

رقم الترتيب:.....

رقم التسلسل:.....



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي
كلية العلوم الدقيقة
قسم: الفيزياء



مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاعات و طاقة

من إعداد:

شيباني خولة

عمارة رجاء

الموضوع

دراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم (CdS) المطعمة
بالنحاس والمحضرة بطريقة الحمام الكيميائي

نوقشت يوم: 2022/06/16

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

جامعة الوادي	رئيسا	أستاذ محاضر(ب)	غوقالي مبروك
جامعة الوادي	مناقشا	أستاذ محاضر(ب)	باقي محمد
جامعة الوادي	مؤطرا	أستاذ محاضر(أ)	بقاص عز الدين

الموسم الجامعي: 2022/2021

المذكرة أنجزت بمخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (LEVRES)

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

شكر وتقدير

بسم الله وكفى، الصلاة والسلام على النبي الذي اصطفى، على آله وصحبه ومن سار سيره واتبع هديه واقتفى.

هي خطوات كتبت علينا فمشيناها ومن كتبت عليه خطوات مشاها. ها نحن نصل الى ضوء آخر النفق، الى خاتمة المشوار ونهاية المطاف، وعندما نكون عند عتبات مسك الختام يعجز اللسان عن الكلام، ولكن الواجب يقتضي ان نزل الناس منازلهم، ونقول للمحسن أحسنت وللمسيء غفر الله لك، ونحن لم يضع الله في طريقنا الا المحسنين الذين يجودون بالنفس والنفيس من أجل غاية نبيلة وهدف عظيم كريم.

وبمناسبة تخرجنا هذا، لا يسعنا الا ان نتقدم بالشكر الجزيل لكل من علمنا وأثار طريقنا ووقف الى جانبنا معلما وناصحا ومرشدا نهدي أسمى تشكراتنا وأعلى عبارات الاعتراف والإمتنان لما قدموه لنا من مجهودات، ونخص بالذكر الأستاذ المؤطر بقاص عز الدين وبفائق الشكر للجنة المناقشة، تتوجه أيضا بشكر افراد مخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية "LEVRES" بجامعة الشهيد حمه لخضر- الوادي على مساعدتهم لنا في إنجاز هذا البحث وخاصة مدير المخبر أ.د رحومة فرحات.

الإهداء

الى أمي وأبي العزيزين حفظهما الله لي
إلى كل أفراد اسرتي، سندي في الدنيا
إلى كل اقاربي إلى كل رفقاء الدراسة.

خولة ورجاء



I	شكر وتقدير.....
II	الإهداء.....
III	فهرس الموضوعات.....
V	قائمة الأشكال.....
VI	قائمة الجداول.....
VII	قائمة المختصرات.....
VIII	قائمة الرموز.....
1	المقدمة العامة.....

الفصل الأول: عموميات حول مركب كبريتيد الكادميوم

6	1-I- تمهيد:.....
6	2-I- عموميات حول كبريتيد الكادميوم ومعدن النحاس:.....
6	1-2-I - مركب كبريتيد الكادميوم (CdS) :.....
6	أ- عنصر الكادميوم Cd:.....
7	ب- الكبريت:.....
8	ج- كبريتيد الكادميوم:.....
10	3-I- التطعيم في المواد شبه الموصلة:.....
11	1-3-I - معدن النحاس :.....
12	2-3-I - مجالات استعمال التطعيم بالنحاس :.....
13	4-I - تطبيقات الأغشية الرقيقة لـ CdS:.....
14	5-I - الدراسات السابقة:.....
17	خلاصة الفصل:.....
18	المراجع:.....

الفصل الثاني: منظومة الترسيب بالحمام الكيميائي وطرق المعاينة

23	1-II- مقدمة:.....
23	2-II- عموميات حول الاغشية الرقيقة وطرق الترسيب:.....
23	1-2-II- تمهيد:.....
23	2-2-II- مفهوم الأغشية الرقيقة:.....
24	3-2-II- مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:.....
24	4-2-II- تقنيات توضع الأغشية الرقيقة:.....
25	3-II- تقنية الترسيب عن طريق الحمام الكيميائي:.....
25	1-3-II- لمحة تاريخية على تقنية الحمام الكيميائي :.....
26	2-3-II- مبدأ الترسيب الكيميائي:.....
27	3-3-II- المواد التي يمكن أن ترسب بطريقة الحمام الكيميائي:.....
27	4-3-II- العوامل المؤثرة على عملية الترسيب:.....
28	5-3-II- مراحل نمو وتشكيل الاغشية الرقيقة:.....
28	6-3-II- آليات الترسيب الكيميائي:.....
28	أ- آلية الترسيب أيون-أيون:.....
29	ب- آلية مجموعة هيدروكسيد:.....

30	ج- آلية العنقود:
30	د- آلية التحليل المعقدة:
31	7-3-II- مزايا طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي:
31	8-3-II- عيوب طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي:
32	4-II- تقنيات المعاينة والتحليل:
32	1-4-II- الخصائص البنيوية :
32	1-1-4-II- انعراج الأشعة السينية (DRX):
34	2-4-II- الخصائص الضوئية:
35	1-2-4-II- مطيافية الأشعة (فوق البنفسجية – المرئية) (UV-VIS):
38	خلاصة الفصل:
39	المراجع:

الفصل الثالث: العمل التجريبي والنتائج

44	1-III- مقدمة:
44	2-III- منظومة الترسيب بالحمام الكيميائي:
44	1-2-III- التركيب التجريبي:
45	3-III- تحضير الأغشية الرقيقة:
45	1-3-III- المصادر :
46	2-3-III- تهيئة الركائز الزجاجية :
46	3-3-III- تحضير المحاليل الكيميائية وترسيب المواد المطلوبة على الركائز الزجاجية :
48	4-III- الخصائص البنيوية للأغشية المحضرة:
48	1-4-III- تحديد سمك الأغشية:
49	2-4-III- انعراج الأشعة السينية (XRD)
50	3-4-III- تحديد ثوابت الشبكة البلورية :
51	4-4-III- القد الحبيبي :
52	5-4-III- كثافة الانخلاعات :
53	5-III- الخصائص الضوئية للأغشية المحضرة:
53	1-5-III- النفاذية:
54	2-5-III- الفاصل الطاقى:
55	3-5-III- طاقة اورياخ:
56	خلاصة الفصل:
57	المراجع:
58	الخاتمة العامة
60	الملخص

- 6..... الشكل (1-I): عينة من معدن الكاديوم
- 8..... الشكل (2-I): صورة عينة من الكبريت
- 9..... الشكل (3-I): البنية المكعبة
- 10..... الشكل (4-I): البنية السداسية
- 11..... الشكل (5-I): أنواع انصاف النواقل والمستويات الطاقية الموضعية
- 12..... الشكل (6-I): صورة من معدن النحاس
- 13..... الشكل (7-I): يوضح رسم بياني مبسط لخلية شمسية رقيقة من نوع CdS/CIGS
- 13..... الشكل (8-I): يوضح مقاومة ضوئية باستخدام اغشية الـ CdS
- 14..... الشكل (9-I): صمام ضوئي باستخدام اغشية CdS
- 14..... الشكل (10-I): مضوء باستخدام اغشية CdS
- 14..... الشكل (11-I): خوزة العمل القائمة على نظام CdS
- 25..... الشكل (1-II): أهم الطرق المستعملة لتوضّع الأغشية الرقيقة
- 26..... الشكل (2-II): البروتوكول التجريبي لتقنية الترسيب بالحمام الكيميائي
- 29..... الشكل (3 - II): رسم تخطيطي يمثل المراحل المحتملة لآلية أيون بأيون
- 30..... الشكل (4 - II): رسم تخطيطي يمثل المراحل المحتملة لآلية هيدروكسيد
- 31..... الشكل (5- II): رسم تخطيطي يوضح الخطوات المحتملة في آلية التحليل المعقدة
- 32..... الشكل (6- II): رسم تخطيطي يوضح المستويات البلورية لقانون براغ
- 33..... الشكل (7-II): جهاز انعراج الاشعة السينية
- 34..... الشكل (8-II): كيفية تحديد قيمة عرض منتصف الشدة العظمى
- 35..... الشكل (9-II): مسار الأشعة داخل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية
- 36..... الشكل (10-II): جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS)
- 38..... الشكل (11-II): يمثل كيفية تحديد طاقة أورباخ
- 44..... الشكل (1-III): يمثل منظومة عملية الترسيب بتقنية (CBD)
- 45..... الشكل (2-III): الأنواع الكيميائية المستعملة في التجربة
- 46..... الشكل (3-III): الشرائح الزجاجية المستعملة
- 47..... الشكل (4-III): تغيرات لون محلول $CdSO_4$ قبل وبعد اضافة الامونياك
- 48..... الشكل (5-III): شرائح كبريتيد الكاديوم المتحصل عليها بطريقة الحمام الكيميائي
- 49..... الشكل (6-III): منحى تغيرات السمك بدلالة نسبة التطعيم لاغشية الـ CdS
- 50..... الشكل (7-III): أطياف (XRD) لأغشية الـ CdS المتحصل عليها بنسب تطعيم مختلفة
- 50..... الشكل (8-III): منحى تغيرات (2θ) بدلالة نسبة التطعيم
- 51..... الشكل (9-III): منحى تغيرات المسافة البينية (d) بدلالة نسبة التطعيم
- 51..... الشكل (10-III): منحى تغيرات ثابت الشبكة (a) بدلالة نسب التطعيم
- 52..... الشكل (11-III): منحى التغير في الحجم الحبيبي بدلالة نسبة التطعيم
- 52..... الشكل (12-III): تغيرات كثافة الانخلاعات بدلالة نسبة التطعيم
- 53..... الشكل (13-III): طيف النفاذية للشرائح المحضرة بنسب تطعيم مختلفة
- 54..... الشكل (14-III): منحنيات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة (hv) لأغشية الـ CdS المحضرة بنسب تطعيم مختلفة
- 55..... الشكل (15-III): منحى تغيرات الفجوة الطاقية (Eg) وطاقة أورباخ (Eu) حسب نسبة التطعيم

قائمة الجداول

- الجدول (1-I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكاميوم [3، 5، 6]..... 7
- الجدول (2-I): أهم الخصائص الفيزيوكيميائية للكبريتيد (S^{2-}) [5، 6]..... 8
- الجدول (3-I): أهم الخصائص الفيزيوكيميائية لمركب CdS [3، 5، 6]..... 9
- الجدول (4-I): بعض الخصائص الفيزيوكيميائية لعنصر النحاس [30، 32]..... 12
- الجدول (1-III): يوضح نسب التطعيم وحجم كبريتات الكاديوم الموافق له..... 47
- الجدول (2-III): يوضح قيم السمك وثوابت الشبكة و D و δ في الاتجاه (111) لشرائح CdS..... 53
- الجدول (3-III): قيم الفجوة الطاقية (E_g) وطاقة اورباخ (Eu) للأغشية المحضرة..... 55

قائمة المختصرات

العربية	الاختصار
كبريتيد الكاديوم	CdS
كبريتات الكاديوم	CdSO ₄
كبريتات النحاس	CuSO ₄
الترسيب بالحمام الكيميائي	CBD
انعراج الأشعة السينية	XRD
الفوق بنفسجية	UV
المرئية	VIS
العرض الكامل عند منتصف القيمة العظمى	FWHM
قراءن مستويات ميلر	Hkl
البطاقة الدولية للقياسات	JCPDS

الرمز	المعنى
E_g	الفجوة الطاقية (eV)
K_{SP}	ثابت الذوبان
M	كتلة المواد المستخدمة (g)
N	عدد المولات (mol)
M	الكتلة المولية (g/mol)
d_{hkl}	المسافة بين المستويات البلورية (A°)
Hkl	قرائن ميلر
λ	الطول الموجي للأشعة السينية (A°)
N	رتبة الانعراج
θ	زاوية انعراج الأشعة السينية ($^\circ$)
D	الحجم الحبيبي (A°)
B	العرض عند منتصف الشدة العظمى (rad)
T	النفذية
R	الانعكاسية
A	الامتصاصية
K	معامل الخمود
I_0	شدة الضوء الساقط
I_t	شدة الضوء النافذ
I_R	شدة الضوء المنعكس
I_A	شدة الضوء الممتص
A	معامل الامتصاص (cm^{-1})
ν	تردد الموجات الضوئية (s^{-1})
$h\nu$	الطاقة الضوئية (eV)
H	ثابت بلانك (j. s)
δ	كثافة الانخلاعات $lines/(m)^2$
E_u	طاقة اورباخ (eV)
D	سمك الغشاء الرقيق (nm)
V	الحجم (L)
C	سرعة الضوء ($3.10^8 m/s$)
A	ثابت الشبكة (A°)
C	التركيز المولي (mol/L)
FWHM	العرض الكامل عند منتصف القيمة العظمى rad

المقدمة العامة

المقدمة العامة

إنكب العلماء والباحثين في أوائل القرن التاسع عشر على دراسة أشباه النواقل باختلاف أنواعها ومواصفاتها لما أظهرته من ميزات وتطبيقات صناعية جمة، وفي العقود الأخيرة زاد الإهتمام بها أكثر لولوجها في جل الصناعات الإلكترونية التي تعتبر عصب الحياة الاقتصادية والتجارية العالميتين في زمننا هذا من جهة ومن جهة أخرى أظهرت تطبيقات مهمة في تكنولوجيا النانو عند تحضيرها على شكل أغشية رقيقة نانوية التركيب [11,2].

تعد فيزياء الأغشية الرقيقة واحدة من الفروع المهمة في فيزياء الحالة الصلبة التي تتعامل مع أغشية ذات سمك صغير جدا يتراوح بين عشرات النانومترات وبضعة ميكرونات [4,3]، إن تقنية الأغشية الرقيقة تعتبر من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير ودراسة أنصاف النواقل، إذ تعتبر دراسة هذه المواد المرسبة على شكل أغشية رقيقة في الوقت الحالي الوسيلة المناسبة لمعرفة العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية التي يصعب الحصول عليها وتحديد خواصها وهي بشكلها الطبيعي [1].

تعددت استخدامات الأغشية الرقيقة وتطبيقاتها في الوقت الحاضر في ميادين عديدة إذ تدخل في تصنيع الكثير من مكونات الأجهزة الإلكترونية، الدوائر الكهربائية متناهية الدقة، الألواح الحساسة للموجات الكهرومغناطيسية، تصنيع المرايا، الطلاء [5].

باختلاف أنواع المواد وتوسع استخداماتها وجدت الحاجة الماسة إلى ظهور طرق تحضير مختلفة ملائمة لخصائص الأغشية ومجالات تطبيقاتها [2]، حيث شهدت تقنيات الترسيب تطورا كبيرا وأصبحت على درجة عالية من الدقة في الحصول على أغشية رقيقة ذات مواصفات مثيرة للاهتمام من نقاوة وتحديد سمك وتجانس الغشاء وتعددت طرق ترسيبها وأصبحت لكل طريقة خصوصياتها وامتيازاتها تنفرد بها لتؤدي الغرض الذي أنشأت من أجله [5]، ومن أنجع هذه الطرق المستعملة طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD) التي استعملت أول مرة سنة 1869، سيتم عرضها في هذا العمل بحيث تعتبر هذه التقنية قليلة التكلفة وبسيطة وأمنة إذ لا تحتاج لدرجة حرارة وضغط مرتفعين مقارنة بباقي التقنيات [5].

تعد الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكادميوم من أهم أغشية المجموعة (VI – II) المدروسة حاليا [6]. وذلك لامتلاكها مواصفات مهمة وخواص مرغوبة أهلتها لكسب منزلة واهتمام كبيرين من طرف العديد من الباحثين [7,8]، حيث تم تحضير أغشية الـ CdS بطرق مختلفة منها: التبخير الحراري الفراغي [9] الرش الكيميائي والانحلال الحراري [10] وكذلك بطريقة الحمام الكيميائي CBD [11] هذه الأخيرة هي طريقة عملية وبسيطة إذ تمكننا من تحضير أغشية الـ CdS بمواصفات جيدة [11]. لأغشية كبريتيد الكادميوم تطبيقات عديدة حيث تستعمل بكثرة كطبقة نافذة في الخلايا الشمسية [8]، في الصباغة، في الإلكترونيات... [12].

إن إضافة بعض الايونات المعدنية كمطعمات تساهم بشكل كبير ومهم في تغيير تركيز حاملات الشحنة وادداث تغييرات في البنية البلورية وأخرى على مستوى الناقلية الكهربائية، حيث قامت مجموعة من البحوث بدراسة مركب كبريتيد الكادميوم كونه من المواد المتاحة وسهلة الترسيب وتطعيمه بعدة مواد من بينها (Cu, Al, Zn) التي أدت الى تغيير في كثير من خصائصه الفيزيائية وكيميائية [13-15].

في هذا العمل سوف يتم تحضير أغشية رقيقة من كبريتيد الكادميوم (CdS) المطعم بالنحاس بنسب مختلفة (3% , 2% , 1%) على شرائح زجاجية، ولمعرفة أثر التطعيم على أغشية الـ CdS المحضرة بتقنية الترسيب بالحمام الكيميائي سوف ندرس بعض خصائصها الضوئية والبنوية وبذلك نستطيع الإجابة على التساؤل التالي:

ما مدى تأثير عملية التطعيم بالنحاس على خصائص أغشية كبريتيد الكادميوم؟
يمكن أن نلخص فكرة العمل في ثلاث فصول:

- الفصل الأول: سنتطرق في هذا الفصل الى التعرف على مركب كبريتيد الكادميوم وذكر بعض خصائصه الفيزيائية والكيميائية وبعض تطبيقاته، وأيضا التعرف على أهم خصائص معدن النحاس الذي يعتبر عنصر التطعيم وبعض مجالات استعماله، اضافة إلى ذكر بعض الدراسات السابقة المنجزة من طرف العديد من الباحثين.
 - الفصل الثاني: سنقدم في هذا الفصل تعريفا عاما للأغشية الرقيقة وأهم طرق ترسيبها، وقد ركزنا على طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي التي سنعتمدها في هذا العمل، يليها معرفه تقنيات التحليل والمعاينة المستعملة في تحديد خصائص الاغشية الرقيقة.
 - الفصل الثالث: هو بمثابة حوصلة لعملنا التجريبي، يتضمن مختلف محطات العمل واهم ما تم إنجازه، ويضم كذلك نتائج العمل ومناقشتها. وبالتالي الحصول على مجموعة مهمة من الاستنتاجات حول ما يقدمه أثر التطعيم بالنحاس على كبريتيد الكادميوم.
- وفي الأخير تم إنهاء هذا العمل بخاتمة تلخص أهم النتائج المتوصل إليها والملاحظات التي ظهرت خلال مشوار هذا العمل.

المراجع:

- [1] غ. جليل عبد السادة، س. عزارة حسين، تأثير التشويب بالنحاس Cu على الخواص البصرية لأغشية فرايت الزنك $ZnFeO_4$ ، مجلة جامعة بابل، العلوم الصرفة والتطبيقية والعلوم الهندسية، المجلد 28، العدد 2، العراق، (2018).
- [2] ك. عبد الواحد عادم، أ. هاني هادي، تأثير التطعيم بالنيكل على بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الكادميوم، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد 10، العدد 2، العراق، (2010).
- [3] O. S. Heavens, "Thin Film Physics", John Wiley and Sons Inc, New York, (1973).
- [4] R. Ueda and J. B. Millin, "Crystal Growth and Characterization", Mc Graw Hill (1975).
- [5] K. Seshan, "Handbook thin film deposition processes and technologies", Noyes Publications, USA, P. 10, 25-28, (2002).
- [6] G. Hodes, "Chemical solution deposition of semiconductor films", Marcel Dekker, New York, P. 5-8, (2002).
- [7] ه. ه. احمد، ك. ع. عادم، تأثير التطعيم بالنيكل على بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الكادميوم، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، مجلد 15، العدد 2، العراق، (2010).
- [8] 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).
- [9] ه. ه. احمد دراسة الخصائص البصرية لغشاء CdS النقية قبل وبعد التأثير بالليزر، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، العراق، (2010).
- [10] T. A. Abbas, Influence of Substrate Material on Structure Formation and Optical Properties of CdS Thin Films by Chemical Spray Pyrolysis, Diyala journal for pure sciences, N^o 3, Iraq, (2017).
- [11] 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^o518, P. 1259-1262, (2009).
- [12] R. H. Mauch, M. Ruckh, J. Hedström, D. Lincot, J. Kessler, R. Klinger, L. Stolt, J. Vedel, H-W. Schock. In: 10th ECPV Solar Energy Conf, Lisbon Portugal, P. 1415, (1991).
- [13] L. Ma, X. Ai, X. Wu, "Effect of substrate and Zn doping on the structural, optical and electrical properties of CdS thin films prepared by CBD method", Journal of Alloys and Compounds Vol. 691 pp. 399-406, (2017).
- [14] B. N. Patila, D. B. Naikb, V. S. Shrivastava, "Synthesis and characterization of Al doped CdS thin films grown by chemical bath deposition method and its application to remove dye by photocatalytic treatment", Chalcogenide Letters, Vol. 8, pp. 117 – 121, (2011).

- [15] R. Panda, V. Rathore, M. Rathore, V. Shelke, N. Badera, L. S. Sharath, D. Jain, M. Gangrade, T. Shripati and V. Ganesan, "Carrier recombination in Cu doped CdS thin films: photocurrent and optical studies", Applied Surface Science, Vol. 258 pp. 5086–5093, (2012).

الفصل الأول: عموميات حول مركب كبريتيد الكادميوم

I-1- تمهيد:

تكتسب مادة كبريتيد الكادميوم وهي على شكل أغشية رقيقة مكانة هامة في الصناعات الالكترونية وهذا راجع لخصائصها الفيزيائية والكيميائية التي لا مثيل لها وتختلف اختلافا كبيرا على المادة الخام المكونة لها وهي في حالتها الكمية [2،1].
في هذا الفصل سنقوم بعرض عموميات حول مركب كبريتيد الكادميوم ومعايير اختياره والتعرف على أهم الخصائص المختلفة لعنصر النحاس.

I-2- عموميات حول كبريتيد الكادميوم ومعدن النحاس:

I-2-1 - مركب كبريتيد الكادميوم (CdS) :

أ- عنصر الكادميوم Cd:

لمحة تاريخية:

الكادميوم اسمه اللاتيني كاداميا (cadmia) واليوناني كالامين (calamine) أي "كربونات الزنك"، تم اكتشافه من قبل العالم فريدريك سترو مير (F. Strameyer) في ألمانيا في عام 1817 حيث وجد هذا العالم العنصر الجديد كشائبة في كربونات الزنك، فقد لاحظ سترو مير خلال دراسته لهذا المعدن أن بعض العينات المشوبة من الكالامين تغير لونها عند التسخين في حين أن الكالامين الخالي من الشوائب لا يتغير لونه، واصل في دراسة هذه النتائج إلى أن تمكن من عزل الكادميوم (Cd) [3].

خواص عنصر الكادميوم:

يعتبر عنصر الكادميوم من المعادن النادرة، فهو معدن فضي مائل للأبيض، عكس معظم المعادن الأخرى، فإن الكادميوم مقاوم للتآكل ويستخدم كصفيحة واقية على المعادن الأخرى. وهو أيضا غير قابل للذوبان في الماء وغير قابل للاشتعال؛ ومع ذلك، قد يحترق في شكل مسحوق ويطلق أبخرة سامة. يصدأ بسرعة عند تعرضه لـ NH_3 و SO_2 الرطب [3].

- يتفاعل الكادميوم الساخن مع الهالوجين (الفسفور، السيلينيوم، والكبريت) [3].
- تكافؤ الكادميوم عادة ما يكون (+2)، كما يمكن أن توجد بعض مركبات الكادميوم يكون فيها تكافؤ الكادميوم (+1). ويعد كبريتيد الكادميوم (CdS) الأكثر انتشارا [3].
- مصدر الكادميوم في تحضير الاغشية الرقيقة هي: كبريتات الكادميوم، كلوريد الكادميوم، يوديد الكادميوم، خلات الكادميوم، كربونات الكادميوم، نترات الكادميوم. ولكل مصدر ميزاته.



الشكل (I-1): عينة من معدن الكادميوم [4].

❖ الجدول الموالي يلخص أهم خواص هذا العنصر:

الجدول (I-1): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكاديوم [3، 5، 16]

الخاصية	القيمة
العدد الذري	48
الحالة الفيزيائية والمظهر	عبارة عن كتل معدنية طرية
اللون	أبيض مائل للزرقة أو رمادي
الكتلة الحجمية	8.6 (g/cm ³)
الكتلة المولية	112.41 (g/mol)
الذوبان	غير قابل للذوبان في الماء الساخن أو البارد
درجة الغليان	765(°C)
درجة الانصهار	312(°C)
البنية البلورية	سداسية
نصف القطر الذري	2.89(Å)

ب- الكبريت:

■ لمحة تاريخية:

منذ حوالي 2000 سنة قبل الميلاد تم استخدام الكبريت من قبل المصريين القدامى في تبييض الاقمشة (القطن) وفي بعض الصناعات الاخرى، كما استخدم أيضا من طرف الكيميائيون العرب في انتاج حمض الكبريت الذي أطلق عليه فيما بعد "زيت الزاج"، حيث يتواجد الكبريت بكميات كبيرة بحالة منفردة وخاصة في الأماكن البركانية (نتاج عن التفاعل الغازي بين كبريتيد الهيدروجين وثاني اكسيد الكبريت اللذان يتصاعدان ضمن الغازات الاخرى) كما يتواجد أيضا قرب جداول المياه الساخنة [17].

■ خصائص الكبريتيد:

الكبريت S هو عنصر من المجموعة (VI) من الجدول الدوري للعناصر، وهو من العناصر اللافلزية والأكثر نشاطا في الجدول الدوري، ويوجد في الطبيعة منفردا أو على شكل أملاح كبريتية. الكبريتيد هو عبارة عن أيونات هذا العنصر (S²⁻). يمكن الحصول على الكبريتيد من عدة مصادر منها [18]: الثوريا (SC(NH₂)₂)، ثنائي ميثيل ثوريا ((CH₃)₂NHC(S)NH(CH₃)) وثيوسلفات (2SO₃²⁻).

■ في تحضير الأغشية الرقيقة من (CdS) فإن الثوريا هي الأكثر استعمالا كمصدر للكبريت.



الشكل (2-I): صورة عينة من الكبريت [4].

❖ الجدول التالي يوضح أهم خواص الكبريتيد (S^{2-}).

الجدول (2-I): أهم الخصائص الفيزيوكيميائية للكبريتيد (S^{2-}) [5]، [6].

الخاصية	القيمة
العدد الذري	16
الحالة الفيزيائية والمظهر	صلب
اللون	أصفر
الكتلة الحجمية	$2.06(g/cm^3)$
الكتلة المولية	$32.064(g/mol)$
درجة الغليان	$445 (C^\circ)$
درجة الانصهار	$119 (C^\circ)$

جـ كبريتيد الكاديوم:

تعريف:

كبريتيد الكاديوم (Cadmium Sulfide) هو مركب كيميائي صيغته الكيميائية هي CdS وهو نصف ناقل ينتمي للمجموعة (II – VI) من الجدول الدوري ويتشكل من اتحاد ايونات الكاديوم Cd^{2+} والكبريتيد S^{2-} حيث الرابطة بينهما تساهمية ناتجة عن اشتراك الكترونين بين ذرة الكاديوم Cd والكبريت S [10-12].

لمحة تاريخية:

بعد البحوث والدراسات العديدة التي أجريت حول كبريتيد الكاديوم وهو على شكل غشاء رقيق تم استعماله في كثير من التطبيقات المهمة.

- تمت دراسة الخواص الضوئية لأغشية كبريتيد الكاديوم متعدد التبلور من طرف كل من الباحثان كوك (Cook) وشيرسي (Christy) سنة 1980، حيث حسبت كل من الانعكاسية والنفاذية لأغشية كبريتيد الكاديوم التي تم ترسيبها بطريقة التبخير الحراري بالفراغ على ركائز سيليكونية [13].
- بعد سنة من ذلك درس الباحثان شو وك (Chow et Kwok) الخواص الالكترونية والبنوية لأغشية الـ CdS المحضرة بطريقة الرش الكيميائي حيث تم انطلاقا من هذه الأغشية تصنيع خلايا شمسية، فقد

لوحظ من هذه الدراسة أن درجة حرارة القاعدة لها دور كبير في تحديد التركيب الحبيبي وخواص انتقال حاملات الشحنة [13].

■ الخصائص الفيزيوكيميائية لكبريتيد الكاديوم:

❖ أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمركب CdS موضحة في الجدول التالي:

الجدول (3-I): أهم الخصائص الفيزيوكيميائية لمركب CdS [3، 5، 6].

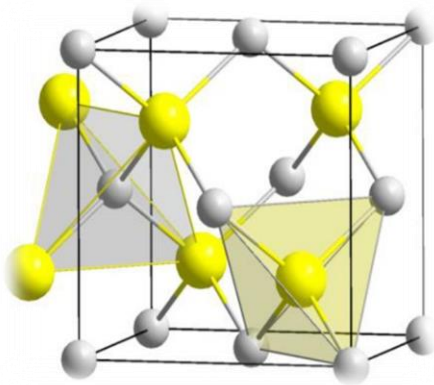
الخاصية	القيمة
الحالة الفيزيائية والمظهر	صلب
اللون	أصفر فاتح، بلورات بنية أو أصفر مائل للبنى.
الكتلة الحجمية	4.82 g/cm ³
الكتلة المولية	144.46 g/mole
الذوبان	غير قابل للذوبان في الماء الساخن أو البارد.
درجة الغليان	1750°C
درجة الانصهار	980°C
معامل الانكسار	12.5

■ الخواص البنيوية:

التركيب البنيوي لمركب كبريتيد الكاديوم يكون إما سداسيا من نوع (wurtzite)، أو مكعبا من نوع مشبك الزنك (zinc blende) أو يكون مختلطا (Mixed) [10]، النوع الاول هو الأكثر استقرارا ترموديناميكيا وبالتالي فهو الأفضل في مختلف التطبيقات [11].

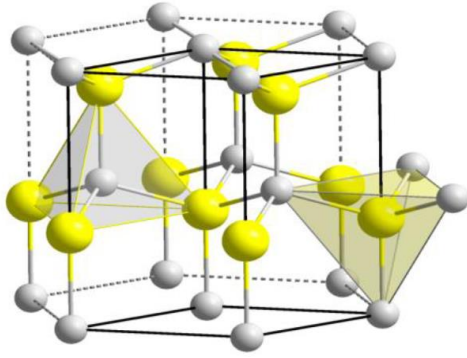
◀ تجدر الإشارة بأن بنية CdS للأغشية الرقيقة تتحكم فيها ظروف التحضير [10].

✓ البنية المكعبة (مشبك الزنك):



الشكل (3-I): البنية المكعبة

كما ذكرنا سابقا أنه من الممكن أن يكون لكبريتيد الكاديوم بنية مكعبة متمركزة الأوجه (CFC) [14، 15]، حيث يحاط كل أيون كبريت بأربعة أيونات كاديوم وبأبعاد متساوية مشكلا هيكلا رباعيا منتظما مركزه الكبريتيد [14، 16]، تحتوي الخلية على 8 ذرات " 4 ذرات Cd و 4 ذرات كبريت S"، حيث يقدر ثابت شبكتها بـ $a=5.811\text{Å}$ [17]، والشكل المقابل يمثل هذه البنية [18].



الشكل (4-I): البنية السداسية.

✓ البنية السداسية:

كما رأينا سابقا يمكن كذلك أن يتواجد مركب CdS على هيئة بنية سداسية، حيث يقدر ثابتي شبكتها كالتالي [19]:

$a=b=4.29 \text{ \AA}$, $c=7.01 \text{ \AA}$ والشكل المقابل يوضح هذه البنية.

✓ البنية المختلطة:

تظهر هذه البنية إذا كانت الطاقة اللازمة لتكوين احدى البنيتين السابقتين (المكعبة والسداسية) متقاربة [20]. لوحظ تشكل البنية المختلطة لمركب CdS باستعمال الحمام الكيميائي بزمن ترسيب يقارب 30 دقيقة [21-10].

■ الخواص الضوئية:

يتميز مركب CdS بمجموعة من الخواص الضوئية حيث أنه:

- يمتلك توصيلة ضوئية عالية [7-16].
- يقدر عرض الحزمة الطاقية بالنسبة للبنية المكعبة (2.4 eV) [23-22-1] عند طول موجي 0.52um [13-11].
- أما بالنسبة للبنية السداسية (2.5 eV) [24] وبالتالي يكون في منطقة اللون الأخضر من الطيف المرئي [13].
- له امتصاصية عند الأطوال الموجية المرئية القصيرة بينما يكون نافذا للأطوال الموجية المرئية الطويلة " الأحمر، الأصفر " [25].
- تمتلك أغشية الـ CdS شفافية ضوئية عالية جدا تتراوح بين (60-90) % في المجال المرئي من الطيف الشمسي (850-520) nm [26].
- يمتلك الـ CdS فجوة طاقية مباشرة [13].

I-3- التطعيم في المواد شبه الموصلة:

تدعى عملية الإضافة المتعمدة للشوائب إلى شبه الموصل النقي بالتطعيم وهي عملية مرغوب فيها لمعظم التطبيقات. نقوم بعملية التطعيم في أشباه الموصل من أجل تعديل بعض خواصها الكهربائية، والتي تعد ذات فاعلية أكثر في تحسين خاصية التوصيل في أشباه الموصلات. تعمل هذه الشوائب على خلق مستويات طاقية موضعية جديدة في الفجوة الممنوعة لنصف الناقل النقي، هذه العملية تؤدي إلى زيادة نوع واحد من حاملات الشحنة "إلكترون أو فجوة"، وذلك حسب نوع الشائبة. لهذا فإن شبه الموصل المشوب يصنف إلى نوعين حسب نوع الشوائب المضافة إليه الأول شبه الموصل من نوع (n-type) ويسمى بالنوع السالب، والثاني هو شبه موصل من النوع الموجب (p-type).

✓ تطعيم من نوع (n):

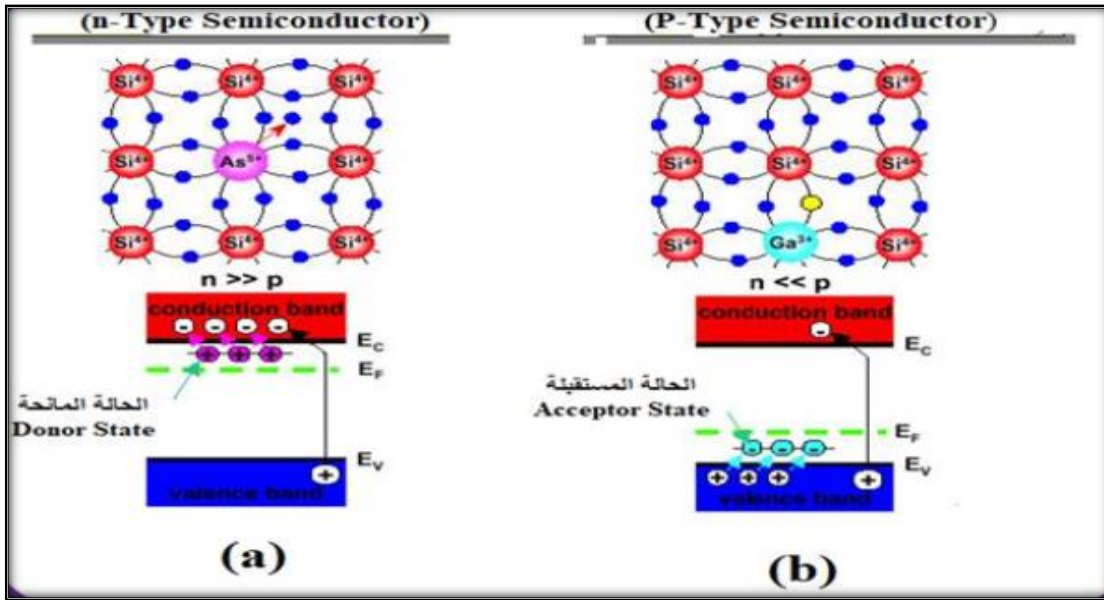
تكون حاملات الشحنة الغالبة هي الإلكترونات وحاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة خماسية التكافؤ مثل الزرنيخ As الفسفور P إلى نصف ناقل نقي مثل (Si). إن إدخال ذرة مانحة خماسية في بلورة السليكون في هذه الحالة يولد مستوي طاقة مسموح في فجوة الطاقة. يقع هذا المستوي أسفل قاع حزمة التوصيل، وبالتالي فإنه حتى عند درجات الحرارة المنخفضة جدا تشغل الإلكترونات الذرات المانحة هذا المستوى. عند درجة الحرارة العادية فإن هذه الإلكترونات يمكن أن تتحرر من ذراتها وتقفز من المستوي الطاقى المتولد إلى نطاق التوصيل.

✓ تطعيم من نوع (P):

تكون حاملات الشحنة الغالبة هي الفجوات وحاملات الشحنة الأقلية هي الإلكترونات ويتم الحصول عليه بإضافة شوائب ثلاثية التكافؤ إلى نصف ناقل نقي وتسمى هذه الشوائب بالشوائب المستقبلية مثل البور (B) الغاليوم (Ga).

◀ بالنسبة لمستوى فرمي في أنصاف النواقل من النوع n ينزاح مقتربا من حزمة التوصيل وبالنسبة لأنصاف النواقل من النوع P ينزاح إلى حزمة التكافؤ [28:27].

❖ هذين النوعين (n و P) موضحين في الشكل أدناه:



الشكل (5-I): أنواع انصاف النواقل والمستويات الطاقية الموضعية [29].

I-3-1- معدن النحاس :

النحاس معدن إنتقالي يصنف ضمن المجموعة (XI) من الجدول الدوري، رمزه الكيميائي Cu، عدده الذري 29 وترتيبه الإلكتروني (3d¹⁰4s¹)، وهو ذو لون أصفر عندما يتحد مع عناصر أخرى مشكلا مركبات مختلفة. التركيب البلوري للنحاس يظهر مكعب ممرکز الوجه (Fcc) بثابت الشبكة a=0.361 nm، ومن خصائصه الفيزيائية هي التوصيلية الكهربائية والحرارية العاليتين، فهو يعد أشد المعادن توصيلا للكهرباء والحرارة بعد الفضة. يعتبر النحاس أحد العناصر التي يمكن أن يكون شائبة واهبة أو شائبة متقبلة

وذلك يعتمد على الموقع الذي يشغله، إما أن تكون مواقع بينية أو أن تكون مواقع تعويضية داخل التركيب البلوري للمادة التي أضيف إليها اعتمادا على تباين الأقطار بين النحاس والمادة المضيفة [30].



الشكل (I-6): صورة من معدن النحاس [31].

❖ الجدول التالي يوضح أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية لعنصر النحاس:

بعض خصائص النحاس	
Cu	الصيغة الكيميائية
أصفر	اللون
$3d^{10}4s^1$	التوزيع الإلكتروني
(Fcc) مكعب ممرکز الوجه	البنية البلورية
$a=0.361 \text{ nm}$	ثابت الشبكة
63.54 g/mol	الكتلة المولية
1273 C°	درجة التبخر
2855 C°	درجة الغليان
8.93 g/cm^3	الكتلة الحجمية

الجدول (I-4): بعض الخصائص الفيزيوكيميائية لعنصر النحاس [30,32].

I-3-2- مجالات استعمال التطعيم بالنحاس :

إن استعمال النحاس في تطعيم الأغشية المستعملة في صناعة الخلايا الشمسية أدى إلى تحسين الخواص التركيبية لهذه الأغشية بحسب بعض الدراسات، إذ أثبتت التجارب والدراسات المنشورة أن القدر الحبيبي لهذه المواد يزداد بزيادة تركيز شوائب النحاس، وهذا يقلل من الحدود الحبيبية الفاصلة بين الذرات الذي يؤدي إلى تحسين التركيب البلوري لهذه المواد، كما أن للنحاس دور بالغ الأهمية في عمل الظاهرة الكهروضوئية لذلك يعد مادة التطعيم الأساسية في تصنيع الموصلات الضوئية [30]، كما تم استخدام عنصر

النحاس للتشويب لزيادة التوصيلية الكهربائية وبالتالي زيادة درجة التحسس. بينما دراسات أخرى أثبتت أن القد الحبيبي يقل بزيادة نسبة التطعيم وكذلك سمك الأغشية يقل أيضاً، بينما تقل النفاذية وكذلك الفاصل الطاقى [33].

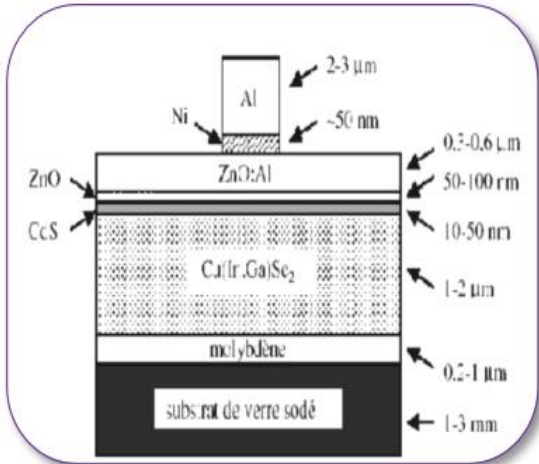
I-4- تطبيقات الأغشية الرقيقة لـ CdS:

نظراً لما يمتلكه الـ CdS من خصائص فيزيائية متميزة مثل النفاذية الجيدة والفجوة الطاقية الواسعة (2.4 eV) جعله من المواد الأكثر استخداماً في الإلكترونيات الضوئية كطبقة رقيقة [34].
أستعمل أساساً في صناعة الإلكترونيات مثل الترانزستورات وفي الإلكترونيات الضوئية مثل الثنائيات المضيفة والكواشف الضوئية وتصنيع الخلايا الشمسية، كما استخدم أيضاً في الصباغة والديكور [34].

▪ أمثلة على التطبيقات:

✓ في الإلكترونيات الضوئية:

الخلايا الكهروضوئية (الخلايا الشمسية، البطاريات الشمسية):

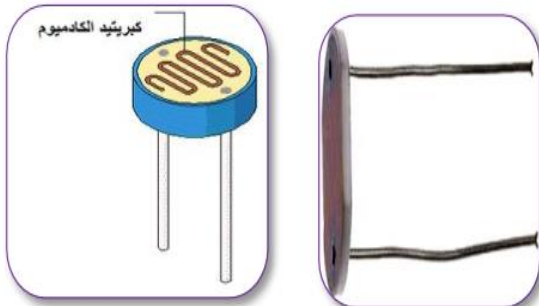


الشكل (7-I): يوضح رسم بياني مبسط لخلية شمسية رقيقة من نوع CdS/CIGS [34].

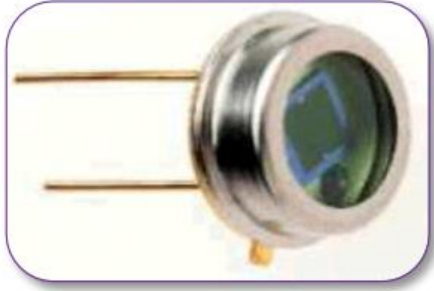
بدأ الإعتماد على المبدأ الأساسي للوصلة p-n في عمل الخلايا الشمسية وفي القطاع الصناعي سنة 1980، وبدأ تطوير الوحدات الكهروضوئية المستندة على CuInGaSe₂ أو CdTe من قبل العديد من الشركات [34]. والشكل (7-I) المقابل يوضح حالة خلية ضوئية على أساس (Cu (InGa)Se₂) /CdS، حيث استعملت في هذه الحالة طبقة رقيقة من الـ CdS من النوع n مشكلة القطب السالب للوصلة p-n.

المقاومات الضوئية:

تتم الإستعانة بأغشية الـ CdS الرقيقة في العديد من المقاومات الضوئية، ويتم تغليفها بمادة شفافة ومضادة للماء، من أجل منع الرطوبة لأنها تؤثر على قيم المقاومة. وتعتمد مقاومتها الكهربائية على شدة الإضاءة المعرضة لها، فمع زيادة شدة الإضاءة تنخفض المقاومة، لكن زمن استجابتها بطيئة [35].



الشكل (8-I): يوضح مقاومة ضوئية باستخدام أغشية الـ CdS [6].



الشكل (9-I): صمام ضوئي باستخدام أغشية CdS [6].

الصمام الضوئي:

يتم تشكيل الصمام الضوئي عن طريق الوصلة p-n التي يمكن أن تكون مضيئة خارجياً. وهو يعمل على الإستقطاب العكسي، كما أنه يمتلك زمن استجابة أسرع وأكثر خطية من المقاومة الضوئية، ولكن التيار الكهروضوئي أقل [35].

المضوء:



الشكل (10-I): مضوء باستخدام أغشية CdS [6].

الشكل المقابل يمثل مضوء باستخدام أغشية رقيقة حيث تستخدم مادة يمكن من خلالها إطلاق الإلكترونات أو المواد التي تتغير مقاومتها تحت تأثير الضوء الساقط. وضمن هذه المواد CdS، CdSe و CdTe والتي تعد مناسبة لهذا الغرض في شكل مواد نصف ناقلة [35].

✓ في الصباغة والديكور:



الشكل (11-I): خوذة العمل القائمة على نظام CdS [6].

يعتبر CdS من بين المواد الملونة، فالأصباغ عادة ما تكون مركبات غير عضوية وغير قابلة للذوبان تجلب لونها من خلال ربطها بالأشياء. CdS هو عبارة عن صبغة صفراء، لديها صلابة عالية في ما يتعلق بالضوء، ويمكن خلطه بنسب مختلفة مع سيلينيوم الكاديوم (CdSe ، أحمر) ، كبريتيد الزئبق (HgS، قرمزي) ، كبريتيد الزنك (ZnS، أبيض) ومع كبريتات الباريوم (BaSO₄، أبيض) وبهذه الطريقة يمكن الحصول على ألوان مختلطة، حيث تستخدم هذه الأصباغ في الطلاء والزجاج والمنسوجات والورق والمطاط والمواد الصناعية مثل خوذات العمل كما يوضحه الشكل (11-I) [35].

I-5- الدراسات السابقة:

أجريت العديد من البحوث والدراسات حول تحضير أغشية كبريتيد الكاديوم بطرق فيزيائية وكيميائية مختلفة، وذلك للأهمية البالغة كما رأينا سابقاً لهذه المادة خاصة في التطبيقات الإلكترونية، ومن بين أهم هذه الدراسات ما يلي:

- في سنة 2003 قام الباحث "Jae-Hyeong Lee" وزملاءه [36] بدراسة الخصائص الكهربائية والتركيبية لأغشية الـ CdS النقية والمشوبة بالبورون المحضرة بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي، والمرسبة على أرضيات زجاجية بدرجة حرارة ترسيب 45°C و كان مصدر أيونات الكاديوم هو أملاح خلات الكاديوم و مصدر الكبريت هو الثوريا، وعند دراسة الخصائص التركيبية وجد أن الأغشية متعددة التبلور من النوع السداسي و المستوي المفضل للنمو هو (002)، و من خلال دراسة

- الخواص الكهربائية وجد أن المقاومة تقل بزيادة تركيز أيونات البورون بسبب الزيادة في تركيز حاملات الشحنة.
- في سنة 2004 قام الباحث "Aldrin Antony"^[37] بترسيب الأغشية الرقيقة لـ CdS على ركائز مختلفة " زجاج وركائز الزجاج المطلية بـ ITO" باستعمال تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي وأستعمل $CdCl_2$ كمصدر للكاديوم والثوريا كمصدر للكبريت وجد أن بنية الـ CdS مختلطة، مكعبة عند الاتجاه (111) وسداسية عند الاتجاه (002) والأغشية المتحصل عليها ذات مقاومة منخفضة ($10^2 \Omega.cm$) ولها شفافية جد كبيرة في المنطقة المرئية.
 - في سنة 2006 قامت الباحثة "Selma. M. Al-Jawad"^[38] بدراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية الـ CdS المحضرة بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي و المرسبة على أرضيات زجاجية مع تلدين الأغشية المتحصل عليها بدرجات حرارة مختلفة لمدة نصف ساعة، كذلك تلدين الأغشية بأزمنة مختلفة و بدرجة حرارة $300^\circ C$ وجد أن أفضل درجة حرارة التلدين هي عند $300^\circ C$ ، و من خلال دراسة الخصائص التركيبية وجدت أن الأغشية متعددة التبلور من النوع السداسي و المكعب وأن الحجم الحبيبي يزداد بزيادة السمك، وأنه عند تلدين الأغشية بدرجة حرارة $300^\circ C$ لا يتغير الطور لكن لوحظ زيادة الحجم الحبيبي عند التلدين، ومن خلال دراسة الخصائص الكهربائية وجد أن المقاومة تقل وكذلك المقاومة بينما التوصيلية تزداد بزيادة درجة حرارة التلدين، ومن خلال دراسة الخصائص البصرية وجد أن فجوة الطاقة البصرية للأغشية تزداد عند التلدين بدرجة حرارة $300^\circ C$ وكانت بمقدار 2.85 eV و هي أكبر من فجوة الطاقة القياسية 2.42 eV وذلك بسبب تأثير الحصر الكمي للبورات النانوية.
 - في سنة 2007 درس الباحث "Jae-Hyeong Lee"^[39] تأثير الأرضيات المختلفة على الخصائص التركيبية و البصرية لأغشية الـ CdS المحضرة بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي، و باستخدام طيف حيود الأشعة السينية وجد أن الأغشية المرسبة على أرضيات زجاجية متعددة التبلور ذات طور مختلط (مكعب-سداسي)، و عند دراسة الخصائص البصرية وجد أن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي و كانت فجوة الطاقة البصرية للأغشية المرسبة على الأرضيات الزجاجية 2.37 eV.
 - في سنة 2008 درس الباحث "Be Xvan Hop" وفريقه^[40] تأثير تركيز مصدر الكاديوم على الخصائص الضوئية والبنوية لأغشية الـ CdS المحضرة بتقنية الترسيب بالحمام الكيميائي، تم استعمال كبريتات الكاديوم $CdSO_4$ كمصدر للكاديوم وبينت نتائج الأشعة السينية أن أغشية الـ CdS المحضرة متعددة التبلور من نوع مكعب.
 - في سنة 2008 درس الباحث " خلف هاني"^[41] خصائص أغشية الـ CdS باستعمال عدة مصادر للكاديوم Cd و هي كبريتات الكاديوم $CdSO_4$ و كلوريد الكاديوم $CdCl_2$ وأنديوم الكاديوم CdI_2 وخلات الكاديوم $Cd(CH_3COO)_2$.
- هدف هذه الدراسة هو مدى تأثير مصادر الكاديوم على الخواص الكهربائية والبنوية والضوئية على الأغشية المرسبة بتقنية الترسيب بالحمام الكيميائي وجد من خلال نتائج XRD أن جميع الأغشية ذات بنية مكعبة حيث الإتجاه (111) هو المفضل، كما بينت تجاربه أن استخدام $CdSO_4$ أدى إلى معدل نمو أسرع بكثير من المصادر الأخرى حيث سمك الأغشية يتناقص بحسب المصدر كالتالي $CdSO_4$ ، $Cd(CH_3COO)_2$ ، $CdCl_2$ ، CdI_2 كما بينت تجاربه أن جميع الأغشية تمتاز بشفافية عالية وتكون أعلى ما يكون في حالة $CdCl_2$ وأقلها في حالة $CdSO_4$ ، بعكس فجوة الطاقة تكون أصغر ما يكون في حالة استعمال $CdCl_2$.

أما بخصوص الفجوة الطاقية الممنوعة فكانت تتراوح بين 2.36 eV و 2.25 eV وهي خاصة بالمصدر CdSO_4 .

- في سنة 2009 درس "M. S. Aida" ^[42] الخصائص البنيوية والضوئية لأغشية الـ CdS المرسبة بتقنية CBD بدرجات حرارة مختلفة حيث استعمل CdSO_4 مصدرا للكاديوم Cd وأسفرت الدراسة على أن فجوة الطاقة تتراوح بين 2.0 eV و 2.34 eV إضافة للحصول على شفافية عالية وعلى بنية مكعبة لأغشية الـ CdS المحضرة.
- في سنة 2011 قام الباحث "Bharat N." وزملاءه ^[43] بدراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية الـ CdS المشوب بالألمنيوم بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي على أرضيات زجاجية وكانت درجة حرارة الترسيب 85°C و الـ $\text{PH}:10.5$ ، ومن خلال دراسة حيود الأشعة السينية تبين أن الأغشية متعددة التبلور ذات طورين (سداسي-مكعب)، وعند التشخيص بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) وجد أن جميع العينات المحضرة منتظمة بصورة مستمرة دون وجود فراغات أو فجوات، ومن خلال طيف الأشعة UV-VIS تم حساب فجوة الطاقة البصرية و تبين أنها تقل بزيادة نسب التشويب $(2.32-2.41) \text{ eV}$.
- في سنة 2012 قام الباحثان "A. Hasanat and J. Podder" ^[44] بدراسة خصائص العزل الكهربائي لأغشية الـ CdS النقي و المشوب بالألمنيوم المحضر بطريقة الرش بالتحلل الحراري على أرضيات زجاجية، من خلال التشخيص بالمجهر الإلكتروني الماسح (SEM) تبين أن الأغشية موزعة بانتظام، ومن خلال دراسة الخصائص البصرية تبين أن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي و تكون زيادة سريعة عند الطول الموجي 500 nm ، معامل الإمتصاص لأغشية الـ CdS يزداد بزيادة نسب تشويب الألمنيوم من (1-9%) و بعد نسبة (9%) يبدأ بالإنخفاض بزيادة نسب التشويب.
- في سنة 2012 حضر الباحث "Panda" وفريقه ^[45] أغشية الـ CdS النقي والمشوب بالنحاس بطريقة التحلل الكيميائي الحراري بدرجة حرارة 350°C ومن خلال طيف حيود الأشعة السينية وجد أن جميع الأغشية متعدد التبلور ذات الطور السداسي وأن الحجم الحبيبي يزداد بزيادة نسب التشويب وأن أيون النحاس يكون إستبداليا، ودرس الخصائص البصرية فلاحظ أن النفاذية تقل مع زيادة نسب تشويب النحاس وأن فجوة الطاقة تقل بزيادة نسب تشويب النحاس.
- في سنة 2013 قام الباحث "U. Sandoval" وفريقه ^[46] بدراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية الـ CdS النقي والمشوب بالليثيوم المحضرة بطريقة التحلل الحراري فوجد أن جميع الأغشية متعددة التبلور ذو الطور المكعب دون وجود قمم إضافية عند التشويب وهذا يعني أن أيونات الليثيوم شغلت مواقع إستبداليه، وقد تم حساب الحجم الحبيبي فوجد أنه يزداد بزيادة نسب التشويب، وتمت دراسة الخصائص البصرية وجد أن فجوة الطاقة البصرية تقل بزيادة نسب التشويب $(2.7-3.6 \text{ eV})$.
- في سنة 2016 قام كل من "A. Beggas" وفريقه ^[25] بترسيب أغشية الـ CdS بتقنية CBD في أزمنة مختلفة حيث استخدم CdCO_3 كمصدر للـ Cd ، تمت دراسة خصائص الأغشية المحضرة وجد أن هذه الأغشية ذات بنية سداسية أما بخصوص فجوة الطاقة تباينت قيمتها بين 2.42 eV و 2.46 eV .
- في سنة 2017 درس الباحث "Ligang Ma" وزملائه ^[47] تأثير تشويب الزنك على الخصائص التركيبية لأغشية الـ CdS المحضرة بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي على أرضيات مختلفة وبدرجة حرارة تحضير 80°C و $\text{PH}:10.5$ ، وعند دراسة طيف حيود الأشعة السينية وجد أن الأغشية المحضرة على أرضيات زجاجية متعددة التبلور ذات الطور السداسي و المستوي المفضل للنمو هو (002)، و أظهرت نتائج الدراسة أن خشونة السطح تزداد بزيادة نسب التشويب.

- في سنة 2017 قام الباحث "Muhammad Amir Hassan" وفريقه [48] بتحضير أغشية الـ CdS بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي و أغشية $Cu(In, Ga)(S, Se)_2$ المحضرة بالرش الحراري لتصنيع خلايا شمسية فوجد أن سمك الأغشية يزداد بزيادة زمن الترسيب وعند معاينة الأغشية بمجهر القوى الذرية تبين أن خشونة السطح تزداد بزيادة السمك كذلك وجد أن النفاذية تقل عند تلدين أغشية الـ CdS بدرجة حرارة $200^{\circ}C$ ، وكانت كفاءة تحويل الخلية الشمسية %9.91 عندما يكون مصدر أيونات الكاديوم هو خالات الكاديوم $Cd(CHCOO)_2 \cdot H_2O$.

خلاصة الفصل:

لقد تم التطرق في هذا الفصل إلى دراسة مركب كبريتيد الكاديوم (CdS) من حيث خصائصه (الفيزيوكيميائية، البنيوية، البصرية) وتطبيقاته، بالإضافة إلى معرفة أهم خصائص معدن النحاس وبعض مجالات استعماله، وفي الأخير تم ذكر بعض الدراسات السابقة المنجزة من طرف العديد من الباحثين.

المراجع:

- [1] هـ. هـ. احمد، ك. ع. عادم، تأثير التطعيم بالنيكل على بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الكاديوم، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، مجلد 15، العدد 2، (2010).
- [2] ع. ر. احمد، دراسة الخصائص البصرية لغشاء كبريتيد الكاديوم المشع بليزر الهيليوم _ نيون، قسم الفيزياء، كلية التربية، جامعة تكريت، تكريت، العراق، (2012).
- [3] منظمة العمل العربية، "التسممات المهنية الناتجة عن الكاديوم ومركباته"، المعهد العربي للصحة والسلامة المهنية"، سوريا، ص. 9-11، 23-39، (2010).
- [4] <https://cutt.us/jSnRZ>
- [5] S. Adachi, "Properties of Group- IV, III-V and II-VI Semiconductors ", John Wiley et Sons Ltd, Chichester- England, P.6-20, (2005).
- [6] S. Hariech, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)", Thèse Doctorat, Université Mentouri-Constantie, Algeria, P.39-51, (2009).
- [7] س. طوبيا، ن. عربان، "الكيمياء العامة وغير عضوية"، وكالة المطبوعات، الأردن، (1979).
- [8] G. Hodes, " Chemical solution deposition of semiconductor films ", Marcel Dekker, New York P.101-102, (2002).
- [9] <https://cutt.us/rglg7>
- [10] ف. ح. خليل، أ. طه، س. ج. قاسم، تحضير ودراسة الخواص التركيبية للأغشية الرقيقة لـ CdS والـ CdTe مجلة البصرة للعلوم، المجلد 26، العدد 1، ص28-37، (2012).
- [11] ص. ق. هزاع، ج. ص. محمد علي، دراسة الخصائص البصرية والتركيبية لأغشية كبريتيد الكاديوم غير المشوبة والمشوبة بالألمنيوم، مجلة ديالي للعلوم، المجلد 8، العدد 3، ص.26-35، (2012).
- [12] H. L. Pushpalatha, S. Bellappa, T. L. Arayanaswamy and R. Ganesh, 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).
- [13] ب. خ. محمد، دراسة بعض الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية كبريتيد الكاديوم المحضر بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مجلة بغداد للعلوم، مجلد 6، العدد 3، ص.519-525، (2010).
- [14] C. Kittel, " Introduction to solid state physics", 6th edition, p. 25-27, (1976).
- [15] S. M. Sze, " physics of semiconductor devices", John wiely and sons, 2nd edition, New York, (1981).
- [16] ن. ع. احمد، م. سليمان "علم البلورات والاشعة السينية"، دار الفكر العربي، مصر، ص 13-34، (2005).
- [17] V. Heerden, P. Bhattacharya and R. S Katiyar, Materials Science and Engineering, B10, P 15-39, (2003).
- [18] A. E. Rakhsahni, A. S. AL-Azab, J. phys. condens. Matter 12, p. 8745-8755, (2000).

- [19] A. Beggas, 'Elaboration and characterization of chalcogenide thin films by chemical bath deposition technique', doctoral thesis, Biskra university, Algeria, (2017).
- [20] N. R. Pavaskar, C. A. Menezes, A. P. B. Sinha, J. Electrochem Soc.124, P.743, (1977).
- [21] D. S. Boyler, P. O. brien, J. Mater. Chem. 12, 2940, (2002).
- [22] هـ. م. ياسين، دراسة تأثير اشعة ليزر CO₂ على بعض الخواص البصرية والتركيبية لأغشية الـ CdS المطعمة بالنيكل، مجلة ام سلم للعلوم، المجلد 5، العدد 2 ص.1-4، (2008).
- [23] هـ. هـ. احمد، دراسة الخصائص البصرية لغشاء CdS النقية قبل وبعد التأثير بالليزر، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، العراق، (2010).
- [24] O. Vigil, A. Arias, F. Guz, G. Contreras, O. Zelaua, Materials Research Bulletin, 36, P. 521, (2001).
- [25] 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).
- [26] A. E. Rakhshani, A. S. AL-Azab, J. phys .Condens, Mater 12, P. 8745, (2000).
- [27] B. L. Shama, R. K. Purohit, " Semiconductor Heterojunction", pergamon Press, (1974).
- [28] ص. س، الراوي "فيزياء الالكترونات"، مطبعة جامعة الموصل (1987).
- [29] ص. طويل، ع. الكاملة، تحضير ودراسة الاغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم (CdS) المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي (CBD)، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائر، (2020).
- [30] J. T. Moon, H. B. IM "Effects of Copper doping on the Electronic Properties of CdS Films Sintered with CdCl₂" Journal of Materials Science, Vol. 23, No. 10, pp 34-45, (1988).
- [31] <https://ar.wikipedia.org/wiki/ملف:NatCopper.jpg#نحاس>.
- [32] B. J. Thompson " Optical Science and Engineering", doctoral Thesis, University of Rochester, New York, America, pp.122-124, (1964).
- [33] O. I. Diaz-Grijalvaa, D. Berman-Mendoza, A. Flores-Pacheco, R. Lopez-Delgado, A. Ramos-Carrasco, M. E. Alvarez-Ramos, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 31, pages1722–1730 (2020).
- [34] 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).
- [35] G. Hodes, A. Albu-Yaron, F. Decker, P. Motisuke, Physical Review journals, B 36, P. 4215, (1987).
- [36] J. H. Lee, J. S. Yi, K. J. Yang, J. Park, R. Oh, "Electrical and optical properties of boron doped CdS thin films prepared by chemical bath deposition", Thin Solid Films Vol. 431, pp. 344-348, (2003).

- [37] A. Antony, "Preparation and characterization of certain II-VI, I-III-VI semiconductor thin films and transparent conducting oxides ", Doctoral thesis, Cochin University of Science and Technology, India, P. 53-6, (2004).
- [38] S. M. H. AL-Jawad, "Study of Some Physical Properties of CdS Films Prepared by Chemical Bath Deposition, PhD. thesis "Applied Science Dep, University of Technology, (2006).
- [39] J. H. Lee, "Influence of substrates on the structural and optical properties of chemically deposited CdS films", Thin Solid Films Vol. 515, pp. 6089-6093, (2007).
- [40] B. Hop, H. Trinh, K. Dat and P. Bao, Growth of CdS thin films by chemical bath deposition technique, VNU Journal of Science, N^o 24, P. 119-123, (2008).
- [41] H. Khallaf, I. Oladeji, G. Chai, L. Chow, Thin Solid Films, 516, (2008) 7306-7312.
- [42] 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^o 518, P. 1259-1262, (2009).
- [43] B. N. Patila, D. B. Naikb and V. S. Shrivastava, "Synthesis and characterization of Al doped CdS thin films grown by chemical bath deposition method and its application to remove dye by photocatalytic treatment", Chalcogenide Letters, Vol. 8, pp. 117 - 121, (2011).
- [44] A. Hasnat, J. Podder," Dielectric properties of spray pyrolyzed Aluminum doped Cadmium sulfide (Al-doped CdS) thin films", Physical Sciences Vol. 7(47), pp. 6158-6161, (2012) .
- [45] R. Panda, V. Rathore, M. Rathore, V. Shelke, N. Badera, L. S. Sharath, D. Jain, M. Gangrade, T. Shripati and V. Ganesan, "Carrier recombination in Cu doped CdS thin films: photocurrent and optical studies", Applied Surface Science, Vol. 258, pp. 5086-5093, (2012).
- [46] U. Sandoval, M. E. Hernández Torres, J. M. Garcia Jimenez, N. R. Silva González, "Optical and Structural Characterization of Li-doped CdS Nanoparticles", Mater. Res. Soc, Vol. 1509, (2013).
- [47] L. Ma, X. Ai and X. Wu, " Effect of substrate and Zn doping on the structural, optical and electrical properties of CdS thin films prepared by CBD method", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 691, pp. 399-406, (2017).
- [48] A. H. Muhammad, M. Mohammad, S. W. Leow, L. W. Jie, R. Ramanujam, H. W. Lydia. ,"Investigation of selenization and various CBD CdS deposition conditions to fabricate high performing spray pyrolysis

synthesized Cu (In,Ga)(S,Se)₂ solar cells", Journal of Renewable and Sustainable Energy, Vol.9, 013504, (2017).

الفصل الثاني: منظومة الترسيب بالحمام الكيميائي وطرق المعاينة

II-1-1- مقدمة:

تعد دراسة المادة بشكل غشاء رقيق من الموضوعات المهمة لفيزياء الحالة الصلبة، وقد ساهمت تقنية الأغشية الرقيقة مساهمة كبيرة في دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية والكيميائية، وللأغشية الرقيقة أهمية صناعية وتكنولوجية كبيرة حيث أنها تدخل في تطبيقات التقنيات الحديثة مثل صناعة الخلايا الشمسية و مجال الأقمار الصناعية و الإتصالات و كواشف الأشعة الكهرومغناطيسية و في ليزرات أشباه الموصلات كما تستخدم كمقاومات في الدوائر الكهربائية، هذا فضلا عن استخدامها في دوائر الفتح و الغلق و الذاكرة و كمرشحات و مرايا عالية الكفاءة. كل هذه التطبيقات الواسعة والمهمة دفعت الباحثين إلى إستحداث تقنيات مختلفة لتحضير هذه الطبقات فمنها تقنيات فيزيائية وأخرى كيميائية [201].

سوف نعرض في هذا الفصل مفهوم الأغشية الرقيقة ومبدأ ترسيبها وآلية نموها وسنركز في دراستنا هذه على طريقة الترسيب بإستعمال الحمام الكيميائي (CBD) وهذا بحكم أنها الطريقة المستعملة في هذا العمل. بالإضافة إلى عرض لبعض تقنيات التحليل والمعاينة.

II-2- عموميات حول الاغشية الرقيقة وطرق الترسيب:**II-2-1- تمهيد:**

تقنية الأغشية الرقيقة تقنية قديمة لكنها في نفس الوقت تعتبر مفتاح الاستمرار في التقدم التكنولوجي بإستعمال الأغشية الرقيقة للكثير من المواد، وتعد إمكانية تحضير أكثر المواد الصلبة على هيئة أغشية رقيقة إحدى التقنيات المهمة للحصول على صفات جديدة للمواد تختلف في خصائصها الفيزيائية والضوئية والكهربائية والمغناطيسية عندما تكون بشكلها الكتلي الطبيعي. بدأ العمل في مجال تحضير الأغشية الرقيقة منتصف القرن التاسع عشر، ففي عام 1852 توصل كل من العالمان (bunsen) و (grove) إلى تحضير أغشية معدنية رقيقة باستخدام تقنية التفاعل الكيميائي وكذلك بتقنية التريز بالتفريغ التوهجي. في حين تمكن العالم (Faraday) عام 1857 من الحصول على غشاء رقيق بتقنية التبخير الحراري، أما في عام 1876 فقد قام العالم (Adams) بتحضير أغشية رقيقة من السيلينيوم المرسب على البلاتين، و في عام 1887 تم التوصل إلى إمكانية تبخير المعادن باستخدام طريقة التبخير في الفراغ و التي استخدمت من قبل العالم (Kentt)، ولقد تقدمت دراسة الجانب العملي للأغشية الرقيقة من خلال دراسات كل من (Fizeau) و (Qunik) و (Jamin) أما بالنسبة إلى الجانب النظري فقد تم دراسته من قبل العالم (Drude)، أما الخصائص الفيزيائية فقد بدأت دراستها مع بداية القرن العشرين وحققت هذه الدراسات قفزة نوعية وسريعة في هذا المجال [403].

II-2-2- مفهوم الأغشية الرقيقة:

يستعمل مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديده من ذرات المادة لا يتعدى سمكها ميكرو مترا واحدا أو عدة نانومترات [5]، حيث يتمثل الفرق الجوهرى بين المادة في الحالة الصلبة وحالة المادة على شكل طبقات رقيقة في أنه في الحالة الصلبة للمادة عموما نهمل دور الحدود (السطوح) في الخصائص، ولكن في حالة الطبقات الرقيقة يكون الغالب هو تأثير السطوح على الخصائص، حيث كلما زاد إنخفاض السمك زاد تأثير السطوح في الخصائص الفيزيائية [6]. ترسب الأغشية الرقيقة دائما على ركيزة تستند إليها وتكون من الزجاج، السيلكون، الألمنيوم أو الكوارتز وغيرها اعتمادا على طبيعة الدراسة أو

الحاجة العلمية [17]، لهذا يجب الأخذ بعين الاعتبار هذه الحقيقة أثناء تصميم الغشاء وهي أن طبيعة الركييزة لها تأثير كبير على الخصائص البنيوية للأغشية الرقيقة المرسبة عليها [16].

II-2-3 - مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

لترسيب غشاء رقيق على سطح ركييزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للغشاء عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في إتصال (تلامس) مباشر مع الركييزة، إذ بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركييزة جزء منها يتمسك (يلتصق) بالسطح من خلال قوى فاندر فالز (Vander Waals) أو تتفاعل كيميائياً معها [18]. حيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات وقد تكون ذرات.

■ بالنسبة لوسط النقل فقد يكون صلب، سائل، غاز أو فراغ.
✓ حالة وسط النقل صلب:

في هذه الحالة قد تكون الركييزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركييزة لتشكل طبقة رقيقة، غالباً ما يكون الحصول على أغشية رقيقة عن طريق الإتصال بين الجسيمات صعب جداً [19].

✓ حالة وسط النقل سائل:

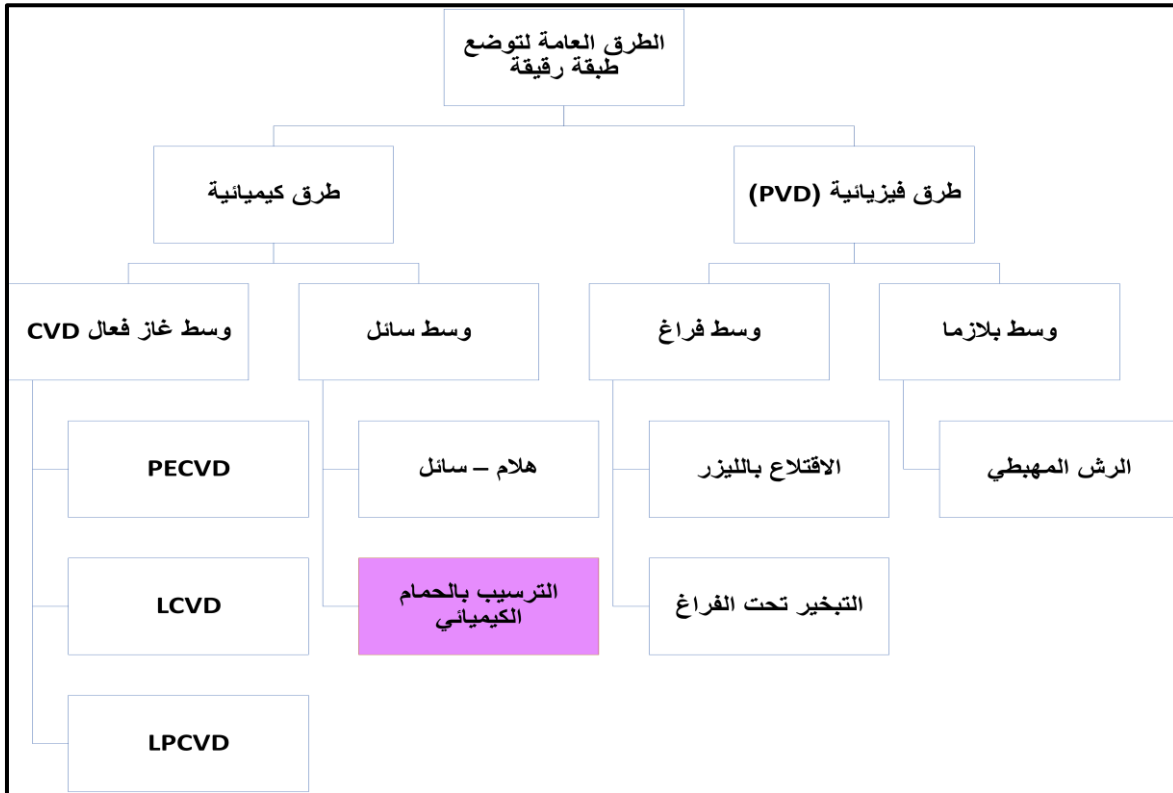
تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبياً، وكمثال على هذا نذكر الطريقة المعتمدة في دراستنا هذه الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD) [10].

✓ حالة وسط النقل غازي أو فراغ:

يعتبر هذا الوسط الأكثر استخداماً في مختلف طرق الترسيب مثل الترسيب الكيميائي للأبخرة، ويختلف الوسط الغازي عن وسط الفراغ في قيمة المسار الوسطي الحر (المسار بين تصادمين) [11]. تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة، حيث يمكن استخدام طرق متنوعة ولكل طريقة محاسنها وعيوبها وأيضاً تتدخل في إختيار طريقة الترسيب الشروط اللازمة توفرها لترسيب المادة المراد ترسيبها، من جهة أخرى تعد عملية تحضير الركييزة خطوة مهمة جداً للحصول على شرائح جيدة ذات التصاق جيد بالركييزة وتستخدم عدة تقنيات وأساليب لتحقيق هذه الأغراض.

II-2-4 - تقنيات توضع الأغشية الرقيقة:

تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة في الوقت الحاضر كثيرة ومتنوعة ويرجع ذلك إلى تنوع التطبيقات، والشكل أدناه يوضح أهم الطرق والأكثر شيوعاً المستخدمة في إعداد الطبقات الرقيقة [12]، وهناك نوعين لتحضير الأغشية الرقيقة ويمكن تقسيمها إلى طريقتين وهي طرق فيزيائية وأخرى كيميائية.



الشكل (1-II): أهم الطرق المستعملة لتوضّع الأغشية الرقيقة [13].

سنركز في دراستنا هذه على تقنية الترسيب عن طريق الحمام الكيميائي لكونها الطريقة المستعملة في دراستنا لترسيب الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم.

3-II - تقنية الترسيب عن طريق الحمام الكيميائي:

تعددت طرائق تحضير الأغشية الرقيقة بزيادة التطور العلمي التكنولوجي وتطورت وتعقدت الأجهزة المستخدمة في تحضيرها، وازدادت تبعاً لذلك كلفة التحضير والتي تشكل عائقاً كبيراً أمام الحصول على أغشية رقيقة وبكلفة اقتصادية مقبولة، هنا برزت طريقة الحمام الكيميائي لتفادي هذه العقبات وإعطاء نتائج جيدة في مجال الأغشية الرقيقة خاصة أنها لا تحتاج إلى درجات حرارة مرتفعة ولا إلى أجهزة عالية التكلفة [14].

1-3-II - لمحة تاريخية على تقنية الحمام الكيميائي :

إن الترسيب الكيميائي للأغشية هو تقنية قديمة جداً، وتعرف أيضاً باسم تقنية نمو المحلول ففي عام 1835 قدم العالم "ليبيغ" أول ترسيب للفضة (مرآة فضية) باستخدام تقنية المحلول الكيميائي [15]. وخلال سنة 1884، قدم "ريونلدر" أغشية الـ PbS التي تم ترسيبها باستعمال الحمام الكيميائي وذلك اعتماداً على التفاعل بين الثوربا ونواتر الرصاص القلوية حيث تم ترسيب كبريتيد الرصاص كطبقة رقيقة على جدران البيشر الذي وضع فيه المحلول [16].

لفترة طويلة، كان الترسيب الكيميائي (CBD) يقتصر أساساً على PbS و PbSe، إلى أن تمت أول عملية ترسيب لكبريتيد الكاديوم CdS في عام 1961، وهي الآن المادة الأكثر دراسة بواسطة هذه التقنية [17].

II-3-2- مبدأ الترسيب الكيميائي:

إن الأغشية الرقيقة المتحصل عليها عن طريق الترسيب الكيميائي ناتجة عن تفاعلات كيميائية تحدث داخل المحلول في الحمام الكيميائي فهو تقنية ترسب فيها الأغشية الرقيقة على ركيزة مغمورة جزئياً في محلول مخفف يحوي شوارد معدنية ومصدر شالكوجيني [18].

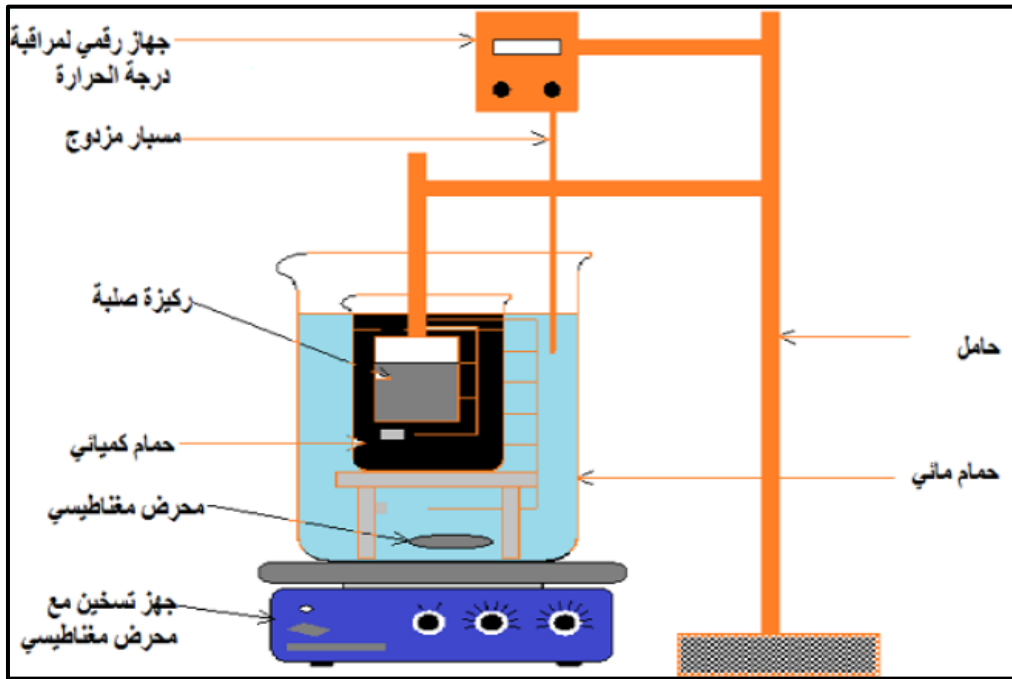
يستخدم في هذه التقنية عامل تعقيد للحد من تمييه الشوارد المعدنية مما يؤدي إلى تحرير بطيء لشوارد الشالكوجين في المحلول أين تتواجد الشوارد الحرة والمعقدة بتركيز ضعيف، تتشكل الأغشية الرقيقة عندما يكون الجداء الأيوني للشوارد أكبر من ثابت الذوبان للمركب الناتج [19].

نأخذ الـ CdS كمثال، حيث استعملت الأملاح التالية: ($CdCO_3$ أو $CdSO_4$ أو $CdCl_2$..) كمصدر لشوارد الكاديوم Cd^{+2} والمركبات (Na_2S أو H_2S أو $CS(NH_2)_2$ (الأخير هو الأكثر استعمالاً) ...) كمصدر لشوارد الكبريت S^{-2} .

في حالة الترسيب الكيميائي يجب مراقبة معدل التفاعلات فيجب أن تحدث ببطء لتسمح لـ CdS بالتشكل التدريجي على الركيزة، سواء بالانتشار أو الإلتحام على الركيزة نفسها (الطور الأول من الترسيب) أو بالنمو على الشريحة الرقيقة عوضاً عن تجمع جسيمات كبيرة (عناقيد) في المحلول. ويمكن التحكم في التفاعل من خلال عدة عوامل منها: تركيز المصادر، درجة حرارة المحلول، درجة حموضة المحلول وزمن الترسيب...

أغلب الترسيبات الكيميائية تحدث في محاليل قاعدية وذلك لمنع ترسب الهيدروكسيدات المعدنية في المحلول يجب أن تعقد الشاردة المعدنية. تركيز المعقد لا يجب أن يكون ضعيفاً لمنع ترسب الهيدروكسيدات المعدنية في المحلول، وليس كبير جداً حتى لا يمنع تشكل الأغشية الرقيقة، عموماً المعقد الأكثر استخداماً بالرغم من رائحته الواخزة هو الأمونياك [20].

حيث يظهر الشكل (2-II) البروتوكول التجريبي لتقنية الترسيب بالحمام الكيميائي.



الشكل (2-II): البروتوكول التجريبي لتقنية الترسيب بالحمام الكيميائي [21].

II-3-3 - المواد التي يمكن أن ترسب بطريقة الحمام الكيميائي:

من حيث المبدأ، يمكن استخدام طرق الترسيب الكيميائية لترسيب أي مركب يجب أن يحقق الشروط الأربعة التالية [19، 22، 23]:

- أن يكون المركب مستقرا كيميائيا في المحلول.
- يجب أن يكون المركب نسبيا غير قابل للذوبان في المحلول المستخدم.
- أن يكون تحرير الايون بطيء نسبيا وذلك لمنع الترسيب المفاجئ.
- إمكانية تشكيل مركب عن طريق الترسيب البطيء عموما يرتبط هذا الترسيب بتشكيل مركب متكافئ ينتج عن تفاعل أيوني.

II-3-4 - العوامل المؤثرة على عملية الترسيب:

هناك عدة عوامل مختلفة من شأنها التأثير على ترسيب الغشاء بطريقة الحمام الكيميائي وهي:

✓ الركائز:

تكمُن أهمية هذا العامل فيما يلي [24]:

- إذا كانت الركائز فوق الهدف مباشرة نحصل على أعلى تموضع لبلورات مادة الغشاء ويكون أكثر سمكا.
- إذا كان جزء الركيزة المغمور في المحلول صغير نسبيا نحصل على أغشية متوسطة السماكة بشكل تقريبي.
- إذا كان سطح الركيزة يحوي شوائب فإنها تؤثر سلبا على جودة الغشاء الذي يتم ترسيبه.
- الزيادة في تسخين الركيزة قد يسبب إعادة تبخر الغشاء بعد تشكله. أما في الحالة التي تكون فيها درجة حرارة الركيزة مرتفعة نسبيا وبشكل كاف فإن الذرات تمتلك طاقة حركية كافية لتعديل مواضعها على الركيزة بحيث تنتوزع بشكل متجانس.

✓ تركيز المواد المتفاعلة:

إن سمك مادة الغشاء يزداد بزيادة التركيز الأيوني للمواد المتفاعلة وفي حالة ما إذا كانت التراكيز مرتفعة يصبح الترسيب في المحلول سريع جدا وهذا يؤدي إلى انخفاض سمك الغشاء وترسيب المادة في قعر إناء الترسيب [17].

✓ درجة حموضة محلول التفاعل:

للتقليل من عدد الأيونات المعدنية الحرة يجب أن يكون الوسط التفاعلي قاعدي وهذا ليكون المركب المعدني أكثر استقرارا وبالتالي معدل التفاعل يقل والذي بدوره يؤدي إلى زيادة سمك الغشاء [25].

✓ مدة التفاعل:

إن زيادة سمك مادة الغشاء بتقنية الترسيب بالحمام الكيميائي مرتبطة بزيادة مدة الترسيب وبصفة عامة فإن تشكل الأغشية الرقيقة بنوعية جيدة تتم بمعدل تفاعل بطيء [25].

✓ درجة حرارة محلول الترسيب:

عندما تزداد درجة الحرارة يزيد تفكك المعقد كما تزداد الطاقة الحركية لجزيئاته مما يؤدي الى تفاعل أكبر بين الأيونات فيؤدي ذلك إلى زيادة أو نقصان سمك الأغشية [25].

✓ عامل التعقيد:

تؤثر طبيعة العوامل المعقدة على تكوين الغشاء حيث ينخفض تركيز أيون المعدن مع زيادة تركيز أيونات المعقد ونتيجة لذلك يتم تقليل معدل التفاعل ومن ثم الترسيب وهذا يؤدي الى زيادة سمك الغشاء الناتج، كذلك تؤثر أنواع العوامل المعقدة على النتائج النهائية [17].

II-3-5- مراحل نمو وتشكيل الاغشية الرقيقة:

تتضمن عموماً ثلاث مراحل أساسية [1]:

- إنتاج الانواع: الايونية، الجزيئية، الذرية.
- نقل هذه الايونات، الجزيئات، الذرات الى الركيزة.
- يتم تكثيف هذه العناصر المنتجة على الركيزة اما بطريقة مباشرة او عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكّل ترسبات على هذه الركيزة، وتنقسم هذه المرحلة بدورها الى ثلاث مراحل وهي: التنوي، والالتحام، والنمو.

أ - التنوي: حيث يظهر بداية تجمعات عناصر صغيرة من المادة المترسبة، تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة، فتتشكل فيما بعد تجمعات غير مستقرة، وتكون نقاط تجمع الذرات الاخرى بداية نمو الأغشية [27,26].

ب - الالتحام: تتميز هذه المرحلة بالالتحام الأنوية حتى تكوّن مجموعات فيما بينها (جزر) لتشكّل هذه الأخيرة طبقة تغطي تدريجياً الركيزة [27].

ج - النمو: في هذه المرحلة يزداد حجم الجزر ويزداد اقترابها من بعضها البعض لتلتحم مشكلة غشاء رقيق على سطح الركيزة، يفصل بين هذه الجزر ما يسمى حدود الحبيبات، تعتبر هذه المرحلة بمثابة تكملة لعملية الالتحام [26].

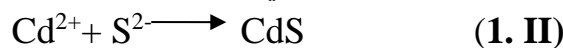
II-3-6- آليات الترسيب الكيميائي:

يمكن تقسيم آليات عملية الترسيب الكيميائي الى أربع مجموعات [18]:

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

أ- آلية الترسيب أيون-أيون:

الآلية الأكثر سهولة بصفة عامة هي أيون بأيون التي تحدث عن طريق تفاعلات أيونية متسلسلة، أساس هذه الآلية بالنسبة لـ CdS تعطى كالتالي [28]:



نحصل على الـ CdS بشكل صلب عندما يكون الجداء الأيوني لتركيز $[Cd^{2+}]$ ، $[S^{2-}]$ أكبر من جداء الذوبان $K_{SP}(CdS) = 10^{-28}$.

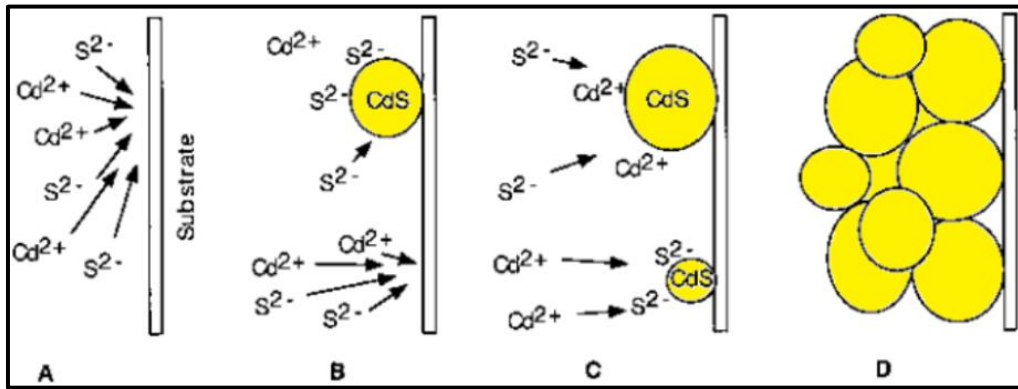
هذه الآلية تشمل عدد من التفاعلات الكيميائية والتوازنات التي يجب التحكم فيها، فعملية تشكل أيونات S^{2-} من الثوريا وكذلك التحكم في تركيز أيونات Cd^{2+} من مصدر الكاديوم امر مهم.

فأيونات S^{2-} يمكن ان تتشكل بعدة طرق بما في ذلك تحلل الثوريا بواسطة محلول مائي قاعدي [18].



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

إذا حدث تفاعل تحليل الثوريا في محلول قاعدي لإنتاج الكبريتيد، فاختيار العامل المعقد مثل (NH_4OH) ضروري للحفاظ على أيون Cd^{2+} في المحلول بشكل ايوني. وفي نفس الوقت لمنع ترسيب هيدروكسيد الكاديوم $Cd(OH)_2$ في المحلول [11].
كما يمكن كذلك التحكم في معدل تشكيل الـ CdS بشكل جيد.

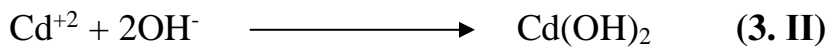


الشكل (II-3): رسم تخطيطي يمثل المراحل المحتملة لآلية أيون بأيون [18].

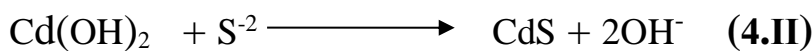
- (A): انتشار أيونات Cd و S إلى الركيزة.
 - (B): توضع (تنوي) أيونات Cd و S يسهل تشكيل CdS على الركيزة.
 - (C): نمو بلورات CdS نتيجة تفاعل أيونات Cd و S.
 - (D): استمرار نمو بلورات الـ CdS، التي تتماسك ببعضها البعض من خلال قوى Van der Waals (أو تفاعل كيميائيا).
- ب- آلية مجموعة هيدروكسيد:

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

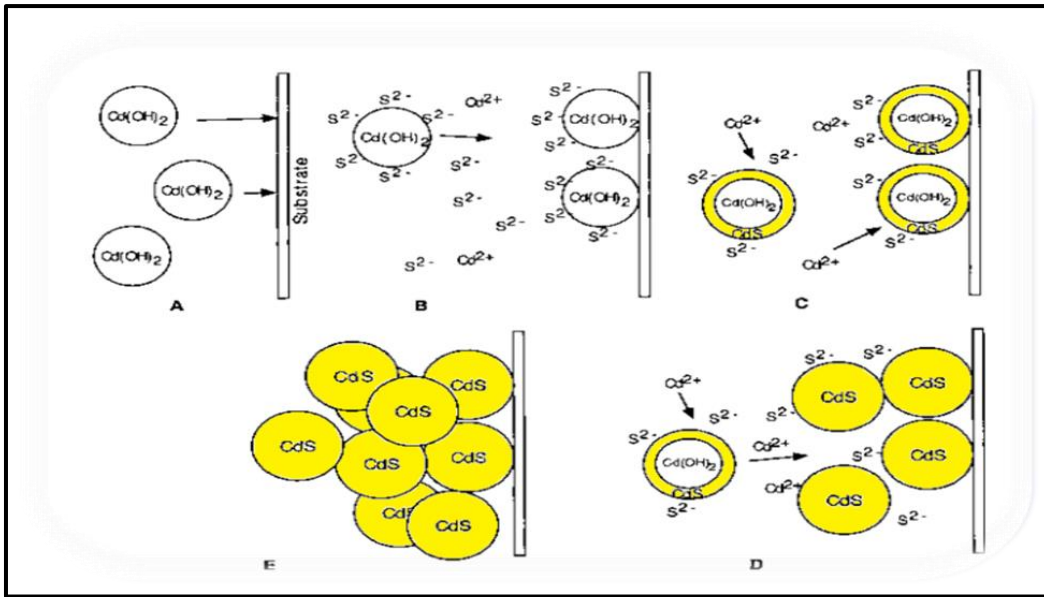
إذا لم يكن تركيز المعقد عاليا بما فيه الكفاية لمنع ترسيب $Cd(OH)_2$ كمادة غروانية عالقة وليس كراسب مرئي عديم اللون [19].



بعد ذلك يتم تشكيل الـ CdS عن طريق تفاعل أيونات S^{2-} المتحررة ببطنى مع $Cd(OH)_2$ [18].



التفاعل (4. II) محقق لأن $K_{SP}(CdS) = 10^{-28}$ أصغر بكثير من $K_{SP}(Cd(OH)_2) = 2 \cdot 10^{-14}$ ،
 بعبارة أخرى نقول أن الطاقة الحرة لتشكل الـ CdS أكبر بكثير من تلك لـ $Cd(OH)_2$ أي أن الكبريت
 سيحل محل الهيدروكسيد بسهولة في حالة الكاديوم (Cd) [20].



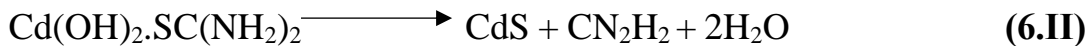
الشكل (II - 4): رسم تخطيطي يمثل المراحل المحتملة لآلية هيدروكسيد [20].

- (A) :انتشار جزيئات الهيدروكسيد حول الركيزة.
 - (B) : تفاعل مع أيونات الكبريت S²⁻ (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 لتشكل غشاء رقيق.
 - (E) : تشكل الغشاء الرقيق وعادةً فإن الجسيمات غير الملحمة 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 الايون" [30,29].
 على سبيل المثال CdS يتم اعطائه كالتالي [20]:



حيث $Cd(OH)_2$ هو جزيء المرحلة الوسيطة ويمكن أن يتحلل هذا المركب إلى CdS [31]:

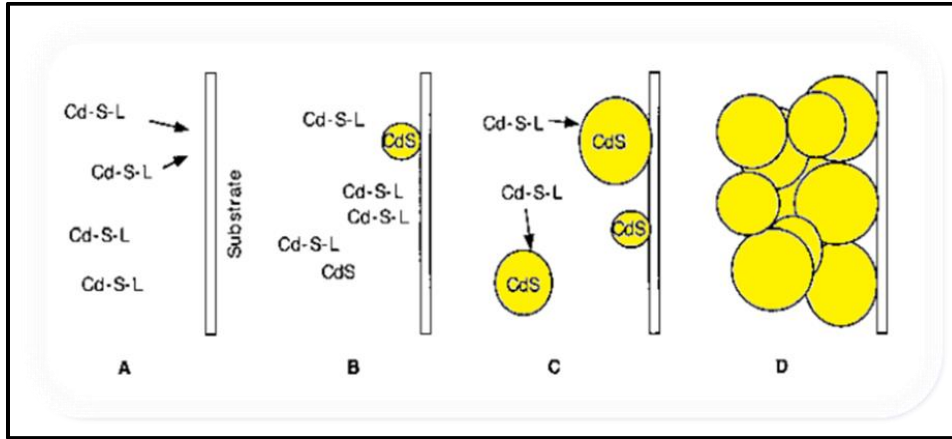


أي أن الرابطة بين S و C من الثوريا تنكسر ليرتبط S^{-2} مع Cd^{+2} [20].

د- آلية التحليل المعقدة:

اقترحت هذه الآلية في حالات التعقيد القوي بين مركب شالكوجيني (S^{-2}) وأيون المعدن، يفترض أن الرابطة الثانوية الضعيفة تنكسر بسهولة أكثر من رابطة (المعدن - شالكوجين) القوية جدا وبالتالي فإن

الأنواع المعقدة كيميائياً والتي تحتوي على كل من المعدن والكبريتيد سوف تتحلل لتشكل الكبريتيد الثنائي [18].



الشكل (II-5): رسم تخطيطي يوضح الخطوات المحتملة في آلية التحليل المعقدة [18].

- المعقد (Cd-S-L) حيث L هي عبارة عن رابطة أو جزء من الأنواع التي تشكل (S) يتحلل إلى CdS على الركيزة، ويمتد أيضاً بشكل متجانس في المحلول.
- (A، B): نواة CdS المتشكلة تنمو عن طريق الالتحام.
- (C): حتى يتم تشكيل أغشية من البلورات المجمعة.
- (D): بنفس الطريقة كما في الأليتين السابقتين.

II-3-7- مزايا طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي:

- تقنية ممتازة لتحضير البلورات النانوية.
- تمتاز هذه الطريقة بعدم احتياجها لتقنيات متقدمة وأجهزة معقدة وذلك لبساطة الأجهزة المستخدمة وتوفرها محلياً.
- 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 وكذلك طبقات متعددة.
- تتطلب درجة حرارة ترسب منخفضة نسبياً.
- تعد طريقة ملائمة لتحضير أكاسيد وكبريتات المواد [15].

II-3-8- عيوب طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي:

- ليس من السهل ان يتم تطعيم أغشية النصف الناقل النقي اثناء تشكّل الغشاء الرقيق.
- عند استخدامها لترسيب المركبات الثلاثية أو المركبات متعددة المكونات، سيكون من الصعب التحكم في العناصر المتفاعلة.
- يتم تقييد اختيار الركيزة في (CBD) حيث أن هناك إمكانية تفاعل الركيزة مع خليط التفاعل. لذلك يجب اختيار ركائز من مواد خاملة مثل الزجاج... لا تتفاعل مع المحلول.
- في حالة الغشاء متعدد الطبقات فيجب التأكد من عدم ذوبان أو تفاعل الطبقة الأولى في المحلول الثاني.
- لا يمكن استخدام هذه الطريقة لترسيب المواد السميكة جداً. ومن ثم فإن الغطس المتكرر لا يؤدي الى سمك أكبر من بعض ميكروونات إضافة لذلك فإن فرص انفصال الأغشية عالية [24].

II-4- تقنيات المعاينة والتحليل:

هناك عدد كبير من التقنيات لمعاينة الطبقات الرقيقة، والتي تعد من أنجع الأساليب لتحديد الخصائص البنيوية والكهربائية والبصرية للأغشية المحضرة، من بين هذه التقنيات:

- انعراج الأشعة السينية (DRX) من أجل دراسة البنية.
- مطيافية UV-VIS من أجل قياس النفاذية، سمك الطبقات ومن أجل تحديد الثوابت البصرية.

II-4-1- الخصائص البنيوية :

تساهم دراسة الخواص التركيبية للأغشية في تحديد هوية الأغشية المتحصل عليها، من طبيعة ونظم رصفها ونوع المستويات البلورية التي يمتلكها الغشاء. كما تساعد دراسة الخواص التركيبية على تفسير النتائج المتباينة والكثيرة للأغشية تبعا لتغير ظروف التحضير وغيرها من المؤثرات الأخرى. حيث يتعين التركيب البنائي للمادة المتبلورة عادة بواسطة إحدى التقنيات المختلفة لحيود الأشعة السينية [32].

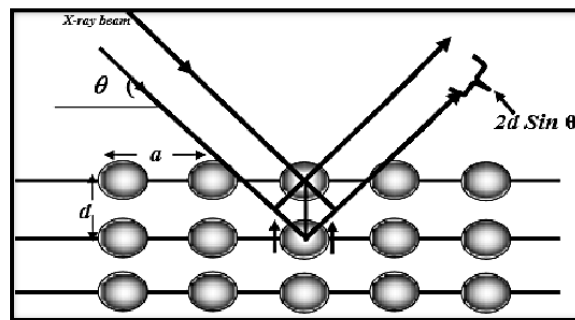
II-4-1-1- انعراج الأشعة السينية (DRX):**تمهيد:**

اكتشفت الأشعة السينية في أواخر القرن التاسع عشر من قبل الفيزيائي الألماني وليام رونتجين وذلك في سنة 1895 [33]. تستخدم تقنية انعراج الأشعة السينية بشكل واسع في تحديد الخواص البنيوية للأجسام الصلبة وكذلك للشرائح الرقيقة كونها طريقة غير مدمرة للعينات بحيث تتيح الحصول على معلومات حول البنية مثل دراسة حالة الاجهاد المطبقة على الشرائح بالإضافة الى البنية المجهرية مثل اتجاهات النمو البلوري للطبقات، قياس ثوابت الشبكة وتحديد حجم البلورة. وللوصول الى كل هذه المعلومات يجب الاستعانة بمنحنيات الانعراج الناتجة [8].

مبدأ عمل انعراج الأشعة السينية:

يعتمد مبدأ تحليل هذه التقنية على توجيه حزمة أحادية الطول الموجي من الأشعة السينية على المادة حيث تعمل هذه الأخيرة على انعكاس جزء من هذه الأشعة من قبل مستوياتها الذرية، ويعتمد مبدأ قياس حيود هذه الأشعة على قانون براغ.

من خلال هذا القانون وجد براغ انه يمكن توضيح موضع الحزم المنعرجة للأشعة السينية بواسطة البلورة بنموذج بسيط، يفترض أن الأشعة السينية تنعكس بانتظام من المستويات المختلفة للذرات في البلورة ووجد ان الأشعة المنعرجة توجد فقط في مواضع تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تداخلا بناء كما هو موضح في الشكل (II-6).



الشكل (II-6): رسم تخطيطي يوضح المستويات البلورية لقانون براغ [34].

فالشرط اللازم لحدوث هذا التداخل البناء يمثله قانون براغ الذي يعطى بالعلاقة [35]:

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (7.II)$$

حيث:

n : عدد صحيح، وهو يمثل رتبة الانعكاس .

θ : زاوية حيود الأشعة .

d_{hkl} : البعد بين مستويات الشبكة البلورية والتي تحددتها قرائن ميلر (hkl) .
 λ : طول موجة الأشعة السينية.

◀ تجدر الإشارة الى 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 [36].

- في هذه الدراسة تم استخدام جهاز من نوع (XRD Benchtop Powder Diffraction System).



الشكل (7-II): جهاز انعراج الاشعة السينية.

✓ المعطّات البنوية:

▪ ثوابت الشبكة:

إن معرفة العوامل البنوية الخاصة بأي مادة والتي تعتمد على طيف حيود الأشعة السينية يعد امرا مهما في تفسير الكثير من الخصائص الفيزيائية للمادة [14]. حيث كل المواد التي تمتلك بنية بلورية تتميز بثابت له علاقة بالمسافة d ومعاملات ميلر (h,k,l).

حيث أن مركب CdS والذي هو قيد دراستنا يمتلك بنيتين بلوريتين وهما:

البنية المكعبة: حيث a, b, c أبعاد الشبكة إذ أن $a=b=c$ ، ومنه يمكن حساب ثابت الشبكة من خلال

طيف الاشعة السينية بالعلاقة [37,34]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (8.II)$$

البنية السداسية: يتم حساب ثوابت الشبكة a و c حيث (a=b) بالعلاقة [38,37]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2+hk+l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (9.II)$$

■ **القد الحبيبي:**

القد الحبيبي (D) لأغشية CdS يتعلق بكل من الخواص الفيزيائية والكيميائية للمادة، حيث سمحت عبارة ديبياي_ شيرر بتقدير قد الحبيبات بالاستعانة بحيود الأشعة X التي تعطى بحسب العلاقة التالية [39].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (10.II)$$

حيث:

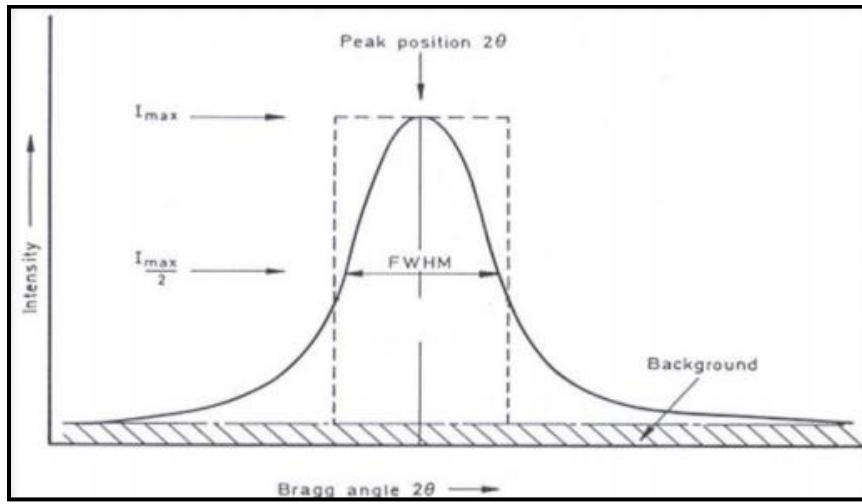
λ : طول موجة الأشعة السينية.

K : ثابت و مقداره 0.94.

θ : زاوية حيود الأشعة .

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

أدناه:



الشكل (8-II): كيفية تحديد قيمة عرض منتصف الشدة العظمى.

■ **كثافة الانخلاعات:**

تمثل (δ) عدد خطوط الانخلاعات التي تقطع وحدة المساحة في تلك البلورة، وهي النسبة بين الطول الكلي لجميع خطوط الانخلاع ومربع القد الحبيبي (D). يمكن حساب كثافة الانخلاع δ بالعلاقة [40].

$$\delta = \frac{1}{D_{av}^2} \quad (11. II)$$

حيث:

D_{av} : القد الحبيبي المتوسط.

II-4-2- الخصائص الضوئية:

تتم دراسة الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة عن طريق التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية، هذه الأخيرة تسمح لنا بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة للطبقة الرقيقة، ونخص بالذكر النفاذية T، معامل الامتصاص α ، الفجوة الطاقية E_g وطاقة أورباخ E_u .

■ تجدر الإشارة الى أن الطرق الضوئية المعتمدة لدراسة خصائص المادة غير متلفة لها.

II-4-2-1- مطيافية الأشعة (فوق البنفسجية – المرئية) (UV-VIS):

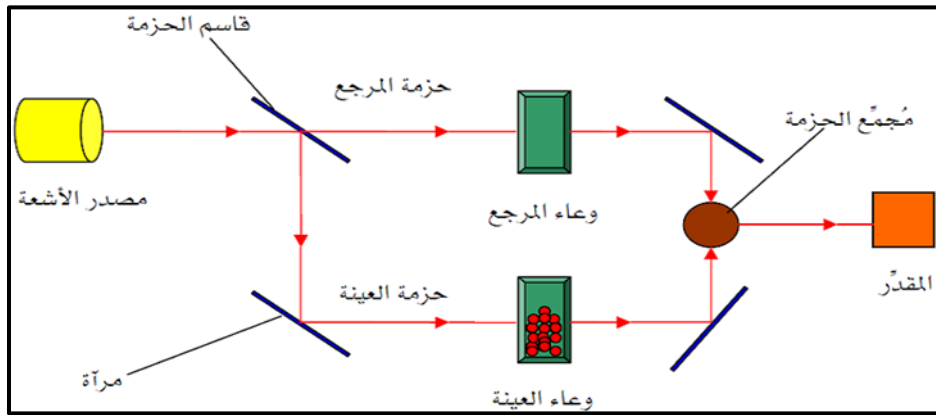
لدراسة الخصائص الضوئية للغشاء الرقيق يتم استعمال تقنية قياس التحليل الطيفي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي.

تعتمد هذه التقنية أساسا على دراسة وتحليل نتائج تفاعل الضوء مع المادة 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 طاقي أدنى إلى مستوى طاقي أعلى [42,41]. هذه التحولات الإلكترونية تقع في المجال المرئي (380 – 780) nm والأشعة فوق البنفسجية (200 – 380) nm [43].

مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية:

- ترسل حزمة من الأشعة انطلاقا من جهاز مضاعف الحزمة والذي يتكون أساسا من مصدر ضوئي مكون من مصباحين (التنغستن – الديوتريوم).
 - تمر حزمة الأشعة الناتجة عبر موحد للطول الموجي فتنتج حزمة من الفوتونات في كل مرة لها طول موجي معين.
 - توجه هذه الحزمة من الفوتونات نحو مرآة نصف عاكسة لتتقسم إلى حزمتين إحداها تمر عبر العينة والآخرى توجه نحو مرجع (يكون عادة من الزجاج).
 - توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها تبعا للطول الموجي [45,44].
- والشكل أدناه يعطي رسما تخطيطيا لمسار الأشعة داخل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية.



الشكل (II-9): مسار الأشعة داخل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية [46].

- في هذه الدراسة تم استعمال جهاز مطياف ضوئي مزدوج الحزمة له المواصفات التالية:
- الاسم: UV-VIS Spectrophotometer . - النوع: UV-1800.
- الشركة: shimdzu .



الشكل (10-II): جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS).

✓ المَعْلَمَات الضوئية:

■ الامتصاصية:

تعرف الامتصاصية (A) بانها النسبة بين شدة الاشعاع الممتص (I_A) الى شدة الاشعاع الساقط (I_0) وهي مقدار دون وحدة وتعطى بالعلاقة [47]:

$$A = \frac{I_A}{I_0} \quad (12. II)$$

■ الانعكاسية:

تعرف الانعكاسية (R) بانها النسبة بين شدة الاشعاع المنعكس (I_R) على الشدة الاصلية للإشعاع الساقط (I_0) وتعطى بالمعادلة [47]:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (13. II)$$

■ النفاذية:

تعرف النفاذية (T) بانها النسبة بين شدة الاشعاع النافذ (I_T) على الشدة الاصلية للإشعاع الساقط (I_0) وتعطى بالمعادلة [48]:

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad (14. II)$$

- تعتمد النفاذية على عدة عوامل منها سمك الغشاء ودرجة الحرارة.
- ترتبط النفاذية (T) بالامتصاصية (A) والانعكاسية (R) بالعلاقة التالية:

$$A+R +T=1 \quad (15. II)$$

■ معامل الامتصاص:

يعرف معامل الامتصاص (α) بانه نسبة النقصان في فيض طاقة الاشعاع الساقط بالنسبة لوحد المسافة في اتجاه انتشار الموجة داخل الوسط، ويعتمد اساسا على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص نصف الناقل، ويمكن معرفة طبيعة الانتقالات الإلكترونية ان كانت مباشرة او غير مباشرة، ويمكن استنتاجه من المعادلة [49]:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (16. II)$$

حيث:

I_0 : شدة الاشعاع الساقط .

I : شدة الاشعاع النافذ .

d : السمك .

α : معامل الامتصاص.

■ **معامل الخمود:**

يمثل معامل الخمود (K) ما تمتصه المادة من طاقة فوتونات الاشعاع الساقط عليها ويرتبط معامل الخمود بمعامل الامتصاص بالمعادلة [50]:

$$k = \frac{a\lambda}{4\pi} \quad (17. II)$$

■ **فجوة الطاقة البصرية:**

تتغير فجوة الطاقة البصرية (E_g) تبعا لدرجة الحرارة (T) حيث تزداد فجوة الطاقة في بعض أنصاف النواقل في حين تنقص في بعضها الاخر، فجوة الطاقة لشبه الموصل النقي لا تكون خالية تماما حيث توجد فيها مستويات موضعية ناتجة عن العيوب التركيبية [51]، ويتم حساب الطاقة للانتقالات الالكترونية المسموحة للأغشية المحضرة من خلال نموذج (Tauc) [52]:

$$(ahv)^2 = B (hv - E_g) \quad (18. II)$$

حيث:

B : ثابت.

$h\nu$: طاقة الفوتون (eV).

برسم منحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) وبتمديد المستقيم أو المماس للمنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ، نحصل على قيمة الفاصل الطاقى وهذا ما يحقق المعادلة ($h\nu = E_g$) ويمثل الفاصل الطاقى البصري الممنوع للانتقال المباشر المسموح، أي أن نقطة التقاطع سوف تمثل قيمة الفاصل الطاقى الممنوع للانتقال المباشر المسموح [53].

■ **طاقة أورباخ:**

إن طاقة أورباخ (E_u) هي مقدار فيزيائي مؤشر عن الاضطرابات الحاصلة في المواد [54]. وعن العشوائية والعيوب التي تنتج حسب الطريقة المستخدمة في الترسيب [55].

- تتعلق طاقة أورباخ بمعامل الامتصاص وفقا للعلاقة [56]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (19. II)$$

ويمكن كتابتها بالعلاقة:

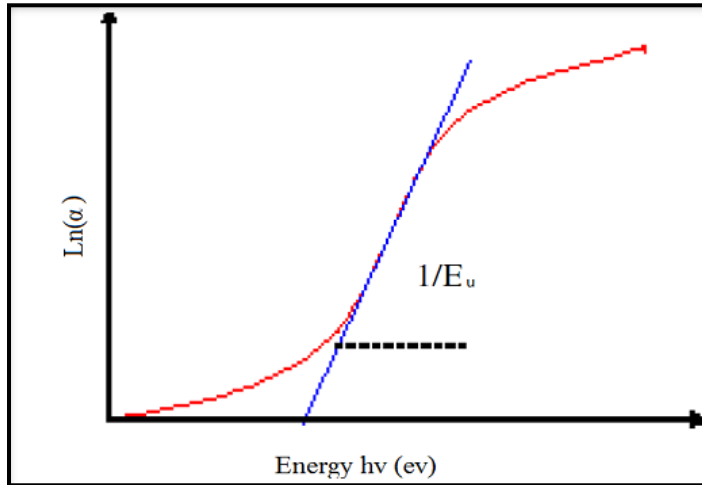
$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \frac{h\nu}{E_u} \quad (20. II)$$

حيث:

α_0 : معامل الامتصاص الذي من أجله تكون قيمة الامتصاص دنيا.

E_u : طاقة أورباخ.

- يمكن تحديد قيمة طاقة أورباخ (E_u) من خلال رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية $\ln(\alpha)$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$)، مقلوب الميل يمثل طاقة أورباخ (E_u).



الشكل (II-11): يمثل كيفية تحديد طاقة أورباخ.

خلاصة الفصل:

لقد تعرضنا في هذا الفصل الى مفهوم الاغشية الرقيقة وقمنا بدراسة اليات ومراحل نمو هذه الاغشية وكذلك تقنيات توضعها بنوعها الفيزيائية والكيميائية. أتينا على ذكر بعض الطرق المستخدمة في ترسيب الاغشية الرقيقة بصفة عامة وبشيء من التفصيل طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD) المعتمدة في هذا العمل التجريبي مع ذكر مزايا وعيوب هذه الطريقة، وكذلك تعرفنا على اهم التقنيات المستخدمة في تحديد خواص الاغشية الرقيقة المحظرة. من خلال جهاز انعراج الاشعة السينية يمكن ان نحدد الخواص البنوية، وتعرفنا على جهاز طيف الاشعة فوق البنفسجية - المرئية لتبيين الثوابت المتعلقة بالخصائص الضوئية.

المراجع:

- [1] K. L. Chopra, "Thin Films Phenomena", Mc Graw - Hill Book Company, New York, (1969).
- [2] B. Godbole, N. Badera, S. B. Shrivastav and V. Ganesan, A simple chemical spray pyrolysis apparatus for thin film preparation, Journal of Instrum Soc of India, vol. 39, N. 1. (2009).
- [3] O. Daranfad, "Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique", Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, Algérie, (2014).
- [4] F. J. Yusta, M. L. Hitchman and S. H. Shamlin, "CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electro-chemical applications", Master.chem, Vol. 7, P. 1421, (1997).
- [5] O. S. Heavens, "The Film physics", Methuen Publishing Ltd England, (1970).
- [6] F. J. Yusta, M. L. Hitchman and S. H. Shamlian, CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electro-chemical applications, Journal of Materials Chemistry, vol. 7, P1421, (1997).
- [7] J. R. Son, "Thin film Technologies", 2nd ed, (1986).
- [8] A. Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", thèse de magister, Université d'El oued, Algeria, (2013).
- [9] O. Daranfad, "Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Zinc Préparées par Spray Ultrasonique", thèse de magister université de Constantine, Algérie, (2010).
- [10] S. Sakka, "Handbook of sol-gel science and technology", kluwer academic publishers, New York, USA, (1995).
- [11] 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).
- [12] B. Ouedraogo, "Développement de couches absorbantes à base de composites Al_2O_3 -NiO pour des applications en énergie solaire thermique» ، thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine1, Algérie, (2013).
- [13] S. Hariech, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium(CdS)préparées par bain chimique (CBD)", Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine1, Algérie, (2009).
- [14] ر. ص. عبد الستار الدليمي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $Zn_{(1-x)}Zn_xO$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ديالي، العراق، (2011).

- [15] K. L. Chopra, and S. R. Das, "Thin Films Solar Cells", plenum press, New York, USA, (1979).
- [16] 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, Algérie, (2015).
- [17] S. G. Mokrushin, Y.V. Tkachev, Kolloidn. Zh, 23, P.438, (1961).
- [18] G. Hodes, "Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films", Marcel Dekker, New York, P. 49-146, (2002).
- [19] H. Moualkia, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmiun CdS", Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine, Algérie, (2010).
- [20] M. Lakshmi, "studies on chemical bath deposited semiconducting copper selenide and iron sulfide thin films useful for Photovoltaic application", Thèse Doctorat, Cochin Université of science and Technology, Cochin -682 022, India, P. 18-31, (2010).
- [21] P. K. Nair. M. T. SNair, the journal of applied physis, 23, P. 150, (1990).
- [22] F. C. Meldrum, J. Flath, W. Knoll, the journal of materials chemistry, 9, P. 711, (1999).
- [23] K. Matras-Postolek, University of Applied Sciences Department of Chemical Engineering Steinfurt/Muenster, (2009).
- [24] H. Uda, H.T aniguchi, M. Yoshida, T. Yamashita, the Japanese journal of applied physics, 17, P. 585, (1978).
- [25] S. G. Mokrushin, Y. V. Tkachev, Kolloidn Zh. 23, P.438 (1961).
- [26] R. Bachelet, " Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitement thermiques", Thèse de Doctorat, Université Limoges, (2006).
- [27] A. S. Jabbar, " A Study of Some Physical Propretés of (CdS) Films deposited by locally fabricted D. C. Sputtering", University of Technology Iraq, (2006).
- [28] J. M. Dona, J. Herrero, of the electrochemical society, 144, P. 4081, (1993).
- [29] د. ع. عبد زيد، دراسة الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لاغشية كبريتيد الكاديوم CdS النقية والمطعمة بالليثيوم والالمنيوم المحررة بطريقة الحمام الكيميائي، رسالة ماجستير، جامعة القادسية (2017).
- [30] A. Antony, "Preparation and Characterization of Certain (II-VI) Semiconductor thin films and transparent conducting oxides", These of Doctorat University of Science and Technology. India, (2004).

- [31] R. Zhai, S. Wang, H. Yan Xu, H. Wang, H. Yan, *Materials Letters*, 59, P. 1497-1501, (2005).
- [32] I. Guesmi, "Dépôt De Couches Minces De Cuivre Sur Substrats Polymère De Formes Complexes Par Pulvérisation Cathodique Magnétron Avec Ionisation De La Vapeur", Thèse de Doctorat, Université Paris Sud – Xi, (2011).
- [33] ص. م. متولي "الاشعة السينية الفوائد والمخاطر"، مطبعة مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية، المملكة العربية السعودية، ص. 17-19، 99 (2015).
- [34] ف. عوض، م. عبد الحفيظ، ع. الزغبى، ف. الفيل، م. حماد، "الفيزياء العلمية -7- فيزياء الجسم الصلب"، مطبعة جامعة دمشق، الأردن، ص. 27-52، (2014).
- [35] I. Boudraa, "Synthèse 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).
- [36] B. Mattes, L. Kazmarsk, " Polycrystalline and Amorphous Thin Film Device" Ed, Academic Press, (1980).
- [37] ف. ح. خليل، أ. طه، س. ج. قاسم، تحضير ودراسة الخواص التركيبية للاغشية الرقيقة لـ CdS والـ CdTe مجلة البصرة للعلوم، المجلد 26، العدد 1، ص. 28-37، (2012).
- [38] C. Barred, T. B. Massalski, " Structure of Metals ", pergamon Press, Oxford, P. 204, (1980).
- [39] B. D Cullity, " Elements of X-ray Diffraction ", Edition, Addition Wesley, London, (1978).
- [40] ع. الشاذلي، "فيزياء الجوامد"، الطبعة الأولى، الدار العربية للنشر والتوزيع، مدينة النصر، العراق، (2003).
- [41] A. S. Hassanien, A. A. Akl, Influence of composition on optical and dispersion parameters of thermally evaporated non-crystalline CdS thin films, *Journal of Alloys and Compounds (Elsevier)*, 648, P. 280-290, (2015).
- [42] 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 ", thèse de doctorat, université de Bordeaux, France, (2006).
- [43] A. Gratien. Spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécules clés atmosphériques. *Sciences de la Terre*, thèse de doctorat, Université Paris-Est, France, (2008).
- [44] A. Frank Settle, P. Hall, " Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry", U.S.A, (1997).
- [45] R. Jurgen, M. Arendt, " Introduction to Classical and Modern Optics, Fourth edition", Published by Prentice-Hall Inc, (1995).
- [46] <http://dalmeyda.chez.com/cours/spectro/UV-spectro.htm>.

- [47] B. Saporal, C. Herman , " physics of Semiconductors", Springer Verlag , New York, Inc ,(1995).
- [48] W. D. Callister. Jr. and D. G. Rethwisch, "Fundamentals of Materials Science and Engineering" An Integrated Approach, 5th Edition, (2015).
- [49] A. N. Donald, " Semiconductors physics and devices" Irwin USA, (1992).
- [50] ش. ج. عبد الرزاق، "دراسة الخواص البصرية لأشباه الموصلات جديدة محضرة من مواد بلورية سائلة وبعض معقداتها"، رسالة ماجستير، جامعة بابل، العراق، (2003).
- [50] N. T. Sura, " Study The Structural, optical and electrical properties of Indium doped Tin oxide thin films deposited by thermal evaporation ", M. Sc. Thesis, kufa University, Iraq, (2017).
- [52] T. Gungor, H. Tolunay, "Drift mobility measurements in a-SiNx: H", Journal of Noncrystalline Solids, vol 282, 197-202, (2001).
- [53] J. J. Tauc, Amorphous and Liquid Semiconductor, Plenum Press, New York, (1976).
- [54] J. H. Dias da Silva, R. R. Campomanes, Journal of Non-Crystalline Solids (Elsevier), 299-302, P.328-332, (2013).
- [55] ع. ن. صالح، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد 18، العدد 4، ص 197-204، العراق، (2013).
- [56] F. Urbach, Phys. Rev, 92 (1953) 1324.

الفصل الثالث: العمل التجريبي والنتائج

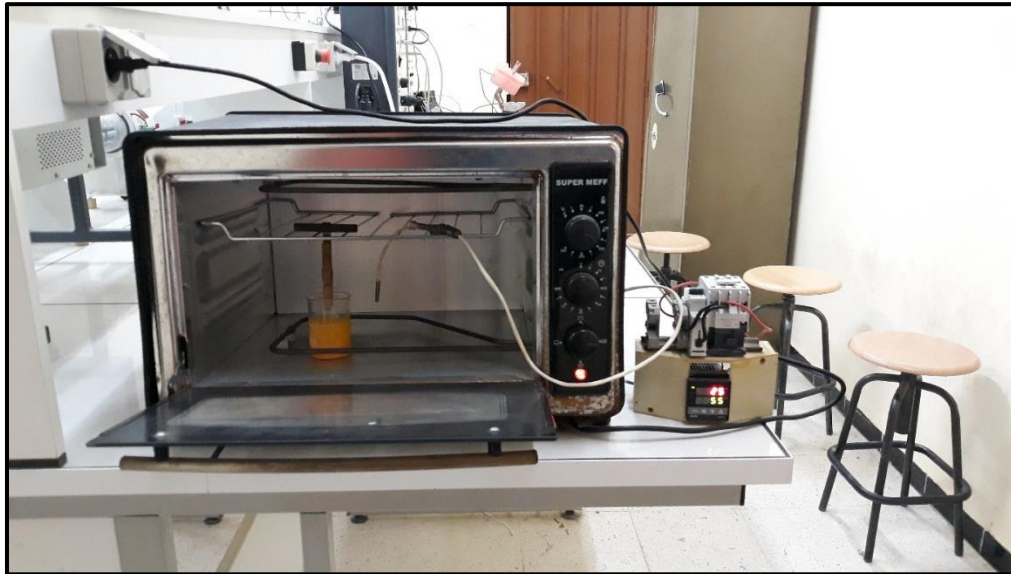
III-1- مقدمة:

هذا الفصل مخصص لتحضير أغشية رقيقة لكبريتيد الكاديوم (CdS) النقية والمطعمة بالنحاس (Cu) المرسبة على شرائح زجاجية بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD)، حيث نهدف من خلال هذا العمل الى دراسة تأثير التطعيم بنسب مختلفة من النحاس على الخصائص البنيوية والضوئية لكبريتيد الكاديوم ومن أهم التقنيات المستخدمة في هذا العمل: جهاز انعراج الأشعة السينية (XRD) وجهاز تشخيص الأشعة فوق بنفسجية-المرئية (UV-VIS)، ونعرض أهم النتائج المتحصل عليها.

III-2- منظومة الترسيب بالحمام الكيميائي:

III-2-1- التركيب التجريبي:

تم الحصول على أغشية كبريتيد الكاديوم (CdS) النقية والمطعمة بالنحاس (Cu) باستعمال البروتوكول التجريبي الموضح في الشكل (III-1) والذي حضر في مختبر تنمية تكنولوجيا موارد الصحراء "VTRS" (Valorisation et Technologie de Ressources Sahariennes).



الشكل (III-1): يمثل منظومة عملية الترسيب بتقنية (CBD).

تتكون منظومة الترسيب بالحمام الكيميائي من أدوات بسيطة متوفرة محليا هي:

- حمام كيميائي: وهو عبارة عن بيشر يحوي (العامل المعقد - وسيط التفاعل - المصادر).
- حامل الركيزة (ماسك): وهو عنصر تثبيت الشريحة في وضعية عمودية.
- مصدر حراري: وهو فرن عادي لتسخين المحلول.
- جهاز منظم درجة الحرارة: للتحكم في درجة حرارة المحلول.
- مسبار حساس لدرجة الحرارة: يستخدم لمراقبة وقياس درجة حرارة المحلول.

III-3- تحضير الاغشية الرقيقة:

تمر عملية تحضير الأغشية الرقيقة بالمراحل الآتية:

- ✓ توفير المصادر المطلوبة.
- ✓ تهيئة الركائز الزجاجية.
- ✓ تحضير المحاليل الكيميائية وترسيب المواد المطلوبة على الركائز الزجاجية.

III-3-1- المصادر :

المصدر هو المركب الكيميائي الذي يحتوي على أحد مكونات الطبقة المحضرة (CdS)، ولإعداد محلول الترسيب تم توفير المصادر التالية:

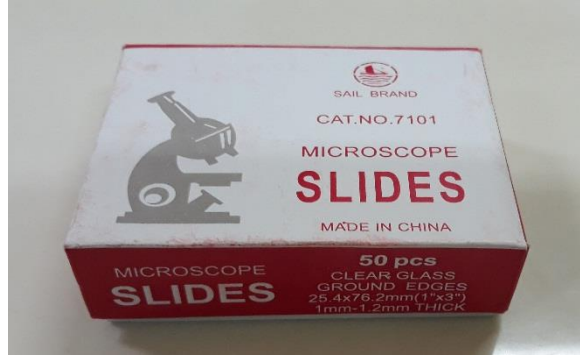
- كبريتات الكاديوم ($CdSO_4$): وهو مصدر شاردة الكاديوم (Cd^{2+})، ويعتبر نوعا كيميائيا معدنيا على شكل بلورات (مسحوق) بيضاء، وهو سريع الذوبان في الماء ومتوفر في المخبر.
- الثوريا ($CS(NH_2)_2$): وهو مصدر شوارد الكبريتيد (S^{2-}) ويكون على شكل بلورات بيضاء لامعة سريعة الذوبان في الماء لها كتلة مولية قدرها ($76(g.mol^{-1})$).
- الامونياك (NH_4OH): وهو محلول مائي يتم الحصول عليه من انحلال غاز النشادر (NH_3) في الماء ويستعمل كعامل معقد في هذه التجربة.
- كبريتات النحاس ($CuSO_4$): وهو مصدر شوارد النحاس (Cu^{2+}) ويستعمل كعنصر التطعيم في هذه التجربة.
- الماء المقطر (H_2O): وهو نوع كيميائي مذيب جيد ويستعمل في تحضير المحاليل الكيميائية.



الشكل (III-2): الأنواع الكيميائية المستعملة في التجربة.

III-3-2- تهيئة الركائز الزجاجية :

تم إستعمال ركائز زجاجية من نوع (Glass Slide Microscopic REF217102) ذات مساحة (25.4×76.2mm³) والموضحة في الشكل (III-3).



الشكل (III-3): الشرائح الزجاجية المستعملة.

تم إختيار الزجاج كركيزة للتوضّع بسبب وفرته وتكلفته المنخفضة بالإضافة الى انه يحافظ على الخصائص الضوئية للطبقة الرقيقة لكونه يملك شفافية عالية في المجال المرئي [1].
تعد خطوة التنظيف من المراحل المهمة جدا للتخلص من الشوائب والمواد العالقة على سطح الركائز الزجاجية لان وجود هذا الأخير يؤثر سلبا على جودة الغشاء الذي يتم ترسيبه، حيث يتم تنظيف الركائز على النحو التالي:

- غسل الركائز الزجاجية جيدا بالصابون والماء المقطر للتخلص من العوائق الناتجة عن العوامل الجوية.
- تجفف الركائز باستخدام قطعة قماش ناعمة ويجب تجنب اللمس المباشر للركيزة لعدم تلويثها.

III-3-3- تحضير المحاليل الكيميائية وترسيب المواد المطلوبة على الركائز الزجاجية :

يتم في هذه الخطوة تحضير محلول غمر الركيزة للحمام الكيميائي المقدر بحجم كلي (50ml) حسب الخطوات التالية:

حساب كتل المواد المراد اذابتها تم باستخدام العلاقة التالية:

$$m = M \times c \times v \quad (1. III)$$

(c): التركيز المولي.

(m): الوزن المراد إذابته.

(M): الوزن الجزيئي.

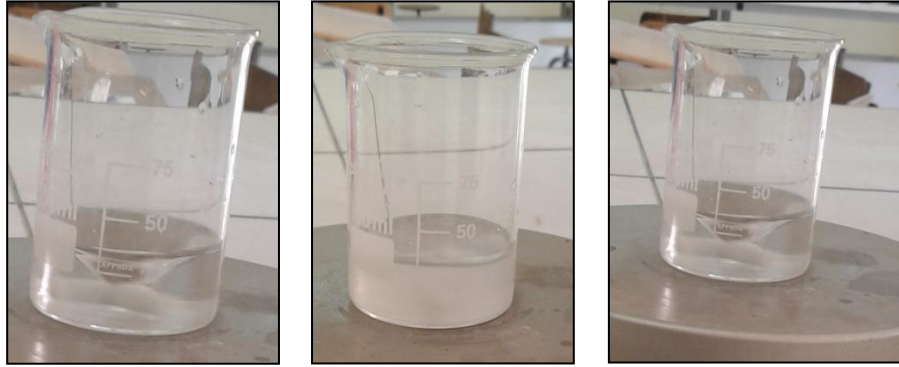
(v): حجم الماء المقطر بوحدة (l).

✓ محلول العينة النقية:

تم الحصول على محلول الكبريت وذلك باذابة كتلة قدرها $m=0.19g$ من الثوريا ($(CS(NH_2)_2)$) وزنها الجزيئي ($76.12g/mol$) في حجم من الماء المقطر قدره $v=25ml$.

اما بالنسبة لمحلول الكادميوم فتذاب كتلة قدرها $m=0.275g$ من كبريتات الكادميوم المائية ($3CdSO_4 \cdot 8H_2O$) في حجم من الماء المقطر قدره $v=23ml$ وزنها الجزيئي ($769.5g/mol$) ، يتم خلط المحلول جيدا بواسطة مخلوط مغناطيسي واثناء الخلط يتم إضافة " 2 ml " تدريجيا باستعمال حقنة

من محلول الامونياك (NH_4OH) ، فينتج عنه تغير لون المحلول الى اللون الأبيض دليل على تشكل هيدروكسيد الكاديوم ($Cd(OH)_2$) وباستمرار التقطير مع الخلط يأخذ المحلول اللون الشفاف مرة أخرى عند اختفاء كل الهيدروكسيد، التغيرات اللونية للمحلول موضحة في الشكل أدناه.



الشكل (III-4): تغيرات لون محلول $CdSO_4$ قبل وبعد اضافة الامونياك.

يمزج المحلول السابق مع محلول الكبريت مع الخلط قليلا، ثم تغمر الركائز الزجاجية داخل المحلول وبصورة عمودية للحصول على ترسيب متجانس لجميع أجزاء الغشاء، لتوضع بعدها في الفرن المعد مسبقا عند الدرجة $55^\circ C$ لمدة 60 min. عند الوصول لزمان الترسيب المطلوب يتم سحب الشرائح حيث تشطف بالماء المقطر قصد إزالة العناصر الغير ملتصقة جيدا ثم تجفف بمجفف خاص (هواء بارد) وهذا للحصول على طبقة متجانسة.

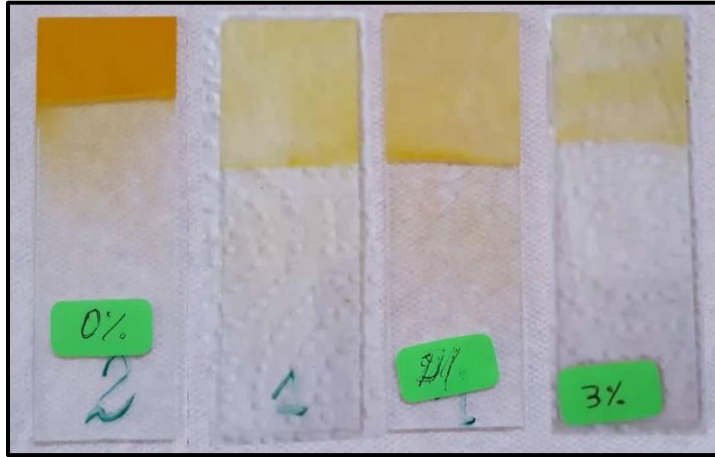
✓ محلول العينات المطعمة:

تم تحضير ثلاثة عينات من اغشية كبريتيد الكاديوم المطعمة بالنحاس ($CdS: Cu$) فقد تم استخدام كبريتات النحاس كمصدر للنحاس، حيث تم تحضير محلول الكبريت بنفس الكتلة ($m=0.19g$) من الثوريا والحجم ($v=25 ml$) من الماء المقطر وبففس الخطوات المستعملة في تحضير العينة النقية، اما بالنسبة لمحلول الكاديوم تم تحضيره بإذابة ($m=0.275g$) من كبريتات الكاديوم المائية في حجم ($v=23 ml$) من الماء المقطر وبعد خلطهم جيدا بواسطة المخلاط المغناطيسي يُنزع من المحلول ثلاث حجوم مختلفة ونضيف نفس الحجم من محلول كبريتات النحاس وذلك حسب نسبة التطعيم والجدول التالي يوضح الحجم الموافق لكل نسبة.

الجدول (III-1): يوضح نسب التطعيم وحجم كبريتات الكاديوم الموافق له.

نسبة التطعيم (%)	1	2	3
حجم المحلول (ml)	0.25	0.5	0.75

بعد القيام بالتطعيم نمزج المحلول جيدا حوالي " 5 min " بواسطة مخلاط مغناطيسي واثناء الخلط يتم إضافة قطرات من محلول الامونياك (NH_4OH) " 2 ml " تدريجيا باستعمال حقنة وباستمرار التقطير مع الخلط يأخذ المحلول اللون الشفاف. ليضاف اليه محلول الكبريت مع الخلط قليلا، وتوضع بداخله الركائز الزجاجية عموديا، لتوضع بعدها فالفرن المعد مسبقا عند الدرجة $55^\circ C$ لمدة 60 min. وبعد الوصول لزمان الترسيب المطلوب تشطف وتجفف الشرائح بنفس الطريقة المتبعة في حالة العينة النقية.



الشكل (III-5): شرائح كبريتيد الكاديوم المتحصل عليها بطريقة الحمام الكيميائي.

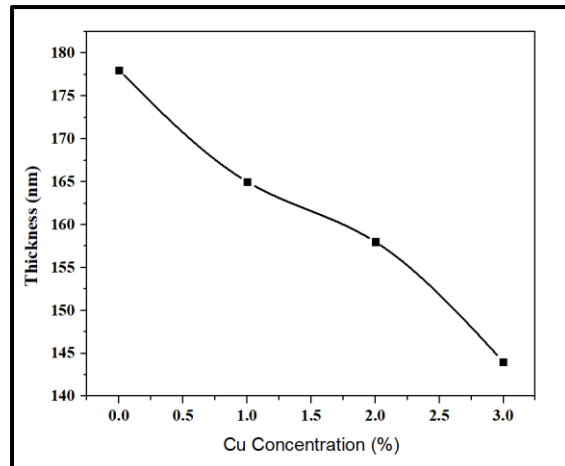
■ الشروط التجريبية المتبعة في عملية الترسيب:

في هذا العمل تم ترسيب 4 شرائح، حيث تم تثبيت بعض العوامل المتمثلة في الكميات الوزنية والحجمية والتراكيز المولية للمواد وزمن الترسيب ودرجة حرارة المحلول، أي أن التغيير يكون فقط في حجم محلول كبريتات النحاس المضاف أي نسبة التطعيم.

III-4- الخواص البنيوية للأغشية المحضرة:

III-4-1- تحديد سمك الأغشية :

لتحديد سمك الاغشية المحضرة بنسب تطعيم مختلفة تم استخدام برنامج محاكاة (Hebal Optic) على جهاز الكمبيوتر، الذي يوفر قيم تقريبية للسمك انطلاقا من قيم النفاذية وهذه القيم موضحة في الجدول (2.III). يوضح الشكل (III-6) تغيرات سمك الاغشية بدلالة نسب التطعيم والذي تم رسمه ببرنامج (Origin Pro 9.1) ، يظهر من خلال الشكل تناقص في سمك الاغشية بزيادة نسب التطعيم وهو ما يتفق مع [2] يمكن تفسير هذا التناقص في السمك بسبب نقصان معدل النمو نظرا لوجود مادة النحاس حيث كلما زادت كمية النحاس كلما نقصت سرعة التفاعل (تعقدت التفاعلات) أي تباطء عملية الترسيب وبالتالي ينقص السمك وهذا ما يوضحه المنحنى الموالي.



الشكل (III-6): منحني تغيرات السمك بدلالة نسبة التطعيم لاغشية الـ CdS.

III-4-2- انعراج الاشعة السينية (XRD)

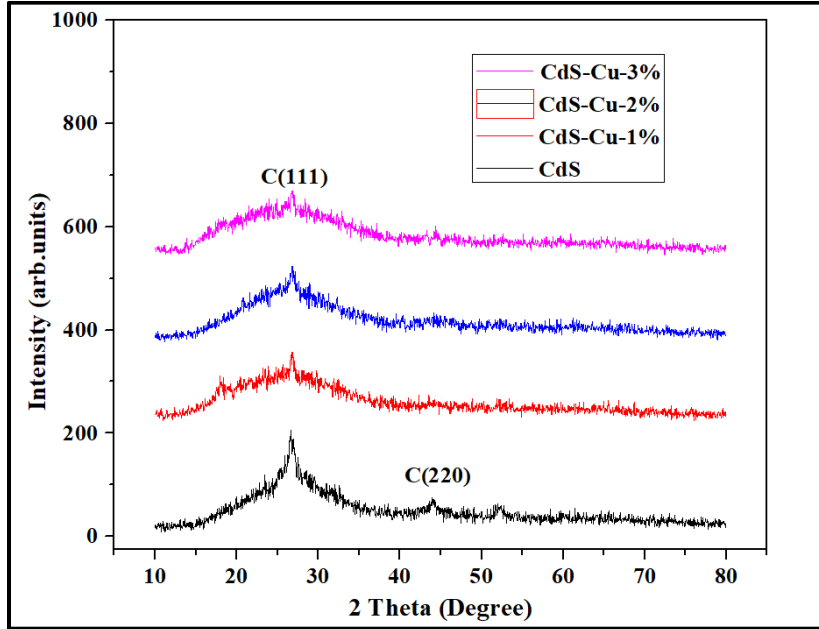
يتم استخدام تقنية حيود الاشعة السينية لدراسة التركيب البلوري للطبقات المحضرة، ومن خلالها يتم التأكد من نوع المادة وبنيتها البلورية عن طريق مقارنة طيف الانعراج الناتج من فحص الشرائح مع البطاقة JCPDS القياسية الخاصة بالمادة المحضرة.

تمت معالجة الأغشية المرسبة (النقية والمطعمة بالنحاس) بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية من نوع: (AXRD- PRO Benchtop Powder Diffraction System) والموجود على مستوى مخبر الفيزياء، وذلك لمعرفة طبيعة البنية البلورية للأغشية المحضرة، وكذا تحديد المعلمات البنوية والاتجاهات المفضلة للتبلور من خلال أطياف انعراج الأشعة السينية.

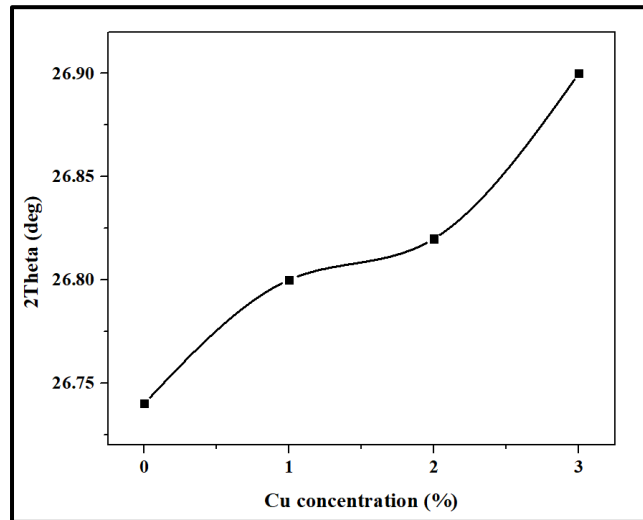
يوضح الشكل (III-7) منحنيات حيود الاشعة السينية للأغشية المحضرة النقية والمطعمة بنسب تطعيم مختلفة والتي تم رسمها ببرنامج (Origin Pro 9.1)، من خلال تحليلها تم تحديد مواقع القمم التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من الاشعة السينية وبزوايا مختلفة على الاغشية. بالنسبة للشريحة النقية نلاحظ وجود قممتين عند الزاويتين الأولى في حدود ($2\theta=26.7$)، والثانية حوالي ($2\theta=44.3$)، وبالمطابقة مع البطاقة [JCPDS card No: 80 -0019] الخاصة بمركب كبريتيد الكاديوم يتضح انها موافقة للمستويات البلورية (111) و(220) في البنية المكعبة على التوالي، اما بالنسبة للأغشية المطعمة فنلاحظ اختفاء القمة الموافقة للمستوي (220) ووجود فقط القمة الموافقة للمستوي (111)، لم يتم تسجيل أي قمم جديدة بسبب التطعيم بمعدن النحاس مما يشير إلى أن الطور (المركب) يظل كما كان في السابق، مما يثبت أن الاغشية المتحصل عليها تعود لمركب الـ CdS ذو البنية المكعبة.

يلاحظ كذلك من خلال المنحنيات أن شدة القمم تتناقص بزيادة نسبة التطعيم وهذا راجع الى استبدال ايونات الكاديوم بأيونات النحاس مما يدل على تراجع في التبلور، أي أن دمج أيونات النحاس أدى إلى زيادة عدم بلورة الفيلم من خلال قمع نمو الحبوب. وهذا ما يتفق مع نتائج [2]، إضافة الى ذلك وجود اتجاه واحد مفضل للنمو البلوري وهو (111) بالنسبة لكل الاغشية وهذا ما يتفق مع النتائج المنشورة بالمرجع [3].

نلاحظ أيضا من خلال المنحنيات انزياح مواقع قمم الحيود إلى قيم اعلى لـ (2θ) وقيم أقل لـ (d) (كما سنرى لاحقا) بزيادة نسبة التطعيم بمعدن النحاس الشكل (III-8) يمثل تغيرات الزوايا الموافقة لقمم الحيود تبعا لنسبة التطعيم، يشير هذا الانزياح إلى استبدال على الأقل جزء من الكاديوم الذي نصف قطره الايوني 0.096 نانومتر بالنحاس الذي له نصف قطر ايوني أقل 0.072 نانومتر [4].



الشكل (III-7): أطياف (XRD) لأغشية الـ CdS المتحصل عليها بنسب تطعيم مختلفة.

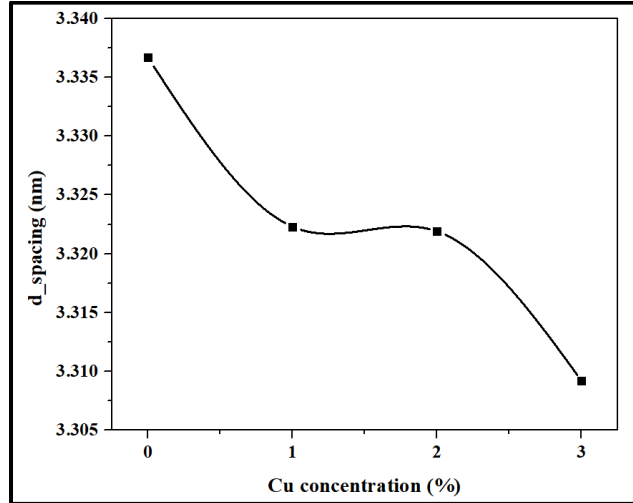


الشكل (III-8): منحنى تغيرات (2θ) بدلالة نسبة التطعيم.

III-4-3- تحديد ثوابت الشبكة البلورية :

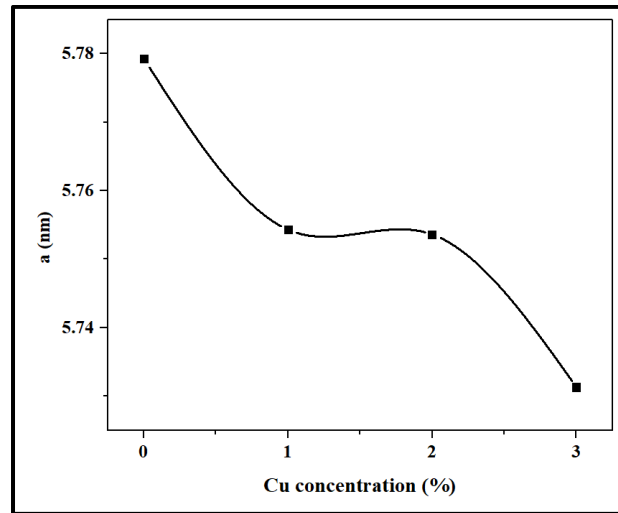
من بين أهم المقادير التي يمكن حسابها من طيف الأشعة السينية ثوابت الشبكة البلورية من بينها المسافة البينية والثابت الشبكي.

- يتم الحصول على قيم المسافات البينية (d) للأغشية المرسبة والموضحة في الجدول (III-2) من خلال تطبيق قانون براغ (II. 7)، الشكل (III-9) يمثل تغيرات المسافات البينية بدلالة نسبة التطعيم بالنحاس، نلاحظ من خلال المنحنى سالف الذكر أن تغيير نسبة التطعيم للأغشية المحضرة يؤدي إلى تغيير في قيمة المسافة بين المستويات البلورية (d) وهذا ما يدل على أن نسبة التطعيم تؤثر على المسافة البينية بين الذرات نظراً لأن أيونات النحاس لها نصف قطر أيوني أصغر.



الشكل (9-III): منحنى تغيرات المسافة البينية (d) بدلالة نسبة التطعيم.

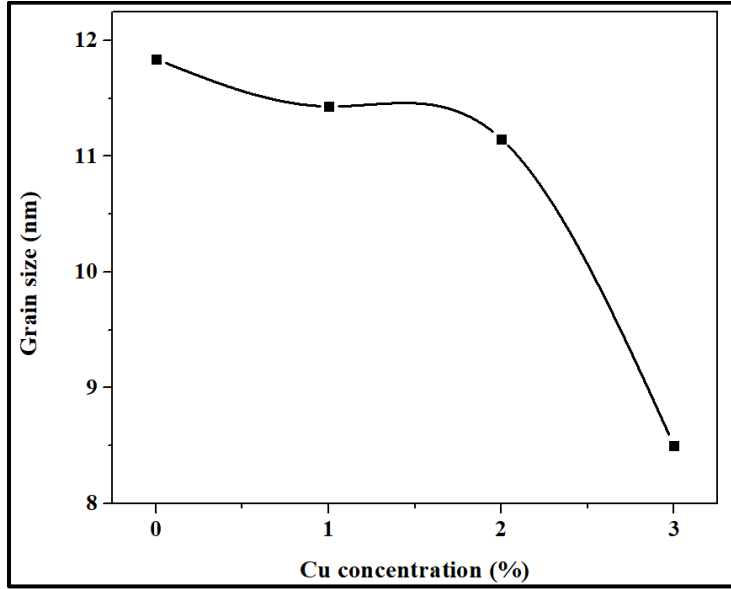
- كما تم حساب الثابت الشبكي (a) لأغشية كبريتيد الكادميوم ذات البنية المكعبة المرسبة من خلال تطبيق العلاقة (II. 8)، الشكل (10-III) يمثل تغيرات الثابت الشبكي بدلالة نسبة التطعيم بالنحاس. لاحظنا من المنحنى تناقص في قيم ثابت الشبكة (a) بزيادة نسبة التطعيم، ويفسر هذا التناقص بسبب دخول ايون النحاس في الشبكة في مكان الكادميوم كما أشرنا سابقا مما يؤثر على التركيب البلوري ويؤدي الى انكماش البلورة أي نقصان في قيم ثوابت الشبكة كما يوضحه الجدول (2-III).



الشكل (10-III): منحنى تغيرات ثابت الشبكة (a) بدلالة نسب التطعيم.

III-4-4- القد الحبيبي :

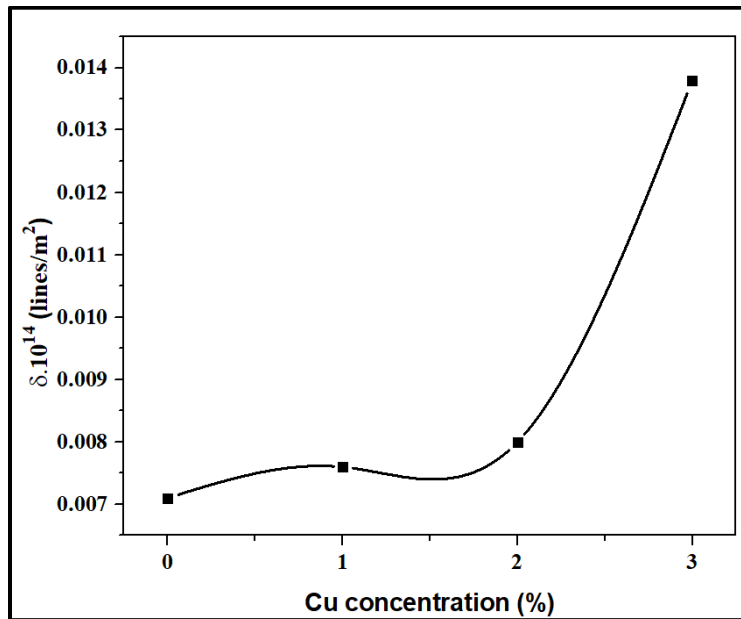
تم حساب القد الحبيبي من خلال معادلة ديبيي_شيرر (10.II)، حيث نلاحظ من خلال الجدول (2-III) نقصان في القد الحبيبي بزيادة نسبة التطعيم وهذا النقصان راجع الى استبدال ايونات الكادميوم بأيونات النحاس التي نصف قطرها الايوني أصغر من نصف القطر الايوني للكادميوم مما يؤثر ذلك على التركيب البلوري. يوضح هذا بوضوح أن اندماج الايونات أعاق اندماج الحبيبات النانوية في طبقات السلانف، أي نقصان في القد الحبيبي. والشكل (11-III) يمثل تغيرات القد الحبيبي بدلالة نسبة التطعيم بالنحاس.



الشكل (11-III): منحنى التغير في القد الحبيبي بدلالة نسبة التطعيم.

III-4-5- كثافة الانخلاعات :

تمثل كثافة الانخلاعات عدد خطوط الانخلاعات التي تقطع وحدة المساحة في البلورة، وهي تمثل النسبة بين الطول الكلي لجميع الانخلاعات ومعدل القد الحبيبي حيث حسبت كثافة الانخلاعات باستخدام العلاقة (11. II) والنتائج مدرجة في الجدول (2-III)، حيث تم ملاحظة تزايد في كثافة الانخلاعات مع زيادة نسب التطعيم ويعود هذا الى تناقص السمك بزيادة نسب التطعيم حيث ان كلما زاد سمك الغشاء أي كلما ابتعدنا عن السطح الفاصل بين الركيزة والغشاء تزداد كثافة الانخلاعات. يوضح الشكل (12-III) منحنى تغيرات كثافة الانخلاعات بدلالة تغير نسب التطعيم.



الشكل (12-III): تغيرات كثافة الانخلاعات بدلالة نسبة التطعيم.

الجدول(III-2): يوضح قيم السمك وثوابت الشبكة و D و δ في الاتجاه (111) لشرائح CdS.

العيونة	(hkl)	2 theta (°)	d (nm)	a (nm)	D (nm)	$\delta \cdot 10^{14}$ (lines/m ²)	سمك (nm)
JCPDS card	111	26.7	3.350	5.818	-	-	-
CdSCu0	111	26.74	3.3367	5.7793	11.84	0.0071	178
CdSCu1	111	26.8	3.3223	5.7543	11.43	0.0076	165
CdSCu2	111	26.82	3.3219	5.7536	11.15	0.008	158
CdSCu3	111	26.9	3.3092	5.7313	8.5	0.0138	144

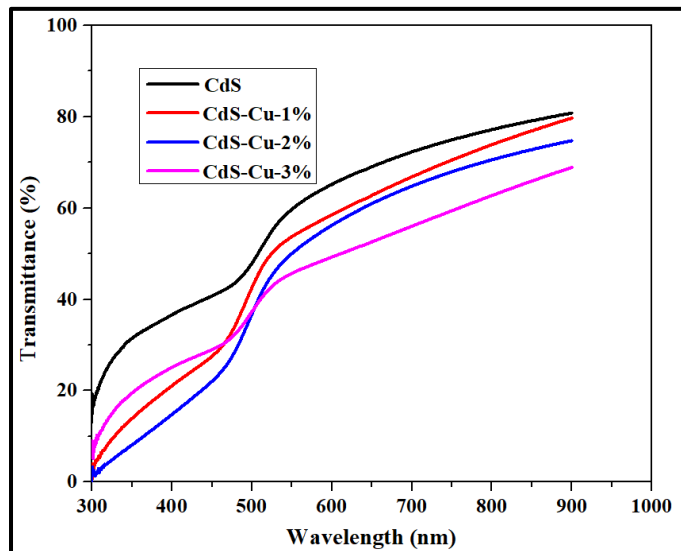
III-5- الخصائص الضوئية للأغشية المحضرة:

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 أهم الخصائص البصرية للطبقات الرقيقة: النفاذية، الفاصل الطاقى

III-5-1- النفاذية:

خضعت أغشية كبريتيد الكاديوم النقية والمحضرة بنسب تطعيم مختلفة الى معالجة ضوئية بالأشعة المرئية والفوق بنفسجية ضمن مدى الاطوال الموجية (300-900) nm، نتج عنها طيف النفاذية T الموضح في الشكل (III-13) والموافق لتغيرات طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي λ . حيث تبين النتائج المتحصل عليها أن النفاذية تزداد بزيادة الطول الموجي لجميع الاغشية المحضرة. كما يظهر أن قيم النفاذية تأخذ اقل قيمة لها في منطقة الاطوال الموجية فوق بنفسجية من الطيف ضمن المدى (300-350) nm وتبدأ في الزيادة في مجال الطول الموجي (400-900) nm، حيث لا تتجاوز نسبة 90%. وكما يلاحظ ان النفاذية تتناقص بزيادة نسبة التطعيم، وهذا يتفق مع المرجع [5].

انخفاض قيمة النفاذية يرجع الى ان عملية الامتصاص البصري تتم بواسطة جزء من الشوائب وتزداد بزيادة نسبتها في الاغشية (تكوين مستويات للشوائب (Cu) داخل الفاصل الطاقى) وبزيادة الامتصاصية البصرية تنخفض النفاذية عند التشويب.



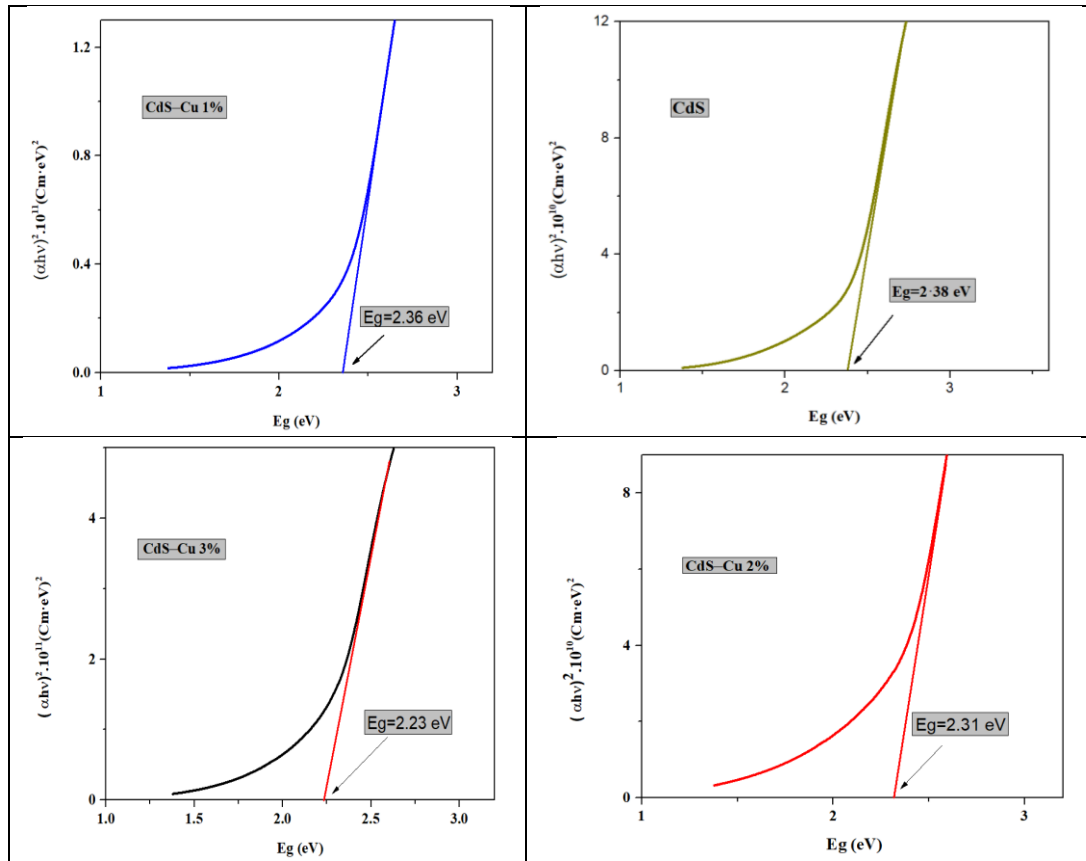
الشكل (III-13): طيف النفاذية للشرائح المحضرة بنسب تطعيم مختلفة.

III-5-2- الفاصل الطاقى:

إن دراسة الامتصاص الضوئي للمواد يوفر لنا طريقة بسيطة للتعرف على بعض ميزات تركيب حزم الطاقة لهذه المواد [5]، في هذا البحث تمت دراسة الامتصاص الضوئي في مدى الأطوال الموجية nm (300-900) للأغشية الرقيقة من كبريتيد الكاديوم.

تم تحديد الفاصل الطاقى للأغشية الرقيقة المحضرة من خلال علاقة $Tauc$ (II-18) وذلك برسم التمثيل البياني الممثل لمنحنى تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ كدالة لطاقة الفوتون $(h\nu)$ ، ومن ثم الاعتماد على امتداد الخط المستقيم أو المماس للمنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $((\alpha h\nu)^2 = 0)$ ، تمثل نقطة التقاطع قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح.

يبين الشكل (III-14) الموالي منحنيات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ لأغشية كبريتيد الكاديوم المحضرة بنسب تطعيم مختلفة، حيث قيم الفاصل الطاقى موضحة بالنسبة لكل منحنى.



الشكل (III-14): منحنيات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ لأغشية الـ CdS المحضرة بنسب تطعيم مختلفة.

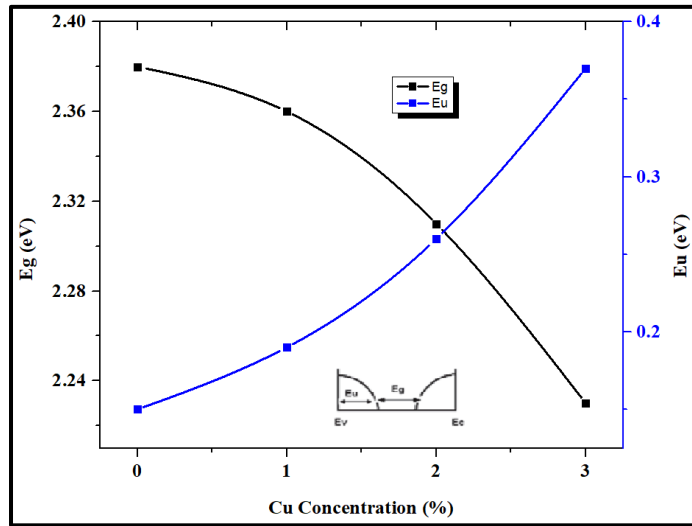
كما يظهر الجدول (III-2) قيم الفاصل الطاقى للأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم المرسبة بنسب التطعيم المختلفة، حيث يلاحظ من خلال قيم الفاصل الطاقى المتحصل عليها أنها تتناقص من القيمة (2.3 eV) إلى غاية القيمة (2.23eV) وذلك بتغيير نسب التطعيم من (0%) إلى (3%)، وهو ما يتفق مع [53]. عادة ما يحتوي النحاس في CdS على موقعين محتملين للشبكة، أحدهما حالة مانحة مثل Cui الخلالى (بيني)، في هذه الحالة تعمل هذه الشوائب على إقحام نفسها في مواقع بين مواقع الشبكة الاعتيادية، والآخر هو متقبل يستبدل Cd كـ CuCd في هذه الحالة تعمل هذه الشوائب على طرد ذرات البلورة المستضيفة لها من مواقعها الاعتيادية (مواقع نقاط الشبكة الدورية للبلورة المستضيفة) لتحل محل تلك

المواقع نفسها. طاقة تكوين CuCd أقل من طاقة Cui، لذلك، من السهل تكوين CuCd في CdS أكثر من Cui [17،6].

يفسر هذا النقصان في قيمة الفاصل الطاقى بان التطعيم ادى الى ازاحة حافة الامتصاص نحو الطاقات الواطئة وهذا يعود الى زيادة توليد مستويات موضعية (مستوي فجوات) اعلى حزمة التكافؤ مما يؤدي الى امتصاص الفوتونات الاقل طاقة وبالتالي زيادة في الانتقالات الالكترونية ومن ثم نقصان في قيم الفاصل الطاقى [18].

III-5-3- طاقة اورباخ:

تتعلق طاقة اورباخ بطيف الامتصاص وهي تعتبر مؤشر للاضطرابات الحاصلة في المواد [19] وتكون علاقة اورباخ (II. 20)، حيث يتم حساب طاقة اورباخ للأغشية المحضرة بأخذ مقلوب قيمة الميل للخط المستقيم للعلاقة البيانية ($\ln \alpha$) بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) ويتضح ان قيم طاقة اورباخ متزايدة بزيادة نسبة التطعيم كما هو موضح في الجدول (III-2)، تفسر الزيادة في قيمة طاقة اورباخ بزيادة عرض عصابة المستويات الموضعية للشوائب بزيادة التطعيم والذي ادى الى نقصان في قيمة الفاصل الطاقى، وهذا يعني ان السلوك البصري لقيمة طاقة اورباخ يتناسب عكسيا مع السلوك البصري لقيمة الفاصل الطاقى، وذلك بسبب زيادة عدد حاملات الشحنة وزيادة الامتصاص [18].



الشكل (III-15): منحنى تغيرات الفجوة الطاقية (E_g) وطاقة اورباخ (E_u) حسب نسبة التطعيم.

الجدول (III-3): قيم الفجوة الطاقية (E_g) وطاقة اورباخ (E_u) للأغشية المحضرة.

Eu (eV)	Eg (eV)	نسبة التطعيم بالنحاس (%)
0.15	2.38	0
0.19	2.36	1
0.26	2.31	2
0.37	2.23	3

خلاصة الفصل:

تم التطرق في الجزء الأول من هذا الفصل الى التركيب التجريبي المستخدم لتحضير أغشية كبريتيد الكادميوم النقية والمطعمة بالنحاس وفق تقنية الحمام الكيميائي، وكذا شروط ومراحل العمل التجريبي. اما الجزء الثاني فتم التطرق فيه الى نتائج العمل التجريبي حيث بين تحليل النتائج ان اغشية الـ CdS النقية والمطعمة تمتلك بنية بلورية مكعبة، وجد أن التطعيم بالنحاس يبدي تأثير على البنية البلورية مما أدى الى تغيير في قيم ثوابت الشبكة، ونقصان قيم النفاذية الضوئية كما شهدت قيم الفاصل الطاقوي وطاقة اورياخ تغيرا في قيمهم تبعا لزيادة نسب التطعيم وفق علاقة عكسية، نقصان في الفاصل الطاقوي والعكس بالنسبة للأخر.

المراجع:

- [1] 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).
- [2] A. A. Aboud, A. Mukherjee, N. Revaprasadu, A. N. Mohamed, Journal of Materials Research and Technology, Volume 8, Issue 2, (2019), 2021-2030.
- [3] H. Khallaf, I. Oladeji, G. Chai, L. Chow, Thin Solid Films, 516, (2008) 7306-7312.
- [4] M. Shaban, M. Mustafa, A. El Sayed, Materials Science in Semiconductor Processing, volume. 56, (2016), 329-343.
- [5] R. Panda, V. Rathore, M. Rathore, V. Shelke, N. Badera, L. S. Sharath, D. Jain, M. Gangrade, T. Shripati and V. Ganesan, "Carrier recombination in Cu doped CdS thin films: photocurrent and optical studies", Applied Surface Science, Vol. 258, pp. 5086-5093, (2012).
- [6] P. J. Sebastian, Appl. Phys. Lett. 62, 2956 (1993).
- [7] P. Mandal, S. S. Talwar, S. S. Major, and R. S. Srinivasa, J. Chem. Phys. 128, 114703 (2008).
- [8] S. S. Chiad, N. F. Habubi, and M. H. Abdul-Allah,. "Determination the dispersion parameters and urbach tail of iron chromate doped PMMA films", Iraqi Journal of Physics, vol. 10, no, 17, PP. 12-17, (2012).
- [9] J. H. Dias da Silva, R.R. Campomanes, Urbach energy parameter of flash evaporated amorphous gallium arsenide films, Journal of Non-Crystalline Solids (Elsevier), 299-302, P. 328-332 (2002).

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

لقد سعينا في مذكرتنا هذه الى دراسة مدى تأثير نسبة التطعيم بالنحاس على بعض الخصائص الفيزيائية (البنوية والضوئية) للطبقات الرقيقة من كبريتيد الكاديوم (CdS) المرسبة بتقنية الحمام الكيميائي (CBD).

في سبيل ذلك قمنا أولا بعرض دراسة نظرية حول مركب كبريتيد الكاديوم وخصائصه البنوية والضوئية، كما تطرقنا إلى كيفية تحضير هذه الطبقات بتقنية الترسيب بالحمام الكيميائي وتحديد خصائصها باستعمال كل من جهاز حيود الأشعة السينية (XRD) وجهاز مطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-VIS).

تم تحضير أغشية كبريتيد الكاديوم (CdS) النقي والمطعم بالنحاس (Cu) بنسب تطعيم (1-2-3) % على ركائز زجاجية اعتمادا على تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي تحت درجة حرارة 55°C ، حيث استعملت كبريتات الكاديوم (CdSO_4) كمصدر للكاديوم، والثوريا ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) كمصدر للكبريتيد إضافة الى كبريتات النحاس (CuSO_4) مصدرا لعنصر التطعيم.

أظهرت نتائج الفحوصات بالأشعة السينية (XRD) أن الاغشية المحضرة تمتعت ببنية متعددة التبلور ذات تركيب مكعبي، وبالاتجاه السائد (111) لجميع الاغشية المحضرة، يظهر تأثير نسب التطعيم من خلال نقصان في سمك الاغشية، القد الحبيبي، المسافة البنوية وثابت الشبكة هذا النقصان راجع الى استبدال أيونات النحاس بأيونات الكاديوم لأن نصف القطر الايوني للنحاس أصغر من نصف القطر الأيوني للكاديوم مما يؤثر ذلك على التركيب البلوري وبالتالي تؤدي الى إنكماش البلورة أي نقصان في قيم ثابت الشبكة.

سمحت الدراسة الضوئية للأغشية ومن خلال منحنى النفاذية في مجال الاطوال الموجية (300-900 nm)، وقد وجد ان النفاذية تتناقص بزيادة نسب التطعيم حيث لا تتجاوز نسبة 90%، يعود ذلك إلى تكوين مستويات للشوائب (Cu) داخل الفاصل الطاقي أي المنطقة الممنوعة مما يؤدي الى زيادة الامتصاصية وبالتالي نقصان النفاذية. قيم الفاصل الطاقي تناقصت من القيمة (2.38eV) الى غاية القيمة (2.23eV) وذلك بتغير نسب التطعيم من (0%) إلى (3%)، قد وجد ايضا ان قيم طاقة اورباخ للأغشية تزداد من القيمة (0.15 eV) الى القيمة (0.37 eV) وهذا يعني ان السلوك البصري لقيمة طاقة اورباخ يتناسب عكسيا مع السلوك البصري لقيمة الفاصل الطاقي.

إن مجريات هذا العمل اقتصرت فقط على معرفة مدى تأثير تغير نسب التطعيم بالنحاس على الخصائص البنوية والضوئية لأغشية كبريتيد الكاديوم المحضرة بطريقة الحمام الكيميائي، تجدر الإشارة هنا الى أنه توجد عدة عوامل أخرى يمكنها إحداث تغييرات في خواص هذه الأغشية الرقيقة كالتغيير في درجة الحرارة أو في زمن الترسيب أو درجة حموضة محلول الترسيب أو إضافة عنصر تطعيم غير الذي استعمل في هذا العمل..، حيث يمكن لكل عامل من هذه العوامل ان يكون موضوع بحث جديد في هذا المجال.

الملخص

تم ترسيب أغشية رقيقة من كبريتيد الكاديوم (CdS) النقي والمطعم بالنحاس (Cu) على ركائز زجاجية عند درجة حرارة 55°C بتقنية الترسيب بالحمام الكيميائي، وهي طريقة واعدة أكثر من غيرها بسبب أغشيتها عالية الجودة وتكلفتها المنخفضة.

تمت معاينة العينات المحضرة والمطعمة بالنسب 1%، 2% و 3% بجهاز انعراج الأشعة السينية وبمطيافية الأشعة فوق البنفسجية والمرئية. بينت نتائج انعراج الأشعة السينية أن الأغشية المحضرة ذات بنية بلورية مكعبة ممركرة الأوجه باتجاه سائد (111)، كما وجد أن القد الحبيبي يتناقص من 11.83 nm إلى 8.5 nm عند زيادة نسب التطعيم بالنحاس. درس تأثير التطعيم بالنحاس على عدد خطوط الانحلاعات التي تقطع وحدة المساحة في البلورة من خلال مطيافية الأشعة السينية.

أجريت قياسات النفاذية ضمن مدى الأطوال الموجية (200-900) nm وذلك لمعرفة وتحديد مدى تأثير التطعيم على الخواص الضوئية، أيضا وجد أن الفاصل الطاقى قد تناقص من 2.38 eV إلى 2.23 eV بزيادة نسبة التطعيم في حين أن قيمة طاقة أورباخ تزايدت من 0.15 eV إلى 0.38 eV بزيادة نسبة التطعيم.

الكلمات المفتاحية: أغشية رقيقة، كبريتيد الكاديوم، الترسيب بالحمام الكيميائي، الخواص البنيوية، الخواص الضوئية، انعراج الأشعة السينية، UV-VIS.

Abstract

Pure CdS and Cu-doped CdS thin films were deposited on ordinary glass slides using the chemical bath deposition (CBD) technique at 55°C , CBD which is a more promising method than the others owing to its high-quality films and low cost. The prepared thin films were characterized using XRD and UV-VIS spectroscopy. 1%, 2% and 3% Cu-content was used for doping, the obtained films grow preferentially along (111) direction of the CdS face centered cubic structure. The particle size was found to decrease from 11.83 nm to 8.5 nm upon Cu-doping. The influence of Cu-doping on the dislocation per unit volume has been estimated from the XRD data. Transmission measurements were studied in the spectral range of (200–900) nm to extract the optical properties variation upon copper doping. Also, the band gap was found to decrease from 2.38 to 2.23 eV with increase in copper content, while the value of Urbach energy increases from 0.15 eV to 0.37 eV upon Cu-doping.

Keywords: Cadmium sulphide thin films, CBD, X-ray diffraction, Structural properties, Optical prop