



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الشهيد حمّـه لخضر بالوادي
كلية العلوم الدقيقة



رقم الترتيب :

قسم الفيزياء

رقم التسلسل :

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماسـتر أكاديمي

مجال : علوم المادة

تخصص : فيزياء تطبيقية إشعاعات وطاقة

من إعداد :

تومي نعيم

الموضوع

دراسة تأثير تركيز الكبريتيد (S^{2-}) على الخصائص البنيوية والضوئية
لأغشية كبريتيد الكاديوم (CdS) المحضرة بطريقة الحمام الكيميائي

نوقشت يوم: 2019.06.22

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا

أستاذ محاضر ب

احميم رشيد

مناقشا

أستاذ مساعد أ

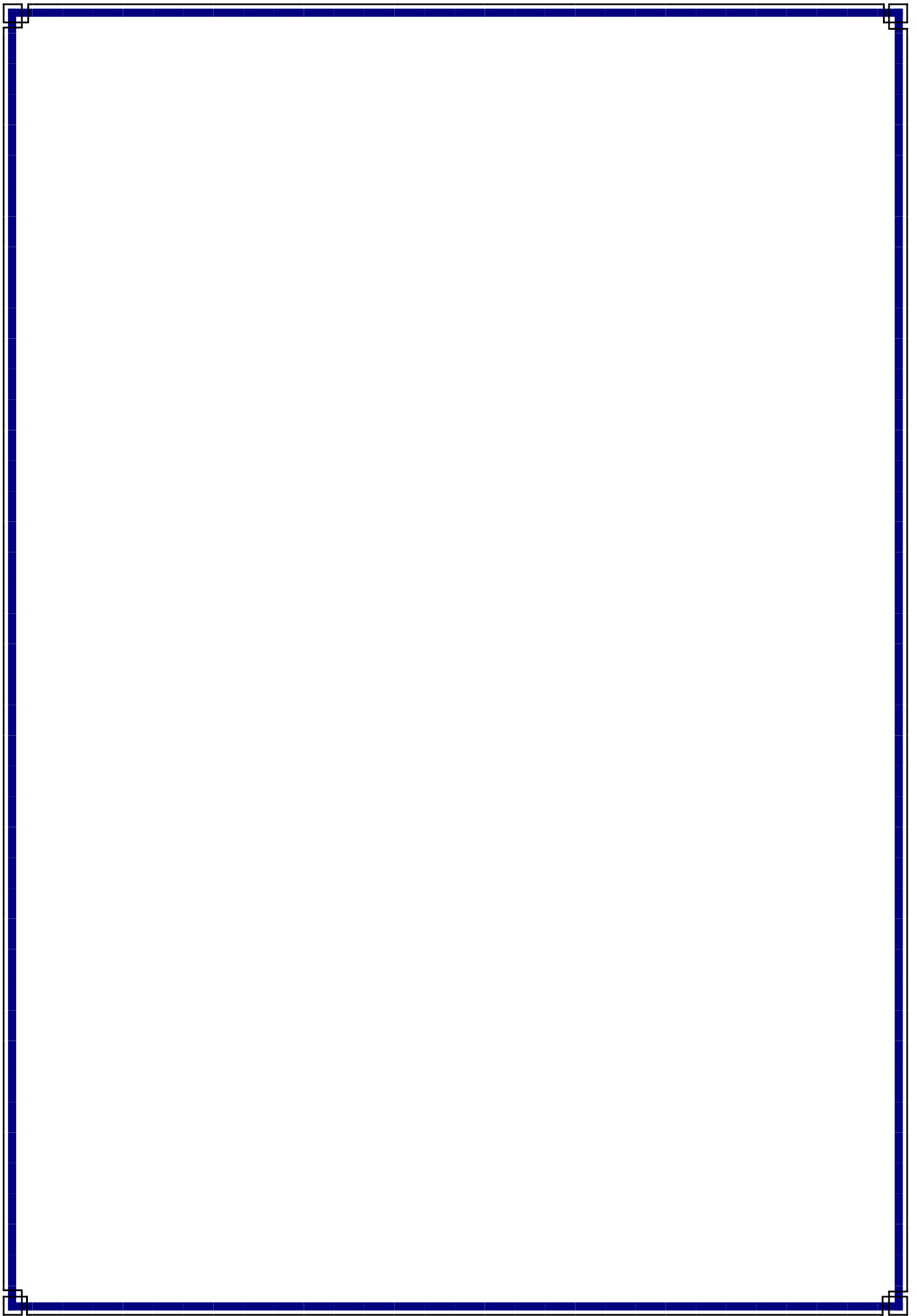
بسر الزوبير

مؤظرا

أستاذ محاضر ب

بقاص عز الدين

الموسم الجامعي : 2019/2018



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

رسالة شكر

إلى بسمة الحياة وسر الوجود إلى من كان دعاؤها لي سرا وجهرا دعما وسندا لي . . أمي الحبيبة

إلى من علمني العطاء دون انتظار إلى من أحمل اسمه بكل افتخار . .

أرجو من الله أن يمد في عمره . . والدي العزيز

إلى من كان سنداً لي في حياتي . . . زوجتي

إلى أبنائي وكل أفراد عائلتي

إلى من أرى التفاؤل بأعينهم

إلى أساتذتي

إلى زملائي وزميلاتي

إلى الشموع التي تحترق لتضيء الآخرين

إلى كل من علمني حرفاً

أهدي هذا البحث المتواضع راجياً من المولى عز وجل أن يجد القبول والنجاح.

شكرًا ونصائح

الحمد لله الذي أثار درب العلم والمعرفة للبشرية ووفقني إلى انجاز هذا العمل

أتوجه بجزيل الشكر إلى كل من ساعدنا من قريب أو بعيد على انجاز هذا العمل وفي تذليل ما واجهته من صعوبات
وكانوا عوناً لي

أخص بالذكر الأستاذ المشرف د : عز الدين بقاص الذي لم يخل علي بتوجيهاته ونصائحه القيمة التي كانت عوناً
كبيراً لي في اتمام المذكرة كما لا يفوتني أن أشكر أعضاء اللجنة المناقشة

الأستاذ القدير د . احميم رشيد

الأستاذ القدير د . بسر الزوير

على قبولهم مناقشة تقييم وتقويم عملي هذا .

تومي نعيم

الفهارس

فهرس الموضوعات

I.....	فهرس الموضوعات
VI.....	فهرس الأشكال
VII	فهرس الجداول
VIII	فهرس الرموز والمصطلحات
13	المقدمة العامة
15.....	مراجع المقدمة العامة

الفصل الأول: أنصاف النواقل ومركب CdS

18	تمهيد:
18	I. 1 أنصاف النواقل
19	1.1.I لمحة تاريخية
19	2.1.I مميزات أنصاف النواقل
20	3.1.I أنواع أنصاف النواقل:
20	1.3.1.I أنصاف نواقل ذاتية
20	2.3.1.I أنصاف النواقل غير الذاتية (المشوبة)
21	4.1.I البنية البلورية لأنصاف النواقل
21	1.4.1.I أنصاف النواقل البلورية
21	2.4.1.I أنصاف النواقل العشوائية
22	6.1.I الانتقالات الالكترونية لأنصاف النواقل
22	1.6.1.I الانتقالات الالكترونية المباشرة
23	2.6.1.I الانتقالات الالكترونية غير المباشرة
24	7.1.I الخواص البصرية لأنصاف النواقل
24	1.7.1.I الامتصاصية A
24	2.7.1.I الانعكاسية R
24	3.7.1.I النفاذية T
25	4.7.1.I الثوابت البصرية:
25	1.4.7.1.I معامل الامتصاص α
25	2.4.7.1.I معامل الخمود K
25	3.4.7.1.I فجوة الطاقة البصرية E_g

25	1.2.I الشالكوجين
26	2.2.I شالكوجينات الكاديوم
27	3.2.I كبريتيد الكاديوم CdS
27	1.3.2.I الكاديوم Cd
27	1.1.3.2.I لمحمة تاريخية
27	2.1.3.2.I خواص الكاديوم
28	4.2.I الكبريتيد
28	1.4.2.I لمحمة تاريخية
28	2.4.2.I خصائص الكبريتيد
29	5.2.I كبريتيد الكاديوم (CdS)
29	1.5.2.I لمحمة تاريخية
29	2.5.2.I الخصائص الفيزيائية لكبريتيد الكاديوم
29	3.5.2.I الخواص البنيوية
31	4.5.2.I الخواص الضوئية
32	6.2.I تطبيقات الاغشية الرقيقة لـ CdS
32	خلاصة الفصل
32	مراجع الفصل الاول

الفصل الثاني: الأغشية الرقيقة وطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي

39	تمهيد
39	1.II الأغشية الرقيقة
39	1.1.II لمحمة تاريخية
40	3.1.II تطبيقات الأغشية الرقيقة
39	4.1.II ترسيب الأغشية الرقيقة
40	5.1.II طرق ترسيب الأغشية الرقيقة
41	6.1.II عوامل اختيار تقنية الترسيب
42	2.II الترسيب عن طريق الحمام الكيميائي
42	1.2.II لمحمة تاريخية
42	2.2.II مبدأ الترسيب الكيميائي
43	3.2.II المواد التي ترسب بطريقة الحمام الكيميائي

43	4.2.II العوامل المؤثرة على عملية الترسيب
43	1.4.2.II الركائز
44	2.4.2.II تركيز المواد المتفاعلة
44	3.4.2.II درجة حموضة التفاعل
44	4.2.2.II مدة التفاعل
44	5.4.2.II درجة حرارة التفاعل
44	6.4.2.II عامل التعقيد
43	5.2.II مراحل تشكل الأغشية الرقيقة
46	6.2.II آليات الترسيب الكيميائي
46	1.6.2.II آلية الترسيب أيون – بأيون
47	2.6.2.II آلية مجموعة هيدروكسيد
48	3.6.2.II آلية العنقود
48	4.6.2.II آلية التحليل المعقدة
48	7.2.II مزايا تقنية الحمام الكيميائي
48	8.2.II عيوب تقنية الحمام الكيميائي
49	خلاصة الفصل
49	مراجع الفصل الثاني

الفصل الثالث: الجزء العملي وطرق المعاينة

54	تمهيد
55	1.III الجزء العملي
55	1.1.III الترسيب بالحمام الكيميائي
56	2.1.III تهيئة الركائز :
56	3.1.III تحضير الانواع والمحاليل الكيميائية
55	1.3.1.III الأنواع الكيميائية
57	2.3.1.III المحاليل الكيميائية
58	3.1.III تحضير الأغشية
58	4.1.III الشروط التجريبية المتبعة في عملية الترسيب
59	2.III طرق المعاينة
59	1.2.III الخصائص البنيوية

60	III.1.2.1 حيود الاشعة السينية
60	III.2.1 مبدأحيود الأشعة السينية
62	III.2-3.1 جهاز إتعراج الأشعة السينية
63	III.4.1.2 المعلومات البنيوية :
64	III.2.2 الخصائص الضوئية
64	III.1.2.2 مطيافية الأشعة (فوق البنفسجية – المرئية) (UV-VIS)
65	III.2.2.2 مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية
66	III.3.2.2 الفاصل الطاقوي Eg:
65	III.4.2.2 معامل الامتصاص α
66	III.2.2.5 النفاذية T:
67	III.6.2.2 طاقة أورياخ:
67	III-3 الخصائص التركيبية
68	III.3.1 مطيافية الأشعة تحت الحمراء
68	III.3.1.1 مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء
70	خلاصة الفصل
71	مراجع الفصل الثالث

الفصل الرابع : النتائج والمناقشة

75	تمهيد
75	IV.1 الخصائص البنيوية
76	IV.1.1 انعراج الأشعة السينية (XRD)
76	IV.2.1 الثوابت البلورية
76	IV.3.1 الحجم الحبيبي
77	IV.4.1 المطاوعة المايكروية
78	IV.2 الخصائص الضوئية
79	IV.1.2 النفاذية T
79	IV.2-2 الفاصل الطاقوي Eg
81	IV.3.2 طاقة أورياخ E_u
82	IV.3 الخصائص التركيبية

83.....	خلاصة الفصل
84.....	مراجع الفصل الرابع
86.....	الخاتمة العامة
	الملخص .

فهرس الأشكال:

- الشكل (I-1): الفاصل الطاقوي الممنوع لأنواع المواد 18
- الشكل (I-2): مستوى فيرمي في انصاف النواقل 21
- الشكل (I-3): يبين ترتيب الذرات للمواد 22
- الشكل (I-4): الانتقالات الالكترونية في أنصاف النواقل 24
- الشكل (I-5): البنية المكعبة 30
- الشكل (I-6): البنية السداسية 31
- الشكل (II-1): مخطط يوضح التقنيات المختلفة لترسيب الاغشية الرقيقة 41
- الشكل (II-2): البروتوكول التجريبي لتقنية الترسيب بالحمام الكيميائي 43
- الشكل (II-3): رسم تخطيطي يوضح المراحل المختلفة لآلية ترسيب (ايون بايون) لتشكيل (CdS) 45
- الشكل (II-4): رسم تخطيطي يوضح المراحل المختلفة لآلية ترسيب (هيدروكسيد) لتشكيل (CdS) 46
- الشكل (III-1): مخطط يوضح المراحل المتبعة في الجزء العملي 54
- الشكل (III-2): البروتوكول التجريبي لترسيب اغشية رقيقة بواسطة "تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي" 55
- الشكل (III-3): الركائز الزجاجية المستعملة 56
- الشكل (III-4): الانواع الكيميائية المستعملة في التجربة 57
- الشكل (III-5): تغيرات لون محلول $CdSO_4$ قبل و بعد اضافة الامونياك 58
- الجدول (III-1): الشروط التجريبية المتبعة في عملية الترسيب 59
- الشكل (III-7): شرائح CdS المتحصل عليها بطريقة الحمام الكيميائي 60
- الشكل (III-8): رسم تخطيطي يوضح المستويات البلورية لقانون براغ 61
- الشكل (III-9): مخطط وظيفي لجهاز الانعراج 62
- الشكل (III-10): جهاز انعراج الاشعة السينية 63
- الشكل (III-11): كيفية تحديد قيمة عرض منتصف الشدة العظمى 64
- الشكل (III-12): مسار الاشعة داخل جهاز التحليل الطيفي للاشعة المرئية وفوق البنفسجية 65
- الشكل (III-13): جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS) 66
- الشكل (III-14): يمثل كيفية تحديد طاقة أورباخ 68
- الشكل (III-15): إمتصاص الأشعة الحمراء 69
- الشكل (III-16): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء 69
- الشكل (III-17): رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء 70
- الشكل (IV-1): أطياف (XRD) لأغشية CdS المتحصل عليها بتركيز مختلفة للثوريا 75
- الشكل (IV-2): منحني تغيرات المطاوعة المايكروية والحجم الحبيبي بدلالة تركيز الكبريتيد 78
- الشكل (IV-3): طيف النفاذية للأغشية المحضرة بتركيز مختلفة للكبريتيد 79
- الشكل (IV-4): منحنيات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ لأغشية CdS المحضرة بتركيز مختلفة للكبريتيد 80
- الشكل (IV-5): تغيرات الفاصل الطاقوي وطاقة أورباخ بدلالة تركيز الكبريتيد 81
- الشكل (IV-6): طيف (FT-IR) لأغشية CdS وفق تركيز مختلف للكبريتيد 82

فهرس الجداول

الجدول (I-1): بعض الخصائص الفيزيائية للشالكوجينات.....	25
الجدول (I-2): يوضح اهم الخواص الفيزيائية لمركبات المجموعة (II.VI)	26
الجدول (I-3): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكادميوم.....	27
الجدول (I-4): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكبريتيد (S^{2-}).....	28
الجدول (I-5): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمركب CdS	29
الجدول (III-1): الشروط التجريبية المتبعة في عملية الترسيب.....	58
الجدول (IV-1): النتائج المتحصل عليها من أطياف (XRD) لثوابت الشبكة.....	76
الجدول (IV-2): قيم المطاوعة المايكروية و الحجم الحبيبي للأغشية المحضرة.....	77
الجدول (IV-3): قيم كثافة الانخلاعات δ والحجم الحبيبي D لكل غشاء.....	78
الجدول (IV-4): قيم الفاصل الطاقي E_g وطاقة أورباخ E_u للأغشية المحضرة.....	81
الجدول (IV-5): يوضح نوع الرابطة والتردد الموافق له لطيف أغشية CdS.....	82

فهرس الرموز

الفاصل الطاقى (eV).	E_g
طاقة مستوى فيرمى (eV).	E_f
طاقة حزمة التوصيل (eV).	E_c
طاقة حزمة التكافؤ (eV).	E_v
ثابت الذوبان.	K_{sp}
الكتلة المولية (g. mol^{-1}).	M
عدد المولات (mol).	n
الكتلة (g).	m
الطول الموجى للأشعة السينية (Å).	λ
المسافة بين المستويات البلورية (Å).	d_{hkl}
زاوية انعراج الأشعة السينية ($^\circ$).	θ
سمك الغشاء الرقيق (nm).	d
العرض الكامل عند منصف القيمة العظمى (rad).	FWHM
النفاذية (%).	T
شدة الضوء النافذ (cd).	I_t
شدة الضوء الساقط (cd).	I_0
الحجم الحبيبي (Å).	D
ثابت بلانك (j.s).	h
تردد الموجات الضوئية (s^{-1}).	ν
الطاقة الضوئية (eV).	$h\nu$
ثابت يعبر عن معامل الامتصاص الذي من أجله تكون قيمة الامتصاص دنيا (eV. cm^{-2}).	α_0
طاقة أورباخ (eV).	E_u
المطاوعة المايكروية.	S
كثافة الانخلاعات ($\text{lines}/(\text{Å})^2$).	δ
ثابت الشبكة النظرى (Å).	a_{th}
ثابت الشبكة التجريبي (Å).	a_{ex}
ثابت الشبكة (Å^0).	a
معامل الامتصاص (cm^{-1}).	α
شدة الضوء المنعكس (cd).	I_R
قراثن ميلر.	hkl

قائمة الاختصارات

العربية	الانجليزية	الاختصار
كبريتيد الكاديوم	Cadmium sulphide	CdS
كبريتات الكاديوم	Cadmium sulphate	CdSO ₄
حزمة النقل	Conduction band	CB
حزمة التكافؤ	Valence band	VB
الترسيب بالحمام الكيميائي	Chemical bath deposition	CBD
انعراج الاشعة السينية	X- ray diffraction	XRD
مطيافية الاشعة تحت الحمراء	fourier- transform infrared	FTIR
بتحويل فورييه	spectroscopy	
الفوق بنفسجية	ultraviolet	UV
المرئية	visible	VIS
التحليل الطيفي للإلكترون	X- ray Electro Photographic	XRPS
الضوئي المنبعث بالأشعة	Spectroscopy	
السينية		
اللجنة المشتركة لنظم انعراج	Joint committee of Powder	JCPDS
المساحيق	Diffraction standards.	
العرض الكامل عند منصف	Full width at half maximum	FWHM
القيمة العظمى		

المصطلحات

العربية

أنصاف النواقل
 أنصاف النواقل النقية
 أنصاف النواقل المطعمة
 التطعيم
 فجوات
 مانحة
 مستقبلية
 البنية البلورية
 أحادية التبلور
 متعددة التبلور
 لا بلورية
 العيوب البلورية
 الخصائص البنيوية
 الشبكة
 الإلكترونات
 فجوة الطاقة
 حزمة النقل
 حزمة التكافؤ
 العدد الذري
 الحالة الفيزيائية
 الكتلة المولية
 الذوبانية
 درجة الغليان
 درجة الإنصهار
 نصف القطر الذري
 الحبيبات
 عدم الانتظام
 الأغشية الرقيقة
 ركيزة
 الثوريا
 الجسيمات النانوية
 عنقود ، مجموعة
 الأمونياك
 السمك
 الشاكوجينات
 الخصائص الضوئية
 الطول الموجي
 العدد الموجي
 دوران
 المجال المرئي
 الأشعة السينية

الانجليزية

Semiconductors
 Intrinsic Semiconductors
 Extrinsic Semiconductors
 Doping
 Holes
 Donor
 Acceptor
 Crystal structure
 Single Crystalline
 Poly Crystalline
 Amorphous
 Crystal defects
 Structural properties
 Lattice
 Electrons
 Energy gap
 Conduction band
 Valence band
 Atomic number
 Physical state
 Molecular weight
 Solubility
 Boiling point
 Melting point
 Atomic radius
 Grains
 Irregularity
 Thin films
 Substrate
 Thiourea
 Nanoparticles
 Cluster
 Ammonia
 Thickness
 Chalcogenides
 Optical characteristics
 Wave length
 Wave number
 Rotation
 Visible region
 X-rays

Diffraction	إنعراج
Interplanar spacing	المسافة بين المستويات البلورية
Sample	العينة
Lattice constants	ثوابت الشبكة
Source	المنبع ، المصدر
Detector	الكاشف
Intensity	الشدة
Vibration	إهتزاز
Far Infrared	تحت الحمراء البعيدة
Medium Infrared	تحت الحمراء المتوسطة
Near Infrared	تحت الحمراء القريبة
Spectrum	طيف
Bonds	روابط
Structure	بنية
Peaks	قمة
Micro strain	المطواعة المايكروية
Transmittance	النفاذية
Absorbance	الإمتصاصية
Absorbtion coefficient	معامل الإمتصاص
Indirect electronic transitions	الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة
Direct electronic transitions	الانتقالات الإلكترونية المباشرة
Urbach energy	طاقة أورباخ
Frequency	تواتر

المقدمة العامة

اهتم العلماء في بداية القرن 19 للميلاد بدراسة خواص المواد نصف الناقلة لما تمتاز به من مميزات وخصائص هامة، حيث تتأثر هذه المواد بالحرارة، الضوء، المجال المغناطيسي .

فحساسية أنصاف النواقل لهذه العوامل جعلت منها مادة بالغة الأهمية في التطبيقات الالكترونية لكن هذه التطبيقات كانت مقتصرة آنذاك على صناعة المقاومات الضوئية عام 1886، الديود، الترانزستور سنة 1964 [1]، الخلايا الشمسية ، لذلك أصبح مجال فيزياء أنصاف النواقل من أهم مجالات الفيزياء التطبيقية والذي مازال يتطور حتى دخل أغلب مجالات الحياة اليومية [2].

حاليا أصبحت دراسة المواد المرسبة على شكل أغشية رقيقة من أهم التقنيات التي أسهمت في تطور دراسة أنصاف النواقل فقد أعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها التي يصعب الحصول عليها بشكل طبيعي [3].

تحضر الأغشية الرقيقة على شكل طبقة أو عدة طبقات من ذرات مادة لا يتعدى سمكها $1\mu m$ [4،5]، إذ ترسب على مواد مختلفة تعرف بالركائز [5]، منها الزجاج، السيليكون، المعادن ... [6]، حيث تعتمد طريقة ترسيب هذه الاغشية على طبيعة الدراسة والغرض منها .

تستخدم الأغشية الرقيقة في الوقت الحاضر في مجالات عديدة، إذ تدخل في تصنيع العديد من مكونات الأجهزة الالكترونية، الدوائر الكهربائية المتناهية الدقة، تصنيع المرايا، الألواح الحساسة للموجات الكهرومغناطيسية .

إن التطبيقات الواسعة في مجال الأغشية الرقيقة، دفعت الباحثين إلى استعمال طرائق مختلفة لتحضيرها منها طريقة الحمام الكيميائي (CBD)، طريقة الرش بالانحلال الحراري (CSP) ...

تعد طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي (والمعتمدة في هذا العمل) من بين أنجع الطرائق المستعملة في تحضير الأغشية الرقيقة بمواصفات جيدة من حيث النقاوة، التحكم في سمك الغشاء، تجانس الغشاء مع إمكانية ترسيب الغشاء بمساحات واسعة نسبيا .

وتعتبر هذه الطريقة قليلة التكلفة مقارنة بباقي التقنيات، كما أنها بسيطة وآمنة إذ لا نحتاج لدرجة حرارة وضغط مرتفعين [7]، ما هو مطلوب في هذه الطريقة هو وعاء لمحلول كيميائي (يحتوي أنواع كيميائية) وركيزة التي يتم ترسيب المادة (الغشاء الرقيق و الناتج من تحول كيميائي) عليها ووضع المحلول داخل حمام لضبط درجة الحرارة.

استعملت هذه الطريقة أول مرة سنة 1869 حيث رسبت أغشية أنصاف نواقل مختلفة منها شالكوجينات الرصاص والمتمثلة في عناصر المجموعة (VI-IV) من الجدول الدوري للعناصر، مثل (PbTe , PbS) [7].

إن الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم (والذي هو قيد دراستنا) من أهم أغشية المجموعة (VI-II) نظرا لامتلاكه مواصفات مهمة وخواص مرغوب فيها، حيث يستعمل بكثرة كطبقة نافذة في الخلايا الشمسية [8] وفي مجال الالكترونيات، الصباغة [9] .

إن أغشية CdS المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي ستكون محل الدراسة والبحث في هذا العمل التجريبي نظرا لما يمتلكه CdS من مواصفات هامة الشيء الذي شجعنا في اختيار هذا الموضوع مما يحفزنا على

تحسين جودة هذه الأغشية المرسبة للتعرف أكثر على الخصائص البنيوية والضوئية بغية استعمال أمثل في مختلف التطبيقات الالكترونية والضوئية.

يُراد في هذا البحث الإجابة على الاشكالية التالية :

ما هو تأثيرتركيزالثوريا $CS(NH_2)_2$ مصدر الكبريتيد (S^{2-}) على خصائص الغشاء الرقيق لكبريتيدالكاديوم CdS المرسب بطريقة الحمام الكيميائي ؟
ومن أجل الإجابة على هذا الاشكالية تم إنجاز عمل متضمن أربع فصول:

• الفصل الأول/ يحوي جزأين :

*الجزء الأول: يتضمن مفاهيم أساسية حول أنصاف النواقل، من حيث (تعريفها، مميزاتها، أنواعها، خواصها).

*الجزء الثاني: يتم فيه تقديم مفاهيم عامة حول شالكوجينات الكاديوم، مع التركيز على دراسة خصائص مركب كبريتيد الكاديوم (CdS) .

• الفصل الثاني/ يتألف من جزأين:

*الجزء الأول: يتضمن مفاهيم عامة حول الأغشية الرقيقة (تعريفها، خصائصها، طرق ترسيبها، تطبيقاتها).

*الجزء الثاني: يتم فيه التركيز على طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي بشيء من التفصيل.

• الفصل الثالث / وهو فصل تجريبي مقسم إلى جزأين:

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

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

• الفصل الرابع/ يهتم بدراسة و تفسير ومناقشة النتائج المتحصل عليها في الفصل التجريبي مع ذكر أهم

الاستنتاجات المنبثقة من هذا العمل وكذا الآفاق المستقبلية للبحث في هذا الموضوع.

مراجع المقدمة العامة :

- [1] أس. أم. زي، "نبائط اشباه الموصلات فيزياء وتقنية"، ترجمة د. حسين علي أحمد، جامعة الموصل، (1990).
- [2] R. A. SMITH, " Semiconductors", Cambridge University Press, England, (1987).
- [3] A. Z. MOSHFEGH, H. V. KANEL, S. C. KASHYAP and M. WUTTIG, "Physics and technology of thin films ", World scientific publishing, London, P.1-10, (2003).
- [4] O. S. HEAVENS, " The film physics", Methuen Young Co.Ltd, (1970).
- [5] R. UEDA and J. B. MILLIN, " Crystal Growth and Characterization", Mc Graw-Hill, (1975).
- [6] K. L. Chopra, "Thin film phenomena", Mc. Graw-Hill book company, New-York, (1969).
- [7] G. Hodes, "Chemical solution deposition of semiconductor films", Marcel Dekker, New York, P. 5-8 (2002).
- [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] R. H. Mauch, M. Ruckh, J. Hedstrom, D. Lincot J. Kessler, R. Klinger, L. Stolt, J.Vedel, H-W. Schock. In: 10th ECPV Solar Energy Conf, Lisbon Portugal, P. 1415, (1991).

الفصل الأول

أنصاف النواقل ومركب CdS

تمهيد:

يتم في هذا الفصل التطرق إلى جزئين أساسيين في هذا البحث وهما أنصاف النواقل ومركب الـ CdS. الجزء الأول يهتم بدراسة عامة حول أنصاف النواقل وخواصها أما الجزء الثاني يتضمن دراسة خواص الشالكوجينات وشالكوجينات الكاديوم بصفة عامة، وسنسلط الضوء على دراسة خواص مركب CdS الفيزيائية والكيميائية وأهم تطبيقاته.

1-I أنصاف النواقل:

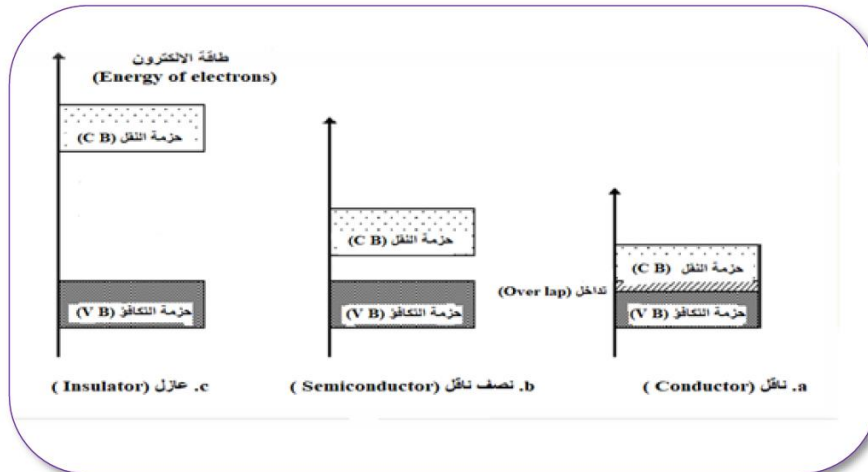
تصنف المواد الصلبة المتواجدة في الطبيعة حسب ناقليتها للكهرباء الى ثلاث مجموعات وهي: مواد عازلة (insulator materials)، مواد ناقلة (conductor materials) ومواد شبه ناقلة (semi conductor materials) [2،1]، فالمواد الناقلة هي عبارة عن مواد ذات ناقلية للكهرباء عالية في حدود $(10^3 - 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^{-1})$ [3]، حيث تسمح هذه المواد بمرور التيار الكهربائي من خلالها نظرا لاحتوائها على عدد كبير من الإلكترونات الحرة مثل النحاس.

إن حزمة النقل (CB) وحزمة التكافؤ (VB) لهذه المواد فوق بعضها البعض كما هو موضح في الشكل (a - 1 - I) ونتيجة لذلك لا يكون هناك فجوة طاقية ممنوعة [2].

أما العوازل فناقليتها ضعيفة جدا للكهرباء وتأخذ قيمها في المجال $(10^{-18} - 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^{-1})$ [3]. فالفجوة الطاقية الممنوعة تكون عالية جدا (أكبر من 4eV) [4]، وبالتالي لا تسمح بانتقال الشحنات الكهربائية خلالها [5]، كما هو مبين في الشكل (c - 1 - I).

أما أنصاف النواقل فهي مواد تقع ناقليتها في المجال $(10^{-8} - 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^{-1})$ [3]، وتتعلق هذه القيم بشكل كبير بتركيبية المادة وعدد الشوائب (Impurities) إضافة إلى الشروط الخارجية مثل (درجة الحرارة، الضغط) [1]، قيمة الفجوة الطاقية الممنوعة متغيرة نسبيا $(0 < E_g < 4 \text{ eV})$ [6]، كما هو ممثل في الشكل (b - 1 - I).

نظرًا لخواص أنصاف النواقل فقد تم استخدامها بشكل متزايد في التطبيقات الصناعية منها الديود، الترانزستور، الخلايا الشمسية ... [2،1].



الشكل (1-I): الفاصل الطاقوي الممنوع لأنواع المواد [7].

1.1.I لمحة تاريخية:

اكتشف العالم هول (E. H. Hall) في سنة 1879 الفعل الكهروضوئي الذي ساهم وبشكل كبير في تطوير طرائق معاينة أنصاف النواقل [4]، حيث يسمح بتحديد كثافة حاملات الشحنة ونوعها والذي سمي فيما بعد باسمه (Hall Effect)، ليأتي بعده العالم طومسون (J. J. Thomson) باكتشافه الإلكترون سنة 1879 فأسهم في تطوير الوصف النظري للتوصيل في المعادن.

بعد ذلك وضع الفيزيائي درود (P. Drude) فرضيات يصف فيها الخواص الحرارية والكهربائية للجسم الصلب [5].

وفي عام 1926 وضع العالم بلوخ (F. Bloch) نظرية ميكانيكية الجسم والتي حملت اسمه فيما بعد (نظرية بلوخ)، والتي تصف دالة الموجه للإلكترون مع مراعاة البنية البلورية للجسم الصلب [5]، وفي سنة 1931 أثبت ويلسون (A. H. Wilson) أن أنصاف النواقل هي عوازل بفجوة طاقة ضيقة [5].

كل هذه الاكتشافات توجت بصنع أول ترانزستور خلال عام 1947 من قبل براد (J. Bardem) وبراتان (W. H. Brattain) وشوكلي (W. B. Shockley) [8،5]، حيث استعملت مادة الجرمانيوم في تصنيعه، عندها فتح المجال لتطوير عدة معدات وأجهزة باستعمال المواد نصف الناقلة [8]، حيث هيمنت مادة السيلكون (Si) على إنتاج الترانزستورات والدوائر المتكاملة [9].

تواصلت الأبحاث إلى أن أصبحت أنصاف النواقل تستخدم بشكل كبير ومتزايد في صناعة الخلايا الشمسية، حيث تم صنع أول خلية شمسية من مادة السيلكون سنة 1954، لتصبح بذلك أنصاف النواقل من أهم المواد المستخدمة لتصنيع الأجهزة الإلكترونية والإلكترونية.

2.1.I مميزات أنصاف النواقل:

إن أنصاف النواقل عازلة عند درجات الحرارة المنخفضة وموصلة عند درجات حرارة مرتفعة، وتمتلك عددا من الخواص تجعلها في غاية الأهمية ومن تلك الخواص [10،11].

- تمتلك مقاومة ذات معامل حراري سالب.
 - بها نوعين من حاملات الشحنة هما الإلكترونات والفجوات خلافا لما هو عليه في المواد الناقلة
 - يظهر الناقل ذو النقاوة العالية جدا توصيله ذاتيه يكون فيها مستوى فرمي في منتصف فجوة الطاقة.
 - نصف الناقل حساس للضوء أي أن مقاومته تتغير عند تعرضه للضوء ذي طول موجي مؤثر.
 - تؤدي الشوائب دورا كبيرا في تقليل مقاومة نصف الناقل
 - القدرة الكهروحرارية التي تولدها هذه المواد عالية بالمقارنة مع التي تنتج من المعادن [12].
- قد تكون أشباه النواقل عناصر من نوع واحد مثل السيلكون (Si) أو الجرمانيوم (Ge) أو عبارة عن مركب مكون من مادتين مثل CdS (كبريتيد الكاديوم) أو سبيكة (alloy) مؤلفة من خليط معدني ثلاثي مثل AsP_xGa_{1-x} [13].

3.1.I أنواع أنصاف النواقل:

1.3.1.I أنصاف نواقل ذاتية:

يدعى نصف الناقل النقي والخالي من الشوائب بنصف الناقل النقي والتي تكون فيه حزمة التكافؤ (BV) مملوءة بالإلكترونات، عكس حزمة التوصيل (BC) التي تكون فارغة كلياً عند درجة حرارة الصفر المطلق (0°K)، وعند رفع درجة الحرارة فإن عدداً معيناً من الإلكترونات الموجودة في حزمة التكافؤ يمكن أن تتأثر حرارياً وتنتقل إلى حزمة التوصيل (BC) مخلقة خلفها عدداً من الفجوات (Hole).

إن الإلكترونات التي تصل حزمة التوصيل ستتملأ هذه الحزمة جزئياً وتكون جاهزة للتوصيل الكهربائي عند تسليط مجال كهربائي عليها، أما الفجوات المتكونة في حزمة التكافؤ فتشحن موجبة. إن وجود هذه الفجوات يسهل للإلكترونات التحرك لشغلها تاركا فجوة أخرى في مكانه الأصلي، وبالتالي تظهر الفجوات وكأنها تتحرك باتجاه المجال الكهربائي وبالعكس اتجاه الإلكترونات الحرة [14،15]. يقع مستوى فرمي في أنصاف النواقل النقية تقريبا في منتصف فجوة الطاقة الممنوعة عند درجة الصفر المطلق، كما في المعادلة [16].

$$E_f = \frac{E_c + E_v}{2} \quad (1-I)$$

حيث

E_f : طاقة مستوى فرمي.

E_c : طاقة حزمة التوصيل.

E_v : طاقة حزمة التكافؤ.

2.3.1.I أنصاف النواقل غير الذاتية (المشوبة):

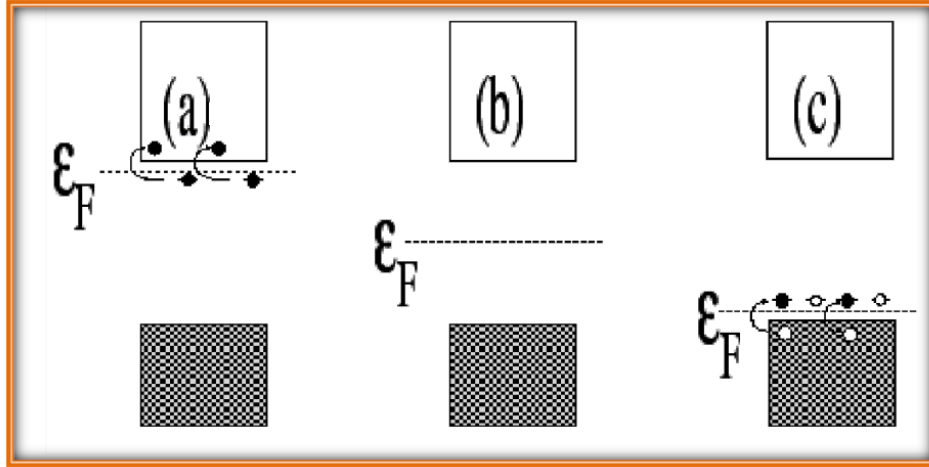
هي أنصاف نواقل لاذاتية وتنتج عند إضافة شوائب للمادة نصف الناقلة النقية وبنسب قليلة ومحدودة عن طريق عملية التطعيم (Doping)، قصد تعديل بعض خواصها الكهربائية. إن الشوائب تعمل على خلق مستويات طاقة موضعية في الفجوة الممنوعة لنصف الناقل النقي [6]، هذه العملية تؤدي إلى زيادة نوع واحد من حاملات الشحنة "إلكترون أو فجوة" حسب نوع الشائبة [17].

تنتج عملية التطعيم نوعين من أنصاف النواقل المطعمة:

نصف ناقل من نوع N ونصف ناقل من نوع P، ففي النوع N تكون حاملات الشحنة الغالبة هي الإلكترونات وحاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات، ويتم الحصول على هذا النوع بإضافة شوائب مانحة (Donor) خماسية التكافؤ، مثل الزرنيخ As الفسفور P إلى نصف ناقل نقي مثل (Si).

أما النوع P فتكون حاملات الشحنة الأغلبية هي الفجوات وحاملات الشحنة الأقلية هي الإلكترونات ويتحصل عليه بالتطعيم، وذلك بإضافة شوائب ثلاثية التكافؤ وتسمى بالشوائب المستقبلة (Acceptor) مثل البور (B) الغاليوم، (Ga) إلى نصف ناقل نقي.

بالنسبة لمستوى فرمي في أنصاف النواقل من النوع N ينزاح مقتربا من حزمة التوصيل أما في أنصاف النواقل من النوع P ينزاح إلى حزمة التكافؤ [17،18].



الشكل (2-I): مستوى فيرمي في أنصاف النواقل [19].

a: النوع السالب b: النقية c: النوع الموجب

4.1.I البنية البلورية لأنصاف النواقل:

وفقا لترتيب الذرات أو التركيب البلوري تصنف المواد نصف الناقلة الى نوعين:

1.4.1.I أنصاف النواقل البلورية:

إن البلورة هي المادة الصلبة التي تحتوي على ذرات مرتبة على شكل صفوف منتظمة، تمتلك هذه الذرات داخل الشكل الهندسي صفة الترتيب الدوري ويكون البعد بين الذرات متساوية وتنقسم الى نوعين:

• مواد أحادية البلورة (single crystal):

هي البلورة التي تترتب ذراتها في الفراغ بحيث تشكل نمطا هندسيا دوريا وينتشر هذا النمط ليشغل كل أجزاء المادة، لذلك فإن هذه المواد تمتلك نظام المدى الطويل الذي يمكن أن يحقق أقل طاقة داخلية حرة لمنظومة الذرات، كما هو مبين في الشكل (I - 3 - a).

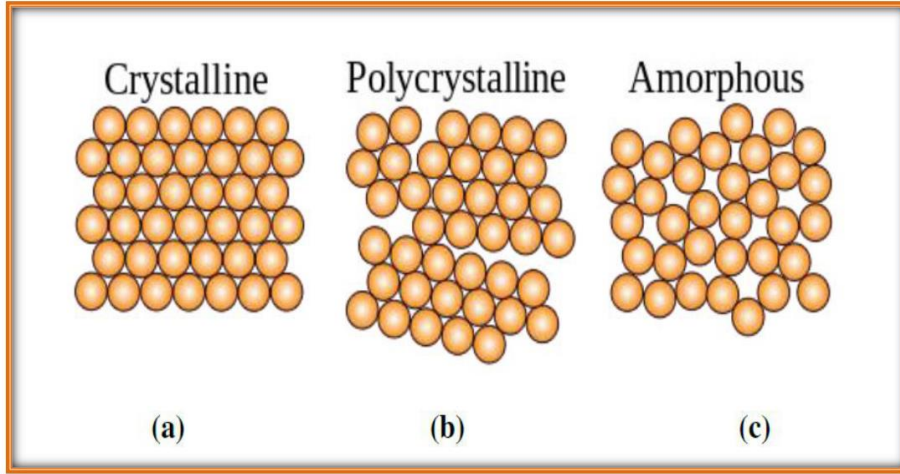
• مواد متعددة البلورة (poly crystalline):

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

تمتاز جميع المواد البلورية بأنها متباينة الخواص والاتجاهية، أي أن بعض صفاتها المميزة تعتمد على اتجاه محاور البلورة كما أنها تنصهر فجأة عند درجة حرارة معينة [20].

2.4.1.I أنصاف النواقل اللابلورية:

هي المواد نصف الناقلة التي يكون فيها الترتيب الذري لأي جزيء من المادة لا يشبه الذي يليه، وبالتالي تكون الحالة غير مستقرة ترموديناميكيا أي تتحول إلى مادة متبلورة عند زوال العوامل التي تجعل تركيبها عشوائيا [21، 22]، كما تمتاز هذه المواد بأنها متماثلة الاتجاهية وبالتالي لا يظهر للاتجاه أي تأثير على خواصها [23]، وهي ممثلة في الشكل (I - 3 - c).



الشكل (3-I): يبين ترتيب الذرات لأنصاف النواقل [24]

5.1.I التبلور النانوي لأغشية أنصاف النواقل:

إن أنصاف النواقل نانوية التبلور، وهي مساحات صغيرة ذات قطر $(1-10) \text{ nm}$ ، ومن بين هذه المواد نصف الناقلة التقليدية (PbS , CdS , ZnS)، حيث تظهر خصائص فيزيائية مختلفة عن تلك التي تلاحظ في أنصاف موادها الصلبة الكتلية، تنشأ هذه الاختلافات أساساً عن تأثير الحصر الكمي. إن انقسام تركيب الحزمة إلى مستويات كمية منفصلة ناتجة عن الحجم المحدود للحبيبات، هذه المواد النانوية لها خصائص فيزيائية مهمة نظراً لصغر حجمها وغالباً ما تكون بلورات مثالية خالية من العيوب أو الإجهاد الداخلي [26.25].

في حالة البلورات النانوية، الإلكترونات والفجوات لديها مساحة محدودة للتحرك والحركة وتكون ضمن قيم محددة من الطاقة ونتيجة لذلك يتم تقسيم حزمة التوصيل وحزم التكافؤ إلى حالات منفصلة مع تباعد الطاقة بالنسبة إلى حافة الحزمة التي تتناسب عكساً تقريباً مع مربع نصف قطر الحبيبات مما يؤدي إلى اتساع فجوة الطاقة وبذلك تختلف عن حالتها الكتلية [27].

6.1.I الانتقالات الإلكترونية لأنصاف النواقل:

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

1.6.1.I الانتقالات الإلكترونية المباشرة:

يكون فيها قعر حزمة التوصيل وقمة حزمة التكافؤ في فضاء الموجه عند النقطة نفسها، أي أن $\Delta K = 0$ ، وفي هذه الحالة سوف يظهر الامتصاص عند: $(h\nu = E_g)$.

هناك نوعان من الانتقالات الإلكترونية المباشرة:

- عند حدوث الانتقال بين أعلى نقطة وأوطئها لحزمتي التكافؤ والتوصيل فإنه يسمى الانتقال المباشر المسموح.
- عند حدوث الانتقال بين النقاط المجاورة لأعلى نقطة وأوطئها فإنه يسمى الانتقال المباشر الممنوع.
- معامل الامتصاص (α) لهذا النوع من الانتقالات يمكن حسابه من المعادلة [28].

$$\alpha h\nu = \beta_0(h\nu - E_{g^{opt}})^r \quad (2 - I)$$

حيث:

α : معامل الامتصاص

β_0 : ثابت يعتمد على طبيعة المادة.

$h\nu$: طاقة الفوتون بوحدة (ev)

$E_{g^{opt}}$: فجوة الطاقة البصرية بوحدة (ev)

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

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

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

2.6.1.I الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة:

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

- عندما تكون الانتقالات بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة من حزمة التوصيل الموجودة

في مناطق مختلفة لفضاء K يسمى الانتقال غير المباشر المسموح.

- عندما يكون الانتقال بين نقاط مجاورة لأعلى نقطة وأوطأها في حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل على

الترتيب يسمى الانتقال غير المباشر الممنوع، معامل امتصاص هذا النوع من الانتقالات يمكن الحصول عليه من المعادلة [29].

$$\alpha h\nu = \beta_0 (h\nu - E_g \pm E_{ph})^r \quad (3 - I)$$

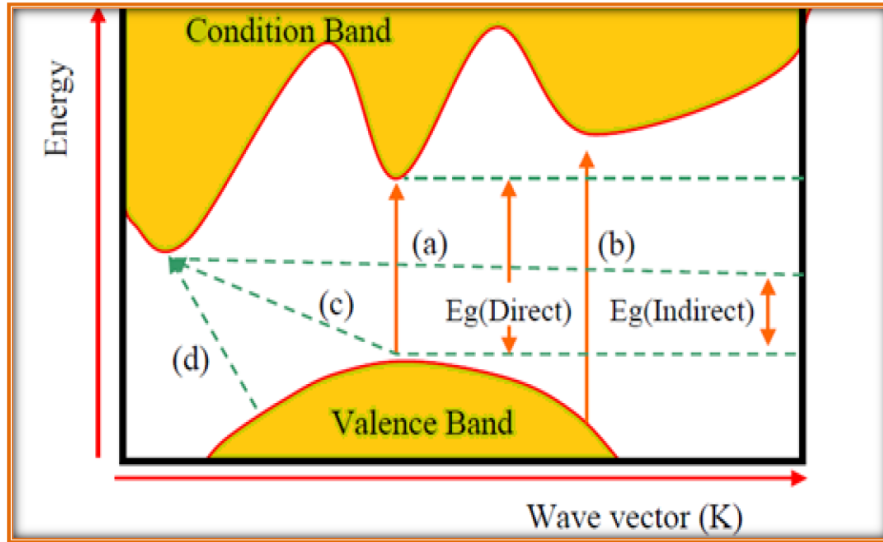
• $r=2$: الانتقالات غير المباشرة المسموحة.

• $r=3$: الانتقالات غير المباشرة الممنوعة.

• E_{ph} : طاقة الفونون المساعد.

• (+) امتصاص فونون.

• (-) انبعاث فونون .



الشكل (I - 4): الانتقالات الالكترونية في أنصاف النواقل [29].

- a انتقال مباشر مسموح.
b انتقال مباشر ممنوع.
c انتقال غير مباشر مسموح.
d انتقال غير مباشر ممنوع.

7.1.I الخواص البصرية لأنصاف النواقل:

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

1.7.1.I الامتصاصية A:

تعرف الامتصاصية A بأنها النسبة بين شدة الاشعاع الممتص I_A الى شدة الاشعاع الساقط I_0 وهي مقدار دون وحدة وتعطى بالعلاقة [30].

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

2.7.1.I الانعكاسية R:

تعرف الانعكاسية R بأنها النسبة بين شدة الاشعاع المنعكس I_R عن الغشاء الى الشدة الاصلية للإشعاع الساقط عليه I_0 وتعطى بالمعادلة [30].

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

3.7.1.I النفاذية T:

تعرف النفاذية T بأنها النسبة بين شدة الاشعاع النافذ عبر الغشاء I_t الى الشدة الاصلية للإشعاع الساقط عليه I_0 وتعطى بالمعادلة [31].

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

تعتمد النفاذية على عدة عوامل منها سمك الغشاء - درجة الحرارة وترتبط النفاذية T بالامتصاصية A والانعكاسية R كما في العلاقة التالية:

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

4.7.1.I الثوابت البصرية:

تشمل الثوابت البصرية مجموعة من المعاملات وهي:

1.4.7.1.I معامل الامتصاص α :

يعرف معامل الامتصاص (α) بأنه نسبة النقصان في فيض طاقة الإشعاع الساقط بالنسبة لوحدة المسافة في اتجاه انتشار الموجة داخل الوسط، ويعتمد أساساً على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص نصف الناقل، ويمكن معرفة طبيعة الانتقالات الإلكترونية إن كانت مباشرة أو غير مباشرة، ويمكن استنتاجه من المعادلة [32].

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

حيث:

I_0 : شدة الإشعاع الساقط على الغشاء.

I : شدة الإشعاع النافذ من الغشاء.

d : سمك الغشاء.

α : معامل الامتصاص.

2.4.7.1.I معامل الخمود K :

يمثل معامل الخمود K ما تمتصه المادة من طاقة فوتونات الإشعاع الساقط عليها، ويرتبط معامل الخمود بمعامل الامتصاص بالمعادلة [33].

$$K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (9 - I)$$

3.4.7.1.I فجوة الطاقة البصرية E_g :

تتغير فجوة الطاقة البصرية تبعاً لدرجة الحرارة (T) حيث تزداد فجوة الطاقة في بعض أنصاف النواقل في حين تنقص في بعضها الآخر، فجوة الطاقة لشبه الموصل النقي لا تكون خالية تماماً حيث توجد فيها مستويات موضعية ناتجة عن العيوب التركيبية [35].

2.I الشالكوجين وشالكوجينات الكاديوم:

1.2.I الشالكوجين:

اقترح مصطلح "Chalcogen" من قبل فيشر (Warner Fisher) عام 1930 من جامعة هانوفر، والذي يشير إلى العناصر الستة للمجموعة السادسة عشر من الجدول الدوري للعناصر، وهي الأكسجين (O)

والكبريت (S) والسيلينيوم (Se) والتيلوريوم (Te) والبولونيوم (Po)، وقد أوصى ريمي (Heinrch Remy) بالاستخدام الرسمي لهذا المصطلح في عام 1938 بعد موافقة أعضاء لجنة الاتحاد الدولي للكيمياء غير العضوية (IUPAC) [36].

إن الشالكوجين له القدرة على التقاط الكترونين أو تشكيل زوج من الروابط التساهمية للحصول على طبقة مشبعة، وهذا يرقى إلى هيكلها الالكتروني الذي يملك التكافؤ من نوع $ns^2(n-1)d^{10}np^4$ أو $ns^2 np^4$. والجدول أدناه يعطي بعض الخصائص الفيزيائية للشالكوجينات.

الجدول (I - 1) : بعض الخصائص الفيزيائية للشالكوجينات [36].

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

2.2.I شالكوجينات الكادميوم:

إن من أهم أنصاف النواقل الثنائية مركبات المجموعة (VI - II) من الجدول الدوري للعناصر [8]، والتي تتكون من معادن المجموعة II، وهي الزنك Zn والكادميوم Cd والزنبق Hg ومجموعة الشالكوجينات وهي عناصر المجموعة VI من الجدول الدوري للعناصر، وهي الاكسجين O والكبريت S والسيلينيوم Se والتيلوريد Te.

من بين أنصاف النواقل الثنائية نذكر: ZnO، ZnS، ZnSe، ZnTe، CdO، CdS، CdSe، CdTe..... [37].

تمتاز هذه المركبات بامتلاك معظمها فجوات طاقة مباشرة تمتد من المنطقة فوق البنفسجية لتصل الى المنطقة تحت الحمراء [38]،

ولها تركيبين بلوريين وهما: اما سداسي (Hexagonal) من نوع (wurtzite) أو مكعب (Cubic) من نوع مشبك الزنك (Zincblende) [39،37].

ومن بين أهم الخواص الفيزيائية لهذه المواد:
الجدول (I - 2): أهم الخواص الفيزيائية لمركبات المجموعة (II.VI) [40].

درجة الانصهار (°C)	الفجوة الممنوعة (eV)	d_{hkl} (Å)	مركبات المجموعة (II- VI)
1830	3.75	2.36	ZnS
1515	2.72	2.45	ZnSe
1295	2.27	2.64	ZnTe
1750	2.42	3.3	CdS
1258	1.75	2.62	CdSe
1098	1.51	2.79	CdTe

3.2.I كبريتيد الكاديوم CdS:

1.3.2.I الكاديوم Cd:

1.1.3.2.I لمحة تاريخية :

الكاديوم اسمه اللاتيني كادمية (cadmia) واليوناني كالامين (calamine) أي "كربونات الزنك"، اكتشف من طرف العالم فريدريك سترومير (F. Strameyer) في ألمانيا عام 1817 حيث وجد هذا العالم العنصر الجديد كشائبة في كربونات الزنك، فقد لاحظ سترومير أثناء دراسته لهذا المعدن أن بعض العينات المشوبة من الكالامين تغير لونها عند التسخين في حين أن الكالامين الخالي من الشوائب لا يتغير لونه، استمر في دراسة هذه النتائج إلى أن تم عزل الكاديوم (Cd) [41].

2.1.3.2.I خواص الكاديوم:

إن الكاديوم معدن فضي مائل للأبيض، يفقد بريقه بالهواء الرطب ويصدأ بسرعة لما يتعرض لـ NH_3 و SO_2 الرطب. تعتبر هيدروكسيدات الكاديوم غير قابلة للاندخال في ماءات الصوديوم وهو مركب غير قابل للاحتراق، يتفاعل الكاديوم الساخن مع الهالوجين (الفسفور، السيليونيوم، والكبريت) [41].

تكافؤ الكاديوم (+2) ويعد كبريتيد الكاديوم (CdS) أكثر انتشارا كما يمكن أن توجد بعض مركبات الكاديوم بتكافؤ (+1) [41].

نوجز أهم خصائص الكاديوم في الجدول التالي:

الجدول (I - 3): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكاديوم [37، 41، 42].

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

4.2.I الكبريتيد:

1.4.2.I لمحة تاريخية:

منذ حوالي 2000 سنة قبل الميلاد استخدم المصريون القدماء الكبريت في تبييض الأقمشة وفي بعض الصناعات الأخرى، واستخدمه الكيميائيون العرب في إنتاج حمض الكبريت الذي أطلق عليه فيما بعد "زيت الزاج"، كما يتواجد الكبريت بكميات كبيرة بحالة منفردة وخاصة في الأماكن البركانية نتيجة لتفاعل غازي كبريتيد الهيدروجين وثاني أكسيد الكبريت اللذان يتصاعدان ضمن الغازات الأخرى [43].

2.4.2.I خصائص الكبريتيد:

إن الكبريت S هو عنصر من المجموعة VI من الجدول الدوري للعناصر، والكبريتيد هو عبارة عن أيونات هذا العنصر ذات الأكسدة (S^{2-}) ويمكن الحصول على الكبريتيد من عدة مصادر منها [44]:

- الثوريا ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) يتم استعماله في وسط قاعدي ($\text{PH} > 7$).
- ثنائي ميثيل ثيوريا وهو أقل استعمالاً من الثوريا.
- ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) و يستخدم في الأوساط الحمضية الضعيفة ($\text{PH} \geq 3$).

يمثل الجدول التالي بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكبريتيد (S^{2-}) [37، 42].

الجدول (4-I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكبريتيد (S^{2-}).

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

5.2.I كبريتيد الكاديوم (CdS):

1.5.2.I لمحة تاريخية:

أجريت عدة بحوث حول كبريتيد الكاديوم وهو على شكل غشاء رقيق، حيث استفيد منه في كثير من التطبيقات المهمة.

درس كل من الباحثان كوك (Cook) وشيرسي (Christy) سنة 1980 الخواص الضوئية لأغشية كبريتيد الكاديوم متعدد التبلور، حيث حسبت كل من الانعكاسية والنفذية وتم تحضير هذه الأغشية بطريقة التبخير الحراري بالفراغ على ركائز سليكونية منصهرة.

بعد سنة من ذلك درس الباحثان شو و وك (Chow et kwok) الخواص الالكترونية والبنوية لأغشية CdS المحضرة بطريقة الرش الكيميائي، حيث تم انطلاقا من هذه الأغشية تصنيع خلايا شمسية، فقد لوحظ من هذه الدراسة ان درجة حرارة القاعدة لها دور كبير في تحديد التركيب الحبيبي وخواص انتقال حاملات الشحنة [45].

2.5.2.I الخصائص الفيزيائية لكبريتيد الكاديوم:

إن كبريتيد الكاديوم (Cadmium Sulfide) هو مركب كيميائي صغته 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 [38،46،47].

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

الجدول (5-I): الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمركب CdS [37،41،42].

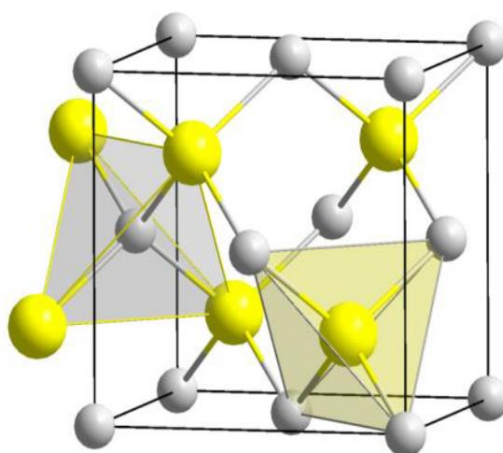
الخاصية	القيمة
الحالة الفيزيائية والمظهر	صلب (مسحوق صلب)
اللون	أصفر فاتح، بلورات بنية أو اصفر مائل للبني
الكتلة الحجمية	$4.82 \text{ (g/cm}^3\text{)}$
الكتلة المولية	144.46 (g/mol)
الذوبان	غير قابل للذوبان في الماء الساخن أو البارد
درجة الغليان	$1750 \text{ (}^\circ\text{C)}$
درجة الانصهار	$980 \text{ (}^\circ\text{C)}$

3.5.2.I الخصائص البنيوية:

إن التركيب البنيوي لمركب كبريتيد الكاديوم اما سداسيا من نوع (Wurtzite) وهذا النوع هو الأكثر استقرارا في درجات الحرارة العادية، أو مكعبا من نوع مشبك الزنك [38،46]، أو يكون مختلطا (Mixed) [38]، حيث يمكن الحصول على هذا النوع عن طريق المعالجة الحرارية [48].

*البنية المكعبة (مشبك الزنك):

من الممكن ان يكون لكبريتيد الكاديوم بنية مكعبة متمركزة الأوجه (CFC) [49،50]، حيث يحاط كل أيون كبريت بأربعة أيونات كاديوم وبأبعاد متساوية مشكلا هيكلًا رباعيا منتظما مركزه الكبريتيد [49،51]، تحتوي الخلية على 8 ذرات " 4 ذرات Cd و 4 ذرات كبريت S" حيث تحتل ذرات الكبريت الأربعة الاحداثيات $(0;0;0)$ ، $(1/2; 1/2; 0)$ ، $(1/2; 0; 1/2)$ ، $(0; 1/2; 1/2)$ أما ذرات الكاديوم فتحتل الاحداثيات $(1/4; 1/4; 1/4)$ ، $(3/4; 3/4; 1/4)$ ، $(3/4; 1/4; 1/4)$ ، $(1/4; 3/4; 3/4)$ ويقدر ثابت الشبكة $a=5.811 \text{ (Å)}$ [53]، والشكل أدناه يمثل هذه البنية [54].

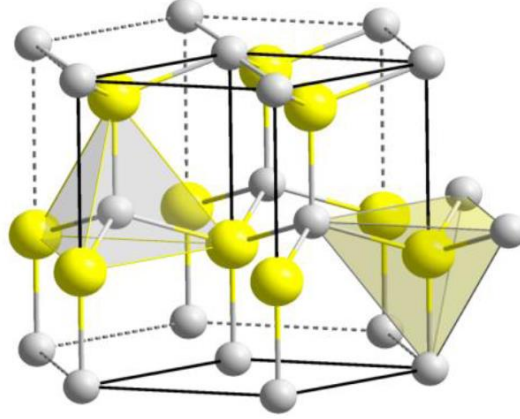


الشكل (5.I): البنية المكعبة.

***البنية السداسية:**

من الممكن كذلك أن يتواجد مركب CdS على هيئة بنية سداسية، حيث تتكون كل خلية من جزيئي CdS:

- ذرتا Cd تحتلان الاحداثيات (0؛0؛0) ($1/2$ ؛ $2/3$ ؛ $1/3$)
- ذرتا S تحتلان الاحداثيات (4؛0؛0)، ($1/2$ ؛ $1/3$ ؛ $2/3$) حيث $u=3/8$ وترتبط كل ذرة Cd مع أربع ذرات S متموضعة في قمم رباعي الأسطح، والشكل أدناه يمثل هذه البنية [52].



الشكل (I. 6): البنية السداسية.

***البنية المختلطة:**

إذا كانت الطاقة اللازمة لتكوين إحدى البنيتين السابقتين متقاربة عندها تظهر البنية المختلطة [55]، عموماً تتشكل البنية المختلطة لمركب CdS وفقاً لزمان ترسيب يقارب 30 دقيقة [38، 56].

4.5.2.I الخواص الضوئية:

يمتلك مركب CdS مجموعة من الخواص الضوئية المميزة حيث أنه:

- يمتلك توصيلة ضوئية عالية [43، 51].
- يقدر عرض الحزمة الطاقية بالنسبة للبنية المكعبة (2.4eV) [57، 58، 59]، عند طول موجي $0.52\mu\text{m}$ [45، 46].

أما بالنسبة للبنية السداسية (2.5eV) [60]، وبالتالي يكون في منطقة اللون الأخضر من الطيف المرئي [45].

- له امتصاصية عند الأطوال الموجية المرئية القصيرة، بينما يكون نافذاً للأطوال الموجية المرئية الطويلة "الأحمر، الأصفر" [61].
- تمتلك أغشية الـ CdS شفافية ضوئية عالية جداً تتراوح بين (60-90%) في المجال المرئي من الطيف الشمسي (520-850 nm) [62].
- تمتلك مادة فجوة طاقية مباشرة [45].

6.2.I تطبيقات الأغشية الرقيقة لـ CdS:

نظرًا لما يمتلكه CdS من عدة خصائص فيزيائية متميزة مثل النفاذية الجيدة والفجوة الطاقية الواسعة (2.4ev) جعله من المواد الأكثر استخدامًا في الالكترونيات الضوئية كطبقة رقيقة [63] استعمل أساسًا في صناعة الالكترونيات مثل الترنزستورات وفي الالكترونيات الضوئية مثل الثنائيات المضيئة والكواشف الضوئية وتصنيع الخلايا الشمسية [63]، كما استخدم في صناعة المنتجات المطاطية والبلاستيكية.

خلاصة الفصل:

تم في هذا الجزء التعرف على أنصاف النواقل مميزات أنواعها وبنيتها البلورية، كما تم التعرف بصورة أدق على دراسة خصائص مركب كبريتيد الكاديوم وكذا بعض تطبيقاته العملية.

كما تجدر الإشارة أن استعمالات CdS وهو على شكل غشاء رقيق أكثر مما هو على شكل مادة خام نظرًا لما يملكه الغشاء الرقيق لـ CdS من مميزات وخصائص ينفرد بها عن مادته الخام.

سيتم في الفصل الموالي التعرف على الأغشية الرقيقة، طرائق وآليات ترسيبها وتطبيقاتها مع تقديم شرح مفصل لطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي لمركب CdS والمعتمدة في هذه الدراسة.

مراجع الفصل الأول:

- [1] ف. ك. تقلا، " مقدمة في فيزياء أشباه الموصلات "، ديوان المطبوعات الجامعية، الأردن، ص. 8-14، (1992).
- [2] م. قعق، " الالكترونيات الأساسية"، جامعة دمشق، ص. 299-317، 2015.
- [3] S. AL-RAWI, S. J SHAKIR and Y. N. HUSAN", Solid state physics", publishing of Mousal Université. Arabic Version, Mousal, (1990).
- [4] ك. ي. محمد و م. ص. السبكي، " الطاقة الكهرو شمسية giz"، مصر، ص 60-64، (2016).
- [5] H. T. GRAH, Introduction to semiconductor physic, World scientific publishing, London P.1-10, (2001).
- [6] P. S. KIREEV, "Introduction to semi-conducteur physics", pulishers Moscow, Moscow, P .16-331, (1978).
- [7] B. G. STREETMAN and S. BANERJEE, "Solid state electronic devices", prentice hall, New jersey, (2000).
- [8] I. BERGER , " Semiconductor Materials", CRC Press , New York, P. 15-35 ,(1997).
- [9] K. SEEGER , " Semiconductor physic", springe, New York, P .1, (1965).
- [10] رياض كمال الحكيم . عادل خضير حسين ، " اسس الهندسة الالكترونية "، مطبعة وزارة التعليم العالي ، (1980) .
- [11] R. A. Smith," Semiconductor, Cambridge press 2nd.ed .pp , (1987).
- [12] مؤيد جبرائيل يوسف، " فيزياء الحالة الصلبة"، مطبعة جامعة بغداد، ج2، (1989).
- [13] Introduction a la physique des semi Conduction – jéromefaist Meuchatel mais , (2001).
- [14] أس. أم. زي. " نبات اشباه الموصلات الفيزيائية والتقنية" ترجمة د. فخر غالب حياتي، ود. حسين علي احمد الموصل (1990) .
- [15] يحيى نوري جمال، " فيزياء الحالة الصلبة "، مطبعة جامعة الموصل، (1990).
- [16] S. O. Kassap, "principles of Electronic Mateials and Devices", 2nd ed. McGraw- Hill, New York, (2002).
- [17] B. L. Shama and R. K. Purohit," Semiconductor Heterojunction", pergamon Press, (1974).

- [18] ص.س. الراوي، "فيزياء الالكترونيات"، مطبعة جامعة الموصل، (1987).
- [19] S. Connell, Fermi Statistics, charge carrier concentration, deants,
<http://psi.phys.wits.ac.za/teaching/Connell/phys284/2005/lecture7/node6.html>
 (accessed on 2014).
- [20] B. G. Streetman, "Solid State Electronic Devices", 2nd Edition, prentice Hall, Inc, Englewood Cliff, (1980).
- [21] م. ن. مقادسي، "علم المواد" مطبعة جامعة بغداد، بغداد، (1990).
- [22] A. MADAM, M. P. SHOW, "The physics and application of amorphous semiconductor", Academic press, san Diego, (1986).
- [23] M. G. YOUSIF, "Solid state physics", published by Baghdad university, Baghdad, (1989).
- [24] A. Khawwam Mohammed, "studying the effect of Annealing on the Structural and Optical properties of $Zn_{1-x}Fe_xO$ Thin Films Prepared by chemical spray pyrolysis Method", in partial Fulfillment of the Degree of M. Sc. in physics, university of Diyala, (2014).
- [25] M. J. Seong, O.L.Micic, A. J. Nozik and A. Mascarenhas , "Applied physics Letters", Vol. 82 (2) pp.185-187, (2003).
- [26] D. Matsuura, Y. kanemitsu, T.Kushida, C .W. White , J.D.Budai, and A. Maldrum, " Applied physics letters" , Vol.77(15), p. 2289 – 2291, (2000).
- [27] W. Liu , C. Jin, L. Yao, W. Cai ,C.Jion , and X. li, " chemistry Letters", Vol.33, P. 228- 229, (2004).
- [28] C. Kittel, "Introduction to solid state physics", 6th Edition, Wiley, (1986).
- [29] S. O. Kasap, "principles of Electronic Materials and Devices", McGraw – Hill ,New York, (2000).
- [30] B. Saporal and C. Herman , " physics of Semiconductors", Springer Verlag , New York, Inc ,(1995).
- [31] W. D. Callister, "Fundamentals of Materials Science and Engineering" Book , (2001).
- [32] A .N. Donald, " Semiconductors physics and devices" Irwin USA, (1992).

- [33] شيماء جبار عبد الرزاق، " دراسة الخواص البصرية لأشباه الموصلات جديدة محضرة من مواد بلورية سائلة وبعض معقداتها "، رسالة ماجستير، جامعة بابل، (2003).
- [34] حيدر غازي لازم، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الكاديوم المشوبة بأوكسيد الفضة"، رسالة ماجستير، جامعة المستنصرية، (2003).
- [35] 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, (2017).
- [36] S.Hariech, "Elaboration et Caractérisation des Couches Minces Chalcogénures a Base de Cadmium et de Cuivre pour des Applications Photovoltaïques ", Thèse de doctorat, Université Constantine 1, Algérie(2013).
- [37] S. ADACHI, "Properties of Group- IV, III-V and II-VI Semiconductors ", John Wiley et Sons Ltd, Chichester- England, P.6-20, (2005).
- [38] ف. ح. خليل، و. أ. طه وس. ج. قاسم، تحضير ودراسة الخواص التركيبية للأغشية الرقيقة CdS و CdTe، مجلة البصرة للعلوم، المجلد 26، العدد 1، ص. 28-37، (2012).
- [39] H. M. KHALLAF, " Chemical bath déposition of group ii-vi semiconductor thin films for solar cells applications", Doctorat thesis, University of Central Florida, USA, P. 14-57, (2009).
- [40] N. K. ABRIKOSOV, V.F. BANKINA, L. V. PORETSHAYA, L. E. SHELIMOVA and E. V SHUDNOVA, " Semiconducting II-VI, IV-VI and V-VI compounds ", plenum press, New York, (1969).
- [41] منظمة العمل العربية، " التسممات المهنية الناتجة عن الكاديوم ومركباته، "المعهد العربي للصحة والسلامة المهنية"، سوريا، ص. 9-23، 11-39، (2010).
- [42] S. HARIECH, "Elabortion et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)", M.Sc. Thèse, Université Mentouri-Constantie, Algeria, P.39-51, (2009).
- [43] سامي طوبيا، نظير عربان، " الكيمياء العامة وغير العضوية"، وكالة المطبوعات، الأردن، (1979).
- [44] G. HODES, " Chemical solution déposition of semiconductor films ", Marcel Dekker, New York P.101-102, (2002).
- [45] 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، (2009).

- [46] ص. ق. هزاع وج. ص. محمد علي، دراسة الخصائص البصرية والتركيبية لأغشية كبريتيد الكاديوم غير المشوبة والمشوبة بالالمنيوم، مجلة ديالي للعلوم، المجلد 8، العدد 3، ص. 26-35، (2012).
- [47] H. L. Pushpalatha, S. Bellappa, T. L. Arayanaswamy and R. Ganesha, Structural and optical properties of CdS thin film obtained by chemical bath deposition and effect of annealing, Indian Journal of pure and applied physics, vol 52, P.545-549, (2014).
- [48] D. LICOT, M. FROMENT, H. CACKINE and D.M. KOLB, "Advanced in electrochemical science and engineering", John Wiley Sons, NewYork, P.165, (1999).
- [49] C. KITTEL, " Introduction to solid state physics", 6th edition , p. 25-27, (1976).
- [50] S. MSZE, " physics of semiconductor devices", John wiely and sons, 2nd edition, New York, (1981).
- [51] [51] ن. ع. احمد وم. سليمان " علم البلورات والاشعة السينية "، دار الفكر العربي، مصر، ص 13 – 34، (2005).
- [52] [http. //www.pinna.cx/nano/these/thesehtml009.html](http://www.pinna.cx/nano/these/thesehtml009.html).
- [53] V. Heerden, P. Bhattacharya and R. S Katiyar, Materials Science and Engineering B10, P 15-39, (2003).
- [54] A. E. RAKhsahni, A. S. AL-Azab, J. physcondens. Matter 12, p. 8745-8755, (2000).
- [55] N. R. Pavaskar, C.A .Menezes, A. P. B. Sinha ,J.Electrochem Soc.124, P. 743, (1977).
- [56] D. S. Boyler ,P.O.brien ,J.Mater .Chem. 12, 2940 ,(2002).
- [57] [57] هـ. هـ. احمد و ك. ع. عادم. تأثير التطعيم بالنيكل على بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الكاديوم، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، مجلد 15، العدد 2، (2010).
- [58] [58] هـ. م. ياسين، دراسة تأثير اشعة ليزر CO₂ على بعض الخواص البصرية والتركيبية لأغشية CdS المطعمة بالنيكل، مجلة ام سلمة للعلوم، المجلد 5، العدد 2، ص. 1-4، (2008).
- [59] [59] هـ. هـ. احمد دراسة الخصائص البصرية لغشاء CdS النقية قبل وبعد التأثير بالليزر، تكريت للعلوم الصرفة، (2010).
- [60] O.VIGIL, A. ARIAS, F. GUZ, G. CONTRERAS and O. ZELAUUA, Materials Research Bulletin, 36, P. 521, (2001).

- [61] 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).
- [62] A. E. Rakhshani, and A. S. AL-Azab, J. phys .Condens, Mater 12, P. 8745, (2000).
- [63] 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).

الفصل الثاني

الأغشية الرقيقة وطريقة
الترسيب بالحمام الكيميائي

تمهيد:

تعتبر دراسة الأغشية الرقيقة أحد أهم فروع فيزياء الحالة الصلبة والتي ساهمت بشكل كبير في التعرف أكثر على خصائص أنصاف النواقل وتطبيقاتها.

فمصطلح الأغشية الرقيقة عموما هو طبقة واحدة أو عدة طبقات من ذرات مادة لا يتجاوز سمكها $1\mu\text{m}$ [1].

نظرا لأهمية الأغشية الرقيقة سيتم في هذا الفصل التركيز على مفهومها وآليات ومختلف الطرائق للحصول عليها مع التركيز على طريقة الحمام الكيميائي والمعتمدة في هذه الدراسة.

1.II الأغشية الرقيقة:

1.1.II لمحة تاريخية:

تعددت الدراسات المتعلقة بخواص المادة والتي عادة تكون بشكل شرائح رقيقة حيث احتلت مكانا بارزا في البحوث النظرية والتطبيقية في فيزياء الجسم الصلب [2].

شهد مجال الأغشية الرقيقة تقدما كبيرا منذ القرن 19 على يد عدد من العلماء [3].

- في عام 1852 قام كل من العالمان "بينسن" و"وغروف" بتحضير أغشية رقيقة معدنية بطريقة التفاعل الكيميائي (Chemical Réactive)

- في عام 1857 تمكن العالم فاراداي "Faraday" من الحصول على غشاء رقيق باستخدام تقنية التبخير الحراري.

- في سنة 1876 قام العالم "آدامس" بتحضير أغشية رقيقة من السيلينيوم المترسب على البلاتين

- في سنة 1887 تم التوصل الى تبخير المعادن باستخدام طريقة التبخير في الفراغ من طرف العالم وتقدمت دراسة الاغشية الرقيقة من طرف عدة علماء منهم فيزو" و"وجنين" و"وكينك".

في بداية القرن 20 درست الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة من قبل العالم "دروود" حيث حققت البحوث قفزة نوعية سريعة في هذا المجال.

إن التطبيقات البصرية لهذه التقنية هي الأقدم والأكثر انتشارا حتى بدأ تطوير الإلكترونيات الدقيقة باختراع أول ترانزستور سنة 1940 وظهرت الدارات المتكاملة سنة 1958 باستخدام مواد ذات أغشية رقيقة مثل اغشية المعادن وانصاف النواقل [5.4]

2.1.II مفهوم الأغشية الرقيقة:

إن الأغشية الرقيقة في الأصل عبارة عن ترتيب لذرات مادة في بعدين حيث يكون البعد الثالث صغيرا جدا ويعرف بالسمك ولا يتعدى $1\mu\text{m}$ [6].

تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص ومميزات لا تكون متوفرة في تراكيب المواد في الحالة الصلبة، فسمكها المتناهي في الصغر وكبر نسبة السطح الى الحجم أنتج تركيبا فيزيائيا فريدا يضاهي تركيب أحادية البلورة أحيانا أو يفوقها اذ تمكن الأغشية الرقيقة من توفير خواص الحجم على سطوح رقيقة وبالتالي تمكن من الاقتصاد في استخدام المواد مقابل الحفاظ على الخواص الفيزيائية التي يوفرها الحجم [2].

الأغشية الرقيقة ترسب دوما على ركيزة تستند اليها وتكون من الزجاج، الألومنيوم، الكوارتز وغيرها ويرجع ذلك الى طبيعة الدراسة العلمية [7]، فمن الضروري الأخذ بعين الاعتبار أهمية الركيزة أثناء

تحضير الغشاء، حيث لها تأثير على الخصائص البنيوية للأغشية الرقيقة المرسبة عليها حيث أن طبقة رقيقة من نفس المادة ونفس السمك قد تكون لها خواص فيزيائية مختلفة تماماً إذا كانت تترسب على ركيزة عازلة غير متبلورة أو بلورة أحادية [8].

3.1.II تطبيقات الأغشية الرقيقة:

- للأغشية الرقيقة تطبيقات عملية هامة في عدة مجالات علمية منها [9].
- **التطبيقات الالكترونية:** استعملت الأغشية الرقيقة في صناعة الثنائيات، الدوائر المتكاملة، المقاومات الثنائيات الباعثة للضوء، الترانزستورات ...
- **التطبيقات المغناطيسية:** استعملت الأغشية الرقيقة في تخزين البيانات في الحاسبات الالكترونية الرقمية، وصناعة الأقراص الليزرية المدمجة [10].
- **التطبيقات الضوئية:** حيث استعملت في صناعة الخلايا الشمسية والألياف البصرية المستخدمة في نقل المعلومات والاتصالات والكواشف الضوئية وأجهزة الاستنساخ [11].
- **التطبيقات في المجال الحراري:** حيث استعملت الطبقات الرقيقة في المجال الحراري، ففي المفاعلات الحرارية تم استخدام طبقة أو حاجز من الأغشية الرقيقة قصد التقليل من التبادل الحراري بين الوسط الداخلي والخارجي ومن ثم تحسين أداء المفاعلات [9].
- **التطبيقات الكيميائية:** تستعمل الأغشية الرقيقة في أجهزة استشعار الغاز، الدهانات الواقية، مواد الطلاء لمقاومة التآكل.

4.1.II ترسيب الأغشية الرقيقة:

لترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة فبمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يثبت بالسطح من خلال قوى "فاندر فالز" أو تتفاعل كيميائياً معها، هذه الجسيمات هي عبارة عن أيونات، جزيئات أو ذرات، أما بالنسبة لوسط النقل قد يكون صلباً سائلاً، غازياً، أو في الفراغ.

أ. **حالة وسط النقل الصلب:** في هذا النوع تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها، والجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل طبقة رقيقة لكن غالباً الحصول على أغشية رقيقة الناتج من الاتصال بين الجسيمات صعب جداً [4].

ب. **حالة وسط النقل السائل:** هذه الطريقة سهلة نسبياً وهذا راجع لطرق الترسيب في هذه الحالة منها طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي CBD [13].

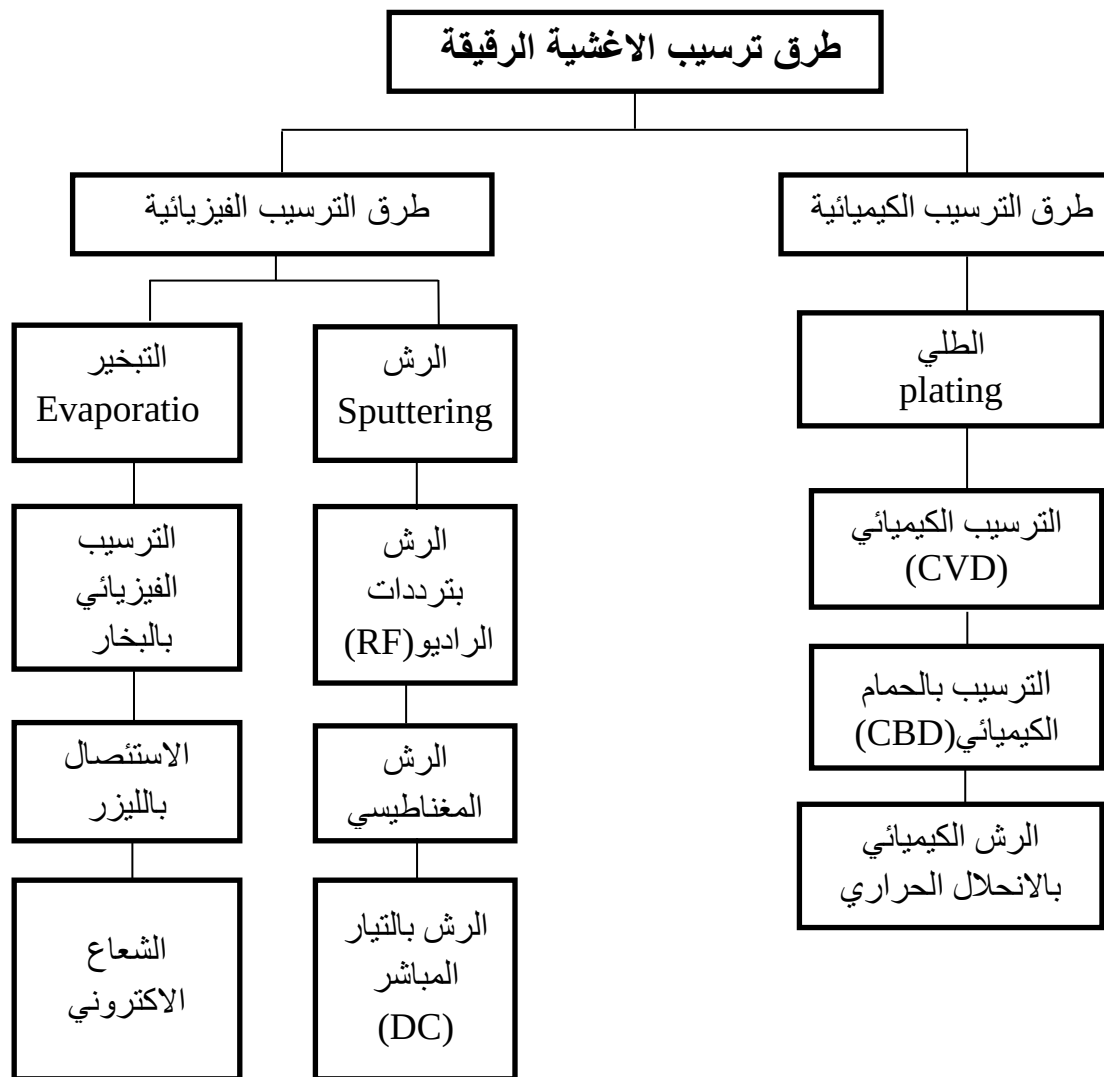
ت. **حالة وسط النقل الغازي أو في الفراغ:** هذا الوسط أكثر استخداماً وتستعمل عدة طرق لذلك منها الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD).

تجدر الإشارة أن الوسط الغازي يختلف عن الوسط الفراغي في قيمة متوسط المسار الحر (المسار بين تصادمين متتاليين) [14].

بصفة عامة لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الأغشية الرقيقة، حيث يمكن استخدام طرائق متنوعة إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة جزء هام للحصول على أغشية جيدة .

5.1.II طرق ترسيب الأغشية الرقيقة:

إن طريقة ترسيب الأغشية الرقيقة له أهمية كبيرة نظرا لما تمتلكه من تأثير كبير على الصفات الفيزيائية لهذه الأغشية [15].
فلكل طريقة مميزات وخصائص تتفرد بها عن باقي الطرق فاختيار الطريقة المناسبة لتحضير الغشاء يعتمد على عدة خواص منها طبيعة التطبيق نوع المواد المستخدمة في التحضير وكلفة تحضيره .
تصنف طرق الترسيب الى نوعين : طرق فيزيائية وأخرى كيميائية .
الشكل أدناه يوضح التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة.



الشكل (II-1): مخطط يوضح التقنيات المختلفة لترسيب الأغشية الرقيقة [16].

6.1.II عوامل اختيار تقنية الترسيب:

إن تقنية الترسيب المستعملة لتحضير أغشية رقيقة مرتبطة أساسا بالنوعية المطلوبة لهذه الأغشية والهدف من استعمالها ومن بين أهم العوامل المعتمدة في اختيار تقنية الترسيب [17].

- مجال استعمال الغشاء وكلفة تحضيره وإعادة الانتاج.
- طبيعة المادة المراد ترسيبها والسمك المطلوب.
- الخصائص النوعية للركيزة ومدى التصاق الطبقة المرسبة.

2.II الترسيب عن طريق الحمام الكيميائي:

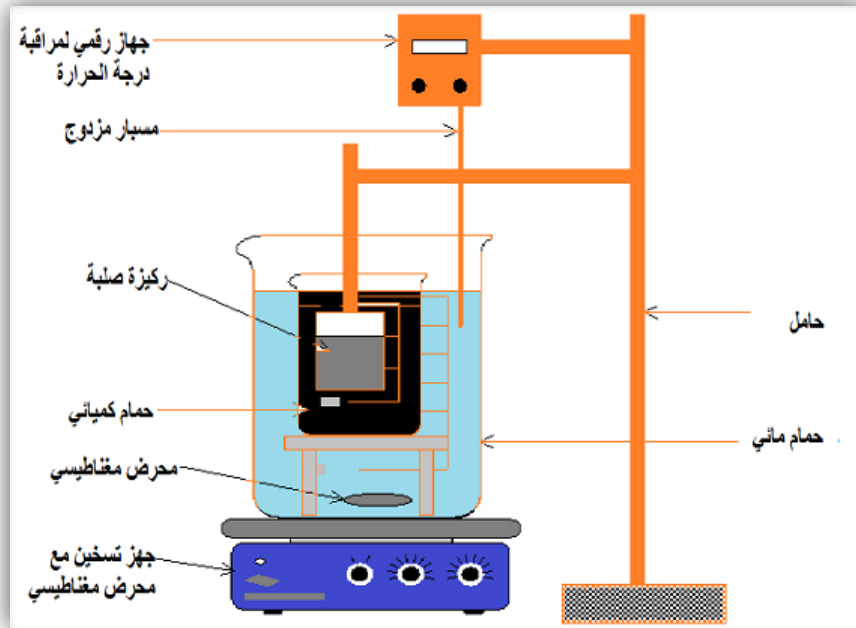
إن تقنية الترسيب عن طريق الحمام الكيميائي مميزة عن باقي الطرائق كونها تتميز ببساطة الأجهزة المستخدمة وتوفرها محليا وهي طريقة اقتصادية لقلّة تكلفة الأجهزة والمواد المستعملة في تحضير الأغشية إضافة لاستعمالها في تحضير الأغشية بمساحات كبيرة نسبيا أكثر مما توفره الطرق الأخرى [18].

1.2.II لمحة تاريخية:

إن ترسيب الأغشية بالحمام الكيميائي تقنية قديمة جدا وهي إحدى الطرق القديمة. في عام 1835 حضر العالم "ليبيغ" أول ترسيب للفضة من أجل الحصول على مرايا فضية مستعملا تقنية المحلول الكيميائي [19]. وخلال سنة 1884 قدم "رينولدز" ترسيب أغشية كبريتيد الرصاص PbS اعتمادا على التفاعل بين الثوريا ونترات الرصاص القلوية حيث ترسب كبريتيد الرصاص على جدران البيشر الذي وضع فيه المحلول [20]. وفي سنة 1982 تطورت الأبحاث تطورا كبيرا جدا فيما يخص الطبقات الرقيقة المتشكلة بواسطة تقنية الحمام الكيميائي، وتحول عدد كبير من الباحثين في هذا المجال وبدأ بعض التقدم يظهر في المجالات المتخصصة منذ 1991 من بين المركبات التي تم النجاح في تحقيقها PbS , CdS , $CdSe$, CuS [21].

2.2.II مبدأ الترسيب الكيميائي:

إن الأغشية الرقيقة المتحصل عليها عن طريق الترسيب الكيميائي ناتجة عن تفاعلات كيميائية تحدث في الحمام الكيميائي فهو تقنية ترسب فيها الأغشية الرقيقة على ركيزة مغمورة جزئيا في محلول مخفف يحوي شوارد معدنية ومصدر شالكوجيني [22]. 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 فتتشكل الأغشية الرقيقة عندما يكون الجداء الأيوني للشوارد أكبر من ثابت الذوبان للمركب الناتج [23]. للحصول على أغشية رقيقة يجب كذلك مراقبة معدل التفاعلات بحيث تكون بطيئة مما يسمح بترسيب الغشاء على الركيزة سواء بالانتشار أو بالالتحام على الركيزة نفسها عوضا عن تجمع جسيمات كبيرة (عناقيد) في المحلول [24]. ويمكن التحكم في التفاعل من خلال عوامل منها تركيز المصادر – درجة حرارة المحلول – درجة حموضة المحلول – زمن الترسيب [25]. إن أغلب الترسيبات الكيميائية تحدث في محاليل قاعدية وذلك لمنع ترسب الهيدروكسيدات المعدنية في المحلول. فالشاردة المعدنية يجب أن تعقد للقيام بذلك هناك مجموعة واسعة من المركبات الممكنة والأكثر استخداما ولها قوة تعقيد وسطية لأن قوة ضعيفة للغاية ترسب الهيدروكسيد وقوة قوية تمنع أي ترسيب، عموما أكثر المعقدات استخداما هي الأمونيك [21].



الشكل (II-2): البروتوكول التجريبي لتقنية الترسيب بالحمام الكيميائي [26].

3.2.II المواد التي ترسب بطريقة الحمام الكيميائي:

من غير الممكن أن ترسب كل المواد باستعمال طريقة الحمام الكيميائي فللحصول على مركب لغشاء رقيق يجب [28.27.23]:

1. أن يكون المركب مستقرا كيميائيا في المحلول.
2. أن يكون المركب نسبيا غير قابل للذوبان في المحلول المستخدم.
3. أن يكون تحرير الأيون بطيء نسبيا وذلك لمنع الترسيب المفاجئ.
4. أن يمكن تشكيل المركب عن طريق الترسيب البسيط ويرتبط هذا الترسيب بتكوين مركب متكافئ يتكون من تفاعل أيوني.

4.2.II العوامل المؤثرة على عملية الترسيب:

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

1.4.2.II الركائز :

تكمن أهمية هذا العامل في ما يلي:

- إذا كانت الركائز فوق الهدف مباشرة نحصل على أعلى تموضع لبلورات مادة الغشاء ويكون أكثر سمكا.
- إذا كان جزء الركيزة المغمور في محلول صغير نسبيا نحصل على أغشية متوسطة السماكة بشكل تقريبي [29].
- 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 يكون فيها درجة حرارة الركيزة مرتفعة نسبياً وبشكل كاف فإن الذرات تمتلك طاقة حركية كافية لتعديل مواضعها على الركيزة بحيث تتوزع بشكل متجانس [30].

II.2.4.2 تركيز المواد المتفاعلة:

إن سمك مادة الغشاء يزداد بزيادة التركيز الأيوني للمواد المتفاعلة و في حالة ما اذا كانت التراكيز مرتفعة يصبح الترسيب في المحلول سريع جداً وهذا يؤدي الى انخفاض سمك الغشاء.

II.3.4.2 درجة حموضة التفاعل:

للتقليل من عدد الأيونات المعدنية الحرة يجب ان يكون الوسط التفاعلي قاعدي وهذا ليكون المركب المعدني أكثر استقراراً وبالتالي معدل التفاعل يقل والذي بدوره يؤدي الى زيادة سمك الغشاء .

II.4.2.2 مدة التفاعل:

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

II.5.4.2 درجة حرارة التفاعل:

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

II.6.4.2 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 [25]، كذلك تؤثر أنواع العوامل المعقدة على النواتج النهائية [31].

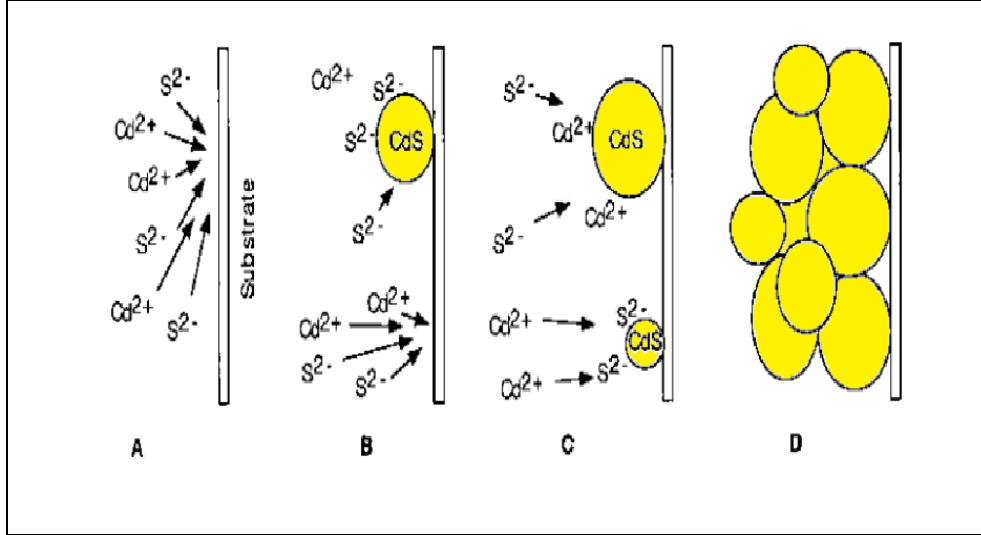
II.5.2 مراحل تشكل الأغشية الرقيقة:

عملية تشكيل الغشاء تمر بمراحل أساسية ثلاث [10]:

- انتاج الأنواع الكيميائية "شوارد، جزيئات"
 - نقل هذه الأنواع الكيميائية للركيزة
 - تكثيف هذه العناصر الكيميائية الناتجة على سطح الركيزة .
- وتشمل هذه المرحلة ثلاث مراحل جزئية :

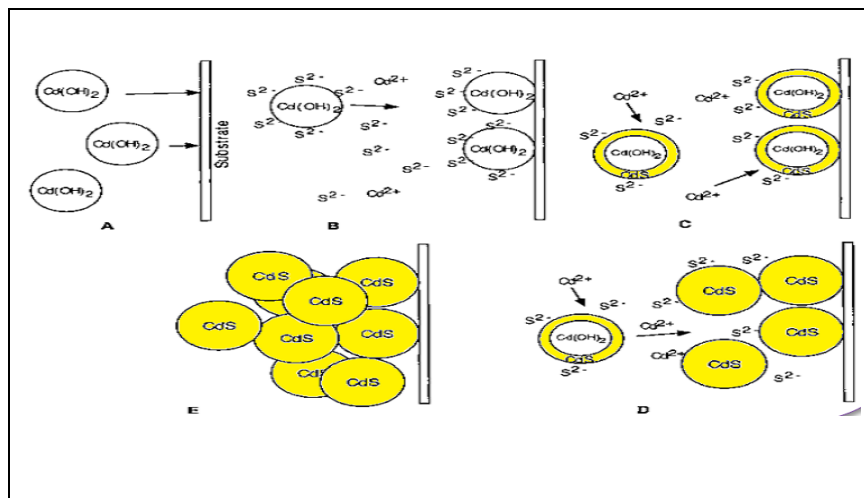
1. **التنوي:** حيث يظهر بداية تجمعات عناصر صغيرة من المادة المترسبة تتفاعل ذرات هذه المادة مع الركيزة حيث تشكل فيما بعد تجمعات غير مستقرة، وتكون نقاط تجمع الذرات الأخرى بداية نمو الأغشية [4،8].

2. الالتحام: تلتحم التجمعات المشكلة في المرحلة السابقة مشكلة جزر على سطح الركيزة [8].
3. النمو: في هذه المرحلة يزداد حجم الجزر ويزداد اقترابها من بعضها لتلتحم مشكلة غشاء رقيق على سطح الركيزة [4].



الشكل (3-II): رسم تخطيطي يوضح المراحل المختلفة لآلية ترسيب (أيون بأيون) لتشكيل (CdS) [23].

- A- انتشار شوارد Cd^{2+} و S^{2-} حول الركيزة.
- B- توزيع شوارد Cd^{2+} و S^{2-} على الركيزة.
- C- نمو بلورات CdS نتيجة تفاعل شوارد Cd^{2+} و S^{2-} .
- D- استمرار نمو بلورات CdS والتحامها مع بعضها البعض.



- الشكل (4-II): رسم تخطيطي يوضح المراحل المختلفة لآلية ترسيب (هيدروكسيد) لتشكيل (CdS) [23].
- A- انتشار جزيئات الهيدروكسيد حول الركيزة.
- B- تفاعل جزيئات الهيدروكسيد مع شوارد S^{2-} .
- C- حدوث التفاعل بين جزيئات الهيدروكسيد وشوارد S^{2-} عند سطح الركيزة وفي المحلول.
- D- بداية التحام بلورات ببعضها CdS لتشكيل غشاء رقيق.
- E- تشكل الغشاء الرقيق مع امكانية ترسيب بعض البلورات غير الملتصقة بالركيزة في المحلول.

6.2.II آليات الترسيب الكيميائي:

لتشكيل غشاء رقيق من CdS لا بد من شروط يتم وفقاً منع الترسيب الكلي على نطاق واسع أو على الأقل تباطؤه بشكل كبير ويتم ذلك بإضافة عامل معقد حيث يسمح بتشكيل كبريتيد الكاديوم ببطيء فتشكل الغشاء يعتمد أساساً على تشكيل أيونات S^{2-} بواسطة آليات تفاعل من شأنها تؤدي إلى نمو طبقة عن طريق التحكم في حركية الترسيب.

يمكن تصنيف آليات عملية الترسيب إلى أربعة مجموعات [32].

- آلية أيون – بأيون.
- آلية مجموعة هيدروكسيد .
- آلية العنقود.
- آلية التحلل المعقدة.

1.6.2.II آلية الترسيب أيون – بأيون:

تحدث هذه الآلية عن طريق تفاعلات أيونية متسلسلة بالنسبة لأغشية CdS موضحة وفق التفاعل التالي [33].

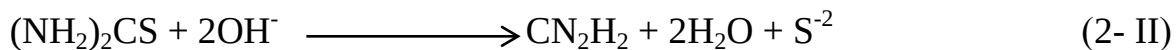


نحصل على CdS لما يكون الجداء الأيوني $[\text{S}^{2-}] \cdot [\text{Cd}^{2+}] < K_{\text{SP}}$.

حيث: $K_{\text{SP}}(\text{CdS}) = 10^{-28}$.

إن هذه الآلية تشمل عدد من التحولات الكيميائية التي يجب التحكم فيها، فعملية تشكل أيونات S^{2-} والتحكم في أيونات Cd^{2+} الناتجة من مصدر الكاديوم أمر مهم.

فأيونات S^{2-} يمكن أن تتشكل بعدة طرق منها تحلل الثوريا بواسطة محلول مائي في وسط قاعدي [24]، وفق معادلة التحول:



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

إذا أجري التفاعل في وسط قاعدي لتحليل الثوريا لإنتاج الكبريتيد فاختيار العامل المعقد مثلاً (NH_4OH) ضروري للحفاظ على أيونات Cd^{2+} في المحلول وبالمقابل منع ترسيب $\text{Cd}(\text{OH})_2$ في المحلول [12].

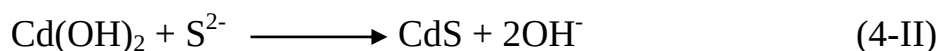
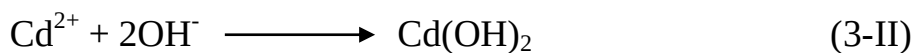
2.6.2.II آلية مجموعة هيدروكسيد:

إن مصدر شوارد الكاديوم Cd^{2+} متعدد منها CdSO_4 ، CdO ، CdCO_3 فإذا كان وسط التفاعل قاعدياً فعملية تشكيل هيدروكسيد $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ممكنة، ولمنع تشكيل $\text{Cd}(\text{OH})_2$ يجب تعقيد Cd^{2+} .

أما إذا كان تركيز المعقد ضعيفاً لمنع ترسب $\text{Cd}(\text{OH})_2$ تماماً يمكن عندئذ تكوين كمية صغيرة نسبياً من $\text{Cd}(\text{OH})_2$ كمادة غروانية وليس كراسب مرئي عديم اللون [23].

يتم تشكيل CdS عن طريق تفاعل S^{2-} المتحرر ببطء مع $\text{Cd}(\text{OH})_2$ [24].

هذه الآلية منمذجة وفق المعادلتين:



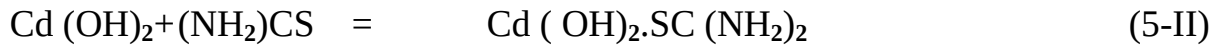
- التحول (4- II) محقق لأن $K_{\text{SP}}(\text{CdS}) = 10^{-28}$ أصغر بكثير من $k_{\text{sp}}(\text{Cd}(\text{OH})_2) = 2.10^{-14}$

فالطاقة الحرة لتشكيل CdS أكبر من تلك لتشكيل $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

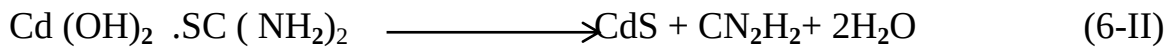
3.6.2.II آلية العقود:

في هذه الآلية لا يتفاعل الايون الحر Cd^{2+} أو S^{2-} بشكل مباشر حيث يتم تكوين مرحلة وسطية يتشكل فيها مركب وسيط مع كاشف " تشكيل الايون " [35.34].

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



مركب $Cd(OH)_2$ هو جزيئي المرحلة الوسطية ويمكن أن يتحلل الى CdS [23].



الرابطه بين S و C تنكسر ويربط Cd^{2+} بـ S^{2-} [23].

4.6.2.II آلية التحليل المعقدة:

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

7.2.II مزايا تقنية الحمام الكيميائي [36]:

- ذات تكلفة منخفضة حيث مكونات بروتوكولها التجريبي رخيصة الثمن مقارنة بتقنيات ترسيب أخرى.
- يمكن ترسيب الأغشية على عدة أرضيات (زجاج - بوليمير - سيراميك....) ويرجع ذلك لدرجات الحرارة المنخفضة نسبيا $90^{\circ}C$.
- تقنية بسيطة ولا تحتاج لتجهيز معقد أو ذات قدرة عالية.
- يمكن ترسيب مساحات كبيرة وبصورة منتظمة من الأغشية بطريقة سهلة ومثالية.
- تتكيف على نطاق واسع في اعداد المواد الضوئية لجميع أنواع التطبيقات الالكترونية والبصرية [36].

8.2.II عيوبها:

- لا يمكن استخدام هذه الطريقة لترسيب المواد السميكة جدا (الأكبر من بضعة الميكرونات) وعلاوة على ذلك الغمس المتكرر يؤدي الى انفصال الأغشية [25].
- من الممكن أن يحدث تفاعل جانبي لمادة الركيزة مع خليط التفاعل لذلك لا بد من اختيار ركائز ذات مواد لا تتفاعل مع المحلول.
- يصعب تطعيم أغشية نصف الناقل النقي أثناء تشكل الغشاء الرقيق.
- ترسب المواد على جدران الحاوية والترسب في المحلول [37].
- لكن تجدر الإشارة أنه لا يمكن تفضيل طريقة ترسيب عن أخرى فاخترنا طريقة منها منوط بالغرض المناسب الذي جعلت من اجله.

خلاصة الفصل:

تم في هذا الفصل تسليط الضوء حول الأغشية الرقيقة والمتضمن: مفهومها ، مراحل تشكلها – استخداماتها، تطبيقاتها، تقنيات ترسيبها (الفيزيائية، الكيميائية) وتم التركيز على تقنية الترسيب الكيميائي باستعمال الحمام الكيميائي من حيث تعريفها- مبدأ عملها – آليات ترسيب الأغشية الرقيقة بواسطتها – مع ذكر مزاياها وعيوبها.

سيتم في الفصل الموالي تجسيد البروتوكول التجريبي لتحضير أغشية لـ CdS مرسبة على ركائز زجاجية عند درجة حرارة ثابتة وفق طريقة الحمام الكيميائي، مع التعرف على بعض الأجهزة والقوانين التي من شأنها يتم تحديد خصائص الأغشية المتحصل عليها.

مراجع الفصل الثاني:

- [1] F. J. Yusta, M. L. Hitchman and S. H. Shamlin, "CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electro-chemical applications", Master. chem, Vo17, P. 1421, (1997).
- [2] K. D. leaver, "ThinFilm", Wykecham Publications London (L.T. D), London, (1971).
- [3] O. Daranfad, " Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique", Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine.
- [4] R. Bachelet, " Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitement thermiques", Thèse de Doctorat, Université Limoges, (2006).
- [5] O. S. HEAVENS, "Thin Film physics", Methuen Publishing Ltd, England, (1970).
- [6] J. R. SON, " Thin film Technologies ", 2nded, (1986).
- [7] A. Rahal, " Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires ", Thèse de Magister, Université d'Eloued, (2013).
- [8] A. S. Jabbar, " A Study of Some Physical Propretés of (CdS) Films deposited by locally fabRICTED D. C. Sputtering", University of Technology Iraq, (2006).
- [9] L. Eckortova, "Physics of Thin Film", Plenum press, (1977).
- [10] K. L. CHOPRA, "Thin Film phenomena", Mc Graw-Hill Book Co, New York, (1969).
- [11] S. Hariech, " Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)", thèse de magister, Université Mentouri Constantine, Algeria, (2009).
- [12] 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).
- [13] H. FREY and H. R KHAN, " Handbook of thin Film technology", springer , Germany, P 225-251, (2015).

- [14] ر. س. صبري وس. ن. تركي، "تحضير ودراسة بعض الخواص الكهربائية لأغشية SnO_2 عند درجات حرارة ترسيب وتلدين مختلفة"، مجلة جامعة الأنبار للعلوم الصرفة، العدد الأول المجلد الثالث، (2009).
- [15] ع. ص. هادي، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية كبريتيد النحاس المحضرة بطريقة الانحلال بالرش الكيميائي"، رسالة ماجستير، جامعة القادسية، (2017).
- [16] L. Baghriche, "Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc et sulfure de zinc préparées par Spray Ultrasonique", Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri, (2015).
- [17] ر. ص. عبد الستار الدليمي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية $\text{Zn}_x\text{ONi}_{1-x}$ المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، (2011).
- [18] R. S. Mane, C. D. Lokhande, Mater. Chem Phys, 65 (2001).
- [19] K. L. CHOPRA, and S.R.DAS, "Thin Films Solar Cells", plenum press, New York, USA, (1979).
- [20] S. Djebbar, "Effet de la température de recuit sur les propriétés physiques des couches minces de sulfure de plomb PbS élaborées par bain chimique", These de Magister Université Frères Mentouri Constantine, (2015).
- [21] Ran Zhai, Shubo Wang, Hai Yan Xu, Hao Wang, Hui Yan, Materials Letters, 59, P. 1497-1501, (2005).
- [22] G. Hodes, "Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films", Marcel Dekker, New York, P.49-146, (2002).
- [23] H. Moualkia, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmiun CdS ", Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine, (2010).
- [24] M. Lakshmi, "studies on chemical bath deposited semiconducting copper selenide and iron sulfide thin films useful for Photovoltaic application", these de Doctorat, Cochin Université of science and Technology, Cochin -682 022, India, P.18-31 (2010).
- [25] L. Beddek, "Elaboration et caracterisation des Couches Minces PbS Destinées aux Detecteurs Infrarouges", Thèse de Doctorat Université Frères Mentouri Constantine, (2015).
- [26] P. K. Nair. M. T. SNair, the journal of physics applied physics, 23. P.150, (1990).

- [27] F. C. Meldrum, J. Flath, W. Knoll, the journal of materials chemistry, 9, P.711, (1999).
- [28] K. Matras-Postolek, University of Applied Sciences Department of Chemical Engineering Steinfurt/Muenster, (2009).
- [29] E. Cetinorgy, S. Gold Smith, R. L. Boxman, " Influences of Annealing on the physical properties of filtered vacuum are deposited oxide thin film", journal of noncrystalline solids, vol.353, p. 25-5, 2602, (2007).
- [30] P. O. Brien and J. McAleese , the journal of materials chemistry, 8, P.2309, (1998).
- [31] F. ouachtari, Armili, S. E. Belidrissi, A.bouaoud, Herguig, Phelies, influence of bath temperature, deposition time and (S)/(Cd) ratio on the structure, surface morphology, chemical composition and optical properties of CdS thin films elaborated by Chemical Bath Deposition, journal of modern physics, 2, P. 1073 – 1082, (2011).
- [32] R. Ortega- Borges, D Lincot, journal of the electrochemical society, 140, P. 3464, (1993).
- [33] J. M. Dona, J. Herrero , of the electrochemical society, 144, P. 4081, (1993).
- [34] داخل عباس عبد زيد، " دراسة الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية كبريتيد الكاديوم CdS النقية والمطعمة بالليثيوم والالمنيوم المحضر بطريقة الحمام الكيميائي " رسالة ماجستير، جامعة القادسية، (2017).
- [35] A. Antony, "Preparation and Characterization of Certain (II-VI) Semiconductor thin films and transparent conducting oxides", These of Doctorat Université of Science and Technology. India, (2004).

الفصل الثالث

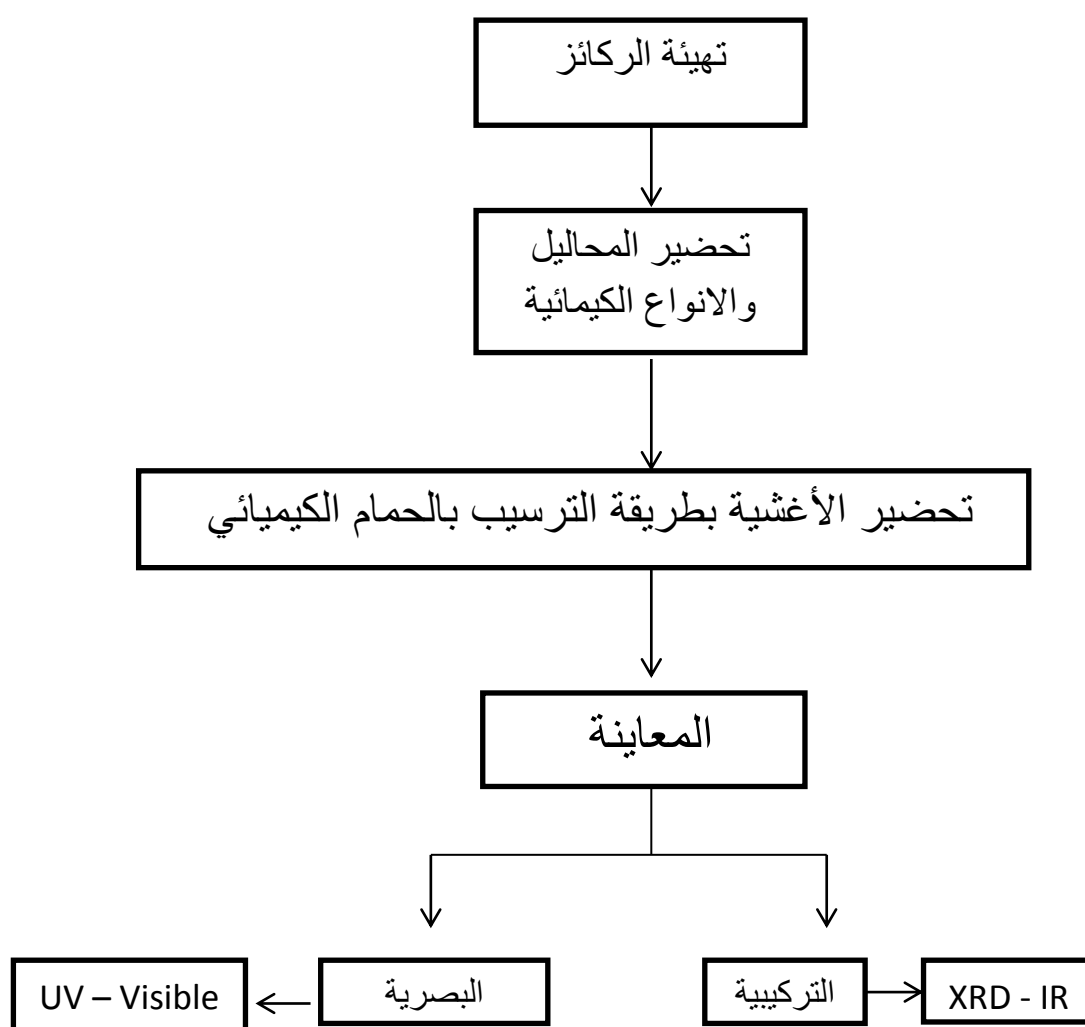
الجزء العملي وطرق المعاينة

تمهيد:

يحتوي هذا الفصل وصفا دقيقا لمنظومة الترسيب بالحمام الكيميائي و المستخدمة في هذه الدراسة مع اقتراح الخطوات التجريبية في تحضير عينات أغشية من كبريتيدالكاديوم CdS مرسبة على ركائز زجاجية في درجة حرارة ثابتة.

لذا سيتم التطرق في هذا الفصل اقتراح البروتوكول التجريبي الذي يسمح بتحضير أغشية CdS بمواصفات جيدة مع تحديد الوسائل والطرق المستعملة قصد التعرف على خصائص هذه الأغشية المرسبة وكذا معرفة بعض الثوابت المميزة لها.

نوجز أهم المراحل المتبعة في هذا الفصل في ما يلي :



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

1.III الجزء العملي:

1.1.III الترسيب بالحمام الكيميائي:

إن الترسيب بالحمام الكيميائي هي طريقة كيميائية تعتمد أساسا على ترسيب أغشية رقيقة على ركائز مغمورة في محلول كيميائي مخفف يحوي أيونات معدنية و مصدر شالكوجيني [1].
يتم التحول الكيميائي لأيونات المعدن والمصدر الشالكوجيني عند درجة حرارة منخفضة نسبيا (أصغر من 90°C) مع استعمال عامل معقد للتحكم في آلية التحول الكيميائي، هذا التحول يتم في وسط قد يكون قاعديا أو حمضيا.

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

يتم الحصول على هذه الأغشية باستعمال البروتوكول التجريبي الموضح في الشكل (III-2) و الذي حضر في "مختبر تنمية تكنولوجيا موارد الصحراء"

(VTRS: "Valorisation et Technologie de Ressources Sahariennes")

بجامعة الوادي والذي يتكون من عناصر بسيطة أدخل عليها بعض التحسينات لضمان شرائح متجانسة و ذات التصاق جيد بالركيزة .



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

يحيي هذا التجهيز على:

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

1.1.III تهيئة الركائز :

إن نوع الركائز الزجاجية التي استعملت في التجربة من نوع (Glass Slide Ref 217102) كما هي موضحة في الشكل:



الشكل (III-3): الركائز الزجاجية المستعملة

و تم اختيار الركائز المصنوعة من الزجاج نظرا لـ:

- وفترته، تكلفته المنخفضة، محافظته على الخصائص الضوئية للطبقة الرقيقة لأنها تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي [3] .

وللحصول على غشاء رقيق ذات التصاق جيد و سمك موحد ومتجانس يتم:

- تنظيف الركيزة من أجل إزالة كل آثار الدهون و الشوائب العالقة على سطحها .
- غسل الركيزة بالماء المقطر.
- تجفيف الركيزة مع تجنب للمس المباشر لها .

2.1.III تحضير الأنواع والمحاليل الكيميائية:

1.2.1.III الأنواع الكيميائية:

يراد الحصول على أغشية CdS مرسبة على ركائز زجاجية ومن أجل هذا تم تحضير الأنواع الكيميائية التالية:

- كبريتات الكاديوم (CdSO_4): وهو مصدر شاردة الكاديوم Cd^{2+} و يعتبر نوعا كيميائيا معدنيا على شكل بلورات (مسحوق) بيضاء و هو سريع الذوبان في الماء ويتواجد في المخبر على شكل كبريتات كاديوم مائي ($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) كتلته المولية 769.57 (g/mol) .
- الثوريا ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$): وهو مصدر شوارد الكبريتيد S^{2-} و يكون على شكل بلورات بيضاء لامعة سريعة الذوبان في الماء لها كتلة مولية قدرها $76 \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$.
- الأمونياك (NH_4OH): وهو محلول مائي يتم الحصول عليه من انحلال غاز النشادر NH_3 في الماء.
- الماء المقطر (H_2O): وهو نوع كيميائي مذيب جيد ويستعمل في تحضير المحاليل الكيميائية.



الثوريا كبريتات الكاديوم الأمونياك الماء المقطر

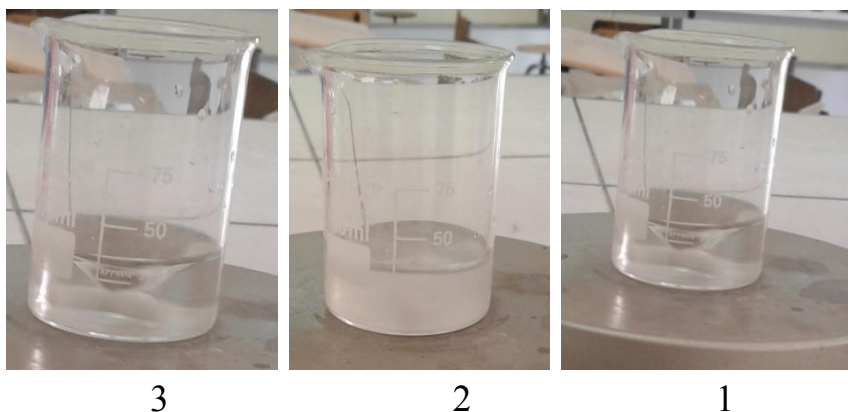
الشكل (III-4): الأنواع الكيميائية المستعملة في التجربة.

III.2.2.1 المحاليل الكيميائية:

الأدوات المستعملة لتحضير المحاليل الكيميائية:

الماء المقطر-الأمونياك-الثوريا - كبريتات الكاديوم- بياشر مختلفة السعة- ميزان الكتروني- مخلاط مغناطيسي-أنابيب اختبار مدرجة بسعات مختلفة 50ml - 8ml
*باستعمال الميزان الالكتروني تم تحضير:
4-عينات متماثلة الكتلة من $CdSO_4$ كتلة كل عينة 0.275g
4-عينات مختلفة الكتلة من الثوريا حيث:
 $m_1=0.095g$, $m_2=0.19g$, $m_3=0.285g$, $m_4=0.38g$
*تم تحضير المحاليل الكيميائية للمصادر (الأنواع الكيميائية) ومن ثم تحضير محلول الحمام الكيميائي بحجم كلي قدره 50ml وفقا لخطوات العمل التالية:

أ- تم تحضير 4 بياشر متماثلة تحوي محلول $CdSO_4$ حيث :
*تم اذابة كتلة من كبريتات الكاديوم الصلب قدرها 0.275g في حجم من الماء المقطر قدره 20ml وضع البياشر على المخلاط المغناطيسي (مدة 10 min) قصد الحصول على الذوبان التام لكبريتات الكاديوم ومن ثم تجانس المحلول فنحصل على محلول مائي ذي لون شفاف.
*تضاف قطرات من الأمونياك تدريجيا لمحتوى البياشر فيتغير لون المحلول إلى الأبيض نستمر في اضافة الأمونياك حتى الحصول على اللون الشفاف الأصلي للمحلول (حجم الامونياك المضاف 2ml).
الشكل أدناه يبين تغيرات لون محلول $CdSO_4$ قبل و بعد اضافة الامونياك:
1- قبل اضافة الأمونياك.
2- أثناء اضافة الأمونياك.
3- بعد اضافة حجم من الأمونياك قدره (2 ml).



الشكل (III-5): تغيرات لون محلول CdSO_4 قبل و بعد اضافة الامونيak.

ب- تم تحضير 4 محاليل كيميائية للتوريا مختلفة التركيز حيث:

- المحلول 1: كتلة قدرها 0.095 g من الثوريا مذابة في 28 ml من الماء المقطر.
- المحلول 2: كتلة قدرها 0.19 g من الثوريا مذابة في 28 ml من الماء المقطر.
- المحلول 3: كتلة قدرها 0.285 g من الثوريا مذابة في 28 ml من الماء المقطر.
- المحلول 4: كتلة قدرها 0.38 g من الثوريا مذابة في 28 ml من الماء المقطر.

وللحصول على محلول متجانس وضمان الدوبان التام لمختلف الكتل في الماء المقطر تم وضع محتوى كل بيشر من البياشر الأربع فوق المخلاط المغناطيسي (مدة 10mn).

III.1.3 تحضير الأغشية:

للحصول على أغشية رقيقة من CdS :

أ- تم تحضير 4 محاليل كيميائية جديدة متماثلة الحجم (50ml) حيث :

- * المحلول 1: يتكون من (محلول CdSO_4 بمعية الأمونيak بحجم كلي قدره 22ml والمحضر سابقا+ المحلول 1 للثوريا).
- * المحلول 2: يتكون من (محلول CdSO_4 بمعية الأمونيak بحجم كلي قدره 22ml و المحضر سابقا+ المحلول 2 للثوريا).
- * المحلول 3: يتكون من (محلول CdSO_4 بمعية الأمونيak بحجم كلي قدره 22ml والمحضر سابقا+ المحلول 3 للثوريا).
- * المحلول 4: (محلول CdSO_4 بمعية الأمونيak بحجم كلي قدره 22ml والمحضر سابقا+ المحلول 4 للثوريا).

تم وضع محتويات كل بيشر من البياشر الأربع فوق المخلاط المغناطيسي مدة 10 mn للحصول على التجانس التام للمزيج.

4.1.III الشروط التجريبية المتبعة في عملية الترسيب:

في الجزء العملي : تم ترسيب 4 عينات من أغشية CdS وفقا للشروط التجريبية التالية:

- درجة حرارة الترسيب: $T = 70^{\circ}C$.
 - زمن الترسيب: $t = 1h$.
 - تركيز محلول كبريتات الكاديوم مقدار ثابت: $C = 7.1 \times 10^{-3} (mol.l^{-1})$.
 - تغيير التركيز المولي للمحلول المائي المستعمل لمصدر الكبريتيد (تركيز محلول التوريا) .
- والجدول أدناه يوضح هذه الشروط التجريبية.

الجدول(1-III): الشروط التجريبية المتبعة في عملية الترسيب.

رمز العينة	الحجم الكل للمحلول (ml)	حجم الامونياك المضاف (ml)	حجم محلول كبريتات الكاديوم (ml)	كتلة كبريتات الكاديوم (g)	حجم محلول التوريا (ml)	كتلة التوريا (g)	التجربة
CdS1	50	2	28	0.275	30	0.095	1
CdS2	50	2	28	0.275	30	0.19	2
CdS3	50	2	28	0.275	30	0.285	3
CdS4	50	2	28	0.275	30	0.38	4

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

$$C = \frac{m}{M.v_t} \quad (1-III)$$

حيث :

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

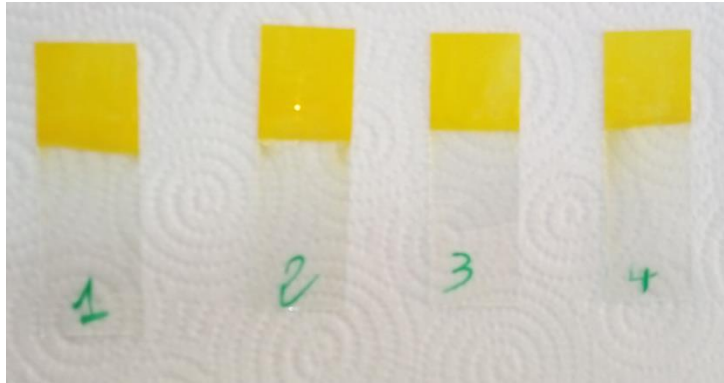
m : كتلة النوع الكيميائي المذاب (g).

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

v_t : حجم الوسط التفاعلي (l).

ب. تغمس الركيزة الزجاجية (والمثبتة بواسطة ماسك) بوضعية عمودية في محتوى البيشر ثم توضع التركيبية في الفرن لمدة قدرها 1h تحت درجة حرارة 70°C .

ج. عند الوصول للترسيب المطلوب يتم سحب الشرائح حيث:
تشطف بالماء المقطر قصد سحب العناصر غير الملتصقة ثم تجفف بمجفف خاص (هواء بارد) وهذا للحصول على طبقة متجانسة .



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

2.III طرق المعاينة:

إن معاينة الغشاء الرقيق المتحصل عليه في التجارب السابقة تعطي خصائص هذا الغشاء و المتمثلة في:
الخصائص البنيوية الضوئية والخصائص التركيبية.

تتم معالجة هذه الخصائص ببعض التقنيات المستعملة حيث :

- حيود الأشعة السينية (XRD) تستعمل لدراسة الخصائص البنيوية.
- مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) لتحديد العناصر المركبة للمادة.
- مطيافية الأشعة (فوق البنفسجية – المرئية) (UV. VIS) تستعمل لدراسة الخصائص الضوئية.

1.2.III الخصائص البنيوية :

إن الهدف من دراسة الخصائص البنيوية للمادة هو :

- التعرف على بنية المادة و المستويات المفضلة.
- تحديد ثوابت الشبكة البلورية .
- معرفة حجم البلورات .
- تعطي معلومات حول حالة الاجهاد المطبقة على المادة .

1.1.2.III حيود الأشعة السينية:

في سنة 1895 أكتشفت الأشعة السينية من قبل العالم الفيزيائي "رونيتجن" [5]، وتم التأكد من طبيعتها الكهرومغناطيسية سنة 1912 و ذلك من خلال التجارب التي قام بها ماكس "فون لاوا" [5]،

مما أدى إلى معرفة انتظام مواضع الذرات في البلورة و تميزها عن المواد غير البلورية.

وفي سنة 1913 تمكن الفيزيائي "ويليام هنري براغ" وابنه "وليام لورينس" من صياغة قانون الحيود في البلورات و الذي يعرف باسم قانون براغ [6].

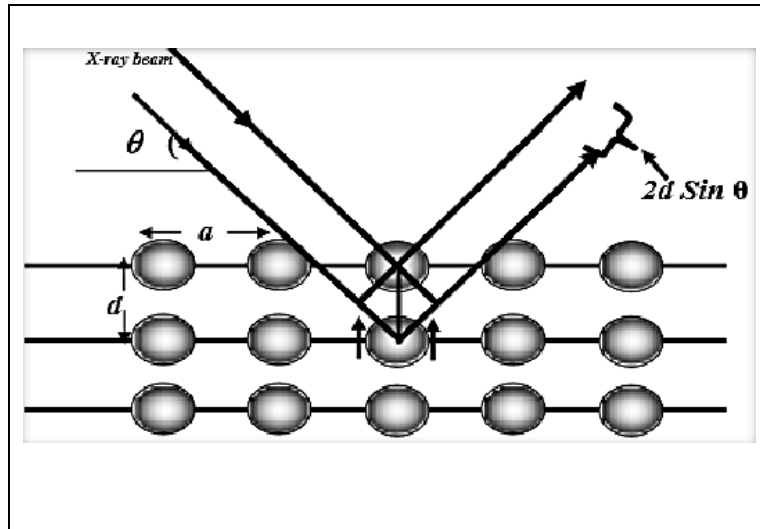
تعتبر الأشعة السينية جزءا من الأشعة الكهرومغناطيسية لها طول موجي من $0.1\text{\AA}$ إلى $100\text{\AA}$ و لدراسة البنية البلورية تستعمل الأشعة السينية ذات طول موجي في المجال $0.5, 2.5\text{\AA}$ [7].

ونظرا لخصائص هذه الأشعة المميزة استخدمت في عدة مجالات منها الطب، علم البلورات [7,5].

III.2.1.2 مبادئ حيود الأشعة السينية:

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

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



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

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

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

حيث:

n : عدد صحيح، و هو يمثل رتبة الانعكاس

θ : زاوية حيود الأشعة.

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

λ : طول موجة الأشعة السينية .

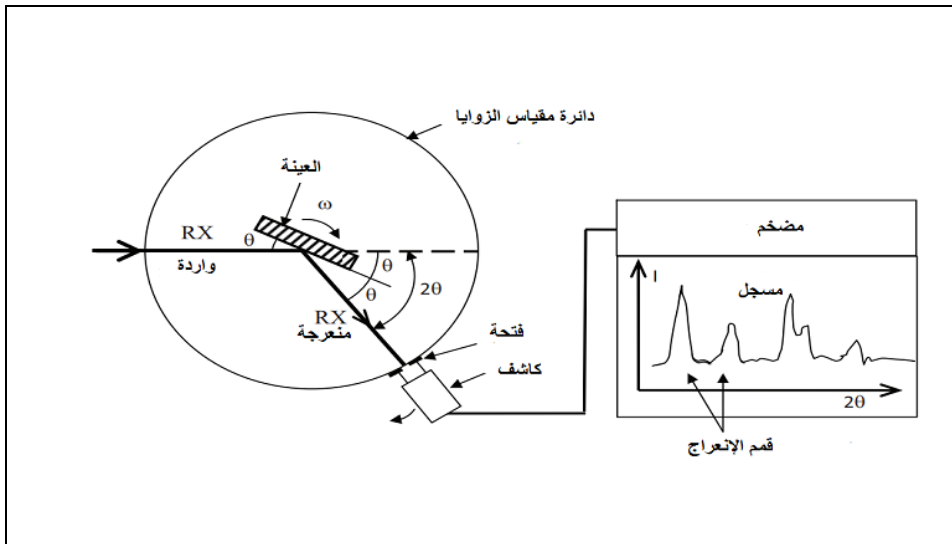
تجدر الإشارة الى أن : حيود الأشعة السينية يعتمد على البنية البلورية للمادة المدروسة و الطول الموجي للأشعة المستخدمة إذ يشترط الطول الموجي أن يكون مساويا أو مقاربا لثابت الشبكة [10].

III.3.1.2 جهاز إنعراج الأشعة السينية:

إن جهاز الانعراج الموضح في الشكل (III-9) يمكن من تسجيل شدة حيود الأشعة السينية بدلالة الزاوية (2θ) التي تمثل زاوية سقوط حزمة هذه الأشعة .

وعند دراسة مخططات الحيود من الممكن استنتاج عدة معلومات حول الخصائص البنيوية و المجهرية للعينة منها : بنية و حجم البلورة .

كما أن المواقع الزاوية لخطوط الانعراج تمكن من تحديد ثوابت الشبكة البلورية و من ثم تتم دراسة مواضع هذه الخطوط التي من شأنها تسمح بتعقب تغيرات ثوابت الشبكة للعينة



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

إن شدة الخطوط و مواضعها للمواد الشائعة درست و أدرجت في قاعدة بيانات لتسهيل إستخدامها، تقارن النتائج التجريبية المتحصل عليها مع نتائج قاعدة البيانات قصد تحديد طبيعة مركبات كل أطوار العينة [12].

في هذه الدراسة تم استخدام جهاز من نوع:

(AXRD Benchtop Powder Diffraction System)، كما هو موضح في الشكل :



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

III.4.1.2 المعلومات البنيوية :

أ – ثوابت الشبكة: إن مركب CdS و الذي هو قيد دراستنا تمتلك بنيتين بلوريتين وهما :
- البنية المكعبة :

لتكن أبعاد الشبكة c,b,a
* إن $a=b=c$ و بالتالي يمكن حساب ثابت الشبكة من خلال طيف الأشعة السينية بالعبارة [8،13].

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

- البنية السداسية : يمكن حساب ثوابت الشبكة a.b.c

حيث ($a=b$) بالعلاقة [14.13]

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

hkl : قرائن ميلر.

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

ب- الحجم الحبيبي D :

إن الحجم الحبيبي D لأغشية CdS يمكن حسابه باستخدام علاقة شرر [15].

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

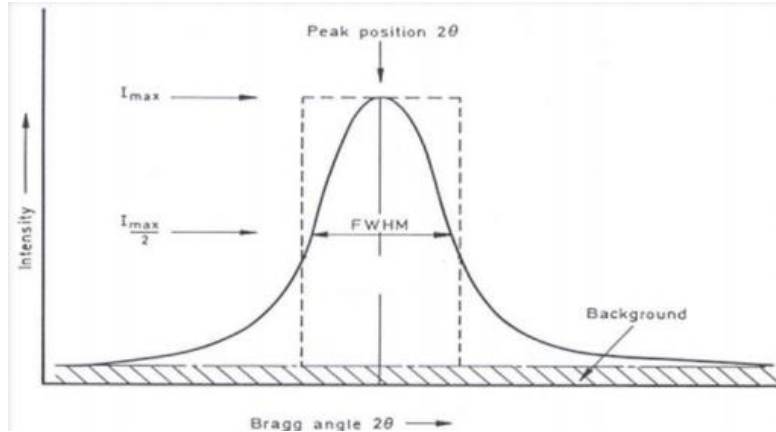
حيث:

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

ج : كثافة الانخلاعات δ :

تمثل δ عدد خطوط الانخلاعات لوحدة المساحة في تلك البلورة و هي النسبة بين الطول الكلي لجميع الخطوط الانخلاع و حجم البلورة .

*يمكن حساب كثافة الانخلاع δ بالعلاقة [16].

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

حيث:

D_{av} : الحجم الحبيبي المتوسط.

2.2.III الخصائص الضوئية :

إن دراسة الخصائص الضوئية للغشاء الرقيق تسمح بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة لهذه الأغشية [17]، ونخص بالذكر النفاذية T ، معامل الامتصاص α ، الفجوة الطاقية E_g و طاقة أورباخ E_u .
*تجدر الإشارة أن الطرق الضوئية المعتمدة لدراسة خصائص المادة غير متلفة لها.

1.2.2.III 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.

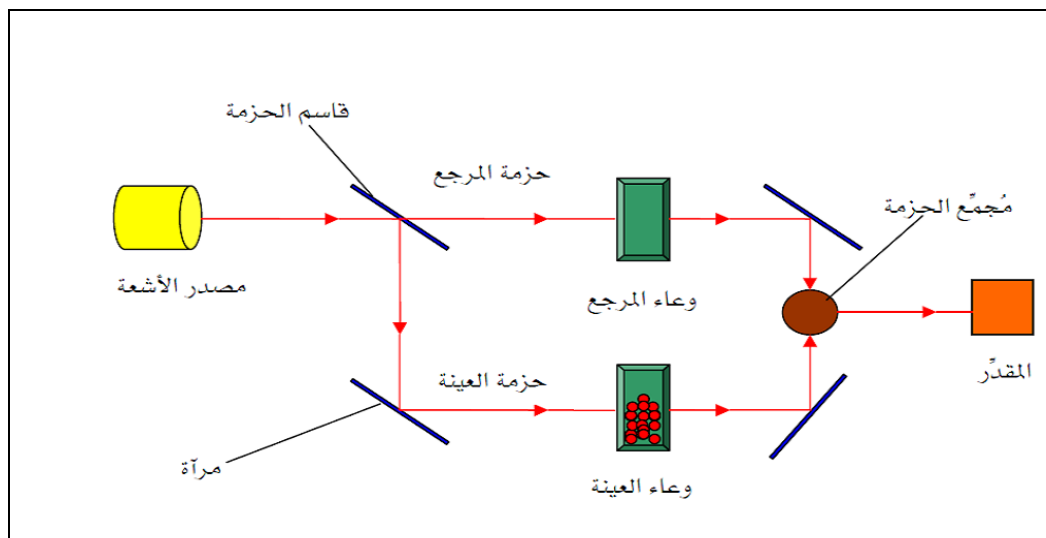
*إن الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الالكترونية للذرات أو الأيونات أو الجزيئات فينتج عن ذلك إنتقالا للإلكترونات من مستوى طاقي أدنى إلى مستوى طاقي أعلى [17،18].

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

III.2.2.2 مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية :

يشتغل جهاز التحليل الطيفي وفقا للخطوات التالية :

- أ. ترسل حزمة من الأشعة إنطلاقا من جهاز مضاعف الحزمة والذي يتكون أساسا من مصدر ضوئي مكون من مصباحين (التنغستن-الديوتريوم).
- ب. تمر حزمة الأشعة الناتجة عبر موحد للطول الموجي فتنتج حزمة من الفوتونات في كل مرة لها طول موجي معين.
- ج. توجه هذه الحزمة من الفوتونات نحو مرآة نصف عاكسة لها لتتقسم إلى حزمتين إحداها تمر عبر العيننة والآخرى توجه نحو مرجع (يكون عادة من الزجاج) .
- د. توجه الحزمتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها تبعا للطول الموجي [20،21]، والشكل أدناه يعطي رسما تخطيطيا لمسار الأشعة داخل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية.



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

تم في هذه الدراسة استخدام جهاز التحليل الطيفي من نوع (Shimadzu , Model 1800) في المنطقة الطيفية والذي من أجله يمكننا رسم المنحنيات لتغيرات النفاذية وفقا لطول الموجة في المجال فوق البنفسجي والمجال المرئي.



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

III.2.2.3 الفاصل الطاقي E_g :

إن الفاصل الطاقي E_g هو الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل، وله قيم مختلفة حسب نوع نصف الناقل [2،3]، ويمكن حساب قيمة الفاصل الطاقي من خلال نموذج (Tauc) [24].

$$(\alpha h\nu)^2 = \alpha_0 (h\nu - E_g) \quad \text{(III-7)}$$

حيث:

α_0 : معامل الامتصاص والذي من اجله تكون قيمة الامتصاص دنيا .

$h\nu$: طاقة الفوتون.

* من الممكن تحديد قيمة E_g بيانيا حيث: يرسم البيان $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$

(البيان الموافق لتغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$).

- نرسم مماس المنحنى ونمدده ليقطع محور $(h\nu)$ عند النقطة $((\alpha h\nu)^2=0)$

هذه النقطة التي إحداثياتها: $(E_g = h\nu, 0)$ أي فاصلة نقطة التقاطع تمثل قيمة الفاصل الطاقي E_g للانتقال الإلكتروني المباشر المسموح [25].

III.2.2.4 معامل الامتصاص α :

إن معامل الامتصاص α يمثل نسبة النقصان الحاصل في طاقة الاشعاع الوارد بالنسبة لوحدة المسافة وهو يعتمد على طاقة الفوتونات الواردة $(h\nu)$ وخواص نصف الناقل [10، 26].

يعطى قانون إمتصاص الإشعاع بالعلاقة [2].

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

I_0 : شدة الاشعاع الوارد.

I_t : شدة الإشعاع النافذ.

α : معامل الامتصاص.

d : سمك الغشاء.

ويمكن كتابة العلاقة (III - 8) بالعلاقة :

$$\alpha (Cm^{-1}) = \frac{1}{d} \ln(100/T(\%)) \quad (9 - III)$$

حيث:

T معامل النفاذية.

*تجدر الإشارة أنه اذا كان :

1. $\alpha > 10^4 Cm^{-1}$: يكون الانتقال الالكتروني مباشر.

2. $\alpha < 10^4 Cm^{-1}$: يكون الانتقال الالكتروني غير مباشر [27].

III..5.2.2 النفاذية T :

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

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (10 - III)$$

III..6.2.2 طاقة أورباخ E_u :

إن طاقة أورباخ هي مقدار فيزيائي مؤشر عن الاضطرابات الحاصلة في المواد [28]، وعن العشوائية والعيوب التي تنتج حسب الطريقة المستخدمة في الترسيب [26].

*تتعلق طاقة أورباخ بمعامل الامتصاص وفقا للعلاقة [29].

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (11 - III)$$

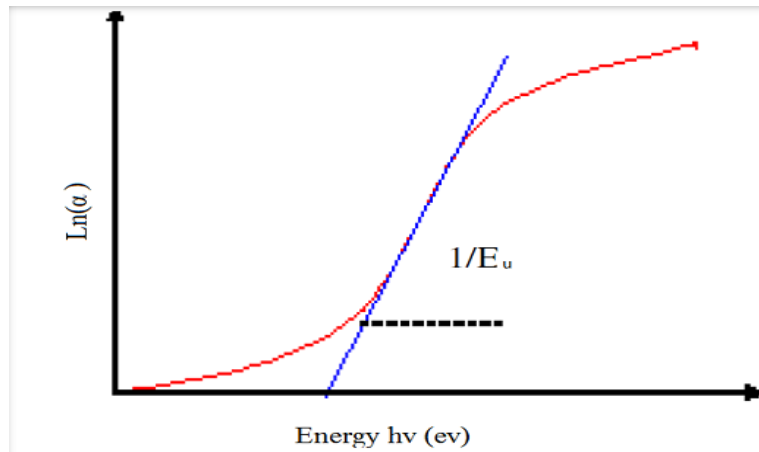
ويمكن كتابتها بالعلاقة :

$$\ln \alpha = \ln \alpha_0 + \left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (12 - III)$$

حيث:

α_0 معامل الامتصاص الذي من أجله تكون قيمة الامتصاص دنيا .

تجدر الإشارة أنه يمكن تحديد E_u بيانيا بإستغلال البيان $\ln \alpha = f(h\nu)$ فمقلوب الميل يمثل طاقة أورباخ E_u .



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

3.III الخصائص التركيبية:

1.3.III مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

إن الأشعة تحت الحمراء هي أمواج كهرومغناطيسية أطوال موجاتها تنتمي للمجال

$(0.75 - 500) \mu m$ وتصنف إلى ثلاث أنواع [30] :

- أشعة تحت الحمراء القريبة (Near- IR): تتراوح أطوال موجاتها $(0.75 - 2.5) \mu m$.
- أشعة تحت الحمراء المتوسطة (Mid- IR): تتراوح موجاتها $(2.5 - 25) \mu m$.
- أشعة تحت الحمراء البعيدة (Far - IR): تتراوح موجاتها $(25 - 2.5) \mu m$.

*تعتبر مطيافية الأشعة تحت الحمراء من بين الطرق السهلة والمعتمدة في التحليل الفيزيائي والكيميائي للمواد حيث تعتمد أساسا على إمتصاص جزيئات المادة للأشعة تحت الحمراء فتعمل هذه الأشعة على زيادة الحركة الاهتزازية للجزيئات ومن ثم التأثير على مستويات الطاقة الاهتزازية والدورانية للجزيئات معا .

*تجدر الإشارة ان الأشعة تحت الحمراء المتوسطة (من أجل أطوال الموجات $(2.5 - 25) \mu m$) توافق مجال طاقة إهتزاز أغلب جزيئات المادة [30]، فمن الممكن إستنتاج مجموعة معلومات كافية لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [31].

1.1.3.III مبدأ مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

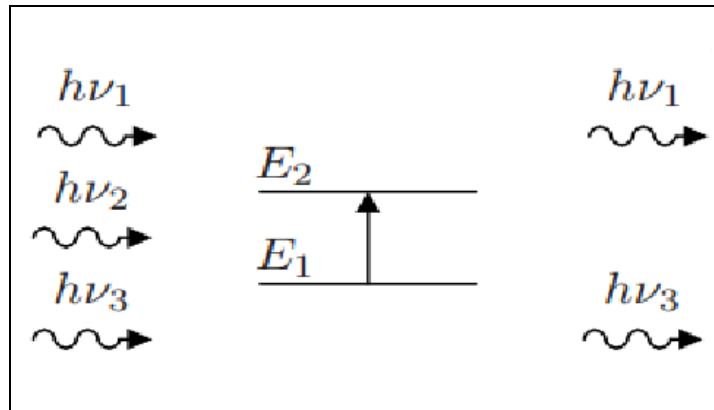
إن جزيئات المادة تهتز طبيعيا حول موضع توازنها، لكن هذه الاهتزازات بسعات صغيرة جدا فعندما تسلط على المادة أشعة تحت الحمراء فإن:

جزيئات المادة يحدث لها تجاوب مع تواتر الفوتون الوارد فإذا كان تواتر هذا الفوتون موافق لتواتر اهتزاز النمط الاهتزازي العادي للجزيء، فيمتص هذا الفوتون وعندها يصبح الجزيء في حالة مثارة .

*تجدر الإشارة أن طاقة الفوتون $h\nu$ مساوية لطاقة انتقال الجزيئ من حالة أساسية E_1 إلى حالة مثارة E_2 ، أي $(E_2 - E_1) = h\nu$

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

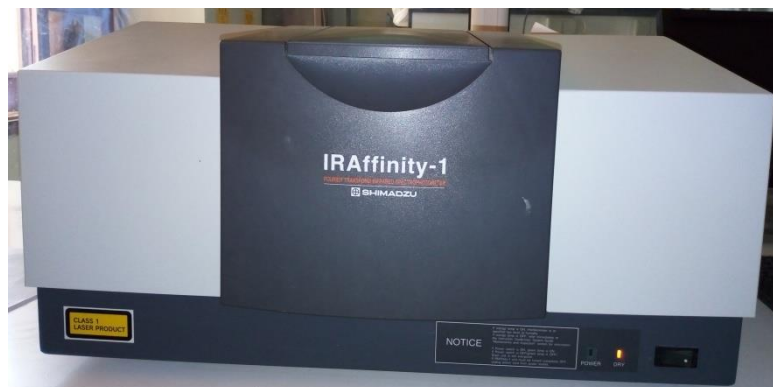
يميز هذا الامتصاص الروابط بين الذرات وبما أن كل نمط اهتزاز يوافق حركة وحيدة للجزيئ إذا يوجد توافق بين تواتر الاشعاع الممتص وبنية الجزيئ [31] .



الشكل (III- 14) : إمتصاص الأشعة الحمراء [32].

III.2.1.3 مبدأ عمل جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

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

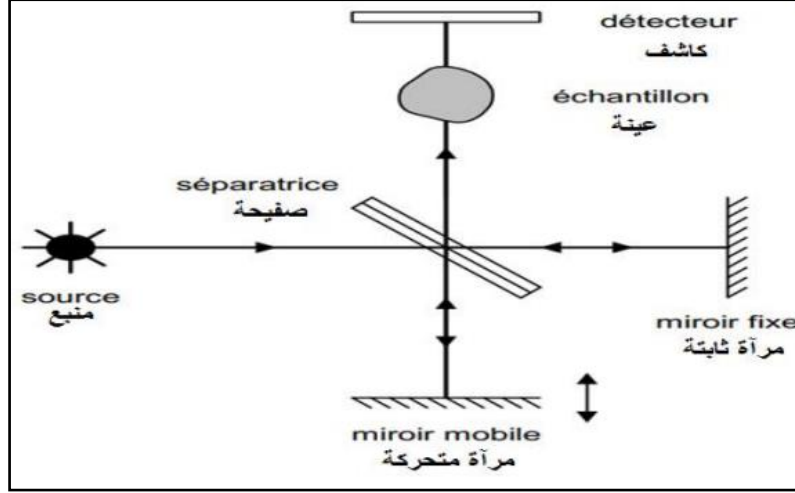


الشكل (III- 15) : جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء.

ويعتمد هذا الجهاز على المبدأ التالي [33]:

- يرسل مصدر ضوئي حزمة ضوئية .
- توجه الحزمة الضوئية بواسطة موشور إلى حزمتين إحداها توجه لمرآة ثابتة والأخرى لمرآة متحركة .

- يتم تجميع هاتين الحزمتين في نفس المسار ليمر على العينة المراد تحليلها
- تعبر الأشعة كاشف مرتبط بجملّة تضخيم ويتم تسجيلها.
- تقاس شدة الإشارة وتحول إلى إشارة رقمية بواسطة الكاشف .
- يتم حساب تحويل فورييه (عملية تحويل رياضية) فنحصل على طيف الاشعة تحت الحمراء.



الشكل (III- 16) : رسم تخطيطي يوضح مبدأ عمل مطيافية الأشعة تحت الحمراء [33]

*لتحديد الماهية الكيميائية للمادة المراد تحليلها يتم مقارنة النتائج التجريبية المتحصل عليها مع النتائج المدونة في جداول خاصة ومن ثم تحديد بنية المواد.

خلاصة الفصل:

تم في هذا الفصل التطرق الى جزأين:

الجزء العملي: ويتضمن وصف التركيب التجريبي لكيفية الحصول على أغشية من CdS مرسبة على ركائز زجاجية بواسطة طريقه الحمام الكيميائي مع اقتراح أربع بروتوكولات تجريبية وهدفها دراسة تأثير تركيز مصدر الكبريتيد S^{2-} على خواص أغشية CdS طرق المعاينة: ويتضمن هذا الجزء التعرف على بعض الأجهزة المستعملة (نوعها و تعريفها ومبدأ عملها) في معاينة الأغشية الرقيقة المتحصل عليها وكيفية تحديد بعض خواصها الضوئية – البلورية والعناصر المكونة لها .

سيتم في الفصل الموالي عرض و تحليل ومناقشة النتائج المتحصل عليها تجريبيا.

مراجع الفصل الثالث:

- [1] R. Zhai, S. Wang, H. Yan Xu, Yan, H. Wang, H. Yan, Materials Letters, 59, P.1497, (2005).
- [2] G.HODES, "Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films", Marcel Dekker, Inc. New York, P. 36-39, 42-45, (2002).
- [3] A. Bouhalouane, "Elaboration et caractérisation de couches minces piézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique les applications SAW", Mémoire de magister, Université des science et de la technologie d'Oran (2003).
- [4] ج.ي. أي. د، "الكيمياء العضوية العامة"، ترجمة د. حبيب عبد الواحد، مطبعة الموصل، (1986).
- [5] ص. م. متولي "الأشعة السينية الفوائد والمخاطر"، مطبعة مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية، المملكة العربية السعودية، ص. 17-19، 99 (2015).
- [6] م. عتقي و ب. معصراني، "الموسوعة العربية"، المجلد الخامس: الكيمياء والفيزياء، ص 330.
- [7] ن. ع. أحمد وم. أ. سليمان، "علم البلورات والأشعة السينية"، مطبعة دار الفكر العربي، مصر ص. 91-100، (2005).
- [8] ف. عوض، م. عبد الحفيظ، ع. الزغبى، ف. الفيل وم. حماد، "الفيزياء العلمية – 7- فيزياء الجسم الصلب"، مطبعة جامعة دمشق، الأردن، ص. 27-52، (2014).
- [9] 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).
- [10] B. MATTES, L. KAZMARSK, "Polycrystalline and Amorphous Thin Film Device", 2nd Ed, Academic Press, (1980).
- [11] B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", Second Edition, Addition Wesley London, (1978).
- [12] B. Advanced X-Ray Solutions, "Diffraction Solutions D8Avance", Bruker AXS, (2006).
- [13] ف. ح. خليل، و. أ. طه و س. ج. قاسم، "تحضير ودراسة الخواص التركيبية للأغشية CdS و CdT"، مجلة البصرة للعلوم، العراق، المجلد 26، العدد 1، ن ص. 28-37، (2012).
- [14] C. Barred, T. B. Massalski, "Structure of Metals", pergamon Press, Oxford, P. 204 (1980).

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

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

[17] 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).

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

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

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

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

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

[23] Y. SIROTIN, and Y. M. SHASKOLSKAYA, " Fundamentals of crystal physics", Mir Publishers, Moscow, (1982).

[24] T. Gungor, H. Tolunay, " Drift mobility measurements in a-SiN_x : H ", Journal of Noncrystalline Solids, Vol 282 ,179-202, (2001).

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

[26] ع. ن. صالح، تأثير المولارية وزمن التلدين على طاقات أورباخ لأغشية CO_xZn_{1-x}O المرسبة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد 18، العدد 4، ص. 197-204، (2013).

[27] ص. ج. محمد، خ. رزيحوم. ش. مرعي، دراسة الخواص البصرية لغشاء كبريتيد الكادميوم

(CdS) الرقيق، مجلة جامعة تكريت، المجلد 3، العدد7، ص. 175-183، (2007).

[28] 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, (2013).

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

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

[31] S. Mrabet, O Kamoun, A Boukhachem, M Amlouk, T Manoubi, "Some Physical Investigation On Hexagonal-Shaped Nan Rods of Lanthanum-doped ZnO", Journal of Alloys and Compounds, 648, (2015).

[32] Vincent Mazet, " Développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques : estimation de l'indice de base et du spectre de raies", University Henri Poicré, (2005).

[33] Faheem Ahmed, Shalendra Kumar, nishat Arshi, M. S. Anwar, Bon Heumkoo, changyu Le, "Doping effects of Co⁺² ions on structural and magnetic properties of Zn nanoparticles", journal homepage : www.elsevier.com/locate/cap.

الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

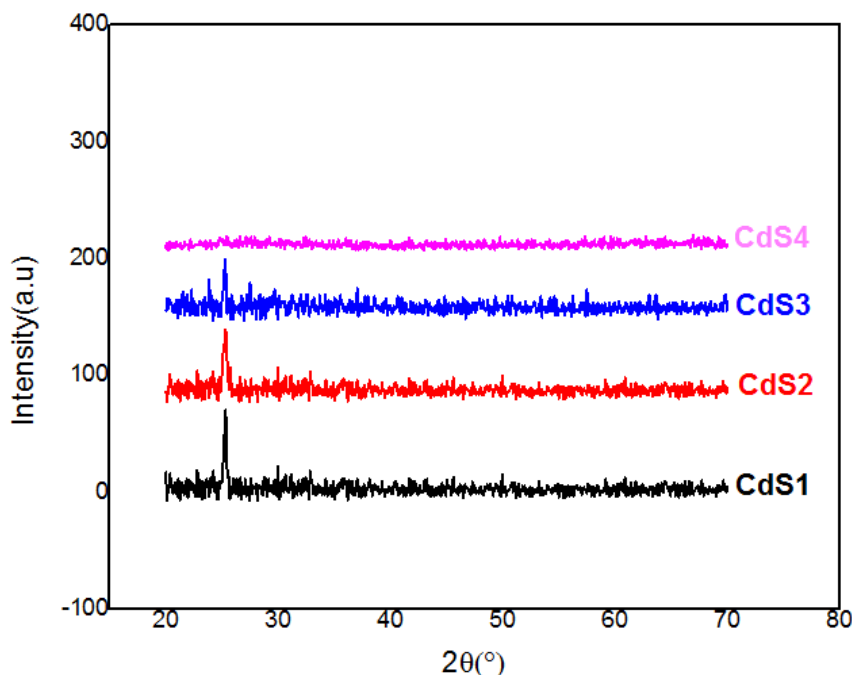
تمهيد:

يتم في هذا الفصل عرض وتحليل ومناقشة نتائج الدارسة التجريبية المقترحة سابقا، والتي من شأنها تحديد خصائص أغشية كبريتيد الكاديوم المرسبة على ركائز زجاجية بطريقة الحمام الكيميائي عند تغيير تركيز أحد المصادر وهو الثوريا (مصدر الكبريتيد)، مع تثبيت باقي الشروط التجريبية.

1.IV الخصائص البنيوية:

1.1.IV انعراج الأشعة السينية (XRD):

إن الأغشية المرسبة لكبريتيد الكاديوم والمتحصل عليها تجريبيا تمت معالجتها بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية من نوع: (AXRD- PRO Benchtop powder diffraction system) والموجود على مستوى مخبر (LEVRES)، وذلك للتعرف على البنية البلورية للأغشية المحضرة، ومن ثم تحديد المعلومات البنيوية والاتجاهات المفضلة للتبلور، ويتم هذا من خلال دراسة أطياف انعراج الأشعة السينية. * إن الشكل (IV - 1) يمثل أطياف انعراج الأشعة السينية لأغشية CdS المحضرة انطلاقا من تراكيز مختلفة للكبريتيد.



الشكل (IV - 1): أطياف (XRD) لأغشية CdS المتحصل عليها بتراكيز مختلفة للثوريا.

باستعمال برنامج (Origin Pro 9.1) تم تحليل المنحنيات الناتجة حيث تم تحديد مواقع القمم التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من الأشعة السينية وبزوايا مختلفة على الأغشية، حيث يلاحظ وجود قمة وحيدة عند الزاوية ($2\theta = 26.70^\circ$).

وبالمطابقة مع البطاقة (JCPDS Card N°:80-0019) يتضح أنها موافقة للمستوى البلوري (111) مما يثبت أن الأغشية المتحصل عليها لـ CdS: ذي بنية مكعبة.

يلاحظ كذلك من خلال المنحنيات أن شدة القمم تزداد بنقصان التركيز مما يدل على أن سمك الأغشية يزداد بنقصان التركيز، ومرد ذلك أن الآلية المهيمنة على التفاعل المؤدي لتشكيل الأغشية هي آلية أيون بأيون وليست عنقود بعنقود، إضافة إلى وجود اتجاه مفضل للنمو البلوري وهو (111) بالنسبة لكل الأغشية.

*تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد قمم لغشاء CdS₄ الناتج من تركيز للثورنيا قدره $[S] = 100(\text{mmol/l})$ ، مما يدل على أن الغشاء ضعيف التبلور أو أن سمكه غير كاف للتحليل بالأشعة السينية.

2.1.IV الثوابت البلورية :

من بين أهم الثوابت البلورية التي يمكن حسابها من طيف الأشعة السينية هي المسافة البينية d_{hkl} و الثابت الشبكي a .

أ. يمكن تحديد d_{hkl} لكل الأغشية في الاتجاه المفضل (111) بتطبيق قانون براغ وفقا للعلاقة (III-2) حيث $(\lambda = 1.543593(\text{\AA}))$ فنحصل على النتائج المدونة في الجدول (IV-1).
ب. يحدد الثابت الشبكي a (ثابت الخلية) لأغشية CdS ذات البنية المكعبة وفقا لتراكيز مختلفة للكبريتيد طبقا للعلاقة (III-3)، نسجل عندها النتائج المدونة في الجدول (IV-1).

الجدول (IV-1): النتائج المتحصل عليها من أطياف (XRD) لثوابت الشبكة.

العينة	$2\theta(^{\circ})$	hkl	$d_{hkl}(\text{\AA})$	$a_{ex}(\text{\AA})$
CdS1	26.7	(111)	3.33	5.77
CdS2	26.7	(111)	3.33	5.77
CdS3	26.7	(111)	3.33	5.77
CdS4	-	-	-	-

* يتضح من خلال قيم d_{hkl} و a المسجلة تجريبيا أنها متقاربة مع القيم النظرية والمرجعية في بطاقة (JCPDS): $(d_{hkl} = 3.350(\text{\AA}) , a_{th} = 5.818(\text{\AA}))$ المذكورة سابقا، والفارق البسيط الموجود يعود إلى انضغاط في البنية البلورية.

3.1.IV الحجم الحبيبي D:

يحدد معدل الحجم الحبيبي D لكل الأغشية المحضرة من خلال علاقة (شرر) المبينة في العلاقة (III-5)، وهذا بعد تحديد الثابت β والذي يمثل العرض عند منتصف الشدة العظمى وانطلاقا من نتائج XRD، ندون قيم D لمختلف الأغشية في الجدول (IV-2).

من خلال القيم المتحصل عليها يلاحظ أن معدل الحجم الحبيبي يتعلق بتركيز الكبريتيد، فازدياد التركيز للثورنيا يؤدي إلى نقصان الحجم الحبيبي ومن ثم نقصان سمك الغشاء، وهذا يتفق مع [1].

4.1.IV المطاوعة المايكروية S:

إن التغير الذي يسجل في المسافة بين المستويات البلورية لهذه الأغشية يشير إلى وجود تشوه في البلورة مما يؤدي بدوره إلى إزاحة الذرات عن موقعها الأصلي وبالتالي يحدث توسع أو انضغاط في الشبكة البلورية، في حالتنا هذه حدث انضغاط. يعبر عن تشوه البلورة بالمطاوعة المايكروية S.

ويتم حسابها وفقا للعلاقة :

$$S = \frac{\beta \cdot \cos \theta}{4} \quad (1-IV)$$

حيث:

β : العرض عند منتصف الشدة العظمى.

θ : زاوية حيود براغ.

نسجل قيم S في الجدول (2-IV).

الجدول (2-IV): قيم المطاوعة المايكروية والحجم الحبيبي للأغشية المحضرة.

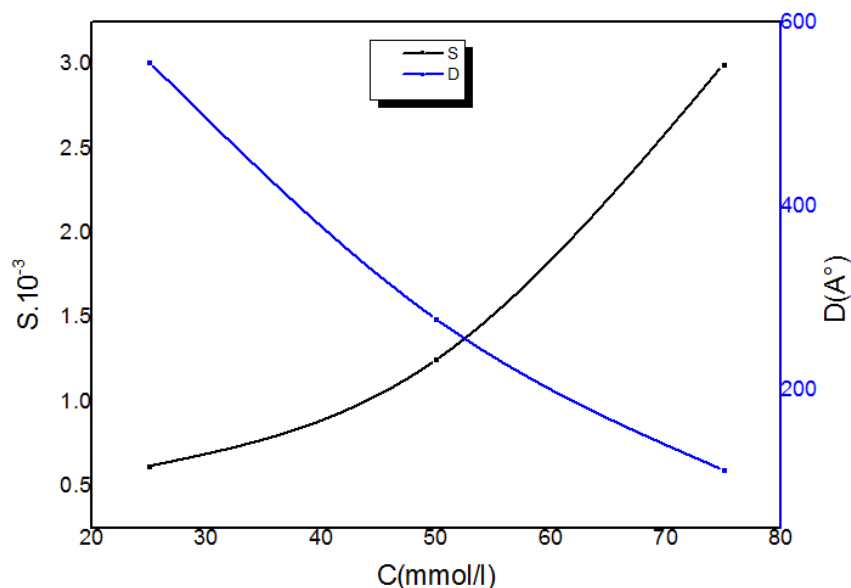
العينة	$2\theta(^{\circ})$	FWHM($^{\circ}$)	D($\text{\AA}$)	$S \cdot 10^{-3}$
CdS1	26.7	0.152	556.70	0.62
CdS2	26.7	0.259	277.26	1.25
CdS3	26.7	0.720	113.46	3.0
CdS4	-	-	-	-

يلاحظ من خلال النتائج المدونة في الجدول (2-IV) أن المطاوعة المايكروية S تتناسب مع تركيز الكبريتيد.

ويفسر هذا بأن نقصان التركيز ينتج عنه زيادة الحجم الحبيبي ومن ثم زيادة سمك الطبقة المرسبة والتي تقلل من توسع أو انضغاط الشبكة البلورية، أي بعدها عن السطح الفاصل بين الركيزة والغشاء مما يقلل من قيمة المطاوعة المايكروية.

* يبين الشكل (2-IV) المنحنى الموافق لتغيرات المطاوعة المايكروية S والحجم الحبيبي D بدلالة تركيز الكبريتيد.

* تجدر الإشارة إلى أن تركيز مصدر الكبريتيد لكل غشاء متحصل عليه يحسب وفقا للعلاقة (3-III).



الشكل (2-IV): منحني تغيرات المطاوعة المايكروية والحجم الحبيبي بدلالة تركيز الكبريتيد.

5.1.IV كثافة الانخلاعات δ :

إن كثافة الانخلاعات تشمل عدد الخطوط التي تقطع وحدة المساحة في البلورة، وهي تمثل النسبة بين الطول الكلي لجميع الانخلاعات ومعدل الحجم الحبيبي حيث يمكن حسابها باستخدام العلاقة (6 - III).

الجدول (3 - IV): قيم كثافة الانخلاعات δ والحجم الحبيبي D لكل غشاء.

العينة	[S] (mmol/l)	D(Å)	$\delta \cdot 10^{15} (\text{lines/m}^2)$
CdS1	25	556.70	0.32
CdS2	50	277.26	1.3
CdS3	75	113.46	7.7
CdS4	100	-	-

من خلال القيم المدونة في الجدول (3 - IV) لكثافة الانخلاعات تبرز أن δ ينقص بزيادة التركيز، مما يبين أن نقصان التركيز ينتج عنه زيادة سمك الغشاء ومنه تقل الانخلاعات الحادثة وبالتالي نقصان العيوب البلورية.

2.IV الخصائص الضوئية :

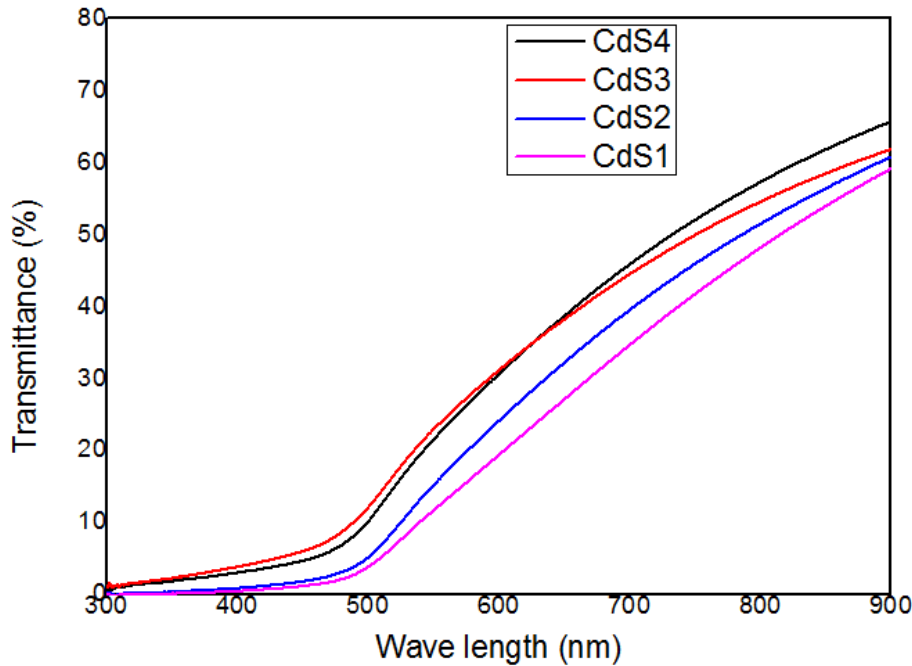
تعتمد دراسة الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية - المرئية، حيث تسمح لنا دراسة مثل هذه الخصائص بإعطاء فكرة حول التطبيقات المتاحة لهذه الأغشية، ومن أهم الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة: النفاذية T، الفاصل الطاقى E_g وطاقة أورباخ E_u .

1.2.IV النفاذية T:

يتضح من خلال الشكل (3-IV) أدناه والموافق لتغيرات طيف النفاذية T بدلالة الطول الموجي λ ضمن مدى الأطوال الموجية $nm(300-900)$ لأغشية كبريتيد الكاديوم المحضرة عند درجة حرارة $(70^{\circ}C)$ بتركيزات مختلفة للكبريتيد، أن قيم النفاذية تزداد تدريجياً تبعاً لزيادة الطول الموجي لجميع الأغشية المحضرة، كما يظهر أن قيم النفاذية تكون أقل ما يمكن في منطقة الأطوال الموجية فوق البنفسجية من الطيف ضمن المدى $nm(300-350)$ ، وتبدأ بالزيادة في مجال الطول الموجي $nm(400-900)$ ، حيث لا تتجاوز نسبة 70 % لجميع الأغشية المحضرة.

كما يلاحظ من خلال المنحنى أن نفاذية الأغشية لها علاقة بتركيز الكبريتيد، حيث تزداد نفاذية الغشاء بزيادة التركيز وعليه يبدي الغشاء المحضر انطلافاً من أعلى تركيز للكبريتيد أعلى نفاذية.

* إن نقصان تركيز الكبريتيد ينتج غشاء أقل نفاذية، وهذا ناتج عن حدوث ظاهرة الامتصاص الضوئي الذي يؤدي إلى زيادة توهين جزء كبير من الإشعاع الساقط على الغشاء، وكذلك طبيعة السطح والعيوب السطحية يعملان على زيادة التشتت وبالتالي نقصان النفاذية.



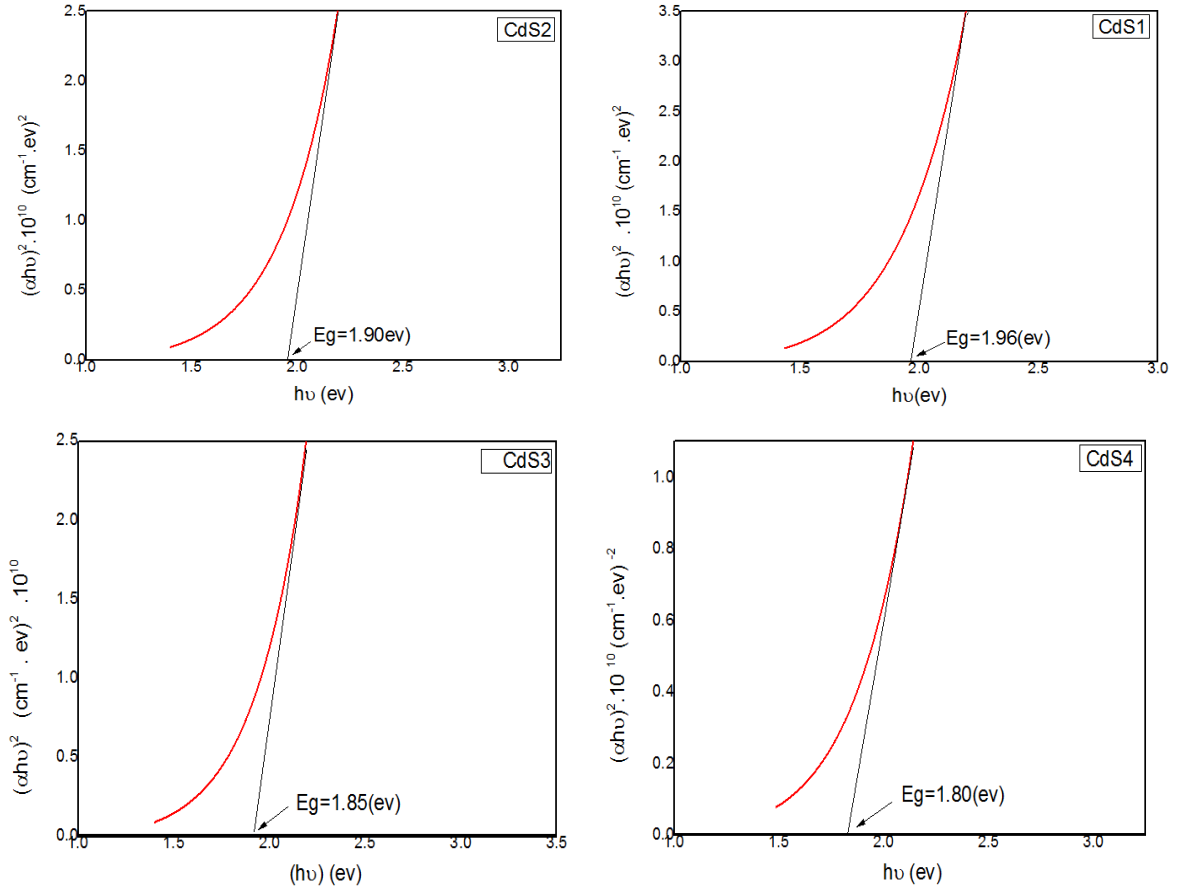
الشكل (3-IV): طيف النفاذية للأغشية المحضرة بتركيزات مختلفة للكبريتيد .

2.2.IV الفاصل الطاقي E_g :

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

*يتم تحديد الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة من خلال علاقة Tauc (7-III) التي تعتمد على التمثيل البياني لمتغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ طاقة الفوتون، وبتمديد المستقيم أو المماس للمنحنى ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $((\alpha h\nu)^2 = 0)$ ، نحصل على قيمة الفاصل الطاقي.

يبين الشكل (4-IV) منحنيات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ لأغشية كبريتيد الكاديوم المحضرة بتركيزات مختلفة لمصدر الكبريتيد مسجلة عليها قيم الفاصل الطاقي.



الشكل (4-IV) : منحنيات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ لأغشية CdS المحضرة بتركيزات مختلفة للكبريتيد.

كما يظهر الجدول (4-IV) قيم الفاصل الطاقي للأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم المحضرة بتركيزات مختلفة للكبريتيد، حيث يلاحظ من خلال قيم الفاصل الطاقي المتحصل عليها أنه ينقص بزيادة تركيز الكبريتيد وهذا يتفق مع [2،3]، وتتراوح قيمه من 1.8 (eV) إلى غاية 1.96(eV)

فنقصان التركيز ينتج عنه زيادة في الحجم الحبيبي والذي يؤدي بدوره إلى الزيادة في الفجوة البصرية، كما أن يكون ناتج عن نقصان للمستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة الناتجة عن نقصان العيوب البلورية.

3.2.IV طاقة أورباخ E_u :

يتم حساب قيم طاقة أورباخ انطلاقاً من رسم منحني تغيرات الدالة $\ln \alpha$ بدلالة طاقة الفوتون ($h\nu$) والموضحة في الشكل (12-III)، حيث مقلوب الميل يمثل طاقة أورباخ E_u .

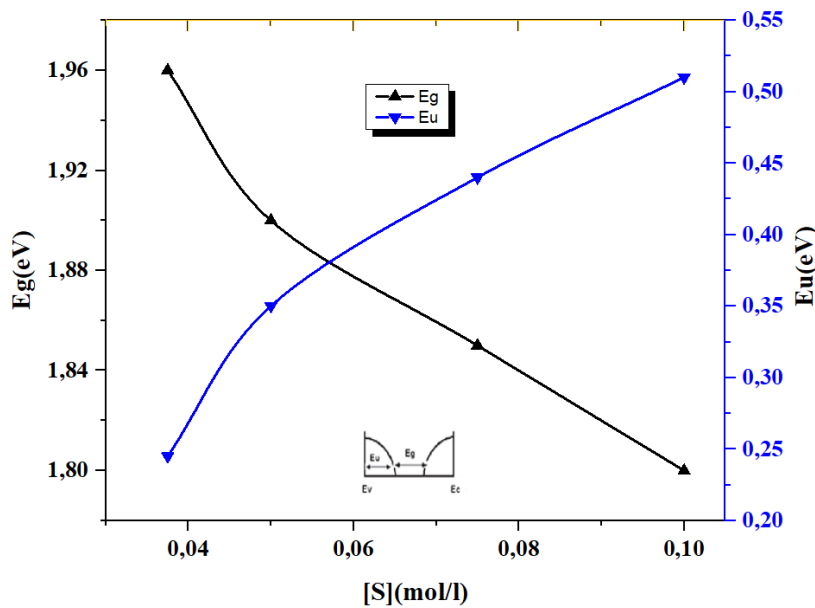
يتضح أن قيم طاقة أورباخ تنقص بنقصان تركيز الكبريتيد، حيث تصل إلى القيمة (0.5eV) عند التركيز 100(mmol/l) وتتناقص إلى القيمة (0.2eV)، كما هو موضح في الجدول (4-IV).

الجدول (4-IV): قيم الفاصل الطاقى E_g وطاقة أورباخ E_u للأغشية المحضرة.

العينة	C(mmol/l)	E_g (eV)	E_u (eV)
CdS1	25	1.96	0.2
CdS2	50	1.9	0.35
CdS3	75	1.85	0.42
CdS4	100	1.80	0.5

تفسر الزيادة في قيمة طاقة أورباخ بزيادة عدد مستويات الطاقة الموضعية وينتج عنه نقصان للفاصل الطاقى البصري، وهذا يعني أن السلوك البصري لقيمة طاقة أورباخ يكون معاكس للسلوك البصري لقيمة الفاصل الطاقى، كما هو موضح في الشكل (5-IV)، والذي يمثل تغيرات كل من الفاصل الطاقى وطاقة أورباخ بدلالة تركيز الكبريتيد.

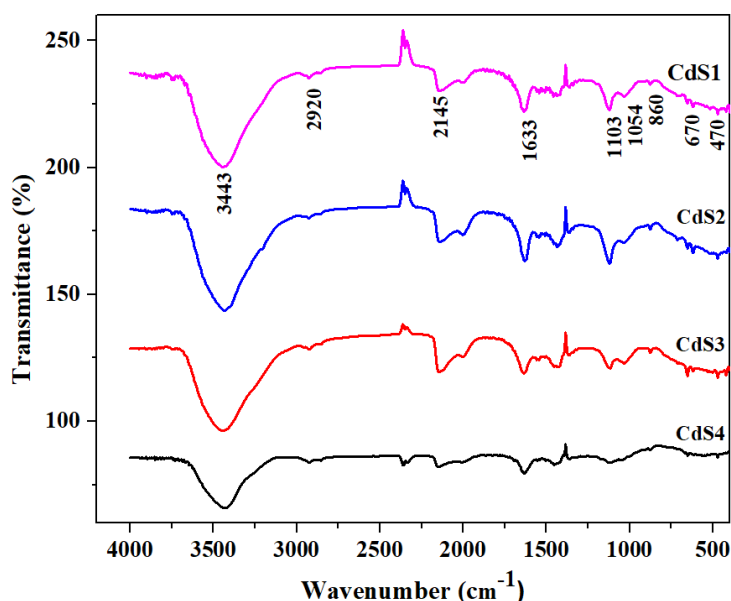
على العموم تكون طاقة أورباخ حسب القيم المدونة في الجدول (4-IV) ضعيفة، وبالتالي يمكن القول أن البنية قليلة العيوب البلورية في جميع الشرائح.



الشكل (5-IV): تغيرات الفاصل الطاقى وطاقة أورباخ بدلالة تركيز الكبريتيد.

3.IV الخصائص التركيبية:

يتم تحديد الخصائص التركيبية للغشاء بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء، فقد تمت معاينة العينات المحضرة بواسطة جهاز: (SHIMADZU MODEL IR AFFINITYL) في مخبر (VTRS) بجامعة الوادي وفق مجالات تردد بحيث أي تردد ممتص يميز نوع إهتزاز رابطة معينة، وعليه تستعمل هذه الخاصية لمعرفة الروابط الكيميائية في الأغشية المحضرة ويتم ذلك من خلال قياس طيف النفاذية بدلالة العدد الموجي، نحصل على طيف FT-IR لأغشية CdS والموضحة في الشكل (6-IV).



الشكل (6-IV): طيف (FT-IR) لأغشية CdS وفق تراكيز مختلفة للكبريتيد.

والجدول أدناه (5-IV) يوضح نوع الرابطة والتردد الموافق له لطيف أغشية CdS.

الجدول (5-IV): يوضح نوع الرابطة والتردد الموافق له لطيف أغشية CdS.

التردد (cm ⁻¹)	470	670	860	1054	1103	1633	2145	2920	3443
نوع الرابطة	Cd-S	SO ₄ ²⁻	C=O	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	O-H	C-N	C-H	O-H
المرجع	[4]	[5]	[6]	[5]	[5]	[7]	[5]	[5]	[7]

خلاصة الفصل:

تم في هذا الفصل تحديد الخصائص البنيوية، الضوئية والتركيبية لأغشية كبريتيد الكاديوم المرسبة على ركائز زجاجية بطريقة الحمام الكيميائي، حيث أسفرت النتائج المتحصل عليها أن خصائص هذه الأغشية لها علاقة بتركيز الكبريتيد.

فمن خلال انعراج الأشعة السينية اتضح أن الأغشية المحضرة متعددة التبلور ذي بنية مكعبة في الاتجاه التفضيلي (111).

أما فيما يخص المطاوعة المايكروية فقد لوحظ أنها تتناسب مع تركيز الكبريتيد، عكس الحجم الحبيبي والذي يتناقص بزيادة التركيز.

فيما يتعلق بالخصائص الضوئية لهذه الأغشية فقد لوحظ أن كل الأغشية تبدي نفاذية لا تتعدى نسبة 70%، كما أن هذه النفاذية لها علاقة بتركيز الكبريتيد حيث تبدي الأغشية المحضرة انطلاقاً من تركيز أكبر أعلى نفاذية.

سجل كذلك أن طاقة أورباخ تتناسب مع تركيز الكبريتيد عكس طاقة الفجوة التي تتناقص بزيادة تركيز الكبريتيد.

فيما يتعلق بالخصائص التركيبية تبين بروز الرابطة Cd-S عند تردد 470 cm^{-1} .

مراجع الفصل الرابع:

- [1] R. Zia, M. Riaz, Quratulain, S. Anjum, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.02.081.2016>
- [2] J. N. Ximello-Quiebras, G. Contreras-Puente, G. Rueda-Morales, O. Vigil, G. Santana-Rodriguez, A. Morales-Acevedo, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 727–732, (2006).
- [3] F. Ouachtari, A. Rmili, S. Elidrissi, A. Bouaoud, H. Erguig, P. Elies, *Journal of Modern Physics*, 2, 1073-1082, (2011),
- [4] N. Qutub, S. Sabir, J. Nanosci. Nano-technol, Vol. 8, No. 2, P. 111-120 (2012).
- [5] 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).
- [6] D. Lincot, R. Ortega- Borges, M. Froment, *Phil. Mag. B.* 68-185, (1993).
- [7] K. N. Santhosh, D. Govinda and R. G. Thirumala, Synthesis, Structural and morphological studies of CdS nanopowder, *international journal of chemical sciences*, vol 15, 1, (2017).

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة

أجريت العديد من الدراسات والأبحاث في مجال الأغشية الرقيقة وكيفية تطويرها وتجلي هذا من خلال الاهتمام بدراسة المواد الشبه الناقلة وخصائصها الفيزيائية والكيميائية.

ومن بين هذه المواد " كبريتيد الكاديوم CdS " حيث اهتم الباحثون بتحضير ودراسة أغشية

الـ CdS بطرق مختلفة نظر الأهميتها خاصة في التطبيقات الالكترونية، ومن بين أبرز الطرق المستعملة في تحضير هذه الأغشية " طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي " والمستخدمة في هذا العمل، وهي الأكثر استعمالاً في إنتاج الأغشية الرقيقة لـ CdS.

في هذا العمل تم تحضير أغشية رقيقة لكبريتيد الكاديوم CdS بطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي على ركائز زجاجية، وفقاً لتراكيز مختلفة لمصدر الكبريتيد تحت درجة حرارة 70°C .

تم في هذا البحث دراسة مدى تأثير تغير تركيز الكبريتيد على الخواص البنيوية والضوئية والتركيبية لأغشية CdS المحضرة، من أجل ذلك تم الاستعانة بأجهزة مختلفة بُغية معاينة الأغشية المرسبة وهي: جهاز إنعراج الأشعة السينية، مطيافية الأشعة تحت الحمراء وجهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية، وذلك لتحديد مختلف المعلمات البنيوية والخصائص الضوئية والتركيبية لجميع الأغشية.

* أظهرت نتائج XRD أن كل الأغشية المحضرة إنطلاقاً من كبريتات الكاديوم بتركيز ثابت وبتراكيز مختلفة للكبريتيد لها بنية مكعبة متعددة التبلور وبال اتجاه التفضيلي (111) للنمو البلوري.

سجل كذلك تغير في قيم ثوابت الشبكة التجريبية مقارنة مع القيم النظرية ويرجع هذا إلى وجود انضغاط في البنية البلورية.

كما إتضح أن معدل الحجم الحبيبي له علاقة بتركيز الكبريتيد حيث ينقص بزيادة التركيز عكس المطاوعة المايكروية، فالأغشية المحضرة انطلاقاً من تركيز أصغر للثوريا أقل عيوباً بلورية.

* سمحت الدراسة الضوئية بمتابعة التغيرات التي حدثت على الفجوة الطاقية نتيجة تغيير تركيز الكبريتيد، حيث تم تسجيل تناسب طردي بين طاقة أورباخ وتركيز الثوريا عكس الفاصل الطاقى،

فانقصان تركيز الثوريا ينتج بنية بلورية لـ CdS أقل اضطراباً. أما فيما يخص نفاذية الأغشية تبين أنها تتناسب مع تركيز الكبريتيد بالإضافة إلى ذلك أبدت كل الأغشية نفاذية في مجال الطول الموجي $(500-900)\text{nm}$ لم تتجاوز عتبة 70%.

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

* في نهاية هذا العمل يبقى الأمل قائماً في استمرار عملية البحث العلمي الفعال في ميدان الأغشية الرقيقة، فالأمر لا يتوقف عند هذا الحد، فيمكن العمل على تقديم نتائج أفضل وباستعمال تقنيات جيدة للتعرف أكثر على التأثيرات التي تحدث على أغشية CdS وفقاً لمتغيرات مثل (درجة الحرارة، المصادر، التطعيم)، كما يمكن دراسة تأثير ترسيب الأغشية على ركائز مختلفة كاستعمال البلاستيك مثلاً، وأهم من ذلك ترسيب طبقة من الـ PbS على طبقة من CdS لتشكيل طبقة ماصة وأخرى نافذة لاستعمالها لخلية كهروضوئية.

المخلص

في هذا البحث تم دراسة تأثير تركيز مصدر الكبريتيد على الخواص البنيوية والضوئية والتركيبية للأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي على ركائز زجاجية تحت درجة حرارة 70°C وعند تراكيز مختلفة للثوريا ($25, 50, 75, 100$) (mmol/l)، حيث حُضرت الأغشية انطلاقاً من كبريتات الكاديوم (CdSO_4) كمصدر للكاديوم والثوريا $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ كمصدر للكبريتيد مع استعمال الأمونياك (NH_4OH) كعامل معقد للتحويل الكيميائي.

أظهرت نتائج إنعراج الأشعة السينية أن أغشية CdS المحضرة متعددة التبلور ذات بنية مكعبة لكل الأغشية المرسبة وبالاتجاه المفضل (111)، كما أن الحجم الحبيبي يزداد كلما نقص تركيز الكبريتيد عكس المطاوعة المايكروية.

بينت نتائج UV-VIS أن نفاذية الأغشية المحضرة تتناسب مع تركيز الكبريتيد حيث يبدي الغشاء المحضر وفقاً لتركيز كبريتيد (100) (mmol/l) أعلى نفاذية من باقيه، لكن عموم كل الأغشية لم تتجاوز نفاذيتها عتبة 70% أما الفجوة الطاقية للأغشية المتحصل عليها فتقع داخل المجال التالي $(1.8 - 1.95)$ eV. كما دلت نتائج FTIR على بروز الرابطة (Cd-S) في نطاق التردد (470 cm^{-1}) .

الكلمات المفتاحية: الأغشية الرقيقة، الخواص البنيوية، الخواص الضوئية، الخواص التركيبية، كبريتيد الكاديوم، الحمام الكيميائي، إنعراج الأشعة السينية، FTIR، UV-VIS.

Abstract

In this study, the effect of the concentration precursor on the structural and optical properties of the cadmium sulphide thin films was investigated.

Thin films were deposited by chemical bath deposition on glass substrates under 70°C and for different concentration of thiourea (25, 50, 75, and 100) (mmol/l).

The films were deposited from sulphide cadmium (CdSO_4) as a source of cadmium ions and thiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) as a source of sulphur ions, ammonia (NH_4OH) was used as complexing agent.

XRD studies revealed that all the deposited CdS thin films were polycrystalline with cubic structure and exhibited (111), preferential orientation. In addition, inversely to micro strain the grain size increases when the concentration of inversely sulphide decreases.

The results of UV-VIS revealed that the prepared films transmittance depend on the sulphide concentrations. It is clear that the film prepared under 100 (mmol/l) concentration has higher transmittance than other ones, but the transmittance of the aggregate films was found to be in order of 70%.

Increasing the concentration of sulphide leads to decrease the energy gap from 1.8 to 1.95 eV.

The FTIR spectra confirmed the presence (Cd-S) bond at $(470) \text{ cm}^{-1}$.

Key words: Thin films, structural properties, optical and structural properties Cadmium Sulphide, Chemical bath, X-ray diffraction, FTIR, UV-VIS.