



جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ديالى
كلية العلوم

دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ الرقيقة
المرسبة بطريقة الطلاء البرمي

رسالة مقدمة إلى

مجلس كلية العلوم/جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء

من قبل

علي منهل حميد

(بكالوريوس علوم فيزياء 2007)

بإشراف

أ.د. زياد طارق خضير

أ. د. نبيل علي بكر

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

﴿قَوْلِ الْبُرْجَانِ جَمْعَ الشَّمْسِ ضِيَاءً وَالْقَمَرِ نُورًا﴾

وَقَدْرَةَ مَنَازِلِ لَتَعْلَمُوا عَجْرَةَ السَّيْنِ

وَالْحِسَابَ مَا خَلَقَ اللَّهُ ذَلِكَ إِلَّا بِالْحَقِّ

يُفَصِّلُ الْآيَاتِ لِقَوْمٍ يَعْلَمُونَ ﴿﴾

صدق الله العظيم

اقرار الاساتذة المشرفين

نقر أن اعداد هذه الرسالة الموسومة ب(دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية Cu_2ZnSnS_4 الرقيقة المرسبة بطريقة الطلاء البرمي) من قبل الطالب (علي منهل حميد) قد جرى تحت اشرافنا في قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة ديالى، وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في الفيزياء.

التوقيع:

التوقيع:

الاسم: د. نبيل علي بكر

الاسم: د. زياد طارق خضير

المرتبة العلمية: استاذ

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة ديالى- كلية العلوم-قسم الفيزياء

العنوان: جامعة ديالى- كلية العلوم- قسم الفيزياء

توصية رئيس قسم الفيزياء

بناءً على التوصية المقدمة من قبل الاستاذين المشرفين

(أ.د. نبيل علي بكر و أ.د. زياد طارق خضير) أحيل هذه

الرسالة الى لجنة المناقشة لبيان الرأي فيها.

التوقيع:

الاسم: د.عمار عايش حبيب

المرتبة العلمية: استاذ مساعد

العنوان: جامعة ديالى - كلية العلوم- قسم الفيزياء

التاريخ: / / 2021 م

إقرار المقوم اللغوي

أقر بتقويم رسالة الماجستير الموسومة بـ (دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية Cu_2ZnSnS_4 الرقيقة المرسبة بطريقة الطلاء البرمي) للطالب (علي منهل حميد) لغويًا من قبلي، وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء.

التوقيع:

الاسم : د. محمد صالح ياسين

المرتبة العلمية : استاذ

العنوان: جامعة ديالى/ كلية التربية للعلوم الانسانية/ قسم اللغة العربية

التاريخ: / / 2021 م

إقرار المقوم العلمى(1)

أقر بتقويم رسالة الماجستير الموسومة بـ (دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية Cu_2ZnSnS_4 الرقيقة المرسبة بطريقة الطلاء البرمي) للطالب (علي منهل حميد) علمياً من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء.

التوقيع:

الاسم : د. سعاد حامد العيبي

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان: جامعة بغداد/ كلية التربية للعلوم الصرفة/ ابن الهيثم

التاريخ: / / 2021 م

إقرار المقوم العلمى (2)

أقر بتقويم رسالة الماجستير الموسومة بـ (دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية Cu_2ZnSnS_4 الرقيقة المرسبة بطريقة الطلاء البرمي) للطالب (علي منهل حميد) علمياً من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء.

التوقيع:

الاسم : د. سامي سلمان جواد

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان: الجامعة المستنصرية/ كلية التربية/ قسم الفيزياء

التاريخ: / / 2021 م

إقرار لجنة المناقشة

نحن اعضاء لجنة المناقشة أدناه نشهد أننا أطلعنا على رسالة الماجستير الموسومة بـ (دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية Cu_2ZnSnS_4 الرقيقة المرسبة بطريقة الطلاء البرمي) من قبل الطالب (علي منهل حميد) وقد ناقشنا الطالب في محتوياتها وكل ما له علاقة بها فوجدناها جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء ولأجله وقعنا.

رئيس اللجنة

التوقيع:

الاسم : د. صباح أنور سلمان

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة ديالى/كلية العلوم /قسم الفيزياء

التاريخ: / / 2021م

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. وداد هنو عباس

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: الجامعة المستنصرية / كلية التربية الأساسية /

قسم العلوم

التاريخ: / / 2021م

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع :

الاسم : د. نبيل علي بكر

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة ديالى / كلية العلوم / قسم الفيزياء

التاريخ: / / 2021م

مصادقة عمادة كلية العلوم / جامعة ديالى

التوقيع :

الاسم: د. تحسين حسين مبارك

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة ديالى / كلية العلوم / قسم الفيزياء

التاريخ: / / 2021 م

الإهداء

إلى من أرسله الله رحمة للعالمين وإمامًا للمتقين وحجة على الخلائق أجمعين
رسول الله سيدنا محمد
(صلى الله عليه وآله صحابه المنتجبين ومن تبعهم بإحسان الى يوم الدين)

إلى سندي وقوتي وملاذي بعد الله إلى من حصد الاشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم
إلى ذلك الصرح العظيم الذي علمني الخلق الكريم صاحب القلب الكبير (والدي العزيز)
اطال الله عمره

إلى من وضع المولى سبحانه وتعالى الجنة تحت قدميها الى بسمة الحياة وسر الوجود الى
من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى اغلى الحبايب (امي الغالية) اطال
الله عمرها

إلى خالد الذكر الذي استشهد منذ اعوام اخي الحبيب (حبيب) رحمه الله
إلى من سكنت روعي الى ملاكي في الحياة رفيقة الدرب (زوجتي الغالية)
إلى اصحاب المكانة الغالية في قلبي وسندي في الحياة (أخوتي وأخواتي)
إلى من اشد بهم أزرني وحبهم نوراً في طريقي زينة الحياة الدنيا وفرحتي (أولادي)

إلى اصدقائي الاعزاء

إلى اساتذتي الكرام

إلى كل من وقف بجانبني

إلى كل من تمنى لي الخير

علي

شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين حمداً كثيراً طيباً مباركاً تطيب به الحياة ،الحمد لله حتى يبلغ الحمد منتهاه ، الحمد لله حمداً تستديم به النعم، الحمد لله الذي فتح لي ابواب العلم ورزقني الصبر والارادة والصلاة والسلام على سيدنا ومعلمنا محمد وعلى آله واصحابه المنتجبين.
اقدم شكري وتقديري لعمادة كلية العلوم/ جامعة ديالى ورئاسة قسم الفيزياء لأنتاحتهم الفرصة لي لإكمال مسيرتي العلمية.

وبعد فضل الله سبحانه وتعالى وتوفيقه لي في اتمام هذا البحث اتقدم بخالص شكري وامتناني لأساتذتي المشرفين أ.د نبيل علي بكر و أ.د زياد طارق خضير لإقتراحهما موضوع البحث وللجهود الكبيرة وتوجيهاتهما القيمة والمستمرة التي كان لها الأثر الكبير في اتمام البحث داعيا الله لهما بدوام الصحة والعافية.

وشكري وامتناني لأساتذتي الكرام في قسم الفيزياء ولاسيما (أ.د. تحسين حسين مبارك، أ.د. صباح أنور سلمان، أ.د. كريم هنيكش، أ. أسعد احمد كامل، أ فراس محمود هادي، أ.م.د محمد حميد عبد الله، أ.م.د جاسم محمد منصور) لِمَا بذلوه من جهد وعطاء مستمرين بهما طوال دراستي داعياً الله لهم دوام الصحة والعافية .

كما واقدم شكري لكل من كان عوناً لي في بحثي هذا، والى زملائي وزميلاتي في الدراسات العليا، وأخص بالذكر الأخوة: حسين سليمان محمود، محمد محمود عبد الرحمن، محمد علي عبد.

وفي الختام أقدم شكري وعرفاني بالجميل لزوجتي وابنائي كافة الذين كابدوا الكثير أثناء دراستي، وأقف عاجزاً عن شكرهم لما منحوني إياه من رعاية وتشجيع طيلة فترة الدراسة والبحث داعياً الله لهم دوام الصحة والعافية والشكر موصول لكل مَنْ ساهم من الاصدقاء والزملاء، في اتمام هذه الدراسة ولو بكلمة طيبة.

الخلاصة

تم ترسيب الأغشية الرقيقة $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) على قواعد زجاجية عند درجة حرارة (325°C) وبسماكات مختلفة (200, 300, 450, 550, 600, 700 and 750 nm) باستخدام تقنية الطلاء البرمي. يهدف هذا البحث إلى دراسة تأثير السماكة على الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية. تم فحص التركيب البلوري لأغشية CZTS باستخدام زاوية منخفضة XRD، والتي أظهرت أن جميع أغشية CZTS متعددة التبلور بطبيعتها وبطور الكيستريت بتركيب رباعي قائم. وجد أن حجم البلوريات يزداد من (5.9-19.5 nm) مع زيادة سماكة الأغشية من (200-750 nm). أظهر التحليل الطيفي لرامان ذروة قوية عند (338 cm^{-1}) لجميع العينات، مما يؤكد تكون مركب CZTS الرباعي. تم فحص الخصائص المورفولوجية لأغشية CZTS باستخدام جهاز FESEM، والذي أظهر أن جميع أغشية CZTS تشكلت كأغصان شائكة متشابكة كالنسيج المنظم بشكل جميل ضمن نطاق المقياس النانوي. تمت دراسة الخصائص البصرية باستخدام القياس الطيفي المرئي للأشعة فوق البنفسجية. لوحظ أن القيم المحسوبة لفجوة الطاقة البصرية إنخفضت من (2.0-1.55 eV) مع زيادة سماكة الأغشية من (200-750 nm). كانت قيم معامل الامتصاص لجميع العينات في المنطقة المرئية أكبر من (10^4 cm^{-1}) مما يشير إلى انتقال إلكتروني مباشر. أظهرت نتائج قياسات تأثير هول الموصلية من النوع p، وان أعلى قيمة للتوصيلة $55.578 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ عندما كان السمك (550 nm).

| قائمة المحتويات | | |
|-----------------|--------------------------------------|--------------|
| الصفحة | المحتوى | الفقرة |
| I | قائمة المحتويات | |
| V | قائمة الاشكال | |
| IX | قائمة الجداول | |
| X | قائمة الرموز | |
| XII | قائمة المختصرات | |
| 19 -1 | المقدمة والدراسات السابقة | الفصل الاول |
| 1 | المقدمة | (1-1) |
| 2 | طرائق تحضير الاغشية الرقيقة | (1-2) |
| 4 | تقنية السائل الهلامي | (1-3) |
| 5 | طريقة الطلاء البرمي | (1-4) |
| 8 | كبريتيد قصدير خارصين النحاس | (1-5) |
| 10 | الخصائص العامة لمركب (Cu_2ZnSnS_4) | (1-6) |
| 11 | الدراسات السابقة | (1-7) |
| 19 | الهدف من الدراسة | (1-8) |
| 20 -47 | الجزء النظري | الفصل الثاني |
| 20 | المقدمة | (2-1) |
| 20 | أشباه الموصلات | (2-2) |
| 22 | التركيب البلوري لأشباه الموصلات | (2-3) |
| 22 | أشباه الموصلات البلورية | (2-3-1) |
| 22 | أشباه الموصلات احادية التبلور | (2-3-1-1) |
| 22 | أشباه الموصلات متعددة التبلور | (2-3-1-2) |
| 23 | أشباه الموصلات العشوائية | (2-3-2) |

| | | |
|----|--|------------|
| 24 | مركبات اشباه الموصلات | (2-4) |
| 24 | العيوب الذاتية والخصائص الالكترونية لمركب (CZTS) | (2-5) |
| 26 | نظرية حزم الطاقة في المواد الصلبة | (2-6) |
| 27 | الخصائص التركيبية | (2-7) |
| 27 | حيود الاشعة السينية | (2-7-1) |
| 29 | قانون براغ | (2-7-2) |
| 30 | المعلومات التركيبية | (2-8) |
| 30 | ثوابت الشبكة | (2-8-1) |
| 31 | حجم البلوريات | (2-8-2) |
| 31 | عامل التشكيل | (2-8-3) |
| 32 | كثافة الانخلاعات وعدد البلوريات لوحدة المساحة | (2-8-4) |
| 33 | مطياف رامان | (2-9) |
| 35 | المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال | (2-10) |
| 36 | الخصائص البصرية | (2-11) |
| 36 | تفاعل الضوء مع شبة الموصل | (2-11-1) |
| 37 | حافة الامتصاص الاساسية | (2-11-2) |
| 38 | منطقة الامتصاص العالي | (2-11-2-1) |
| 38 | منطقة الامتصاص الاسي | (2-11-2-2) |
| 39 | منطقة الامتصاص الواطئ | (2-11-2-3) |
| 39 | النفاذية | (2-11-3) |
| 39 | الامتصاصية | (2-11-4) |
| 39 | الانعكاسية | (2-11-5) |

| | | |
|-------|---|--------------|
| 40 | الانتقالات الالكترونية | (2-11-6) |
| 40 | الانتقالات المباشرة | (2-11-6-1) |
| 41 | الانتقالات غير المباشرة | (2-11-6-2) |
| 43 | الثوابت البصرية | (2-11-7) |
| 43 | معامل الامتصاص | (2-11-7-1) |
| 44 | معامل الانكسار | (2-11-7-2) |
| 44 | معامل الخمود | (2-11-7-3) |
| 44 | ثابت العزل البصري | (2-11-7-4) |
| 45 | الخواص الكهربائية (تأثير هول) | (2-12) |
| 48-59 | الجزء العملي | الفصل الثالث |
| 48 | المقدمة | (3-1) |
| 49 | منظومة الطلاء البرمي | (3-2) |
| 50 | تحضير الأغشية الرقيقة | (3-3) |
| 50 | تنظيف قواعد الترسيب | (3-3-1) |
| 51 | تحضير المحاليل | (3-3-2) |
| 53 | العوامل المؤثرة في تحضير الأغشية الرقيقة | (3-3-3) |
| 53 | ترسيب الأغشية | (3-3-4) |
| 54 | قياس سمك الأغشية الرقيقة | (3-4) |
| 55 | القياسات التركيبية | (3-5) |
| 55 | تقنية حيود الأشعة السينية ذي الزاوية المنخفضة | (3-5-1) |
| 55 | قياسات مطيافية رامان | (3-5-2) |
| 57 | قياسات المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال | (3-5-3) |
| 58 | القياسات البصرية | (3-6) |
| 59 | القياسات الكهربائية | (3-7) |

| 60-93 | النتائج والمناقشات | الفصل الرابع |
|--------|---|--------------|
| 60 | المقدمة | (4-1) |
| 60 | القياسات التركيبية | (4-2) |
| 60 | حيود الاشعة السينية | (4-2-1) |
| 64 | ثوابت الشبكة وحجم خلية الوحدة | (4-2-1-1) |
| 65 | حجم البلوريات | (4-2-1-2) |
| 65 | عامل التشكيل | (4-2-1-3) |
| 66 | كثافة الانخلاعات وعدد البلوريات لوحدة المساحة | (4-2-1-4) |
| 67 | نتائج مطياف رامان | (4-2-2) |
| 70 | قياسات المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال | (4-2-3) |
| 79 | نتائج مقياس طيف تشتت الطاقات | (4-2-4) |
| 82 | نتائج القياسات البصرية | (4-3) |
| 82 | الامتصاصية | (4-3-1) |
| 83 | النفذية | (4-3-2) |
| 83 | معامل الامتصاص | (4-3-3) |
| 84 | فجوة الطاقة | (4-3-4) |
| 86 | معامل الانكسار | (4-3-5) |
| 87 | معامل الخمود | (4-3-6) |
| 88 | ثابت العزل البصري | (4-3-7) |
| 90 | نتائج القياسات الكهربائية | (4-4) |
| 92 | الاستنتاجات | (4-5) |
| 93 | المشاريع المستقبلية | (4-6) |
| 94-105 | المصادر | |

| قائمة الاشكال | | |
|---------------|---|--------|
| الرقم | عنوان الشكل | الصفحة |
| (1-1) | مخطط لبعض تقنيات تحضير الاغشية الرقيقة | 3 |
| (1-2) | مراحل عملية الطلاء البرمي | 7 |
| (1-3) | التركيب البلوري لمركب CZTS a. خلية الوحدة (Kesterite) b. خلية الوحدة (Stannite) | 9 |
| (1-4) | مقارنة بين قمم حيود الاشعة السينية لمركبات (CZTS) و (ZnS) و (Cu_2SnS_3) | 10 |
| (2-1) | مخطط يبين فجوة الطاقة للمواد الموصلة وشبه الموصلة والعازلة | 21 |
| (2-2) | تركيب المواد الصلبة حسب ترتيب ذراتها . عشوائية. C. متعددة التبلور. B. احادية التبلور. a. | 23 |
| (2-3) | المستويات الايونية للعيوب الذاتية في فجوة الطاقة للمركب CZTS | 25 |
| (2-4) | تكون حزم الطاقة في المواد الصلبة | 26 |
| (2-5) | التشخيص بالأشعة السينية | 28 |
| (2-6) | أنماط حيود الأشعة السينية (XRD) | 29 |
| (2-7) | الحيود في المستويات البلورية | 30 |
| (2-8) | استطارة رايلي واستطارة رامان | 34 |
| (2-9) | مناطق الامتصاص | 37 |
| (2-10) | أنواع الانتقالات الإلكترونية | 42 |
| (2-11) | ظاهرة تأثير هول | 47 |
| (3-1) | مخطط لخطوات الجزء العملي | 48 |

| | | |
|----|---|--------|
| 49 | جهاز الطلاء البرمي | (3-2) |
| 56 | مخطط يوضح أجزاء مطياف رامن | (3-3) |
| 57 | مخطط جهاز المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال | (3-4) |
| 58 | مخطط أجزاء المطياف الضوئي | (3-5) |
| 59 | a. صورة لجهاز قياس تأثير هول b. قاعدة النماذج | (3-6) |
| 61 | البطاقة الدولية القياسية ICDD ذات الرقم التسلسلي (0575-26) | (4-1) |
| 62 | أنماط حيود الأشعة السينية لأغشية (CZTS) | (4-2) |
| 65 | العلاقة بين حجم البلوريات و عرض منحنى منتصف القمة بالنسبة لعدد الطبقات لأغشية (CZTS) المحضرة | (4-3) |
| 68 | مخطط طيف رامن لأغشية (CZTS) | (4-4) |
| 71 | صور (FESEM) مع صورة للمقطع العرضي للغشاء (CZTS1) | (4-5a) |
| 72 | صور (FESEM) مع صورة للمقطع العرضي للغشاء (CZTS2) | (4-5b) |
| 73 | صور (FESEM) مع صورة للمقطع العرضي للغشاء (CZTS3) | (4-5c) |
| 74 | صور (FESEM) مع صورة للمقطع العرضي للغشاء (CZTS4) | (4-5d) |
| 75 | صور (FESEM) مع صورة للمقطع العرضي للغشاء (CZTS5) | (4-5e) |
| 76 | صور (FESEM) مع صورة للمقطع العرضي للغشاء (CZTS6) | (4-5f) |

| | | |
|----|---|---------|
| 77 | صور (FESEM) مع صورة للمقطع العرضي للغشاء (CZTS7) | (4-5g) |
| 78 | صور (FESEM) لأغشية CZTS المحضرة بقوة تكبير 100KX | (4-6) |
| 79 | زيادة السُمك بالنسبة لزيادة عدد الطبقات | (4-7) |
| 80 | النسب التركيبية لأغشية (CZTS) وتتضمن (Zn/Sn), Cu/(Zn+Sn), S/(Cu+Zn+Sn) كدالة لعدد الطبقات | (4-8) |
| 81 | مخطط (EDS) مع جدول يحتوي النسب الذرية والوزنية للعناصر المكونة لأغشية (CZTS) المحضرة | (4-9) |
| 82 | طيف الامتصاصية لأغشية (CZTS) | (4-10) |
| 83 | طيف النفاذية لأغشية (CZTS) | (4-11) |
| 84 | معامل الامتصاص لأغشية (CZTS) | (4-12) |
| 85 | رسومات Tauc لايجاد قيم فجوة الطاقة لأغشية CZTS1-CZTS4 المحضرة. | (4-13a) |
| 86 | رسومات Tauc لايجاد قيم فجوة الطاقة لأغشية CZTS5-CZTS7 المحضرة. | (4-13b) |
| 87 | معامل الانكسار لأغشية (CZTS) | (4-14) |
| 88 | معامل الخمود لأغشية (CZTS) | (4-15) |
| 89 | الجزء الحقيقي لثابت العزل البصري لأغشية (CZTS) | (4-16) |
| 89 | الجزء التخيلي لثابت العزل البصري لأغشية (CZTS) | (4-17) |

| | | |
|----|--|--------|
| 91 | العلاقة بين توصيلية هول وعدد الطبقات لأغشية CZTS المحضرة | (4-18) |
| 91 | العلاقة بين لحاملات الشحنة وتحركيتها مع تغير عدد الط | (4-19) |

| قائمة الجداول | | |
|---------------|--|-------|
| الصفحة | عنوان الجدول | الرقم |
| 52 | كتل المواد المكونة للأغشية CZTS | (3-1) |
| 60 | رموز الاغشية المحضرة للدراسة الحالية | (4-1) |
| 63 | زوايا الحيود ومعاملات ميلر وقيم المسافات البينية لأغشية (CZTS) | (4-2) |
| 64 | ثوابت الشبكة وحجم خلية الوحدة لأغشية (CZTS) | (4-3) |
| 66 | عرض منتصف القمة وحجم البلوريات وعامل التشكيل وكثافة الانخلاعات وعدد البلوريات لأغشية CZTS عند الاتجاه السائد 112 | (4-4) |
| 69 | نتائج مطياف رامان لأغشية (CZTS). | (4-5) |
| 70 | اغشية CZTS وعدد الطبقات والسمك بوحدة nm | (4-6) |
| 85 | قيم فجوة الطاقة (Energy gap) لأغشية (CZTS) | (4-7) |
| 90 | نتائج قياسات تأثير هول لأغشية (CZTS) المحضرة | (4-8) |

| قائمة الرموز | | |
|----------------------|--------------------------------|------------|
| الوحدة | المعنى | الرمز |
| nm | الطول الموجي للأشعة الساقطة | λ |
| degree | زاوية حيود براك | θ |
| Å | المسافة بين المستويات البلورية | d_{hkl} |
| Å | ثوابت الشبكة | a_0, c_0 |
| nm | حجم البلوريات | D |
| Radian | عرض منحنى منتصف القمة (FWHM) | β |
| --- | عامل التشكيل | T_c |
| eV/m ² .s | شدة الشعاع الساقط | I_0 |
| eV/m ² .s | شدة الشعاع النافذ | I |
| cm ⁻² | عدد البلوريات لوحدة المساحة | N_0 |
| cm ⁻² | كثافة الأنخلاعات | δ |
| cm ⁻¹ | معامل الامتصاص | α |
| eV | فجوة الطاقة البصرية | E_g |
| eV | طاقة الفوتون | $h\nu$ |
| --- | معامل اسي يحدد نوع الانتقال | r |
| cm ⁻¹ | ثابت تناسب | α_0 |
| meV | طاقة اورباخ | E_u |
| eV/m ² .s | شدة الشعاع الممتص | I_A |
| --- | معامل الخمود | K_0 |
| --- | الامتصاصية | A |
| --- | النفذية | T |
| --- | الانعكاسية | R |

| | | |
|------------|----------------------------|--------------|
| --- | عدد صحيح يمثل مرتبة الحيود | n |
| --- | معاملات ميلر | hkl |
| --- | معامل الانكسار الحقيقي | n_o |
| cm^{-1} | متجه الموجة | k |
| eV | طاقة الفونون | E_{ph} |
| --- | معامل الإنكسار المعقد | N |
| --- | الجزء الحقيقي لثابت العزل | ϵ_1 |
| --- | الجزء التخيلي لثابت العزل | ϵ_2 |
| --- | ثابت العزل المعقد | ϵ |
| V | فولتية هول | V_H |
| W/m^2 | شدة المجال المغناطيسي | B_Z |
| g/cm^3 | كثافة مادة الغشاء | ρ |
| nm | السُمك | t |
| cm^2 | المساحة | A |
| Mol/L | التركيز المولاري | M |
| $cm^2/v.s$ | تحركية هول | μ_H |
| cm^3/C | معامل هول | R_H |
| cm^{-3} | تركيز حاملات الشحنة | n_H |
| g/mol | الوزن الجزيئي | M_{wt} |

قائمة المختصرات

| | |
|--|-------|
| Copper Zinc Tin Sulfide | CZTS |
| parts per million | ppm |
| Soda Lime Glass | SLG |
| Full Width at Half Maximum | FWHM |
| Field Emission Scanning Electron Microscopy | FESEM |
| International Center for Diffraction Data | ICDD |
| X-Ray Diffraction | XRD |
| Ultra Violet | UV |
| Valence Band | V.B. |
| Conduction Band | C.B. |
| rotation per minute or revolution per minute | rpm |

الفصل الأول

المقدمة والدراسات

السابفة

(1-1) المقدمة

Introduction

يعد اليوم مجال نبائط أشباه الموصلات مجالاً حديثاً للدراسات العلمية لتأثيره الكبير على المجتمع والاقتصاد العالمي، وذلك لأن نبائط أشباه الموصلات هي الأساس الأكبر لصناعة الإلكترونيات عالمياً [1]. يعود ذلك إلى إمكانية تغيير بعض الخصائص للمواد شبه الموصلة عند تأثرها بالضوء أو الحرارة أو المجال الكهربائي أو المغناطيسي مما أهلها لأن تكون في المرتبة الأولى من ناحية الدراسة والتصنيع خصوصاً للتطبيقات أو الأنظمة التي تكون فيها أشباه الموصلات تمتلك سمكاً قليل جداً تسمى بالأغشية الرقيقة [2]. إن تقنية الأغشية الرقيقة هي إحدى أهم التقنيات التي أسهمت في تطور دراسة المواد شبه الموصلة وإعطاء فكرة واضحة عن العديد من الخواص الفيزيائية والكيميائية التي يصعب الحصول عليها عندما تكون المواد بحجمها الطبيعي [3]. وان مصطلح الغشاء الرقيق (Thin Film) يستخدم لوصف طبقة أو عدة طبقات من ذرات مادة معينة لا يتعدى سمكها المايكرون الواحد [4]. ولكونها رقيقة يسهل تشققها ترسب على مواد أخرى تعرف بقواعد الأساس (Substrates) تعتمد على طبيعة الاستخدام والدراسة مثل الزجاج بأنواعه والسليكون والكوارتز والألومنيوم وغيرها [5]. تعود تقنية الأغشية الرقيقة إلى القرن التاسع عشر، إذ تم الحصول لأول مرة على غشاء رقيق بالتحليل الكهربائي (Electrolysis) عام 1838، وفي عام 1852 قام كلا من (Bunsen & Grove) بتحضير أغشية معدنية رقيقة باستخدام تقنية التفاعل الكيميائي (Chemical Reactive)، وتقنية الترديد بالتفريغ التوهجي (Glow-Discharge Sputtering)، وفي عام 1857 استطاع العالم فردي تحضير أغشية معدنية باستعمال تقنية التبخير الحراري (Thermal Evaporation) وذلك عن طريق تبخير سلك معدني من خلال تحميله تياراً كهربائياً عالياً [6-8]. بدأ تطور تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة بالازدياد عندما أصبح العالم بحاجة ماسة إلى صناعة الدوائر المتكاملة، وان من أهم ما تتميز به الأغشية الرقيقة هي قلة كلفتها، وصغر حجمها إذا ما قورنت بالمادة في حالتها الحجمية [9]. وتستعمل عادة لتحسين الخصائص السطحية للمواد الصلبة [10]. وللأغشية الرقيقة

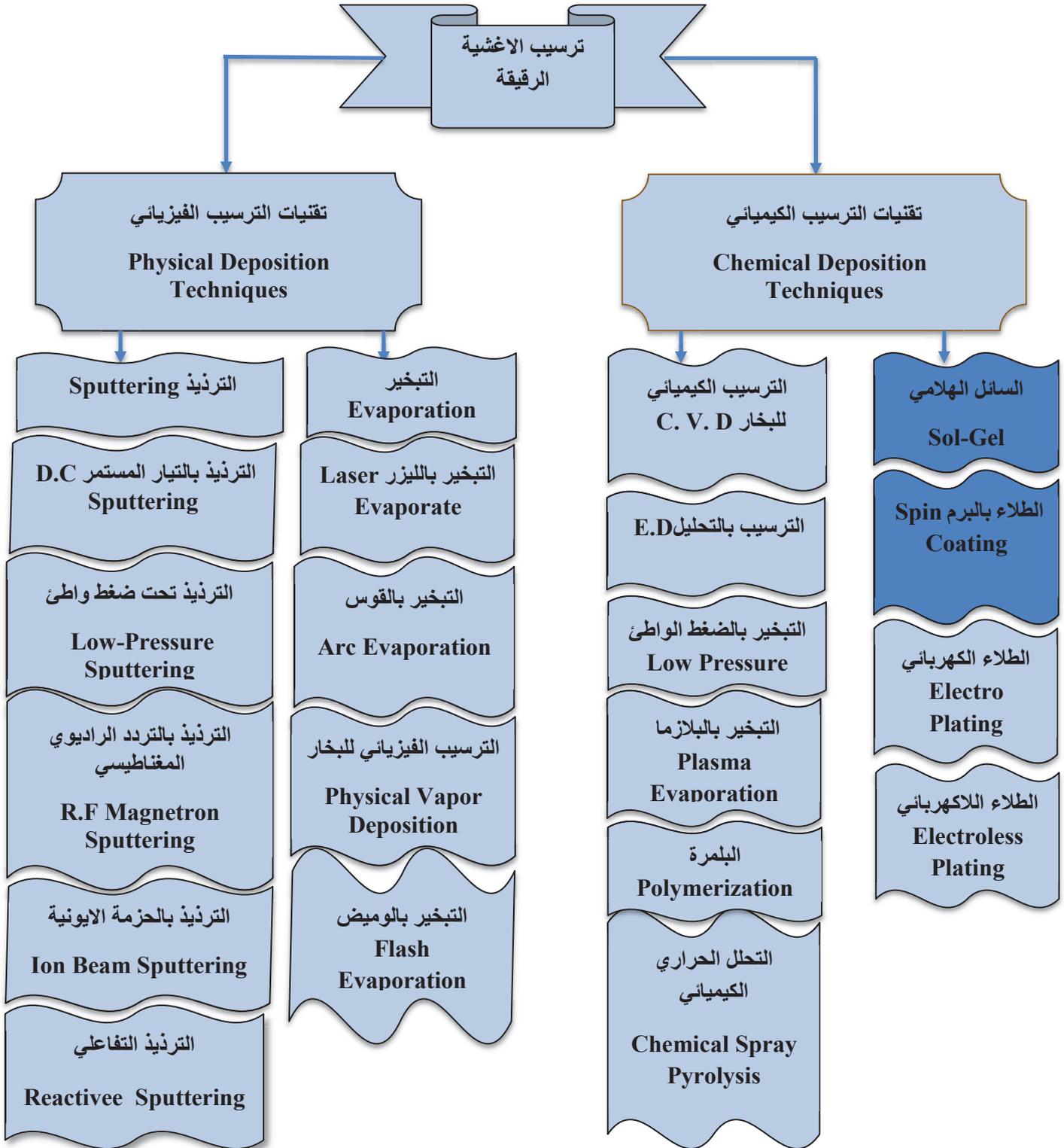
تطبيقات عملية كثيرة، إذ استعيز باستعمال الاغشية الرقيقة عن كثير من اجزاء الدوائر الالكترونية التي تعطي صفات مماثلة لكن بكفاءة اكبر، كالمقومات (Rectifiers) والمتسعات (Capacitors) والترانزستورات (Transistors) وغيرها، اما بالنسبة للتطبيقات البصرية (Optical Applications) فهي تستعمل في مجال الاتصالات البصرية كثنائيات باعثة للضوء (Light Emitting Diodes-LED) او كمرشحات بصرية (Filters) او كواشف (Detectors) كما تدخل في صناعة الخلايا الشمسية (Solar Cells) [11].

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

إن التطبيقات الواسعة للأغشية الرقيقة دفعت الباحثين الى ايجاد طرائق تحضير جديدة، إذ شهدت تطورات كبيرة نتيجة للتطور العلمي والتكنولوجي، وأصبحت على درجة عالية من الدقة لتحديد سمك وتجانس الغشاء، وأن لكل طريقة مميزاتها وخصوصيتها لتؤدي الغرض الذي استعملت من أجله. إن اختيار الطريقة التي يحضر بها الغشاء الرقيق يعتمد على عوامل عدة اهمها طبيعة التطبيق ونوعه وكلفة التحضير ونوع المواد المستعملة في التحضير [12]. الشكل (1-1) يوضح طرائق تحضير الاغشية الرقيقة والذي من خلاله يمكن تقسيم الطرائق على نوعين :

- طرائق كيميائية (Chemical Methods) .
 - طرائق فيزيائية (Physical Methods) .
- ومن التقنيات شائعة الاستعمال :
- تقنية التحلل الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis).
 - تقنية السائل الهلامي (Sol-gel).
 - تقنية الترسيب البخار الكيميائي (Chemical Vapour Deposition CVD).
 - تقنية الترسيب بطريقة الليزر النبضي (Pulsed Laser Deposition PLD).
 - تقنية طباعة الشاشة (Screen Printing).

تستعمل هذه التقنيات غالبا في تحضير اغشية CZTS فضلا عن تقنيات اخرى كثيرة [13].



الشكل (1-1): مخطط توضيحي لبعض التقنيات المستعملة لترسيب الاغشية الرقيقة [14].

Sol-Gel Method

(1-3) طريقة السائل الهلامي

تعد طريقة السائل الهلامي Sol-Gel واحدة من أكثر الطرائق الواعدة في علم المواد، إذ تسمح هذه الطريقة بتصميم المواد المطلوبة في درجات حراره منخفضة، ويعد المسار الاصطناعي الذي يوفره هذا النظام هو الأكثر ملائمة لتصميم المواد التي تمتلك خصائص فريدة بشكل عام [15]. مما يتيح الوصول إلى اشكال عدة يصعب او يستحيل الحصول عليها بطرق اخرى [16]. إذ تجمع بين التركيب والتحكم في البنية المجهرية على المستوى الجزيئي والقدرة على تشكيل هذه المواد في تكوينات مختلفة [17]. وهي تقنية مثالية لتحضير الاغشية الرقيقة والانابيب النانوية والمواد الخزفية والمساحيق والالياف [18]. وان مبدأ التوليف للسائل الهلامي يستند على مادة غروية كيميائية تتمثل بمواد اولية صلبة لها القابلية على الذوبان في مذيبات معينة لتنتج محاليل متجانسة رائقة تحت ظروف خاضعة للرقابة مثل درجة الحرارة، والضغط الخ، ثم يتم تحويل الطور المشتمت الناتج الى مادة هلامية gel تحت تأثير الظروف نفسها [19]. وان المقصود بعملية السائل الهلامي (Sol-Gel) هو انتقال النظام من الحالة السائلة (Sol) إلى الحالة الهلامية (Gel) [20]. وهي من التقنيات الكيميائية الرطبة التي تستعمل لتكوين أكاسيد غروية، أما من المحلول الكيميائي او من الجسيمات الغروية ذات المقياس النانوي ويدعى (Sol)، ومن ثم إنتاج نظام متكامل هلامي يدعى (Gel)، اكثر العمليات تنوعاً لتحضير أكاسيد السائل الهلامي هي بلا شك هي ألكوكسيدات المعدنية (Metal alkoxides)، والتي تخضع لأشكال مختلفة من تفاعلات التحلل المائي والتكثيف المتعدد لتكوين المادة الغروية، إذ يتكون النظام من جسيمات صغيرة صلبة تتراوح احجامها ما بين (1nm-1µm) بصورة متجانسة في المذيب. وان التحلل المائي هو تفاعل كيميائي بين المادة الاولية والماء لإنتاج مركب اخر، تتطلب إزالة المرحلة المتبقية من السائل (المذيب) عملية تجفيف، وهي عادةً مصحوبة بكمية كبيرة من الانكماش والتكثيف لتكوين مادة مسامية، وبالإمكان استعمال المعالجة الحرارية لزيادة عملية التكثيف المتعدد وتعزيز الخواص الميكانيكية [19,21]. هنالك العديد من المعلمات المعنية المؤثرة على كل

من عمليتي التحلل بالماء والتكثيف في تقنية السائل الهلامي (Sol-Gel) والتي لها دور مهم في تحديد خواص وهيكلية المواد المركبة وتشمل نسبة المولارية، والأس الهيدروجيني، ودرجة الحرارة، وطبيعة المذيب، ونوع المادة، وظروف التجفيف و التعتيق (Drying and Ageing) [22]. ومن المميزات الاخرى التي تتمتع بها تقنية (Sol-Gel) مقارنة بالتقنيات الاخرى، امكانية الحصول على التجانس العالي والنقاوة العالية المرادة لاستخدام المحفزات الكيميائية، وان عمليات الحرارة الواطئة تؤدي الى تقليل خطر التبلور وحفظ الطاقة وانفصال الاشكال والاتحاد بين المواد الواطئة الحرارة مثل (المركبات العضوية والبوليمر) والسيراميك [23]. ويمكن تقسيم عمليات الطلاء في طريقة الـ (Sol-Gel) على النحو الآتي [24]:

- الطلاء البرمي (Spin Coating).
- الطلاء بالغمس او الغمر (Dip or Immersion Coating).
- الطلاء بالترذيذ (Spray Coating).
- الطلاء المسحوب (Draw-Down Coating).

Spin Coating Method

(1-4) طريقة الطلاء البرمي

هي الطريقة المستعملة في بحثنا الحالي لتحضير الاغشية الرقيقة، إذ تم وصفها لأول مرة بواسطة (Emslie) وجماعته في عام (1958)، ومن قبل (Meyerhofer) في عام (1987) بعد اجراء تبسيطات عدة عليها [25]. وهي تقنية تستعمل على نطاق واسع لترسيب الاغشية بسمك موحد على قاعدة صلبة مستوية [26]. في عملية الطلاء البرمي يتم وضع قطرات من المحلول المراد ترسيبه على القاعدة بعد ذلك تبدأ القاعدة بالدوران وصولا للسرعة المطلوبة وبالاستفادة من قوة الطرد المركزي، إذ تسبب انتشار المحلول على الركيزة ويتم اخراج الفائض منه الى حافة القاعدة المراد الترسيب عليها [27]. وفي النهاية يترك ليحف الغشاء والحصول على مقدار السمك المطلوب وذلك بعد وضعه في فرن حراري لرفع صلادة الغشاء وتماسكه وزيادة قوة تلاصق الغشاء مع القاعدة. أما الخصائص الاخرى فتعتمد على طبيعة

المحلول (اللزوجة، نسبة التخفيف، مقدار المواد الصلبة، الشد السطحي الخ) وان عملية الطلاء البرمي يمكن تقسيمها الى مراحل اساسية عدة، كما يبينها الشكل (1-2) وهي [28-30]:-

● المرحلة الأولى الترسيب (Deposition)

في هذه المرحلة يتم توزيع السائل على القاعدة الدوارة ويمكن ان يرسب بطرق عدة نذكر منها :

- ان يتم توزيعه كقطرة كبيرة تغمر القاعدة بأكملها.
- ان يتم وضع قطرة صغيرة في منتصف القاعدة.
- ان يتم التدفق بشكل مستمر في مركز القاعدة الى ان يغطي السطح بشكل تام . ويمكن ان يتراوح معدل القطرات من (1-10) وهذا يعتمد على كل من لزوجة السائل ومساحة سطح القاعدة لضمان التغطية الكاملة لها اثناء الدوران بسرعة عالية.

● المرحلة الثانية بدء التدوير (Spin up)

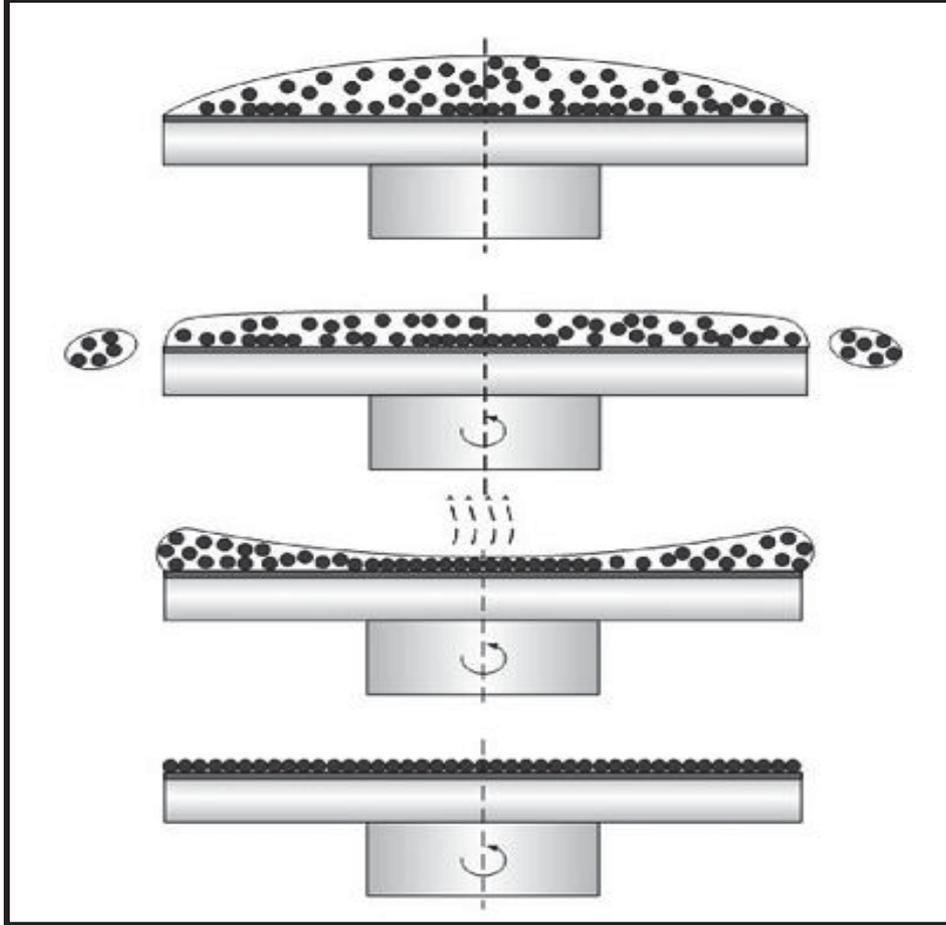
في هذه المرحلة يتم تدوير القاعدة والوصول الى السرعة المطلوبة وبتأثير القوة المركزية يتم نشر السائل لتغطية الحافات الخارجية للقاعدة، وان تغير سمك الغشاء يحدث في هذه المرحلة بتغير كل من السرعة والزمن.

● المرحلة الثالثة إنهاء التدوير (Spin off)

في هذه المرحلة يتم ازالة السائل الفائض من سطح القاعدة نتيجة نقص السرعة من الحد المطلوب الذي قد يكون بضعة الآف إلى بضعة عشرات (دورة / دقيقة) ليتطاير السائل على شكل قطرات والحصول على السمك المطلوب للغشاء.

● المرحلة الرابعة تبخر المذيب (Evaporation of Solvent) :

في هذه المرحلة يتم تبخر المذيب وتبدء عملية التتوي والنمو للمواد العالقة او المذابة في السائل الهلامي لتنتج طبقة منخفضة الانتشار هي الغشاء الرقيق.



الشكل(1-2): مراحل عملية الطلاء البرمي [29].

وهناك عوامل عدة مختلفة تؤثر على تجانس الغشاء ويتعين النظر فيها مثل تركيز المحلول، ولزوجة المحلول، وسرعة الدوران، وزمن الدوران، ونسبة تبخر المحلول [31]. وان لطريقة الطلاء الدوراني إيجابيات منها سهولة الاستحصال على المعدات الواجبة لعملية الترسيب وسرعة آلية الترسيب، كما يمكن ترسيب أكثر من طبقة مختلفة على القاعدة نفسها، ولها المقدرة على تغطية سطح العينة بالكامل باستعمال كمية صغيرة من السائل المراد ترسيبه، أما سلبيات هذه الطريقة فتكمن في صعوبة

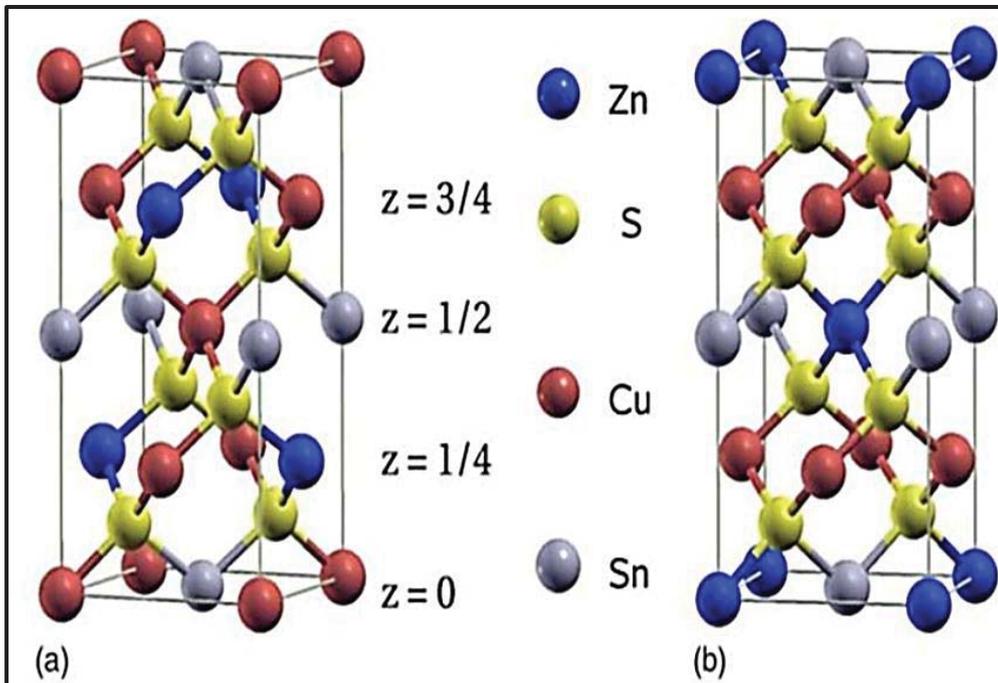
الحصول على نقاوة في الطبقات، واشكالية في السمك في القواعد الكبيرة، وتستوجب خواص محددة للمذيب [32].

(1-5) كبريتيد قصدير خارصين النحاس Copper Zinc Tin Sulfide

على مدى العقود العديدة الماضية زاد استهلاك الطاقة العالمي بشكل كبير ومن المتوقع أن يرتفع تواصل الزيادة في المستقبل القريب [33]. ولتلبية الحاجة المتزايدة على الطاقة والتعامل مع المصادر المحدودة المتوفرة أصبح إنتاج الطاقة الشمسية ذا أهمية متزايدة، ومن أجل تقليل كلفة الخلايا الشمسية، قام الباحثون في السنوات الاخيرة بالتقصي عن مواد بديلة جديدة في الاغشية الرقيقة من اجل تطوير الجيل التالي من الخلايا الشمسية، تكون ذات كفاءة وفعالية من حيث التكلفة، مقارنة بالخلايا الشمسية السليكونية البلورية، ومن بين المركبات التي تم تصنيعها بنجاح هي مركب ثنائي سلينيد جاليوم انديوم النحاس (CIGS) وتيلوريد الكادميوم (CdTe) ووصولهما إلى مرحلة التسويق [34,35]. ومع ذلك فهي تعتمد على عناصر منخفضة الوفرة في الطبيعة وسامة مثل (الإنديوم، الكادميوم، السيلينيوم) وعلى هذا الأساس ممكن ان تكون عائق في تطوير الخلايا الشمسية، لذلك دعت الحاجة الى البحث عن مواد جديدة وفيرة في الطبيعة وصديقة للبيئة [36]. وان مركب (Cu_2ZnSnS_4) هو أحد أهم المواد المرشحة لأنه يحقق الشروط اعلاه و اقل كلفة، وله امكانيات متميزة في التطبيقات الضوئية [37]. وهو مشتق أساساً من CIGS، إذ يستبدل الإنديوم (III) بالخارصين (II) والجاليوم (III) بالقصدير (IV) والسلينيوم (VI) بالكبريت (VI) [38]. وان توافر العناصر النحاس والزنك والقصدير والكبريت على القشرة الارضية هو (50 ppm, 75 ppm, 2.2 ppm, 260 ppm) على التوالي وفي الوقت نفسه فإن توافر الإنديوم يبلغ (0.049ppm) على القشرة الارضية وهي نسبة منخفضة للغاية مقارنة بالخارصين والقصدير [39]. إن تخفيض هذه التكاليف سوف يستدعي تحسين صافي التوازن بين عائد الطاقة على الطاقة المستثمرة [40].

(1-6) الخصائص العامة لمركب $(\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4)$:

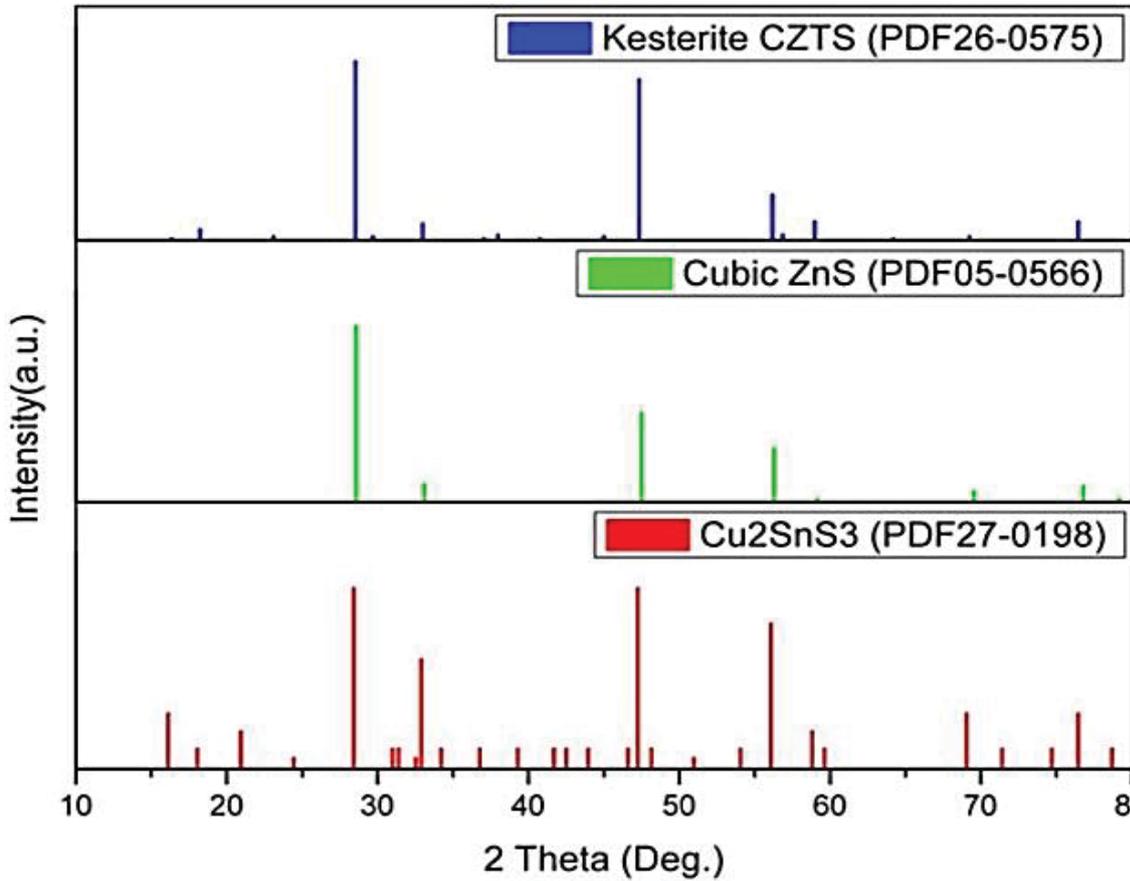
هو مركب رباعي شبه موصل يصنف ضمن مركبات المجموعة (I-II-IV-VI) [41]. من النوع (p-type) [42]. ذو معامل امتصاص عال ($\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$) ويمتلك فجوة طاقة مباشرة تساوي (1.5 eV) تقريباً مناسبة لمدى الطيف الشمسي وتطبيقات الخلايا الشمسية [43]. ان التركيب البلوري لمركب CZTS يقسم على طورين اساسيين هما (Kesterite) و(Stannite) يمتلكان تركيب رباعي قائم (Tetragonal) يتكون من مجموعة مكعبة مغلقة [44]. يكمن الفرق بينهما في الترتيب المختلف في الشبكة الكاتيونية الفرعية ففي طور الكسترايت CZTS تتناوب طبقات الكاتيون من CuSn و CuZn و CuSn و CuZn عند $z = (0, 1/4, 1/2, 3/4)$ على التوالي، بينما في طور الستانايت تتناوب طبقات ZnSn مع طبقات Cu_2 ، كما في الشكل (1-3)، أن بنية طور الكسترايت لديها طاقة تبلور أقل في الحالات الطبيعية لذلك تكون أكثر استقراراً من بُنية طور الستانايت [45].



الشكل (1-3): التركيب البلوري لمركب CZTS [45].

[a]. خلية الوحدة (Kesterite). [b]. خلية الوحدة (Stannite).

ان تكوين طور نقي من CZTS يعد تحدياً وذلك بسبب الاطوار الثانوية للمركبات الثنائية والثلاثية المتمثلة بـ (Sn_xS ، Cu_xSnS_y ، Cu_xS ، Zn_xS) التي تتشكل اثناء وبعد نمو بلورات CZTS التي تسبب عدم التجانس، وقد تساهم أيضاً في انخفاض كفاءة الخلية الشمسية، وتحليل هذه الاطوار الثانوية يتضح لنا طريقة نمو الغشاء والذي عادة ما يتم باستعمال تقنية حيود الاشعة السينية (XRD) والذي يكون غير كاف بالنسبة للمركب (CZTS) كما في مركب CIGS، إذ يكمن السبب في وجود عدد من القمم المشتركة بينه وبين كل من (ZnS)، (Cu_2SnS_3) كما موضح بالشكل (1-4) لذلك يتم اللجوء الى مطياف رامان فضلاً عن تقنية حيود الاشعة السينية لوصف أغشية CZTS [46].



الشكل (1-4): مقارنة بين قمم حيود الاشعة السينية لمركبات

(CZTS) و (ZnS) و (Cu_2SnS_3) [45].

(1-7) الدراسات السابقة

Literature Review

1. قام الباحثون (Shin et al.) عام (2011) بتحضير أغشية CZTS من اختلاف ترتيب الرص لكل من Cu, SnS₂ and ZnS بحيث تكون (ZnS/Cu/SnS₂), (SnS₂/ZnS/Cu), بتقنية (sputtering) وبدرجة حرارة الغرفة متبوعة بالتلدين بدرجة حرارة (550 °C) في جو من N (95%) + H₂S (5%) ولمدة 10 دقائق، أظهرت نتائج الفحوصات التركيبية ان الأغشية CZTS المحضرة بالترتيب (Cu/SnS₂/ZnS) تحتوي على تركيب بلوري احادي بدون أطوار ثانوية، بينما أغشية CZTS المحضرة بالترتيب (ZnS/Cu/SnS₂) و (SnS₂/ZnS/Cu) لديها اطوار ثانوية، كما أظهرت نتائج القياسات البصرية اختلاف قيم فجوة الطاقة باختلاف الترتيب (ZnS/Cu/SnS₂ 1.35 eV), (Cu/SnS₂/ZnS 1.45 eV), (SnS₂/ZnS/Cu 1.1 eV) [47].

2. تمكن الباحثون (Chung et al.) في عام (2013) من دراسة خصائص الاغشية Cu₂ZnSnS₄ الرقيقة المحضرة بطريقة الـ (Sol-Gel) وباستعمال نوعين من المذيبات 2 - ميثوكسي ايثانول (metho-2) والميثانول (methanol)، ومن خلال نتائج حيود الاشعة السينية تبين ان الاغشية المحضرة ذات تركيب kesterite، ومع الاتجاه السائد (112) للمذبيين، ومن نتائج مطياف رامان تم ملاحظة ظهور أطوار ثانوية منها (SnS₂ و Cu₂SnS₃) عند استعمال الميثانول فضلاً عن ظهور هذه الاطوار الثانوية بشكل اقل عند استعمال 2 - ميثوكسي ايثانول لاحتوائها على نسبة تركيبية أقرب إلى القيمة المثالية، اما بالنسبة للفحوصات البصرية والكهربائية للأغشية المحضرة بـ 2 - ميثوكسي ايثانول والميثانول فقد وجد ان فجوة الطاقة المسموحة (1.36-1.27 eV) والمقاومة النوعية ($12.2 \times 10^{-1} - 2.7 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$) على التوالي [48].

3. قام الباحثون (Swami et al.) عام (2013) بترسيب أغشية Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) الرقيقة على الزجاج بتقنية (Spin Coating) من محلول تم تحضيره عن طريق إذابة كلوريد النحاس (II) وكلوريد الخارصين (II) وكلوريد القصدير (IV) والثايوريا في 2-ميثوكسي إيثانول. أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية XRD تشكل طور الكسترايت وإن الأغشية المحضرة ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع الرباعي القائم وبالالاتجاه السائد (112)، وأشار طيف رامان وجود قمة الكسترايت الرئيسية عند (333cm^{-1}) . كما أظهرت دراسة SEM أن سطح غشاء CZTS كان متجانسًا. ومن خلال نتائج الفحوصات الكهربائية تبين أن الموصلية من نوع p والمقاومة النوعية تقريبا $(0.014\ \Omega\text{-cm})$ مع كثافة شحنة $(7.9 \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3})$ وذات تحركية $(5.43\ \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$ عند درجة حرارة الغرفة، ومن خلال نتائج الفحوصات البصرية تبين أن معامل الامتصاص $(10^4\ \text{cm}^{-1})$ مع فجوة طاقة $(1.5\ \text{eV})$ [49].

4. درس الباحثون (Kahraman et al.) في عام (2014) مقارنة بين نمو الاغشية الرقيقة لمركب (Cu_2ZnSnS_4) المحضرة بطريقة الترسيب باستعمال السائل الهلامي (Sol-Gel) وباستعمال الترسيب بالطبقة الايونية المتعاقبة (SILAR)، وأظهرت نتائج حيود الاشعة السينية ان عملية التبلور تعود إلى تكوين أغشية Cu_2ZnSnS_4 الرقيقة لكلا الطريقتين ولاوجود للأطوار الثانوية، وان الحجم البلوري لطرق التحضير (SILAR and Sol-Gel) يساوي $(20-9 \pm 1\ \text{nm})$ على التوالي، ومنها لوحظ ان الاغشية المحضرة بطريقة الـ (Sol-Gel) تمتلك نسب أعلى لكل من الاجهاد المايكروي (micro-strain) وكثافة الانخلاعات (Dislocation density)، واثبتت نتائج فحوصات طيف رامان بأن الاغشية كانت ذات تبلور نقي وجيد، كما تبين من خلال نتائج الفحوصات البصرية ان فجوة الطاقة المباشرة بطريقة (SILAR and Sol-Gel) هي $(1.45-1.4\ \text{eV})$ على التوالي [50].

5. استطاع الباحثون (Hemalatha et al.) في عام (2014) تحضير أغشية Cu_2ZnSnS_4 الرقيقة من مادتين مختلفتين هما:

● كلوريد القصدير الثنائي (SnCl₂) Stannous chloride.

● كلوريد القصدير الرباعي (SnCl₄) Stannic chloride.

كمصدر لـ Sn باستخدام طريقة التحلل الكيميائي الحراري بدرجة حرارة (350°C)، أظهرت نتائج (XRD) بأن الاغشية تمتلك تركيب من نوع kesterite، ومن خلال فحص SEM يظهر الغشاء توزيع غير منتظم للقضبان النانوية (nanorod) عند استعمال SnCl₂ اما عند استعمال SnCl₄ فان التوزيع يكون منتظماً، أما من خلال الفحوصات البصرية وجد إن فجوة الطاقة البصرية عند استخدام SnCl₂ و SnCl₄ هي (1.5-2 eV) على التوالي [51].

6. قام الباحثون (Bhosale et al.) في عام (2014) بتحضير أغشية Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، وذلك بإنائها على قواعد زجاجية بدرجات حرارة مختلفة (200, 300, 400, 500 °C). و دراسة تأثير درجة الحرارة على الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذه الأغشية، أظهرت نتائج فحوصات حيود الأشعة السينية أن الأغشية المحضرة كانت ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع الرباعي وبالاجاه السائد (112). ومن خلال دراسة الخصائص البصرية تم حساب فجوة الطاقة البصرية للانتقال الإلكتروني المباشر المسموح باستخدام معادلة (Tauc) وقد وجد انها تقل بزيادة درجات الحرارة وتتراوح قيمها (1.87-1.47 eV)، كما تم دراسة Photo electro chemical (PEC) للأغشية الرقيقة CZTS على قواعد FTO ووجد ان الكفاءة (0.86 %) وهي اعلى كفاءة لأغشية CZTS تم الوصول اليها بطريقة التحلل الكيميائي الحراري [52].

7. قام الباحثون (Chen et al.) عام (2015) بتحضير الجسيمات النانوية (NPs) لمركب Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) للاستعمال في الخلايا الشمسية الرقيقة منخفضة التكلفة، تم تصنيعها بنجاح بطريقة الطلاء البرمي (Spin Coating) باستعمال كل من (II) هيدرات كلوريد نحاس، خلاصات الخارصين (II)، كلوريد القصدير (II)، والثيوريا، واستعمال Oleylamine كمذيب، والهدف من البحث هو دراسة تغيير محتوى الخارصين في النسب التركيبية على الهيكلية والمورفولوجية والتركيبية والبصرية، وتم اجراء فحوصات حيود الأشعة السينية، ومسح المجهر الإلكتروني و المجهر الإلكتروني النافذ، طيف تشتت الطاقة والفحوصات البصرية. تحسنت بلورة NPs لمركب CZTS بشكل تدريجي، ان قيم فجوة الطاقة تتراوح (1.28-1.41 eV). ارتفعت نسبة Zn/Sn من 0.51 إلى 0.86، بينما انخفضت نسبة (Sn+Zn)/Cu من (0.7-0.95) مع زيادة تركيز Zn. أشارت النتائج إلى أن CZTS NPs المعده بتركيز 1.5 mmol، مادة جيدة لامتصاص الضوء ويمكن استخدامها في تطبيقات الخلايا الشمسية [53].

8. حضر الباحثون (Yeh et al.) عام (2016) أغشية (Cu_2ZnSnS_4) عن طريق ترسيبها على قواعد زجاجية بتقنية Spin Coating، إذ درسوا تأثير التلدين على الخواص البصرية والتركيبية والطبوغرافية (السطح) والكهربائية، أظهرت النتائج إن الأغشية المحضرة متعددة التبلور وبفجوة طاقة (1.7-1.35 eV) وتم استخدامها كخلية شمسية بترسيبها على (n-Si) بكفاءة تحويل 1.13% و $V_{oc}=520mV$, $J_{sc}=3.28mA$, Fill Factor(ff)=66% [54].

9. قام الباحثون (Bakr et al.) عام (2016) بتحضير أغشية Cu_2ZnSnS_4 على قواعد زجاجية بطريقة التحلل الكيميائي الحراري بدرجة حرارة $(400\pm 10) ^\circ C$ وبسُمك $(300\pm 10) nm$ بتركيز ثايوريا مختلف (0.24, 0.22, 0.20, 0.18, 0.16, 0.14 M)، أظهرت نتائج الفحوصات التركيبية إن الأغشية المحضرة متعددة التبلور بطبيعتها مع تركيب رباعي قائم وبالالاتجاه السائد (112)، ومن خلال معادلة شرر وجد ان الحد

الاقصى لحجم البلوريات عندما كان التركيز (0.2M) هو (31.25 nm) بينما الحد الأدنى لحجم البلوريات عندما كان التركيز (0.16M) هو (18.02 nm)، ومن خلال نتائج فحوصات AFM تبين ان الأغشية المحضرة بتركيز 0.16 M ناعمة ومتجانسة، اظهرت نتائج الفحوصات البصرية ان فجوة الطاقة تتناسب عكسياً مع زيادة تركيز الثايوريا وانها في نطاق (1.75-2.22 eV) [55].

10. قام الباحثون (Olgar et al.) عام (2017) بترسيب أغشية المركب (Cu_2ZnSnS_4) بطريقة DC Magnetron Sputtering Deposition وباستخدام معالجة حرارية ($600^\circ C$) تحت جو بخار الكبريت لمدة 3 دقائق (معالجة حرارية سريعة)، تم تحضير ثلاث انواع من الأغشية (Zn/Sn, Cu/Sn, Cu/Zn+Sn)، أظهرت النتائج التركيبية إن الأغشية المحضرة متعددة التبلور، وتم تطبيقها كخلايا شمسية وبخصائص كهربائية $J_s=13.81 \text{ mA/cm}^2$, $v_{oc}=420 \text{ mV}$, وكفاءة 2.2% [56].

11. قام الباحثون (Mahadik et al.) عام (2017) بتحضير أغشية (Cu_2ZnSnS_4) على قواعد زجاجية بدرجات حرارة مختلفة باستعمال طريقة التحلل الحراري الكيميائي، أظهرت نتائج الفحوصات التركيبية ان الأغشية الرقيقة تظهر طور (Kesterite) النقي وبالالاتجاه السائد (112)، وان اقصى حجم بلوري ظهر عند درجة حرارة ($400^\circ C$)، ومن خلال نتائج الفحوصات البصرية تبين ان فجوة الطاقة للأغشية المحضرة (1.48-1.49 eV) [57].

12. تمكن الباحثان (Chen and Park) عام (2017) من تحضير أغشية Cu_2ZnSnS_4 بطريقة الرش الكهربائي على قواعد زجاجية بدرجات حرارة ($200^\circ C$) ودراسة تأثير التلدين بدرجات حرارة تتراوح ($250-550^\circ C$) على خصائص الأغشية المحضرة، اظهرت نتائج الفحوصات التركيبية إن الأغشية المحضرة ذات تركيب متعدد التبلور من النوع (Kesterite) وبالالاتجاه السائد (112). وتم حساب حجم البلوريات بطريقة شيرر ووجد انها

تزداد بزيادة درجة الحرارة وتتراوح قيمتها (5.60-19.97nm). تم تعزيز نمو الأغشية بتحليل طيف رامان وبينت النتائج ظهور القمة الأساس لمركب CZTS الواقعة عند (336cm^{-1}) ترافقها قمم صغيرة عند المنطقة ($251, 285, 361\text{cm}^{-1}$) تعود لنفس المركب، ومن خلال الفحوصات البصرية تم حساب فجوة الطاقة للانتقال الإلكتروني المباشر المسموح باستعمال معادلة (Tauc) ووجد ان قيمتها تقل بزيادة درجة الحرارة وتتراوح (1.71-1.42eV) أظهرت هذه النتائج أن أغشية CZTS المطورة في هذه الدراسة لديها إمكانات واعدة لتشكيل أغشية رقيقة عالية الجودة في الخلايا الشمسية [58].

13. قام الباحثون (Jahan et al.) عام (2018) بتحضير أغشية رقيقة من مركب CZTS بسلك مختلف على قواعد زجاجية بتقنية (Spin Coating) مع دوران مختلف لكل دقيقة، إذ تم تحضير مجموعتين من الأغشية بدوران (5000-4500 rpm)، ومن خلال قياس سمك الأغشية باستخدام جهاز قياس السطح تبين إن السمك يقل مع زيادة عدد الدورات في الدقيقة، وأظهرت نتائج الفحوصات البصرية للأغشية المحضرة إن فجوة الطاقة بحدود (1.7eV)، كما أوضحت النتائج إن الأغشية المحضرة عند (4500 rpm) تمتلك خصائص بصرية جيدة بالنسبة للأغشية المحضرة عند (5000 rpm) من خلال الامتصاص العالي والنفاذية المنخفضة، ومن خلال نتائج فحص (SEM) تبين إن الأغشية المحضرة تمتلك تجانس جيد من خلال التوزيع المنتظم للتكتلات الحبيبية [59].

14. قام الباحثون (Akhanda et al.) عام (2018) بترسيب أغشية المركب (CZTS) بطريقة الطلاء البرمي وذلك عن طريق تحضير (Sol-Gel) من كلوريد النحاس (II)، أسيتات الخارصين، كلوريد القصدير (II) والثيوريا في 2 ميثوكسي إيثانول متبوعاً بالتلدين في

ظروف مختلفة مرة تحت تأثير غاز النيتروجين N_2 واخرى بوجود غاز الكبريت عند درجة حرارة ($530^\circ C$) ولمدة (5) دقائق، ثم دراسة اختلاف ظروف التلدين على الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية الرقيقة CZTS. أظهرت دراسة حيود الأشعة السينية وجود قمم أعلى كثافة للأغشية المدنة تحت غاز N_2 ، كما كشفت دراسة فحص SEM أن أسطح الأغشية في كلتا الحالتين غير متجانسة، أظهرت الأغشية المدنة في الغلاف الجوي لغاز النيتروجين معامل امتصاص أفضل (10^4 cm^{-1}) في المنطقة المرئية من تلك التي تعرضت للكبريت، وان فجوة الطاقة للأغشية المحضرة تتراوح بين (1.46 – 1.53 eV) [60].

15. إستطاع الباحثان (saed and Kasim) عام (2019) تحضير أغشية Cu_2ZnSnS_4 الرقيقة بطريقة (Sol-Gel Spin-Coating)، تم تلدين الزجاج المطلي في جو النيتروجين عند درجة حرارة ($400^\circ C$)، إذ أظهرت نتائج فحوصات XRD ان القمم (28.13° , 47.26° , 56.12°) تتقاطع مع المستويات (112, 220, 312) لجميع أغشية Cu_2ZnSnS_4 الرقيقة بطور kesterite، كذلك اظهرت نتائج اطياف الاشعة المرئية UV-Visible معامل امتصاص بصري كبير اكثر من (10^5 cm^{-1}) في المنطقة المرئية، وان فجوة الطاقة $E_g \approx 1.5 \text{ eV}$ [61].

16. قام الباحثون (Khodair et al.) عام (2019) بدراسة تأثير درجة الحرارة والسمك على خصائص التركيبية والبصرية لأغشية المركب CZTS النانوية المحضرة بطريقة التحلل الحراري الكيميائي على قواعد زجاجية وبدرجات حرارة مختلفة ($300^\circ C$, $350^\circ C$, $400^\circ C$) وسمك (140, 425, 530nm)، ومن خلال نتائج حيود الأشعة السينية تبين إن الأغشية المحضرة كانت ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع الرباعي وبالالاتجاه السائد (112)، وان أقصى حجم بلوري يتراوح بين

(11.71-15.47nm) عند درجة حرارة (350°C) وسمك (530nm)، أظهرت نتائج الفحوصات البصرية ان النفاذية تزداد مع زيادة درجة حرارة الركيزة وتنخفض مع زيادة السمك، وان قيمة فجوة الطاقة تنخفض مع زيادة درجة حرارة القاعدة وتزداد مع زيادة السمك [62].

17. حضر الباحثان (Hussein and Yazdani) عام (2019) أغشية مركب (Cu_2ZnSnS_4) باستخدام طريقة الطلاء البرمي (Spin Coating) ودراسة تأثير شائبة (Bi) على الخصائص المورفولوجية والتركيبية والبصرية والكهربائية. أظهرت النتائج التركيبية ان الغشاء الرقيق (Cu_2BiSnS_4) وبنسبة شائبة ($X=1$) يمتلك صفات بصرية أفضل من الأغشية الأخرى اذ ان معامل امتصاصه ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$)، وتوصيلية بصرية عالية ونفاذية اقل، وفجوة طاقة قليلة (1.25eV) كما يمتلك تجانساً عالياً وحجم حبيبي كبير ويمكن استخدامه كطبقة ماصة في تطبيق الخلية الشمسية [63].

18. رسب الباحثون (Amrit et al.) عام (2019) أغشية Cu_2ZnSnS_4 الرقيقة بتراكيز وسماكات مختلفة بتقنية (Spin Coating) بسرعة 3000 rpm خلال زمن 60s. أظهرت نتائج الـ XRD ان العينات من (5-9) طبقات متبلورة بطور الكسترايت وبالالاتجاه السائد (112) والحجم البلوري (4.56-3.50nm) على التوالي وإن العينة ذات (3) طبقات عشوائية، ومن خلال نتائج الفحوصات الكهربائية تبين ان الاغشية تمتلك موصلية من نوع p، ومن نتائج الفحوصات البصرية وجد ان فجوة الطاقة تقل بزيادة السمك إلى (1.40 eV) عند (9) طبقات [64].

19. قام الباحثون (Mkawi et al.) عام (2019) بدراسة تأثير تركيز Oleylamine على بعض الخصائص لمركب Cu_2ZnSnS_4 عالي الجودة المحضر بطريقة الطلاء البرمي، تم تمييز المواد باستخدام تقنيات تحليلية مختلفة ومن خلال نتائج XRD ورامان تبين ان الجسيمات النانوية CZTS

موجودة في حالة بلورية ذات بنية كيوستريتيية، كما أظهرت نتائج فحص المجهر الماسح الالكتروني إن الأغشية الرقيقة خالية من التشققات وإن معدل الحجم الحبيبي يتراوح بين $1-2 \mu\text{m}$ ، أظهرت أطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية القريبة من الأشعة تحت الحمراء (UV-Vis-NIR) فجوة طاقة مباشرة (1.47 eV)، والتي تكون قريبة من القيمة المثلى المطلوبة للتطبيقات الكهروضوئية [65].

20. إستطاع الباحثون (Balaji et al.) عام (2020) من تحضير أغشية رقيقة من مركب CZTS بطريقة Radio Frequency Magnetron Sputtering مع تسلسل التراص SnS/ZnS/CuS على قواعد زجاجية بدرجة حرارة ($300 \text{ }^\circ\text{C}$) ومن ثم تم تلدينه بدرجة حرارة ($350 \text{ }^\circ\text{C}$) في فرن يحتوي على جو كبريتيد الهيدروجين لمدة 60 دقيقة. أظهرت نتائج القياسات التركيبية إن أغشية (CZTS) بطور الكسترايت وإن الاتجاه المفضل للنمو (112)، ومن خلال الدراسة البصرية تبين إن فجوة الطاقة (1.477 eV)، كما أوضحت النتائج الكهربائية (Hall Effect) إن الموصلية من نوع (p) للأغشية المحضرة ويمكن استخدامها كطبقات امتصاص في تطبيق الخلايا الشمسية [66].

Aim of The Study

(1-8) الهدف من الدراسة

تهدف الدراسة الحالية إلى تحضير أغشية المركب ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) الرقيقة بتقنية Sol-Gel وترسيبها على قواعد من الزجاج باستخدام طريقة الطلاء البرمي (Spin-Coating) بثبوت كل من (السرعة، الزمن، درجة الحرارة) وتغيير السُمك ودراسة تأثيره على الخصائص التركيبية والكهربائية والبصرية للأغشية المحضرة، وذلك للحصول على غشاء متجانس ذي مواصفات جيدة ليكون مناسب للاستخدام كطبقة ماصة في الخلايا الشمسية والتطبيقات الأخرى.