



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي



كلية العلوم الدقيقة

رقم الترتيب:

قسم الفيزياء

الرقم التسلسلي:

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

من إعداد:

بيسي عبد الكريم

نغموش نصر احمد

بعنوان:

تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم (CdS)
المرسب بطريقة الحمام الكيميائي (CBD)

نوقشت يوم: 23 جوان 2024

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا

أستاذ محاضر-1-

غوقالي مبروك

مناقشا

أستاذ محاضر-1-

قحطار عبد الوهاب

مشرفا

أستاذ تعليم عالي

بقاص عز الدين

الموسم الجامعي: 2024/2023

المذكرة أنجزت بمختبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الإهداء

إلى من شجعني على المثابرة طوال عمري، إلى
الرجل الأبرز في حياتي

(والدي العزيز)

إلى من بها أعلو، وعليها أرتكز، إلى القلب
المعطاء

(والدتي الحبيبة)

إلى من بذلوا جهداً في مساعدتي وكانوا خير سندٍ

(إخواني وأخواتي)

إلى أسرتي إلى أصدقائي وزملائي

إلى كل من ساهم ولو بحرف في عملي هذا

إلى أستاذي الفاضل **بqاص عز الدين**

إلى من علمني منهجية البحث أستاذنا **فرحات رحومة**

إلى لجنة المناقشة كل باسمه

إلى كل هؤلاء: أهدي هذا البحث المتواضع راجياً من المولى

عز وجل أن يجد القبول والنجاح

شكر وعرفان

الحمد لله على نعمته التي أنعمها علينا والصلاة والسلام على أشرف المرسلين سيدنا محمد وآله وصحبه أجمعين فالحمد لله أولا الذي منحنا القوة والصبر طول مسيرتنا وما توفيقني إلا من الله الشكر موصول لكل مقام مقال ولكل مجتهد نصيب ولكل ذو حق حقه.

الشكر والامتنان ومن لم يشكر الناس لم يشكر الله، نتقدم بَعْظِيم الشكر للمرشد والموجه الذي كان لنا سندا في هذا العمل الأستاذ

بِقاص عز الدين رزقه الله عنا خير الثواب وأنار درب وسدد خطاه. كما أخص بالشكر الأستاذ **فرحات رحومه** مدير المخبر (مخبر) الذي لم يبخل علينا بكل المجهودات والمواد اللازمة المتوفرة على مستوى المخبر لإنجاح عملنا .

وكما أخص بالشكر لأعضاء لجنة المناقشة كل باسمه على قبولهم مناقشة مذكرتنا واثرائها. وكل من وقف معنا ولو بحرف، أو دعاء من قريب أو بعيد.

فهرس المحتويات

I.....	الإهداء
II.....	شكر وتقدير
III.....	فهرس المحتويات
V.....	فهرس الأشكال
IX.....	فهرس الجداول
X.....	فهرس الرموز
XI.....	قائمة الاختصارات
1.....	المقدمة العامة
4.....	مراجع المقدمة العامة
الفصل الأول أنصاف النواقل ومركب CdS	
6.....	تمهيد
6.....	I – 1 أنصاف النواقل
6.....	I – 1 – 1 المقدمة
7.....	I – 1 – 2 لمحة تاريخية لأنصاف النواقل
8.....	I – 1 – 3 أنصاف النواقل
10.....	I – 41 – خصائص أنصاف النواقل
10.....	I – 1 – 5 أنواع أنصاف النواقل
10.....	I – 1 – 5-1 أنواع أنصاف النقية
11.....	I – 1 – 5 – 2 أنصاف نواقل غير نقية

12.....	I – 1 – 6	البنية البلورية لأنصاف النواقل
12.....	I – 1 – 6	أنصاف النواقل البلورية
13.....	I – 1 – 6	2 أنصاف النواقل لابلورية
14.....	I – 1 – 7	التبلور النانوي لأغشية أنصاف النواقل
14.....	I – 1 – 8	الانتقالات الإلكترونية لأنصاف النواقل
16.....	I – 1 – 9	الخواص البصرية لأنصاف النواقل
18.....	I – 2	الشالكوجينوشالكوجينات الكاديوم
19.....	I – 2 – 1	الشالكوجين
20.....	I – 2 – 2	الشالكوجينات الكاديوم
21.....	I – 2 – 3	مركب كبريتيد الكاديوم CdS
21.....	I – 2 – 4	كبريتيد S
21.....	I – 2 – 5	كبريتيد الكاديوم CdS
23.....	I – 2 – 6	تطبيقات الأغشية الرقيقة من CdS

الفصل الثاني أنصاف النواقل ومركب CdS

26.....	تمهيد	
26.....	II – 1	الأغشية الرقيقة
26.....	II – 1 – 1	لمحة تاريخية
27.....	II – 1 – 2	مفهوم الأغشية الرقيقة
27.....	II – 1 – 3	ترسيب الأغشية الرقيقة
28.....	II – 1 – 4	طرق ترسيب الأغشية الرقيقة

29.....	II – 1 – 5 عوامل اختيار تقنية الترسيب
29.....	II – 2 الترسيب بطريقة الحمام الكيميائي
29.....	II – 2-1 لمحة تاريخية
29.....	II – 2-2 مبدأ الترسيب الكيميائي
30.....	II – 2-3 آلية الترسيب الكيميائي
33.....	II – 2-4 مراحل تشكيل الأغشية الرقيقة
34.....	II – 2-5 العوامل المؤثرة في عملية الترسيب
34.....	II – 2-5 مزايا تقنية الحمام الكيميائي
34.....	II – 2-6 عيوب تقنية الحمام الكيميائي
36.....	مراجع الفصل الثاني
الفصل الثالث الأغشية الرقيقة وطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي	
43.....	تمهيد
44.....	III – 1 الجزء العملي
44.....	III – 1-1 الترسيب بالحمام الكيميائي
45.....	III – 1-2 تهيئة الركائز
46.....	III – 1-3 تحضير الأنواع والمحاليل الكيميائية
46.....	III – 1-3-1 الأنواع الكيميائية
47.....	III – 1-3-2 المحاليل الكيميائية
49.....	III – 1-4 تحضير الأغشية

46.....	III-1-5 الشروط التجريبية المتبعة في عملية الترسيب
50.....	III-2 طرق المعايرة
51.....	III-2-1 الخصائص البنيوية
51.....	III-2-1-1 حيود الأشعة السينية
51.....	III-2-1-2 مبدأ حيود الأشعة السينية
53.....	III-2-1-3 جهاز انعراج الأشعة السينية
53.....	III-2-1-4 مبدأ عمل جهاز انعراج الأشعة السينية
54.....	III-2-1-4 مبدأ عمل جهاز انعراج الأشعة السينية
55.....	III-2-2 الخصائص الضوئية
56.....	III-2-2-1 مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية فوق بنفسجية
57.....	III-2-2-2 النفاذية T
57.....	III-2-2-3 معامل الامتصاص α
58.....	III-2-2-4 الفاصل الطاقى E_g
59.....	III-2-2-5 طاقة اورياخ E_u
59.....	خلاصة الفصل
60.....	المراجع

الفصل الرابع نتائج ومناقشة

64.....	1 – IV الدراسة البنيوية
64.....	1 – 1 – IV انعراج الأشعة السينية
65.....	2 – 1 – IV الثوابت البلورية
66.....	3 – 1 – IV الحجم الحبيبي D
67.....	4 – 1 – IV المطاوعة المايكروية ϵ
68.....	5 – 1 – IV كثافة الانخلاعات δ
69.....	2 – IV الدراسة الضوئية
69.....	1 – 2 – IV النفاذية T
71.....	2 – 2 – IV الفجوة الطاقية E_g
72.....	3 – 2 – IV الطاقية أورباخ E_u
73.....	خلاصة الفصل
74.....	مراجع الفصل
75.....	الخاتمة

فهرس الأشكال

- الشكل (I - 1 - أ) : يوضح الفجوة الطاقية الممنوحة في المواد الناقلة.....6
- الشكل (I - 1 - ب) : يوضح الفجوة الطاقية الممنوحة في المواد العازلة.....7
- الشكل (I - 1 - ج) : يوضح الفجوة الطاقية الممنوحة في المواد نصف ناقلة.....7
- الشكل (I - 2) : نصف ناقل نقي عند صفر المطلق 1 وبعد ارتفاع درجة حرارته 2.....11
- الشكل (I - 3) : يظهر مستوى فيرمي في نصف ناقل نقي ونصف ناقل غير نقي.....12
- الشكل (I - 4) : تركيب المواد حسب ترتيب ذراتها.....13
- الشكل (I - 5) : الانتقالات الإلكترونية في أنصاف النواقل.....15
- الشكل (I - 6) : البنية المكعبة.....22
- الشكل (I - 7) : البنية السداسية.....23
- الشكل (II - 1) : تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة.....32
- الشكل (II - 2) : ر-ت يوضح المراحل المختلفة لآلية الترسيب أيون بأيون لتشكيل CdS.....35
- الشكل (II - 3) : رسم تخطيطي يوضح المراحل المحتملة لآلية الهيدروكسيد.....36
- الشكل (II - 4) : ر-ت يوضح ظهور عناصر صغيرة من المادة المرسبة على الركيزة.....37
- الشكل (II - 5) : رسم تخطيطي يوضح بداية تشكل الغشاء على الركيزة.....37
- الشكل (III-2) : المنظومة العملية للترسيب بتقنية الحمام الكيميائي.....44
- الشكل (III-3) : ركائز زجاجية المستعملة في العمل التجريبي.....45
- الشكل (III-4) : عملية غسل وتحضير الشرائح.....45
- الشكل (III-5) : الأنواع الكيميائية المستعملة في التجربة.....46

- الشكل (III-6): يوضح لون محلول $CdSO_4$ قبل وأثناء وبعد إضافة الامونياك.....48
- الشكل (III - 7): تشطيف الشرائح بالماء المقطر وتجفيفها.....50
- الشكل (III - 8): رسم يوضح المستويات البلورية لقانون براغ.....51
- الشكل (III - 9): جهاز انعراج الأشعة السينية.....53
- الشكل (III - 10): مخطط وظيفي لجهاز الانعراج.....53
- الشكل (III - 11): مسار الأشعة داخل جهاز التحليل الطيفي.....56
- الشكل (III - 12): شكل الجهاز الطيفي (UV-VIS).....56
- الشكل (III - 13): يوضح كيفية اجاد E_g بيانيا.....58
- الشكل (IV - 1): أطياف XRD لأغشية Cds المرسبة.....64
- الشكل (IV - 2): تغير سمك الغشاء ومعدل الترسيب بدلالة الحرارة.....65
- الشكل (IV - 3): تغير الحجم الحبيبي بدلالة درجة الحرارة.....67
- الشكل (IV - 4): تغير المطاوعة المايكروية بدلالة درجة الحرارة.....68
- الشكل (IV - 5): تغير كثافة الانخلاعات بدلالة درجة الحرارة.....69
- الشكل (IV - 6): تغير نفاذية الأغشية المرسبة بدلالة درجة الحرارة.....70
- الشكل (IV - 7): منحنيات تغير $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ لأغشية المحضرة وفق تغير درجة الحرارة.....71
- الشكل (IV - 8): تغيرات الفجوة الطاقية و طاقة أورباخ حسب درجة الحرارة.....72

فهرس الجداول

- الجدول (I – 1): قيمة الفجوة الممنوعة وكثافة حاملات الشحنة.....8
- الجدول (I – 2) بعض أنصاف النواقل الأحادية والمركبة.....9
- الجدول (I – 3): بعض خصائص الفيزيائية للشالكوجينات.....18
- الجدول (I – 4): أهم الخواص الفيزيائية لمركبات المجموعة (VI-II).....19
- الجدول (I – 5): أهم الخواص الفيزيائية والكيميائية لعنصر الكاديوم.....20
- الجدول (I – 6): أهم الخواص الفيزيائية والكيميائية لعنصر الكبريتيد.....20
- الجدول (I – 7): الخواص الفيزيائية والكيميائية لمركب الكاديوم21
- الجدول (III-1): الشروط التجريبية المتبعة في عملية الترسيب.....49
- الجدول (IV-1): النتائج المتحصل عليها من أطيف XRD لثوابت الشبكة.....66
- الجدول (IV-2): النتائج المتحصل عليها حجم الحبيبي66
- الجدول (IV-3): قيم كثافة الانخلاعات والمطاوعة المايكروية.....68
- الجدول (IV-4): قيمة الفجوة الطاقية وطاقة أورباخ للأغشية المحضرة.....72

الرمز	الاسم	الوحدة
E_g	الفاصل الطاقوي	eV
E_F	طاقة فيرمي	eV
E_C	طاقة حزمة التوصيل	eV
E_V	طاقة حزمة التكافؤ	eV
E_U	طاقة اورباخ	eV
λ	طول موجة الأشعة السينية	\AA
d_{hkl}	المسافة بين المستويات البلورية	\AA
D	الحجم الحبيبي	\AA
M	الكتلة المولية	g.mol^{-1}
N	عدد المولات	Mol
m	الكتلة	G
θ	زاوية الانعراج الأشعة السينية	($^\circ$)
τ	النفادية	%
β	العرض عند منتصف القيمة العظمى	Rad
d	سمك الأغشية الرقيقة	Nm
I_t	شدة الضوء النافذ	Cd
I_0	شدة الضوء الساقط	Cd
δ	كثافة الانخلاعات	Lines/ $(\text{\AA})^2$
ε	مطاوعية المايكرونية	
a_{th}	ثابت الشبكة النظرية	\AA
a_{ex}	ثابت الشبكة التجريبي	\AA
α	معامل الامتصاص	\AA^{-1}
Hkl	قرائن ميلر	

فهرس الرموز والاختصارات

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 بتحويل فورييه	fourier- transform infrared spectroscopy	FTIR
الفوق بنفسجية	ultraviolet	UV
المرئية	visible	VIS
التحليل الطيفي للإلكترون الضوئي المنبعث بالأشعة السينية	X- ray Electro Photographic Spectroscopy	XRPS
اللجنة المشتركة لنظم انعراج المساحيق	Joint committee of Powder Diffraction standards.	JCPDS
العرض الكامل عند منصف القيمة العظمى	Full width at half maximum	FWHM

المقدمة العامة

اهتم العلماء منذ بداية القرن 19 للميلاد بدراسة خواص المواد نصف الناقل لما تمتاز به من مميزات وخصائص هامة، حيث تتأثر هذه المواد بالحرارة وبالبضوء وبوجود كميات ضئيلة من المواد الشائبة وبالمجال المغناطيسي. فحساسية أنصاف النواقل لهذه العوامل جعلت منها مادة بالغة الأهمية في التطبيقات الإلكترونية، لكن في البداية كانت هذه التطبيقات مقتصرة على صناعة المقاومات الضوئية عام 1886 [1]، الديود والترانزستور سنة 1964 [1]، الخلايا الشمسية... بعد ذلك أصبح مجال فيزياء أنصاف النواقل من أهم مجالات الفيزياء التطبيقية والذي مازال يتطور حتى دخل أغلب مجالات الحياة اليومية [2].

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

حاليا أصبحت المواد المرسبة على شكل أغشية رقيقة من أهم المواد 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 $1\mu\text{m}$ [5,4]، إذ ترسب على مواد مختلفة تعرف بالركائز [5]، (Substrates) من أهم هذه الركائز الزجاج، السليكون، المعادن... [6]. وتعتبر تقنية الأغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت وبشكل كبير في تطور دراسة أنصاف النواقل [7]. كما تعددت استخدامات الأغشية الرقيقة وتطبيقاتها، حيث سيطرت على أغلب الميادين العلمية والصناعية، نذكر منها على سبيل المثال "الإلكترونيات، الضوئيات... [7].

إن التطور الحاصل في مجال الأغشية الرقيقة أدى إلى تنوع البحوث الخاصة بدراسة الخواص المختلفة لهذه الأغشية. كما تعددت طرق تحضيرها، حيث تتميز كل طريقة بمميزات وخصوصيات تنفرد بها على باقي الطرق [7]. إن استخدام طرق مختلفة إنما هو من أجل الحصول على أغشية رقيقة ذات مواصفات مثيرة للاهتمام من نقاوة ودقة وسيطرة على سمك الغشاء وتجانسه وذلك من أجل الاستفادة المثلى منها من خلال استعمالها في مختلف الأجهزة العلمية. مما يتطلب عادة منظومة فعالة وأجهزة دقيقة ومعقدة قد تحتاج إلى تكاليف باهظة [3، 7]. وكل هذه الأمور أدت إلى البحث عن طرق ترسيب مميزة بحيث تكون فيها تكلفة التحضير أقل ما يمكن وبأجهزة أقل تعقيدا مع الحصول على أغشية بمواصفات مقبولة، ومن أهم هذه الطرق طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي، التي تتميز ببساطتها وبساطة الاجهزة المستخدمة فيها وجودة الأغشية المرسبة من خلالها. وبالإضافة الى ذلك كونها طريقة آمنة لا تحتاج لدرجة حرارة وضغط مرتفعين [8].

تاريخيا استعملت هذه الطريقة لأول مرة سنة 1869 حيث رسبت أغشية أنصاف نواقل مختلفة منها شالكوجينات الرصاص والممتلة في عناصر المجموعة (VI – IV) من الجدول الدوري للعناصر، مثل [8] ($PbTe, PbS$).

إن الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم (الذي هو قيد دراستنا) يعتبر من أهم الأغشية الرقيقة التي تنتمي الى المجموعة (VI-II). وذلك لامتلاكها مواصفات مهمة وخواص مرغوبة أهلتها لاحتلال منزلة متقدمة واهتمام كبير من طرف العديد من الباحثين [9]. لأغشية كبريتيد الكاديوم تطبيقات عديدة حيث تستعمل في الكثير من مجالات الصناعة ومن أهم استعمالاتها هو استعمالها كطبقة ناقلة (*window layer*) في الخلايا الشمسية وفي الصباغة الإلكترونية.

تحظى الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم المرسب بطريقة الحمام الكيميائي بأهمية كبيرة نظرا لامتلاكها مواصفات هامة وخواص مميزة، الشيء الذي شجعنا لاختيار هذا الموضوع وذلك بغية تحسين جودة هذه الأغشية المرسبة بالطريقة سالفة الذكر، وللتعرف أكثر على الخصائص البنيوية والضوئية لهذه الشرائح لاستغلالها الأمثل في مختلف التطبيقات الإلكترونية والضوئية وغيرها. ومن هنا يطرح التساؤل:

ما مدى تأثير ظروف التحضير (درجة الحرارة) على الخصائص البنيوية والضوئية لأغشية كبريتيد الكاديوم المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي؟

ومن أجل الإجابة على هذا التساؤل تم انجاز هذا العمل والذي تم تقسيمه الى أربعة فصول:

- **الفصل الأول:** يحتوي جزئين:
 - **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:** يحتوي جزئين:
 - **الجزء الأول:** يتضمن مفاهيم عامة حول الأغشية الرقيقة (تعريفها، خصائصها، طرق ترسيبها، تطبيقاتها).
 - **الجزء الثاني:** يتم فيه التركيز على طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي ومختلف آلياته.
- **الفصل الثالث:** وهو فصل تجريبي ينقسم إلى جزئين:
 - **جزء عملي:** حيث نشرح فيه التركيب التجريبي المقترح (والقيام به عمليا) والذي بواسطته رسبت أغشية CdS على ركائز زجاجية.
 - **طرق المعاينة:** يتطرق هذا الجزء إلى الآليات المختلفة والقوانين التي من شأنها تحديد الخصائص الضوئية والبلورية للأغشية المرسبة.

- **الفصل الرابع:.**
يهتم بدراسة وتفسير ومناقشة النتائج المتحصل عليها من العمل التجريبي المنجز مع ذكر أهم الاستنتاجات المنبثقة من هذا العمل وكذلك الأفاق المستقبلية للبحث في هذا الموضوع.

مراجع المقدمة العامة:

- [1] ح. على أحمد، ف. غالب، "نبائط أشباه الموصلات فيزياء وتقنية"، جامعة الموصل، الجمهورية العراقية، (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:

في هذا الفصل سنتطرق إلى جزئين مهمين في البحث ألا وهما أنصاف النواقل ومركب كبريتيد الكادميوم، فالجزء الأول خصص لشرح أهم المعارف التي يتوجب الإحاطة بها حول أنصاف النواقل من تعاريف وأنواعها... أما الجزء الثاني سيتم فيه التعرف على مركب Cds ودراسة طبيعته البنوية، وخصائصها الفيزيائية والضوئية..... وأهم تطبيقاته.

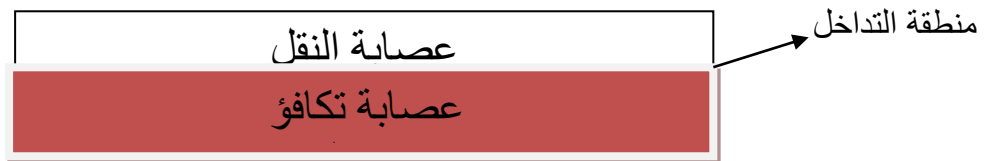
I – 1 أنصاف النواقل:

-1 I – 1 المقدمة:

يمكن تصنيف المواد الصلبة المتواجد في الطبيعة انطلاقا من قابليتها لنقل الكهرباء إلى ثلاث مجموعات وهي مواد ناقلة ومواد عازلة ومواد نصف ناقلة [1, 2]، وذلك من خلال الاعتماد على تركيب الحزم للمادة وكذلك على مقدار فجوة الطاقة الممنوعة (Eg) والتي تفصل بين حزمة النقل (CB) وحزمة التكافؤ (VB).

• مواد ناقلة:

ناقليتها الكهربائية جيدة جدا وتقع في المجال $[3][10^3 - 10^8]^{-1}(\Omega \cdot cm)$. حيث تحتوي هذه المواد على عدد كبير جدا من الإلكترونات الحرة مثل الفضة والنحاس.... وهذا راجع لتداخل حزمي النقل والتكافؤ، وعليه تختفي فجوة الطاقة الممنوعة أي لا يكون هناك فجوة طاقة ممنوعة [2]. كما هو موضح في الشكل (I-1-أ).



الشكل (I – 1 – أ) يوضح المنطقة الممنوعة في المواد الناقلة

• مواد عازلة:

ناقليتها ضعيفة جدا حيث تأخذ قيمها في المجال $[3][10^{-18} - 10^{-8}]^{-1}(\Omega \cdot cm)$. وهي المواد التي تكون الكتلونات التكافؤ فيها مربوطة ارتباطا وثيقا في الذرة، وبالتالي تكون لها فجوة طاقة ممنوعة كبيرة جدا تفوق (5 eV) وهذا ما يجعل انتقال الإلكترونات إلى حزمة التوصيل معدوما. كما هو موضح في الشكل (I – 1 – ب).



الشكل (I - 1 - ب) يوضح المنطقة الممنوعة في المواد العازلة

• مواد نصف ناقلة:

تقع ناقليتها بين المجموعتين السابقتين، أي في المجال [3] $[10^3 - 10^{-8}] (\Omega \cdot cm)^{-1}$. حيث تتعلق هذه القيمة بشكل كبير بتركيبية المادة ونوع وكمية الشوائب وبالإضافة إلى ذلك الشروط الخارجية من ضغط ودرجة حرارة [1]. ونتيجة لذلك تكون الفجوة الطاقية الممنوعة متغيرة نسبياً $(0 < E_g < 5eV)$ [6]. كما هو موضح في الشكل (I - 1 - ج)



الشكل (I - 1 - ج) يوضح المنطقة الممنوعة في أنصاف النواقل

I - 1 - 2 لمححة تاريخية لأنصاف النواقل:

أكتشف العالم الانجليزي ادوين هربرت هول ($E \cdot H \cdot Hall$) في سنة 1879م الفعل الكهروضوئي والذي ساهم بشكل كبير في تطور طرائق معاينة أنصاف النواقل [4]، حيث يسمح بتحديد كثافة حاملات الشحنة ونوعها والذي سمي فيما بعد باسمه. وفي سنة 1879م سيأتي العالم الانجليزي الآخر جوزيف جون طومسون (J.J.Thomson) باكتشاف الإلكترون

فأسهم في تطور الوصف النظري للتوصيل في المعادن. وبعد ثلاث سنوات من ذلك التاريخ وضع الفيزيائي درودج (P. Drude) نموذج يصف فيه النقل الكهربائي والحرارة للمواد الصلبة، مع ذلك كان من الممكن فقط وصف كمي لحاملات الشحنة في أنصاف النواقل [5]. وفي عام 1926م وضع العالم بلانك نظرية ميكانيك الكم، والتي حملت اسمه فيما بعد والتي تصف الدالة الموجة للإلكترونات مع مراعات البنية البلورية للجسم الصلب [5].

وفي سنة 1931م تم اكتشاف مهم من طرف العالم ويلسن (A.H.Wilson) والذي أثبت أن أنصاف النواقل هي عوازل بفجوة طاقة ضعيفة، حيث أن فجوة الطاقة مهمة لفهم أنصاف النواقل والعوازل في المجالات الكهربائية الكبيرة [5]. ليتوج هذا الاكتشاف بصنع أول ترانزستور خلال 1947م من قبل كل من براد (J.Bardeen) وبراتان (W.H.Brattain) وشوكلي (w.b.Shckley) [5, 8]. حيث استخدمت مادة الجرمانيوم في تصنيعه، وعندها فتح المجال لتطور عدة معدات وأجهزة باستخدام المواد النصف ناقلة [8]. حيث هيمنت حينها مادة السيلكون (Si) على إنتاج الترانزستورات والدارات 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 1954م لتصبح بذلك أنصاف النواقل من أهم المواد المستعملة لتصنيع الأجهزة الإلكترونية والالكترونوضوئية.

I – 1 – 3 أنصاف النواقل:

أنصاف النواقل (Semi-Conducators) أجسام صلبة ذات ناقلية كهربائية تقع ما بين المعادن الناقلة للكهرباء والعوازل، وناقليتها للكهرباء تختلف اختلافا كبيرا من جسم إلى آخر. وهذا التعريف غير كامل، ما يميز حقا المعادن من أنصاف النواقل وهو ارتباط الناقلية بدرجة الحرارة، في حين أن المعادن تحتفظ بناقليتها حتى في درجات حرارة منخفضة [5]، أما أنصاف النواقل تتحول الى عوازل في درجات حرارة منخفضة جدا [3, 5]. ويرتبط هذا التصنيف ارتباطا مباشرا بوجود فجوة بين الحالات المشغولة والخالية [5]. أي وجود فجوة طاقة في العوازل وأنصاف النواقل وعدم وجودها في النواقل. حيث يظهر الجدول (1.1) تصنيف المواد في الطبيعة وفق الفجوة الطاقة.

نوع الجسم الصلب	E_g (eV)	$n(cm^{-3})$
معادن	0	10^{22}
أنصاف النواقل	$0 < E_g < 5$	$< 10^{17}$
عوازل	$E_g \geq 5$	$\ll 1$

الجدول (1 – I): قيمة الفجوة الممنوعة وكثافة حاملات الشحنة [5].

وبصفة خاصة قيمة فجوة الطاقة التي تفرق بين المواد الناقلة والمواد العازلة ليست محددة بدقة [5]. على سبيل المثال الألماس أعتبر لمدة طويلة عازل لكن اليوم يمكن أن يحضر بطريقة معينة بحيث يكون له خواص أنصاف النواقل عند درجة حرارة الغرفة، التمايز الأهم بين هاتين الجملتين ينبع تاريخيا من اختلاف ناقليتهما عند درجة حرارة الغرفة. رغم أن العوازل عند درجة حرارة الغرفة يمكن أن تصبح نصف ناقل عند درجة حرارة عالية [5].

إمكانية أخرى لتعريف أنصاف النواقل والتي تتعلق بالفجوة الطاقية، من خلال تركيز حاملات الشحنة. فالمعادن تمتلك كثافة حاملات شحنة كبيرة نسبيا بينما أنصاف النواقل تبدي كثافة حاملات شحنة متواضعة بينما العوازل تملك حاملات شحنة مهمة [5]. قيم كثافة حاملات الشحنة لمختلف هاته المواد الصلبة تم تجميعها في الجدول (I – 1).

إن الكثافة المدرجة هي قيم جوهرية بمعنى من أجل مواد نقية، رغم أن أنصاف النواقل الحقيقية (المطعمة) دائما ما تحتوي على بعض الشوائب التي يمكن أن تتفاعل كمطعمات تقود إلى قيم أكبر لحاملات الشحنة من تلك النقية. ونخلص مما سبق أن نصف الناقل هو جسم صلب بفجوة طاقية محدودة مما يؤدي الى ناقلية متوسطة وكذلك بالنسبة إلى كثافة الحاملات عند درجة حرارة الغرفة بحيث يمكن تغيير كثافة حاملات الشحنة عن طريق عملية التطعيم [5].

وتجدر الإشارة هنا أن أنصاف النواقل تنقسم إلى نوعين بسيط ومركب:

- ✓ أنصاف النواقل البسيطة هي عبارة عن عناصر العمود الرابع (IV) من الجدول الدوري كما هو موضح في الجدول (I – 2) .
- ✓ أنصاف النواقل المركبة فهي ناتجة عن ارتباط عناصر من مجموعات مختلفة على سبيل المثال العمود II مع عناصر العمود VI لينتج بذلك مركب ثنائي II-VI وهناك مركبات ثنائية أخرى نذكر على سبيل المثال V-VI. و III-V..... وهناك مركبات ثلاثية وحتى رباعية [5]. الجدول (I-2) يوضح بعض منها.

أنصاف نواقل رباعية	أنصاف نواقل ثلاثية	أنصاف نواقل ثنائية				أنصاف نواقل IVنقية
		V-VI	II-VI	III-V	IV-IV	
$Al_xGa_{1-x}As_ySb_{1-y}$	$Al_xGa_{1-x}As$	PbS PbTe	ZnO ZnS ZnSe ZnTe CdO CdS	ALP GaN ALAS GaP ALSb	Sic GeSi	C Si Ge
	$GaAs_yP_{1-y}$					
	$Cd_xHg_{1-x}Te$					

الجدول (I – 2) بعض أنصاف النواقل الأحادية والمركبة [6].

1.1.I 4 خصائص أنصاف النواقل:

إن أنصاف النواقل عازلة عند درجات حرارة منخفضة وموصلة عند درجات حرارة مرتفعة، حيث تملك عدد من الخصائص نذكر منها:

- تمتلك مقاومة ذات معامل حراري سالب
- تمتلك نوعان من حاملات الشحنة وهي الالكترونات والفجوات خلافا لما هو عليه في المواد الصلبة.
- مستوى فيرمي يكون عند منتصف الفجوة الطاقية في نصف الناقل النقي (الذاتي).
- تؤدي الشوائب دورا كبيرا في تقليل المقاومة الكهربائية لشبه الموصل.
- لها قدرة كهرو حرارية عالية بالمقارنة مع التي تنتجها المعادن.
- حساسة للضوء، أي أن مقاومة شبه موصل تتغير عند التعرض لضوء ذي طول موجي مؤثر.

I – 1- 5 أنواع أنصاف النواقل :

I – 1- 5- 1 أنواع أنصاف النقية :

أنصاف النواقل النقية هي أنصاف نواقل خالية من الشوائب حيث تكون فيها حزمة التكافؤ مملوءة تماما عكس حزمة النقل التي تكون فارغة كليا عند درجة حرارة الصفر المطلق. ولهذا تعد عازلة عند هذه الدرجة، وعند رفع درجة حرارة هذه المادة فإن عدد من الكترولونات حزمة التكافؤ تكتسب طاقة حيث تنتقل بها الى حزمة النقل تاركة ورائها فجوات. وتكون عندها جاهزة للتوصيل الكهربائي عندما يسلب عليها مجال كهربائي.

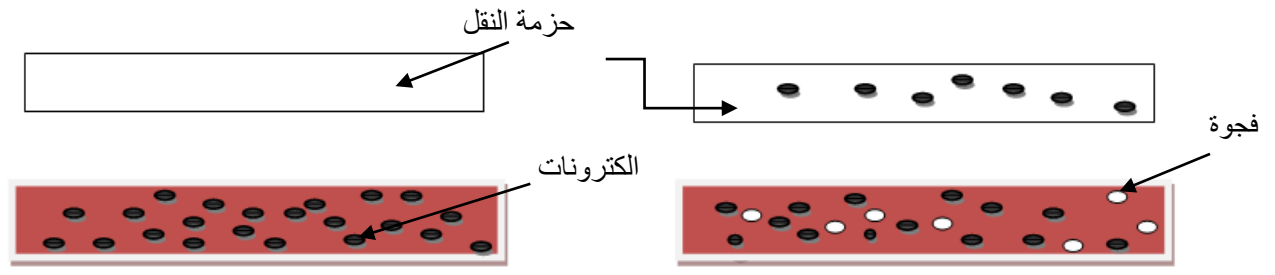
يقع مستوى فيرمي في منتصف الفجوة الطاقية الممنوعة عند درجة حرارة الصفر المطلق كما هو موضح في المعادلة (1 – I).

$$E_f = (E_C + E_V)/2 \dots \dots \dots (1 - I)$$

E_f : طاقة مستوى فيرمي (eV)

E_C : طاقة أسفل مستوى حزمة النقل (eV)

E_V : طاقة أعلى مستوى حزمة التكافؤ (eV)



2

الشكل (I - 2): نصف ناقل نقي عند صفر المطلق 1 وبعد ارتفاع درجة حرارته 2

I - 1 - 5 - 2 أنصاف نواقل غير نقية:

تنتج أنصاف النواقل غير النقية عند إضافة شوائب للمادة النصف ناقلة النقية بنسب قليلة ومحدودة والتي تسمى عملية التطعيم وذلك من أجل تعديل بعض خواصها الكهربائية حيث تعمل هذه الشوائب على خلق مستويات طاقة موضعية جديدة في الفجوة الممنوعة لنصف الناقل النقي [6]. حيث تؤدي هذه العملية إلى زيادة نوع واحد من حاملات الشحنة وذلك حسب الشائبة [7]. حيث تنتج عملية التطعيم نوعين من أنصاف النواقل المطعمة. نصف ناقل من نوع N ونصف ناقل من نوع P.

نصف ناقل من نوع N حاملات الشحنة الأقلية هي الفجوات، أما حاملات الشحنة الغالبة هي الإلكترونات حيث يتم الحصول على هذا النوع بإضافة الشوائب المانحة الخماسية التكافؤ مثل الفسفور P والانتوان Sb إلى النصف الناقل النقي Si أو Ga.....

ونصف الناقل من نوع p يكون العكس، ففي هذه الحالة يكون التطعيم بإضافة الشوائب ثلاثية التكافؤ إلى النصف الناقل النقي وتسمى شوائب مستقبلية مثل البور B والغاليوم Ga.

أما بالنسبة لمستوى فيرمي يكون في نصف ناقل من نوع N قريب من حزمة النقل وأما في النصف الناقل من نوع P يكون قريب من حزمة التكافؤ [7,8].

E_V : طاقة أعلى مستوى حزمة التكافؤ



الشكل (I - 3): يظهر مستوى فيرمي في نصف ناقل نقي ونصف ناقل غير نقي

I - 1 - 6 البنية البلورية لأنصاف النواقل:

تصنف أنصاف النواقل الى نوعين وهذا حسب تركيب الذرات أو تركيبها البلوري:

I - 1 - 6 - 1 أنصاف النواقل البلورية:

تترسب ذرات المادة الصلبة على شكل صفوف منتظمة، وتمتلك صفة الترتيب الدوري داخل الشكل الهندسي ويكون البعد بين الذرات متساوي وتنقسم إلى قسمين:

• أنصاف نواقل أحادية التبلور:

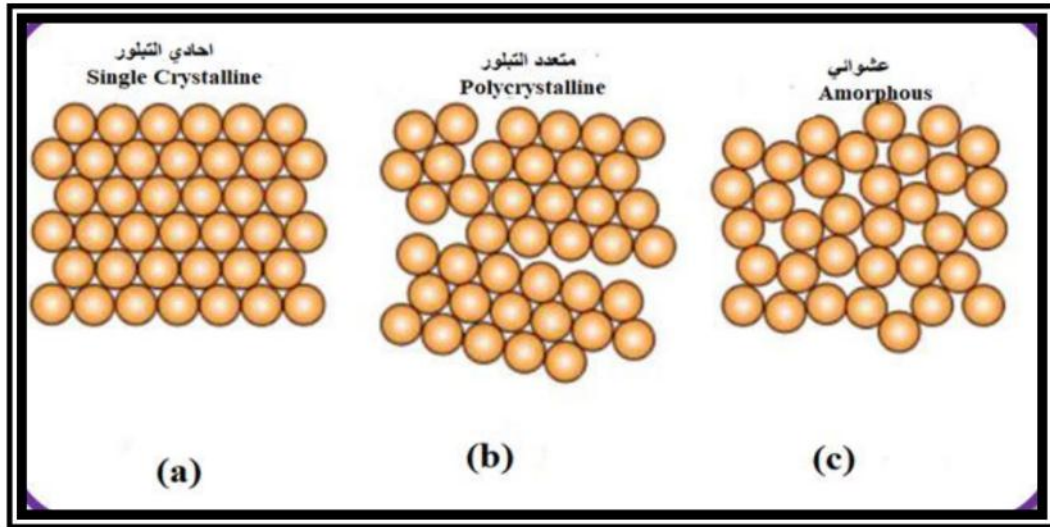
تتصف ذرات هذه المواد بترتيبها في الفراغ، بحيث تشكل نمطا هندسيا دوريا فيكون ترتيبها البلوري ناتجا عن تكرار وحدة الخليفة بأبعادها الثلاثية أي أن تركيبها يكون بنظام المدى الطويل فيكون تشكيلها بأقل طاقة داخلية حرة لمنظومة الذرات كما في الشكل (I - 4 - a).

• أنصاف نواقل متعددة التبلور:

هي المواد التي يمتد فيها النمط الهندسي لمدى متوسط فلا يشغل كل الأجزاء المادة حيث يتوقف عند حدود داخل المادة مكونة تجمعات متبلورة وتفصل بينها حدود تدعى الحدود الحبيبية وكل حبيبة تتكون من آلاف من الوحدات الخلايا كما هو موضح في الشكل (I - 4 - b).

I - 1 - 6 - 2 أنصاف النواقل لابلورية:

يمتاز تركيب هذه المواد بترتيب دوري قصير المدى، حيث أن الترتيب الذري في أي جزء من المادة لا يشبه الذي يليه وبالتالي تكون غير مستقرة ترموديناميكيا، أي تتحول إلى مادة متبلورة عند زوال العوامل التي تجعل تركيبها عشوائيا [10,9]. كما تمتاز هذه المواد بانها متماثلة الخواص الاتجاهية وبالتالي لا يظهر للاتجاه أي تأثير على الخواص [11]. وهي ممثلة في الشكل (I - 4 - c).



الشكل (I - 4): تركيب المواد حسب ترتيب ذراتها [12].

إن فحص المواد الأحادية التبلور باستعمال حيود الأشعة السينية لنموذج المحضر يظهر من المادة يظهر على هيئة نقاط مضيئة ومتعددة التبلور على هيئة حلقات متداخلة مع بعضها ومتركة المركز أما العشوائية فتظهر على شكل هالات عريضة وضعيفة الإضاءة وعندها يمكن التكهن بترتيب المادة إذا كانت بلورية أحادية التبلور أو متعددة أو عشوائية التركيبان حيود الأشعة يمكننا من تحديد طبيعة المادة أحادية التبلور، متعددة التبلور أو لا بلورية (عشوائية).

I - 1 - 7 التبلور النانوي لأغشية أنصاف النواقل:

أنصاف النواقل نانوية التبلور هي مساحات صغيرة ذات سمك يقع في المجال (1-10)nm ومن بين المواد نصف ناقلة التقليدية: ZnS, CdS, PbS حيث تظهر خصائص فيزيائية مختلفة عن تلك التي تلاحظ في المواد النصف ناقلة الصلبة الكتلية، تنشأ هذه الاختلافات أساساً عن تأثير الحصر الكمي. حيث أن 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 [13 - 14].

في حالة البلورات النانوية فإن الإلكترونات والفجوات لديها مساحة محدودة للتحرك وتكون ضمن قيم محددة من الطاقة ونتيجة لذلك يتم تقسيم حزمة التوصيل وحزمة 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 [15].

I - 1 - 8 الإنتقالات الإلكترونية لأنصاف النواقل:

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

I - 1 - 8 - 1 الانتقالات الإلكترونية المباشرة:

يكون فيها قعر حزمة التوصيل وقمة حزمة التكافؤ في الفضاء الموجه عند نفس النقطة أي أن $\Delta K = 0$ وفي هذه الحالة سوف يظهر الامتصاص عند $h\nu = E_g$. هناك نوعين من الإنتقالات المباشرة:

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

*معامل الامتصاص (α) لهذا النوع من الإنتقالات يمكن حسابه من المعادلة [15].

$$\alpha h\nu = \beta_0 (h\nu - E_g^{opt})^r \dots \dots \dots (2 - I)$$

حيث:

α : معامل الامتصاص

β_0 : ثابت يعتمد على طبيعة المادة

$h\nu$: طاقة الفوتون بوحدة (eV)

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

- إذا كان الانتقال المباشر مسموح فإن قيمة المعامل الأسي $r = \frac{1}{2}$
- إذا كان الانتقال المباشر ممنوع فإن قيمة المعامل الأسي $r = \frac{3}{2}$

I - 1 - 8 - 2 الإنتقالات الإلكترونية غير المباشرة:

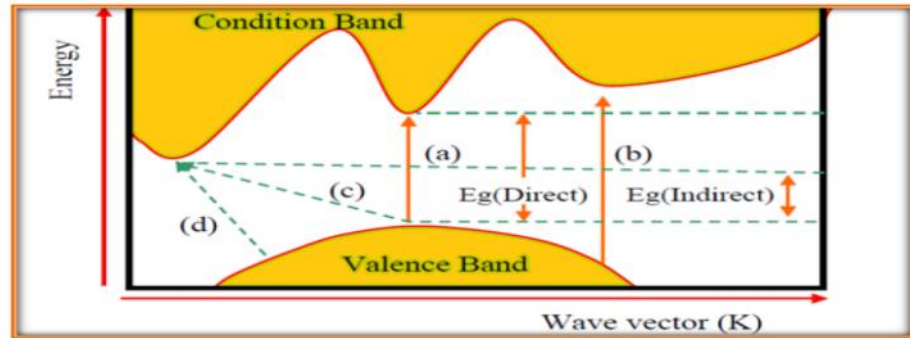
في هذا النوع من الإنتقالات يكون قعر حزمة التوصيل وقمة حزمة التكافؤ في نقاط مختلفة في الفضاء، وهذا النوع من الإنتقالات يحدث بمساعدة فوتون وذلك من أجل حفظ الدفع الخطي الناتج من تغيير متجه الموجة الإلكترونية وهناك نوعان من الانتقال الإلكتروني غير مباشرة.

- عندما يكون الإنتقالات بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة من حزمة التوصيل الموجودة في نقاط مختلفة لفضاء يسمى الانتقال غير مباشر المسموح.
 - عندما يكون الإنتقالات بين نقاط مجاورة لأعلى نقطة وأوطأها في حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل على الترتيب يسمى الانتقال غير المباشر الممنوع.
- *معامل الامتصاص هذا النوع من الإنتقالات يمكن الحصول عليه من المعادلة [17].

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

حيث:

- E_{ph} : هي طاقة الفوتون
- $r = 2$: في حالة الإنتقالات غير المباشرة المسموح
- $r = 3$: في حالة الإنتقالات غير المباشرة الممنوعة
- (+) في حالة امتصاص الفوتون
- (-) في حالة انبعاث فوتون



الشكل (I - 5): الإنتقالات الإلكترونية في أنصاف النواقل [17].

- (a) انتقالات مباشرة مسموح
- (b) انتقالات مباشرة ممنوع
- (c) انتقالات غير مباشرة مسموح
- (d) انتقالات غير مباشرة ممنوع

I - 1 - 9 الخواص البصرية لأنصاف النواقل:

أن الخواص البصرية لأنصاف النواقل تعطي كثيرا من المعلومات عن نوع الإنتقالات الإلكترونية التي تحدث في المادة بالإضافة إلى ترتيب حزمة الطاقة وكذلك تصف الخصائص التي تحدد تفاعل الضوء مع المادة.

I – 1 – 9 – 1- الامتصاصية (A):

تعرف بأنها النسبة بين شدة الإشعاع الممتص (I_A) إلى شدة الإشعاع الساقط (I_0). وهي مقدار دون وحدة وتعطى بالعلاقة [18].

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

I – 1 – 9 – 2- الانعكاسية (R):

تعرف بأنها النسبة بين شدة الإشعاع المنعكس (I_R) عن الغشاء إلى الشدة الأصلية للإشعاع الساقط عليه (I_0). وتعطى بالعلاقة [18].

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

I – 1 – 9 – 3- الانعكاسية (T):

تعرف بأنها النسبة بين الإشعاع النافذ عبر الغشاء (I_T) إلى الشدة الأصلية للإشعاع الساقط عليه (I_0). وتعطى بالعلاقة [19].

$$T = \frac{I_T}{I_0} \dots \dots \dots (6 - I)$$

*تعتمد النفاذية على عدة عوامل منها سمك الغشاء، درجة الحرارة. وترتبط النفاذية T بالامتصاص A والانعكاسية R بالعلاقة [19].

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

I – 1 – 9 – 4- الثوابت البصرية:

حيث تشمل الثوابت البصرية مجموعة من المعاملات وهي:

I – 1 – 9 – 1- 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 الإنتقالات الإلكترونية أن كانت مباشرة أو غير مباشرة من المعادلة [20].

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

حيث:

- I_0 : شدة الإشعاع الساقط على السطح
- I : شدة الإشعاع النافذ من الغشاء
- α : معامل الامتصاص
- d : سمك الغشاء

I – 1 – 9 – 4-2 معامل الخمول K:

يمثل معامل الخمول K ما تمتصه المادة من طاقة فوتونات الإشعاع الساقط عليها ويرتبط معامل الخمول بمعامل الامتصاص بالمعادلة [21].

$$K = \frac{a\lambda}{4\pi} \dots \dots \dots (9 - I)$$

I – 1 – 9 – 4-3 معامل الكسار n:

يعرف على أنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ C إلى سرعته في الوسط V وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد ويعبر عنه بالمعادلة [22].

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

*يمكن إهمال معامل الخمول K لصغر قيمته فتصبح المعادلة (10 - I). كالتالي:

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

I – 1 – 9 – 4-4 الفجوة الطاقية E_g :

تتغير الفجوة الطاقية البصرية تبعا لدرجة حرارة T حيث تزداد الفجوة الطاقية في بعض أنصاف النواقل وفي حين تنقص في بعضها الآخر، فجوة الطاقة لشبه الموصل النقي لا تكون خالية تماما حيث توجد فيها مستويات موضعية ناتجة عن عيوب تركيبية [23].

I – 2 الشالكوجين وشالكوجينات الكادميوم:

I – 2 – 1 الشالكوجين:

أقترح مصطلح شالكوجين (chalcogen) من قبل فيتشر (Warner Fisher) عام 1930 من جامعة هانوفر والذي يشير إلى العناصر الستة للمجموعة السادسة عشر من الجدول الدوري للعناصر وهي: الأكسجين (O)، الكبريت (S)، السيلينيوم (Se)، التيلوريوم (Te)، البولونيوم (Po).

وقد أوصى ريمي (Heinchrmy) بالاستخدام الرسمي لهذا المصطلح عام 1938 بعد موافقة لجنة الاتحاد الدولية للكيمياء غير عضوية [24] IUPAC.

إن الشالكوجين له القدرة على التقاط إلكترونين أو تشكيل زوج من الروابط التساهمية للحصول على طبقة مشبعة. وهذا يرقى إلى هيكلها الإلكتروني والذي يملك التكافؤ من نوع:

$ns^2(n-1)d^{10}np^4$ أو ns^2np^4 . والجدول أدناه يعطي بعض الخصائص الفيزيائية للشالكوجينات:

o	Se	Te	S	الخواص الفيزيائية
8	34	52	16	العدد الذري
15.9994	78.96	12.011	32.06	الوزن الذري (g/mol)
1.429	2.33	2.62	2.62	الكثافة
//	سداسية	سداسية	معينة	البنية
//	$a = 4.335$ $c = 4.72 - 4.949$	$a = 4.457$ $c = 5.929$	//	ثابت الشبكة A°
50.53	958	722.65	388.6	درجة الانصهار K

الجدول (I – 3): بعض خصائص الفيزيائية للشالكوجينات [24].

I – 2 – 2 شالكوجينات الكادميوم:

إن من أهم أنصاف النواقل الثنائية مركبات المجموعة (VI-II) من الجدول الدوري للعناصر، والتي تتكون من المعادن المجموعة II وهي الزنك Zn، الكادميوم Cd، الزئبق Hg والمجموعة الشالكوجينات وهي المجموعة VI من الجدول الدوري للعناصر وهي الأكسجين (O)، الكبريت (S)، السيلينيوم (Se)، التيلوريوم (Te)، البولونيوم (Po).

ومن بين أنصاف النواقل الثنائية نذكر على سبيل المثال: ZnO; ZnS ; ZnSe ; CdO; CdS; CdTe; [25].

تمتاز هذه المركبات بامتلاك معظمها فجوات طاقة مباشرة تمتد من المنطقة فوق البنفسجية لتصل الى المنطقة تحت الحمراء [26]. ولها تركيبين بلوريين وهما سداسي (Hexagonal) من نوع (Wurtz ite) أو مكعبه (Cubic) من نوع مشبك الزنك (Zinc blende) [25،27].

ومن بين أهم الخواص الفيزيائية لهذه المواد موضحة في الجدول (4-1):

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	2.52	CdS
1258	1.75	2.62	CdSe
1098	1.51	2.79	CdTe

الجدول (4 – I): أهم الخواص الفيزيائية لمركبات المجموعة (VI-II) [28].

I – 2 – 3 مركب كبريتيد الكاديوم CdS:

I – 2 – 3 – 1 الكاديوم Cd:

I – 2 – 3 – 1 - 1 لمحة تاريخية:

الكاديوم اسم لاتيني كادمية (Cadmia) واليوناني كالامين (calamine) أي كربونات الزنك. أكتشف 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 الى أن تم عزل الكاديوم [29].

I – 2 – 3 – 1 - 2 خواص الكاديوم:

إن الكاديوم معدن فضي مائل للبياض ويفقد بريقه بالهواء الرطب ويصدأ بسرعة لما يتعرض لـ NH_3 او SO_2 الرطب. تعتبر هيدروكسيدات الكاديوم غير قابلة للانحلال في ماءات الصوديوم وهو مركب غير قابل للاحتراق. يتفاعل الكاديوم الساخن مع الهالوجين (الفسفور، السيليبيوم، الكبريت) [29].

تكافؤ الكاديوم (+2) ويعد كبريتيد الكاديوم (CdS) الأكثر انتشارا كما يمكن أن توجد بعض مركبات الكاديوم بتكافؤ (+1)[29].

نوجز أهم خصائص الكاديوم في الجدول التالي:

الخاصية	القيمة
العدد الذري	48
الحالة الفيزيائية	كتلة معدنية طرية
اللون	أبيض مائل للزرقة -رمادي
الكتلة الحجمية	8.6g/cm^3
الكتلة المولية	112.41g/mol
درجة الغليان	$765(\text{c}^\circ)$
البنية البلورية	سداسية
نصف القطر الذري	2.89\AA

الجدول (I – 5): أهم الخواص الفيزيائية والكيميائية لعنصر الكاديوم [25 – 29 – 30] .

I – 2 – 4 كبريتيد S:

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 (الثوريا أو ثنائي ميثيل ثيوريا أو ثيوسيتاميد أو ثيوسلفات) [31].

*نلخص أهم خواص الكيميائية والفيزيائية لعنصر الكبريتيد في الجدول (I – 6).

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

الجدول (I – 6): أهم الخواص الفيزيائية والكيميائية لعنصر الكبريتيد [25 – 30] .

I – 2 – 5 كبريتيد الكاديوم CdS:

I – 2 – 5-1 لمحة تاريخية:

أجريت عدة بحوث حول كبريتيد الكاديوم وهو على شكل غشاء رقيق، حيث استفادت منه العديد من التطبيقات المهمة. درس كل من الباحثان كوك وشيرسي سنة 1980 الخواص الضوئية لأغشية كبريتيد الكاديوم حيث قاما بحساب كل من الانعكاسية والنفذية وتم تحضير هذه الأغشية بطريقة التبخير الحراري بالفراغ على ركائز سيليكونية منصهرة، وبعد سنة من ذلك درس الباحثان chow.kwok الخواص الإلكترونية والبنوية لأغشية CdS المحضرة بالرش الكيميائي. حيث تم انطلاقاً من هذه الأغشية صناعة الخلايا الشمسية فقد لوحظ من هذه الدراسة أن درجة حرارة القاعدة لها دور كبير في تحديد التركيب الحبيبي وخواص انتقال حاملات الشحنة [30].

I – 2 – 5-2 الخواص الفيزيائية لكبريتيد الكاديوم:

كبريتيد الكاديوم مادة نصف ناقلة، تتكون من عناصر المجموعة (VI-II) من الجدول الدوري. الروابط التي تربط بين ايونات الكبريت والكاديوم هي روابط تساهمية ناتجة عن اشتراك إلكترونين بين الكاديوم والكبريت [26 – 33 – 32].

*أهم الخواص الفيزيائية والكيميائية لهذا المركب محددة في الجدول التالي:

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

الجدول (I – 7): الخواص الفيزيائية والكيميائية لمركب الكاديوم [25 – 29 – 31].

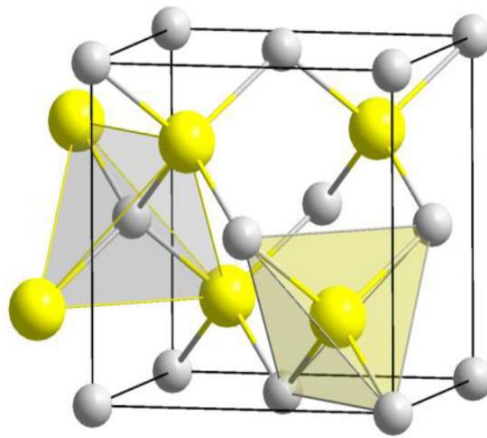
I – 2 – 5 – 3 الخواص البنيوية لكبريتيد الكاديوم:

إن التركيب البنيوي لمركب كبريتيد الكاديوم أما سداسيا من نوع wurtzite وهذا النوع هو الأكثر استقرارا في درجات الحرارة العالية، اما مكعب من نوع المشبك الزنك او مختلط ويمكن الحصول عليه عن طريق درجة المعالجة الحرارية [34].

• البنية المكعبة (مشبك الزنك):

يمكن أن يتواجد كبريتيد الكاديوم على هيئة بنية بلورية مكعبة متمركزة الأوجه (CFC)

[35 – 36]، حيث يحاط كل أيون كبريت بأربعة أيونات كاديوم وبمسافة متساوية مشكلا بذلك هيكل رباعيا منتظما مركزه أيون الكبريت [35 – 37]. ونفس الشيء بالنسبة للكاديوم، تحتوي الخلية الواحدة 8 ذرات (4 من Cd و 4 من S) حيث تحتل ذرات الكبريت الاربعة المواقع التالية $(0,0,0)$ و $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ و $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ و $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ أما ذرات الكاديوم $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ و $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ و $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ و $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ حيث يقدر ثابت الشبكة بـ $a = 5.811 \text{ \AA}$ [38] وهي ممثلة في الشكل المقابل [39].



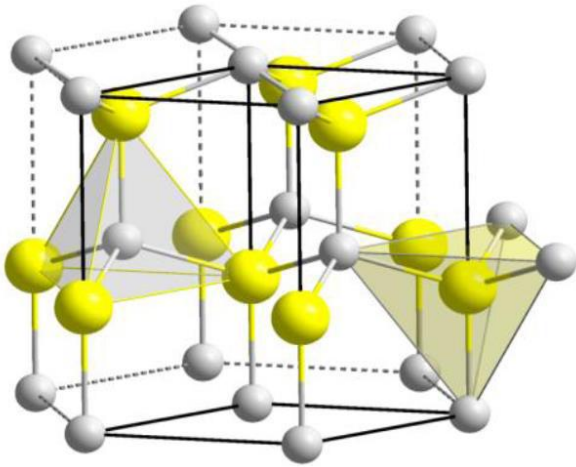
الشكل (I – 6) : البنية المكعبة

• البنية السداسية:

من الممكن كذلك أن يتواجد مركب CdS على هيئة بنية سداسية، حيث تتكون كل خلية من جزيئي CdS ذرتا Cd تحتلان الإحداثيات $(0,0,0)$ و $(\frac{1}{2}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3})$.

ذرتا S تحتلان الإحداثيات $(0,0,4)$ و $(\frac{U+1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{3}{8})$. حيث $U \approx \frac{3}{8}$.

وترتبط كل ذرة من Cd مع أربع ذرات S متموضعة في قمة رباعي الأسطح. والشكل الموالي يمثل هذه البنية [40].



الشكل (I - 7): البنية السداسية

• البنية المختلطة:

إذا كانت الطاقة اللازمة لتكوين إحدى البنيتين السابقتين متقاربة عندها تظهر البنية المختلطة [41]. عادة نتحصل على هذه البنية عندما يكون زمن الترسيب 30 دقيقة [26، 42].

I - 2 - 5 - 4 الخواص الضوئية:

تمتلك أغشية كبريتيد الكادميوم مجموعة من الخواص مذكر منها:

- فجوة طاقة مباشرة [43].
- توصيل ضوئي عالي [37، 43].
- يقدر عرض الحزمة الطاقية بالنسبة للبنية المكعبة 2.4eV
- لها امتصاص عند أطوال موجية المرئية القصيرة
- نافذة لأطوال موجية مرئية طويلة

I - 2 - 6 تطبيقات الأغشية الرقيقة من CdS:

نظرا لما يمتلكه كبريتيد الكادميوم من خصائص فيزيائية متميزة مثل النفاذية الجيدة والفجوة الطاقية الواسعة جعلته من المواد الأكثر استخداما في الإلكترونيات الضوئية كطبقة رقيقة. أستعمل أساسا في صناعة الإلكترونيات مثل الترنزستورات وفي المجال الإلكترونيات الضوئية مثل الثنائيات المضيئة والكواشف الضوئية وتصنيع الخلايا الشمسية [44].

خلاصة الفصل:

تم في هذا الجزء التعرف على أنصاف النواقل ومميزاتها وأنواعها والبنية البلورية، كما تم التعرف خصائص مركب كبريتيد الكاديوم وكذلك بعض تطبيقاته.

سيتم في الفصل الموالي التعرف على الأغشية الرقيقة وطرق وآليات ترسيبها وتطبيقاتها مع تقديم شرح مفصل لطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي لمركب Cds المعتمد في دراستنا هذه.

مراجع الفصل الأول:

- [1] ف. ك. تقال، "مقدمة في الفيزياء أشباه الموصلات"، ديوان المطبوعات الجامعية، الاردن، ص، 14-8، (1992).
- [2] م. قعقع، "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 University. Arabic Version, Mousal, (1990).
- [4] ك.ي. محمد و م.ص. السبكي، "الطاقة الكهروشمسية"، 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-conductor physics", pulishing Moscow, Moscow, P.16-331, (1978).
- [7] B. G. STREETMAN and S. BANERJEE, "Solid state electronic devices"prentice hall, new jersey, (2000)
- [8] ر. ك. الحكيم، ع. خ. حسين، "أسس الهندسة الإلكترونية"، مطبعة وزارة التعليم العالي، الجمهورية العربية السورية، (1980).
- [9] R. A. Smith, " Semiconductor, Cambridge press 2nd ed, pp, (1987).
- [10] W. Liu , C. Jin, L. Yao, W. Cai, C. Jion , and X. li, " chemistry Letters", Vol.33, P. 228- 229, (2004)
- [11] C. Kittel, "Introduction to solid state physics", 6th Edition, Wiley, (1986).
- [12] S. O. Kasap, "Principles of Electronic Materials and Devices", McGraw – Hill, New York, (2000).
- [13] M. J. Seong, O.L.Micic, A. J. Nozik and A. Mascarenhas, "Applied Physics Letters", Vol. 82 (2) pp.185-187, (2003).

- [14]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).
- [15] W. Liu, C. Jin, L. Yao, W. Cai, C. Jion, and X. Li, " chemistry Letters", Vol.33, P. 228- 229, (2004).
- [16] C. Kittel, "Introduction to solid state physics", 6th Edition, Wiley, (1986).
- [17] S. O. Kasap, "principles of Electronic Materials and Devices", McGraw – Hill
- [18]B. Saporal and C. Herman, " physics of Semiconductors", SpringerVerlag, New York, Inc,(1995).
- [19]W. D. Callister, "Fundamentals of Materials Science and Engineering" Book,(2001).
- [20]A .N. Donald, "Semiconductors physics and devices" Irwin USA, (1992).
- [21] شيماء جبار عبد الرزاق، "دراسة الخواص البصرية أشباه الموصلات جديدة محضرة من مواد بلوري سائلة وبعض معقداتها"، رسالة ماجستير، جامعة بابل، الجمهورية العراقية، (2003).
- [22] ح. غازيلازم، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية أكسيد الكاديوم المشوبة بأكسيد الفضة"، رسالة ماجستير، جامعة المستنصرية، الجمهورية العراقية، (2003).
- [23]N. T. Sura, "Study the Structural, optical and electrical properties of Indiumdoped Tin oxide thin films deposited by thermal evaporation ", M. Sc. Thesis, kufaUniversity, (2017).
- [24]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).

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

[26] ف.ح.خليل، أ.طهوسوج.قاسم، تحضير و دراسة الخواص التركيبية للأغشية الرقيقة
 CdS و CdT_e ، مجلة البصرة للعلوم، المجلد 26، العدد، 1، ص. 28-37، الجمهورية العراقية،
(2012).

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

[28]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).

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

[30] S. HARIÉCH, "Elabortion et caractérisation des couches minces de sulfure
de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)", M.Sc. Thèse,
UniversitéMentouri-Constantie, Algeria, P.39-51, (2009).

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

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

[33] H. L. Pushpalatha, S. Bellappa, T. L. Arayanaswamy and R. Ganesha,
Structural and optical properties of CdS thin film obtained by chemical

Bathdeposition and effect of annealing, Indian Journal of pure and Applied physics, vol 52, P.545-549, (2014).

المراجع

- [34] D. LICOT, M. FROMENT, H. CACKINE and D.M. KOLB, "Advanced in electrochemical science and engineering", John Wiley Sons, New York, P.165, (1999).
- [35] C. KITTEL, "Introduction to solid state physics", 6th edition , p.25-27, (1976).
- [36] S. MSZE, "physics of semiconductor devices", John wiely and sons, 2nd edition, New York, (1981).
- [37] ن.ع. أحمد وم. سليمان "علم البلورات والأشعة السينية", دار فكر العرب, مصر, ص 13-34, (2005)
- [38] [http. //www.pinna.cx/nano/these/thesehtml009.html](http://www.pinna.cx/nano/these/thesehtml009.html).
- [39] V. Heerden, P. Bhattacharya and R. S Katiyar, Materials Science and Engineering B10, P. 15-39, (2003).
- [40] [http. //www.pinna.cx/nano/these/thesehtml009.html](http://www.pinna.cx/nano/these/thesehtml009.html).
- [41] N. R. Pavaskar, C.A .Menezes, A. P. B. Sinha, J. Electrochem Soc. 124, P. 743, (1977).
- [42] D. S. Boyler, P.O.brien, J. Mater. Chem. 12, 2940, (2002).
- [43] 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).
- [44] سامي طوبيا، نظير عربان، "الكيمياء العامة وغير العضوية"، وكالة المطبوعات، الأردن، (1979).

الفصل الثاني

الأغشية الرقيقة وطريقة الترسيب
بالحمام الكيميائي

تمهيد:

تمتلك المادة بشكل أغشية رقيقة خصائص ومميزات غير متوفرة في المادة بشكلها الحجمي، هذا الذي جعلها محط اهتمام كبير من طرف الباحثين والصناعيين، وهو ما دفع إلى استحداث طرق مختلفة وتطويرها لتحضير هذه الطبقات. ونظرا لأهمية هذه الأغشية الرقيقة سيتم في هذا الفصل التركيز على مفهومها وآليات ومختلف الطرق للحصول عليها وسيتم التركيز على طريقة الحمام الكيميائي المعتمدة في هذه الدراسة.

II – 1 الأغشية الرقيقة:

II – 1 – 1 لمحة تاريخية:

أن دراسة صفات المادة وهي على شكل أغشية رقيقة أثارة انتباه الفيزيائيين منذ النصف الثاني من القرن التاسع عشر حيث أجريت العديد من البحوث المهمة في هذا المجال [1]. إذ أنه في بداية القرن التاسع عشر تقدمت وتطورت دراسة الجانب العملي للأغشية الرقيقة، حيث تم استخدام العديد من أنصاف النواقل في تحضير الأغشية الرقيقة مثل السيلكون [2، 3]. كما تعتبر تقنية الأغشية الرقيقة واحد من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة أنصاف النواقل [3، 4].

وقد شهد مجال الأغشية الرقيقة تقدما كبيرا على يد العديد من العلماء ففي سنة 1852 توصل كل من بنزن Bunsen وكروف Grov إلى تحضير أغشية معدنية رقيقة بطريقة التفاعل الكيميائي وتقنية التريذ بالتفريغ التوهجي. تمكن العالم فردي Faraday سنة 1857 من الحصول على غشاء رقيق باستخدام تقنية التبخير الحراري [5]. أما سنة 1876 فقد قام العالم Adams بتحضير أغشية رقيقة من السيلينيوم المرسب على البلاتين، وفي سنة 1887 تم التوصل إلى تبخير المعادن باستخدام طريقة التبخير في الفراغ والتي استخدمت من قبل العالم Kentt وتقدمت دراسة الأغشية الرقيقة من خلال دراسات كلا من Fizeau وQunik وJamin. أما بالنسبة الى الجانب النظري فقد درست من قبل العالم Drude حيث بدا دراسة الخصائص الفيزيائية مع بداية القرن العشرين وحققت هذه البحوث قفزة سريعة في هذا المجال [6]. وعلى مر السنين تعددت وتنوعت طرق تحضير الأغشية الرقيقة، حيث تمتاز كل طريقة بميزة وخاصة تميزها عن غيرها وهذا بغية الحصول على أغشية ذات مواصفات جيدة تتلائم مع التطبيقات العلمية المختلفة.

II – 1 – 2 مفهوم الأغشية الرقيقة:

الأغشية الرقيقة هي عبارة عن طبقة أو عدة طبقات من ذرات مادة ما ذات سماكة في حدود 1 ميكرومتر [7]. ومن حيث المبدأ فهي ترتيب لعناصر المادة في بعدين « مستوى » بحيث يكون البعد الثالث صغير جدا (السماك)، نعلم انه في الحالة الصلبة للمادة عموما نهمل دور الحدود « السطوح »

في الخصائص ولكن في حالة الطبقات الرقيقة يكون العكس تأثير السطوح على الخصائص يكون هو الغالب حيث كلما زاد نقصان السمك زاد تأثير السطوح على الخصائص الفيزيائية [8].

ترسب هذه الذرات على سطح الركيزة أو القاعدة والتي تسمى بـ (Subtrat) لتشكل طبقة رقيقة، هذه القاعدة يمكن أن تكون من المعادن أو الزجاج أو السيلكون أو الكوارتز وغيرها وذلك حسب الدراسة أو الحاجة العلمية [9]. لهذا يجب الأخذ بعين الاعتبار أهمية الركيزة أثناء تصميم الغشاء حيث أن طبيعة الركيزة لها أثر كبير على الخصائص البنيوية للأغشية الرقيقة المرسبة عليها [8].

تستعمل الأغشية الرقيقة في عدة مجالات نذكر منها على سبيل المثال: المجال الإلكتروني والمجال الحراري والكيميائي والمجال المغناطيسي والضوئي.

II – 1 – 3 ترسيب الأغشية الرقيقة:

لترسيب غشاء رقيق على سطح ركيزة (جسم صلب) يجب أن تمر الجسيمات المكونة للغشاء عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا السطح في اتصال مباشر مع الركيزة اذ بمجرد وصول هذه الجسيمات الى سطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى (Vorderwaals) أو تتفاعل كيميائياً معه [10]. حيث تكون هذه الجسيمات عبارة عن أيونات أو جزيئات وقد تكون ذرات وأما بالنسبة للوسط الناقل قد يكون صلب أو سائل أو غاز أو فراغ.

1- في حالة وسط نقل صلب: تكون الركيزة في حالة تماس مباشر مع المادة المراد ترسيبها حيث تنتشر جسيمات فقط على الركائز لتشكل الغشاء وهذه طريقة صعبة جداً.

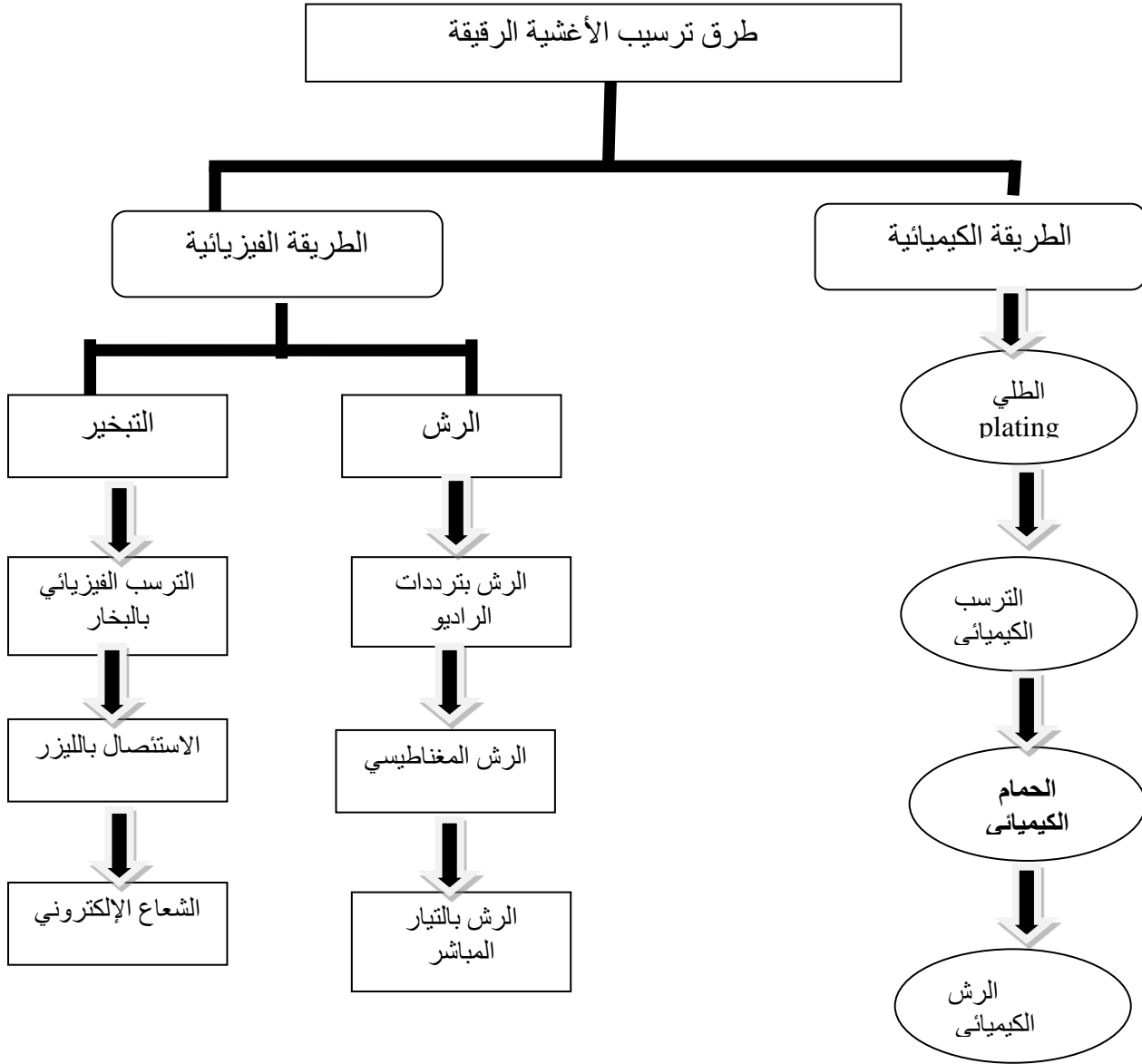
2- في حالة وسط ناقل سائل: هذه الطريقة سهلة نسبياً وهذا راجع لتنوع طرق الترسيب ونذكر منها طريقة هلام-سائل وطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD).

3- في حالة الوسط الغازي – الفراغ: هذه الطريقة هي الأكثر استخداماً. وبصفة عامة لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الأغشية الرقيقة حيث يمكن استخدام طرق متنوعة وإضافة إلى ذلك تحضير الركائز جزء مهم للحصول على أغشية جيدة.

II – 1 – 4 طرق ترسيب الأغشية الرقيقة:

إن طريقة ترسيب الأغشية له أهمية كبيرة نظراً لما تمتلكه من تأثير كبير على الصفات الفيزيائية لهذه الأغشية [11]. فلكل طريقة ميزات تميزها على الطرق الأخرى، وخصائص تنفرد بها عن غيرها. فاختيار الطريقة المناسبة لتحضير الغشاء يعتمد على عدة خواص من طبيعة التطبيق ونوع المواد المستخدمة لتحضيره وتكلفة التحضير.

نصنف طرق الترسيب إلى نوعين فيزيائية وكيميائية. كما هو موضح في الشكل (II - 1).



الشكل (II - 1): تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة [12].

II - 1 - 5 عوامل اختيار تقنية الترسيب:

هناك عدة عوامل تتحكم في اختيار تقنية الترسيب نذكر منها:

- التكلفة
- طبيعة المادة المرسبة والسلك المطلوب

- الخصائص والمميزات المطلوبة
- مجال استخدام الشريحة
- توفر الإمكانيات وسهولة تحضيرها

II – 2 الترسيب بطريقة الحمام الكيميائي:

طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي CBD التي تمتاز ببساطة الأجهزة المستعملة والمتوفرة محليا وهي طريقة اقتصادية لقلّة تكلفة الأجهزة المستخدمة والمواد المستعملة في تحضير هذه الأغشية، إضافة إلى إمكانية استعمالها في تحضير أغشية رقيقة بمساحات واسعة أكثر مما توفره الطرق الأخرى [12].

II – 2-1 الملحة تاريخية:

تعتبر تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي تقنية قديمة جدا حيث في سنة 1835 قدم ليبينغ liebing أو لترسيب للفضة أي تفضيض الزجاج (صنع مرآة فضية) باستخدام تقنية كيميائية ألا وهي الترسيب بالحمام الكيميائي، كما عمل kutzelniggbeutelnd على عدة أنواع من الرواسب من المحاليل الثوكبرينات باستخدام تقنية الترسيب الكيميائي [13].

وفي عام 1884 قدم رينولدز Reynolds أعماله التي قام فيها بترسيب أغشية الرصاص PbS اعتمادا على التفاعل بين الثوريا ونترات الرصاص القلوية حيث تم ترسيب كبريتيد الرصاص على جدران البيشر الذي وضع فيه المحلول [14].

وفي سنة 1982 تطور الأبحاث تطورا كبيرا جدا فيما يخص الطبقات الرقيقة المتشكلة بواسطة تقنية الحمام الكيميائي، وتحول عدد كبير من الباحثين للبحث في هذا المجال وبدأ الكثير من التقدم يظهر في المجالات المتخصصة منذ 1991 من بين المركبات التي تم النجاح في تحقيقها [15] PbS, CdS, CuS, CdSe.

II – 2-2 مبدأ الترسيب الكيميائي:

الترسيب الكيميائي لغشاء رقيق على ركيزة ينتج عن تفاعلات كيميائية تحدث في الحمام الكيميائي، إذ أن الترسيب بالحمام الكيميائي هو تقنية تترسب فيها الأغشية الرقيقة على الركيزة المغمورة جزئيا في محلول مخفف يحتوي على شوائب معدنية ومصدر شالكوجيني [16].

يستعمل في هذه التقنية عامل تعقيد للحد من تميبة الشوارد المعدنية، مما يؤدي إلى التحرر البطيء لشوارد الشالكوجين في المحلول أين تتواجد الشوارد المعدنية الحرة والمعقدة بتركيز ضعيف، تتشكل الأغشية الرقيقة عندما يكون الجداء الأيوني للشوارد أكبر من ثابت الذوبان للمركب الناتج [17]. نأخذ مركب الـ CdS كمثال، حيث تستعمل مركبات (CdSO₄ و CdCl₂ و CdCO₃.....). كمصدر لشوارد الكاديوم Cd²⁺ والمركبات (Na₂S أو CS(NH₂)₂ أو H₂S.....) كمصدر لشوارد الكبريت S⁻².

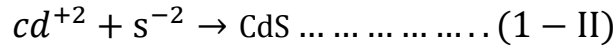
في حالة الترسيب الكيميائي يجب مراقبة معدل التفاعلات بحيث يجب أن يكون ببطيء ليسمح لـ CdS بالتشكل تدريجيا على الركائز سواء بالانتشار أو بالالتحام على الركيزة نفسها (المرحلة الأولى من الترسيب) أو بالنمو على الشريحة الرقيقة عوضا عن تجمع جسيمات كبيرة (عناقيد) في المحلول. حيث يمكن التحكم في التفاعل بعدة عوامل منها (تركيز مصدر الكبريت، درجة حرارة المحلول، درجة الحموضة.....).

على الرغم من أن الترسيب الكيميائي يمكن أن يحدث في المحاليل الحمضية والقاعدية إلا أن أغلب الترسيبات الكيميائية تحدث في المحاليل القاعدية لمنع ترسيب الهيدروكسيدات المعدنية في المحلول [18]. يجب أن تعقد الشاردة المعدنية للقيام بذلك، هناك مجموعة واسعة من المركبات الممكنة والأكثر استخداما ولها قوة تعقيد وسطية. لان قوه ضعيفة للغاية ترسب الهيدروكسيد وقوة قوية تمنع أي ترسيب عموما أكثر المعقدات هي الامونياك [19] رغم رائحته الواخزة.

II – 2-3 آلية الترسيب الكيميائي:

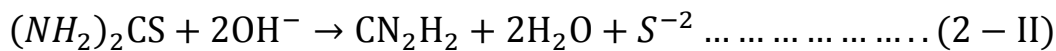
يمكن تقسيم آلية الترسيب الكيميائي إلى أربع مجموعات [20].

أ- آلية ترسيب أيون بأيون: هي الآلية الأكثر سهولة بصفة عامة، وتحدث في هذه الآلية تفاعلات أيونية متسلسلة. أساس هذه الآلية بالنسبة لـ CdS موضحة وفق التفاعل التالي [21].



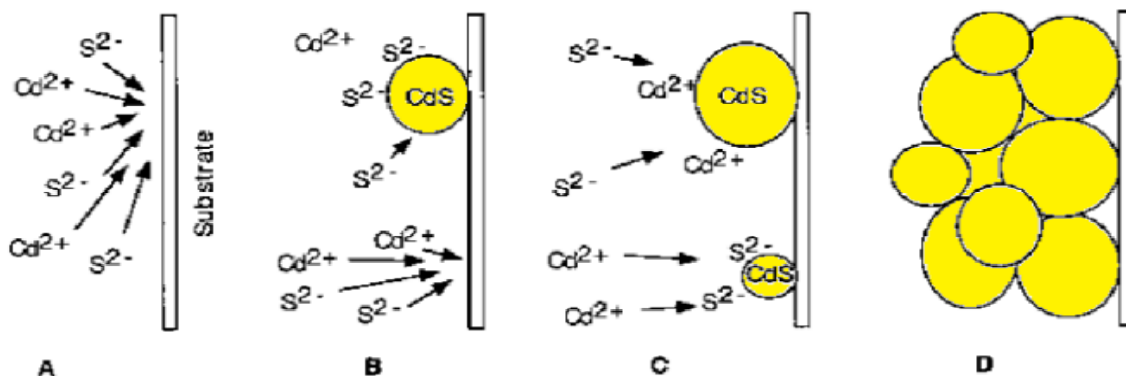
نحصل على CdS بشكل صلب لما يكون الجداء الأيوني لتراكيز $[Cd^{+2}]$ ، $[s^{-2}]$. أكبر من ثابت الذوبان $k_{sp}(CdS) = 10^{-28}$ وهذه الآلية تشمل عدد من التفاعلات الكيميائية والتوازنات التي يجب التحكم فيها. فعملية تشكل أيونات S^{-2} من الثوريا وكذلك التحكم في أيونات Cd^{+2} الناتجة من المصدر الكادميوم أمر مهم.

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



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

إذا حدث التفاعل في محلول قاعدي لتحليل الثوريا لإنتاج كبريتيد فاختيار العامل المعقد مثل NH_4OH ضروري للحفاظ على أيون Cd^{+2} في المحلول بشكل معقد، وفي نفس الوقت لمنع ترسيب هيدروكسيد الكادميوم $Cd(OH)_2$ في المحلول [22]. كما يمكن كذلك التحكم في معدل تشكيل CdS بشكل جيد.



الشكل (II - 2): رسم تخطيطي يوضح المراحل المختلفة لآلية الترسيب أيون بأيون لتشكيل CdS .

A-انتشار شوارد S^{2-} و Cd^{2+} حول الركيزة

B-توضع الشوارد S^{2-} و Cd^{2+} على الركيزة

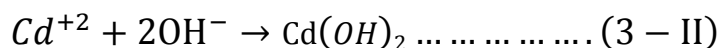
C-نمو بلورات CdS نتيجة تفاعل شوارد S^{2-} و Cd^{2+}

D-استمرار نمو بلورات CdS واتحادها مع بعض.

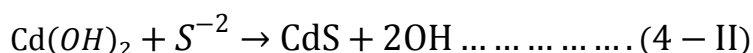
ب- آلية مجموعة الهيدروكسيد:

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

إذا لم يكن تركيز المعقد عاليًا بما فيه الكفاية لمنع ترسيب $Cd(OH)_2$ كمادة غروانية وليست كراسب مرئي عديم اللون [17]. وبعد ذلك يتم تشكيل CdS عن طريق تفاعل أيونات S^{2-} المتحررة ببطء مع $Cd(OH)_2$ [16].



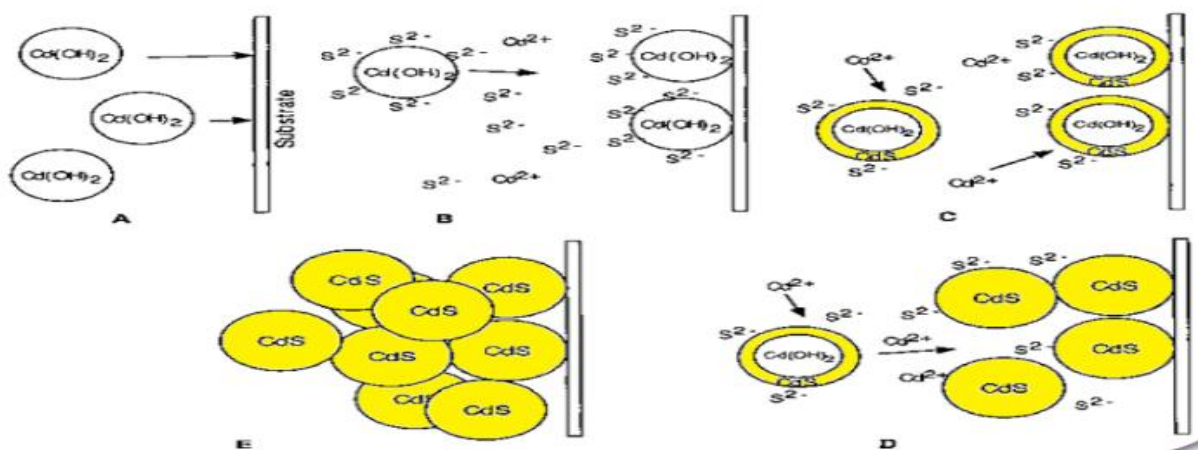
ثم تليها



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

وبعبارة أخرى نقول إن الطاقة الحرة لتشكيل CdS أكبر من تلك $Cd(OH)_2$ أي أن الكبريت سيحل محل الهيدروكسيد بسهولة في حالة الكاديوم Cd .

الفصل الثاني الأغشية الرقيقة وطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي



الشكل (II - 3) :رسم تخطيطي يوضح المراحل المحتملة لألية الهيدروكسيد [23].

A- انتشار جزيئات الهيدروكسيد حول الركيزة

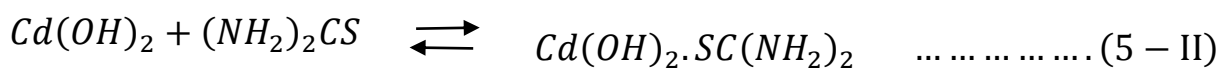
B-تفاعل جزيئات الهيدروكسيد مع أيونات الكبريت وينتج عن هذا التفاعل تبادل هيدروكسيد بالكبريت

C-حدوث تفاعل بين جزيئات الهيدروكسيد المرتبطة بالسطح والمنتشرة في المحلول

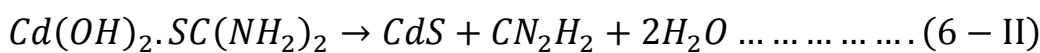
D- بداية التحام بلورات CdS مع بعضها وبداية تشكيل الغشاء

E- تشكل الغشاء الرقيق.

ج- آلية العنقود: في هذه الآلية لا يتفاعل الأيون الحر Cd^{+2} أو S^{-2} بشكل مباشر، بل ان ما يحدث في هذه الحالة انه يتم تكوين مرحلة وسطية يتشكل فيها مركب وسيط مع الكاشف "تشكيل الأيون [24،23]" فاستمرار ترسيب CdS في حمام الثوريا يتم وفق للتفاعلات المرحلية التالية [17] .



حيث $Cd(OH)_2$ هو جزئي المرحلة الوسيطة ويمكن أن يتحلل إلى CdS [19] .



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

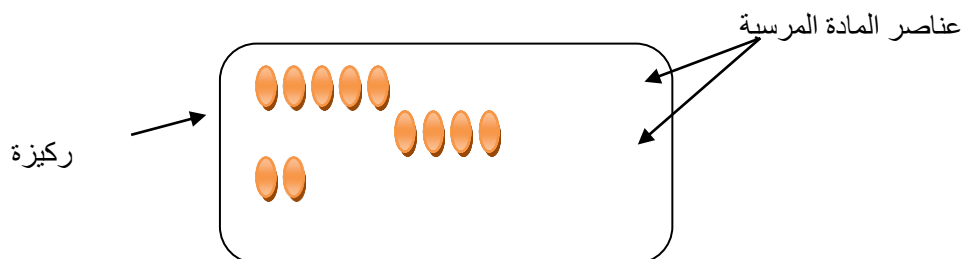
د- آلية التحليل المعقد: اقترحت هذه الآلية في حالات التعقيد القوي بين مركبين شالكوجين مصدر S^{2-} وأيون المعدن. يفترض أن الرابطة الثانوية الضعيفة تنكسر بسهولة أكثر من رابطة المعدن-شالكوجين القوية جدا وبالتالي فإن الأنواع المعقدة كيميائيا والتي تحتوي على كل من المعدن والكبريتيد سوف تتحلل لتشكيل الكبريتيد الثنائي [24].

II – 2-4 مراحل تشكيل الأغشية الرقيقة:

تمر عملية تشكيل الأغشية الرقيقة بثلاثة مراحل أساسية وهي:

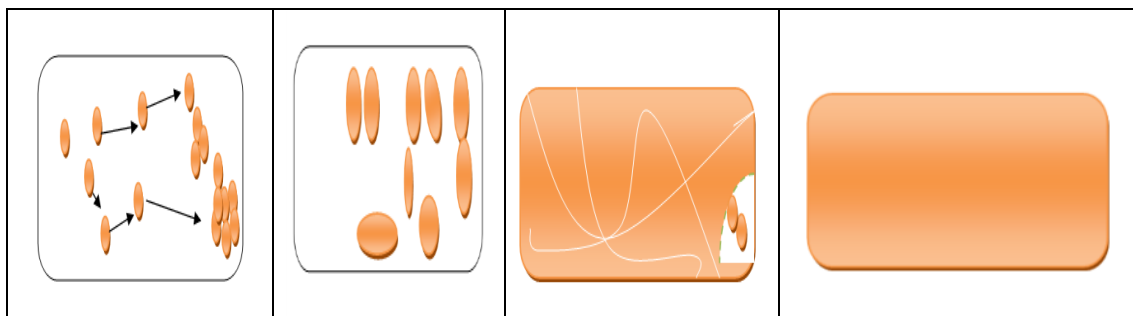
- ✓ إنتاج الأنواع الكيميائية "شوارد- جزيئات"
 - ✓ نقل هذه الأنواع إلى الركائز
 - ✓ تكثيف هذه العناصر الكيميائية الناتجة على سطح الركيزة.
- وتشمل هذه المرحلة ثلاثة مراحل جزئية:

1- التئوي: حيث تظهر عناصر صغيرة على الركائز من المادة المرسبة وتكون غير مستقرة كما هو موضح في الرسم التخطيطي (II – 4).



الشكل (II – 4): رسم تخطيطي يوضح ظهور عناصر صغيرة من المادة المرسبة على الركيزة.

- 2- الالتحام: تلتحم العناصر الصغيرة لتشكل جزر على الركائز
- 3- النمو: في هذه المرحلة يزداد حجم الجزر ويزداد اقترابها من بعض لتلتحم وتشكل الغشاء.



الشكل (II – 5): رسم تخطيطي يوضح بداية تشكل الغشاء على الركيزة.

II – 2-5 العوامل المؤثرة في عملية الترسيب:

هناك عدة عوامل تؤثر على عملية الترسيب في الحمام الكيميائي نذكر منها:

- تركيز المواد المتفاعلة
- عامل التعقيد
- درجة الحرارة
- درجة الحموضة التفاعل
- مدة التفاعل
- الركائز

II – 2-5 مزايا تقنية الحمام الكيميائي:

- 1- تكلفة رخيصة مقارنة بالتقنيات الأخرى
- 2- درجة حرارة منخفضة نسبياً مما يساعد على ترسيب على عدة أرضيات مثل زجاج سيراميك ..
- 3- لا تحتاج تجهيزات معقدة
- 4- يمكن ترسيب مساحات كبيرة وبصورة منتظمة.

II – 2-6 عيوب تقنية الحمام الكيميائي:

- ✓ ليس من السهل تطعيم أغشية نصف ناقلة أثناء تشكيل الغشاء الرقيق
- ✓ صعب التحكم في العناصر المتفاعلة عند استخدامها لترسيب مركبات الثلاثية أو المركبات المعقدة
- ✓ الغمس المتكرر يؤدي إلى انفصال الأغشية
- ✓ احتمالية وقوع تفاعلات جانبية

خلاصة الفصل:


تضمن هذا الفصل دراسة عامة حول الأغشية الرقيقة من حيث مفهومها ومراحل تشكيلها واستخداماتها كما تم التعرض لتقنيات الترسيب بنوعها الفيزيائي والكيميائي حيث تم التركيز على تقنية الترسيب الكيميائي ومراحل تشكيل الأغشية الرقيقة.

وسيتم في الفصل الموالي تجسيد البرتوكول التجريبي لتحضير أغشية CdS المرسبة على ركائز زجاجية عند درجات حرارة متغيرة وفق طريقة الحمام الكيميائي.

مراجع الفصل الثاني :

- [1] R. A. SMITH, "Semiconductors", Cambridge University, Press 2nd ed, England, (1987).
- [2] A. F. AL-Ameen, "Optical prosperities of (CdS) and (PbS) Thin Films and their mixtures", M. Sc. Thesis, University of Baghdad, Iraq, (1996).
- [3] K. SEGGER, "Semiconductors Physics", 2nd ed, New York, USA, (1980).
- [4] O. S. HEAVENS, "The Film physics", Methuen Publishing Ltd, England, (1970).
- [5] L. ECKERTOVA, "Physics of Thin Films", Plenum presses, New York and London, (1977)
- [6] K. D. LEAVER, "Thin Films", Wykeham Publications London (L.T.D), London, (1971).
- [7] 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)
- [8] N. S. Kozhevnikova, A. S. Vorokh, A. A. Uritskaya, Russian Chemical Reviews 84 (3) 225 - 250 (2015).
- [9] A. Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO Sur des verres ordinaires", thèse de magister, Université d'El oued, Algeria, (2013).
- [10] H. G. Rashid, "Design and optimization of thin films optical filters with applications in the visible and infrared regions", Ph.D.thesis, ElMustansiriya University, Iraq, (1996).
- [11] ، مطبعة جامعة الموصل، العراق، (1990). "فيزياء الحالة الصلبة" يحيى نوريجمال،
- [12] S. O. Kassap, "principles of Electronic Materials and Devices", 2nd ed McGraw- Hill, New York, (2002).

- [13] K. L. Chopra, and S.R. DAS, "Thin Films Solar Cells", plenum press, New York, USA, (1979).
- [14] S. Djebbar, " Effet de la température de recuit sur les propriétés physiques des couches minces de sulfure de plomb PbS élaborées par bain chimique", Thèse de Magister Université Frères Mentouri Constantine, (2015).
- [15] Ran Zhai, Shubo Wang, Hai Yan Xu, Hao Wang , Hui Yan, Materials Letters, 59, P. 1497-1501, (2005).
- [16] W. Liu , C. Jin, L. Yao, W. Cai, C. Jion , and X. li, " chemistry Letters", Vol.33, P. 228- 229, (2004).
- [17] C. Kittel, "Introduction to solid state physics", 6th Edition, Wiley, (1986)
- [18] S. O. Kasap, "principles of Electronic Materials and Devices", McGraw – Hill, New York, (2000)
- [19] 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).
- [20] B. Saporal and C. Herman, " physics of Semiconductors", Springer Verlag, New York, Inc, (1995).
- [21] W. D. Callister, "Fundamentals of Materials Science and Engineering" Book, (2001).
- [22] A .N. Donald, "Semiconductors physics and devices" Irwin USA, (1992).
- [23] H. Moualkia, "Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmiun CdS", Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine, (2010).
- [24] حيدر غازي الزم، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية ألغشية أوكسيد الكاديوم المشوبة بأكسيد الفضة"، رسالة ماجستير، جامعة المستنصرية، (2003)



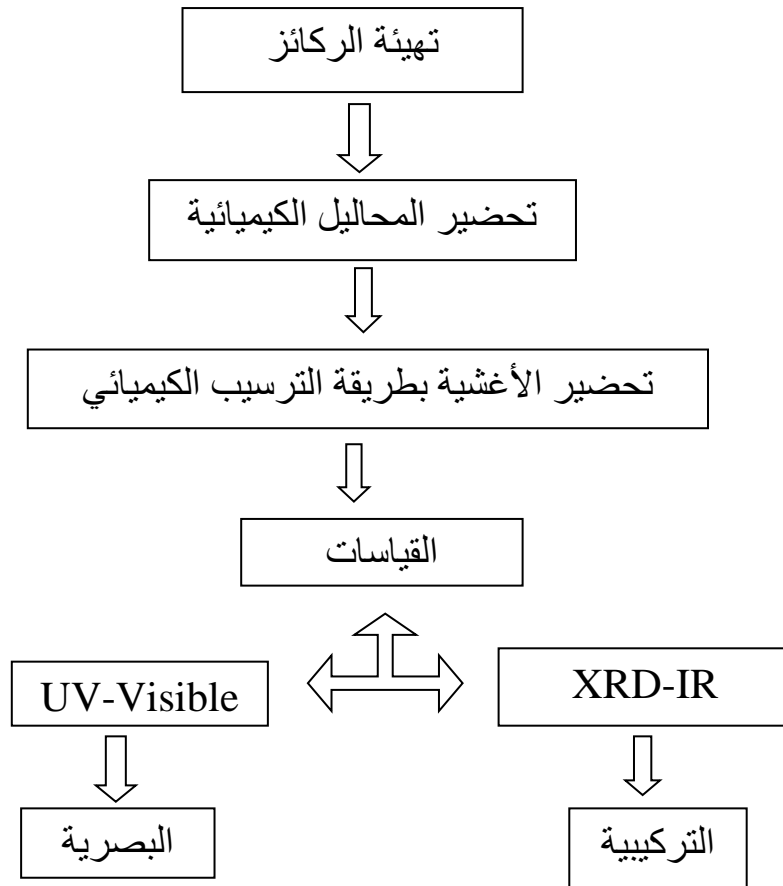
الفصل الثالث
العمل التجريبي وطرق
المعاينة

تمهيد:

نتطرق في هذا الفصل لوصف طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي المستعملة في تحضير عينات أغشية كبريتيد الكادميوم (Cds) المرسبة على ركائز زجاجية عند درجات حرارة مختلفة في أزمنة ثابتة لمرات متعددة.

لذلك سيتم التطرق في هذا الفصل الى البرتوكول التجريبي الذي اعتمده والذي يسمح بتحضير أغشية Cds بمواصفات جيدة مع تحديد الطرق والوسائل المستخدمة قصد التعرف على الخصائص البنيوية والضوئية وكذا بعض الثوابت المميزة لهذه الأغشية.

نوجز أهم المراحل المتبعة في هذا الفصل فيما يلي:



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

1-III الجزء العملي:

1-1-III الترسيب بالحمام الكيميائي:

إن الترسيب بالحمام الكيميائي هي تقنية يتم فيها ترسيب الأغشية على ركائز مغمورة في المحاليل المخففة المحتوية على أيونات معدنية ومصدر شالكوجيني [1]. حيث يتم تحول كيميائي لأيونات المعدن والمصدر الشالكوجيني عند درجة حرارة منخفضة نسبياً (أقل من 90 درجة مئوية) مع استعمال عامل معقد للتحكم في آلية التحول الكيميائي (تبطئه التفاعل)، وهذا التحول يتم في وسط قد يكون قاعدي أو حمضي، في حالتنا هذه المحلول المستعمل يكون قاعدياً. وتجدر الإشارة إلى أن تشكل الغشاء الرقيق على الركائز يتم عندما يكون جداء المنتج الأيوني أكبر من جداء منتج الذوبان [2].

تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي هي عبارة عن أجهزة بسيطة كما هو موضح في الشكل (2-III).



1	2	3	4	5
---	---	---	---	---

الشكل (2-III): المنظومة العملية للترسيب بتقنية الحمام الكيميائي

1. حمام كيميائي: هو عبارة عن بيشر يحوي (العامل المعقد - وسيط التفاعل - المصادر)
2. مسبار حراري: يستعمل لتعنين درجة حرارة المحلول
3. جهاز تسجيل درجة الحرارة: يعمل على تعديل وتثبيت درجة حرارة المحلول
4. مصدر حراري: فرن عادي لتسخين المحلول
5. حامل الركائز (ماسك): هو عنصر تثبيت الشريحة في وضع عمودي

III-1-2 تهيئة الركائز:

تم استخدام ركائز زجاجية في تجربتنا من نوع (MICROSCOPE SLIDES) ذات الأبعاد $1.2 \times 76.2 \times 25.4 \text{ mm}^3$ كما هو موضح في الشكل (III-3)



الشكل (III-3): ركائز زجاجية المستعملة في العمل التجريبي

يتم تنظيف الزجاج جيدا بالماء المقطر من أجل التخلص من المواد العالقة والشوائب ثم تجفيفها وتجنب اللمس المباشر لها. إن اختيار الركائز الزجاجية راجع لوفرته وتكلفتها المنخفضة و محافظتها على الخصائص الضوئية للطبقة الرقيقة لأنها تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي [3].



الشكل (III-4) عملية غسل وتحضير الشرائح

III-1-3 تحضير الأنواع والمحاليل الكيميائية:

III-1-3-1 الأنواع الكيميائية:

من أجل الحصول على أغشية Cds مسربة على ركائز زجاجية تم تحضير الأنواع الكيميائية التالية:

- كبريتات الكاديوم ($CdSO_4$): وهو عبارة عن مسحوق أبيض اللون على شكل بلورات سريع الذوبان في الماء. يستعمل كمصدر لشاردة الكاديوم Cd^{2+} .
- الثوريا ($CS(NH_2)_2$): وهو مصدر شوارد الكبريت S^{2-} ويكون على شكل مسحوق ابيض اللون سريع الذوبان في الماء.
- الأمونياك NH_4OH : هو محلول مائي يتم الحصول عليه بإذابة غاز النشادر NH_3 في الماء له رائحة واخزة حاول الكثيرين استبداله لكن بقي هو الافضل.
- ماء مقطر H_2O : يستخدم لتحضير المحاليل الكيميائية.



الثوريا	ماء مقطر	كبريتات الكاديوم	الأمونياك
---------	----------	------------------	-----------

الشكل (III-5): الأنواع الكيميائية المستعملة في التجربة

III-1-3-2 المحاليل الكيميائية:

• الأدوات والأجهزة المستعملة لتحضير المحاليل الكيميائية:

- الماء القطر
- كبريتات الكاديوم $CdSO_4$
- الامونياك
- الثوريا
- بياشر مختلفة السعة
- ميزان الكتروني
- مخلاط مغناطيسي
- مخبار مدرج بسعة 50ml
- حقنة
- مجفف شعر
- ماسك لتثبيت الشريحة عموديا
- فرن كهربائي

• تحضير المحاليل الكيميائية:

أ- باستعمال الميزان الالكتروني تم تحضير:

1- 4 عينات متماثلة الكتلة من كبريتات الكاديوم $CdSO_4$ ، حيث كتلة كل عينة هي $m = 0,275 \text{ g}$

2- 4 عينات متماثلة من الثوريا $CS(NH_2)_2$ حيث كتلة كل عينة $m = 0,19 \text{ g}$

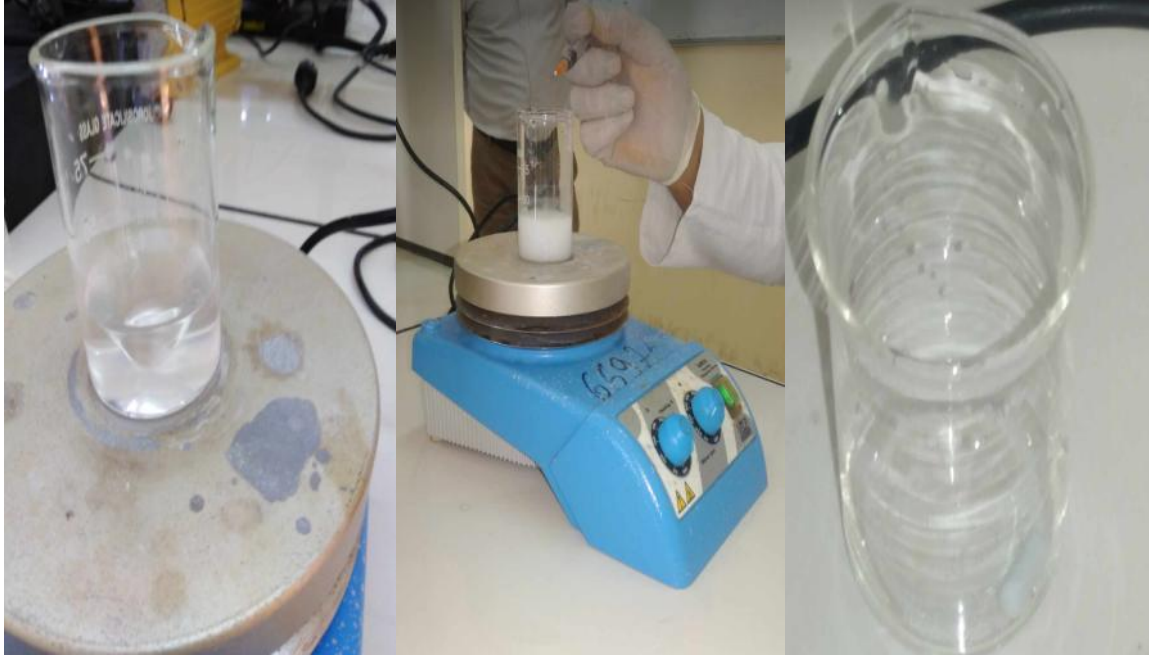
ب- تحضير محلول الحمام الكيميائي بحجم كلي 50ml وفقا لخطوات العمل التالية:

• تم تحضير 4 بياشر متماثلة تحتوي محلول كبريتات الكاديوم حيث:

تمت إذابة كتلة من كبريتات الكاديوم الصلب قدرها $m = 0,275 \text{ g}$ في حجم قدره 25ml من الماء المقطر، ثم وضع البيشر على المخلاط المغناطيسي لمدة 10 دقائق لضمان ذوبان تام لكبريتات الكاديوم في الماء ومن ثم تجانس المحلول فنحصل على محلول مائي شفاف اللون.

تضاف قطرات من الامونياك تدريجيا لمحتوى البيشر الذي هو موضوع على الخلاط المغناطيسي فيتغير لون المحلول من شفاف إلى ابيض وبقى نضيف قطرات من الامونياك حتى يرجع لون المحلول إلى شفاف.

الشكل أدناه يوضح تغيرات لون المحلول $CdSO_4$ قبل وأثناء وبعد إضافة الامونياك



بعد إضافة الامونياك	أثناء إضافة الامونياك	قبل إضافة الامونياك
---------------------	-----------------------	---------------------

الشكل (III-6): يوضح لون محلول $CdSO_4$ قبل وأثناء وبعد إضافة الامونياك

- تم تحضير 4 بياشر متماثلة تحتوي محلول الثوريا حيث:
تمت إذابة كتلة من الثوريا الصلبة قدرها $m = 0,19 \text{ g}$ في حجم 22ml من الماء المقطر ثم وضع البياشر على المخلاط المغناطيسي لمدة 10 دقائق لضمان ذوبان تام للثوريا في الماء ومن ثم تجانس المحلول فنحصل على محلول مائي شفاف اللون.

III-1-4 تحضير الأغشية:

للحصول على الأغشية الرقيقة من CdS تم تحضير 4 محاليل كيميائية متماثلة ذات السعة 50ml.

حيث يحتوي كل بيشر من (محلول $CdSO_4$ بمعية الامونياك بحجم يقدر بـ 28ml المحضر مسبقا + محلول الثوريا). ثم يتم وضع البياشر في خلاط مغناطيسي لمدة 10 دقائق من أجل الحصول على خليط متجانس.

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

تغمس الركييزة الزجاجية المثبتة بماسك في وضع العمودي في محتوى البيشر ثم توضع التركيبة في الفرن لمدة 60 دقيقة وفقا للشروط التجريبية الموضحة في الجدول التالي:

رمز العينة	درجة الحرارة الفرن (°C)	الحجم الكلي للمحلول (ml)	حجم الأمونياك (ml)	حجم محلول الكادميوم (ml)	كتلة الكادميوم (g)	حجم محلول الثوريا (ml)	كتلة الثوريا (g)	التجربة
CdS1	60	50	03	25	0,275	22	0,19	1
CdS2	70	50	03	25	0,275	22	0,19	2
CdS3	80	50	03	25	0,275	22	0,19	3
CdS4	90	50	03	25	0,275	22	0,19	4

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

عند الوصول لزمان الترسيب المطلوب تسحب الشرائح ثم تشطف بالماء المقطر قصد التخلص من العناصر غير الملتصقة جيدا ثم تجفف بمجفف (يكون هواء بارد) وهذا من أجل الحصول على طبقة متجانسة.



الشكل (III - 7): تشطيف الشرائح بالماء المقطر وتجفيفها

III-2 طرق المعايرة:

لمعرفة خصائص الأغشية المتحصل عليها في التجارب السابقة والمتمثلة في: الخصائص البنيوية والخصائص الضوئية. تم استخدام التقنيات التالية:

1. حيود الأشعة السينية (XRD) من أجل التعرف على الخاصية البنيوية
2. مطياف الأشعة (فوق البنفسجية – المرئية) من أجل دراسة الخصائص الضوئية

III-2-1 الخصائص البنيوية:

تهدف دراسة الخصائص البنيوية للمادة من التعرف على بنيتها ومستوياتها المفضلة وكذلك تحديد ثوابت الشبكة البلورية ومعرفة حجم البلورات. وتعطي لنا معلومات حول حالة الإجهاد المطبق عليها.

III-2-1-1 حيود الأشعة السينية:

في سنة 1895 اكتشفت الأشعة السينية من قبل العالم الفيزيائي (روننتجن) [7]. وتم التأكد من طبيعتها الكهرومغناطيسية سنة 1912 من خلال التجارب الذي قام بها (ماكس فون لاوا) [5]. مما أدى إلى معرفة انتظام مواضع الذرات في البلور وتميزها عن غير البلورية.

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

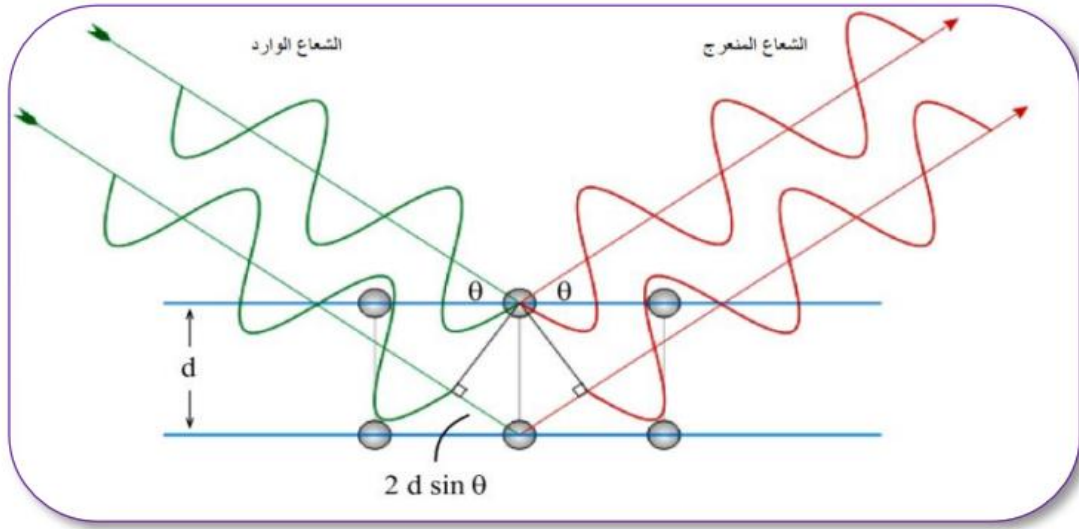
تعد الأشعة السينية جزءاً من الأشعة الكهرومغناطيسية. ويختلف الطول الموجي لها ما بين 0.1\AA و 100\AA [7].

III-2-1-2 مبدأ حيود الأشعة السينية:

عند توجيه حزمة من الأشعة السينية أحادية الطول الموجي على مادة فان جزء من هذه الأشعة ينعكس من قبل المستويات الذرية وتسمى هذه الظاهرة حيود الأشعة السينية.

أن مبدأ قياس حيود الأشعة السينية يعتمد على قانون براغ حيث يفترض أن الأشعة السينية تنعكس بانتظام على المستويات المختلفة للذرات في البلورة ووجد أن الأشعة المنعرجة توجد فقط في مواقع

تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عن مستويات المتوازية تداخلا بناء هو موضح في الشكل أدناه



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

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

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \dots \dots \dots 2 - III$$

حيث:

n : عدد صحيح يمثل رتبة الانعكاس

λ : طول موجة الأشعة السينية

d_{hkl} : البعد بين مستويات الشبكة البلورية وتحددها قرائن ميلر

θ : زاوية حيود الأشعة

- تجدر الإشارة إلى أن: حيود الأشعة السينية يعتمد على البنية البلورية للمادة المدروسة وطول الموجي للأشعة المستخدمة، إذ يشترط ان يكون الطول موجي مساويا أو يقارب لثابت الشبكة [10].

III-2-1-3 جهاز انعراج الأشعة السينية:

يوجد العديد من التصميمات الهندسية لجهاز انعراج الأشعة السينية، وذلك حسب الشركة المنتجة وكذلك الفترة التي ظهرت فيها تلك الأجهزة وعموما يتكون الجهاز من ثلاثة عناصر أساسية وهي:

- 1- مصدر الأشعة السينية
- 2- كاشف لعد الأشعة المنعرجة
- 3- حامل للعينة المطلوب دراستها

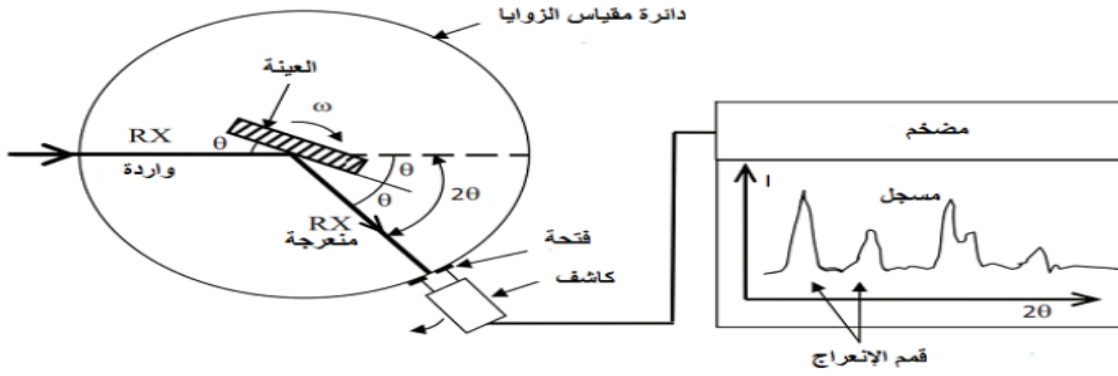
في هذه الدراسة تم استخدام جهاز من نوع XRDBenchtoppowderDiffraction كما هو موضح في الشكل (III – 8).



الشكل (III – 9): جهاز انعراج الأشعة السينية

III-2-1-4 مبدأ عمل جهاز انعراج الأشعة السينية:

تثبت العينة على قاعدة الحامل حيث يمكنها الدوران حول محور عمودي كما هو موضح في الشكل (III – 9). يصدر المنبع الأشعة السينية ثم تنعرج من خلال العينة لتشكل أشعة منعرجة، ثم تتركز عند فتحة الكاشف حيث تمر بالعداد الذي بدوره يعد الشدة الفعلية للشعاع المنعكس كلما غيرنا زاوية الورود.



الشكل (III - 10): مخطط وظيفي لجهاز الانعراج [11].

III-2-1-4 مبدأ عمل جهاز انعراج الأشعة السينية:

- 1- ثوابت الشبكة: إن مركب Cds والذي هو قيد الدراسة يمتلك بنيتين هما المكعبة:
 - تكون أبعادها الشبكية $a = b = c$ وبالتالي يمكن حساب ثابت الشبكة من خلال طيف الأشعة السينية بالعلاقة [8.13]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \dots \dots \dots \mathbf{3 - III}$$

- السداسية: يمكن حساب ثوابت الشبكة (a, b, c)، حيث $a = b \neq c$ بالعلاقة [14.13].

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

حيث hkl قرائن ميلر، و d_{hkl} البعد بين بلورتين محددتين بقرائن ميلر.

2- الحجم الحبيبي D:

يمكن حساب الحجم الحبيبي لأغشية الـ CdS باستخدام علاقة شرر [15] حيث:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \dots \dots \dots 5 - III$$

حيث:

λ : طول موجة الأشعة السينية

K : ثابت ومقداره 0.9

θ : زاوية حيود الأشعة

β : قيمة العرض عند منتصف الشدة العظمى

3- كثافة الانخلاعات δ :

حيث تمثل كثافة الانخلاعات عدد خطوط الانخلاعات لوحدة المساحة في تلك البلورة، وهي نسبة بين الطول الكلي لجميع الانخلاعات والحجم البلوري يمكن حساب كثافة الانخلاع بالعلاقة [16].

$$\delta = \frac{1}{D^2_{av}} \dots \dots \dots 6 - III$$

D^2_{av} : يمثل مربع الحجم الحبيبي المتوسط

III-2-2 الخصائص الضوئية:

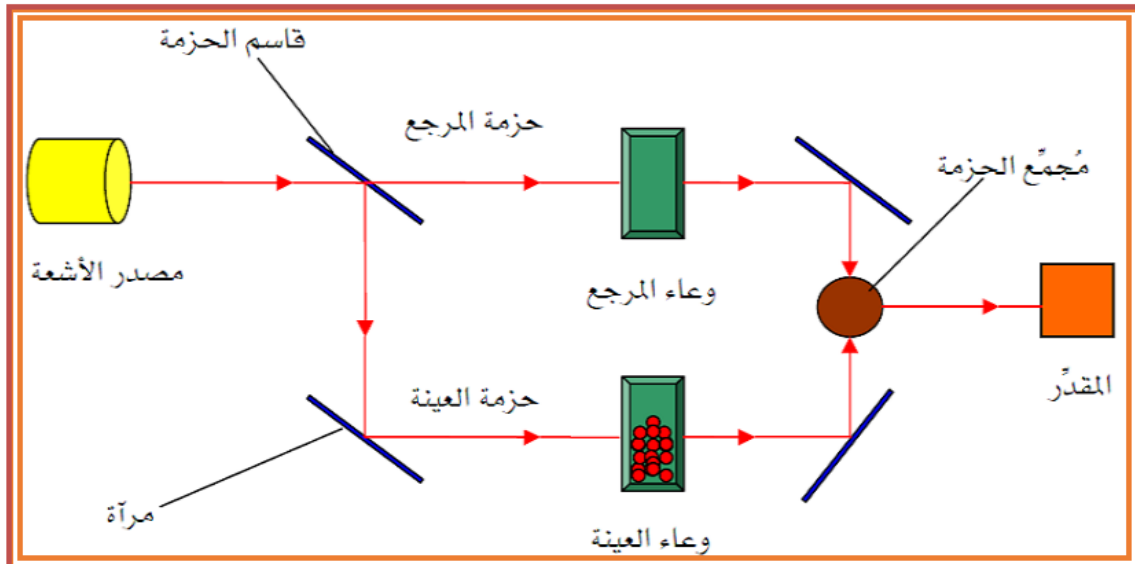
من أجل دراسة الخصائص الضوئية للأغشية المحضرة مثل الامتصاص، النفاذية وتقدير الفجوة الطاقية. يتم استخدام تقنية التحليل الطيفي في مجال الأشعة فوق بنفسجية- المرئية. حيث مبدأ عملها موضح في الشكل (III - 10). حيث تعتمد هذه التقنية أساسا على دراسة وتحليل نتائج تفاعل الضوء مع المادة أي العينة المراد دراستها. حيث جزء من الشعاع الوارد يمتص أو ينفذ عبر العينة [17، 18].

*ان الطاقة الممتصة تسبب اضطرابات في البنية الإلكترونية للذرات أو الايونات أو الجزيئات فينتج عن ذلك انتقالا للإلكترونات في المجال المرئي (380-780nm) والأشعة فوق البنفسجية (200-380nm). [19].

III-2-2-1 مبدأ عمل جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية فوق بنفسجية:

يمكن تلخيص خطوات عمل الجهاز فيما يلي:

- 1- يرسل الجهاز حزمة من الأشعة انطلاقا من جهاز مضاعف الحزمة والذي يتكون أساسا من مصدر ضوئي مكون من مصباحين.
- 2- تسلط هذه الأشعة على المادة المتواجدة في وعاء العينة.
- 3- تمر هذه الحزمة عبر موحد للطول الموجي فنتج حزمة من الفوتونات في كل مرة لها طول موجي معين.
- 4- توجه هذه الحزمة من الفوتونات نحو مرآة نصف عاكسة لتتقسم إلى حزمتين أحدهما تمر عبر العينة والأخرى توجه نحو المرجع.
- 5- توجه الموجتان نحو الكاشف لمقارنة النتائج ورسمها تبعا للطول الموجي [20. 21]. الشكل أدناه يعطي رسما تخطيطيا لمسار الأشعة داخل الجهاز.



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

- تمت هذه الدراسة باستخدام جهاز التحليل الطيفي من نوع (shimadzu mode11800) في المنطقة الطيفية والذي من أجله يمكننا رسم المنحنيات لتغير النفاذية الخاصة بالعينة المدروسة.



الشكل (III - 12): شكل الجهاز الطيفي (UV-VIS)

III-2-2-2-2: النفاذية T:

هي نسبة بين شدة الضوء النافذ (I_t) وشدة الضوء الساقط (I_o) ويرمز لها بالرمز T وتعطى بالعلاقة:

$$T = \frac{I_t}{I_o} \dots \dots \dots 7 - III$$

III-2-2-2-3: معامل الامتصاص α :

معامل الامتصاص α هي نسبة النقصان الحاصلة في الطاقة الإشعاع الوارد بالنسبة لوحدة المساحة. حيث يعتمد على طاقة الفوتونات الواردة ($h\nu$) وخواص النصف الناقل [10.23]. ويعطى قانون الامتصاص بالعلاقة [2].

$$I_o = I_t \exp(-\alpha d) \dots \dots \dots 8 - III$$

حيث:

I_o : شدة الإشعاع الوارد

I_t : شدة الإشعاع النافذ

α : معامل الامتصاص

d : سمك الغشاء

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

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

حيث :

T : النفاذية

تجدد الإشارة أن:

- يكون الانتقال مباشر للإلكترونات إذا كان معامل الامتصاص أكبر من $10^4 cm^{-1}$
- يكون الانتقال غير مباشر إذا كان معامل الامتصاص أقل من $10^4 cm^{-1}$ [27].

III-2-2-4 الفاصل الطاقي E_g :

الفاصل الطاقي E_g هي الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من حزمة التكافؤ الى حزمة النقل. وله قيم مختلفة حسب نوع نصف الناقل [25].

- يمكن حساب الفاصل الطاقي من خلال نموذج [25].tauc

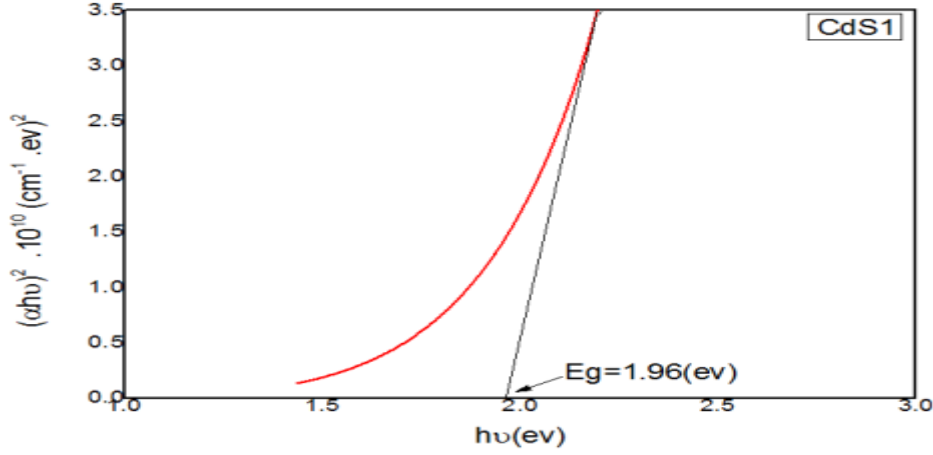
$$(\alpha h\nu)^2 = \alpha_0 (h\nu - E_g) \dots \dots \dots \text{III - 10}$$

حيث:

$h\nu$: تمثل طاقة الفوتون

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

يمكن تحديد قيمة الفاصل الطاقي E_g بيانيا، وذلك بعد رسم $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون $(h\nu)$ ، حيث يتم رسم مماس للمنحنى ويتم تمديده حتى يتقاطع مع محور الفواصل. ونقطة التقاطع تمثل قيمة الفاصل الطاقي. كما هو موضح في الشكل (III - 12).



الشكل (III – 13): يوضح كيفية أيجاد E_g بيانياً

III-2-2-5 طاقة أورباخ E_u :

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

حيث تتعلق طاقة أورباخ بمعامل الامتصاص [28] وفق العلاقة:

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

ويمكن كتابتها بالشكل:

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

خلاصة الفصل:

تم في هذا الفصل الى التطرق لجزئيين:

- الجزء العملي: ويتضمن وصف التركيب التجريبي لكيفية الحصول على أغشية Cds المرسبة على ركائز زجاجية باستعمال الحمام الكيميائي. والهدف من ذلك دراسة تأثير الحرارة على الخواص البنوية والضوئية والتركيبية للأغشية المرسبة

- طرق المعاينة: يتضمن هذا الجزء التعرف على بعض الأجهزة المستعملة في معاينة الأغشية المحضرة، وتحديد بعض الخواص الضوئية والبلورية للأغشية. وسيتم في الفصل الموالي عرض وتحليل ومناقشة النتائج المتحصل عليها تجريبيا.

مراجع الفصل الثالث :

- [1] R. Zhai, S. Wang, H. Yan Xu, Yan, H. Wang, H. Yan, Materials Letters, 59,1497, (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 mincespiézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique pourlesapplications SAW", Mémoire de magister, Université des sciences et delatechnologiesd'Oran, Algerie, (2003).
- [4] ج. أ. د، "الكيمياء العضوية العامة"، مطبعة الموصل، العراق، (1986).
- [5] ص. م. متولي، " الأشعة السينية الفوائد والمخاطر"، مطبعة مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية، المملكة العربية السعودية، ص19-17، 99 (2015).
- [6] م. عتقي، ب. معصراني، " الموسوعة العربية"، المجلد الخامس: الكيمياء والفيزياء، ص. 330
- [7] ن. ع. أحمد، م. 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،" فيزياء الجسم الصلب"، ص52-27، مطبعة جامعة دمشق، سوريا، (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, UniversitéMentouri, Constantine, Algérie, (2010).
- [10] B. MATTES, L. KAZMARSK, " Polycrystalline and Amorphous ThinFilm Device" 2nd, Academic Press, (1980)
- [11] B. D. Cullity, " Elements of X-ray Diffraction", Second Edition, AdditionWesely 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 خواص التركيبية للأغشية cds.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, AddisonWesely, London, (1978).
- [16] عبد الفتاح الشاذلي, "فيزياء الجوامد", الطبعة الأولى, دار العربية لنشر والتوزيع, مدينو نصر (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, ص 2-5, (1429هـ)
- [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] ع. ن. صالح, مجلة تكريت للعلوم الصرفة, المجلد 18, العدد 4, ص. 197-204 (2013).
- [24] ج. محمد, خ. رزيحوم. ش. مرعي, مجلة جامعة تكريت, المجلد 3, العدد 7, ص. 175-183 (2007)
- [25] T. Gungor, H. Tolunay, J. of. N. crystalline Solids, V. 282, 179-202, (2001).
- [26] J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol, 8-10 (1972) 569.
- [27] J.H. Dias da Silva, R.R Campomanes, Journal of Non-Crystalline Solids (Elsevier), 299-302, P.328-332 (2013).
- [28] F. Urbach, Phys. Rev, 92 (1953) 1324

الفصل الرابع

تحليل النتائج

تمهيد :

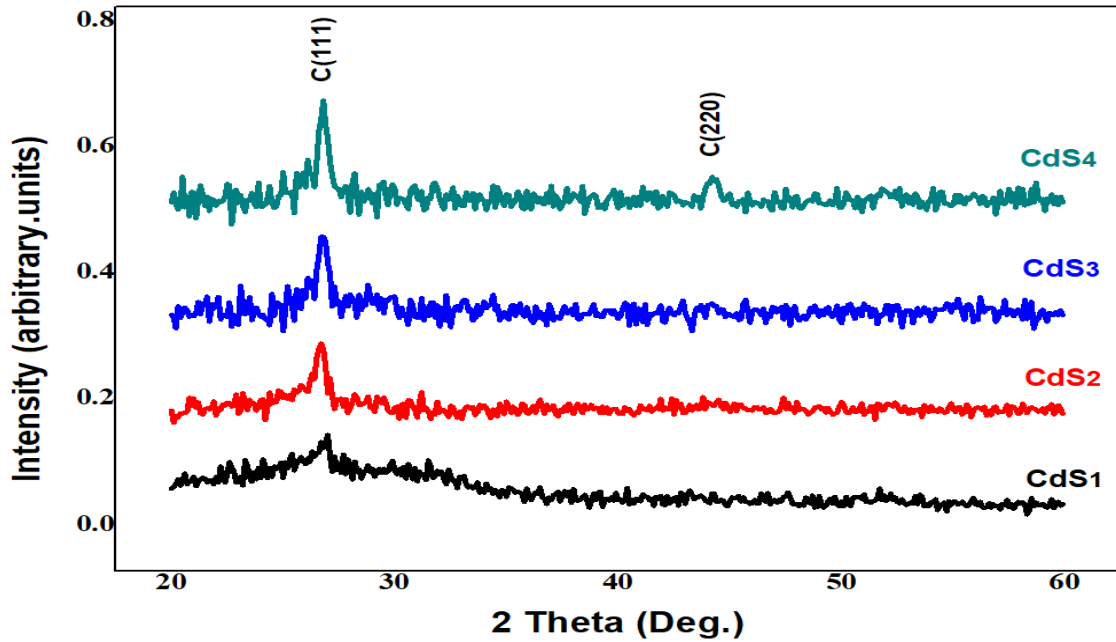
يتم في هذا الفصل عرض وتحليل ومناقشة نتائج الدراسة التجريبية المقترحة سابقا، والتي من شأنها تحديد خصائص أغشية كبريتيد الكاديوم المرسبة على الشرائح الزجاجية بطريقة الحمام الكيميائي عند تغيير درجة الحرارة وتثبيت باقي الشروط، وبالتالي معرفة تأثير درجة الحرارة على مختلف المعلمات.

IV – 1 الدراسة البنيوية:

IV – 1 – 1 انعراج الاشعة السينية:

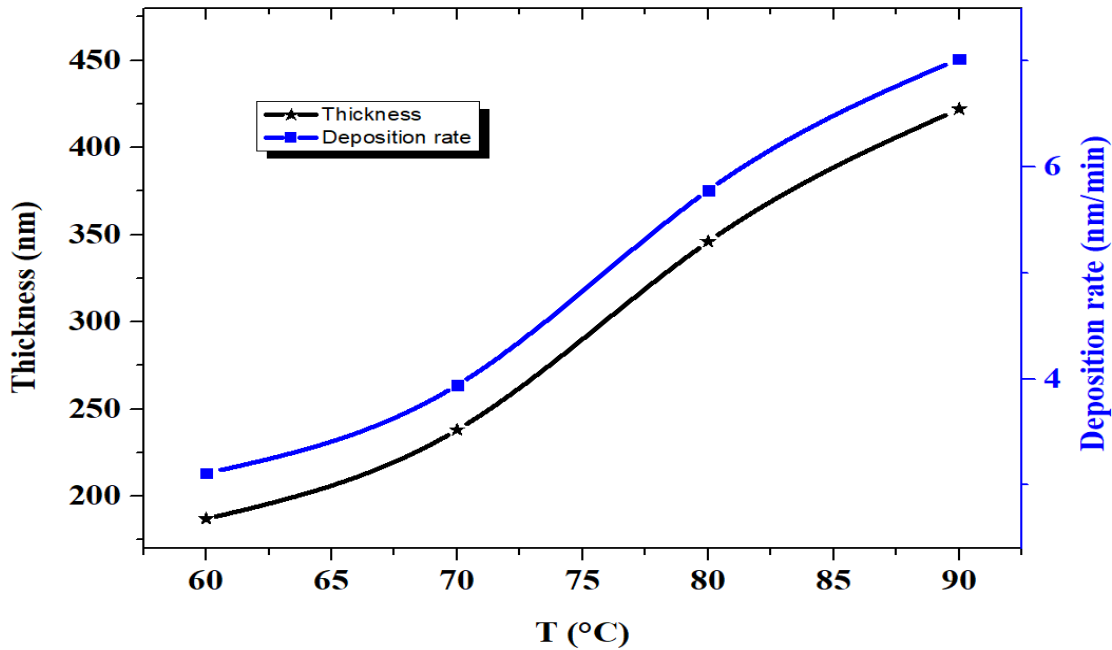
من أجل التعرف على الخصائص البنيوية للأغشية المحضرة في العمل التجريبي، وتحديد المعلومات البنيوية والاتجاهات المفضلة للتبلور ، حيث تم هذا من خلال دراسة أطياف انعراج الأشعة السينية بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية من نوع (*AXRD-PRO Benchtop powder diffraction system*) المتواجد على مستوى مخبر (*LEVRES*) .

الشكل (1. IV) يمثل اطياف انعراج الاشعة السينية لأغشية *CdS* المحضرة عند درجات حرارة مختلفة.



الشكل (1. IV): أطياف XRD لأغشية *CdS* المرسبة عند درجات حرارة مختلفة.

من خلال تحليل النتائج التي تم رسمها ببرنامج 9 origin pro حيث يتم تحديد القمم التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزمة من الأشعة السينية وبزاويا مختلفة على الأغشية المحضرة فتم ملاحظة ظهور قمة واحدة فقط التي توافق المستوى (111) الذي يرجع للبنية المكعبة وذلك حسب البطاقة (0019 - 80 : c-cdsjcpdcN°). ومن المنحنى نلاحظ أن شدة القمم تتعلق بدرجة الحرارة، كما تظهر بالنسبة للعينة رقم 4 الموافقة لدرجة حرارة 90°C قمة صغيرة عند الزاوية 44.3 الموافقة للمستوي (220) للبنية المكعبة مما يدل على زيادة تحسن التبلور. ويتوافق هذا مع زيادة سمك الأغشية الرقيقة بزيادة درجة الحرارة. كما يظهر لنا بشكل واضح في الشكل (2. IV) الذي يمثل تغير سمك الأغشية ومعدل الترسيب بدلالة تغير درجة الحرارة. حيث تم حساب السمك باعتماد برنامج (Hebal Optique).



الشكل (2. IV): تغير سمك الغشاء ومعدل الترسيب بدلالة درجة الحرارة

من خلال المنحنى نلاحظ أن معدل الترسيب يزداد كلما ارتفعت درجة الحرارة مما ينجر عنه زيادة في سمك الأغشية، أي ان سرعة التفاعل تزداد بزيادة درجة الحرارة مما يؤدي الى زيادة المادة المترسبة.

IV – 1 – 2 الثوابت البلورية:

من بين أهم ثوابت البلورية التي يمكن حسابها من طيف الأشعة السينية هي المسافة البينية d_{hkl} وثابت الشبكة a ، حيث تم تحديد d_{hkl} لكل الأغشية في الاتجاه المفضل للنمو (111) وبتطبيق قانون براغ وفق العلاقة (III – 3)، فتحصلنا على النتائج المدونة في الجدول (IV – 1).

العينة	$2\theta(^{\circ})$	hkl	$a(A^{\circ})$	$d_{hkl}(A^{\circ})$
CdS_1	26.81	(111)	5.7215	3.3033
CdS_2	26.77	(111)	5.7558	3.32309
CdS_3	26.74	(111)	5.7641	3.32795
CdS_4	26.70	(111)	5.7649	3.32839

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

من خلال مقارنة النتائج المتحصل عليها لقيم d_{hkl} و a المسجلة تجريبياً أنها تقارب القيم النظرية والمرجعية في البطاقة (JCPDS) حيث $d_{hkl}(A^{\circ}) = 3.350$ و $a(A^{\circ}) = 5.818$ حيث يلاحظ وجود فارق بسيط، حيث يمكن إرجاع هذا الفارق إلى وجود انضغاط في البنية البلورية هذا مما يدل على أن درجة الحرارة تؤثر على البنية البلورية لأغشية CdS المرسبة.

من خلال نتائج الجدول نلاحظ أنه كلما زادت درجة الحرارة زادت معها كل من ثابت الشبكة والمسافة البينية d هذا مما يدل على أن درجة الحرارة تتحكم في سمك الأغشية المحضرة. حيث ان عند درجات حرارة مرتفعة يكون التفاعل الغالب هو تفاعل عنقود - عنقود مما يؤدي إلى سمك أكبر بينما في درجات الحرارة المنخفضة فان التفاعل ايون بايون هو الغالب وبالتالي يكون السمك اقل.

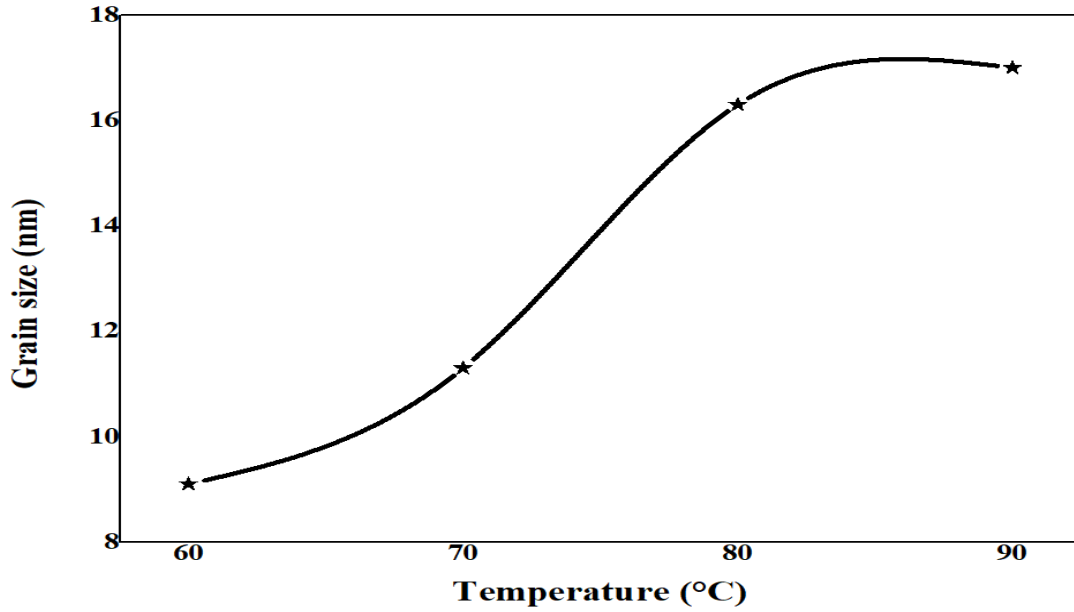
IV – 1 – 3 الحجم الحبيبي D :

من خلال علاقة (شرر) الموضحة في العلاقة (III – 5) يتم تحديد الحجم الحبيبي D للأغشية المحضرة، وفقاً للاتجاه المفضل للبنية المكعبة (111) وهذا بعد تحديد الثابت β (العرض عند منتصف الشدة العظمى) انطلاقاً من نتائج XRD، النتائج المتحصل عليها مدونة في الجدول (IV – 2).

العينة	$\beta(Rad)$	$D(A^{\circ})$
CdS_1	0.01639	91
CdS_2	0.013199	113
CdS_3	0.009747	153
CdS_4	0.008772	170

الجدول (IV – 2): النتائج المتحصل عليها للحجم الحبيبي وقيم عرض منتصف الشدة العظمى.

الشكل (3 – IV) يمثل تغير الحجم الحبيبي بدلالة درجة الحرارة حيث نلاحظ زيادة في قيم D كلما ارتفعت درجة الحرارة، وقد يكون ذلك بسبب آلية الترسيب فمن المرجح أن آلية الترسيب أيون – أيون هي المتبعة عند درجات الحرارة المنخفضة وأما عند درجة الحرارة المرتفعة فالآلية المتبعة هي آلية العنقود [1].



الشكل (3 – IV): تغيرات الحجم الحبيبي D بدلالة درجة الحرارة

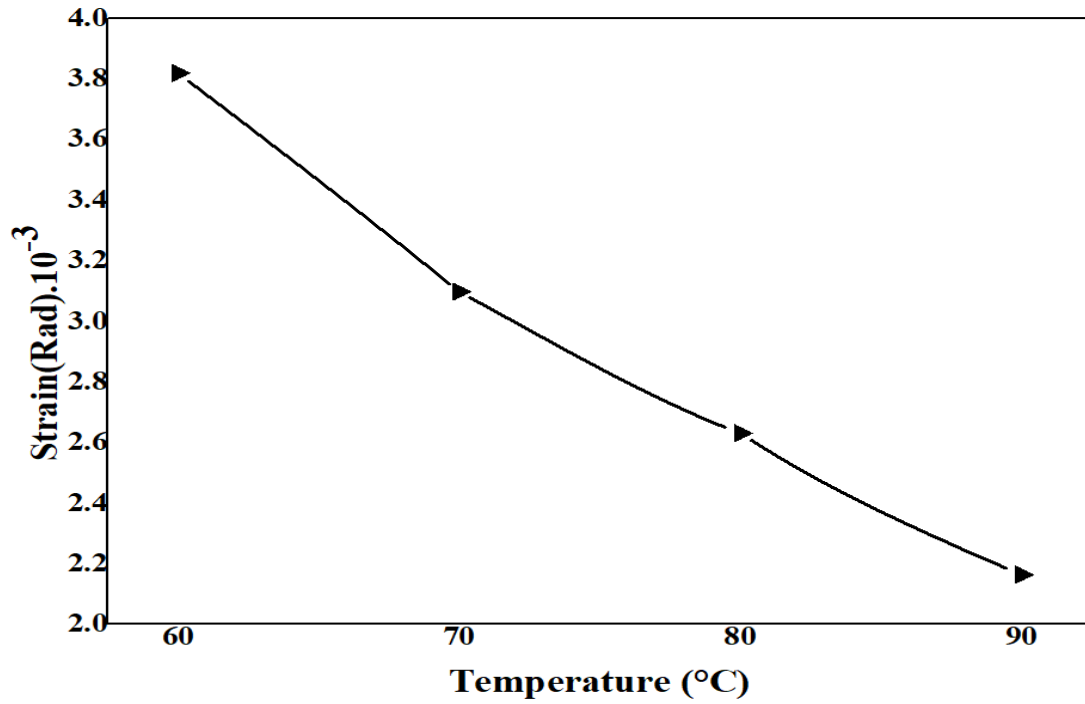
IV – 1 – 4 المطاوعة المايكروية ϵ :

إن التغير الذي يسجل في المسافة بين المستويات يدل على وجود تشوه في البلورة وهذا يعني أن d_{hkl} لا تكون متساوية، وهذا يؤدي إلى إزاحة الذرات عن موقعها الأصلي وبالتالي ينجم عليه توسع أو انضغاط في الشبكة البلورية. تم حساب المطاوعة المايكروية من العلاقة التالية [2].

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \dots \dots \dots \mathbf{1 - IV}$$

تغيرات ϵ بدلالة درجة الحرارة يمثلها المنحنى البياني (4 – IV)، يتضح من خلاله أن المطاوعة المايكروية تقل بزيادة درجة الحرارة، وبالتالي يمكن القول بأن مع زيادة درجة الحرارة يزداد السمك للأغشية المحضرة، أي انه يقل تأثير السطح الفاصل بين الركييزة والغشاء.

ومنه تتذبذب نسبة التشوه في البنية البلورية. النتائج المتحصل عليها لخصت في الجدول (3 – IV).



الشكل (4 – IV): يمثل تغير المطاوعة المايكروية بدلالة درجة الحرارة

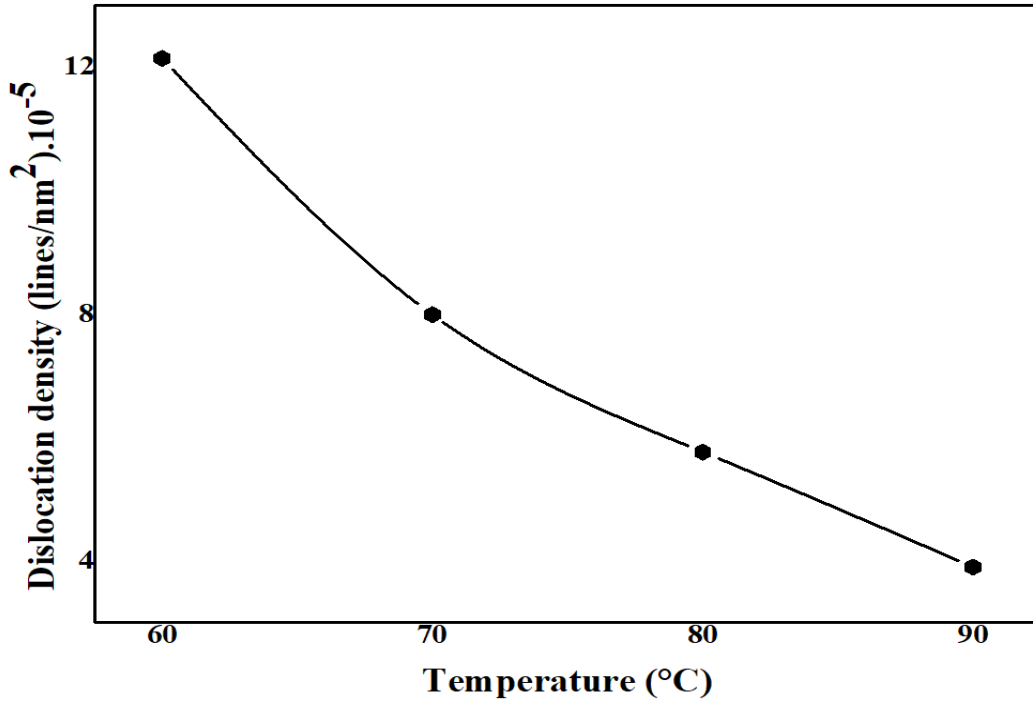
IV – 1 – 5 كثافة الانخلاعات δ :

إن كثافة الانخلاعات تمثل عدد الخطوط التي تقطع وحدة المساحة في البلورة، حيث تمثل النسبة بين الطول الكلي لجميع الانخلاعات ومعدل الحجم الحبيبي. حيث لخصت النتائج في الجدول (3 – IV).

العينة	$(\varepsilon). 10^{-3}$	$(\delta). 10^{-5}$
CdS_1	3.82	12.14
CdS_2	3.09	7.99
CdS_3	2.63	5.76
CdS_4	2.16	3.9

الجدول (3 – IV): قيم كثافة الانخلاعات والمطاوعة المايكروية

من خلال المنحنى الموضح في الشكل (IV – 5) نلاحظ أنه كلما زادت درجة الحرارة نقص معها كثافة الانخلاعات وهذا راجع إلى زيادة سمك الأغشية وبالتالي نقصان العيوب البلورية أي تحسن التبلور مثلما تحدثنا على ذلك في مناقشة طيف الاشعة السينية في الفقرة الأولى.



الشكل (IV – 5): يمثل تغير كثافة الانخلاعات بدلالة درجة الحرارة

IV – 2 الدراسة الضوئية:

تتركز الدراسة الضوئية للأغشية الرقيقة على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية – المرئية حيث تعطينا فكرة حول النفاذية والفاصل الطاقوي وطاقة أورباخ .

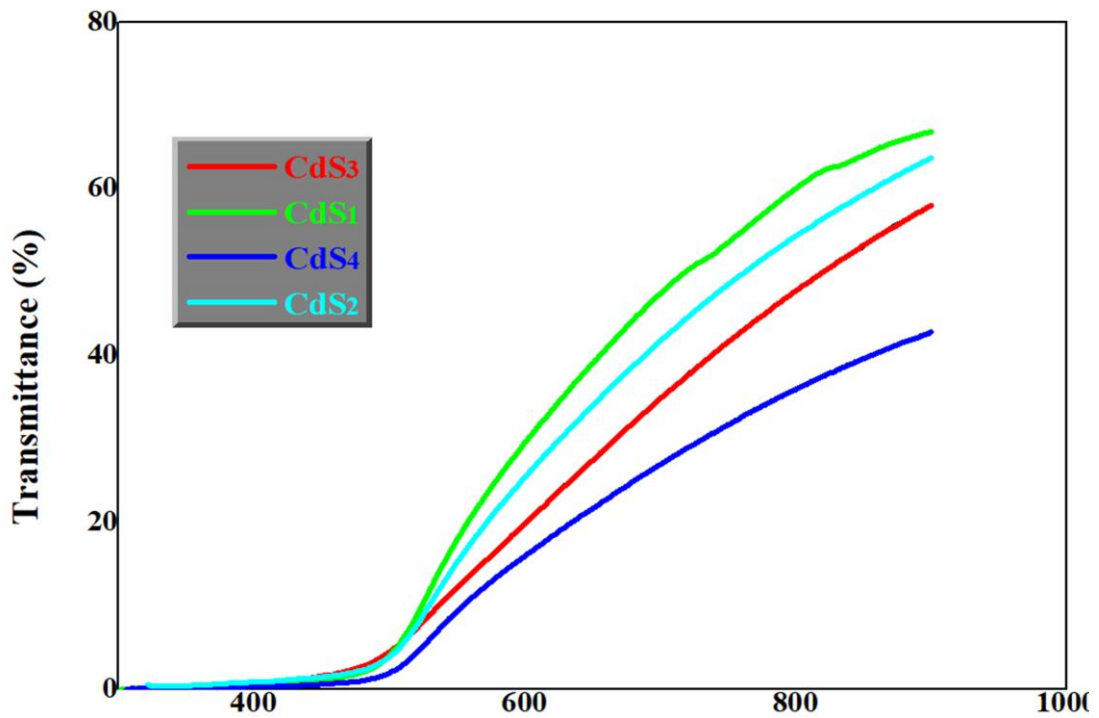
IV – 2 – 1 النفاذية T:

خضعت أغشية كبريتيد الكادميوم المحضرة عند درجات حرارة مختلفة بطريقة الحمام الكيميائي على معالجة بالأشعة فوق البنفسجية – المرئية، ضمن طول موجي (300-900)nm. حيث نتج عنها طيف النفاذية الموضح في الشكل (IV – 6)، الموافق لتغيرات طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي λ .

يظهر من خلاله عدم وجود نفاذية عند أطوال موجية أقل $(430nm)$ وهذا راجع للامتصاص العالي، ثم تزداد النفاذية بزيادة الطول الموجي بالنسبة لكل الأغشية. كما نلاحظ أن النفاذية تزداد كما كانت درجة حرارة الترسيب أقل، وهذا راجع لكون سمك الأغشية أقل عند الدرجات المنخفضة.

العينة CdS_1 تمثل أعلى نفاذية بالنسبة لجميع الأغشية الأخرى حيث تراوحت ما بين $(60-70\%)$ في المجال المرئي.

من خلال المنحنيات يمكن القول إن النفاذية تتعلق بالدرجة الأولى على سمك الأغشية، إذ أن بزيادة السمك تقل نفاذية الغشاء ويرجع ذلك إلى أن السمك الكبير الذي يؤدي إلى حدوث ظاهرة الامتصاص البصري وبالتالي زيادة توهين جزء كبير من الإشعاع الساقط على الغشاء. وكذلك عامل السطح والعيوب السطحية يعملان على زيادة التشتت وبالتالي نقصان النفاذية وهو ما يتفق مع [5.6].

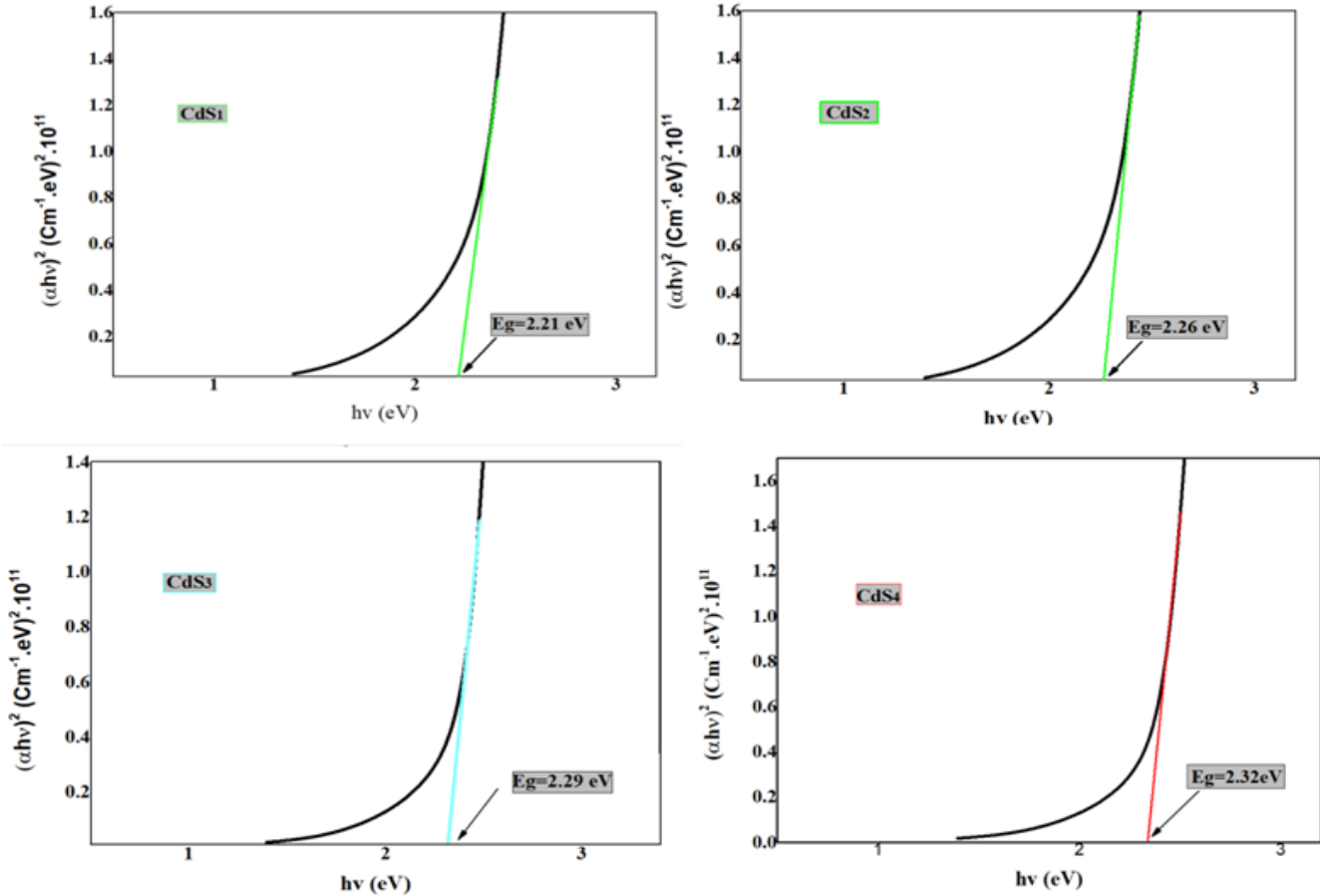


الشكل (IV - 6): تغير نفاذية الأغشية المرسبة بدلالة سمك الغشاء

IV – 2 – 2 الفجوة الطاقية E_g :

تمت دراسة الامتصاص الضوئي لهذه الأغشية المحضرة في مدى الأطوال الموجية وهذا بغرض التعرف على بعض ميزات تركيب لحزمة الطاقة. حيث تعرف الفجوة الطاقية بأنها الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل، ويتم تحديد الفاصل الطاقى للأغشية الرقيقة من خلال علاقة **Tauc** التي تعتمد على التمثيل البياني للمتغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ ، وهذا بتمديد المستقيم المماس للمنحنى ليقطع محور الفواصل الذي يمثل طاقة الفوتون أي $(\alpha h\nu)^2 = 0$ فنحصل على قيمة الفاصل الطاقى التي هي نقطة التقاطع مع محور الفواصل.

الشكل ادناه (IV – 7) يمثل تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ للأغشية المحضرة بدلالة درجة الحرارة.



الشكل (IV – 7): منحنيات تغير $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة $(h\nu)$ لأغشية المحضرة بدلالة طاقة الفوتون.

يلاحظ من خلال الشكل (IV – 7) أن هناك اختلاف في قيمة فجوة الطاقة E_g وهذا بتغير درجة حرارة الترسيب وذلك بسبب الاختلاف في معدل الحجم الحبيبي أي سمك الغشاء، حيث تراوحت من 2.21eV و 2.32 eV.

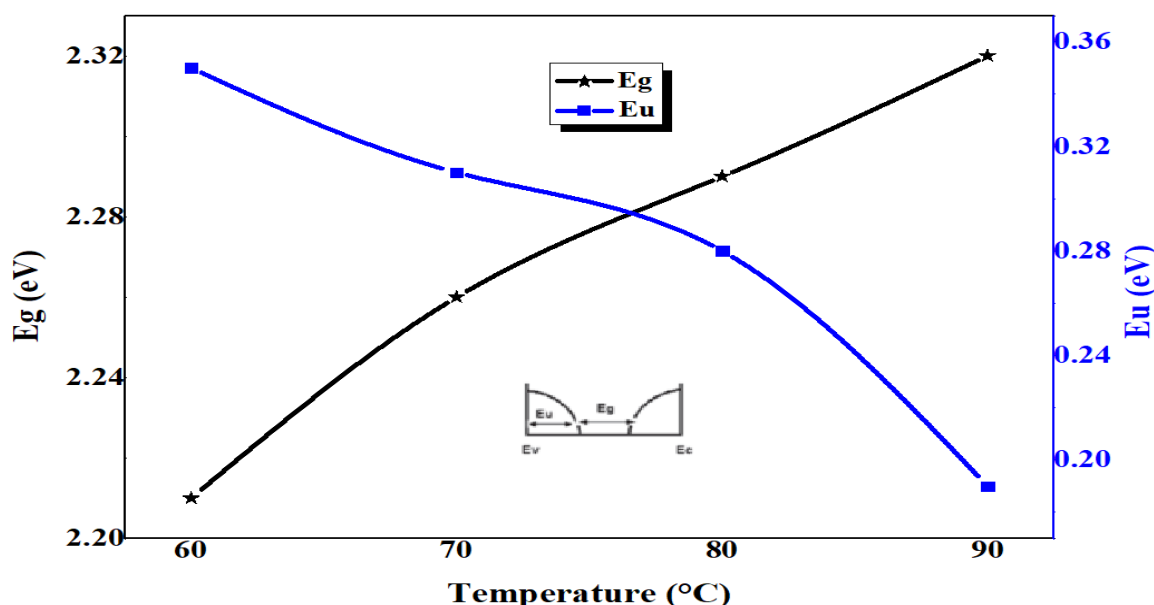
IV – 2 – 3 الطاقة اورياخ E_u :

يتم حساب قيم طاقة اورياخ انطلاقا من الرسم منحنى تغير الدالة $\ln \alpha$ بطاقة الفوتون $h\nu$ الموضحة في العلاقة (III – 12). والنتائج المتحصل عليها مدونة في الجدول (IV – 4).

في حالة أغشية كبريتيد الكاديوم المحضرة في درجات حرارة مختلفة يتضح أن قيم طاقة اورياخ تتغير بتغير درجة الحرارة. حيث يفسر هذا التغير بتغير عدد مستويات الطاقة الموضعية داخل الفجوة الطاقية (والتي تنتج من العيوب البلورية أو التطعيم وفي حالتنا هذه ناتجة عن العيوب البلورية) مما يؤدي إلى تغير في قيمة هذا الأخير، وهذا يعني أن السلوك الضوئي لقيمة طاقة اورياخ يكون معاكس لسلوك الضوئي لقيمة الفجوة الطاقية، قيم كل من الفجوة الطاقية وطاقة اورياخ مدونة في الجدول اسفله. كما ان تغيرات كل منهما بتغير درجة حرارة الترسيب ممثلة في الشكل (IV – 8).

العينة	E_g (eV)	E_u (eV)
CdS₁	2.21	0.35
CdS₂	2.26	0.31
CdS₃	2.29	0.28
CdS₄	2.32	0.19

الجدول (IV – 4): قيم الفجوة الطاقية وطاقة اورياخ للأغشية المحضرة



الشكل (IV – 8): تغيرات الفجوة الطاقية و طاقة أورباخ بدلالة درجة الحرارة

الاستنتاجات :

- ✓ بينت الدراسة بأن تقنية الحمام الكيميائي وبرغم من بساطتها وتكلفتها الزهيدة إلا أنها تقنية ناجحة وفعالة في ترسيب وتحضير أغشية رقيقة لكبريتيدات المعادن والتي تتصف بخواص بنيوية وضوئية جيدة مما يسمح باستعمالها في مختلف التطبيقات الإلكترونية والكهروضوئية.
- ✓ أظهرت نتائج انعراج الأشعة السينية أن الأغشية المحضرة ذات بنية مكعبة من نوع مشبك الزنك باتجاه التفضيلي (111).
- ✓ بينت نتائج الدراسة البنيوية أن سمك الأغشية يتغير بتغير درجة الحرارة مما يؤدي إلى نقص العيوب البلورية.
- ✓ أوضحت النتائج الضوئية أن الأغشية المحضرة تمتلك نفاذية جيدة ووجود علاقة عكسية بين طاقة أورباخ وفجوة الطاقة.

خلاصة الفصل:

تم خلال هذا الفصل التطرق إلى نتائج العمل التجريبي المنبثق من تحضير أغشية كبريتيد الكاديوم وفق تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي، حيث أوضحت النتائج امتلاك الأغشية المحضرة بنية مكعبة كما أن التغير في درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة في الحجم الحبيبي وبالتالي زيادة سمك الأغشية. كما يؤدي إلى تناقص كل من المطاوعة المايكروية و الانخلاعات وبالتالي نقص العيوب البلورية. إما نفاذية وقيمة الفجوة الطاقية تتغيران كلما تغيرت درجة الحرارة.

- [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).



الخاتمة

هناك العديد من الأبحاث والدراسات في مجال الأغشية الرقيقة تصب كلها في تطويرها وتحسينها بحسب المواصفات المرغوبة علميا وتكنولوجيا وفي مجال الصناعات المختلفة. في هذا العمل تم تحضير أغشية رقيقة من مركب CdS المحضرة بتقنية الحمام الكيميائي والمرسبة على ركائز زجاجية في درجات حرارة مختلفة.

في هذا البحث تمت دراسة مدى تأثير درجة الحرارة على الخواص البنيوية والضوئية لأغشية CdS المحضرة. من أجل ذلك تم الاستعانة بالأجهزة المناسبة وهي: جهاز انعراج الأشعة السينية، جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية.

أظهرت نتائج XRD أن جميع الأغشية المحضرة انطلقا من كبريتات الكاديوم بدرجات حرارة مختلفة أنها ذات بنية مكعبة متعددة التبلور وبتجاه التفضيلي (111) للنمو البلوري.

حيث تم تسجيل تغير طفيف في قيم ثوابت الشبكة التجريبية مقارنة مع القيم النظرية ويرجع هذا إلى وجود انضغاط في البنية البلورية. كما لوحظ أن سمك الأغشية يزداد بزيادة درجة الحرارة.

- سمحت الدراسة الضوئية بإظهار التغيرات التي طرأت على الفجوة الطاقية، حيث تم تسجيل تغير في كل من الفاصل الطاقى وطاقة أورباخ تباعا لتغير درجة الحرارة. حيث تم ملاحظة أن كلما زاد الفاصل الطاقى تناقصت طاقة أورباخ، وأن النفاذية كانت عالية في المجال المرئى في حدود 70%، مما يسمح باستعمالها كطبقة نافذة في الخلايا الشمسية، كما اتضح أن معدل الحجم الحبيبي مرتبط بدرجة الحرارة.

وفي الأخير إن الأمل قائما في استمرار عملية البحث العلمي في ميدان الأغشية الرقيقة، خاصة CdS لما فيها من مميزات وتطبيقات عديدة أهلتها لاعتلاء مراتب متقدمة ومهمة لدى الباحثين، وهذا من أجل تحسين خواصها للحصول على أغشية بمواصفات عالية و استغلالها في مختلف التطبيقات العلمية والأجهزة الإلكترونية.

الملخص:

تم في هذا العمل دراسة مدى تأثير درجة الحرارة على الخواص البنيوية والضوئية للأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم المرسبة وفق طريقة الحمام الكيميائي على شرائح زجاجية حيث تم تحضير هاته الأغشية انطلاقاً من كبريتات الكاديوم كمصدر لـ Cd^{+2} و الثوريا كمصدر للكبريتيد S^{-2} مع استعمال الأمونيا كمعقد للتفاعل. أظهرت نتائج انعراج الأشعة السينية أن الأغشية المحضرة ذات بنية مكعبة والاتجاه المفضل (111). أوضحت نتائج uv-vis أن الأغشية المحضرة ذات نفاذية تقارب 70%. أما الفجوة الطاقية المتحصل عليها تتراوح بين (2.21-2.32) eV.

الكلمات المفتاحية: أغشية رقيقة, الخواص البنيوية, الخواص الضوئية, كبريتيد الكاديوم, الحمام الكيميائي, انعراج الأشعة السينية, النفاذية, فجوة الطاقة.

Summary:

In this work, the effect of the temperature on the structural and optical properties of cadmium sulfide thin films deposited by chemical bath method onto glass slides was studied. The cadmium sulfate and thoria were used as source of Cd^{2+} and S^{2-} respectively. Ammonia was used as a complex agent for the reaction.

The films properties have been investigated as a function of bath temperature. Structural properties of the obtained films were studied by X-ray diffraction analysis. The main obtained results that deposited CdS thin films have a cubic phase structure and a preferred orientation in the (111) plane. The structural parameters such as crystallite size have been evaluated. The transmission spectra, recorded in the UV visible range reveal a relatively high transmission coefficient (70%) in the obtained films. The transmittance data analysis indicates that the optical band gap is closely related to the deposition conditions, a direct band gap ranging from 2.21 eV to 2.32 eV was deduced.

Keywords: thin films, structural and optical properties, cadmium sulfide, chemical bath, X-ray diffraction, transmittance.