



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ديالى – كلية العلوم
قسم الفيزياء



تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة للمركب (CuS):(ZnS)

رسالة مقدمة

إلى

مجلس كلية العلوم – جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء

من قبل

مريم ستار جبار

(بكالوريوس علوم فيزياء 2015)

بإشراف

أ.د. نبيل علي بكر أ.أسعد أحمد كامل

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿وَقُلْ أَعْمَلُوا فَسِيرَ اللَّهِ عَمَلَكُمْ

وَرَسُولَهُ وَالْمُؤْمِنُونَ وَسْتَرْكَبُونَ

إِلَى حُلِيِّ الْغَيْبِ وَالشَّكْلِ

فَيَنْبَغِيكُمْ بِمَا كُنْتُمْ تَعْمَلُونَ﴾

صَلَّى اللَّهُ عَلَيْهِ وَسَلَّمَ

سُورَةُ التَّوْبَةِ

(الآيَةُ ٥٠)

البراء

إلى من لا يطيب الليل إلا بشكره ولا يطيب النهار إلا بطاعته .. ولا تطيب اللحظات إلا بذكره
ولا تطيب الآخرة إلا بعفوه .. ولا تطيب الجنة إلا برويته
الله جل جلاله

إلى من أرسله الله رحمة للعالمين .. وإماماً للمتقين .. وحجة على الخلق أجمعين .. والهادي
إلى الصراط المستقيم سيد الخلق وحبيب الحق .. نبي الرحمة ونور العالمين
نبينا الكريم محمد (عليه أفضل الصلاة والسلام)

إلى نبع الحنان .. إلى دفع الزمان .. إلى من فرشت أيام عمرها طريقاً لإيصالي ..
إلى زهرة الحياة ونورها .. إلى من كان دعاؤها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي ..
إلى من طوقتني بالحب والحنان لتمحي كلمة الحرمان .. إلى من لولاها لما كنت هذا الإنسان ..
إلى واحتني الخضراء ..
أمي الحبيبة

إلى نبراس الدرب .. إلى الصدق والصراحة والحب ..
إلى قدوتي ومثلي الأعلى في حياتي .. إلى من هو صبري حين عجزت أن أصبر ..
إلى من أحمل اسمه بكل فخر ..
والدي العزيز

إلى كل قلب صاف وزهرة يانعة في روض الشباب .. إلى من أرى فيهم ذاتي .. إلى نجوم لي في
السماء ..
أخوتي الاعزاء

إلى من أشد بها أزمري .. إلى من بوجودها أكتسب قوة ومحبة لا حدود لها ..
إلى من كانت معي على طريق النجاح والخير .. إلى من سندتني طيلة فترة بحثي ..
أختي الغالية رانية

إلى من لا يخلون بالعلم والكلمة الطيبة
أساتذتي الكرام

اهدي ثمرة جهدي حباً ووفاءً

كهرمرمر

شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين وأصلاة والسلام على سيد المرسلين وعلى آله الطيبين الطاهرين وأصحابه الغر الميامين ومن تبعهم بإحسان الى يوم الدين .

لا يسعني وانا اقدم بحثي هذا إلا أن اتقدم بالحمد والشكر إلى الباري عز وجل على توفيقه لي لإكمال البحث.

ويطيب لي أن أقدم شكري الجزيل مكللاً بالفخر والاعتزاز إلى أستاذي الفاضل أ. د. نبيل علي بكر وأستاذي الفاضل أ. أسعد أحمد كامل لدورهم الكبير في اعداد هذا البحث من خلال اقتراحهما موضوع البحث والتوجيهات والمتابعة المخلصة طيلة فترة البحث داعيةً الباري عز وجل لهما بدوام الصحة والموفقية وأن يحفظهما خدمة للعلم. كما أقدم شكري وتقديري الى عمادة كلية العلوم- قسم الفيزياء لأتاحتهم الفرصة لي لإكمال دراستي.

واقدم جزيل شكري وامتناني إلى أ.د. صباح انور سلمان والى أ.م. د. زياد طارق خضير لمدهم يد العون لي و مساعدتي طيلة فترة البحث داعية الله المولى عز وجل لهما بدوام الصحة والعافية وأن يحفظهما خدمة للعلم. واتقدم بجزيل شكري إلى جميع منتسبي مكتبة كلية العلوم داعية الله سبحانه وتعالى لهم بالموفقية و النجاح الدائم.

وأقدم بالشكر الجزيل إلى جميع طلاب الدراسات العليا في قسم الفيزياء- كلية العلوم -جامعة ديالى داعية الله سبحانه وتعالى لهم بدوام النجاح والموفقية.

وأقدم شكري وعرفاني بالجميل لجميع افراد اسرتي لما منحوني من رعاية وتشجيع طوال مدة الدراسة والبحث وواكبوا معي خطواته بدعمهم ومؤازرتهم داعية من الله عز وجل أن يمدهم بدوام الصحة والعافية.

وأخيرا اشكر كل من ساعدني ونصحتني ولو بكلمه طيبة والله الموفق.

محمد مريم

توصية الأساتذة المشرفين

نقر بأن إعداد هذه الرسالة للطالبة (مريم ستار جبار) تم تحت إشرافنا في قسم الفيزياء / كلية العلوم / جامعة ديالى، وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء.

التوقيع

أسم المشرف: أ. أسعد أحمد كامل

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: 2017/ /

التوقيع

أسم المشرف: أ. د. نبيل علي بكر

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: 2017/ /

توصية رئيس القسم

إشارة إلى التوصيات المقدمة من قبل الأساتذة المشرفين أشرح هذه الرسالة للمناقشة.

التوقيع:

الاسم: أ.م.د. زياد طارق خضير

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

التاريخ: 2017 / /

إقرار المقوم اللغوي

أقر بتقويم رسالة الماجستير المعنونة (تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة للمركب ((CuS):(ZnS)) للطالبة (مريم ستار جبار) لغويا" من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء.

التوقيع:

الاسم: م. د. وجدان برهان عبد الكريم

المرتبة العلمية: مدرس

العنوان: جامعة ديالى/ كلية التربية الاساسية / قسم اللغة العربية

التاريخ: / / 2018 م

إقرار المقوم العلمي

أقر بتقويم رسالة الماجستير المعنونة (تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة للمركب ((CuS):(ZnS)) للطالبة (مريم ستار جبار) علمياً من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء.

التوقيع:

الاسم: أ.د. نادر فاضل حبوبى

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: الجامعة المستنصرية / كلية التربية / قسم الفيزياء

التاريخ: / / 2018 م

اقرار لجنة المناقشة

نحن أعضاء لجنة المناقشة أدناه نشهد أننا اطلعنا على رسالة الماجستير الموسومة
(تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة للمركب (CuS):(ZnS)) المقدمة من
قبل الطالبة (مريم ستار جبار) وقد ناقشنا الطالبة في محتوياتها وكل ما له علاقة بها فوجدناها جديرة
بالقبول لنيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء ولأجله وقعنا.

رئيس اللجنة

التوقيع:

الاسم: أ. م. د. زياد طارق خضير

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة ديالى/ كلية العلوم/ قسم الفيزياء

التاريخ: / / 2018 م

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: م. د. عمار عايش حبيب

المرتبة العلمية: مدرس

العنوان: جامعة ديالى/ كلية العلوم/ قسم الفيزياء

التاريخ: / / 2018 م

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:

الاسم: أ. أسعد أحمد كامل

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة ديالى/ كلية العلوم / قسم الفيزياء

التاريخ: / / 2018 م

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: أ. م. د. أمل كاظم جاسم

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة بغداد/ كلية العلوم / قسم الفيزياء

التاريخ: / / 2018 م

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:

الاسم: أ. د. نبيل علي بكر

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة ديالى/ كلية العلوم / قسم الفيزياء

التاريخ: / / 2018 م

مصادقة عمادة كلية العلوم/ جامعة ديالى

التوقيع:

الاسم: أ. د. تحسين حسين مبارك

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: / / 2018 م

البحوث المنشورة

- [1] Nabeel A. Bakr, Asaad A. Kamil and Maryam S. Jabbar, "Preparation and Study of Some Physical Properties of $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ Thin Films", Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences, Vol. 8, No.1, pp.77-88, (2017).
- [2] Nabeel A. Bakr, Asaad A. Kamil, Maryam S. Jabbar and Huda Zeki Abd Al Rahman, "Deposition of CuS, ZnS and Their Stacked Layers Thin Films by Chemical Spray Pyrolysis Technique", Sci. Int. Vol. 30, No. 2, pp. 259-266, (2018).

الخلاصة

حُضرت في هذا البحث أغشية (CuS) الرقيقة وأغشية (ZnS) الرقيقة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة °C (300-350-400) بتركيز (0.1M)، فضلاً عن تحضير الأغشية الرقيقة للمركب (CuS):(ZnS) بنسب خلط مختلفة من 10% إلى 90% واختيار النسبة (CuS 50%-ZnS 50%) لتحضير نظام طبقات بتركيز (0.1M) وبدرجة حرارة قاعدة °C (400)، وقد رُسبت الأغشية المحضرة كافة على قواعد زجاجية بطريقة التحلل الكيميائي الحراري وبسبك ضمن المدى nm (300-350)، وتم دراسة الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة كافة باستعمال حيود الأشعة السينية (XRD) ومجهر القوة الذرية (AFM) والمجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال (FESEM) ومطياف الأشعة فوق البنفسجية- المرئية- وتحت الحمراء.

أظهرت نتائج فحوصات الأشعة السينية أن أغشية (CuS) الرقيقة ذات تركيب متعدد التبلور من النوع السداسي (Covellite- Hexagonal) وبالاتجاه السائد (103)، وإن أغشية (ZnS) الرقيقة ذات تركيب متعدد التبلور من النوع السداسي (Wurtzite - Hexagonal) وبالاتجاه السائد (0010)، وقد وُجد بأن زيادة درجة حرارة القاعدة أدت إلى زيادة في حجم البلوريات إذ إن أعلى قيمة لها بلغت nm (14.04) لأغشية (CuS) الرقيقة و nm (13.95) لأغشية (ZnS) الرقيقة. وكذلك بيّنت النتائج أن أغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة والمرسبة على هيئة طبقات كانت ذات تركيب متعدد التبلور وخليط من الطورين السداسي للمركب (CuS) والسداسي للمركب (ZnS) وبالاتجاهات السائدة (103) و (0010)، وتم الحصول على أعلى قيمة لحجم البلوريات وكانت قيمتها هي nm (15.58) و nm (14.12) للغشائين (CuS50 -ZnS50%) و (CuS)/(ZnS) على التوالي، ومن خلال نتائج المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال تبين بأنه تم الحصول على تراكيب نانوية وبأشكال مختلفة وهي تراكيب شبيهة بالقرنابيط (Cauliflower) وتراكيب شبه كروية (Semi Spherical) وتراكيب سداسية (Hexagonal) وتراكيب بهيئة صفائح (Plates)، وقد وُجد بأن زيادة درجة حرارة القاعدة أدت إلى زيادة في معدل الحجم الحبيبي إذ إن أعلى قيمة لمعدل الحجم الحبيبي تبلغ nm (52.61) لأغشية (CuS) و nm (46.19) لأغشية (ZnS). وتم الحصول على أعلى قيمة لمعدل الحجم الحبيبي هي nm (47.76) و nm (30.89) للغشاء (CuS90%-ZnS10%) و (CuS)/(ZnS)

على التوالي، وقد تم حساب الحجم الحبيبي ومعدل الخشونة وقيمة مربع متوسط الخشونة (RMS) للأغشية المحضرة كافة باستعمال مجهر القوة الذرية (AFM).

وقد تمت دراسة الخصائص البصرية للأغشية المحضرة كافة من خلال تسجيل طيفي النفاذية والامتصاصية فضلاً عن تسجيل طيف النفاذية للقواعد الزجاجية ولمدى الأطوال الموجية nm (300-900)، وأظهرت النتائج أن النفاذية للقواعد الزجاجية تبدأ بزيادة حادة وسريعة وتثبت بعد الطول الموجي nm (370) إذ تبلغ أعظم قيمة لها (90%)، وأن النفاذية لجميع الأغشية المحضرة تزداد بصورة سريعة بزيادة الطول الموجي في المدى nm (300-500) وتزداد ببطء في الأطوال الموجية العالية.

وتم حساب معامل الامتصاص لجميع الأغشية المحضرة وكانت قيمته أكبر من (10^4cm^{-1}) ، وقد تم حساب قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال الإلكتروني المباشر المسموح باستخدام معادلة (Tauc)، ووجد أنها تقل بزيادة درجة الحرارة وتتراوح قيمتها ضمن المدى eV (2.11-2.87) و eV (3.34-3.92) لأغشية (CuS) وأغشية (ZnS) على التوالي، وأن قيمة فجوة الطاقة البصرية تزداد بزيادة نسبة (CuS) للأغشية المحضرة بنسب خلط مختلفة وكانت قيمتها ضمن المدى eV (2.49-3.13)، وأن قيمتها للغشائين (CuS/ZnS) و (ZnS/CuS) هي eV (2.48) و eV (3.43) على التوالي.

وقد تم حساب الثوابت البصرية لجميع الأغشية المحضرة والتي تتضمن (ثابت العزل البصري بجزئيه الحقيقي والخيالي) بوصفه دالة لطاقة الفوتون ومعامل الانكسار ومعامل الخمود كدالة للطول الموجي.

قائمة المحتويات

الصفحة	المحتوى	الفقرة
I-IV	قائمة المحتويات	
IV-VI	قائمة الاشكال	
VII-VIII	قائمة الجداول	
IX-X	قائمة الرموز	
X	قائمة الاختصارات	
21-1	مقدمة عامة	الفصل الاول
1	المقدمة	(1-1)
2	طرائق تحضير الاغشية الرقيقة	(2-1)
2	طريقة الترسيب بالتحلل الكيميائي الحراري	(3-1)
5	آلية تكون الأغشية الرقيقة	(4-1)
6	تأثير حجم القطرة	(5-1)
8	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأغشية كبريتيد النحاس	(6-1)
11	تطبيقات اغشية كبريتيد النحاس	(7-1)
12	الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأغشية كبريتيد الخارصين	(8-1)
13	تطبيقات اغشية كبريتيد الخارصين	(9-1)
14	الدراسات السابقة	(10-1)
21	الهدف من البحث	(11-1)
42-22	الجزء النظري	الفصل الثاني
22	المقدمة	(1-2)
22	أشباه الموصلات	(2-2)
23	التركيب البلوري لأشباه الموصلات	(3-2)
23	أشباه الموصلات البلورية	(1-3-2)
23	أشباه الموصلات أحادية التبلور	(1-1-3-2)
24	أشباه الموصلات متعددة التبلور	(2-1-3-2)
24	أشباه الموصلات العشوائية	(2-3-2)
25	مركبات أشباه الموصلات	(4-2)

26	نظرية حزم الطاقة في المواد الصلبة	(5-2)
27	العيوب البلورية	(6-2)
28	الخصائص التركيبية	(7-2)
28	حيود الأشعة السينية	(1-7-2)
31	المعلومات التركيبية	(2-7-2)
31	ثوابت الشبكة	(1-2-7-2)
31	حجم البلوريات	(2-2-7-2)
32	عامل التشكيل	(3-2-7-2)
32	كثافة الانخلاعات وعدد البلوريات لوحدة المساحة	(4-2-7-2)
33	الانتقالات الإلكترونية	(8-2)
33	الانتقالات المباشرة	(1-8-2)
34	الانتقالات غير المباشرة	(2-8-2)
35	الخصائص البصرية	(9-2)
35	تفاعل الضوء مع شبه الموصل	(1-9-2)
36	حافة الامتصاص الأساسية	(2-9-2)
36	منطقة الامتصاص العالي	(1-2-9-2)
37	منطقة الامتصاص الاسّي	(2-2-9-2)
37	منطقة الامتصاص الواطئ	(3-2-9-2)
38	النفذية	(3-9-2)
38	الامتصاصية	(4-9-2)
39	الانعكاسية	(5-9-2)
39	الثوابت البصرية	(6-9-2)
39	معامل الامتصاص	(1-6-9-2)
40	معامل الانكسار	(2-6-9-2)
41	معامل الخمود	(3-6-9-2)
41	ثابت العزل البصري	(4-6-9-2)
58-43	الجزء العملي	الفصل الثالث
43	المقدمة	(1-3)

44	منظومة التحلل الكيميائي الحراري	(2-3)
47	تحضير الأغشية الرقيقة	(3-3)
47	تنظيف قواعد الترسيب	(1-3-3)
48	تحضير المحاليل	(2-3-3)
51	العوامل المؤثرة في تحضير الأغشية الرقيقة	(4-3)
52	ترسيب الأغشية الرقيقة	(5-3)
52	قياس سُمك الأغشية الرقيقة	(6-3)
53	القياسات التركيبية	(7-3)
53	تقنية حيود الأشعة السينية	(1-7-3)
54	قياسات مجهر القوة الذرية	(2-7-3)
56	قياسات المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال	(3-7-3)
57	القياسات البصرية	(8-3)
111-59	النتائج والمناقشة	الفصل الرابع
59	المقدمة	(1-4)
60	القياسات التركيبية	(2-4)
60	نتائج فحوصات حيود الأشعة السينية	(1-2-4)
75	نتائج فحوصات مجهر القوة الذرية	(2-2-4)
83	نتائج فحوصات المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال	(3-2-4)
90	نتائج القياسات البصرية	(3-4)
90	النفاذية (T)	(1-3-4)
94	معامل الامتصاص (α)	(2-3-4)
97	فجوة الطاقة البصرية (E_g)	(3-3-4)

99	معامل الانكسار (n_0)	(4-3-4)
103	معامل الخمود (K_0)	(5-3-4)
105	ثابت العزل البصري	(6-3-4)
110	الاستنتاجات	(4-4)
111	المشاريع المستقبلية	(5-4)
118-112	المصادر	

قائمة الاشكال

الصفحة	عنوان الشكل	الرقم
21-1	مقدمة عامة	الفصل الاول
2	مخطط توضيحي لبعض تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة	(1-1)
4	مخطط لتقنية التحلل الكيميائي الحراري	(2-1)
6	المراحل الأساسية لتكوين الأغشية الرقيقة	(3-1)
7	حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرات المتكونة	(4-1)
9	أطوار (Cu_xS) المختلفة في الطبيعة	(5-1)
10	التركيب البلوري لطور الكالكوسايت	(6-1)
10	التركيب البلوري لطور الكوفيليت	(7-1)
12	كبريتيد الخارصين (ZnS) في الطبيعة	(8-1)
13	التركيب (CCP) و (HCP) لكبريتيد الخارصين (ZnS)	(9-1)
42-22	الجزء النظري	الفصل الثاني
23	مخطط حزم الطاقة في المواد	(1-2)
24	التركيب البلوري للمواد	(2-2)
27	انشطار حزم الطاقة في الماس إلى حزم طاقة مسموحة وممنوعة	(3-2)
28	العيوب البلورية	(4-2)
29	التشخيص بالأشعة السينية	(5-2)
30	حيود الأشعة السينية (XRD) لأغشية رقيقة	(6-2)

31	المستويات البلورية وقانون براك	(7-2)
35	أنواع الانتقالات الإلكترونية	(8-2)
38	مناطق الامتصاص	(9-2)
58-43	الجزء العملي	الفصل الثالث
43	مخطط للخطوات المتبعة في الجزء العملي	(1-3)
44	منظومة التحلل الكيميائي الحراري المستخدمة في العمل	(2-3)
45	مخطط توضيحي لجهاز التبريد	(3-3)
47	صورة لمقياس تدفق الهواء	(4-3)
55	جهاز مجهر القوة الذرية (AFM)	(5-3)
57	رسم تخطيطي لعملية المسح المجهرية بأستعمال جهاز مجهر القوة الذرية (AFM)	(6-3)
57	جهاز المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال (FESEM)	(7-3)
58	رسم تخطيطي لجهاز المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال (FESEM)	(8-3)
58	صورة مطياف (UV-Visible1800)	(9-3)
111-59	النتائج و المناقشة	الفصل الرابع
61	أنماط حيود الأشعة السينية لأغشية (CuS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة	(1-4)
61	بطاقة (ICDD) لمادة (CuS) المرقمة (06-0464)	(2-4)
63	أنماط حيود الأشعة السينية لأغشية (ZnS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة	(3-4)
64	بطاقة (ICDD) لمادة (ZnS) المرقمة (12-0688)	(4-4)
66	أنماط حيود الأشعة السينية لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة	(5-4)
68	أنماط حيود الأشعة السينية لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المرسبة على هيئة طبقات	(6-4)
72	حجم البلوريات كدالة لنسب الخلط	(7-4)
76	صور ونتائج (AFM) لأغشية (CuS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة	(8-4)
77	صور ونتائج (AFM) لأغشية (ZnS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة	(9-4)

79	صور (AFM) لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة	(10-4)
80	نتائج (AFM) لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة	(11-4)
82	صور ونتائج (AFM) لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المرسبة على هيئة طبقات	(12-4)
84	صور (FESEM) لأغشية (CuS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة	(13-4)
85	صور (FESEM) لأغشية (ZnS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة	(14-4)
87	صور (FESEM) لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة	(15-4a,b)
89	صور (FESEM) لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المرسبة على هيئة طبقات	(16-4)
91	طيف النفاذية كدالة للطول الموجي للقواعد الزجاجية المستعملة لترسيب الأغشية	(17-4)
92	طيف النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة	(18-4a,b,c,d)
95	معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة	(19-4a,b,c,d)
98	فجوة الطاقة البصرية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة	(20-4a,b,c,d)
99	فجوة الطاقة البصرية كدالة لنسب الخلط	(21-4)
100	معامل الانكسار كدالة للطول الموجي للقواعد الزجاجية المستعملة لترسيب	(22-4)
101	معامل الانكسار كدالة للطول الموجي لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة	(23-4a,b,c,d)
103	معامل الخمود كدالة للطول الموجي لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة	(24-4a,b,c,d)
106	ثابت العزل الحقيقي كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة	(25-4a,b,c,d)
108	ثابت العزل الخيالي كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة	(26-4a,b,c,d)

قائمة الجداول

الرقم	عنوان الجدول	الصفحة
الفصل الاول	المقدمة	21-1
(1-1)	الخصائص الكيميائية والفيزيائية لكبريتيد النحاس (CuS)	11
(2-1)	الخصائص الكيميائية والفيزيائية لكبريتيد الزنك (ZnS)	13
الفصل الثاني	الجانب النظري	42-22
(1-2)	بعض أشباه الموصلات من العناصر المفردة والمركبة	26
الفصل الثالث	الجانب العملي	58-43
(1-3)	النسب الحجمية المستخدمة في تحضير الأغشية	53
الفصل الرابع	النتائج والمناقشة	111-59
(1-4)	رموز الأغشية وتفاصيل التحضير لكل غشاء	59
(2-4)	مواقع القمم والمسافة البينية للمستويات البلورية ومعاملات ميلر في بطاقة (ICDD) للمركب (CuS) ولأغشية (CuS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة	62
(3-4)	مواقع القمم والمسافة البينية للمستويات البلورية ومعاملات ميلر في بطاقة (ICDD) للمركب (ZnS) ولأغشية (ZnS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة	64
(4-4)	مواقع القمم والمسافة البينية للمستويات البلورية ومعاملات ميلر لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة	67
(5-4)	مواقع القمم والمسافة البينية للمستويات البلورية ومعاملات ميلر لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المرسبة على هيئة طبقات	69
(6-4)	قيم المعلمات التركيبية عند الاتجاه السائد (103) لأغشية (CuS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة	70
(7-4)	قيم المعلمات التركيبية عند الاتجاه السائد (0010) لأغشية (ZnS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة	71
(8-4)	قيم المعلمات التركيبية عند الاتجاهات السائدة (103) و(0010) لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة	73

74	قيم المعلمات التركيبية عند الاتجاهات السائدة (103) و(0010) لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المرسبة على هيئة طبقات	(9-4)
78	قيم خشونة السطح والجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة (RMS) والحجم الحبيبي لأغشية (CuS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة	(10-4)
78	قيم خشونة السطح والجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة (RMS) والحجم الحبيبي لأغشية (ZnS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة	(11-4)
81	قيم خشونة السطح والجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة (RMS) والحجم الحبيبي لأغشية (CuS):(ZnS) المحضرة بنسب خلط مختلفة	(12-4)
82	قيم خشونة السطح والجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة (RMS) والحجم الحبيبي لأغشية (CuS):(ZnS) المرسبة على هيئة طبقات	(13-4)
86	قيم معدل الحجم الحبيبي لأغشية (CuS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة	(14-4)
86	قيم معدل الحجم الحبيبي لأغشية (ZnS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة	(15-4)
88	قيم معدل الحجم الحبيبي لأغشية (CuS):(ZnS) المحضرة بنسب خلط مختلفة	(16-4)
90	قيم معدل الحجم الحبيبي لأغشية (CuS):(ZnS) المرسبة على هيئة طبقات	(17-4)
98	قيم فجوة الطاقة البصرية لأغشية (CuS) وأغشية (ZnS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة	(18-4)
99	قيم فجوة الطاقة البصرية لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة والمرسبة على هيئة طبقات	(19-4)

قائمة الرموز

الرمز	المعنى	الوحدة
d_{hkl}	المسافة بين المستويات البلورية	$\text{\AA}$
n	عدد صحيح يمثل مرتبة الحيود	-
hkl	معاملات ميلر	-
λ	الطول الموجي للأشعة الساقطة	nm
θ_B	زاوية حيود براك	degree
a_0, c_0	ثوابت الشبكة	$\text{\AA}$
V	حجم وحدة الخلية	$\text{\AA}^3$
D	الحجم البلوري	nm
β	عرض المنحني عند منتصف القمة (FWHM)	Radian
T_c	عامل التشكيل	-
N	عدد القمم الظاهرة في حيود الأشعة السينية	-
δ	كثافة الانخلاعات	cm^{-2}
N_0	عدد البلوريات لوحدة المساحة	cm^{-2}
t	سمك الغشاء	nm
A	معامل الامتصاص	cm^{-1}
I_0	شدة الشعاع الساقط	$\text{eV/m}^2.\text{s}$
I_A	شدة الشعاع الممتص	$\text{eV/m}^2.\text{s}$
A	الامتصاصية	-
T	النفاذية	-
h	ثابت بلانك	J.s
$h\nu$	طاقة الفوتون	eV
E_g^{opt}	فجوة الطاقة البصرية	eV
P	ثابت يعتمد على طبيعة المادة	-
r	معامل أسي يحدد نوع الانتقال	-
α_0	ثابت التناسب	cm^{-1}
E_u	طاقة أورباخ	meV
K	متجه الموجة	cm^{-1}
Q	متجه الموجة للفوتون الساقط	cm^{-1}
$E_g^{\text{' opt}}$	فجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر المسموح	eV

eV	طاقة الفونون	E_{ph}
eV/m ² .s	شدة الشعاع النافذ	I
-	معامل الخمود	K_o
mol/l	التركيز المولاري	M
g	الوزن المطلوب اذابته	W_t
g/mol	الوزن الجزيئي للمادة	M_{wt}
ml	حجم الماء المقطر الذي تمت فيه الاذابة	V
g/cm ³	كثافة مادة الغشاء	ρ
g/cm ³	الكثافة الكلية	ρ_{total}

قائمة الاختصارات

المعنى	الاختصار
Chemical Spray Pyrolysis	CSP
Atomic Force Microscopy	AFM
Surface Roughness	SR
Root Mean Square	RMS
X-Ray Diffraction	XRD
Ultra Violet	UV
International center for diffraction data	ICDD
Full Width at Half Maximum	FWHM
Field Emission Scanning Electron Microscopy	FESEM

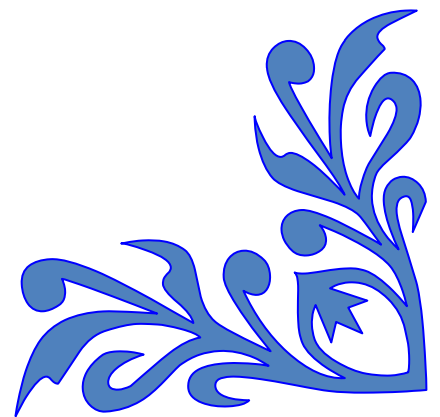


الفصل الأول

مقدمة عامة

CHAPTER ONE

General Introduction



(1-1) المقدمة

(Introduction)

تعد فيزياء الأغشية الرقيقة واحدة من الفروع المهمة في فيزياء الحالة الصلبة التي ساهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خصائصها الفيزيائية. إن المادة الصلبة تصبح غشاء "رقيقاً" عند تحضيرها على شكل طبقات رقيقة مرسبة على أساس صلب بالطرائق الفيزيائية أو الطرائق الكيميائية، ويستعمل مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو عدة طبقات من الذرات لا يتعدى سمكها المايكرون الواحد [1].

تحتل الأغشية الرقيقة باهتمام الباحثين لاستعمالها ضمن مجالات متعددة إذ تدخل في تصنيع العديد من مكونات الأجهزة الالكترونية الرقيقة والكواشف (Detectors)، وتستخدم في عدد كبير من المجالات البصرية كتصنيع المرايا وتدخل في صناعة الدوائر الكهربائية المتكاملة [2]. واستنتج الباحثون أن ضوء الشمس يمكن أن يحول مباشرة إلى طاقة كهربائية بواسطة الخلايا الشمسية، وقد صنعت أول خلية شمسية من الأغشية الرقيقة من (CuS, CdS) وبكفاءة تحويل 1% على أيدي العالم (Shirland وجماعته) عام (1954) [3]، ولزيادة كفاءة الخلية الشمسية مثلاً "تطلى الخلايا الضوئية بأغشية رقيقة من مواد شبه موصلة ذات مواصفات معينة من أجل امتصاصها جزءاً" من الطاقة وعكسها الجزء الآخر وهذه الخاصية تعتمد على مقدار فجوة الطاقة الممنوعة ولما كانت أشعة الشمس تقع ضمن الجزء المرئي من طيف الأشعة الكهرومغناطيسية ولأجل التحكم بمقدار ما يمتص من الطاقة أو ما ينعكس منها يجب أن نختار مواد شبه موصلة تقارن فجوة طاقتها الممنوعة بطاقة الفوتونات ضمن الجزء المرئي من الطيف [3].

وتمتلك الأغشية الرقيقة خواصاً ومميزات قد لا تكون موجودة في أنواع المادة الأخرى إذ سمكها المتناهي في الصغر منحها تركيباً بلورياً نادراً يقترب من صفات التركيب أحادي البلور وقد يتفوق عليه أحياناً، إذ إن الأغشية الرقيقة للمادة يختلف تركيبها البلوري عن تركيب المادة بشكلها الاعتيادي بجملة نقاط منها [2]:-

- 1- إن حجم البلورات في الأغشية الرقيقة اصغر من حجمها الطبيعي في المادة.
- 2- يمكن أن تحتوي الأغشية الرقيقة على شوائب أعلى بكثير مما في المادة بشكلها الطبيعي ناتجة من طريقة التحضير.

3- العيوب النقطية في الأغشية الرقيقة تكون أكثر مما في بلورات المادة الطبيعية خصوصاً في درجات حرارة أعلى من $T = 0K$ بسبب الحركة الاهتزازية فتتهز ذرات المادة في مواقعها محدثة عيوب نقطية.

(1-2) طرائق تحضير الاغشية الرقيقة

(Thin Films Preparation Methods)

إن التطبيقات الواسعة في مجال الأغشية الرقيقة قد دفعت الباحثين إلى استحداث طرائق عديدة ومختلفة لتحضيرها، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت وتوسعت طرائق التحضير وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سُمك وتجانس الغشاء الرقيق إذ أصبحت لكل طريقة من هذه الطرائق خصوصياتها ومميزاتها لتؤدي الغرض الذي استخدمت من أجله، وأن اعتماد طريقة من هذه الطرائق من دون غيرها يعتمد على عدة عوامل من أهمها نوع المادة المستخدمة في تحضير الغشاء وكلفة التحضير، ومجال استخدامه، إذ تكون بعض الطرائق مناسبة لتحضير مواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها سهلة الاستخدام وبعضها تكون معقدة [4]. والشكل (1-1) يُبين مخطط توضيحي لبعض تقنيات تحضير الاغشية الرقيقة [5].

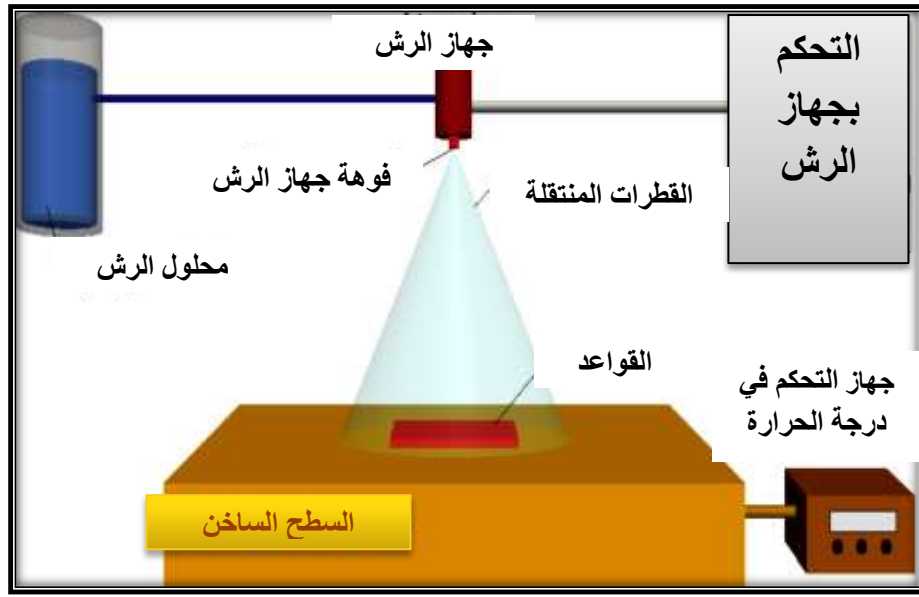
(1-3) طريقة الترسيب بالتحلل الكيميائي الحراري

(Chemical Pyrolysis Deposition Method)

تعد طريقة التحلل الكيميائي الحراري من أكثر الطرائق الكيميائية الشائعة في تحضير الاغشية الرقيقة وتتلخص هذه الطريقة بترسيب محلول المادة المراد تحضير الغشاء الرقيق منها على قواعد ساخنة من الزجاج أو الكوارتز وبدرجة حرارة معينة تعتمد على نوع المادة المستخدمة، ومن خلال التفاعل الكيميائي الحراري بين ذرات المادة والقاعدة الساخنة يتكون الغشاء الرقيق [4]. أن الأغشية الرقيقة المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري تكون ذات مواصفات جيدة إذ يمكن استعمالها في تطبيقات عديدة مثل الخلايا الشمسية والكواشف، فضلاً عن استخدامها في دراسة العديد من الصفات الفيزيائية. والشكل (2-1) يُبين مخطط لتقنية التحلل الكيميائي الحراري [6].



الشكل (1-1): مخطط توضيحي لبعض تقنيات تحضير الاغشية الرقيقة [5].



الشكل (2-1): مخطط لتقنية التحلل الكيميائي الحراري [6].

ومن مميزات طريقة التحلل الكيميائي الحراري: [4]

- 1- تعد تقنية اقتصادية لقلّة تكلفة الاجهزة المستخدمة في تحضير الاغشية.
- 2- تستعمل في ترسيب الاغشية على مساحات واسعة اكثر مما توفره الطرائق الاخرى.
- 3- يمكن تحضير أغشية من مزج مادتين أو اكثر لها درجات انصهار مختلفة.
- 4- تعد طريقة ملائمة لتحضير اكاسيد وكبريتات المواد.
- 5- تمتاز الاغشية المحضرة بالتصاقها القوي مع القاعدة عند توفر الظروف الملائمة.
- 6- إن هذه التقنية افضل لتحضير اغشية ذات انعكاسية قليلة للاستخدام في الخلايا الشمسية من تقنية التبخير في الفراغ .
- 7- تعتبر طريقة جيدة لتحضير أغشية اكاسيد المعادن مثل اوكسيد الحديد والبيزموت والنحاس وغيرها .

أما عيوب هذه الطريقة فهي:-

- 1- هذه الطريقة تحتاج إلى وقت كثير وجهد كبير للحصول على أغشية جيدة و متجانسة.
- 2- تستعمل فيها المحاليل الكيميائية فقط، إذ لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بصورة مباشرة .

(4-1) آلية تكون الأغشية الرقيقة

(Mechanism of Thin Films Formation)

تتميز البنية التركيبية للأغشية الرقيقة بدرجة كبيرة من التعقيد مقارنة مع المواد الكبيرة سواء كانت متعددة التبلور أم احادية التبلور وذلك لأنها مواد ذات حجوم حبيبية صغيرة جداً" وبذلك سوف تمتلك مناطق عدم انتظام وكثافة وعيوب اكبر بكثير مقارنة بالمواد الاخرى. هناك العديد من العوامل تحدد الانتظام في الغشاء والبنية البلورية للأغشية، فضلاً عما تقدم فإن التحلل الكيميائي الحراري يضيف عوامل اخرى لها أثر في البنية التركيبية وبداية نمو الغشاء للأغشية المحضرة مثلاً حجم القطرة وكثافة توزيع القطرات على وحدة المساحة وقطر فتحة جهاز الترذيد. على العموم فإن تأثير هذه العوامل يكون مباشراً" في تجانس الغشاء وبنيته التركيبية التي بدورها تنعكس على الخصائص البصرية والكهربائية [4] .

إن الخطوات الرئيسية لعملية تحضير الاغشية تتلخص بالخطوات الآتية :-

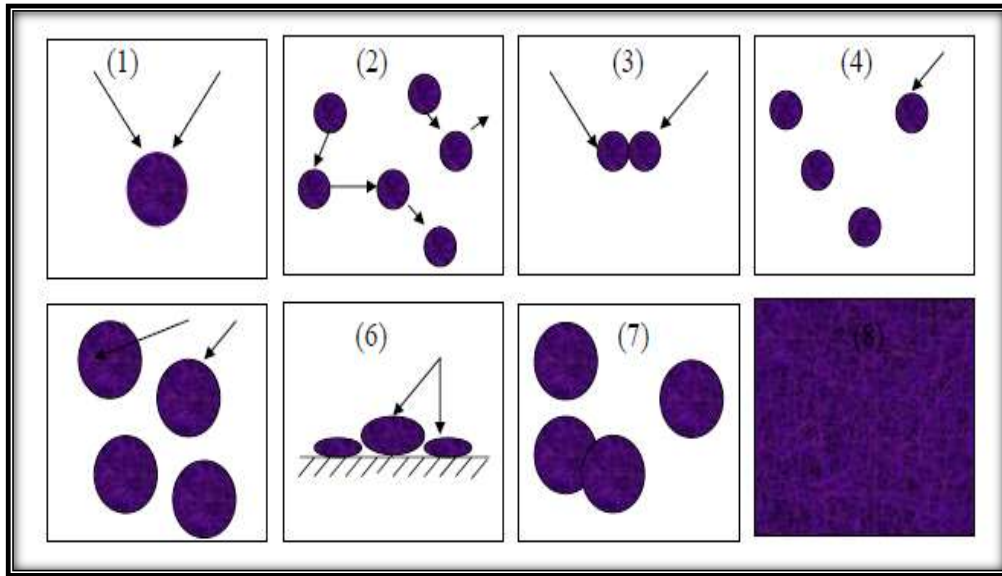
1- إنتاج الجزيئات أو الذرات أو الايونات لمحلول التحلل لمادة الغشاء .

2- إنتقالها الى القواعد المهيئة خلال وسط ناقل (كالهواء) .

3- ترسيبها على القاعدة كما في هذا البحث.

إن عملية نمو الاغشية تمر بمراحل اساسية وتبدأ بمرحلة التنوية أي تكوين النويات التي تعد الاساس الذي يبنى عليه الغشاء الرقيق والتي تتكون عند انتقال الذرات او الجزيئات او الايونات من المصدر الى القاعدة وتمتاز النويات الملتصقة بالقاعدة بحجمها الصغير وبعد عملية التنويه تبدأ مرحلة نمو النويات إذ تنمو النويات بالأبعاد الثلاثة ويكون النمو بمحاذاة القاعدة أي النمو يكون أفقياً" أكثر مما هو عمودياً" بسبب الانتشار السطحي للذرات إذ تعد هذه الصفة المميزة لنمو الاغشية الرقيقة [4,7].

بعد نمو النويات تتصل الواحدة بالأخرى وتكون جزر وهناك عوامل تؤثر على تكوين الجزر وهي (درجة حرارة القاعدة المرسب عليها ومعدل الترسيب وتوفر مواقع التنوية على سطح القاعدة)، بعدها تبدأ مرحلة تكوين الحدود الحبيبية الثابتة بسبب التحام الجزر مع بعضها لتكوين بلورة احادية التبلور إذا كانت الاتجاهات البلورية للجزر الملتحمة باتجاه واحد. وتستمر الجزر بالالتحام مع بعضها وتبدأ بتغير شكلها فتتمدد وتستطيل مرتبطة مع بعضها فتكون مناطق ضيقة بالقرب من منطقة الالتصاق مع بعضها البعض، تمتاز هذه المناطق بأنها غير منتظمة وطويلة تدعى القنوات، وعند الاستمرار بعملية الترسيب تنتج نوى وجزر داخل هذه القنوات وتندمج بسرعة عند ملاصقة جدران القنوات مكونة ما يشبه الجسور تاركة تجاويف داخل الغشاء، وفي النهاية تتلاشى هذه القنوات مكونة الغشاء المستمر من خلال استمرار تكوين الجزر الثانوية التي تلامس حافات الفجوات وتندمج مع الغشاء الرئيس [8]. والشكل (1-3) يبين المراحل الاساسية لتكوين الأغشية الرقيقة [9].



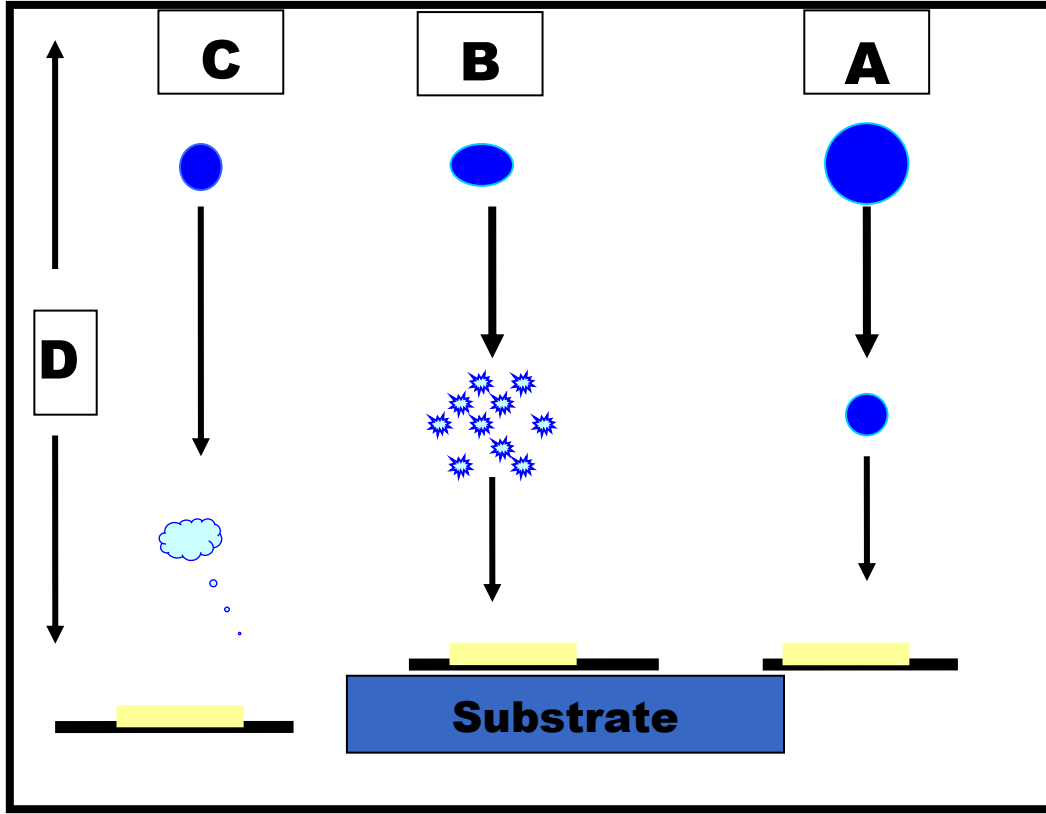
الشكل (1-3): المراحل الاساسية لتكوين الأغشية الرقيقة [9].

(The Drop Size Effect)

(1-5) تأثير حجم القطرة

إن مبدأ تكوين الاغشية الرقيقة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري يتضمن اصطدام القطرات بالقاعدة وتبخّر المحلول ويتم التحلل الكيميائي الحراري عند سطح القاعدة وبالتالي الحصول على الغشاء الرقيق، ولا بد من السيطرة على كفاءة ترذيق القطرات للحصول

على حجم القطرات المطلوب، وبذلك يمكن تمييز عدة حالات للتحلل اعتماداً على حجم القطرات المتكونة. والشكل (4-1) يُبين حالات الترسيب المختلفة اعتماداً على حجم القطرات المتكونة [10].



الشكل (4-1): حالات الترسيب المختلفة اعتماداً على حجم القطرات المتكونة [11].

1- الحالة A : يلاحظ أن حجم القطرات كبير نسبياً وبذلك فإن الحرارة الممتصة تكون غير كافية لتبخير المحلول. فعند اصطدام القطرة بالقاعدة يتكون راسب صلب بعد تبخير المذيب وبمعدل انخفاض كبير ومفاجئ لدرجة حرارة القاعدة مما يؤدي إلى حصول أجهادات داخلية والحصول على غشاء غير متجانس وبذلك يؤثر هذا في خواص الغشاء الفيزيائية .

2- الحالة B : تمثل عملية التحلل الكيميائي الحراري المثالية إذ يتم الحصول فيها على خصائص الغشاء المطلوب، وفيها يتبخّر المذيب قبل الوصول إلى القاعدة بقليل إذ عندما تصل الدقائق إلى القاعده الساخنة تكون على هيئة بخار للمادة وبذلك بإمكانها أن تكتسب الحرارة الكافية لترفع درجة حرارتها، وبذلك يحصل التفاعل على سطح القاعدة.

3- الحالة C: نلاحظ أن حجم القطرات صغير وفيها يتبخر المحلول لدرجة عالية بعيداً عن القاعدة إذ إنها تظهر بشكل راسب عند وصولها للقاعدة وتتكاثف وتنتشر بشكل حبيبات ناعمة على سطح القاعدة، وأن التصاقها بالقاعدة ضعيف جداً إذ يمكن إزالتها بسهولة، وتحصل هذه الحالة عندما تكون مسافة الترسيب كبيرة.

(1-6) الخصائص الكيميائية و الفيزيائية لمركب كبريتيد النحاس (CuS)

Chemical and Physical Properties of Copper Sulfide (CuS)

ينتمي كبريتيد النحاس (Cu_xS) إلى فئة مهمة من المركبات شبه الموصلة تدعى بالكالكوجينايدات (Chalcogenides) التي تتكون بتفاعل أحد العناصر الانتقالية (Transition Metals) مع أحد عناصر الزمرة السادسة في الجدول الدوري مثل الكبريت أو السلينيوم، وقد حازت هذه المركبات اهتماماً كبيراً لما تتمتع به من تنوع شديد في خصائصها المختلفة و الإمكانية العالية للسيطرة على هذه الخصائص [8]. وكما هو الحال مع أغلب مركبات الكالكوجينايدات فإن المركب (Cu_xS) يمتلك العديد من الأطوار اعتماداً على نسبة النحاس إلى الكبريت في المركب. يوجد المركب (Cu_xS) في درجة حرارة الغرفة بخمسة أطوار مستقرة معروفة وهي (طور الكالكوسايت (Chalcocite) (Cu_2S) (طور الغني بالنحاس، طور الديورلايت (Djurleite)، طور الديجنايت (Digenite)، طور الأنلايت (Anillite) وتنتهي بطور الكوفيليت (Covellite) (CuS) (الغني بالكبريت) [12].

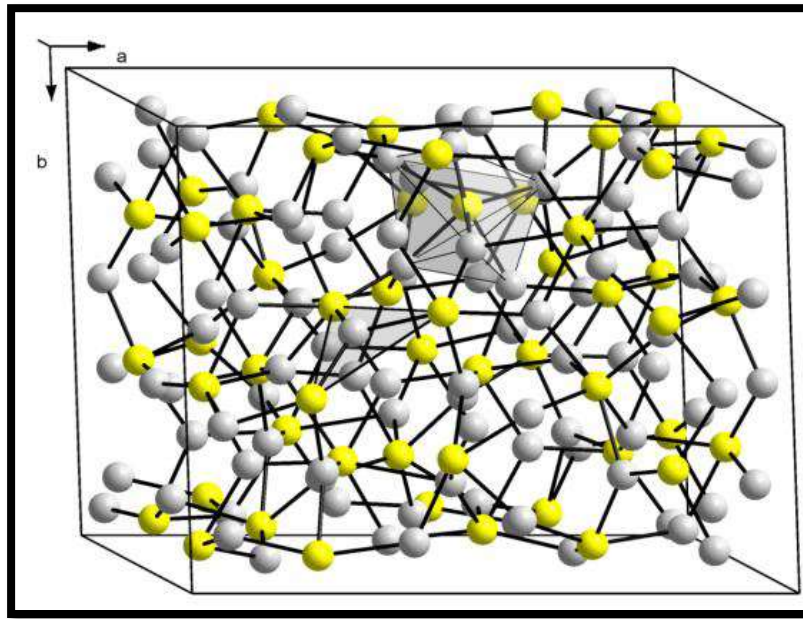
إما في الطبيعة فيوجد بشكل معدن وأكثرها شيوعاً هو الكالكوسايت (Cu_2S) والكوفيليت (CuS)، فالكالكو سايت يتبلور على شكل معيني قائم (Orthorhombic)، تبلغ كثافته $5.5-5.8 \text{ g/cm}^3$ ، ذو لون رصاصي فاتح على السطح الحديث القطع و لكنه يصدأ إلى لون أسود مطفاً بالتعرض للجو، ويوجد في الرواسب الثانوية النشأة في المناطق الغنية برواسب الكبريتيدات، و يستعمل هذا المعدن كخام مهم للنحاس. أما في معدن الكوفيليت (CuS) فيتبلور بشكل سداسي و يوجد في هيئة كتلية أو طبقات رقيقة أو حبيبات منتشرة في معادن نحاسية أخرى، ذو كثافة $4.6-4.76 \text{ g/cm}^3$ ، ويكون ذا بريق فلزي و ذا لون أزرق بنفسجي و يعد معدن الكوفيليت من المعادن غير الشائعة و يتواجد في مناطق تواجد معدن الكالكوسايت نفسها و لا يعد مصدراً رئيساً للنحاس [13]. والشكل (1-5) يبين أطوار (Cu_xS) المختلفة في الطبيعة [14]. والجدول (1-1) يوضح بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية لكبريتيد

النحاس (CuS) [13]. والشكلان (6-1) و (7-1) يبينان التركيب البلوري لطور الكالكوسايت و طور الكوفيللايت بالتتابع [8].

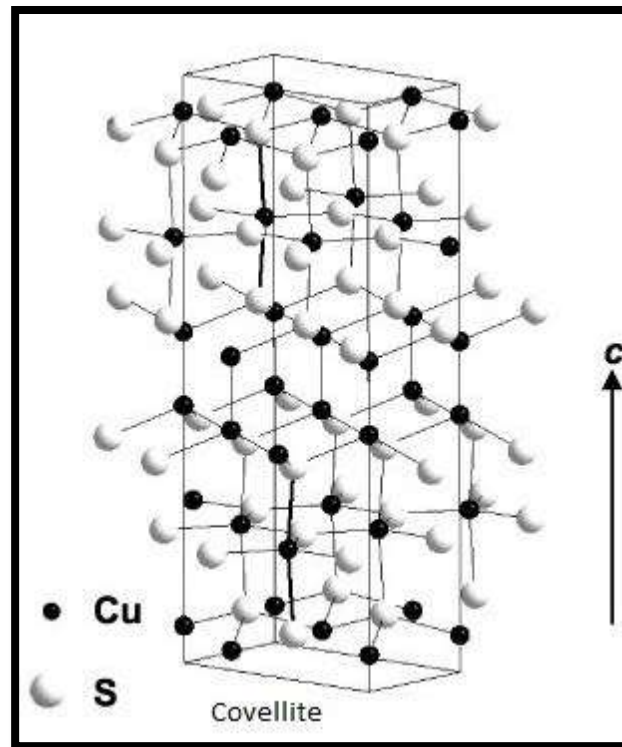


الشكل (1-5): أطوار (Cu_xS) المختلفة في الطبيعة [14].

- | | |
|--------------------------------|-----------------------------------|
| 1- طور الكالكوسايت (Cu_2S) | 2- طور الديجنايت ($Cu_{1.8}S$) |
| 3- طور الكوفيللايت (CuS) | 4- طور الديورلايت ($Cu_{1.9}S$) |



الشكل (6-1): التركيب البلوري لطور الكالكوسايت (Cu_2S) [8].



الشكل (7-1): التركيب البلوري لطور الكوفيليت (CuS) [8].

الجدول (1-1): الخصائص الكيميائية و الفيزيائية لكبريتيد النحاس (CuS) [13]

Sym.	Colour	Crystal Structure	M.Wight (g/mol)	Density (g/cm ³)	Meltin Point (°C)
CuS	Black Powder	Wurtzite	95.61	4.76	500

(7-1) تطبيقات أغشية كبريتيد النحاس الرقيقة

(Applications of Copper Sulfide Thin Films)

يعد المركب كبريتيد النحاس من أشباه الموصلات وله تطبيقات عدة منها:-

[3, 8, 15].

- 1 - تستعمل في التطبيقات الفوتوفولتائية في صناعة الخلايا الشمسية و أشهر الخلايا الشمسية (CdS/Cu_xS) و كذلك خلايا (Cu_xS/(Cd, Zn)S).
- 2 - التحويل الضوئي الحراري للطاقة الشمسية.
- 3 - طلاءات ماصة لأشعة الشمس إذ تكون ذات معامل امتصاص عالٍ للأطوال الموجية المرئية.
- 4 - تمتلك انعكاسية جيدة للأطوال الموجية تحت الحمراء لذلك أستخدمت في طلاءات المرايا الحرارية.
- 5 - تستعمل الأغشية كطلاءات موصلة كهربائياً تطلّى بها البوليمرات العضوية .
- 6 - تدخل في صناعة مركبات تدخل في التراكيب المتعددة النباط و متعددة الطبقات.
- 7 - تستعمل في صناعة متحسسات الغازات و خاصة غاز الأمونيا.
- 8 - تستعمل كمرشحات اشعاعية انتقائية على النوافذ المعمارية للتحكم بالإشعاع الشمسي في المناخات الدافئة.

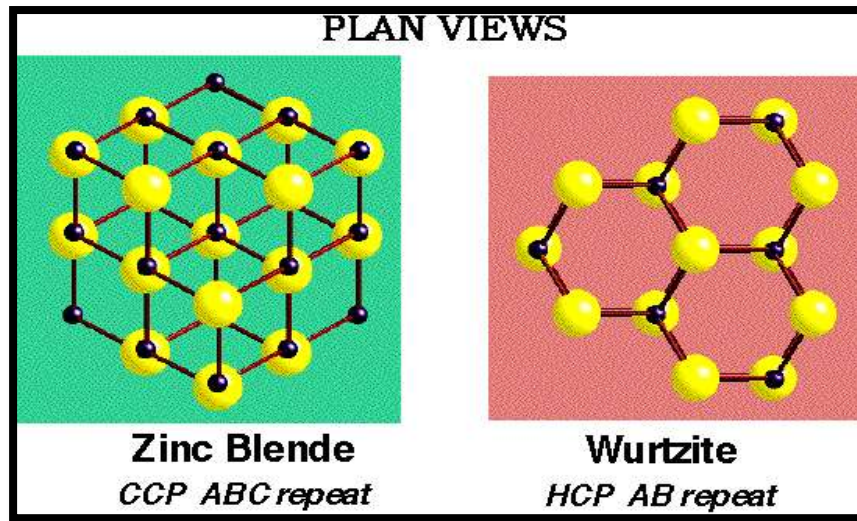
(8-1) الخصائص الكيميائية والفيزيائية لمركب كبريتيد الزنك (ZnS)

(Physical and Chemical Properties of Zinc Sulfide)

كبريتيد الزنك (ZnS) هو أحد مركبات الكبريتيد المعدنية، يطلق عليه مصطلح (Sphalerite) وهي كلمة يونانية والتي تلمح إلى عدم التشابه المشترك مع المعادن الأخرى، والصيغة الكيميائية له هي (ZnS) ويكون شفاف أو نصف شفاف وبلون أصفر كما في الشكل (8-1) [14]. لا يذوب نهائياً طالما كانت درجة التسامي له واطئة وينحل في الحوامض ولا ينحل في الماء كما إنه قليل السمية، ويعد كبريتيد الزنك (ZnS) ذو إضاءة (Luminescence) ضوئية ممتازة بسبب فجوة طاقته الواسعة، والتي يمكن الحصول عليها في كل المدى المرئي تقريباً بمطعمات (Dopants) مناسبة [16]. يتميز مركب ZnS بتركيبين: أحدهما: طور مكعبي (Zinc blende) ويعد التركيب الأكثر ثباتاً عند درجة حرارة الغرفة، الذي يمكن أن ينتقل إلى الطور السداسي (Wurtzite) بعد أن يتم تسخينه إلى درجة حرارة K (1293) عند الضغط الجوي، الآخر: الطور السداسي (Wurtzite) لمركب (ZnS) وهو الطور المرغوب فيه أكثر وذلك لخواصه البصرية المفضلة عن الطور المكعبي. والشكل (9-1) يُبين التركيب البلوري لكبريتيد الزنك [17]. والجدول (2-1) يُبين بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية لكبريتيد الزنك (ZnS) [13].



الشكل (8-1): كبريتيد الزنك في الطبيعة ZnS (Sphalerite) [14].



الشكل (9-1): التركيب (CCP) و (HCP) لكبريتيد الخارصين (ZnS) [17].

الجدول (2-1): الخصائص الكيميائية والفيزيائية لكبريتيد الخارصين (ZnS) [13].

Sym.	Colour	Crystal structure	M.Wight (g/mol)	Density (g/cm ³)	Melting Point (°C)
ZnS	White	Zinc blend & Wurtzite	97.45	4.084	1700

(9-1) تطبيقات أغشية كبريتيد الخارصين الرقيقة

(Applications of Zinc Sulfide Thin Films)

يعد المركب (ZnS) من أشباه الموصلات المهمة لما يمتلكه من فجوة طاقة عريضة (3.2-3.84 eV) وله تطبيقات عدة منها:- [13, 16, 17].

- 1- الليزرات وصناعة الدايود الباعث للضوء الأزرق.
- 2- إنتاج صبغات تستجيب للأشعة فوق البنفسجية.
- 3- المجهر الإلكتروني والشاشات التلفزيونية وشاشة جهاز الأشعة السينية.
- 4- طلاء مضاد للانعكاس و طلاء مضاد للتآكل.

(Literature Review)

(1-10) الدراسات السابقة

♣ حضر الباحثون (Ates et al.) سنة (2007) أغشية (ZnS) الرقيقة المرسبة على قواعد زجاجية وبدرجة حرارة الغرفة باستعمال تقنية (SILAR)، وتم دراسة تأثير التلدين بدرجات حرارة مختلفة ضمن المدى (10-320)K على الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة، إذ أظهرت نتائج القياسات التركيبية أن الأغشية المحضرة متعددة التبلور وبطور مكعب وبالاتجاه السائد (111) و الحجم البلوري يزداد بزيادة سمك الأغشية، أما نتائج القياسات البصرية فقد بينت أن فجوة الطاقة البصرية للأغشية المحضرة تتناقص بزيادة درجة حرارة التلدين ضمن المدى (3.61-3.77) eV [18].

♣ تمكن الباحثون (Sahraie et al.) سنة (2008) من الحصول على حبيبات (ZnS) النانوية إذ استعملت طريقة التحلل الكيميائي الحراري لترسيب أغشية (ZnS) الرقيقة على قواعد من الزجاج ومن الكوارتز، وتم دراسة الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة بأسماك مختلفة، إذ بينت نتائج حيود الأشعة السينية بأن الأغشية المحضرة ذات تركيب بلوري نانوي و بطور مكعب وبالاتجاه السائد (111)، كما تبين نتائج القياسات البصرية بأن الأغشية المحضرة تمتلك نفاذية $< 85\%$ في المنطقة المرئية وقيمة فجوة الطاقة البصرية للأغشية المحضرة بأسماك مختلفة تتراوح بين (3.75-3.90) eV إذ إنها تقل مع زيادة سمك الأغشية [19].

♣ حضر الباحثون (Xin et al.) سنة (2009) أغشية (CuS) الرقيقة ذات التراكيب النانوية من محلول أسيتات النحاس ومحلول الثيوريا ورسبت الأغشية على قواعد زجاجية موصلة باستعمال تقنية التحلل الكيميائي الحراري. وبعد دراسة الخصائص التركيبية لهذه الأغشية تبين من نتائج فحوصات الأشعة السينية (XRD) بأن الأغشية من النوع احادية التبلور وذات تركيب سداسي وذات ثوابت شبكية ($a_0 = b_0 = 3.79 \text{ \AA}$, $c_0 = 16.34 \text{ \AA}$) وقد بينت نتائج المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) أن شكل السطح للأغشية المحضرة عبارة عن تراكيب بهيئة قضبان نانوية. وأظهرت نتائج القياسات البصرية التي أجريت ضمن مدى الطول الموجي (400-800) nm بأن الأغشية تمتلك نفاذية عالية في المنطقة المرئية وتقل قيمتها بزيادة زمن الترسيب إذ يزداد سمك الأغشية وتظهر بلون غامق بزيادة زمن الترسيب،

وتكون فجوة الطاقة البصرية ضمن المدى eV (2.11-2.82) للأغشية المحضرة كافة [20].

♣ درس الباحثون (Daranfed et al.) سنة (2009) تأثير درجة حرارة القاعدة على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnS) الرقيقة والمحضرة بتقنية الموجات فوق الصوتية، وقد تم تحضير الأغشية من محلول كلوريد الزنك بتركيز (0.1M) ومحلول الثيوريا بتركيز (0.5M) إذ رُسبت على قواعد من الزجاج الموصل و بدرجات حرارة مختلفة $^{\circ}C$ (250-400)، وبينت النتائج التركيبية أن الأغشية المحضرة متعددة التبلور ذات تركيب نانوي ومن الطور السداسي وبالاجاه السائد (002)، وأن الحجم البلوري للأغشية المحضرة ضمن المدى nm (20-50) إذ يزداد بزيادة درجة حرارة القاعدة. ومن نتائج الفحوصات البصرية تم حساب الامتصاصية ومعامل الانكسار وقد بينت النتائج أن الاغشية المحضرة ما بين طور مركب (ZnS) و طور مركب (ZnO) تتغير حسب ظروف التحضير وأن الغشاء المحضر في درجة حرارة ($400^{\circ}C$) هو مركب (ZnS) [21].

♣ درس الباحثون (Li et al.) سنة (2010) تأثير نسبة تركيز (Zn/S) على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnS) الرقيقة المحضرة باستعمال اسيتات الخارصين والثيوريا والمرسبة على قواعد زجاجية بتقنية التحلل الكيميائي الحراري. وقد تمت الفحوصات التركيبية باستعمال جهاز حيود الأشعة السينية (XRD) وجهاز مجهر القوة الذرية (AFM)، من خلال النتائج تبين أنه تم الحصول على الأغشية المرسبة للنسبة من (1:1) الى (6:1) فيما عدا ذلك لا تترسب اغشية، وبينت نتائج الفحوصات التركيبية أن الأغشية المترسبة متعددة التبلور و بتركيب سداسي ضعيف، وقد دُرست الخصائص البصرية للأغشية بواسطة جهاز (UV-Visible)، وقد بينت النتائج بأن الأغشية المحضرة تمتلك نفاذية بصرية جيدة ضمن المدى % (80-90) في منطقة الطيف المرئي وفجوة الطاقة البصرية ضمن المدى eV (2.45-2.57) [22].

♣ حصل الباحثون (Mukherjee et al.) سنة (2011) على أغشية (CuS) المرسبة على قواعد زجاجية نانوية التركيب والمحضرة باستعمال تقنية التحلل الكيميائي الحراري، وتم دراسة الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة، و بينت نتائج حيود الاشعة السينية بأن الأغشية المحضرة عبارة عن حبيبات نانوية عالية التبلور وأن الحجم البلوري لجميع الأغشية المحضرة ضمن المدى nm (10-15)، وقد بينت نتائج

المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال (FESEM) أن شكل السطح للأغشية المحضرة عبارة عن تراكيب كروية متكونة من العديد من الحبيبات مرتبة بانتظام شديد، أما النتائج البصرية فقد بينت أن الأغشية المحضرة تمتلك نفاذية عالية في المنطقة المرئية وأن قيمة فجوة الطاقة البصرية ضمن المدى $eV (2.7-3)$ [23].

♣ درس الباحثون (Adelifard et al.) سنة (2012) تأثير تغير تركيز الخارصين على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnS)-(CuS) الرقيقة المرسبة على قواعد زجاجية ذات التركيب النانوي والمحضرة بتقنية التريذ الحراري، وقد تمت الفحوصات التركيبية باستعمال جهاز حيود الأشعة السينية (XRD) وجهاز المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال (FESEM)، ومن خلال النتائج تبين أن الأغشية متبلورة ذات تراكيب مزدوجة تشمل السداسي للمركب (CuS) والمكعب للمركب (ZnS) وبالاتجاهات السائدة (111) و(102)، وكذلك بينت نتائج جهاز (FESEM) ان الاغشية المحضرة ذات تراكيب كروية عالية التراص مرتبة بانتظام شديد وأن معدل القطر لها اقل من $nm (300)$ ، وقد درست الخصائص البصرية للأغشية بواسطة جهاز (UV-Visible)، وقد بينت النتائج بأن الأغشية المحضرة تمتلك معامل امتصاص عالي بحدود $(10^5 cm^{-1})$ وفجوة طاقة مباشرة تتراوح قيمتها ضمن المدى $eV (2.45-2.57)$ [24].

♣ تمكن الباحثون (Dhasade et al.) سنة (2012) من الحصول على أغشية (CuS) الرقيقة وبتركيب نانوي باستعمال تقنية الترسيب الكهربائي الكيمائي، وتم دراسة الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة، إذ بينت النتائج التركيبية أن الأغشية المحضرة ذات سطح املس متجانسة التركيب و ذات طور مكعب وبالاتجاه السائد (111)، كما بينت نتائج القياسات البصرية بأن الأغشية ذات السمك $nm (170)$ تمتلك نفاذية عالية في المنطقة المرئية وقيمة فجوة الطاقة البصرية للأغشية المحضرة بأسمك مختلفة تتراوح بين $eV (3.75-3.9)$ إذ أنها تقل مع زيادة سمك الأغشية [25].

♣ حضر الباحثون (Wei et al.) سنة (2013) أغشية (ZnS) باستعمال محلول اسيتات الخارصين ومحلول الثيوريا التي استعملت بتراكيز مختلفة لتحضير الأغشية، إذ تم استعمال تقنية التحلل الكيميائي الحراري لترسيب الأغشية، وتم دراسة الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة، إذ اظهرت النتائج التركيبية أن أغشية (ZnS)

المرسبة ضعيفة التبلور وبالاتجاه السائد (111) ومعدل الحجم البلوري (5nm)، أما النتائج البصرية أظهرت بأن نسبة ذرات (S/Zn) وفجوة الطاقة البصرية للأغشية المحضرة تزداد بنقص تركيز الثيوريا، وقيم فجوة الطاقة البصرية تقع ضمن المدى eV (3.76-3.87) للأغشية المحضرة كافة [26].

♣ حضر الباحثون (Omran et al.) سنة (2013) أغشية (CuS) الرقيقة المرسبة على قواعد زجاجية بتركيزات مختلفة لأيونات للنحاس (0.2, 0.3, 0.4) وبدرجة حرارة الغرفة باستخدام تقنية التحلل الكيميائي الحراري، وتم دراسة تأثير التلدين بدرجة حرارة °C (400) على الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة، إذ أظهرت نتائج القياسات التركيبية بأن الأغشية المحضرة عشوائية التركيب قبل وبعد التلدين، أما النتائج البصرية أظهرت أن النفاذية تتناقص بزيادة تركيز أيونات النحاس للأغشية المحضرة، وأن عملية التلدين أدت إلى زيادة النفاذية للأغشية المحضرة، وأن قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح تقع ضمن المدى eV (2.43-2.52) للأغشية المحضرة قبل التلدين وأنها تتغير ضمن المدى eV (2.34-2.41) للأغشية المحضرة بعد التلدين [27].

♣ حضر الباحثون (Muthukumaran et al.) سنة (2013) أغشية ZnS:Cu الرقيقة المرسبة على قواعد زجاجية بتركيزات متغيرة للنحاس (0.001, 0.01, 0.1)M باستخدام تقنية التحلل الكيميائي الحراري. إذ أظهرت نتائج القياسات التركيبية أن الأغشية المحضرة ذات تركيب من النوع السداسي وبالاتجاه السائد (002)، وأن معدل الحجم الحبيبي يزداد بزيادة نسبة تركيز النحاس ضمن المدى nm (1.67-2.47) فضلاً عن تغير قيم ثوابت الشبكة الناتجة عن تعويض أيونات النحاس داخل شبكة (ZnS)، أما النتائج البصرية فقد أظهرت بأن النفاذية تتناقص بزيادة تركيز أيونات النحاس للأغشية المحضرة كافة [28].

♣ حصل الباحثون (Liu et al.) سنة (2014) على أغشية (ZnS) الرقيقة المرسبة على قواعد زجاجية وبتكوين نانوي والمحضرة باستخدام تقنية التحلل الكيميائي الحراري. إذ بينت الدراسة تأثير نوع ملح الخارصين المستعمل على الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة، وكانت الأغشية المرسبة من الملح (ZnSO₄) ملساء وسميكة ومتجانسة أكثر مقارنة بالأغشية المحضرة من الاملاح الأخرى وهي

[ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$]، وأظهرت نتائج القياسات البصرية بأن معدل النفاذية للأغشية المحضرة $< (85\%)$ ضمن مدى الطول الموجي $(600-1100) \text{ nm}$ وأن فجوة الطاقة البصرية ضمن المدى $(3.88-3.99) \text{ eV}$ لجميع الأغشية المحضرة، وبينت نتائج القياسات التركيبية ان الأغشية متبلورة وبطور مكعب وبالاتجاه السائد (111) وأن الحجم البلوري للغشاء المحضر من الملح (ZnSO_4) هو (10nm) ، ومن خلال النتائج للدراسة أعلاه تبين أن الأغشية المحضرة من الملح (ZnSO_4) تمتلك خصائص افضل من الأغشية المحضرة من الاملاح الاخرى [29].

♣ درس الباحثون (Doha et al.) سنة (2015) الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnS) الرقيقة المرسبة على قواعد من الزجاج العادي واخرى من الزجاج الموصل والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري. وقد درست الخصائص البصرية للأغشية بواسطة جهاز (UV-Visible) فوجد أن للأغشية نفاذية عالية فوق الطول الموجي (700nm) ، وأن قيم فجوة الطاقة للأغشية المرسبة على الزجاج العادي ضمن المدى $(3.67-3.68) \text{ eV}$ ، وأن قيمتها للأغشية المرسبة على الزجاج الموصل ضمن المدى $(3.62-3.65) \text{ eV}$ ، وبعد دراسة الخصائص التركيبية لهذه الأغشية تبين من نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) أنها عشوائية التبلور وبالاتجاهات السائدة (111) و (220)، وأن معدل الحجم البلوري يبلغ $(40.41-50.5) \text{ nm}$ للأغشية قبل وبعد التلدين على التوالي للأغشية المرسبة على قواعد من الزجاج العازل وكذلك معدل الحجم البلوري يبلغ $(43.23-53.32) \text{ nm}$ للأغشية المرسبة على قواعد من الزجاج الموصل قبل وبعد التلدين على التوالي، أما نتائج المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) فقد بينت أن الأغشية خالية من الشقوق وهي عبارة عن تراكيب كروية و مرتبة بشكل منتظم، ومن مقارنة النتائج للأغشية المحضرة كافة تبين أن خصائص الأغشية المحضرة لا تعتمد على نوع القاعدة المستخدمة للترسيب [30].

♣ درس الباحثون (Bacha et al.) سنة (2015) تأثير التلدين على الخصائص التركيبية لأغشية (ZnS) الرقيقة المرسبة على قواعد زجاجية والمحضرة بتقنية التحلل الكيميائي الحراري، وقد تمت الفحوصات التركيبية باستعمال أجهزة حيود الأشعة السينية (XRD) ومجهر القوة الذرية (AFM) والمجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، ومن خلال النتائج تبين أن الأغشية المحضرة والملدنة بدرجات حرارة

مختلفة °C (300-400-500) متعددة التبلور وبين نوعين من الطور السداسي والمكعب وبالاتجاه السائد (200)، وأن الحجم البلوري للأغشية المحضرة يزداد بزيادة درجة حرارة التلدين nm (27.75- 41.89- 130.65) على التوالي [31].

♣ درس الباحث (Hubeatir) سنة (2016) تأثير درجة حرارة القاعدة على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnS) الرقيقة المرسبة على قواعد زجاجية والمحضرة باستخدام تقنية الترسيب بالليزر النبضي (Pulsed Laser Deposition)، والتغير في درجات حرارة القاعدة كان ضمن المدى °C (50-200). وقد بينت نتائج (XRD) أن الأغشية المحضرة متعددة التبلور وبالاتجاه السائد (111) وذات أنماط حيود حادة تزداد مع زيادة درجة الحرارة، وبينت نتائج (AFM) أن قيم الحجم الحبيبي عند درجة حرارة °C (50) و °C (150) كانت nm (62.9) و nm (74.6) على التوالي. وبعد دراسة الخصائص البصرية لهذه الأغشية وجد بأن الأغشية المحضرة بدرجة حرارة °C (200) ذات خصائص بصرية جيدة مع نفاذية عالية نسبياً (80%) في المنطقة المرئية [32].

♣ درس الباحثون (Pathak et al.) سنة (2016) تأثير نوع القاعدة المستخدمة للترسيب على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnS) الرقيقة المحضرة بطريقة التريز بالصبام المفرغ اذ رُسبت الأغشية على ثلاثة انواع من القواعد (زجاج موصل، زجاج عادي و زجاج كورنك) وبدرجة حرارة (373K). وبعد دراسة الخصائص التركيبية لهذه الأغشية تبين من نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) بأن الأغشية متعددة التبلورة ذات طور ثلاثي وبالاتجاه السائد (111). وقد درست الخصائص البصرية للأغشية بواسطة جهاز (UV-Visible) فوجد أن نفاذية الأغشية < (77%) في المنطقة المرئية، وأن قيم فجوة الطاقة تتغير قليلاً تبعاً لنوع القاعدة المستعملة للترسيب وتتراوح قيمتها ضمن المدى eV (3.50-3.54)، وقد بينت النتائج بأن الأغشية المرسبة على زجاج كورنك ذات خصائص تركيبية وبصرية أفضل من خصائص الاغشية المرسبة على القواعد الاخرى [33].

♣ تمكن الباحثون (Fathima et al.) سنة (2016) من تحضير غشاء (CuS) النقي والمطعم بأيونات الخارصين (CuS:Zn) المرسبة على قواعد زجاجية والمحضرة بتقنية التحلل الكيميائي الحراري. إذ بينت الدراسة تأثير التطعيم بأيونات الخارصين على الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة. وتبين من خلال نتائج حيود الأشعة

السينية (XRD) أن أغشية (CuS) بطور الكوفيليت (Covellite) وبالاتجاه السائد (124)، وأن معدل الحجم البلوري لغشاء (CuS) النقي وللغشاء المطعم بأيونات الخارصين هو 286.26 nm و 360.34 nm على التوالي، وقد بينت نتائج القياسات البصرية أن قيم النفاذية عالية في المنطقة المرئية و أن قيمة فجوة الطاقة البصرية لغشاء (CuS) النقي وللغشاء المطعم بأيونات الخارصين تساوي 1.49 eV و 1.43 eV على التوالي [34].

♣ درس الباحثون (Huse et al.) سنة (2017) الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (CuS) الرقيقة المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري. وتبين من نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) أن الأغشية متعددة التبلور وبتركيب معيني وبالاتجاه السائد (113) وأن معدل الحجم البلوري للأغشية 14 nm . وبينت نتائج قياسات مجهر القوة الذرية (AFM) أن قيمة الجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة (RMS) للسطح 27 nm . وبعد دراسة الخصائص البصرية لهذه الأغشية وجد انها تمتلك امتصاصية عالية في المنطقة المرئية وبفجوة طاقة بصرية 2.2 eV [35].

♣ درس الباحثون (Priya et al.) سنة (2017) الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (ZnS) الرقيقة المحضرة بتقنية التبخير الحراري في الفراغ، وكانت الأغشية المحضرة ذات التصاق جيد بالقواعد الزجاجية و بأسماك مختلفة $330-440-550 \text{ nm}$ ، ومن خلال نتائج حيود الاشعة السينية فقد وجد بأن الأغشية المحضرة متعددة التبلور وبطور مكعب، وكذلك بينت هذه الدراسة تحسن الحجم البلوري مع زيادة سمك الأغشية، وأوضحت النتائج البصرية بأن الأغشية المحضرة تمتلك امتصاصية عالية في المنطقة فوق البنفسجية وذات فجوة طاقة بصرية 3.5 eV [36].

♣ حضر الباحثون (Heidari et al.) سنة (2017) أغشية (CuS) الرقيقة بواسطة السلفرة بالترسيب القطبي (The Sulfurization of the Electrodeposited) وقد رُسبت الأغشية على قواعد من الزجاج الموصل وبدرجة حرارة 400°C باستعمال مسحوق الكبريت، وبينت نتائج الفحوصات التركيبية والبصرية أن تركيب السطح للأغشية على شكل لولبي وبقطر 70 nm وذات تركيب سداسي وقيمة فجوة

الطاقة البصرية (1.5 eV)، ثم حضر الباحثون أغشية (ZnS) الرقيقة باستخدام تقنية التحلل الكيميائي الحراري وقد رُسبت الأغشية على قواعد زجاجية وبدرجة حرارة (500°C)، وبينت نتائج الفحوصات التركيبية والبصرية بأن الأغشية المحضرة ذات سطح أملس وبتركيب سداسي وأن الحجم البلوري لها ضمن المدى (50-150) nm وقيمة فجوة الطاقة البصرية (3.72eV)، ثم رسبت أغشية (ZnS) فوق غشاء (CuS) وقد اظهرت النتائج وجود الطبقات الثلاثة (ZnS- CuS -FTO) وتكون وصلة ثنائية عند الوجه بين طبقة (CuS) وطبقة (ZnS) [37].

(11-1) الهدف من البحث (The Aim of The Work)

تهدف الدراسة الحالية إلى تحضير أغشية (CuS) الرقيقة وأغشية (ZnS) الرقيقة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة °C (300,350,400)، فضلاً عن تحضير أغشية (ZnS):(CuS) الرقيقة بنسب خلط مختلفة من 10% الى 90% واختيار النسبة (CuS 50% - ZnS 50%) لتحضير نظام طبقات بدرجة حرارة قاعدة °C (400) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري وبسمك ضمن المدى (300-350) nm، ودراسة الخصائص التركيبية والخصائص البصرية للأغشية المحضرة كافة، وذلك لغرض الحصول على أغشية بمواصفات جيدة ومحاولة تحسين صفاتها وامكانية جعلها مناسبة للاستعمال في المجالات التطبيقية.



الفصل الثاني
الجزء النظري

CHAPTER TWO
Theoretical Part



(1-2) المقدمة

(Introduction)

يتطرق هذا الفصل إلى بعض المفاهيم النظرية لموضوع البحث متضمناً القوانين والمعادلات التي استُخدمت في الدراسة الحالية.

(2-2) أشباه الموصلات

(Semiconductors)

إن المواد الصلبة تصنف بشكل عام من حيث التوصيلية الكهربائية إلى مواد موصلة (Conducting Materials) والتي تكون توصيليتها الكهربائية عالية جداً بحدود $10^3 - 10^8 \text{ } (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ومواد عازلة (Insulating Materials) والتي لها توصيلية كهربائية واطئة جداً بحدود $10^{-18} - 10^{-8} \text{ } (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ وتوجد مواد تقع توصيليتها الكهربائية بين هاتين المجموعتين تدعى بأشباه الموصلات (Semiconductors) ذات توصيلية كهربائية بحدود $10^3 - 10^{-8} \text{ } (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

إن معظم المواد شبه الموصلة تكون مواد عازلة بدرجة حرارة الصفر المطلق إذ يتعذر تحفيز إلكتروناتها حرارياً وتتحول إلى مادة موصلة عند رفع درجة حرارتها أو بإضاءةها أو إضافة كميات ضئيلة من الذرات الشائبة إليها أو إحداث عيوب في تركيبها البلوري [38]، والشكل (1-2) يُبين مخطط حزم الطاقة في المواد [39].

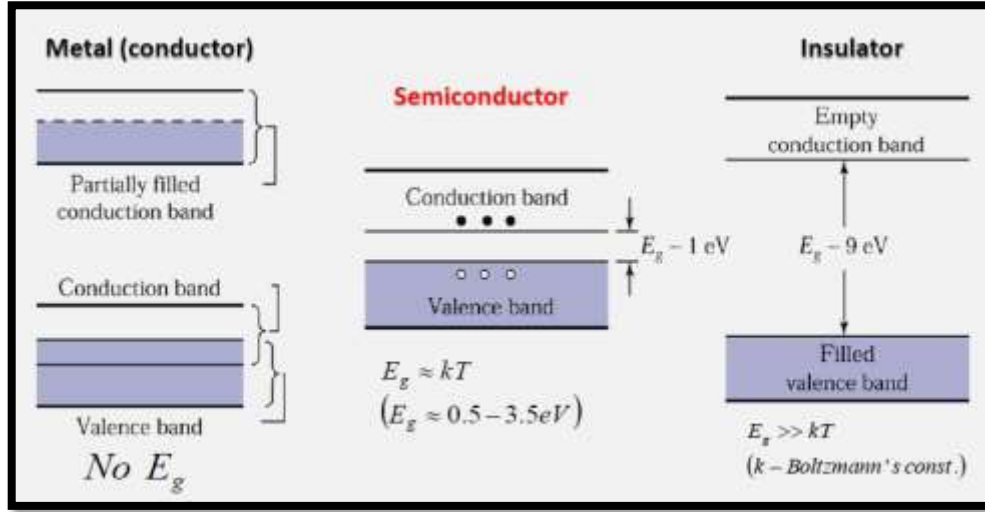
إن أشباه الموصلات تمتلك مميزات عديدة جعلتها في غاية الأهمية في التطبيقات العلمية، ومن تلك المميزات [38]:

- 1- تمتلك مقاومة ذات معامل حراري سالب (Negative Thermal Coefficient)، أي أن مقاومتها تقل بزيادة درجة الحرارة، وهذه الصفة معاكسة لما تتصف به المعادن .
- 2- إضافة الشوائب أو إحداث بعض العيوب في أشباه الموصلات قد تؤدي إلى زيادة توصيليتها وإلى ظهور نوع واحد من حاملات الشحنة و اختفاء النوع الآخر.
- 3- إن شبه الموصل النقي يظهر توصيلية كهربائية ذاتية وفي هذه الحالة يكون مستوى فيرمي في منتصف فجوة الطاقة.

4 - تتأثر توصيليتها عند تسليط مجال مغناطيسي وكهربائي عليها.

5 - تمتلك مقاومة نوعية تتراوح بين $10^3 - 10^8 \text{ } (\Omega \cdot \text{cm})$ في درجة حرارة الغرفة.

6 - إن أشباه الموصلات مواد حساسة للضوء، إذ تتغير مقاومتها عند تعرضها لضوء ذي طول موجي مؤثر.



الشكل (1-2): مخطط حزم الطاقة في المواد [39].

(3-2) التركيب البلوري لأشباه الموصلات

(Crystal Structure of Semiconductors)

يمكن تصنيف أشباه الموصلات حسب تركيبها البلوري إلى صنفين رئيسيين هما :-

(1-3-2) أشباه الموصلات البلورية (Crystalline Semiconductors)

إن ترتيب الذرات في أشباه الموصلات البلورية يكون بشكل هندسي منتظم يتكرر دورياً في الأبعاد الثلاثة ولمدى طويل وينتهي بانتهااء الشبكة، وتقسم أشباه الموصلات البلورية على قسمين هما:

(1-1-3-2) أشباه الموصلات أحادية التبلور

(Single Crystal Semiconducts)

تمتاز المواد أحادية التبلور بأن ذراتها أو جزيئاتها تكون مرتبة بشكل منتظم إذ تعيد نفسها بصورة دورية متكررة في الأبعاد الثلاثة ولمدى طويل لتكون هيكل هندسي منتظم لذا فأنها تمتلك نوعاً من التماثل (Symmetry)، وأن هذا النوع من ترتيب الذرات في البلورة يعرف بترتيب المدى الطويل (Long-Range Order) كما موضح في الشكل (2-2a)، إذ إن ترتيب الذرات الدوري في البلورة يعرف بالشبيكة (Lattice) والتي تتكون من وحدات مكررة على امتداد البلورة إذ إن كل وحدة من هذه الوحدات تعرف بوحدة الخلية (Unit Cell) [40].

(1-1-3-2) أشباه الموصلات متعددة التبلور

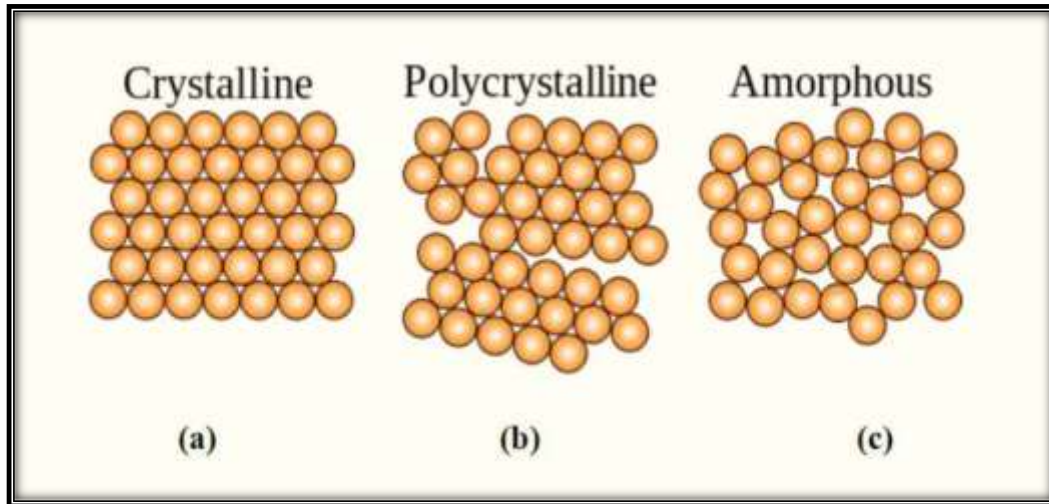
(Polycrystalline Semiconductors)

وهي المواد التي لا يمتد فيها النمط الهندسي ليشمل كل أجزاء المادة بل يتوقف عند حدود معينة داخل البلورة تدعى بحدود الحبيبات (Grain-Boundary) وعندها ينقطع الترتيب الدوري للمادة، وتتكون المادة من عدد كبير من البلورات الصغيرة تدعى بالحبيبات (Grains) وأن الحبيبة الواحدة تتكون من الاف من وحدات الخلايا، وأن اشباه الموصلات متعددة التبلور تكون أقل استقراراً ثرموديناميكياً من أشباه الموصلات احادية التبلور وذلك لأن الطاقة الداخلية الحرة تتحدد بطاقة حدود الحبيبات [41].

(2-3-2) أشباه الموصلات العشوائية

(Amorphous Semiconductors)

وهي المواد التي لا يمكن إعتبار ترتيب ذراتها تكراراً لأي وحدة خلية إذ تتجمع ذراتها عشوائياً (Randomly)، إذ إن الترتيب الذري في أي مقطع من المادة لا يشبه ترتيب المقطع الذي يليه وهذا الترتيب يدعى بترتيب المدى القصير (Short -Range Order)، وأن الحالة العشوائية تعد حالة غير مستقرة ثرموديناميكياً أي إنها تتحول إلى مادة متبلورة عند زوال أسباب تكوينها العشوائي وكذلك عندما تفقد هذه المواد الطاقة الزائدة التي تمتلكها، أو عندما تعود الذرات إلى حالة الاسترخاء. والشكل (2-2) يوضح التركيب البلوري للمواد [41].



الشكل (2-2): التركيب البلوري للمواد [41].

وإن سبب وجود المواد الصلبة بحالتين (المتبلورة والعشوائية) يعود إلى الطريقة التي تُحضر بها المواد وايضا" الكيفية التي تتكون بها، فعندما تُتاح الفرصة الكافية للذرات لكي ترتب نفسها بصورة منتظمة وتكون طاقتها أقل ما يمكن في هذه الحالة تنتج عنها مادة بلورية، وعندما لا تُتاح الفرصة الكافية للذرات لترتيب نفسها فإنها تتجمع بشكل عشوائي وفي هذه الحالة تكون طاقتها أكبر من حالة الذرات المتجمعة بانتظام وتنتج عنها مادة عشوائية (غير متبلورة) [41]. وأن الحد الفاصل بين المواد العشوائية والبلورية هي النقطة الحرجة لحاجز الطاقة المقاسة بالمقياس الذري أو المجهرى، فعند تسليط كمية من الطاقة كافية لتغيير حاجز الطاقة تتحول المادة من العشوائية إلى البلورية [42].

(2-4) مركبات أشباه الموصلات (Semiconductors Compounds)

بدأت دراسة المواد شبه الموصلة في اوائل القرن التاسع عشر وذلك للتعرف على الخواص الفيزيائية والكيميائية ومدى الافادة منها في التطبيقات العملية، وكما هو معروف أن أشباه الموصلات اما تكون مفردة او أن تكون على شكل مركبات متكونة من عنصرين أو أكثر تسمى المركبات شبه الموصلة واعتمادا" على عملية التأين الحراري يمكن تقسيم مجاميع أشباه الموصلات الى المركبات المتكافئة (Equivalent Compounds) أو المركبات غير المتكافئة (Non-Equivalent Compounds)، والجدول (1-2) يبين بعض المواد شبه الموصلة من العناصر المفردة والمركبة [43].

(2-4-1) المركبات الثنائية (Binary Compounds)

تتكون هذه المجموعة من تركيب مناسب من مزج عناصر العمود الحادي عشر أو العمود الثاني عشر مع أحد العناصر من العمود السادس عشر للجدول الدوري، ومن هذه المركبات (CdTe, CdSe, CdO, ZnS, ZnO, CuS). أن التركيب البلوري لهذه المركبات من نوع تركيب الخارصين المكعب (Zinc blend)، تركيب معيني قائم (Orthorhombic) و تركيب بلوري سداسي (Hexagonal)، اما الأصرة التي تربط بين الذرات فهي أصرة تساهمية، ولكل مركب فجوة طاقة تختلف عن المركبات الاخرى، ويتم مزج أو تطعيم احد المركبات أو احد العناصر مع مركب ثاني من المجموعة للحصول على مركب جديد يمتلك مواصفات بصرية وكهربائية أفضل من المركبات الاصلية مثلاً" التطعيم بالنحاس للمركبات الكبريتية يغير نوع شبه الموصل من n-type الى p-type فضلاً" عن تغير التركيب البلوري للمركب [16, 20].

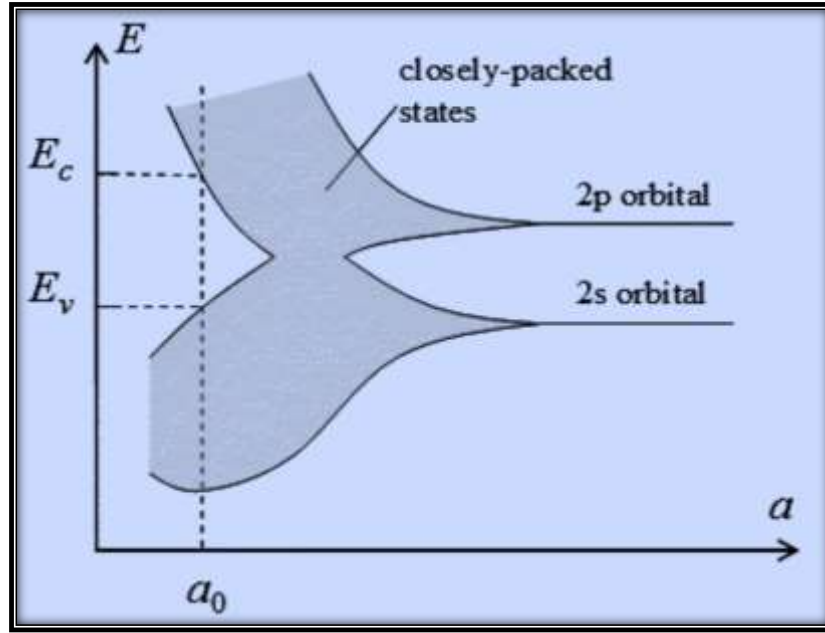
جدول (2-1): بعض اشباه الموصلات من العناصر المفردة والمركبة [43].

Element	IV-IV Compounds	III-V compounds	II-VI Compounds	IV-VI Compounds	I-VI Compounds
Si	SiC	AlA ₃	CdS	PbS	CuS
Ge	GeSi	AlSb	CdSe	PbTe	AgS
C		BN	CdTe		
Sn		GaAs	ZnS		
Pb		GaP	ZnSe		
		GaSb	ZnTe		
		InAs			
		InP			
		InSb			

(2-5) نظرية حزم الطاقة في المواد الصلبة

(Energy Band Theory in Solid Materials)

لقد أمكن تفسير بنية الطاقة الحزمية للمواد الصلبة باستعمال ميكانيك الكم، إذ أُفترض وجود ذرات مرتبة بشكل دوري منتظم وكل ذرة تحتوي على أكثر من إلكترون، فإذا كانت الذرات بعيدة فإن الإلكترونات في الذرات المتجاورة لا تتفاعل وسوف تشغل مستويات طاقة منفصلة، فإذا قربت الذرات سوية فإن الإلكترونات الأبعد سوف تتفاعل أولاً، لذلك فإن مستوى الطاقة المنفصل ينشطر إلى حزمة من الطاقات المسموحة، وإذا استمرت الذرات بالاقتراب سوية فإن الإلكترونات المتجاورة ستبدأ بالتفاعل أيضاً وتنشطر إلى حزمة من الطاقات المسموحة، وأخيراً إذا أصبحت الذرات قريبة بشكل كاف فإن الإلكترونات الأعمق سوف تتفاعل إلى أن ينشطر مستوى الطاقة ليكون حزمة من الطاقات المسموحة، وعندما تصل الذرات إلى مسافة الاتزان الذري عندها تتكون حزم من الطاقات المسموحة والتي تشغلها الإلكترونات ومفصولة بواسطة حزم من الطاقات الممنوعة، هذا الانشطار لحزمة الطاقة وتكوين حزم مسموحة وممنوعة هو نظرية حزم الطاقة [38]. والشكل (2-3) يبين أنشطار حزم الطاقة في الماس إلى حزم طاقة مسموحة وممنوعة [44].



الشكل (2-3): انشطار حزم الطاقة في الماس إلى حزم طاقة مسموحة وممنوعة [44].

(Crystal Defects)

(2-6) العيوب البلورية

في البلورة المثالية (الخالية من العيوب) تنتظم ذرات المادة في كل الاتجاهات بدون ظهور أي خلل في تسلسلها، إلا أنه لا توجد في الحقيقة بلورة خالية من العيوب، لذلك يعد أي انحراف أو اختلال في بلورة ما عن شبيكتها الدورية المثالية أو تركيبها المثالي عيباً أو خللاً (Defect or Imperfection) [38].

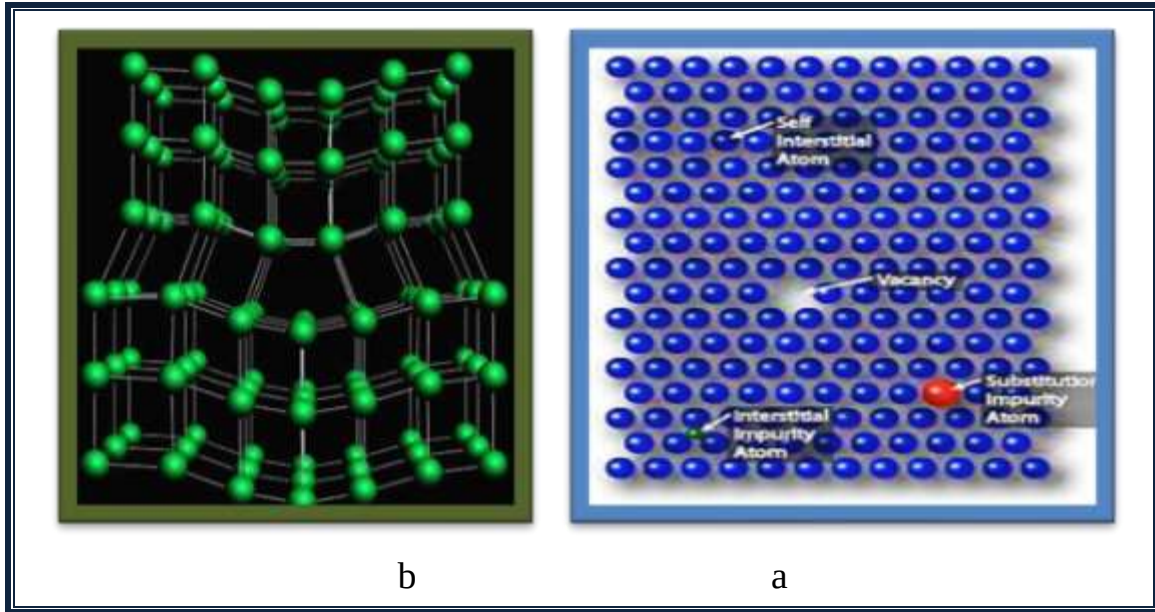
وتكون جميع البلورات الحقيقية تقريباً "غير تامة أي إنها ذات عيوب وهذه العيوب تتكون أثناء عملية النمو البلوري، ويعد تخليص البلورات كلياً من الشوائب والعيوب مستحيلاً"، غير أن تقليص عيوبها أصبح ممكناً باستعمال طرائق فعالة في التنقية وأنماء البلورات، ومهما يكن الأمر فإن عيوب البلورة في بعض الحالات يكون مرغوباً فيه جداً كما هو الحال عند التطعيم (Doping) بذرات غريبة أو شوائب (Impurities)، فقد تكون تلك الذرات الغريبة مانحة أي واهبة للإلكترون (Donor) أو تكون متقبلة للإلكترون (Acceptor) وكلتا الحالتين تعدان ضروريتين بالنسبة لعمل بعض النبائط الالكترونية كالدايود والترانزستور وغير ذلك. ويمكن إجمال العيوب البلورية في أشكال عدة، من أهمها [43]:

- 1- غياب ذرة من موقعها، وبذلك تترك وراءها شاغراً في البلورة، كما في الشكل (2a-4) ويدعى هذا النوع بعيوب الفراغات وهو من العيوب النقطية.

2- احتلال ذرة لموقع غير مخصص لها بين الذرات، كما في الشكل (4-2a) وهذا النوع يدعى بعيوب فرنكل وهو من العيوب البينية وأحد أنواع العيوب النقطية .

3- من الممكن غياب سلسلة طويلة من الذرات وفي هذه الحالة تعيد الذرات ترتيب نفسها بالأسلوب الذي يقلل تشويه البلورة إذ تزحف الذرات لسد الفجوة المتولدة، كما في الشكل (4-2b) والذي تبدو فيه الذرات عند حافتي البلورة وكأنها قد زحفت عن مكانها الأصلي وهذا النوع يدعى بعيوب الأنخلاعات وهو أحد أنواع العيوب الخطية.

4- وجود ذرات شائبة في البلورة وهذا النوع يدعى بعيوب الذرات الإضافية وهو أحد أنواع العيوب النقطية كما في الشكل (4-2a).



الشكل (4-2): العيوب البلورية [38]

a- الفراغات ووجود ذرات شائبة b- الأنخلاعات

(Structural Properties)

(7-2) الخصائص التركيبية

(X-Ray Diffraction) (XRD)

(1-7-2) حيود الأشعة السينية

الاشعة السينية هي موجات كهرومغناطيسية ذات أطوال موجية محددة وتقع بين الاشعة فوق البنفسجية واشعة كاما، إذ اطوالها الموجية تتراوح بين $(0.1-10) \text{ \AA}$ لذلك يُفضل استعمالها في معظم تجارب الحيود البلوري وبشكل عام فإن الحيود يعتمد على التركيب البلوري والطول الموجي للأشعة المستعملة أي أن الطول الموجي يجب أن يكون مساوياً أو مقارباً لثابت الشبكة [41]. إذ عند تسليط أشعة سينية ذات طول موجي احادي لمدى من الزوايا على سطح الغشاء

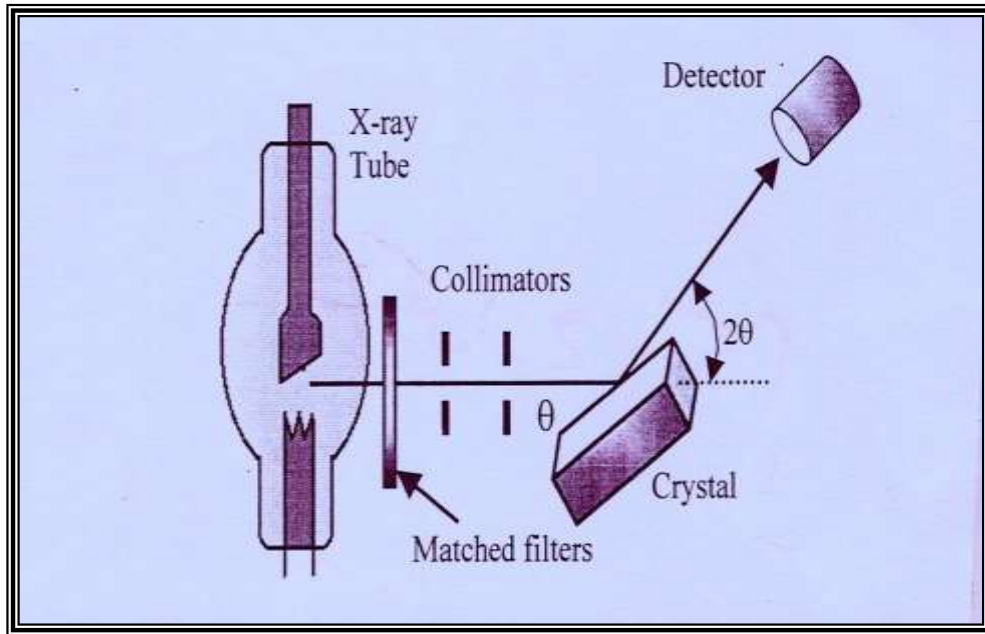
سوف تظهر قمم نتيجة لأنعكاسات براك عن السطوح البلورية المتوازية، والشكل (2- 5) يوضح تشخيصاً "بالاشعة السينية".

أن تقنية حيود الاشعة السينية تحدد صفة التبلور او العشوائية للمواد كالاتي:

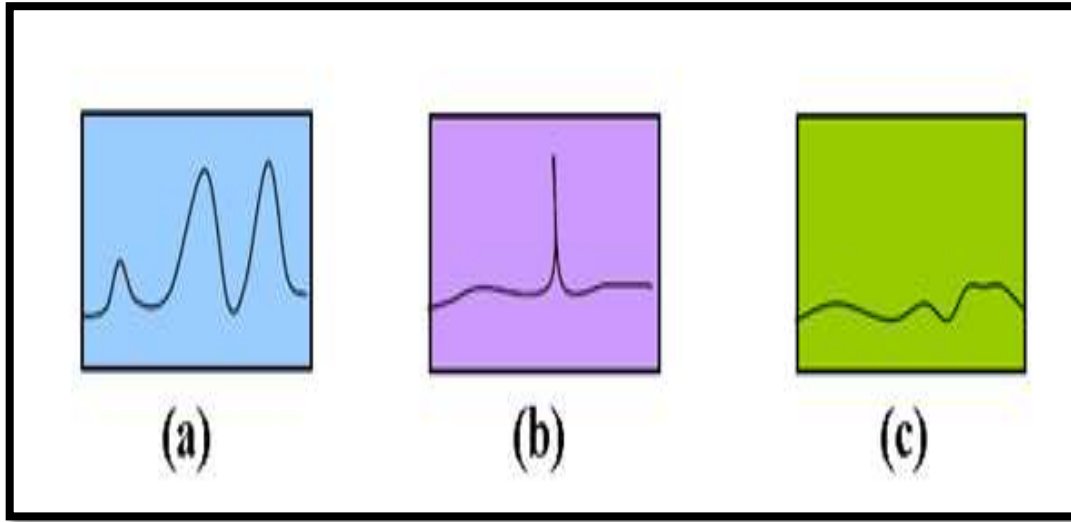
1- في حالة المواد متعددة التبلور فإن حيود الاشعة السينية يظهر قمم متنوعة بزوايا حيود مختلفة كما في الشكل (2a- 6) [41].

2- المواد احادية التبلور تظهر انعكاسات حادة (قمة حادة واحدة) كما في الشكل (2b- 6) [45].

3- الحيود في المواد عشوائية التبلور لا يُظهر الانعكاس المتعلق بتبلور واحد، ولكن بدلاً من ذلك يُلاحظ عدد من القمم الواسعة كما موضح بالشكل (2c- 6) [41].



الشكل (2- 5): التشخيص بالاشعة السينية [45].



الشكل (6-2): حيود الأشعة السينية (XRD) لأغشية رقيقة [41].

(a) متعددة التبلور (b) أحادية التبلور (c) عشوائية.

(Bragg's Law)

(1-1-7-2) قانون براك

تتأثر الشبكة البلورية التي تكون فيها الذرات أو الجزيئات متباعدة بانتظام بسقوط الأشعة عليها، وتعاني الأشعة الساقطة حيوداً أو انحرافاً عن مسارها نتيجة لتفاعلها مع المادة فإذا فقد الجسم أو الفوتون المشتت قسماً من طاقته الحركية يدعى بالتشتت غير المرن وإن لم يحدث تغيير في الطاقة عندها يدعى بالتشتت المرن [45].

وقد تمكن العالم براك من استنتاج قانونه المبني على أساس أن فرق المسار للأشعة الساقطة والمنعكسة مساو لطول موجة واحدة أو عدد كامل من الأطوال الموجية، والشكل (7-2) يمثل المستويات البلورية وقانون براك [45]، وإن الشرط الأساسي لحدوث انعكاس براك هو تحقيق المتباينة ($\lambda \leq 2d$)، وقانون براك يصف هذا الحيود بالمعادلة الآتية [46]:

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

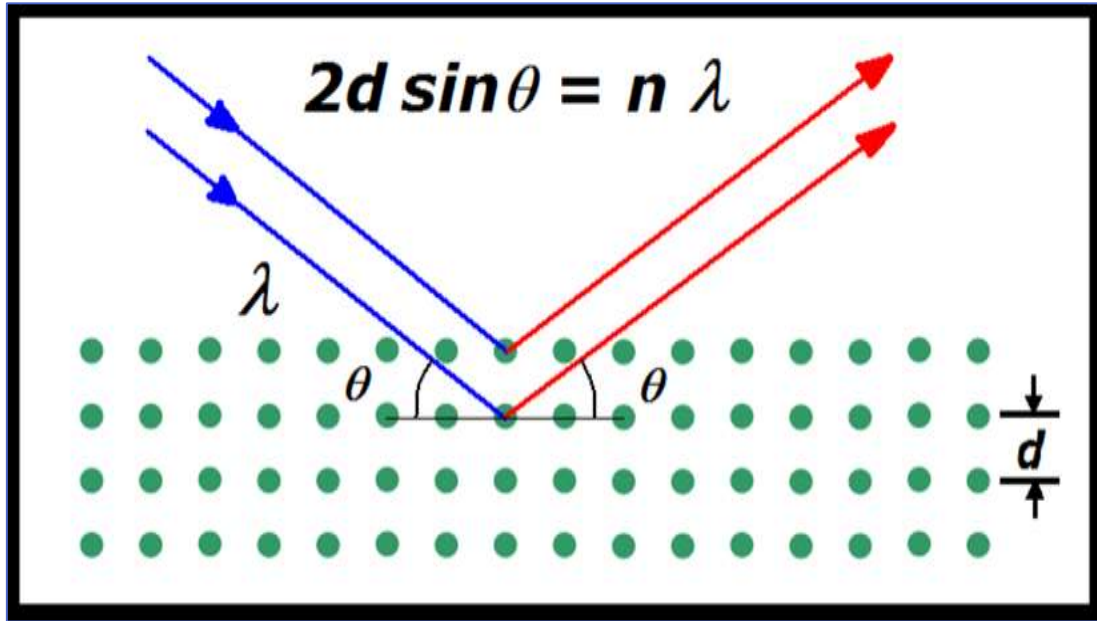
إذ أن :

n : عدد صحيح يمثل مرتبة الحيود.

λ : الطول الموجي للأشعة الساقطة بوحدة (nm).

θ : زاوية حيود براك بوحدة (degree).

d_{hkl} : المسافة بين مستويين متعاقبين في البلورة (hkl).



الشكل (7-2): المستويات البلورية وقانون براك [45].

(Structure Parameters)

(2-7-2) المعلمات التركيبية

(Lattice Parameters)

(1-2-7-2) ثوابت الشبكة

يتم حساب ثوابت الشبكة (c_o, a_o) بالنسبة للتركيب السداسي باستعمال العلاقة الآتية [38]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a_o^2} \right) + \frac{l^2}{c_o^2} \quad \dots\dots\dots (2-2)$$

إذ أن:

hkl: معاملات ميلر.

(Crystallite Size)

(2-2-7-2) حجم البلوريات (D)

إن الحجم البلوري يمكن حسابه بأستعمال علاقة شيرر (Scherrer's Formula) [47]:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \dots\dots\dots (3-2)$$

إذ إن:-

K: عامل الشكل (Shape Factor) وهو يعتمد على شكل المادة وقيمته ضمن المدى

(0.9 - 1).

β : عرض المنحني عند منتصف القمة (Full Width at Half Maximum) (FWHM)
يقاس بالوحدات نصف القطرية.

θ : زاوية حيود براك.

λ : الطول الموجي للأشعة السينية الساقطة على الهدف = 1.54056 Å.

(3-2-7-2) عامل التشكيل (T_c) (Texture Coefficient)

إن مصطلح عامل التشكيل يستعمل لوصف الاتجاه السائد للأغشية الرقيقة، فإذا كانت قيمته أكبر من واحد ($T_c > 1$) فإن النمو البلوري للمستويات المفضلة تكون ضمن هذا الاتجاه، ولكن إذا كانت أقل من واحد ($T_c < 1$) فهي متعددة التبلور و باتجاهات غير موحدة ويتم حساب عامل التشكيل وفق العلاقة الآتية [47]:

$$T_c = \frac{I_{(hkl)}/I_o(hkl)}{N^{-1} \sum_N I_{(hkl)}/I_o(hkl)} \dots\dots\dots (4-2)$$

إذ أن :

N : عدد القمم الظاهرة في حيود الأشعة السينية (XRD).

$I_{(hkl)}$: الشدة النسبية المقاسة للمستوي (hkl).

$I_o(hkl)$: الشدة القياسية للمستوي (hkl) المأخوذ من بطاقة (ICDD).

(4-2-7-2) كثافة الانخلاعات (δ) وعدد البلوريات (N_o)

(Dislocation Density and Number of Crystales)

تمثل كثافة الانخلاعات عدد خطوط الانخلاع التي تقطع وحدة المساحة في البلورة، وهي تمثل النسبة بين الطول الكلي لخطوط الانخلاع جميعها وحجم البلورة، وبمعرفة قيمة الحجم البلوري يمكن حساب كثافة الانخلاع الناتجة عن الحجم البلوري من العلاقة الآتية [47]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \dots\dots\dots (5-2)$$

أما عدد البلوريات (N_o) لوحدة المساحة فيتم حسابها وفق العلاقة الآتية [47] :

$$N_o = \frac{t}{D^3} \dots\dots\dots (6-2)$$

إذ أن :

t : السمك.

(8-2) الانتقالات الإلكترونية (Electronic Transitions)

يوجد نوعان من الانتقالات الإلكترونية في أشباه الموصلات اعتماداً على موقع أعلى نقطة في قمة حزمة التكافؤ وأوطاً نقطة في قعر حزمة التوصيل وهي الانتقالات المباشرة والانتقالات غير المباشرة [48] :-

(1-8-2) الانتقالات المباشرة (Direct Transition)

يحدث الانتقال المباشر عندما ينتقل الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل عند النقطة نفسها في فضاء متجه الموجة (k-space) أي إن $(\Delta k=0)$ وفي هذه الحالة فإن الامتصاص سوف يظهر عند $(h\nu=E_g^{opt})$ وأن هذا النوع يحدث من دون تغيير ملحوظ في الزخم، ويصاحب هذا النوع من الانتقال تفاعل بين الفوتون الساقط والإلكترون في حزمة التكافؤ فقط بحيث يكون كل من الطاقة والزخم محفوظين [48]، كما موضح في العلاقة الآتية:

$$E_f = E_i + h\nu \quad (7-2)$$

$$k_f = k_i + q \quad (8-2)$$

إذ أن :

E_f, E_i : الطاقة الابتدائية والنهائية للإلكترون في حزمتي التكافؤ والتوصيل على التوالي.

$h\nu$: طاقة الفوتون.

k_f, k_i : متجه الموجة الابتدائي والنهائي للإلكترون في كل من حزمتي التكافؤ والتوصيل على التوالي.

q : متجه موجة الفوتون.

إن مقدار متجه الموجة للفوتون الممتص يكون صغيراً جداً "مقارنة مع متجه الموجة للإلكترون فإنه يمكن إهماله، وتصبح معادلة (8-2) بالشكل الآتي :

$$k_f = k_i \quad (9-2)$$

إن هذا الانتقال يعرف بالانتقال المباشر المسموح (Allowed Direct Transition)، و

يسمى في بعض الأحيان بالانتقال العمودي كما مبين بالشكل (8-2a)، لكن عندما يحدث انتقال الإلكترون بين النقاط المجاورة لأعلى وأوطاً نقطة في حزمتي التكافؤ

والتوصيل على التوالي فان هذا النوع من الانتقال يسمى بالانتقال المباشر الممنوع (Forbidden Direct Transition) كما مبين بالشكل (8-2b). ويتم حساب فجوة الطاقة للانتقالات المباشرة من خلال العلاقة الآتية :

$$\alpha h\nu = B_0(h\nu - E_g^{\text{opt}})^r \dots\dots\dots (10-2)$$

إذ أن :

r : معامل أسي يحدد نوع الانتقال.

B_0 : ثابت يعتمد على طبيعة المادة.

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

إذ يتضح من المعادلة (10-2) أن قيمة (r) هي التي تحدد نوع الانتقال الإلكتروني في أشباه الموصلات، فإذا كانت قيمة ($r = 1/2$) فإن الانتقال يكون مباشراً مسموحاً أما إذا كانت ($r = 3/2$) فإن الانتقال يكون مباشراً ممنوعاً [48].

(2-8-2) الانتقالات غير المباشرة (Indirect Transitions)

وهي الانتقالات التي تحصل عندما تكون قمة حزمة التكافؤ وقعر حزمة التوصيل في منطقة أخرى في فضاء متجه الموجة (k)، أي أن ($\Delta k \neq 0$)، وهذه الانتقالات تحدث من خلال مساعدة الفونون وذلك لحفظ الزخم الناتج عن تغير متجه الموجة للإلكترون. والانتقالات غير المباشرة تقسم على نوعين، عندما تكون الانتقالات بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة من حزمة التوصيل و الموجودة في مناطق مختلفة لفضاء متجه الموجة (k) يسمى هذا الانتقال بالانتقال غير المباشر المسموح. وعندما تكون الانتقالات بين النقاط المجاورة لأعلى وأوطأ نقطة في حزمتي التكافؤ والتوصيل فيسمى بالانتقال غير المباشر الممنوع، وفجوة الطاقة لهذا النوع من الانتقالات يمكن حسابها من المعادلة الآتية [49]:

$$\alpha h\nu = B_1(h\nu - E_g'^{\text{opt}} \pm E_{\text{ph}})^r \dots\dots\dots (11-2)$$

إذ إن :

$E_g'^{\text{opt}}$: فجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر المسموح بوحدة (eV).

B_1 : ثابت يعتمد على نوع المادة.

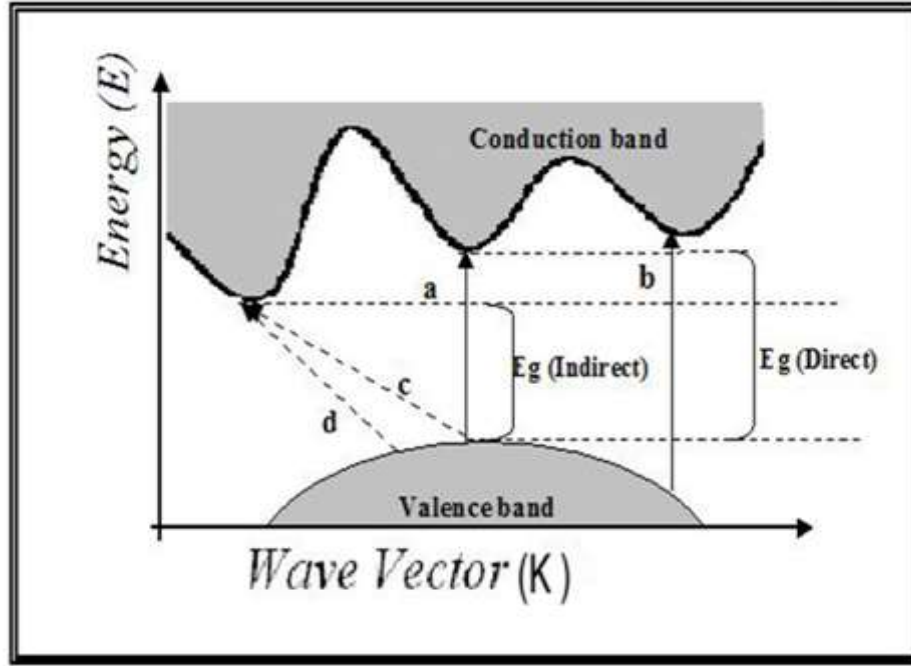
E_p : طاقة الفونون المساعد بوحدة (eV).

الإشارة (-): تعني امتصاص فونون.

الإشارة (+): تعني انبعاث فونون.

r : معامل أسي يحدد نوع الانتقالات.

فإذا كان $(r = 2)$ فتسمى الانتقالات غير المباشرة المسموحة وإذا كان $(r = 3)$ فتسمى الانتقالات غير المباشرة الممنوعة [48]. والشكل (8-2b) يُبين هذه الانتقالات [49].



الشكل (8-2): أنواع الانتقالات الإلكترونية [49]

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

(9-2) الخصائص البصرية (Optical Properties)

إن دراسة الخصائص البصرية لأشباه الموصلات مهمة جداً لأنها تزودنا بمعلومات عدة عن نوعية الانتقالات الإلكترونية التي تحدث في المادة وعن تركيب حزم الطاقة وايضاً تصف الخواص المميزة التي تحدد تفاعل الضوء مع المادة [49].

(1-9-2) تفاعل الضوء مع شبه الموصل

(The Interaction of Light With Semiconductor)

عندما يسقط شعاع من ضوء أحادي اللون عمودياً على سطح شبه موصل فإن جزءاً من هذا الشعاع سينعكس (R) وينفذ الجزء المتبقي (T)، والضوء النافذ جزء منه يمتص داخل شبه الموصل لأن طاقته تكفي لإثارة الإلكترونات وتحويلها إلى مناطق ذات طاقة عالية غير مشغولة، وبما أن هناك عدداً كبيراً من المراتب الفارغة في حزمة التوصيل و عدداً كبيراً من المراتب المشغولة بالإلكترونات في حزمة التكافؤ و يفصل بين هاتين الحزمتين الفجوة الممنوعة

لذلك تكون احتمالية الامتصاص كبيرة جداً عندما تكون طاقة الضوء الساقط أكبر من طاقة الفجوة الممنوعة (E_g) لشبه الموصل [49].

إن نسبة امتصاص الضوء داخل شبه الموصل تتناسب طردياً مع شدة الضوء عند طول موجي معين وذلك يؤدي الى اضمحلال شدة الضوء احادي اللون اسياً عند مروره خلال البلورة ويتم التعبير عن ذلك بعلاقة لا مبرت (Lambert Formula) الآتية [43] :-

$$I_t = I_0 e^{-\alpha t} \dots\dots\dots (12-2)$$

إذ أن :

(α): هي دالة للطول الموجي للإشعاع الساقط وتعرف بمعامل الامتصاص.

(I_0): شدة الضوء الساقط.

(I_t): شدة الضوء بعد أن ينتقل مسافة مقدارها (t) داخل شبه الموصل.

(2- 9 -2) حافة الامتصاص الأساسية (Fundamental Absorption Edge)

إن حافة الامتصاص الأساسية تمثل مقدار الزيادة السريعة الحاصلة بمعدل الامتصاص عندما تكون طاقة الإشعاع الممتصة تساوي فجوة الطاقة تقريباً، إذ تمثل حافة الامتصاص الأساسية أقل فرق في الطاقة بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في حزمة التوصيل في المواد البلورية، أما في أشباه الموصلات احادية التبلور فإن حافة الامتصاص الأساسية تكون حادة (Sharp) و تكون أقل حدة في أشباه الموصلات متعددة التبلور [50].

وإن مناطق الامتصاص تقسم على ثلاثة مناطق وكما موضحة في الشكل (9-2) الذي يبين العلاقة بين معامل الامتصاص (α) وطاقة الفوتون ($h\nu$) [51].

(1-2-9-2) منطقة الامتصاص العالي (High Absorption Region)

قيمة معامل الامتصاص (α) في هذه المنطقة ($\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$)، والشكل (9-2A) يبين منطقة الامتصاص العالي، وتنتج هذه المنطقة عندما تحدث الانتقالات بين المستويات الممتدة في حزمة التكافؤ الى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل، ومن خلالها يمكن التعرف على فجوة الطاقة البصرية الممنوعة ، ويتم التعبير عن معامل الامتصاص (α) في هذه المنطقة من خلال المعادلة الآتية [50]:

$$\alpha h\nu = P(h\nu - E_g)^r \dots\dots\dots (13-2)$$

إذ أن :

P: ثابت يعتمد على طبيعة المادة.

hν: طاقة الفوتون بوحدة (eV).

E_g: فجوة الطاقة البصرية.

r: معامل أُسّي يعتمد على طبيعة الانتقال.

(2-2-9-2) منطقة الامتصاص الأسي

(Exponential Absorption Region)

تتراوح قيمة معامل الامتصاص (α) في هذه المنطقة بين $10^4 < \alpha < 1$ cm⁻¹ وهذه المنطقة موضحة بالشكل (9-2B)، وتحدث الانتقالات الالكترونية في هذه المنطقة من المستويات الموضعية في قمة حزمة التكافؤ الى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل [51]. وفيها تزداد حافة الامتصاص اسياً" بسبب حدوث زيادة تدريجية في الامتصاص تمتد لبضعة الكترون فولت، ويتم التعبير عن معامل الامتصاص (α) في هذه المنطقة بعلاقة اورباخ (Urbach) والمعادلة المستعملة في هذه المنطقة هي [52].

$$\alpha = \alpha_0 e^{h\nu/E_u} \dots\dots\dots (14-2)$$

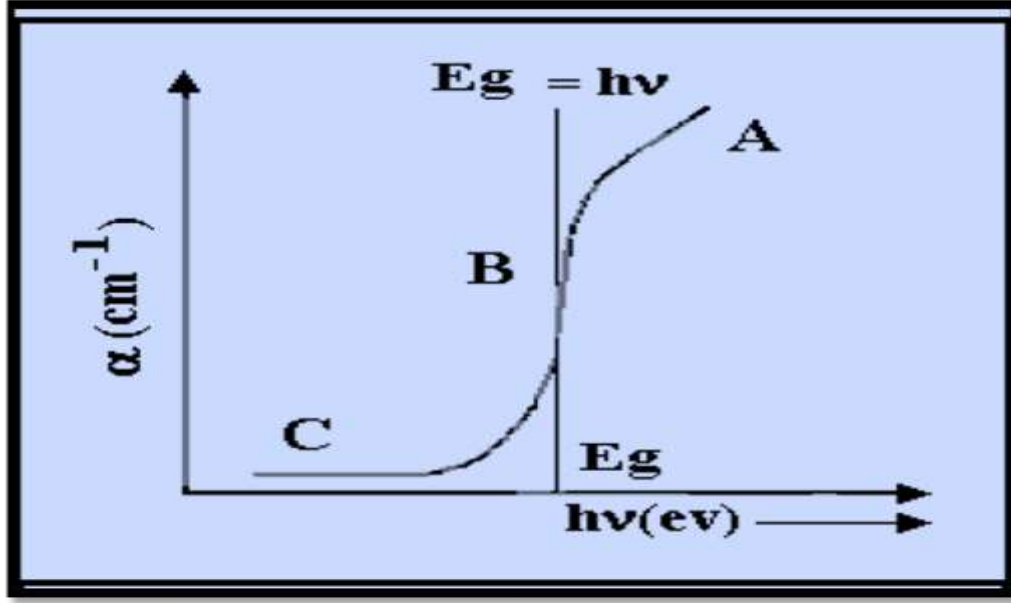
إذ أن :

α₀ : ثابت التناسب.

E_u : عرض الذيل للمستويات الموضعية في منطقة الفجوة البصرية (طاقة ذيل اورباخ) وتكون مساوية إلى مقلوب الميل الناتج من رسم العلاقة البيانية (hν) و (Ln α).

(2-2-9-3) منطقة الامتصاص الواطئ (Low Absorption Region)

يكون معامل الامتصاص (α) في هذه المنطقة صغير جداً" ($\alpha < 1$ cm⁻¹) إذ يكون الامتصاص ضعيفاً، وهذه المنطقة تمثل الانتقالات الالكترونية بين الذيل داخل فجوة الطاقة، وأن منطقة الامتصاص هذه تعتمد على طبيعة المادة من جهة الترسيب. والشكل (9-2C) يوضح منطقة الامتصاص الواطئ [51].



الشكل (2-9): مناطق الامتصاص [51]:

(A) منطقة الامتصاص العالي. (B) منطقة الامتصاص الأسّي. (C) منطقة الامتصاص الواطئ.

(3-9-2) النفاذية (T) (Transmittance)

وهي النسبة بين شدة الاشعاع النافذ من الغشاء (I_t) إلى شدة الاشعاع الساقط (I_o) عليه، وتحسب من العلاقة الآتية [53]:

$$T = I_t / I_o \quad (15-2)$$

وإن النفاذية ترتبط مع الامتصاصية (A) وفق العلاقة الآتية [48]:

$$A = \log(1/T) \quad (16-2)$$

(4-9-2) الامتصاصية (A) (Absorbance)

تعرف الامتصاصية بأنها النسبة بين شدة الاشعاع الممتص (I_A) من قبل الغشاء الى شدة

الاشعاع الساقط على الغشاء (I_o)، ويعبر عنها بالعلاقة الآتية [53]:

$$A = I_A / I_o \quad (17-2)$$

وأن علاقة النفاذية مع الامتصاصية تتمثل بالعلاقة الآتية [48]:

$$T = e^{-2.303A} \quad (18-2)$$

(Reflectance)

(5-9-2) الانعكاسية (R)

إن الانعكاسية تعرف على أنها النسبة بين شدة الاشعاع المنعكس أثناء سقوط حزمة ضوئية ذات طول موجي (λ) معين على سطح ما، إلى شدة الاشعاع الساقط، وأن الانعكاسية ترتبط مع معامل الانكسار وفقاً للعلاقة الآتية [48]:

$$R = \frac{(n_o - 1)^2 + K_o^2}{(n_o + 1)^2 + K_o^2} \dots\dots\dots (19-2)$$

إذ إن:

n_o : تمثل معامل الانكسار الحقيقي. K_o : تمثل معامل الخمود.

وعند $K_o \cong 0$ فإن:

$$R = \frac{(n_o - 1)^2}{(n_o + 1)^2} \dots\dots\dots (20 -2)$$

وفي حالة (n_o) فإن ($R = 1$) عندها يكون شبه الموصل عاكساً كلياً. وترتبط الانعكاسية بالنفاذية والامتصاصية وفق قانون حفظ الطاقة بالعلاقة الآتية [48]:

$$R + A + T = 1 \dots\dots\dots (21-2)$$

(Optical Constants)

(6-9-2) الثوابت البصرية

(Absorption Coefficient)

(1-6-9-2) معامل الامتصاص (α)

هو مقياس لنسبة الخسارة الحاصلة في شدة الضوء للحزمة الضوئية الساقطة مباشرة خلال سمك معين، إذ إن الامتصاص يمثل النقص الحاصل في طاقة الاشعاع الكهرومغناطيسي ويُعطى معامل الامتصاص بوحدات (cm^{-1})، ويعتمد على طاقة الفوتون ($h\nu$) وعلى خواص شبه الموصل بالنسبة لفجوة الطاقة (E_g) [54]، ونوع الانتقالات الإلكترونية التي تحدث بين حزم طاقاته. ومعظم الفوتونات الممتصة (63%) تحدث عند المسافة ($1/\alpha$) وتدعى ($1/\alpha$) عمق الاختراق (Penetration depth) [55]. وعندما تكون طاقة الفوتون الساقط أقل من فجوة الطاقة فإن الفوتون ينفذ وتعطى النفاذية للغشاء بالعلاقة الآتية [53]:

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha t} \dots\dots\dots (22-2)$$

إذ أن :

T : تمثل النفاذية ، R : الانعكاسية ، t : سمك الغشاء.

ويمكن كتابة العلاقة (2- 12) بالصيغة الآتية :

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -\alpha t \dots\dots\dots (23-2)$$

$$\alpha t = 2.303 \log \frac{I_0}{I_t} \dots\dots\dots (24-2)$$

بما أن المقدار $(\log \frac{I_0}{I_t})$ يمثل الامتصاصية (A) فيمكن كتابة المعادلة (24-2) بالصيغة الآتية [56] :

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \dots\dots\dots (25-2)$$

(Refractive Index)

(2-6-9-2) معامل الانكسار (n_0)

يُعرف معامل الانكسار على أنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ إلى سرعته في الوسط، وهو يمثل الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد (N)، ويعبر عن معامل الانكسار بالعلاقة الآتية [49]:

$$n_0 = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (K_0^2 + 1) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \dots\dots\dots (26 -2)$$

ويعبر عن معامل الانكسار المعقد بالعلاقة الآتية :

$$N = \sqrt{\epsilon} \dots\dots\dots (27- 2)$$

إذ إنَّ:

ϵ : ثابت العزل المعقد.

وأن معامل الانكسار المعقد يعتمد على عدة عوامل من أهمها التركيب البلوري ونوع المادة.

وقد تم حساب معامل الانكسار للقواعد الزجاجية المستعملة لترسيب الاغشية الرقيقة، ويُعبر عن معامل انكسار الزجاج بالمعادلة الآتية [57].

$$n_s = 1/T_c + [1/T_c - 1]^{1/2} \dots\dots\dots (28-2)$$

إذ أن:

n_s = معامل انكسار الزجاج.

T_c = نفاذية الزجاج.

(3-6-9-2) معامل الخمود (K_o) (Extinction Coefficient)

يعرف معامل الخمود على أنه كمية الطاقة الممتصة من قبل الكثرونات المادة أي أنه الخمود الحاصل في الموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة، أي الفقد في الطاقة بسبب التفاعل بين الموجة الكهرومغناطيسية وجسيمات المادة وغيرها من العوامل التي تسبب فقدان في طاقة الموجة، وأن معامل الخمود يُمثل الجزء الخيالي من معامل الانكسار، ويتم حساب معامل الخمود من العلاقة الآتية [48] :

$$K_o = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \dots\dots\dots (29-2)$$

إذ أن λ : تمثل الطول الموجي للأشعة الساقطة بوحدة (cm).

(4-6-9-2) ثابت العزل البصري (ϵ)

(Optical Dielectric Constant)

يمثل ثابت العزل قابلية المادة على الاستقطاب، إذ انه يمثل استجابة المادة لترددات مختلفة وبسلوك معقد، ففي الترددات البصرية المتمثلة بالموجات الضوئية فان الاستقطابية الإلكترونية تكون هي السائدة على أنواع الاستقطاب الأخرى، وأن درجة الاستقطاب للمادة لا تعتمد على المجال الكهربائي فقط بل تعتمد على الخصائص الجزيئية للمادة ايضاً، و إنَّ التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط وما ينتج عن ذلك التفاعل من استقطاب لشحنات الوسط يُوصف عادةً بثابت العزل المعقد للوسط ويرمز له بالرمز (ϵ) والذي يعطى بالعلاقة الآتية [58].

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \dots\dots\dots (30-2)$$

إذ إنَّ:

ε : ثابت العزل المعقد. ε_1 : الجزء الحقيقي لثابت العزل. ε_2 : الجزء الخيالي لثابت العزل.
ويرتبط (ε) مع (N) بالعلاقة الآتية:

$$\varepsilon = N^2 \dots\dots\dots (31-2)$$

وعند التعويض عن قيمة كل من (N) و (ε) نحصل على :

$$\varepsilon_1 - i\varepsilon_2 = (n_o - iK_o) \dots\dots\dots (32-2)$$

وأن الجزء الحقيقي والجزء الخيالي لثابت العزل يمكن كتابتهما بالشكل الآتي:

$$\varepsilon_1 = n_o^2 - K_o^2 \dots\dots\dots (33-2)$$

$$\varepsilon_2 = 2 n_o K_o \dots\dots\dots (34-2)$$

ومن العلاقتين (33-2) و(34-2) يمكن حساب ثابت العزل الحقيقي والخيالي على التوالي للأغشية الرقيقة المحضرة.



الفصل الثالث

الجزء العملي

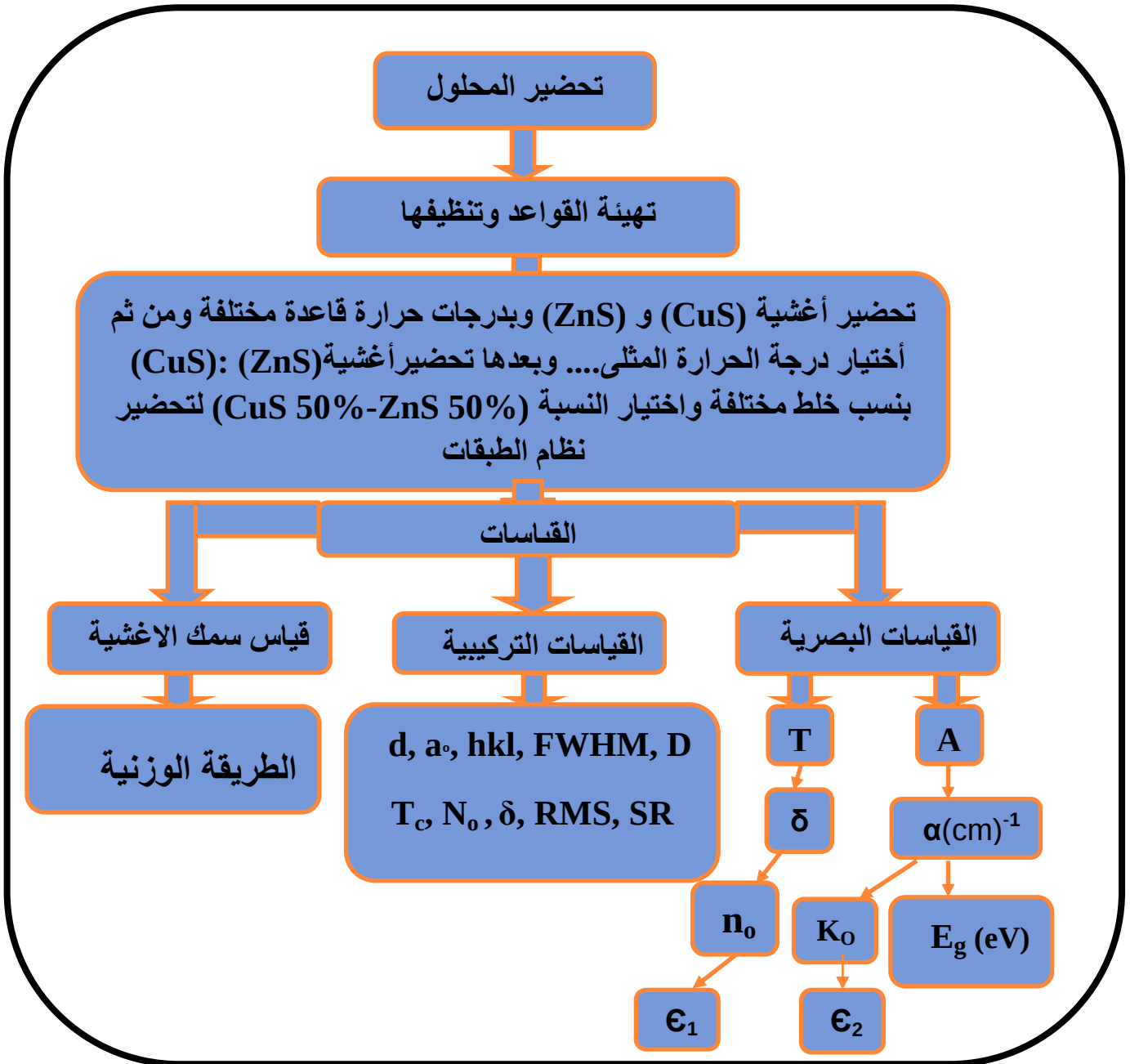
CHAPTER Three ***Experimental Part***



(1-3) مقدمة

(Introduction)

يتضمن هذا الفصل توضيحاً لخطوات العمل المتبعة في تحضير أغشية (CuS) الرقيقة وأغشية (ZnS) الرقيقة وأغشية (ZnS):(CuS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة والأغشية المرسبة على هيئة طبقات المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري (CSP) ووصف الاجهزة المكونة لهذه المنظومة وكذلك يتضمن وصف الاجهزة المستعملة في دراسة الخصائص البصرية والتركيبية، والشكل (1-3) يوضح مخطط للخطوات المتبعة في الجانب العملي لتحضير وفحص الأغشية.



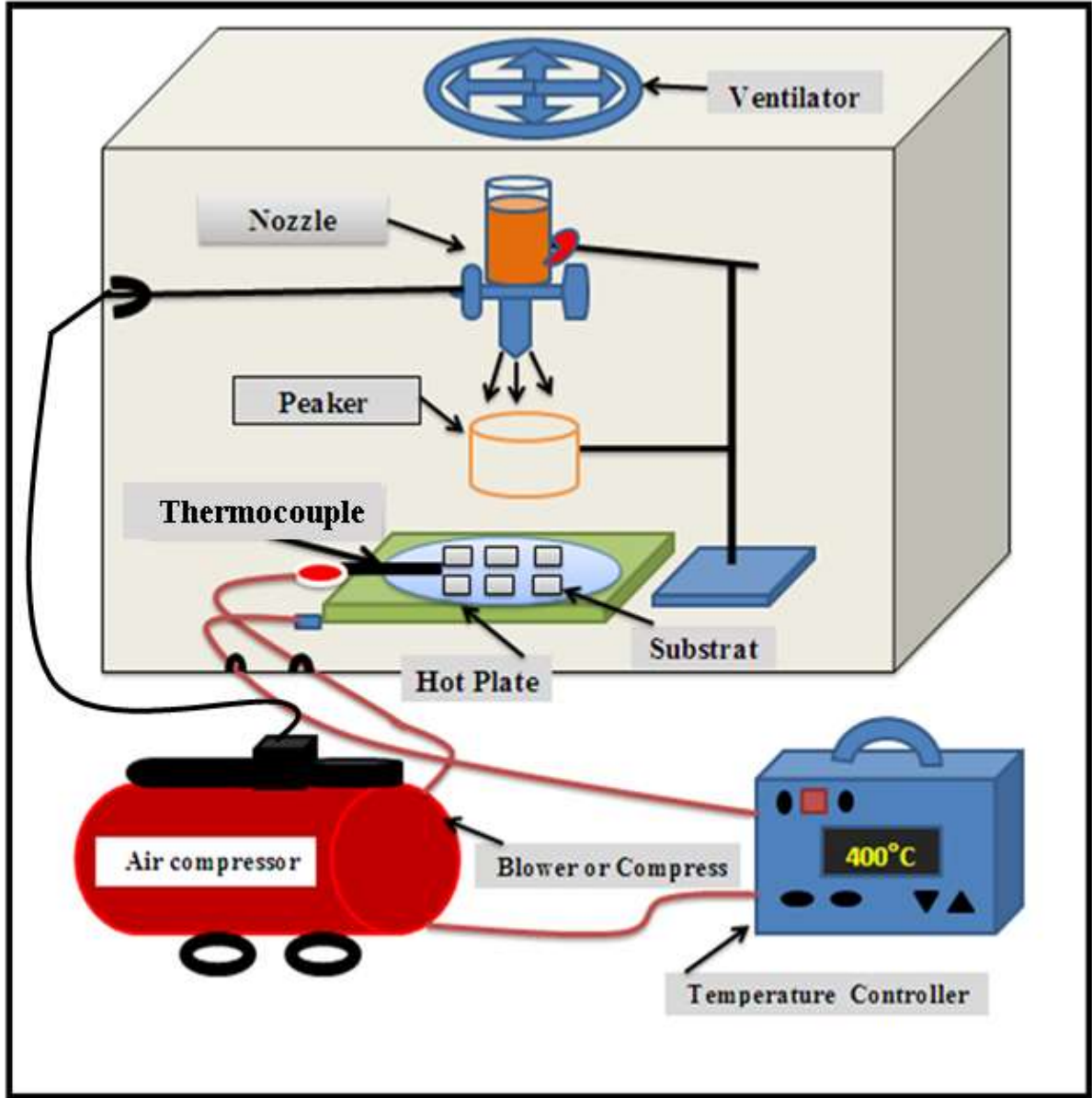
الشكل (1-3): مخطط للخطوات المتبعة في الجزء العملي.

(2-3) منظومة التحلل الكيميائي الحراري

(Chemical Spray Pyrolysis System)

تتكون منظومة التحلل الكيميائي الحراري من أجهزة بسيطة عديدة، والشكل (2-3)

يوضح منظومة التحلل التي تم استعمالها لتحضير الأغشية. وتتكون المنظومة من:

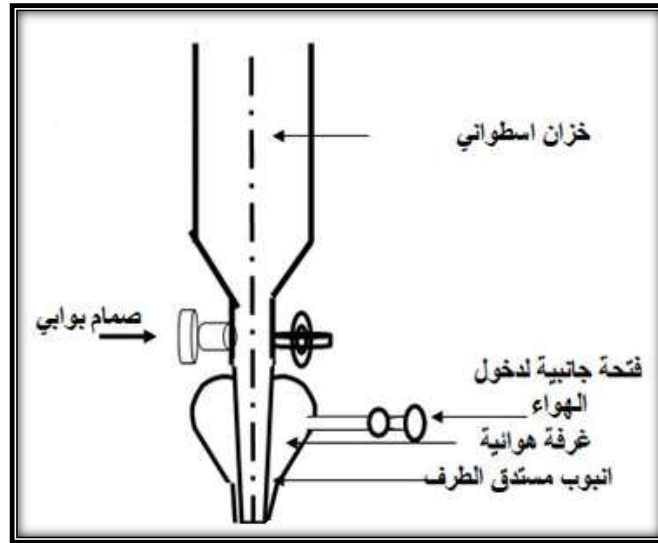


الشكل (2-3): منظومة التحلل الكيميائي الحراري المستخدمة في العمل.

1- جهاز التبريد

(The Spray Nozzle)

يُمثل الجزء الأساس في منظومة التحلل الكيميائي الحراري وهو جهاز مصنوع من الزجاج الاعتيادي ويحتوي على أنبوبة اسطوانية حجمها يكفي لوضع (100ml) من المحلول المراد ترسيبه، ويكون مفتوح من الأعلى بفتحة نصف قطرها (1.5cm)، وارتفاعه (8cm)، وله صمام يمكن من خلاله التحكم بمقدار المحلول النازل إلى أنبوبة شعيرية قطرها (0.1cm) وطولها (6 cm)، وتحاط هذه الأنبوبة بغرفة زجاجية مغلقة من الأعلى لاتصالها بالأنبوبة الشعيرية ومفتوحة من الأسفل، وأن فتحة هذه الغرفة من الأعلى تحيط بفتحة الأنبوبة الشعيرية وتزود هذه الغرفة الهوائية بفتحة جانبية وذلك لدخول الهواء المضغوط إذ يخرج من الفتحة السفلى لها محيطاً بكافة جوانب فتحة الأنبوبة الشعيرية فيمتزج المحلول الخارج مع الهواء المضغوط ويكون على هيئة رذاذ متناهي في الصغر. إن هذا الرذاذ يكون بهيئة مخروط رأسه عند الأنبوبة الشعيرية وقاعدته إلى الأسفل وباتجاه المسخن والمسافة بين القاعدة وفتحة جهاز التبريد في دراستنا الحالية هي (30 ± 1cm) وطول جهاز التبريد الكلي حوالي (20cm) والموضح في الشكل (3-3).



الشكل (3-3): مخطط توضيحي لجهاز التبريد.

2- حامل جهاز التبريد

(Holder of Sprayer Nozzle)

يستعمل الحامل المعدني لتثبيت جهاز التبريد بواسطة ماسك قابل للحركة يمينا ويسارا وصعودا ونزولا بحيث يمكن التحكم بارتفاع جهاز التبريد عن سطح المسخن الكهربائي

الموضوع تحته والتحكم في وضع جهاز التبريد بحيث تكون نهايته السفلى التي يخرج منها المحلول بوضع عمودي على القاعدة المراد ترسيب الغشاء عليها ويتم تثبيت دورق زجاجي مقاوم للحرارة على الحامل وأسفل جهاز التبريد يُستعمل هذا الدورق لجمع السائل المناسب من جهاز التبريد أثناء مدة الانتظار.

(Electrical Heater)

3- المسخن الكهربائي

يستخدم المسخن الكهربائي (المصنوع محلياً) لغرض رفع درجة حرارة القاعدة التي يترسب عليها الغشاء الرقيق الى درجة الحرارة المطلوبة، ويتم ربط المسخن الكهربائي بمجزئ الجهد ويقوم المجزأ بالسيطرة على درجة حرارة القاعدة التي يتم ترسيب الغشاء الرقيق عليها وذلك من خلال التحكم بمقدار الجهد الواصل الى المسخن الكهربائي.

(Air Pump)

4- المضخة الهوائية

تستعمل مضخة الهواء لدفع الهواء المضغوط إلى داخل الغرفة الزجاجية في جهاز التبريد وذلك من خلال الفتحة الجانبية بحيث يخرج تيار الهواء بضغط معين يؤدي إلى سحب المحلول من خزان جهاز التبريد وذلك عن طريق الأنبوبة الشعرية الى سطح القاعدة الساخنة، إذ يتم نزول المحلول على سطح القاعدة بشكل رذاذ دقيق جداً وبسرعة بحيث لا تسبب في برودة مفاجئة للقاعدة وذلك لتلافي حدوث تشوه للغشاء المحضر، وإن لمضخة المستعملة مصنعة محلياً.

(Thermocouple)

5- المزودج الحراري

وهو عبارة عن مجس حراري حساس يتم وضعه على سطح القاعدة يكون متصل بعداد رقمي (Digital) ويستعمل لمعرفة درجة حرارة القاعدة الزجاجية المستعملة لترسيب الغشاء عليها، وإن المزودج الحراري الذي تم استخدامه في هذا العمل هو من نوع ((NiCr-Ni) Temp-Mebgerat) والمجهز من شركة (Leybold) الألمانية.

(Flow meter)

6- مقياس التدفق

هو جهاز أمريكي الصنع مجهز من شركة (Dwyer) الأمريكية يستعمل لقياس نسبة تدفق الهواء إلى داخل جهاز التبريد إذ انه مجهز بصمام يمكن من خلاله التحكم بنسبة التدفق ويتكون من ثلاثة أجزاء أساسية هي أنبوب مدبب وكرة عائمة في داخل الأنبوب ترتفع عند دخول الهواء، وعندما ترتفع الكرة سوف تسمح للهواء بالدخول بين الكرة وجدار الأنبوب وتبقى

في موضعها وذلك بسبب تأثير وزن المائع أو الهواء على وزنها الذي من خلاله يمكن قياس نسبة التدفق، والشكل (3-4) يوضح صورة لمقياس تدفق الهواء.



الشكل (3-4): صورة لمقياس تدفق الهواء.

(3-3) تحضير الأغشية الرقيقة (Preparation of Thin Films)

(3-3-1) تنظيف قواعد الترسيب (Cleaning Substrates Deposition)

تم استعمال قواعد من الزجاج الاعتيادي (Soda lime glass) ذات سُمك (0.1 cm)، وتمر عملية تنظيف القواعد الزجاجية بمراحل متعددة لكي يضمن تنظيفها بشكل جيد لما لها من اثرٍ بالغ الأهمية في تركيب مادة الغشاء الرقيق المحضر، لأنّ وجود الشوائب على سطح القواعد الزجاجية يؤثر بخواص الأغشية التي يتم تحضيرها، وهذه المراحل هي:

- ❖ يتم تقطيع الشرائح الزجاجية إلى مربعات صغيرة ذات حجم يقارب $(2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2)$.
- ❖ يتم غسل القواعد الزجاجية بصورة جيدة بالماء الجاري للتخلص من أية عوالق ناتجة عن العوامل الجوية.

- ❖ توضع القواعد الزجاجية في دورق زجاجي (Beaker) يحتوي على الأسيتون ذي نقاوة (99.99%) ويوضع الدورق الزجاجي في حمام الموجات فوق الصوتية (Ultrasonic Path) المجهز من شركة (Wise Clean) الإنكليزية لمدة (10min) لضمان إزالة أي اثار دهنية أو عوالق متبقية على سطح القواعد الزجاجية.

❖ يتم مسك القواعد الزجاجية بملقط خاص وتغمر في دورق زجاجي (Beaker) يحتوي على ماء مقطر ثم يوضع الدورق في حمام الموجات فوق الصوتية وذلك للتخلص من بقايا الأسيتون.

❖ تجفف القواعد باستعمال قطعة نسيج خاصة بتنظيف الشرائح الزجاجية التي لا تترك أي شوائب على سطح القواعد.

❖ يتم وزن كل قاعدة باستعمال ميزان الكتروني حساس من نوع (Mettler AE-160) وحساسيته $(10^{-4}g)$ ، وتوضع كل قاعدة في الحافظة الخاصة بها .

(2-3-3) تحضير المحاليل المستخدمة في تحضير أغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة:

(Preparation of The Solutions Used in The Preparation of (CuS):(ZnS)Thin Films)

(1-2-3-3) تحضير المحلول المستعمل في تحضير اغشية (CuS) الرقيقة:

لتحضير المحاليل المستخدمة في تحضير أغشية كبريتيد النحاس (CuS) الرقيقة تم استعمال مادة أسيتات النحاس المائية $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ وهي مادة بشكل مسحوق سريعة الذوبان بالماء ذات لون أزرق ووزن جزيئي (199.65 g/mol) ونقاوة (99%) والمادة مجهزة من شركة (Alpha Chemika) الهندية، وكذلك استعمال مادة الثيوريا $(CS(NH_2)_2)$ وهي مادة بشكل مسحوق ذات لون أبيض سريعة الذوبان في الماء ذات وزن جزيئي (76.12 g/mol) ونقاوة (98%) والمادة مجهزة من شركة (Central Draug House) الهندية .

حُضر المحلول الأول بدرجة حرارة الغرفة و بتركيز $(0.1M)$ وذلك بإذابة $(0.9982g)$ من مادة أسيتات النحاس المائية في $(50ml)$ من الماء المقطر، في حين تم تحضير المحلول الثاني بدرجة حرارة الغرفة و بتركيز $(0.1M)$ وذلك بإذابة $(0.3806g)$ من مادة الثيوريا في $(50ml)$ من الماء المقطر أيضاً. وللحصول على الوزن المراد إذابته ضمن العيارات السابقة أُسْتُعْمِلَت العلاقة الآتية [10]:

$$M_0 = (W_t / M_t) \cdot (1000/V) \dots\dots\dots (1-3)$$

إذ إن :-

M_0 : التركيز المولاري (mol/l) .

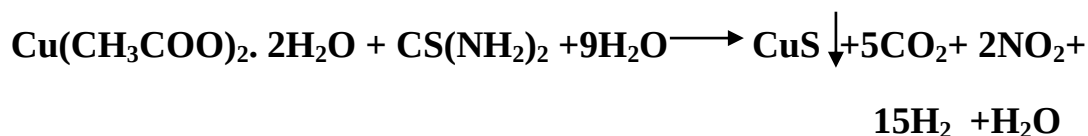
W_t : الوزن المطلوب إذابته (g).

M_{wt} : الوزن الجزيئي للمادة (g/mol).

V : حجم الماء المقطر الذي تمت فيه الإذابة (ml).

ولضمان الذوبان التام للمحاليل يستخدم خلاط مغناطيسي (Magnetic Stirrer) وتترك المحاليل (10min) على الخلاط المغناطيسي إلى أن يتم الحصول على محاليل متجانسة وخالية من أي شوائب أو عوالق.

وبعد ذلك يتم أخذ نسبة حجمية متساوية (1:1) من كلا المحلولين ومزجهما، ولضمان الذوبان التام للمحلول الناتج يوضع هذا المحلول على خلاط مغناطيسي لمدة (10min) إلى أن يتم الحصول على محلول متجانس. وبعد ترسيب المحلول على القواعد الزجاجية وبفعل عملية التحلل الكيميائي نحصل على أغشية (CuS) الرقيقة وفق المعادلة الكيميائية الاتية [20]:

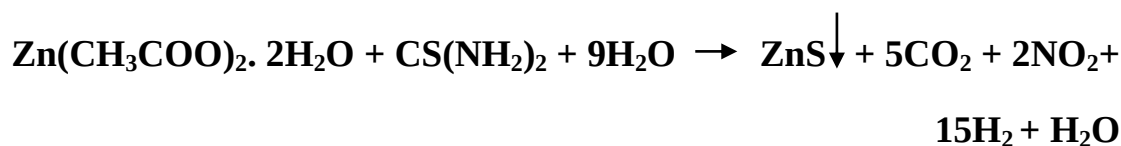


(2-2-3-3) تحضير المحلول المستعمل في تحضير أغشية (ZnS) الرقيقة:

لتحضير المحاليل المستعملة في تحضير أغشية كبريتيد الخارصين (ZnS) الرقيقة تم استعمال مادة أسيتات الخارصين المائية $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، وهي مادة بشكل مسحوق ذات لون أبيض تذوب سريعاً في الماء، وذات وزن جزيئي (219.49g/mol) ونقاوة (99.9%) والمادة مجهزة من شركة (Scharlau) الأسبانية، ومادة الثيوريا المستعملة سابقاً. حُضر المحلول الأول بدرجة حرارة الغرفة و بتركيز (0.1M) وذلك بإذابة (1.09745g) من مادة أسيتات الخارصين المائية في (50ml) من الماء المقطر، في حين تم تحضير المحلول الثاني بتركيز (0.1M) بالطريقة السابقة نفسها. وللحصول على الوزن المراد إذابته ضمن العيارات السابقة استُعملت العلاقة السابقة نفسها.

وتم خلط المحاليل بالطريقة السابقة نفسها للحصول على محاليل متجانسة، وبعد ذلك يتم أخذ نسبة حجمية متساوية (1:1) من كلا المحلولين ومزجهما ولضمان الذوبان التام للمحلول الناتج يوضع هذا المحلول على خلاط مغناطيسي لمدة (10 min) إلى أن يتم الحصول على محلول متجانس. وبعد ترسيب المحلول على القواعد الزجاجية وبفعل عملية التحلل الكيميائي

نحصل على أغشية (ZnS) الرقيقة وفق المعادلة الكيميائية الآتية :



وقد تم تحضير المحلول المستعمل لتحضير أغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة وبدرجة حرارة قاعدة 400°C وذلك بخلط نسب حجمية مختلفة من محلول أغشية (CuS) الرقيقة ومحلول أغشية (ZnS) الرقيقة ويتم خلطها بالطريقة السابقة نفسها، والجدول (1-3) يبين النسب الحجمية التي تم أستعمالها لتحضير الأغشية.

الجدول (1-3): نسب الخلط المستعملة في تحضير أغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة.

محلول (ZnS)	محلول (CuS)
90%	10%
70%	30%
50%	50%
30%	70%
10%	90%

وتم اختيار النسبة (CuS 50%- ZnS 50%) لتحضير أغشية (CuS):(ZnS) على هيئة طبقات وبدرجة حرارة قاعدة 400°C ، وتم تحضير المحاليل للمادتين بالطريقة السابقة نفسها. ولتحضير الغشاء (CuS/ZnS) رسبت طبقة من الغشاء (ZnS) على القواعد الزجاجية بعد ذلك رسبت طبقة من الغشاء (CuS) على الغشاء المرسب، وبالعكس عملية ترسيب الأغشية نحصل على الغشاء (ZnS)/(CuS)، وأن المجموع الكلي للسمك ضمن المدى (300-350) nm.

(3-4) العوامل المؤثرة في تحضير الأغشية الرقيقة:

(Factors Affecting on the Preparation of Thin Films)

إن أهم العوامل المؤثرة في تحضير الأغشية الرقيقة هي :

1- درجة حرارة القاعدة (Substrate Temperature)

إن درجة حرارة القاعدة تعد من العوامل المهمة التي لها تأثير كبير في تجانس الأغشية الرقيقة المحضرة وأيضاً في تماسكها، إذ وجد أن انخفاض أو ارتفاع درجة حرارة القاعدة التي يُرسب الغشاء الرقيق عليها يؤثر كثيراً في طبيعة التفاعل الكيميائي للمادة والذي يستمد حرارته منها وبالتالي فإنه يؤثر على طبيعة المادة الناتجة، لذلك تم دراسة تأثير درجة حرارة القاعدة لثلاث درجات حرارية مختلفة وهي (300,350,400°C)، وتم الحصول على أغشية رقيقة متجانسة وذات تلاصق جيد مع سطح القاعدة.

2- موقع القاعدة (Substrate Position)

عند اختيارنا لموقع القواعد الزجاجية التي تُرسب عليها الأغشية الرقيقة على سطح السخان يجب أن تكون درجة حرارة المساحة المخصصة لوضع القواعد الزجاجية متساوية في جميع أجزائها.

3- معدل التريز (Rate of Spray)

وهو يُمثل معدل التريز لحجم معين من محلول المادة في الدقيقة الواحدة إذ إنه يؤثر على تجانس الغشاء، ويتم التحكم بمعدل التريز من خلال الصمام الموجود في الجهاز ولقد وجد بأن أفضل معدل للتريز في الدقيقة هو (5ml/min).

4- زمن التريز (Time of Spray)

لتحضير الأغشية الرقيقة المطلوبة في هذه الدراسة تم تحديد مدة التريز بـ (10s) بعدها يكون توقف في التريز ولمدة (2min) ثم تعاد العملية مرة أخرى، إذ لا يمكن التريز على القواعد الزجاجية دفعة واحدة وذلك تجنباً لبرودتها وتكسرها. ويُعاد التريز بعد (2min) حتى تستعيد القاعدة الزجاجية حرارتها المطلوبة ومن ثم نضمن حصول نماء بلوري للمادة المرسبة على القاعدة، وتُعاد هذه العملية لمرات متعددة للحصول على الغشاء الرقيق المطلوب.

5- ضغط الهواء (Air Pressure)

يتم تثبيت ضغط الهواء في جهاز التريز عند تحضير جميع الأغشية الرقيقة لكي يخرج المحلول من الأنبوبة الشعرية على هيئة رذاذ دقيق حتى لا يتسبب في برودة القاعدة الزجاجية

وتكسرها وللحصول على غشاء رقيق متجانس للمادة المحضرة، كان ضغط الهواء المستخدم في هذه الدراسة (1.5 bar).

6- المسافة العمودية (Vertical Distance)

إن المسافة العمودية نقصد بها المسافة من نهاية الأنبوبة الشعرية إلى سطح القاعدة الزجاجية التي يتم ترسيب الأغشية الرقيقة عليها، وقد حصلنا على أفضل أغشية رقيقة متجانسة عند ارتفاع مسافة (30 ± 1) cm وأن زيادة هذه المسافة تؤدي إلى تطاير رذاذ المحلول بعيداً عن سطح القاعدة الزجاجية، وأن تقليل هذه المسافة تؤدي إلى تجمع رذاذ المحلول في بقعه واحدة وبالتالي يؤثر على تجانس الأغشية المحضرة.

(5-3) ترسيب الأغشية الرقيقة (Thin Films Deposition)

نضع القواعد الزجاجية على المسخن الكهربائي في المنتصف تقريباً أسفل جهاز التريز بعد أن يتم التأكد من أن المحلول يسقط بصورة عمودية على جميع أجزاء القواعد الزجاجية الموضوعة، ونضع ورق زجاجي مقاوم للحرارة أسفل جهاز التريز لجمع المحلول النازل بعد انتهاء عملية الرش ومنع سقوطه على القواعد الزجاجية بشكل قطرات كبيرة مما يؤدي إلى تكسر القواعد الزجاجية أو تشوه الغشاء، بعد ذلك نفتح مضخة الهواء ونحرك الدورق الزجاجي الموجود تحت جهاز التريز جانباً وعندها تبدأ عملية الترسيب يرافقها ضبط لزمان التريز باستعمال ساعة توقيت، إذ يتم فتح صمام نزول المحلول في جهاز التريز والتحكم بكمية المحلول المناسب منه إذ يُرذذ المحلول لمدة (10s) وتعقبها فترة توقف لمدة (2min) إلى أن تصل درجة حرارة القاعدة إلى الدرجة الحرارية المطلوبة ثم تستأنف عملية التريز مرات عديدة إلى أن يتم الحصول على السمك المطلوب وأيضا نقوم بتحريك القواعد الزجاجية أثناء عملية التريز للحصول على أفضل تجانس للأغشية الرقيقة المحضرة وبعد اكمال عملية التريز نقوم بإغلاق المسخن الكهربائي وننتظر القواعد الزجاجية التي رُسبت عليها الأغشية الرقيقة حتى تصل إلى درجة حرارة الغرفة وذلك للسماح للأغشية الرقيقة المحضرة بإكمال النماء البلوري والحفاظ على القواعد الزجاجية من التكسر بسبب اختلاف درجات الحرارة.

(3-6) قياس سُمك الأغشية الرقيقة

(Thin Films Thickness Measurement)

إن سمك الغشاء المحضر هو أحد العوامل المهمة التي تؤثر في تحديد الخصائص الفيزيائية للغشاء وهناك طرائق عدة لقياس السمك وفي دراستنا هذه تم استعمال الطريقة الوزنية

(Gravimetric Method) في قياسه، وتتم هذه الطريقة بوزن القواعد الزجاجية وهي نظيفة باستعمال ميزان الكتروني حساس من نوع (Mettler AE-160) وحساسيته (10^{-4} g)، وتم حساب سمك الغشاء من العلاقة الآتية [1]:

$$t = \frac{\Delta W}{\rho A} \dots\dots\dots (2-3)$$

إذ أن:

ΔW : تمثل التغير بالوزن وهو كتلة مادة الغشاء المترسبة ويساوي ($W_2 - W_1$) وأن W_1 قيمة الوزن الاول للزجاجة قبل عملية الترسيب و W_2 هو الوزن الثاني للزجاجة بعد عملية الترسيب.
A: مساحة الغشاء (cm^2).

ρ : كثافة مادة الغشاء (g/cm^3).

أما في حالة الأغشية المحضرة بنسب خلط مختلفة فإن (ρ_{total}) تمثل كثافة المواد الداخلة في تركيب الغشاء المحضر، والعلاقة الآتية تبين طريقة حساب الكثافة الكلية:
الكثافة الكلية (ρ_{total}) = كثافة مادة (CuS) $\times$ نسبتها في المحلول + كثافة مادة (ZnS) $\times$ نسبتها في المحلول.

(7-3) القياسات التركيبية (Structural Measurements)

من أجل معرفة طبيعة التركيب البلوري للأغشية الرقيقة المحضرة اشتملت القياسات التركيبية على ما يأتي:

(1-7-3) قياسات حيود الأشعة السينية

(X-Ray Diffraction Measurements)

لدراسة أنماط حيود الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المحضرة في دراستنا الحالية، تم استعمال جهاز حيود الأشعة السينية ذو المواصفات الآتية:

TYPE: Bruker D8 Advance, Germany

Target :CuK α Line

Wavelength $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$

Speed: 8 deg/min

Sampling Pitch : 0.02 deg

Prcset Time = 0.155

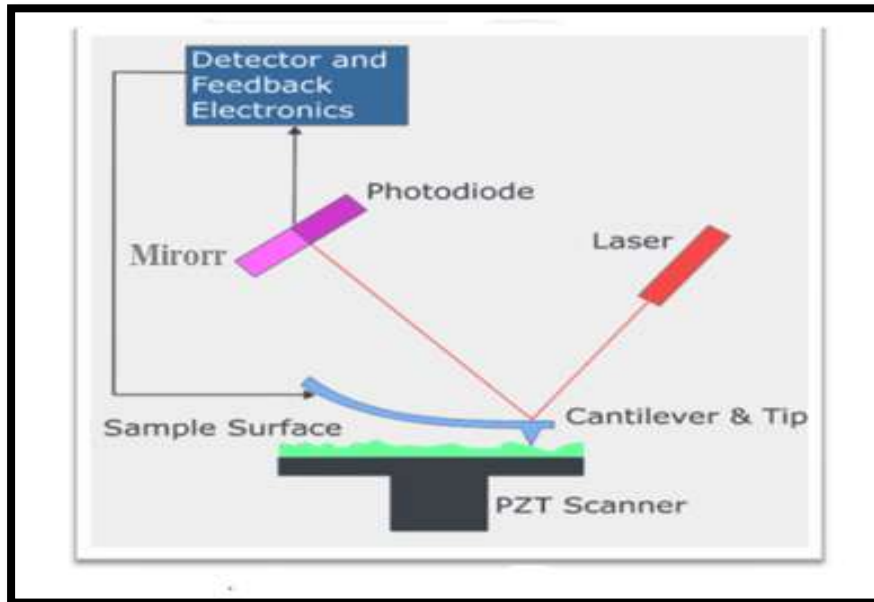
(3-7-2) قياسات مجهر القوة الذرية

(Atomic Force Microscope (AFM) Measurements)

إن مجهر القوة الذرية (Atomic Force microscope) (AFM) هو عبارة عن جهاز يستعمل لمعرفة ورسم طبوغرافية السطوح ذات الأبعاد المايكروية والنانوية، ويمتلك قدرة تحليل تصل الى أجزاء من النانومتر إذ إنه يفوق قدرة تكبير المجهر الالكتروني بأكثر من (1000 مرة)، وقد تم اختراع هذا المجهر من قبل العالمين (Quate و Gerber) في عام (1968)، إذ يتألف هذا الجهاز من ذراع (Cantilever) ويتميز هذا الذراع بمرونته العالية وفي نهايته المجس (Probe) ويمثل الجزء المتصل بطرف الذراع والمكون من رأس حاد يعرف هذا الرأس ب (Tip) والذي يمثل الجزء الادق في المجس والمسؤول عن فحص أسطح العينات، وأيضاً يحتوي الجهاز على وحدة المسح ثلاثية الاتجاهات (Piezo-electric xyz scan driver) إذ تقوم هذه الوحدة بتحريك سطح العينة تحت المجس في جميع الاتجاهات وذلك يُمكن المجس من مسح سطح العينة في جميع الاتجاهات، إذ إنه عندما يقترب رأس المجس من سطح العينة تتولد قوة وهذه القوة تؤدي الى انحراف الذراع وأن هذا الانحراف يخضع الى قانون هوك، وأن القوة المتبادلة قد تكون من نوع قوة ميكانيكية أو قوة فاندرفالز أو غيرها من انواع القوى، وتبعاً الى نوعية مكونات سطح العينة وتضاريس سطحها تتغير قوة التفاعل المتولدة بين سطح العينة ورأس المجس والتي بدورها تغير من انحراف الذراع، إن هذا التغير يتم رصده بواسطة شعاع ليزر دقيق وهذا الشعاع ينعكس من قمة الذراع وذلك لتسجيل التغير في حركة الشعاع باستعمال كاشف ضوئي حساس جداً (Sensitive Photo-Detector) إذ يتم معالجة الاشارات المرسلّة من الكاشف الضوئي في وحدة المعالجة المركزية وذلك لإنتاج صورة ثلاثية الأبعاد لسطح العينة وأيضاً يزودنا مجهر القوة الذرية بمعلومات في غاية الدقة عن خشونة سطح العينة ومعدلها (RMS) (Root Mean Square) [5, 59]. وفي دراستنا الحالية تم استعمال مجهر من النوع (SPM-AA3000, , Angstrom, Advanced Inc, USA). والشكلان (3-5) و (3-6) يوضحان شكل الجهاز و رسم تخطيطي لعملية المسح المجهري باستعمال جهاز مجهر القوة الذرية على التوالي .



الشكل (3-5): جهاز مجهر القوة الذرية.



الشكل (3-6): رسم تخطيطي لعملية المسح المجهرية باستعمال جهاز
مجهر القوة الذرية [60].

(3-7-3) قياسات المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال

(Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) Measurements)

تستخدم تقنية (FESEM) على نطاق واسع للحصول على الخصائص الطبوغرافية،

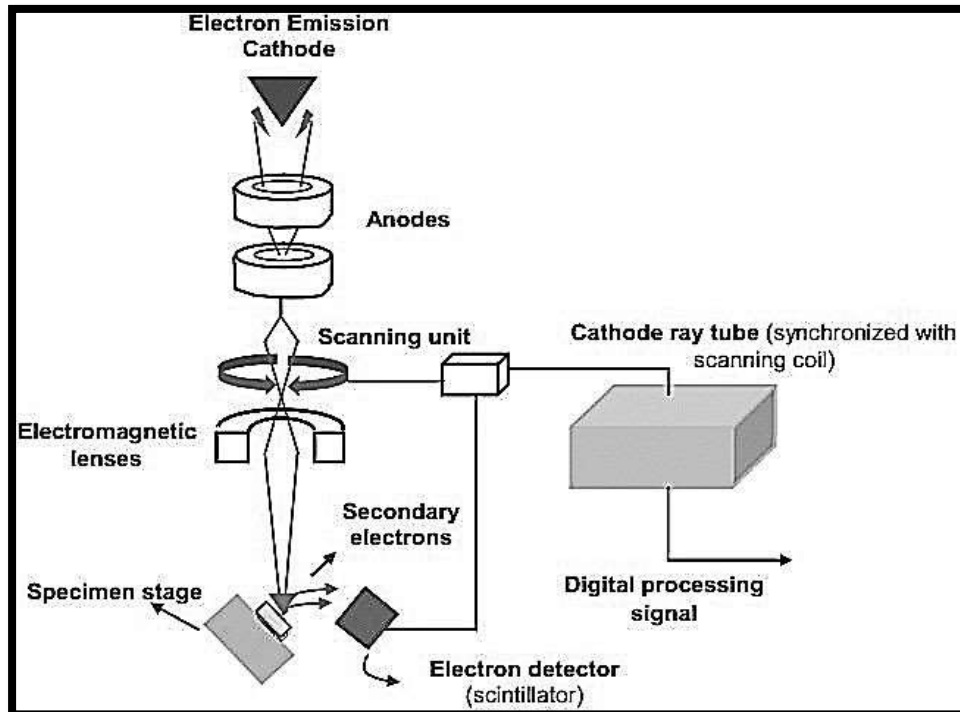
كمورفولوجيا (تضاريس) السطح، والكشف عن مواقع العيوب، فضلا عن معرفة شكل وكثافة الجسيمات. في جهاز FESEM، يتم تحرير الإلكترونات من المصدر وتعمل في مجال كهربائي بالتدرج داخل انبوبة تفريغ عالي يتراوح بين $(10^{-10}-10^{-4})$ torr، وهذه الحزمة المعجلة من الإلكترونات تمتلك مجموعة طاقات من بضعة مئات من الإلكترون فولت إلى عشرات من الكيلو إلكترون فولت، وتسمى بالإلكترونات الأولية، وترتكز على مساعدة العدسة الكهرومغناطيسية لإنتاج شعاع المسح الضوئي الضيق الذي يقصف الجسم، إذ يتم مسح سطح العينة على كامل مساحتها وتتبعث الإلكترونات الثانوية من كل النقاط على الجسم، إذ يتم الكشف عنها لإصدار إشارة إلكترونية، والإشارات التي يتم الحصول عليها تنقل معلومات عن مورفولوجيا سطح العينة، وبعض من هذه الإلكترونات تعاني من استطارة مرنة مع مجال النواة في حين أن بعض الإلكترونات تعاني من استطارة غير مرنة مع إلكترونات ذرات الهدف لتعطي إلكترونات ثانوية أو إلكترونات لولبية [61].

تستخدم الإلكترونات الثانوية التي يتم الكشف عنها بواسطة الكاشف كل موقع من حزمة الإلكترون الساقط لتكوين صورة، وتضخم الإشارة التي يتم جمعها ويتم تحليلها لتشكيل صورة متزامنة على أنبوب أشعة الكاثود، وأخيرا "تستخدم كاميرا لالتقاط الصورة. ويحدد كل من تيار الحزمة وحجم البقعة النهائي عمق ودقة الصورة على التوالي، وتتفاعل الإلكترونات مع العينة من بضعة نانومترات إلى عدة مايكروترات من سطح العينة اعتمادا" على معلمات الحزمة ونوع العينة [62]. ويتميز جهاز FESEM بالمزايا الآتية:

- 1- يعطي صورة "أكثر وضوحا" وأقل تشوها" وبدقة عالية مقارنة مع (SEM)، ويمتلك قدرة تحليل تصل الى أجزاء من النانومتر إذ إنه يفوق قدرة تكبير المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) بأكثر من (3-6) مرات .
 - 2- يقلل من اختراق الإلكترونات ذات الطاقة الحركية الواطئة لتقتصر على اختراق سطح المادة.
 - 3- يمكن الحصول على صور ذات جودة عالية ومنخفضة الجهد مع شحن كهربائي ضئيل للنماذج أو العينات.
- وفي دراستنا الحالية تم استعمال جهاز المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال من النوع (MIRA3, Model-TE-SCAN) والموضح في الشكل (3-7)، والشكل (3-8) يوضح شكل تخطيطي لجهاز المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال.



الشكل (3-7): جهاز المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال.



الشكل (3-8): رسم تخطيطي لجهاز المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال [62].

(Optical Measurements)

(8-3) القياسات البصرية

تم قياس طيفي النفاذية (Transmittance) والامتصاصية (Absorbance) باستعمال مطياف (UV-Visible 1800 Spectrophotometer) المجهز من شركة (Shimadzu) اليابانية و الموجود في جامعة ديالى كلية العلوم قسم الفيزياء و المبين في الشكل (9-3)، إذ تم إجراء القياسات البصرية للأغشية المحضرة كلها وبمدى الأطوال الموجية (300-900) nm، وتم استعمال برنامج (Origin 8.5) في رسم وحساب قيم فجوات الطاقة ومعامل الامتصاص ومعامل الانكسار ومعامل الخمود وثابت العزل الكهربائي بجزئية الحقيقي والخيالي.



الشكل (9-3): صورة مطياف (UV-Visible 1800).

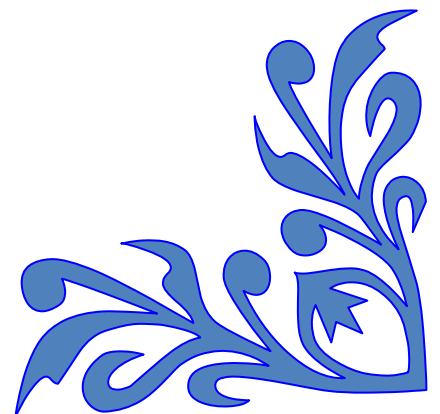


الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

CHAPTER FOUR

Results and Discussion



(1-4) المقدمة

(Introduction)

إن هذا الفصل يتضمن عرض نتائج الفحوصات التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة كافة ذات السمك nm (300-350) المرسبة على قواعد زجاجية بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، ودراسة تأثير تغير درجة حرارة القاعدة °C (300,350, 400) على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (CuS) الرقيقة وأغشية (ZnS) الرقيقة، فضلاً عن دراسة تأثير نسب الخلط على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة وكذلك دراسة تأثير عكس الطبقات على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المرسبة على هيئة طبقات وتحليلها ومناقشتها. والجدول (1-4) يوضح رموز الأغشية وتفاصيل التحضير لكل غشاء.

الجدول (1-4): يوضح رموز الأغشية وتفاصيل التحضير لكل غشاء.

Code	Sample	T(°C)
C1	CuS	300
C2	CuS	350
C3	CuS	400
Z1	ZnS	300
Z2	ZnS	350
Z3	ZnS	400
CZ1	CuS 90%-ZnS 10%	400
CZ2	CuS 70%- ZnS 30%	400
CZ3	CuS 50%-ZnS 50%	400
CZ4	CuS 30%-ZnS 70%	400
CZ5	CuS 10%-ZnS 90%	400
C/Z	CuS/ZnS	400
Z/C	ZnS/CuS	400

(2-4) القياسات التركيبية (Structural Measurements)

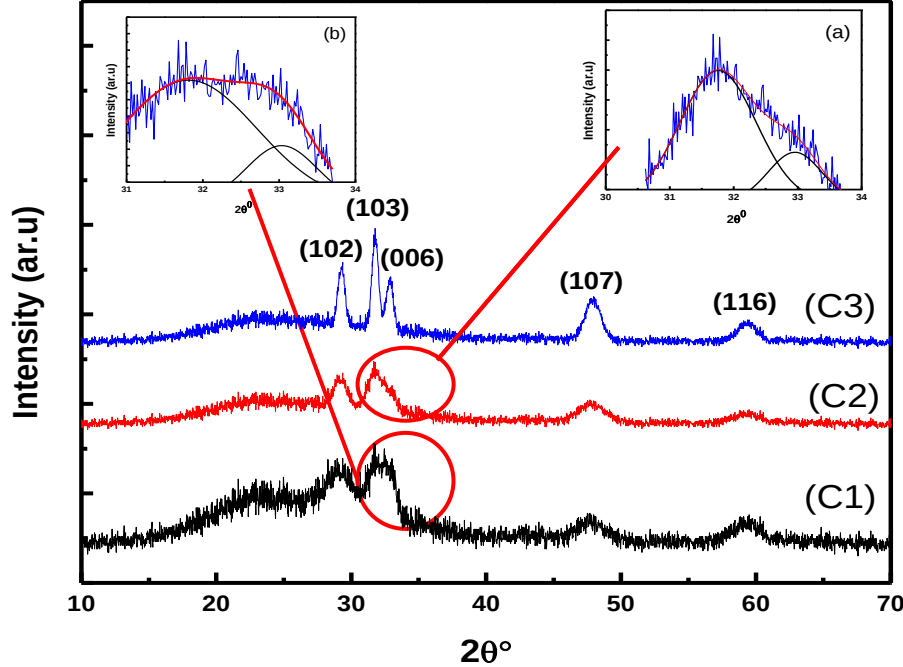
تمت دراسة الخصائص التركيبية لأغشية (CuS) الرقيقة وأغشية (ZnS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة °C (300-350-400) وكذلك دراسة الخصائص التركيبية لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة ولأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المرسبة على هيئة طبقات كما موضح في الجدول (4-1)، وذلك من خلال استعمال تقنية حيود الأشعة السينية (X-Ray Diffraction)، ودراسة طوبوغرافية سطوح المواد المرسبة باستعمال مجهر القوة الذرية (AFM) والمجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال (FESEM).

(1-2-4) نتائج فحوصات حيود الأشعة السينية

(Results of X-Ray Diffraction (XRD) Tests)

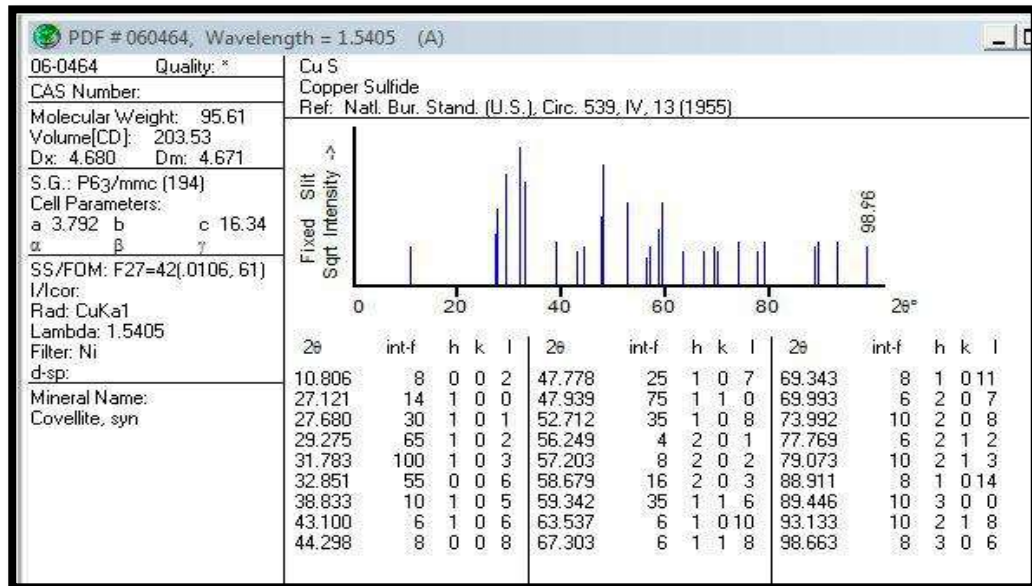
أظهرت نتائج التشخيص بتقنية حيود الأشعة السينية لأغشية (CuS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة أنها ذات تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline) ومن النوع السداسي (Covellite – Hexagonal) وبالاتجاه السائد للنمو (103)، والشكل (4-1) يُبين أنماط حيود الأشعة السينية لهذه الأغشية، ومن الشكل نلاحظ أن القمة المقابلة للمستوي (006) والتابعة للغشائين (C1) و (C2) غير واضحة بسبب تداخلها مع القمة المجاورة لها والمقابلة للمستوي (103) لذلك تم فصلهما باستخدام برنامج (Origin 8.5) وقد تم تعيينها إذ إنها عند الزاوية (°32.8)، ومن خلال تحليل هذه الانماط تم معرفة مواقع القمم للغشاء (C1) عند الزوايا (°29.28, 31.8, 32.8, 47.8, 59.4) والمقابلة للمستويات (116), (107), (006), (103), (102) على التوالي، ونلاحظ ظهور مواقع القمم للغشاء (C2) عند الزوايا (°29.28, 31.784, 32.8, 47.8, 59.4) والمقابلة للمستويات أعلاه، وكذلك نلاحظ ظهور مواقع القمم للغشاء (C3) عند الزوايا (°29.28, 31.784, 32.84, 47.82, 59.333) والمقابلة للمستويات أعلاه وهذا يتفق مع نتائج الدراسة [20]، وعند مقارنة مواقع القمم مع البطاقة القياسية (ICDD) لمادة (CuS) المرقمة (06-0464) كما موضح بالشكل (4-2)، نجد أنها متقاربة إلى حد ما وكما موضح بالجدول (4-2). ونلاحظ زحف القمم لأغشية (CuS) بارتفاع درجة الحرارة، وأيضاً نلاحظ أن شدة القمم لهذه الأغشية تزداد فضلاً عن نقص عرض

المنحني لمنتصف القمة العظمى (FWHM) مع زيادة درجة حرارة القاعدة، وهذا يؤكد أن نسبة التبلور قد ازدادت إذ إن زيادة ارتفاع القمم دليل على زيادة التبلور وتقليل العيوب البلورية [21].



الشكل (1-4): أنماط حيود الأشعة السينية لأغشية (CuS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.

(a) يوضح فصل القمم للأغشاء C2. (b) يوضح فصل القمم للأغشاء C1.

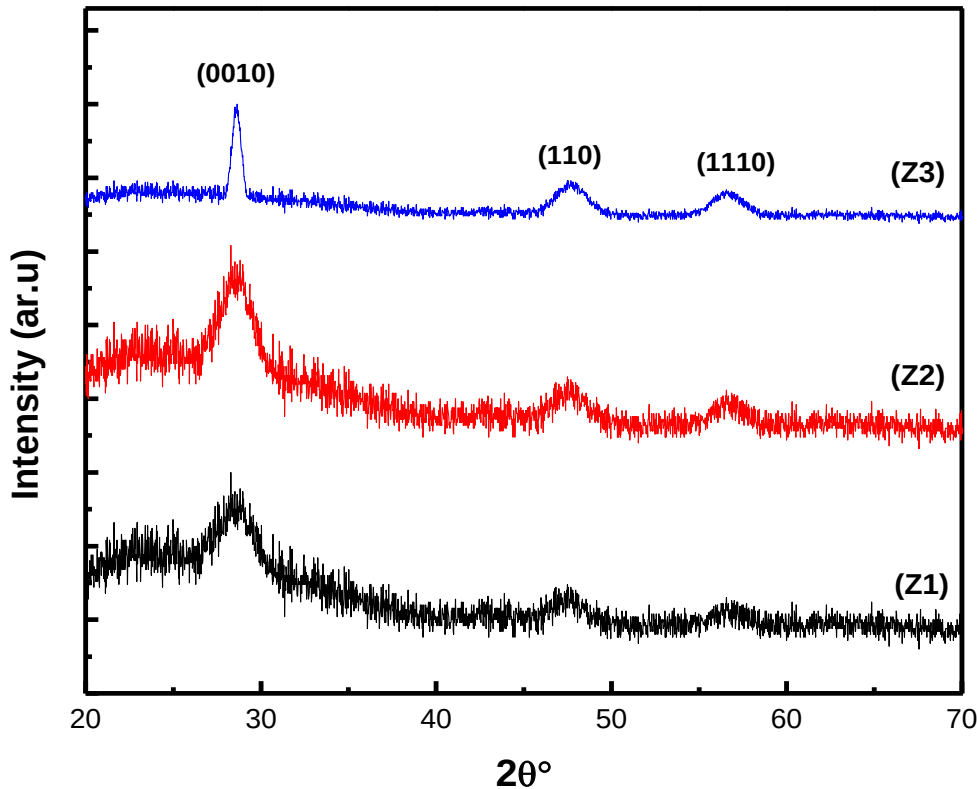


الشكل (2-4): بطاقة (ICDD) لمادة (CuS) المرقمة (06-0464).

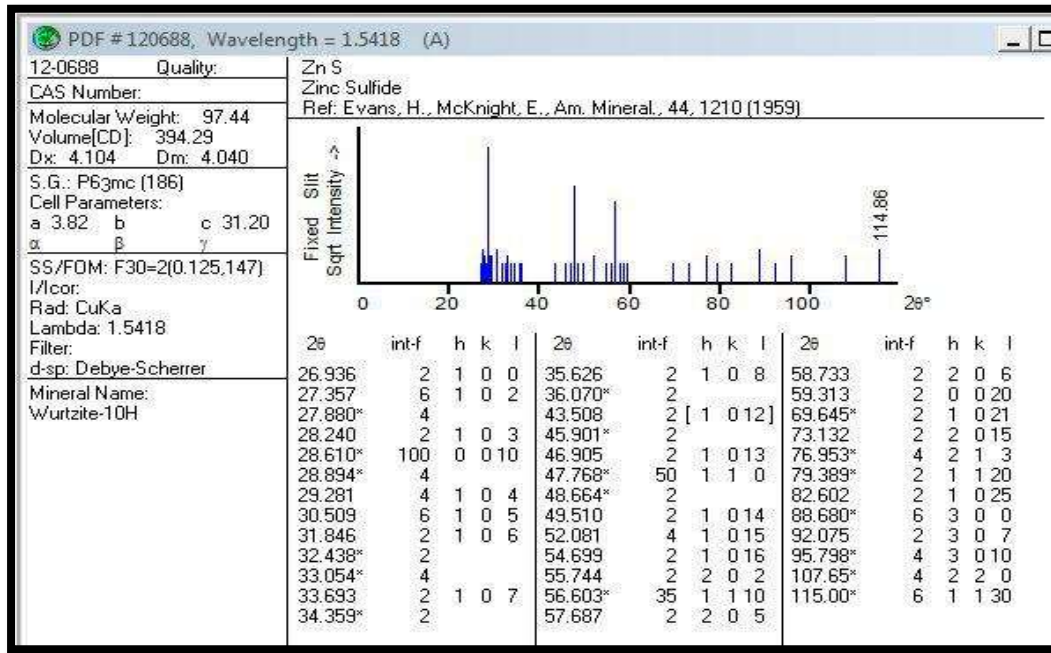
الجدول (2-4): مواقع القمم والمسافة البينية للمستويات البلورية ومعاملات ميلر لأغشية (CuS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.

Sample	2θ (deg)	d (Å)	hkl
CuS (ICDD)	29.275	3.0480	102
	31.783	2.8130	103
	32.851	2.7240	006
	47.778	1.9020	107
	59.342	1.5560	116
C1	29.20	3.0566	102
	31.80	2.8122	103
	32.80	2.7285	006
	47.80	1.9014	107
	59.40	1.5548	116
C2	29.28	3.0481	102
	31.784	2.8132	103
	32.80	2.7285	006
	47.80	1.9014	107
	59.40	1.5548	116
C3	29.28	3.0481	102
	31.784	2.8132	103
	32.84	2.7256	006
	47.82	1.9005	107
	59.333	1.5564	116

وقد أظهرت النتائج بأن أغشية (ZnS) الرقيقة المرسبة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة ذات تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline) ومن النوع السداسي (Wurtzite - Hexagonal) وأن الاتجاه السائد للنمو (0010)، والشكل (3-4) يُبين أنماط حيود الأشعة السينية لهذه الأغشية، ويظهر أن مواقع القمم عند الزوايا ($2\theta \sim 28.6^\circ, 47.76^\circ, 56.6^\circ$) والمقابلة للمستويات (110), (1110), (0010) على التوالي وللأغشية المحضرة كافة وهذا يتفق مع نتائج الدراسات [21,22]، وعند مقارنة مواقع القمم مع البطاقة القياسية (ICDD) لمادة (ZnS) المرقمة (12-0688) كما موضح بالشكل (4-4)، نجد أنها متقاربة إلى حد ما وكما موضح بالجدول (3-4). وكذلك نلاحظ أن شدة القمم لأغشية (ZnS) تزداد فضلا عن نقص عرض المنحني لمنتصف القمة العظمى (FWHM) مع زيادة درجة حرارة القاعدة، وهذا يؤكد أن نسبة التبلور قد ازدادت إذ أن زيادة ارتفاع القمم دليل على زيادة التبلور وتقليل العيوب البلورية [21].



الشكل (3-4): أنماط حيود الأشعة السينية لأغشية (ZnS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.

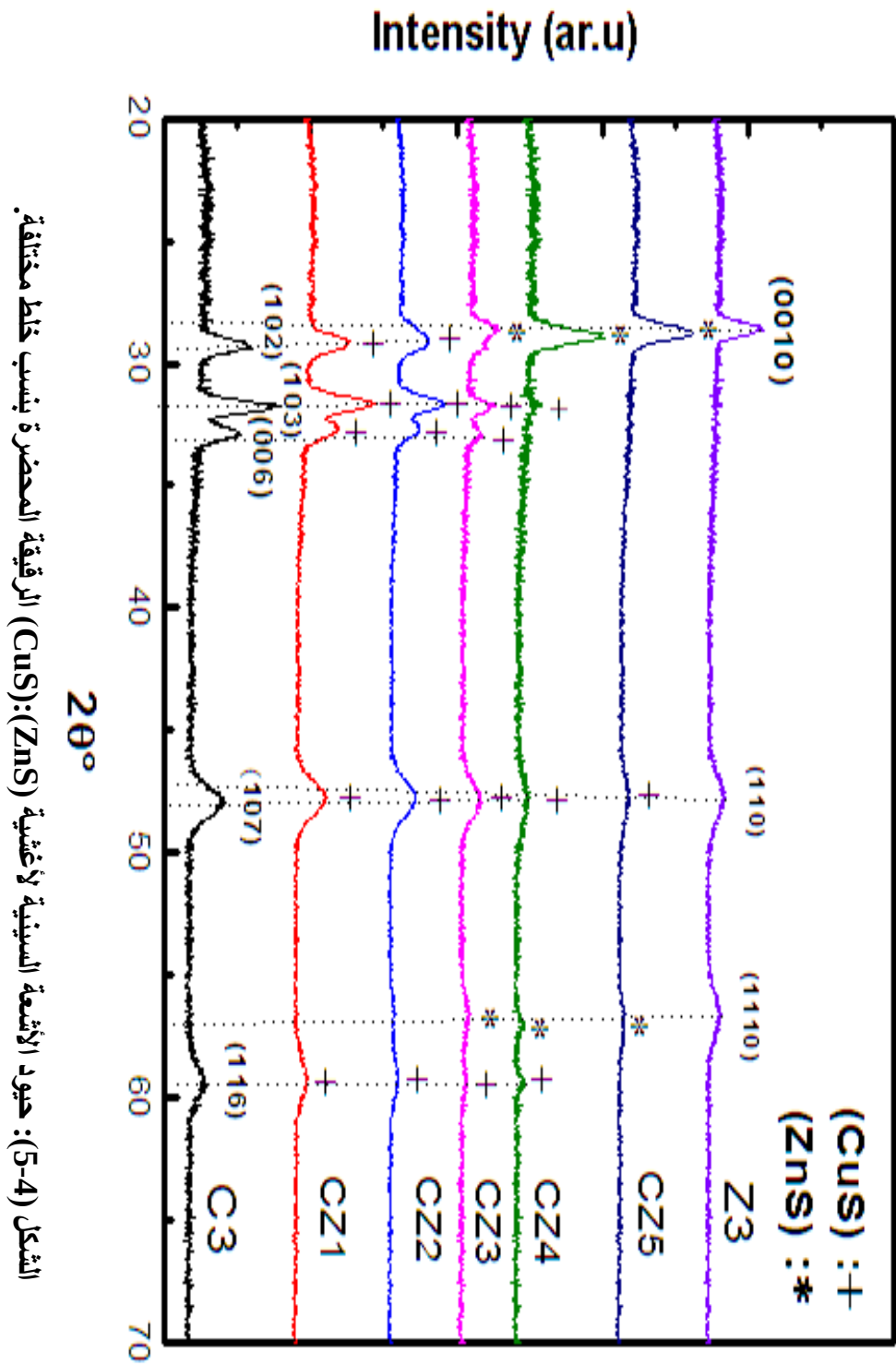


الشكل (4-4): بطاقة (ICDD) لمادة (ZnS) المرقمة (12-0688).

الجدول (3-4): مواقع القمم والمسافة البينية للمستويات البلورية ومعاملات ميلر لأغشية (ZnS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.

Sample	2θ (deg)	d (Å)	hkl
ZnS (ICDD)	28.610	3.1200	0010
	47.768	1.9040	110
	56.603	1.6260	1110
Z1	28.6	3.1198	0010
	47.76	1.9028	110
	56.6	1.6250	1110
Z2	28.6	3.1198	0010
	47.76	1.9028	110
	56.6	1.6250	1110
Z3	28.6	3.1198	0010
	47.76	1.9028	110
	56.6	1.6250	1110

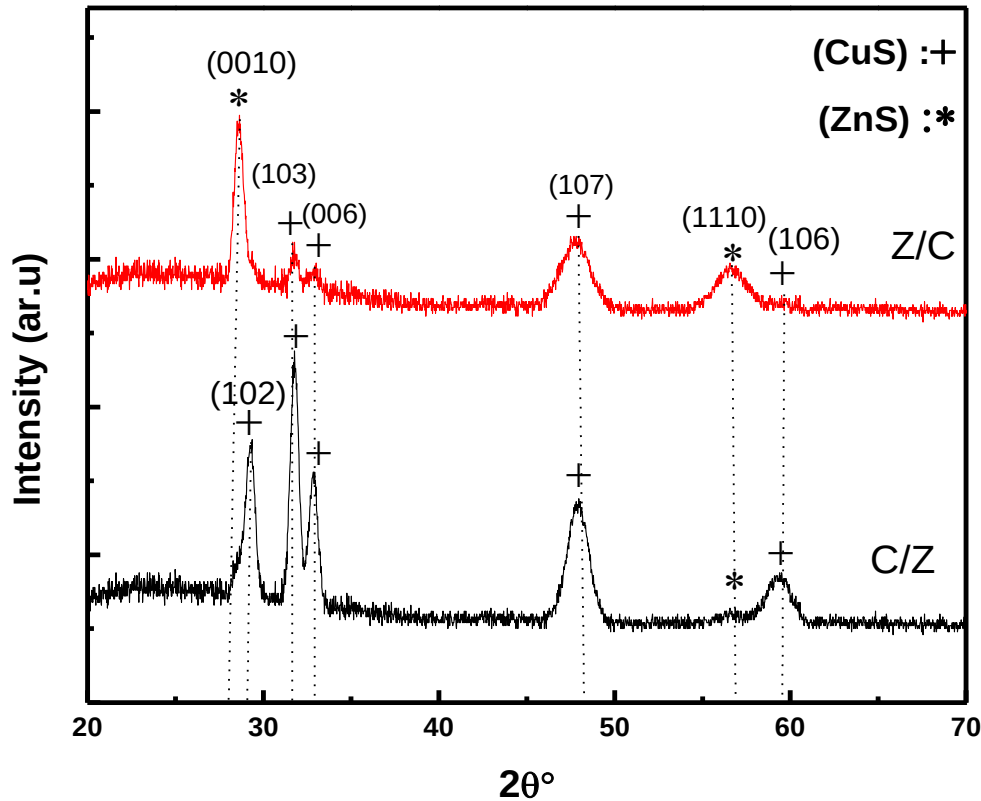
والشكل (4-5) يُبيّن أنماط حيود الأشعة السينية لأغشية (ZnS):(CuS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة، إذ بينت النتائج أن الأغشية المحضرة كافة ذات تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline) وأن الغشائين (CZ1) و (CZ2) من طور السداسي للمركب (CuS) والموضح بالشكل بعلامة (+)، أما الأغشية (CZ3)، (CZ4) و (CZ5) كانت ذات طور خليط من الطورين السداسي للمركب (CuS) والسداسي للمركب (ZnS) والموضح بالشكل بعلامة (*) وهذا يتفق مع نتائج الدراسة [24]، وأن الأغشية (CZ1)، (CZ2) و (CZ3) بالاتجاه السائد للنمو (103)، وأما الأغشية (CZ4) و (CZ5) بالاتجاه السائد للنمو (0010). ونلاحظ من الشكل أن عدد القمم الظاهرة تختلف من نسبة إلى أخرى وأن أعلى عدد للقمم عند الغشاء (CZ3)، وهذا يعني ظهور أكثر من طور للمادة (CuS) وللمادة (ZnS) في الوقت نفسه عند هذه النسبة، والجدول (4-4) يبين قيم المسافة بين المستويات البلورية ومواقع القمم ومعاملات ميلر لأغشية (ZnS):(CuS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة. وعند مقارنة مواقع القمم الناتجة مع البطاقة القياسية (ICDD) للمادتين نجد أنها متقاربة إلى حد ما وكما موضح بالجدول (4-4)، وكذلك يتبين من الشكل أنه بزيادة نسبة (CuS) تزداد شدة القمم فضلاً عن نقص عرض منتصف القمة وكذلك يصبح مركب (CuS) هو المسيطر على التفاعل، والسبب في ذلك يعود إلى أن زيادة أيونات النحاس تؤدي إلى تشكيل البلورات بحجم أكبر وتقليل العيوب البلورية والتوجه بالاتجاه المفضل للمركب (CuS) فضلاً عن أن قوة الربط بين أيونات النحاس وأيونات الكبريت أقوى من قوة الربط بين أيونات الخارصين وأيونات الكبريت [63].



الجدول (4-4): مواقع القمم والمسافة البينية للمستويات البلورية ومعاملات ميلر لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة.

Sample	2θ (deg)	d (Å)	hkl
CZ1	29.2	3.0566	102
	31.8	2.8122	103
	32.8	2.7285	006
	47.8	1.9014	107
	59.4	1.5548	116
CZ2	29.2	3.0566	1 02
	31.8	2.8122	103
	32.8	2.7285	006
	47.8	1.9014	107
	59.4	1.5548	116
CZ3	28.6	3.1198	0010
	31.8	2.8122	103
	32.8	2.7285	006
	47.8	1.9014	107
	56.6	1.6250	1110
	59.4	1.5548	116
CZ4	28.8	3.0984	0010
	31.8	2.8122	103
	47.8	1.9014	107
	56.8	1.6195	1 1 10
	59.4	1.5548	116
CZ5	28.7	3.1084	0010
	47.77	1.9023	107
	56.8	1.6195	1110

والشكل (4-6): يُبين أنماط حيود الأشعة السينية لأغشية (ZnS):(CuS) الرقيقة المرسبة على هيئة طبقات، إذ يتضح من الشكل أن الأغشية ذات تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline) وبطور خليط من الطورين السداسي للمركب (CuS) والموضح بالشكل بعلامة (+) والسداسي للمركب (ZnS) والموضح بالشكل بعلامة (*). وأن الغشاء (C/Z) بالاتجاه السائد للنمو (103) والغشاء (Z/C) بالاتجاه السائد للنمو (0010)، وعند مقارنة مواقع القمم الناتجة مع البطاقة القياسية (ICDD) للمادتين نجد أنها متقاربة إلى حد ما وكما موضح بالجدول (4-5)، وكذلك نلاحظ زيادة شدة القمم فضلا عن نقص عرض منتصف القمة للغشاء (C/Z) مقارنة بالغشاء (Z/C) وذلك يعود إلى وجود أيونات النحاس في الطبقة العليا للغشاء (C/Z)، ونلاحظ أن طور (CuS) هو المسيطر في الغشائين وهذا يعود إلى تأثير النحاس وقوة الربط بين أيونات الكبريت وأيونات النحاس أقوى من قوة الربط بين أيونات الكبريت وأيونات الخارصين [63].



الشكل (4-6): أنماط حيود الأشعة السينية لأغشية (ZnS):(CuS) الرقيقة المرسبة على هيئة طبقات.

الجدول (4-5): مواقع القمم والمسافة البينية للمستويات البلورية ومعاملات ميلر لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المرسبة على هيئة طبقات.

Sample	2θ (deg)	d (Å)	hkl
C/Z	29	3.0774	102
	31.8	2.8122	103
	32.8	2.7285	006
	47.8	1.9014	107
	56.8	1.6195	1110
	59.4	1.5548	116
Z/C	28.6	3.1198	0010
	31.8	2.8122	103
	32.9	2.7208	006
	47.8	1.9014	107
	56.6	1.6250	1110
	59.6	1.5501	116

وقد تم حساب المعلمات التركيبية (Structural Parameters) الآتية:-

1- المسافة بين المستويات البلورية (d_{hkl}) Inter Planer Spacing

لقد تم حساب المسافة بين المستويات البلورية (d_{hkl}) باستعمال قانون براك وفق العلاقة (1-2) للأغشية المحضرة كافة، وفي دراستنا الحالية تم اعتماد الاتجاهات السائد (103) و (0010) لأغشية (CuS) وأغشية (ZnS) على التوالي في حساب المسافة بين المستويات البلورية (d_{hkl})، إذ نلاحظ من خلال الجدولين (2-4) و (3-4) بأن قيم المسافة بين المستويات البلورية (d_{hkl}) تكون ثابتة تقريباً بزيادة درجة حرارة القاعدة وتتفق إلى حد ما مع مثيلاتها في البطاقة الدولية للمادتين، وقد تم اعتماد الاتجاهات السائدة (103) و (0010) للأغشية المحضرة بنسب خلط مختلفة، وأيضاً تم اعتماد الاتجاه السائد (103) للغشاء (C/Z) والاتجاه السائد (0010) للغشاء (Z/C)، ومن خلال الجدولين (4-4) و (5-4) نلاحظ أن قيم (d) تتحرف قليلاً عن قيمتها لأغشية (CuS) الرقيقة وأغشية (ZnS) الرقيقة وقيمتها الموجودة بالبطاقة الدولية للمادتين وهذا يؤكد تغير التركيب البلوري للأغشية المحضرة، وأن تغير قيم المسافة

بين المستويات البلورية يعود الى تأثير القطر الأيوني إذ إن قطر أيونات النحاس ($0.73 \text{ \AA}$) وهو أكبر من قطر أيونات الخارصين ($0.60 \text{ \AA}$) [63].

الجدول (4-6): قيم المعلمات التركيبية عند الاتجاه السائد (103) لأغشية (CuS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.

Sample	C1	C2	C3
hkl	103	103	103
2θ (deg)	31.8	31.784	31.784
d_{hkl} ($\text{\AA}$)	2.8122	2.8132	2.8132
FWHM (deg)	2.0317	1.7962	0.5880
Lattice constant (a_0) ($\text{\AA}$)	3.8	3.795	3.795
Lattice constant (c_0) ($\text{\AA}$)	16.33	16.34	16.34
D (nm)	4.06	4.60	14.05
δ (cm^{-2}) ($\times 10^{12}$)	6.04	4.72	0.50
N_e (cm^{-2}) ($\times 10^{14}$)	4.48	3.11	0.12
$T_{c(hkl)}$	0.67	0.71	0.81

Lattice Constants

2- ثوابت الشبكة (a_0, c_0)

تمّ حساب ثوابت الشبكة (a_0, c_0) للأغشية المحضرة كافة باستعمال العلاقة (2-2)، إذ نلاحظ من الجدولين (4-6) و (4-7) أن قيمة ثوابت الشبكة لأغشية (CuS) الرقيقة وأغشية (ZnS) الرقيقة تتفق مع القيم الموجودة في البطاقة الدولية للمادتين وهي ($a_0 = 3.792 \text{ \AA}$, $c_0 = 16.34 \text{ \AA}$) و ($a_0 = 3.82 \text{ \AA}$, $c_0 = 31.20 \text{ \AA}$) على التوالي، ومن خلال الجدولين (4-8) و (4-9) نلاحظ أن قيم ثوابت الشبكة للأغشية المحضرة بنسب خلط مختلفة والمرسبة على هيئة طبقات تنحرف عن قيمتها لأغشية (CuS) الرقيقة وأغشية (ZnS) الرقيقة وقيمتها الموجودة بالبطاقة الدولية للمادتين، وأن هذا الانحراف يعود الى استبدال أيونات المركبين مع بعض، إذ أن قطر أيونات النحاس ($0.73 \text{ \AA}$) وهو أكبر من قطر أيونات الخارصين ($0.60 \text{ \AA}$) [28].

الجدول (7-4): قيم المعلمات التركيبية عند الاتجاه السائد (0010) لأغشية (ZnS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.

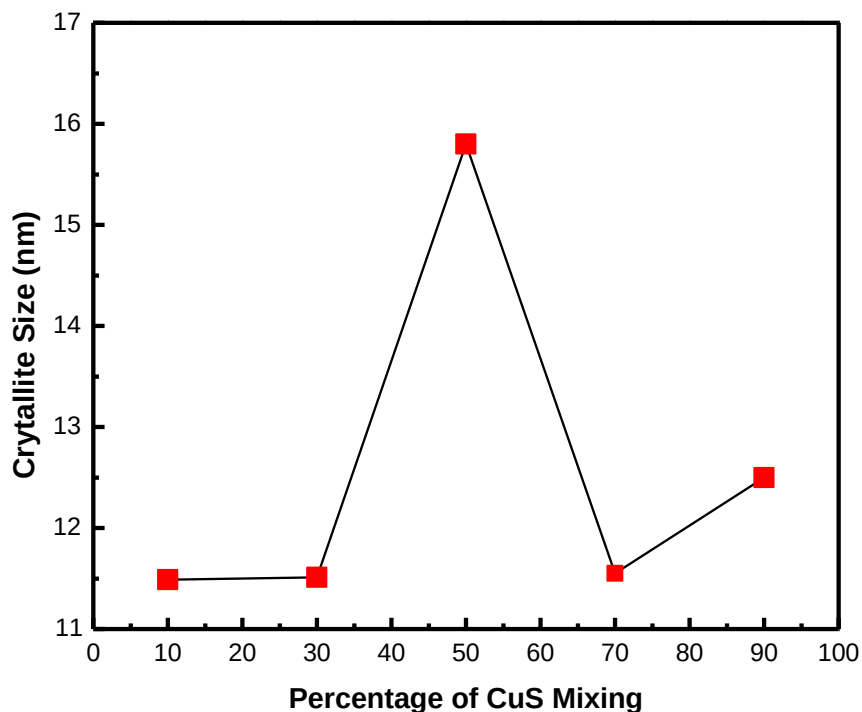
Sample	Z1	Z2	Z3
hkl	0010	0010	0010
2θ (deg)	28.6	28.6	28.6
d _{hkl} (Å)	3.1198	3.1198	3.1198
FWHM (deg)	2.3213	2.0990	0.5876
Lattice constant (a ₀) (Å)	3.818	3.818	3.818
Lattice constant (c ₀) (Å)	31.20	31.20	31.20
D (nm)	3.53	3.90	13.95
δ (cm ⁻²) (×10 ¹²)	8.009	6.548	0.513
N _o (cm ⁻²) (×10 ¹⁴)	7.934	5.862	0.125
T _c (hkl)	0.67	0.67	0.94

Crystallite Size

3- حجم البلوريات (D)

لقد تم حساب حجم البلوريات للأغشية المحضرة كافة ولأعلى قمة باستخدام معادلة شيرر (Scherrer's Formula) وفق العلاقة (3-2)، إذ بينت النتائج أن حجم البلوريات لأغشية (CuS) وأغشية (ZnS) يزداد بزيادة درجة حرارة القاعدة وهذا يتفق مع نتائج الدراسات [18, 21]، وأن أعظم قيمة لحجم البلوريات هو 14.05 nm و 13.95 nm للغشائين (C3) و (Z3) على التوالي وكما موضح بالجدولين (6-4) و (7-4). وأن السبب في زيادة حجم البلوريات يعود إلى أن الزيادة في درجة الحرارة تؤدي إلى زيادة في الطاقة الحركية للذرات المترسبة وذلك يُسهل عليها أشغال مواقعها الصحيحة في الشبكة البلورية ومن ثم الزيادة في حجم الحبيبات [21]. كما ونلاحظ من الجدول (8-4) أن حجم البلوريات لأغشية (ZnS): (CuS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة يزداد بزيادة نسبة (CuS) وهذا يتفق مع نتائج الدراسة [24]، وهذا يدل على أن أيونات النحاس تؤدي إلى نقص عرض المنحني عند منتصف القمة العظمى (FWHM) وبالتالي الزيادة في حجم الحبيبات، باستثناء الغشاء (CZ4) إذ نلاحظ نقص حجم البلوريات عند هذا الغشاء ومن ثم يزداد حجم البلوريات

بزيادة نسبة (CuS)، وكذلك نلاحظ من الجدول (4-9) أن حجم البلوريات للغشاء (C/Z) أكبر من قيمته للغشاء (Z/C) وهذا يدل على أن أيونات النحاس تؤدي إلى نقص عرض المنحني عند منتصف القمة العظمى (FWHM) وبالتالي الزيادة في حجم الحبيبات، ومن الجدولين نلاحظ أن أعظم قيمة لحجم البلوريات المحسوب هي (15.85 nm) و (14.12 nm) للغشائين (CZ3) و (C/Z) على التوالي، وهذه النتيجة تتفق مع ما أثبتته البحوث بأن زيادة أيونات النحاس تؤدي إلى تشكل البلورات بحجم أكبر والتوجه بالاتجاه المفضل للنحاس [63]. والشكل (4-7) يبين حجم البلوريات كدالة لنسب الخلط.



الشكل (4-7): حجم البلوريات كدالة لنسب الخلط.

الجدول (4-8): قيم المعلمات التركيبية عند الاتجاهات السائدة (103) و (0010) لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة.

Sample	CZ1	CZ2	CZ3	CZ4	CZ5
hkl	103	103	103	0010	0010
2θ (deg)	31.8	31.8	31.8	28.8	28.7
d _{hkl} (Å)	2.8122	2.8122	2.8122	3.0984	3.1084
FWHM (deg)	0.6858	0.7154	0.5303	0.7128	0.7136
Lattice constant (a ₀) (Å)	3.87	3.87	3.77	3.799	3.798
Lattice constant (c ₀) (Å)	15.80	15.80	16.37	30.98	31.09
D _{av} (nm)	12.05	11.55	15.58	11.51	11.49
δ (cm ⁻²) (×10 ¹¹)	6.88	7.49	0.10	7.54	7.56
N _e (cm ⁻²) (×10 ¹³)	1.73	1.95	0.87	2.19	2.23
T _c (hkl)	1.62	1.75	1.91	1.06	1.28

Texture Coefficient

4- عامل التشكيل (T_c)

تم حساب عامل التشكيل للأغشية المحضرة كافة باستخدام العلاقة (4-2) والتي تصف الاتجاه السائد لمستوي البلورة (hkl) لجميع الأغشية، إذ وجد أن قيمة عامل التشكيل لأغشية (CuS) الرقيقة وأغشية (ZnS) الرقيقة هي أقل من واحد مما يدل على وجود أكثر من اتجاه سائد واحد مع القيم (103) و (0010) للأغشية المحضرة على التوالي، كما ونلاحظ أن قيمة عامل التشكيل هذه تتغير بتغير درجة حرارة القاعدة وكما موضح في الجدولين (4-6) و (4-7). بينما وجد أن قيمة عامل التشكيل للأغشية المحضرة بنسب خلط مختلفة والمرسبة على هيئة طبقات هي أكبر من واحد وهذا يدل على أن النمو البلوري للأغشية المحضرة كافة يكون ضمن الاتجاهات السائدة (103) و (0010) فقط، وكذلك نلاحظ أن قيمة عامل التشكيل هذه تتغير بتغير نسبة الخلط وبتغير ترتيب الطبقات للأغشية المحضرة و كما موضح بالجدولين (4-8) و (4-9).

الجدول (9-4): قيم المعلمات التركيبية عند الاتجاهات السائدة (103) و (0010) لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المرسبة على هيئة طبقات.

Sample	C/Z	Z/C
hkl	103	0010
2θ (deg)	31.8	28.6
d _{hkl} (Å)	2.8122	3.1198
FWHM(deg)	0.5853	0.6395
Lattice constant (a ₀) (Å)	3.83	3.80
Lattice constant (c ₀) (Å)	16.37	31.19
D (nm)	14.12	12.82
δ (cm ⁻²) (×10 ¹¹)	5.01	6.07
N _o (cm ⁻²) (×10 ¹⁴)	1.17	1.56
T _c (hkl)	1.74	1.91

5- كثافة الأنخلاعات (δ) وعدد البلوريات لوحدة المساحة (N_o)

Dislocation Density (δ) and Number of Crystallites Per Unit Area (N_o)

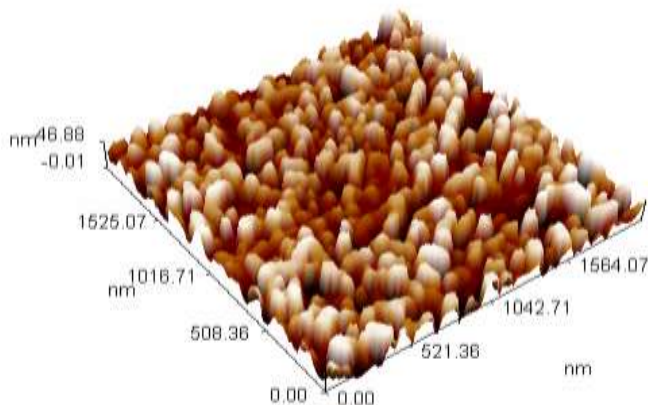
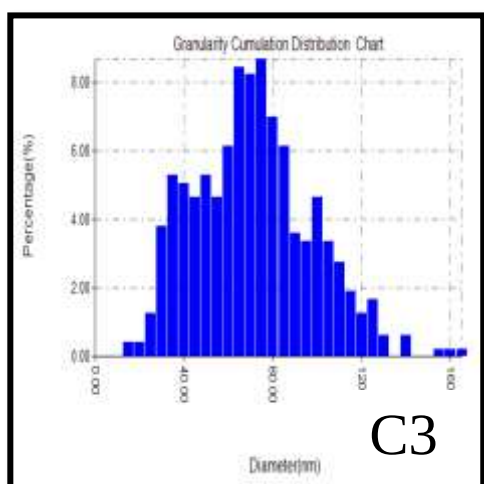
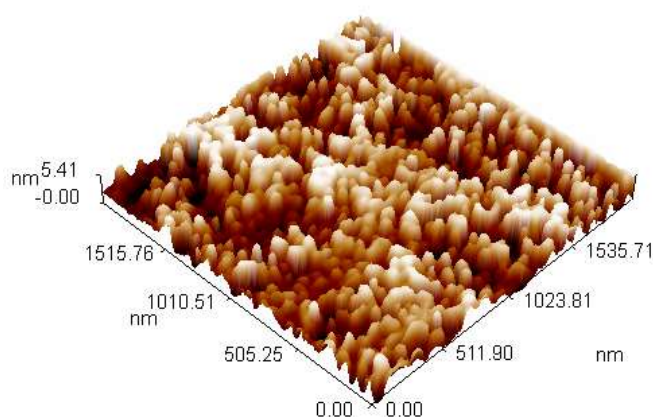
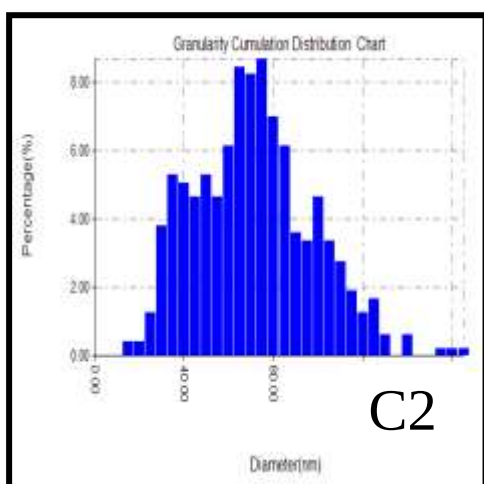
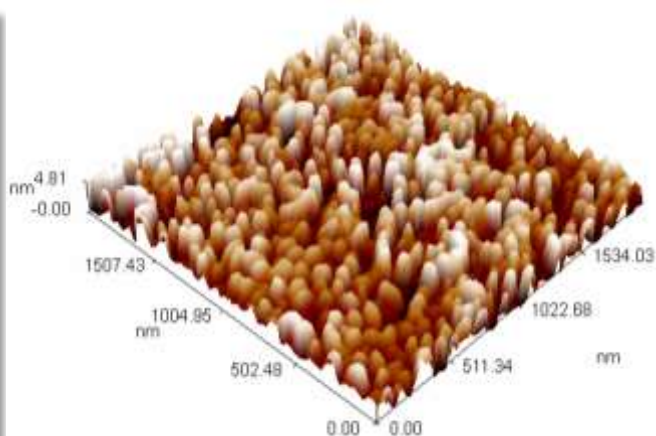
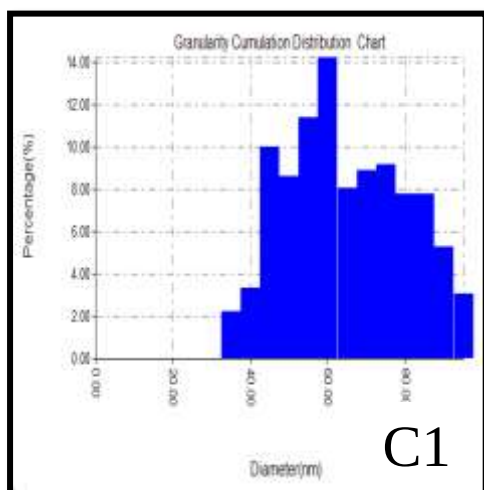
تم حساب كثافة الانخلاعات وعدد البلوريات لوحدة المساحة للأغشية المحضرة من العلاقتين (5-2) و (6-2) على التوالي، إذ تم الحصول على قيمة كثافة الانخلاعات وعدد البلوريات لوحدة المساحة بالاعتماد على قيمة حجم البلوريات. ونلاحظ بأن كلا من كثافة الانخلاعات وعدد البلوريات لوحدة المساحة المحسوبتين لأغشية (CuS) وأغشية (ZnS) تقلان مع زيادة درجة حرارة القاعدة وكما موضح في الجدولين (4-6) و(4-7)، وكذلك نلاحظ بأن كلا من كثافة الأنخلاعات وعدد البلوريات للأغشية المحضرة بنسب خلط مختلفة تقلان مع زيادة نسبة (CuS) باستثناء الغشاء (CZ4) إذ تزداد كلا من كثافة الأنخلاعات وعدد البلوريات عند هذه النسبة وكما موضح في الجدول (4-8)، كما ونلاحظ بأن قيم كل من كثافة الأنخلاعات وعدد البلوريات للغشاء (C/Z) أقل من قيمتهما بالنسبة للغشاء المعاكس وكما موضح في الجدول (4-9)، وأيضا نلاحظ بأن كلا من كثافة الانخلاعات وعدد البلوريات

لوحة المساحة تقلان مع زيادة حجم البلوريات للأغشية المحضرة كافة وذلك لأن كثافة الأنخلاعات وعدد البلوريات لوحدة المساحة تتناسبان عكسياً مع مربع ومكعب حجم البلوريات على التوالي مما يدل على زيادة ترتيب الذرات في الشبكة البلورية.

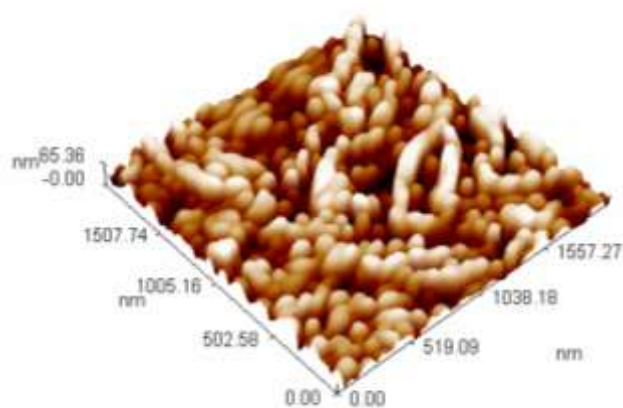
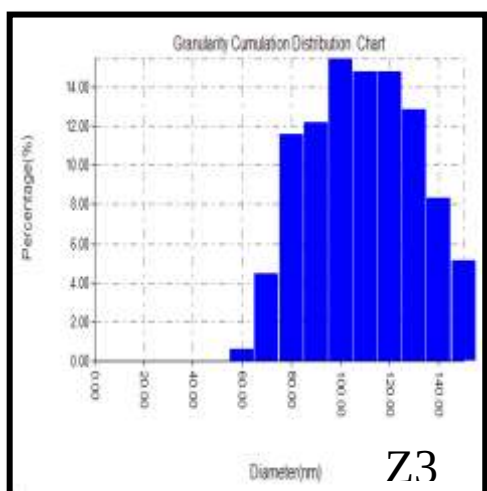
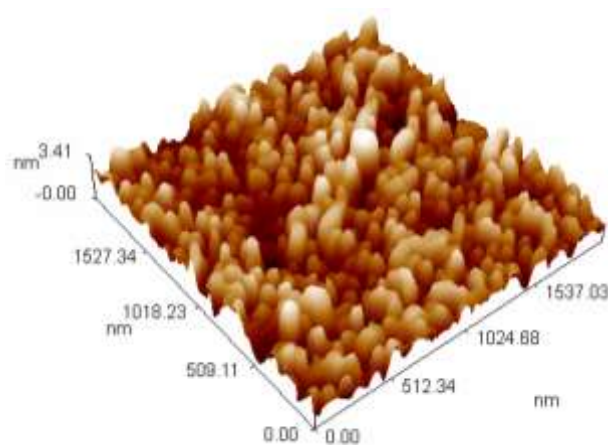
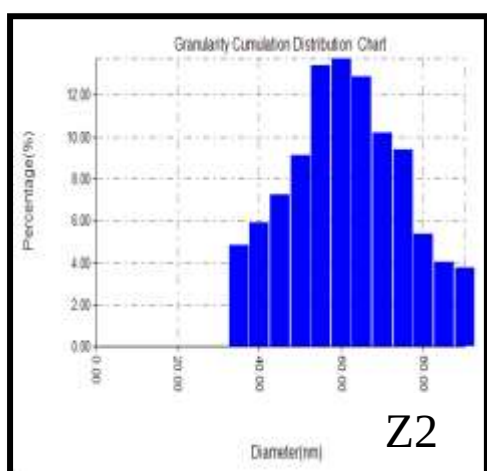
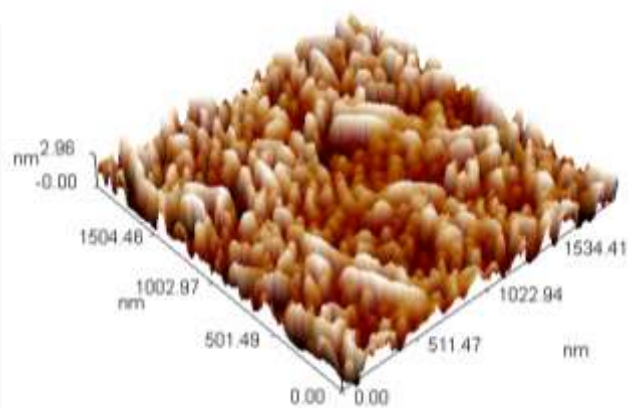
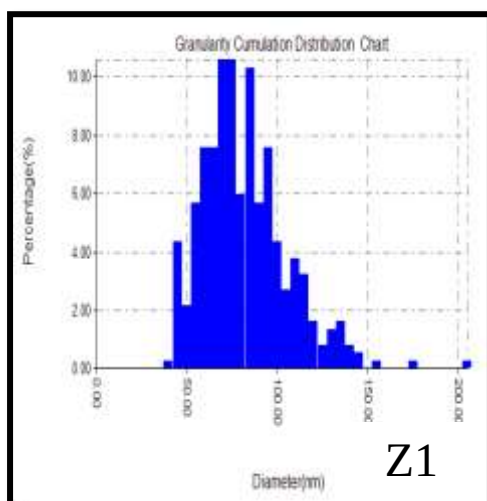
(2-2-4) نتائج فحوصات مجهر القوة الذرية (AFM)

(Results of Atomic Force Microscopy(AFM) Tests

لقد تم دراسة طوبوغرافية سطوح المواد المرسبة لأغشية (CuS) الرقيقة وأغشية (ZnS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة °C (300-350-400) فضلاً عن دراسة طوبوغرافية السطوح لأغشية (ZnS):(CuS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة والمرسبة على هيئة طبقات باستعمال مجهر القوة الذرية (AFM) ذي القدرة العالية على تصوير هذه السطوح وتحليلها، وإعطاء قيم احصائية في غاية الدقة عن معدل حجم الحبيبات وتوزيعها، والشكلان (4-8) و(4-9) يُبينان صور ونتائج (AFM) لأغشية (CuS) الرقيقة وأغشية (ZnS) الرقيقة على التوالي، والمخطط الموضح في الشكلين يمثل تقرير توزيع الحجم الحبيبي للأغشية المحضرة، والجدولان (4-10) و(4-11) يبينان قيم كل من خشونة السطح (Surface Roughness) والجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة (Root Mean Square) (RMS) وقيم معدل الحجم الحبيبي (Average Grain Size) لأغشية (CuS) وأغشية (ZnS) على التوالي، إذ نلاحظ من الجدولين أن أعظم قيمة لكل من خشونة السطح والجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة للغشائين (C3) و (Z3)، وهذا يعني أن زيادة درجة حرارة القاعدة تزيد من خشونة السطح والجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة، بينما نلاحظ من الجدولين أن معدل قيم الحجم الحبيبي تتغير عشوائياً مع تغير درجة الحرارة وأن أعظم قيمة لمعدل الحجم الحبيبي هي للغشائين (C3) و (Z3)، وبما أن الجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة يتناسب طردياً مع حجم البلوريات فالنتائج هذه تؤكد زيادة حجم البلوريات ونقصان الحدود الحبيبية، وإن هذه النتائج تتفق مع نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) المتضمنة حساب حجم البلوريات (زيادة حجم البلوريات مع زيادة درجة حرارة القاعدة).



الشكل (8-4): صور ونتائج (AFM) لأغشية (CuS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.



الشكل (9-4): صور ونتائج (AFM) لأغشية (ZnS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.

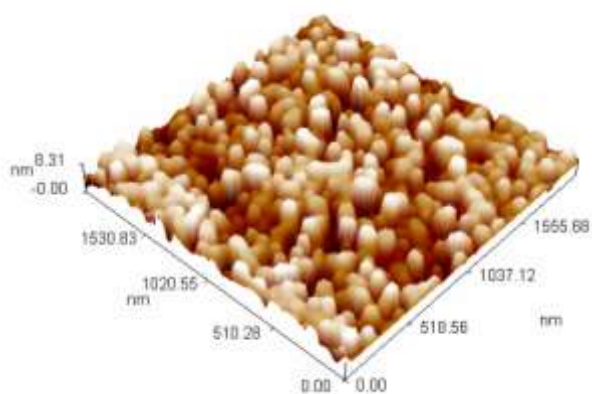
الجدول (4- 10): قيم خشونة السطح ومربع متوسط الخشونة (RMS) ومعدل الحجم الحبيبي لأغشية (CuS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.

Sample	Surface roughness (nm)	RMS (nm)	Average Grain Size (nm)
C1	1.2	1.38	62.21
C2	1.34	1.55	58.35
C3	11.7	13.5	68.73

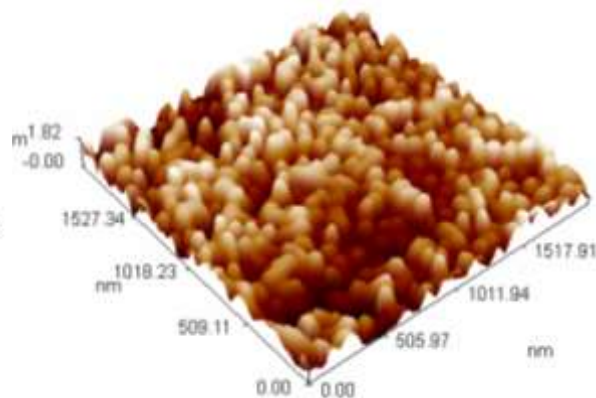
الجدول (4- 11): قيم خشونة السطح ومربع متوسط الخشونة (RMS) ومعدل الحجم الحبيبي لأغشية (ZnS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.

Sample	Surface roughness (nm)	RMS (nm)	Average Grain Size (nm)
Z1	0.58	0.7	79.64
Z2	0.71	0.82	58.79
Z3	15.3	17.8	103.78

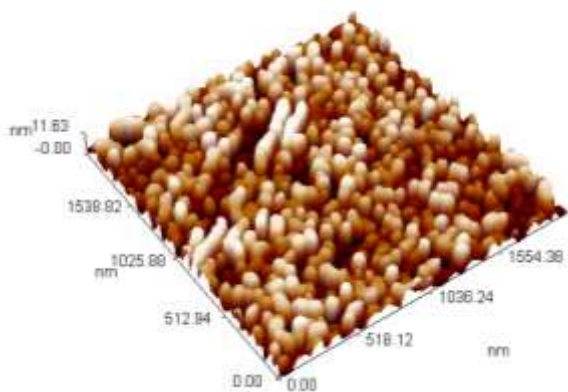
والشكل (4-10) يُبيّن صور (AFM) لأغشية (ZnS):(CuS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة، والشكل (4-11) يُبيّن نتائج (AFM) لأغشية (ZnS):(CuS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة، أما الجدول (4-12) يُبيّن قيم كل من خشونة السطح (Surface Roughness) والجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة (RMS) (Root Mean Square) وقيم معدل الحجم الحبيبي (Average Grain Size) للأغشية المحضرة بنسب خلط مختلفة، إذ نلاحظ من الجدول بأن قيم كل من خشونة السطح والجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة تتغير عشوائياً للأغشية المحضرة كافة، وإن الغشاء (CZ3) يمتلك أعظم قيمة لخشونة السطح والجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة، وكذلك نلاحظ أن قيم معدل الحجم الحبيبي تزداد بزيادة نسبة (CuS) للأغشية المحضرة كافة ويستثنى من ذلك الغشاء (CZ2) إذ تقل قيمة معدل الحجم الحبيبي عند هذه النسبة.



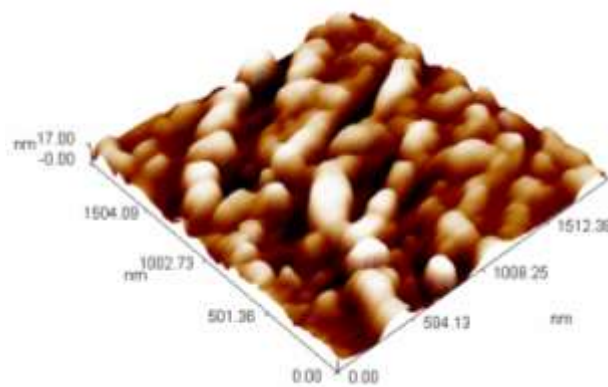
CZ2



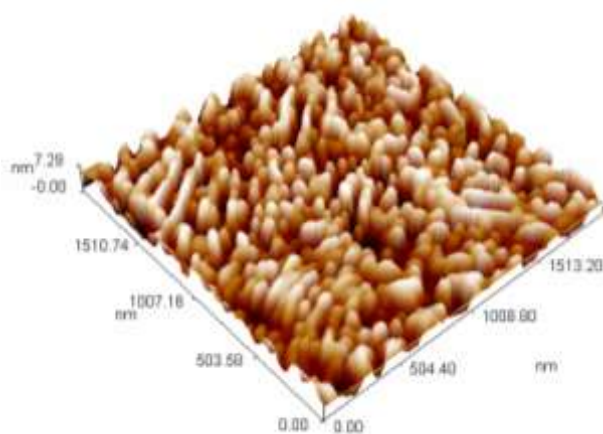
CZ1



CZ4



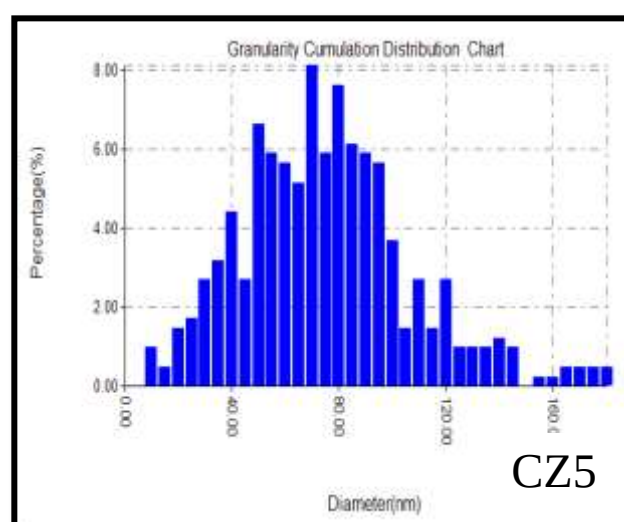
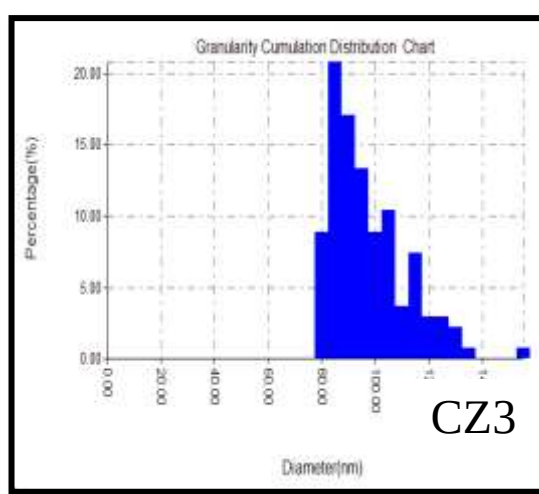
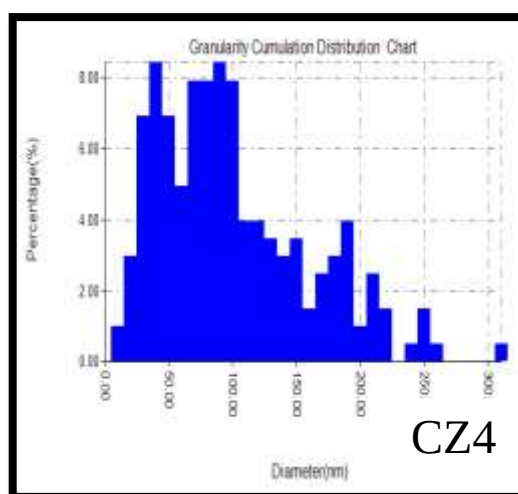
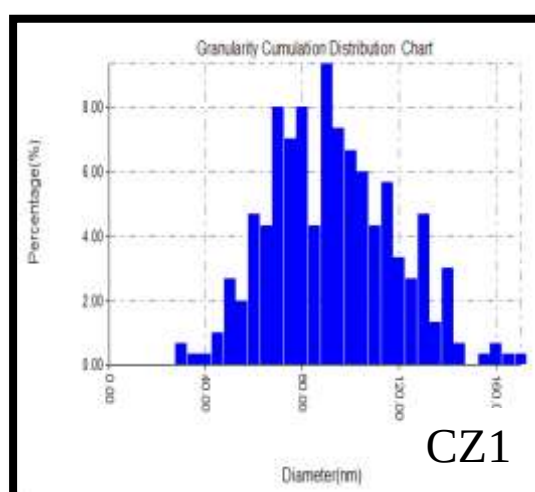
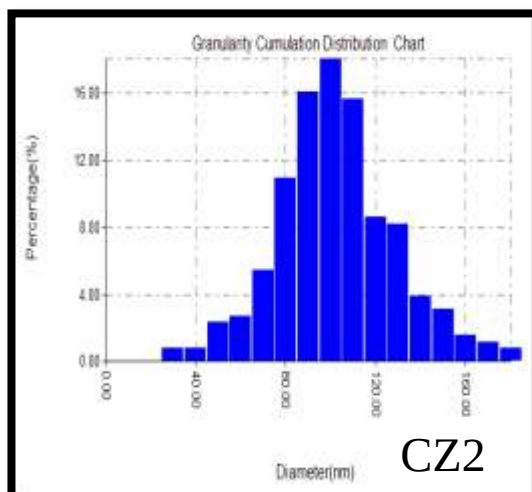
CZ3



CZ5

الشكل (4-10): صور (AFM) لأغشية (ZnS):(CuS) الرقيقة المحضرة

بنسب خلط مختلفة.



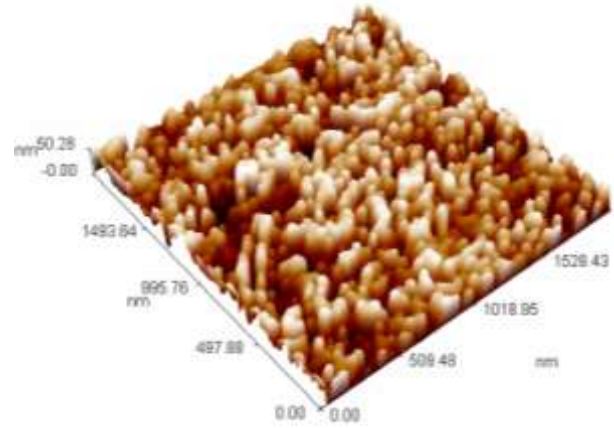
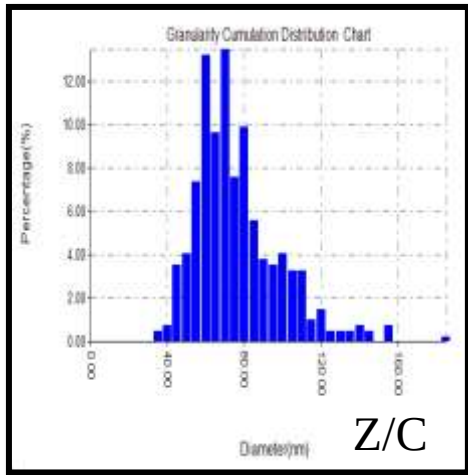
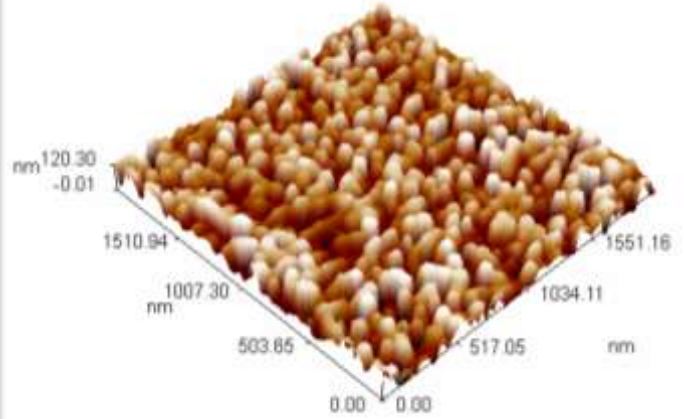
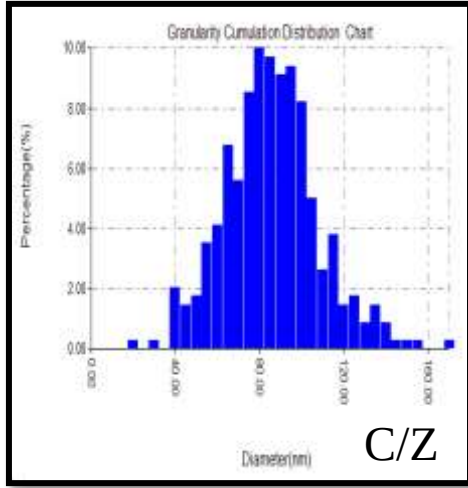
الشكل (11-4): نتائج (AFM) لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة

بنسب خلط مختلفة.

الجدول (12-4): قيم خشونة السطح ومربع متوسط الخشونة (RMS) ومعدل الحجم الحبيبي لأغشية (ZnS):(CuS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة.

Sample	Surface roughness (nm)	RMS (nm)	Average Grain Size (nm)
CZ1	0.356	0.422	97.46
CZ2	1.64	1.97	90.02
CZ3	4.36	5	95.68
CZ4	2.92	3.38	95.02
CZ5	1.62	1.91	73.15

والشكل (12-4) يُبيّن صور ونتائج (AFM) لأغشية (ZnS):(CuS) المرسبة على هيئة طبقات. والجدول (13-4) يبين قيم كل من خشونة السطح (Surface Roughness) والجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة (RMS) (Root Mean Square) ومعدل الحجم الحبيبي (Average Grain Size) للأغشية المرسبة على هيئة طبقات، ونلاحظ من الجدول بأن الغشاء (C/Z) يمتلك قيم لخشونة السطح والجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة و معدل الحجم الحبيبي أكبر مقارنة بالقيم التابعة للغشاء (Z/C)، وبما أن الجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة يتناسب طردياً مع الحجم البلوري فالنتائج هذه تؤكد زيادة الحجم البلوري ونقص الحدود الحبيبية، وإن هذه النتائج تتفق مع نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) المتضمنة حساب الحجم البلوري (إن الحجم البلوري للغشاء (C/Z) أكبر من الحجم البلوري للغشاء (Z/C)).



الشكل (12-4) صور ونتائج (AFM) لأغشية (ZnS):(CuS) الرقيقة المرسبة على هيئة طبقات.

الجدول (13-4): قيم خشونة السطح ومربع متوسط الخشونة (RMS) ومعدل الحجم الحبيبي لأغشية (ZnS):(CuS) الرقيقة المرسبة على هيئة طبقات.

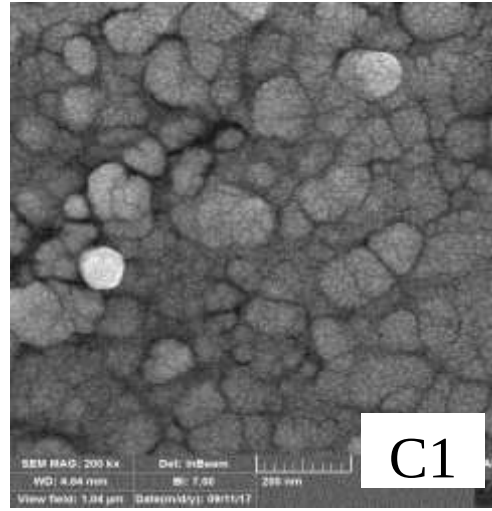
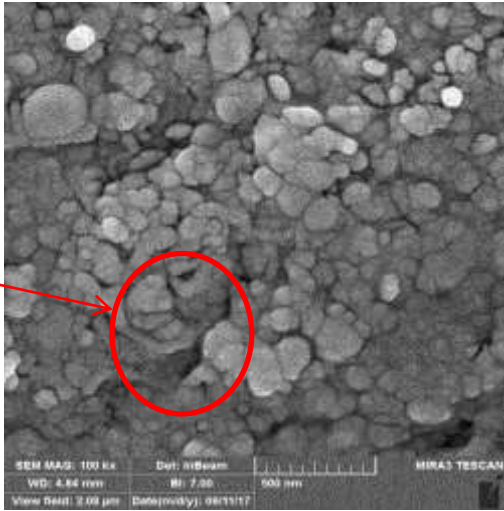
Sample	Surface roughness (nm)	RMS (nm)	Average Grain Size (nm)
C/Z	6.4	7.5	83.52
Z/C	5.2	6.8	74.04

(3-2-4) نتائج فحوصات المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال

(Results of Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) Tests)

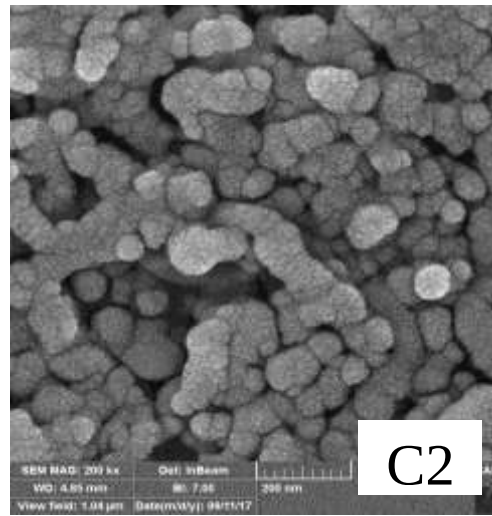
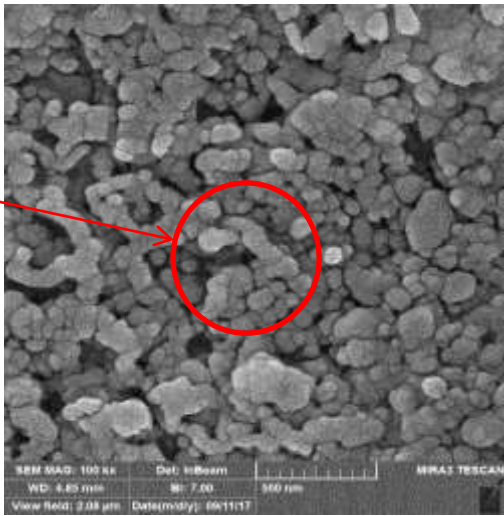
لقد تم دراسة طوبوغرافية سطوح المواد المرسبة للأغشية المحضرة كافة باستعمال جهاز (FESEM) الذي يُصور السطوح بتكبير عالي وبدقة عالية، وإن الصور الموضحة للأغشية المحضرة كافة ذات تكبير (100KX) و (200KX). والشكل (4-13) يُبيّن صور (FESEM) لأغشية (CuS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة، إذ نلاحظ من خلال الشكل أن تركيب السطح للغشائين (C1) و (C2) متكون من أشكال شبيهة بالقرنابيط (Cauliflower) نانوية التركيب مرتبة بانتظام شديد لكن عند الغشاء (C2) يحدث نمو للحبيبات بسبب ارتفاع درجة الحرارة، وأما الغشاء (C3) فنلاحظ أن سطحه يكون على هيئة تراكيب شبيهة بالقرنابيط (Cauliflower) وتراكيب سداسية (Hexagonal) نانوية التركيب وهذه التراكيب تتكون من العديد من الحبيبات المتراسة فيما بينها وكذلك ظهور الحبيبات بحجم كبير واضح على سطح الغشاء وهذا يعود الى أن ارتفاع درجة الحرارة أدت الى زيادة النمو الحبيبي وتجمع الحبيبات بهذا الشكل. والشكل (4-14) يُبيّن صور (FESEM) لأغشية (ZnS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة، إذ نلاحظ من الشكل أن تركيب السطوح للغشائين (Z1) و (Z2) مكون من أشكال شبيهة بالقرنابيط (Cauliflower) نانوية التركيب مرتبة بانتظام شديد. وأما الغشاء (Z3) فنلاحظ أن سطحه يكون على هيئة صفائح (Plates) نانوية التركيب متراسة ومرتبة بعضها فوق بعض وهذه التراكيب تتكون من العديد من الحبيبات المتماسكة فيما بينها وهذا يعود الى أن ارتفاع درجة الحرارة أدت الى زيادة النمو الحبيبي وتجمع الحبيبات بهذا الشكل. وقد تم حساب معدل الحجم الحبيبي (Average Grain Size) للأغشية المحضرة كافة باستعمال برنامج (ImageJ 1.47) للصورة ذات التكبير (200KX)، والجدولان (4-14) و (4-15) يُبيّنان قيم معدل الحجم الحبيبي لأغشية (CuS) الرقيقة وأغشية (ZnS) الرقيقة على التوالي، وقد بينت النتائج أن معدل الحجم الحبيبي لأغشية (CuS) وأغشية (ZnS) يزداد بزيادة درجة حرارة القاعدة وأن أعظم قيمة لمعدل الحجم الحبيبي هي 52.61 nm و 46.19 nm للغشائين (C3) و (Z3) على التوالي. وإن هذه النتائج تتفق مع نتائج حيود الاشعة السينية (XRD) المتضمنة حساب الحجم البلوري (زيادة الحجم البلوري مع زيادة درجة حرارة القاعدة). وهذه النتائج التي اظهرت أن اغشية (CuS) الرقيقة وأغشية (ZnS) الرقيقة ذات تركيب نانوي تتفق مع نتائج الدراسات [20,21,23,25].

اشكال شبيهة
بالقرنابيط
نانوية التركيب



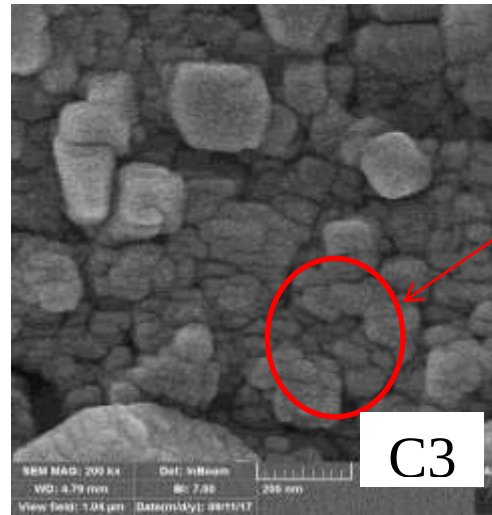
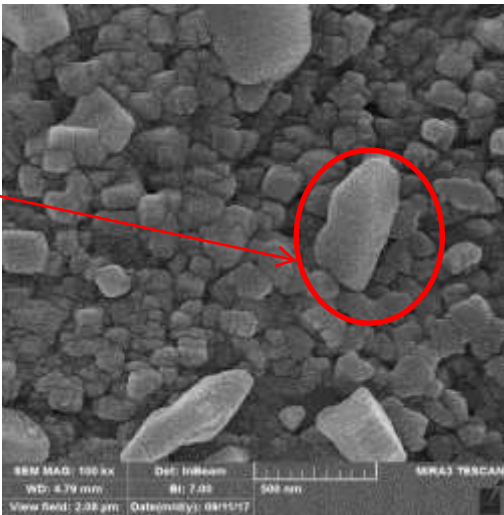
C1

اشكال شبيهة
بالقرنابيط
نانوية التركيب



C2

اشكال
سداسية
نانوية
التركيب

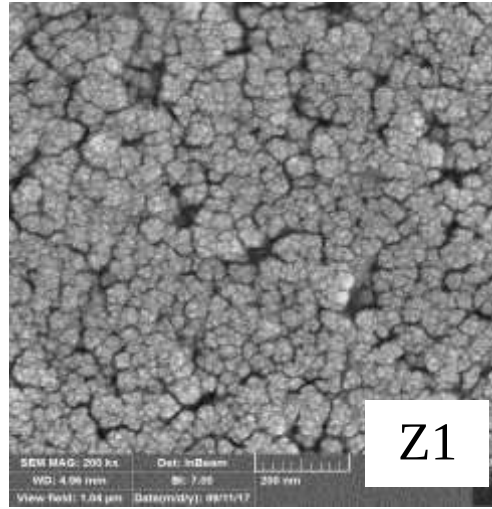
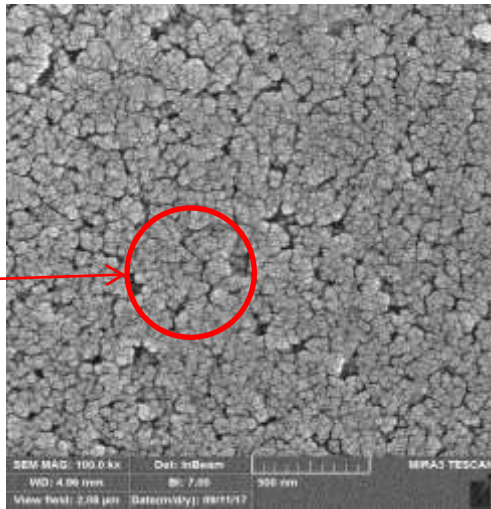


C3

اشكال
شبيهة
بالقرنابيط
نانوية
التركيب

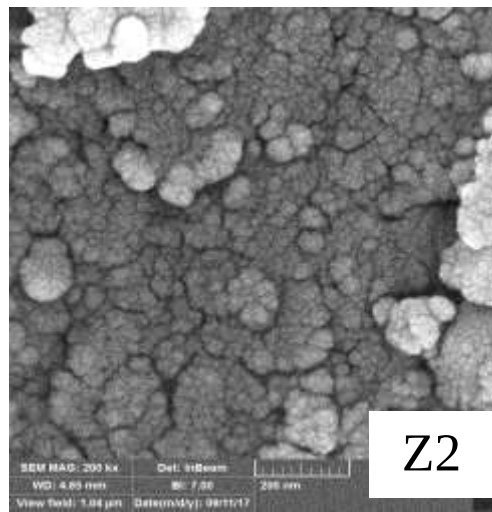
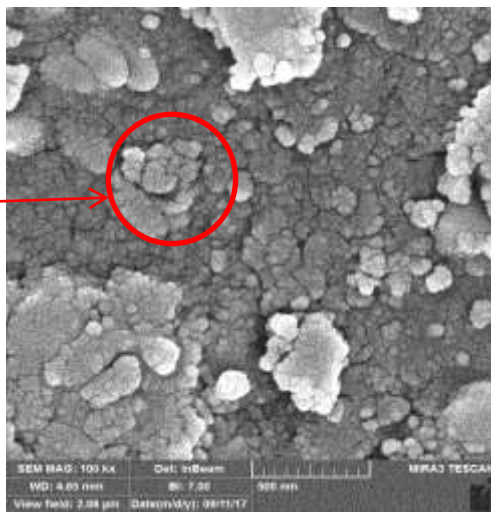
الشكل (4-13): صور (FESEM) لأغشية (CuS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.

اشكال
شبيهة
بالقرنابيط
نانوية
التركيب



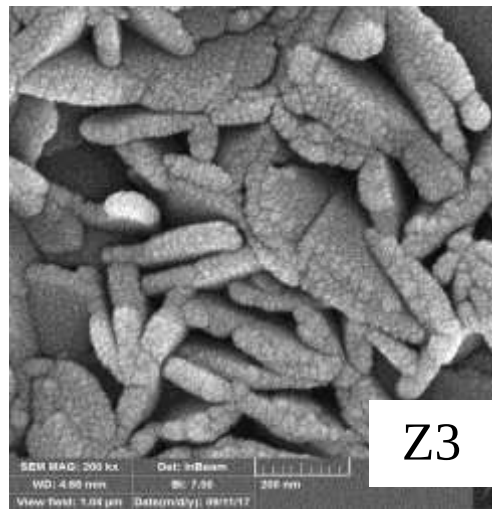
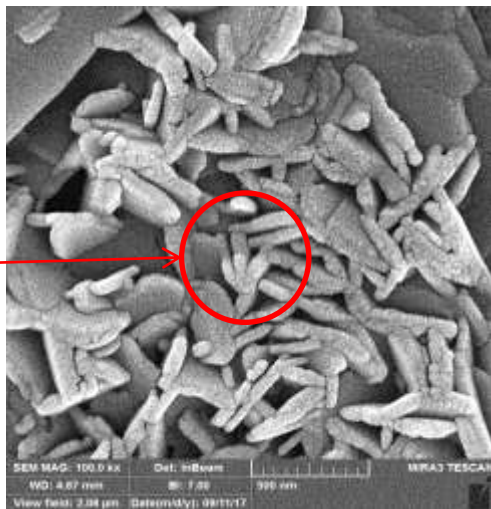
Z1

اشكال
شبيهة
بالقرنابيط
نانوية
التركيب



Z2

صفائح
نانوية
التركيب



Z3

الشكل (14-4): صور (FESEM) لأغشية (ZnS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.

الجدول (14-4): قيم معدل الحجم الحبيبي (Average Grain Size) لأغشية (CuS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.

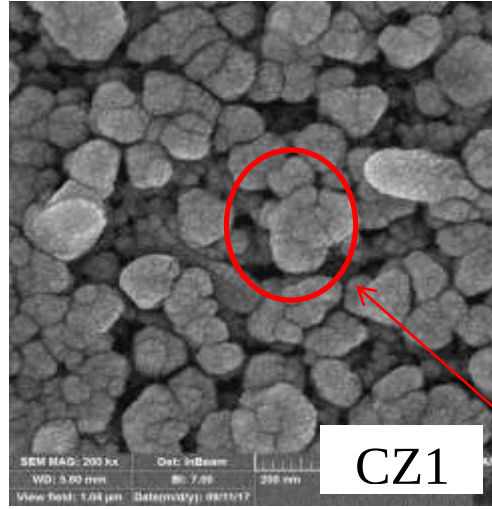
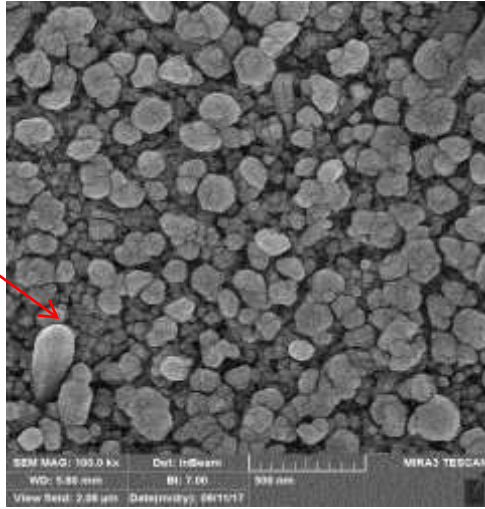
Sample	C1	C2	C3
(Average Grain Size) nm	39.22	44.75	52.61

الجدول (15-4): قيم معدل الحجم الحبيبي (Average Grain Size) لأغشية (ZnS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.

Sample	Z1	Z2	Z3
(Average Grain Size) nm	33.13	40.62	46.19

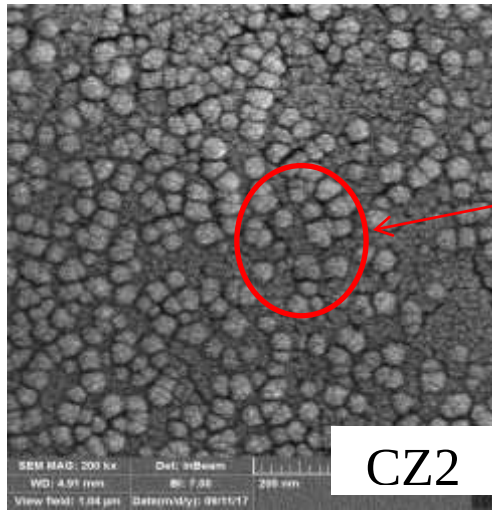
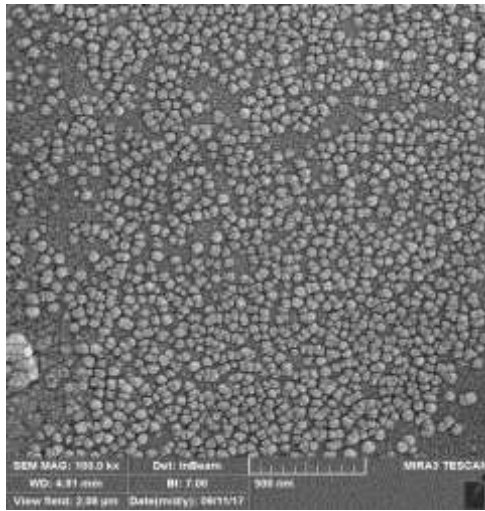
والشكلان (15-4a) و(15-4b) يُبيّنان صور (FESEM) لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة، ومن الشكل (15-4a) نلاحظ أن سطح الغشاء (CZ1) متكون من تراكيب شبه كروية (Semi Spherical) وتراكيب سداسية (Hexagonal) نانوية التركيب وهذه التراكيب متكونة من تجمعات من الحبيبات المتراففة مع بعض والمرتبة بانتظام، وأما الغشاء (CZ2) نلاحظ أن سطحه مكون من تراكيب شبه كروية (Semi Spherical) نانوية التركيب وهذه التراكيب متكونة من تجمعات من الحبيبات المتراففة مع بعض والمرتبة بانتظام كما موضح في الشكل (15-4a). وكذلك نلاحظ من الشكلين (15-4a, b) أن سطوح الأغشية (CZ3)، (CZ4) و(CZ5) متكونة من أشكال شبيهة بالقرنابيط (Cauliflower) نانوية التركيب وهذه الأشكال متكونة من العديد من الحبيبات المتراففة مع بعض والمرتبة بانتظام شديد، والجدول (4-16) يُبين قيم معدل الحجم الحبيبي للأغشية المحضرة بنسب خلط مختلفة، إذ نلاحظ من الجدول بأن معدل الحجم الحبيبي للأغشية المحضرة يزداد بزيادة نسبة (CuS)، وأن أعظم قيمة لمعدل الحجم الحبيبي هي للغشاء (CZ1) أذ تبلغ (47.75) nm. وأن هذه النتائج التي بينت أن الأغشية ذات تركيب نانوي تتفق مع نتائج الدراسة [24].

أشكال
سداسية
نانوية
التركيب



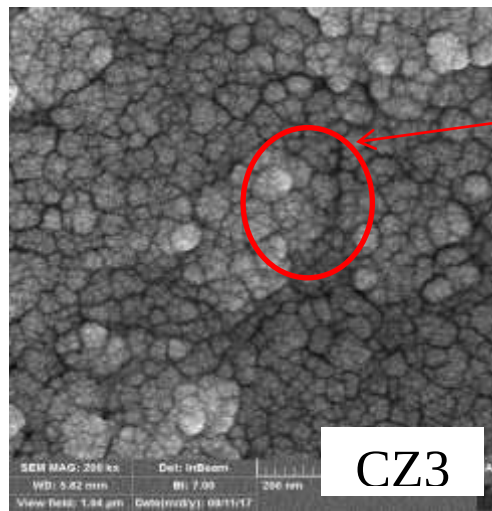
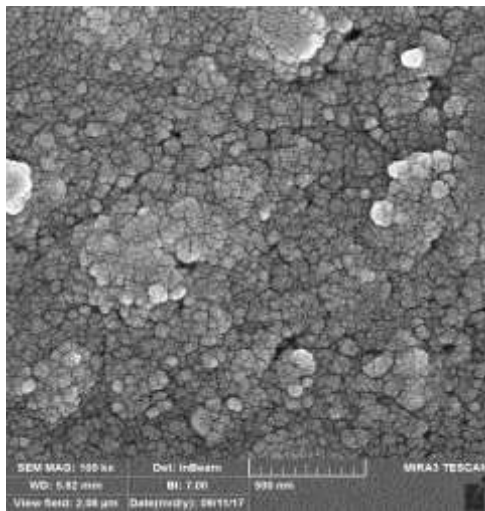
CZ1

أشكال
شبه
كروية
نانوية
التركيب



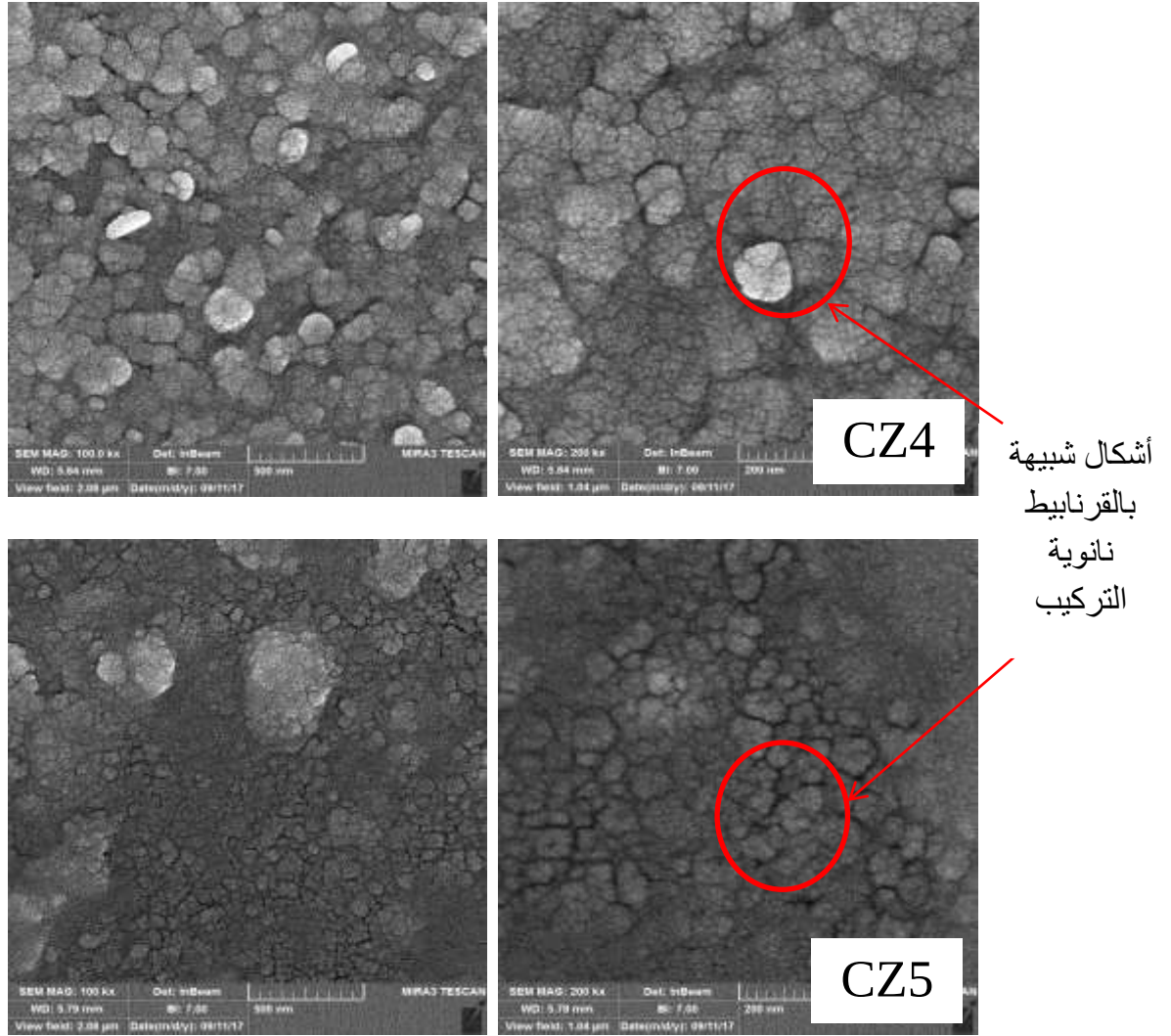
CZ2

أشكال شبيهة
بالقرنابط
نانوية
التركيب



CZ3

الشكل (15-4a): صور (FESEM) لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة.



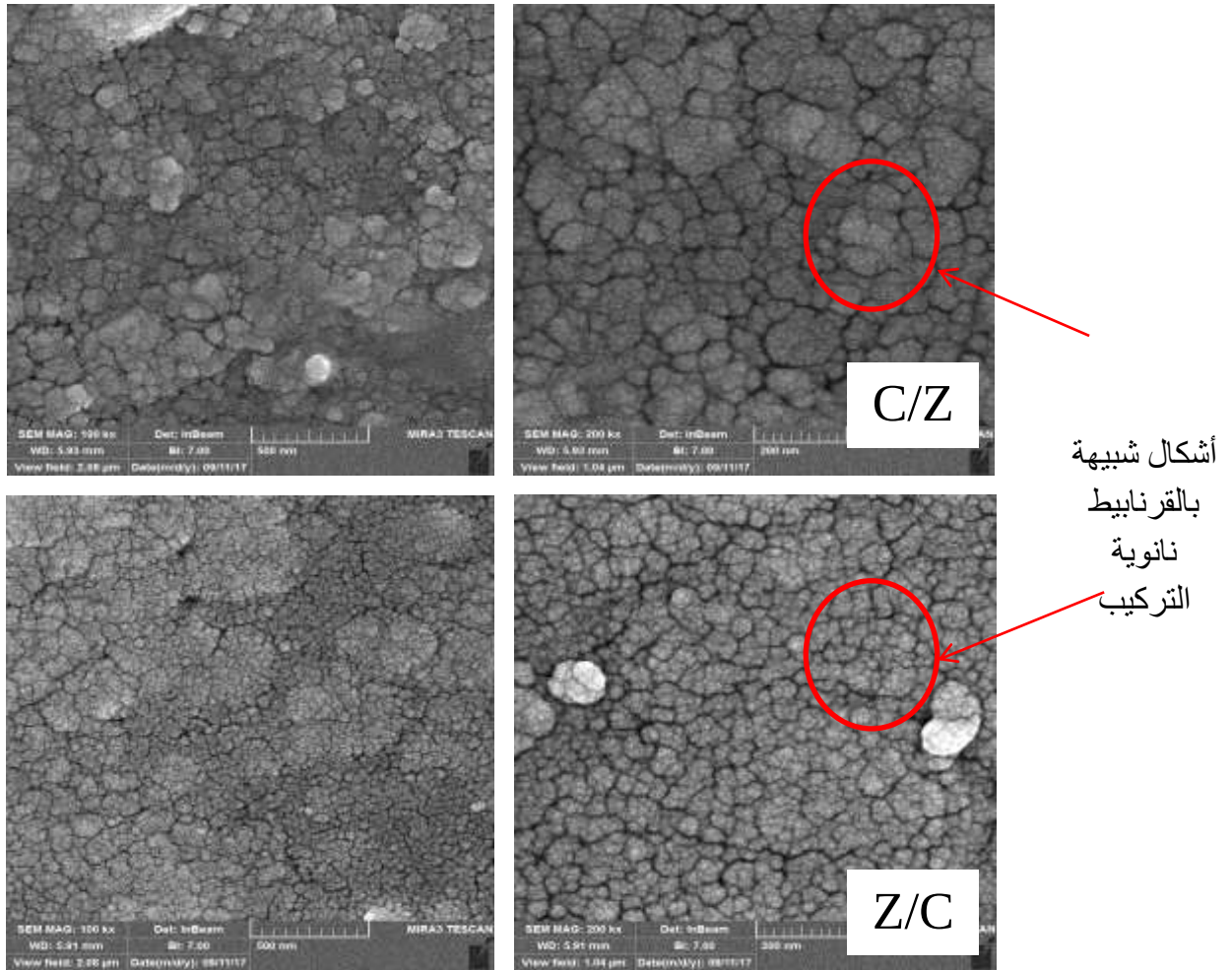
الشكل (15-4b): صور (FESEM) لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة.

الجدول (4-16): قيم معدل الحجم الحبيبي (Average Grain Size) لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة.

Sample	CZ1	CZ2	CZ3	CZ4	CZ5
(Average Grain Size) nm	47.76	44.18	43.30	33.21	30.55

والشكل (4-16) يُبيّن صور (FESEM) لأغشية (CuS):(ZnS) المرسبة على هيئة طبقات، ومن الشكل نلاحظ أن سطوح الأغشية (C/Z) و (Z/C) متكونة من أشكال شبيهة

بالقرنابيط (Cauliflower) نانوية التركيب وهذه الأشكال متكونة من العديد من الحبيبات المتراففة مع بعض والمرتببة بانتظام شديد. ونلاحظ نمو الحبيبات بشكل أكبر للغشاء (C/Z) وهذا يعود الى تأثير أيونات النحاس الموجود في الطبقة العليا لهذا الغشاء، والجدول (4-17) يبين قيم معدل الحجم الحبيبي للأغشية المرسبة على هيئة طبقات، ونلاحظ من الجدول بأن قيمة معدل الحجم الحبيبي للغشاء (C/Z) تبلغ (30.89) nm وهي أكبر من قيمة معدل الحجم الحبيبي التابعة للغشاء (Z/C) إذ تبلغ (24.56) nm، وإن هذه النتائج تتفق مع نتائج حيود الاشعة السينية (XRD) المتضمنة حساب الحجم البلوري (إذ إن الحجم البلوري للغشاء (C/Z) أكبر من الحجم البلوري للغشاء (Z/C)). وأن هذه النتائج من ناحية أن الاغشية ذات تركيب نانوي تتفق مع نتائج الدراسة [37].



الشكل (4-16): صور (FESEM) لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المرسبة على هيئة طبقات.

الجدول (4 - 17): قيم معدل الحجم الحبيبي (Average Grain Size) لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المرسبة على هيئة طبقات.

Sample	C/Z	Z/C
(Average Grain Size) nm	30.89	24.56

(3-4) نتائج القياسات البصرية

(Results of Optical Measuremen)

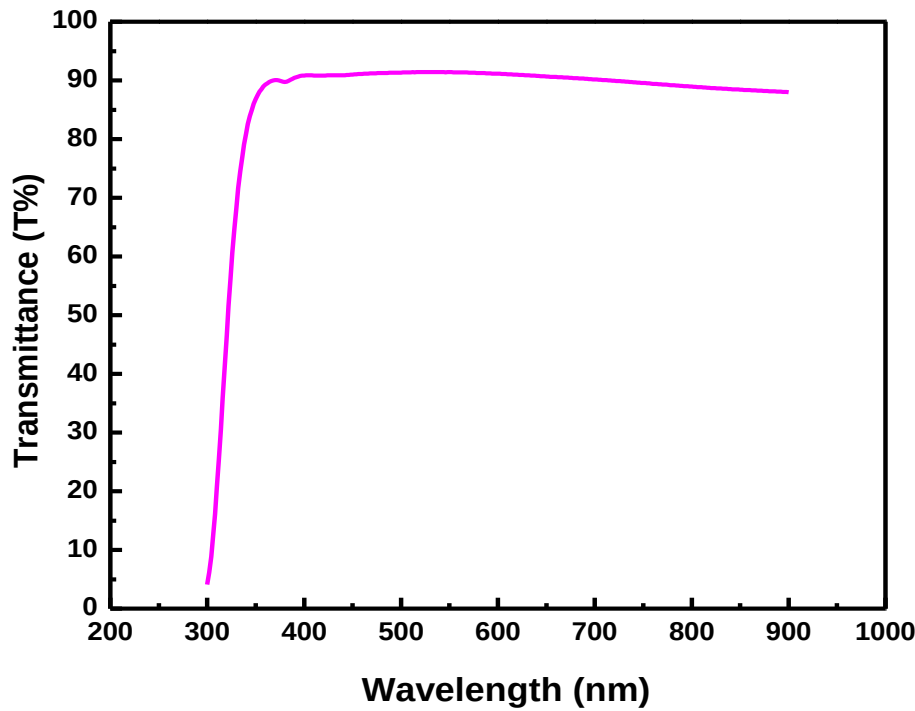
تمت دراسة الخصائص البصرية لأغشية (CuS) الرقيقة وأغشية (ZnS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة °C (300,350,400) وكذلك دراسة الخصائص البصرية لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة ولأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المرسبة على هيئة طبقات كما موضح بالجدول (4-1)، وذلك من خلال تسجيل طيفي النفاذية والامتصاصية للأغشية المحضرة كافة. وكان سمك الأغشية المحضرة كافة ضمن المدى nm (300-350)، وتم حساب فجوة الطاقة البصرية للانتقالات الإلكترونية المباشرة المسموحة باستخدام معادلة (Tauc)، فضلاً عن حساب معامل الامتصاص والثابت البصرية (معامل الانكسار ومعامل الخمود) كدالة للطول الموجي (وثابت العزل بجزئيه الحقيقي والخيالي) كدالة للطاقة.

(Transmittance)

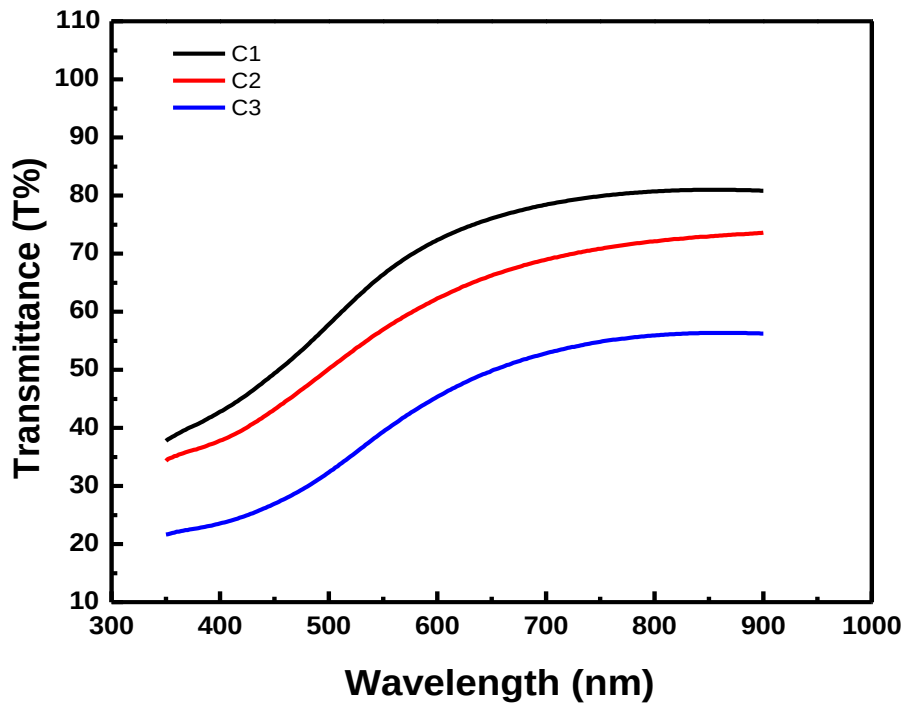
(1-3-4) النفاذية (T)

تم قياس النفاذية للقواعد الزجاجية المستعملة في الترسيب ولأغشية المحضرة كافة ضمن مدى الأطوال الموجية nm (300-900)، والشكل (4-17) يوضح طيف النفاذية كدالة للطول الموجي للقواعد الزجاجية، إذ نلاحظ من الشكل أن النفاذية تبدأ بزيادة حادة وسريعة عند الطول الموجي nm (300) وتبدأ بالثبوت بعد الطول الموجي nm (370) إذ تبلغ أعظم قيمة لها (90%)، والأشكال (18-4a)، (18-4b)، (18-4c) و(18-4d) توضح طيف النفاذية كدالة للطول الموجي للأغشية المحضرة كافة، ويتبين من الأشكال أن النفاذية للأغشية المحضرة كافة تزداد بزيادة الطول الموجي، إذ تبدأ قيم النفاذية بالزيادة السريعة ضمن الطول الموجي nm (300-500)، بعدها تبدأ بالزيادة البطيئة أو الثبوت تقريباً مع زيادة الطول الموجي وهذا يتفق مع نتائج الدراسة [33]، ونلاحظ من الشكل (18-4a) أن النفاذية لأغشية (CuS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة تقل مع زيادة درجة حرارة القاعدة وتبلغ أعظم قيمة للنفاذية (80%) للغشاء (C1)، ونلاحظ من الشكل (18-4b) أن النفاذية لأغشية (ZnS)

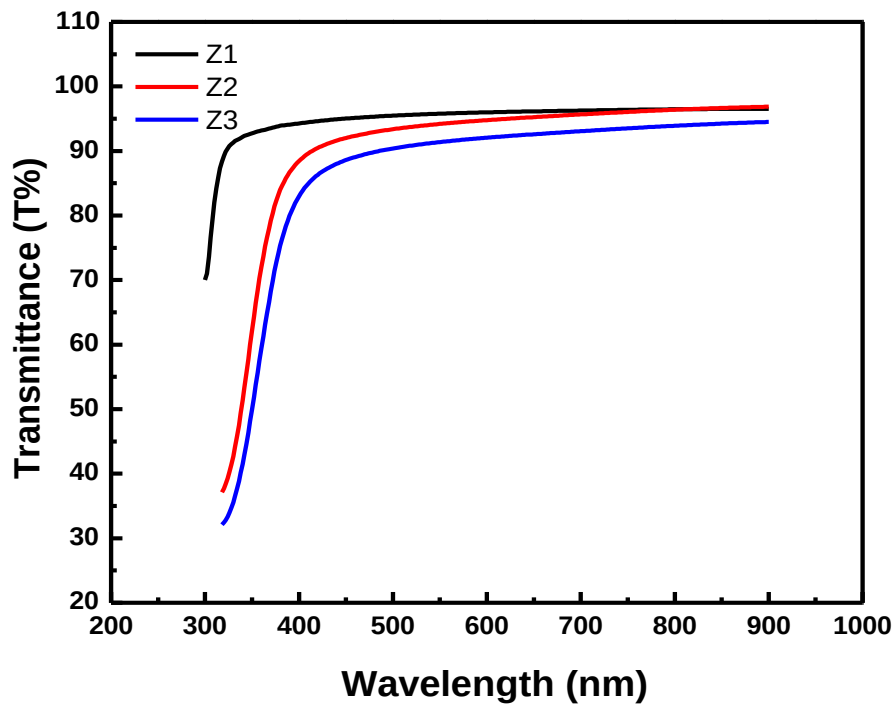
الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة مختلفة تقل مع زيادة درجة حرارة القاعدة وتبلغ أعظم قيمة للنفاذية (90%) للغشاء (Z1) وهذا يتفق مع نتائج الدراسات [21, 33]، ويعود سبب نقص النفاذية بزيادة درجة حرارة القاعدة إلى زيادة استطارة الضوء نتيجة لزيادة خشونة السطح لأغشية (CuS) وأغشية (ZnS) مع زيادة درجة حرارة القاعدة كما لوحظ من نتائج مجهر القوة الذرية (AFM). ومن الشكل (18-4c) نلاحظ أن النفاذية للأغشية المحضرة بنسب خلط مختلفة تقل بزيادة نسبة (CuS) وتبلغ أعظم قيمة للنفاذية (85%) للغشاء (CZ5) وهذا يتفق مع نتائج الدراسة [24]. ويعود سبب نقص النفاذية بزيادة نسبة (CuS) نتيجة لزيادة حجم البلوريات ونقص العيوب البلورية مع زيادة أيونات النحاس باستثناء الغشاء (CZ4) كما لوحظ من نتائج (XRD) وكذلك زيادة معدل الحجم الحبيبي مع زيادة نسبة (CuS) كما لوحظ من نتائج (FESEM) وهذا يتفق مع نتائج الدراسة [28]. أما الشكل (18-4d) فهو يوضح أن قيمة النفاذية للغشاء (C/Z) أقل من قيمتها للغشاء (Z/C) وهذا يعود إلى زيادة استطارة الضوء في الغشاء (C/Z) نتيجة لزيادة خشونة السطح في هذا الغشاء مقارنة مع الغشاء المعاكس له كما لوحظ من نتائج مجهر القوة الذرية (AFM).



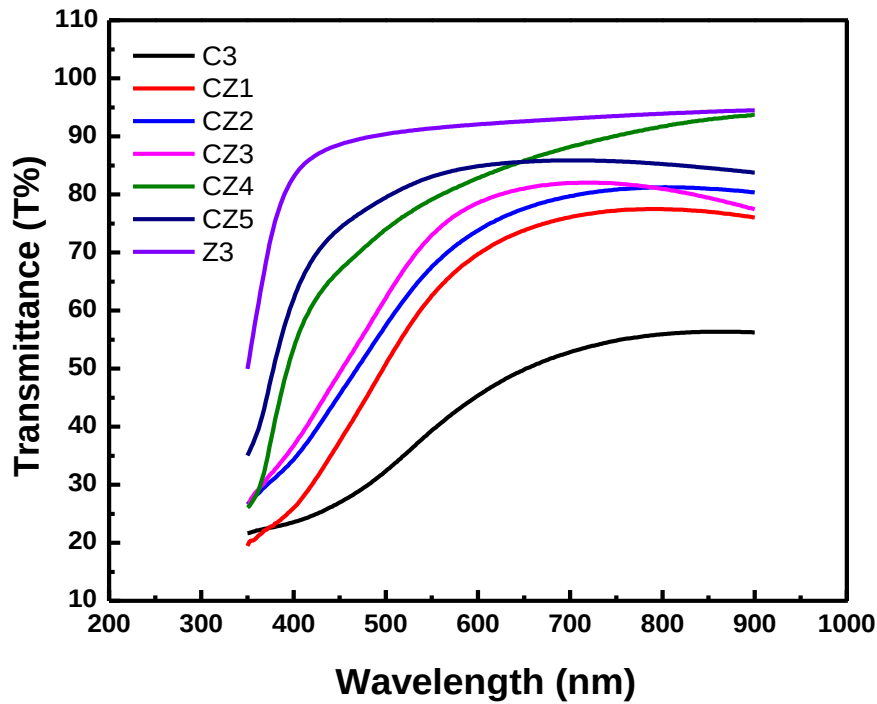
الشكل (17-4): طيف النفاذية كدالة للطول الموجي للقواعد الزجاجية المستعملة في الترسيب.



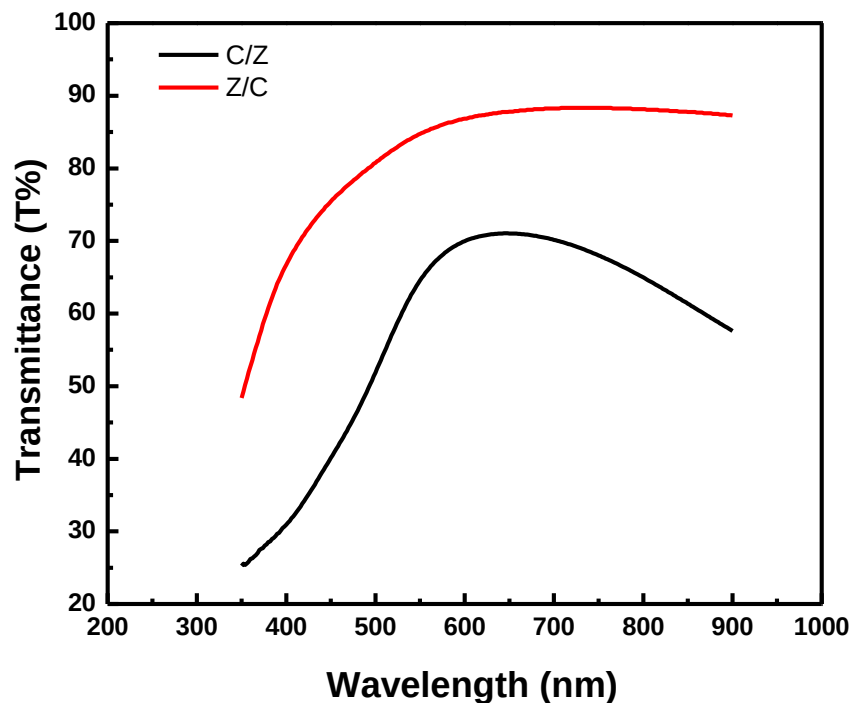
الشكل (18-4a): طيف النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية (CuS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.



الشكل (18-4b): طيف النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية (ZnS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.



الشكل (4c - 18): طيف النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة.

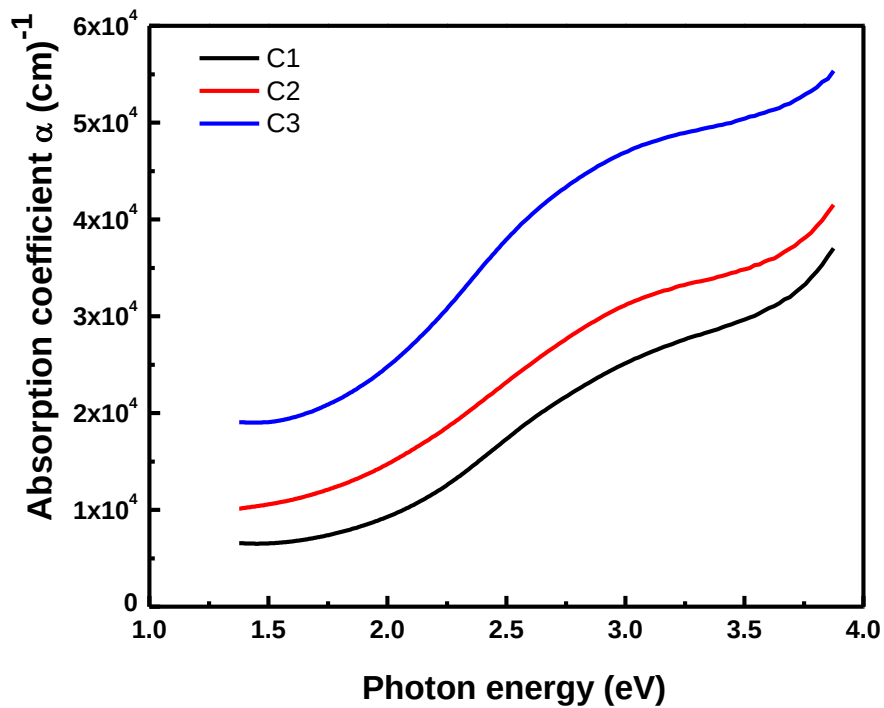


الشكل (4d - 18): طيف النفاذية كدالة للطول الموجي لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المرسبة على هيئة طبقات.

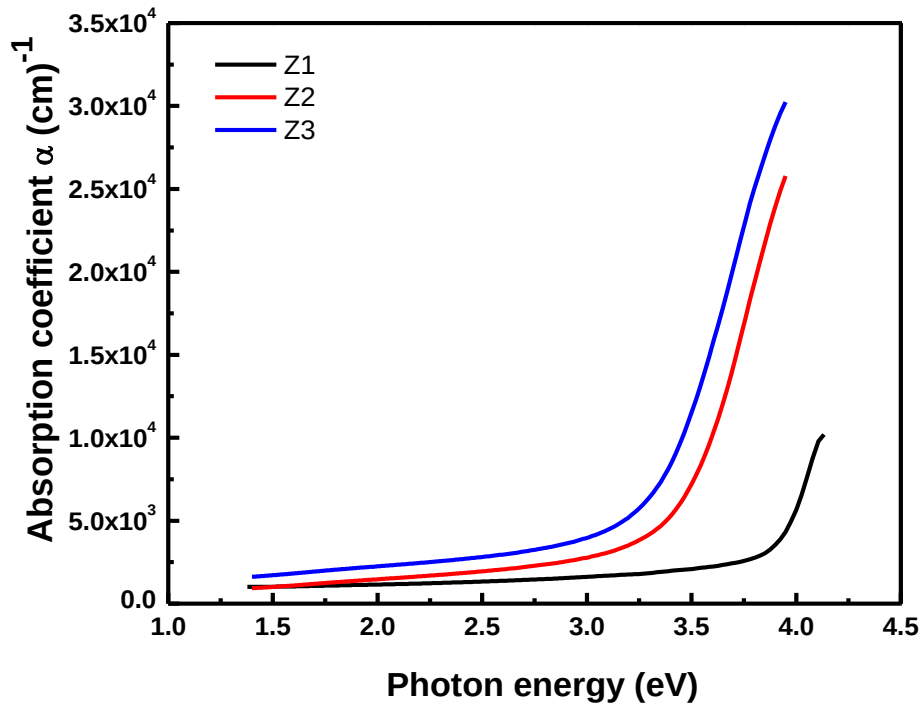
(Absorption Coefficient)

(2-3-4) معامل الامتصاص (α)

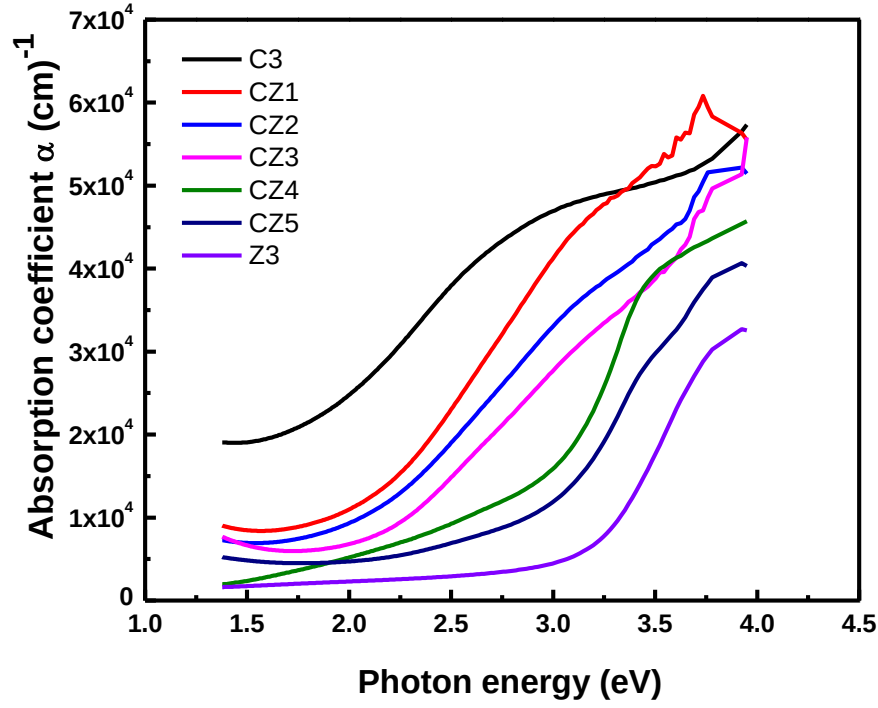
تم حساب معامل الامتصاص للأغشية المحضرة باستعمال العلاقة (2-25)، وإن الأشكال (19-4a)، (19-4b)، (19-4c) و(19-4d) توضح تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون الساقط للأغشية المحضرة كافة، وقد أظهرت النتائج بأن معامل الامتصاص يزداد بزيادة طاقة الفوتون للأغشية المحضرة كافة، إذ إن أعظم قيم لمعامل الامتصاص تكون عند الطاقات الفوتونية العالية eV (3-4)، وأظهرت النتائج أن قيمته ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) للأغشية المحضرة كافة وهذا بدوره يرجح حدوث انتقالات إلكترونية مباشرة وهذا يتفق مع نتائج الدراسات [19,35,36]. ومن الشكلين (19-4a) و(19-4b) نلاحظ أن قيم معامل الامتصاص لأغشية (CuS) وأغشية (ZnS) تزداد بزيادة درجة حرارة القاعدة وهذا يتفق مع نتائج الدراسات [18,21]. وإن السبب في ذلك يعود إلى أن زيادة درجة الحرارة قد أدت إلى زيادة حجم البلوريات ونقص الحدود الحبيبية وتقليل العيوب البلورية كما لوحظ من نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) وكذلك زيادة معدل الحجم الحبيبي مع زيادة درجة حرارة القاعدة كما لوحظ من نتائج (FESEM) وايضا "أدت زيادة درجة الحرارة إلى زيادة التجانس للأغشية المحضرة مما أدى ذلك إلى زيادة في قيم معامل الامتصاص [21]، والشكل (19-4c) يوضح أن قيم معامل الامتصاص لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة تزداد بزيادة نسبة (CuS) وهذا يتفق مع نتائج الدراسة [24]. وإن السبب في ذلك يعود إلى أن زيادة ملح النحاس يؤدي إلى زيادة حجم البلوريات ونقصان الحدود الحبيبية وتقليل العيوب البلورية مما أدى ذلك إلى زيادة في قيم معامل الامتصاص [63]. ويستثنى من ذلك الغشاء (CZ4) كما لوحظ من نتائج (XRD) وكذلك زيادة معدل الحجم الحبيبي مع زيادة نسبة (CuS) كما لوحظ من نتائج (FESEM)، ونلاحظ من خلال الشكل (19-4d) أن قيمة معامل الامتصاص للغشاء (C/Z) أكبر من قيمته للغشاء (Z/C)، وهذا يعود إلى كون الطبقة العليا في الغشاء الأول هي (CuS) لذلك يزداد حجم البلوريات وتقل العيوب البلورية وتزداد قيمة معامل الامتصاص كما لوحظ من نتائج (XRD) وكذلك معدل الحجم الحبيبي للغشاء (C/Z) أكبر من قيمته للغشاء (Z/C) كما لوحظ من نتائج (FESEM).



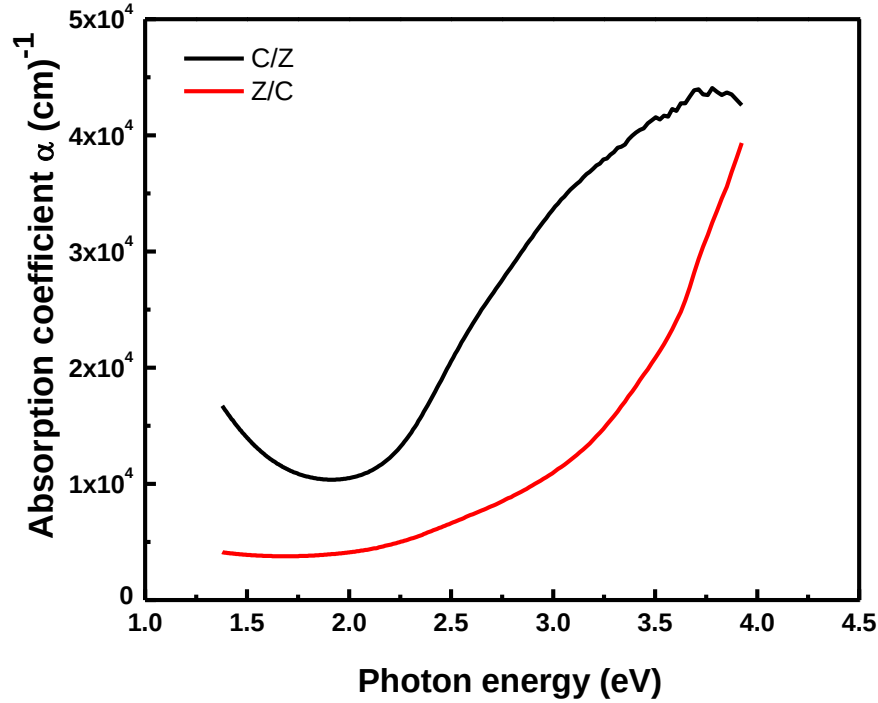
الشكل (19-4a): معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (CuS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.



الشكل (19-4b): معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (ZnS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.



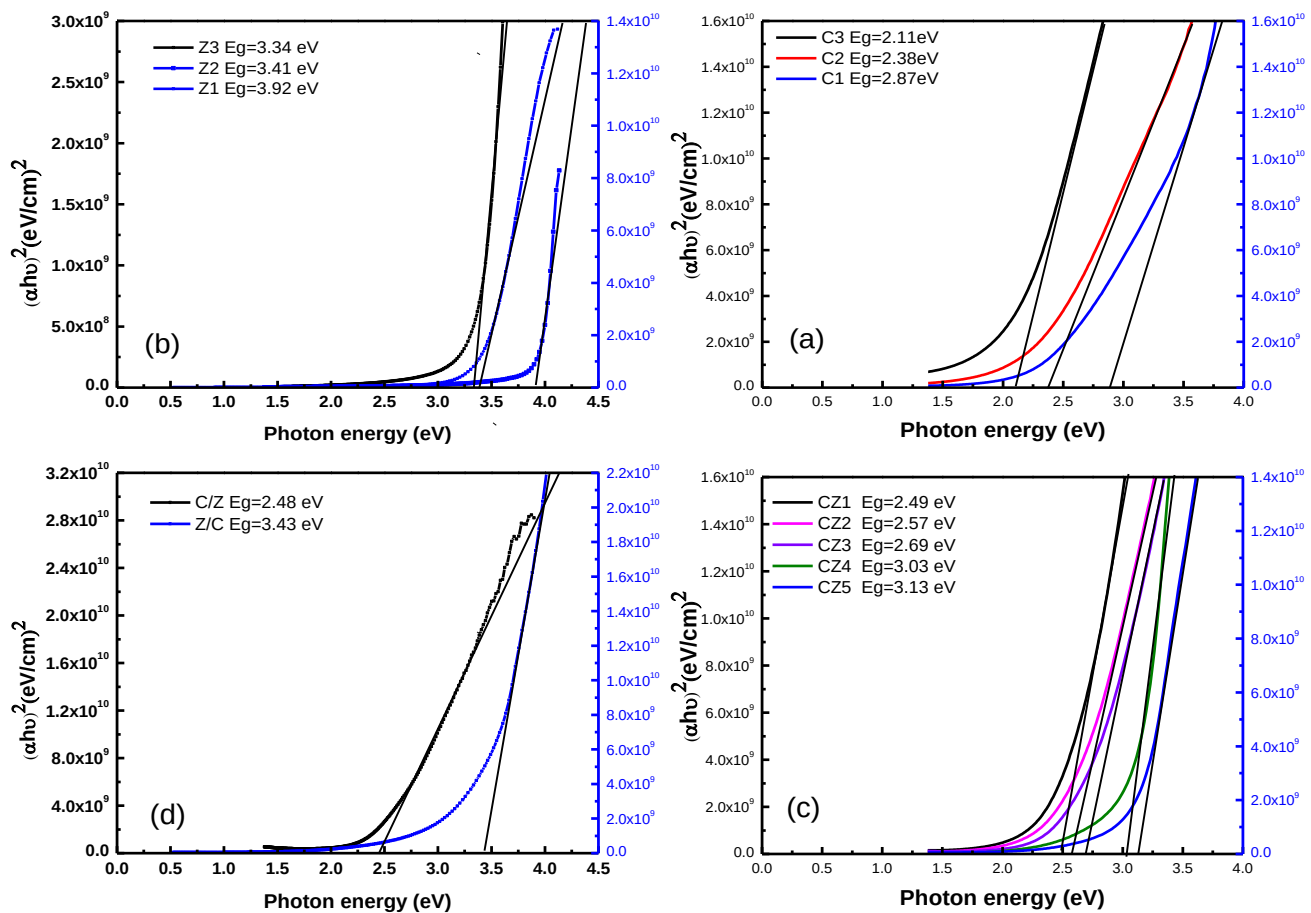
الشكل (4c-19): معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة.



الشكل (4d-19): معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المرسبة على هيئة طبقات.

(3-3-4) فجوة الطاقة البصرية (E_g) (Optical Energy Gap)

إن قيمة فجوة الطاقة تعتمد بصورة عامة على التركيب البلوري للأغشية، وقد تم حساب قيم فجوة الطاقة البصرية للانتقالات الإلكترونية المباشرة المسموحة للأغشية المحضرة كافة باستعمال العلاقة (2- 10) عند قيمة الثابت ($r=1/2$)، وذلك من خلال رسم علاقة بيانية بين $(\alpha h\nu)^2$ وطاقة الفوتون الساقط ($h\nu$) ورسم خط مستقيم بعد حافة الامتصاص الأساسية ثم نمد المستقيم ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ، وإن نقطة التقاطع هذه تمثل قيمة فجوة الطاقة البصرية للانتقالات الإلكترونية المباشرة المسموحة. ونلاحظ من الشكلين (20- 4a) و (20- 4b) نقصان في قيمة فجوة الطاقة لأغشية (CuS) الرقيقة وأغشية (ZnS) الرقيقة مع زيادة درجة حرارة القاعدة وهذا يتفق مع نتائج الدراسات [18,21]. وتكون قيمة فجوة الطاقة البصرية ضمن المدى (2.87-2.11) eV و (3.34-3.92) eV لأغشية (CuS) وأغشية (ZnS) على التوالي وكما موضح في الجدول (4-18)، وأن هذا النقصان في قيمة فجوة الطاقة البصرية بزيادة درجة حرارة القاعدة يعود الى زيادة حجم البلوريات ونقص الحدود الحبيبية وتقليل العيوب البلورية [21]، وهذا يتطابق مع نتائج (XRD) ونتائج (FESEM) (إذ تزداد قيم كل من حجم البلوريات ومعدل الحجم الحبيبي للأغشية المحضرة مع زيادة درجة حرارة القاعدة). ومن الشكل (20-4c) نلاحظ أن قيم فجوة الطاقة لأغشية (ZnS): (CuS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة تقل بزيادة نسبة (CuS) وهذا يتفق مع نتائج الدراسة [24]، وتكون قيمتها ضمن المدى (2.49-3.13) eV وهذا النقص الحاصل في فجوة الطاقة سببه زيادة حجم البلوريات وقلة العيوب البلورية بسبب زيادة أيونات النحاس [28, 63]، (وهذا يتطابق مع نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) إذ يزداد حجم البلوريات بزيادة أيونات النحاس ويستثنى من ذلك الغشاء (CZ3) وكذلك يزداد معدل الحجم الحبيبي مع زيادة أيونات النحاس كما لوحظ من نتائج (FESEM)). وقد أثبت تجريبياً أن ارتباط النحاس ببعض العناصر مثل الخارصين والكاديوم يسبب نقصان فجوة الطاقة البصرية [63]. ويبين الشكل (20-4d) أن قيمة فجوة الطاقة للغشاء (C/Z) هي (2.48) eV وتكون أقل من قيمتها للغشاء (Z/C) إذ تبلغ (3.43) eV، وسبب ذلك يعود الى أن الطبقة العليا للغشاء الأول تحتوي على وفرة من أيونات النحاس مقارنة بالغشاء المعاكس مما يؤدي الى زيادة لحجم البلوريات ونقص العيوب البلورية وبالتالي نقص فجوة الطاقة البصرية [63]. وهذا يتطابق مع نتائج (XRD) ونتائج (FESEM) (إذ إن قيم كل من حجم البلوريات ومعدل الحجم الحبيبي للغشاء (C/Z) أكبر من قيمتهما للغشاء (Z/C)).



الشكل (4-20): فجوة الطاقة البصرية كدالة لطاقة الفوتون لأغشية

(a) بدرجات حرارية مختلفة. (b) بدرجات حرارية مختلفة. (c) بنسب خلط مختلفة. (d) بنسب خلط مختلفة.

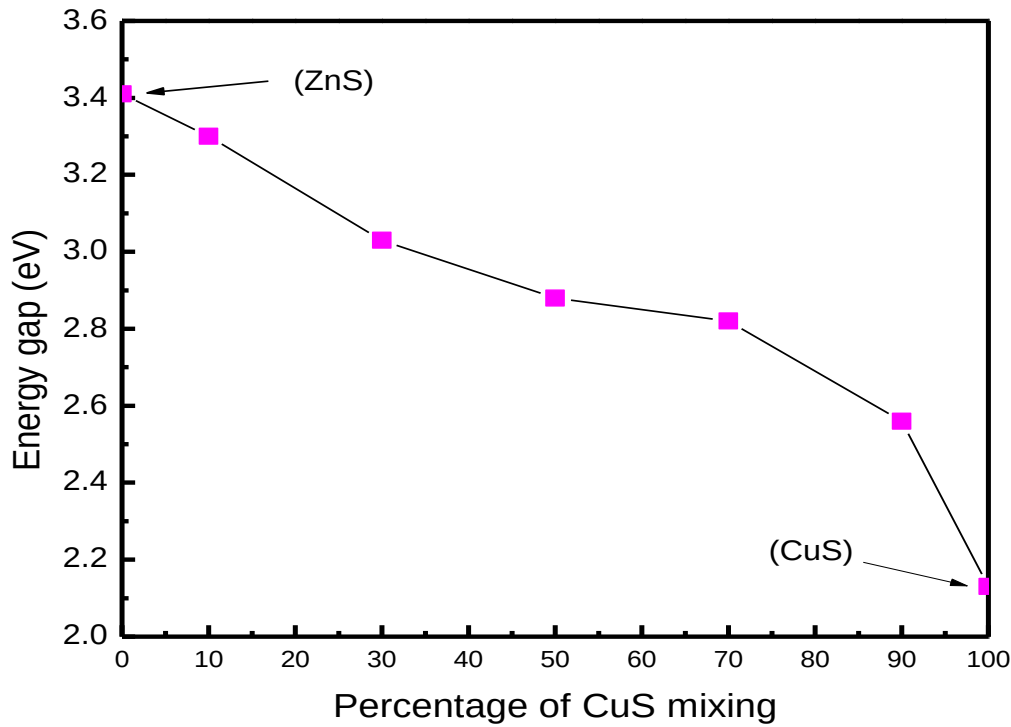
الجدول (4-18): قيم فجوة الطاقة البصرية لأغشية (CuS) الرقيقة وأغشية (ZnS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.

T(°C)	300	350	400
(CuS) E _g (eV)	2.87	2.38	2.11
(ZnS) E _g (eV)	3.92	3.41	3.34

والجدول (4-19) يوضح قيم فجوة الطاقة لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة و المرسبة على هيئة طبقات، والشكل (4-21) يوضح فجوة الطاقة البصرية كدالة لنسب الخلط لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة.

الجدول (4-19): قيم فجوة الطاقة لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة والمرسبة على هيئة طبقات.

Sample	CZ1	CZ2	CZ3	CZ4	CZ5	C/Z	Z/C
E_g (eV)	2.49	2.57	2.7	3.03	3.13	2.48	3.43



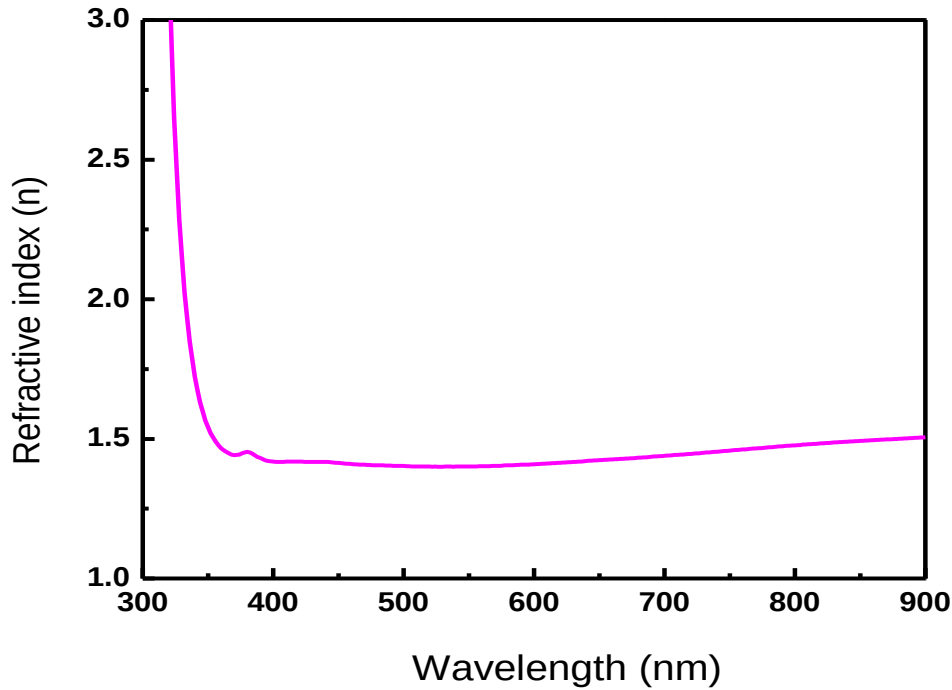
الشكل (4-21): فجوة الطاقة البصرية كدالة لنسب الخلط لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة.

(Refractive Index)

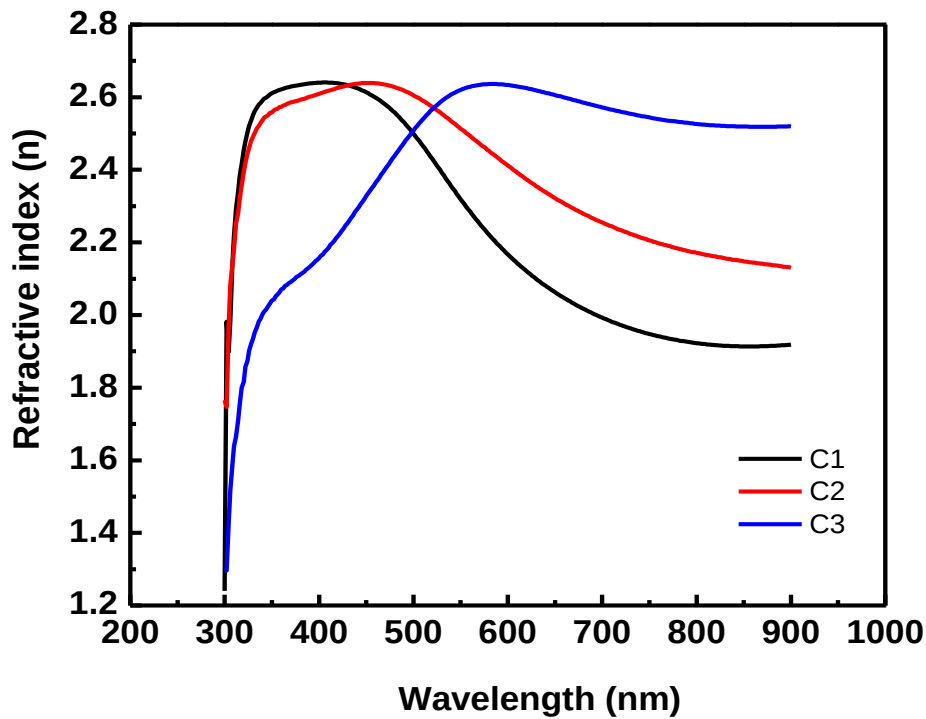
(4-3-4) معامل الانكسار (n_0)

لقد تم حساب معامل الانكسار للقواعد الزجاجية المستعملة لترسيب الأغشية الرقيقة وفق العلاقة (28-2)، والشكل (4-22) يوضح تغير معامل الانكسار كدالة للطول الموجي للقواعد الزجاجية المستعملة لترسيب الأغشية، و يبين الشكل أن معامل الانكسار ثابت تقريبا عند القيمة (1.5) مع تغير الطول الموجي وهذا يطابق القيمة الفعلية لمعامل انكسار الزجاج. وكذلك تم حساب معامل الانكسار للأغشية المحضرة كافة وفق العلاقة (26-2)، والأشكال (23-4a)، (23-4b)، (23-4c) و(23-4d) توضح تغير معامل الانكسار كدالة للطول الموجي للأغشية المحضرة كافة، إذ تبين الأشكال أن قيم معامل الانكسار تزداد مع زيادة الطول

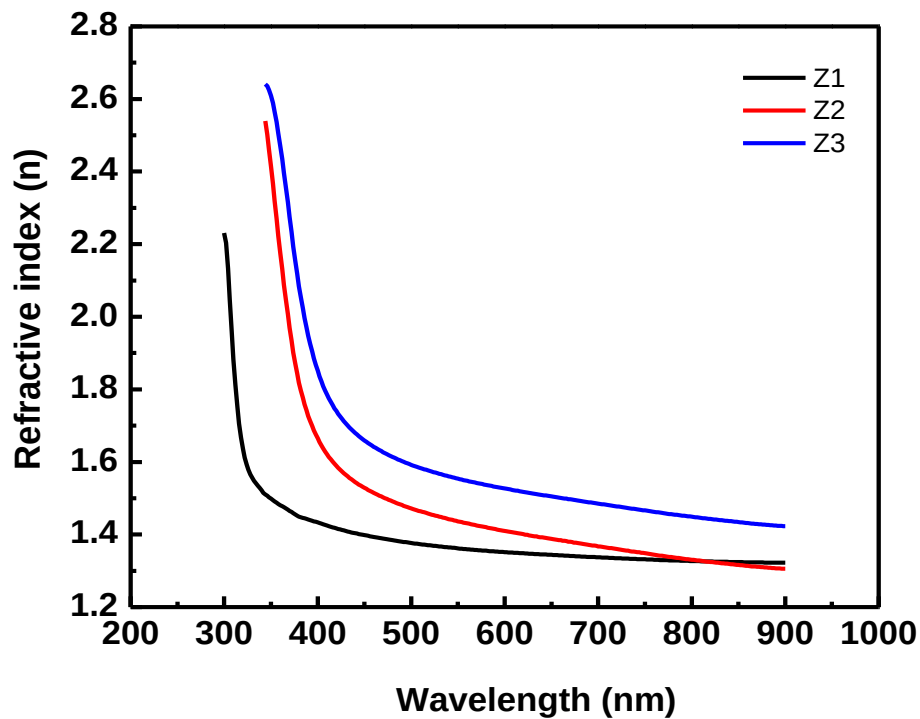
الموجي لتصل إلى الذروة ثم تبدأ بالتناقص وللأغشية المحضرة كافة باستثناء أغشية (ZnS) إذ أن قيمته تتناقص مع زيادة الطول الموجي، وبما أن معامل الانكسار هو مقياس للاستقطابية، فنلاحظ أنه كلما كان الاستقطاب كبيراً فإن معامل الانكسار كان أكبر، إذ إن الإلكترونات البعيدة (الإلكترونات الحرة) والمرتبطة بشكل ضعيف مع النواة يكون استقطابها كبيراً" وأنها من المتوقع أن تمتلك معامل انكسار أكبر، ونلاحظ من الشكل (23-4a) بأن قيم معامل الانكسار لأغشية (CuS) الرقيقة تقل بزيادة درجة حرارة القاعدة عند الأطوال الموجية القصيرة (300-500) nm وبعد هذه المنطقة تزداد قيمته بزيادة درجة الحرارة، بينما نلاحظ من الشكل (23-4b) أن قيم معامل الانكسار لأغشية (ZnS) الرقيقة تزداد مع زيادة درجة حرارة القاعدة. وكذلك نلاحظ من الشكل (23-4c) أن قيم معامل الانكسار لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة تقل بزيادة نسبة (CuS) عند الأطوال الموجية القصيرة (300-500) nm وبعد هذه المنطقة تزداد قيمته بزيادة نسبة (CuS)، أما الشكل (23-4d) فيبين أن قيمة معامل الانكسار للغشاء (C/Z) أكبر من قيمته للغشاء (Z/C) .



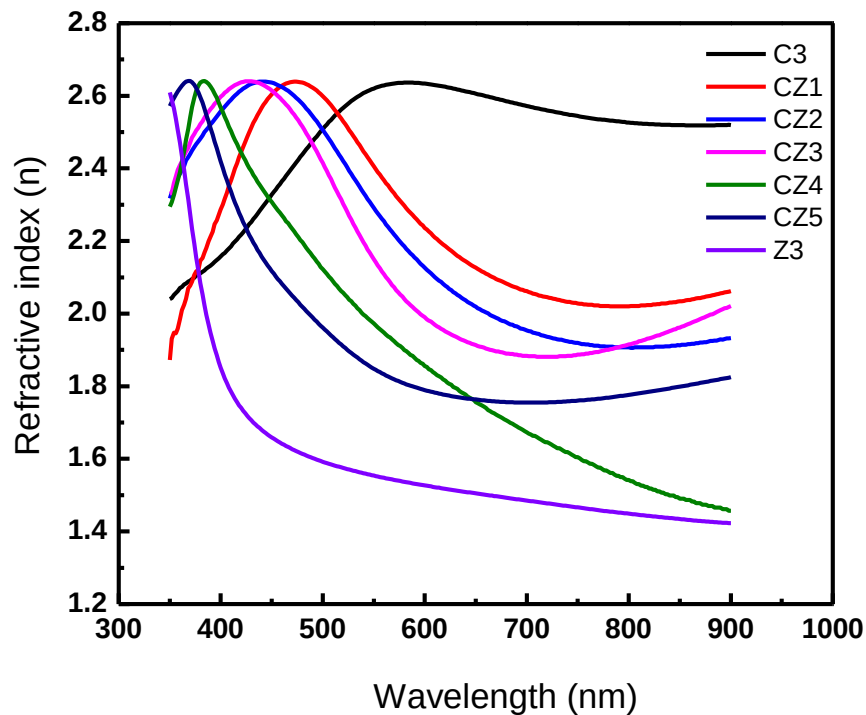
الشكل (22-4): معامل الانكسار كدالة للطول الموجي للقواعد الزجاجية المستعملة للترسيب.



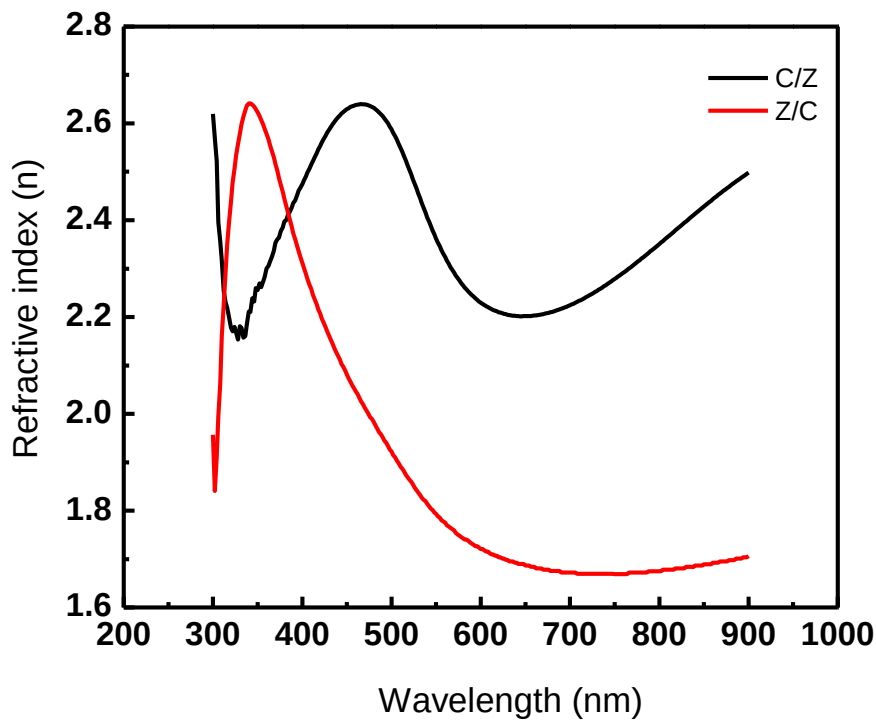
الشكل (23-4a): معامل الانكسار لأغشية (CuS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.



الشكل (23-4b): معامل الانكسار لأغشية (ZnS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.



الشكل (23-4c): معامل الانكسار لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة.

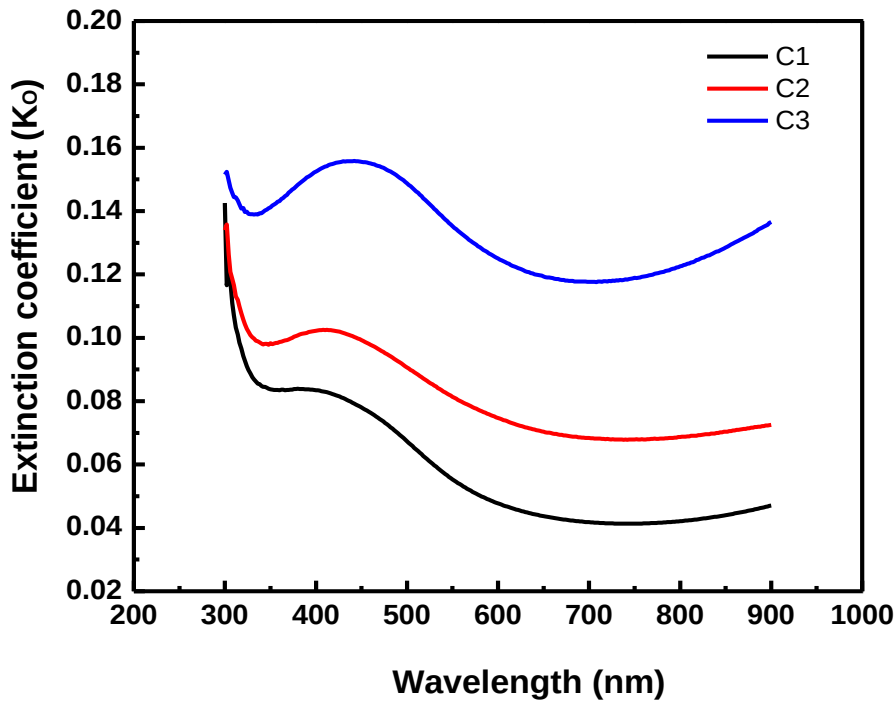


الشكل (23-4d): معامل الانكسار لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المرسبة على هيئة طبقات.

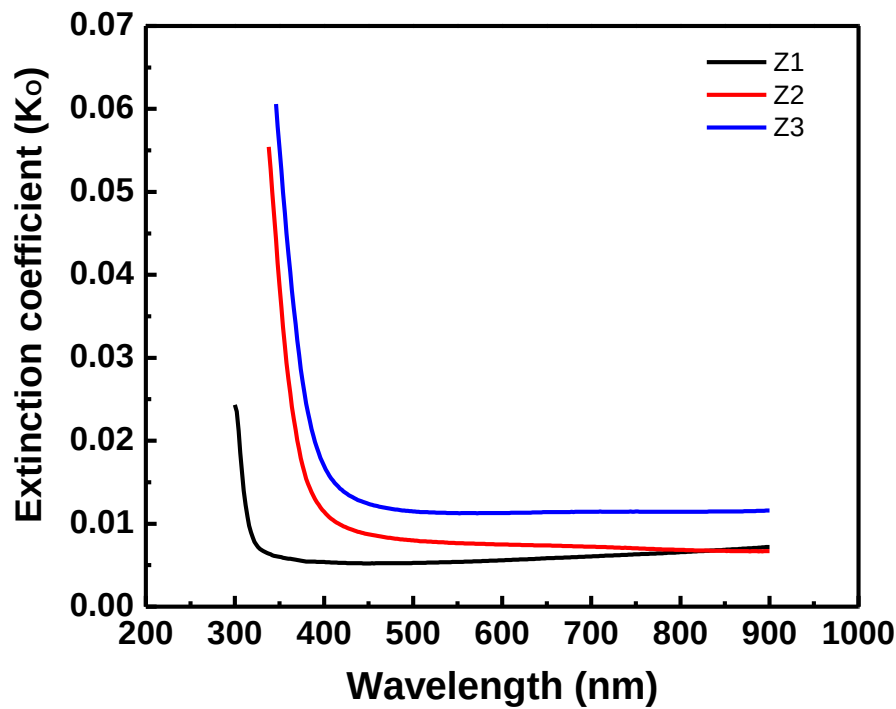
(Extinction Coefficient)

(3-4-5) معامل الخمود (K_0)

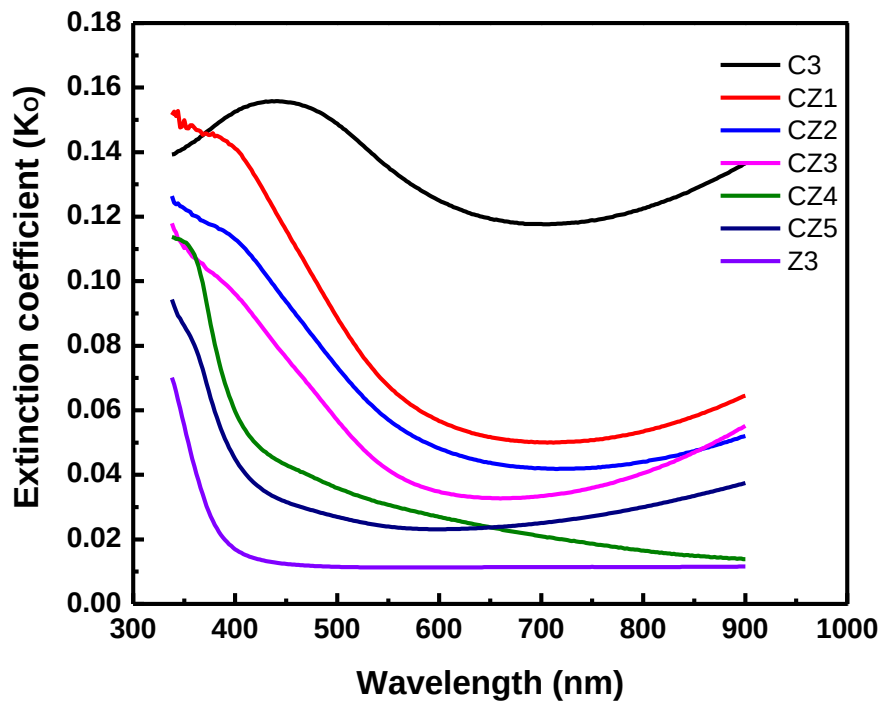
لقد تم حساب معامل الخمود من العلاقة (29-2)، إذ إن معامل الخمود دالة لكل من الاستطارة والامتصاصية، وأن الأشكال (24-4a)، (24-4b)، (24-4c)، و(24-4d) توضح تغير معامل الخمود بوصفه كدالة للطول الموجي للأغشية المحضرة كافة، إذ نلاحظ من الأشكال نقص معامل الخمود في الأطوال الموجية القصيرة (300-500) nm بعد ذلك يكون يكون ثابتاً تقريباً وللأغشية المحضرة كافة، والسبب في ذلك يعود إلى زيادة الاستطارة الناتجة عن خشونة السطح (هذا يعني أن الامتصاص في هذه المنطقة يحدث بسهولة)، كذلك نلاحظ من الشكلين (24-4a,b) بأن قيم معامل الخمود لأغشية (CuS) وأغشية (ZnS) تزداد بزيادة درجة حرارة القاعدة، والسبب في ذلك يعود إلى زيادة معامل الامتصاص بزيادة درجة حرارة القاعدة. كما ونلاحظ من الشكل (24-4c) أن قيم معامل الخمود لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة تزداد بزيادة نسبة (CuS) والسبب في ذلك يعود إلى زيادة معامل الامتصاص بزيادة نسبة (CuS)، أما في الشكل (24-4d) فيتبين أن قيمة معامل الخمود للغشاء (C/Z) أكبر من قيمته للغشاء (Z/C) والسبب يعود إلى أن قيمة معامل الامتصاص للغشاء (C/Z) أكبر من قيمته للغشاء (Z/C).



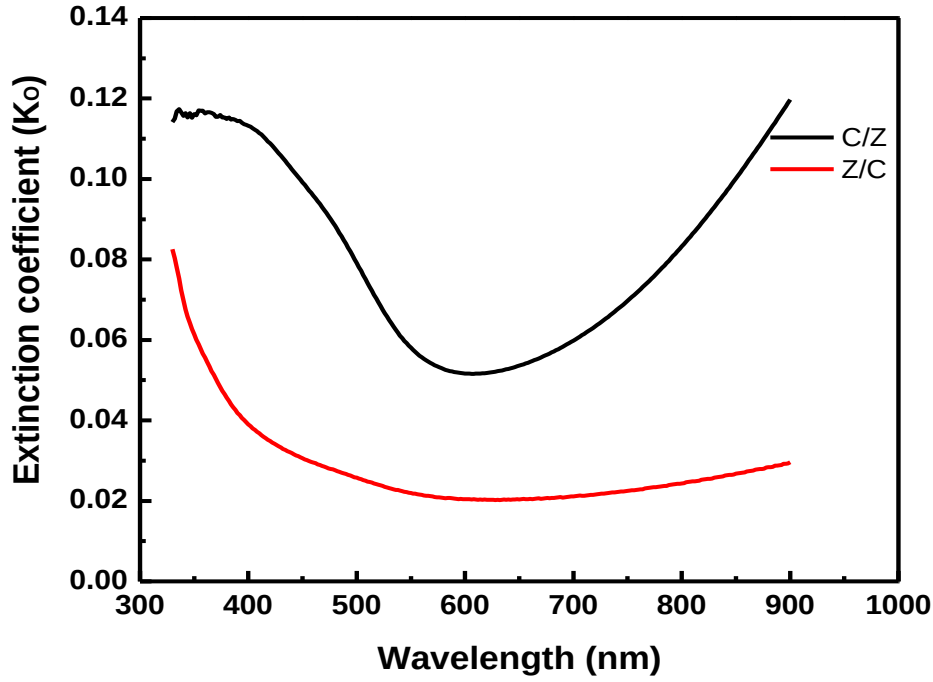
الشكل (24-4a): معامل الخمود كدالة للطول الموجي لأغشية (CuS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.



الشكل (24-4b): معامل الخمود كدالة للطول الموجي لأغشية (ZnS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.



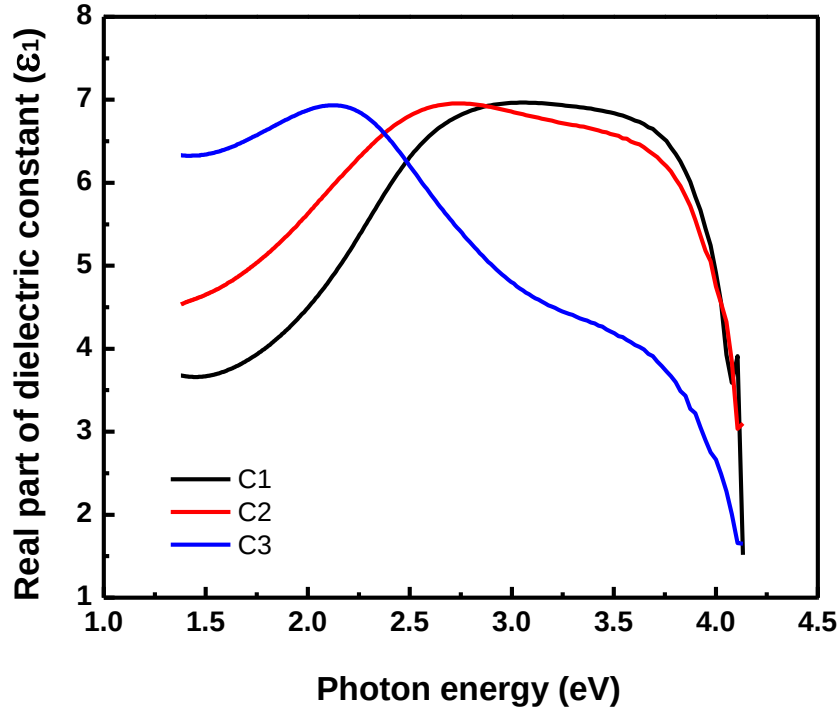
الشكل (24-4c): معامل الخمود كدالة للطول الموجي لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة.



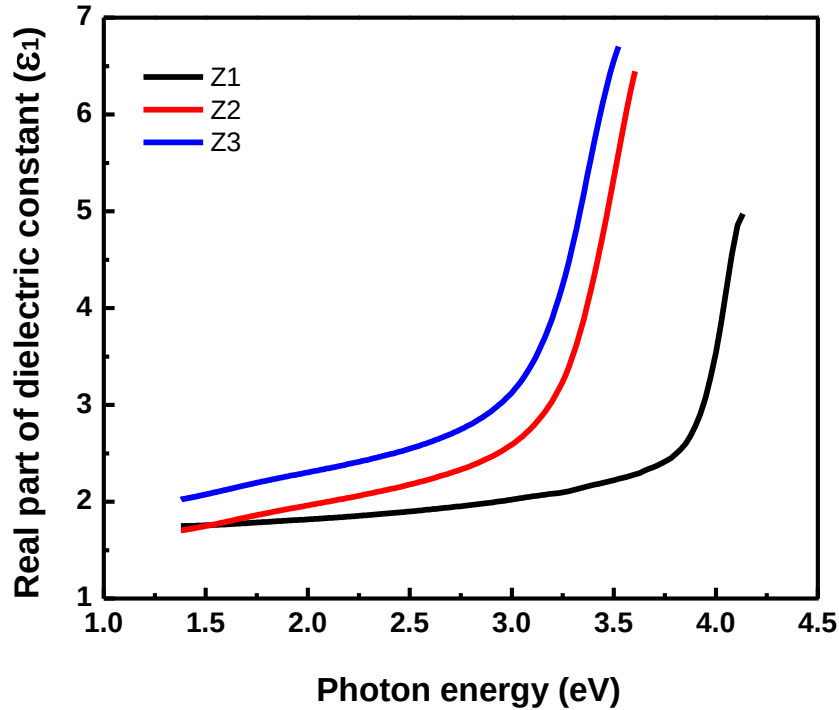
الشكل (24-4d): معامل الخمود كدالة للطول الموجي لأغشية (ZnS):(CuS) الرقيقة المرسبة على هيئة طبقات.

(6-3-4) ثابت العزل البصري (ϵ) (Optical Dielectric Constant)

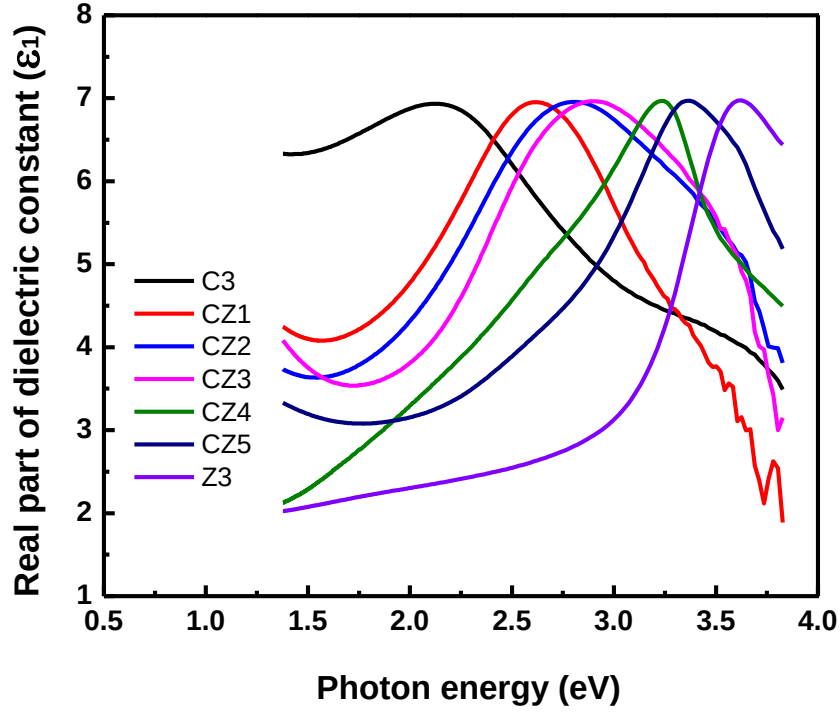
لقد تم حساب الجزء الحقيقي (ϵ_1) والجزء والخيالي (ϵ_2) لثابت العزل من العلاقتين (33-2) و (34-2) على التوالي، إذ إن الأشكال (25-4a)، (25-4b)، (25-4c) و (25-4d) تبين تغير الجزء الحقيقي لثابت العزل بوصفه دالة لطاقة الفوتون الساقط للأغشية المحضرة كافة. إذ نلاحظ من الأشكال بأن قيم الجزء الحقيقي لثابت العزل تزداد عند الطاقات الفوتونية الواطئة 1.2-3 eV ثم تتناقص بعد ذلك للأغشية المحضرة كافة باستثناء أغشية (ZnS) إذ إن قيمته تزداد بزيادة الطاقة، كما ونلاحظ من الشكل (25-4a) أن قيم ثابت العزل بجزئه الحقيقي لأغشية (CuS) تزداد مع زيادة درجة حرارة القاعدة عند الطاقات الفوتونية الواطئة 1.5-2.4 eV، بعد ذلك تقل قيمته مع زيادة درجة حرارة القاعدة، بينما الشكل (25-4b) يوضح أن منحنيات ثابت العزل بجزئه الحقيقي لأغشية (ZnS) تزداد مع زيادة درجة حرارة القاعدة ولمدى الطاقات الفوتونية كافة، والشكل (25-4c) يوضح أن قيم ثابت العزل بجزئه الحقيقي لأغشية (ZnS):(CuS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة تزداد مع زيادة نسبة (CuS) عند الطاقات الفوتونية الواطئة 1.5-2.5 eV وتقل قيمته بعد ذلك مع زيادة نسبة (CuS)، والشكل (25-4d) يبين أن قيمة ثابت العزل بجزئه الحقيقي للغشاء (C/Z) أعلى من قيمته للغشاء (Z/C) عند الطاقات الفوتونية الواطئة 1.5-3.2 eV وتظهر الحالة معاكسة عند الطاقات الفوتونية العالية.



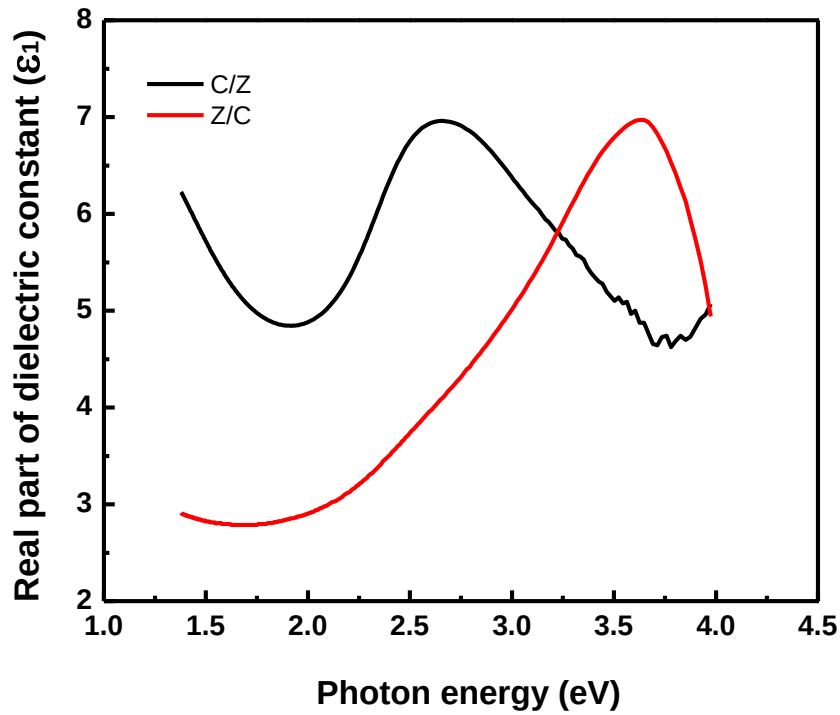
الشكل (25-4a): ثابت العزل الحقيقي كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (CuS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.



الشكل (25-4b): ثابت العزل الحقيقي كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (ZnS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.

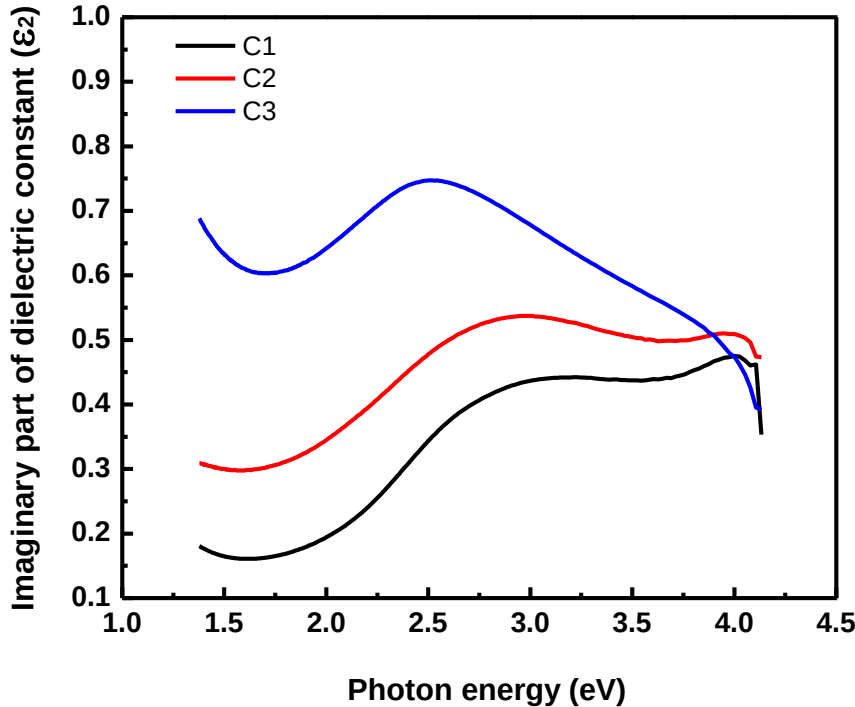


الشكل (25-4c): ثابت العزل الحقيقي كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة.

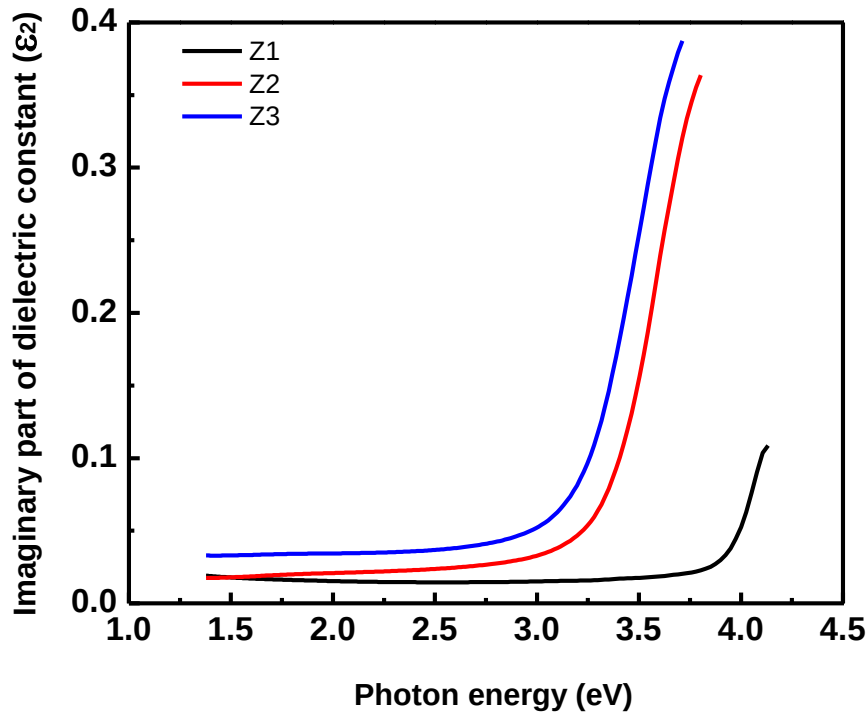


الشكل (25-4d): ثابت العزل الحقيقي كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المرسبة على هيئة طبقات.

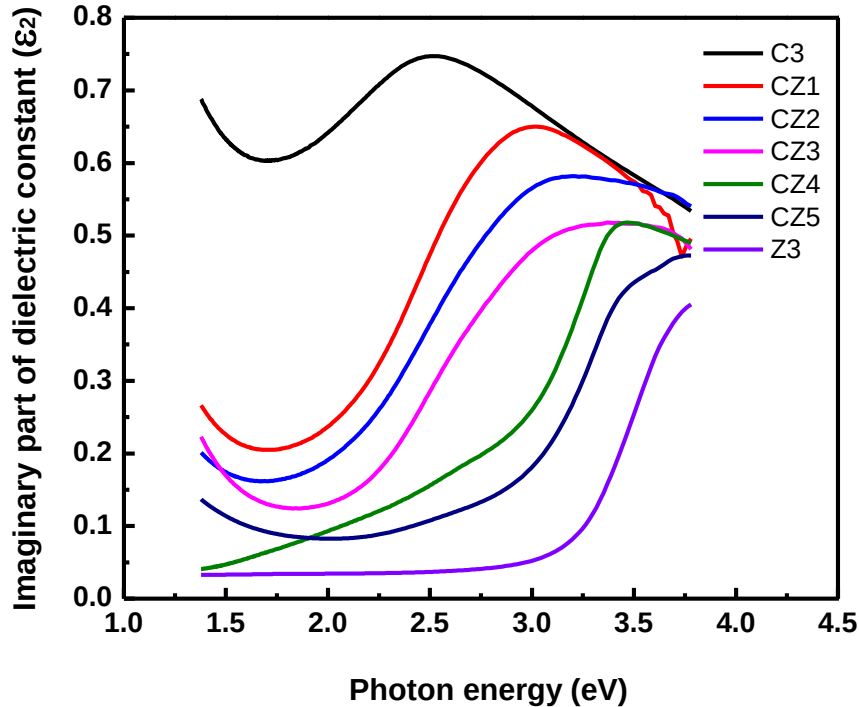
أما بالنسبة للجزء الخيالي لثابت العزل والذي يمثل مقدار الطاقة المفقودة نتيجة حركة ثنائيات القطب عند تسليط مجال خارجي، ومن الأشكال (26-4a)، (26-4b)، (26-4c)، (26-4d) التي توضح تغير الجزء الخيالي لثابت العزل بوصفه كدالة لطاقة الفوتون الساقط للأغشية المحضرة كافة، نلاحظ بأن قيم الجزء الخيالي لثابت العزل لأغشية (CuS) الرقيقة ولأغشية (ZnS):(CuS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة تزداد بزيادة الطاقة عند الطاقات الفوتونية الواطئة eV (1.2-2.5) ثم تتناقص بعد ذلك، لكن نلاحظ بأنه تزداد قيمته لأغشية (ZnS) الرقيقة وللغشاء (Z/C) بزيادة الطاقة، وبالنسبة للغشاء (C/Z) نلاحظ بأن قيمته تقل بزيادة الطاقة عند الطاقات الفوتونية الواطئة eV (1.2-2.5) ثم تتزايد بعد ذلك، كما ونلاحظ من الشكلين (26-4a) و(26-4b) أن قيم ثابت العزل بجزئه الخيالي لأغشية (CuS) الرقيقة وأغشية (ZnS) الرقيقة تزداد مع زيادة درجة حرارة القاعدة، والشكل (26-4c) يوضح إن قيم ثابت العزل بجزئه الخيالي لأغشية (ZnS):(CuS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة تزداد مع زيادة نسبة (CuS)، والشكل (26-4d) يبين أن قيمة ثابت العزل بجزئه الخيالي للغشاء (C/Z) أعلى من قيمته للغشاء (Z/C).



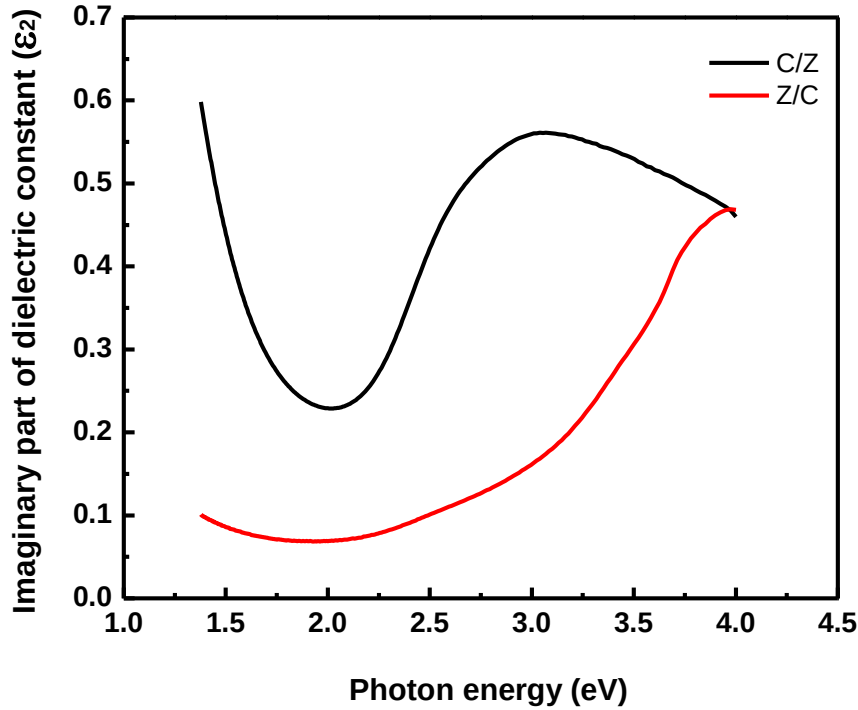
الشكل (26-4a): ثابت العزل الخيالي كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (CuS) الرقيقة المحضرة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.



الشكل (26-4b): ثابت العزل الخيالي كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (ZnS) الرقيقة بدرجات حرارة قاعدة مختلفة.



الشكل (26-4c): ثابت العزل الخيالي كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة.



الشكل (26-4d): ثابت العزل الخيالي كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المرسبة على هيئة طبقات.

(Conclusions)

(4-4) الاستنتاجات

- 1- تبين من خلال نتائج الفحوصات التركيبية للأغشية المحضرة كافة أنها ذات تركيب متعدد التبلور (Polycrystalline).
- 2- إن زيادة كل من درجة حرارة القاعدة وزيادة نسبة (CuS) أدت إلى تحسين الحالة البلورية للأغشية المحضرة وكذلك تحسين الحالة البلورية للغشاء (CuS)/(ZnS) نسبة إلى الغشاء (ZnS)/(CuS).
- 3- النجاح بتحضير تراكيب نانوية وبأشكال مختلفة وهي تراكيب شبيهة بالقرنابيط (Cauliflower)، تراكيب شبه كروية (Semi Spherical)، تراكيب سداسية (Hexagonal) وتراكيب بهيئة صفائح (Plates).
- 4- بينت نتائج (FESEM) أن قيم معدل الحجم الحبيبي تزداد بزيادة درجة حرارة القاعدة وكذلك تزداد قيمته بزيادة نسبة (CuS) للأغشية المحضرة بنسب خلط مختلفة، وأن قيمة معدل الحجم الحبيبي للغشاء (CuS/ZnS) أكبر من قيمته للغشاء (ZnS/CuS).
- 5- تقل النفاذية بزيادة كل من درجة حرارة القاعدة وزيادة نسبة (CuS) وكذلك تقل بالغشاء (CuS)/(ZnS) نسبة إلى الغشاء (ZnS)/(CuS).

6- الانتقالات الإلكترونية الناشئة عن عمليات الامتصاص الأساسية هي انتقالات من النوع المباشر المسموح للأغشية المحضرة كافة.

7- من خلال ما تقدم نستنتج بأنه يمكن التحكم بفجوة الطاقة المسموحة للأغشية المحضرة كافة، إذ أنها تقل بزيادة درجة حرارة القاعدة لأغشية (CuS) و (ZnS) الرقيقة، وأن قيمتها تقل بزيادة نسبة (CuS) للأغشية المحضرة بنسب خلط مختلفة، وأن قيمة فجوة الطاقة المسموحة للغشاء (CuS/ZnS) أقل من قيمتها للغشاء (ZnS/CuS).

8- من خلال النتائج نستنتج بأن درجة الحرارة المثلى لتحضير أغشية (CuS) الرقيقة وأغشية (ZnS) الرقيقة من ناحية الحجم البلوري وفجوة الطاقة البصرية للاستخدامات في الأجهزة الإلكترونية هي (400°C)، وأن نسبة الخلط المثلى لأغشية (CuS):(ZnS) الرقيقة المحضرة بنسب خلط مختلفة من ناحية الحجم البلوري للاستخدامات في الأجهزة الإلكترونية هي (CuS 50%-ZnS 50%)، ونسبة الخلط المثلى من ناحية فجوة الطاقة البصرية هي (CuS 90%- ZnS 10%).

9- من خلال نتائج القياسات التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة كافة نستنتج أن الأغشية تعد مواد فعالة في تصنيع الأجهزة البصرية.

(Fucture Works)

(5-4) المشاريع المستقبلية

1- دراسة الخصائص الكهربائية لأغشية (CuS) و (ZnS) الرقيقة وللأغشية المحضرة بنسب خلط مختلفة والمرسبة على هيئة طبقات والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري.

2- دراسة إمكانية تكون مفرق (n-p) في ترسيب الطبقات حيث (CuS) هو من نوع (p-type) و (ZnS) هو من نوع (n-type).

3- دراسة الخصائص التركيبية والبصرية للغشاء ثلاثي الطبقات (CuS)/(ZnS)/(SnS) للحصول على طور (CZTS).

4- تحضير أغشية (CuS) و (ZnS) الرقيقة والأغشية المحضرة بنسب خلط مختلفة والمرسبة على هيئة طبقات والمحضرة بتقنية أخرى مثل تقنية التبخير الحراري في الفراغ ومقارنة خصائصها الفيزيائية مع الخصائص الفيزيائية للأغشية نفسها ولكن المحضرة بتقنية التحلل الكيميائي الحراري.



المصادر

REFERENCES



المصادر

- [1] G. Hass and R. E. Thun, "Physics of Thin Films", Academic Press, New York, (1966).
- [2] T. J. Coutts, "Active and Passive Thin Film Device", Academic press, New York, (1978).
- [3] F. A. Shirland , "Solar Cells" , edited by Bachus C, E. IEFF Press, New York, (1976).
- [4] K. L. Chopra and I. Kaur, "Thin Film Device Applications", Plenum Press, New York, (1983).
- [5] I. Giouroudi, J. Kosel and C. Scheffer, "Recent Developments and Patents on Thin Film Technology", Mater. Sci, Vol. 1, pp. (200-208), (2008).
- [6] L. filipovic, Member, Iaeng, S. Selberherr, G. C.Mutinat, E. Brunet, S. Steinhauer, A. Kock, J. Teva, J. Kraft, J. Siegert and F. Schrank, "Modeling Spray Pyrolysis Deposition ", Proc. World Cong. Eng, Vol. 2, pp.(1-7), (2013).
- [7] B. N. Chapman, "Glow Discharge Processes", John-Wiley and Sons Company, New York, (1980).
- [8] مصطفى عامر حسن، "تأثير عمليتي الأشابة والتلدين في بعض الخصائص الفيزيائية لغشاء Cu_2S المحضر بطريقة التحلل الحراري"، رسالة ماجستير، الجامعة التكنولوجية، قسم العلوم التطبيقية (2006).
- [9] Z. Zhang and M. G. Lagally, " Atomistic Processes in the Early Stages of Thin-Film Growth", Sci, Vol. 276, No. 18, pp. (377-383), (1997).
- [10] L. Maissel and R. G. Lang, "Handbook of Thin Film Technology", McGrow-Hill , NewYork, (1970).

- [11]] K. L. Chopra. S. Major and D. K. pandya, "Transparent Conductors- Astatus Review ", Thin solid film. Vol. 102, pp. (1-46), (1983).
- [12] M. T. S. Nair and P. K. Nair, "Chemical Bath Deposition of Cu_xS Thin Films and their Prospective Large Area Applications", Semicond. Sci. Technol, Vol. 4, pp. (191-199), (1989).
- [13] د. محمد عز الدين، "علم المعادن"، القاهرة مكتبة الأنجلو المصرية، (1994).
- [14] National Audubon Society, "Field Guide to North American Rocks and Minerals", (1979).
- [15] S. Y. Wang and W. Wang , "Asynchronous - Pulse Ultrasonic Spray Pyrolysis Deposition of Cu_xS ($x= 1, 2$) Thin Films", Mater Sci. Eng, Vol. 103, pp. (184-188), (2003).
- [16] B. Ray, "II-VI Compound", 1st Ed, Neil Co. Ltd., London, (1969).
- [17] عدنان مرموص منصور السعدي، " دراسة تأثير الاشابة في الخواص الفيزيائية لغشاء ZnS المحضر بطريقة التحلل الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، قسم العلوم التطبيقية، الجامعة التكنولوجية، (2005).
- [18] A. Ates, M. A. yildirm, M. Kundakci and A. Astam, "Annealing and Light Effect on Optical and Electrical Properties of ZnS Thin Films grown with the SILAR Method", Mater. Sci. Semicond. Proc, Vol. 10, pp. (281-286), (2007).
- [19] R. Sahraei, G. M. Aval and A. Goudarzi, "Compositional, Structural and Optical Study of Nanocrystalline ZnS Thin Films Prepared by Anew Chemical Bath Deposition Route", Alloys Comp, Vol. 466, pp. (488-492), (2008).
- [20] M. Xin, K. Li and H. wang, "Synthesis of CuS Thin Films by Microwave Assisted Chemical Bath Deposition", Appl. Surf. Sci, Vol. 256, pp. (1436-1442), (2009).
- [21] W. Daranfede, M. S. Aido, A. Hafdallah and H. Lekiket, "Substrate

- Temperature Influence on ZnS Thin Films Prepared by Ultrasonic Spray", Thin Solid Films, Vol. 518, pp. (1082-1084), (2009).
- [22] L. Q. Li, H. Shi, Z. A. Wang, Z. Sun and S. M. Huang, "Effect of [Zn]/[S] ratios on The Properties of Chemical Bath Deposited Zinc Sulfide Thin Films", Appl. Surf. Sci, Vol. 257, pp. (122-126), (2010).
- [23] N. Mukherjee, A. Sinha, G. G. Khan, D. Chandra, A. Bhaumik, and A. Mondal, "A study on the Structural and Mechanical Properties of Nanocrystalline CuS Thin Films Grown by Chemical Bath Deposition Technique", Mater. Res. Bull, Vol. 46, pp. (6-11), (2011).
- [24] M. Adeliford, H. Eshghi and M. B. Mohagheghi, "Synthesis and Characterization of Nanostructural CuS-ZnS Binary Compound Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis", Opt. Commun, Vol. 285, pp. (4400- 4404), (2012).
- [25] S. S. Dhasade and J. S. Fulari, "Synthesis of CuS Nanorods Grown at Room Temperature by Electrodeposition Method", Mater. Chem. Phys, Vol. 137, pp. (353-358), (2012).
- [26] A. Wei, J. Liu, M. Zhuan and Y. Zhao, "Preparation and Characterization of ZnS thin films prepared by chemical bath deposition", Mater. Sci. Semicond. Proc, Vol. 16, pp. (1478-1484), (2013).
- [27] A. H. Omran and M. Jaafer " Annealing Effect on the Structural and Optical Properties of CuS Thin Films by Chemical Bath Deposition (CBD)", J. Kufa, Vol. 5, No. 1, pp. (79-90), (2013).
- [28] S. Muthukumar and M. A. Kumar, "Structural, FTIR and Photoluminescence Properties of ZnS:Cu Thin Films by Chemical Bath Deposition Method", Mater. Lett, Vol. 93, pp. (223-225), (2013).

- [29] T. Liu, H. Zhang, S. Duo, Q. Sun, X. Fei, G. Zhou, H. Liu and L. Fan, "Effect of Four different Zinc Salts and Annealing Treatment on Growth, Structural, Mechanical and Optical Properties of Nanocrystalline ZnS Thin Films by Chemical Bath Deposition", Mater. Sci. Semicond. Proc, Vol. 26, pp. (301-311), (2014).
- [30] M. H. Doha, M. J. Alam, J. Rabeya, K. A. M. Siddiquee, S. Hussain, O. Islam, M. A. Gafur, S. Islam, N. Khatun, and S. H. Sarkar, "Characterization of Chemically Deposited ZnS Thin Films on Bare and Conducting Glass", Opt, Vol. 126, pp. (5194-5199), (2015).
- [31] K. B. Bacha, N. Bitri and H. Bouzouita, "Effect of Annealing Parameters on Structural and Morphological Properties of Sprayed ZnS Thin Films", Opt, Vol. 127, pp. (3100-3104), (2015).
- [32] K. A. Hubeater, "Preparation and Characterization Study of ZnS Thin Films with Different Substrate Temperatures", J. Eng. Technol, Vol. 34, N0. 1, pp. (178 -185), (2016).
- [33] T. K. Pathak, V. kumar, L. P. purhit, H. C. Swart and R.E. Kroon, "Substrate dependent Structural, Optical and Electrical Properties of ZnS Thin Films Grown by Rf Sputtering", Physica E, Vol. 84, pp. (350-356), (2016).
- [34] A. S. Fathima, N. Sivaguru and V. S. Kumar, "Investigation on Optical Properties of CuS Thin Films by Chemical Bath Deposition ", IOSR- J. Appl. Phys, Vol. 4, pp. (13-16), (2016).
- [35] N. P. Huse, A. S. Dive, K. P. Guttu and R. Sharma, "An Experimental and Theoretical Study on Soft Chemically Grown CuS Thin Films for Photosensor Application", Mater. Sci. Semicond. Proc, Vol. 67, pp. (62-68), (2017).
- [36] K. Priya, V. K. Ashith, G. K. Roa and G. Sanjeev, "A Compar-

- ative Study of Structural, Optical and Electrical Properties of ZnS Thin Films Obtained by Thermal Evaporation and SILAR Techniques", *Ceram. Int*, Vol. 43, pp. (10487-10493), (2017).
- [37] C. Heidari, M. Rabani and B. Ramezanzadeh, "Applications of CuS- ZnS PN Junction for Photoelectrochemical Water Splitting", *Int. J. Hydrogen Energ*, Vol. 42, pp. (9545-9552), (2017).
- [38] يحيى نوري الجمال، "فيزياء الحالة الصلبة"، الطبعة الثانية، كلية العلوم، جامعة الموصل، (2000).
- [39] R. A. Smith, "Semiconductors", Cambridge, University Press, New York, (1987).
- [40] S. Ben, "Solid State Electronic Devices", Hall International, Inc, USA, (1990).
- [41] B. L. Mattes and L. Kazmarsk, "Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices", 2nd Edition, Academic Press, (1980).
- [42] A. David, B. Brain, Schwartz and M. Steele, "Physical Properties of Amorphous Materials", Plenum Press, New York, (1985).
- [43] S. Msze, "Semiconductors", 2nd Edition, Cambridge press, (1987).
- [44] E. Elangovan, K. Ramesh and K. Ramamurthi, "Studies on the Structural and Electrical Properties of Spray Deposited SnO₂:Sb Thin Films as a Function of Substrate Temperature", *Solid State Commun*, Vol. 130, No.8, pp. (523-527), (2004).
- [45] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", John Wiley and Sons Inc. 8th Edition, (2005).
- [46] أ. د. نعيمة عبد القادر أحمد , أ. د. محمد أمين سليمان، "علم البلورات و الأشعة السينية"، الطبعة الأولى، مطبعة دار الفكر العربي، القاهرة، (2005).
- [47] M. Caglar, S. Ilcan and Y. Caglar, "Influence of Substrate Temperature on Structural and Electrical Properties of ZnO Films", *J.*

- Sci, Vol.7 No.2, pp. (153-159), (2006).
- [48] J. I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, (1971).
- [49] S. O. Kasap, "Principles of Electronic Materials and Devices", 2nd, Mc Graw- Hill, New York, (2002).
- [50] صبحي سعيد الراوي، "فيزياء الالكترونيات"، مطبعة جامعة الموصل، (1980).
- [51] N. F. Mott and E. A. Davis, "Electronic Processes in NonCrystalline Materials", 2nd edition, Clarendon Press, (1979).
- [52] C. M. Wolfe, N. Holouyak and G. B. Stillman, "Physical Properties of Semiconductors", prentice Hall, New York, (1989).
- [53] O. Stenzel, "The Physics of Thin Film Optical Spectra:An Introduction", Germany, (2005).
- [54] A. N. Donald, "Semiconductor Physics and Devices", University of Mexico, (1992).
- [55] W. Budde, F. Geun and C. J. Bartleson, " Physical Detectors of Optical Radiation", Academic Press, New York ,(1983).
- [56] J. Pippek, "Semiconductor Optoelectronic Devices", Academic Press University of California, (2003).
- [57] N. A. Bakr, A. M. Funde, V. S. Waman, M. M. Kamble, R. R. Hawaldar, D. P. Amalnerkar, S. W. Gosavi and S. R. Jadkar, "Determination of the Optical Parameters of a-Si:H Thin Films Deposited by Hot Wire - Chemical Vapor Deposition Technique using Transmission Spectrum Only", Pramana J. Phys, Vol. 76, No. 3, pp. (519-531), (2011).
- [58] I. C. Ndukwe, "Solution growth Characterization and Applications of Zinc Sulphide Thin Films", Sol. Energ. Mater. Sol. C, Vol. 40, pp. (123-131), (1996).
- [59] K. Lang, A. Hite, R. Simmonds, R. Dermott, D. Pappas and J. M.

- Martinis, "Conducting Atomic Force Microscopy for Nanoscale Tunnel Barrier Characterization", Rev. Sci. Instrum, Vol. 75, No. 8, pp. (2726–2731), (2004).
- [60] F. J. Giessibl, "Advances in Atomic Force Microscopy", Rev. Mod. Phys, Vol. 75, pp. (949-983), (2003).
- [61] B.S. Majumdar, "FE-SEM Principle", New Mexico Tech-Materials Department, (2009).
- [62] K. K. Singh, "Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)", Inc. The Materials Characterization Lab, (2012).
- [63] H. S. AL-Jumoili, M. H. Suhaill and W. Bedeawy, "Preparation and Studing some Physical Properties of Zn:Cd:S:Cu Quaternary Structure Thin Film by Chemical Spray Pyrolysis", Journal of Al-Anbar University, Vol. 1, No. 1, pp. (1-13), (2006).

Abstract

In this study, CuS thin films and ZnS thin films were prepared with different substrate temperature of (300,350,400)°C with concentration (0.1M), as well as the preparation of the thin films of the compound (CuS):(ZnS) with different mixing ratios from (10% to 90%) and choose the ratio (CuS 50% - ZnS 50%) for preparation a layer system with substrate temperature of (400°C), the films deposited on glass substrates by using a chemical spray pyrolysis technique and thickness in the range of (300-350) nm. The structural and optical properties of all prepared thin films were investigated using (XRD), atomic force microscope (AFM), field emission scanning electron micro-scopy (FESEM) and ultraviolet-visible-infrared spectroscopy

The XRD results showed that (CuS) films were have polycrystalline nature with hexagonal structure and preferred orientation along (103) plane, and (ZnS) thin films were have polycrystalline nature with (Wurtzite – Hexagonal) structure with preferred orientation along (0010), and have been found that the increasing of substrate temperature of all films resulted in an increase of crystallite size, which indicates an improvement in crystalline structure. The highest crystalline size value was (14.04) nm for (CuS) and (13.95) nm for (ZnS) thin films. The results also showed that the (CuS):(ZnS) thin films prepared with different mixing ratios deposited in the form of layers have polycrystalline nature mixed with hexagonal type of (CuS) and hexagonal type of (ZnS) with preferred orientations along (107) and (0010) planes. The highest crystalline size value was (15.58) nm and (14.12) nm for (CuS 50%-ZnS50%) film and (CuS)/(ZnS) film respectively.

From the results of the field emission scanning electron microscope (FESEM), it has been shown that the nanostructures have been obtained in various forms, such as cauliflower structures, structures and in the form of plates and rods structures.

It has been found that increasing of substrate temperature due an increase in average grain size, whereas the highest value of average grain size was (52.61) nm for CuS thin films and (46.19) nm for ZnS thin films, the highest value of average grain size was (47.76) nm and (30.89) nm for the (CuS90%-ZnS10%) and (CuS)/(ZnS) thin films respectively. The grain size, average roughness and root mean square (RMS) of all prepared thin films were estimated by using Atomic Force Microscopy (AFM).

The absorbance and transmittance spectra of the films, in addition transmittance spectra of the glass substrate have been recorded in the wavelength range of (300- 900) nm in order to study the optical properties of the prepared films. The results showed that the transmittance of the glass substrate began increases sharply and stable after wavelength (370) nm and then stabilizes after the wavelength (350) nm at the highest transmittance value (90%), the transmittance of all prepared films increases rapidly as the wavelength increases in the range of (300-500) nm, then it is increasing slowly at higher wavelengths.

The absorption coefficient for all prepared films was calculated and because its value was greater than (10^4cm^{-1}), it was concluded that all prepared films were have direct energy gap. The optical energy gap for allowed direct electronic transition was calculated using (Tauc) equation, it have been found that the band gap decreases as the substrate temperature increases and its values were in the range of (2.11-2.87) eV and (3.34-3.92) eV to (CuS) films and (ZnS) films respectively, and that the value of the optical energy gap increases by increasing the (CuS) ratio of the films prepared with different mixing ratios and it is value in the range of (2.49 -3.13) eV, and its values were (2.48) eV and (3.43) eV for the (CuS / ZnS) and (ZnS/CuS) films respectively. The optical constants for all prepared films including (real and imaginary parts of dielectric constant) is also calculated as a function of photon energy, while the refractive index and extinction coefficient are estimated as a function of wavelength.



Republic of Iraq
Ministry of Higher
Education and Scientific
Research
University of Diyala
College of Sciences



Preparation and Study of Some Physical Properties of (CuS):(ZnS) Compound Thin Films

A Thesis
Submitted to the Council of College of Science
University of Diyala in Partial Fulfillment
of the Degree of M.Sc. in Physics
By

Maryam Sattar Jabbar

(B.Sc. in Physics 2015)

Supervised By

Prof. Dr.Nabeel Ali Bakr

Prof.Asaad Ahmed Kamil

2017 A. D

1439 A. H