتقالات بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة من حزمة التوصيل الموجودة في نقاط مختلفة لفضاء K يسمى الانتقال غير المباشر المسموح.
- عندما يكون الانتقال بين نقاط مجاورة لأعلى نقطة وأوطئها في حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل على الترتيب يسمى الانتقال غير المباشر الممنوع.

*معامل امتصاص هذا النوع من الانتقالات يمكن الحصول عليه من المعادلة [24].

$$h\vartheta = B_0(h\vartheta - Eg \pm E_{Ph})^r \qquad (3 - I)$$

- r=2 : الانتقالات غير مباشرة المسموحة.
- r=3 : الانتقالات غير المباشرة الممنوعة.
- E_{Ph} : طاقة الفوتون المساعد بوحدة (ev).
- (+) في حالة امتصاص الفونون.
- (-) في حالة انبعاث الفونون.



الشكل (I- 4): الانتقالات الإلكترونية في أنصاف النواقل [24].

(a) إنتقال مباشر مسموح. (b) إنتقال مباشر ممنوع.

(c) انتقال غير مباشر مسموح. (d) انتقال غير مباشر ممنوع.

I-1-5 الخواص البصرية لأنصاف النواقل :

إن الخواص البصرية لأنصاف النواقل تعطي الكثير من المعلومات عن نوع الانتقالات الإلكترونية التي تحدث في المادة بالإضافة إلى ترتيب حزم الطاقة، وكذلك تصف الخصائص التي تحدد تفاعل الضوء مع المادة.

I-1-5-1 الامتصاصية (A) :

تعرف بانها النسبة بين شدة الإشعاع الممتص(I_A) إلى شدة الإشعاع الساقط (I_0) وهي مقدار دون وحدة وتعطى بالعلاقة [25].

$$A = \frac{I_A}{I_0} \qquad (4 - I)$$

I-1-5-2 الانعكاسية (R) :

تعرف بّأنها النسبة بين شدة الإشعاع المنعكس (I_R) عن الغشاء إلى الشدة الأصلية للإشعاع الساقط عليه(I_0) وتعطى بالمعادلة [25].

$$R = \frac{I_R}{I_0} \qquad (5-I)$$

I-1-5-3 النفاذية (T) :

تعرف بانها النسبة بين شدة الإشعاع النافذ عبر الغشاء(I_T) إلى الشدة الأصلية للإشعاع الساقط عليه (I_0) وتعطى بالمعادلة[26] .

$$T = \frac{I_t}{I_0} \qquad (6-I)$$

* تعتمد النفاذية على عدة عوامل منها سمك الغشاء - درجة الحرارة، وترتبط النفاذية **T** بالامتصاصية A والانعكاسية **R** بالعلاقة التالية[26] :

$$A+R+T=1 \qquad (7-I)$$

I-1-5-4 الثوابت البصرية :

تشمل الثوابت البصرية مجموعة من المعاملات وهي:

I-1-5-1-4 معامل الامتصاص (α) :

يعرف بانه نسبة النقصان في فيض طاقة الإشعاع الساقط بالنسبة لوحدة المسافة في اتجاه انتشار الموجة داخل الوسط، ويعتمد أساسا على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص نصف الناقل، ويمكن معرفة طبيعة الانتقالات الإلكترونية ان كانت مباشرة او غير مباشرة، ويكمن استنتاجه من المعادلة [27].

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (8\text{-I})$$

حيث:

I_0: شدة الإشعاع الساقط على الغشاء (cd).

I: شدة الإشعاع النافذ من الغشاء (cd).

d: سمك الغشاء (nm).

α: معامل الامتصاص (cm^{-1}).

I-1-5-4-2 معامل الخمود (K) :

يمثل معامل الخمود K ما تمتصه المادة من طاقة فوتونات الاشعاع الساقط عليها ويرتبط معامل الخمود بمعامل الامتصاص بالمعادلة [28].

$$k = \frac{a\lambda}{4\pi} \quad (9\text{-I})$$

I-1-5-4-3 معامل الانكسار (n) :

يعرف على انه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ (C) الى سرعته (V) في الوسط وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد ويعبر عنه بالمعادلة[29].

$$n = \left[\left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2 - (K^2+1)\right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \quad (10\text{-I})$$

*يمكن إهمال معامل الخمود K لصغر قيمته فتصبح المعادلة السابقة كالتالي :

$$n = \frac{1+\sqrt{R}}{1-\sqrt{R}} \quad (11\text{-I})$$

I-1-5-4-4 فجوة الطاقة البصرية (E_g) :

تتغير فجوة الطاقة البصرية تبعا لدرجة الحرارة **(T)** حيث تزداد فجوة الطاقة في بعض أنصاف النواقل في حين تنقص في بعضها الأخر، ففجوة الطاقة لشبه الموصل النقي لا تكون خالية تماما حيث توجد فيها مستويات موضعية ناتجة عن العيوب التركيبية [30].

I-2 الشالكوجين وشالكوجينات الكادميوم :

I-2-1 الشالكوجين :

اقترح مصطلح"Chalcogen" من قبل (Warner Fisher) عام 1930 من جامعة هانوفر والذي يشير إلى العناصر الستة للمجموعة السادسة عشر من الجدول الدوري للعناصر، وهي الأكسجين (O) والكبريت (S) والسيلينيوم (Se) والتيلوريوم (Te) والبولونيوم (Po) وقد أوصى (Heinrch Remy)

بالاستخدام الرسمي لهذا المصطلح في عام 1938 بعد موافقة أعضاء لجنة الاتحاد الدولي للكيمياء غير العضوية (IUPAC)[31].

إن الشالكوجين له القدرة على التقاط إلكترونين أو تشكيل زوج من الروابط التساهمية للحصول على طبقة مشبعة، وهذا يرقى إلى هيكلها الإلكتروني الذي يملك التكافؤ من نوع: $ns^2 np^4$ أو $ns^2(n-1)d^{10}np^4$.

والجدول أدناه يعطي بعض الخصائص الفيزيائية للشالكوجينات.

الجدول (I- 1): بعض الخصائص الفيزيائية للشالكوجينات[31].

الخواص الفيزيائية	S	Te	Se	O
العدد الذري	16	52	34	8
الوزن الذري (g/mole)	32.06	127.6	78.96	15.9994
الكثافة (g/cm^3)	2.62	2.62	2.33	1.429
البنية	معينة	سداسية	سداسية	-
ثابت الشبكة (A^0)	-	a=4.457 C =5.929	a =4.355-4.75 c=4.72 – 4.949	-
درجة الانصهار (K)	388.6	722.65	958	50.35

I-2-2 شالكوجينات الكادميوم :

إن من أهم أنصاف النواقل الثنائية مركبات المجموعة (II- VI) من الجدول الدوري للعناصر، والتي تتكون من معادن المجموعة II وهي الزنك Zn والكادميوم Cd والزئبق Hg ومجموعة الشالكوجينات وهي عناصر المجموعة VI من الجدول الدوري للعناصر وهي الأكسجين O والكبريت S والسلينيوم Se والتيليريوم Te.

من بين أنصاف النواقل الثنائية نذكر:ZnO ، ZnS، ZnSe، ZnTe، CdO، CdS، CdSe، CdTe ... [32].

تمتاز هذه المركبات بامتلاك معظمها فجوات طاقية مباشرة تمتد من المنطقة فوق البنفسجية لتصل الى المنطقة تحت الحمراء[33].

لها تركيبين بلوريين وهما: اما سداسي (Hexagonal) من نوع (wurtzite) او مكعب (Cubic) من نوع مشبك الزنك (Zincblende) [32 ،34] .

ومن بين أهم الخواص الفيزيائية لهذه المواد:

الجدول (I - 2): يوضح اهم الخواص الفيزيائية لمركبات المجموعة (II.VI)[35].

مركبات المجموعة (II-VI)	d_{hkl} (Å)	الفجوة الممنوعة (eV)	درجةالانصهار (C°)
ZnS	2.36	3.75	1830
ZnSe	2.45	2.72	1515
ZnTe	2.64	2.27	1295
CdS	2.52	2.42	1750
CdSe	2.62	1.75	1258
CdTe	2.79	1.51	1098

I-2-3 مركب كبريتيد الكادميومCdS :

I-2-3-1 الكادميوم(Cd):

الكادميوم يعتبر من المعادن النادرة، إذ لا يتواجد وحيدا في الطبيعة وإنما مع خامات معدنية أخرى.

وهو معدن فضي مائل للأبيض، يفقد بريقه بالهواء الرطب، ويصدأ بسرعة بالتعرض لـSO_2 وNH_3 الرطب. كما أنه يهاجم من قبل معظم الأكاسيد، وتعتبر أكاسيد الكادميوم وهيدروكسيداته غير قابلة للانحلال في ماءات الصوديوم. الكادميوم ومركباته غير قابلة للاحتراق، ويتفاعل الكادميوم الساخن مع الهالوجين الفوسفور، السيلينيوم والكبريت [36] .

تكافؤ الكادميوم الاعتيادي(+2) ويعد كبريتيد الكادميوم (CdS) المركب الأكثر انتشارا، كما توجد بعض مركبات الكادميوم بتكافؤ (+1) [36].

- وتتلخص أهم خواص هذا العنصر في الجدول الموالي:

الجدول (I-3): أهم الخواص الفيزيائية والكيميائية لعنصر الكادميوم (Cd) [32،36 ،37].

الخاصية	القيمة
العدد الذري	48
الحالة الفيزيائية والمظهر	عبارة عن كتل معدنية طرية.
اللون	ابيض مائل للزرقة أو رمادي.
الكتلة الحجمية	8.6 g/cm3

الكتلة المولية	112.41 g/mole
الذوبان	غير قابل للذوبان في الماء الساخن أو البارد.
درجة الغليان	765(°C)
درجة الانصهار	321(°C)
البنية البلورية	سداسية
نصف القطر الذري	2.89 Å [34]

I-2-4 الكبريتيد(S):

الكبريت هو عنصر كيميائي لا فلزي، ذو لون اصفر فاتح ورمزه الكيميائي (S)، وهو يقع في المجموعة (VI) من الجدول الدوري، والكبريتيد هو عبارة عن أيونات هذا العنصر ذات الأكسدة (S^{2-})، ويمكن الحصول عليه من عدة مصادر منها[38]:

- ❖ الثوريا ($SC(NH_2)_2$) ويعد المصدر الأكثر شيوعا واستخداما، حيث يتم استعماله في وسط قاعدي(PH>7).
- ❖ ثنائي ميثيل ثيوريا ($(CH_3)\ NHC(S)NH(CH_3)$) وهو أقل استعمالا من الثوريا.
- ❖ ثيوسيتاميد ($H_3C.C(S)NH_2$) أستعمل لفترة طويلة ككاشف تحليلي لترسب الكبريتيدات المعدنية ويستعمل غالبا في الأوساط الحامضية القوية($PH\leq2$)، وكذا يمكن استخدامه في الأوساط القاعدية أيضا والذي يعتبر التحلل فيها أسرع.
- ❖ ثيوسلفات ($S_2O_3^{2-}$) وعادة يستخدم في الأوساط الحمضية الضعيفة ($PH \geq 3$).

- وتتلخص أهم الخواص هذا العنصر في الجدول الموالي:

الجدول (I-4): أهم الخواص الكيميائية والفيزيائية لعنصر الكبريتيد (S^{2-})[32 ،37] .

الخاصية	القيمة
العدد الذري	16
الحالة الفيزيائية والمظهر	صلب
اللون	أصفر
الكتلة الحجمية	2.06 g/cm^3
الكتلة المولية	32.064 g/mole
الذوبان	
درجة الغليان	445 °C
درجة الانصهار	119°C

I-2-5 كبريتيد الكادميوم (CdS) :

I-2-5-1 تعريف :

كبريتيد الكادميوم (CdS) مادة نصف ناقلة، من عناصر المجموعة (II–VI) من الجدول الدوري. الروابط التي تربط بين أيونات الكبريت والكادميوم هي روابط تساهمية ناتجة عن اشتراك إلكترونين بين ذرة الكادميوم والكبريت[39، 40،33].

- أهم الخواص الفيزيائية والكيميائية لهذا المركب محددة في الجدول الآتي:

جدول (I-5): أهم الخواص الفيزيائية والكيميائية لمركب CdS [37،36،32].

الخاصية	القيمة
الحالة الفيزيائية والمظهر	صلب
اللون	أصفر فاتح، بلورات بنية أوأصفر مائل للبني.
الكتلة الحجمية	4.82 g/cm3
الكتلة المولية	144.46 g/mole
الذوبان	غير قابل للذوبان في الماء الساخن أو البارد.
درجة الغليان	1750°C
درجة الانصهار	980°C
معامل الانكسار	12.5

وبفضل كل الخواص المذكورة أعلاه اكتسبت مادة كبريتيد الكادميوم مكانة هامة في الصناعات الالكترونية وخاصة وهي على شكل أغشية رقيقة لأن لها خصائص فيزيائية وكيميائية لا مثيل لها والتي تختلف اختلافا كبيرا عن المادة الخام المكونة لها وهي في حالتها الكمية [42،41]، حيث أصبح لأغشية الـ CdS دورًا كبيرًا في التكنولوجيا الكهروضوئية والأجهزة الإلكتروضوئية [43،39].

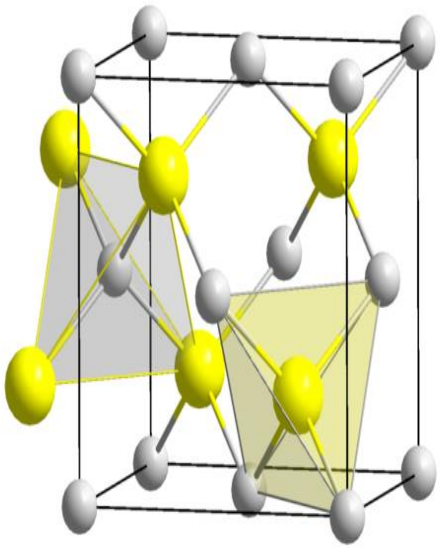
I-2-5-2 الخواص البنيوية :

ان التركيب البنيوي لمركب كبريتيد الكادميوم اما سداسيا من نوع (wurtzite) وهذا النوع هو الاكثر استقرارا في درجات الحرارة العادية، أو مكعبا من نوع مشبك الزنك [40،33]، أو يكون مختلط (Mixed) [33] و يمكن الحصول على هذا النوع عن طريق المعالجة الحرارية[44].

❖ **البنية المكعبة (مشبك الزنك):**

يمكن ان يتواجد كبريتيد الكادميوم على هيئة بنية بلورية مكعبة متمركزة الأوجه (CFC)[45،46]

حيث يحاط كل أيون كبريت بأربعة أيونات كادميوم وبمسافات متساوية مشكلة بذلك هيكلا رباعيا منتظما مركزه أيون الكبريت[45 ،47] ، ونفس الشيء بالنسبة للكادميوم. تحتوي الخلية الواحدة على (8) ذرات "4 Cd و4 ذرات S"، حيث تحتل ذرات الكبريت الأربعة المواقع التالية: (0،0،0)، (0، ½، ½)، (½، 0، ½)، (½، ½، 0). أما ذرات الكادميوم فتحتل المواقع الآتية: (¼، ¼، ¼)، (¼، ¾، ¾)، (¾، ¼، ¾)، (¾، ¾، ¼)، حيث يقدر ثابت شبكتها بـ a= 5.811Å [48]، وهي ممثلة في الشكل المقابل [49].



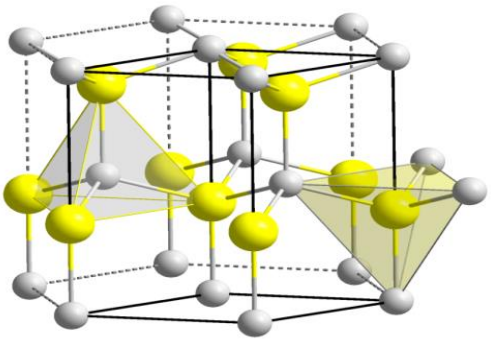
الشكل (I-5): البنية المكعبة.

❖ **البنية السداسية:**

ويمكن كذلك ايجاد مركب CdS على هيئة بنية سداسية، كما هو موضح في الشكل (I-6)، حيث تتكون كل خلية عنصرية من جزيئتي :CdS

ذرتا Cd تحتلان المواقع الآتية: (0،0،0)، (1/3، 2/3، 1/2)، أما ذرتا S فمحددتان بالمواقع: (0،0،4)، (*u*+1/2،1/1،3/3) حيث 3/8 ≈ *u*.

وترتبط كل ذرة Cd مع أربع ذرات S متوضعة في قمم رباعي الأسطح، والشكل ادناه يمثل هده البنية [50].



الشكل (I-6): البنية السداسية.

❖ **البنية المختلطة:**

غالبا ما تظهر هذه البنية عندما تكون الطاقة اللازمة لتكوين احدى البنيتين (المكعبة والسداسية) متقاربة [51]، عادة نتحصل على هذه البنية عندما يكون زمن الترسيب قريب من 30 دقيقة [52,33].

I-2-5-3 الخواص الضوئية:

تمتلك أغشية كبريتيد الكادميوم مجموعة من الخواص الضوئية التي جعلتها متميزة عن غيرها من المواد منها:

- فجوة طاقية مباشرة[53].
- توصيلية ضوئية عالية [54,47].
- ذات امتصاصية عند الأطوال الموجية المرئية القصيرة بينما تكون نافذة للأطوال الموجية المرئية الطويلة "الأحمر والأصفر" [55].
- لأغلب أغشية الـ CdS شفافية ضوئية عالية جدًا تتراوح ما بين (60%-90%) في المناطق المرئية من الطيف الشمسي nm(520–850)[56] .
- نصف ناقل من النوع n(n-type) [53,40].

I-2-6 تطبيقات الأغشية الرقيقة لـ CdS:

جذبت أغشية CdS اهتمام الكثير من الباحثين في مجال الإلكترونيات الضوئية، وذلك نظرا لما يمتلكه من خصائص مميزة مثل: النفاذية الجيدة والفجوة الطاقية الواسعة (2,4 eV).

استخدم أساسا في صناعة الإلكترونيات (الترانزستورات)[57]، وكذا في مجال الإلكترونيات الضوئية (الثنائيات المضيئة، المصابيح، الكاشفات الضوئية، المرشحات الضوئية، تصنيع الخلايا الشمسية)[57]. كما استخدم في الأصباغ.

I-2-7 الدراسات السابقة :

أجريت في الآونة الأخيرة عدة بحوث حول دراسة وتحضير أغشية كبريتيد الكادميوم بعدة طرق منها: التبخير الحراري الفراغي [58]، الرش الكيميائي بالانحلال الحراري[41]، وذلك للأهمية البالغة لهذه المادة خاصة في التطبيقات الإلكترونية، من أهم هذه الطرق الترسيب بالحمَام الكيميائي من أهم هذه الدراسات ما يلي:

- في سنة 2004 قام الباحث Aldrin Antony بترسيب الأغشية الرقيقة لـ CdS على ركائز مختلفة "زجاج وركائز الزجاج المطلية بـ ITO"، وذلك باستعمال تقنية CBD، حيث إستعان بكلوريد الكادميوم ($CdCl_2$) كمصدر للكادميوم.

ومن خلال نتائج إنعراج الأشعة السينية تم الحصول على قمة واحدة عند $2\theta = 26.6^{\circ}$، وبالتالي يمكن أن تكون البنية مكعبة عند الاتجاه(111)، أو بنية سداسية عند الاتجاه(002). كما تباينت الفجوة الطاقية الممنوعة

ما بين 2.43eV و2.67eV، إضافة إلى الحصول على أغشية ذات مقاومة منخفضة (10^2 Ω.cm) وشفافية جد كبيرة (تفوق 80 %) في المنطقة المرئية [59].

- درس الباحث Be Xuan Hop وآخرون في عام 2008 تأثير اختلاف تراكيز Cd على الخصائص البنيوية والضوئية لأغشية الـ CdS والمحضرة بواسطة CBD وذلك باستخدام$CdSO_4$ كمصدر للكادميوم. وبينت نتائج XRD أن أغشية CdS المحضرة متعددة التبلور من نوع مكعب[60].
- في سنة 2009 درس الباحث هاني خلف خصائص أغشية الـCdS وذلك باستعمال أربع مصادر مختلفة لـ Cd وهي: كبريتات الكادميوم ($CdSO_4$)، خلات الكادميوم ($Cd(CH_3COO)_2$)، كلوريد الكادميوم ($CdCl_2$) وأنديوم الكادميوم (CdI_2) والمرسبة بتقنية CBD. وذلك بغية دراسة تأثير مصادر الكادميوم على الخواص الكهربائية، الضوئية والبنيوية للأغشية . وأوضحت نتائج XRD أن البنية البلورية للأغشية الأربعة هي بنية مكعبة، حيث الإتجاه (111) هو المفضل، كما بينت تجاربه أن استخدام$CdSO_4$ أدى إلى معدل نمو أسرع بكثير من المصادر الأخرى. كما أظهرت تجاربه أن جميع الأغشية تتمتع بشفافية عالية، وخاصة أغشية $CdCl_2$ وذلك لاستواء سطحها وتماثلها. أما بخصوص الفجوة الطاقية الممنوعة فكانت تتراوح بين 2.25 eV و 2.36 eV وهي الخاصة بـالمصدر$CdSO_4$[34] .
- كما درس M.S. Aida وآخرون سنة 2009 الخصائص البنيوية والضوئية للأغشية الرقيقة من CdS المرسبة بتقنية الحمَام الكيميائي، واستعملوا كبريتات الكادميوم كمصدرلـ Cd، ومن خلال دراسة الأغشية المرسبة تبين أن E_g تتراوح ما بين 2 eV و 3.34 eV، إضافة إلى الحصول على شفافية عالية "70 %" وعلى بنية مكعبة [61].

وفي عام 2016 قام كلا من A. Beggas وآخرون بترسيب أغشية الـ CdS بالاستعانة بالمصدر $CdCO_3$ وبتقنيةCBD. حيث تمت دراسة الأغشية المحضرة بنيويا وضوئيا، حيث تجاوزت الشفافية عتبة 70%، أما بخصوص E_g فتباينت بين 2.42 eV و 2.46 eV، مع الحصول على بنية سداسية[55].

خلاصة الفصل:

في هذا الفصل تم التعرف على أنصاف النواقل، أنواعها والبنى البلورية التي يمكن أن تتواجد على هيئتها، كما تم التطرق إلى مركب كبريتيد الكادميوم CdS والذي يعد ضمن أهم أنصاف النواقل الثنائية متعددة التبلور، والذي ينتمي للمجموعة (II–VI) من الجدول الدوري، والذي يمتلك فجوة طاقية مباشرة، وإمكانية تواجده على هيئة بنيتين مكعبة أوسداسية.

ويجدر الذكر أن أغلب استخدامات مادة CdS وهي على شكل أغشية رقيقة، لما تتميز به من خصائص تنفرد بها عن المادة الخام.

مراجع الفصل الأول

[1] ف. ك .تقلا، "مقدمة في الفيزياء أشباه الموصلات "، ديوان المطبوعات الجامعية ، الاردن ، ص .8-14، (1992).

[2] م. قعقع ،"الالكترونيات الاساسية "، جامعة دمشق، ص.299-317 ،2015.

[3] S. AL-RAWI, S. J. SHAKIR and Y. N. HUSAN, Solid-state physics, publishing of Mousal University. Arabic Version, Mousal, (1990).

[4] ك .ي.محمد و م .ص.السبكي، "الطاقة الكهروشمسية giz"، مصر ، ص60- 64 ، (2016).

[5] H. T. GRAH, Introduction to semiconductor physic, World scientific publishing, London P.1-10, (2001).

[6] P. S. KIREEV, "Introduction to semi-conductor physics", pulishing Moscow, Moscow, P .16-331, (1978).

[7] B. G. STREETMAN and S. BANERJEE, "Solid state electronic devices", prentice hall, new jersey, (2000).

[8] رياض كمال الحكيم .عادل خضير حسين ،"أسس الهندسة الإلكترونية "،مطبعة وزارة التعليم العالي ،(1980).

[9]R. A. Smith," Semiconductor, Cambridge press 2nd .ed.pp, (1987).

[10] يحي نوري جمال ،"فيزياء الحالة الصلبة "، مطبعة جامعة الموصل ،(1990).

[11] أس .أم. زي. "نباط اشباه الموصلات الفيزيائية والتقنية "ترجمة د .فهر غالب حياتي ،ود.حسين علي أحمد الموصل (1990) .

[12] S. O. Kassap, "principles of Electronic Mateials and Devices", 2nded. McGraw- Hill, New York, (2002).

[13] B. L. Shama and R. K. Purohit," Semiconductor Heterojunction", pergamon Press, (1974).

[14] ص.س. الراوي،" فيزياء الالكترونات"،مطبعة جامعة الموصل ،(1987).

[15] S. Connell, Fermi Statistics,charge carrier concentration, deants, http//psi.phys.wits.ac.za/teaching/Connell/phys284/2005/lecture7/node6.html (accessed on 2019).

[16] م. ن. مقادسي، "علم المواد" مطبعة جامعة بغداد، بغداد ،(1990).

[17]A. MADAM, M. P. SHOW, "The physics and application of amorphous semiconductor", Academic press, San Diego, (1986).

[18]M. G. YOUSIF, "Solid state physics", published by Baghdad University, Baghdad, (1989).

[19]A. Khawwam Mohammed, "studying the effect of Annealing on the Structural and Optical properties of $Zn_{1-x}Fe_xO$ Thin Films Prepared by chemical spray pyrolysis Method" ,in partial Fulfillment of the Degree of M. Sc. in physics, university of Diyala, (2014).

[20]M. J. Seong, O.L.Micic, A. J. Nozik and A. Mascarenhas , "Applied physics Letters", Vol. 82 (2) pp.185-187, (2003).

[21]D. Matsuura, Y. kanemitsu, T.Kushida, C.W. White , J.D.Budai, and A. Maldrum, " Applied physics letters", Vol.77(15), p. 2289 – 2291, (2000).

[22]W. Liu , C. Jin, L. Yao, W. Cai,C.Jion , and X. li, " chemistry Letters", Vol.33, P. 228- 229, (2004).

[23]C. Kittel, "Introduction to solid state physics", 6th Edition, Wiley, (1986).

[24]S. O. Kasap, "princples of Electronic Materials and Devices", McGraw – Hill,New York, (2000).

[25]B. Saporal and C. Herman," physics of Semiconductors", Springer Verlag, New York, Inc,(1995).

[26]W. D. Callister, "Fundamentals of Materials Science and Engineering" Book, (2001).

[27]A .N. Donald, "Semiconductors physics and devices" Irwin USA, (1992).

[28] شيماء جبار عبد الرزاق،"دراسة الخواص البصرية لاشباه الموصلات جديدة محضرة من مواد بلورية سائلة وبعض معقداتها "،رسالة ماجستير ،جامعة بابل، (2003).

[29] حيدر غازي لازم ،"دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية اوكسيد الكادميوم المشوبة بأكسيد الفضة "،رسالة ماجستير ،جامعة المستنصرية، (2003).

[30]N. T. Sura, "Study the Structural, optical and electrical properties of Indium doped Tin oxide thin films deposited by thermal evaporation ", M. Sc. Thesis, kufaUniversity, (2017).

[31]S. Hariech, "Elaboration et Caractérisation des Couches Minces Chalcogénures a Base de Cadmium et de Cuivre pour des Applications Photovoltaïques ", Thèse de doctorat, Université Constantine 1, Algérie (2013).

[32]S. ADACHI, "Properties of Group- IV, III-V and II-VI Semiconductors ", John Wiley and Sons Ltd, Chichester- England, P.6-20, (2005).

[33] ف.ح.خليل،و.أ.طه وس .ج.قاسم، تحضير و دراسة الخواص التركيبية للأغشية الرقيقة CdS و CdTe، مجلة البصرة للعلوم، المجلد 26، العدد1، ص. 28-37، (2012).

[34]H. M. KHALLAF, "Chemical bath deposition of group ii-vi semiconductor thin films for solar cells applications", Doctorate thesis, University of Central Florida, USA, P. 14-57, (2009).

[35]N. K. ABRIKOSOV, V.F. BANKINA, L. V. PORETSHAYA, L. E. SHELIMOVA and E. V SHUDNOVA, "Semiconducting II-VI, IV-VI and V-VI compounds ", plenum press, New York, (1969).

[36]منظمة العمل العربية ،"التسممات المهنية الناتجة عن الكادميوم ومركباته ،"المعهد العربي للصحة والسلامة المهنية "،سوريا ،ص.9 – 23 ، 11 -،39، (2010).

[37]S. HARIECH, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) preparées par bain chimique (CBD)", M.Sc. Thèse Magister, Université Mentouri-Constantie, Algerie, P.39-51, (2009).

[38]G. HODES, "Chemical solution deposition of semiconductor films", Marcel Dekker, New York P.101-102, (2002).

[39]H. L. Pushpalatha, S. Bellappa, T. L. Arayanaswamy and R. Ganesha, Structural and optical properties of CdS thin film obtained by chemical bath deposition and effect of annealing, Indian Journal of pure and applied physics, vol 52, P.545-549, (2014).

[40] ص .ق.هزاع وج .ص.محمد علي ،دراسة الخصائص البصرية والتركيبية لأغشية كبريتيد الكادميوم غير المشوبة والمشوبة بالالمنيوم ،مجلة ديالي للعلوم ، المجلد 8، العدد3،ص.26 -35، (2012).

[41] ه.ه. احمد و ك .ع. عادم. تأثير التطعيم بالنيكل على بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الكادميوم، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، مجلد15، العدد2، (2010).

[42]ع .ر.احمد ،دراسة الخصائص البصرية لغشاء كبريتيد الكادميوم المشع باليزر الهيليوم – نيون، العراق.

[43]ه.ف.علوي ،ب.د.بلاوه وه .ف .علي ، دراسة الخصائص البصرية لغشاء CdS المحضر بطريقة التبخير الحراري في الفراغ ، مجلة ابن الهيثم للعلوم الصرفة والتطبيقية ،المجلد22،العدد4، ص .(2009).

[44]D. LICOT, M. FROMENT, H. CACKINE and D.M. KOLB, "Advanced in electrochemical science and engineering", John Wiley Sons, NewYork, P.165, (1999).

[45]C. KITTEL," Introduction to solid state physics", 6th edition , p. 25-27, (1976).

[46]S. MSZE, "physics of semiconductor devices", John wiely and sons, 2nd edition, New York, (1981).

[47] ن.ع.احمد وم.سليمان"علم البلورات والأشعة السينية "،دار الفكر العربي ،مصر ، ص 13-34 ، (2015) .

[48]V. Heerden, P. Bhattacharya and R. S.Katiyar, Materials Science and Engineering B10, P 15-39, (2003).

[49]A. E. RAkhsahni, A. S. AL-Azab, J. physcondens. Matter 12, p. 8745-8755, (2000).

[50]http. //www.pinna.cx/nano/these/thesehtml009.html.

[51]N. R. Pavaskar, C.A .Menezes, A. P. B. Sinha,J.Electrochem Soc.124, P. 743, (1977).

[52]D. S. Boyler,P.O.brien ,J.Mater .Chem. 12, 2940 ,(2002).

[53] ب . خ .محمد،دراسة بعض الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية كبريتيد الكادميوم المحضر بطريقة الرش الكيميائي الحراري ،مجلة بغداد للعلوم ،مجلد6 ،العدد3، ص.519 – 525،(2009)

[54] سامي طوبيا ، نظير عربان ،"الكيمياء العامة وغير العضوية "،وكالة المطبوعات ،الاردن ،(1979).

[55]A. Beggas, B. Benhaoua, A. Attaf and M. S. Aida Growth study of CdS thin films deposited by chemical bath, Elsevier optic, 127, p. 8423 -8430, (2016).

[56]A. E. Rakhshani and A. S. AL-Azab, J. phys .Condens, Mater 12, P. 8745, (2000).

[57]R. H.Mauch , M. Ruckh, J. Hedstrom, D. Lincot, J. Kessler, R.Kinger, L. Stolt J. Vedel, H –W. schock. In, 10th ECPV solar Energy Conf, Lisbon Portugal, P. 1415, (1991).

[58] ه. ه. احمد دراسة الخصائص البصرية لغشاء CdS النقية قبل وبعد التأثير بالليزر ، تكريت للعلوم الصرفة ،(2010).

[59] T. Abdul - Hameed Abbas, Influence of Substrate Material on Structure Formation and Optical Properties of CdS Thin Films by Chemical Spray Pyrolysis , Diyala journal for pure scien ces ,N° 3,(2017).

[60] B .Hop ,H.Trinh, k, Dat and P.Bao, Growth of CdS thin films by chemical bath deposition technique , VNU Journal of Science ,N° 24, P. 119-123, (2008).

[61]H . Moualkia, S . Hariech and M.S. Aida ,Structural and optical properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition , Thin Solid Films ,N° 518, P.1259- 1262 (2009)..

الفصل الثاني
الأغشية الرقيقة وطريقة الحمام الكيميائي

تمـــهيـد:

تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص ومميزات غير متوفرة في تراكيب المواد الأخرى هذا الذي جعلها محط اهتمام كبير من طرف الباحثين مما دفع إلى استحداث طرق مختلفة لتحضير هذه الطبقات.

سنتعرف في هذا الفصل على مفهوم الطبقات الرقيقة وأليات تشكلها ومختلف الطرق للحصول عليها ونركز أكثر على طريقة الحمام الكيميائي المعتمدة في هذه الدراسة.

II-1 الأغشية الرقيقة:

II-1-1 لمحة تاريخية :

تعد فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة والذي تبلور عنها وأصبح فرعا قائما بحد ذاته، وقد شهد مجال الأغشية الرقيقة العديد من الدراسات المتعلقة به، لذا تتابعت الدراسات لمعرفة خواص المادة التي عادة ما تكون بشكل شرائح رقيقة والتي احتلت مكانا بارزا في البحوث النظرية والتطبيقية لفيزياء الجسم الصلب[1]، حيث كان لهذا المجال تقدما كبيرا على يد العديد من العلماء[2].

- ففي سنة 1852توصل كل من بنزن وكروف (Bunsen and Grov) إلى تحضير أغشية معدنية رقيقة بطريقة التفاعل الكيميائي (Chemical Reactive).
- في سنة 1857تمكن العالم (Faraday) من الحصول على غشاء رقيق باستخدام تقنية التبخير الحراري (Thermal Evaporation).
- أما في سنة 1876 فقد قام العالم (Adams) بتحضير أغشية رقيقة من السيلينيوم المرسب على البلاتين.
- وفي سنة 1887تم التوصل إلى تبخير المعادن باستخدام طريقة التبخير في الفراغ Evaporation (in a vacuum) والتي استخدمت من قبل العالم (Kentt).

كما تطورت دراسة الأغشية الرقيقة من خلال دراسات كل من (Fizeau) و(Qunik) و(Jamin) أما بالنسبة إلى الجانب النظري فقد دُرس من قبل العالم (Drude)، أما الخصائص الفيزيائية بدأت دراستها مع بداية القرن العشرين وحققت البحوث قفزة سريعة في هذا المجال[3]. وعلى مر السنين تنوعت وتعددت طرائق تحضير الأغشية الرقيقة ولكل طريقة مميزاتها وصفاتها التي تميزها عن غيرها للحصول على أغشية ذات مواصفات جيدة تتلاءم مع التطبيقات العلمية المختلفة.

II-1-2 مفهوم الأغشية الرقيقة :

الشرائح الرقيقة أو ما يعرف بالأغشية الرقيقة هي عبارة عن طبقة أو عدة طبقات من ذرات مادة ما ذات سماكة في حدود 1ميكرو متر[4]، ومن حيث المبدأ فهي ترتيب لعناصر مادة في بعدين (مستوي) بحيث يكون البعد الثالث صغير جدا، في الحالة الصلبة للمادة عموما نهمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص

ولكن في حالة الطبقات الرقيقة يكون العكس تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب، حيث كلما زاد نقصان السمك زاد تأثير السطوح في الخصائص الفيزيائية [5].

ترسب هذه الذرات على سطح الركيزة أو قاعدة ما تسمى بـ (Substrat) لتشكل طبقة رقيقة، وهذه القاعدة يمكن أن تكون من المعادن أو الزجاج أو السيلكون أو الألمنيوم أو الكوارتز وغيرها، وذلك حسب طبيعة الدراسة أو الحاجة العلمية[6]، لهذا يجب الأخذ بعين الإعتبار أهمية الركيزة أثناء تصميم الغشاء، حيث أن طبيعة الركيزة لها أثر كبير على الخصائص البنيوية للأغشية الرقيقة المرسبة عليها[5].

أما استعمالات هذه الأغشية فكثيرة ومتنوعة فلا يخلو جهاز أو منظومة الكترونية منها بمختلف استعمالاتها وتطبيقاتها المختلفة في المعادن وأشباه النواقل وحتى العوازل، وفيها فوائد كثيرة منها تقليل التكلفة والحجم والوزن وتحسين المواصفات.

II-1-3 تطبيقات الأغشية الرقيقة :

للشرائح الرقيقة عدة استعمالات في المجالات العلمية والتقنية المختلفة[7]، إذ تم استعمالها في الدوائر المتكاملة وفي دوائر الغلق والفتح وفي صناعة الترانزستورات والوصلة (PN)، وكذا في صناعة الخلايا الشمسية والصمامات الضوئية والمرشحات الضوئية [8]، وفي المجال المغناطيسي نجدها أيضا في أجهزة الذاكرة المغناطيسية والمضخات والكواشف [9]، واستعملت كذلك في الكيمياء في مواد الطلاء لمقاومة التآكل وكذلك أجهزة استشعار الغاز والدهانات الواقية ... الخ.

II-1-4 مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة :

لترسيب غشاء رقيق على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للغشاء عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة وبفضل قوى (Van der Waals) تتماسك جسيمات هذه المادة على الركيزة او تتفاعل كيميائيا حيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات وقد تكون ذرات، أما بالنسبة لوسط النقل فقد يكون صلب، سائل، غاز أوفي الفراغ.

أ- حالة وسط النقل الصلب:

في هذه الحالة قد تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل طبقة رقيقة، غالبا ما يكون الحصول على أغشية رقيقة عن طريق الاتصال بين الجسيمات صعب جدا[10].

ب- حالة وسط النقل السائل:

تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبيا، مثال على هذا نذكر طريقة الترسيب بالحمام المائي (CBD) أو طريقة هلام– سائل (SOL-GEL)[11].

ت- حالة وسط النقل غازي أو فراغ:

يعتبر هذا الوسط الأكثر استخداما في مختلف طرق الترسيب، مثل الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)، ويكمن الاختلاف الأساسي بين الوسط الغازي والفراغ في قيمة متوسط المسار الحر للجزيئات (المسار بين تصادمين)[12].

ومن المثير للاهتمام نلاحظ أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الأغشية الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة وغالبا ما يكون إعادة الركيزة خطوة مهمة جدا لترسيب طبقة رقيقة للحصول على التصاق جيد، إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمه للحصول على أغشية جيدة حيث تستخدم العديد من التقنيات والأساليب لهذه الأغراض.

II-1-5 مراحل تشكل الأغشية الرقيقة :

تتضمن عموما ثلاث مراحل أساسية[9]:

- إنتاج الأنواع: الأيونية، الجزيئية، الذرية.
- نقل هذه الأيونات، الجزيئات، الذرات إلى الركيزة.
- يتم تكثيف هذه العناصر المنتجة على الركيزة اما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكل ترسبات على هذه الركيزة، وتنقسم هذه المرحلة بدورها إلى ثلاث مراحل وهي: التنوي والالتحام والنمو.

أ-التنوي:

حيث يظهر بداية تجمعات عناصر صغيرة من المادة المترسبة تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة حيث تشكل فيما بعد تجمعات غير مستقرة، وتكون نقاط تجمع الذرات الأخرى بداية نمو الأغشية[10،13].

ب- الالتحام:

تتميز هذه المرحلة بالتحام الأنوية حتى تتكون مجموعات فيما بينها لتشكل هذه الأخيرة طبقة تغطي تدريجيا الركيزة [13].

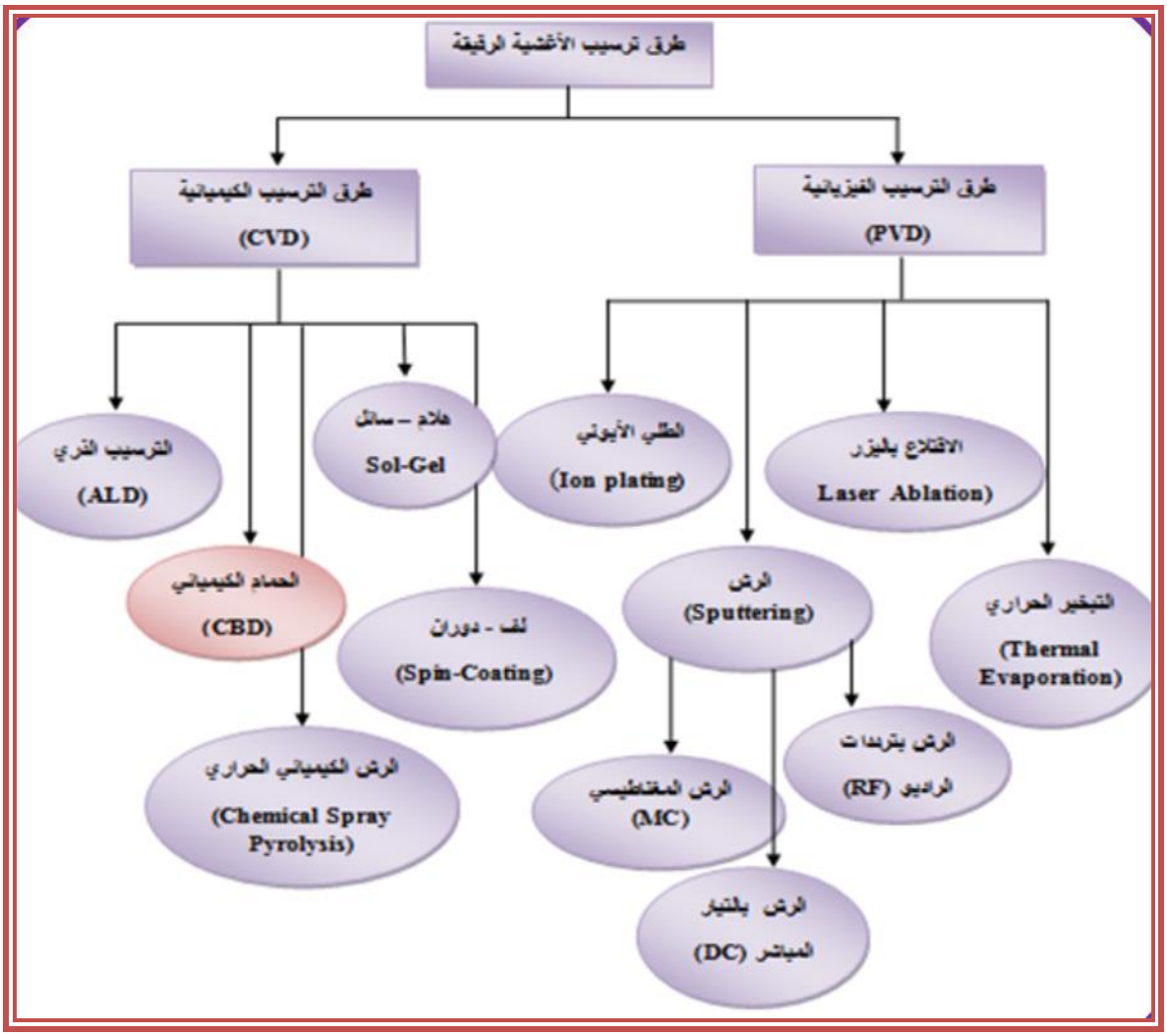
ج-النمو:

في هذه المرحلة يزداد حجم الجزر ويزداد اقترابها من بعضها لتلتحم مشكلة غشاء رقيق على سطح الركيزة ويفصل بين هذه الجزر ما يسمى حدود الحبيبات، تعتبر هذه المرحلة بمثابة تكملة لعملية الالتحام[10].

II-1-6 طرق ترسيب الأغشية الرقيقة :

إن التطبيقات الواسعة والمهمة في مجال الأغشية الرقيقة دفعت الباحثين إلى استحداث طرائق مختلفة لتحضير هذه الأغشية، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرائق تحضير الأغشية وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك وتجانس الغشاء، وان استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها طبيعة التطبيق، نوعه، كلفة التحضير، سهولته وسرعته بالإضافة إلى نوع المواد المستخدمة في التحضير[14]. إذ تكون بعض الطرق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الاستعمال وبعضها الآخر تكون معقدة.

تنوعت الأساليب المستخدمة في عملية تحضير الأغشية الرقيقة، وهذا راجع إلى الاستعمالات المميزة والكثيرة لهذه الطبقات، وتصنف هذه التقنيات الى صنفين أساسيين حسب طريقة الترسيب، سواء كانت فيزيائية أو كيميائية، نوضح هذا في المخطط التالي[15] .



الشكل (II-1): تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة[15].

II-2 تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي(CBD):

طريقة الترسيب بالحمام الكيميائيCBD التي تمتاز ببساطة الأجهزة المستخدمة وتوفرها محليا، وهي طريقة اقتصادية لقلة تكلفة الأجهزة والمواد المستعملة في تحضير الأغشية، إضافة إلى استعمالها في تحضير أغشية بمساحات واسعة أكثر مما توفره الطرق الأخرى[16].

II-2-1 لمحة تاريخية :

تعد طريقة ترسيب الأغشية بالحمام الكيميائي تقنية قديمة جدا.

ففي عام 1835 قدم (Liebig) بأول ترسيب للفضة (مرآة فضية) باستخدام تقنية كيميائية. كما عمل (Kutzelnigg Beuteland) على عدة أنواع من الرواسب من محاليل الثيوكبريتات باستخدام تقنية الترسيب الكيميائي[17].

في عام 1884 قدمت (Emerson-Reynolds) ترسيب لأغشية الـ PbS اعتمادا على التفاعل بين الثوريا ونترات الرصاص القلوية حيث ترسب كبريتيد الرصاص كطبقة رقيقة على جدران البيشر الذي وضع فيه المحلول [18].

لفترة طويلة، كان الترسيب الكيميائي يقتصر أساسا على PbS وPbSe، حيث تمت أول عملية ترسيب لكبريتيد الكادميوم CdS في عام 1961[19]، وهي الآن المادة الأكثر دراسة بواسطة هذه التقنية.

يعتبر الترسب الكيميائي ذو أهمية كبيرة بعد ترسيب أغشية الـ CdS كيميائياً على أغشية تيلوريد الكادميوم CdTe (وفي ما بعد، على أغشية النحاس الإنديوم ثنائي سيلينيت $CuInSe_2$، لإنتاج خلايا شمسية (كهروضوئية) أعلى من تلك التي تم الحصول فيها على الـ CdS عن طريق التبخر[20].

وفي سنة 1982 تطورت الأبحاث تطورا كبيرا جدا فيما يخص الطبقات الرقيقة المتشكلة بواسطة تقنية الحمام الكيميائي، وتحول عدد كبير من الباحثين في هذا المجال وبدأ بعض التقدم يظهر في المجالات المتخصصة منذ 1991 من بين المركبات التي تم النجاح في تحقيقها هي: PbS. CdS.CdSe. CuS [21].

II-2-2 مبدأ الترسيب الكيميائي :

الترسيب الكيميائي لغشاء رقيق على ركيزة ينتج عن تفاعلات كيميائية تحدث في حمام كيميائي. إذ أن الترسيب بالحمام الكيميائي هو التقنية التي ترسب فيها الأغشية الرقيقة على الركيزة المغمورة جزئيا في محلول مخفف يحتوي على شوارد معدنية ومصدر شالكوجيني[22].

يستعمل في هذه التقنية عامل تعقيد للحد من تمييه الشوارد المعدنية، مما يؤدي إلى التحرر البطيء لشوارد الشالكوجين في المحلول أين تتواجد الشوارد المعدنية الحرة والمعقدة بتركيز ضعيف، تتشكل الأغشية الرقيقة عندما يكون الجداء الأيوني للشوارد أكبر من ثابت الذوبان للمركب الناتج [23].

نأخذ CdS كمثال، حيث تستعمل المركبات التالية: ($CdCO_3$ أو$CdSO_4$ أو$CdCl_2$..) كمصدر لشوارد الكادميومCd^{+2}، والمركبات (Na_2S أو $CS(NH_2)_2$ أو H_2S) كمصدر لشوارد الكبريت (S^{-2}).

في حالة الترسيب الكيميائي يجب مراقبة معدل التفاعلات بحيث أنها تحدث ببطيء لتسمح لـ CdS بالتشكل التدريجي على الركيزة سواء بالانتشار أو الالتحام على الركيزة نفسها (الطور الأول من الترسيب) أو بالنمو على الشريحة الرقيقة عوضا عن تجمع جسيمات كبيرة (عناقيد)في المحلول.

ويمكن التحكم في التفاعل بعدد من العوامل (تركيز مصدر الكبريت مثل (الثوريا)، درجة حرارة المحلول ودرجة حموضة المحلول (PH)...).

على الرغم من أن الترسيب الكيميائي يمكن أن يحدث في المحاليل الحمضية والقاعدية، إلا أن أغلب الترسيبات الكيميائية تحدث في المحاليل القاعدية لمنع ترسب الهيدروكسيدات المعدنية في المحلول[24].

يجب أن تعقد الشاردة المعدنية، للقيام بذلك هناك مجموعة واسعة من المركبات الممكنة والأكثر استخداما ولها قوة تعقيد وسطية، لان قوة ضعيفة للغاية ترسب الهيدروكسيد وقوة قوية تمنع أي ترسيب عموما أكثر المعقدات استخداما هي الأمونياك. [21]

II-2-3 آليات الترسيب الكيميائي (CBD) :

يمكن تقسيم آليات عملية الترسيب الكيميائي إلى أربع مجموعات[25]:

- ✓ آلية الترسيب أيون -بأيون.
- ✓ آلية مجموعة هيدروكسيد.
- ✓ ألية العنقود.
- ✓ ألية التحلل المعقدة.

أ-آلية الترسيب أيون - بأيون:

وهي الآلية الأكثر سهولة بصفة عامة، وتحدث هذه الآلية عن طريق تفاعلات أيونية متسلسلة، أساس هذه الآلية بالنسبة لـ CdS موضحة وفق التفاعل التالي [26]:

$$Cd^{2+} + S^{2-} \longrightarrow CdS \qquad (1.\ II)$$

نحصل على CdS بشكل صلب لما يكون الجداء الأيوني لتراكيز $[Cd^{2+}].[S^{2-}]$ أكبر من ثابت الذوبان $K_{SP}\ (CdS) = 10^{-28}$.

وهذه الآلية تشمل عدد من التفاعلات الكيميائية والتوازنات التي يجب التحكم فيها، فعملية تشكل أيونات S^{-2} من الثوريا وكذلك التحكم في تعقيد أيونات Cd^{+2} الناتجة من مصدر الكادميوم امر مهم.

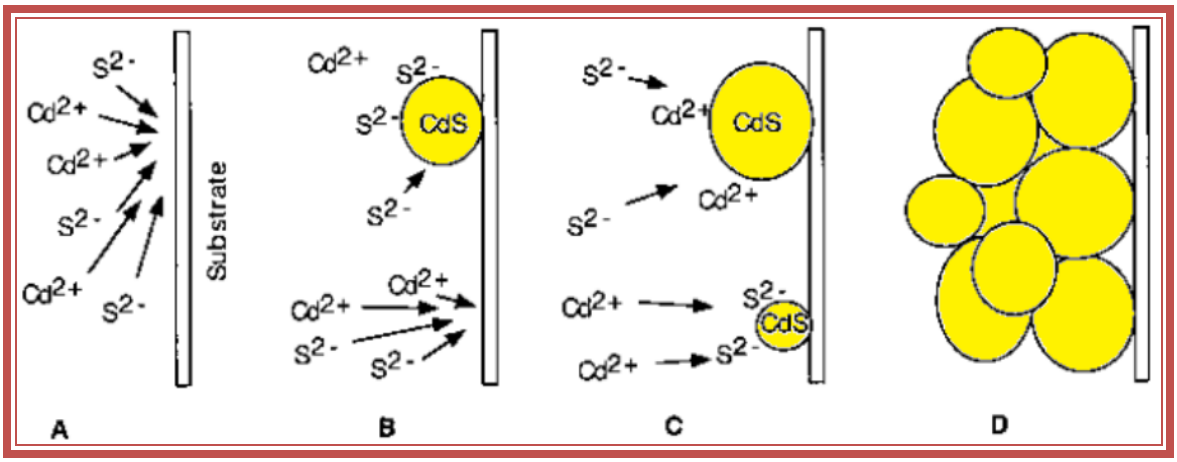
فأيونات S^{-2} يمكن أن تتشكل بعدة طرق بما في ذلك تحلل الثوريا بواسطة محلول مائي قاعدي[22].

$$(NH_2)_2\ CS + 2OH^- \longrightarrow CN_2H_2 + 2H_2O + S^{-2} \qquad (2.\ II)$$

التحكم في معدل التفاعل يسمح بالحصول على تركيز أيونات S^{-2} عند أدنى مستوى ممكن باستخدام درجات حرارة منخفضة ودرجة حموضة منخفضة نسبيا.

إذا حدث التفاعل في محلول قاعدي لتحليل الثوريا لإنتاج الكبريتيد، فاختيار العامل المعقد مثل (NH_4OH) ضروري للحفاظ على أيونCd^{+2} في المحلول بشكل معقد، وفي نفس الوقت لمنع ترسيب هيدروكسيد الكادميوم $Cd(OH)_2$ في المحلول[27].

كما يمكن كذلك التحكم في معدل تشكيل CdS بشكل جيد.



الشكل (II-2): رسم تخطيطي يمثل المراحل المحتملة لآلية ترسيب أيون بأيون[24].

(A): انتشار أيونات Cd و S حول الركيزة.

(B): توضع أيونات Cd و S يسهل تشكيل CdSعلى الركيزة.

(C): نمو بلورات CdS. نتيجة تفاعل ايونات S و Cd .

(D): استمرار نمو بلورات CdS، التي تتماسك ببعضها البعض من خلال قوى Van der Waals (أو تتفاعل كيميائيا).

ب. آلية مجموعة هيدروكسيد:

عادة اثناء عملية الترسيب الكيميائي يكون تعقيد العنصر ضروري وذلك لمنع ترسيب $Cd\ (OH)_2$ وهو تفاعل وسيط مهم في عملية الترسيب الكيميائي.

إذا لم يكن تركيز المعقد عاليًا بما فيه الكفاية لمنع ترسيب$Cd\ (OH)_2$ تمامًا، يمكن عندئذ تكوين كمية صغيرة نسبيًا من $Cd\ (OH)_2$ كمادة غروانية عالقة وليس كراسب مرئي عديم اللون[23].

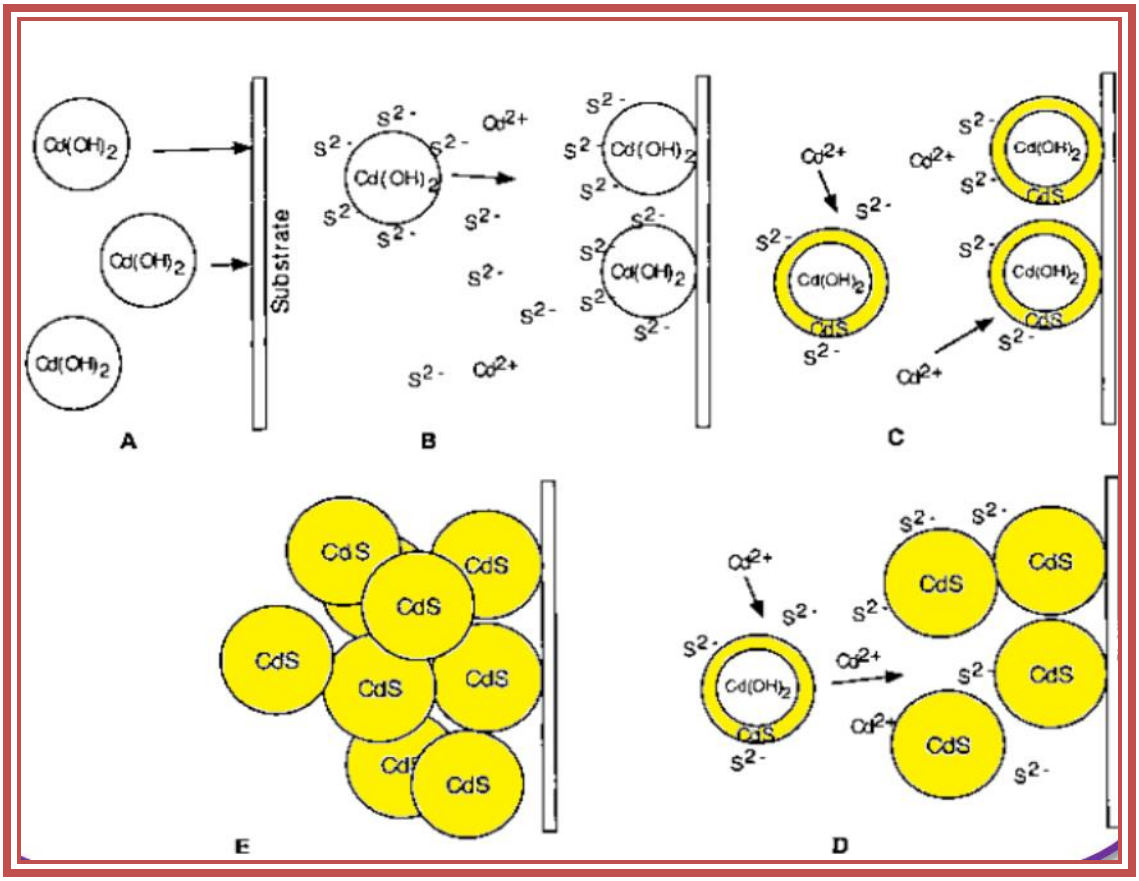
بعد ذلك يتم تشكيل CdS عن طريق تفاعل أيونات S^{-2} المتحررة ببطء مع $Cd\ (OH)_2$ [22]:

$$Cd^{+2} + 2OH^- \longrightarrow Cd\ (OH)_2 \qquad (3.\ II)$$

تليها:

$$Cd\ (OH)_2 + S^{-2} \longrightarrow CdS + 2OH^- \qquad (4.\ II)$$

التفاعل (4-II) محقق لأن K_{SP} (CdS) $=10^{-28}$ أصغر بكثير من $KSP(Cd(OH)_2 = 2. 10^{-14}$,
بعبارة أخرى نقول أن الطاقة الحرة لتشكل CdS أكبر بكثير من تلك لـ $Cd(OH)_2$، أي أن الكبريت سيحل محل الهيدروكسيد بسهولة في حالة الكادميوم (Cd).



الشكل (3-II): رسم تخطيطي يمثل المراحل المحتملة لآلية هيدروكسيد[24].

(A): انتشار جزيئات الهيدروكسيد حول الركيزة.

(B): تتفاعل جزيئات الهيدروكسيد مع أيونات الكبريت S (إما أن تتولد متجانسة في محلول أو تحفز بواسطة سطح الهيدروكسيد). ينتج عن هذا التفاعل تبادل هيدروكسيد بالكبريت.

(C): حدوث التفاعل بين جزيئات الهيدروكسيد المرتبطة بالسطح والمنتشرة في المحلول.

(D): بداية التحام بلورات الـ CdS ببعضها لتشكيل غشاء رقيق.

(E): تشكل الغشاء الرقيق وعادةً فإن الجسيمات غير الملتحمة سوف تتجمع ثم تترسب في المحلول.

ج-آلية العنقود:

في هذه الآلية لا يتفاعل الأيون الحر Cd^{+2} أو S^{-2} بشكل مباشر حيث يتم تكوين مرحلة وسطية يتشكل فيها مركب وسيط مع كاشف "تشكيل الأيون "[28،29].

فاستمرار ترسيب CdS في حمام من الثوريا يتم وفق للتفاعلات المرحلية التالية [23].

$$Cd(OH)_2 + (NH_2)_2CS \rightleftharpoons Cd(OH)_2.SC(NH_2)_2 \qquad (5.\ II)$$

حيث $Cd(OH)_2$ هو جزيئي المرحلة الوسطية ويمكن أن يتحلل إلى CdS [21]:

$$Cd(OH)_2.SC(NH_2)_2 \longrightarrow CdS + CN_2H_2 + 2H_2O \quad (6.\ II)$$

أي أن الرابطة بين S وC من الثوريا تنكسر ليرتبط S^{-2} مع Cd^{+2} [23].

د-آلية التحليل المعقدة:

اقترحت هذه الآلية في حالات التعقيد القوي بين مركب شالكوجني (مصدر S^{-2}) وايون المعدن، يفترض ان الرابطة الثانوية الضعيفة تنكسر بسهولة أكثر من رابطة (المعدن -شالكوجين) القوية جدا وبالتالي فان الأنواع المعقدة كيميائيا والتي تحتوي على كل من المعدن والكبريتيد سوف تتحلل لتشكيل الكبريتيد الثنائي[30].

II-2-4 المواد التي يمكن أن ترسب بطريقة الحمام الكيميائي CBD :

للحصول على غشاء رقيق باستعمال طريقة الحمام الكيميائي، يجب أن يحقق الشروط التالية [19،23] :

1. يمكن تشكيل المركب عن طريق الترسيب البسيط، عموما يرتبط هذا الترسيب بتكوين مركب متكافئ يتكوّن من تفاعل أيوني.
2. يجب أن يكون المركب نسبيا غير قابل للذوبان في المحلول المستخدم.
3. يجب أن يكون المركب مستقراً كيميائياً في المحلول.
4. إذا كان التفاعل يتم بواسطة الأيون الحر (أيونS^{-2} في ترسيب الـ CdS) يجب أن يكون تحرير هذا الأيون بطيء نسبيا (لمنع الترسيب المفاجئ).

II-2-5 العوامل المؤثرة على عملية الترسب :

العوامل المختلفة التي تؤثر على عملية الترسيب في طريقة الحمام الكيميائي CBDهي:

II-2-5-1 تركيز المواد المتفاعلة :

يزداد معدل الترسيب (سمك مادة الغشاء) بزيادة التركيز الأيوني للمواد المتفاعلة ولكن عند التركيزات المرتفعة يصبح الترسيب في المحلول سريعًا جدًا، مما يؤدي إلى انخفاض سمك الغشاء.

II-2-5-2 عامل التعقيد :

تؤثر طبيعة العوامل المعقدة على تشكيل الأغشية الرقيقة وكذلك النواتج النهائية حيث ينخفض تركيز أيون المعدن مع زيادة تركيز أيونات المعقد، ونتيجة لذلك يتم تقليل معدل التفاعل ومن ثم الترسيب مما يؤدي إلى زيادة سمك الغشاء الناتج[31].

II-2-5-3 درجة حرارة التفاعل :

عند زيادة درجة الحرارة يزيد تفكك المعقد، كما تزيد الطاقة الحركية لجزيئاته مما يؤدي إلى تفاعل أكبر بين الأيونات، سيؤدي ذلك إلى زيادة أو نقصان سمك الأغشية [31]، اعتمادًا على مدى التشبع الفائق للمحلول[24].

II-2-5-4 درجة حموضة التفاعل :

ليصبح المركب المعدني أكثر استقرارًا يجب أن يكون الوسط التفاعلي قاعدي، مما يقلل من توفر أيونات معدنية حرة. هذا سوف يقلل من معدل التفاعل مما يؤدي إلى زيادة سمك الغشاء.

II-2-5-5 مدة التفاعل:

يزداد سمك الأغشية الرقيقة المحضرة بتقنية الترسيب بالحمام الكيميائي بزيادة مدة الترسيب وبصفة عامة، فإن تشكل الأغشية الرقيقة لأنصاف النواقل بنوعية جيدة تتم بمعدل تفاعل بطيء (تفاعل معقد).

II-2-5-6 الركائز:

وجود الشوائب على سطح الركيزة يؤثر سلبا على جودة الغشاء الذي يتم ترسيبه وبالتالي يجب تنظيف سطح الركيزة جيدا، ويعد أول خطوة مهمة في عملية ترسيب الأغشية الرقيقة.

لوحظ أن البعد بين الركائز له تأثير على سمك الغشاء، وان الحالة المثالية هو استعمال ركيزة واحدة في الحمام.

- عندما تكون الركيزة فوق الهدف مباشرة نحصل على اعلى تموضع لبلورات مادة الغشاء ويكون أكثر سمكا.
- إذا كان جزء الركيزة المغمور في محلول صغير نسبيا نحصل على أغشية منشطة السماكة بشكل تقريبي[32].

الزيادة في تسخين الركيزة قد يسبب إعادة تبخر الغشاء بعد تشكله أما في الحالة التي يكون فيها درجة حرارة الركيزة مرتفعة نسبيا وبشكل كاف فإن الذرات تمتلك طاقة حركية كافية لتعديل مواضعها على الركيزة بحيث تتوزع بشكل متجانس.

II-2-6 مزايا طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي [33] :

1. تقنية ممتازة لتحضير البلورات النانوية.

تقنية بسيطة مقارنة مع التقنيات الأخرى حيث لا تحتاج تجهيزات معقدة أو ذات قدرة عالية.

2. تعد طريقة اقتصادية لقلة تكلفة الأجهزة المستعملة في تحضي الأغشية مقارنة بتقنيات ترسيب أخرى.

3. تمتاز الأغشية المرسبة بهذه الطريقة بالتجانس وبالتصاقها القوي بالقاعدة عند توفر الظروف الملائمة، كما تستعمل هذه الطريقة في تحضير أغشية بمساحات كبيرة أكثر مما توفره الطرق الأخرى[34].
4. تتطلب درجة حرارة ترسب منخفضة نسبيا[35].
5. تعد طريقة ملائمة لتحضير أكاسيد وكبريتات المواد.

II-2-7 عيوبها :

1. ليس من السهل تطعيم أغشية نصف الناقل النقي أثناء تشكل الغشاء الرقيق.
2. عند استخدامها لترسب المركبات الثلاثية أو المركبات متعددة المكونات سيكون من الصعب التحكم في العناصر المتفاعلة.
3. يتم تقييد اختيار الركيزة في CBD حيث أن هناك إمكانية تفاعل الركيزة مع خليط التفاعل. لذلك يجب اختيار ركائز من مواد خاملة مثل الزجاج أو SnO_2 / ITO...، لا تتفاعل مع المحلول [24].
4. في حالة الغشاء متعدد الطبقات فيجب التأكد من عدم ذوبان أو تفاعل الطبقة الأولى في المحلول الثاني.
5. لا يمكن استخدام هذه الطريقة لترسيب المواد السميكة جداً. علاوة على ذلك في الغطس المتكرر فإن فرص انفصال الأغشية العالية [31].

خلاصة الفصل:

تضمن هذا الفصل دراسة عامة حول الأغشية الرقيقة من حيث مفهومها ومراحل تشكلها واستخداماتها تطبيقاتها. كما تم التعرض لتقنيات الترسيب بنوعيها الفيزيائية والكيميائية وتشمل هذه الأخيرة عدة طرق من بينها طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي المستعملة في هذه الدراسة مع ذكر مزايا وعيوب هذه الطريقة.

مراجع الفصل الثاني

[1] K. D. leaver, "ThinFilm", Wykecham Publications London (L.T. D), London, (1971).

[2] O. Daranfad, " Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique", Thèse de Magister, Université Constantine, (2010).

[3] K.D.LEAVER," Thin Films", Wykeham Publications London (L.T.D) London, (1973).

[4]J. R. SON, "Thin film Technologies ", 2nded, (1986).

[5] F. J. Yusta, M. L. Hitchman and S. H. Shamlin,"CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electro-chemical applications", Master.chem, Vo17, P. 1421, (1997).

[6]N. S. Kozhevnikova, A. S. Vorokh, A. A. Uritskaya, Russian Chemical Reviews 84 (3) 225 - 250 (2015).

[7]L. Eckortova, "Physics of Thin Film", Plenum press, (1977).

[8]S. Hariech, " Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)", thèse de magister, Université Mentouri Constantine, Algeria, (2009).

[9]K. L. CHOPRA,"Thin Film phenomena", McGraw-Hill Book Co, New York, (1969).

[10] R. Bachelet, " Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitement thermiques", Thèse de Doctorat, Université Limoges, (2006).

[11]H. Frey and H. R. Khan, «Handbook of thin Film technology", springer, Germany, P 225-251, (2015).

[12] ر. س. صبري و س. ن. تركي، " تحضير ودراسة بعض الخواص الكهربائية لأغشية SnO2 عند درجات حرارة ترسيب وتلدين مختلفة"، مجلة جامعة الأنبار للعلوم الصرفة، العدد الأول المجلد الثالث، (2009).

[13]A. S. Jabbar, " A Study of Some Physical Properties of (CdS) Films deposited by locally fabricted D. C. Sputtering", University of Technology Iraq, (2006)

[14] J.Hiie, T.Dedova, V.Valdna, k.Muska, Thin Solid Films, 511-512, P.443-447(2006)

[15]L. Baghriche, "Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc et sulfure de zinc préparées par Spray Ultrasonique", Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri, (2015).

[16] R. S. Mane, C. D. Lokhande, Mater. ChemPhys, 65 (2001).

[17] K. L. CHOPRA, and S.R. DAS, "Thin Films Solar Cells", plenum press, New York, USA, (1979).

[18] S. Djebbar," Effet de la température de recuit sur les propriétés physiques des couches minces de sulfure de plomb PbS élaborées par bain chimique", Thèse de Magister Université Frères Mentouri Constantine, (2015).

[19] S.G.Mokrushin,Y.V.Tkachev,Kolloidn Zh.23,P.438 (1961) .

[20] H.Uda,H.Taniguchi,M.Yoshida,T.Yamashita,the Japanese journal of applied physics,17,P.585 (1978) .

[21] R. Zhai, S. Wang, H. Yan Xu, H. Wang, H. Yan, Materials Letters, 59, P. 1497-1501, (2005).

[22] G. Hodes, "Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films", Marcel Dekker, New York, P.49-146, (2002).

[23] H. Moualkia,"Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmiunCdS", Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine, (2010).

[24] M. Lakshmi, "studies on chemical bath deposited semiconducting copper selenide and iron sulfide thin films useful for Photovoltaic application", Thèse de Doctorat,CochinUniversité of science and Technology, Cochin -682 022, India,P.18-31, (2010).

[25]R. Ortega- Borges, D Lincot, journal of the electrochemical society, 140, P. 3464, (1993).

[26]J. M. Dona, J. Herrero, of the electrochemical society, 144, P. 4081, (1993).

[27]A. Beggas, B.Benhaoua, A. Attaf and M. S. Aida , Growth study of CdS thin films deposited by chemical bath, Elsevier Optik, 127, P. 08423-8430, (2016).

[28] داخل عباس عبد زيد، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية كبريتيد الكادميوم CdSالنقية والمطعمة بالليثيوم والالمنيوم المحضر بطريقة الحمام الكيميائي، رسالة ماجستير، جامعة القادسية (2017).

[29]A. Antony, "Preparation and Characterization of Certain (II-VI) Semiconductor thin films and transparent conducting oxides", These of DoctoratUniversity of Science and Technology. India, (2004).

[30]S. Hariech, " Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)", thèse de magister, Université Mentouri Constantine, Algeria, (2009).

[31] L. Beddek, "Elaboration et caractérisation des Couches Minces PbS Destinées aux Détecteurs Infrarouges", Thèse de Doctorat Université Frères Mentouri, Constantine, (2015).

[32]E. Cetinorgy, S. Gold Smith, R. L. Boxman, " Influences of Annealing on the physical properties of filtered vacum are deposited in the oxide thin film", journal of noncrystllinesolide, vol.353, p. 25-5, 2602, (2007).

[33]P. K. Nair, M. T. SNair, the journal of physisdappliedphysis, 23. P.150, (1990).

[34] F.C. Meldrum, J.Flath, W.Knoll, the journal of materials chemistry, 9,P.711 (1999).

[35]E. çetinörgü ,C.Gümüş,R.Esen,Thin Solid Films ,515,P.1688-1693 (2006).

الفصل الثالث

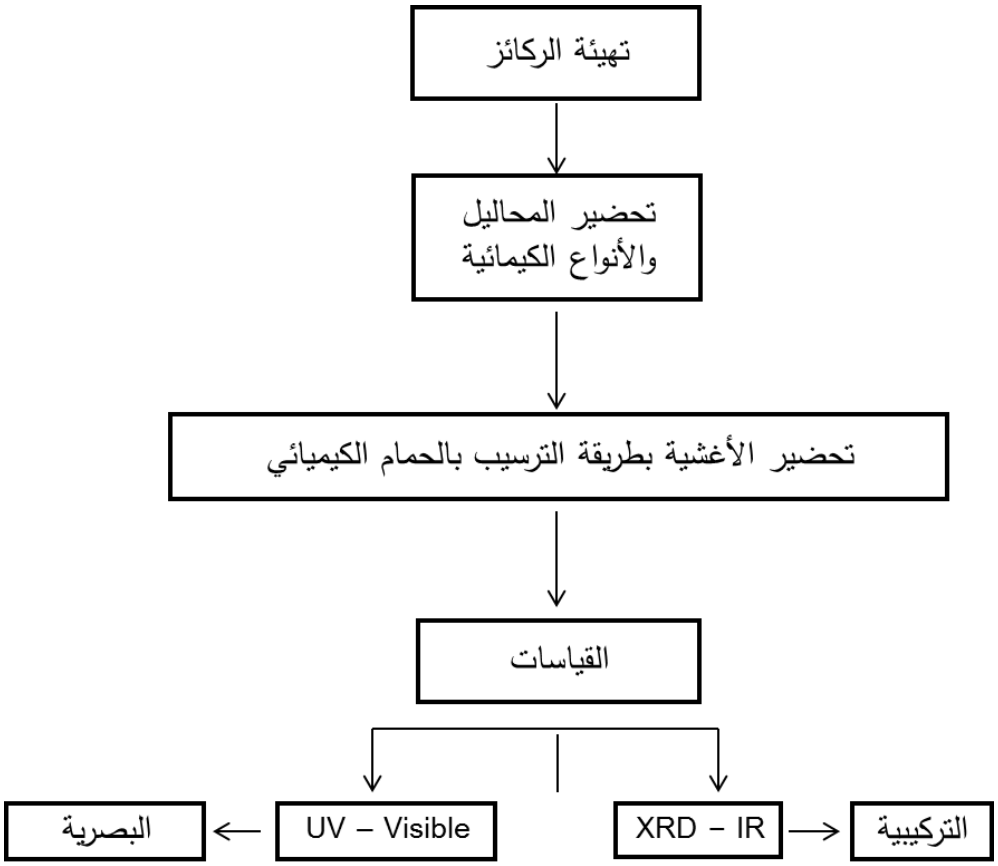
التركيب التجريبي وطرق المعاينة

تمهيد

يتضمن هذا الفصل وصفا دقيقا لطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي المستعملة في تحضير عينات أغشية من كبريتيد الكادميوم CdS مرسبة على ركائز زجاجية عند درجة حرارة ثابتة وفي أزمنه ثابتة ولمرات متعددة. انطلاقا من وصف الخطوات التجريبية التي مرت بها العملية للحصول على غشاء ذي مواصفات جيدة، كما سيتم التطرق للأجهزة المستعملة (التقنيات)في عملية فحص وتشخيص هذه الأغشية.

تقنيات تحليل الطبقات الرقيقة تسمح بالتعرف على خصائص هذه الأغشية المترسبة وكذا معرفة بعض الثوابت المميزة لها.

نوجز أهم المراحل المتبعة في هذا الفصل فيما يلي:



الشكل **(III -1)** مخطط يوضح المراحل المتبعة في الجزء العملي

III-1 العمل التجريبي:

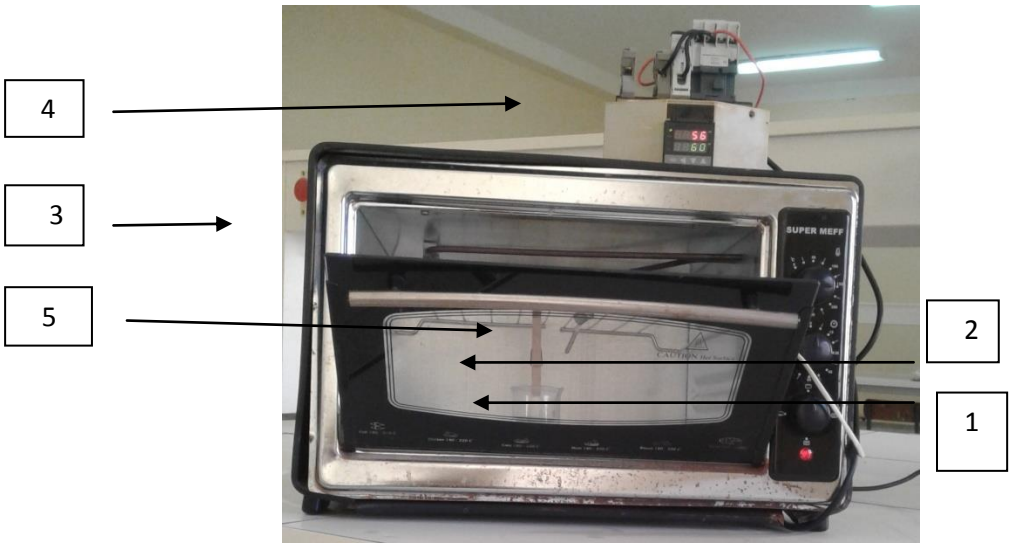
III-1-1 منظومة الترسيب بالحمَام الكيميائي:

إن الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD) هو تقنية يتم فيها ترسيب الأغشية الرقيقة على ركائز مغمورة في المحاليل المخففة المحتوية على أيونات معدنية ومصدر من الشالكوجين [1].

يحدث التفاعل بين المصادر المنحلة، بشكل عام في محلول مائي عند درجة حرارة منخفضة (<90 درجة مئوية)، حيث يستخدم عامل معقد للحد من التحلل السريع وللتحكم في آلية التحول الكيميائي، هذا التحول يتم في وسط قد يكون قاعديا أو حمضيا.

تجدر الإشارة إلى أنه يحدث تشكل الغشاء الرقيق على الركيزة عندما يكون جداء المنتج الأيوني أكبر من جداء منتج الذوبان [2].

تم إنجاز هذا العمل بواسطة تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD)وهي عبارة عن تركيب مكون من عدة أجهزة بسيطة كما موضح في الشكل (III-1) التالي:



الشكل **(III -2)**: البروتوكول التجريبي لترسيب أغشية رقيقة بواسطة "تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي"

يحوي هذا التجهيز على:

1. **حمام كيميائي**: وهو عبارة عن بيشر يحوي (العامل المعقد ـ وسيط التفاعل ـ المصادر).
2. **حامل الركيزة (ماسك)**: وهو عنصر تثبيت الشريحة في وضعية عمودية.
3. **مصدر حراري**: وهو فرن عادي لتسخين المحلول.
4. **جهاز تسجيل درجة الحرارة**: يعمل على تثبيت درجة حرارة المحلول وتعديلها.
5. **مسبار حراري**: يستعمل لتعيين درجة حرارة المحلول.

III-1-2 تهيئة الركائز:

استخدمت في هذا العمل التجريبي ركائز زجاجية من نوع: (Glass Slide Ref: 217102) أبعادها mm^3 (76×26×1.2)، كما هي موضحة في الشكل، حيث يعد اختيار نوعية الركيزة من بين أهم العوامل التي تساهم في نجاح عملية الترسيب، أن اختيار هذا النوع من الركائز راجع إلى وفرة هذا الزجاج

في السوق المحلية وتكلفته المنخفضة، كما يحافظ على الخصائص الضوئية للطبقة الرقيقة لأنها تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي [3].

الشكل **(III -3):** الركائز الزجاجية المستعملة.

وللحصول على غشاء رقيق ذو التصاق جيد وسمك موحد ومتجانس يتم:

- يتم تنظيف الركائز الزجاجية للتخلص من الشوائب والمواد العالقة لان وجود هذه الشوائب يؤثر في خواص الطبقات المحضرة لتكون جاهزة للاستعمال قبل البدء بعملية الترسيب.
- غسل الركائز جيدا بالماء المقطر للتخلص من العوالق الناتجة عن العوامل الجوية.
- تجفيف الركيزة مع تجنب اللمس المباشر لها.

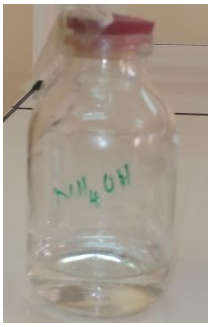
III-1-3 تحضير الأنواع والمحاليل الكيميائية:

III-1-3-1 الأنواع الكيميائية:

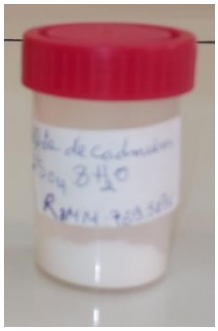
للحصول على أغشية CdS مرسبة على ركائز زجاجية، ومن أجل هذا تم تحضير الأنواع الكيميائية التالية:

- **كلوريد الكادميوم ($CdCl_2$):** وهو مصدر شاردة الكادميوم Cd^{2+} ويعتبر نوعا كيميائيا معدنيا على شكل بلورات(مسحوق) بيضاء، وهو سريع الذوبان في الماء ويتواجد في المخبر على شكل كلوريد الكادميوم المائي($3CdCl_2.8H_2O$) كتلته المولية(g/mol)769.57.
- **الثوريا($CS(NH_2)_2$):** وهو مصدر شوارد الكبريتيدS^{-2} ويكون على شكل بلورات بيضاء لامعة سريعة الذوبان في الماء لها كتلة مولية قدرها ($g.mol^{-1}$) 76.
- **الأمونياك (NH_4OH):** وهو محلول مائي يتم الحصول عليه من انحلال غاز النشادر NH_3 في الماء.
- **الماء المقطر(H_2O):** وهو نوع كيميائي مذيب جيد ويستعمل في تحضير المحاليل الكيميائية.

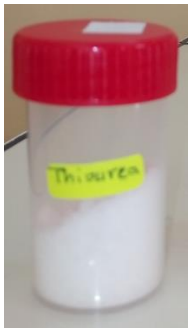
الماء المقطر



الأمونياك



كلوريد الكادميوم



الثوريا

الشكل **(III -4):** الأنواع الكيميائية المستعملة في التجربة

III-1-3-2 المحاليل الكيميائية:

- **الأدوات والأجهزة المستعملة لتحضير المحاليل الكيميائية:**

الماء المقطر-الأمونياك -الثوريا ـ كلوريد الكادميوم - بياشر مختلفة السعة - ميزان الكرتوني - مخلاط مغناطيسي- أنابيب اختبار مدرجة بسعات مختلفة 8ml- 50ml

*باستعمال الميزان الإلكتروني تم تحضير:

-6عينات متماثلة الكتلة من $CdCl_2$ حيث كتلة كل عينة m=0.16 g

-6عينات متماثلة الكتلة من الثوريا حيث : m=0.38g

*تم تحضير المحاليل الكيميائية للمصادر (الأنواع الكيميائية) ومن ثم تحضير محلول الحمام الكيميائي بحجم كلي قدره 50ml وفقا لخطوات العمل التالية:

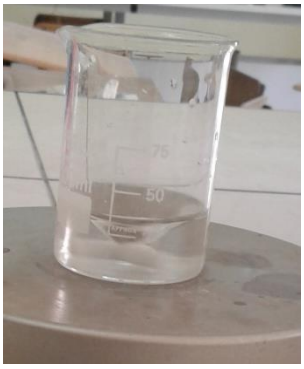
أ- تم تحضير6 بياشر متماثلة تحوي محلول $CdCl_2$ حيث:

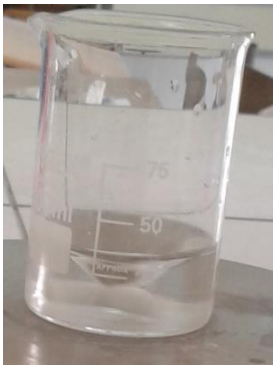
* تم إذابة كتلة من كلوريد الكاديوم الصلب قدرها 0.16g في حجم من الماء المقطر قدره 20ml، وضع البيشر على المخلاط المغناطيسي (مدة 10 min) قصد الحصول على الذوبان التام لكلوريد الكادميوم ومن ثم تجانس المحلول فنحصل على محلول مائي ذي لون شفاف.

*تضاف قطرات من الأمونياك تدريجيا لمحتوى البيشر فيتغير لون المحلول إلى الأبيض، نستمر في إضافة الأمونياك مع استمرار التحريك حتى الحصول على اللون الشفاف الأصلي للمحلول. نجد أن (حجم الأمونياك المضاف هو1.4ml).

الشكل أدناه يبين تغيرات لون المحلول قبل وبعد إضافة الأمونياك:

1. قبل إضافة الأمونياك.
2. أثناء إضافة الأمونياك.
3. بعد إضافة حجم من الأمونياك قدره (1.4ml).





1 2 3

الشكل **(III -5)**: تغيرات لون محلول $CdCl_2$ قبل واثناء وبعد إضافة الأمونياك.

ب- تم تحضير 6 محاليل كيميائية للثوريا متماثلة التركيز حيث:

تم إذابة كتلة من الثوريا قدرها m= 0.38 g في حجم من الماء المقطر قدره 20ml، ثم وضع البيشر على المخلاط (لمدة 10 min) قصد الحصول على محلول متجانس وضمان الذوبان لكتلة الثوريا في الماء المقطر.

III-1-4 تحضير الأغشية:

للحصول على أغشية رقيقة من CdS:

أ- تم تحضير 6 محاليل كيميائية جديدة متماثلة حيث:

*يتكون كل محلول من (محلول $CdCl_2$ بمعية الأمونياك بحجم كلي قدره 21.4ml والمحضر سابقا+ محلول الثوريا + ماء مقطر).

* تم الحصول على حجم كلي (50ml) في كل بيشر من البياشر الستة ثم يتم وضعه فوق المخلاط المغناطيسي مدة 10 min للحصول على التجانس التام للمزيج.

III-1-5 الشروط التجريبية المتبعة في عملية الترسيب:

في الجزء العملي: تم ترسيب 3عينات من أغشية CdS وفقا لشروط تجريبية ثابتة وهي كالتالي:

- درجة حرارة الترسيب:$T=70\ ^0C$.
- زمن الترسيب:$t= 1\ h$.
- تركيز محلول كلوريد الكادميوم مقدار ثابت.
- تركيز محلول الثوريا مقدار ثابت.

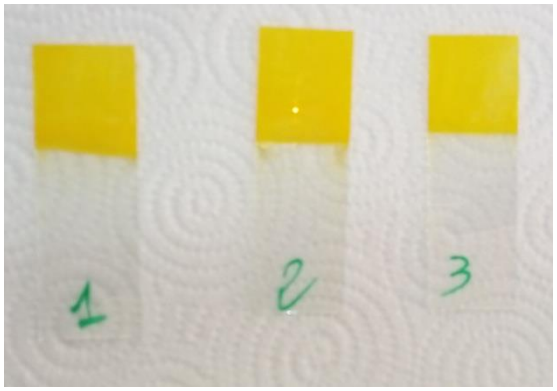
الخطوات التجريبية:

التجربة الأولى(CdS1): تغمس الركيزة الزجاجية (المثبتة بواسطة ماسك) بوضعية عمودية في المحلول، لتوضع بعدها في الفرن لمدة ساعة واحدة تحت درجة حرارة 70^0 C.عند الوصول للزمن المطلوب

يتم سحب الشرائح حيث تشطف بالماء المقطر قصد إزالة العناصر غير الملتصقة جيدا ثم تجفف بمجفف خاص (هواء بارد) وهذا للحصول على طبقة متجانسة.

التجربة الثانية(CdS2): تغمس الركيزة الزجاجية (المثبتة بواسطة ماسك) بوضعية عمودية في المحلول، لتوضع بعدها في الفرن لمدة ساعة واحدة تحت درجة حرارة 70^0 C. عند الوصول لزمن الترسيب المطلوب يتم سحب الشرائح حيث تشطف بالماء المقطر قصد إزالة العناصر غير الملتصقة جيدا ثم تجفف بمجفف خاص (هواء بارد) وهذا للحصول على طبقة متجانسة، ثم نعيد غمس هذه الشريحة في بيشر يحتوي على نفس مكونات المحلول المستعمل في المرة الأولى ثم توضع التركيبة في الفرن لمدة قدرها ساعة تحت درجة حرارة 70^0 C ثم نعيد سحب الشريحة حيث تشطف بالماء المقطر قصد إزالة العناصر غير الملتصقة جيدا ثم تجفف بمجفف خاص (هواء بارد) وهذا للحصول على طبقة متجانسة.

التجربة الثالثة (CdS3): تغمس الركيزة الزجاجية (المثبتة بواسطة ماسك) بوضعية عمودية في المحلول، لتوضع بعدها في الفرن لمدة ساعة واحدة تحت درجة حرارة 70^0 C. عند الوصول لزمن الترسيب المطلوب يتم سحب الشرائح حيث تشطف بالماء المقطر قصد إزالة العناصر غير الملتصقة جيدا ثم تجفف بمجفف خاص (هواء بارد) وهذا للحصول على طبقة متجانسة، نعيد نفس الخطوات مرتين لنفس الشريحة في محلولين يحتويان نفس التركيبة.



الشكل **(III -6)**: شرائح CdS المتحصل عليها بطريقة الحمام الكيميائي.

*تجدر الإشارة أنه يمكن حساب تركيز محلول مائي باستعمال العلاقة [4].

$$C = \frac{m}{M.v_t} \qquad (1–III)$$

حيث:

C : التركيز المولي للمحلول المائي ($mol.l^{-1}$).

m : كتلة النوع الكيميائي المذاب (g).

M: الكتلة المولية للنوع الكيميائي ($g.mol^{-1}$).

v_t: حجم الوسط التفاعلي (l).

III-2 طرق المعاينة:

يعد اختيار التقنية المناسبة لتحضير الأغشية الرقيقة عملا أساسيا في صناعة أغشية دقيقة ومثالية، كما تعتبر طرق معاينة الأغشية الرقيقة أنجع الأساليب التي تمكننا من معرفة العديد من الثوابت المميزة لهذه الأغشية نذكر منها:

*حيود الأشعة السينية (XRD) تستعمل لدراسة الخصائص البنيوية.

*مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) لتحديد العناصر المركبة للمادة.

*مطيافية الأشعة (فوق البنفسجية – المرئية) (UV. VIS) تستعمل لدراسة الخصائص الضوئية.

III-2-1 الخصائص البنيوية:

تتم دراسة الخصائص البنيوية للطبقة الرقيقة عن طريق انعراج الأشعة السينية على هذه المواد، وذلك بهدف توضيح بنيتها وكذلك المستويات المفضلة وأيضا معرفة ثوابت خلية الوحدة لهذه الطبقات الرقيقة وحجم البلورات. كما تسمح بالحصول على معلومات حول بنية المادة مثل دراسة حالة الإجهاد المطبقة على الطبقات الرقيقة.

III-2-1-1 حيود الأشعة السينية

اكتشفت الأشعة السينية سنة 1895 من قبل العالم الفيزيائي رونتيجن (Rontegen) [5]، وتأكدت طبيعتها الموجية سنة 1912 وذلك عندما أجريت أولى تجارب الانعراج في الأجسام البلورية التي قام بها الفيزيائي الألماني ماكس فون لاوا (M.V. Laue) ، ليثبت من خلالها أن الأشعة السينية ذات طبيعة كهرومغناطيسية [5]. مما أدى إلى معرفة انتظام مواضع الذرات في البلورات وتمييزها عن المواد غير المتبلورة.

وفي سنة 1913 تمكن الفيزيائي البريطاني (ويليام هنري براغ) (W. H. Brag) وابنه وليام لورينس (W.L.Brag) من صياغة قانون الحيود في البلورات والذي يعرف باسم قانون براغ [6].

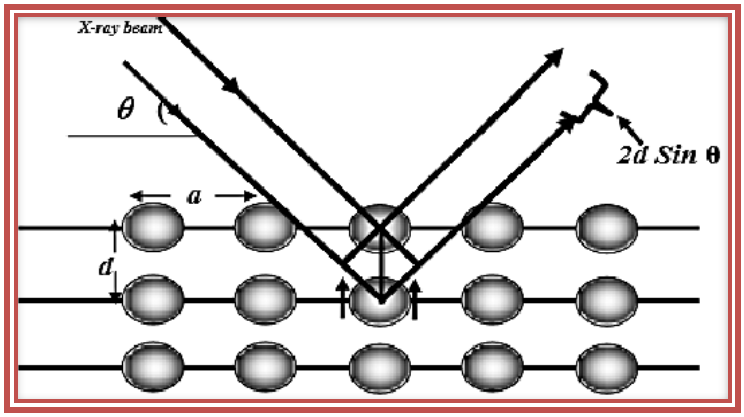
*أصبحت منطقة الأشعة السينية من الطيف الكهرومغناطيسي لها طول موجي من 0.1Å إلى 100Å ولدراسة البنية البلورية تستعمل الأشعة السينية ذات طول موجي في المجالÅ (0.5, 2.5) [7].

وبفضل خواص هذه الأشعة المميزة استخدمت وبشكل واسع في الكثير من المجالات ولاسيما في الطب والصناعة والزراعة والبيئة وتأمين المطارات [5] وعلم البلورات [7].

III-2-1-1-1 مبدأ حيود الأشعة السينية

يعتمد مبدأ حيود الأشعة السينية على توجيه حزمة أحادية الطول الموجي من الأشعة السينية على المادة حيث ينعكس جزء من هذه الأشعة من قبل مستوياتها الذرية.

إن مبدأ قياس حيود هذه الأشعة يعتمد على قانون براغ حيث يفترض أن الأشعة السينية تنعكس بانتظام على المستويات المختلفة للذرات في البلورة ووجد إن الأشعة المنعرجة توجد فقط في مواقع تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تداخلا بناء كما هو موضح في الشكل:



الشكل **(III -7)**: رسم تخطيطي يوضح المستويات البلورية لقانون براغ[8].

الشرط اللازم لحدوث هذا التداخل البناء يمثله قانون براغ الذي يعطى بالعلاقة [9].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \qquad \text{(2-III)}$$

حيث:

n : عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس .

θ: زاوية حيود الأشعة .

d_{hkl}: البعد بين مستويات الشبكة البلورية والتي تحددها قرائن ميلر (hkl).

λ: طول موجة الأشعة السينية (Å).

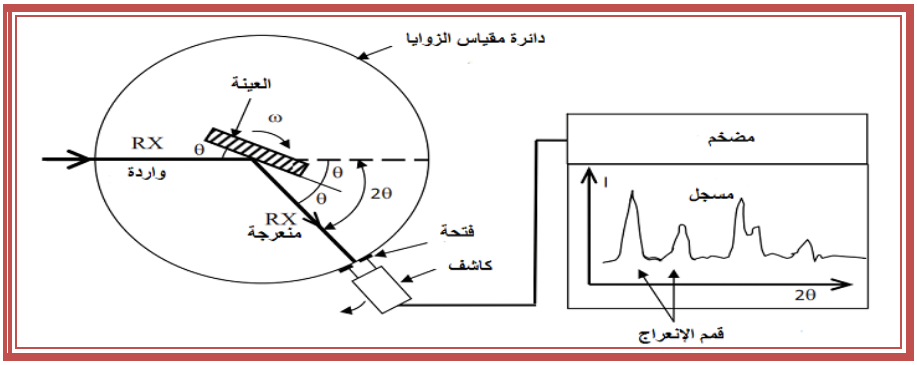
*تجدر الإشارة إلى أن حيود الأشعة السينية يعتمد على البنية البلورية للمادة المدروسة والطول الموجي للأشعة المستخدمة إذ يشترط الطول الموجي أن يكون مساويا أو مقاربا لثابت الشبكة [10].

III-2-1-1-2 جهاز انعراج الأشعة السينية

جهاز الانعراج الموضح في الشكل **(III -8)** يمكن من تسجيل شدة حيود الأشعة السينية بدلالة الزاوية (2θ) التي تمثل زاوية سقوط حزمة هذه الأشعة.

تسمح مخططات الانعراج هذه بدراسة عدد كبير من المعلومات حول الخصائص البنيوية والمجهرية للعينة منها بنية البلورة وحجم البلورة.

كما أن مواقع الزاوية لخطوط الانعراج تمكن من تحديد ثوابت الشبكة البلورية ومن ثم تتم دراسة مواضع هذه الخطوط التي تسمح بتعقب تغيرات ثوابت الشبكة للعينة كما يمكن حساب المسافة الشبكية من مواضع الزاوية لخطوط الانعراج.



الشكل **(III -8):** مخطط وظيفي لجهاز الانعراج[11].

شدة الخطوط ومواضعها للمواد الشائعة درست وأدرجت في قاعدة بيانات لتسهيل استخدامها، تقارن النتائج التجريبية المتحصل عليها مع نتائج قاعدة البيانات قصد تحديد طبيعة مركبات كل أطوار العينة [12].

*في هذه الدراسة تم استخدام جهاز من نوع:

(XRD Benchtop Powder Diffraction System)

كما هو موضح في الشكل:

الشكل **(III -9)**: جهاز انعراج الأشعة السينية.

III-2-1-1-3 المعلومات البنيوية:

أ – **ثوابت الشبكة**: إن مركب CdS والذي هو قيد دراستنا يمتلك بنيتين بلوريتين وهما:

1. البنية المكعبة:

لتكن أبعاد الشبكة (c, b, a)

* فان: (a=b=c) و بالتالي يمكن حساب ثابت الشبكة من خلال طيف الأشعة السينية بالعبارة [8،13].

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \qquad (3\text{-III})$$

2. البنية السداسية: يمكن حساب ثوابت الشبكة (a, b, c)

حيث (a=b≠c) بالعلاقة [13, 14].

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2+hk+l^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \qquad (4\text{-III})$$

hkl: قرائن ميلر.

d_{hkl}: البعد بين مستويين بلورين محددين بقرائن ميلر hkl.

ب-الحجم الحبيبي D:

يمكن حساب معدل الحجم الحبيبي D لأغشية CdS باستخدام علاقة شرر [15].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad (5\text{-III})$$

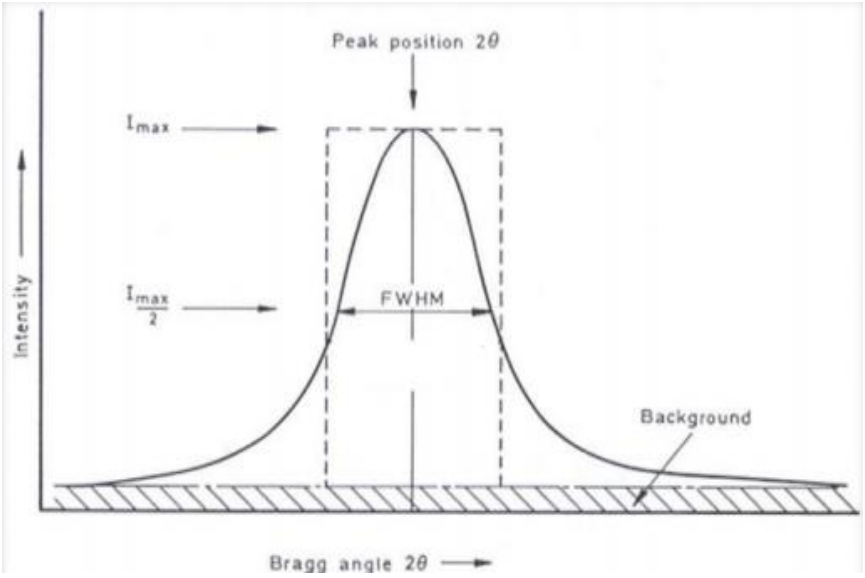
حيث:

λ : طول موجة الأشعة السينية (Å).

K : ثابت ومقداره 0.94.

θ: زاوية حيود الأشعة.

β: قيمة العرض عند منتصف الشدة العظمى (FWHM) وتحدد وفق الطريقة المبينة في الشكل أدناه:



الشكل **(III -10):** كيفية تحديد قيمة عرض منتصف الشدة العظمى.

جـ: كثافة الانخلاعات:

تمثل δ عدد خطوط الانخلاعات لوحدة المساحة في تلك البلورة وهي النسبة بين الطول الكلي لجميع خطوط الانخلاع وحجم البلورة.

*يمكن حساب كثافة الانخلاع δ بالعلاقة [16].

$$\delta = \frac{1}{D_{av}^2} \qquad (6\text{- III})$$

حيث:

D_{av}: الحجم الحبيبي المتوسط (Å).

III-2-2 الخصائص الضوئية

إن دراسة الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة تمكن من تحديد عدد كبير من الثوابت المميزة لهذه الأغشية [17].

كما تمتاز الأساليب الضوئية على الأساليب الكهربائية كونها غير متلفة وحساسة، ولهذا تم اختيارها لتحليل الأغشية الرقيقة وإعطاء قياسات النفاذية والانعكاسية بحيث تسمح هذه القياسات الطيفية بتحديد معامل الانكسار والفجوة الطاقية.

III-2-2-1 مطيافية الأشعة (فوق البنفسجية – المرئية) (UV-VIS)

لدراسة الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة يتم استعمال تقنية قياس التحليل الطيفي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي.

تعتمد هذه التقنية أساسا على دراسة وتحليل نتائج تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها حيث أن جزء من الشعاع الوارد يمتص أو ينفذ عبر العينة.

*إن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للذرات أو الأيونات أو الجزيئات فينتج عن ذلك انتقالا للإلكترونات من مستوى طاقوي أدنى إلى مستوى طاقوي أعلى[17،18].

حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي nm (380 – 780) والأشعة فوق البنفسجية nm (380-200) [19].

III-2-2-2 مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية

يشتغل جهاز التحليل الطيفي وفقا للخطوات التالية:

أ- ترسل حزمة من الأشعة انطلاقا من جهاز مضاعف الحزمة والذي يتكون أساسا من مصدر ضوئي مكون من مصباحين (التنغستن–الديوتريوم).

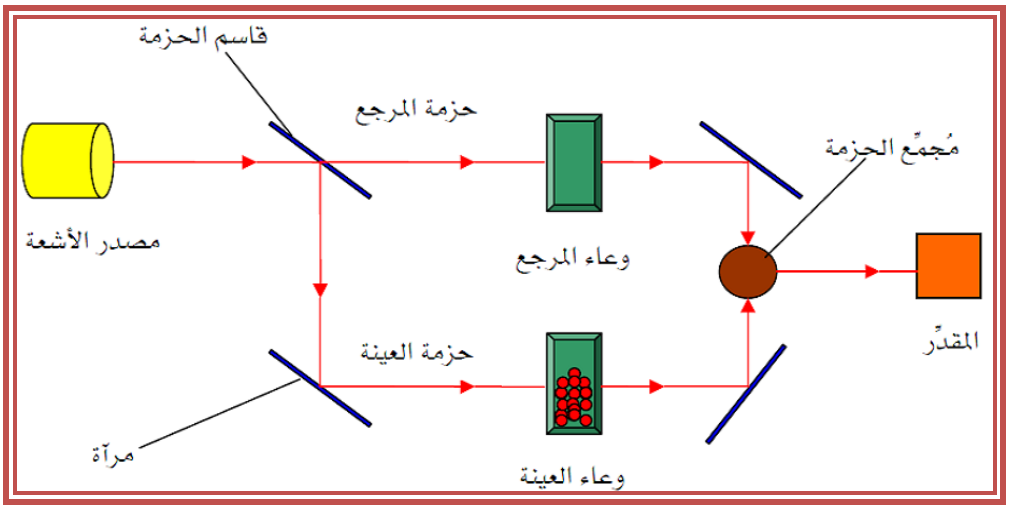
ب-تسلط هذه الأشعة على المادة المتواجدة في وعاء العينة.

ت-تمر حزمة الأشعة الناتجة عبر موحد للطول الموجي فتنتج حزمة من الفوتونات في كل مرة لها طول موجي معين.

ث-توجه هذه الحزمة من الفوتونات نحو مرآة نصف عاكسة لتنقسم إلى حزمتين إحداها تمر عبر العينة والأخرى توجه نحو مرجع (يكون عادة من الزجاج).

ج- توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها تبعا للطول الموجي [20،21].

ح- والشكل أدناه يعطي رسما تخطيطيا لمسار الأشعة داخل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجة.



الشكل **(III -11):** مسار الأشعة داخل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية [22].

*تم في هذه الدراسة استخدام جهاز التحليل الطيفي من نوع (Shimadz Model1800) في المنطقة الطيفية والتي من أجلها يمكننا رسم المنحنيات لتغيرات النفاذية الخاص بالعينة المدروسة.

الشكل**(III -12)**: جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS).

III-2-2-3 النفاذية T :

ان النفاذية T هي النسبة بين شدة الضوء النافذ (I_t) وشدة الضوء الوارد I_0 وهي ممثلة في العلاقة[2].

$$T = \frac{I_t}{I_0} \qquad (7\text{-III})$$

III-2-2-4 معامل الامتصاص α:

معامل الامتصاص α هو نسبة النقصان الحاصل في طاقة الإشعاع الوارد بالنسبة لوحدة المسافة، حيث يعتمد على طاقة الفوتونات الواردة (hυ) وخواص نصف الناقل [10،23].

يعطى قانون امتصاص الإشعاع بالعلاقة [2].

$$I_0 = I_t \exp(-\alpha d) \qquad (8\text{-III})$$

I_0 شدة الاشعاع الوارد (cd) .

I_t : شدة الإشعاع النافذ (cd) .

α : معامل الامتصاص (cm^{-1}) .

d : سمك الغشاء (nm) .

ويمكن كتابة العلاقة (III-8) بالعبارة (III-9) :

$$\alpha(cm^{-1}) = \left(\frac{1}{d}\right)\ln\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \qquad (9\text{-III})$$

حيث:

T النفاذية (%) .

*تجدر الإشارة أنه إذا كان:

1. $\alpha > 10^4 Cm^{-1}$: يكون الانتقال الإلكتروني مباشر.
2. $\alpha < 10^4 Cm^{-1}$: يكون الانتقال الإلكتروني غير مباشر [24].

III-2-2-5 الفاصل الطاقوي Eg:

إن الفاصل الطاقوي Eg هو الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل، وله قيم مختلفة حسب نوع نصف الناقل [25].

*يمكن حساب قيمة الفاصل الطاقي من خلال نموذج (Tauc) [25].

$$(\alpha\ h\upsilon)^2 = \alpha_0\ (h\upsilon - E_g) \qquad (10\text{ -III})$$

حيث:

α_0: معامل الامتصاص والذي من اجله تكون قيمة الامتصاص دنيا (cm^{-1}) .

hυ: طاقة الفوتون (eV) .

* من الممكن تحديد قيمة E_g بيانيا حيث: يرسم البيان $(\alpha\ h\upsilon)^2 = f(h\upsilon)$ البيان الموافق لتغيرات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون (hυ).

*نرسم مماس المنحنى ونمدده ليقطع محور (hυ) عند النقطة $((\alpha h\upsilon)^2=0)$

هذه النقطة التي إحداثياها:$(E_g= h\upsilon\ ,\ 0)$ أي فاصلة نقطة التقاطع تمثل قيمة الفاصل الطاقوي E_g للانتقال الإلكتروني المباشر المسموح [26].

III-2-2-6 طاقة أورباخ :

طاقة أورباخ هي مقدار فيزيائي مؤشر عن الاضطرابات الحاصلة في المواد [27]، وعن العشوائية والعيوب التي تنتج حسب الطريقة المستخدمة في الترسيب [23].

*تتعلق طاقة أورباخ بمعامل الامتصاص وفقا للعلاقة [28].

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(h\upsilon/E_u\right) \qquad (11\text{ -III})$$

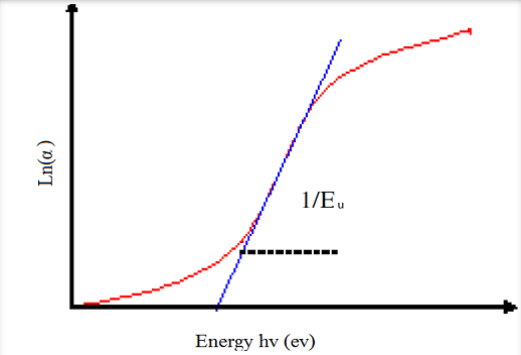
ويمكن كتابتها بالعلاقة:

$$\ln\alpha = \ln\alpha_0 + \left(h\upsilon/E_u\right) \qquad (12\text{ -III})$$

حيث:

α_0 معامل الامتصاص الذي من أجله تكون قيمة الامتصاص دنيا.

كما يمكن تحديد طاقة أورباخ (E_u) بيانيا باستغلال البيان $\ln\alpha = f(h\upsilon)$ فمقلوب الميل يمثل طاقة أورباخ(E_u).



الشكل (III -13): يمثل كيفية تحديد طاقة أورباخ.

III-2-3 الخصائص التركيبية:

III-2-3-1 مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

تعد الأشعة تحت الحمراء موجات كهرومغناطيسية أطوال موجاتها تنتمي للمجال (500–0.75) µm كما تعتبر من اسهل طرق التحليل المتبعة في المخابر، و هذا في ما يتعلق بالتحليل الفيزيوكيميائي للمواد حيث ترتكز تقنية FTIR على امتصاص جزيئات المادة للأشعة تحت الحمراء، ويتم تحويلها حسب تواترها الى طاقة اهتزاز او دوران، و بما ان طاقة الاهتزاز اكبر من الدوران، فان اي تغير في طاقة الاهتزاز يرافقه

عدد تغيرات في طاقة الدوران مما يؤدي الى انتاج عصابات امتصاص اهتزاز-دوران، حيث ينقسم مجال الاشعة تحت الحمراء حسب العدد الموجي الى [29]:

- أشعة تحت الحمراء القريبة (Near- IR):تتراوح أطوال موجاتها µm (0.75-2.5).
- أشعة تحت الحمراء المتوسطة (Mid- IR):تتراوح موجاتها µm (2.5-25).
- أشعة تحت الحمراء البعيدة (Far - IR):تتراوح موجاتها µm (25-500).

* تجدر الإشارة إلى إن أغلب التحليلات الطيفية تجرى في المنطقة تحت الحمراء الوسطى، حيث ان هذه المنطقة تحدث فيها اغلب الاهتزازات الجزئية [29]، لهذا يمكن استنتاج مجموعة معلومات كافية لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [30].

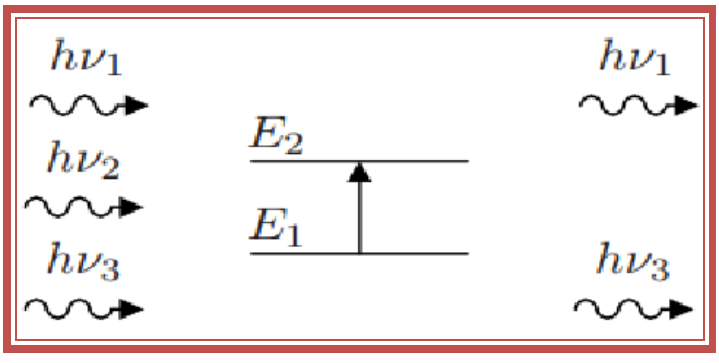
III-2-3-2 مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء

تهتز جزيئات المادة طبيعيا حول موضع توازنها لكن بسعات صغيرة جدا، فعندما تسلط على المادة أشعة تحت الحمراء فإنه يحدث تجاوب لجزيئات المادة مع تواتر الفوتون الوارد إذا كان تواتر هذا الفوتون موافق لتواتر اهتزاز النمط الاهتزازي العادي للجزيء فيمتص هذا الفوتون وعندها يصبح الجزيء في حالة مثارة.

الفوتون ذو الطاقة hν مساوية لطاقة انتقال الجزئي من حالة أساسية E_1 إلى حالة مثارة E_2،حيث hν=($E_2 - E_1$) هو الذي يمتص، و بالتالي الفوتون الممتص يحدث خلل في الإشعاع المنبعث .

يؤدي امتصاص الفوتونات إلى ظهور خطوط توافق الفوتونات الممتصة في منحنى طيف ما تحت الحمراء للجزيء.

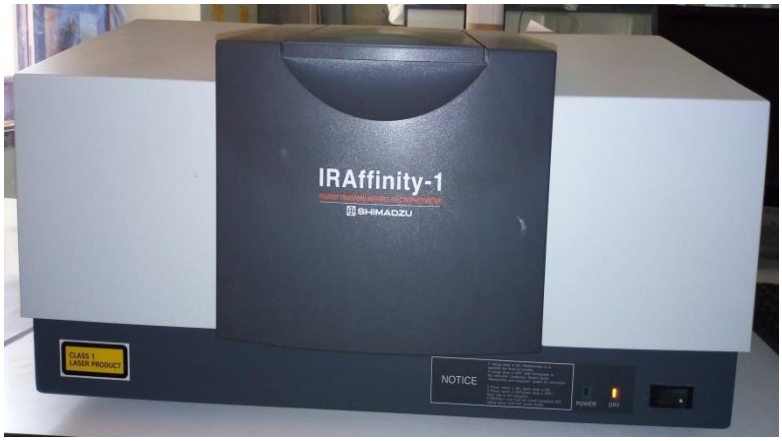
يميز هذا الامتصاص الروابط بين الذرات وبما أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيء إذا يوجد توافق بين تواتر الاشعاع الممتص وبنية الجزيء [30].



الشكل **(III -14):** امتصاص الأشعة الحمراء [31].

III.2 .3. 3 مبدأ عمل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء

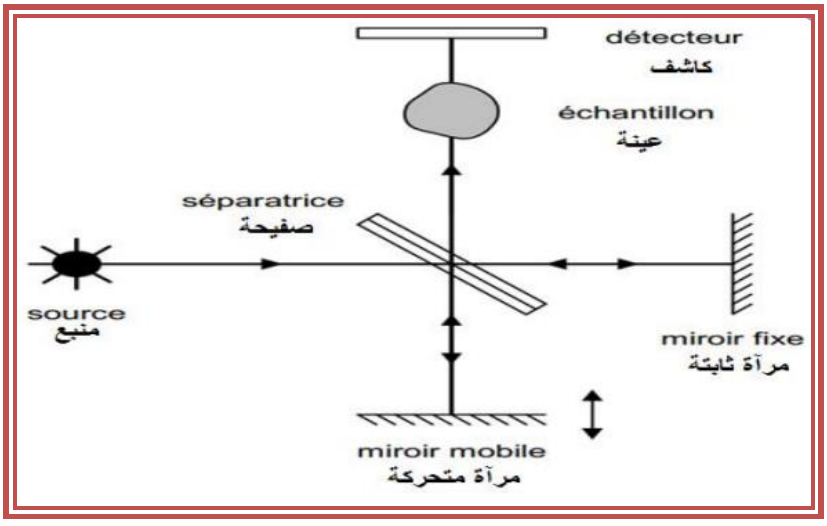
تم استعمال جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء من نوع (IR Affinity-1) والموضح في الشكل(III-15):



الشكل (III -15): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء.

ويعتمد هذا الجهاز على المبدأ التالي [32]:

- ينقسم الشعاع الوارد من المصدر الضوئي بواسطة موشور إلى حزمتين إحداهما توجه لمرآة ثابتة والأخرى لمرآة متحركة.
- يتم تجميع هاتين الحزمتين في نفس المسار ليمر على العينة المراد تحليلها.
- تعبر الأشعة كاشف مرتبط بجملة تضخيم ويتم تسجيلها ثم مقارنتها بالمرجع.
- بواسطة الكاشف تقاس شدة الإشارة وتحول إلى إشارة رقمية.
- يتم حساب تحويل فوريه (عملية تحويل رياضية) فنحصل على طيف الأشعة تحت الحمراء.



الشكل (III-16): رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل مطيافية الاشعة تحت الحمراء [32].

خلاصة الفصل

تم في هذا الفصل التطرق إلى جزئين:

- الجزء العملي: ويتضمن وصف التركيب التجريبي لكيفية الحصول على أغشية رقيقة من شرائح CdS المرسبة على ركائز زجاجية بواسطة طريقه الحمام الكيميائي والهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير الغمر المتتالي على الخواص البنيوية والضوئية للأغشية المرسبة.

- طرق المعاينة: ويتضمن هذا الجزء التعرف على بعض الأجهزة المستعملة (نوعها، تعريفها، مبدأ عملها) في معاينة الأغشية الرقيقة المتحصل عليها وكيفية إيجاد بعض المقادير الفيزيائية المميزة للخواص الضوئية والبلورية لهذه الأغشية وكذلك العناصر المكونة لها.

مراجع الفصل الثالث

[1] R. Zhai, S. Wang, H. Yan Xu, Yan, H. Wang, H. Yan, Materials Letters, 59, P.1497(2005).

[2] G. HODES, " Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films " , Marcel Dekker, Inc. , New York, P . 36-39, 42-45 (2002).

[3] A. Bouhalouane, "Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pour les applications SAW", Mémoire de magister, Université des science et de la technologie d'Oran (2003).

[4] جي. أي. د، "الكيمياء العضوية العامة "، ترجمة د. حبيب عبد الاحد، مطبعة الموصل،(1986).

[5] ص. م. متولي " الأشعة السينية الفوائد والمخاطر "، مطبعة مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية، المملكة العربية السعودية، ص.17-19 ، 99 (2015) .

[6] م. عتقي و ب. معصراني، " الموسوعة العربية "، المجلد الخامس: الكيمياء والفيزياء، ص.330.

[7] ن. ع. أحمد وم. أ. سليمان، " علم البلورات والأشعة السينية "، مطبعة دار الفكر العربي، مصر ص.91-100(2005).

[8] ف. عوض، م. عبد الحفيظ، ع. الزغبي، ف. الفيل وم. حماد، " الفيزياء العلمية - 7- "فيزياء الجسم الصلب "، مطبعة جامعة دمشق ، الأردن، ص.27-52 (2014).

[9] I. Boudraa, "Synthése et étude structurale par diffraction des rayons X des phosphates mixte des métaux à valence II,III et V ", Thèse de Magister, Université Mentouri, Algérie, (2010).

[10] B. MATTES, L. KAZMARSK, "Polycrystalline and Amorphous Thin Film Device", 2^{nd}Ed, Academic Press, (1980) .

[11] B. D Cullity, "Elements of X-rayDiffraction",Second Edition, Addition Wesely, London,(1978).

[12] Bruker, Advanced X-Ray Solutions," Diffraction Solutions D8Avance ", Bruker AXS,(2006).

[13] ف. ح. خليل و . أ . طه و س . ج. قاسم ، "تحضير ودراسة الخواص التركيبية للأغشية CdS و CdT"، مجلة البصرة للعلوم، العراق، المجلد 26، العدد 1 ،ن ص. 28-37 (2012).

[14]C.Barred, T.B. Massalski, " Structure of Metals ", pergamon Press, Oxford, P. 204 (1980).

[15] B.D Cullity, " Elements of X-ray Diffraction", 2^{nd} Edition, Addition Wesely, London, (1978).

[16] عبد الفتاح الشاذلي، " فيزياء الجوامد"، الطبعة الأولى، الدار العربية للنشر والتوزيع، مدينة النصر، (2003).

[17] A.S. Hassanien, A. A.Akl, J. of Alloys and Compounds (Elsevier), 648, P. 280-290, (2015).

[18]G. Huertas, "Etude de Nouveaux Matériaux D'électrode Positive et d'électrolyte Solide Vitreux Sous Forme de Couches minces pour des Couches Minces Micro batteries au Lithium", thése de doctora, university of Bordeaux, (2006).

[19] المؤسسة العامة للتدريب التقني والمهني، " طرق التحليل الطيفي"، المملكة العربية السعودية، ص2-5 (1429 هـ).

[20] A. Frank Settle, P. Hall, "Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry", U.S.A (1997).

[21]R.Jurgen, M. Arendt,"Introduction to Classical and Modem Optics, Fourth edition", Published by Prentice-Hall Inc, (1995).

[22]http://dalmeyda.chez.com/cours/spectro/UV -spectro.htm.

[23]ع. ن. صالح، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد 18، العدد 4، ص. 197-204 (2013) .

[24] ص. ج. محمد، خ. رزيحوم. ش. مرعي، مجلة جامعة تكريت، المجلد 3، العدد7 ، ص. 175-183 (2007).

[25]T. Gungor, H. Tolunay, J. of. N.crystalline Solids, V. 282,179-202, (2001).

[26] J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol, 8-10 (1972) 569.

[27] J.H. Dias da Silva, R.R Campomanes, Journal of Non-Crystalline Solids (Elsevier), 299-302, P.328-332 (2013).

[28] F. Urbach, Phys. Rev, 92 (1953) 1324.

[29] ع. س. أبو المجد، " التحليل الطيفي باستخدام الأشعة تحت الحمراء"، الأكاديمية الحديثة للكتاب الجامعي ،العدد 45، ص.12-26.

[30] S.Mrabet, O Kamoun,A Boukhachem, M. Amlouk,T. Manoubi, Journalof Alloys and Compounds, 648 (2015) 826-837.

[31] V. Mazet, " Développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques: estimation de linge de base et du spectre de raies", Ph.D. thesis, University Henri Poincaré, Nancy 1. Defended on 01/12/2005.

[32] F. Ahmed, S. Kumar, nishatArshi, M.S. Anwar, Bon Heumkoo, changyu Le, "Doping effects of Co^{+2}ions on structural and magnetic properties of Zn nanoparticles", journal homepage:www.elsevier.com/locate/cap.

الفصل الرابع
النتائج والمناقشة

تمهيد:

نقدم في بداية هذا الفصل استعراض بعض الأعمال ذات الصلة بترسب الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكادميوم. تصنف الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكادميوم من ضمن أنصاف النواقل الثنائية، كما تعد من اهم أغشية المجموعة II-VI. تعد تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من اهم التقنيات التي أسهمت في تطور دراسة أنصاف النواقل وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها التي يصعب الحصول عليها وهي في شكلها الطبيعي، كما تعددت استخداماتها وتطبيقاتها في الميادين العلمية والصناعية نذكر منها: الخلايا الكهروضوئية والمواد الموصلة الضوئية والترانزستورات الرقيقة والأجهزة الإلكترونية الضوئية الأخرى [1،2]. كشفت العديد من الدراسات الكثير عن طبيعتها العامة، وخصائص ثباتها الكيميائي وخصائصها الضوئية كأشباه موصلات. نحاول في هذا الفصل تحديد بعض المقادير الفيزيائية للأغشية الرقيقة لكبريتيد الكادميوم المتحصل عليها كما رأينا في الفصل السابق.

IV-1 بنية كبريتيد الكادميوم:

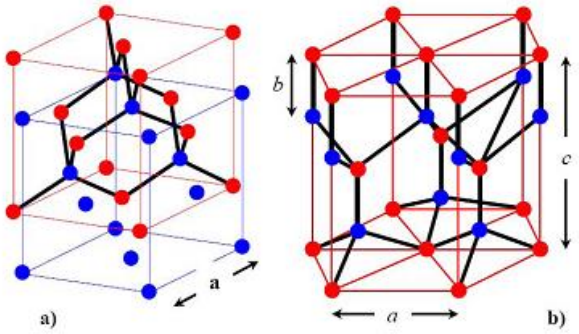
يمكن أن يتبلور كبريتيد الكادميوم في أربعة بنى بلورية مختلفة:

- الطورالسداسي (Wutrziteα)
- الطور المكعب (zinc blende □).
- طور الملح الصخري المكعب.
- طور الملح الصخري المشوه.

الدراسات المنشورة عالميا تشير إلى أن البنيتين الأوليتين فقط تظهر في الأغشية الرقيقة لـCdS التي تشكلت من خلال مختلف تقنيات الترسيب، لم يشار إلى تشكل أغشية رقيقة من CdS بأحد الطورين الأخيرين[3]، من بين هذه الأطوار فإن طور السداسي هو الشكل الأكثر شيوعا والأكثر استقرارا ديناميكيا وحراريا في نطاق درجة الحرارة 200-900 درجة مئوية [4]، الطور المكعب أقل شيوعا، والتجارب تدل على أن كل من مساحيق (بودرة) أو طبقات هذا الطور عبارة عن بنى غير مستقرة يمكن تحويلها إلى طورCdS سداسي[5]. إن أهم طوران بلوريان هما الشكل السداسي والشكل المكعبي، الشكل **(1-IV)** يظهر الطورين. ومن المعروف جيدا أن الأغشية الرقيقة CdS قد تكون موجودة بالشكل المكعب أو السداسي أو كخليط منهما اعتمادا على العديد من العوامل بما في ذلك تقنية الترسيب[6]. كما أن طريقة التحضير والمعالجة تؤثر على الشكل البنيوي للبلوري الذي يتم إنتاجه (أي الشكل المكعبي مقابل الشكل السداسي) [6].

تمت ملاحظة كل من الشكل المكعبي والشكل السداسي للأغشية الرقيقة منCdSباستخدام تقنية التسامي المتقارب CSS (Close Spaced Sublimation) [7]، في حين زيباري ورفاقه[8]، حصلوا على أغشية رقيقة من CdS ذات بنية بلورية مختلطة (مكعبة/سداسية) بطريقة سول جل (sol-gel)، بينما غوش ورفاقه

[9]، وجدوا شكل مختلط من كل من الشكل المكعب والسداسي في أغشية CdS التي تم تحضيرها بطريقة الحمام الكيميائي (Chemical Bath Deposition).

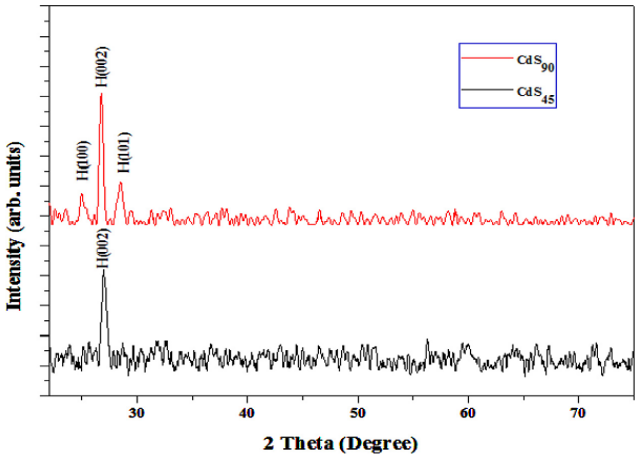


الشكل(**1-IV**): بنية الـCdS(a) مكعب (b) سداسي

يعتمد ترسيب أغشية CdS باستخدام الحمام الكيميائي(CBD)على التحرير البطيء لأيونات Cd^{+2} وأيونات S^{-2} في حمام قلوي مائي والتكثيف اللاحق لهذه الأيونات على ركائز مثبتة بشكل مناسب في الحمام. يتم تحقيق تحرير الأيونات Cd^{+2}عن طريق إضافة عامل معقد إلى ملح Cd لتشكيل بعض الأنواع المعقدة من الكادميوم، والتي تؤدي عند تفككها إلى تحرير تركيزات صغيرة من أيونات Cd^{+2}. في حين يتم توفير أيونات S^{-2}عن طريق تحلل الثيوريا أو ثيوسلفات الصوديوم [10].

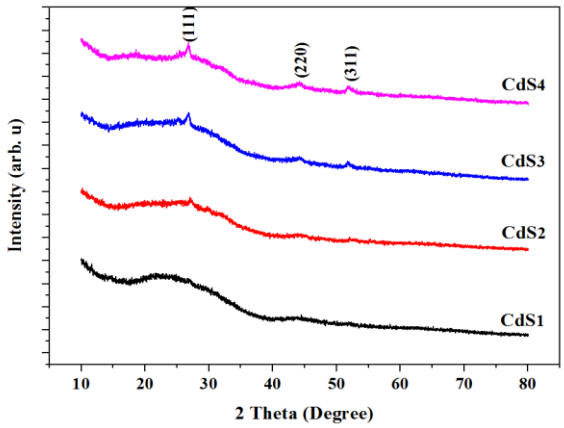
يمكن أن تحتوي أفلام CdS، التي تم ترسيبها على ركائز زجاجية بواسطة الحمام الكيميائي في حمام قلوي مائي، إما بنية سداسية [12،11] ، أو هيكل مكعب [13]، أو كهيكل مختلط وهذا يتعلق بطريقة التحضير والشروط التي تم تحضير الفيلم فيها[15،14] في غشاء مختلط وجد أن كمية مادة الشكل المكعب أصغر دائمًا من الشكل السداسي[16 ، 17،3] ، وبالتالي يكون الشكل السداسي مستقر أكثر من المكعب. الغشاء الرقيق السداسي من CdS أكثر ملاءمة ليكون طبقة نافذة من النوع n للخلايا الشمسية CdTe مقارنة بالشكل المكعب[18].

مخطط حيود الأشعة السينية لأغشية كبريتيد الكادميوم ذات البنية السداسية المرسبة في أزمنة مختلفة حيث القمم عند الزوايا 26.6°، 24.9°، 28.4° والموافقة للمستويات (002)، (100)، (101) موضح بالشكل(**2-IV**).



الشكل **(2-IV)**: مخطط حيود الأشعة السينية لأغشية كبريتيد الكادميوم ذات البنية السداسية المرسبة في أزمنة مختلفة [19].

مخطط حيود الأشعة السينية لأغشية كبريتيد الكادميوم ذات البنية المكعبة المرسبة في أزمنة مختلفة حيث القمم عند الزوايا 26.6°، 43.7°، 53.7° والموافقة للمستويات (111)، (220)، (311) موضح بالشكل **(3-IV)**.



الشكل **(3-IV)**: مخطط حيود الأشعة السينية لأغشية كبريتيد الكادميوم ذات البنية المكعبة المرسبة في أزمنة مختلفة [19].

بشكل عام يصعب التمييز بين التركيبتين المكعبة والسداسية إذا ظهرت قممهما عند الزوايا (26.6 أو43.7 أو53.8°) [2120]. يشير نمط الانعراج إلى اختلاف لا يمكن تمييزه في قيمة (2θ) لمستوي الشكل السداسي (002) مقابل المكعب (111) ولمستوي الشكل السداسي (110) مقابل المكعب (220) والشكل السداسي (004) مقابل المستوى المكعب (222) في الزوايا المشار إليها سابقًا، غالبًا ما يمثل تحديد الطور غامض بين الطور السداسي مقابل الطور المكعب تحديًا. فيما يلي تلخيص للأطوار البلورية غير الواضحة وزوايا حيودها في التركيبات المكعبة والسداسية لـ CdS:

غالبًا ما يشكل تحديد البنية في هذه الحالة بين الشكل السداسي مقابل الشكل التكعيبي تحديا [22]. نلخص أدناه المستويات البلورية وزوايا حيودها في البنى المكعبة والسداسية لـ CdS:

في الجدول **(1-IV)** نلاحظ المستويات البلورية للشكل السداسي والشكل المكعب الموافقة لنفس زوايا الانعراج في الهياكل التكعيبية والسداسية لـ CdS [22].

الجدول**(1-IV)**: المستويات البلورية وزوايا الانعراج في الهياكل التكعيبية والسداسية لـCdS [22] .

مستويات البنية المكعبة	مستويات البنية السداسية	زاوية الانعراج
111	002	26.6°
220	110	43.8°
222	004	53.7°

بالنسبة لتقنية الترسيب بالحمام الكيميائي من المعروف أن هناك آليتين محتملتين للنمو:

(1) آلية: أيون -بأيون و(2) آلية: عنقود - بعنقود، تؤدي الآلية الأولى إلى بنية سداسية نقية أو مختلطة مكعبه وسداسيه بينما تؤدي الآلية الثانية إلى بنية مكعبة نقية [24،23]. نشير إلى أن وجود البنية السداسية النقية في أغشية CdS المتشكلة إلى أن عملية النمو تمت بواسطة آلية أيون- بأيون، أن معدل الترسيب المنخفض يتحقق من خلال آلية نمو أيون-بأيون وبالتالي تشكل أغشية سداسية[14].

* Thiourea: $SC(NH_2)_2$، هو أفضل مصدر معروف لحد الآن لأيونات الكبريتيد S^{-2} والذي يستخدم على نطاق واسع لتشكل أغشية كبريتيد المعادن خصائصه الكيميائية وآليات تحلله موثقة جيدًا في المرجع [25].

*يستخدم الأمونيا بشكل شائع كعامل معقد، يتمثل دور العامل المعقد في ضمان التحرير البطيء لـ Cd^{+2} وS^{-2} في المحلول القلوي والتكثيف اللاحق على الركيزة المغمورة في الحمام وتقليل تكون المسحوق والترسب بواسطة تفاعل متجانس لا يؤدي إلى تشكل غشاء على الصفيحة. تأثير الأمونيا على تشكل أغشية كبريتيد الكادميوم بطريقة الحمام الكيميائي تم تناوله في الكثير من الأبحاث [27،26]. مونوكريشنا ورفاقه [28] أفادوا بأنه إذا كان تركيز الأمونيا M 0. 1 في المحلول لا يتم تشكل غشاء على الركيزة حتى بعد وقت ترسب لأكثر من 3 ساعات، وعندما يكون تركيز الأمونيا مساوياً أو يتجاوز M 2.5 لا يتم ترسيب أي شيء على الركائز باستثناء الكثير من المسحوق الأصفر الذي يتشكل في الحمام.

لاحظ بعض الباحثين أن تركيز الأمونيا المنخفض في المحلول يؤدي إلى تشكلCdS سداسي Wurtzite لأن $Cd(OH)_2$ سيكون عالقًا مرئيًا بوضوح وسط المحلول (لا يذوب تمامًا) [14].

- درس Ximello-Quiebras et al [27] ، تأثير تركيز الثيوريا ووجد أن معدل النمو يكون أسرع عندما يكون تركيز الثيوريا أكبر بكثير من تركيز كلوريد الكادميوم في المحلول. وذكر رانييرو وآخرون [29]، أنه أثناء الترسب بالحمام الكيميائي يزداد معدل النمو مع زيادة في درجة الحرارة وتركيز ملح الكادميوم ومع انخفاض تركيز الثيوريا.

تم الإبلاغ عن تأثير مصدر الكادميوم على خصائص الأغشية الرقيقة لـCdS المتشكلة في الحمام الكيميائي في المراجع، حيث مصدر الكادميوم: كبريتات الكادميوم، كلوريد الكادميوم، يوديد الكادميوم خلات ونترات الكادميوم [10، 27،29].

تم ترسيب أغشية CdS الرقيقة على ركائز زجاجية بطريقة CBD باستخدام محلول مائي من ملح الكادميوم والأمونيا والثيوريا، وجد أن الغشاء الرقيق المتشكل له بنية سداسية في حالة استعمال ملح يوديد الكادميوم وبنية مكعبة في حالة استعمال ملح كلوريد الكادميوم [30]، أشار H. zhan et all [31] إلى أن بنية أغشية CdS التي تم الحصول عليها من الكلوريد تتحول من الشكل التكعيبي إلى الشكل المختلط التكعيبي والسداسي وذلك بزيادة PH محلول الترسيب.

* إن زيادة درجة حرارة المحلول سيجعل أيونات رباعي الأمينات المعقدة أقل استقرارًا وبالتالي يمكن تحقيق زيادة تركيز شوارد الكادميوم، أحد آثار ذلك يتمثل في زيادة معدل التفاعل مما يؤدي إلى الأعتقاد بحدوث آلية عنقود-بعنقود مما يؤدي إلى صعوبة الحصول على أغشية رقيقة عالية الجودة من CdS.

- دراسة شاملة لتأثير مصادر الكادميوم على الأغشية الرقيقة منCdS [13]، وذلك باستعمال أربعة مصادر كادميوم مختلفة تم استخدام كبريتات الكادميوم، كلوريد، يوديد وأسيتات الكادميوم بينما تم استخدام الثيوريا كمصدر للكبريت والأمونيا كعامل معقد. كما تم استخدام ملح الأمونيوم في كل مستحضر لضمان مركب مستقر: عندما تم استخدام $CdSO_4$كمصدر لـCd استخدم $(NH4)_2SO_4$ وعندما تم استخدام $CdCl_2$ كمصدر Cd، تم استخدام NH_4Cl وما إلى ذلك. جميع الأغشية المتحصل عليها كانت بالشكل المكعب بغض النظر عن الملح Cd المستخدم.

- تمت دراسة تأثير التلدين الحراري من طرفNarayanan et al. [32]، حيث قد يتسبب الأخير في انتقال البنية من المكعب إلى السداسي. يمكن لعملية التلدين تحسين بلورة أفلام CdS [33]، علاوة على ذلك أفاد العديد من المؤلفين أن الانتقال من هذه البنية المكعبة غير المستقرة إلى البنية السداسية المستقرة يحدث تقريبًا عند 300 درجة مئوية [34]، يمكن القول أن عملية التلدين الحراري تغير الخصائص الهيكلية لأغشية CdS.

الأمونيا NH_3 وهو الأكثر استخدامًا كعامل معقد [35]، تطاير الأمونيا أثناء تحضير الأغشية يؤدى إلى تقليل القدرة المعقدة للعامل المعقد، ومن المعروف أن سمية الأمونيا (الأمونيا مهيجة للعين والجلد والجهاز التنفسي والجهاز الهضمي، شديدة السمية للحيوانات المائية) وبالتالي تصنف على أنها خطرة على البيئة، من أجل تجنب آثار السمية تم استخدام الإيثانول امين كعامل معقد بدلاً من الأمونيا شائعة الاستخدام مع Thiourea و $CdCl_2$ تم الحصول على بنية سداسية نقية وفق (101) كتوجيه تفضيلي، باستخدام الأمونيا كعامل معقد يكون الاتجاه التفضيلي عمومًا وفق المستوى (002) للشكل السداسي أو (111) للشكل المكعب [36].

على عكس طرق الترسيب الأخرى، لا يمكن الحفاظ على معدل النمو في تقنية الحمام الكيميائي ثابتًا أثناء ترسب الغشاء. يتضاءل معدل النمو بمرور الوقت مع انخفاض تركيز المواد المتفاعلة في المحلول. ذكر ليو وآخرون [37]، أنه بعد الزيادة الأولية الحادة في معدل النمو ليصل النمو إلى الحد الأقصى ثم يتناقص ببطء.

* يبدو أن عملية النمو تعتمد بشدة على درجة الحرارة، زيادة 10 درجات مئوية بين 45 درجة مئوية و55 درجة مئوية يتضاعف معدل النمو بمقدار 2.5، في درجة حرارة الغرفة 20 درجة مئوية لا يحدث ترسيب في غضون ساعات قليلة [38]، تؤكد هذه النتائج على حقيقة أن النمو أيون-بأيون يفضله معدل النمو البطيء وتكوين الغرواني بمعدل النمو السريع [26]، بشكل عام يستمر نمو الأغشية الرقيقة شبه الموصلة ذات النوعية الجيدة بمعدل بطيء كما رأينا سابقا.

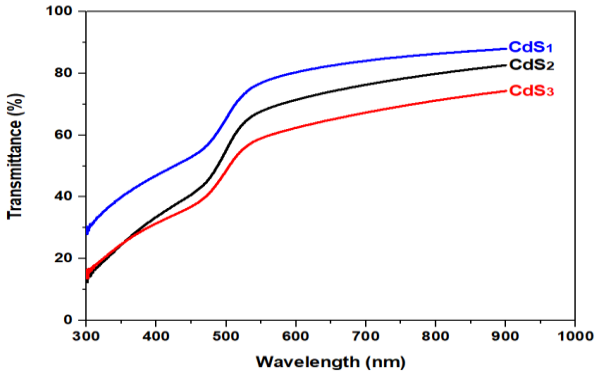
2-IV نتائج الدراسة الضوئية:

تعتمد دراسة الخصائص البصرية للطبقات الرقيقة على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية حيث تسمح لنا دراسة مثل هذه الخصائص بإعطاء فكرة حول التطبيقات المتاحة لهذه الطبقات. ومن اهم الخصائص البصرية للطبقات الرقيقة: النفاذية، الفاصل الطاقي وطاقة أورباخ.

1-2-IV النفاذية (T) :

خضعت أغشية كبريتيد الكادميوم المرسبة بطريقة CBD إلى معالجة ضوئية بالأشعة المرئية وفوق البنفسجية، نتج عنها طيف النفاذية الموضح في الشكل **(4-IV)**. حيث يظهر من خلاله أن قيم النفاذية تزداد تدريجيا تبعا لزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية المحضرة، كما يظهر أن قيم النفاذية تكون اقل في منطقة الأطوال الموجية فوق البنفسجية من الطيف ضمن المدى (300-350) nm و تبدا بالزيادة في مجال الطول الموجي (400-900) nm، حيث لا تتجاوز نسبة 90% .

* كما يلاحظ من خلال المنحنى أن نفاذية الأغشية لها علاقة بعدد مرات الغمر، حيث تنقص النفاذية كلما زاد عدد مرات غمر الشريحة في المحلول، ويعود ذلك إلى زيادة سمك الشريحة بسبب إعادة الغمر زيادة السمك هذا يؤدي إلى تناقص النفاذية.



الشكل (4-IV): تغيرات النفاذية لأغشية CdS المرسبة إنطلاقًا من المصدر $CdCl_2$ وفق عدد مرات الغمر.

2-2-IV الفجوة الطاقية (E_g) :

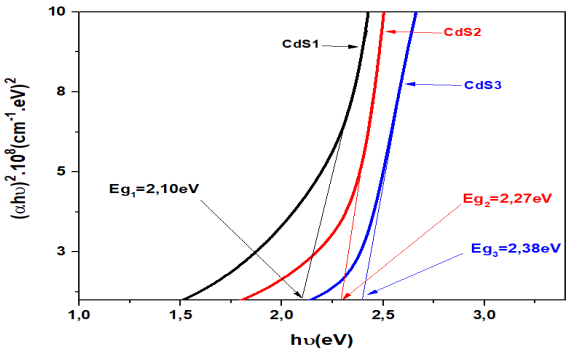
إن دراسة الامتصاص الضوئي للمواد يوفر لنا طريقة بسيطة للتعرف على بعض ميزات تركيب حزم الطاقة لهذه المواد، في هذا البحث تمت دراسة الامتصاص الضوئي في مدى الأطوال الموجية للأغشية الرقيقة من كبريتيد الكادميوم.

تُعرف الفجوة الطاقية بأنها الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل، حيث يتم حساب هذه الطاقة الخاصة بالانتقالات الإلكترونية المسموحة للأغشية المحضرة من خلال علاقة Tauc التي تعتمد على رسم منحنى تغيرات $(\alpha h\upsilon)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\upsilon)$، وبتمديد المستقيم او المماس للمنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $((\alpha h\upsilon)^2=0)$، نحصل على قيمة فجوة الطاقة.

يبين الشكل **(5-IV)** منحنيات $(\alpha\upsilon h)^2$ بدلالة (υh) لأغشية كبريتيد الكادميوم المحضرة وفق عدد مرات الغمر مسجلة عليها قيم الفاصل الطاقي.

* يُلاحظ من خلال الشكل **(5-IV)** أن العلاقة بين فجوة الطاقة وعدد مرات الغمر هي علاقة طردية حيث تم تسجيل زيادة في قيم E_g بزيادة عدد مرات الغمر وذلك بسبب زيادة سمك الغشاء.

قيم فجوة الطاقة المتحصل عليها ملخصة في الجدول**(2-IV)**.



الشكل(5-IV): تغيرات قيم فجوة الطاقة لأغشية CdS.

IV. 3.2 طاقة أورباخ (E_u):

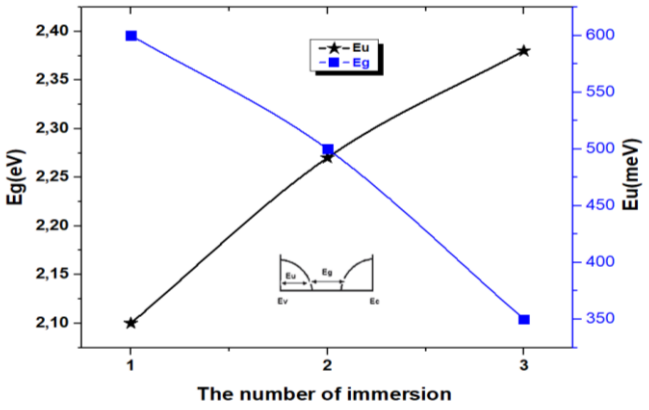
تم تحديد قيم طاقة أورباخ إنطلاقًا من رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية $\ln\alpha$ بدلالة طاقة الفوتون (υh) والموضحة في الشكل **(6-IV)**، حيث مقلوب الميل يمثل طاقة اورباخ E_u.

* يُلاحظ أن قيم E_u تزداد بنقصان عدد مرات غمر الشريحة، ويفسر هذا بزيادة عدد المستويات الموضعية و ينتج عنه نقصان للفجوة الطاقية البصرية، وهذا يعني ان السلوك البصري لقيمة طاقة أورباخ يكون معاكس للسلوك البصري لقيمة الفجوة الطاقية، كما هو موضح في الشكل**(6-IV)** ، والذي يمثل تغيرات كل من الفجوة الطاقية و طاقة أورباخ بدلالة عدد مرات غمر الشريحة.

الجدول(2-IV): يمثل قيم كل من طاقة أورباخ وفجوة الطاقة.

E_u(eV)	E_g(eV)	عدد مرات الغمر	العينة
0.59	2.10	1	CdS_1
0.50	2.26	2	CdS_2
0.35	2.38	3	CdS_3

- على العموم طاقة اورباخ حسب القيم المدونة في الجدول **(2-IV)** ضعيفة، وبالتالي يمكن القول ان البنية قليلة العيوب البلورية في جميع الشرائح.

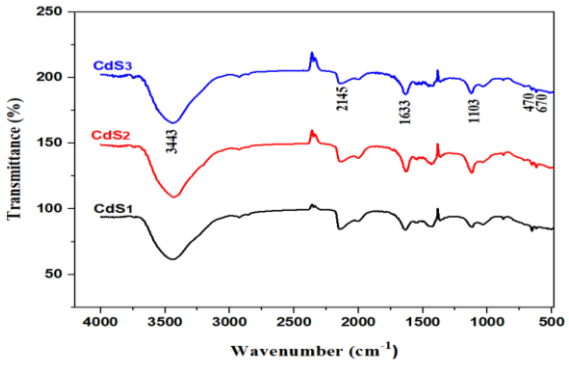


الشكل(6-IV): تغيرات كل من طاقة أورباخ وفجوة الطاقة للأغشية المحضرة بدلالة عدد مرات الغمر.

IV-3 الخصائص التركيبية:

يتم تحديد الخصائص التركيبية للغشاء بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء، فقد تمت معاينة العينات المحضرة بواسطة جهاز :(SHIMADZU Model IR Affinity1) المتواجد في مخبر LEVRES بجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي وفق مجالات حيث أن أي تردد ممتص يميز نوع اهتزاز رابطة معينة وعليه يتم استخدام هذه الخاصية لتتبع ودراسة خصائص الروابط الكيميائية بين العناصر المشكلة للأغشية

المرسبة. ويتم ذلك من خلال قياس طيف النفاذية بدلالة العدد الموجي، نحصل على طيفFT-IR لأغشية CdS المحضرة، والموضح في الشكل أدناه الشكل**(7-IV)**.



الشكل(7-IV): طيفFTIR لأغشية CdS المرسبة وفق عدد مرات غمر الشريحة.

يتم تحديد الروابط الكيميائية من خلال مواقع اهتزازها في طيف الأشعة تحت الحمراء، وبالتالي استنتاج الرابطة الكيميائية، حيث يوضح الجدول**(3-IV)** أدناه نوع الرابطة والتردد الموافق لها:

الجدول: (3-IV): القيم المختلفة التي يظهرها الجهاز للأغشية المحضرة.

3443	2145	1633	1103	670	470	التردد (cm^{-1})
O–H	C–N	O–H	SO_4^{2-}	SO_4^{-2}	Cd–S	نوع الرابطة
[39]	[40]	[41]	[40]	[40]	[39]	المرجع

خلاصة الفصل:

تم في هذا الفصل تحديد الخصائص التركيبية والضوئية لأغشية كبريتيد الكادميوم المرسبة على ركائز زجاجية بطريقة الحمام الكيميائي، حيث أوضحت النتائج المتحصل عليها أن خصائص هذه الأغشية لها علاقة بالغمر المتتالي للشريحة في المحلول.

ومن خلال ما ورد في المراجع، ذكرنا بالخصائص البنيوية لأغشية كبريتيد الكادميوم حيث يمكن أن تحتوي على بنية مكعبة متعددة التبلور أو بنية سداسية أو بنية مختلطة.

أما فيما يخص الخصائص الضوئية لهذه الأغشية فقد لوحظ أن كل الأغشية تبدي نفاذية لا تتجاوز 90%, و لها علاقة بالغمر المتتالي الذي يؤدي إلى زيادة السمك و منه نقصان النفاذية .

كما تبين أن طاقة أورباخ تزداد بنقصان عدد مرات غمر الشريحة، ويفسر هذا بزيادة عدد المستويات الموضعية وينتج عنه نقصان للفجوة الطاقية البصرية.

أوضحت المعاينة بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء للأغشية المحضرة بروز الرابطة (Cd-S) عند الترددcm^{-1}(470).

مراجع الفصل الرابع

[1]J. Schrier, D. Demchenko, L.Wang, A. Alivisatos, *Nano Lett*, 7 (8), (2007)2377–2382

[2]M. C. Tamargo, II-VI Semiconductor Materials and their Applications, New York (2002)

[3]M. A. Mahdi, S. J. Kasem, J. J. Hassen, A. A. Swadi, S. K. J.Al-Ani, Int. J. Nanoelectronics and Materials 2 (2009) 163-172

[4]G. SHIMAOKA Thin Solid Films, 7 (1971) 405414

[5]C. Y. Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, A. Zunger, PHYS. REV. B, 46, 16, (1992)-II

[6]R. DEMIR, F. GODE, Chalcogenide Letters, 12, No. 2, (2015) 43 – 50

[7]A. Nazir, A. Toma, N. Abbas Shah, S. Panaro, S. Butt, R. ur Rehman Sagar, W. Raja, K. Rasool, A. Maqsood, J. Alloys Compd. 609, 40 (2014).

[8]A. A. Ziabari, F.E. Ghodsi, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 105, 249 (2012).

[9]B. Ghosh, K. Kumar, B.K. Singh, P. Banerjee, S. Das, Appl. Surf. Sci. 320, 309

[10]G. Hodes, Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films, Marcel Dekker, New York, 2002.

[11]A.Y. Jaber, S.N. Alamri, M.S. Aida, Thin Solid Films 520 (2012) 3485–3489

[12]S. Ninomiya, S. Adachi, J. Appl. Phys. 78(1995)1183

[13]H. Khallaf, I. O. Oladeji, G. Chai, L. Chow, Thin Solid Films 516 (2008) 7306–7312.

[14]I. Kaur,D.K. Panday, K.L. Chopra,J.Elecrochem.Soc.127(1980)943

[15]B. Ghosh, K. Kumar, B.K. Singh, P. Banerjee, S. Das, Appl. Surf. Sci. 320, 309 (2014).

[16]N.S. Kozhevnikova, A. A. Rempel, F. Hergert, A. Magerl, Thin Solid Films 517 (2009) 2586–2589

[17]J. P. Enriquez, X. Mathew, Solar Energy Mater Solar Cells, 76, (2003)313-322

[18]C. Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, Phys. Rev. B: Condens. Matter 46 (16) (1992)10086 –10097.

[19]A. Beggas, 'Elaboration and characterization of chalcogenide thin films by chemical bath deposition technique', Doctoral Thesis, Biskra University (2017).

[20]K. Senthil, D. Mangalaraj, S. K. Narayandass, Appl. Surf. Sci. 169–170 (2001) 476.

[21]O. Vigil, Y. Rodriguez, O. Zelaya-Angel, C. Vazquez-Lopez, A. Morales-Acevedo, J.G. Vazquez-Luna, Thin Solid Films 322 (1998) 329.

[22]J. H. Kwon, J.S. Ahn, H. Yang, Current Applied Physics 13 (2013) 84-89

[23]K. Ravichandran, P. Philominathan, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 5736.

[24]H.E. Maliki, J.C. Bernede, S. Marsillac, J. Pinel, X. Castel, J. Pouzet, Appl. Surf. Sci. 205 (2003) 65.

[25]B.Ravi,A. Jegatheesan,B.Neelakandaprasad, C.Sadeeshkumar, G.Rajarajan, Rasayan, J. Chem, Vol. 7 No.3 (2014)287-294

[26]I. 0. Oladeji, L. Chow, J. Electrochem. Soc., Vol. 144, No. 7, (1997)

[27]J.N. Ximello-Quiebras, G. Contreras-Puente, G. Rueda-Morales, O. Vigil, G. Santana-Rodrıguez, A. Morales-Acevedo, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90 (2006) 727.

[28]Y. Munikrishna Reddy, M. Nagendra Vara Prasad, J. Applied Physics, 4, 4 (2013) 01-07

[29]M.A.Martinez, C.Guillen, J.Herrero, Appl.Surf.Sci.136(1998)8

[30]T. Nakanishi, K. Ito, Solar Energy Materials and Solar Cells 35 (1994) 171-178

[31]H. Zhan, J. kang Li, Y. F. Cheng, Optik 126 (2015) 1411–1414

[32]K.L. Narayanan, K.P. Vijayakumar, K.G.M. Nair, N.S. Thampi and K. Krishnan, J. Mater. Sci. 32(1997) 4837.

[33]I.O. Oladeji, L. Chow, J. R. Liu, W. K. Chu, A. N. P. Bustamante, C. Fredricksen, A. F. Schulte, Thin Solid Films 359 (2000)154–159

[34]O. Zeleya-Angel, F. L. Castillo-Alvarado, J. Avendano-Lopez, A. Escamilla-Esquivel, G. Contreras-Puente, R. Lozada-Morales, G.Torres-Delgado, Solid State Commun 104 (1997)161–166.

[35] G. Kitaev, A. Uritskaya, S. Mokrushin, Russ. J. Phys. Chem. 39 (1965) 1101.

[36]J.N. Ximello-Quiebras, G. Contreras, J. Aguilar-Hernandez, G. Santana-Rodriguez, A. Arias-Carbajal Readigos, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 82 (2004) 263.

[37]Q.Q. Liu, J.H.Shi, Z.Q.Li, D.W.Zhang, X.D.Li, Z.Sun, L.Y.Zhang, S.M.Huang, Physica B 405 (2010) 4360–4365

[38] D. Lincot, R. Ortega-Borges, Ibid, 139, 1880, (1992)

[39] N. Qutub, S. Sabir, J. Nanosci. Nano-technol, Vol. 8, No. 2, P. 111-120 (2012).

[40] A. Beggas, B. Benhaoua, A. Attaf and M. S. Aida, Growth study of CdS thin films deposited by chemical bath, Elsevier Optik, 127, P. 8423-8430 (2016).

[41] D. Lincot, R. Ortega- Borges, M. Froment, Phil. Mag. B. 68 (1993) 185.

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

تعد الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكادميوم من أهم أغشية المجموعة (II–VI) المدروسة حاليا، وذلك لامتلاكها مواصفات مهمة وخواص مرغوبة أهلتها لكسب منزلة واهتمام كبيرين من طرف الباحثين. تم تحضير أغشية CdS وبطرق مختلفة نظرا لأهميتها خاصة في التطبيقات الإلكترونية، ومن بين أبرز الطرق المستعملة في تحضير هذه الأغشية "طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي" والمستخدمة في هذا العمل، وهي الأكثر استعمالا في إنتاج الأغشية الرقيقة لـ CdS.

تم إنجاز هذا العمل من اجل دراسة تأثير الغمر المتتالي على الخواص البنيوية والضوئية لأغشية كبريتيد الكادميوم CdS المحضرة بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي على ركائز زجاجية، تحت درجة حرارة 70℃.

تم في هذا البحث معاينة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكادميوم المحضرة باستخدام تقنيات التشخيص والمتمثلة في: مطيافية الأشعة تحت الحمراء وجهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية، وذلك لتحديد مختلف المعلمات البنيوية والخصائص الضوئية والتركيبية لجميع الأغشية.

*أظهرت نتائج XRD لدراسات سابقة أن كل الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكادميوم المحضرة بطريقة الحمام الكيميائي يمكن أن تحتوي على بنية مكعبة متعددة التبلور أو بنية سداسية أو بنية مختلطة. لم نتمكن من دراسة حيود الأشعة السينية (XRD) لأغشية كبريتيد الكادميوم التي قمنا بتحضيرها ولهذا ذكرنا بأهم ما يوجد في المراجع.

أوضحت الدراسة الضوئية التي قمنا بها أن قيم النفاذية تزداد تدريجيا تبعا لزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية المحضرة، كما تبين أن نفاذية الأغشية لها علاقة بعدد مرات الغمر، حيث تنقص النفاذية كلما زاد عدد مرات غمر الشريحة في المحلول، بالإضافة إلى ذلك أبدت كل الأغشية نفاذية في مجال الطول الموجي (500-900)nm لم تتجاوز عتبة 90%.

كذلك تم حساب فجوة الطاقة البصرية، حيث تم تسجيل زيادة في قيم E_g بزيادة عدد مرات الغمر، على عكس طاقة أورباخ التي تزداد بنقصان عدد مرات الغمر.

*نتائج التحليل بالأشعة تحت الحمراء (FT-IR) أظهرت بروز الرابطة (Cd-S) التي تظهر في نطاق الترددcm^{-1}(470) ، بالإضافة إلى بروز روابط أخرى مثل : (O- H) ، (C-H) ، (C-O).

إن هذه النتائج ماهي إلا تكملة لما توصل إليه الباحثون وهذا مما يجعلنا في المستقبل نقوم بأعمال أفضل في هذا المجال وذلك سعيا للحصول على غشاء بمواصفات أكثر جودة وتحسين صفاته من اجل الاستغلال الأمثل في مختلف الأجهزة الإلكترونية والتطبيقات العلمية.

الملخص

في هذا البحث تمت دراسة تأثير الغمر المتتالي على الخواص البنيوية والضوئية لأغشية كبريتيد الكادميوم CdS المحضرة بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي على ركائز زجاجية، تحت درجة حرارة 70°C. تم تحضير هذه الأغشية انطلاقا من كلوريد الكادميوم $CdCl_2$ كمصدر لـ Cd والثوريا كمصدر للكبريتيد مع استعمال الأمونياك كمعقد للتفاعل.

اظهرت نتائج UV-Vis أن نفاذية الأغشية المحضرة تزداد تدريجيا تبعا لزيادة الطول الموجي، وان لها علاقة عكسية مع عدد مرات غمر الشريحة. اما الفجوة الطاقية المتحصل عليها تزداد بزيادة عدد مرات الغمر و تتراوح قيمها بين(2.10-2.38)ev.

كما أوضحت نتائج FTIR بروز الرابطة (Cd-S) في نطاق ($470cm^{-1}$)

الكلمات المفتاحية: الترسيب بالحمام الكيميائي، الأغشية الرقيقة، الخواص البنيوية، الخواص الضوئية، كبريتيد الكادميوم، UV-Vis, FTIR.

Abstract

In this study, the effect of successive immersion on the structural and optical properties of the prepared cadmium sulfide CdS thin films were studied, these films deposited by chemical bath deposition technique on glass substrates, at temperature equal to 70°C. The bath solution was a mixture of Cadmium chloride $CdCl_2$ and thiourea as sources of Cadmium and Sulfur respectively, ammonia was used as complexing agent.

The results of UV-Vis showed that the transmittance of the prepared films increased gradually according to the increase in the wavelength, and inversely with the number of the immersing times. Eg values are found to be in the range (2.10 - 2.38) eV.

The FTIR spectrum of the obtained thin films clarified the emergence of (Cd-S) bond at around ($470\ cm^{-1}$).

Key words: Chemical bath deposition, Thin films, Structural properties, Optical properties, Cadmium Sulfide, UV-Vis, FTIR