



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



# تأثير تركيز الثايوريا على خصائص أغشية ( $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ ) الرقيقة المرسبة بتقنية التحلل الحراري الكيميائي

رسالة مقدمة إلى

مجلس كلية العلوم / جامعة ديالى

وهي جزء من نيل متطلبات درجة ماجستير علوم في الفيزياء

تقدمت بها الطالبة

## أنفال جاسم صالح

(بكالوريوس علوم فيزياء 2018)

بإشراف

## أ.د. نبيل علي بكر

2022م

1444هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

(هُوَ الَّذِي بَعَثَ فِي الْأُمِّيِّينَ رَسُولًا مِّنْهُمْ يَتْلُوا  
عَلَيْهِمْ آيَاتِهِ وَيُزَكِّيهِمْ وَيُعَلِّمُهُمُ الْكِتَابَ  
وَالْحِكْمَةَ وَإِن كَانُوا مِن قَبْلُ لَفِي ضَلَالٍ مُّبِينٍ).

صدق الله العلي العظيم

سورة الجمعة

الآية (2)

## الإهداء

- إلى صاحب الفضل الأول والأخير إلى هادي سواء السبيل .....الله (عز وجل) ربي
- إلى من قال فيهم الحق " واخفض لهما جناح الذل من الرحمة وقل ربي ارحمهما كما ربياني صغيرا " ..... والدتي العزيزة ووالدي العزيز أطل الله في عمرهما وأمدهم بالصحة والعافية
- إلى من شاركني الأمل والألم واشعل شموع التضحية حبا وكراما رفيق الدرب والروح .... زوجي الغالي (عباس)
- إلى شموعي ونور عيني هم من ادخل الفرحة إلى قلبي.... إخوتي (علي , حسين , كرار) وأخواتي (وديان , وجدان , ابتهاج , وسن , زينب) نخري وعوني وسندي
- إلى زهرتي وقلبي وقلبي واجمل عطايا الرب ..... طففتي (رفيف)
- إلى رفقاء الدرب وزملاء الرحال ..... زملائي واخص بالذكر (تورة جبار) التي اثبت ان الأخوة ليس فقط في الرحم
- إلى أساتذتي وأهل الفضل علي والذين غمروني بالحب والتقدير والنصيحة والتوجيه والإرشاد
- إلى كل من دعمني وشجعني وأعطاني دفعة الأمام

إلکم جميعا أهدي ثمرة تعبي

أنفال

## الشكر والثناء

الحمد لله رب العالمين حمداً كثيراً مباركاً تطيب به الحياة ، حتى يبلغ الحمد منتهاه ، الحمد لله الذي فتح لي أبواب العلم ورزقني الصبر والإرادة والصلاة والسلام على سيدنا ومعلمنا محمدٍ وعلى آله الطيبين الطاهرين .

الشكر لله من قبل ومن بعد ، الذي يسر لي إكمال هذه الدراسة وانعم علي بإتمامها في هذه الصورة ، ويسرني ان أتقدم بفائق الشكر والامتنان إلى مشرفي وأستاذي العزيز (أ. د. نبيل علي بكر) لاقتراحه موضوع البحث ، وبذل جهود حثيثة معي لا كمال هذه الدراسة وإخراجها في اجمل صورة ، واسأل الله ان يحفظه ويرزقه الصحة والعافية . كما أتقدم بشكري وتقديري إلى عمادة كلية العلوم جامعة ديالى رئاسة قسم الفيزياء لأتاحتهم الفرصة لا كمال مسيرتي الدراسية والعلمية . وأتقدم أيضاً بجزيل الشكر والعرفان إلى (د. عمار عايش و د. جاسم الخالدي و أ.د. صباح أنور سلمان و أ.د. زياد طارق خضير و أ.د. اسعد كامل) ولجميع أساتذتي الكرام في قسم الفيزياء لمدهم يد العون لي طيلة مدة الدراسة .

كما واشكر كل من مد لي يد المساعدة والعون والنصيحة . وكل من فاتني ذكرهم وساهموا بجهد أو كلمة طيبة لدعم هذا العمل . وفي الختام اللهم اني أسألك السداد والفلاح وان يكون عملي هذا خالصاً لوجهك الكريم .

## الخلاصة

تم في هذا البحث تحضير اغشيه  $(\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4)$  الرقيقة باستعمال تقنية التخلل الحراري الكيميائي ، عند درجة حرارة القاعدة  $(400 \pm 10)^\circ\text{C}$  وسمك  $(360 \pm 10)\text{nm}$  . وقد تم ترسب الأغشية الرقيقة على قواعد زجاجية نظيفة وبتراكيز الثايوريا المختلفة بمقدار  $[0.14, 0.16, 0.18, 0.20, 0.22 \text{ and } 0.24 \text{ M}]$ . وذات سماكات متساوية معتمدين الطريقة الوزنية  $(400 \pm 10)\text{nm}$ ، اذ درست الخصائص التركيبية لهذه الأغشية الرقيقة باستعمال حيود الأشعة السينية (XRD)، ومطياف رامان (Raman Spectroscopy) والمجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM)، والخصائص البصرية بواسطة مطياف الأشعة المرئية فوق البنفسجية (UV-Visible spectrophotometer). بينما وصفت الخصائص الكهربائية بواسطة تأثير هول (Hall Effect). أظهرت نتائج (XRD) ان الأغشية الرقيقة المحضرة ذات تركيب رباعي (Tetragonal) متعددة التبلور من طور (Stannite) وبالالاتجاه السائد والمفضل للنمو ذو المستوى (112). وتم حساب حجم البلوريات ( $D_{av}$ ) باستعمال معادلة شيرر وحصلنا على اعلى قيمة للحجم الحبيبي للأغشية الرقيقة هي  $12.00 \text{ nm}$  عند تركيز الثايوريا  $0.20\text{M}$  , واقل قيمة للحجم الحبيبي ( $6.935\text{nm}$ ) عند  $0.14\text{M}$  . إما نتائج التحليل الطيفي لرامان لأغشية (CMTS) المحضرة فقد أظهرت قمة بارزة عند الموقع  $\text{cm}^{-1}$  (327) ترافقها قمم ثانوية معززة لها وهذا يدل على نقاوة الطور. كما وأظهرت نتائج FE-SEM على تكوين تراكيب نانوية وبأشكال متعددة تشبه زهرة القرنبيط (Cauliflower). كما تمت دراسة الخصائص البصرية للأغشية الرقيقة من خلال طيفي النفاذية (T) والامتصاصية (A) لمدى الأطوال الموجية  $(300-900 \text{ nm})$  ، إذ إن الامتصاصية تقل مع زيادة الطول الموجي أي أنها تكون أعظم ما يمكن عند الأطوال الموجية القصيرة ضمن منطقة الضوء المرئي للطيف وكلما زاد الطول الموجي يكون التناقص بطئاً وشبه مستقر لجميع الأغشية تقريباً عند  $(700-900 \text{ nm})$  إما النفاذية فتزداد بزيادة الطول الموجي ويعود السبب عند سقوط الفوتونات فأنها لا تمتلك الطاقة الكافية لأثارة الكترولونات المادة ومن ثم تنفذ. وجرى حساب فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح باستعمال معادلة (Tauc)، إذ وجد ان فجوة الطاقة هناك تغير ملحوظ وتتراوح قيمتها من  $(1.86-1.96\text{eV})$  وأيضا تم حساب الثوابت البصرية للأغشية الرقيقة المحضرة التي تتضمن معامل الامتصاص ( $\alpha$ ) وثابت العزل بجزئية الحقيقي ( $\epsilon_1$ ) والخيالي ( $\epsilon_2$ ) والتوصيلية البصرية كدالة لطاقة الفوتون ومعامل الانكسار ( $n_0$ ) ومعامل الخمود ( $k_0$ ) كدالة للطول الموجي.

# قائمة المحتويات

الصفحة	المحتوى	الفقرة
I	قائمة المحتويات	
V	قائمة الأشكال	
VII	قائمة الجداول	
VIII	قائمة الرموز	
X	قائمة المختصرات	
<b>المقدمة والدراسات السابقة</b>		<b>الفصل الأول</b>
1	المقدمة	(1-1)
2	طرائق تحضير الأغشية الرقيقة	(2-1)
2	تقنية التحلل الحراري الكيميائي بالرش	(3-1)
4	الآلية تشكيل الأغشية الرقيقة	(4-1)
5	تأثير حجم القطرة	(5-1)
7	الخصائص التركيبية لغشاء $(\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4)$	(6-1)
8	الدراسات السابقة	(7-1)
13	الهدف من البحث	(8-1)
<b>الجزء النظري</b>		<b>الفصل الثاني</b>

14	المقدمة	(1-2)
14	مواد الحالة الصلبة	(2-2)
16	التركيب البلوري لأشباه الموصلات	(3-2)
16	أشباه الموصلات البلورية	(1-3-2)
16	أشباه الموصلات أحادية التبلور	(1-1-3-2)
16	أشباه الموصلات متعددة التبلور	(2-2-3-2)
16	أشباه الموصلات العشوائية	(2-3-2)
17	نظرية حُزم الطاقة في المواد الصلبة	( 4-2)
18	مركبات (Cu <sub>2</sub> -II-IV-VI <sub>4</sub> )	(5-2 )
20	الخصائص التركيبية	(6-2)
21	حيود الأشعة السينية	(1-6- 2)
23	المعلمات التركيبية	(2-6-2)
23	ثوابت الشبكة	(1-2-6-2)
23	حجم البلوريات	(2-2-6-2)
23	حجم خلية الوحدة	(3-2-6-2)
24	عامل التشكيل	(4-2-6-2)
24	كثافة الانخلاعات وعدد البلورات	(5-2-6-2)
25	مطياف رامان	(7-2)
26	المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال	(8-2)
27	الخصائص البصرية	(9-2)
27	الانعكاسية	(1-9-2)
28	النفاذية	(2-9-2)
28	الامتصاصية	(3-9-2)
28	حافة الامتصاص الأساسية	(1-3-9-2)

30	الانتقالات الإلكترونية	(4-9-2)
30	الانتقالات المباشرة	(1-4-9-2)
30	الانتقالات غير المباشرة	(2-4-9-2)
32	الثوابت البصرية	(5-9-2)
32	معامل الامتصاص	(1-9-5-2)
33	معامل الانكسار	(2-9-5-2)
33	معامل الخمود	(3-9-5-2)
34	ثابت العزل المعقد	(4-9-5-2)
35	الخصائص الكهربائية	(10-2)
35	تأثير هول	(1-10-2)

### الجزء العملي

### الفصل الثالث

37	المقدمة	(1-3)
38	منظومة التحلل الحراري للرش الكيميائي	(2-3)
41	تحضير الأغشية الرقيقة	(3-3)
41	تهيئة القواعد الزجاجية	(1-3-3)
42	تحضير المحاليل	(2-3-3)
44	العوامل المؤثرة على تحضير الأغشية	(4-3)
45	ترسيب الأغشية الرقيقة	(5-3)
46	قياس سمك الأغشية الرقيقة	(6-3)
47	القياسات التركيبية	(7-3)
47	تقنية الحيود الأشعة السينية ذي الزاوية المنخفضة	(1-7-3)
47	قياسات مطيافية رامان	(2-7-3)
49	المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال	(3-7-3)



50	القياسات البصرية	(8-3)
50	القياسات الكهربائية	(9-3)
<b>الفصل الرابع النتائج والمناقشة</b>		
52	المقدمة	(1-4)
52	القياسات التركيبية	(2-4)
52	حيود الأشعة السينية	(1-2-4)
56	ثوابت الشبكة وحجم خلية الوحدة ومتجه الشبكة (c/2a)	(1-1-2-4)
57	حجم البلوريات (D)	(2-1-2-4)
58	عامل التشكيل	(3-1-2-4)
58	كثافة الانخلاعات وعدد البلورات لوحدة المساحة	(4-1-2-4)
59	نتائج مطياف رامان	(2-2-4)
59	قياسات المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال	(3-2-4)
64	نتائج القياسات البصرية	(3-4)
64	الامتصاصية	(1-3-4)
65	النفذية	(2-3-4)
65	معامل الامتصاص	(3-3-4)
66	فجوة الطاقة	(4-3-4)
68	معامل الانكسار	(5-3-4)
69	معامل الخمود	(6-3-4)
70	ثابت العزل البصري	(7-3-4)
72	نتائج القياسات الكهربائية	(4-4)
74	الاستنتاجات	(5-4)
74	المشاريع المستقبلية	(6-4)

## قائمة الأشكال

الصفحة	الشكل	الرقم
3	مخطط توضيحي لبعض تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة	(1-1)
5	مراحل تكوين الأغشية الرقيقة	(2-1)
6	حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرات المتكونة	(3-1)
8	التركيب البلوري لمركب (CMTS) لخلية الوحدة (Stannite)	(4-1)
14	التوصيلية الكهربائية لبعض المواد الصلبة	(1-2)
15	مخطط فجوة الطاقة للمواد الموصلة وشبه الموصلة والعازلة	(2-2)
17	التركيب البلوري لاشباه الموصلات a- أحادية التبلور b- متعددة التبلور c- عشوائية	(3-2)
18	تكون حزم الطاقة في المواد الصلبة	(4-2)
19	اشتقاق المركبات الثلاثية والرابعة من مشبك الزنك	(5-2)
20	التشخيص بالأشعة السينية	(6-2)
21	أنماط حيود الأشعة السينية (XRD)	(7-2)
22	مخطط المستويات البلورية وحيود براك	(8-2)
26	استطارة رايلي واستطارة رامان	(9-2)
29	مناطق الامتصاص	(10-2)
32	أنواع الانتقالات الإلكترونية	(11-2)
36	مخطط تأثير هول	(12-2)
37	مخطط لخطوات الجزء العملي	(1-3)
38	منظومة التحلل الكيميائي بالرش	(2-3)
39	جهاز الرش	(3-3)
41	صورة لمقياس تدفق الهواء	(4-3)
48	مخطط يوضح أجزاء مطياف رامان	(5-3)

49	مخطط لأجزاء المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال	(6-3)
50	مخطط لجهاز مطياف	(7-3)
51	a. صورة لجهاز تأثير هول . b. قاعدة النموذج.	(8-3)
53	البطاقة الدولية القياسية (ICDD) ذات الرقم التسلسلي 00-051-0757	(1-4)
54	أنماط حيود الأشعة السينية لأغشية (CMTS) الرقيقة بتأثير تغير تركيز الثايوريا $(CS(NH_2)_2$ على المحلول	(2-4)
57	العلاقة بين حجم البلوريات وعرض منحنى منتصف القمة بالنسبة لعدد الطبقات لأغشية (CMTS) المحضرة	(3-4)
60	مخطط طيف رامان لأغشية (CMTS)	(4-4)
62	صورة (FE-SEM) مع صورة المقطع العرضي لأغشية (CMTS1,2,3) بالنسبة لتركيز الثايوريا (0.14,0.16,0.18M)	(a5-4)
63	صورة FE-SEM مع صورة المقطع العرضي لأغشية (CMTS4,5,6) بالنسبة لتراكيز الثايوريا (0.20,0.22,0.24M).	(b5-4)
64	طيف الامتصاصية لأغشية (CMTS)	(6-4)
65	طيف النفاذية لأغشية (CMTS)	(7-4)
66	معامل الامتصاص لأغشية (CMTS)	(8-4)
67	رسومات فجوة الطاقة لأغشية (CMTS) المحضرة	(9-4)
68	معامل الانكسار لأغشية (CMTS)	(10-4)
69	معامل الخمود لأغشية (CMTS)	(11-4)
70	ثابت العزل الحقيقي ( $\epsilon_1$ ) كدالة لطاقة الفوتون لأغشية	(12-4)
70	ثابت العزل الخيالي ( $\epsilon_2$ ) كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (CMTS)	(13-4)
72	يوضح العلاقة بين تراكيز الثايوريا وتوصيلية هول لأغشية (CMTS)	(14-4)
72	العلاقة بين حاملات الشحنة وتحريكها مع تغيير تركيز الثايوريا لأغشية (CMTS) المحضرة	(15-4)

## قائمة الجداول

رقم الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
43	تراكيز المواد المستعملة ورموز العينات	(1-3)
55	زوايا الحيود ومعاملات ميلر والمسافات البينية لأغشية	(1-4)
56	ثوابت الشبكة وحجم خلية الوحدة لأغشية (CMTS) المحضرة وقيمها من البطاقة القياسية	(2-4)
58	عرض منتصف القمة وحجم البلورات وعامل التشكيل وكثافة الانخلاعات وعدد البلورات لأغشية (CMTS) عند الاتجاه السائد (112)	(3-4)
61	نتائج مطياف رامان لأغشية (CMTS).	(4-4)
67	قيم فجوة الطاقة (Energy gap) لأغشية (CMTS)	(5-4)
72	نتائج قياسات هول لأغشية (CMTS) المحضرة	(6-4)

## قائمة الرموز

الرمز	المعنى	الوحدة
$\Lambda$	الطول الموجي للأشعة الساقطة	nm
$\Theta$	زاوية حيود براك	Degree
$d_{hkl}$	المسافة بين المستويات البلورية	Å
$a, c$	ثوابت الشبكة	Å
D	حجم البلوريات	Nm

Radian	عرض منحنى منتصف القمة (FWHM)	B
---	عامل التشكيل	$T_C$
$eV/m^2.s$	شدة الشعاع الساقط	$I_0$
$eV/m^2.s$	شدة الشعاع النافذ	I
$cm^{-3}$	عدد البلوريات لوحدة المساحة	$N_0$
$cm^{-2}$	كثافة الانخلاعات	$\delta$
$cm^{-1}$	معامل الامتصاص	$\alpha$
eV	فجوة الطاقة البصرية	$E_g$
eV	طاقة الفوتون	$h\nu$
---	معامل اسي يحدد نوع الانتقال	R
$cm^{-1}$	ثابت تناسب	$\alpha_0$
meV	طاقة اورباخ	$E_u$
$eV/m^2.s$	شدة الشعاع الممتص	$I_A$
---	معامل الخمود	$K_0$
---	الامتصاصية	A
---	النفاذية	T
---	الانعكاسية	R
---	عدد صحيح يمثل مرتبة الحيود	N
---	معاملات ميلر	hkl

---	معامل الانكسار الحقيقي	$n_0$
$\text{cm}^{-1}$	متجه الموجة	K
eV	طاقة الفونون	$E_{ph}$
---	معامل الانكسار المعقد	N
---	الجزء الحقيقي لثابت العزل	$\epsilon_1$
---	الجزء التخيلي لثابت العزل	$\epsilon_2$
---	ثابت العزل المعقد	$\epsilon$
V	فولتية هول	$V_H$
T	شدة المجال المغناطيسي	$B_Z$
$\text{g/cm}^3$	كثافة مادة الغشاء	$\rho$
Nm	السلك	T
$\text{cm}^2$	المساحة	A
Mol/L	التركيز المولاري	M
$\text{cm}^2/\text{v.s}$	تحركية هول	$\mu_H$
$\text{cm}^3/\text{C}$	معامل هول	$R_H$
$\text{cm}^{-3}$	تركيز حاملات الشحنة	$n_H$
g/mol	الوزن الجزيئي	$M_{wt}$

## قائمة المختصرات

المعنى	الاختصار	
التحلل الحراري الكيميائي بالررش	Chemical Spray Pyrolysis	CSP
Copper Manganic Tin Sulfide	$Cu_2MnSnS_4$	CMTS
Copper Zinc Tin Sulfide	$Cu_2ZnSnS_4$	CZTS
مواد نانوية التركيب	Nano Crystal structurel	NCs
البطاقة الدولية القياسية	International Center for Diffraction Data	ICDD
حيود الأشعة السينية	X-ray Diffraction	XRD
المجهر الإلكتروني الماسح بمجال الانبعاث	Field Emission Scanning Electron Microscopy	FE-SEM
درجة حرارة الغرفة	Room Temperature	R.T.
مطياف الأشعة فوق البنفسجية – المرئية	Uv – visible Spectrometer	Uv-Vis
عرض منتصف القمة	Full Width at Half Maximum	FWHM

# الفصل الأول

## المقدمة والدراسات السابقة



## Introduction

## (1-1) المقدمة

ان المواد شبه الموصلة تنال اهتماما كبيرا من قبل الباحثين وذلك لما لها من صفات وخصائص فيزيائية استثنائية من نوعها اذ ان التقدم العلمي حقق قفزة واسعة في مدى التقنيات العلمية . وفي القرن التاسع عشر بدأ اهتمام الباحثين في دراسة هذه المواد لتوفرها بصورة واسعة في الطبيعة [1].

ساهمت الأغشية الرقيقة في تطوير دراسة أشباه الموصلات اذ أعطت فكرة واضحة عن العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية لتلك المواد [2]، ان مصطلح الأغشية الرقيقة يعني ان طبقة أو عدة طبقات (Layers) من ذرات المادة لا يتعدى سمكها المايكرومتر الواحد أو عدة أجزاء من النانومتر ولكون الأغشية المحضرة رقيقة وسهلة الكسر لذلك ترسيب على قواعد (substrates) صلبة وبطرائق معينة من مواد مختلفة تختلف باختلاف طبقة الدراسة والاستعمال ومن هذه المواد الزجاج والكوارتز والسليكون والألمنيوم وغيرها [3].

والأغشية الرقيقة بصورة عامة لها الأثر المهم في تحسين الخصائص السطحية للمواد الصلبة؛ إذ أن الامتصاص والانتقالات الإلكترونية ومقاومة التآكل والسلوك الكهربائي ليست سوى بعض خصائص سطح المادة الصلبة الحجمية (Bulk) التي يمكن تحسينها باستعمال الأغشية الرقيقة [4,5]. ان أشباه الموصلات للمركبات الرباعية كالكالكوجينايدات (chalcogenides) القائمة على النحاس حظيت بالكثير من العناية والاهتمام لأنها رخيصة الثمن وغير سامة وشائعة على كوكب الأرض ولها معامل امتصاص عال [6].

وفي الآونة الأخيرة جرى استعمال تقنية الأغشية الرقيقة لا نتاج الطاقة الشمسية من خلال رفع القدرة الكهربائية وبثمن رخيص اذ تم انتاج وتصنيع خلايا شمسية من السيلكون غير البلوري عام (1980) إذ نجحت في أدائها داخل المختبر وكانت افضل من المصنوعة من السيلكون البلوري وتستمر الدراسات من أجل الحصول على مثل هذا الأداء خارج المختبر في المحطات الفضائية [7]. كذلك تُعد الأغشية الرقيقة الأولى من الابتكارات في صناعة الحواسيب [5]، وأيضاً لها استعمالات كثيرة إذ تدخل في تركيب الأجهزة الإلكترونية مثل المقومات (Rectifiers) والمتسعات (Capacitors) والترانزستورات (Transistors) وتدخل في تصنيع الخلايا الشمسية (Solar cells) والكواشف (Detectors) وفي أجهزة الاستشعار (Sensors) وفي الدوائر المتكاملة (Integrated Circuits) وغيرها [3,8].

## (2-1) طرائق تحضير الأغشية الرقيقة Thin Film Preparation Method

أصبحت للأغشية الرقيقة استعمالات عدة في التطبيقات المهمة مما دفع الباحثين إلى إيجاد طرائق لتحضيرها، ونتيجة لذلك تطورت طرائق التحضير بشكل كبير وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد تجانس وسمك الغشاء، إذ إن كل طرائق لها مميزاتا وخصوصيتها لتؤدي الغاية التي استخدمت من أجلها، ويعتمد نجاح طرائق تحضير الأغشية على عدة عوامل أهمها طبيعة التطبيق ونوع المادة المستعملة في تحضير الأغشية وكلفة عملية تحضيرها وتوفر أجهزتها محليا، وبعضها يكون سهل الاستعمال والبعض الآخر يكون معقداً؛ إذ تكون بعض الطرائق ملائمة لتحضير مواد معينة وغير مناسبة لتحضير مواد أخرى [9]. الشكل (1-1) يوضح تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة [10] إذ إن هناك قسمين من الطرائق :

❖ طرائق كيميائية (Chemical Methods).

❖ طرائق فيزيائية (Physical Methods).

ومن التقنيات شائعة الاستعمال :

❖ تقنية التحلل الكيميائي الحراري بالرش (Chemical Spray Pyrolysis).

❖ تقنية السائل الهلامي (Sol-gel)

❖ تقنية الترسيب بالبخر الكيميائي (Chemical Vapor Deposition CVD).

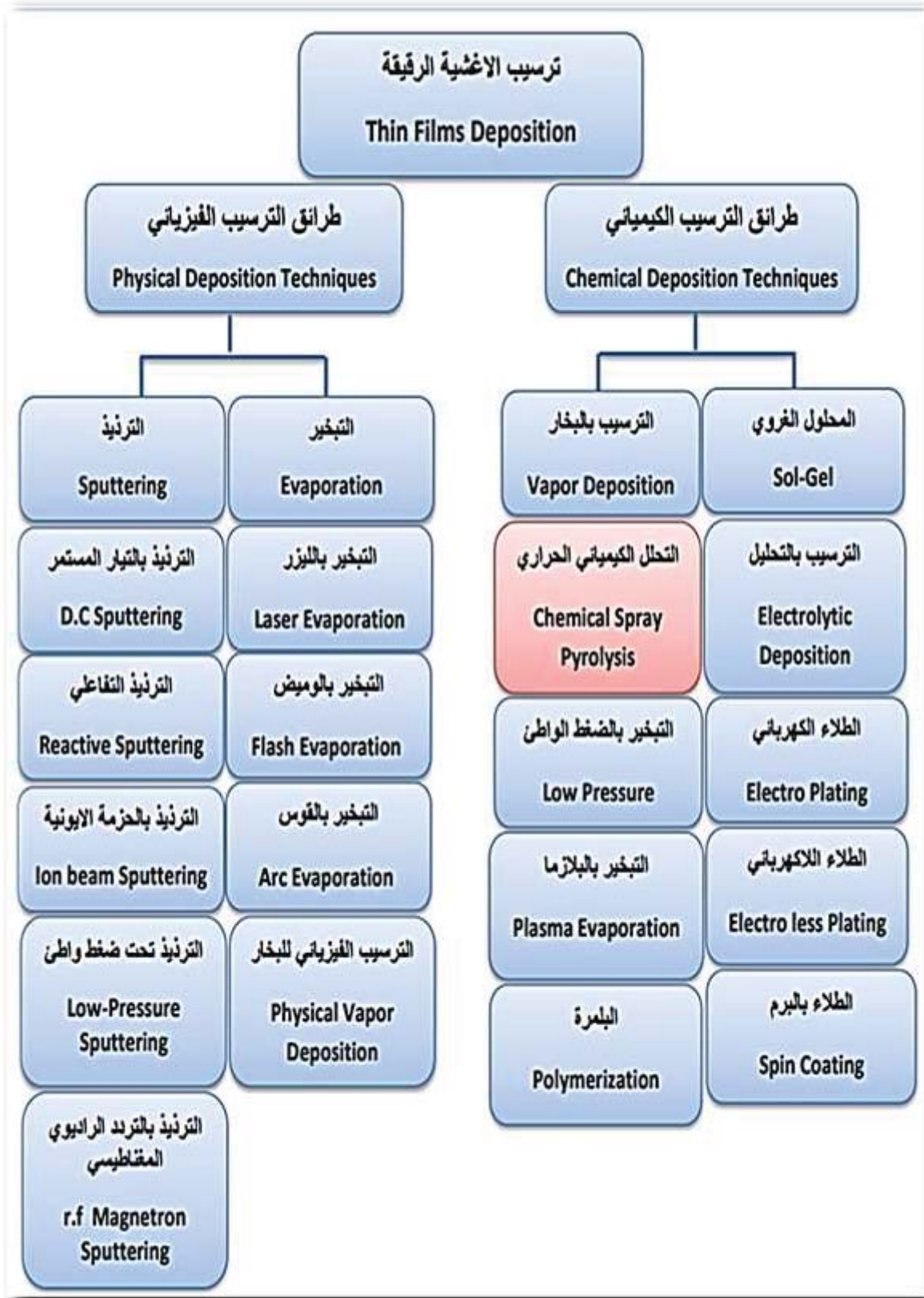
❖ تقنية الترسيب بطرائق الليزر النبضي (Pulsed Laser Deposition PLD).

❖ تقنية طباعة الشاشة (Screen Printing).

## (3-1) تقنية التحلل الحراري الكيميائي بالرش

### Chemical Spray Pyrolysis Technique

تعد هذه الطرائق من أرخص الطرائق الكيميائية وأسهلها في تحضير الأغشية الرقيقة؛ إذ يتم تحضير الأغشية الرقيقة بثلاث خطوات (i) تحضير المحلول (ii) رش المحلول المحضر باستعمال المرذاذ على القواعد المعدة لترسيب الغشاء عليها على أن تكون درجة حرارة القاعدة أقل من درجة حرارة تطاير المادة [11]، أو إن القواعد التي ترسب عليها المادة



الشكل (1-1): مخطط توضيحي لبعض تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة [10].

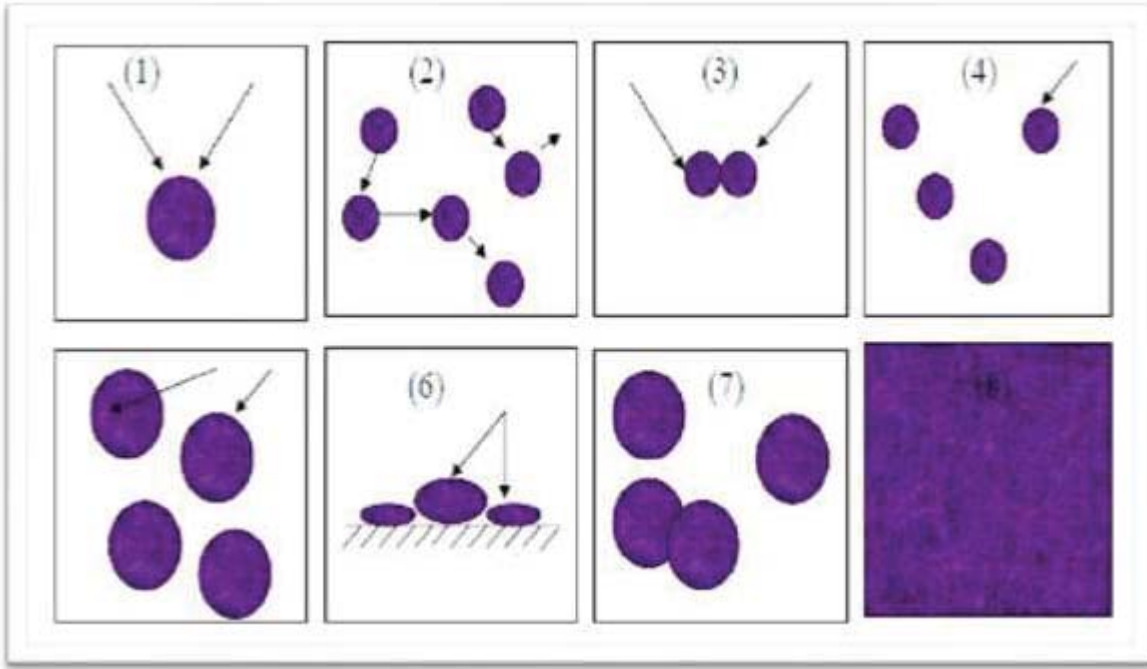
تكون إما من الزجاج أو الكوارتز أو السيلكون أو الألمنيوم وتتصف الأغشية المحضرة بهذه الألية بالتصاقها القوي بالقاعدة، ومن أوائل الذين استعملوا هذه الطرائق هما الباحثان (Chamberlin and Sharman) سنة (1966) واللذان حضرا غشاء من كبريتيد الكادميوم [12]. ومن مميزات هذه الطرائق [13]:

- ❖ الأجهزة المستعملة متوفرة ورخيصة الثمن لهذا تُعد من التقنيات الاقتصادية .
  - ❖ ترسب مادة الأغشية على مساحات أوسع أكثر من الطرائق الأخرى.
  - ❖ يتم في هذه الطرائق تحضير الأغشية من مزج مادتين أو أكثر باختلاف درجات الانصهار.
  - ❖ الأغشية المحضرة بهذه الطرائق تتميز بقوة الالتصاق بالقاعدة عند توفر الظروف المناسبة.
  - ❖ تستعمل في تحضير اغشيه أكاسيد المعادن من محلول أملاحها المعدنية مثل أكسيد النحاس والحديد.
- إما اهم عيوب هذه الطرائق
- ❖ تتطلب وقتا وجهدا كبيرين للحصول على اغشيه ذات مواصفات جيدة من إذ التجانس والسماكة.
  - ❖ تستعمل فيها المحاليل الكيميائية فقط ، اذ لا يمكن ترسيب مسحوق المادة على الفور.

#### (4-1) آلية تشكيل الأغشية الرقيقة Mechanism of Thin Film Formation

ان البنية التركيبية للأغشية الرقيقة تتصف عن بقية المواد الحجمية المصمتة (الجاسئة) بأنها ذات درجة عالية من التعقيد سواء أكانت أحادية أم متعددة التبلور، وذلك بسبب حجمها الحبيبي الصغير جدا وبذلك سوف تمتلك مناطق عدم انتظام وكثافة وعيوب عند مقارنتها بالمواد الأخرى [14]. ان عملية نمو وتكوين الأغشية تمر بمراحل أساسية عدة تبدأ بمرحلة التنبؤ (Nucleation) التي تعني تكوين النويات لأنها تعتبر البنية الرئيسة في تكوين الغشاء الرقيق التي تنشأ عند انتقال الذرات أو الجزيئات أو الأيونات من المصدر إلى القاعدة على شكل رذاذ وتكون لها الأثر الكبير في عملية التحلل باستعمال طرائق التحلل الكيميائي بالرش، وتمتاز هذه النويات بحجمها الصغير عند التصاقها بالقاعدة، تأتي بعدها مرحلة نمو النويات بالأبعاد الثلاث فيكون النمو أفقيا بمحاذاة القاعدة أكثر مما هو عموديا وذلك بسبب الانتشار السطحي للذرات وهذه أهم صفة لنمو الأغشية الرقيقة [15]، بعد نمو النويات تتصل الواحدة بالأخرى لتكوين جُزر (Islands) وبعدها تبدأ مرحلة تكوين الحدود الحبيبية الثابتة وذلك بسبب التصاق الجُزر ببعضها البعض لتكوين بلورة أحادية

التبلور اذا كانت الاتجاهات البلورية للجُزر مرتبطة باتجاه واحد. وتستمر الجزر بالالتحام مع بعضها ويبدأ شكلها بالتغيير فتمتد مع بعضها فتكون مناطق ضيقة بالقرب من مناطق الالتصاق مع بعضها تسمى بالقنوات ( Channels )، وعند الاستمرار بعملية الترسيب تنتج نوى وجزر داخل هذه القنوات وتندمج بسرعة عند ملامسة جدران القنوات من خلال الاستمرار في إنتاج الجزر الثانوية التي تلبى حدود الفجوات وتختلط لتشكيل الغشاء ، تتفكك الجسور أخيرًا ، مما يخلق فيلمًا مستمرًا [16]. الشكل (2-1) يوضح المراحل الأساسية التي يمر بها الغشاء الرقيق عند تكوينه [17].

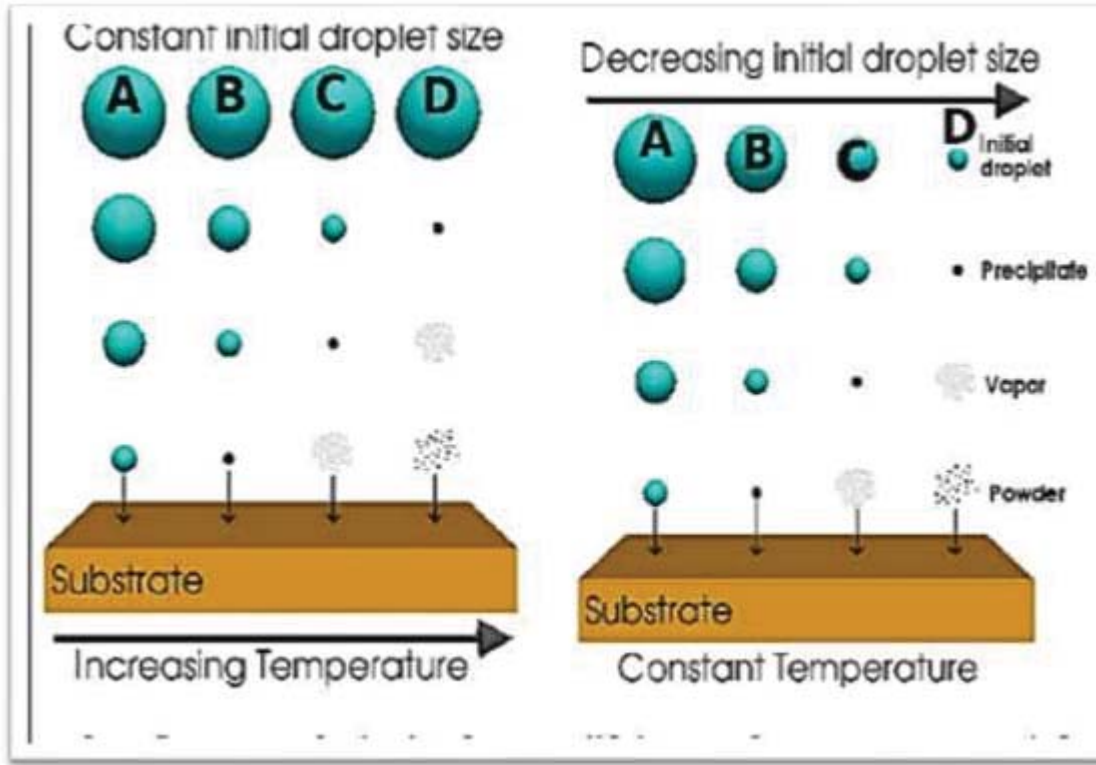


الشكل (2-1):مراحل تكوين الأغشية الرقيقة [17].

## The Drops Size Effect

## (5-1) تأثير حجم القطرة

ان الألية التي تتكون بها الأغشية الرقيقة بطرائق التحلل الكيميائي الحراري (CSP) تعتمد على مبدأ اصطدام القطرات بالقاعدة اذ تنطلق القطرات من جهاز الرش بسرعة ابتدائية نحو القاعدة الساخنة إذ عملية الانطلاق تكون على شكل رذاذ وذلك للحصول على اكبر كمية ممكنة من القطرات على القاعدة ويجب السيطرة على كفاءة ترديد القطرات للحصول على حجم القطرات المطلوب . وهناك أربعة مراحل محتملة للتحلل اعتمادا على حجم القطرات المتكونة [18]، والشكل (3-1) يُبين حالات الترسيب اعتمادا على حجم القطرات [13].



الشكل (3-1): حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرات المتكونة [13].

- ❖ الحالة (A) : في هذه الحالة يكون حجم القطرة كبير اذا ان الحرارة الممتصة تكون غير كافية لتبخر المحلول اذ عند اصطدام القطرة بالقاعدة يتكون راسب صلب بعد تبخر المذيب مما يؤدي إلى ان كبر حجم القطرة يؤثر تأثير مباشر على درجة حرارة القاعدة اذ يؤدي إلى انخفاض كبير ومفاجئ يؤدي إلى احتمالية كسر القاعدة وذلك بسبب حصول إجهادات داخلية تؤثر على خصائص الأغشية .
- ❖ الحالة (B) : هذه الحالة تُعد الحالة المثلى لتكوين الغشاء الرقيق اذ يتم الحصول على الخصائص المثالية للغشاء ، اذ تكون درجات الحرارة بين المتوسطة والعالية وحجم القطرة يكون بين المتوسطة إلى الصغيرة ويتبخر المذيب قبل الوصول إلى القاعدة بقليل اذ تخضع الرواسب المتبخرة إلى تفاعل كيميائي عند اقرب نقطة إلى القاعدة .
- ❖ الحالة (C) : في هذه الحالة يكون حجم القطرة صغيرا ودرجة الحرارة عالية وبهذا فان القطرات تجف قبل الوصول إلى القاعدة وتتكون على شكل مسحوق كثيف وقوة التصاقها في القاعدة يكون ضعيفا جدا أي تكون على شكل حبيبات صغيرة جدا ويمكن أزلتها من القاعدة وتحصل هذه الحالة عندما تكون مسافة الترسيب كبيرة .

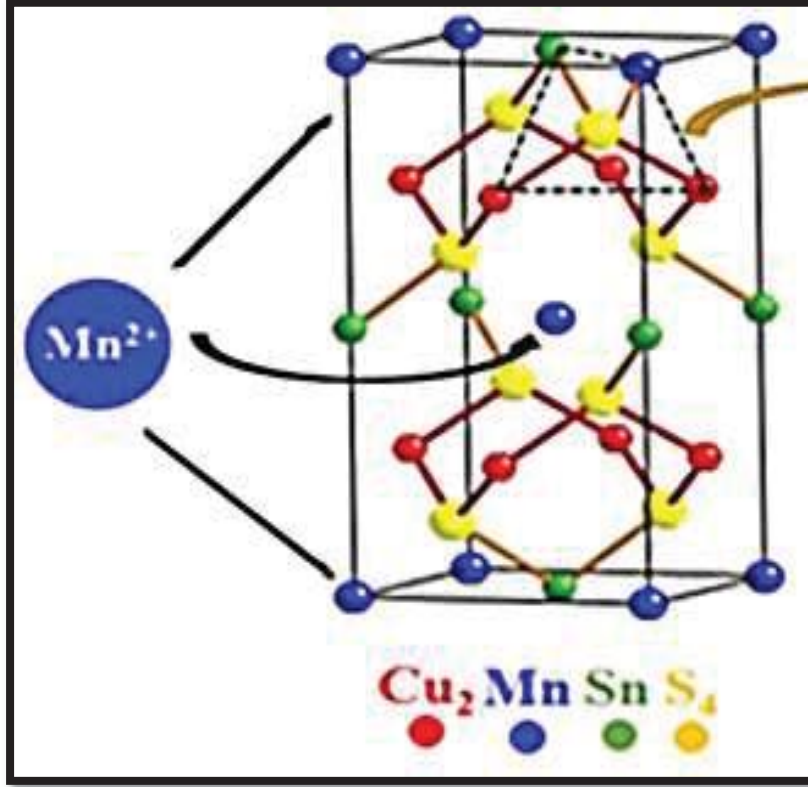
حالة (D): حجم القطرة صغير، فيحدث تبخر للمحلول بصورة كاملة بعيدا من القاعدة وتصبح الدقائق بلورات صغيرة تكون راسبا أشبه بالمسحوق يعكس الغشاء ويقلل من نفاذية المادة وذلك يكون التفاعل الكيميائي أسرع مما في الحالات السابقة. إن حجم القطرة له تأثير على طبيعة الغشاء المترسب، إذ إن حجم القطرات المتولدة من المحلول لا يرتبط بخصائص السائل وإنما يعتمد على كثافة توزيع القطرات على وحدة المساحة أثناء عملية الترسيب كما إن خصائص الأغشية المتكونة فضلا عن تأثيرها بحجم القطرات فأنها أيضا تتأثر بطبيعة ودرجة حرارة القاعدة [19].

### (6-1) الخصائص التركيبية لغشاء $(\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4)$ :

#### Structural Properties of $(\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4)$ Film

وهو مركب رباعي شبه موصل ينتمي إلى مجموعة أشباه الموصلات الرباعية من النوع  $(\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4)$  القائمة على النحاس إذ إن  $(\text{VI} = \text{S, Sn}, \text{IV} = \text{Si, Ge, Sn}, \text{Zn, Mn})$ ،  $(\text{I} = \text{Cu, Ag}, \text{II} = \text{Fe})$ ، وان المركب (CMTS) يعتمد على ترتيب من نوع (stannite) من ذرات الكبريت والمعادن [20]. ويتميز بمعامل امتصاص كبير  $(\alpha > 10^4 \text{cm}^{-1})$  وفجوة طاقة مناسبة  $(1-1.5\text{eV})$ ، ومن النوع (p-type) [21] وهذه الخصائص مفيدة للتطبيقات الكهروضوئية والخلايا الشمسية [22]. إن التركيب البلوري لمركب (CMTS) مركب رباعي (quaternary chalcogenide) من الطور (Stannite) ذات المجموعة الفراغية (Space group : I42m) وهي مشابهة إلى طور (kesterite) ذات المجموعة الفراغية (Space Group : I4) لمركب (CZTS) كما موضح في الشكل (4-1). وهذه المركبات حظيت باهتمام كبير لأنها رخيصة الثمن وغير سامة ومتوفرة بكثرة على كوكب الأرض [6]. وهو من نوع رباعي الزوايا (Tetragonal) يحتوي على (16) ذرة ويمكن تصور مرحلة التبلور الثانوية بالشكل  $(4\text{Cu}, 2\text{Mn}, 2\text{Sn}, 8\text{S})$ ؛ إذ إن (S) مصدره الثايوريا  $(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)$  مثل  $(\text{MnSn})$   $(/ \text{SS} / \text{CuCu} / \text{SS} /)$  ويكون الترتيب في الشبكة الفرعية الكاتيونية للأيونات المعدنية بالتناوب على طول اتجاه محور (c-direct) البلوري، وطبقات الكاتيون مع طبقات النيون الكبريت. متجه الشبكة هو نسبة  $(c/2a)$  ونسبته أقل من واحد فهو يؤكد أن الشبكة مضغوطة في اتجاه محور (c). وأن تكوين طور نقي من (CMTS) يعد تحديا بسبب ثبات الطور الضيق للمركبات الرباعية. إذ إنه غالبا ما تعاني الأغشية الرقيقة الناتجة من شوائب الطور الذي يجعل تشكل العيوب وتكوين الأطوار الثانوية سهلا طوال عملية التصنيع. وإن وجود مثل هذه الأطوار الثانوية المتمثلة بـ  $(\text{SnS}, \text{Cu}_2\text{SnS}_3, \text{Cu}_x\text{S})$  لها تأثير خفي لكنه حاسم على أداء الجهاز إذ إن  $(\text{Cu}_x\text{S})$  موصل قوي له قدرة على تقصير الخلايا الشمسية، إما  $\text{SnS}$  و  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  فأنها من أشباه الموصلات

نوع (p-type) القريبة من فجوة الطاقة (CMTS) سيكون لها تأثير على كفاءة ناقلات الشحنة [23].



الشكل (4-1): التركيب البلوري لمركب (CMTS) لخلية الوحدة (Stannite) [23].

## Literature Review

### (7-1) الدراسات السابقة

- درس الباحثون (Cui et al. عام 2012) [24]. استراتيجيات عامة لتصنيع أشباه موصلات رباعية (Cu<sub>2</sub>MSnS<sub>4</sub> (M = Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>) بلورات نانوية باستعمال طرائق حرارية بسيطة. اذ بينت ان (Cu<sub>2</sub>CoSnS<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>FeSnS<sub>4</sub>) لها شكل كروي إما (Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>NiSnS<sub>4</sub>) فتمتلك بنية تشبه المسمار وتركيب يشبه القضيب. تظهر الأنواع الأربعة من البلورات النانوية خصائص مغناطيسية مختلفة بشكل كبير؛ اذ ان (Cu<sub>2</sub>CoSnS<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>FeSnS<sub>4</sub>) فتتسلق سلوكا فيرو مغناطيسيا (ferromagnetic), إما (Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>NiSnS<sub>4</sub>) تتسلق سلوكا مغناطيسيا فائقا (super paramagnetic) عند درجات حرارة منخفضة. فجوة الطاقة للمركب (Cu<sub>2</sub>MSnS<sub>4</sub> (M=Mn, Co, Fe) للأجسام النانوية كانت في المدى (1.2-1.5eV) مما يشير إلى انه يمكن استعمالها في تطبيقات الخلايا الشمسية وبتكلفة منخفضة.



- قام الباحثون (Chen et al. عام 2015) [25] بتحضير اغشيه (CMTS) باستعمال تقنية (sol-gel) وتأثير درجات حرارة ما بعد التلدين، وتبين من خلال فحوصات حيود الأشعة السينية XRD وقياسات رامان أنها متعددة التبلور (polycrystalline)، ويزداد التبلور و (Strain Degree) مع زيادة درجة حرارة التلدين؛ إذ ان افضل درجة تبلور تم الحصول عليها هي درجة حرارة (540°C) تعطي طوراً نقياً ولا تتكون أطوار ثانوية بينما في درجات الحرارة الأقل من (540°C) تتشكل أطوار ثانوية وفي درجات الحرارة الأعلى من (600 °C) فان الأغشية سوف تتحلل. إما نتائج الفحوصات البصرية فتبين ان لها فجوة طاقة في المدى (1.14-1.62eV) وذلك من خلال ضبط درجة حرارة ما بعد التلدين.
- حضر الباحثون (Chen et al. عام 2015) [26] اغشيه (Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub>) باستعمال طرائق (Spin-coating) طلاء البرمي غير السامة. يتكون المحلول من مذيب الثايوريا 2-ميثوكسي إيثانول مع أستيل أستون كمذيب. تم تلدين الأغشية بطرائق الطلاء البرمي عند درجة حرارة (570°C) تحت تأثير غاز النتروجين N<sub>2</sub>. كما تم دراسة تأثير وقت التلدين على الخصائص التركيبية والبصرية وتبين ان كلما ازداد وقت التلدين أثناء نمو (CMTS) يمكن ان يحسن نقاء الطور. تبين أيضاً ان الاتجاه السائد والمفضل للنمو هو (112) وان طور CMTS طور نقي بعد ان تم تلدينه لمدة 10 دقائق. إما عندما يقل وقت التلدين عن 10 دقائق فتتكون أطوار ثانوية.
- عمل الباحثون (Jiejing et al. عام 2017) [27] على تصنيع الغشاء الرقيق (Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub>) باستعمال طرائق ترسيب كهربائي (electrodeposition) صديقة للبيئة ومنخفضة التكلفة إذ تم ترسيب أول غشاء رقيق من (CMTS) على ركيزة من أوكسيد القصدير المشبع بالفلور (FTO) عبر كبريت المحاليل المعدنية (Cu-Sn/Mn) المترسبة كهربائياً. تم تشكيل (CMTS) لتركيبة (Stannite) مع الطور النقي بوساطة أنماط حيود الأشعة السينية وقياسات رامان. تظهر دراسات التركيب المورفولوجي والكيميائي طبقة (CMTS) مضغوطة ومتجانسة رقيقة فقيرة بالنحاس وغنية بالمغنيز. إما فجوة الطاقة فمقدارها (1.35eV).
- درس الباحثون (Marchionna et al. عام 2017) [28] نمو اغشيه (Cu<sub>2</sub>MnSnS<sub>4</sub>) الكهروضوئية عن طرائق نمو كبريتات المحاليل المتبخرة باستعمال تقنية الفراغ المكونة من

خطوتين لأول مرة لتوليد اغشيه (CMTS) للخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة . وتم استعمال التبخر الحراري لترسيب المواد الأولية المعدنية على زجاج (SLG) المطلبي بـ Mo ، والتي تم تلدينها بعد ذلك في ابخره الكبريت . وتم تحضير سلسلتين من العينات (سمك الطبقة المعدنية وترتيبها ) وطرائق التلدين لها تأثير على جودة الأغشية الرقيقة وتم استعمال عدة تقنيات منها تقنية (XRD) وتشتت رامان ( Raman ) والتألق الضوئي تبين فيها لا وجود للأطوار الثانوية والحجم الحبيبي كبير و معامل الامتصاص عال و فجوة الطاقة مباشرة كما تم الحصول على عينات غنية بالمنغنيز فقيرة بالنحاس وتم تطويرها عن طرائق الكبريت واستعمالها للتطبيقات الكهروضوئية.

• قام الباحثون (Orletskii et al. عام 2018) [22] بأعداد اغشيه  $Cu_2MnSnS_4$  ،  $Cu_2ZnSnS_4$  ،  $Cu_2FeSnS_4$  وفحص خصائصها الكهربائية والبصرية وتبين ان توصيلتها الكهربائية من النوع (p-type) ، بطرائق التحلل الكيميائي الحراري بالرش في درجة حرارة ( $T_s=290^\circ C$ ) وباستعمال مولارية مقدارها (0.1M) من أملاح المحاليل المائية ( $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $SnCl_4 \cdot (NH_2)CS_5H_2O$  ) . تم حساب معاملات الطاقة عن طرائق تحليل الصفات الكترو فيزيائية (Electro Physical Properties) باستعمال النموذج الطاقى للحدود الحبيبية ( Grain Boundaries) للمواد متعددة التبلور. وأيضا تم حساب سمك الحدود بين البلورات . وحساب تأثير هول ( $Hall\ concentration\ p_0$ ) وارتفاع حدود الطاقة ( $E_b$ ) بين الحبيبات وتأثيره على التوصيلية الكهربائية (Electrical Conductivity) . ومن خلال نتائج فحص التحليل طيفي لمعامل الامتصاص تم تقدير عرض فجوة الطاقة البصرية لأغشية  $(Cu_2Zn(Fe,Mn)SnS_4)$ .

• درس الباحثون (Nie et al. في عام 2019) [29] تأثير درجة حرارة القاعدة على نمو وخصائص اغشيه  $(Cu_2MnSnS_4)$  وذلك عن طرائق ترسيب اغشيه (CMTS) على قواعد زجاجية بطرائق التحلل الكيميائي الحراري بالرش (CSP) اذ كان تأثير درجة الحرارة على نمو وخصائص الأغشية من خلال فحوصات حيود الأشعة السينية (XRD) و (SEM) و (UV-Vis-NIR) و (Hall effect) عند ( $360^\circ C$ ) تكونت اغشيه رقيقة من (CMTS) ذات الجودة العالية. ونتائج فجوة الطاقة ( $1.19eV$ ) وتركيز الشحنة  $(9.58 \times 10^{20})cm^{-3}$  والتحريرية  $4.26\ cm\ (V.\ s)^{-1}$  والمقاومية الكهربائية  $1.89 \times 10^{-3}\ \Omega.\ cm$ .

- قام الباحثون (Chen et al. عام 2016) [23] بتحضير أغشية ( $Cu_2MnSnS_4$ ) باستعمال طرائق غير سامة تعتمد على المحلول تصاحبها عملية تلدين لتصنيع خلايا كهروضوئية مستدامة إذ تم التحضير بواسطة محاليل محضرة بالكبريت ومقارنتها مع العينات المدلنة ، تبين ان الكبريت لا يعزز التبلور فقط وإنما يعمل على تكوين غشاء رقيق من (CMTS) خالي من الأطوار الثانوية (SnS) وان وجود الكبريت في مركب (CMTS) يؤدي إلى تكوين حبيبات كبيرة أي بنية ميكروية نموذجية ثنائية الطبقة تحتوي على حبيبات كبيرة في الجزء العلوي ( 500-800nm) والحبيبات الدقيقة في الجزء السفلي ومن خلال هذه الطرائق تم تحسين كفاءة تحويل الطاقة ونسبة 170% مقارنة بطرائق التلدين.
- قام الباحثون (Rudicsh et al. عام 2019) [30] بدراسة الخصائص التركيبية و الإلكترونية لغشاء ( $Cu_2MnSnS_4$ ) الرقيق من التجربة و حسابات المبدأ الأولي ( First-Principles Calculations) . تبين ان هناك العديد من الصفات المشتركة ما بين غشاء (CMTS) وغشاء (CZTS) للتطبيقات الكهروضوئية مثل أنها متوافرة في الأرض وغير سامة وتمتلك معامل امتصاص مناسب للتطبيقات الكهروضوئية ، ان استعمال هذه التجربة (DFT First-Principles) يؤكد ان التركيب البلوري (Stannite) افضل من (kesterite) بسبب اضطراب الكاتيون . وتم حساب فجوة الطاقة المباشرة لأغشية ( $Cu_2MnSnS_4$ ) على أنها 1.52eV ( 1.62) إلى (Kesterite) stannite، الذي يتزامن مع فجوة الطاقة للطيف الضوئي (1.52-1.42eV). وفي درجات حرارة التلدين ( $240^{\circ}C$ ) الامتصاص يظهر نتائج عكسية : فجوة الطاقة تتغير وطاقة ذبول اورياخ تنخفض ومن خلال النتائج التي توصل اليها استنتج أنه ، تماما مثل (CZTS) ، يحدث الاضطراب أيضاً في (CMTS). ومن مناقشة النتائج التي توصل إليها والمتعلقة بالفهم الحالي لاضطراب الايونات الموجبة في  $Cu_2ZnSnS_4$  والمركبات ذات الصلة. وبينت النتائج حول (DFT) الأولية عن مركبات  $Cu_2MnSn_3S_8$  الذي تعتبر الأطوار الثانوية لأغشية (CMTS) الرقيقة الغنية بالقصدير (Sn-rich) .
- قام الباحثون (Sarilmaz et al. عام 2020) [31] بدراسة تأثير تغيير درجة الحرارة والتردد على الخصائص الكهربائية لأغشية الكالكوجينيد ( $Cu_2MnSnS_4$ ) الرباعية عن طرائق عملية الحقن الحراري (Hot- Injection) الساخن واستعماله كطبقة رقيقة بينية . وأجريت الفحوصات باستعمال تقنيات (XRD, SEM, EDX). تم اكتشاف التغييرات في التيار

والسعة والتوصيل والمقاومة اذ أجريت في درجات حرارة مختلفة فضلا عن درجة حرارة الغرفة وأيضا تم إجراء قياسات السعة.

• درس الباحثون (Hassanien et al. عام 2020) [6] تحضير اغشية ( $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ ) باستعمال تقنية الانحلال الحراري بالرش غير المكلفة اذ تم تحضير المحلول باستعمال مواد مختلفة وتم تحريكه مغناطيسيا عند درجة حرارة ( $70^\circ\text{C}$ ) ولمدة ساعة للحصول على محلول بني اللون ورشه بدرجة حرارة ( $350^\circ\text{C}$ ). تبين من خلال نتائج حيود الأشعة السينية ان الأغشية من نوع متعددة التبلور (polycrystalline) ومن نوع التركيب الرباعي (tetragonal) ومن خلال النتائج البصرية الخطية تبين ان الأغشية الرقيقة (CMTS) من النوع الانتقال المباشر وقيم فجوة الطاقة ( $1.21-1.49\text{eV}$ ) وهناك تحسنا في جميع الخصائص البصرية ومعامل الانكسار اللاخطي.

• قام الباحثون (Dirdi at al. في عام 2020) [32] بفحص الإنتاج المباشر للأغشية الرقيقة ( $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ ) باستعمال تقنية الانحلال الحراري بالرش (CPS) وترسيبه على قواعد زجاجية وتحت ظروف بيئية مؤكسدة (الجو المحيط و ضغط الهواء كغاز ناقل بدلا من النروجين). اذ تبين تأثير درجة حرارة الترسيب على الخصائص فجوة الطاقة التقريبية لغشاء (CMTS) فتقل بزيادة درجة حرارة التلدين ( $1.72-1.5\text{eV}$ ). إما نتائج الفحوصات الكهربائية فتقل المقاومة الكهربائية (electrical resistivity) مع زيادة درجة حرارة التلدين وبمدى ( $0.85-4.77\Omega.\text{cm}$ ).

• قام الباحثون (Ziti et al. عام 2021) [33] بتصنيع مواد أشباه الموصلات ( $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ ) باستعمال طرائق (Sol-Gel) بترسيبها على قواعد زجاجية عادية باستعمال طرائق الغمس (Dip-Coating). ودراسة تأثير درجة حرارة التلدين مختلفة لمدة دقيقة واحدة ( $450^\circ\text{C}$ ,  $425^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $475^\circ\text{C}$ ) على الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية وذلك من خلال تقنيات التحليل المختلفة مثل (UV-Visible , Raman , EDX , SEM , XRD) وطرائق المجس من اربع نقاط (The Four-Point Probe Method), أكدت نتائج (XRD) ان ( $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ ) من طور (Stannite) ذات الاتجاه السائد والمفضل للنمو (112) وان حجم البلوريات (crystallite size) من طور (Stannite)

(11.57-7.26)nm يزداد مع زيادة درجة حرارة التلدين . وأكملت نتائج فحوصات رامان وجود قمم وأوضاع اهتزاز ( $330\text{cm}^{-1}$ ,  $288\text{cm}^{-1}$ ) . إما نتائج (EDX) فتأكد وجود عناصر متكافئة قريبة لغشاء (CMTS) الملدن في درجات حرارة ( $475^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$ ) . وأظهرت نتائج (SEM) التبلور الجيد للأشكال السطحية عند ( $475^\circ\text{C}$ ) . أشارت نتائج (UV-) visible spectroscopy ان النفاذية تزداد مع زيادة درجة حرارة التلدين في مدى الأطوال الموجية (1.72-1.5nm) ومعامل الامتصاص ( $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) إما فجوة الطاقة التقريبية لغشاء (CMTS) فنقل بزيادة درجة حرارة التلدين (1.72-1.5eV) . إما نتائج الفحوصات الكهربائية فنقل المقاومة الكهربائية (electrical resistivity) مع زيادة درجة حرارة التلدين وبمدى (0.85-4.77  $\Omega\cdot\text{cm}$ ) .

## The Aim of the Work

## (8-1) الهدف من البحث

تهدف الدراسة الحالية إلى تحضير اغشية ( $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ ) الرقيقة باستعمال طريقة التحلل الحراري الكيميائي (CSP) وذلك من خلال ترسيبها على قواعد زجاجية. ودراسة تأثير تغيير تركيز النايوريا  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  بثبوت درجة الحرارة على الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية للأغشية المحضرة، وذلك للحصول على اغشية متجانسة وذات مواصفات جيدة لتكون مناسبة للاستعمال كطبقة ماصة في تطبيقات الخلايا الشمسية والتطبيقات الأخرى.