



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي  
كلية العلوم الدقيقة  
قسم الفيزياء  
مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

رقم الترتيب.....  
رقم التسلسل.....

## ماستر أكاديمي

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاعات وطاقة

من إعداد:

شيخة إيمان

تجاني زهرة

احميد خديجة

الموضوع:

تحضير ودراسة الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم (CdS) المرسبة  
بطريقة الحمّام الكيميائي (CBD)

نوقشت يوم: 2021/06/27

رئيسا	أستاذ محاضر صنف - ب -	عسكري سهيلة
مناقشا	أستاذ محاضر صنف - ب -	باقي مُجَد
مشرفاً	أستاذ محاضر صنف - أ -	بقاص عز الدين

الموسم الجامعي: 2021/2020

المذكرة أنجزت بمخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية

## شكرو عرفان

الحمد لله على آلائه، وصلاته وسلامه على خاتم أنبيائه وعلى آله وصحبه وأوليائه.  
فالحمد والشكر لله أولاً الذي منحنا طوال مسيرتنا الصبر والإرادة التي بدونها لا يمكن  
لعملنا أن يرى نور هذا اليوم.

لكل مقام مقال، ولكل مجتهد نصيب، ولكل ذو فضل حق الشكر والامتنان. فبعد شكر  
الله عز وجل الذي أعاننا ووفقنا في إتمام هذا العمل، نتقدم بعظيم التقدير والعرفان إلى:  
طاقم جامعة الشهيد حمه لخضر بصفة عامة، وأساتذتنا الأفاضل بصفة خاصة فمنكم  
تعلمنا أن للنجاح قيمة ومعنى ومنكم تعلمنا كيف يكون التقاني والإخلاص في العمل،  
نشكر جهودكم ونقدر عملكم... فلكم منا كل معاني الشكر والاحترام.

المرشد والموجه الذي ضحى بجهده ووقته، الأستاذ المشرف "**بقاص عز الدين**"،  
لقد كنت دوماً في الجوار لمناقشة المشاكل التي واجهتنا في إتمام هذه المذكرة،  
رزقك الله عنا خير ثواب وأنار دربك وسدد خطاك.

كل العائلة التي شجعتنا دوماً على تحقيق الأفضل ودفعتنا نحو النجاح، فلولا  
وقوفها بجانبنا ما تمكنا من الوصول إلى ما نحن فيه.

كل الذين وقفوا معنا ولو بحرف، موقف أو دعاء صادق، وكانوا إلى جوارنا  
من قريب أو بعيد خلال طيلة مسيرتنا الدراسية.

كل من بذل جهداً في رسالة التعليم وأضاء قناديل العلم وساهم في بناء الوطن.

فهرس المحتويات

II	الشكر
IV	فهرس المحتويات
IX	فهرس الجداول
X	فهرس الأشكال
XII	قائمة الرموز
1	مقدمة عامة

**الفصل الأول: أنصاف النواقل ومركب الـ CdS**

4	1.I. أنصاف النواقل
5	1.1.I. أنواع أنصاف النواقل
5	1.1.1.I. انصاف النواقل النقية
6	2.1.1.I. انصاف النواقل غير الذاتية (المشوية)
7	2.1.I. البنية البلورية لأنصاف النواقل
7	1.2.1. I. أنصاف النواقل البلورية
7	2.2.1.I. أنصاف نواقل لا بلورية (العشوائية)
8	3.1.I. التبلور النانوي لأغشية أنصاف النواقل
8	4.1.I. الانتقالات الإلكترونية لأنصاف النواقل
9	1.4.1.I. الانتقالات الإلكترونية المباشرة
9	2.4.1.I. الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة
10	5.1.I. الخواص البصرية لأنصاف النواقل
10	1.5.1.I. الامتصاصية (A)
11	2.5.1.I. الانعكاسية (R).
11	3.5.1.I. النفاذية (T)
11	4.5.1.I. الثوابت البصرية

11.....	1.4.5.1.I معامل الامتصاص $\alpha$
12.....	2.4.5.1.I فجوة الطاقة البصرية $E_g$
12.....	2.I الشالكوجين وشالكوجينات الكادميوم
12.....	1.2.I الشالكوجين
13.....	2.2.I شالكوجينات الكادميوم
13.....	3.2.I مركب كبريتيد الكادميوم (CdS)
13.....	1.3.2.I الكادميوم (Cd)
13.....	4.2.I الكبريتيد (S)
15.....	5.2.I كبريتيد الكادميوم (CdS)
15.....	1.5.2.I تعريف
16.....	2.5.2.I الخواص البنيوية
17.....	3.5.2.I الخواص الضوئية
17.....	6.2.I تطبيقات الأغشية الرقيقة لـ CdS
17.....	7.2.I الدراسات السابقة
19.....	خلاصة الفصل
20.....	مراجع الفصل الأول

### الفصل الثاني: الأغشية الرقيقة وطريقة الحمام الكيميائي

25.....	1.II الأغشية الرقيقة
25.....	1.1.II لمحة تاريخية
26.....	2.1.II مفهوم الاغشية الرقيقة
27.....	3.1.II تطبيقات الاغشية الرقيقة
28.....	4.1.II مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة
28.....	5.1.II طرق ترسيب الأغشية الرقيقة

29	6.1.II. مراحل تشكل الأغشية الرقيقة.....
30	2.II. تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي .....
30	1.2.II. لمحة تاريخية.....
31	2.2.II. مبدأ الترسيب الكيميائي.....
31	3.2.II. آليات الترسيب الكيميائي (CBD) .....
36	4.2.II. العوامل المؤثرة على عملية الترسيب .....
36	4.1.2.II. تركيز المواد المتفاعلة .....
36	4.2.2.II. عامل التعقيد.....
36	4.3.2.II. درجة حرارة التفاعل.....
36	4.4.2.II. درجة حموضة التفاعل .....
36	II. 4. 2. 5 مدة التفاعل.....
36	II. 2. 4. 6 الركائز.....
37	5.2.II. مزايا طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي.....
37	6.2.II. عيوب طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي.....
37	خلاصة الفصل .....
38	مراجع الفصل الثاني .....

### الفصل الثالث: العمل التجريبي وطرق المعاينة

42	1.III. العمل التجريبي.....
42	1.1.III. الترسيب بالحمام الكيميائي .....
43	2.1.III. تهيئة الركائز .....
44	3.1.III. تحضير الأنواع والمحاليل الكيميائية.....
44	1. 3.1.III. الأنواع الكيميائية.....
45	2.3.1.III. تحضير المحاليل الكيميائية.....

46.....	4.1.III.تحضير الأغشية.....
47.....	5.1.III.الشروط التجريبية المتبعة في عملية الترسيب.....
48.....	2.III.طرق المعاينة.....
48.....	1.2.III.الخصائص البنيوية.....
48.....	1.1.2.III.حيود الاشعة السينية.....
50.....	2.1.2. III.المعلومات البنيوية.....
52.....	2.2. III.الخصائص الضوئية.....
52.....	1.2.2.III.التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية.....
53.....	2.2.2.III.جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية وفوق البنفسجية.....
53.....	3.2.2. III.الفاصل الطاقى.....
54.....	4.2.2.III.طاقة اورياخ.....
55.....	3.2.III.الخصائص التركيبية.....
55.....	1.3.2.III.مطيافية الاشعة تحت الحمراء.....
55.....	2.3.2.III.جهاز مطيافية الاشعة تحت الحمراء.....
57.....	خلاصة الفصل.....
58.....	مراجع الفصل الثالث.....

#### الفصل الرابع: النتائج والمناقشة

60.....	1.IV. الدراسة البنيوية.....
60.....	1.1.IV. اطياف انعراج الأشعة السينية.....
61.....	2.1.IV.حساب المعلومات البنيوية.....
61.....	1.2.1.IV. ثوابت الشبكة البلورية.....
62.....	2.2.1.IV. معدل الحجم الحبيبي.....
63.....	3.2.1.IV. المطاوعة الماكروية.....

64	4.2.1.IV كثافة الانخلاعات
66	2.IV نتائج الدراسة الضوئية
65	1.2.IV النفاذية
66	2.2.IV الفجوة الطاقية
67	3.2.IV طاقة اورباخ
68	2.IV الخصائص التركيبية
70	الاستنتاجات
70	المشاريع المستقبلية
71	خلاصة الفصل
72	مراجع الفصل الرابع
73	<u>خاتمة عامة</u>

## فهرس الأشكال

### الفصل الأول

الصفحة	العنوان	الأشكال
5	يوضح الفجوة الطاقية الممنوعة	الشكل (1.I)
7	مستوى فيرمي في انصاف النواقل	الشكل (2.I)
8	تركيب المواد حسب ترتيب ذراتها	الشكل (3.I)
10	الانتقالات الإلكترونية في أنصاف النواقل	الشكل (4.I)
16	البنية المكعبة	الشكل (5.I)
16	البنية السداسية	الشكل (6.I)

### الفصل الثاني

الصفحة	العنوان	الأشكال
29	تقنيات تحضير الاغشية الرقيقة	الشكل (1.II)
32	رسم تخطيطي يمثل المراحل المحتملة لآلية ترسيب أيون بأيون	الشكل (2.II)
34	رسم تخطيطي يمثل المراحل المحتملة لآلية هيدروكسيد	الشكل (3.II)
35	رسم تخطيطي يوضح الخطوات المحتملة في آلية التحليل المعقدة.	الشكل (4.II)

### الفصل الثالث

الصفحة	العنوان	الأشكال
42	منظومة عملية الترسيب بتقنية (CBD)	الشكل (1.III)
43	الركائز الزجاجية المستعملة	الشكل (2.III)
44	الأنواع الكيميائية المستعملة في التجربة	الشكل (3.III)
45	تغيرات لون محلول $CdSO_4$ قبل وبعد اضافة الامونياك	الشكل (4.III)
46	مراحل تحضير التجربة	الشكل (5.III)
47	شرائح CdS المتحصل عليها بطريقة الحمام الكيميائي	الشكل (6.III)
49	رسم تخطيطي يوضح المستويات البلورية لقانون براغ	الشكل (7.III)

50	جهاز انعراج الأشعة السينية	الشكل (8.III)
51	كيفية تحديد قيمة عرض منتصف الشدة العظمى	الشكل (9.III)
53	جهاز التحليل الطيفي	الشكل (10.III)
55	كيفية تحديد طاقة أورباخ	الشكل (11.III)
56	جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء	الشكل (12.III)

### الفصل الرابع

الصفحة	العنوان	الأشكال
60	يمثل أطراف XRD لأغشية CdS المرسبة	الشكل (1.VI)
61	تغيرات قيم ثوابت الشبكة بدلالة درجة الحرارة	الشكل (2.VI)
62	تغيرات الحجم الحبيبي D بدلالة درجة الحرارة	الشكل (3.VI)
64	تغيرات $\epsilon$ بدلالة درجة الحرارة	الشكل (4.VI)
64	تغيرات $\delta$ بدلالة درجة الحرارة	الشكل (5.VI)
66	طيف النفاذية للأغشية المحضرة في درجات حرارة مختلفة	الشكل (6.VI)
67	تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون ( $h\nu$ ) بالنسبة للأغشية المحضرة	الشكل (7.VI)
68	تغيرات الفجوة الطاقية $E_g$ وطاقة أورباخ $E_u$ حسب درجة الحرارة	الشكل (8.VI)
69	طيف FTIR للأغشية المرسبة انطلاقاً من $CdSO_4$ وفق أزمنة مختلفة	الشكل (9.VI)

## فهرس الجداول

الفصل الأول		
الصفحة	العنوان	الجدول
12	بعض الخصائص الفيزيائية للشالكوجينات	الجدول(1.I)
14	أهم الخواص الفيزيائية والكيميائية لعنصر الكادميوم (Cd)	الجدول(2.I)
15	أهم الخواص الكيميائية والفيزيائية لعنصر الكبريتيد ( $S^{2-}$ )	الجدول(3.I)
15	أهم الخواص الفيزيائية والكيميائية لمركب CdS	الجدول(4.I)

الفصل الثالث		
الصفحة	العنوان	الجدول
56	مجال الاشعة تحت الحمراء	الجدول(1.III)

الفصل الرابع		
الصفحة	العنوان	الجدول
63	ملخص النتائج المتحصل عليها من أطياف إنعراج الأشعة السينية	الجدول(1.VI)
65	قيم الإنخلاعات $\delta$ والمطاوعة المايكروية $\varepsilon$	الجدول(2.VI)
68	قيم الفجوة الطاقية $E_g$ وطاقية أورباخ $E_u$ للأغشية المحضرة	الجدول(3.VI)
69	القيم المختلفة لمواقع الاهتزاز التي يظهرها الجهاز للأغشية المحضرة	الجدول(4.VI)

## قائمة الرموز

الرمز	المعنى
$E_g$	الفجوة الطاقية (eV)
$E_f$	طاقة مستوى فيرمي (eV)
$E_c$	طاقة مستوى النقل (eV)
$E_v$	طاقة مستوى التكافؤ (eV)
$K_{sp}$	ثابت الذوبان
$m$	كتلة المواد المستخدمة (g)
$n$	عدد المولات (mol)
$M$	الكتلة المولية (g/mol)
$d_{hkl}$	المسافة بين المستويات البلورية ( $A^\circ$ )
$hkl$	قرائن ميلر
$\lambda$	الطول الموجي للأشعة السينية ( $A^\circ$ )
$n$	رتبة الإنعراج
$\theta$	زاوية إنعراج الأشعة السينية ( $^\circ$ )
$D$	الحجم الحبيبي ( $A^\circ$ )
$\beta$	العرض عند منتصف الشدة العظمى (rad)
$T$	النفاذية
$I_0$	شدة الضوء الساقط
$I_t$	شدة الضوء النافذ
$d$	سمك الغشاء الرقيق (nm)
$\alpha$	معامل الإمتصاص ( $cm^{-1}$ )
$h$	ثابت بلانك (j.s)
$\nu$	تردد الموجات الضوئية ( $s^{-1}$ )
$h\nu$	الطاقة الضوئية (eV)
$\alpha_0$	ثابت يعبر عن معامل الإمتصاص الذي من أجله تكون قيمة الإمتصاص دنيا ( $eV.cm^{-2}$ )
$E_u$	طاقة أورباخ (eV)
$\epsilon$	المطاوعة المايكروية
$\delta$	كثافة الإنخلاعات

مقدمة عامة

## مقدمة عامة

إن معظم الأجهزة الإلكترونية الحديثة تعتمد في عملها على مواد لها خصائص فيزيائية وكيميائية مميزة وهي المواد نصف الناقلية. حيث اهتم العلماء في بداية القرن 19 للميلاد بدراسة خواصها، لما تمتاز به من مميزات وخصائص هامة، حيث تتأثر هذه المواد بالحرارة، الضوء والمجال المغناطيسي. فهناك العديد من النماذج و الأجهزة الإلكترونية تدخل في تطبيقات صناعية واسعة مبنية على خواص أنصاف النواقل، ونذكر منها على سبيل المثال الديودات بأنواعها المستخدمة كحساسات أو مقاومات أو مصدر للضوء والترانزستورات بأنواعها، والخلايا الشمسية والألواح الفوتوفولطية الشمسية التي تحول الطاقة الضوئية مباشرة إلى طاقة كهربائية، والدوائر المتكاملة الرقمية والتماثلية [1]. وبهذا صار مجال فيزياء أنصاف النواقل من أهم مجالات الفيزياء التطبيقية والذي مازال يتطور ويتقدم بخطوات متسارعة حتى دخل إلى أغلب تطبيقات الحياة اليومية [2].

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

الأغشية الرقيقة هي عبارة عن مواد تحضر على هيئة طبقة أو عدة طبقات من ذرات المادة لا يتعدى سمكها  $1\mu\text{m}$  [4,5]. إذ ترسب هذه الأغشية على مواد صلبة تعرف بالركائز (Substrates) منها الزجاج السيليكون، المعادن ... [6]، حيث تعتمد طريقة ترسيب هذه الاغشية على طبيعة الدراسة والغرض منها كما تعددت استخدامات الأغشية الرقيقة وتطبيقاتها، حيث سيطرت على أغلب الميادين العلمية والصناعية نذكر منها: الإلكترونيات، الضوئيات، الطلاء، تصنيع المرايا والألواح الحساسة للموجات الكهرومغناطيسية [7].

وقد شهد مجال هذه الطبقات تقدما كبيرا على يد العديد من العلماء، مما دفعت الباحثين الى استعمال طرائق مختلفة لتحضيرها منها طريقة الحمام الكيميائي (CBD)، وذلك إبتغاء الحصول على أغشية رقيقة ذات مواصفات مثيرة للإهتمام من نقاوة ودقة وسيطرة على سمك الغشاء وتجانسه من أجل الإستفادة المثلى منها من خلال إدراجها في مختلف الأجهزة [3,7]، إضافة لكونها طريقة آمنة لا تحتاج لدرجة حرارة وضغط مرتفعين (وهي الطريقة التي ستعتمد في هذا العمل).

ما هو مطلوب في هذه الطريقة هو وعاء لمحلول كيميائي (يحتوي انواع كيميائية) وركيزة التي يتم ترسيب المادة (الغشاء الرقيق والناتج من تحول كيميائي) عليها ووضع المحلول داخل حمام لضبط درجة الحرارة [8].

تعد الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم (Cadmium Sulphide) من أهم أغشية المجموعة (II-VI) المدروسة حاليا [8]، وذلك لإمتلاكها مواصفات مهمة وخواص مرغوبة أهلتها لكسب منزلة وإهتمام كبير من طرف العديد من الباحثين [9،10]. لأغشية كبريتيد الكاديوم تطبيقات عديدة حيث تستعمل بكثرة كطبقة نافذة (window layer) في الخلايا الشمسية [10]، في الصباغة والإلكترونيات [11].

تحتل الأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي (والذي هو موضوع دراستنا) أهمية كبيرة نظرا لامتلاكه مواصفات هامة، الشيء الذي شجعنا لاختيار هذا الموضوع وذلك بغية تحسين جودة هذه الأغشية المرسبة، للتعرف أكثر على الخصائص البنيوية والضوئية لاستغلالها الأمثل في مختلف التطبيقات الإلكترونية والضوئية وغيرها. ومن هنا يطرح التساؤل:

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

ومن أجل الإجابة على هذا التساؤل تم إنجاز هذا العمل والذي قسم إلى أربعة فصول:

\*الفصل الاول: سيتم التطرق فيه إلى أهم المفاهيم المتعلقة بأنصاف النواقل إضافة إلى الخواص البنيوية والضوئية الخاصة بمركب CdS.

\*الفصل الثاني: فنسلسط الضوء على الأغشية الرقيقة مفهومها، طرق ترسيبها وأهم تطبيقاتها كما سنتعرض إلى طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي بشئ من التفصيل.

\*الفصل الثالث: وهو فصل تجريبي سيتم الإهتمام بالعمل التجريبي وخطوات ترسيب الأغشية بالطريقة المذكورة أعلاه إضافة إلى طرق المعاينة.

الفصل الرابع: يهتم بدراسة وتفسير ومناقشة النتائج المتحصل عليها في الفصل التجريبي مع ذكر أهم الاستنتاجات المنبثقة من هذا العمل وكذا الافاق المستقبلية للبحث في هذا الموضوع .

مراجع المقدمة:

- [1] [الإلكترونيات الأساسية، د-محمد قعقع، جامعة دمشق، ص 299-308، 2015.
- [2] A. Z. Moshfeh, H. V. Kanel, S. C. Kashyap and M. Wuttig, "Physics and technology of thin films", World scientific publishing, London, P.1-10 (2003).
- [3] O. S. Heavens, "The Film physics", Methuen Young Co. Ltd, (1970).
- [4] R. Ueda and J. B. Millin, "Crystal Growth and Characterization", Mc Graw-Hill, (1975).
- [5] K.L.Chopra, "thin film phenomena, McGraw-Hill book company, New york,(1969).
- [6] K. Seshan, "Handbook thin film deposition processes and technologies", Noyes Publications, USA, P. 10, 25-28 (2002).
- [7] G. Hodes, "Chemical solution deposition of semiconductor films", Marcel Dekker, New York, P. 5-8 (2002).
- [8] ه . ه . احمد وك . ع . عادم، تأثير التطعيم بالنيكل على بعض الخواص البصرية لأغشية كبريتيد الكاديوم، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، مجلد 15 ، العدد 2 ، (2010).
- [9] 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).
- [10] ه . ه . احمد، دراسة بعض الخصائص البصرية والتركيبية لأغشية CdS النقية قبل التأثير بالليزر 2012.
- [11] R. H. Mauch, M. Ruckh, J. Hedström, D. Lincot, J. Kessler, R. Klinger, L. Stolt, J. Vedel, H-W. Schock. In: 10th ECPV Solar Energy Conf, Lisbon Portugal, P. 1415 (1991).

# الفصل الأول

أنصاف النواقل ومركب الـ CdS

**تمهيد:**

في هذا الفصل سيتم التطرق الى جزئين مهمين في البحث الا وهما: انصاف النواقل ومركب كبريتيد الكاديوم، فالجزء الاول سيهتم بشرح ودراسة عامة حول انصاف النواقل وخواصها. اما الجزء الثاني فسيتضمن دراسة خواص الشالكوجينات وشالكوجينات الكاديوم بصفة عامة، وسنسلط الضوء على مركب CdS ودراسة طبيعته البنيوية وخصائصه الفيزيائية والكيميائية ... اضافة الى اهم تطبيقاته.

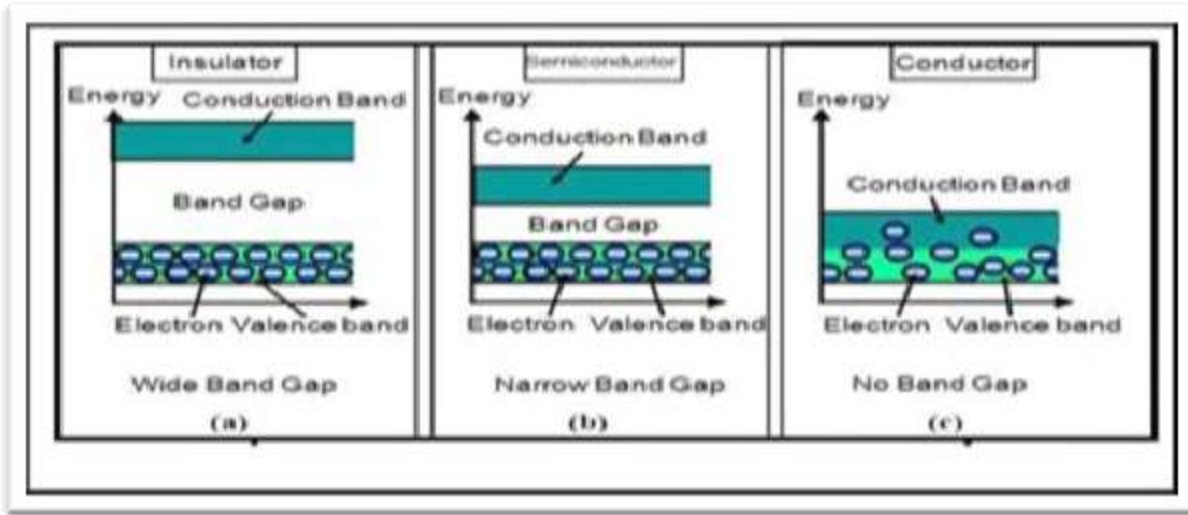
**1.1. أنصاف النواقل:**

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

✓ **مواد عازلة (Insulator materials):** ناقليتها الكهربائية ضعيفة جدا وتقع هذه الناقلية في المجال  $[10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}, 10^{-18} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}]$  [3]، وهي المواد التي تكون إلكترونات التكافؤ مرتبطة ارتباطا وثيقا بالذرة، وبالتالي لها فجوة طاقة ممنوعة كبيرة نسبيا (أكبر من 5.5 eV) [4]، مما يجعل عدد الإلكترونات المنقلة إلى حزمة التوصيل معدومة [5]، وهي مبينة في الشكل (a.1.I).

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

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



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

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

- \* حساسة للضوء من خلال الظاهرة الكهروضوئية.

- \* تمتلك نوعين من حاملات الشحنة هما الإلكترونات والفجوات خلافا لما هو عليه في المعادن.

- \* تؤدي الشوائب دورا كبيرا في تقليل مقاومة نصف الناقل.

- \* تمتلك مقاومة ذات معامل حراري سالب.

- \* تتأثر توصيليتها بالمجال المغناطيسي.

### 1.1.I أنواع أنصاف النواقل:

#### 1.1.1.I أنصاف النواقل النقية:

يدعى النصف الناقل النقي والخالي من الشوائب بنصف الناقل النقي والتي تكون فيه حزمة التكافؤ (BV) مملوءة بالإلكترونات، عكس حزمة التوصيل (BC) التي تكون فارغة كليا عند درجة حرارة الصفر المطلق ( $0^0K$ )، وعند رفع درجة الحرارة فان عددا معينا من الالكترونات الموجودة في حزمة التكافؤ يمكن ان تتأثر حراريا وتنتقل الى حزمة التوصيل (BC) مخلفة خلفها عددا من الفجوات (Hole).

ان الالكترونات التي تصل حزمة التوصيل ستملاً هذه الحزمة جزئيا وتكون جاهزة للتوصيل الكهربائي عند تسليط مجال كهربائي عليها، اما الفجوات المتكونة من حزمة التكافؤ تشحن موجبا.

ان وجود هذه الفجوات يسهل للإلكترون التحرك لشغلها تاركا فجوة اخرى في مكانه الاصلي وبالتالي تظهر الفجوات و كأنها تتحرك باتجاه المجال الكهربائي وبعكس اتجاه الالكترونات الحرة [10،11].  
يقع مستوى فيرمي في انصاف النواقل النقية تقريبا في منتصف فجوة الطاقة الممنوعة عند درجة الصفر المطلق, كما في المعادلة [12]:

$$E_f = (E_c + E_v)/2 \quad (1- I)$$

حيث:

$E_f$ : طاقة مستوى فيرمي.

$E_c$ : طاقة حزمة التوصيل.

$E_v$ : طاقة حزمة التكافؤ.

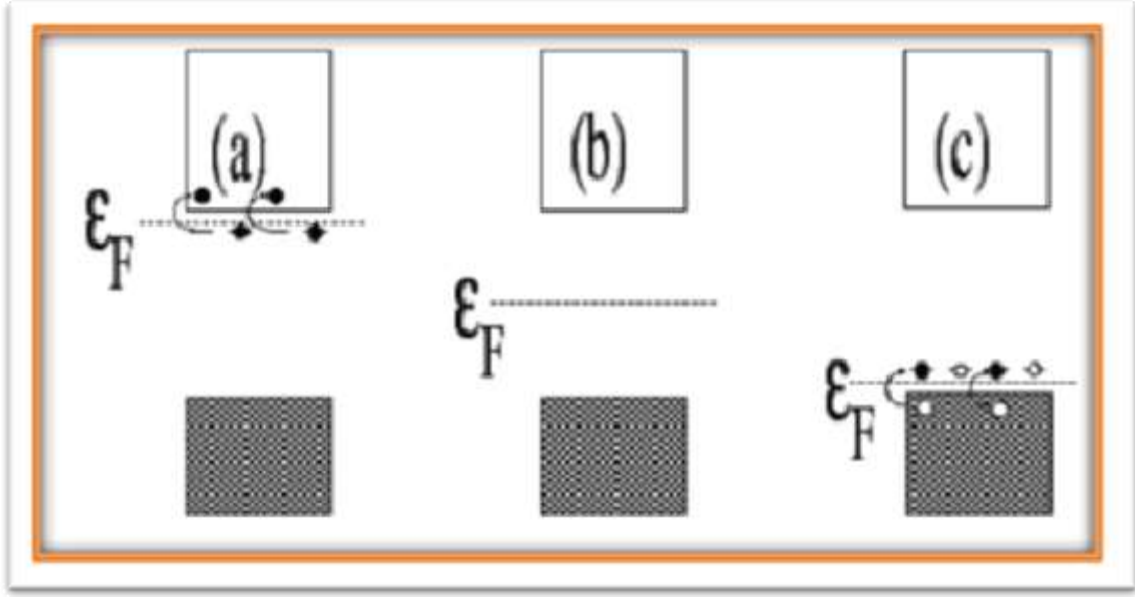
### I. 1.1. 2. أنصاف النواقل غير الذاتية (المشوبة):

هي انصاف نواقل لا ذاتية وتنتج عند اضافة شوائب للمادة نصف الناقلة وبنسب قليلة ومحدودة عن طريق عملية التطعيم (Doping)، قصد تعديل بعض خواصها الكهربائية.  
ان الشوائب تعمل على خلق مستويات طاقة موضعية في الفجوة الممنوعة لنصف الناقل النقي [ 6]، هذه العملية تؤدي الى زيادة نوع واحد من حاملات الشحنة " الكترون او فجوة " حسب نوع الشائبة[13].  
تنتج عملية التطعيم نوعين انصاف النواقل المطعمة:

نصف ناقل من نوع N ونصف ناقل من نوع P، ففي النوع N تكون حاملات الشحنة الغالبة هي الالكترونات وحاملات الشحنة الاقلية هي الفجوات، ويتم الحصول على هذا النوع باضافة شوائب مانحة (Danor) خماسية التكافؤ، مثل الزرنيخ As الفوسفور P الى نصف ناقل نقي مثل Si.

اما النوع P فتكون حاملات الشحنة الاغلبية هي الفجوات وحاملات الشحنة الاقلية هي الالكترونات ويتحصل عليه بالتطعيم، وذلك باضافة شوائب ثلاثية التكافؤ وتسمى بالشوائب المستقبلة (Acceptor) مثل البور (B)، الغاليوم (Ga) الى نصف ناقل نقي.

بالنسبة لمستوى فيرمي في انصاف النواقل من النوع N ينزاح مقتربا من حزمة التوصيل اما في انصاف النواقل من النوع P ينزاح الى حزمة التكافؤ[13،14].



الشكل (2-I): مستوى فيرمي في انصاف النواقل [15].

a: النوع السالب b: النقية c: النوع الموجب

### 2.1.I. البنية البلورية لأنصاف النواقل:

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

#### 1.2.1. I. أنصاف النواقل البلورية:

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

##### \* أنصاف النواقل الأحادية التبلور:

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

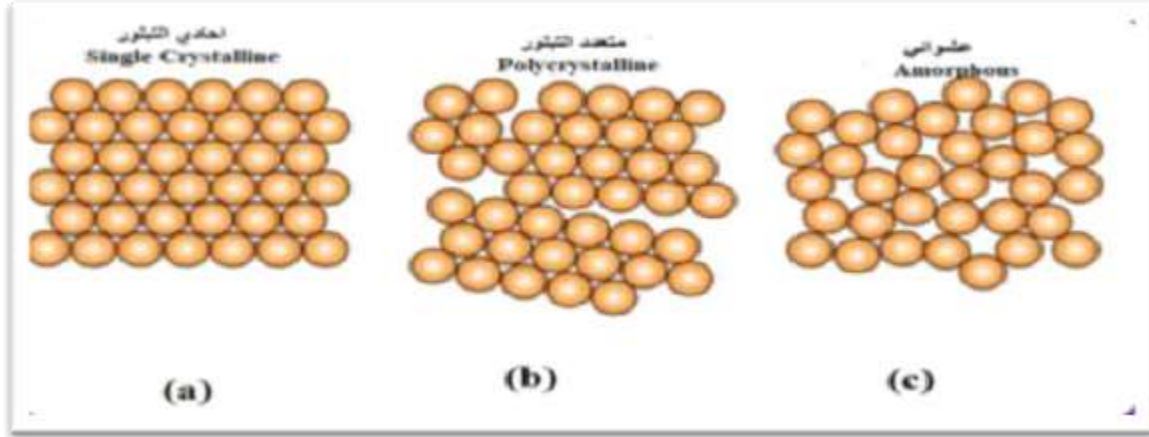
##### \* أنصاف نواقل متعددة التبلور:

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

#### 2.2.1. I. أنصاف نواقل لا بلورية (العشوائية):

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

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



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

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

### 3.1.I. التبلور النانوي لأغشية أنصاف النواقل:

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

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

### 4.1.I. الانتقالات الإلكترونية لأنصاف النواقل:

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

### 1.4.1.I. الانتقالات الإلكترونية المباشرة:

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

\* عند حدوث الانتقال بين أعلى نقطة وأوطئها لحزمتي التكافؤ والتوصيل فإنه يسمى الانتقال المباشر المسموح.

\* عند حدوث الانتقال بين النقاط المجاورة لأعلى نقطة وأوطئها فإنه يسمى الانتقال المباشر الممنوع.

\* معامل الامتصاص  $\alpha$  لهذا النوع من الانتقالات يمكن حسابه من المعادلة [23]:

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

حيث:

$\alpha$  : معامل الامتصاص

$\beta_0$  : ثابت يعتمد على طبيعة المادة.

$h\nu$  : طاقة الفوتون بوحدة (eV).

$E_g^{opt}$  : فجوة الطاقة البصرية بوحدة (eV).

$r$ : معامل أسى يأخذ القيم (2/3, 2/1) حسب نوع المادة ونوع الانتقال الإلكتروني.

\* إذا كان  $r=1/2$  يكون الانتقال مباشر مسموح.

\* إذا كان  $r=3/2$  يكون الانتقال مباشر ممنوع.

### 2.4.1.I. الانتقالات الإلكترونية غير المباشرة:

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

\* عندما تكون الانتقالات بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة من حزمة التوصيل الموجودة في نقاط مختلفة لفضاء K يسمى الانتقال غير المباشر المسموح.

\* عندما يكون الانتقال بين نقاط مجاورة لأعلى نقطة وأوطئها في حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل على الترتيب يسمى الانتقال غير المباشر الممنوع.

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

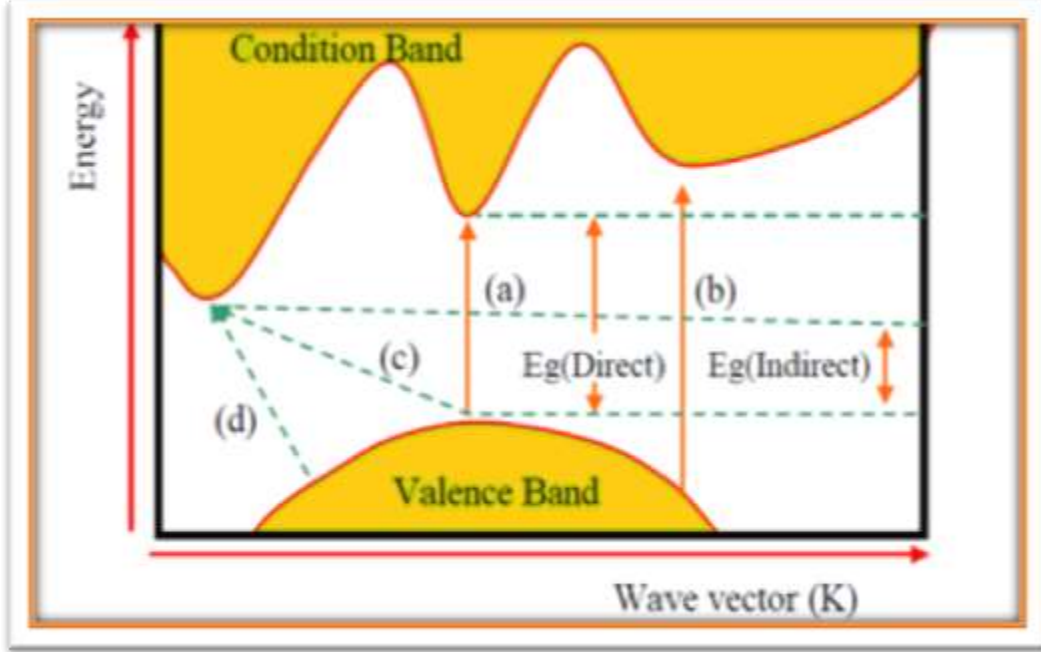
$$h\nu = B_0 (h\nu - E_g \pm E_{ph})^r \quad (3-I)$$

r=2 الانتقالات غير مباشرة المسموحة.

r=3 الانتقالات غير المباشرة الممنوعة.

$E_{ph}$  طاقة الفوتون المساعد.

(+) في حالة امتصاص الفوتون. (-) في حالة انبعاث الفوتون.



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

(a) انتقال مباشر مسموح

(b) انتقال مباشر ممنوع

(c) انتقال غير مباشر مسموح

(d) انتقال غير مباشر ممنوع.

### 5.1.1.I الخواص البصرية لأنصاف النواقل:

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

#### 1.5.1.I. الامتصاصية (A):

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

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

2.5.1.I. الانعكاسية (R):

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

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

3.5.1.I. النفاذية (T):

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

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

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

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

4.5.1.I. الثوابت البصرية:

تشمل الثوابت البصرية مجموعة من المعاملات وهي:

1.4.5.1.I. معامل الامتصاص  $\alpha$ :

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

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

حيث:

$I_0$  : شدة الإشعاع الساقط على الغشاء.

$I$  : شدة الإشعاع النافذ من الغشاء.

$d$  : سمك الغشاء.

$\alpha$  : معامل الامتصاص.

### 2.4.5.1.I. فجوة الطاقة البصرية $E_g$ :

تتغير فجوة الطاقة البصرية تبعاً لدرجة الحرارة (T) حيث تزداد فجوة الطاقة في بعض أنصاف النواقل في حين تنقص في بعضها الآخر، فجوة الطاقة لشبه الموصل النقي لا تكون خالية تماماً حيث توجد فيها مستويات موضعية ناتجة عن العيوب التركيبية [28].

## 2.I. الشالكوجين وشالكوجينات الكاديوم:

### 1.2.I. الشالكوجين:

اقترح مصطلح " Chalcogen " من قبل (Warner Fisher) عام 1930 من جامعة هانوفر والذي يشير إلى العناصر الخمسة للمجموعة السادسة عشر من الجدول الدوري للعناصر، وهي الأكسجين (O) والكبريت (S) والسيلينيوم (Se) والتيلوريوم (Te) والبولونيوم (Po) وقد أوصى (Heinrch Remy) بالاستخدام الرسمي لهذا المصطلح في عام 1938 بعد موافقة أعضاء لجنة الاتحاد الدولي للكيمياء غير العضوية (IUPAC) [29].

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

### الجدول (1-I): بعض الخصائص الفيزيائية للشالكوجينات [30].

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

**2.2.I. شالكوجينات الكاديوم:**

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

من بين أنصاف النواقل الثنائية نذكر ZnO ، ZnS ، ZnSe ، ZnTe ، CdO ، CdS ، CdSe ، CdTe .... [31].

تمتاز هذه المركبات بامتلاك معظمها فجوات طاقة مباشرة تمتد من المنطقة فوق البنفسجية لتصل الى المنطقة تحت الحمراء [32].

لها تركيبين بلوريين وهما: أما سداسي (Hexanal) من نوع (wurtzite) او مكعب (Cubic) من نوع مشبك الزنك (Zinblend) [32،34].

**3.2.I. مركب كبريتيد الكاديوم (CdS):****1.3.2.I. الكاديوم (Cd):**

الكاديوم يعتبر من المعادن النادرة، إذ لا يتواجد وحيدا في الطبيعة وإنما مع خامات معدنية أخرى. وهو معدن فضي مائل للأبيض، يفقد بريقه بالهواء الرطب، ويصدأ بسرعة بالتعرض لـ  $\text{SO}_2$  و  $\text{NH}_3$  الرطب. كما أنه يهاجم من قبل معظم الأكاسيد، وتعتبر أكاسيد الكاديوم وهيدروكسيدات غير قابلة للانحلال في ماءات الصوديوم. الكاديوم ومركباته غير قابلة للاحتراق، ويتفاعل الكاديوم الساخن مع الهالوجين، الفوسفور، السيليونيوم والكبريت [35].

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

وتتلخص أهم خواص هذا العنصر في الجدول الموالي:

الجدول (2-I): أهم الخواص الفيزيائية والكيميائية لعنصر الكاديوم (Cd) [37,36,32].

الخاصية	القيمة
العدد الذري	48
الحالة الفيزيائية والمظهر	عبارة عن كتل معدنية طرية.
اللون	ابيض مائل للزرقة أو رمادي.
الكتلة الحجمية	8.6 g/cm <sup>3</sup>
الكتلة المولية	112.41 g/mole
الذوبان	غير قابل للذوبان في الماء الساخن أو البارد.
درجة الغليان	765° C
درجة الانصهار	321°C
البنية البلورية	سداسية
نصف القطر الذري [34]	2.89A <sup>0</sup>

#### 4.2.I الكبريتيد (S):

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

\*الثوريا ( $SC(NH_2)_2$ ): يعد المصدر الأكثر شيوعا واستخداما، حيث يتم استعماله في وسط قاعدي ( $PH > 7$ ).

\*ثنائي ميثيل ثوريا ( $(CH_3)_2NHC(S)NH(CH_3)_2$ ): يعتبر أقل استعمالا من الثوريا.

\*ثيوسيتاميد ( $H_3C.C(S)NH_2$ ): أستعمل لفترة طويلة ككاشف تحليلي لترسب الكبريتيدات المعدنية ويستعمل غالبا في الأوساط الحامضية القوية ( $PH \leq 2$ )، وكذا يمكن استخدامه في الأوساط القاعدية أيضا والذي يعتبر التحلل فيها أسرع.

\*ثيوسلفات ( $S_2O_3^{2-}$ ): عادة يستخدم في الأوساط الحمضية الضعيفة  $PH \geq 3$ .

وتتلخص أهم الخواص هذا العنصر في الجدول الموالي:

الجدول(3-I): أهم الخواص الكيميائية والفيزيائية لعنصر الكبريتيد ( $S^{2-}$ ) [37,32].

الخاصية	القيمة
العدد الذري	16
الحالة الفيزيائية والمظهر	صلب
اللون	اصفر
الكتلة الحجمية	$2.06 \text{ g/cm}^3$
الكتلة المولية	$32.064 \text{ g/mol}$
الذوبان	/
درجة الغليان	$446^0 \text{ C}$
درجة الانصهار	$119^0 \text{ C}$

### 5.2.I. كبريتيد الكاديوم (CdS):

#### 1.5.2.I. تعريف:

كبريتيد الكاديوم CdS مادة نصف ناقلة، من عناصر المجموعة (II-VI) من الجدول الدوري، الروابط التي تربط بين أيونات الكبريت والكاديوم هي روابط تساهمية ناتجة عن اشتراك إلكترونين بين ذرة الكاديوم والكبريت [40,39,33]. يوضح الجدول الآتي أهم الخواص الفيزيائية والكيميائية لهذا المركب:

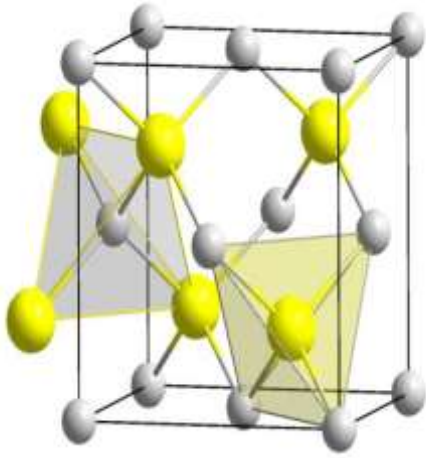
جدول(4-I): أهم الخواص الفيزيائية والكيميائية لمركب CdS [37,36,32].

الخاصية	القيمة
الحالة الفيزيائية والمظهر	صلب
اللون	أصفر فاتح، بلورات بنية أوأصفر مائل للبنى.
الكتلة الحجمية	$4.82 \text{ g/cm}^3$
الكتلة المولية	$144.46 \text{ g/mol}$
الذوبان	غير قابل للذوبان في الماء الساخن أو البارد.
درجة الغليان	$1750^0 \text{ C}$
درجة الانصهار	$980^0 \text{ C}$
معامل الانكسار	12.5

ويفضل كل الخواص المذكورة سابقا كسبت مادة كبريتيد الكاديوم مكانة مهمة بالنسبة للباحثين خاصة وهي على شكل أغشية رقيقة لأن لها خصائص فيزيائية وكيميائية لا مثل لها والتي تختلف اختلافا كبيرا عن المادة الخام المكونة لها وهي في حالتها الكمية [41،42]، حيث أصبح لأغشية الـ CdS دورا كبيرا في التكنولوجيا الكهروضوئية والأجهزة الإلكترونية [39،43].

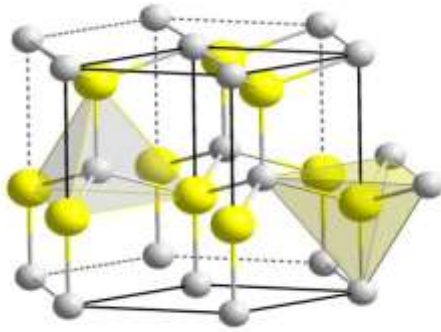
### 2.5.2.I. الخواص البنيوية:

أن التركيب البنيوي لمركب كبريتيد الكاديوم اما سداسيا من نوع (wurtzite) وهذا النوع هو الاكثر استقرارا في درجات الحرارة العادية، أو مكعبا من نوع مشبك الزنك [33، 40]، أو يكون مختلط (Mixed)[33].



#### \*البنية المكعبة ( مشبك الزنك):

يمكن ان يتواجد كبريتيد الكاديوم على هيئة بنية بلورية مكعبة متمركزة الأوجه (CFC) [46,45] حيث يقدر ثابت شبكتها  $a = 5.811 \text{ \AA}$  وهي ممثلة في الصورة المقابلة [49]. الشكل (5-I): البنية المكعبة



#### \*البنية السداسية:

ويمكن كذلك ايجاد مركب CdS على هيئة بنية سداسية، كما هو موضحة في الشكل (I-6) [50].

الشكل (6-I): البنية السداسية.

#### \*البنية المختلطة:

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

**3.5.2.I. الخواص الضوئية:**

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

- فجوة طاقة مباشرة [53].

- توصيلية ضوئية عالية [54,47].

- ذات امتصاصية عند الأطوال الموجية المرئية القصيرة بينما تكون نافذة للأطوال الموجية المرئية الطويلة "الأحمر والأصفر" [55].

- لأغلب أغشية الـ CdS شفافية ضوئية عالية جدًا تتراوح ما بين (60%-90%) في المناطق المرئية من الطيف الشمسي (520-850 nm) [56].

- نصف ناقل من النوع (n-type) [53,40].

**6.2.I. تطبيقات الأغشية الرقيقة لـ CdS:**

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

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

**7.2.I. الدراسات السابقة :**

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

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

ومن خلال نتائج إنعراج الأشعة السينية تم الحصول على قمة واحدة عند  $2\theta = 26.6^\circ$  وبالتالي يمكن أن تكون البنية مكعبة عند الاتجاه (111)، أو بنية سداسية عند الاتجاه (002). كما تباينت الفجوة الطاقية الممنوعة ما بين 2.43eV و 2.67eV ، إضافة إلى الحصول على أغشية ذات مقاومة منخفضة ( $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ ) وشفافية جد كبيرة تفوق (80%) في المنطقة المرئية [59].

• درس الباحث Be Xuan Hop وآخرون في عام 2008 تأثير اختلاف تراكيز Cd على الخصائص البنيوية والضوئية لأغشية الـ CdS والمحضرة بواسطة CBD وذلك باستخدام  $\text{CdSO}_4$  كمصدر للكاديوم.

وبينت نتائج XRD أن أغشية CdS المحضرة متعددة التبلور من نوع مكعب [60].

• في سنة 2009 درس الباحث هاني خلف خصائص أغشية الـ CdS وذلك باستعمال أربع مصادر مختلفة لـ Cd وهي: كبريتات الكاديوم  $\text{CdSO}_4$ ، خلات الكاديوم  $(\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2)$ ، كلوريد الكاديوم  $(\text{CdCl}_2)$  وأنيديم الكاديوم  $(\text{CdI}_2)$  المرسبة بتقنية CBD وذلك بغية دراسة تأثير مصادر الكاديوم على الخواص الكهربائية، الضوئية والبنيوية للأغشية . وأوضحت نتائج XRD أن البنية البلورية للأغشية الأربعة هي بنية مكعبة، حيث الإتجاه (111) هو المفضل، كما بينت تجاربه أن استخدام  $\text{CdSO}_4$  أدى إلى معدل نمو أسرع بكثير من المصادر الأخرى. كما أظهرت تجاربه أن جميع الأغشية تتمتع بشفافية عالية، وخاصة أغشية  $\text{CdCl}_2$  وذلك لاستواء سطحها وتمائلها. أما بخصوص الفجوة الطاقية الممنوعة فكانت تتراوح بين 2.25eV و 2.36eV وهي الخاصة بالمصدر  $\text{CdSO}_4$  [34].

• كما درس M.S. Aida وآخرون سنة 2009 الخصائص البنيوية والضوئية للأغشية الرقيقة من CdS المرسبة بتقنية الحمام الكيميائي، واستعملوا كبريتات الكاديوم كمصدر لـ Cd، ومن خلال دراسة الأغشية المرسبة تبين أن  $E_g$  تتراوح ما بين 2eV و 3.34 eV ، إضافة إلى الحصول على شفافية عالية 70% وعلى بنية مكعبة [61].

• وفي عام 2016 قام كلا من Beggas. A وآخرون بترسيب أغشية الـ CdS بالاستعانة بالمصدر  $\text{CdCO}_3$  وبتقنية CBD وتمت دراسة الأغشية المحضرة بنيويا وضوئيا، حيث تجاوزت الشفافية عتبة 70%، أما بخصوص  $E_g$  فتباينت بين 2.42 eV و 2.46 eV ، مع الحصول على بنية سداسية [55].

## خلاصة الفصل:

في هذا الفصل تم التعرف على أنصاف النواقل، أنواعها والبنى البلورية التي يمكن أن تتواجد على هيئتها، كما تم التطرق إلى مركب كبريتيد الكاديوم CdS والذي يعد ضمن أهم أنصاف النواقل الثنائية متعددة التبلور، والذي ينتمي للمجموعة (II-VI) من الجدول الدوري، والذي يمتلك فجوة طاقة مباشرة، وإمكانية تواجده على هيئة بنيتين مكعبة أو سداسية. ويجدر الذكر أن أغلب استخدامات مادة CdS وهي على شكل أغشية رقيقة، لما تتميز به من خصائص تنفرد بها عن المادة الخام .

مراجع الفصل الاول

- [1] ف. ك. تقلا، "مقدمة في الفيزياء أشباه الموصلات"، ديوان المطبوعات الجامعية، الاردن، ص. 8، 14، (1992).
- [2] م. قعقع، " الالكترونيات الاساسية"، جامعة دمشق، ص. 299 - 317، 2015.
- [3] S. Al-rawi, S. J. Shakir and Y. N. Husan, Solid-state physics, publishing of Mousal University. Arabic Version, Mousal, (1990).
- [4] ك. ي. محمد و م. ص. السبكي، "الطاقة الكهروشمسية"، 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", publishing Moscow, Moscow, P .16-331, (1978).
- [7] B.G.Streetman and S.Banerjef, "Solidstate electronic devices", prentice hall, new jersey, (2000).
- [8] رياض كمال الحكيم. عادل خضير حسين، "أسس الهندسة الإلكترونية"، مطبعة وزارة التعليم العالي (1980).
- [9] R. A. Smith, " Semiconductor, Cambridge press 2<sup>nd</sup>.ed.pp, (1987).
- [10] يحي نوري جمال، "فيزياء الحالة الصلبة"، مطبعة جامعة الموصل، (1990).
- [11] أس. أم. زي. "تباط اشباه الموصلات الفيزيائية والتقنية" ترجمة د. فخر غالب حياتي ود. حسين علي أحمد الموصل (1990).
- [12] S. O. Kassap, "principles of Electronic Mateials and Devices", 2<sup>nd</sup> ed. Mc Graw- Hill, New York, (2002).
- [13] B. L. Shama and R. K. Purohit, " Semiconductor Heterojunction", pergamon Press, (1974).
- [14] ص.س. الراوي، "فيزياء الالكترونات"، مطبعة جامعة الموصل، (1987).

- [15] S. Connell, Fermi Statistics ,charge carrier concentration, deants, <http://psi.phys.wits.ac.za/teaching/Connell/phys284/2005/lecture7/node6.html> (accessed on 2019).
- [16] م. ن. مقادسي، "علم المواد" مطبعة جامعة بغداد، بغداد، (1990).
- [17] A. Madam, M. P. Show, "The physics and application of amorphous semiconductor", Academic press, San Diego, (1986).
- [18] M. G. Yousif, "Solid state physics", published by Baghdad University, Baghdad, (1989).
- [19] A. Khawwam Mohammed, "studying the effect of Annealing on the Structural and Optical properties of  $Zn_{1-x}Fe_xO$  Thin Films Prepared by chemical spray pyrolysis Method" ,in partial Fulfillment of the Degree of M. Sc. in physics, university of Diyala, (2014).
- [20] M. J. Seong, O.L.Micic, A. J. Nozik and A. Mascarenhas "Applied physics Letters", Vol. 82 (2) pp.185-187, ( 2003).
- [21] D. Matsuura, Y. kanemitsu, T.Kushida, C.W. White , J.D.Budai, and A. Maldrum, " Applied physics letters", Vol.77( 15), p. 2289 – 2291, (2000).
- [22] W. Liu , C. Jin, L. Yao, W. Cai,C.Jion , and X. li, " chemistry Letters", Vol.33, P. 228- 229, (2004 ).
- [23] C.Kittel, "Introduction to solid state physics", 6th Edition, Wiley, (1986).
- [24] S. O. Kasap, "principles of Electronic Materials and Devices", McGraw-Hill, New York, (2000).
- [25] B.Saporal and C. Herman," physics of Semiconductors", Springer Verlag New York, Inc,(1995).
- [26] W. D. Callister, "Fundamentals of Materials Science and Engineering" Book, (2001).
- [27] A .N. Donald, "Semiconductors physics and devices" Irwin USA, (1992).
- [28] شيماء جبار عبد الرزاق،"دراسة الخواص البصرية لاشباه الموصلات جديدة محضرة من مواد بلورية سائلة وبعض معقداتها"،رسالة ماجستير ،جامعة بابل، ( 2003).

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

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

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

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

[33] ف.ح.خليل، و.أ.طه وس.ج.قاسم، تحضير و دراسة الخواص التركيبية للأغشية الرقيقة CdS و CdTe، مجلة البصرة للعلوم، المجلد 26، العدد 1، ص. 28 - 37، (2012).

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

[35] N. K. Abrikosov, V.F. Bankina, L. V. Poretshaya, L. E. Shelimova and E. V Shudnova, "Semiconducting II-VI, IV-VI and V-VI compounds ", plenum press, New York, (1969).

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

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

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

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



- [52] D. S. Boyler, P. O'Brien, J. Mater. Chem. 12, 2940, (2002).
- [53] ب . خ . محمد، دراسة بعض الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية كبريتيد الكاديوم المحضر بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مجلة بغداد للعلوم، مجلد 6، العدد 3، ص. 519-525، (2009).
- [54] سامي طوبيا، نظير عريان، "الكيمياء العامة وغير العضوية"، وكالة المطبوعات، الاردن، 1979.
- [55] A. Beggas, B. Benhaoua, A. Attaf and M. S. Aida Growth study of CdS thin films deposited by chemical bath, Elsevier optic, 127, p. 8423 -8430, (2016).
- [56] A. E. Rakhshani and A. S. AL-Azab, J. phys. Condens, Mater 12, P. 8745, (2000).
- [57] R. H. Mauch, M. Ruckh, J. Hedstrom, D. Lincot, J. Kessler, R. Kinger, L. Stolt J. Vedel, H -W. schock. In, 10th ECPV solar Energy Conf, Lisbon Portugal, P. 1415, (1991).
- [58] ه. ه. احمد دراسة الخصائص البصرية لغشاء CdS النقية قبل وبعد التأثير بالليزر، تكريت للعلوم الصرفة، (2010).
- [59] T. Abdul - Hameed Abbas, Influence of Substrate Material on Structure Formation and Optical Properties of CdS Thin Films by Chemical Spray Pyrolysis, Diyala journal for pure sciences, N° 3, (2017).
- [60] B. Hop, H. Trinh, K. Dat and P. Bao, Growth of CdS thin films by chemical bath deposition technique, VNU Journal of Science, N° 24, P. 119-123, (2008).
- [61] H. Moualkia, S. Hariech and M.S. Aida, Structural and optical properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition, Thin Solid Films, N° 518, P. 1259-1262 (2009)

## الفصل الثاني

الأغشية الرقيقة وطريقة الحمام  
الكيميائي

## تمهيد:

تعد تقنية الاغشية الرقيقة واحدة من أهم التقنيات التي ساهمت في تطوير دراسة اشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية [1]. سنتعرف في هذا الفصل على مفهوم الاغشية الرقيقة وآليات تشكلها ومختلف الطرق للحصول عليها ونركز أكثر على طريقة الحمام الكيميائي المعتمدة في هذه الدراسة.

## 1.II الأغشية الرقيقة:

### 1.1.II لمحة تاريخية:

تاريخ تكنولوجيا الأغشية الرقيقة قديم ومتشعب بداية من خمسينات القرن التاسع عشر حتى الآن وباختصار يمكن استعراض أهم مراحل تطور الاغشية الرقيقة [2]:

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

إن التطبيقات البصرية لهذه التقنية هي الأقدم والأكثر انتشارا حتى بدأ تطوير الالكترونيات الدقيقة باختراع اول ترانزستور سنة 1940 وظهرت الدارات المتكاملة سنة 1958 باستخدام مواد ذات أغشية رقيقة مثل أغشية المعادن وانصاف النواقل [3].

### 2.1.II مفهوم الاغشية الرقيقة:

تعد فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة لفيزياء الحالة الصلبة والتي تبلورت عنها وأصبحت فرعاً قائماً بحد ذاته [4]، حيث أسهمت تقنية الأغشية الرقيقة إسهاماً كبيراً في دراسة أنصاف النواقل التي بدأ الاهتمام بها منذ أوائل القرن التاسع عشر، وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية والكيميائية التي تختلف عن خواص المواد المكونة لها وهي في حالتها الحجمية " الكمية " [5].

الأغشية الرقيقة هي عبارة عن ترتيب لعناصر مادة في بعدين (مستوي) بحيث يكون البعد الثالث صغيراً جداً، يعرف هذا البعد بالسلك حيث لا يتعدى  $1\ \mu\text{m}$  [6]، في حالة الأغشية الرقيقة يكون تأثير السطوح على الخصائص هو الغالب، حيث كلما زاد انخفاض السمك زاد تأثير السطوح في الخصائص الفيزيائية [7].

ترسب الأغشية الرقيقة دائماً يكون على ركيزة تستند إليها وتكون من الزجاج، السيلكون الألمنيوم أو الكوارتز وغيرها اعتماداً على طبيعة الدراسة أو الحاجة العلمية [8]، لهذا يجب الأخذ بعين الاعتبار هذه الحقيقة أثناء تحضير الغشاء وهي أن طبيعة الركيزة لها أثر كبير على الخصائص البنوية للأغشية الرقيقة المرسبة عليها [7].

### 3.1.II تطبيقات الاغشية الرقيقة:

استخدمت الأغشية الرقيقة في مجالات علمية وتقنية عديدة حيث كانت لتطبيقاتها العملية المختلفة أثراً واضحاً ومن هذه التطبيقات [9]:

#### أ- التطبيقات الإلكترونية:

تم استثمار الأغشية الرقيقة في صناعة المتسعات، الثنائيات الدارات، المتكاملة المقاومات وفي الترانزستورات [10]. إضافة إلى الاستعانة بها في الوصلة (PN)، أقطاب التوصيل وفي دوائر الفتح والغلق. كما استخدمت الأغشية في صناعة الثنائيات الباعثة للضوء (LEDS) ولوحات العرض البلازمية إضافة إلى الحاسبات الرقمية [11].

#### ب- التطبيقات الضوئية [5]:

في المجالات الضوئية تم استعمال الأغشية الرقيقة في صناعة الخلايا الشمسية والصمامات الضوئية وكذا صناعة الألياف البصرية المستخدمة في نقل المعلومات والاتصالات والكواشف الضوئية، كما استخدمت في عمليات التداخل التي وُظفت في عملية التصوير الفوتوغرافي وأجهزة الاستنساخ، كما تم استخدام الأغشية الرقيقة في صناعة المرشحات الضوئية التي بدورها تتضمن تصميم مضادات الانعكاس إضافة إلى المرايا والمرشحات القطعية.

#### ج- التطبيقات المغناطيسية:

تم توظيف الأغشية الرقيقة في صناعة أجهزة الذاكرة المغناطيسية، المضخات والكواشف كما تم استعمال الأغشية في صناعة الأقراص الليزرية المدمجة [11].

#### د- التطبيقات الكيميائية:

تستعمل في مواد الطلاء لمقاومة التآكل، أجهزة استشعار الغاز والدهانات الواقية [12].

#### هـ- التطبيقات البيولوجية:

أجهزة الإستشعار البيولوجية الدقيقة، الرقائق الحيوية والمواد المتوافقة حيويًا [12].

#### و- التطبيقات في المجالات الحرارية:

استخدمت الأغشية الرقيقة في عدة مجالات من بينها المجال الحراري، حيث ظهرت في المفاعلات الحرارية وذلك باستخدام طبقة أو حاجز ليققل من التبادل الحراري بين الوسط الداخلي والخارجي، وبالتالي تحسين أداء المفاعلات [1].

#### 4.1.II مبدأ ترسيب الأغشية الرقيقة:

لترسيب غشاء رقيق على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للغشاء عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة، إذ بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال قوى فاندرفالز أو تتفاعل كيميائياً معها [13]. حيث تكون هذه الجسيمات إما أيونات أو جزيئات وقد تكون ذرات، أما بالنسبة لوسط النقل فقد يكون صلب، سائل، غاز أو في الفراغ.

#### أ- حالة وسط النقل الصلب:

في هذه الحالة قد تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل غشاء رقيق، غالباً ما يكون الحصول على أغشية رقيقة عن طريق الاتصال بين الجسيمات صعب جداً [14].

#### ب- حالة وسط النقل السائل:

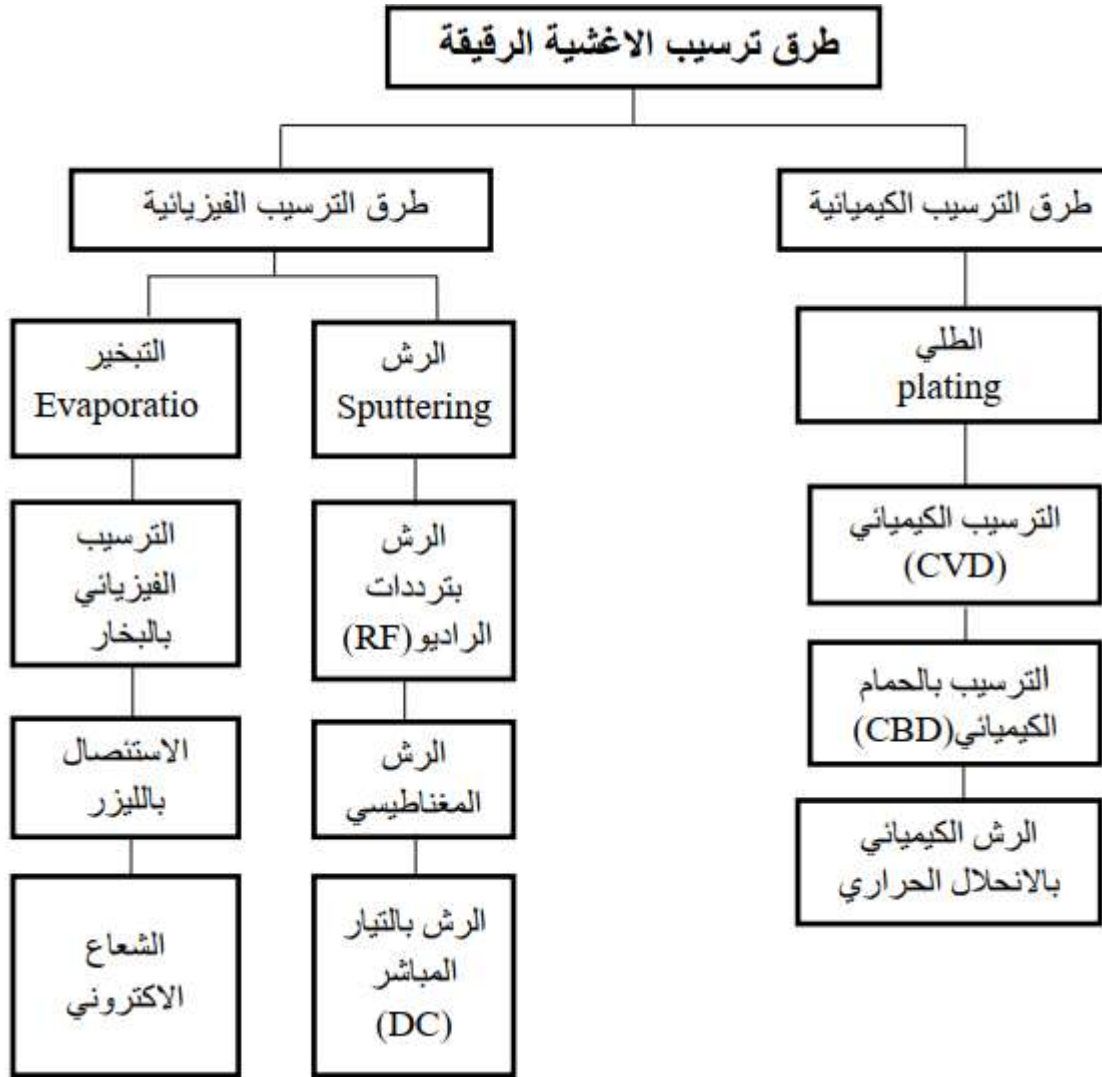
تمتاز هذه الطريقة بسهولة استخدامها، و يرجع ذلك لتنوع طرق الترسيب في هذه الحالة كمثل على هذا نذكر هنا طريقة هلام- سائل (SOL-GEL) وطريقة الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD) [15].

#### ج- حالة وسط النقل الغازي أو الفراغ:

يعتبر هذا الوسط الأكثر استخداماً في مختلف طرق الترسيب مثل الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD) ويختلف الوسط الغازي عن وسط الفراغ في قيمة متوسط المسار الحر (المسار بين تصادمين) [16].

#### 5.1.II طرق ترسيب الأغشية الرقيقة:

إن لطريقة تحضير الأغشية الرقيقة أهمية كبيرة، وذلك لما تمتلكه من تأثير كبير على الصفات الفيزيائية للغشاء. وعلى مر السنين اكتشف وطور العلماء طرق عديدة ومختلفة لتحضير الأغشية الرقيقة، حيث لكل طريقة مميزات وخواص تنفرد بها لتؤدي الغرض الذي وجدت من أجله. إن اختيار الطريقة المناسبة لتحضير الغشاء تعتمد على خواص عدة منها طبيعة التطبيق، نوعه، كلفة التحضير، سهولته وسرعته بالإضافة إلى نوع المواد المستخدمة في التحضير [17]. هناك طرق كثيرة للترسيب، تندرج معظمها تحت عنوانين بارزين هما: الطرق الفيزيائية والطرق الكيميائية. حيث تتجه الأنظار دوماً إلى الطرق البسيطة وغير المكلفة ونوضح هذا في المخطط التالي [18].



الشكل (1.II) : تقنيات تحضير الاغشية الرقيقة [18].

## 6.1.II. مراحل تشكل الأغشية الرقيقة [15]:

تتضمن عموماً ثلاث مراحل أساسية:

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

### أ-التئوي:

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

**ب- الالتحام:**

تتميز هذه المرحلة بالالتحام الأنوية حتى تتكون مجموعات فيما بينها لتشكل هذه الأخيرة طبقة تغطي تدريجيا الركيزة .

**ج-النمو:**

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

**2.II. تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي: Chemical bath deposition technique**

في هذا العمل تم استخدام طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي لتحضير أغشية رقيقة من CdS حيث تمتاز هذه الطريقة ببساطة الأجهزة المستخدمة وتوفرها محليا، كما تعد هذه طريقة اقتصادية لقلة تكلفة الأجهزة والمواد المستعملة إضافة لاستعمالها في تحضير أغشية بمساحات واسعة أكثر مما توفره الطرق الأخرى.

**1.2.II. لمحة تاريخية:**

إن الترسيب الكيميائي للأغشية هو تقنية قديمة جدًا، وتعرف أيضا باسم تقنية نمو المحلول ففي عام 1835 قدم العالم " ليبينغ " أول ترسيب للفضة (مرآة فضية) باستخدام تقنية المحلول الكيميائي [20]. وخلال سنة 1884 قدم " ريونلدر " ترسيب لأغشية PbS اعتمادا على التفاعل بين الثوريا ونترات الرصاص القلوية حيث ترسب كبريتيد الرصاص كطبقة رقيقة على جدران البيرس الذي وضع فيه المحلول [21].

لفترة طويلة، كان الترسيب الكيميائي يقتصر أساسا على PbS و PbSe، حيث تمت أول عملية ترسيب لكبريتيد الكاديوم CdS في عام 1961، وهي الآن المادة الأكثر دراسة بواسطة هذه التقنية [22].

**2.2.II مبدأ الترسيب الكيميائي:**

الترسيب الكيميائي لغشاء رقيق على ركيزة ينتج عن تفاعلات كيميائية تحدث في حمام كيميائي. حيث ترسب الأغشية الرقيقة على الركيزة المغمورة جزئيا في محلول مخفف يحتوي على شوارد معدنية ومصدر شالكوجيني [24].

يستعمل في هذه التقنية عامل تعقيد للحد من تمييه الشوارد المعدنية، مما يؤدي إلى التحرر البطيء لشوارد الشالكوجين في المحلول أين تتواجد الشوارد المعدنية الحرة والمعقدة بتركيز ضعيف، تتشكل الأغشية الرقيقة عندما يكون الجداء الأيوني للشوارد أكبر من ثابت الذوبان للمركب الناتج [25].  
نأخذ CdS كمثال، حيث استعملت الاملاح التالية: ( $CdCO_3$  أو  $CdSO_4$  أو  $CdCl_2$  ..) كمصدر لشوارد الكاديوم  $Cd^{+2}$  والمركبات ( $Na_2S$  أو  $H_2S$  أو  $CS(NH_2)_2$  (الاكثر استعمال)...) كمصدر لشوارد الكبريت  $S^{-2}$ .

في حالة الترسيب الكيميائي يجب مراقبة معدل التفاعلات فيجب أن تحدث ببطيء لتسمح لـ CdS بالتشكل التدريجي على الركيزة سواء بالانتشار أو الالتحام على الركيزة نفسها (الطور الأول من الترسيب) أو بالنمو على الشريحة الرقيقة عوضا عن تجمع جسيمات كبيرة (عناقيد) في المحلول. ويمكن التحكم في التفاعل بعدد من العوامل (تركيز مصدر الكبريت، درجة حرارة المحلول زمن الترسيب ودرجة حموضة المحلول PH ..).

الترسيبات الكيميائية تحدث في المحاليل القاعدية لمنع ترسب الهيدروكسيدات المعدنية في المحلول. يجب أن تعقد الشاردة المعدنية، للقيام بذلك هناك مجموعة واسعة من المركبات الممكنة لها قوة تعقيد وسطية، لان قوة ضعيفة للغاية ترسب الهيدروكسيد وقوة قوية تمنع أي ترسيب، عموما أكثر المعقدات استخداما هي الأمونياك على الرغم من رائحتها الواخزة . [26]

### 3.2.II آليات الترسيب الكيميائي (CBD): [24]

يمكن تقسيم آليات عملية الترسيب الكيميائي إلى أربع مجموعات:

\*آلية الترسيب أيون - بأيون.

\*آلية مجموعة هيدروكسيد.

\*آلية العنقود.

\*آلية التحلل المعقدة.

أ- آلية الترسيب أيون - بأيون:

وهي الآلية الأكثر سهولة بصفة عامة، وتحدث عن طريق تفاعلات أيونية متسلسلة، أساس هذه الآلية بالنسبة لـ CdS موضحة وفق التفاعل التالي [11]:

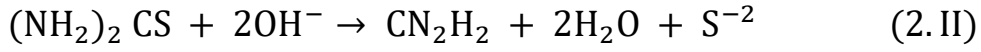


نحصل على CdS بشكل صلب لما يكون الجداء الأيوني لتراكيز  $[Cd^{2+}] \cdot [S^{2-}]$  أكبر من ثابت

$$K_{SP} (CdS) = 10^{-28} \text{ الذوبان}$$

هذه الآلية تشمل عدد من التفاعلات الكيميائية والتوازنات التي يجب التحكم فيها، فعملية تشكل

أيونات  $S^{2-}$  من الثوريا وتشكل أيونات  $Cd^{2+}$  من مصدر الكاديوم امر مهم. [11]



التحكم في معدل التفاعل يسمح بالحصول على تركيز أيونات  $S^{2-}$  عند أدنى مستوى ممكن باستخدام

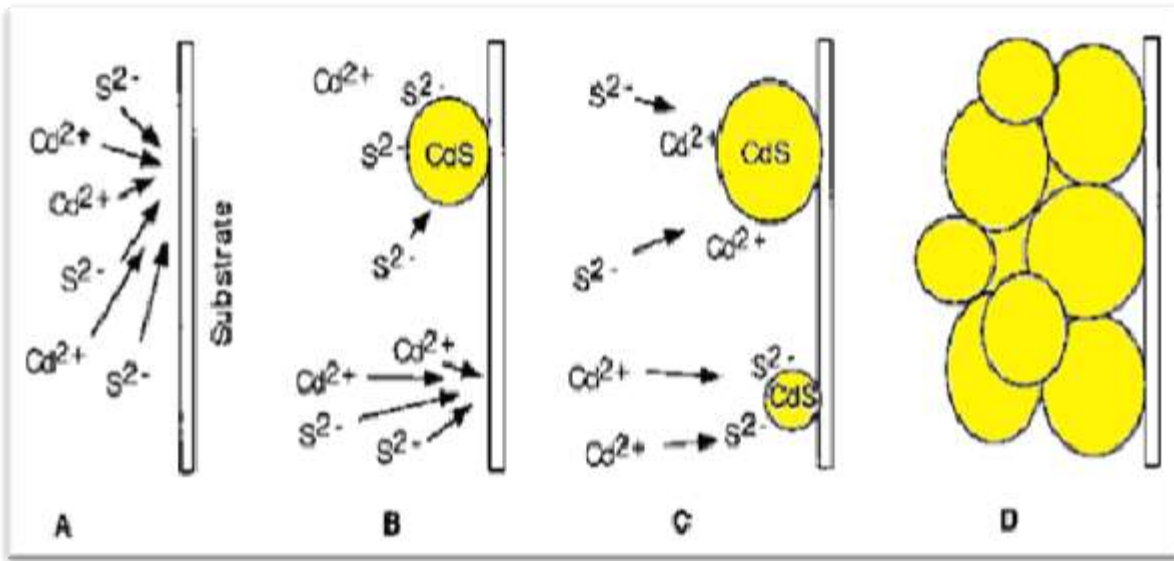
درجات حرارة منخفضة ودرجة حموضة منخفضة نسبياً.

إذا حدث التفاعل في محلول قاعدي لتحليل الثوريا لإنتاج الكبريتيد، فاختيار العامل المعقد مثل

$(NH_4OH)$  ضروري للحفاظ على أيون  $Cd^{2+}$  في المحلول بشكل معقد، وفي نفس الوقت لمنع ترسيب

هيدروكسيد الكاديوم  $Cd(OH)_2$  في المحلول. كما يمكن كذلك التحكم في معدل تشكيل CdS بشكل

جيد.



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

(A) : انتشار أيونات  $Cd^{2+}$  و  $S^{2-}$  حول الركيزة.

(B) : توضع أيونات  $Cd^{2+}$  و  $S^{2-}$  يسهل تشكيل CdS على الركيزة.

(C) : نمو بلورات CdS. نتيجة تفاعل أيونات  $Cd^{2+}$  و  $S^{2-}$ .

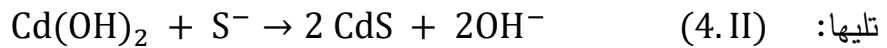
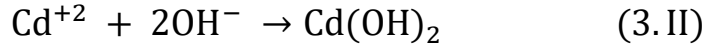
(D): استمرار نمو بلورات CdS التي تتماسك ببعضها البعض من خلال قوى Van der Waals.

ب. آلية مجموعة هيدروكسيد: [19]

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

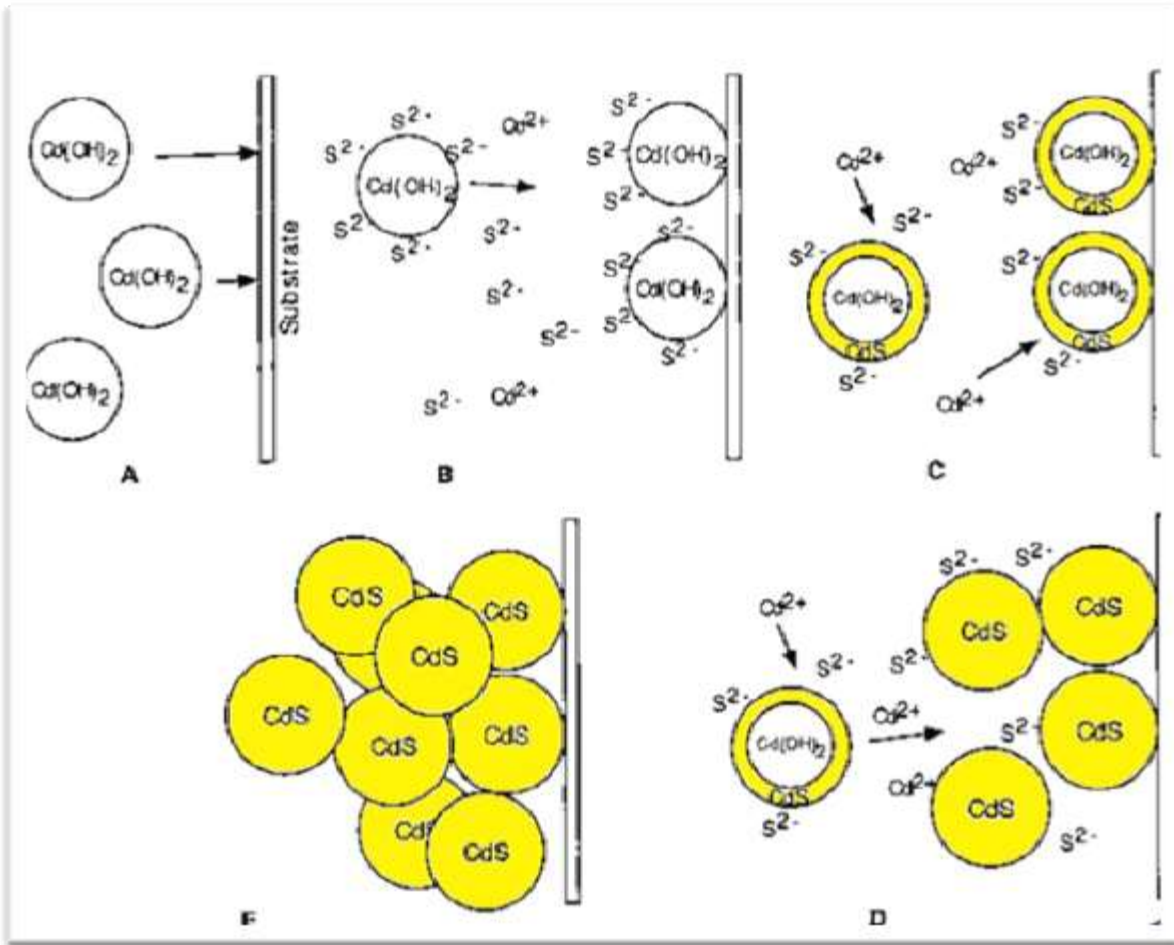
إذا لم يكن تركيز المعقد عاليًا بما فيه الكفاية لمنع ترسيب  $Cd(OH)_2$  تمامًا، يمكن عندئذ تكوين كمية صغيرة نسبيًا من  $Cd(OH)_2$  كمادة غروانية وليس كراسب مرئي.

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



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

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

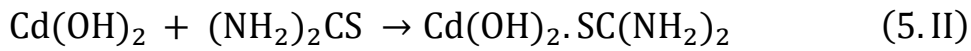


الشكل (3.II): رسم تخطيطي يمثل المراحل المحتملة لآلية هيدروكسيد [24].

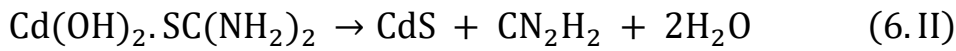
- (A): انتشار جزيئات الهيدروكسيد حول الركيزة.  
 (B): تتفاعل جزيئات الهيدروكسيد مع أيونات الكبريت ( S إما أن تتولد متجانسة في محلول تحفز بواسطة سطح الهيدروكسيد). ينتج عن هذا التفاعل تبادل هيدروكسيد بالكبريت.  
 (C): حدوث التفاعل بين جزيئات الهيدروكسيد المرتبطة بالسطح والمنتشرة في المحلول.  
 (D): بداية التحام بلورات الـ CdS ببعضها لتشكيل غشاء رقيق.  
 (E): تشكل الغشاء الرقيق وعادةً فإن الجسيمات غير الملتحمة سوف تتجمع ثم تترسب في المحلول.

ج-آلية العنقود[9]:

في هذه الآلية لا يتفاعل الأيون الحر  $Cd^{+2}$  أو  $S^{-2}$  بشكل مباشر حيث يتم تكوين مرحلة وسطية يتشكل فيها مركب وسيط مع كاشف "تشكيل الأيون". على سبيل المثال CdS يتم اعطائه كالتالي:



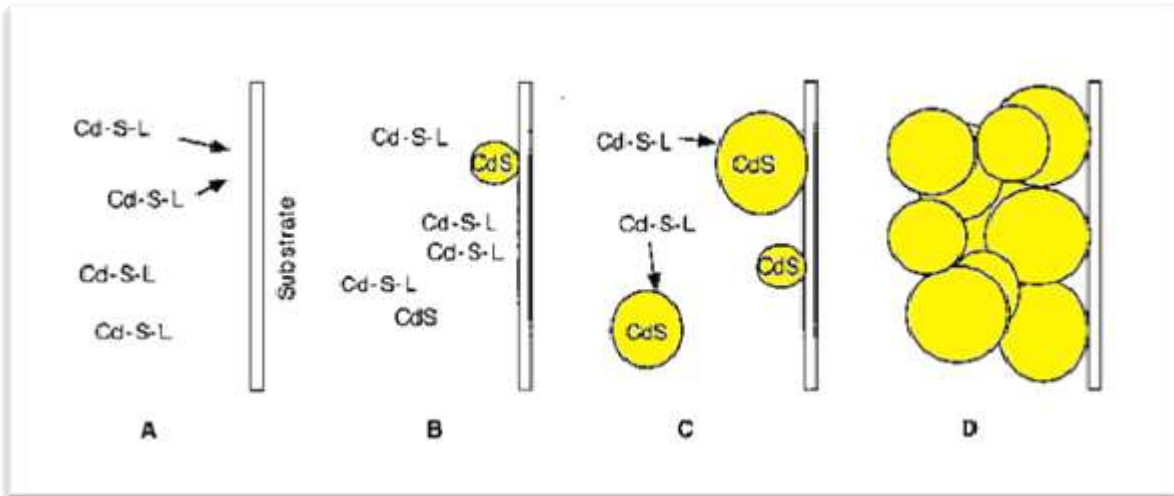
حيث  $Cd(OH)_2$  هو جزيئي المرحلة الوسطية ويمكن أن يتحلل إلى CdS:



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

د-آلية التحليل المعقدة: [24]

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



الشكل (4.II): رسم تخطيطي يوضح الخطوات المحتملة في آلية التحليل المعقدة. [24]

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

## II.2.4 العوامل المؤثرة على عملية الترسيب:

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

### II.2.4.1 تركيز المواد المتفاعلة : [22]

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

### II.2.4.2 عامل التعقيد : [22]

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

### II.2.4.3 درجة حرارة التفاعل: [27]

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

### II.2.4.4 درجة الحموضة التفاعل: [28]

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

### II.2.4.5 مدة التفاعل: [28]

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

## II. 2. 4. 6 الركائز : [23]

وجود الشوائب على سطح الركيزة يؤثر سلبا على جودة الغشاء الذي يتم ترسيبه وبالتالي يجب تنظيف سطح الركيزة جيدا، ويعد أول خطوة مهمة في عملية ترسيب الأغشية الرقيقة. لوحظ أن البعد بين الركائز له تأثير على سمك الغشاء، وأن الحالة المثالية هو استعمال ركيزة واحدة في الحمام.

\* عندما تكون الركيزة فوق الهدف مباشرة نحصل على أعلى تموضع لبلورات مادة الغشاء ويكون أكثر سمكا.

\* إذا كان جزء الركيزة المغمور في محلول صغير نسبيا نحصل على أغشية منشطة السماكة بشكل تقريبي.

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

## II. 2. 5 مزايا طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي: [20]

1. تقنية ممتازة لتحضير البلورات النانوية.
2. تعد طريقة اقتصادية لقلّة تكلفة الأجهزة المستعملة في تحضير الأغشية مقارنة بتقنيات ترسيب أخرى.
3. تمتاز الأغشية المرسبة بهذه الطريقة بالتجانس وبالتصاقها القوي بالقاعدة عند توفر الظروف الملائمة، كما تستعمل هذه الطريقة في تحضير أغشية بمساحات كبيرة أكثر مما توفره الطرق الأخرى.
4. تتطلب درجة حرارة ترسب منخفضة نسبيا.
5. تعد طريقة ملائمة لتحضير أكاسيد وكبريتات المواد.

## II. 2. 6. عيوب طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي: [29]

1. ليس من السهل تطعيم أغشية نصف الناقل النقي أثناء تشكل الغشاء الرقيق.
2. عند استخدامها لترسب المركبات الثلاثية أو المركبات متعددة المكونات، سيكون من الصعب التحكم في العناصر المتفاعلة.
3. يتم تقييد اختيار الركيزة في CBD حيث أن هناك إمكانية تفاعل الركيزة مع خليط التفاعل. لذلك يجب اختيار ركائز من مواد خاملة مثل الزجاج... لا تتفاعل مع المحلول .

4. في حالة الغشاء متعدد الطبقات فيجب التأكد من عدم ذوبان أو تفاعل الطبقة الأولى في المحلول الثاني.

5. لا يمكن استخدام هذه الطريقة لترسيب المواد السميكة جداً. ومن ثم فإن الغطس المتكرر لا يؤدي إلى سمك أكبر من بضع ميكرونات إضافة لذلك فإن فرص انفصال الأغشية عالية .

### خلاصة الفصل:

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

## مراجع الفصل الثاني

- [1] K. D. leaver, "Thin Film", Wykecham Publications London(L.T.D), London, (1971).
- [2] O. Daranfad, " Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique", Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine.2014.
- [3] 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).
- [4] G. Hass and R. E. Thun, "Physics of thin Films", Academic Press, New York, (1966).
- [5]K. L. Chopra, "Thin film phenomena", Mc Graw-Hill Book Co,NewYork , (1969).
- [6] O. S. Heavens, "The Film physics", Methuen Publishing Ltd England, (1970).
- [7] F. J. Yusta, M. L. Hitchman and S. H. Shamlian, CVD preparation and characterization of tin dioxide films for electro-chemical applications,Journal of Materials Chemistry, vol7, P1421, (1997).
- [8] J. R. Son, "Thin film Technologies", 2nd ed, (1986).
- [9] A. S. Jabbar , " A study of some physical properties of (CdS) films deposited by locally fabricated D.C. Sputtering", university of technology Iraq, thesis M.Sc, (2006).
- [10] H. G. Rashid, "Design and optimization of thin films optical filters with applications in the visible and infrared regions",Ph.D.thesis, AlMustansiriya University, Iraq, (1996).
- [11]ع.ح. حسين، "دراسة الخواص التركيبية والبصرية لأغشية CdSe:Al الرقيقة دالة لنسب التشويب ودرجة حرارة التلدين"، رسالة ماجستير، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة بغداد، (2015).
- [12]S. Hariech, " Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD)", thesede magister, Universite Mentouri Constantine, Algeria, ( 2009).

- [13] A. Rahal, "Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires", thèse de magister, Université d'El oued, Algeria, (2013).
- [14] O. Daranfad, "Elaboration et Caractérisation des Couches Minces de Sulfure de Zinc Préparées par Spray Ultrasonique", thèse de magister université de Constantine, (2010).
- [15] S. Sakka, "Handbook of sol-gel science and technology", kluwer academic publishers, New York, USA, (1995).
- [16] 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).
- [17] ر. س. صبري وس. ن. تركي، تحضير ودراسة بعض الخواص الكهربائية لأغشية  $\text{SnO}_2$  عند درجات حرارة ترسيب وتلدين مختلفة، مجلة جامعة الأنبار للعلوم الصرفة، العدد الأول، المجلد الثالث، (2009).
- [18] خ. قنجاوي، تحضير أفلام رقيقة نقية من بولي فينيل كلورايد PVC ودراسة تأثير سرعة الدوران على الثوابت الضوئية، مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية، العدد 4 (2015).
- [19] Search Manual Minerals, "Powder diffraction Files", joint committee on powder diffraction standares, USA, (2003).
- [20] K. L. Chopra, and S.R. Das, "Thin Films Solar Cells", plenum press, New York, USA, ( 1979).
- [21] 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).
- [22] S.G. Mokrushin ,Y.V. Tkachev, KolloidnZh.23,P.438 (1961) .
- [23] H.Uda,H.Taniguchi,M.Yoshida,T.Yamashita,the Japanese journal of applied physics,17,P.585 ( 1978) .
- [24] G. Hodes, "Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films", Marcel Dekker, New York, P.49-146, (2002).
- [25] H. Moualkia,"Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmiunCdS", Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri Constantine, (2010).

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

[27] J. Emerson-Reynolds journal of The Electrochemical Society, 45, P. 162 (1884).

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

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

## الفصل الثالث

العمل التجريبي وطرق المعاينة

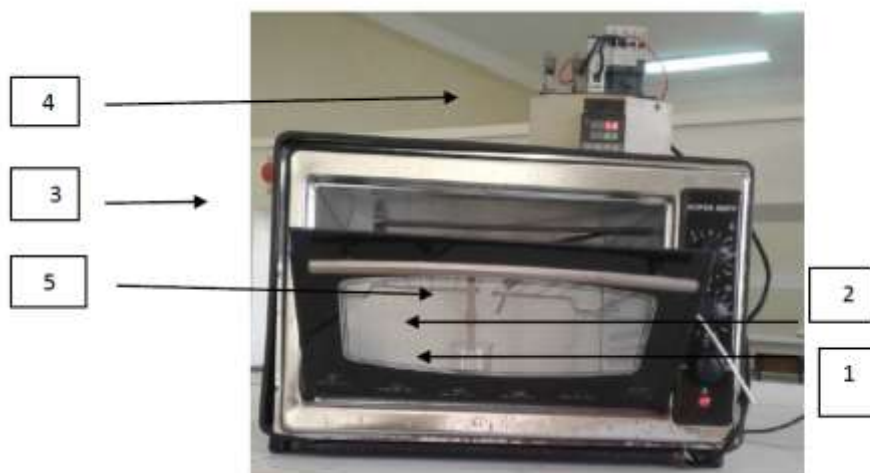
## تمهيد :

نتطرق في هذا الفصل لوصف طريقة الترسيب بالحمام الكيميائي المستعملة في تحضير عينات أغشية من كبريتيد الكاديوم (CdS) مرسبة على ركائز زجاجية عند درجة حرارة متغيرة وفي أزمته ثابتة ولمرات متعددة. انطلاقاً من وصف الخطوات التجريبية التي مرت بها العملية للحصول على غشاء ذي مواصفات جيدة، وسنتعرف على الأجهزة المستعملة ( التقنيات ) في عملية فحص وتشخيص هذه الأغشية.

### 1.III. العمل التجريبي:

#### 1.1.III. الترسيب بالحمام الكيميائي:

إن الترسيب بالحمام الكيميائي ( CBD ) هو تقنية يتم فيها ترسيب الأغشية الرقيقة على ركائز مغمورة في المحاليل المخففة المحتوية على أيونات معدنية ومصدر من الشالكوجين [1]. يحدث التفاعل بين المصادر المنحلة، بشكل عام في محلول مائي عند درجة حرارة منخفضة (اقل من 90 درجة مئوية)، حيث يستخدم عامل معقد للحد من التحلل السريع وللتحكم في آلية التحول الكيميائي، هذا التحول يتم في وسط قد يكون قاعدياً أو حمضياً. تجدر الإشارة إلى أنه يحدث تشكل الغشاء الرقيق على الركيزة عندما يكون جداء المنتج الأيوني أكبر من جداء منتج الذوبان [2]. يتم هذا العمل عن طريق تقنية الترسيب بالحمام الكيميائي (CBD) وهي عبارة عن عدة أجهزة بسيطة كما موضح في الشكل ( 1-III ) التالي :

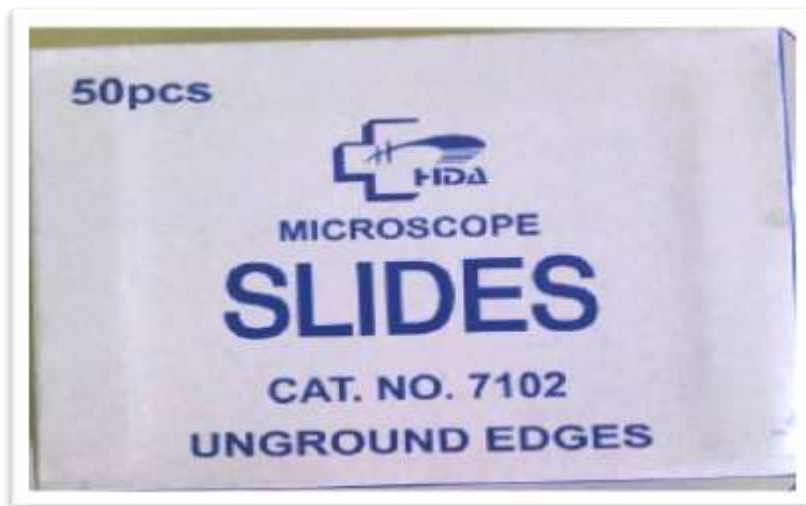


الشكل (1-III): يمثل منظومة عملية الترسيب بتقنية ( CBD )

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

### III.2.1. تهيئة الركائز:

لقد استخدمت ركائز زجاجية من نوع (MICROSCOPE SLIDES) وأبعادها  $1.2 \times 76.2 \times 25.4$  mm<sup>3</sup>، يتم تنظيف الركائز الزجاجية للتخلص من الشوائب والمواد العالقة لأن وجود هذه الشوائب يؤثر في خواص الأغشية المحضرة لتكون جاهزة للاستعمال قبل البدء بعملية الترسيب. تغسل الركائز جيدا بالماء المقطر للتخلص من العوالق الناتجة عن العوامل الجوية، ثم يتم غسلها بالأستون ( $\text{COCH}_3\text{CH}_3$ ) للتخلص من الدهون، ثم بالماء المقطر مرة أخرى وبعدها تجفف بالهواء البارد. ويتم اختيار الركائز المصنوعة من الزجاج نظرا لـ: وفرتها، تكلفتها المنخفضة ومحافظةها على الخصائص الضوئية للطبقة الرقيقة لأنها تمتلك شفافية عالية في المجال المرئي [3].



الشكل (III-2): الركائز الزجاجية المستعملة

## 3.1.III. تحضير الأنواع والمحاليل الكيميائية:

## 1.3.1.III. الأنواع الكيميائية:

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

\* **كبريتات الكاديوم** ( $CdSO_4$ ): وهو مصدر شاردة الكاديوم ( $Cd^{2+}$ ) ويعتبر نوعا كيميائيا معدنيا على شكل بلورات مسحوق بيضاء، وهو سريع الذوبان في الماء ويتواجد في المخبر على شكل كلوريد الكاديوم المائي .

\* **الثوريا** ( $(CS (NH_2))_2$ ) : وهو مصدر شوارد الكبريتيد  $S^{-2}$  ويكون على شكل بلورات بيضاء لامعة سريعة الذوبان في الماء لها كتلة مولية قدرها  $76(g. mol^{-1})$  .

\* **الأمونياك** ( $NH_4OH$ ): وهو محلول مائي يتم الحصول عليه من انحلال غاز النشادر ( $NH_3$ ) في الماء .

\* **الماء المقطر** ( $H_2O$ ) : وهو نوع كيميائي مذيب جيد يستعمل في تحضير المحاليل الكيميائية.



الشكل (3-III): الأنواع الكيميائية المستعملة في التجربة.

## III.2.3.1 تحضير المحاليل الكيميائية:

أ - الأدوات والأجهزة المستعملة لتحضير المحاليل الكيميائية :

الماء المقطر - الأمونياك - الثوريا - كبريتات الكاديوم - بياشر مختلفة السعة - ميزان الكتروني - مخلوط مغناطيسي - أنابيب اختبار مدرجة بسعات مختلفة . .

ب - باستعمال الميزان الإلكتروني تم تحضير:

\* 4 عينات متماثلة الكتلة من كبريتات الكاديوم ( $CdSO_4$ ) حيث كتلة كل عينة  $m=0.275g$  .

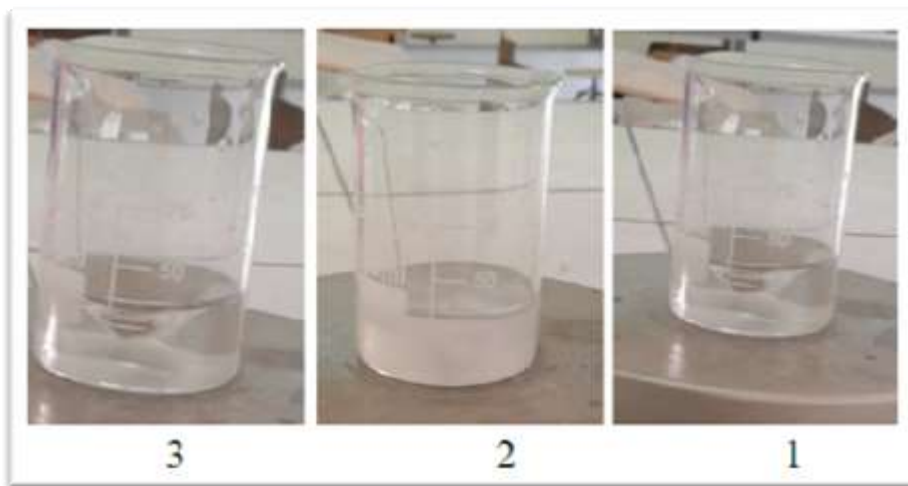
\* 4 عينات متماثلة الكتلة من الثوريا ( $CS(NH_2)_2$ ) حيث :  $m=0.19g$  .

ج- اعداد المحاليل:

\* يتم الحصول على محلول الكبريت تركيزه  $c=0.01mol/l$  وذلك بإذابة  $m=0.19g$  من الثوريا وزنها الجزيئي (  $76.12 gmol$  ) في  $v=25ml$  من الماء المقطر .

\* اما بالنسبة لمحلول الكاديوم تركيزه  $c=0.02mol/l$  فتذاب  $m=0.275g$  من كبريتات الكاديوم وزنه الجزيئي (  $769.5g/mol$  ) في  $v=20ml$  من الماء المقطر .

يمزج محلول الكاديوم جيدا بواسطة مخلوط مغناطيسي، وأثناء الخلط يتم إضافة "1.2 ml" من محلول الأمونياك ( $NH_3$ ) تدريجياً بإستعمال حقنة، يتغير لون المحلول من اللون الشفاف إلى اللون الأبيض دليل على تشكل هيدروكسيد الكاديوم ( $Cd(OH)_2$ )، وبإستمرار التقطير يعود الى اللون الشفاف مرة أخرى عندما يصبح قاعدي، ليضاف إليه محلول الكبريت مع إستمرار الخلط "حوالي 3 دقائق". كما هو موضح في الشكل (4-III)



الشكل (4-III): تغيرات لون محلول  $CdSO_4$  قبل وبعد إضافة الأمونياك.

1. قبل إضافة الأمونياك.

2. أثناء إضافة الأمونياك.

3. بعد إضافة حجم من الأمونياك قدره ( 1.2ml ).

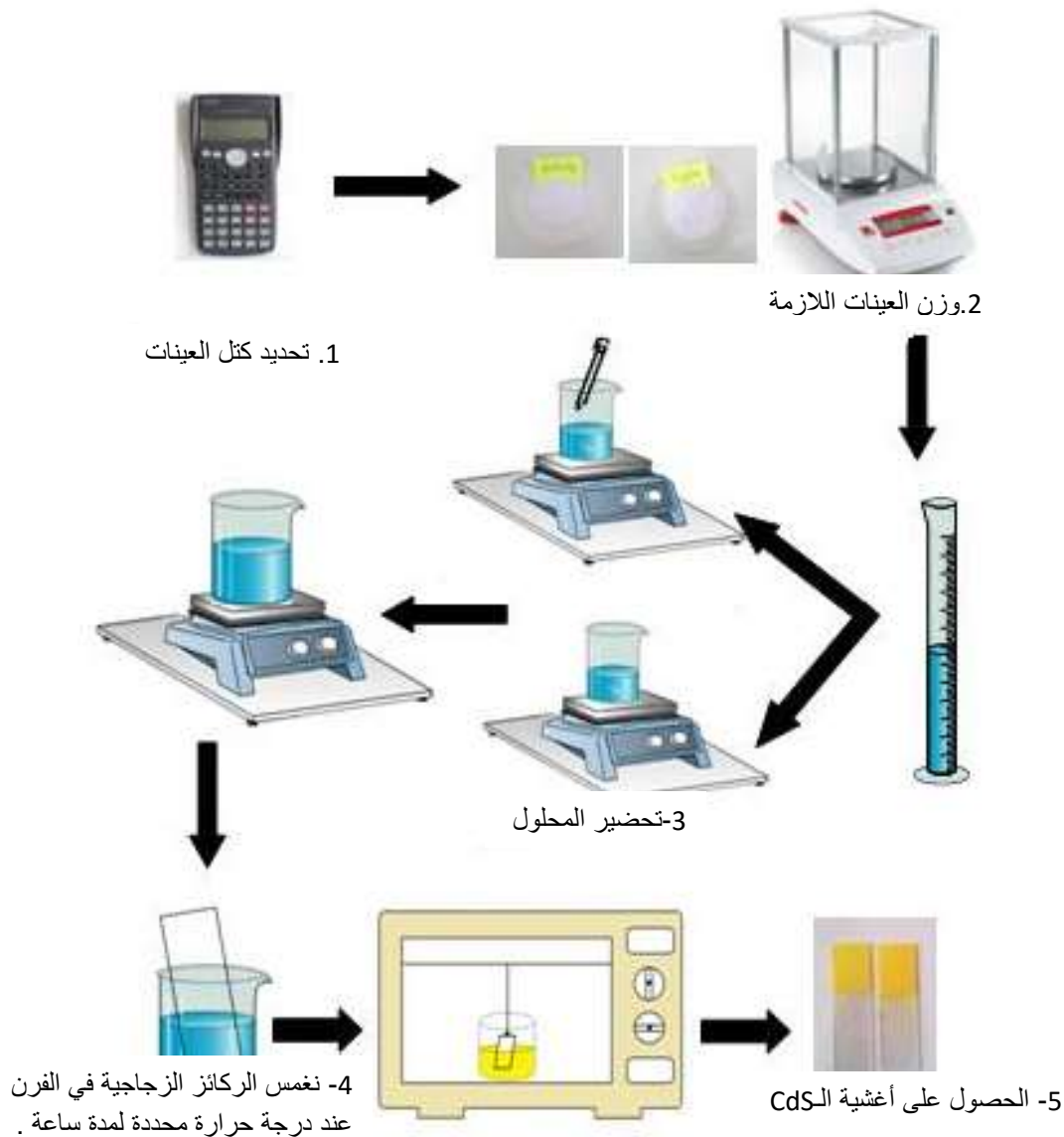
بعد ذلك يبعد المحلول الناتج عن المخلاط المغناطيسي، وتوضع بداخله الركائز الزجاجية عموديا، ومن ثم يوضع في الفرن المعد مسبقا لمدة ساعة في كل تجربة  $t=1h$  عند درجات حرارة مختلفة.

### 4.1.III. تحضير الاغشية:

للحصول على اغشية رقيقة من CdS تم تحضير (04) محاليل متماثلة بحيث نغير فقط في درجة الحرارة \*يتكون كل محلول من (محلول  $CdSO_4$  بمعية الأمونياك + محلول الثوريا + ماء مقطر).

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

\* مراحل التجربة موضحة في الشكل (III-5).



الشكل (III-5): مراحل تحضير التجربة

## 5.1.III. الشروط التجريبية المتبعة في عملية الترسيب :

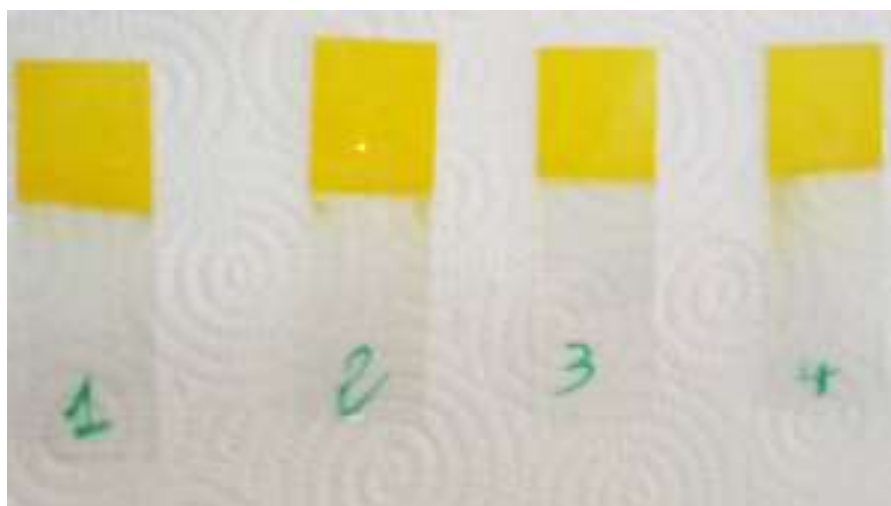
\* التجربة الاولى عند درجة الحرارة  $90^{\circ}\text{C}$  .

\* التجربة الثانية عند درجة الحرارة  $50^{\circ}\text{C}$  .

\* التجربة الثالثة تكون درجة الحرارة  $90^{\circ}\text{C}$  وبعد مدة 15 min نخفض الحرارة للدرجة  $70^{\circ}\text{C}$  وبعد 15 min اخرى نخفضها للدرجة  $60^{\circ}\text{C}$  واخيرا للدرجة  $50^{\circ}\text{C}$ ، ليكون الزمن الكلي ساعة كاملة.

\* التجربة الرابعة هي عكس التجربة الثالثة حيث نبدا من درجة الحرارة  $50^{\circ}\text{C}$  ومن ثم الدرجة  $60^{\circ}\text{C}$  ومن بعدها  $70^{\circ}\text{C}$  واخيرا  $90^{\circ}\text{C}$ ، نفس المدة بين كل درجة 15 min، ليكون الزمن الكلي ساعة كاملة.

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



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

**III.2. طرق المعاينة:**

يعد إختيار التقنية المناسبة لتحضير الأغشية الرقيقة عملاً أساسياً في صناعة أغشية رقيقة ومثالية، كما تعتبر طرق معاينة الأغشية الرقيقة أنجع الأساليب التي تمكننا من معرفة العديد من الثوابت المميزة لهذه الأغشية، نذكر منها جهاز (XRD)، جهاز التحليل الطيفي (UV-VIS) وجهاز التحليل الطيفي (FTIR).

**III.2.1. الخصائص البنيوية:**

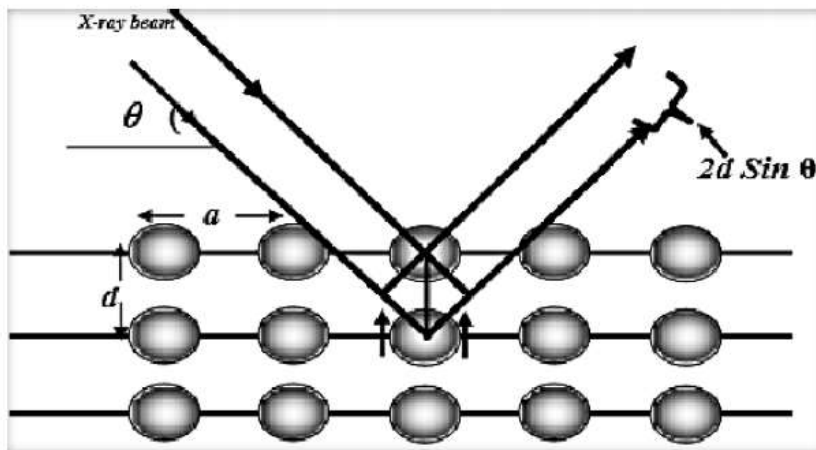
تتم دراسة الخصائص البنيوية للطبقة الرقيقة عن طريق انعراج الأشعة السينية على هذه المواد، وذلك بهدف توضيح بنيتها وكذلك المستويات المفضلة وايضا معرفة ثوابت خلية الوحدة لهذه الطبقات الرقيقة وحجم البلورات كما تسمح بالحصول على معلومات حول بنية المادة مثل دراسة حالة الاجهاد المطبقة على الطبقات الرقيقة.

**III.2.1.1. حيود الأشعة السينية:**

أكتشفت الأشعة السينية (X-Ray) سنة 1895 من قبل الفيزيائي الألماني فيلهلم كونراد رونتجن [4]، وتأكدت طبيعتها الموجية سنة 1912 وذلك عندما أجريت أولى تجارب الإنعراج في الأجسام البلورية التي قام بها الفيزيائي الألماني ماكس فون لاوا ليثبت من خلالها أن الأشعة السينية ذات طبيعة كهرومغناطيسية [5]. مما أدى إلى معرفة إنتظام مواضع الذرات في البلورات وتمييزها من المواد غير المتبلورة، وفي سنة 1913 تمكن الفيزيائي الإنكليزي وليم هنري براغ وابنه وليم لورنس براغ من صياغة قانون الإنعراج في البلورات الذي يعرف الآن باسم قانون براغ [6]. تعتبر الأشعة السينية جزءاً من الأشعة الكهرومغناطيسية لها طول موجي من  $0.1\text{Å}$  إلى  $100\text{Å}$  ولدراسة البنية البلورية تستعمل الأشعة السينية ذات طول موجي في المجال  $\text{Å} [0.5; 2,5]$  [7].

\*مبدأ حيود الأشعة السينية:

يعتمد مبدأ حيود الأشعة السينية أساساً على : توجيه حزمة أحادية الطول الموجي من الأشعة السينية على المادة حيث ينعكس جزء من هذه الأشعة من قبل مستوياتها الذرية.  
ان مبدأ قياس حيود هذه الأشعة يعتمد على قانون براغ حيث يفترض ان الأشعة السينية تنعكس بانتظام من المستويات المختلفة للذرات في البلورة، ووجد ان الأشعة المنعرجة توجد فقط في مواقع تتداخل عندها الأشعة المنعكسة عند المستويات المتوازية تداخلاً بناءً كما هو موضح في الشكل:



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

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

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (1 - III)$$

حيث :

n : عدد صحيح، وهو يمثل رتبة الانعكاس.

θ : زاوية حيود الأشعة.

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

λ : طول موجة الأشعة السينية .

تجدر الإشارة الى ان : حيود الأشعة يعتمد على البنية البلورية للمادة المدروسة والطول الموجي

للأشعة المستخدمة اذ يشترط الطول الموجي ان يكون مساوياً أو مقارباً لثابت الشبكة [18].

في هذه الدراسة تم استخدام جهاز من نوع (AXRD Benchtop Powder Diffraction System) كما هو موضح في الشكل (8-III):



الشكل (8- III): جهاز انعراج الاشعة السينية

### III.2.2.1. الملاحظات البنوية:

#### أ- ثوابت الشبكة:

يعد معرفة ثوابت الشبكة لأي مادة أمراً مهماً، وذلك لتفسير العديد من الخصائص الفيزيائية للمادة، حيث يملك المركب قيد الدراسة (CdS) بنيتين بلوريتين هما:

#### \* البنية المكعبة:

حيث تمثل (a, b, c) أبعاد الشبكة، إذ أن (a=b=c)، ومنه يمكن حساب ثابت الشبكة من خلال طيف (XRD) باستعمال الصيغة التالية [7, 8].

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

#### \* البنية السداسية:

يتم حساب ثوابت الشبكة a و c حيث (a=b) لهذه البنية من خلال العلاقة الآتية [8,9]:

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

ب- معدل الحجم الحبيبي D:

يمكن حساب معدل الحجم الحبيبي D أو "معدل الحجم البلوري" لأغشية CdS باستخدام علاقة شرر [10]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4 - III)$$

حيث K يعطى بالعلاقة [11]:

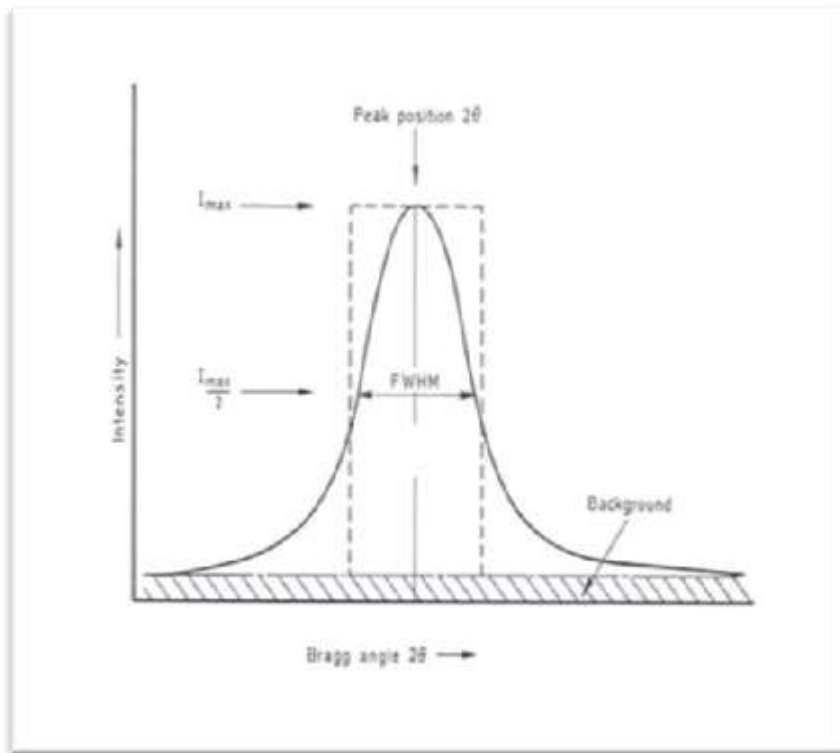
$$K = \sqrt{\frac{4\ln 2}{\pi}} = 0.94$$

K : يؤخذ كثابت قيمته 0.94 .

$\theta$  : زاوية انعراج براغ.

$\lambda$  : طول موجة الأشعة السينية الساقطة.

$\beta$  : العرض عند منتصف الشدة العظمى ( FWHM ) وتحدد وفق الطريقة الممثلة في الشكل (8-III) ادناه:



الشكل ( III - 9 ): كيفية تحديد قيمة عرض منتصف الشدة العظمى.

### ج- كثافة الانخلاعات [12]:

تمثل  $\delta$  عدد خطوط الانخلاعات لوحدة المساحة في تلك البلورة وهي النسبة بين الطول الكلي لجميع الخطوط الانخلاع وحجم البلورة.

\*يمكن حساب كثافة الانخلاع  $\delta$  بالعلاقة التالية:

$$\delta = \frac{1}{D_{av}^2} \quad (5 - III)$$

حيث :

$D_{av}$  الحجم الحبيبي المتوسط .

### III.2.2. الخصائص الضوئية:

ان دراسة الخصائص الضوئية للغشاء الرقيق تسمح بوصف عدد كبير من الثوابت المميزة لهذه الاغشية [13]، ونخص بالذكر هذه النفاذية T معامل الامتصاص  $\alpha$  الفجوة الطاقية  $E_g$  وطاقة اورياخ  $E_u$ .

### III.2.2.1 التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية:

قصد تحقيق دراسة الخصائص الضوئية مثل الإمتصاص، النفاذية الضوئية وتقدير الفجوة الطاقية للأغشية الرقيقة يتم استخدام تقنية قياس التحليل الطيفي في مجال الأشعة فوق البنفسجية وفي المجال المرئي، مبدأ عمل هذه التقنية موضح في الشكل حيث يعتمد على تفاعل الضوء مع العينة المراد تحليلها جزء من الشعاع الساقط يمتص أو ينفذ عبر العينة، عندما تمتص المادة الضوء في نطاق الأشعة فوق البنفسجية والمرئية فإن الطاقة الممتصة تسبب إضطرابات في البنية الإلكترونية للذرات أو الأيونات أو الجزيئات، مما ينتج عنها إنتقال للإلكترونات من مستوي طاقي أقل إلى مستوي طاقي أعلى [14,15] حيث تقع هذه التحولات الإلكترونية في المجال المرئي (380 - 780)nm والأشعة فوق البنفسجية بين (200-380)nm [16] .

III.2.2. جهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية و فوق البنفسجية المستعمل:

في هذه الدراسة تم إستعمال جهاز مطياف ضوئي مزدوج الحزمة له المواصفات التالية:

\*الإسم: UV- VIS Spectrophotometer .

\*النوع: UV-1800

\* الشركة: Shimadzu .

\*مجال الطول الموجي: 190 إلى 1100 نانومتر .

والذي يمكننا من رسم منحنيات تغير النفاذية وفق الطول الموجة في المجال فوق البنفسجي والمجال المرئي. ويبين الشكل (III- 10) صورة للجهاز المستعمل.



الشكل (III- 7): جهاز التحليل الطيفي UV-Vis .

III.3.2.2. الفاصل الطاقي  $E_g$ :

إن الفاصل الطاقي  $E_g$  هو الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل، وله قيم مختلفة حسب نوع نصف الناقل [17].

\*يمكن حساب قيمة الفاصل الطاقي من خلال نموذج (Tauc) [17].

$$(\alpha hv)^2 = \alpha_0 (\alpha hv - E_g) \quad (6-III)$$

حيث:

$\alpha$ : معامل الامتصاص والذي من اجله تكون قيمة الامتصاص دنيا.

$hv$ : طاقة الفوتون.

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

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

هذه النقطة التي إحداثياتها  $(0; E_g = hv)$  أي فاصلة نقطة التقاطع تمثل قيمة الفاصل الطاقي  $E_g$  للانتقال الإلكتروني المباشر المسموح [15].

### III.3.2.4. طاقة أورباخ:

طاقة أورباخ هي مقدار فيزيائي مؤشر عن الاضطرابات الحاصلة في المواد [21] وعن العشوائية والعيوب التي تنتج حسب الطريقة المستخدمة في الترسيب [22].

\* تتعلق طاقة أورباخ بمعامل الامتصاص وفقا للعلاقة [23]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \quad (10 - III)$$

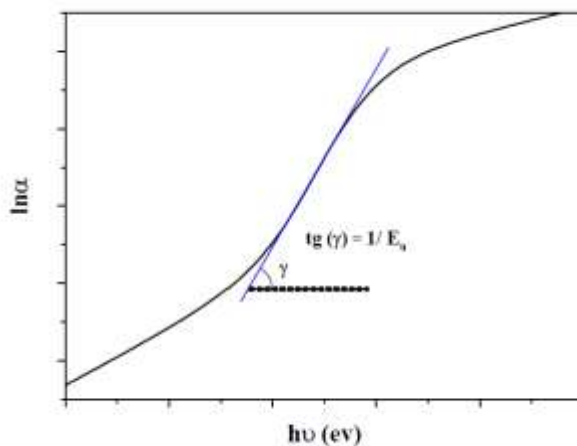
ويمكن كتابتها بالعلاقة:

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

حيث:

$\alpha_0$ : معامل الامتصاص الذي من أجله تكون قيمة الامتصاص دنيا.

كما يمكن تحديد طاقة أورباخ ( $E_u$ ) بيانيا باستغلال البيان  $\ln \alpha = f(h\nu)$  فمقلوب الميل الشكل (III-11) يمثل طاقة أورباخ ( $E_u$ ).



الشكل (III-8): يمثل كيفية تحديد طاقة أورباخ.

**III.2.3. الخصائص التركيبية :****III.2.3.1. مطيافية الأشعة تحت الحمراء:**

ان الاشعة تحت الحمراء هي امواج كهرومغناطيسية اطوال موجاتها تنتمي للمجال  $\mu\text{m}$  (0,75-500) التي تصنف الى ثلاث انواع [24]:

- أشعة تحت الحمراء القريبة (Near- IR) :تتراوح أطوال موجاتها  $\mu\text{m}$  (0,75-2,5).
- أشعة تحت الحمراء المتوسطة (Mid- IR) :تتراوح موجاتها  $\mu\text{m}$  (2,5-25) .
- أشعة تحت الحمراء البعيدة (Far - IR) :تتراوح موجاتها  $\mu\text{m}$  (2,5-25) .

تعتبر اليوم تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء من أسهل طرق التحليل المتبعة في المخابر، وهذا في ما يتعلق بالتحليل الفيزيوكيميائي للمواد [25] ، حيث تركز تقنية FTIR على إمتصاص جزيئات المادة المدروسة للأشعة تحت الحمراء، ويتم تحويلها حسب تواترها إلى طاقة دوران أو طاقة إهتزاز، وبما أن طاقة الإهتزاز أكبر من الدوران [26] فإن أي تغيير في طاقة الإهتزاز يرافقه عدة تغيرات في طاقة الدوران مما يؤدي إلى إنتاج عصابات إمتصاص إهتزاز - دوران، حيث ينقسم مجال الأشعة تحت الحمراء حسب العدد الموجي إلى [24] .

الجدول (III-1) : مجال الأشعة تحت الحمراء [24].

المنطقة	العدد الموجي ( $\text{cm}^{-1}$ )	الطول الموجي ( $\mu\text{m}$ )
الاشعة تحت الحمراء القريبة	400 - 13300	2.5-0.75
الاشعة تحت الحمراء المتوسطة	400-4000	25-2.5
الاشعة تحت الحمراء البعيدة	20-400	500-25

ويجدر الإشارة إلى أن المجال  $\text{cm}^{-1}$  (400-4000) أي  $\mu\text{m}$  (2,5-25) يوافق مجال طاقة إهتزاز جزيئات المادة [24]، حيث هذه المنطقة تحدث فيها أغلب الإهتزازات الجزيئية لهذا يمكن أن نجد فيها معلومات كافية لتحديد البنية الجزيئية للمركبات المدروسة [25].

III.2.3.2. جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

تم استعمال جهاز المطيافية تحت الحمراء من نوع (IR Affinity-1) الموضح في الشكل (III-12) :



الشكل (III-12): جهاز مطيافية الأشعة تحت الحمراء

خلاصة الفصل:

يحتوي هذا الفصل على شرح مفصل للعمل التجريبي الخاص بترسيب أغشية ( CdS ) الرقيقة اعتمادًا على طريقة الحمّام الكيميائي، إضافة إلى تقديم عرض حول طرق معاينة الأغشية المتحصل عليها وذلك لتحديد مختلف الخواص البنيوية و الضوئية الخاصة بها، وهذا من خلال الإستعانة بنتائج التجارب .

مراجع الفصل الثالث:

- [1] R. Zhai, S. Wang, H. Yan Xu, Yan, H. Wang, H. Yan, Materials Letters, 59,P.1497(2005).
- [2] G. Hodes, " Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films " , Marcel Dekker, Inc. , New York, P . 36-39, 42-45 (2002).
- [3] A. Bouhalouane, " Elaboration et caractérisation de couches mincespiézoélectrique d'oxyde de zinc obtenue par pulvérisation cathodique les applications SAW " , Mémoire de magister, Université des science et de laTechnologie d'Oran (2003).
- [4] ص. م. متولي " الأشعة السينية الفوائد والمخاطر " مطبعة مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية، المملكة العربية السعودية، ص. 17 - 19 ، 99 ( 2015 ).
- [5] م. عتقي و ب. معصراني، " الموسوعة العربية " المجلد الخامس: الكيمياء والفيزياء، ص. 330 .
- [6] ن.ع. أحمد و م. أ. سليمان، " علم البلورات والأشعة السينية " ، مطبعة دار الفكر العربي، مصر ص. 91 - 100 ( 2005 ).
- [7] ف. عوض، م. عبد الحفيظ، ع. الزغبى، ف. الفيل وم. حماد، " الفيزياء العملية ( 7 - فيزياء الجسم الصلب ) "، مطبعة جامعة دمشق، الأردن، ص 52 - 27 (2014).
- [8]T. Brouri, "Elaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nano fils de ZnO", thèse de doctora, Univ Paris-EST, Paris, (2011).
- [9]C. Barred, T.B. Massalski, "Structure of Metals", Pergamon Press, Oxford, P. 204 (1980).
- [10]B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", 2nd Edition, Addition Wesley, London, (1978).
- [11] ع. ح. عبد الرزاق، " دراسة تحليلية بطرائق حيود الأشعة السينية وفحص الصلادة لسبيكة رصاص -قصدير" ، المجلة العراقية للعلوم، العراق، مجلد 53 ، العدد 2 ، (2012).
- [12] عبد الفتاح الشاذلي، " فيزياء الجوامد" ، الطبعة الأولى، الدار العربية للنشر والتوزيع، مدينة النصر (2003).

- [13] A.S. Hassanien, A. A.Akl, J. of Alloys and Compounds (Elsevier), 648,P. 280-290, (2015).
- [14] H. Villavicencio Garcia, M. Hernandez Vélez, O. Sanchez Garrido, J. M. Martinez Duart, J.Jiménez, CdS doped-MOR type zeolite characterization, Solid State Electronics, Vol. 43, N.6, P. 1171-1175, (1999).
- [15] 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).
- [16] B. Stuart, " Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications", University of Technology, Sydney, Australia, (2004).
- [17] T. Gungor, H. Tolunay, J. of. N.crystalline Solids, "Elements of CdS "V. 282,179-202, (2001).
- [18] B. Mattes, L. Kaw;arsk, "Polycrystalline and Amorphous Thin Film Device", 2nd Ed, Academic Press, (1980).
- [19] ع. ن. صالح، تأثير المولارية وزمن التلدين على طاقات أورباخ لأغشية Ox- ZnxCo المرسبة بطريقة الرش الكيميائي الحراري، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد 18 ، العدد 4، ص 197-204 (2013).
- [20] G. Busch, and H. Schade, "Lectures on Solid State Physics", Pergaman Press, London, (1976).
- [21] J.H. Dias da Silva, R.R Campomanes, Journal of Non-Crystalline Solids (Elsevier), 299-302, P.328-332 (2013).
- [22] ع. ن. صالح، مجلة تكريت للعلوم الصرفة، المجلد 18 ، العدد 4 ، ص 197 - 204 (2013).
- [23] F. Urbach, Phys. Rev, 92 (1953) 1324.
- [24] ع . س . أبو المجد، " التحليل الطيفي باستخدام الأشعة تحت الحمراء "، الأكاديمية الحديثة للكتاب الجامعي، العدد 45، ص 12-26.

[25] Vincent Mazet, " Développement de méthodes de traitement de signaux spectroscopiques : estimation de linge de base et du spectre de raies", Université Henri Poincaré, (2005).

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

# الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

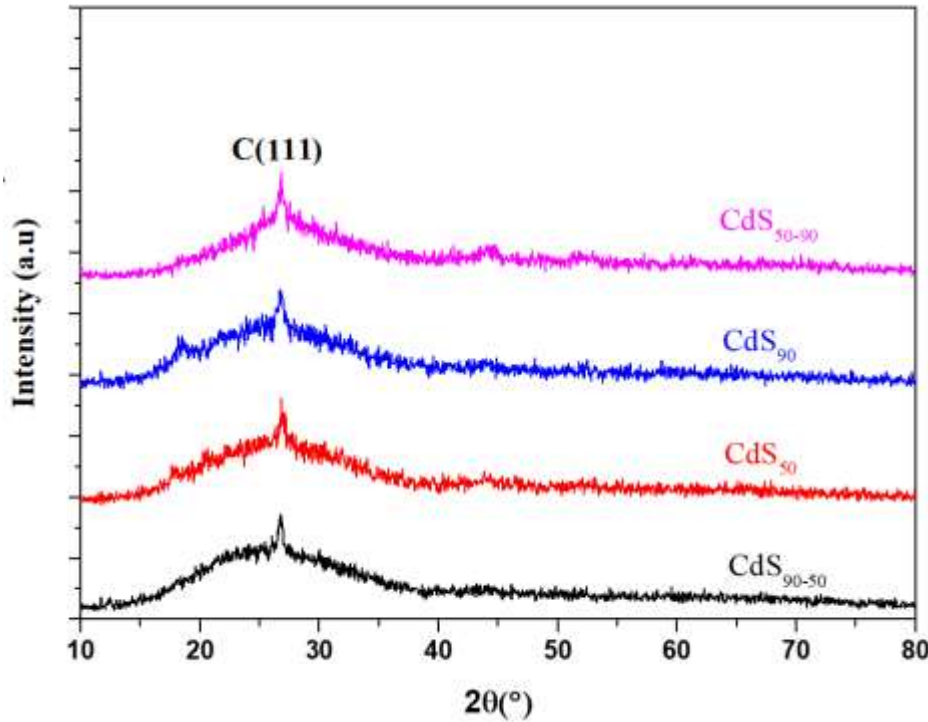
**تمهيد:**

تم في هذا الفصل عرض وتحليل ومناقشة نتائج الدراسة التجريبية البنيوية والضوئية لكافة أغشية كبريتيد الكاديوم المرسبة بطريقة الحمام الكيميائي. وإيضاح مدى تأثير درجة الحرارة على المعلمات البنيوية والخصائص الضوئية للأغشية المحضرة والتي تمت دراستها في هذا العمل إضافة إلى عرض الاستنتاجات العلمية المنبثقة من مناقشة النتائج التجريبية.

**1.IV. الدراسة البنيوية:****1.1.IV. أطيف انعراج الأشعة السينية (XRD):**

بغرض التعرف على البنية البلورية لأغشية كبريتيد الكاديوم المرسبة، ومن ثم تحديد المعلمات البنيوية والاتجاهات المفضلة للتبلور، ويتم هذا من خلال دراسة أطيف انعراج الأشعة السينية بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية من نوع (AXRD- PRO Bench top powder diffraction system) والموجود على مستوى مخبر LEVRES .

\*ان الشكل (1.IV) يمثل أطيف انعراج الأشعة السينية لأغشية CdS المحضرة انطلاقاً من درجات حرارة مختلفة.



الشكل (1.IV) : يمثل أطيف XRD لأغشية CdS المرسبة.

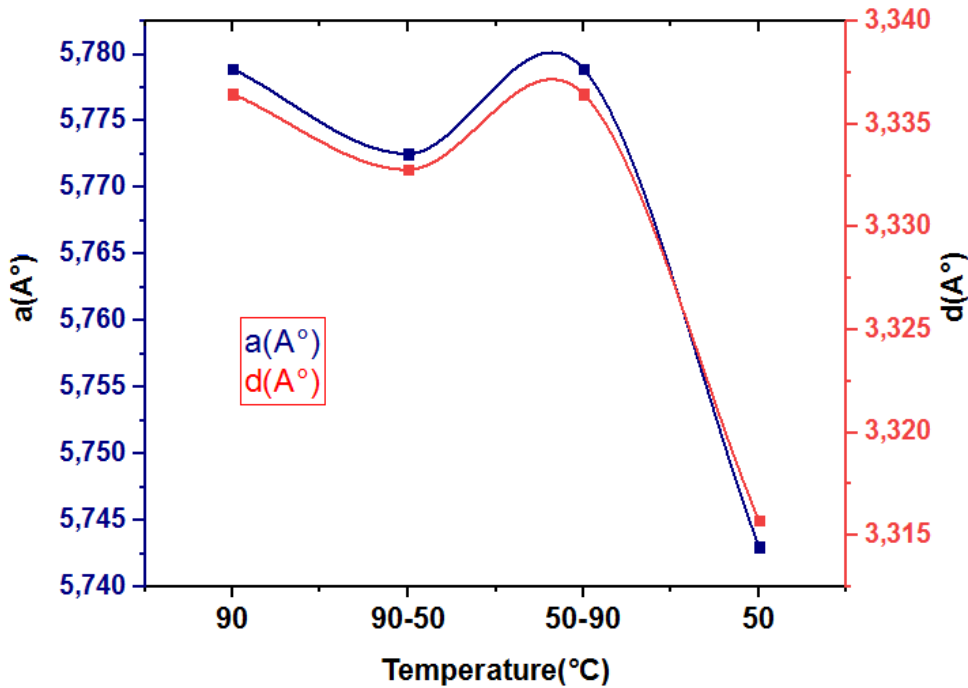
من خلال تحليل المنحنيات الناتجة والتي تم رسمها باستعمال برنامج Origin Pro 9.1، تم تحديد مواقع القمم التي تظهر بشكل حاد عند تسليط حزم من الأشعة السينية وبزوايا مختلفة على الأغشية يلاحظ ظهور قمة واحدة فقط عند الزاوية ( $2\theta=26.73$ ) توافق المستوى (111) الذي يرجع للبنية المكعبة وذلك حسب البطاقة (C-CdS JCPDS Card N°: 80-0019).

نلاحظ من خلال المنحنيات أن شدة القمم تتعلق بدرجة الحرارة، مما يدل على أن سمك الأغشية الرقيقة تتغير بتغير درجة الحرارة، إضافة إلى وجود إتجاه مفضل للنمو البلوري وهو (111) بالنسبة لكل الأغشية. وهو ما يتفق مع [1].

#### 2.1.IV. حساب المعلمات البنيوية:

##### 1.2.1.IV. ثوابت الشبكة البلورية:

تم حساب ثوابت الشبكة البلورية للبنية المكعبة إنطلاقاً من قانون براغ الموضح في العلاقة (1-III) و الثابت الشبكي في العلاقة (2-III)، والقيم المتحصل عليها تبعاً للإتجاه المفضل للنمو البلوري مدونة في الجدول (1-IV)، حيث يتضح تقاربها مع قيم بطاقة (JCPDS) المذكورة سابقاً. والفارق البسيط الموجود يعود إلى وجود إنضغاط في البنية البلورية وهو ما يدل على أن لدرجة حرارة تأثير على البنية البلورية لأغشية CdS المرسبة. كما تم تسجيل تغير في قيم الثوابت وهي موضحة في الشكل (2-IV)، وذلك بسبب تغير السمك الذي تأثر بتغير درجة الحرارة.

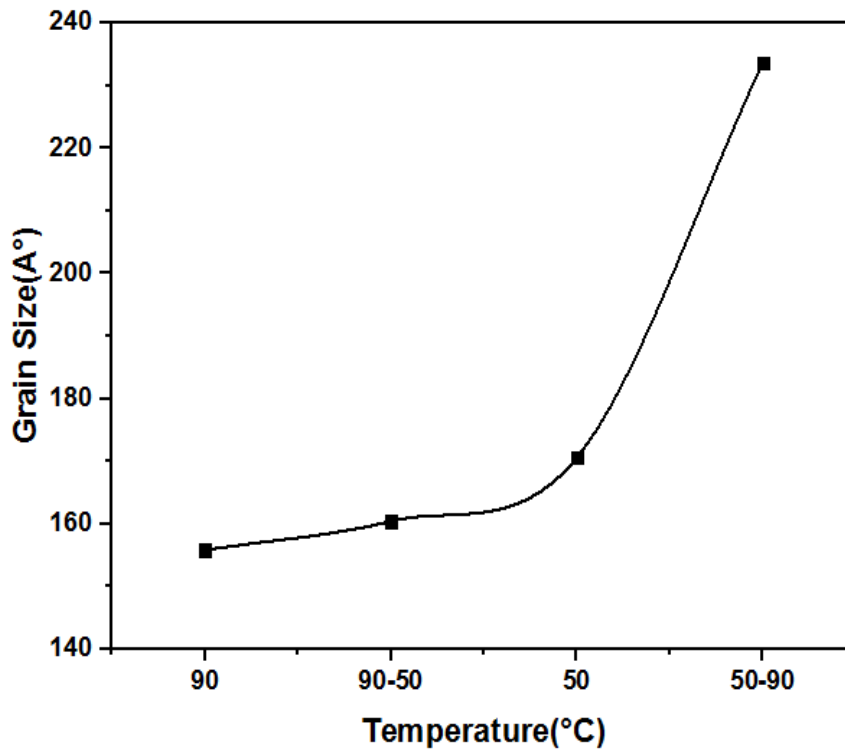


الشكل (2-IV): تغيرات قيم ثوابت الشبكة بدلالة درجة الحرارة.

## 2.2.1.IV. معدل الحجم الحبيبي D:

تم حساب معدل الحجم الحبيبي (D) من خلال علاقة Scherrer formula الموضحة في العلاقة (4-III) وذلك من أجل كل الأغشية المحضرة، ووفقاً للإتجاه المفضل للبنية المكعبة (111) هذا بعد تحديد الثابت  $\beta$  والذي يمثل العرض عند منتصف الشدة العظمى إنطلاقاً من نتائج XRD، حيث لخصت النتائج في الجدول (1-IV).

الشكل (3-IV) يمثل تغيرات الحجم الحبيبي بدلالة درجة الحرارة، حيث يتضح من خلاله زيادة في قيم D كلما انخفضت درجة الحرارة، وقد يكون ذلك بسبب اختلاف آلية الترسيب، فمن المرجح أن آلية الترسيب أيون-أيون هي المتبعة عند درجة حرارة منخفضة ( $50^{\circ}\text{C}$  و  $50^{\circ}\text{C}$  الى  $90^{\circ}\text{C}$ ))، مما يعطي حجم حبيبي كبير مقارنة بآلية العنقود المتبعة في درجات حرارة عالية ( $90^{\circ}\text{C}$  و  $90^{\circ}\text{C}$  الى  $50^{\circ}\text{C}$ ). وهذه النتائج سجلت أيضاً في [1].



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

يمكن تلخيص أهم النتائج التي قدمها إنعراج الأشعة السينية من المسافة البلورية، ثوابت الشبكة بالإضافة إلى العرض عند منتصف الشدة ( $\beta$ ) وكذا معدل الحجم الحبيبي للإتجاه البلوري المفضل (111) في الجدول (1-IV).

الجدول(1-IV): ملخص النتائج المتحصل عليها من أطياف إنعراج الأشعة السينية (XRD).

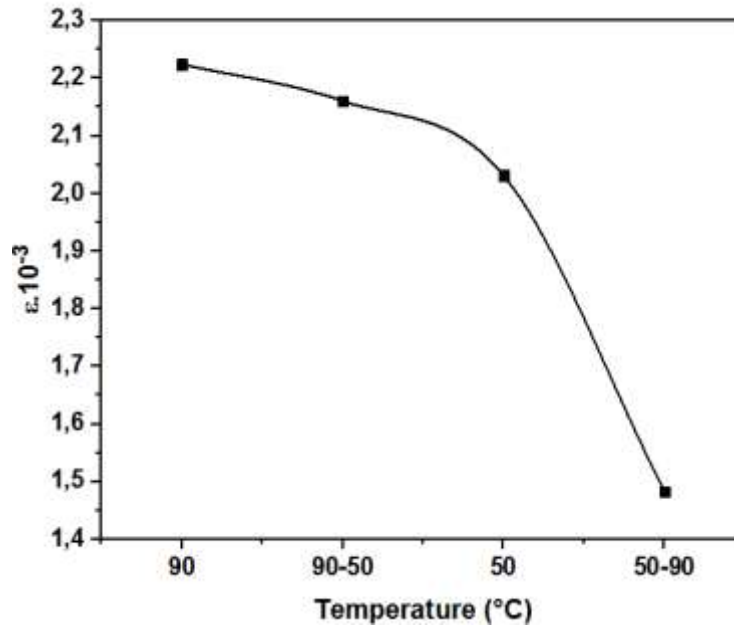
D (Å°)	β (rad)	a (Å°)	hkl	d <sub>hkl</sub> (Å°)	2θ (°)	العينة
233.675	0.48	5.779	(111)	3.336	26.7	CdS <sub>50-90</sub>
160.393	0.71	5.773	(111)	3.333	26.73	CdS <sub>90-50</sub>
155.783	0.72	5.779	(111)	3.336	26.7	CdS <sub>90</sub>
170.570	0.7212	5.743	(111)	3.316	26.87	CdS <sub>50</sub>
----	---	5.809	(111)	3.543	26.7	JCPDS card

#### 3.2.1.IV. المطاوعة المايكروية ε:

إن التغير الذي يحصل في المسافة بين المستويات يشير إلى وجود تشوه في البلورة وهذا يعني أن  $d_{hkl}$  لا تكون متساوية، مما يؤدي بدوره إلى إزاحة الذرات عن موقعها الأصلي، وبالتالي يحدث توسع أو انضغاط (compression) في الشبكة البلورية، يتم حساب المطاوعة المايكروية (Micro Strain) انطلاقاً من العلاقة التالية [2]:

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

يمثل الشكل (4-IV) تغيرات ε بدلالة درجة الحرارة، يتضح من خلاله أن المطاوعة المايكروية تقل بتغير درجة الحرارة، وبالتالي يمكن القول بأن مع تغير درجة الحرارة يتغير سمك الأغشية ومنه تتذبذب نسبة التشوه في البنية البلورية، وهو ما يتفق مع [3].

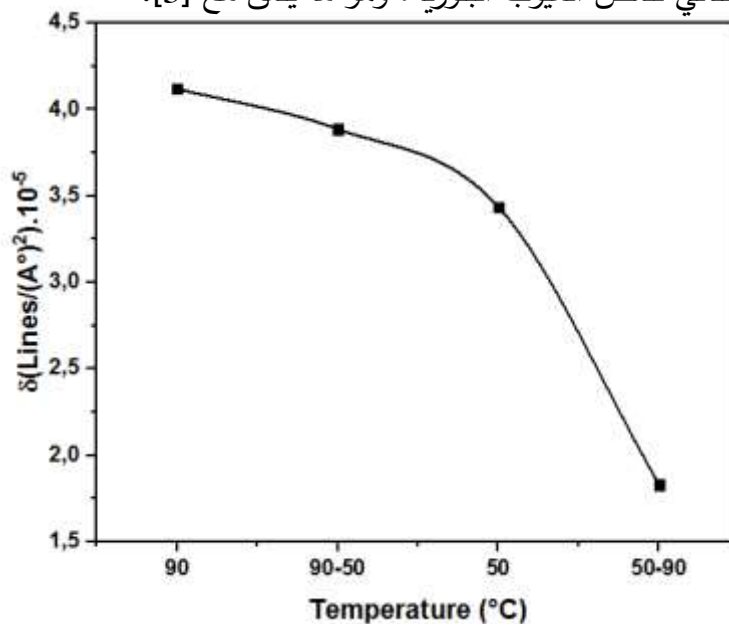


الشكل (4-IV): تغيرات ε بدلالة درجة الحرارة.

#### 4.2.1.IV. كثافة الإنخلاعات δ:

تمثل كثافة الإنخلاعات (Dislocation density) عدد خطوط الإنخلاعات التي تقطع وحدة مساحة في البلورة، وهي تمثل النسبة بين الطول الكلي لجميع الإنخلاعات ومعدل الحجم الحبيبي، حيث حسبت كثافة الإنخلاعات باستخدام العلاقة (III – 5) [4].

يمثل الشكل (5-IV) تغيرات δ بدلالة درجة الحرارة، حيث يتبين من خلاله أن كثافة الإنخلاعات هي الأخرى تقل بتغير درجة الحرارة، ومنه فمع تغير درجة الحرارة يزداد سمك الأغشية ومنه تقل الإنخلاعات الحادثة في البلورة وبالتالي تنقص العيوب البلورية، وهو ما يتفق مع [3].



الشكل (5-IV): تغيرات δ بدلالة درجة الحرارة.

الجدول (2-IV) يوضح قيم كل من الإنخلاعات  $\delta$  والمطاوعة المايكروية  $\epsilon$ .

الجدول (2-IV) : قيم الإنخلاعات  $\delta$  والمطاوعة المايكروية  $\epsilon$ .

$\epsilon.10^{-3}$	$\delta$ ( Lines/(A°) <sup>2</sup> ).10 <sup>-5</sup>	العينة
1.483	1.831	CdS <sub>50-90</sub>
2.224	4.121	CdS <sub>90</sub>
2.031	3.437	CdS <sub>50</sub>
2.160	3.887	CdS <sub>90-50</sub>

## 2.IV. نتائج الدراسة الضوئية:

ترتكز دراسة الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة على التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية، حيث تعطي لنا دراسة مثل هذه الخصائص فكرة حول التطبيقات المتاحة لهذه الأغشية، ومن أهم

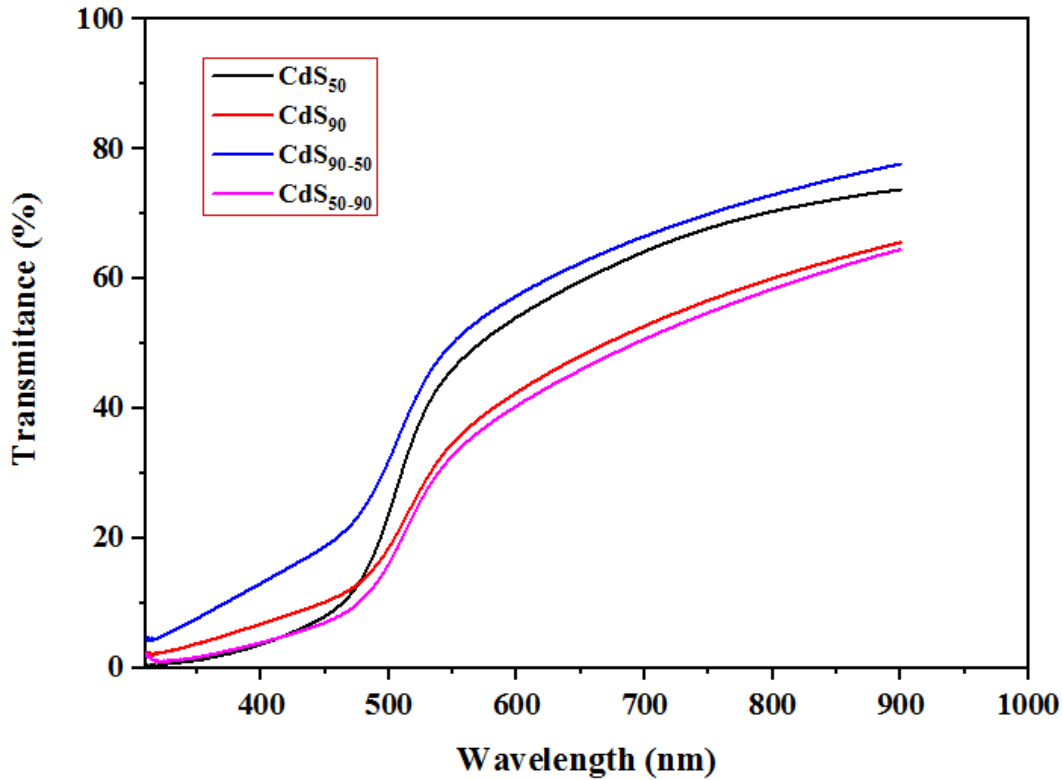
الخصائص الضوئية للأغشية الرقيقة: النفاذية T، الفاصل الطاقي  $E_g$  و طاقة أوريخ  $E_u$ .

### 1.2.IV. النفاذية T:

خضعت أغشية كبريتيد الكاديوم المحضرة عند درجات حرارة مختلفة بطريقة CBD إلى معالجة ضوئية بالأشعة المرئية وفوق البنفسجية ضمن مدى الأطوال الموجية (300-900)nm، نتج عنها طيف النفاذية T الموضح في الشكل (IV-6) والموافق لتغيرات طيف النفاذية بدلالة الطول الموجي  $\lambda$ . إن قيم النفاذية تكون أقل ما يمكن في منطقة الأطوال الموجية (300-350) nm بسبب الامتصاص العالي، ثم تتزايد النفاذية بزيادة الطول الموجي في مجال الطول الموجي (400-900)nm بالنسبة لجميع الأغشية، حيث تصل إلى نسبة 80% المنحنى CdS<sub>50</sub> والمنحنى CdS<sub>90-50</sub>.

كما يلاحظ من خلال المنحنيات أن نفاذية الغشائين المذكورين سابقا لهما نفاذية أعلى من الأغشية الأخرى (المنحنى CdS<sub>90</sub> والمنحنى CdS<sub>50-90</sub>).

يمكن القول أن طيف النفاذية يعتمد بالدرجة الأولى على السمك، إذ أن زيادة السمك تقل نفاذية الغشاء ويرجع ذلك إلى أن السمك الكبير الذي يؤدي إلى حدوث ظاهرة الامتصاص البصري وبالتالي زيادة توهين جزء كبير من الأشعاع الساقط على الغشاء، كذلك عامل السطح والعيوب السطحية يعملان على زيادة التشتت وبالتالي نقصان النفاذية، وهو ما يتفق مع [6,5].



الشكل (IV-6): طيف النفاذية للأغشية المحضرة في درجات حرارة مختلفة.

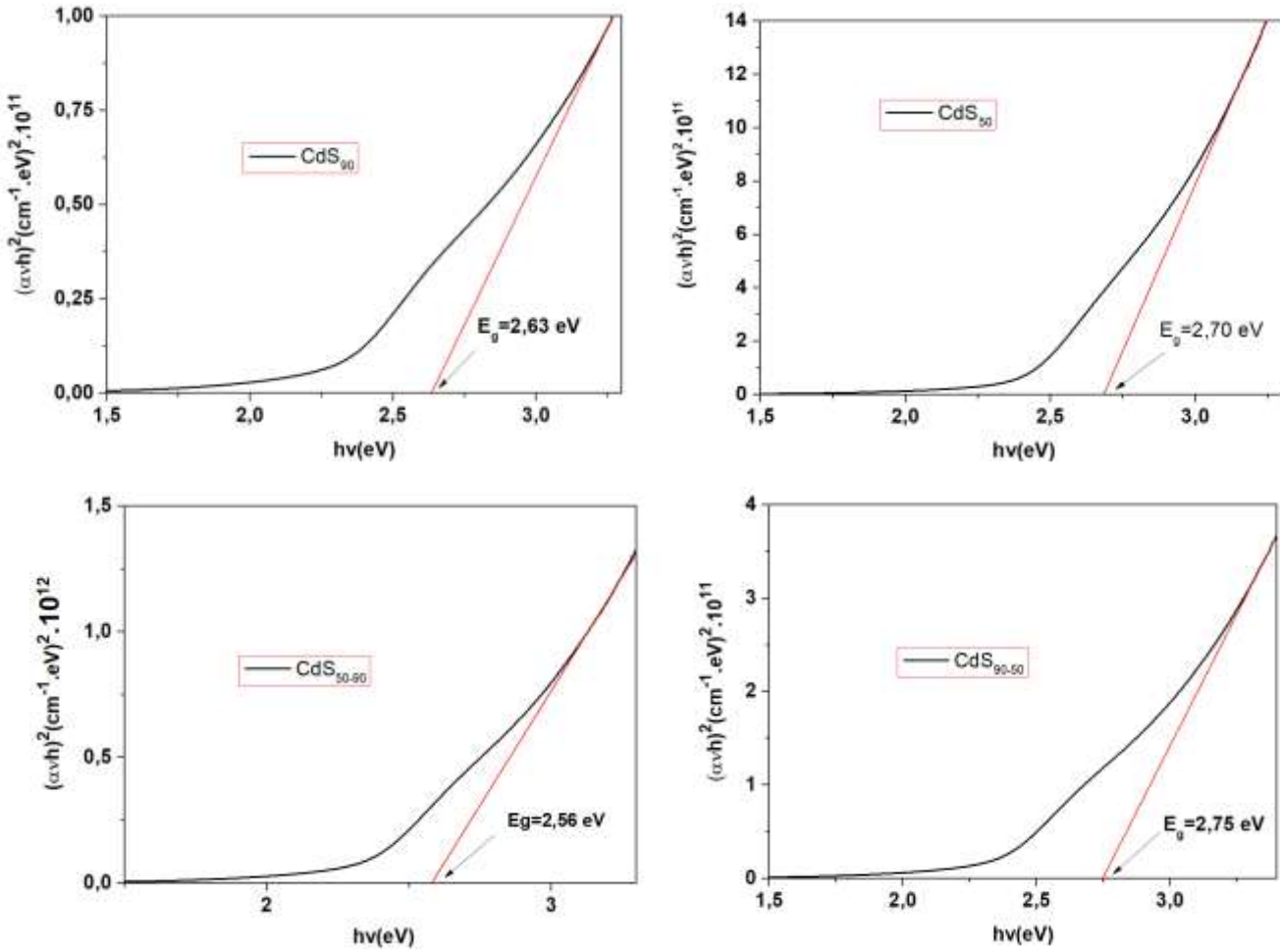
#### 2.2.IV. الفجوة الطاقية ( $E_g$ ):

بغرض التعرف على بعض ميزات تركيب حزم الطاقة للأغشية الرقيقة من كبريتيد الكاديوم، تمت دراسة الامتصاص الضوئي لهذه الأغشية في مدى الأطوال الموجية.

تعرف الفجوة الطاقية بأنها الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من حزمة التكافؤ إلى حزمة النقل، حيث يتم حساب هذه الطاقة الخاصة بالانتقالات الإلكترونية المسموحة للأغشية المحضرة انطلاقاً من رسم منحني تغيرات  $(\alpha h\nu)^2$  بدلالة طاقة الفوتون ( $h\nu$ )، وبإتباع الخطوات المذكورة في الفصل الثالث، يتم استخراج قيم  $E_g$  للأغشية المرسبة.

يلاحظ من خلال الشكل (IV-7) اختلاف في قيم فجوة الطاقة ( $E_g$ ) بتغير درجة الحرارة وذلك بسبب الاختلاف في معدل الحجم الحبيبي (تغير السمك) بتغير درجة الحرارة، كما يمكن أن يكون ناتج عن تغير عرض ذيول المستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة مما يؤدي لتغير العيوب البلورية كلما تغيرت درجة الحرارة.

قيم فجوة الطاقة المتحصل عليها ملخصة في الجدول (IV-3).



الشكل (IV-7): تغيرات  $(\alpha hv)^2$  بدلالة طاقة الفوتون  $(hv)$  بالنسبة لأغشية CdS المحضرة.

### 3.2.IV. طاقة أورباخ $(E_u)$ :

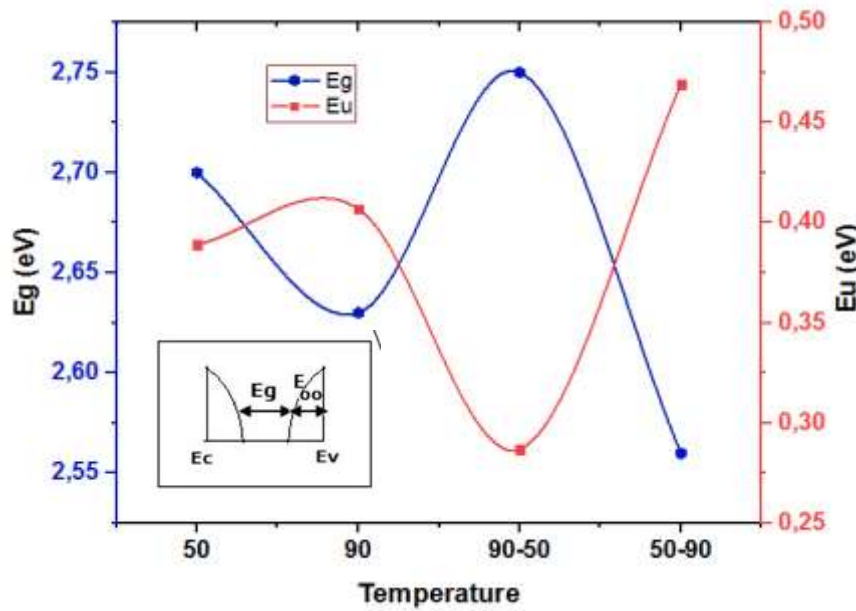
تم تحديد قيم طاقة أورباخ انطلاقاً من رسم منحنى تغيرات الدالة الخطية  $(\ln \alpha)$  بدلالة طاقة الفوتون  $(hv)$  والموضحة في الفصل الثالث، والنتائج المتحصل عليها ممثلة في الجدول (IV-3). في حالة أغشية كبريتيد الكاديوم المحضرة في درجات حرارة مختلفة يتضح أن قيم طاقة أورباخ تتغير بتغير درجة الحرارة.

يفسر هذا التغير في طاقة أورباخ بتغير عدد مستويات الطاقة الموضعية داخل الفجوة الطاقية مما يؤدي الى تغير في قيمة هذا الاخير، وهذا يعني أن السلوك الضوئي لقيمة طاقة أورباخ يكون معاكس للسلوك الضوئي لقيمة الفجوة الطاقية. كما هو موضح في الشكل (IV-8)، والذي يمثل تغيرات كل من الفجوة الطاقية وطاقة أورباخ بدلالة درجة الحرارة، وهذه النتائج تتفق مع [5].

الجدول (3-IV): قيم الفجوة الطاقية  $E_g$  و طاقة أورباخ  $E_u$  للأغشية المحضرة.

$E_u$	$E_g$	العينة
0.389	2.70	CdS <sub>50</sub>
0.407	2.63	CdS <sub>90</sub>
0.287	2.75	CdS <sub>90-50</sub>
0.469	2.56	CdS <sub>50-90</sub>

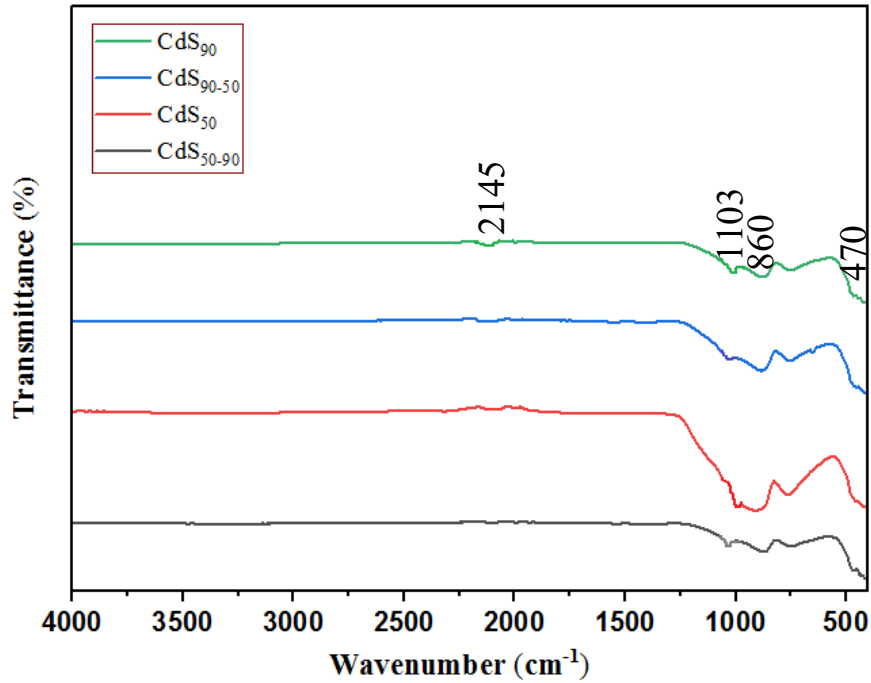
على العموم وحسب الجدول (3-IV) تكون طاقة أورباخ ضعيفة، وبالتالي يمكن القول أن البنية قليلة العيوب البلورية في جميع الشرائح.



الشكل (8-IV): تغيرات الفجوة الطاقية  $E_g$  و طاقة أورباخ  $E_u$  حسب درجة الحرارة.

### 3.IV الخصائص التركيبية:

تم تحديد الخصائص التركيبية للأغشية باستعمال مطيافية الأشعة تحت الحمراء فقد مسح مجال الترددات  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  من خلال جهاز SHIMADZU Model IR Affinity1 المتواجد في مخبر الكيمياء بكلية العلوم الدقيقة بجامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي، حيث أن أي تردد ممتص يميز نوع إهتزاز رابطة معينة وعليه يتم استخدام هذه الخاصية لتتبع ودراسة خصائص الروابط الكيميائية للأغشية المرسبة. والشكل (8-IV) يمثل أطياف FTIR لأغشية CdS المحضرة .



الشكل (9- IV): طيف FTIR لأغشية CdS المرسبة انطلاقاً من  $CdSO_4$  وفق أزمنة مختلفة

يتم تحديد الروابط الكيميائية من خلال مواقع اهتزازها في طيف الأشعة تحت الحمراء، وبالتالي استنتاج الرابطة الكيميائية، حيث يوضح الجدول (4- IV) نوع الرابطة والتردد الموافق لها:

الجدول (4- IV): القيم المختلفة لمواقع الاهتزاز التي يظهرها الجهاز للأغشية المحضرة.

التردد ( $cm^{-1}$ )	2145	1103	860	470
نوع الرابطة	C-N	$SO_4^{2-}$	C=O	Cd-S
المرجع	[7]	[8]	[8]	[7]

**\*الاستنتاجات:**

\*بينت الدراسة بأن تقنية الحَمَام الكيميائي ورغم بساطتها وقلة تكاليفها إلا أنها تقنية ناجعة وناجحة في ترسيب وتحضير أغشية رقيقة لكبريتيدات المعادن تتصف بخواص بنيوية وضوئية جيدة مما يسمح بإستعمالها في مختلف التطبيقات الإلكترونية والكهروضوئية.

\*أظهرت نتائج إنعراج الأشعة السينية أن أغشية كبريتيد الكاديوم المحضرة إنطلاقاً من المصدر CdS والمرسبة على ركائز زجاجية وفقاً لطريقة CBD أنها ذات بنية مكعبة من نوع مشبك الزنك (Zincblende) بالإتجاه التفضيلي (111).

\*بينت نتائج الدراسة البنيوية أن الزيادة في سمك الأغشية المرسبة يؤدي إلى نقص العيوب البلورية في البنية.

\*إن تغير درجة الحرارة يؤدي إلى تغير سمك الأغشية وكذلك إلى تغير درجة التبلور مع محافظة الأغشية على بناها البلورية.

\*أوضحت نتائج الدراسة الضوئية أن نفاذية الأغشية المحضرة، دلت على وجود علاقة عكسية بين طاقة أورباخ وفجوة الطاقة.

**\*المشاريع المستقبلية:**

\* تحضير أغشية CdS وفق طرق أخرى متاحة مثل: الترسيب بالدوران (Spin Coting) والترسيب بطريقة الرش الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis) ودراسة خواصها البنيوية والضوئية ومقارنة نتائجها بنتائج الدراسة الحالية.

\* تحضير أغشية رقيقة لمركب CdS باستخدام مصادر أخرى للكاديوم مثل: كربونات الكاديوم  $(CdCO_3)$  كلوريد الكاديوم  $(CdCl_2)$ ، خلات الكاديوم  $(Cd(CH_3COO)_2)$ ، أنديوم الكاديوم  $(CdI_2)$ ..... ودراسة خواصها البنيوية والضوئية ومقارنتها بالنتائج المتوصل إليها في هذا البحث.

\* دراسة تأثير زمن الترسيب ونوع ركائز الترسيب على الخواص البنيوية والضوئية لأغشية CdS المحضرة وفق طريقة CBD.

- \* دراسة تأثير التطعيم على الخصائص البنيوية والضوئية لأغشية CdS المرسبة وفق تقنية CBD.
- \* إمكانية تصنيع خلية شمسية انطلاقاً من أغشية CdS و PbS المحضرة بطريقة الحَمَام الكيميائي.

### \* خلاصة الفصل:

تم خلال هذا الفصل التطرق إلى نتائج العمل التجريبي المنبثقة من تحضير أغشية كبريتيد الكادميوم وفق تقنية الترسيب بالحَمَام الكيميائي، حيث أوضحت النتائج والمناقشة امتلاك الأغشية المرسبة باستعمال كبريتات الكادميوم مكعبة، كما اتضح أن تغير درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة معدل الحجم الحبيبي وبالتالي زيادة سمك الأغشية، كما يؤدي إلى تناقص كل من المطاوعة المايكروية والإنخلاعات وبالتالي تناقص العيوب في البنية البلورية.

فيما يخص نفاذية الأغشية وقيم الفجوة الطاقية فقد تم تسجيل تغيرها مع تغير درجة الحرارة، كما أن نفاذية الأغشية المحضرة انطلاقاً من كبريتات الكادميوم هي ذات نسب معتبرة.

مراجع الفصل الرابع:

- [1] Abdullah. M. A. Al-Hussam, Salah. Abdul-Jabbar. Jassim, Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences (2012) 11, 27–31.
- [2] 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>
- [3] J. Joseph Sharkey, V. Dhanasekaran, C. Woo Lee, A. John Peter, Chemical Physics Letters 503 (2011) 86–90 .
- [4] 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).
- [5] L. Zhou, X. Hu, S. Wu, Surface & Coatings Technology 228 (2013) S171–S174.
- [6] H. Moualkia, S. Hariech, M. S. Aida, Thin Solid Films 518 (2009) 1259–1262.
- [7] F. Ouachtari, A. Rmili, S. Elidrissi, A. Bouaoud, H. Erguig, P. Elies, Journal of Modern Physics, 2, 1073-1082, (2011),
- [8] N. Qutub, S. Sabir, J. Nanosci. Nano-technol, Vol. 8, No. 2, P. 111-120 (2012).

# الخاتمة

## خاتمة

هناك العديد من الابحاث والدراسات في مجال الاغشية الرقيقة تصب جميعها في تطويره وتحسينها حسب المواصفات المرغوبة علميا وتكنولوجيا، في هذا العمل تم تحضير أغشية رقيقة لـ CdS كبريتيد الكاديوم بطريقة "الترسيب بالحمام الكيميائي" على ركائز زجاجية، وفق ظروف تحضير مختلفة (درجات حرارة مختلفة).

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

أظهرت نتائج XRD أن كل الأغشية المحضرة انطلاقا من كبريتات الكاديوم بدرجات حرارة مختلفة لها بنية مكعبة متعددة التبلور وبالالاتجاه التفضيلي (111) للنمو البلوري. سجل كذلك تغير في قيم الثوابت الشبكية التجريبية مقارنة مع القيم النظرية ويرجع هذا الى وجود انضغاط في البنية البلورية. كما لوحظ أيضا أن سمك الاغشية يزداد بزيادة درجة الحرارة. سمحت الدراسة الضوئية بتوضيح التغيرات التي طرأت على الفجوة الطاقية، حيث تم تسجيل تغير قيم كل من الفاصل الطاقى  $E_g$  وطاقة أورباخ  $E_u$  تبعا لتغير درجة الحرارة، وكان تغيرهما على تعاكس. كما ان نفاذية هذه الأغشية كانت عالية في المجال المرئي في حدود 80%، مما يسمح باستعمالها كطبقة نافذة في الخلايا الشمسية، كما اتضح أن معدل الحجم الحبيبي يتغير هو أيضا بتغير درجة الحرارة.

نتائج التحليل بالأشعة تحت الحمراء (FT-IR) أظهرت بروز الرابطة (Cd-S) بشكل واضح والتي تظهر في نطاق التردد ( $470 \text{ cm}^{-1}$ ).

\* في الأخير يبقى الامتتان قائما في استمرار عملية البحث العلمي في ميدان الأغشية الرقيقة، خاصة أغشية CdS لما لها من ميزات وتطبيقات عديدة أهلتها لاعتلاء مرتبة مهمة لدى الباحثين،

## الختاتمة

---

وذلك بغية تحسين خواصها سعيا للحصول على غشاء بمواصفات أكثر جودة وتحسين صفاته من أجل الاستغلال الأمثل في مختلف التطبيقات العلمية والأجهزة الإلكترونية.

## المخلص

تم في هذا العمل دراسة مدى تأثير درجة الحرارة على الخواص البنيوية والضوئية للأغشية الرقيقة لكبريتيد الكاديوم المرسبة وفق طريقة الحمام الكيميائي على ركائز زجاجية. حيث حضرت الأغشية إنطلاقاً من كبريتات الكاديوم ( $CdSO_4$ ) كمصدر للـ Cd والثوريا كمصدر للكبريتيد S، مع استعمال الأمونياك كمعقد للتفاعل. أظهرت نتائج إنعراج الأشعة السينية أن أغشية CdS المحضرة ذات بنية مكعبة بالإتجاه المفضل (111).

أوضحت نتائج UV-Vis أن الأغشية المحضرة ذات نفاذية تقارب 80 %، اما الفجوة الطاقية المتحصل عليها فكانت في المجال (2.75 - 2.56) eV.

كما بينت نتائج FTIR بروز الرابطة (Cd-S) في نطاق التردد  $470\text{ cm}^{-1}$ .

**الكلمات المفتاحية:** أغشية رقيقة، الخواص البنيوية، الخواص الضوئية، كبريتيد الكاديوم، الحمام الكيميائي، إنعراج الأشعة السينية، UV-Vis ، FTIR.

## Abstract

In this work, the effect of temperature on the structural and optical properties of cadmium sulfide thin films deposited according to the chemical bath method on glass substrates was studied.

The chemical bath solutions were prepared from cadmium sulfate ( $CdSO_4$ ) as a source of  $Cd^{+2}$  and thiourea  $SC(NH_2)_2$  as a source of  $S^{-2}$ , with ammonium hydroxide ( $NH_3, H_2O$ ) as a complexing agent.

The X-ray diffraction results showed that the prepared CdS films have a cubic structure with (111) preferred orientation.

UV-Vis results showed that All the prepared films exhibit a high transmittance in the visible range, it is in order of 80%, the obtained values of the optical gap are between 2.56 and 2.75 eV.

The FTIR results also showed the emergence of the (Cd-S) bond in the frequency band  $470\text{ cm}^{-1}$ .

**Key words:** Thin films, structural properties, optical properties, cadmium sulfide, X-ray diffraction, UV-Vis, FTIR.