Republic of Iraq

Ministry of Higher Education
and Scientific Research

University of Diyala

College of Sciences

Preparation and Study of Some Physical Properties of ($MgO_{1-x}CdS_x$)Thin Films prepared chemically

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

Asrar Jabbar Mawat

(B.Sc. in Physics 2007)

Supervised By

Assist Prof. Dr .Muhammad Hameed Abdullah

2021A.D 1443A.H

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

تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية ($MgO_{1-x}CdS_x$) الرقيقة نانوية التركيب المحضرة كيميائياً

رسالة مقدمة الى

مجلس كلية العلوم – جامعة ديالى
وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم في الفيزياء
من قبل

أسرار جبار موات

(بكالوريوس علوم فيزياء2007)

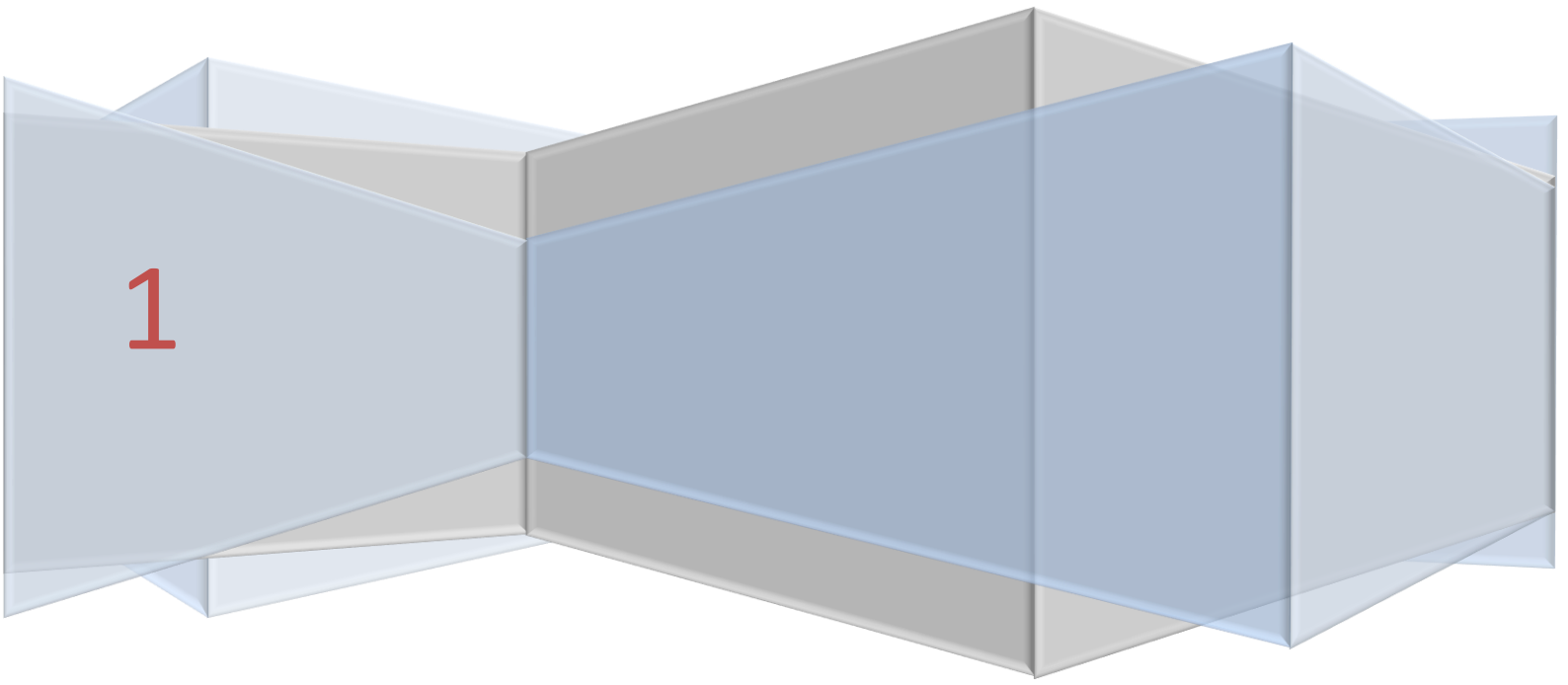
بإشراف

أ.م.د. محمد حميد عبدالله

1443هـ 2021 م

الفصل الاول

المقدمة والدراسات السابقة



1

(1-1) المقدمة (Introduction)

تُعد فيزياء الأغشية الرقيقة فرعاً فريداً وهاماً من فروع فيزياء الحالة الصلبة الذي اعتنى بدراسة المواد شبه الموصلة واسهم في تطوير دراستها من خلال إعطاء فكرة واضحة عن العديد من خصائصها الفيزيائية والكيميائية ، حيث تعتبر المواد شبه الموصلة ذات أهمية كبيرة بسبب الطلب المتزايد عليها في تصنيع أغلب الأجهزة الالكترونية [1].

الأغشية الرقيقة النانوية التركيب تمتلك صفاتاً وخصائص شديدة التُميز لا يمكن أن تتوفر في المادة الصلبة في حالتها الحجمية (Bulk materials) الاعتيادية ، إذ يُستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة بصورة عامة لوصف طبقة او عدة طبقات من الذرات ذات سُمك صغير لا يتعدى المايكرون الواحد ، وتمتاز بكبر سطحها نسبة الى الحجم فيها ، يتم تحضير المادة الصلبة عل هيئة طبقات رقيقة قابلة للكسر ولذلك يتم ترسيبها على أساس صلب يسمى (القاعدة) ، واختيار القاعدة المناسبة للترسيب يعتمد على طبيعة الدراسة والاستخدام، ويُعدُّ استعمال الزجاج ، والسيليكون ، والكوارتز ، والالمنيوم كقاعدة في كثير من الدراسات التي تهتم بدراسة الخصائص الفيزيائية للمواد وتصنيعها أغشية رقيقة مثال على ذلك [2,3] ،أن للأغشية الرقيقة تركيب بلوري نادر يقترب من صفات التركيب احادي التبلور ويختلف عن تركيب المادة بشكلها الاعتيادي بعدة نقاط منها [4] .

1- احتواء الغشاء الرقيق على شوائب أكثر من مما في المادة بشكلها الطبيعي والذي يكون ناتج عن طرائق التحضير .
2- حجم البلورات في الغشاء الرقيق اصغر من حجمها الطبيعي في المادة .
3- للغشاء الرقيق عيوب نقطية اكثر مما في بلورات المادة الطبيعية .

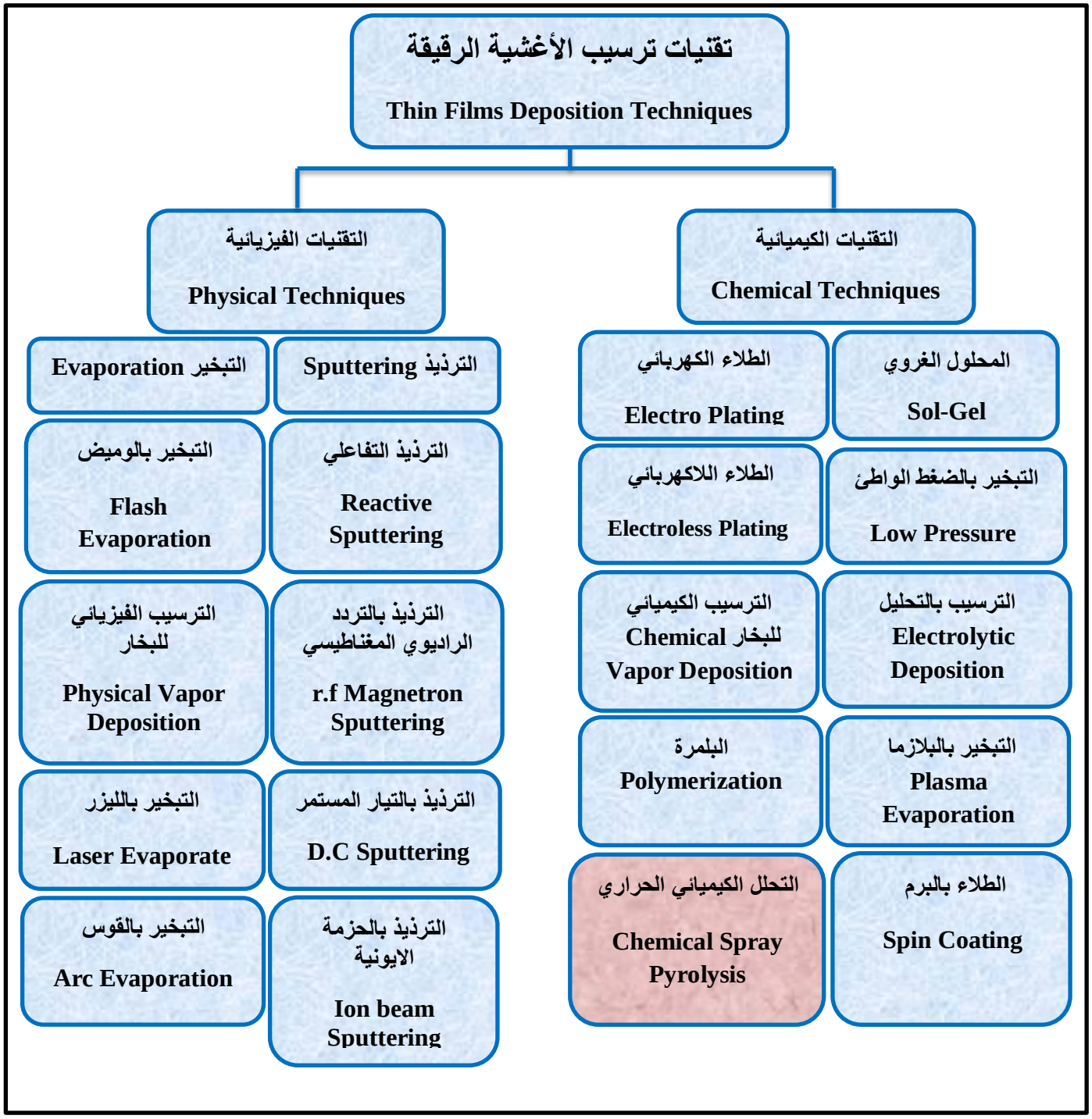
إن أغشية اشباه الموصلات الرقيقة شهدت تقدماً كبيراً منذ أكثر من قرن ونصف على يد العديد من العلماء أمثال (Bunsen and Grove) اللذان تمكنا من تحضير أغشية رقيقة معدنية بتقنية التفاعل الكيميائي (Chemical Reaction) عام (1852) ، أما العالم (Faraday) عام (1857) حضر غشاءً رقيقاً باستعمال تقنية التبخير الحراري (Thermal Evaporation) ، في حين العالم (Adams) عام (1876) قام بتحضير أغشية رقيقة من السيلنيوم الملاصقة للبلاتينيوم [6,5]، حققت البحوث في مجال الأغشية الرقيقة قفزة سريعة بداية القرن العشرين إذ تمكن العالم (Shirland) عام (1954) من تصنيع أول خلية شمسية من أغشية (CuS,CdS) الرقيقة وبكفاءة تحويل (1%) [7].

للأغشية الرقيقة تطبيقات كثيرة منها الالكترونية في الخلايا الشمسية والدوائر المتكاملة والحاسبات الرقمية ومنها بصرية في التصوير وصناعة المرايا والطلاءات العاكسة وغير العاكسة والاستنساخ الضوئي وفي اجهزة ليزر اشباه الموصلات [8].

(2-1) طرائق تحضير الأغشية الرقيقة (Thin Films Preparation Methods)

تعددت طرائق تحضير الأغشية الرقيقة مع التطور العلمي والتكنولوجي وتطورت وتعقدت الأجهزة المستخدمة في تحضيرها ، ولكل طريقة من هذه الطرائق مميزاتها الخاصة بها من حيث الدقة في تحديد سُمك الغشاء وتجانسهِ التي تؤدي الغرض المطلوب [9].

إن لطريقة تحضير الأغشية الرقيقة أهمية كبيرة وذلك لما تمتلكه من تأثير كبير على الصفات الفيزيائية للغشاء، وإن اختيار الطريقة المناسبة للتحضير يعتمد على عدة عوامل منها نوع المادة المستخدمة وطبيعة التطبيق ونوعه وكلفة التحضير ، وتتجه الانظار دوماً الى الطريقة البسيطة وغير المكلفة وتعطي بالوقت نفسه نتائج ذات دقة عالية مقارنة مع الطرائق الأخرى المعقدة إذ يستخدم فيها أجهزة ذات تقنيات حديثة وباهضة الثمن [10] ، الشكل (1-1) يوضح مخططاً للتقنيات الشائعة في ترسيب الأغشية الرقيقة [11].



الشكل (1-1) : مخطط التقنيات الشائعة في ترسيب الأغشية الرقيقة [11].

(3-1) تقنية التحلل الكيميائي الحراري

(Chemical Spray Pyrolysis Technique) (CSP)

تُعد طريقة التحلل الكيميائي الحراري والتي تسمى احياناً بطريقة الرش الكيميائي الحراري من الطرائق المهمة والفعالة في تحضير الأغشية الرقيقة ، حيث تُحضر الأغشية فيها من خلال رش محلول أملاح المادة المراد تحضير الغشاء منها على قواعد ساخنة من الزجاج أو الكوارتز عند درجة حرارة معينة تعتمد على نوع المادة المستعملة ، ومن خلال التحلل الحراري للمركبات الصلبة المتكونة على سطح القاعدة الساخنة يتكون الغشاء الرقيق [10].

ومن مميزات هذه الطريقة [10] :

1. طريقة اقتصادية قليلة التكاليف .
2. يمكن تحضير الغشاء من مزج مادتين أو أكثر لكل منها درجة انصهار مختلفة .
3. تُعدُّ طريقة ملائمة لتحضير أغشية كبريتات وأكاسيد المواد .
4. إن الأغشية المحضرة بهذه الطريقة تكون شديدة الالتصاق بالقاعدة .
5. تستعمل للحصول على أغشية ذات مساحات واسعة مقارنة بما توفره التقنيات الاخرى .
6. تمتاز الأغشية المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي بإنها ذات استقراريه عالية في خصائصها الفيزيائية مع الزمن .
7. طريقة سهلة للحصول على صفات كهروضوئية مختارة بمزج مادتين أو أكثر أو تغيير تراكيز المواد الداخلة في تركيب الغشاء بمجرد أضافة شوائب .
8. طريقة ملائمة لتطبيقات عديدة لا تعتمد على التجانس العالي في طبيعة الغشاء ولا تحتاج الى نقاوة عالية مثل التجمعات الشمسية .

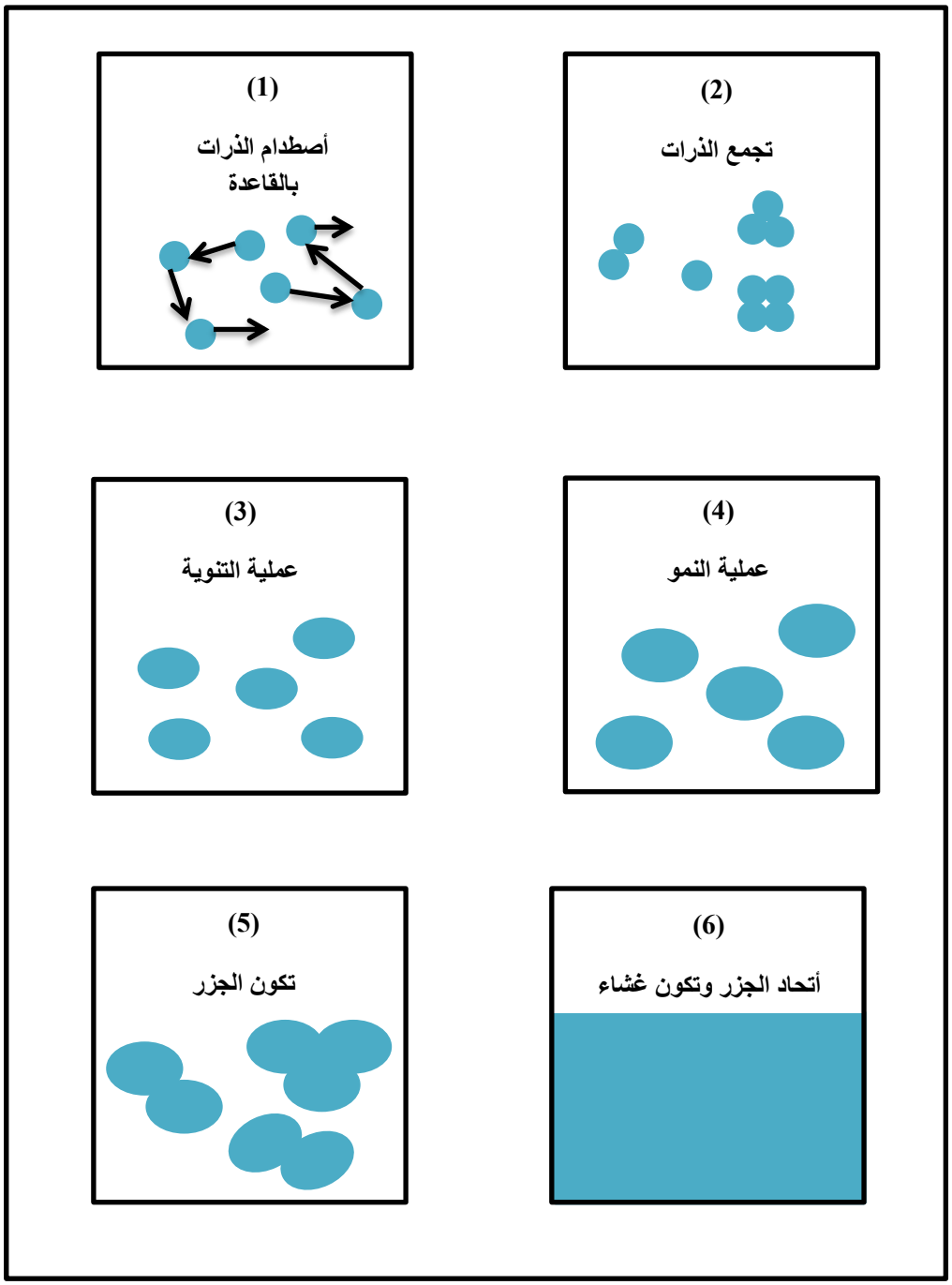
(1- 4) مراحل تشكل الغشاء الرقيق

(The Stages of Thin Film Formation)

إن من الصفات التي تُميز عملية نمو الغشاء الرقيق كونها تتم أفقياً بمحاذاة القاعدة أكثر مما يكون عمودياً بسبب الانتشار السطحي للذرات ، وإن البنية التركيبية للغشاء الرقيق تمتلك درجة عالية من التعقيد سواء كان احادي التبلور أو متعدد التبلور، وامتلاكه كثافة وعيوب ومناطق عدم انتظام كبيرة والسبب في ذلك الحجم الحبيبي الصغير جداً للغشاء الرقيق ، أن طريقة التحلل الكيميائي الحراري لديها عوامل مهمة في تحديد البنية التركيبية وبداية نمو الغشاء المحضر مثل حجم القطرة وقطر فتحة جهاز

الرش وكثافة توزيع القطرات لوحدة المساحة ، وبالتالي فأن تأثير هذه العوامل على البنية التركيبية للغشاء وتجانسه يكون مباشراً والتي تنعكس بدورها على الخصائص البصرية و الكهربائية ، ويمكن تلخيص الخطوات الرئيسة لتكون الغشاء بما يلي [12]:

1. التكيف (التوافق) الحراري : أن القاعدة المهيأة حرارياً تستقبل (تلتقط) الذرات المصطدمة عند درجة حرارة مناسبة ، والذرات يجب أن تفقد ما فيه الكفاية من الطاقة الحركية حتى تستطيع أن تستقر على السطح (يحدث تصادم مرن يحول جزءاً من الطاقة الحركية لها الى طاقة كامنة) .
2. أنتشار السطح : بعد ارتباط الذرات بالسطح تتشكل عناقيد مستقرة وقابلة للنمو، وحتى تتم عملية النمو لتلك العناقيد تسقط الذرات على السطح وتتدحرج متجه نحو العناقيد .
3. عملية التنوية : هي عملية تشكل العنقود ، أن طبيعة سطح القاعدة غير المستوي أو أحتواء ذلك السطح على نتوءات يعتبر العامل الاساس في عملية تشكل العنقود بشكل سريع ، حيث يكون السبب في عرقلة تدحرج الذرات وبقائها الزمن الكافي لتتجمع وتشكل العنقود .
4. نمو الجزر: هي عملية نمو العناقيد لتتحول الى غشاء رقيق والتي تعتمد على العديد من العوامل وهي معدل الترسيب ودرجة حرارة القاعدة وتوفر مواقع التنوية على سطح القاعدة .
5. اتحاد الجزر مع بعضها : عند مغادرة الذرات والجزر الصغيرة متجه نحو الجزر الكبيرة وابتلاع الصغيرة منها (التي تتحرك بعشوائية) من قِبل الكبيرة ، عندها يبدأ تكوين الحدود الحبيبة الثابتة بسبب اتحاد الجزر بعضها مع بعض ، وبالتالي تكوين بلورة أحادية التبلور أذا كانت الاتجاهات البلورية للجزر المتحدة باتجاه واحد ، والشكل (1-2) يوضح المراحل الاساسية لتكوين الغشاء الرقيق [13].

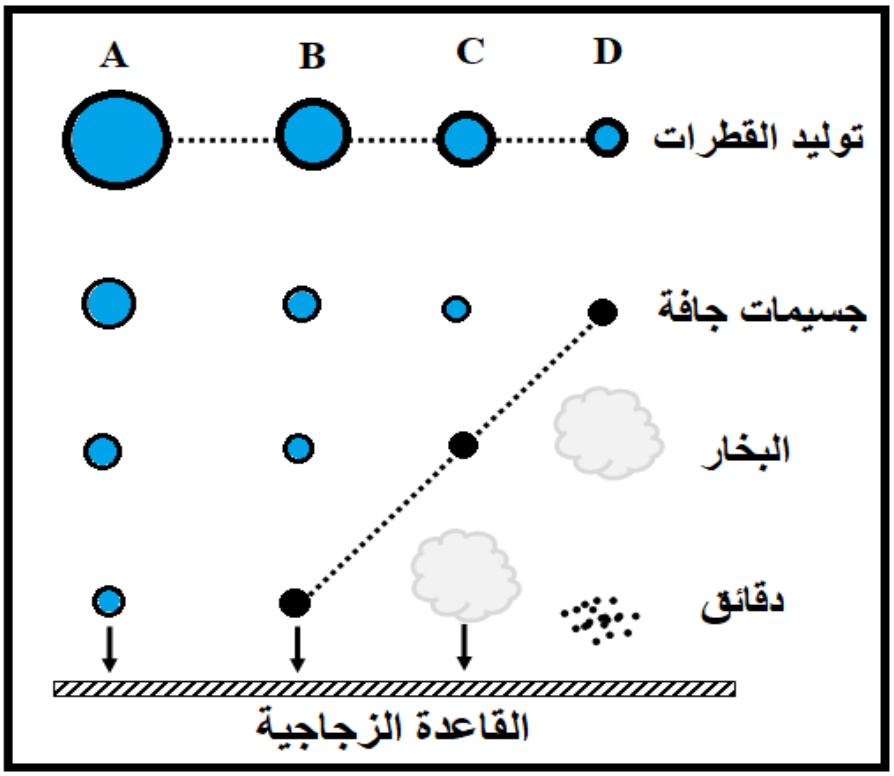


الشكل (1-2) : مراحل تكون الغشاء الرقيق [13]

(5-1) تأثير حجم القطرة (The Drop Size Effect)

أن حجم قطرة المحلول النازلة من جهاز الرش (Nozzle) من العوامل المهمة في عملية تكوين الغشاء الرقيق بطريقة التحلل الكيميائي الحراري (CSP) التي تُعد الطريقة الأكثر استخداماً من بين الطرائق الكيميائية لتحضير الأغشية الرقيقة ، والتي تتضمن أصطدام قطرات محلول المادة المراد ترسيبها بالقاعدة الساخنة ذات درجة حرارة معينة يحددها نوع المادة المستخدمة ، بعد ذلك يتبخر المحلول وتتم عملية التحلل الكيميائي الحراري على سطح القاعدة وبالتالي يتم الحصول على الغشاء الرقيق ، ويمكن تمييز عدة حالات للترسيب اعتماداً على حجم القطرة المتكونة [14]:

1. **الحالة الاولى (A) :** أن حجم القطرة إذا كان كبيراً نسبياً فأن الحرارة الممتصة تكون غير كافية لتبخير المحلول ، واذا حدث أصطدام للقطرة بالقاعدة في هذه الحالة يتكون راسب صلب بعد تبخير المذيب وأنخفاض كبير ومفاجئ لدرجة حرارة القاعدة وبالتالي الحصول على غشاء غير متجانس .
2. **الحالة الثانية (B) :** يحدث تحلل بصورة جزئية للمحلول بحيث تجف القطرات قبل وصولها الى قاعدة الترسيب مسببة بذلك تكوين مادة بشكل راسب .
3. **الحالة الثالثة (C):** إذا كان حجم القطرة متوسط عندها يتبخر المذيب قبل الوصول إلى القاعدة بقليل فتصل اليها الدقائق على هيئة بخار للمادة ، ويحدث التفاعل على سطح القاعدة ويتم الحصول على الغشاء المطلوب وبذلك تتم عملية تحلل كيميائي حراري بصورة مثالية .
4. **الحالة الرابعة (D) :** إذا كان حجم القطرة صغيراً جداً بحيث يحصل تبخر للمحلول بأكمله بعيداً عن قاعدة الترسيب ، وينتج عن ذلك بلورات صغيرة ضعيفة الالتصاق بالقاعدة وتكّون راسباً يشبه المسحوق يعكر الغشاء ، الشكل (1-3) يوضح حالات الترسيب اعتماداً على حجم القطرة المتكونة.



الشكل (1-3): حالات الترسيب اعتماداً على حجم القطرة المتكونة .

(6-1) الخصائص الكيميائية والفيزيائية لأوكسيد المغنيسيوم (MgO)

(Chemical and Physical Properties of Magnesium Oxide) (MgO)

تمكن العالم الفرنسي أنطوان بوسي (Antoine Bussy) عام (1828) من الحصول على المغنيسيوم النقي بكميات قليلة بتسخين كلوريد المغنيسيوم مع وجود الكاليسيوم كعامل مختزل ، ويُعد العالم فاراداي (Faraday) أول من تمكن من الحصول على المغنيسيوم عن طريق التحليل الكهربائي لمنصهر كلوريد المغنيسيوم عام (1833) [15]. المغنيسيوم هو عنصر كيميائي فلزي رمزه الكيميائي (Mg) وعدده الذري (12) ، ينتمي الى المجموعة الثانية من الجدول الدوري ،ثنائي التأكسد (Mg^{+2}) ،ترتيبه الثامن بين العناصر من حيث الوفرة في الطبيعة ، ويشكل نسبة 2% من القشرة الارضية ووزنه الجزيئي(24.312 g/mol) و من صفاته [16]:

1. فلز أبيض فضي ويشبه الفضة ذو بريق معدني .
2. قابل للتشكيل والطرق متوسط الصلابة .
3. لا يذوب في الماء البارد أو الحار بينما يذوب في الاحماض محرراً الهيدروجين.

4. خفيف الوزن مقدار كثافته (1.74 g/mol) وينصهر عند درجة حرارة K (905) ويغلي عند الدرجة K (1373) .
5. في الهواء الرطب يتحول الى اللون الابيض .
6. يمتاز سطحه بسرعة تكون طبقة من الكاربونات القاعدية لامتلاكه مقاومة ضد الهواء والماء .

أوكسيد المغنيسيوم (MgO) عبارة عن مادة صلبة على شكل مسحوق ابيض ايونية عالية التبلور ، وتتبلور بشكل يشبه تركيب الملح ، ذات تركيب مكعب نوع (FCC) حيث توجد ايونات المغنيسيوم (12) في مركز حواف المكعب وايون المغنيسيوم موجود في مركز المكعب .الشكل (1-4) يوضح التركيب البلوري لأوكسيد المغنيسوم . يمتاز اوكسيد المغنيسيوم بمعامل انكسار وثابت عزل منخفضين أذا كان في حالة مستقرة ، وينتمي الى المجموعة الثانية من حالة التأكسد حيث تزداد قابلية عناصر الدورة الواحدة على الاتحاد مع الاوكسجين لتكوين الاوكسيدات في حالة التأكسد (1^+) للعنصر الذي ينتمي الى المجموعة الاولى وانتهاء بحالة التأكسد (7^+) للعنصر الذي ينتمي الى المجموعة السابعة [16] . الجدول (1-1) يبين بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأوكسيد المغنيسيوم [17,16].

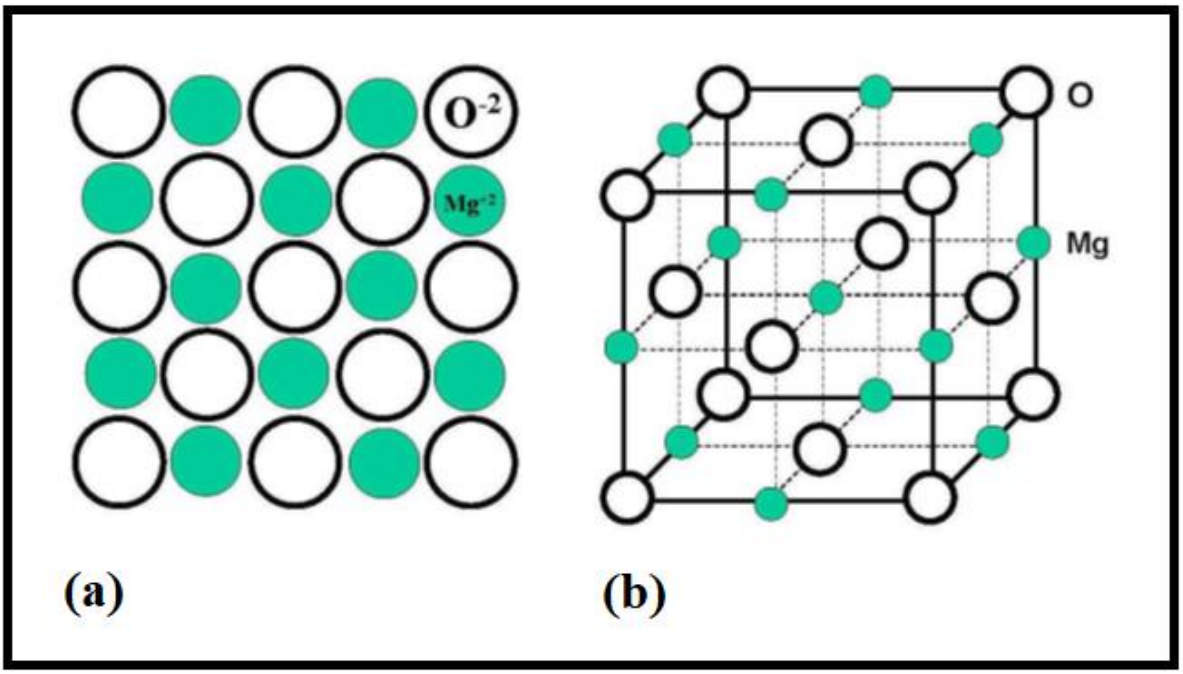
الجدول (1-1) : بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لأوكسيد المغنيسيوم (MgO)[17,16].

Symbol	Crystal Structure	Density (g/cm^3)	M.Wight (g/mol)	Color	Melting Point (K)
MgO	Cubic	3.576	40.32	White	3073

(7-1) تطبيقات أغشية أوكسيد المغنيسيوم (MgO) الرقيقة

(Application of Magnesium Oxide Thin Films)

أوكسيد المغنيسيوم من أشباه الموصلات الشفافة المستخدمة في كثير من التطبيقات الكهروضوئية ، مثل الطلاءات النافذة (Window Coating) والمرايا الحرارية (Mirrors Heat) ومتحسسات الغاز (Gas Sensors) وسماعات الترددات فوق السمعية (Ultra Sonic Transducers) والشاشات السائلة (Liquid Crystal) ، كما يُستعمل في صناعة الترانزستورات [18] .



الشكل (1-4) : التركيب البلوري لاوكسيد المغنيسيوم (MgO)
(a)2D , (b)3D. [16]

(1-8) الخصائص الكيميائية والفيزيائية لكبريتيد الكاديوم (CdS)

(Chemical and Physical Properties of Cadmium Sulfide) (CdS)

الكبريت هو عنصر كيميائي لا فلزي رمزه (S) ، وعدده الذري (16) ثنائي التأكسد (S^{-2}) ينتمي الى المجموعة السادسة من الجدول الدوري ، يتحد مع الكثير من المعادن ليعطي كبريتيد المعادن مثل كبريتيد الكاديوم (CdS) وكبريتيد الزنك (ZnS) وكبريتيد الرصاص (PbS) ، يمكن الحصول عليه من عدة مصادر مثل [19]:

- **الثيوريا (Thiourea) :** صيغته الكيميائية ($SC(NH_2)_2$) ويعتبر المصدر الاكثر شيوعاً واستخداماً و يستعمل في الاوساط القاعدية .
- **ثيوسيتاميد (Thioacetamide):** صيغته الكيميائية ($CSNH_2$) (CH_3) ويستعمل في الاوساط القاعدية و الحامضية القوية .
- **ثنائي مثيل الثيوريا (Dimethyl Thiourea) :** صيغته الكيميائية ($C_3 H_8 N_2 S$) ويكون أقل أستخداماً من الثيوريا .
- **ثيوسلفات (Thiousulphate) :** صيغته الكيميائية (S_2O_3) وعادة يستعمل في الأوساط الحامضية الضعيفة .

الكادميوم هو عنصر كيميائي رمزه (Cd) ، من الفلزات الانتقالية ، وعدده الذري (48) ومن العناصر ثنائية التأكسد (Cd^{+2}) ، من المجموعة الثانية في الجدول الدوري ،وزنه الجزيئي (112.411g/mol) ، يكون على شكل مادة صلبة لونها بين الفضي والابيض ، ويوجد في معادن الزنك ، ويشبه الزنك في كثير من الخصائص ، تم أكتشاف الكادميوم على يد العالم الالماني (Friedrich Stromeyer) عام (1817) بعد أجراء العديد من العمليات الكيميائية المعقدة على فلز كبريتيد الزنك المشوب بكبريتيد الكادميوم [19] .

كبريتيد الكادميوم (CdS) هو مادة صلبة على شكل مسحوق أصفر اللون يصنف ضمن أشباه الموصلات الثنائية نوع (n-type) ، ويتكون من اتحاد الكادميوم من المجموعة الثانية مع الكبريت من المجموعة السادسة في الجدول الدوري بآصرة تساهمية ، تمتلك أغشية كبريتيد الكادميوم الرقيقة نفاذية عالية تتراوح ما بين %(60-90) ضمن المنطقة المرئية للطيف الشمسي عند الاطوال الموجية ما بين (520-850) nm ، ولكبريتيد الكادميوم أهمية كبيرة بالنسبة للباحثين في مجال الأغشية الرقيقة لما له من دور كبير في التكنولوجيا الكهروضوئية والاجهزة الالكترونية [19]. الجدول (1-2) يوضح بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية لكبريتيد الكادميوم [20].

الجدول (1-2) : بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية لكبريتيد الكادميوم (CdS)[20].

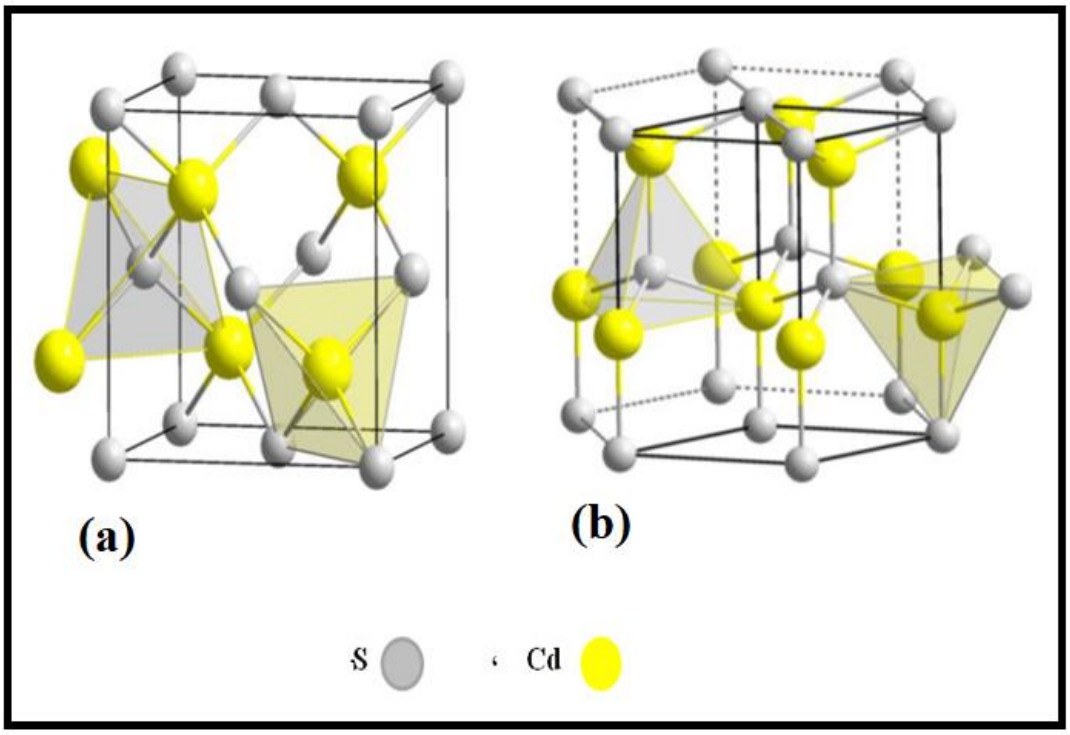
Symbol	Color	Crystal Structure	Density (g/cm^3)	M.Wight (g/mol)	Melting Point (K)
CdS	Yellow	Cubic ، Hexagonal	4.82	144.46	2023

كبريتيد الكادميوم متعدد التبلور ، التركيب البلوري له أما سداسي (Hexagonal) والذي يكون أكثر استقرارا عند درجة حرارة الغرفة أو مكعب (Cubic) والذي يشبه الماس في تركيبه أو مختلط والذي يتم الحصول عليه عن طريق المعالجة الحرارية ، وتواجد كبريتيد الكادميوم بإحدى البنيات البلورية السابقة يعتمد على ظروف التحضيرالمعتمدة ، والشكل (1-5) يبين التركيب البلوري لكبريتيد الكادميوم [20].

(9-1) تطبيقات أغشية كبريتيد الكادميوم (CdS) الرقيقة

(Application of Cadmium Sulfide Thin Films)

يُستخدم كبريتيد الكادميوم في الالكترونيات الضوئية بشكل واسع ، وهذا بفضل النفاذية العالية وفجوة الطاقة الواسعة التي يمتلكها مثل تصنيع الخلايا الشمسية والبطاريات الشمسية والمقاومات الضوئية التي تعتمد مقاومتها على شدة الاضاءة المعرضة لها فمع زيادتها تقل المقاومة وصناعة الالكترونيات (الترانزستورات) ، كما يستعمل في الاصباغ مثل أصباغ الفلورسنت وفي أصباغ المنسوجات والورق والمطاط والمينا والسيراميك [21].



الشكل (1-5) : التركيب البلوري لكبريتيد الكادميوم (CdS) [20].

a -المكعب ، b- السداسي

(10-1) الدراسات السابقة (Literature Review)

عمل العديد من الباحثين على دراسة الخصائص التركيبة والبصرية والكهربائية لأنواع مختلفة من الأغشية الرقيقة الخاصة بمادة (MgO) وتشويبها أو أضافة بعض العناصر لها , إذ تمتلك خصائصاً مثيرةً للاهتمام ، مثل الشفافية البصرية الجيدة ، والمقاومة الكهربائية العالية ، والاستقرار الحراري والديناميكي الحراري ، والمقاومة الكيميائية الجيدة ، وانخفاض معامل الانكسار ، وثابت العزل الكهربائي [22]، ويمكن تطبيقها في العديد من التطبيقات الفيزيائية في أشباه الموصلات والتوصيل الفائق والفيروكهربائية والتطبيقات البصرية الشفافة [23] ، فيما يلي بعض الأعمال البارزة التي تناولت اهتمام الرسالة

- درس الباحث (kenjiYamamoto) وجماعته سنة (2010) الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية Zn(Mg,Cd)O الرقيقة المحضرة بطريقة الترسيب البخاري الكيميائي (Chemical Vapor Deposition) ، إذ بينت الدراسة باستخدام حيود الاشعة السينية (XRD) إن الأغشية ذات تركيب سداسي (Wurtzite) واتجاه سائد (001) ، أما الفحوصات البصرية من خلال جهاز (UV–Visible) حددت قيمة فجوة الطاقة ضمن المدى eV (3.28 – 1.8) ، وتم أيجاد قيمة الضيائية (PL) باستخدام أقصى عرض لمنتصف القمة (FWHM) وكانت قيمة أقصى عرض لمنتصف القمة لغشاء (ZnCdO) أكبر بثلاث مرات من القيمة المحسوبة [24].

- تمكن الباحث (Atay.et al.) وجماعته سنة (2011) من تحسين بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية (CdO) الرقيقة المشوبة بالمغنيسيوم المحضرة بتقنية الموجات فوق الصوتية (Ultrasound) حيث تم حساب السُمك ومعامل الانكسار بالاعتماد على تقنية (Ellipsometry) الطيفية باستخدام نموذج (Cauchy-Urbach) ،كما استخدم حيود الاشعة السينية (XRD) في دراسة الخصائص التركيبية وحساب قيم فجوة الطاقة والحجم البلوري وثابت الشبكية وبينت صور مجهر القوة الذرية (AFM) تأثير التشويب بالمغنيسيوم على خشونة سطح تلك الأغشية كما بينت الدراسة أن تشويب أغشية (CdO) بالمغنيسيوم عند النسبة (4%) أعطت نتائج جيدة في التطبيقات الضوئية [25].

- حضر الباحث (V.M.Skripnyyuk) وجماعته سنة (2012) سبائك ($MgCd_3$) الثلاثية بتقنية الترسيب بالحزمة الجزيئية (Molecular Beam Epitaxy) ودراسة تأثير هيدريد المغنيسيوم على تلك السبائك عند درجة حرارة K (373-473) ومن خلال استخدام حيود الاشعة السينية (XRD)

والمسح المجهري الالكتروني وبناء نموذج ديناميكي حراري تم تحسن أداء تخزين الهيدروجين في السبائك عن طريق تحسين البنية المجهرية وصولاً الى المستوى النانوي [26].

- درس الباحث (M.F.A.Alias) وجماعته سنة (2012) تأثير التلدين على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (CdS) الرقيقة المرسبة على قواعد زجاجية بدرجة حرارة (696)K والمحضرة بتقنية التبخير الحراري (Thermal Evaporation Deposition) ، تم التلدين بدرجات حرارة مختلفة (846,796,696) K وقد بينت نتائج الفحوصات التركيبة باستعمال أجهزة حيود الأشعة السينية (XRD) إن الأغشية ذات تركيب سداسي واتجاه سائد(002) وأن الحجم البلوري أزداد من (9.1nm) الى (18.9nm) مع تزايد درجة حرارة التلدين أما الفحوصات البصرية بينت أن قيمة فجوة الطاقة تقل بزيادة درجة حرارة التلدين من (3.2eV) الى (2.85 eV) ، قيم كل من معامل الامتصاص ومعامل الانكسار وثابت العزل بجزئية الحقيقي والخيالي جميعها تقل بزيادة درجة حرارة التلدين [27].

- قام الباحث (Vigneshwaren) وجماعته عام (2012) بدراسة تأثير التشويب بالمغنيسيوم على أغشية (CdO) الرقيقة المحضرة بتقنية الرش الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis) ومن خلال استخدام حيود الاشعة السينية (XRD) بينت الدراسة إن الأغشية ذات بُنية مكعبة واتجاه سائد (111) ، إن الحجم البلوري للأغشية يقل بزيادة تركيز المغنيسيوم أما صور مجهر القوة الذرية (AFM) أظهرت إن خشونة سطح الأغشية تقل مع زيادة تركيز المغنيسيوم [28].

- حضر الباحث (FarisS.Atallah) وجماعته سنة (2012) أغشية (CdS) الرقيقة المحضرة على قواعد زجاجية بطريقة التبخير الفراغي (Physical Vapor Deposition) ، وتم دراسة تأثير المعاملة الحرارية على الخصائص البصرية والتركيبة وأظهرت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) إن جميع الأغشية تمتلك تركيب سداسي ومعدل الحجم البلوري يزداد بزيادة درجة حرارة التلدين ، نتائج الفحوصات البصرية من خلال جهاز (UV–Visible) أظهرت إن قيمة فجوة الطاقة تقل من (2.55eV) الى (2.33 eV)عند زيادة درجة حرارة التلدين من (473K) الى (623 K) ،وامتلاك الأغشية نفاذية عالية قيمتها (84%) [29]

- درس الباحث (S.Valanarasu) وجماعته سنة (2014) تأثير زمن التلدين على أغشية (MgO) الرقيقة بتقنية الطلاء البرمي (Spin Coating Technique)، أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) إن الأغشية ذات تركيب مكعب واتجاه سائد (200) ، في حين تم دراسة مورفولوجيا سطح الأغشية باستخدام جهاز مجهر القوة الذرية (AFM) وبينت إن الأغشية تمتلك حبيبات كروية

وبيضوية الشكل ذات حجم ضمن المدى nm (200 - 250) ، أما نتائج الفحوصات البصرية باستخدام جهاز (UV–Visible) ضمن طول موجي nm (400 - 800) أظهرت إن قيمة فجوة الطاقة ما بين eV (3.81 - 3.93) وتزداد قيمتها مع الحجم الحبيبي بزيادة زمن التلدين [30] .

- تمكن الباحث (Pavel.S.Kobyakov) وجماعته سنة (2014) من تطوير أغشية (CdMgTe) الرقيقة كعاكس الكتروني للخلايا الشمسية باستخدام طريقة التحلل الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis) ، وتحقيق تحسن في فولطية الدائرة المفتوحة (VOC) بنحو (200mV) عند قيمة فجوة الطاقة (1.5 eV) [31].

- رسب الباحث (Heba Salam Tareq) وجماعته سنة (2014) أغشية (CdS) الرقيقة عند درجة حرارة قاعدة (473 K) على السيليكون احادي البلورة من النوع القابل بتقنية الليزر النبضي (Pulse Laser) ذو طول موجي (532 nm) ، بينت الفحوصات التركيبة باستخدام جهاز حيود الأشعة السينية (XRD) إن الأغشية ذات بُنية سداسية وتم تحديد طبوغرافية سطح الأغشية باستخدام المجهر الالكتروني الماسح (SEM) ومجهر القوة الذرية (AFM) حيث بلغت قيمة حجم الجسيمات (18 nm) وخشونة السطح (12.6 nm) ، أما نتائج الفحوصات البصرية أوضحت ان الأغشية تمتلك نفاذية عالية تصل الى (96%) وقيمة فجوة الطاقة (2.6 eV) [32].

- حضر الباحث (T.Sivaraman) وجماعته سنة (2014) أغشية (CdS) و(CdS:Mg) الرقيقة المرسبة على قواعد زجاجية بدرجة حرارة (673 K) باستخدام تقنية التحلل الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis) وبتراكيز مختلفة للمغنيسيوم % (0,2,4,6,8) وتم دراسة تأثير التشويب بالمغنيسيوم على الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية للأغشية المحضرة ، أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) إن جميع الأغشية تمتلك تركيب سداسي (Wurtzite) وذات أتجاه سائد (002) بغض النظر عن نسبة المغنيسوم في الغشاء ، أما فجوة الطاقة البصرية فأنها تتناقص مع زيادة نسبة المغنيسيوم في الغشاء من (2.48 eV) الى (2.29 eV)، وأقل مقاوميه كهربائية تكون عند التركيز (6%) للمغنيسيوم في الغشاء المحضر وتكون قيمتها ($1.87\times^{2}\Omega 10.m$) [33].

- حضر الباحث (B.A.Taleatu) وجماعته سنة (2015) أغشية (MgS) الرقيقة بتقنية الترسيب بالحزمة الجزيئية (Molecular Beam Epitaxy) بدرجة حرارة الغرفة ، وتمت الفحوصات التركيبة باستعمال جهاز حيود الأشعة السينية (XRD) وجهاز مجهر القوة الذرية (AFM) وبينت النتائج أن الأغشية ذات بُنية مكعبة واتجاه سائد (200) و(222) ، كما أن الحجم الحبيبي لتلك الأغشية

يتراوح بين nm(17-15) وأدى التلدين بدرجة حرارة (573 K) الى زيادة نمو الحبيبات ، وبينت نتائج الفحوصات البصرية إن قيمة فجوة الطاقة (4.10eV) [34].

- درس الباحث (C.Ravichandran) وجماعته سنة (2015) الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية [Zn (MgCd)O] الرقيقة بتقنية (Sol-Gel) ، من خلال نتائج حيود الاشعة السينية (XRD) تبين أن الأغشية ذات تركيب سداسي (Wurtzite) وتم تعيين ثوابت الشبكية ،ولوحظ انبعاث قوي للأشعة فوق البنفسجية وتحديد قيمة الضيائية بدرجة حرارة الغرفة ومعاملتها كدالة لدرجة الحرارة لجميع الأغشية وتغيير قيمة فجوة الطاقة البصرية من (3.1 eV) الى (3.6 eV) من خلال التحكم بتركيز كل من الكادميوم والمغنيسيوم في أغشية (ZnO) [35].

- حضر الباحث (K.Usharani) وجماعته سنة (2015) أغشية (CdO:Mg) الرقيقة على قواعد زجاجية عند درجة حرارة (648 K) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis) ، تم دراسة تأثير التشويب بالمغنيسيوم بنسب مختلفة %(0,2,4,6,8) على الأغشية المحضرة ، بينت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) إن الغشاء ذو تركيب مكعب واتجاه سائد (111) بغض النظر عن نسبة المغنيسيوم في الغشاء ، كما بينت صور المجهر الالكتروني الماسح (SEM) إن سطح الأغشية يتحول من حبيبات كروية الى هياكل نانوية قرنابيطة الشكل عند التشويب بالمغنيسيوم باستثناء الغشاء المشوب بنسبة (2%)، كما أظهرت الدراسة أن المقاومة النوعية للأغشية تقل بزيادة نسبة التشويب وإن الغشاء المشوب بنسبة (8%) يمتلك مقاومة نوعية قيمتها (0.853 Ω.cm) [36].

- درس الباحث (M.V.Gapanovich) وجماعته سنة (2016) تأثير كلوريد الكادميوم على الخصائص البصرية لأغشية (CdMgTe) المحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي بالبخار(Chemical Vapor Deposition) ، تمكن من تحسين الحساسية الضوئية لأغشية (CdMgTe) عن طريق التلدين في بخار كلوريد الكادميوم عند درجة حرارة (660 K) في الهواء الجاف مع زيادة طفيفة في فجوة الطاقة البصرية لتصل قيمتها الى (1.57 eV) [37].

- حضر الباحث (O.V.Diachenko) وجماعته سنة (2016) أغشية (MgO) الرقيقة على قواعد زجاجية بطريقة التحلل الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis) عند درجة حرارة ركيزة من (643K) الى (693K) ،تمت الفحوصات التركيبية باستخدام حيود الأشعة السينية (XRD) ومجهر القوة الذرية (AFM) والمجهر الالكتروني الماسح (SEM) التي أظهرت إن الغشاء ذو تركيب مكعب واتجاه سائد (111) و(200) ، وذو حجم جسيمات (2nm) وقيم فجوة الطاقة

ضمن المدى eV (3.70 - 3.64) حيث تزداد قيمتها بزيادة درجة حرارة الركيزة، أما نتائج الفحوصات البصرية بجهاز (UV–Visible) أكدت أن الأغشية ذات نفاذية عالية تصل الى 90% مما يجعلها ملائمة للاستعمال كنافذة في الخلايا الشمسية [38] .

- تمكن الباحث (Lara) وجماعته سنة (2017) من تحضير البلورات النانوية الثلاثية لأغشية (MgCdS) بتقنية التسخين الحراري (Thermal Deposition) ودراسة الخصائص البصرية ، أظهرت النتائج امتلاك العينات طيف انبعاث فردي يعكس نمو البلورات النانوية بالإضافة الى بيانات مقياس الامتصاص الذري التي أظهرت أن التركيب النهائي للبلورات النانوية يختلف عن التركيب الأولي لنسبة (Cd:Mg) ، أثبتت نتائج المورفولوجية عن طريق المجهر الالكتروني النافذ (TEM) ان الأشكال الكروية تقل عن (4nm) [39].

- حضر الباحث (Enticer Kamal Nasr El Din) وجماعته سنة (2019) أغشية (CdS) الرقيقة بتقنية التبخير الحراري في الفراغ (Physical Vapor Deposition) على قواعد زجاجية وتمت الفحوصات التركيبة باستخدام جهاز حيود الأشعة السينية (XRD) وأظهرت النتائج أن الأغشية ذات بُنية سداسية ، وتمت دراسة مورفولجية سطح الأغشية باستخدام جهاز مجهر القوة الذرية (AFM) الذي بين أن سطح الأغشية يتكون من تجمعات للحبيبات على شكل عناقيد ، أما نتائج الفحوصات البصرية بجهاز (UV–Visible) أكدت قيمة فجوة الطاقة (2.6 eV) والتي تقل قيمتها بزيادة سُمك الغشاء ، وتم حساب عدد من الثوابت البصرية مثل معامل الامتصاص ومعامل الخمود وعامل الانكسار التي تزداد قيمتها مع زيادة قيمة فجوة الطاقة [40].

- درس الباحث (R.Murugesan) وجماعته سنة (2019) تأثير كل من المغنيسيوم والكوبلت على خصائص أغشية (CdS) الرقيقة المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis) ، بينت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) أن الغشاء ذو تركيب مكعب واتجاه سائد (111) ، من خلال تحليل طيف تشتت الطاقة وملاحظة الاختلافات المورفولوجية الناتجة من تشويب أغشية (CdS) الرقيقة بكل من المغنيسيوم والكوبلت بواسطة المجهر الالكتروني الماسح الباعث للضوء (FE-SEM) والكشف عن الطبيعة البلورية من صور المجهر الالكتروني النافذ عالي الدقة (HRTEM) ، إذ تظهر الأغشية تغير كبير في اللون الازرق في طيف الامتصاص وتحسن في الخصائص المغناطيسية لها بعد عملية التشويب ، في حين أن قيم فجوة الطاقة لأغشية كبريتيد الكادميوم المشوبة بالمغنيسيوم تكون ضمن المدى eV (1.83 – 3.52) حيث تقل قيمتها بزيادة نسبة التشويب [41].

- درس الباحث (LiGuo) وجماعته سنة (2019) الخصائص التركيبية والمغناطيسية لأغشية (MgCd) بطريقة (Sol-Gel) عند درجة حرارة (1223 K)، بينت نتائج حيود الاشعة السينية (XRD) أن الأغشية تمتلك درجة حرارة كوري عالية ومغنطة عالية التشبع ولها تطبيقات الكترونية عديدة خاصة في أفران المايكرويف وإمكانية تحسين تلك الخصائص المغناطيسية بإدخال أيونات مثل أيون (In) الثلاثي الذي يمنح (MgCd) نفاذية وسماحية متساوية [42].

- حضر الباحث (ChangFeng) وجماعته سنة (2020) قضبان نانوية لكبريتيد الكادميوم (CdS) مشوبة بالمغنيسيوم بنسب مختلفة % (0,3,5,7) بطريقة التسخين الحراري (Deposition Thermal)، لفحص البُنية التركيبية من خلال نتائج المجهر الالكتروني (SEM) التي أكدت إن الأغشية ذات تركيب سداسي (Wurtzite) واتجاه مفضل (002) ، والقضبان النانوية ذات قطر يتراوح ما بين (20-40)nm وطول قيمته ما بين (200-400)nm ، وتحسين أداء التحلل الضوئي ضمن نطاق الضوء المرئي ، بينت نتائج الفحوصات البصرية أن زيادة نسبة التشويب بالمغنيسيوم ينتج عنه زيادة في قيمة فجوة الطاقة البصرية مقارنة مع أغشية (CdS) الرقيقة غير المشوبة بالمغنيسيوم [43] .

(11-1) الهدف من الدراسة (The Aim of The Study)

تسعى الدراسة الحالية إلى تحضير غشاء رقيق من مادة أوكسيد المغنيسيوم (MgO) النقي والمشوب بكبريتيد الكادميوم (CdS) نانوي التركيب على قواعد زجاجية بتقنية التحلل الكيميائي الحراري (CSP) لغرض دراسة :

1- التركيب البلوري وطبوغرافية السطح لأغشية ($MgO_{1-x}CdS_x$) الرقيقة.
2- الانتقالات الإلكترونية للأغشية المحضرة قبل وبعد عملية التشويب .
3- حساب بعض الثوابت البصرية قبل وبعد عملية التشويب كمعامل الانكسار، ومعامل الخمود ، وثابت العزل الحقيقي والخيالي كدالة لطاقة الفوتون .
4- دراسة الخصائص الكهربائية المتمثلة بحساب تأثير هول والتوصيلية والمقاومية والتحركية وتركيز ناقلات الشحنة .

وذلك سعياً للحصول على أغشية رقيقة متجانسة وبمواصفات جيدة وتحسين صفاتها الفيزيائية في منطقة الطيف المرئي والمنطقة تحت الحمراء القريبة لما تمتاز به هاتين المنطقتين من تطبيقات عملية في مجال تصنيع الخلايا الشمسية والكواشف.