جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ديالى

كلية العلوم

دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لأغشية Cu_2ZnSnS_4 الرقيقة المرسبة بطريقة الطلاء البرمي

رسالة مقدمة إِلى

مجلس كليّة العلوم/جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء

من قبل

علي منهل حميد

(بكالوريوس علوم فيزياء 2007)

بأشراف

أ. د. نبيل علي بكر

أ.د. زياد طارق خضير

1442 هـ

2021 م

بسم الله الرحمن الرحيم

﴿ هُوَ الَّذِي جَعَلَ الشَّمْسَ ضِيَاءً وَالْقَمَرَ نُورًا

وَقَدَّرَهُ مَنَازِلَ لِتَعْلَمُوا عَدَدَ السِّنِينَ

وَالْحِسَابَ مَا خَلَقَ اللَّهُ ذَلِكَ إِلَّا بِالْحَقِّ

يُفَصِّلُ الْآيَاتِ لِقَوْمٍ يَعْلَمُونَ ﴾

صدق الله العظيم

يونس 5

اقرار الاساتذة المشرفين

نقر أن اعداد هذه الرسالة الموسومة بـ(**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.

التوقيـع:

الاسم: د. **نبيل علي بكر**

المرتبة العلمية: استاذ

العنوان: جامعة ديالى- كلية العلوم-قسم الفيزياء

التوقيـع:

الاسم: **د. زياد طارق خضير**

المرتبة العلمية: أستاذ

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 العلمي(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 العلمي(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 جياد**

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 التربيةالاساسية / قسم العلوم

التاريخ: / /2021م

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم : د. عمار هادي جريز

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: الجامعة التكنولوجية/ مركز النانوتكنولوجي والمواد المتقدمة

التاريخ: / /2021م

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع :

الاسم : د. نبيل علي بكر

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة ديالى / كلية العلوم / قسم الفيزياء

التاريخ: / /2021م

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع :

الاسم : د. زياد طارق خضير

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 روحي الى ملاكي في الحياة رفيقة الدرب (**زوجتي الغالية**)

إلى اصحاب المكانة الغالية في قلبي وسندي في الحياة (**أخوتي وأخواتي)**

إلى من اشد بهم أزري وحبهم نوراً في طريقي زينة الحياة الدنيا وفرحتي (**أولادي**)

إلى ***اصدقائي الاعزاء***

إلى ***اساتذتي الكرام***

إلى ***كل من وقف بجانبي***

إلى ***كل من تمنى لي الخير***

علي

شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين حمدًا كثيراً طيبًا مباركًا تطيب به الحياة ،الحمد لله حتى يبلغ الحمد منتهاه ، الحمد لله حمدًا تستديم به النعم، الحمد لله الذي فتح لي ابواب العلم ورزقني الصبر والارادة والصلاة والسلام على سيدنا ومعلمنا محمد وعلى أله واصحابه المنتجبين.

اقدم شكري وتقديري لعمادة كلية العلوم/ جامعة ديالى ورئاسة قسم الفيزياء لأتاحتهم 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**) لِما بذلوهُ من جهد وعطاء مستمرين بهما طوال دراستي داعيًا **الله** لهم دوام الصحة والعافية .

كما واقدم شكري لكل من كانَ عونًا 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 عاجزًا عن شكرهم لما منحوني إياه من رعاية وتشجيع طيلة فترة الدراسة والبحث داعيًا **الله** لهم دوام الصحة والعافية والشكر موصول لكل مَن ساهم من الاصدقاء والزملاء، في اتمام هذه الدراسة ولو بكلمة طيبة.

علي

الخلاصة

تم ترسيب الأغشية الرقيقة Cu_2ZnSnS_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 اعلى قيمة للتوصيلة $55.578\ (\Omega.cm)^{-1}$ عندما كان السمك (550 nm).

قائمة المحتويات

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 a.احادية التبلور. B.متعددة التبلور. C.عشوائية.	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

قائمة الجداول		
الرقم	عنوان الجدول	الصفحة

قائمة الرموز		
الرمز	المعنى	الوحدة
λ	الطول الموجي للأشعة الساقطة	nm
θ	زاوية حيود براك	degree
d_{hkl}	المسافة بين المستويات البلورية	Å
$a_\circ , c_\circ$	ثوابت الشبيكة	Å
D	حجم البلوريات	nm
β	عرض منحني منتصف القمة (FWHM)	Radian
T_C	عامل التشكيل	---
$I_\circ$	شدة الشعاع الساقط	$eV/m^2.s$
I	شدة الشعاع النافذ	$eV/m^2.s$
$N_\circ$	عدد البلوريات لوحدة المساحة	cm^{-2}
δ	كثافة الآنخلاعات	cm^{-2}
α	معامل الآمتصاص	cm^{-1}
E_g	فجوة الطاقة البصرية	eV
$h\upsilon$	طاقة الفوتون	eV
r	معامل اسي يحدد نوع الانتقال	---
$\alpha_\circ$	ثابت تناسب	cm^{-1}
E_u	طاقة اورباخ	meV
I_A	شدة الشعاع الممتص	$eV/m^2.s$
$K_\circ$	معامل الخمود	---
A	الآمتصاصية	---
T	النفاذية	---
R	الأنعكاسية	---

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

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 الاول

المقدمة والدراسات السابقة

(1-1) المقدمة Introduction

يعد اليوم مجال نبائط أشباه الموصلات مجالًا حديثاً للدراسات العلمية لتأثيره الكبير على المجتمع والاقتصاد العالمي، وذلك لأن نبائط أشباه الموصلات هي الأساس الأكبر لصناعة الإلكترونيات عالميا [1]. يعود ذلك إلى امكانية تغير بعض الخصائص للمواد شبه الموصلة عند تأثرها بالضوء أو الحرارة او المجال الكهربائي او المغناطيسي مما أهلها لان تكون في المرتبة الاولى من ناحية الدراسة والتصنيع خصوصا للتطبيقات او الانظمة التي تكون فيها اشباه الموصلات تمتلك سمك قليل جدا تسمى بالأغشية الرقيقة [2]. إن تقنية الاغشية الرقيقة هي إحدى أهم التقنيات التي أسهمت في تطور دراسة المواد شبه الموصلة واعطاء 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 او عدة طبقات من ذرات مادة معينة لا يتعدى سمكها المايكرون الواحد [4]. ولكونها رقيقة يسهل تشققها ترسب على مواد اخرى تعرف بقواعد الاساس (Substrates) تعتمد على طبيعة الاستخدام والدراسة مثل الزجاج بأنواعه والسليكون والكوارتز والالمنيوم وغيرها [5]. تعود تقنية الاغشية الرقيقة الى 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 الترذيذ بالتفريغ التوهجي (Glow-Discharg Sputtering)، وفي عام 1857 استطاع العالم فرداي 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 الاغشية الرقيقة بالازدياد عندما اصبح العالم بحاجة ماسة إلى صناعة الدوائر المتكاملة، وان من أهم ما تتميز به الاغشية 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 استعيض 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 (Opticl Applications) فهي تستعمل في مجال الاتصالات البصرية كثنائيات باعثة للضوء (Light Emitting Diods-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

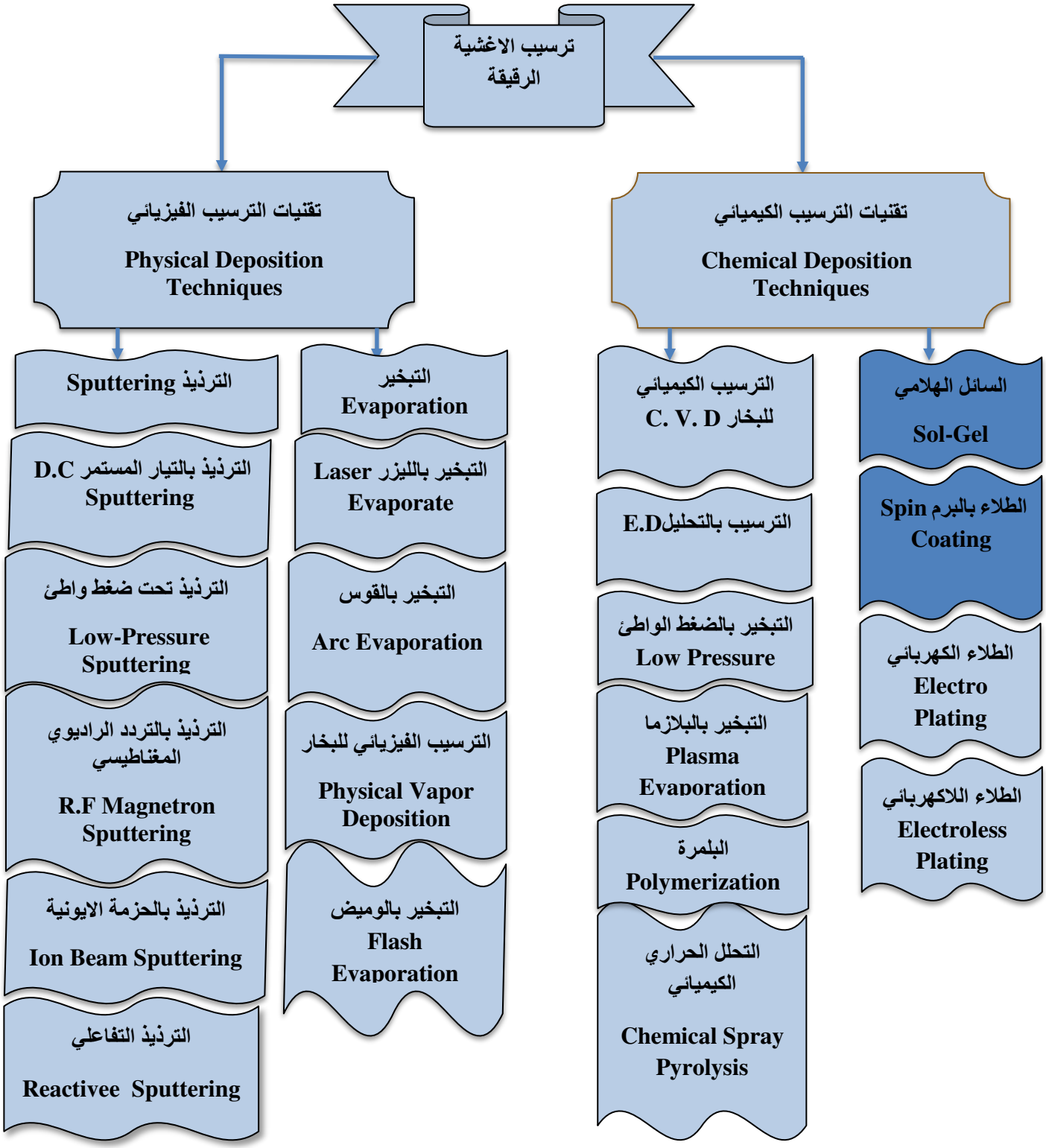
إن التطبيقات الواسعة للأغشية الرقيقة دفعت الباحثين الى ايجاد طرائق تحضير جديدة، إذ شهدت تطورات كبيرة نتيجة للتطور العلمي والتكنلوجي، وأصبحت على درجة عالية من الدقة لتحديد سمك وتجانس الغشاء، وأن لكل طريقة مميزاتها وخصوصيتها لتؤدي الغرض الذي استعملت من أجله. إن اختيار الطريقة التي يحضر بها الغشاء الرقيق 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 (Chemichal Methods) .
- طرائق فيزيائية (Physical Methods) .

ومن التقنيات شائعة الاستعمال :

- تقنية التحلل الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis).
- تقنية السائل الهلامي (Sol-gel).
- تقنية الترسيب بالبخار 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].

(1-3) طريقة السائل الهلامي Sol-Gel Method

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 المشتت 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).

(1-4) طريقة الطلاء البرمي Spin Coating Method

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 ليجف 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 (2-1) وهي [30-28]:-

- 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 (10-1) وهذا يعتمد على كل من لزوجة السائل ومساحة سطح القاعدة لضمان التغطية الكاملة لها اثناء الدوران بسرع عالية.

- المرحلة الثانية بدء التدوير (Spin up)

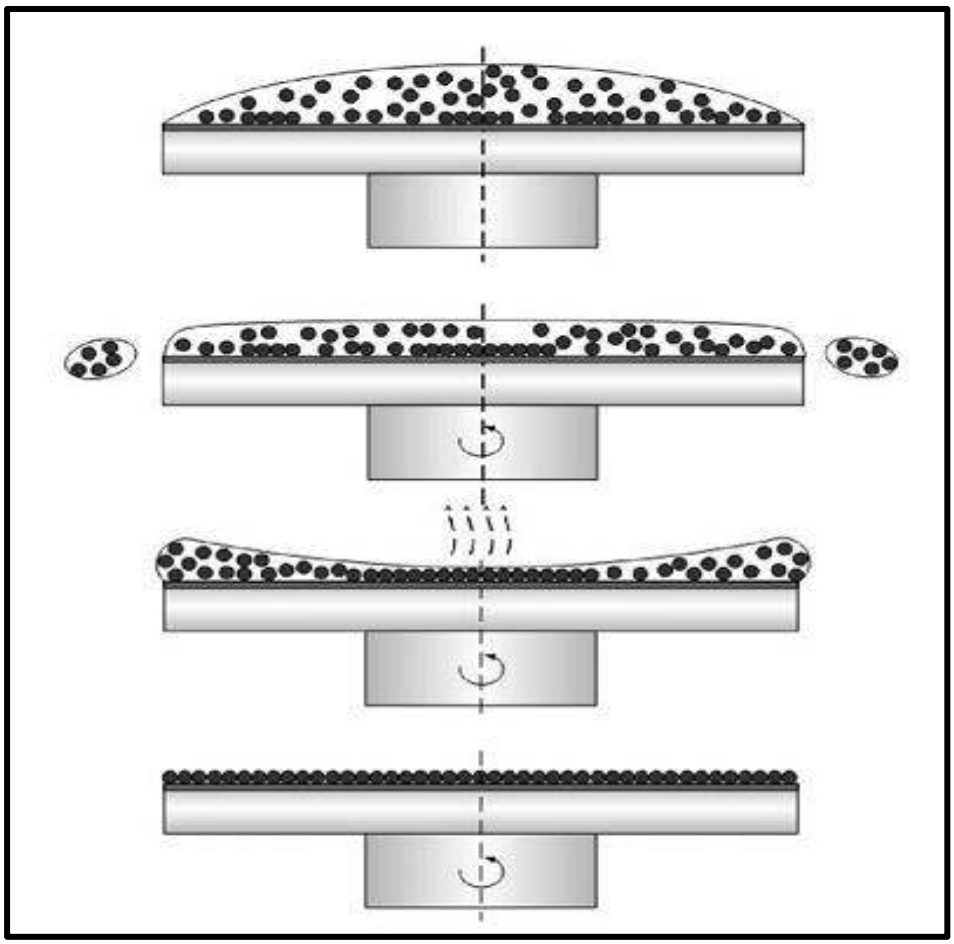
في هذه المرحلة يتم تدوير القاعدة والوصول الى السرعة المطلوبة وبتأثير القوة المركزية يتم نشر السائل لتغطية الحافات الخارجية للقاعدة، وان تغير سمك الغشاء يحدث في هذه المرحلة بتغير كل من السرعة والزمن.

- 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 التنوي والنمو للمواد العالقة او المذابة في السائل الهلامي لتنتج طبقة منخفضة الانتشار هي الغشاء الرقيق.



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

وهنالك 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 صغيره من السائل المراد ترسيبه، أما سلبيات هذه الطريقة فتكمن في صعوبة

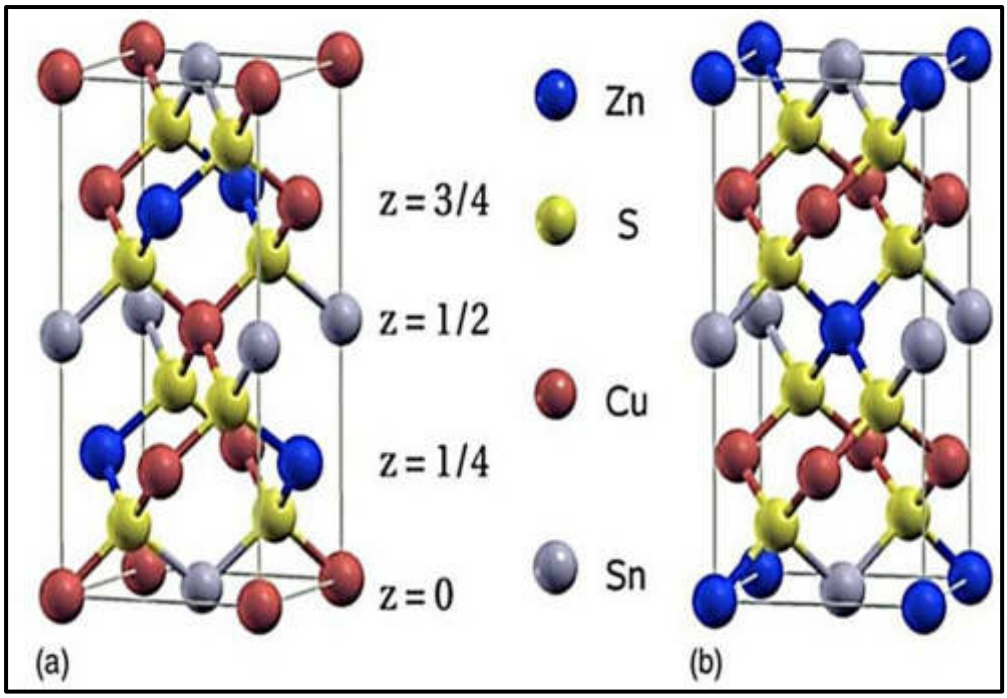
الحصول على نقاوة في الطبقات، واشكالية في السمك في القواعد الكبيرة، وتستوجب خواص محددة للمذيب[32] .

(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 اهمية 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، السيلنيوم) 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 واقل 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 فأن 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 (Cu_2ZnSnS_4) :

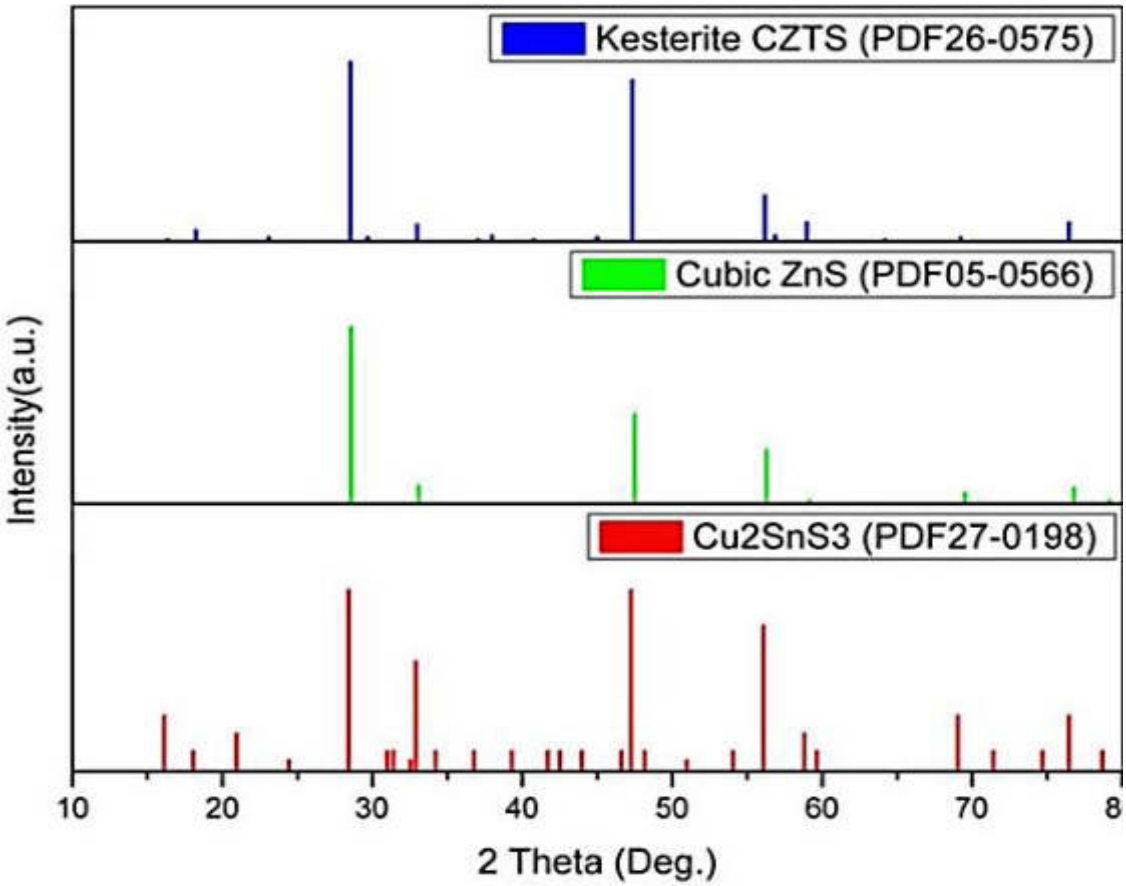
هو مركب رباعي شبه موصل يصنف ضمن مركبات المجموعة (I-II-IV-VI) [41]. من النوع (p-type) [42]. ذو معامل امتصاص عال ($\alpha \geq 10^4\ cm^{-1}$) ويمتلك فجوة طاقة مباشرة تساوي (1.5 eV) تقريباً مناسبة لمدى الطيف الشمسي وتطبيقات الخلايا الشمسية [43]. ان التركيب البلوري لمركب CZTS يقسم على طورين اساسيين هما (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 وCuZn 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 استقرارًا 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 تحديا وذلك بسبب الاطوار الثانوية للمركبات الثنائية والثلاثية المتمثلة بـ (Zn_xS، Cu_xS، Cu_xSnSy، Sn_xS) التي تتشكل اثناء وبعد نمو بلورات CZTS التي تسبب عدم التجانس، وقد تساهم أيضاً في انخفاض كفاءة الخلية الشمسية، وبتحليل 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 (4-1) لذلك يتم اللجوء الى مطياف رامان فضلاً عن تقنية حيود الاشعة السينية لوصف أغشية CZTS [46].



الشكل(4-1): 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, SnS_2 and ZnS بحيث تكون ($ZnS/Cu/SnS_2$), ($Cu/SnS_2/ZnS$), ($SnS_2/ZnS/Cu$) بتقنية (sputtering) وبدرجة حرارة الغرفة متبوعة بالتلدين بدرجة حرارة (550 °C) في جو من (5%) H_2S + (95%) N ولمدة 10 دقائق، أظهرت نتائج الفحوصات التركيبية ان الأغشية CZTS المحضرة بالترتيب ($Cu/SnS_2/ZnS$) تحتوي على تركيب بلوري احادي بدون أطوار ثانوية، بينما أغشية CZTS المحضرة بالترتيب ($ZnS/Cu/SnS_2$) و($SnS_2/ZnS/Cu$) لديها اطوار ثانوية، كما أظهرت نتائج القياسات البصرية اختلاف قيم فجوة الطاقة باختلاف الترتيب ($ZnS/Cu/SnS_2$ 1.35 eV), ($Cu/SnS_2/ZnS$ 1.45 eV), ($SnS_2/ZnS/Cu$ 1.1 eV) [47].

2. تمكن الباحثون (Chung et al.) في عام (2013) من دراسة خصائص الاغشية Cu_2ZnSnS_4 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) للمذيبين، ومن نتائج مطياف رامان تم ملاحظة ظهور أطوار ثانوية منها (Cu_2SnS_3 و SnS_2) 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 (12.2×10^{-1}-2.7×10^{-1} Ω·cm) على التوالي [48].

3. قـام البـاحثون (Swami et al.) عـام (2013) بترسـيب أغشـية Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) الرقيقة علـى الزجـاج بتقنيـة (Spin Coating) من محلول تـم تحضـيره عن طريق إذابـة كلوريـد النحـاس (II) و كلوريـد الخارصـين (II) وكلوريـد القصـدير (IV) والثايوريا في 2- ميثوكسي إيثانول. أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية XRD تشكل طـور الكسـترايت وإن الأغشـية المحضـرة ذات تركيـب متعـدد التبلـور ومـن النـوع الربـاعي القـائم وبالاتجـاه السـائد (112)، وأشـار طيـف رامـان وجـود قمـة الكسـترايت الرئيسـة عنـد ($333cm^{-1}$). كمـا أظهـرت دراسـة SEM أن سـطح غشـاء CZTS كـان متجانسًـا. ومـن خـلال نتـائج الفحوصـات الكهربائيـة تبـين ان الموصـلية مـن نـوع p والمقاومة النوعية تقريبا (0.014 Ω-cm) مع كثافة شحنة ($\sim 7.9\times10^{19}\ cm^{-3}$) وذات تحركيـة ($\sim 5.43\ cm^2V^{-1}s^{-1}$) عنـد درجـة حـرارة الغرفـة، ومـن خـلال نتـائج الفحوصـات البصـرية تبـين ان معامـل الامتصـاص ($10^4\ cm^{-1}$) مـع فجـوة طاقـة (1.5 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 ±1 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 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 Stannous chloride ($SnCl_2$).
- كلوريد القصدير الرباعي Stannic chloride ($SnCl_4$).

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 إستعمال $SnCl_2$ اما عند استعمال $SnCl_4$ فان التوزيع يكون منتظماً، أما من خلال الفحوصات البصرية وجد إن فجوة الطاقة البصرية عند استخدام $SnCl_2$ و $SnCl_4$ 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 بإنمائها 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 وبالاتجاه 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 (CZTS) Cu_2ZnSnS_4 للاستعمال في الخلايا الشمسية الرقيقة منخفضة التكلفة، تم تصنيعها بنجاح بطريقة الطلاء البرمي (Spin Coating) باستعمال كل من (II) هيدرات كلوريد نحاس، خلات 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 , Fill Factor(ff)=66% , J_{SC}=3.28mA [54].

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

الاقصى لحجم البلوريات عندما كان التركيز (0.2M) هو (31.25 nm) بينما الحد الادنى لحجم البلوريات عندما كان التركيز (0.16M) هو (18.02 nm)، ومن خلال نتائج فحوصات AFM تبين ان الاغشية 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°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 v_{oc}=420 mV, J_S=13.81 mA/cm^2 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 وبالاتجاه السائد (112)، وان اقصى حجم بلوري ظهر عند درجة حرارة (400°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 بدرجة حرارة (200°C) ودراسة تأثير التلدين بدرجات حرارة تتراوح (250-550°C) على خصائص الأغشية المحضرة، اظهرت نتائج الفحوصات التركيبية إن الأغشية المحضرة ذات تركيب متعدد التبلور من النوع (Kesterite) وبالاتجاه السائد (112). وتم حساب حجم البلوريات بطريقة شيرر ووجد انها

تـزداد بزيـادة درجـة الحـرارة وتتـراوح قيمتهـا (5.60-19.97nm). تـم تعزيـز نمـو الأغشـية بتحليـل طيـف رامـان وبينـت النتـائج ظهـور القمـة الأسـاس لمركـب CZTS الواقعـة عنـد ($336cm^{-1}$) ترافقهـا قمـم صـغيرة عنـد المنطقـة ($251, 285, 361cm^{-1}$) تعـود لـنفس المركـب، ومـن خـلال الفحوصـات البصـرية تـم حسـاب فجـوة الطاقـة للإنتقـال الإلكترونـي المباشـر المسـموح باسـتعمال معادلـة (Tauc) ووجـد ان قيمتهـا تقـل بزيـادة درجـة الحـرارة وتتـراوح (1.71-1.42eV) أظهـرت هـذه النتـائج أن أغشـية CZTS المطـورة فـي هـذه الدراسـة لـديها إمكانـات واعـدة لتشـكيل أغشـية رقيقـة عاليـة الجـودة فـي الخلايـا الشمسية [58].

13. قـام البـاحثون (Jahan et al.) عـام (2018) بتحضـير أغشـية رقيقـة مـن مركـب CZTS بسـمك مختلـف علـى قواعـد زجاجيـة بتقنيـة (Spin Coating) مـع دوران مختلـف لكـل دقيقـة، إذ تـم تحضـير مجمـوعتين مـن الأغشـية بـدوران (5000-4500 rpm)، ومـن خـلال قيـاس سـمك الأغشـية باسـتخدام جهـاز قيـاس السـطح تبـين إن السـمك يقـل مـع زيـادة عـدد الـدورات فـي الدقيقـة، وأظهـرت نتـائج الفحوصـات البصـرية للأغشـية المحضـرة إن فجـوة الطاقـة بحـدود (1.7eV)، كمـا أوضـحت النتـائج إن الأغشـية المحضـرة عنـد (4500 rpm) تمتلـك خصـائص بصـرية جيـدة بالنسـبة للأغشـية المحضـرة عنـد (5000 rpm) مـن خـلال الامتصـاص العـالي والنفاذيـة المنخفضـة، ومـن خـلال نتـائج فحـص (SEM) تبـين إن الأغشـية المحضـرة تمتلـك تجـانس جيـد مـن خـلال التوزيـع المنتظم للتكتلات الحبيبية [59].

14. قـام البـاحثون (Akhanda et al.) عـام (2018) بترسـيب اغشـية المركـب (CZTS) بطريقـة الطـلاء البرمـي وذلـك عـن طريـق تحضـير (Sol-Gel) مـن كلوريـد النحـاس (II)، أسـيتات الخارصـين، كلوريـد القصـدير (II) والثيوريـا فـي 2 ميثوكسـي إيثـانول متبوعًـا بالتلـدين فـي

ظروف مختلفة مرةً تحت تأثير غاز النيتروجين N_2 واخرى بوجود غاز الكبريت عند درجة حرارة (530°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 الملدنة تحت غاز N_2، كما كشفت دراسة فحص SEM أن أسطح الأغشية في كلتا الحالتين غير متجانسة، أظهرت الأغشية الملدنة 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°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 $E_g \approx 1.5eV$ [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, 350, 400°C) وسمك (140, 425, 530nm)، ومن خلال نتائج حيود الاشعة السينية تبين إن الأغشية المحضرة كانت ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع الرباعي وبالاتجاه السائد (112)، وان اقصى 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 المورفلوجية والتركيبية والبصرية والكهربائية. أظهرت النتائج التركيبية ان الغشاء الرقيق (Cu_2BiSnS_4) وبنسبة شائبة (X=1) يمتلك صفات بصرية أفضل من الأغشية الاخرى اذ ان معامل امتصاصه ($>10^4$ 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 إن العينات من (5-9) طبقات متبلورة بطور الكسترايت وبالاتجاه السائد (112) والحجم البلوري (4.56-3.50nm) على التوالي وإن العينة ذات (3) طبقات عشوائية، ومن خلال نتائج الفحوصات الكهربائية تبين إن الاغشية تمتلك موصلية من نوع p، ومن نتائج الفحوصات البصرية وجد إن 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 و رامان تبين إن الجسيمات النانوية CZTS

موجـودة فـي حالـة بلوريـة ذات بنيـة كيسـتريتية، كمـا أظهـرت نتـائج فحـص المجهـر الماسـح الالكترونـي إن الأغشـية الرقيقـة خاليـة مـن التشـققات وإن معـدل الحجـم الحبيبـي يتـراوح بـين µm (1-2)، أظهـرت أطيـاف الأشـعة فـوق البنفسـجية المرئيـة القريبـة مـن الأشـعة تحـت الحمـراء (UV-Vis-NIR) فجـوة طاقـة مباشـرة (1.47 eV)، والتـي تكـون قريبـة مـن القيمـة المثلـى المطلوبـة 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 °C) ومن ثم تم تلدينه بدرجة حرارة (350 °C) في فرن يحتوي على جو كبريتيد الهيدروجين لمدة 60 دقيقة. أظهرت نتائج القياسات التركيبية إن أغشية (CZTS) بطور الكسترايت وان 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].

(1-8) الهدف من الدراسة Aim of The Study

تهـدف الدراسـة الحاليـة إلـى تحضـير أغشـية المركـب (Cu_2ZnSnS_4) الرقيقـة بتقنيـة Sol-Gel وترسـيبها علـى قواعـد مـن الزجـاج باسـتخدام طريقـة الطـلاء البرمـي (Spin-Coating) بثبـوت كـل مـن (السـرعة، الـزمن، درجـة الحـرارة) وتغييـر السُـمك ودراسـة تـأثيره علـى الخصـائص التركيبيـة والكهربائيـة والبصـرية للأغشـية المحضـرة، وذلـك للحصـول علـى غشـاء متجـانس ذي مواصـفات جيـدة ليكـون مناسـب للاسـتخدام كطبقـة ماصـة فـي الخلايـا الشمسـية والتطبيقات الأخرى.

الفصل الثاني

الجزء النظري

(2-1) المقدمة Introduction

يحتوي هذا الفصل بعض المفاهيم النظرية والقوانين والعلاقات الرياضية التي اعتمدت للتفسيرات العلمية والعملية من خلال النتائج التي تم التوصل إليها في هذا البحث.

(2-2) أشباه الموصلات Semiconductors

تصنف المواد الصلبة بصورة عامة من حيث قابليتها للتوصيلية الكهربائية إلى:

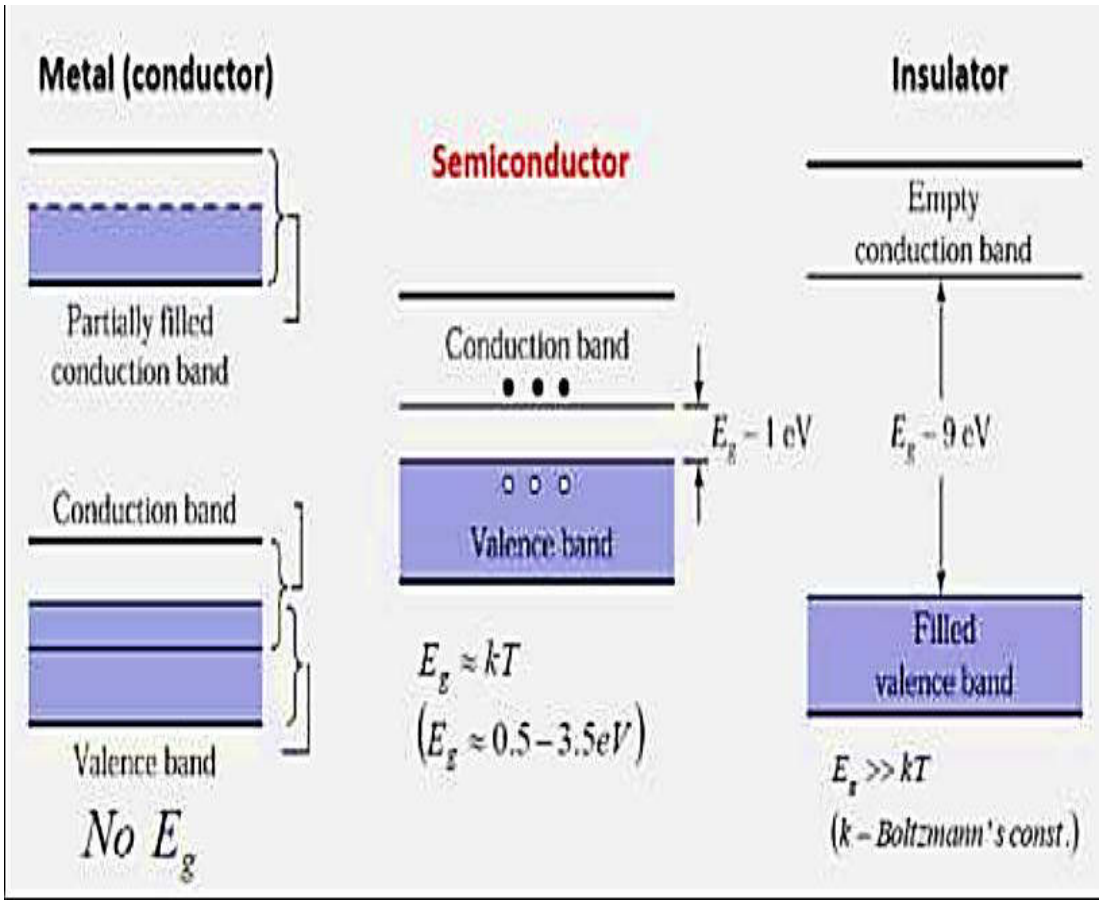
- مواد موصلة (Conducting Materials) وهي المواد التي تمتلك توصيلية كهربائية عالية جداً وبحدود $(10^3 - 10^8)$ $(\Omega.cm)^{-1}$.

- مواد عازلة (Insulating Materials) وهي المواد التي تمتلك توصيلية كهربائية واطئة جداً وبحدود $(10^{-18} - 10^{-8})$ $(\Omega.cm)^{-1}$.

- أشباه الموصلات (Semiconductors) وهي المواد التي تتميز بتوصيليتها الكهربائية التي تقع بين المواد الموصلة والمواد العازلة وتكون بحدود $(10^{-8} - 10^3)$ $(\Omega.cm)^{-1}$. غالبا ما تكون المواد شبه الموصلة النقية عازلة عند درجة حرارة الصفر المطلق، إذ يصعب تحفيز الكتروناتها حراريًا ويمكن تحويلها الى مواد موصلة من خلال تسليط إضاءة او رفع درجة الحرارة او من خلال اضافة ذرات شائبة بكميات قليلة اليها او خلق عيب في تركيبها البلوري [67]. يوضح الشكل (2-1) فجوة الطاقة للمواد الموصلة وشبه الموصلة والعازلة [68]، إن حساسية اشباه الموصلات تجاه هذه العوامل جعلتها ذات أَهمية كبيرة في التطبيقات العملية، ومن أهم هذه المميزات:

- لها مقاومة ذات معامل حراري سالب (Negative Thermal Coefficient)، أَي إنَّ كلما ازدادت درجة الحرارة قلت مقاومتها، وهذه الميزة تجعلها معاكسة لما تتميز به المعادن.

- إنَّ إضافة الشوائب أو خلق بعض العيوب في التركيب البلوري لأشباه الموصلات، قد يؤدي إلى زيادة توصيليتها وظهور نوع واحد من حاملات الشحنة واختفاء النوع الآخر.
- يكون مستوي فيرمي في منتصف فجوة الطاقة لشبه الموصل النقي الذي يظهر توصيلية كهربائية ذاتية.
- تتأثر توصيليتها عند تسليط مجال كهربائي ومغناطيسي عليها.
- إن اشباه الموصلات هي مواد حساسة للضوء، إذ تتغير مقاومتها عندما يتم تعرضها لضوء ذي طول موجي مؤثر.



الشكل (1-2): مخطط يبين فجوة الطاقة للمواد الموصلة وشبه الموصلة والعازلة [68].

(2-3) التركيب البلوري لأشباه الموصلات

Crystal Structure of Semiconductors

يمكن ان تصنف اشباه الموصلات حسب تركيبها البلوري إلى صنفين أساسيين هما:-

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

تترتب الذرات في أَشباه الموصلات البلورية بشكل هندسي منتظم يعيد نفسه دورياً في الأَبعاد الثلاثة ولمدى طويل وينتهي بانتهاء الشبيكة، ويقسم هذا النمط من أَشباه الموصلات على قسمين هما:-

(2-3-1-1) أشباه الموصلات احادية التبلور Single Crystal Semiconducts

هي المواد التي تكون ذراتها او جزيئاتها مرتبة بشكل منتظم بحيث تكرر نفسها بشكل دوري وفي الأبعاد الثلاثة ولمدى طويل لتكون هيكل هندسي نظامي لذلك فأنها تمتلك نوعا من التماثل (Symmetry) ، ويسمى هذا بترتيب المدى طويل (Long-Range Order)، وان ترتيب الدوري للذرات في البلورة يعرف بالشبيكة (Lattice) والتي بدورها تتكون من وحدات مكررة على امتداد البلورة، إذ إن كل وحدة من هذه الوحدات تدعى بخلية الوحدة (Unit Cell) [69].

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

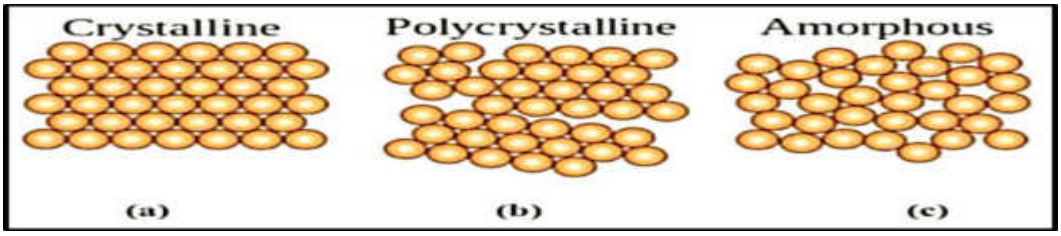
Polycrystalline Semiconductors

هي المواد التي تمتلك نمط هندسي لا يمتد ليشمل كل أَجزاء المادة بل يتوقف عند حدود معينة داخل البلورة تعرف بحدود الحبيبات (Grain-Boundaries) وهي الحد الفاصل بين نظام حبيبي واخر مجاور له وللحدود الحبيبية تأثير في تحديد مجموعة متنوعة من الخصائص الفيزيائية والكيميائية والمادية للمواد متعددة التبلور اذ انها تمثل عيوبا بلورية ينشأ عنها استحداث لمستويات طاقة مسموحة يكون موقعها ضمن

طاقة الفجوة الممنوعة وإن هذه المستويات تعمل كمراكز لإعادة اتحاد حاملات الشحنة الحرة، وإن كل حبيبة تتكون من عدد كبير نسبيا من الذرات وتمتلك ترتيب طويل المدى، أما الحبيبات البلورية ككل فأنها تمتلك ترتيب قصير المدى (Short Rang Order)، وتتميز أَشباه الموصلات متعددة التبلور بأَنها أَقل إستقراراً ثرموديناميكيا من أَشباه الموصلات أُحادية التبلور وذلك لأنَّ الطاقة الداخلية الحرة تتحدد بطاقة حدود الحبيبات [70,71].

(2-3-2) اشباه الموصلات العشوائية Amorphous Semiconductors

هي المواد التي تتجمع فيها الذرات عشوائياً دون انتظام مكونة تشكيلة معقدة لا يمكن اعتبار تركيبها تكراريًا لخلية الوحدة (Unit Cell) أي إنها لا تعيد ترتيب نفسها وفق نظام دوري وبالأبعاد الثلاثة بحيث تمتلك ترتيب المدى القصير (Short-range order)، وتعتبر هذه الحالة غير مستقرة ثرموديناميكيا، إذ تتبلور هذه المواد عند زوال اسباب تكوينها او نتيجة فقد الطاقة الزائدة التي تمتلكها وعودة ذرات المادة الى حالة الاسترخاء والطاقة الصغرى [72]. إن الطريقة التي تحضر بها المواد والكيفية في تكوينها هو سبب وجود المواد الصلبة بصورتين المتبلورة وغير المتبلورة، فعندما تتاح الفرصة الكافية للذرات لكي ترتب نفسها بصورة منتظمة وتكون ذات طاقة أقل ما يمكن في هذه الحالة تنتج عنها مادة متبلورة، أما عندما لا تتاح الفرصة الكافية للذرات لترتيب نفسها بصورة منتظمة فأنها تتجمع بصورة عشوائية وفي هذه الحالة تكون طاقتها اكبر من حالة الذرات المتجمعة بإنتظام وينتج عنها مادة غير متبلورة عشوائية (Amorphous) والشكل (2-2) يوضح التركيب البلوري لانواع المواد [70].



الشكل (2-2): تركيب المواد الصلبة حسب ترتيب ذراتها

(a) احادية التبلور، (b) متعدد التبلور، (c) عشوائية [70].

(2-4) مركبات اشباه الموصلات Semiconductors Compounds

في بدايات القرن التاسع عشر بدأت دراسة المواد شبه الموصلة وذلك لمعرفة خصائصها الفيزيائية والكيميائية والاستفادة منها في التطبيقات العملية، وكما معروف أَن أشباه الموصلات أَما أنْ تتكون من عنصر واحد كالسليكون او الجرمانيوم او تكون على شكل مركبات مؤلفة من عنصرين او اكثر كأوكسيد الزنك او كبريتيد الكاديميوم [73].

(2-5) العيوب الذاتية والخصائص الالكترونية لمركب (CZTS)

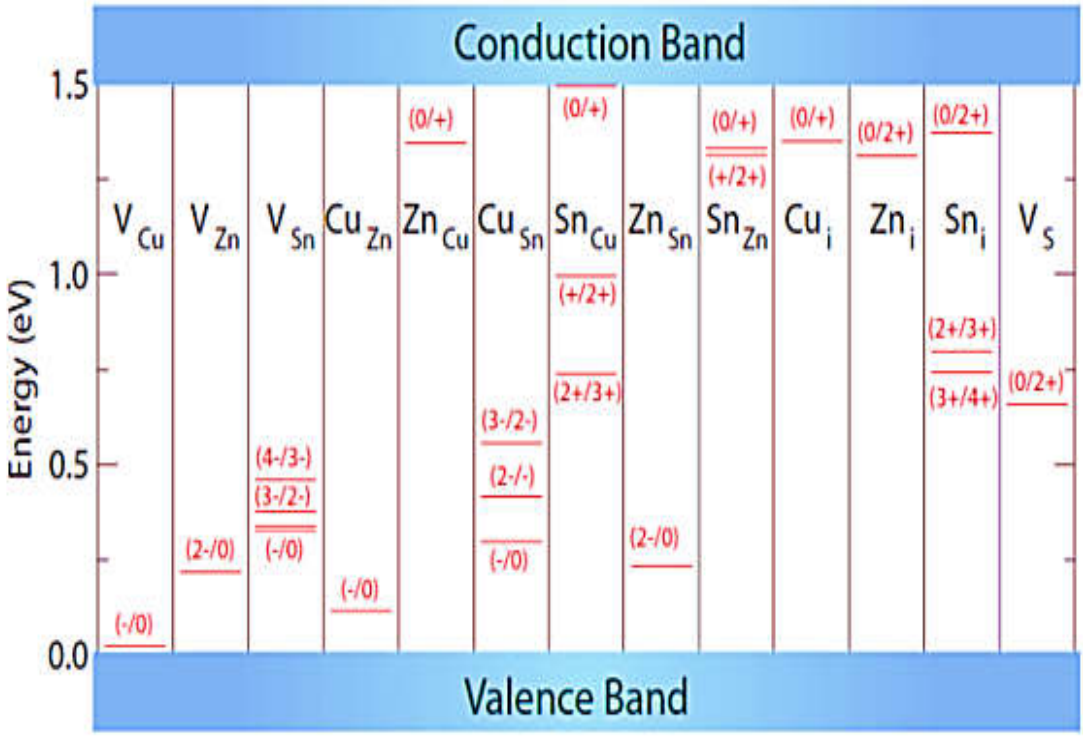
Intrinsic defects and electronic properties of (CZTS)

يمكن ان يحتوي مركب (CZTS) انواعاً عدة من العيوب النقطية وهي:-

- الفراغات (V_{Cu}, V_{Zn}, V_{Sn}, V_S).
- العيوب البينية (Cu_i , Zn_i , Sn_i).
- الذرات الاستبدالية (Cu_{Zn}, Zn_{Cu}, Cu_{Sn}, Sn_{Cu}, Zn_{Sn}, Sn_{Zn}).

يمكن لهذه العيوب ان تشغل مستويات ضمن فجوة الطاقة تكون إما سطحية او عميقة فتظهر سلوكا مانحا او قابلا وبالتالي يكون لها تأثير على الخصائص الالكترونية للمواد المضافة. يظهر مركب CZTS توصيلية من النوع (p), اذ ينسب هذا السلوك إلى وجود عيوب قابلة ذاتية ذات طاقة تكوين منخفضة، كما في الشكل (2-3). اذ ينتج عن فراغات النحاس (V_{Cu}) مستويات سطحية قابلة تقع فوق حزمة التكافؤ بينما ينتج (Cu_{Zn}) مستوى طاقة اعلى مقداره (0.12eV). تظهر انواع اخرى من العيوب فضلاً عن (Cu_{Zn}) التي تكون طاقة تشكيلها منخفضة نسبياً لمركب CZTS ذو تركيز النحاس المنخفض Cu-Poor وهو عادةً المستخدم في تطبيق الخلايا الشمسية و هذه العيوب تلعب دورا مهما في كفاءة المواد عند استخدامها كطبقة امتصاص ونذكرها بالترتيب حسب زيادة طاقة تشكيلها (V_{Cu}, Zn_{Sn}, V_{Zn}, Cu_{Sn}). تساهم النتائج النظرية

في فهم خصائص الالكترونية لمركب CZTS وعلاقتها بالعيوب الذاتية اذ تؤدي العيوب الذاتية دورا مهماً في أداء شبه الموصل كطبقة إمتصاص وإن المستويات العميقة تولد مراكز لإعادة اتحاد (الكترون – فجوة)، لذلك تعد غير مناسبة لتطبيقات الخلايا الفوتوفولطائية (pv)، اذ اوضحت الدراسات إن عيب Cu_{Sn}^{-3} القابل مع طاقة قريبة من الفجوة المتوسطة (midgap) وطاقة تكوين منخفضة لذلك من المتوقع أن يكون أكثر مراكز إعادة اتحاد (الكترون – فجوة) نشاطا في مركب CZTS. أظهرت الدراسات الحديثة أيضًا إن هنالك عيوب عندما تجتمع معاً تكون متلفة لإداء الخلايا الفوتوفولطائية مثل $[Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$ الذي يظهر طاقة تكوين منخفضًا نسبيًا وإنتاج مستوى مانح عميق. وفقًا لهذه التوقعات، سيكون من المرغوب فيه استخدام تركيبة فقيرة بالنحاس Cu-Poor وغنية بالخارصين Zn-rich لقمع تكوين هذه العيوب الضارة وهذا يفسر أيضًا سبب وجود أفضل الخلايا الشمسية التي تم إنتاجها تاريخيًا باستخدام CZTS [74].

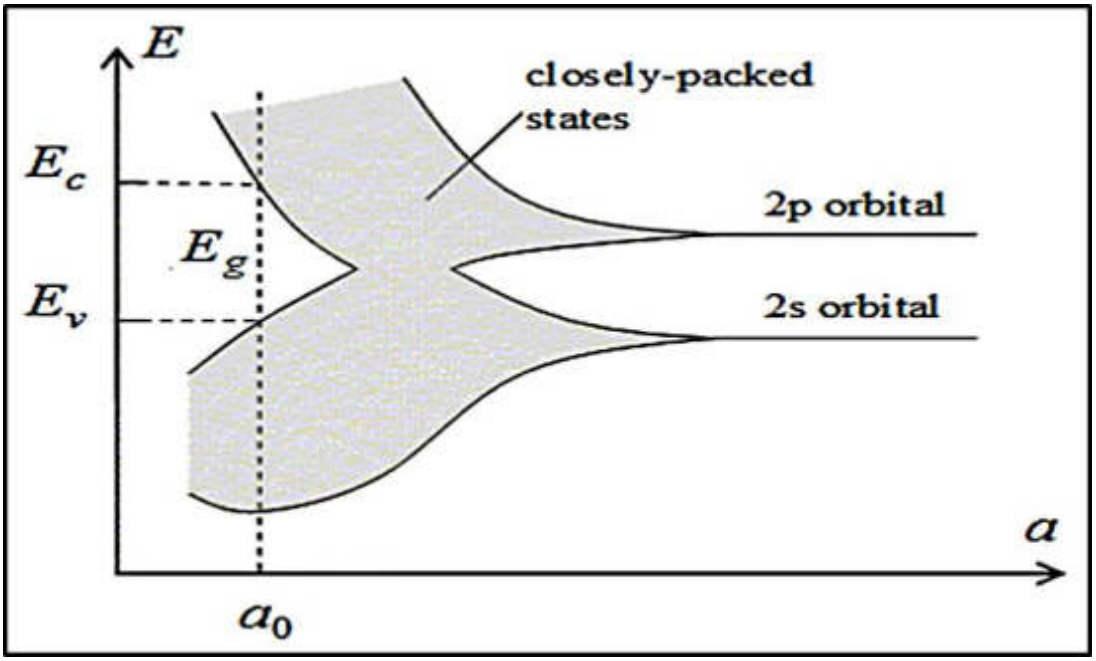


الشكل (3-2): المستويات الايونية للعيوب الذاتية في فجوة الطاقة للمركب CZTS [74].

(2-6) نظرية حزم الطاقة في المواد الصلبة

Energy Band Theory in Solid Materials

يمكن تفسير بنية حزم الطاقة باستخدام مفاهيم الميكانيك الكمي، إذ افترض وجود ذرات مرتبة بصورة دورية منتظمة وإن كل ذره تمتلك اكثر من الكترون. ان الالكترونات الموجودة في الذرات لا تتفاعل عندما تكون الذرات بعيدة عن بعضها وتشغل مستويات طاقة منفصلة، اما عند اقتراب الذرات فان الالكترونات الأبعد تتفاعل اولاً لهذا ينشطر مستوى الطاقة المنفصل الى حزمة من الطاقات المسموحة، وكلما استمرت الذرات بالإقتراب من بعضها تبدأ الالكترونات المتجاورة بالتفاعل وتنشطر الى حزمة من الطاقات المسموحة وعندما تصبح الذرات قريبة من بعضها بصورة كافية تبدأ الالكترونات الاعمق بالتفاعل إلى أن يتم إنشطار مستوي الطاقة مكونة حزمة من الطاقات المسموحة تشغلها الالكترونات يفصل بينها حزم من الطاقات الممنوعة عندما تصل الذرات الى مسافة الاتزان الذري. إن هذا الانشطار لحزمة الطاقة وتكوين حزم مسموحة وممنوعة يعرف بنظرية حزم الطاقة [67]. يوضح الشكل (2-4) تكون حزم الطاقة في المواد الصلبة [75].



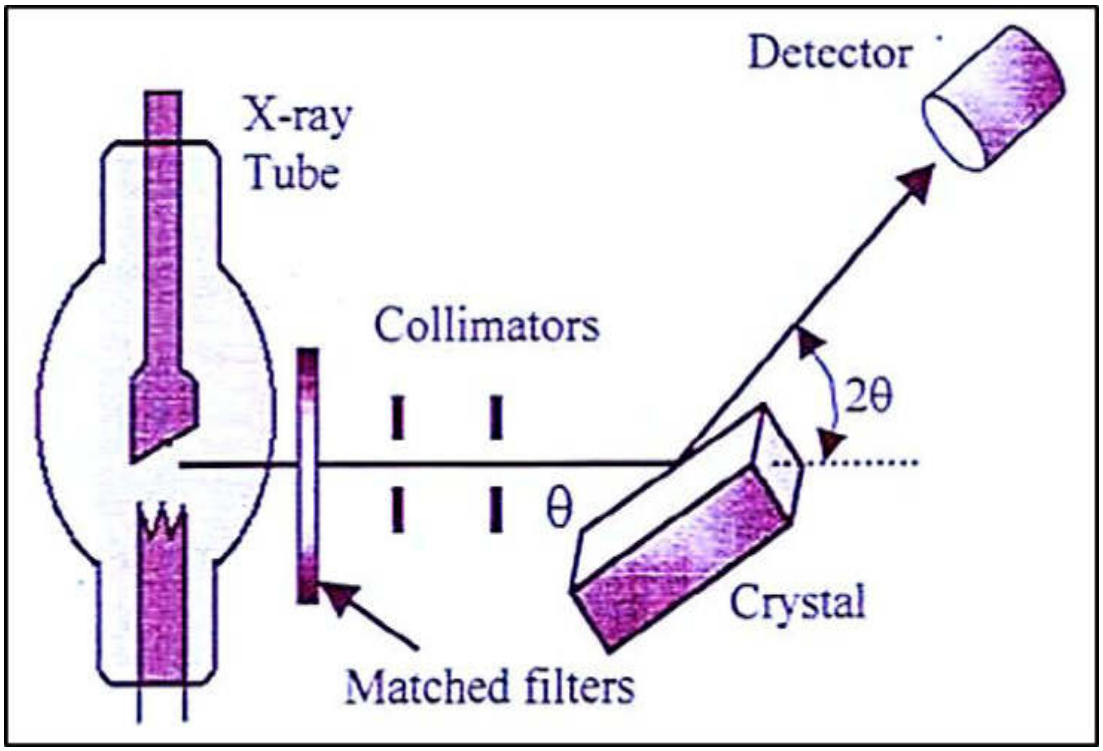
الشكل (2-4): تكون حزم الطاقة في المواد الصلبة [75].

(2-7) الخصائص التركيبية Structural Properties

(2-7-1) حيود الاشعة السينية X-Ray Diffraction (XRD)

واحدة من أكثر الطرائق المعروفة لدراسة بنية المواد وتحديد صفة التبلور او العشوائية هي تقنية حيود الاشعة السينية، إذ يعتمد الحيود على كل من التركيب البلوري والطول الموجي للأشعة المستعملة ومن شروط اختيار الأشعة ان يكون طولها الموجي مساويًا أو مقاربًا لثابت الشبيكة. إن الأشعة السينية هي موجات كهرومغناطيسية ذات طول موجي محدد يتراوح بين (0.1-10 Å).وهي تقنية شائعة الاستخدام لتحديد طور التبلور، إلا إنها تكون غير كافية بالنسبة للمركبات الرباعية مثل (CZTS) وذلك يعود إلى عدم تحسسها لترتيب الأيون الموجب المعدني في مركبات (I-II-IV-VI)، وبالتالي مواجهة صعوبة في التمييز بين المركب والاطوار الثانوية المرافقة له. إن عينات مركب CZTS ممكن ان تحتوي على اطوار ثانوية مرافقة وإن أكثرها شيوعًا تلك التي تنتج من تبادل المواقع بين ذرات الزنك والنحاس وهذا بدوره يعود الى تساوي الذرات للخارصين والنحاس في مركب CZTS الكترونيا (Isoelectronic) [76]. إذ أصبح من الصعوبة تشخيص عدم الانتظام باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية (XRD)، لذلك يتم اللجوء الى تقنيات مكملة لتقنية حيود الاشعة السينية (XRD) وهما الحيود النيتروني و تشتت طيف رامان. يكون التشتت النيوتروني غير شائع بسبب كلفة التقنية المصاحبة له، إذ يتوجب فحص الحيود في الفراغ فضلاً عن بعض المحددات الاخرى. إن الفرق بين تقنية حيود الاشعة السينية (XRD) والتشتت النيوتروني في تحديد بنية المادة البلورية يعود الى إن الاشعة السينية تتفاعل مع الكترونات المادة وبالأخص الكترونات التكافؤ والشدة الناتجة منها واطئة جداً وربما تكون غير محسوسة بينما في التشتت النيوتروني تتفاعل النيوترونات مع نواة المادة والشدة الناتجة عنها كبيرة ويمكن تمييزها بسهولة. لذلك يتم اللجوء إلى تقنية طيف رامان كتقنية مكملة لحيود الاشعة السينية (XRD) لأنها غير مكلفة ولا تؤثر سلبا على العينات تحت الفحص (nondestructive) [77].

حينما يتم تسليط الاشعة السينية ذات الطول الموجي الاحادي لمدى معين من الزوايا على مادة معينة تظهر قمم نتيجة لانعكاسات براك على السطوح البلورية المتوازية، ويوضح الشكل (5-2) مخططاً للتشخيص بالأشعة السينية [78].



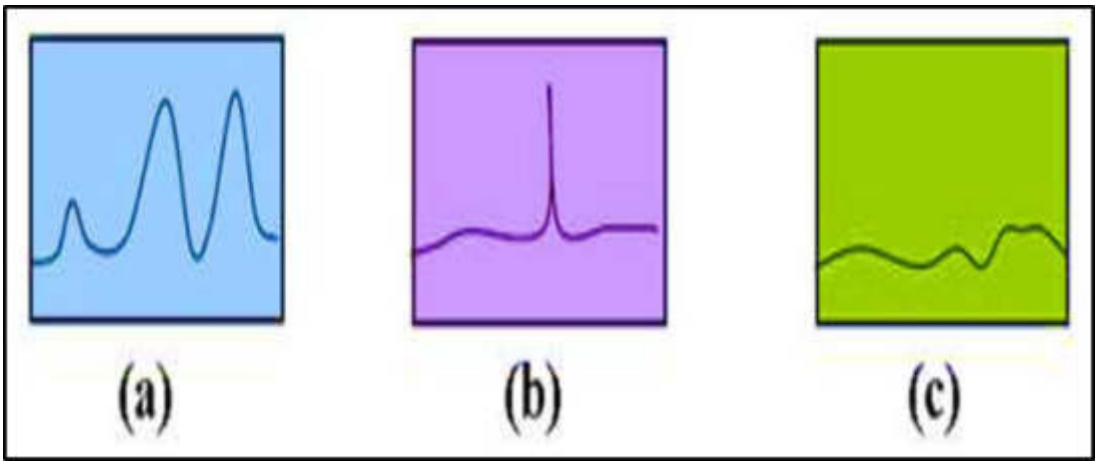
الشكل (5-2): التشخيص بالأشعة السينية [78].

كما ذكرنا سابقا ان تقنية الحيود للأشعة السينية (XRD) تصف سمة التبلور او العشوائية للمواد كالاتي:-

1- يظهر حيود الاشعة السينية (XRD) قممًا متنوعة بزوايا مختلفة للمواد متعددة التبلور، كما في الشكل (6-2 a) [70].

2- يظهر حيود الاشعة السينية (XRD) إنعكاسات حادة (قمة حادة واحدة) في المواد احادية التبلور، كما في الشكل (6-2 b) [78].

3- يظهر حيود الاشعة السينية (XRD) عدد من القمم الواسعة في المواد عشوائية التبلور، إذ لا يظهر الانعكاس الخاص بتبلور واحد، كما مبين بالشكل (6-2 c) [70].



يبين الشكل (2-6) انماط حيود الاشعة السينية (XRD) [70].

a: متعددة التبلور b: احادية التبلور c: عشوائية.

(2-7-2) قانون براغ Bragg's Law

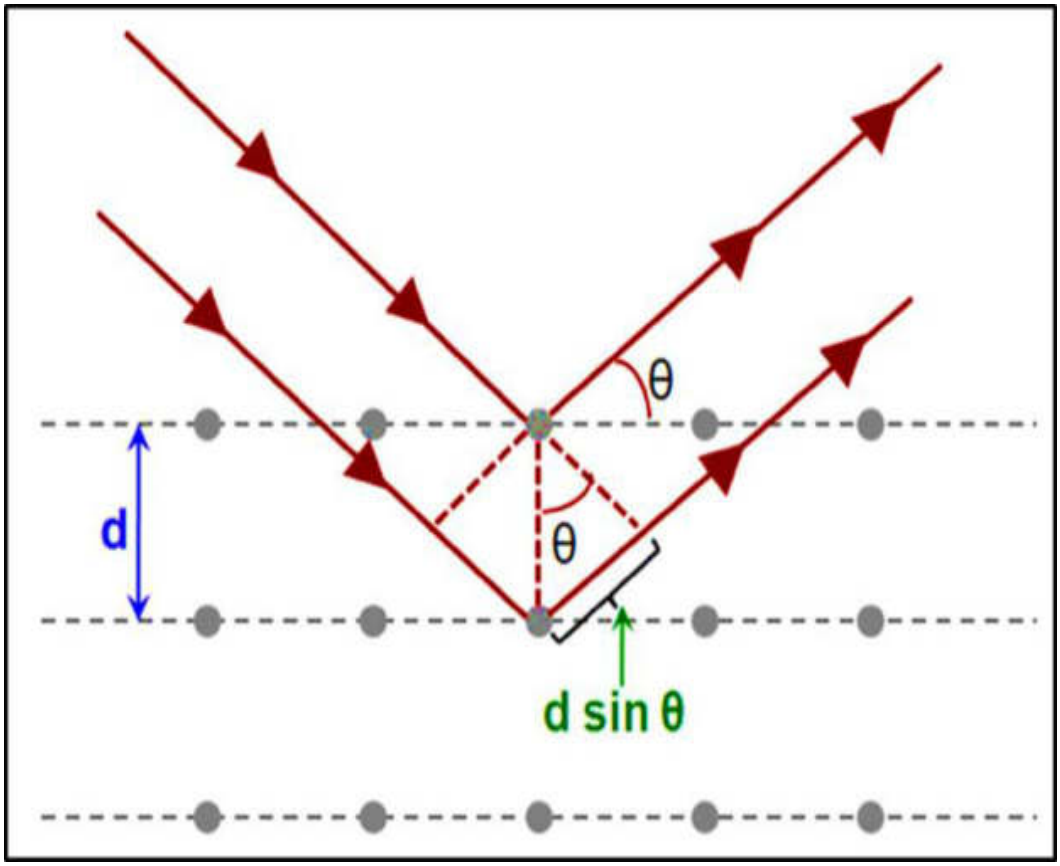
تكون الذرات او الجزيئات متباعدة بإنتظام داخل الشبيكة البلورية وتتأثر بسقوط الاشعة عليها، إذ تعاني الأشعة الساقطة إنحرافاً او حيوداً عن مسارها بسبب تفاعلها مع المادة ، فعند فقد الفوتون او الجسيم المتشتت بعضًا من طاقتهِ الحركية يدعى بالتشتت غير المرن وعند عدم حصول تغيير في الطاقة عندها يدعى بالتشتت المرن [78]. تمكن العالم براغ من إستنتاج قانونه المبني على أساس أنَّ فرق المسار للأشعة الساقطة والمنعكسة مساوي لطول موجة واحدة أو عدد كامل من الأطوال الموجية وإن شرط حدوث انعكاس براغ هو تحقق المتباينة $(\lambda \leq 2d)$، ويتمثل قانون براغ بالمعادلة الاتية [79]:

$$n\lambda = 2d_{h\kappa\ell} \sin\theta \quad \text{.....} \quad (2\text{-}1)$$

n : عدد صحيح يمثل مرتبة الحيود. $d_{h\kappa\ell}$: المسافة البينية للمستويات.

θ : زاوية براغ للحيود (degree). λ: الطول الموجي للأشعة الساقطة (nm).

والشكل (2-7) يبين مخططًا بسيطًا للتركيب البلوري يمثل نمط حيود الأشعة السينية عند سقوطها على سطح البلورة.



الشكل (7−2):الحيود في المستويات البلورية [80].

(2-8) المعلمات التركيبية Structure Parameters

(2-8-1) ثوابت الشبيكة Lattice Constants

يتم حساب ثوابت الشبيكة $(a_\circ, c_\circ)$ بالنسبة للتركيب البلوري الرباعي القائم (Tetragonal) الذي يكون فيه $(a_\circ = b_\circ,\ a_\circ \neq c_\circ)$ باستخدام المعادلة الآتية [78]:

$$1/d_{hkl}^2 = \frac{h^2+k^2}{a_\circ^2} + \frac{\ell^2}{c_\circ^2} \quad \text{(2-2)}$$

إذ إن: (hkl) معاملات ميلر.

(2-8-2) حجم البلوريات Crystallite Size (D)

يمكن حساب حجم البلوريات باستخدام طريقة شيرر (Scherrer's method) [81].

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

إذ ان:

D :- الحجم البلوريات (nm).

K :- عامل الشكل (Shape Factor) وتقع قيمته ضمن المدى (1 – 0.9) ويعتمد على شكل الحبيبات.

λ :- الطول الموجي للأشعة السينية (CuKα) الساقطة على الهدف وقيمته تساوي (1.54056 Å).

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

θ :- زاوية حيود براك.

(2-8-3) عامل التشكيل Texture Coefficient (T_C)

إن مصطلح عامل التشكيل يستخدم لوصف الاتجاه السائد لمستوى البلورة (hkℓ) في الأغشية الرقيقة المتعددة التبلور من خلال المعادل الآتية

$$T_C = \frac{I_{(h\kappa\ell)}/I_{\circ(h\kappa\ell)}}{N^{-1}\sum_N I_{(h\kappa\ell)}/I_{\circ(h\kappa\ell)}} \quad (2\text{-}4)$$

T_C: عامل التشكيل.

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

$I_{(h\kappa\ell)}$: الشدة النسبية المقاسة للمستوي (hkℓ).

$I_{\circ(h\kappa\ell)}$: الشدة القياسية للمستوي (hkℓ) المأخوذة من البطاقة (ICDD) .

اذا كانت قيمة (T_C>1) فإن المادة احادية التبلور ويكون النمو البلوري للمستويات ضمن هذا الاتجاه، أما اذا كانت قيمة (T_C<1) فإن المادة متعددة التبلور وباتجاهات غير موحدة، أما اذا كانت قيمة (T_C=1) فإن المادة ذات تركيب عشوائي [82].

(2-8-4) كثافة الأَنخلاعات (δ) وعدد البلوريات لوحدة المساحة ($N_\circ$)

Dislocation Density (δ) and Number of Crystallites Per Unite Area ($N_\circ$)

تعرف كثافة الانخلاعات بعدد خطوط الانخلاعات التي تقطع وحدة المساحة في تلك البلورة، وهي تمثل النسبة بين الطول الكلي لجميع خطوط الانخلاع وحجم البلورة ويمكن حسابها من خلال العلاقة الآتية [82]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad \text{.....} \quad (2\text{-}5)$$

ولحساب عدد البلوريات لوحدة المساحة ($N_\circ$) نستخدم العلاقة الآتية[82]:

$$N_\circ = \frac{t}{D^3} \quad \text{.....} \quad (2\text{-}6)$$

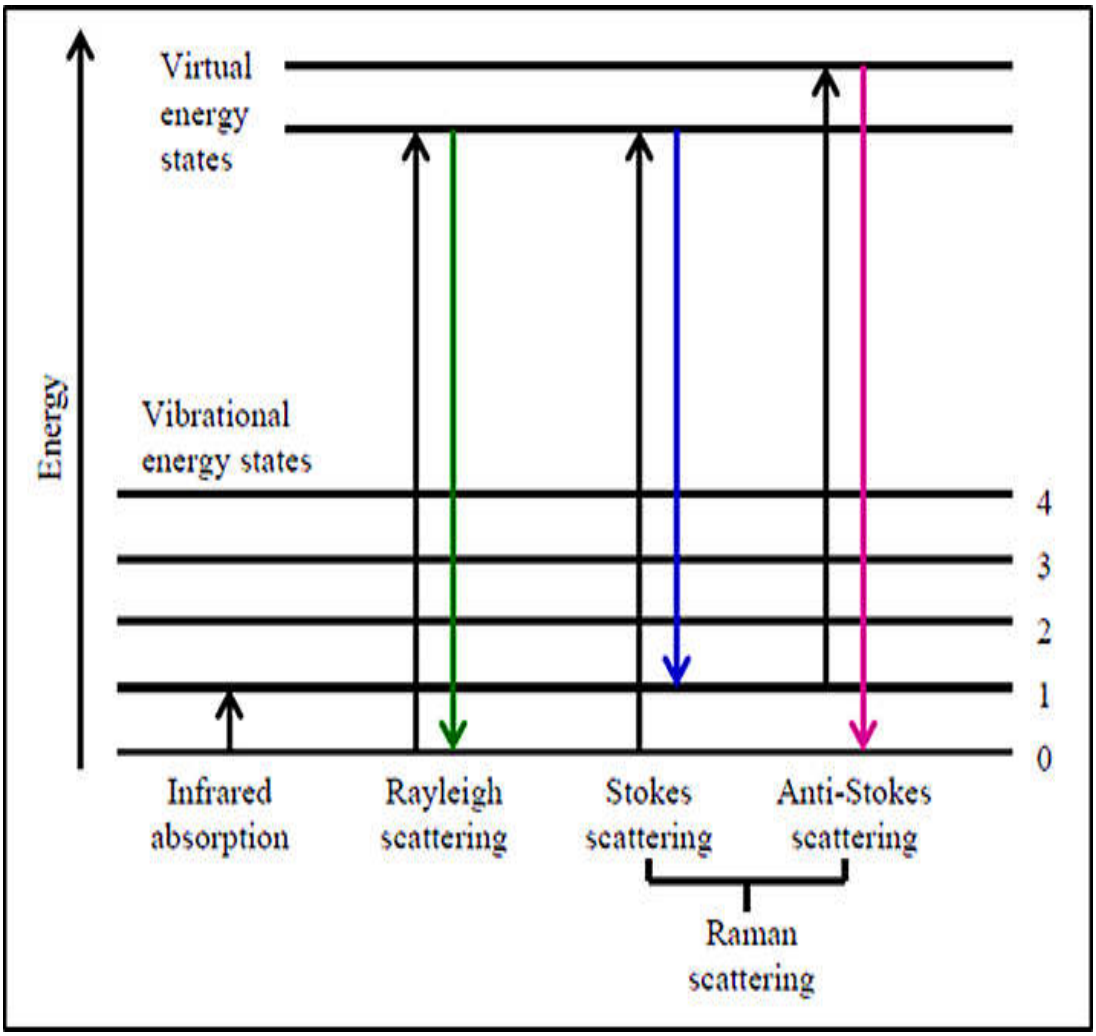
اذ ان

t : تمثل سمك الغشاء.

(2-9) مطياف رامان Raman Spectroscopy

هو أحد أهم التقنيات التي تعطي معلومات تمكننا من معرفة طور المادة كأن تكون غير بلورية او بلورية (احادية التبلور، متعددة التبلور) وهي تقنية غير إتلافية. ويعود سبب تسميتها نسبة الى عالم الفيزياء الهندي تشاندراسيخارا ڤنيكاتا رامان (Venkata Raman Chandrasckhra) مكتشف احدى ظواهر تبعثر الضوء. يستخدم مطياف رامان للكشف عن الانماط الاهتزازية و الدورانية وغيرها من الترددات الواطئة في النظام، وذلك عن طريق سقوط شعاع ضوئي ذو طول موجي احادي يتضمن طيف تردد المادة المراد دراستها إضافة الى تردد الضوء الذي تم الاشعاع به والغرض من ذلك هو تحفيز الجزيء على الاهتزاز او الدوران بمعنى تغيير قابلية الاستقطاب للجزيئات، إذ تظهر الاهتزازات المتناظرة تمامًا أقوى الخطوط في طيف رامان وذلك بسبب حركة ذرات الكبريت وحدها، اذ تقسم الاهتزازات المتناظرة كليا الى قسمين من الانماط اللحظية لذرات الكبريت حول ايونات المعادن الثنائية التكافؤ او الرباعية التكافؤ. عند سقوط حزمة ضوء على مادة فإن (99.9 %) منه يستطار استطارة مرنة باتجاهات عشوائية تسمى باستطارة رايلي (Rayleigh Scattering)، اذ يكون فيها تردد حزمة الضوء الساقط مساويا لتردد حزمة الضوء المستطارة أما الجزء الصغير المتبقي فأنه يستطار استطارة غير مرنة تسمى استطارة رامان. توجد استطارة رامان على نوعين هما: استطارة ستوكس (Stokes Scattering) التي يعاني فيها الفوتون فقد في طاقته واستطارة ضديد ستوكس (AntiStokes Scattering) وفيها يكتسب الفوتون طاقة من جزيء المادة المتفاعلة مع الضوء. والشكل (2-8) يوضح مخطط الانتقالات الالكترونية المتمثلة بـ (استطارة رايلي ورامان وإنتاج خطوط ستوكس وضديد ستوكس). تكون العلاقة في طيف رامان بين شدة رامان (الفوتونات/ ثانية) وازاحة رامان مقلوب السنتيمتر (cm^{-1})، اذ إن كل قمة في الطيف تقابلها ازاحة رامان (Raman shift) الناتجة من طاقة الضوء الساقط ويكون موقع القمم للاستطارة غير المرنة

(ستوكس وضديد ستوكس) حول قمم استطارة رايلي المرنة ولكن بشدة مختلفة وذلك لان إزاحات رامان تكون بقيم موجبة وسالبة، ان استطارة رايلي تنتج من الانتقالات التي تبدأ وتنتهي عند المستوى نفسه من الطاقة التذبذبية، بينما تنتج استطارة ستوكس (Stokes) من الانتقالات التي تبدأ من المستوى التذبذبي الأرضي وتنتهي عند مستوى طاقة تذبذبي أعلى وان استطارة ضديد ستوكس (anti-Stokes) تنتج من الانتقالات من مستوى طاقة أعلى الى مستوى طاقة أقل. ان حدوث انتقالات ستوكس تكون أكثر احتمالاً من حدوث انتقالات ضديد ستوكس، وذلك لأن معظم الذبذبات الجزيئية عند درجة حرارة الغرفة تكون عند الحالة الارضية ونتيجة لذلك تكون استطارة ستوكس اقوى بكثير من استطارة ضديد ستوكس [83-88].



الشكل (2-8): استطارة رايلي واستطارة رامان [87].

(2-10) المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال:

Measurements of Field Emission Scanning Electron Microscopy

يقوم المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال (FESEM) بتصوير سطح عينة عن طريق المسح النقطي خلاله باستخدام حزمة عالية الطاقة من الإلكترونات، تتفاعل الإلكترونات مع الذرات في العينة وتنتج إشارات مختلفة تحتوي على معلومات حول تضاريس السطح وتركيبه وخصائص أخرى مثل التوصيل الكهربائي، هناك نوعان من مصادر الانبعاث: الباعث بطريقة التأين الحراري والباعث بطريقة المجال. نوع الباعث هو الفرق الرئيس بين المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) والمجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال (FESEM). يستخدم الباعث بواسطة التأين الحراري تيارا كهربائيا لتسخين الفتيل، وان المادتين الأكثر شيوعًا المستخدمة في صناعة الفتيل هما التنكستن Tungsten (W) وسداسي بوريد اللانثيوم (LaB6) Lanthanum hexaboride. عندما تكون الحرارة كافية للتغلب على دالة الشغل لمادة الفتيل يفلت الكترون المسح من المادة. إن المصادر الحرارية لها سطوع منخفض نسبيًا، تبخر مادة الكاثود والإنجراف الحراري خلال عملية التشغيل جعلت من طريقة انبعاث المجال (Field Emission) إحدى طرق توليد الإلكترونات لتجنب هذه المشاكل والحصول على صور بتفاصيل أكثر دقة. مصدر انبعاث المجال Field Emission Source (FES)، يُسمى أيضًا باعث مجال الكاثود البارد اذ لا يسخن الفتيل. يتم الوصول إلى الانبعاث الالكتروني بوضع الفتيل في مجال متدرج لجهد كهربائي عال. عادة ما يكون المصدر الباعث للمجال عبارة عن سلك من التنكستن. تندمج مصادر الانبعاث Field Emission(FE) بشكل مقبول مع المجاهر الإلكترونية الماسحة (SEM) التي تم دعم تطويرها من خلال التطورات في تقنية الكشف عن الإلكترونات الثانوية، إذ يكون جهد التسارع بين الكاثود والأنود في حدود (0.5-30 Kv)، كما يتطلب الجهاز تفريغا عالياً من الهواء تصل إلى (pa 10^{-6}~) في عمود المجهر[89,90].

(2-11) الخصائص البصرية Optical Properties

عند اسقاط الضوء على مادة ما هناك ثلاث عمليات ربما تحدث بصورة منفردة او مزدوجة عند اصطدام الشعاع الكهرومغناطيسي بسطحها، فالشعاع ربما يمتص (absorbed)، أو ينعكس (reflected) او ينفذ (transmitted). للحصول على معلومات عن نوع الإنتقالات الالكترونية وتركيب حزم الطاقة ووصف الخصائص التي تحدد تفاعل الضوء مع المادة اصبح لدراسة الخصائص البصرية لأشباه الموصلات اهمية كبيرة [91].

(2-11-1) تفاعل الضوء مع شبه الموصل

The Interaction of Light With Semiconductor

عند تسليط ضوء طاقته ($h\upsilon$) على شبه موصل فأنه من الممكن ان تثار الالكترونات وتنتقل من حزمة التكافؤ (V.B.) إلى حزمة التوصيل (C.B.) محدثة توصيلا ضوئيا بشرط أن تكون طاقة الفوتونات الساقطة اكبر او تساوي فجوة الطاقة الممنوعة (E_g)، وفي حال تساوي فجوة الطاقة مع طاقة الاشعة الساقطة فإن ($\upsilon_\circ=E_g/h$) إذ $\upsilon_\circ$ تمثل تردد العتبة، عندما تكون طاقة الفوتون الممتص أكبر من فجوة الطاقة تتم عملية الانتقال ويتبدد فرق الطاقة ($h\upsilon-E_g$) بشكل حرارة، أما في حال كـانت طاقة الفوتون الساقط أقل من فجوة الطاقة فإنه لا يمتص بل ينفذ إلى داخل شبه الموصل [92]. تتناسب نسبة الامتصاص للضوء داخل شبه الموصل طرديًا مع شدة الضوء لطول موجي معين وهذا بدوره يؤدي إلى اضمحلال شدة الضوء أُحادي اللون أُسياً عندما يمر خلال البلورة ويتم التعبير عن ذلك بعلاقة لا مبرت (Lambert Formula) [92].

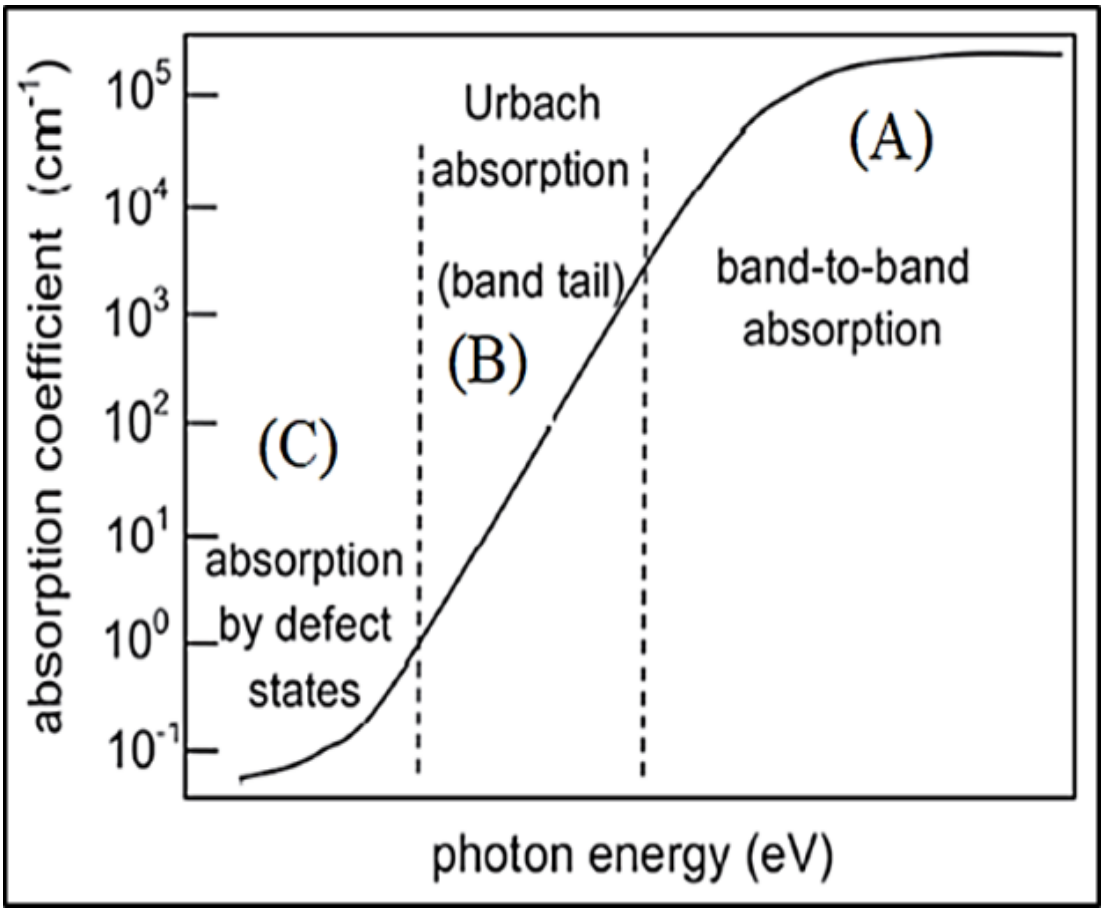
$$I_t = I_\circ e^{-\alpha t} \quad \text{.....} \quad (2\text{-}7)$$

إذ ان (α) :- دالة الطول الموجي للشعاع الساقط ويعرف بمعامل الامتصاص.

($I_\circ$): - شدة الضوء الساقط. (I_t): - شدة الضوء النافذ. (t):- سمك الغشاء (nm).

(2-11-2) حافة الامتصاص الاساسية Fundamental Absorption Edge

إن مقدار الزيادة السريعة الحاصلة بمعدل الامتصاص عندما تكون فجوة الطاقة مساوية تقريباً لطاقة الاشعاع الممتصة تمثل بحافة الامتصاص الأساسية فهي تمثل أقل فرق في الطاقة بين النقطة الأعلى في حزمة التكافؤ والنقطة الأوطأ في حزمة التوصيل في المواد البلورية، وتكون حافة الامتصاص الاساسية حادة (Sharp) في أَشباه الموصلات احادية التبلور أما في أشباه الموصلات متعددة التبلور فتكون حافة الامتصاص أقل حدة [93]. تقسم مناطق الامتصاص التالي ذكرها الى ثلاث مناطق كما يبين الشكل (2-9) إذ يوضح العلاقة بين معامل الامتصاص (α) وطاقة الفوتون ($h\upsilon$) [94].



شكل (2-9): مناطق الامتصاص [94].

(2-11-2-1) منطقة الامتصاص العالي High Absorption Region

تنشأ هذه المنطقة نتيجة حدوث انتقالات بين المستويات الممتدة في حزمة التكافؤ (V.B.) إلى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل (C.B.)، ومن خلالها يمكن التعرف على فجوة الطاقة البصرية الممنوعة، ويعبر عن معامل الامتصاص (α) في هذه المنطقة بالعلاقة الآتية [93]:

$$\alpha h\upsilon = P(h\upsilon - E_g)^r \quad (2\text{-}8)$$

(P) : - ثابت يعتمد على طبيعة المادة. (hυ) : - طاقة الفوتون بوحدات (eV).

(E_g) : - فجوة الطاقة البصرية. (r) : - معامل أُسي يعتمد على طبيعة الانتقالات.

(2-11-2-2) منطقة الامتصاص الأُسي Exponential Absorption Region

تكون قيمة معامل الامتصاص (α) في هذه المنطقة ضمن المدى ($1 < \alpha < 10^4$ cm^{-1}) كما مبين بالشكل (B 2-9)، تحدث الانتقالات الالكترونية في هذه المنطقة ما بين المستويـات الموضعية في قمة حزمة التكافؤ الى المستويـات الممتدة في حزمة التوصيل [95]. وفيها تزداد حافة الامتصاص أُسياً وذلك بسبب حصول زيادة تدريجية في الامتصاص تكون لبضعة الكترون فولت، ويعبر عن معامل الامتصاص (α) في هذه المنطقة باستخدام علاقة اورباخ (Urbach) والمتمثل بالمعادلة الاتية [96]:

$$\alpha = \alpha_\circ e^{h\upsilon/E_u} \quad (2\text{-}9)$$

إذ ان ($\alpha_\circ$) : - ثابت التناسب. (E_u) : - عرض الذيول في المستويات الموضعية لمنطقة الفجوة البصرية (طاقة ذيول اورباخ) وتكون مساوية الى مقلوب الميل الناشئ عن رسم العلاقة البيانية بين (hυ) و(Ln α).

(2-11-2-3) منطقة الامتصاص الواطئ Low Absorption Region

تكون قيمة معامل الامتصاص (α) في هذه المنطقة صغيرة جدا ($\alpha < 1\ cm^{-1}$) و يكون الامتصاص ضعيفًا. تتمثل الانتقالات الالكترونية في هذه المنطقة بين المستويات الموضعية (الذيول) داخل فجوة الطاقة، يبين الشكل (C 2-9) منطقة الامتصاص الواطئ [95].

(2-11-3) النفاذية Transmittance (T)

هي النسبة بين شدة الاشعاع النافذ من الغشاء (I_t) إلى شدة الاشعاع الساقط ($I_\circ$) عليه ويمكن حسابها من العلاقة [97]:

$$T = I_t / I_\circ \qquad (2\text{-}10)$$

(2-11-4) الامتصاصية Absorbance (A)

وهي النسبة بين شدة الأَشعاع الممتص (I_A) من الغشاء الى شدة الإشعاع الساقط على الغشاء ($I_\circ$)، ويمكن حسابها من العلاقة [97]:

$$A = I_A / I_\circ \qquad (2\text{-}11)$$

وإن علاقة النفاذية مع الامتصاصية تمثل بالعلاقة الآتية [92]:

$$T = e^{-2.303\,A} \qquad (2\text{-}12)$$

(2-11-5) الانعكاسية Reflectance (R)

هي النسبة بين شدة الاشعاع المنعكس اثناء سقوط حزمة ضوئية ذات طول موجي معين (λ) على سطح ما إلى شدة الإشعاع الساقط، وترتبط بمعامل الانكسار وفق العلاقة [92]:

$$R = \frac{(n_\circ - 1)^2 + K_\circ^2}{(n_\circ + 1)^2 + K_\circ^2} \quad (2\text{-}13)$$

إذ ان: $n_\circ$ -: معامل الانكسار الحقيقي. $K_\circ$: - معامل الخمود. وعندما تكون الانعكاسية ($K_\circ \cong 0$)

$$R = \frac{(n_\circ - 1)^2}{(n_\circ + 1)^2} \quad (2\text{-}14)$$

وفي حال ($n_\circ = 0$) فان ($R = 1$) وهذا يعني ان شبه الموصل يكون عاكسًا كليًا. وهنالك علاقة تربط الانعكاسية مع الامتصاصية والنفاذية تدعى بقانون حفظ الطاقة [92].

$$R + A + T = 1 \quad (2\text{-}15)$$

(2-11-6) الآنتقالات الالكترونية Electronic Transitions

من خلال دراسة الخصائص البصرية يمكن تمييز نوعين من الانتقالات الإلكترونية [99]:

(2-11-6-1) الانتقالات المباشرة Direct Transitions

هي عملية انتقال الالكترون من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل في فضاء متجه الموجة (K-space) عند النقطة نفسها وبصورة عامودية أي إن ($\Delta K = 0$). عندما يمتص الكترون في حزمة التكافؤ (V.B.) فوتونًا يمتلك طاقة أَكبر أُو تساوي طاقة الفجوة ($h\upsilon \geq E_g$) ينتقل عندها الى حزمة التوصيل (C.B.)، هذا النوع من الانتقالات يحدث دون تغير ملحوظ بالزخم اي انه يخضع لقانون حفظ الطاقة والزخم، تعرف اشباه الموصلات التي تحدث فيها هذه الانتقالات بأشباه الموصلات المباشرة، تكون الانتقالات الالكترونية المباشرة على نوعين [98]:

● الانتقال المباشر المسموح (Direct allowed transition): يحدث هذا النوع من الانتقالات عندما ينتقل الإلكترون بشكل مباشر من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل، كما في الشكل (2-10 a) [98].

● الانتقال المباشر الممنوع (Direct forbidden transition): يحدث ان هذا الانتقال عند حدوث انتقال الإلكترونات التي تكون مواقعها مجاورة لأعلى واوطأ نقطة في حزمتي التكافؤ والتوصيل، كما في الشكل (2-10 b). يمكن حساب فجوة الطاقة للانتقالات المباشرة المسموحة والممنوعة من العلاقة (2-8)، ومن خلال المعادلة المشار إليها يتضح إن قيمة (r) هي التي تحدد نوع الانتقال في شبه الموصل، فعندما تكون قيمة ($r = 1/2$) فان الانتقال يكون مباشراً مسموحاً، اما عندما تكون قيمة ($r = 3/2$) فان الانتقال يكون مباشراً ممنوعاً [95].

(2-11-6-2) الانتقالات غير المباشرة Indirect Transitions

هي عملية انتقال الالكترون من قمة حزمة التكافؤ الى قعر حزمة التوصيل في فضاء متجه الموجة (K-space) عند النقطة نفسها وبصورة غير عامودية و لا يوجد تساوي بين قيمة متجه موجة الالكترون قبل الانتقال وبعد الانتقال اي ان ($\Delta K \neq 0$) لهذا تحدث هذه الانتقالات بمساندة الفونون (Phonon) من أَجل حفظ الزخم الناتج عن تغير متجه الموجة (k) للإلكترون. تعرف اشباه الموصلات التي تحدث فيها هذه الانتقالات بأشباه الموصلات غير المباشرة و تكون الانتقالات الالكترونية غير المباشرة على نوعين [98]:

● الانتقال غير المباشر المسموح (Indirect allowed transitions): تحدث هذه الانتقالات عندما يكون الإنتقال بين أَعلى نقطة في حزمة التكافؤ وَأَوطأ نقطة في حزمة التوصيل، ويرافقه تغير في قيمة متجه الموجة اي ($\Delta k \neq 0$)، كما في الشكل (2-10 c) [95].

- الانتقال غير المباشر الممنوع (Indirect forbidden transitions): تحدث هذه الانتقالات بين الحزم من النقاط المجاورة لأعلى واوطأ نقطة في حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل وبتغير قيمة متجه الموجة ($\Delta K \neq 0$)، كما في الشكل (2-10 d). وتحسب قيمة فجوة الطاقة في هذا النوع من الانتقالات باستخدام العلاقة الاتية [95]:

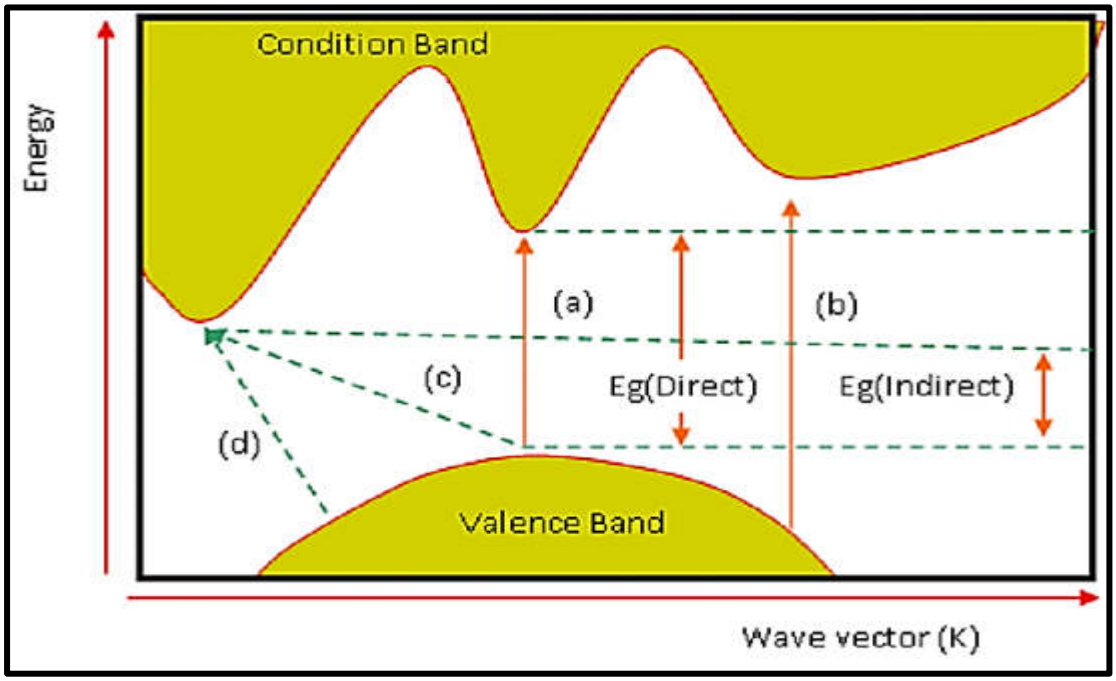
$$\alpha h\upsilon = B_1(h\upsilon - E_g^{opt} \pm E_{ph})^r \quad \text{(2-16)}$$

اذ ان: (E_g^{opt}) :- فجوة الطاقة البصرية للانتقال غير المباشر المسموح بوحدة (eV).

(B_1) :- ثابت يعتمد على نوع المادة.

(E_{Ph}) :- طاقة الفونون بوحدة (eV)، ان الاشارة (- , +): تعني انبعاث وامتصاص فونون على التوالي.

(r) : معامل أُسي يحدد نوع الانتقال، فعندما (r = 2) فإن الانتقال يكون غير مباشر مسموح، أما إذا كان (r = 3) فيعد الانتقال غير مباشر ممنوع.



شكل (2-10): أَنواع الآنتقالات الأَلكترونية [99].

(a): انتقال مباشر مسموح. **(b): انتقال مباشر ممنوع.**

(c): انتقال غير مباشر مسموح. **(d): انتقال غير مباشر ممنوع.**

(2-11-7) الثوابت البصرية Optical Constants

(2-11-7-1) معامل الامتصاص Absorption Coefficient (α)

يُعرف معامل الامتصاص (α) بأنه نسبة النقص في شدة الإشعاع بالنسبة إلى وحدة المسافة داخل الوسط. ان معامل الامتصاص يعتمد على طاقة الفوتونات الساقطة (hν) وعلى خواص شبه الموصل من حيث فجوة الطاقة له (Eg) ونوع الانتقالات الإلكترونية التي تحدث بين حزم طاقاته في حساب معامل الامتصاص للأغشية [100] وَأنَ معامل الامتصاص يقدر بوحدات (cm^{-1}) [101]. في حال كانت طاقة الفوتون الساقط اقل من فجوة الطاقة فان الفوتون ينفذ وتعطى نفاذية الغشاء بالعلاقة الآتية [97]:

$$T = (1-R)^2 e^{-\alpha t} \quad \text{(2-17)}$$

اذ ان: (T) : تمثل النفاذية (R) : تمثل الانعكاسية (t) : يمثل سمك الغشاء.

يمكن كتابة العلاقة (2-9) بالصيغة الآتية:

$$\ln \frac{I_t}{I_\circ} = -\alpha t \quad \text{(2-18)}$$

$$\alpha t = 2.303 \log \frac{I_\circ}{I_t} \quad \text{(2-19)}$$

بما ان المقدار ($\log \frac{I_\circ}{I_t}$) يمثل الامتصاصية (A) يمكننا كتابة المعادلة (2-19) بالصيغة الآتية [102]:

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \quad \text{(2-20)}$$

(2-11-7-2) معامل الانكسار Refractive Index ($n_\circ$)

يعرف معامل الانكسار ($n_\circ$) بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ الى سرعتهُ في الوسط، ويعبر عنه بالعلاقة الآتية [99]:

$$n_\circ = \left[\left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2 - \left(K_\circ^2 + 1\right)\right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \quad \text{.....} (2\text{-}21)$$

ويمثل الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد (N) والذي يعطى بالعلاقة الآتية:

$$N = \sqrt{\varepsilon} \quad \text{.....} (2\text{-}22)$$

اذ ان: (ε): - ثابت العزل المعقد.

(2-11-7-3) معامل الخمود Extinction Coefficient($K_\circ$)

يعرف معامل الخمود على انه الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية التي تدخل المادة، وهو كمية ما تمتصه الكترونات المادة من طاقة الفوتونات الساقطة، إذ تحدد قيمته من خلال تفاعلات الموجة الكهرومغناطيسية مع الوسط، ويمثل الجزء الخيالي من معامل الانكسار المعقد ويحسب من العلاقة الآتية [92]:

$$K_\circ = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad \text{.....} (2\text{-}23)$$

اذ ان: (λ) : - الطول الموجي بوحدات (cm) للأشعة الساقطة.

(2-11-7-4) ثابت العزل البصري Optical Dielectric Constant(ε)

إن قابلية المواد على الاستقطاب يعرف بثابت العزل، إذ يمثل استجابة ذرات المادة للترددات المختلفة وبسلوك معقد، فعندما تكون الترددات البصرية المتمثلة بالموجات الضوئية هي المؤثرة تكون الاستقطابية الالكترونية هي السائدة على الأنواع الأخرى من الاستقطاب وإن ما ينتج من استقطابية لشحنات الوسط بسبب

تفاعلها مع الضوء يوصف عادةً بثابت العزل المعقد للوسط ويرمز له بالرمز (ε) ويعطى بالعلاقة الآتية [103]:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \quad \text{.....(2-24)}$$

إذ (ε): ثابت العزل المعقد. (ε_1): الجزء الحقيقي لثابت العزل. (ε): الجزء الخيالي لثابت العزل.

وبتعويض قيم كل من (ε) و(N) تصبح العلاقة :

$$\varepsilon_1 - i\varepsilon_2 = (n_\circ - iK_\circ)^2 \quad \text{.....(2-25)}$$

ويمكننا كتابة الجزء الحقيقي والجزء الخيالي لثابت العزل بالصورة الآتية:

$$\varepsilon_1 = n_\circ^2 - K_\circ^2 \quad \text{.....(2-26)}$$

$$\varepsilon_2 = 2n_\circ K_\circ \quad \text{.....(2-27)}$$

ويمكن من خلال العلاقتين (2-26) و(2-27) حساب ثابت العزل بجزئيه الحقيقي والخيالي للأغشية الرقيقة المحضرة.

(2-12) الخواص الكهربائية (تأثير هول)

Electrical Properties (Hall Effect)

تختلف الخواص الكهربائية لأشباه الموصلات غير البلورية عنها لأشباه الموصلات البلورية ويعود ذلك لاختلاف عمليات الانتقال الالكتروني لهما، إذ تمتاز المادة العشوائية بوجود ترتيب المدى القصير في تركيبها البلوري الذي بدوره يؤدي إلى نشوء مستويات موضعية او ذيول عند الحافات الحركية لحزمتي التكافؤ والتوصيل بينما تمتاز المواد البلورية بوجود الحبيبات البلورية والتي يكون لحدودها وحجمها تأثير على حركة حاملات الشحنة. تختلف الحدود الحبيبية للمركبات شبه

الموصلة عن العناصر شبه الموصلة من ناحية انتقال حاملات الشحنة سببه تباين حجم الحبيبات، وان التوصيلية الكهربائية لأشباه الموصلات تعتمد بشكل كبير على درجة الحرارة إذ تسلك سلوكًا معاكس لسلوك المواد الموصلة بحيث تقل مقاومتها بارتفاع درجة الحرارة بصورة عامة، لذا فهي تتصف بامتلاكها مقاومة ذات معامل حراري سالب [104]. يعرف تأثير هول بأنه ظاهرة اختلاف توزيع التيار في شريحة معدنية بفعل مجال مغناطيسي، وهي من الظواهر المهمة المستخدمة لمعرفة نوع حاملات الشحنة (الكترونات او فجوات) وتحركيتها وكثافة هذه الحاملات، يعتمد عمل تأثير هول على تسليط مجال مغناطيسي (B_Z) بصورة عامودية على اتجاه سريان التيار الكهربائي (I_x) الذي ينساب داخل شبه موصل، وبسبب قوة لورنتز ينشأ لدى حاملات الشحنة ميل للانحراف جانباً محدثة بذلك فرق جهد عبر شبه الموصل يكون باتجاه عمودي على كل من اتجاه المجال المغناطيسي والتيار ويعرف فرق الجهد المستعرض المتولد بجهد هول (V_H) (Hall Voltage) ويصاحبه مجال كهربائي يعرف بـمجال هول (E_H)، الموضح في الشكل (2-11) ويتم حساب معامل هول من العلاقة الآتية [105]:

$$R_H = \frac{V_H}{I_X} . \frac{t}{B_Z} \quad \text{.....} \quad (2\text{-}28)$$

إذ إنَ:

($\frac{V_H}{I_X}$) :- العلاقة الخطية بَين فولتية هول (V_H) والتيار الخارج (I_X).

(t) :- سمك شبه الموصل.

(B_Z) :- شدة المجال المغناطيسي المسلط.

(R_H) :- معامل هول و تكون أشارتهُ (+) لشبه الموصل نوع (P) و(-) لشبه الموصل نوع (n).

يتم حساب تركيز حاملات الشحنة لمعامل هول من العلاقتين الآتيتين:

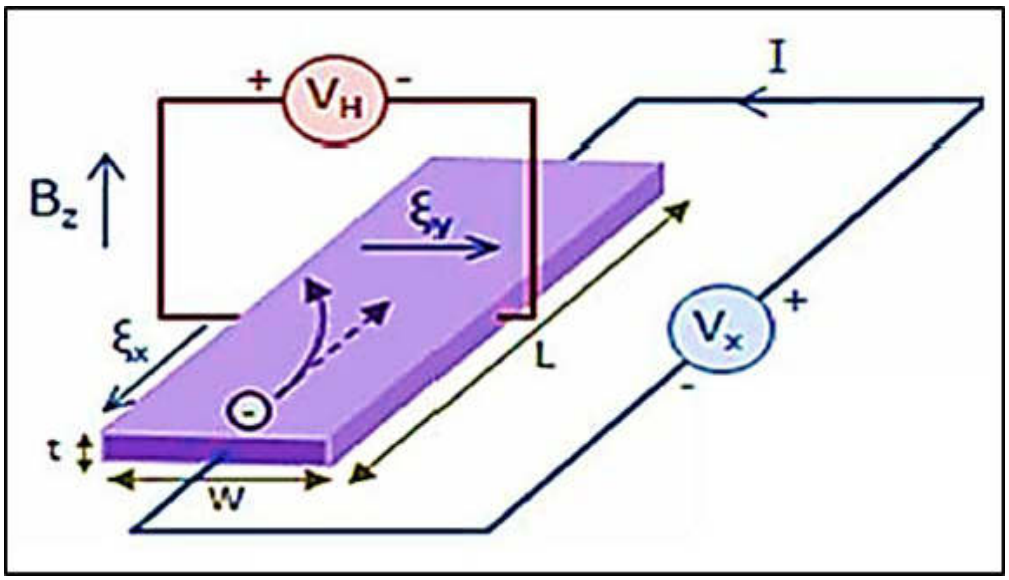
$$n = \frac{-1}{R_H e} \qquad for \qquad n - type \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2\text{-}29)$$

$$P = \frac{1}{R_H e} \qquad for \qquad p - type \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2\text{-}30)$$

(e) :- شحنة الإلكترون مقاسة بوحدات الكولوم (C).

ومن خلال حساب كل من معامل هول وقيم التوصيلية يمكننا يمكن إيجاد تحركية هول (μ_H) (Hall Mobility) باستخدام العلاقة التالية [106]:

$$\mu_H = \frac{\sigma}{n_H e} = \sigma |R_H| \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2\text{-}31)$$



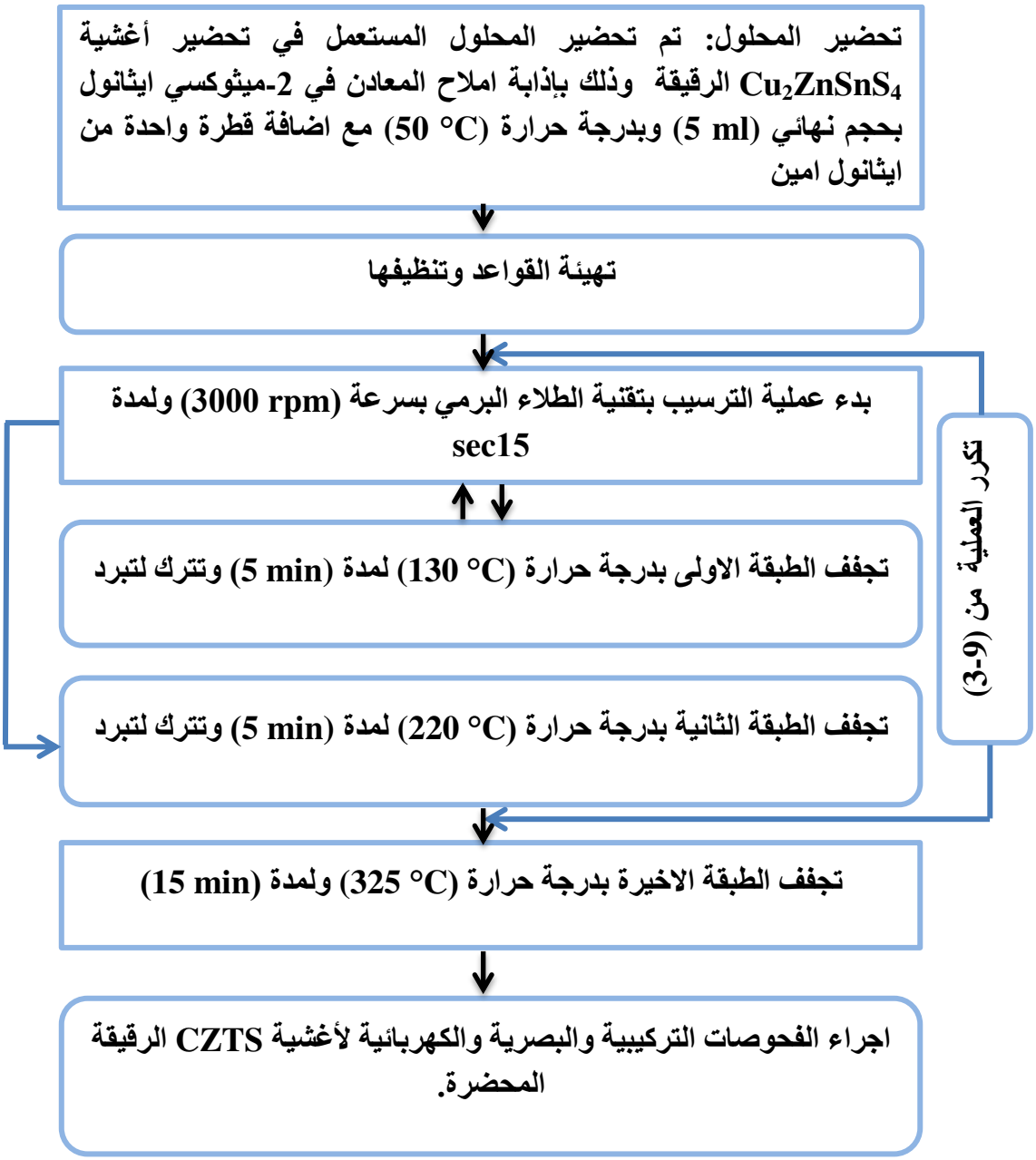
الشكل (2-11): ظاهرة تأثير هول [107].

الفصل الثالث

الجزء العملي

(3-1) المقدمة Introduction

يتضمن هذا الفصل عرضًا دقيقًا وموجزًا لطريقة تحضير أغشية (Cu_2ZnSnS_4) الرقيقة باستعمال تقنية الطلاء البرمي (Spin Coating)، متضمناً وصفًا للمنظومة وتحضير المحاليل وتهيئة القواعد ومن ثم ترسيب الاغشية عليها، وكذلك وصفاً للأجهزة المستخدمة في دراسة الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية للأغشية المحضرة، والشكل (3-1) يبين مخطط لخطوات العمل المتبعة في الجزء العملي.



شكل (3-1) : مخطط لخطوات الجزء العملي المتبعة في هذا البحث.

(3-2) منظومة الطلاء البرمي Spin Coating System

تم إستخدام جهاز الطلاء البرمي بريطاني الصنع مجهز من قبل شركة (Ossila) لترسيب الأغشية في مختبر البحوث قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة ديالى والموضح بالشكل (3-2). إذ يتألف من محرك كهربائي يتصل بقاعدة تدور حول محور ثابت توضع عليها الشريحة المراد ترسيب الغشاء عليها وبقياسات محددة، يتم التحكم بسرعة دوران المحرك الكهربائي والزمن عن طريق لوحة الكترونية تقع على السطح العلوي من الجهاز بحيث يتم تحديد السرعة المطلوبة والزمن المستغرق للدوران، ويمكن اختيار اكثر من سرعة ويتم تحديد الزمن لكل سرعة وفق خطوات تصل الى (100 step) وان اقصى سرعة يصلها المحرك هي (6000 rpm)، وان اساس عمل الجهاز هي قوة الطرد المركزي.

الشكل (3-2): جهاز الطلاء البرمي (Spin Coating).

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

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

تختلف قواعد الترسيب للأغشية الرقيقة باختلاف نوع التطبيق، إذ يمكن ان تشمل المعادن، أشباه الموصلات، البوليمرات، السيراميك، الزجاج بأنواعه. وفي هذا البحث تم استخدام الزجاج الاعتيادي الصيني الصنع (Soda Lime glass) وبأبعاد $(1.5\times2)\ cm^2$ وسُمك (0.1cm) كقواعد لترسيب أغشية CZTS الرقيقة. إن ما يميز هذا النوع من الزجاج هو كلفته المنخفضة وسهولة تقطيعه وتنظيفه ومطابق لجميع المواصفات اللازمة لتصنيع أغشية (Cu_2ZnSnS_4) الرقيقة التي تدخل في تطبيقات الخلية الشمسية. كما يجب اختيار القواعد المستخدمة بعناية والتأكد من خلوها من الخدوش التي قد تحصل اثناء عملية التقطيع والعيوب الصناعية. يتم تنظيف القواعد لتهيئتها لعملية ترسيب الغشاء ضمن مراحل وهي:

- تغمر الشرائح الزجاجية المقطعة بأبعاد $(1.5\times2)\ cm^2$ في دورق زجاجي يحتوي على ماء مقطر ثم يوضع الدورق في حمام الموجات فوق الصوتية (Ultrasonic Bath) المجهز من قبل شركة (Wise Clean) الإنكليزية ولمدة (5min) للتخلص من العوالق الناتجة من تأثير عوامل الجو من ثم اخراجها وتجفيفها ويتم هذا باستخدام ملقط خاص لتحريك الشرائح.
- تغمر الشرائح في دورق زجاجي يحتوي الإيثانول ثم يوضع الدورق في حمام الموجات فوق الصوتية ولمدة (10min) ومن ثم اخراجها وتجفيفها.
- تغمر الشرائح في دورق زجاجي يحتوي الاسيتون ثم يوضع الدورق في حمام الموجات فوق الصوتية ولمدة (10min) ومن ثم اخراجها وتجفيفها.
- تغمر الشرائح في دورق زجاجي يحتوي ماء مقطر ثم يوضع الدورق في حمام الموجات فوق الصوتية للتخلص من بقايا الاسيتون ولمدة (10min) ومن ثم اخراجها وتجفيفها.
- تجفف الشرائح الزجاجية داخل فرن تجفيف وبدرجة حرارة (70°C) ولمدة (15min).

(3-3-2) تحضير المحاليل Preparation of the Solutions

لتحضير محلول أغشية (CZTS) الرقيقة استعملت المواد الآتية:

1. كلوريد النحاس المائي ($CuCl_2.2H_2O$) هو مسحوق اخضر اللون وسريع الذوبان في الماء وذو وزن جزيئي (170.48 g/mol) ونقاوة (99%) والمجهز من شركة (THOMAS BAKER) الهندية.
2. كلوريد الخارصين ($ZnCl_2$) هو مسحوق ابيض اللون ذو قابلية سريعة للذوبان في الماء والوزن الجزيئي له (136.29 g/mol) وبنقاوة (% 98 <) والمجهز من شركة (Romil Pure Chemistry) البريطانية .
3. رباعي كلوريد القصدير($SnCl_4.5H_2O$) هو مسحوق ابيض اللون وزنه الجزيئي (350.58 g/mol) وبنقاوة (97.5%) والمجهز من شركة (BDH) البريطانية.
4. ثايوريا $SC(NH_2)_2$ هي مادة على شكل مسحوق ابيض اللون وبوزن جزيئي (76.12 g/mol) وبنقاوة (99%) من انتاج شركة (CDH) الهندية.
5. 2- ميثوكسي ايثانول (2-methoxy ethanol($CH_3O.CH_2.CH_2OH$)) هو مذيب سائل عديم اللون وزنه الجزيئي (76.10 g/mol) وبنقاوة (99%) منتج من قبل شركة (Chemical Limited Pool-Engeland) BDH .
6. ايثانول امين (C_2H_7NO) Ethanolamine يستخدم كمادة مثبتة وهو سائل شفاف عديم اللون لزج وزنه الجزيئي (61.08 g/mol) وبنقاوة (98.5%) منتج من قبل شركة (HIMEDIA) الهندية.

تم تحضير المحلول المستعمل في تحضير الغشاء (CZTS) بإذابة كل من كلوريد النحاس المائي بتركيز (0.24M) كمصدر لأيونات النحاس و كلوريد الخارصين بتركيز (0.12M) كمصدر لأيونات الخارصين ورباعي كلوريد القصدير بتركيز (0.12M) كمصدر لأيونات القصدير و الثايوريا بتركيز (0.96M) كمصدر لأيونات الكبريت في حجم نهائي مقداره (5 ml) من (2 - ميثوكسي ايثانول).

تم حساب الكتل المطلوب اذابتها لضمان العيارية المطلوبة من خلال العلاقة الآتية [108]:

$$M = (W_t/M_{wt}).(1000/V) \quad (3\text{-}1)$$

إذ ان :

M : التركيز المولاري المحدد (mol/L) .

W_t : الوزن المطلوب إذابته (g).

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

V : حجم المذيب الذي تتم فيه الاذابة (ml).

جدول (3-1): كتل المواد المكونة لأغشية (CZTS).

Thin Film	$Cu_2Cl_2.2H_2O$	$ZnCl_2$	$SnCl_4.5H_2O$	CH_4N_2S
CZTS	0.2045g	0.0816 g	0.21 g	0.3648 g

تم وزن المواد باستخدام ميزان الكتروني (Mettler AE-160) ذي حساسية (10^{-4} g) ومن ثم اذابتها في (5ml) من 2- ميثوكسي ايثانول ويوضع الخليط على خلاط مغناطيسي (Magnetic stirrer) بدرجة حرارة (50 $^{\circ}$C) ولمدة (10 min) بعد ذلك يتم اضافة قطرة واحدة من ايثانول امين احادي للتحكم في قلوية المحلول للحصول على اذابة تامة للمركبات ومحلول رائق بدون ترسبات مع بقاء المحلول على الخلاط المغناطيسي بدرجة الحرارة نفسها ولمدة (5 min). تم قياس الاس الهيدروجيني للمحلول المحضر ووجد انها تساوي (pH=1)، وكان اللون النهائي للمحلول اصفر. يلحظ أنهُ تم مضاعفة تركيز أيونات الكبريت (الثايوريا) لضمان بقاء النسبة اللازمة التي تدخل في تركيب الغشاء النهائي وذلك بسبب فقدان نسبة كبيرة منه بسبب الحرارة اللازمة لنمو الغشاء، ان نسب خلط المواد في المحلول هي (2/1/1/8 لكل من Cu/Zn/Sn/S).

(3-3-3) العوامل المؤثرة في تحضير الأَغشية الرقيقة

Factors Affecting on the Preparation of Thin Films

إن من أهم العوامل المؤثرة التي يجب مراعاتها عند تحضير الاغشية الرقيقة بتقنية الطلاء البرمي هي:

1. توازن الجهاز من حيث الموضع.
2. موقع العينة بالنسبة لمركز الدوران.
3. سرعة الدوران.
4. زمن الدوران.
5. تركيز المحلول.
6. درجة حرارة نمو الغشاء.

(3-3-4) ترسيب الأغشية Thin Films Deposition

توضع القواعد الزجاجية المهيئة للترسيب على قاعدة جهاز الـ Spin Coating مع مراعاة موقعها بالنسبة لمركز دوران الجهاز من أجل الحصول على افضل تجانس للغشاء، لأن اساس عمل جهاز الطلاء البرمي يعتمد على قوة الطرد المركزي والإستمرارية للحركة باتجاه المماس وإن عدم التمركز بالنسبة لمحور الدوران يؤدي إلى تشوه الغشاء وعدم تجانسه. تبدأ عملية الطلاء عن طريق تدفق المحلول بواسطة قطارة السائل الى مركز القاعدة الى أن يغطي السطح بالكامل، ثم بدء التدوير من السكون الى (3000 rpm) لمدة (15 sec) خلال ذلك يتطاير قسم من المحلول بفعل قوى الطرد المركزي ويتبقى جزء منه بفعل قوى التلاصق بين جزيئات المحلول وسطح القاعدة الزجاجية، بعد توقف الجهاز عن الدوران تؤخذ الركيزة الزجاجية وتوضع على مصدر حراري (Hot Plate) بدرجة حرارة مثبته عند ($130^{\circ}C$) لضمان عدم حصول تشوه في الغشاء وتجفيفه عند درجة الحرارة المناسبة وبدء عملية التنوي والنمو للطبقة الأولى من الغشاء الرقيق ولمدة (5 min) بعد ذلك ترفع القاعدة وتترك لتبرد وتكرر العملية بالخطوات نفسها ماعدا المصدر الحراري، إذ ترفع درجة الحرارة بعد ترسيب الطبقة الثانية من الغشاء إلى ($220^{\circ}C$) ولمدة (5 min) أيضًا. تكرر العملية لحين الوصول الى السمك المطلوب للغشاء وبعد الحصول على

السمك المطلوب توضع العينة على مصدر حراري بدرجة حرارة (325˚C) ولمدة (15 min) للتخلص من المواد غير المرغوب فيها والحصول على غشاء (CZTS) الرقيق.

(3-4) قياس سمك الأَغشية الرقيقة Thin Films Thickness Measurement

إن واحداً من أهم العوامل المؤثرة في تحديد الخصائص الفيزيائية هو سمك الغشاء، وتوجد أكثر من طريقة لتحديد سمك الغشاء منها:

- **الطريقة الوزنية (Gravimetric Method)** تتضمن هذه الطريقة تحديد سمك الغشاء عن طريق معادلة حسابية تعتمد على كل من[109]:

الفرق بين كتلة الركيزة الزجاجية قبل وبعد الترسيب، إذ يمثل الفرق كتلة الغشاء (Δm) بوحدة (g)

ومساحة الغشاء (S) بوحدة (cm^2) وكثافة الغشاء (ρ) بوحدات (g/cm^3).

$$t = \frac{\Delta m}{\rho s} \quad \text{.....} \quad (3\text{-}2)$$

إذ ان

t : سُمك الغشاء

تحتوي هذه الطريقة على نسبة من الخطأ في تحديد سمك الغشاء، لذلك يتم التوجه الى طرق أخرى أدق لقياس سُمك الأغشية.

- **تصوير المقطع العرضي (Cross Section)**

هي طريقة مباشرة لقياس سمك الأغشية المحضرة، إذ تتضمن تصوير المقطع العرضي للغشاء Cross Section خلال اجراء فحص (FESEM) وهي الطريقة الأدق والمعتمدة في هذا البحث.

(3-5) القياسات التركيبية Structural Measurements

إستخدمت التقنيات الآتية لمعرفة وتشخيص طبيعة التركيب البلوري وجودة التبلور لأغشية (CZTS) الرقيقة المحضرة.

(3-5-1) تقنية حيود الاشعة السينية ذي الزاوية المنخفضة

Low angel X-Ray Diffraction

تم اعتماد هذه التقنية لتشخيص ودراسة البنية البلورية لأغشية مركب (CZTS) الرقيقة المحضرة بطريقة Sol-Gel Spin Coating، هي إحدى الطرائق المستخدمة للحصول على إشارة أقوى لمادة الغشاء وتجنب الأشارة القوية من القاعدة الزجاجية ويتم ذلك عن طريق اجراء مسح بزاوية سقوط صغيرة جداً ($\theta \approx 1^{\circ}$) [110]. ولحصول الانعكاس الكلي لمادة الغشاء يتم أختيار زاوية ثابته أعلى من الزاوية الحرجة. وقد تم فحص العينات في قسم الفيزياء/ جامعة بونا في الهند. تم استخدام جهاز توليد الأشعة السينية لدراسة انماط الحيود ذي المواصفات التالية:

TYPE: Bruker D8 Advance Machine, Germany

Target : CuKα Line

Wavelength $\lambda = 1.54056$ Å

Speed: 8 deg/min

Sampling Pitch: 0.02 deg

Prcset Time = 0.155

تم استخدام البرنامج (origin pro.8.5) للحسابات التركيبية.

(3-5-2) قياسات مطيافية رامان Raman Spectroscopy Measurements

تم استخدام مطياف رامان نوع (Jobin- yvon Horiba LABRAM800) لتشخيص أغشية (CZTS) والذي يتكون من :

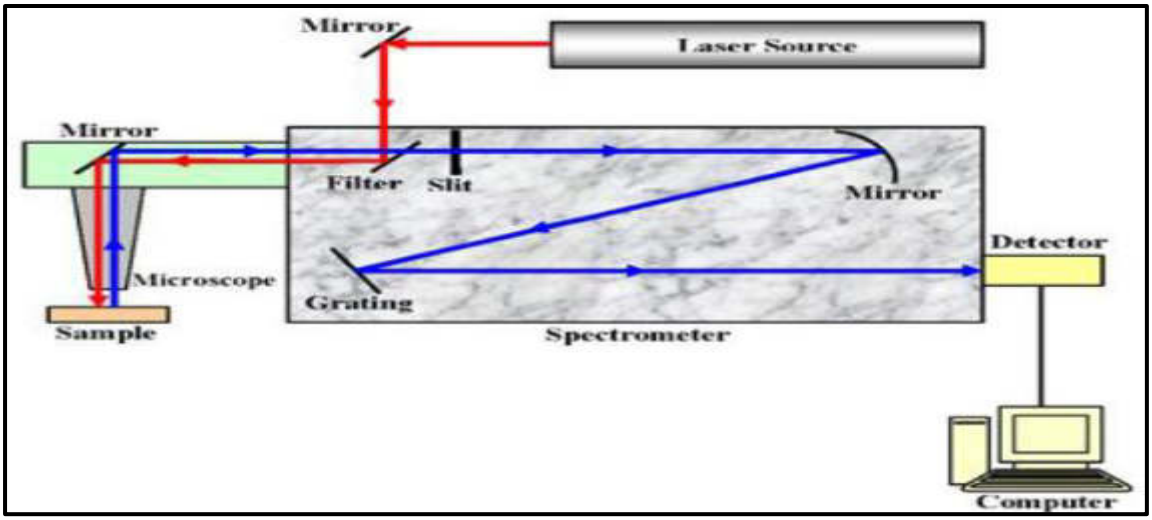
- مصدر لأشعة ليزر (He-Ne) ذو طول موجي (632.81 nm) وقدرة تحليلية ($1\ cm^{-1}$)
- المجموعة البصرية مع المرشح الليزري.
- الكاشف .
- الكمبيوتر.

يبين الشكل (3-3) مخطط توضيحي لمطياف رامان [111].

تصنف البيانات الناتجة من المطياف بجزئين أساسيين:

- الأَعداد الموجية التي يتم عندها آستطارة الأَشعة عن العينة.
- شدة الأَشعة المستطارة.

وتمثل بيانيًا برسم الشدة على المحور (y) الرأسي مشارًا اليها بوحدات (Counts / s) والتردد يتم تحويله إلى إزاحة رامان (Raman Shift) التي تمثل مقياس للفرق بين حزم الطيف الممتصة والطول الموجي للإشعاع المستخدم بواسطة اثارة الليزر ويعبر عنه بمصطلح العدد الموجي مقاسًا بوحدة (cm^{-1}) الذي يرسم على محور (x) الافقي. وقد تم فحص العينات في اتحاد (UGC) للبحث العلمي في مدينة إندرو-الهند.

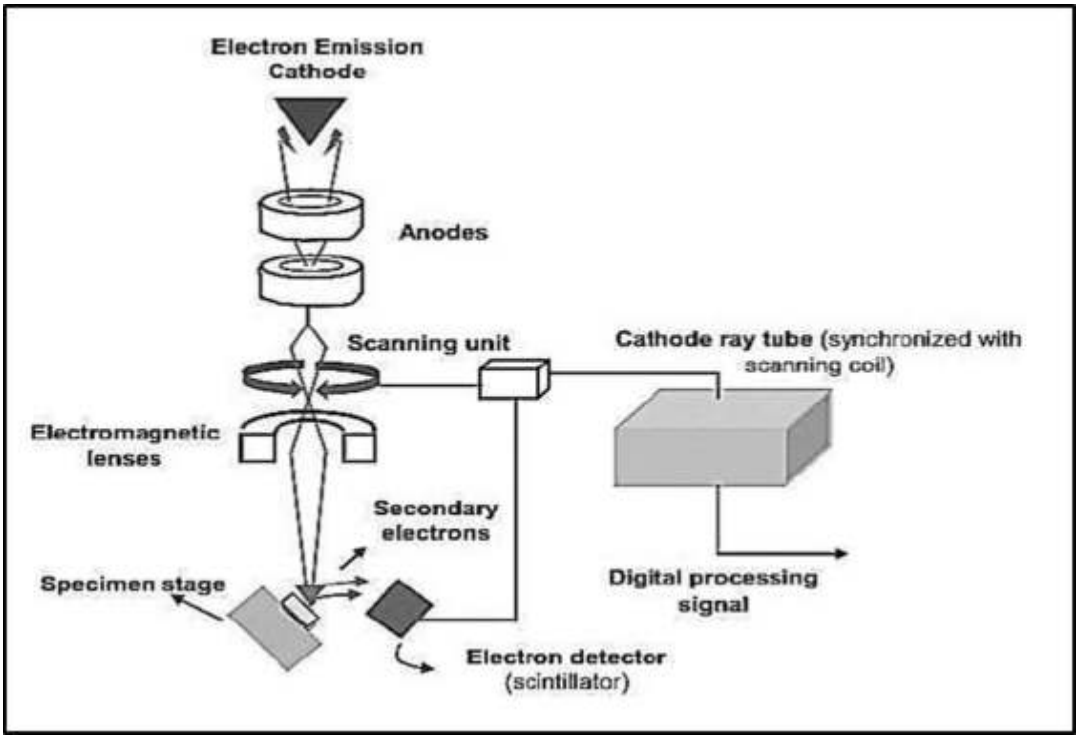


شكل (3-3): مخطط يوضح اجزاء مطياف رامان [111].

(3-5-3) قياسات المجهر الألكتروني الماسح الباعث للمجال

Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) Measurements

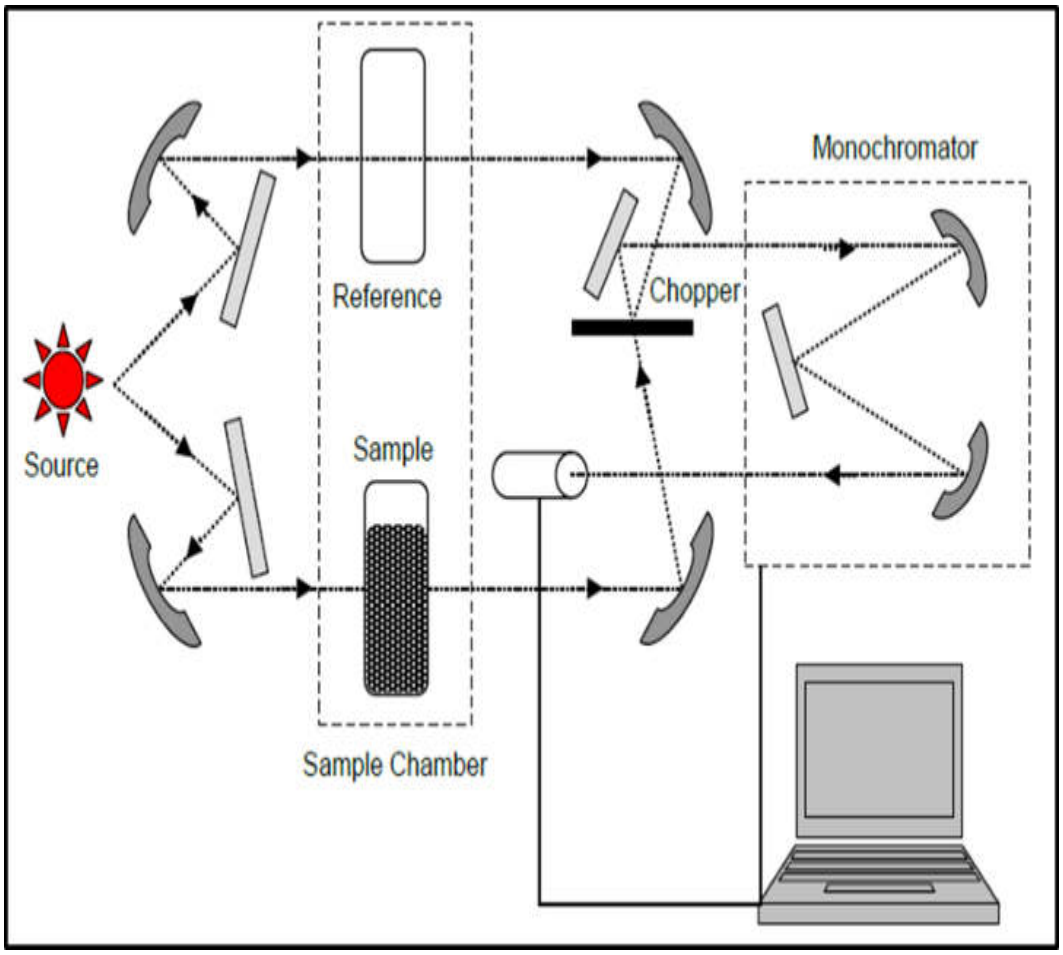
تم اعتماد هذه التقنية لفحص ودراسة التراكيب السطحية لأغشية CZTS الرقيقة المحضرة، إذ يمكن من خلال هذه التقنية معرفة شكل وكثافة الجسيمات إضافة إلى قدرته للكشف عن مواقع العيوب في البنية البلورية، يبين الشكل (3-4) مخطط لأجزاء المجهر الإلكتروني الماسح والباعث لمجال [100,112]. في هذا البحث تم استخدام المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال موديل MIRA3 المصنع من شركة (TESCAN) التشيكية، والذي يقع في معمل الأبحاث المركزي بجامعة مشهد- ايران.



الشكل (3-4): مخطط لأجزاء المجهر الأَلكتروني الماسح الباعث للمجال[100].

(3-6) القياسات البصرية Optical Measurements

لإجراء القياسات البصرية لأغشية (CZTS) الرقيقة المحضرة تم استخدام مطياف (UV-Visible 1800 Spectrophotometer) المجهز من شركة (Shimadzu) اليابانية وبمدى طول موجي يتراوح بين (300-1100 nm)، إذ تم قياس طيفي النفاذية Transmission والامتصاصية Absorption ويبين الشكل (3-5) مخطط توضيحي لاجزاء المطياف [111]، يتم حساب ورسم فجوة الطاقة والثوابت البصرية للأغشية المحضرة عن طريق ادخال البيانات الناتجة الى برنامج (origin pro.8.5). وقد تم فحص العينات في مختبر البحوث لقسم الفيزياء- كلية العلوم- جامعة ديالى.

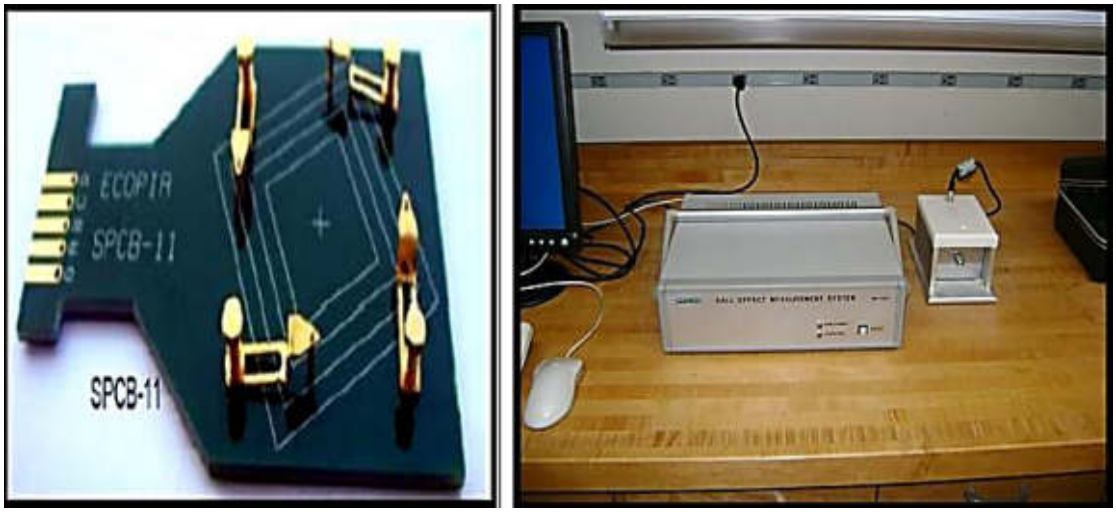


شكل (3-5): مخطط اجزاء المطياف الضوئي [111].

(3-7) القياسات الكهربائية Electrical Measurements

تأثير هول Hall Effect Measuremen

لتحديد كفاءة شبه الموصل تم قياس تأثير هول لأغشية CZTS الرقيقة وذلك عن طريق استخدام جهاز نوع (3000 HMS)، إذ يعمل هذا الجهاز وفق مبدأ وطريقة (Van Der Pauw) ويربط مع حاسبة مزودة ببرنامج خاص يعرض أهم المعلمات للعينة تحت الفحص عند درجة حرارة الغرفة وهي نوع شبه الموصل، تركيز الحاملات و تحركيتها، معامل هول فضلاً عن معلمات أُخرى. أنَّ من أَهم ما يتميز به هذا النوع من الأجهزة هوَ شدة المجال المغناطيسي والأقطاب المصنوعة من الذهب التي تمس أقطاب النموذج المرسبة سابقا والمتكونة من عنصري الأَنديوم بنسبة (95%) والقصدير بنسبة (5%) والتي يستلزم شكلها ان تكون عند زوايا الإنموذج الأربعة لأن القياسات تتطلب أربعة إتصالات أومية على العينة، كما في الشكل (3-6)، وبهذا يمكن الحصول على كافة المعلمات أعلاه بمجرد وضع الانموذج في المكان المخصص له وتحديد بعض الثوابت قبل التشغيل. وقد تم فحص العينات في قسم الفيزياء/ جامعة بونا في الهند.



(b) (a)

شكل (3-6) : a. صورة لجهاز قياس تأثير هول.

b. قاعدة النماذج.

الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

(4-1) المقدمة Introduction

يتضمن هذا الفصل عرض نتائج الفحوصات التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية (CZTS) المرسبة بسماكات مختلفة على قواعد زجاجية بأستخدام محلول الـ (Sol-Gel) بتقنية الطلاء البرمي وتحليلها وفق المبادئ النظرية التي تفسر سلوك هذا النوع من المواد، وذلك لمعرفة تأثير تغير السُمك على الخصائص الفيزيائية لغشاء CZTS المتكون. الجدول (4-1) يبين رموز الأغشية المحضرة للدراسة الحالية.

الجدول (4-1): رموز الاغشية المحضرة للدراسة الحالية.

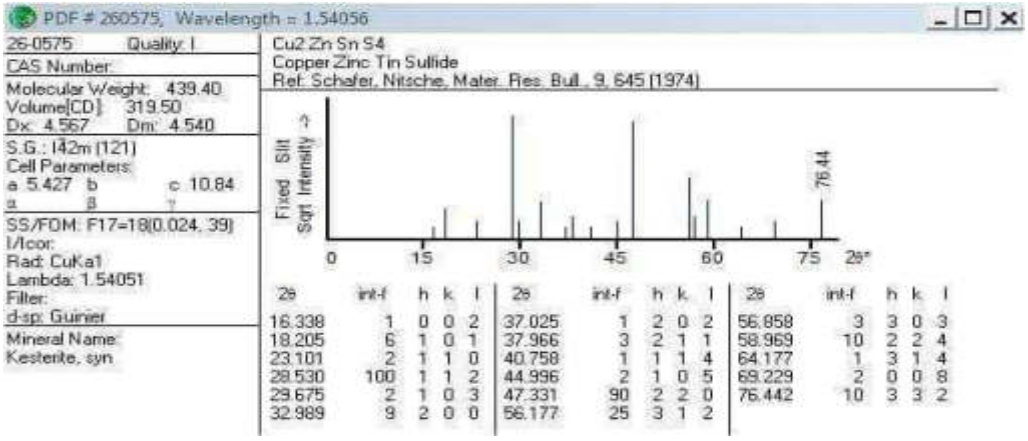
Code	Number of Layers
CZTS1	3
CZTS2	4
CZTS3	5
CZTS4	6
CZTS5	7
CZTS6	8
CZTS7	9

(4-2) القياسات التركيبية Structural Measurements

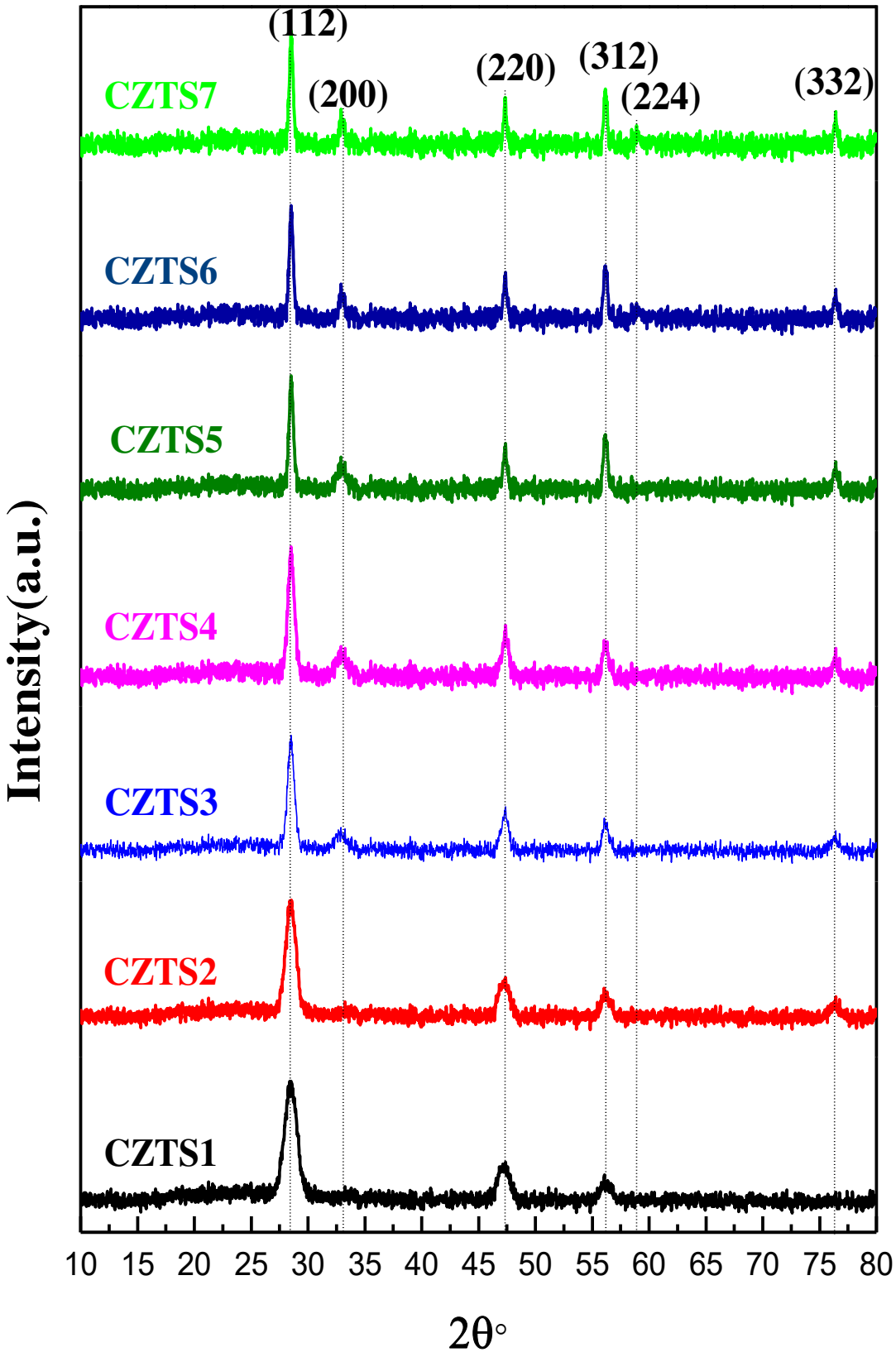
(4-2-1) حيود الأشعة السينية X – Ray Diffraction

يبين الشكل (4-2) نتائج فحص حيود الأشعة السينية (XRD) لأغشية (CZTS) الرقيقة المحضرة بطريقة Sol-Gel Spin Coating بدرجة حرارة (325°C) وبسُمك متغير، إنها متعددة التبلور ذات تركيب رباعي قائم Tetragonal وبطور Kesterite وبالاتجاه السائد والمفضل للنمو (112)، وإن حدة القمم تشير إلى مدى تبلور مادة الغشاء المحضر، إذ اظهرت أنماط الحيود قمم واضحة ومميزة للغشاء (CZTS1) عند (2θ ~ 28.48°, 47.22°, 56.2°) والتي تقابل المستويات البلورية

(312) ,(220) ,(112) على التوالي، وهذا يتفق تقريبا مع النتائج التي توصل اليها الباحثان (saed and Kasim) [60]، وللغشاء (CZTS2) عند ($2\theta \sim 28.5^{\circ}, 47.22^{\circ}, 56.2^{\circ}, 76.4^{\circ}$) والذي يقابل المستويات (332) ,(312) ,(220) ,(112) على التوالي، وللأغشية (CZTS3, CZTS4, CZTS5, CZTS6) عند ($2\theta \sim 28^{\circ}, 32^{\circ}, 47^{\circ}, 56^{\circ}, 76^{\circ}$) والتي تقابل المستويات (332) ,(312) ,(220) ,(200) ,(112) على التوالي، وهذا يتفق تقريبا مع النتائج التي توصل إليها كل من الباحث (Chen et al.) [53] والباحث (Mkawi et al.) [65]، وللغشاء (CZTS7) عند ($2\theta \sim 28^{\circ}, 32^{\circ}, 47^{\circ}, 56^{\circ}, 59^{\circ}, 76^{\circ}$) والذي يقابل المستويات(332) ,(224) ,(312) ,(220) ,(200) ,(112) كما موضح بالجدول (2-4)، إن هذه النتائج تتطابق لحد ما مع البطاقة القياسية (ICDD) ذات الرقم التسلسلي (26-0575) الموضحة بالشكل (1-4)، وإن نتائج فحص الحيود لا تظهر أي شوائب او قمم عائدة الى الاطوار الثانوية للمركبات الثنائية والثلاثية المتمثلة بـ (Sn_xS, Cu_xS, Cu_xSnS_x, Zn_xS) وهذا يدل على تكون طور الـ Kesterite النقي لمركب (CZTS). يلحظ من خلال النتائج أنه كلما ازداد سُمك الغشاء تزداد معه عدد القمم المطابقة للبطاقة القياسية مع زيادة لشدتها ويصاحبها نقص في عرض منحني منتصف القمة العظمى (FWHM) الذي يؤدي الى زيادة في حجم البلوريات وهذا يؤكد زيادة نسبة التبلور وتقليل العيوب البلورية.



الشكل (1-4): البطاقة الدولية القياسية ICDD ذات الرقم التسلسلي (26-0575).



شكل (2-4): أنماط حيود الأشعة السينية لأغشية (CZTS) الرقيقة المحضرة.

الجدول (4-2): زوايا الحيود ومعاملات ميلر وقيم المسافات البينية لأغشية (CZTS).

Code	2θ (deg)	(hkl)	d (Å)
CZTS1	28.48	(112)	3.131
	47.22	(220)	1.923
	56.2	(312)	1.635
CZTS2	28.5	(112)	3.129
	47.22	(220)	1.923
	56.2	(312)	1.635
	76.4	(332)	1.245
CZTS3	28.5	(112)	3.129
	32.88	(200)	2.721
	47.32	(220)	1.919
	56.16	(312)	1.636
	76.4	(332)	1.245
CZTS4	28.5	(112)	3.129
	32.92	(200)	2.718
	47.36	(220)	1.917
	56.16	(312)	1.636
	76.4	(332)	1.245
CZTS5	28.5	(112)	3.129
	32.92	(200)	2.718
	47.32	(220)	1.919
	56.16	(312)	1.636
	76.4	(332)	1.245
CZTS6	28.5	(112)	3.129
	32.96	(200)	2.715
	47.32	(220)	1.919
	56.16	(312)	1.636
	76.4	(332)	1.245
CZTS7	28.5	(112)	3.129
	32.96	(200)	2.715
	47.32	(220)	1.919
	56.16	(312)	1.636
	59.04	(224)	1.563
	76.4	(332)	1.245

(4-2-1-1) ثوابت الشبيكة وحجم خلية الوحدة

Lattice Constants and Cell Unit Volume

تتفق قيم ثوابت الشبيكة ($c_\circ$) ($a_\circ$) المبينة في الجدول (4-3) لأغشية (CZTS) الرقيقة المحضرة ذات التركيب الرباعي القائم (Tetragonal) مع قيم البطاقة القياسية لمركب (CZTS) الرباعي القائم ذات الرقم التسلسلي (26-0575) المبينة بالشكل (4-1)، والتي تتفق تقريبا مع النتائج التي توصل إليها الباحث (Khodair et al.) [62]. إذ تم حسابها من خلال معادلة (2-2) وذلك بالاعتماد على المسافات البينية d (Å) للمستويات البلورية المحسوبة من المعادلة (2-1) ولأعلى قمة والمبينة قيمها في الجدول (4-2).

جدول (4-3): ثوابت الشبيكة وحجم خلية الوحدة لأغشية (CZTS).

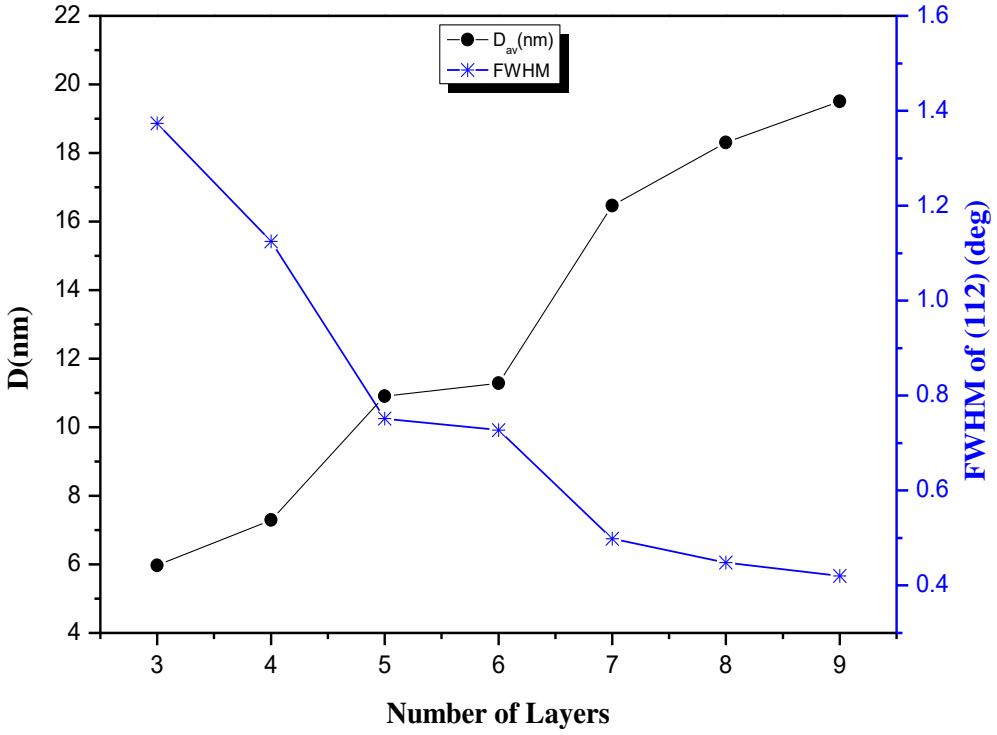
Code	Lattice Constant (Å)		$c_\circ/2a_\circ$	Unit Cell Volume (Å^3)
	$a_\circ=b_\circ$	$c_\circ$		
Card 26-0575 (Cu_2ZnSnS_4)	5.427	10.84	0.998	319.50
CZTS1	5.432	10.76	0.990	317.72
CZTS2	5.420	10.63	0.980	312.45
CZTS3	5.430	10.75	0.989	317.27
CZTS4	5.433	10.81	0.994	319.29
CZTS5	5.431	10.78	0.992	318.12
CZTS6	5.431	10.81	0.995	318.96
CZTS7	5.431	10.77	0.991	317.86

إن حجم خلية الوحدة للأغشية الرقيقة المحضرة أصغر من حجم خلية الوحدة المقاس للبطاقة القياسية وهذا يدُل على ان خلية الوحدة عانت من اجهاد الضغط ماعدا حجم خلية الوحدة للغشاء (CZTS4) فهو مطابق تقريبًا للحجم القياسي، وان النسبة

$(c_\circ/2a_\circ)$ لجميع الأغشية اصغر من قيمتها القياسية وهذا يعني ان هنالك تمدد باتجاه $(a_\circ)$.

(4-2-1-2) حجم البلوريات Crystallites Size

تم حساب الحجم البلوري لأغشية (CZTS) الرقيقة المحضرة باستخدام معادلة (2-3) (Scherrer's Formula) ولأعلى قمة عند المستوي (112). تبين النتائج انه كلما ازداد عدد الطبقات (السُمك)، كلما ازداد حجم البلوريات ويرافقه نقص في عرض منتصف القمة كما يتضح من خلال الشكل (4-3) والجدول (4-4).



الشكل (4-3): العلاقة بين حجم البلوريات وعرض منحني منتصف القمة بالنسبة لعدد الطبقات لأغشية (CZTS) المحضرة.

(4-2-1-3) عامل التشكيل Texture Coefficient (T_C)

تم حساب قيم عامل التشكيل (T_C) لأغشية (CZTS) الرقيقة المحضرة باستخدام معادلة (2-4) ومن خلال النتائج تبين ان قيم عامل التشكيل لأغشية (CZTS) للاتجاه السائد للنمو وعند المستوي (112) هي اقل من واحد (T_C<1)، وهذا يدل على ان

الأغشية المحضرة متعددة التبلور ووجود اكثر من اتجاه سائد للنمو، الجدول (4-4) يبين المعلمات التركيبية لأغشية (CZTS) عند الاتجاه السائد (112).

الجدول (4-4): عرض منتصف القمة و حجم البلوريات وعامل التشكيل وكثافة الانخلاعات وعدد البلوريات لأغشية CZTS عند الاتجاه السائد (112).

Code	β (rad)	D (nm)	T_C	δ $(cm^{-2}) \times 10^{12}$	N $(cm^{-3}) \times 10^{13}$
CZTS1	0.023	5.969	0.79	2.8059	9.4
CZTS2	0.019	7.289	0.45	1.8819	7.7446
CZTS3	0.013	10.906	0.36	0.84073	3.469
CZTS4	0.012	11.281	0.35	0.78573	3.8307
CZTS5	0.009	16.465	0.33	0.36887	1.442
CZTS6	0.008	18.306	0.33	0.29839	1.141
CZTS7	0.007	19.506	0.32	0.26280	1.0104

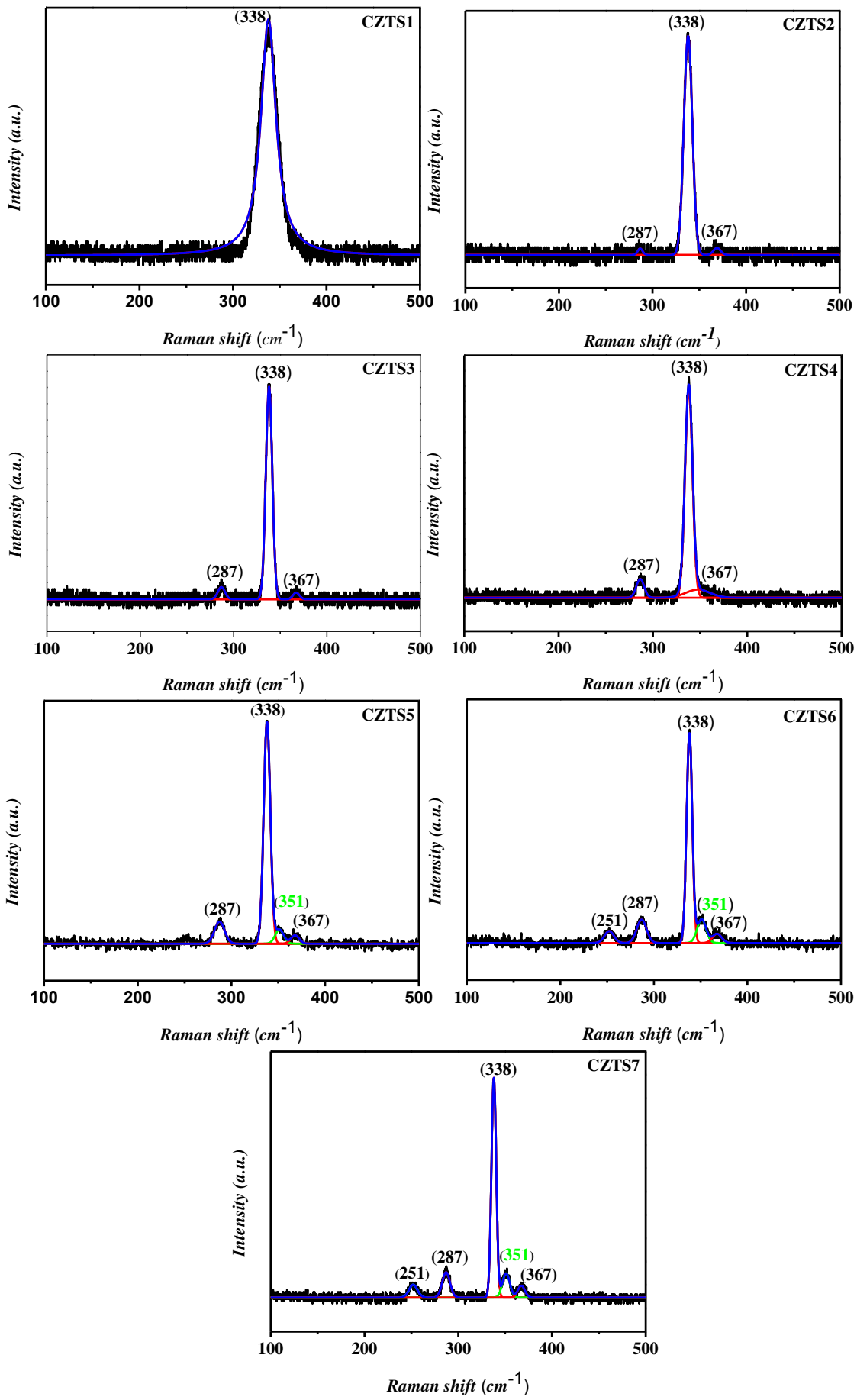
(4-2-1-4) كثافة الانخلاعات وعدد البلوريات لوحدة المساحة

Dislocation Density (δ) and Number of Crystallites per Unit Area ($N_\circ$)

تم حساب قيم كثافة الانخلاعات وعدد البلوريات لأغشية (CZTS) الرقيقة المحضرة من خلال المعادلات (2-5) و(2-6) على التوالي عند اتجاه النمو السائد والمفضل (112)، ومن خلال النتائج المبينة في الجدول (4-4) تبين ان بزيادة عدد الطبقات للأغشية المحضرة تقل قيم كثافة الانخلاعات (2.8059×10^{12}-2.628×10^{11} cm^{-2}) وهذا يدُل على زيادة التبلور و تناقص العيوب البلورية، إذ يكون التناسب العكسي بين مربع حجم البلوريات وكثافة الانخلاعات، كما نلحظ ان أعلى قيمة لحجم البلوريات يقابلها اقل قيمة بكثافة الانخلاعات. أما بالنسبة لعدد البلوريات فإنها تقل ايضا بزيادة عدد الطبقات (9.4×10^{13}-1.01×10^{13} cm^{-3}) وربما يعود ذلك الى اندماج البلورات الاقل حجما مع مثيلاتها الاكبر حجما خلال عملية الأنماء البلوري.

(4-2-2) نتائج مطياف رامان Raman Spectromete Results

تم إجراء قياسات مطياف رامان لأغشية (CZTS) الرقيقة المحضرة بدرجة حرارة الغرفة لتمييزها بدقة أكبر. أظهرت نتائج الطيف المقاس تكون عدد من القمم غير المتناظرة ذات اكتاف لذلك استخدم برنامج الـ (Origin pro 8.5) لفصل (Deconvolution) هذه القمم والتي تكون باللون الاسود، يوضح الشكل (4-4) الرسوم الخاصة بتحليل طيف رامان لأغشية (CZTS) المحضرة، إذ تظهر القمة الرئيسة لتكون مركب (CZTS) وبطور الـ (kesterite) بشدة واضحة عند الموقع ($338\ cm^{-1}$) لجميع الأغشية وهي القمة الأساس للمركب ذاته التي تنشأ من الاهتزازات المتماثلة لشبكة الأنيون التي فيها ذرات (S) مع بقاء ذرات (Zn, Sn, Cu) في حالة سكون، وهذ يتوافق مع النتائج التي توصل اليه كل من الباحث (Shin et al.) [47]، (Chung et al.) [48]، (Olgar et al.) [56]، (Hussein and Yazdani) [63]، (Amrit et al.) [65]. يرافق هذه القمة عدد من القمم تكون شدتها اقل عند المواقع ($251,287,351,367\ cm^{-1}$). إن القمم في المواقع ($251,287,338,367\ cm^{-1}$) تعود الى مركب (CZTS) وهي تتوافق تقريبا مع نتائج الدراسات [48,59,65]، بينما تعود القمة في الموقع ($351\ cm^{-1}$) الى مركب (ZnS) وهذا يتفق مع نتائج الباحث (Yeh et al.) [54]. ويبين الجدول (4-5) النتائج التي تم التوصل اليها من خلال قياسات مطياف رامان لأغشية (CZTS). إن نتائج قياسات مطياف رامان تدعم وبقوة ترسيب أغشية CZTS على الزجاج ولجميع الأغشية، وان الأغشية من CZTS1 إلى CZTS4 قد تشكلت بطور (Kesterite) النقي الخالي من الاطوار الثانوية، كما نلحظ من خلال النتائج زيادة تدريجية في ارتفاع القمة الاساس للمركب عند الموقع ($338\ cm^{-1}$) والقمم الاخرى كلما ازداد عدد الطبقات.



الشكل (4-4): مخطط طيف رامان لأغشية (CZTS).

جدول (4-5): نتائج مطياف رامان لأغشية (CZTS).

Thin Film	مراكز القمم (cm^{-1})	عرض القمة (cm^{-1})	ارتفاع القمة (ar. u.)
CZTS1	338	19.54	59.68
CZTS2	287	5.21	1.74
	338	8.54	64.33
	367	7.74	1.90
CZTS3	287	7.69	3.75
	338	6.93	65.38
	367	6.79	2.05
CZTS4	287	8.11	6.05
	338	8.21	69.04
	367	7.12	2.64
CZTS5	287	10.72	7.84
	338	7.07	79.26
	351	8.98	5.05
	367	8.75	2.97
CZTS6	251	10.02	5.07
	287	10.43	10.00
	338	6.02	89.55
	351	9.53	10.17
	367	9.73	3.909
CZTS7	251	8.88	5.50
	287	8.22	10.82
	338	5.04	94.14
	351	7.82	10.33
	367	7.38	5.07

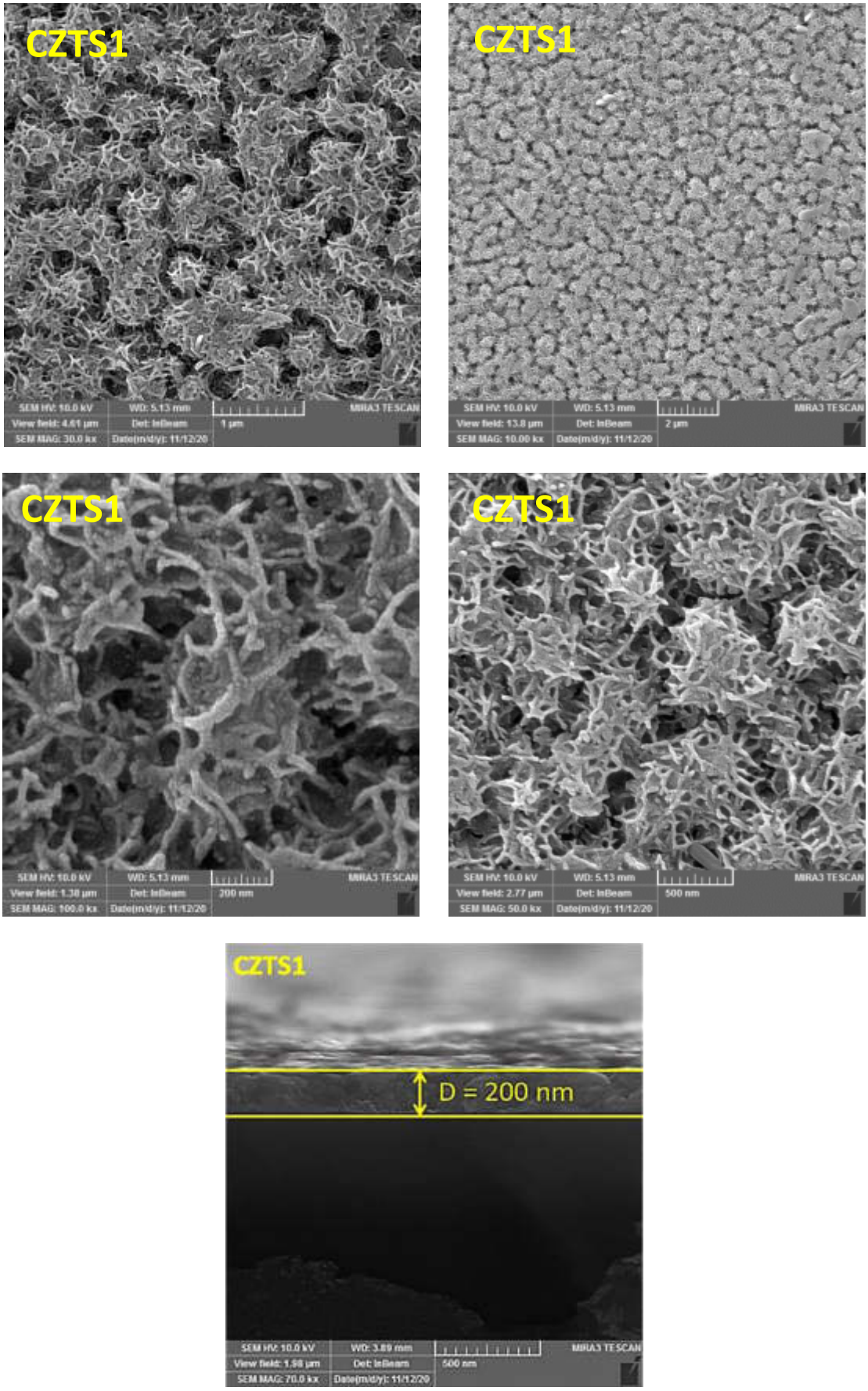
(4-2-3) قياسات المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال

Measurements of Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

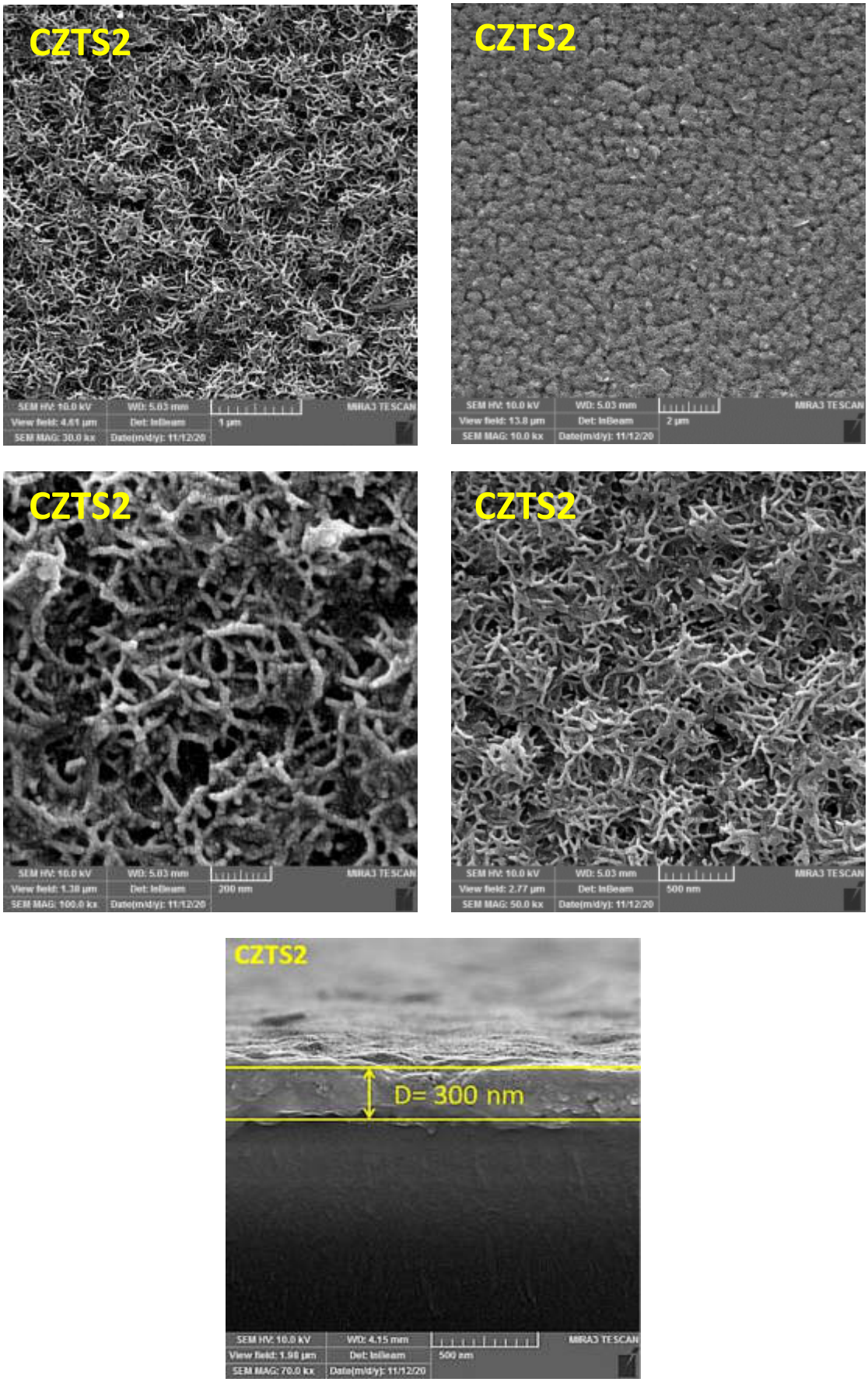
تم استخدام تقنية المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FESEM) لمعرفة طبيعة سطح أغشية (CZTS) الرقيقة المحضرة وذلك لقدرتها العالية على كل من التكبير و الدقة لتركيب سطوح المواد. توضح الاشكال (4-5 a, b, c, d, e, f, g) صور ذات قوى التكبير المختلف (10, 30, 50, 70, 100 KX) لأغشية (CZTS) الرقيقة المحضرة باختلاف عدد الطبقات عند درجة حرارة (325 ˚C) إضافة إلى صور المقطع العرضي (Cross Section)، اذ تبين إنَ تركيب السطح لأغشية (CZTS) قد تشكلت بأشكال جميلة شبيهة بالأغصان الشوكية المتشابكة (Intertwined Thorny Twigs) في نطاق المقياس النانوي، تمتلك نهاياتها اشكال كروية ورباعية وأخرى غير منتظمة متفاوتة بالنمو تزداد كثافتها بزيادة عدد الطبقات ولتسهيل عملية المقارنة بين صور العينات الشكل (4-6) يوضح ذلك، كما يلحظ وجود بعض الفراغات والفجوات ناتجة عن حدوث نمو ثانوي عند السطح قبل اكتمال الطبقة التي قبلها، كما يظهر الجدول (4-6) الأغشية المحضرة وعدد الطبقات وسُمك الإغشية الرقيقة المقاس بـ (Cross Section)، والشكل (4-7) يوضح الزيادة غير المنتظمة للسُمك مع زيادة عدد الطبقات.

الجدول (4-6): اغشية CZTS وعدد الطبقات وقيم السُمك بوحدة (nm).

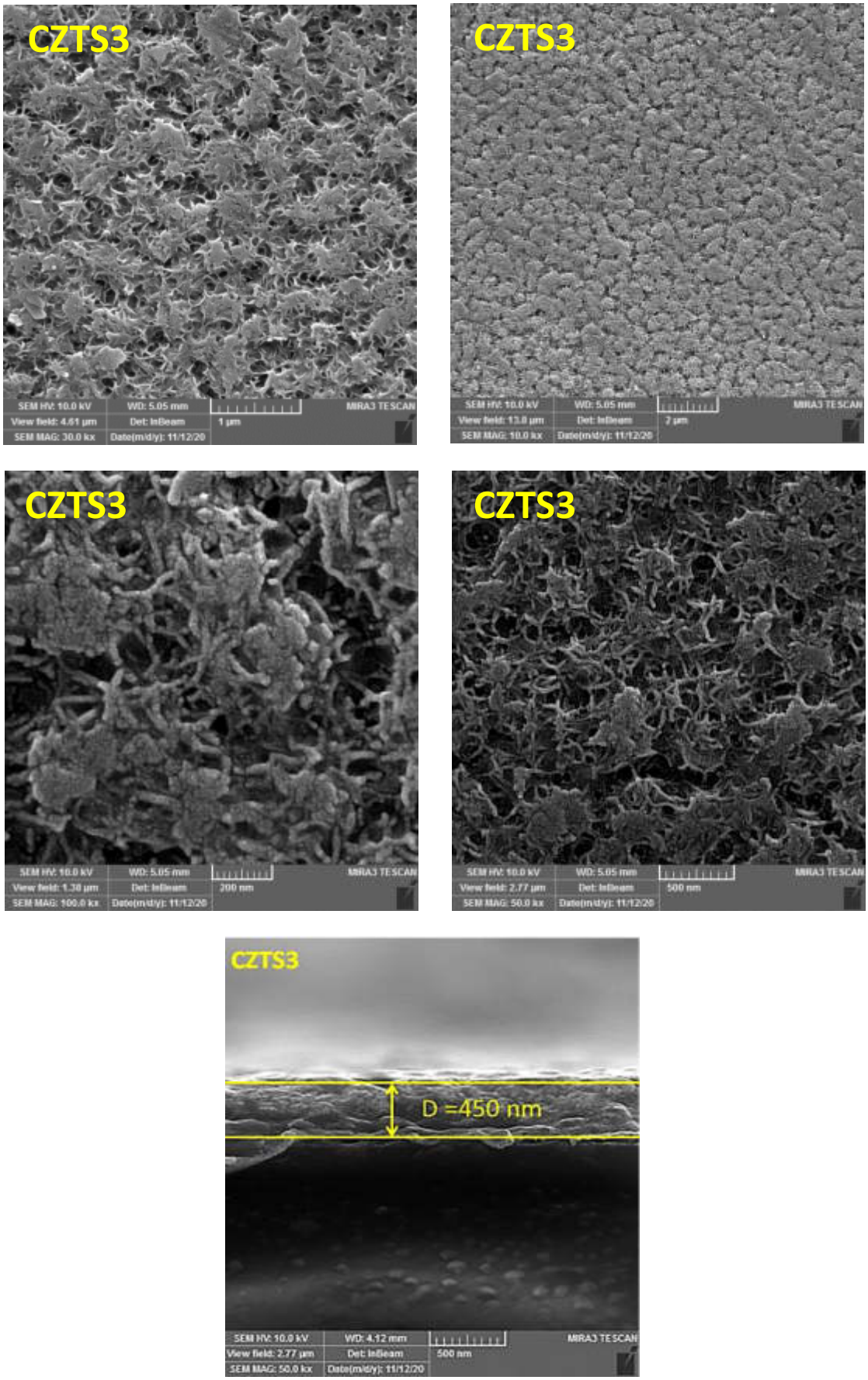
Sample Code	Number of Layers	*Thickness* (nm)
CZTS1	3	200
CZTS2	4	300
CZTS3	5	450
CZTS4	6	550
CZTS5	7	600
CZTS6	8	700
CZTS7	9	750



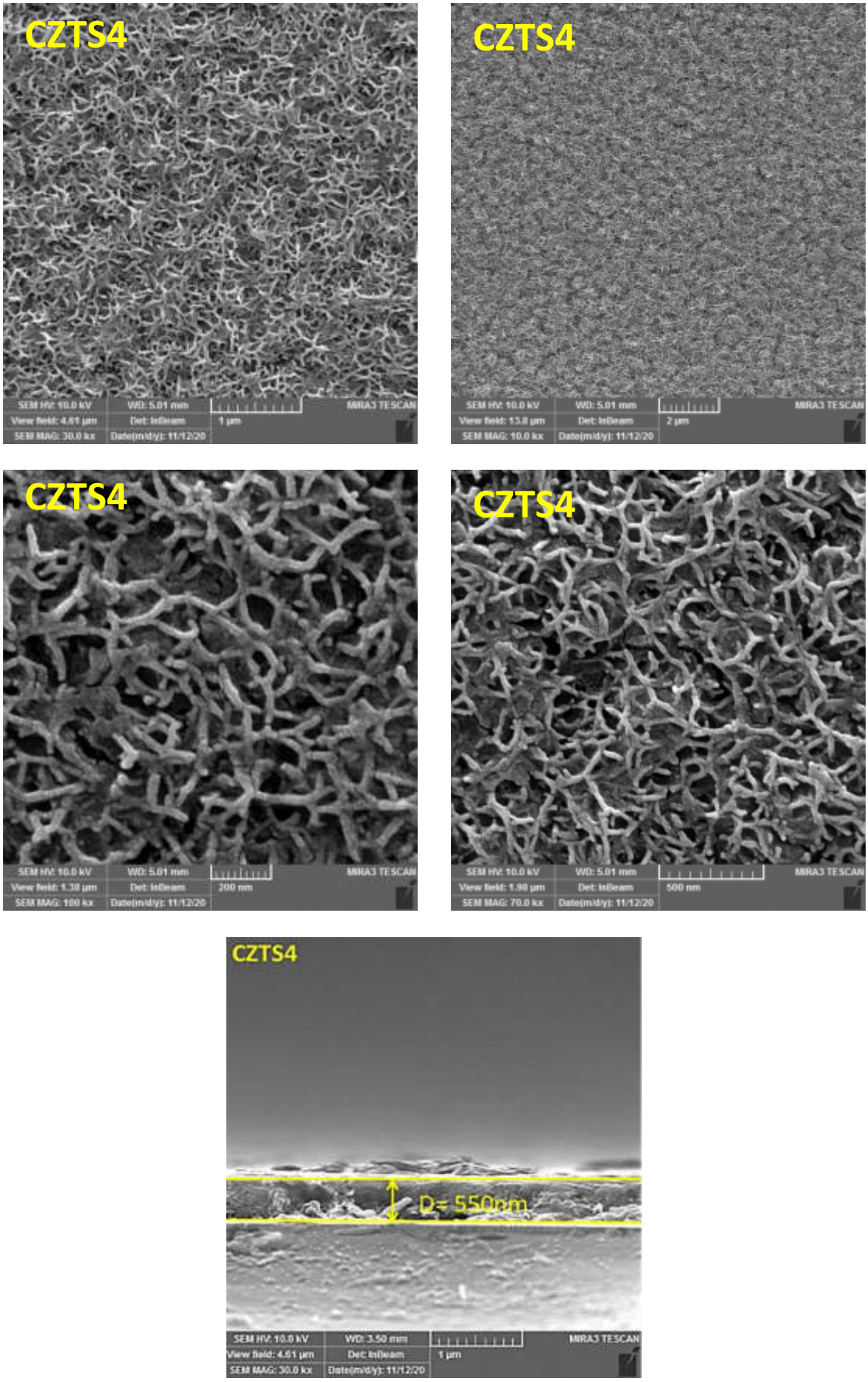
الشكل (4-5 a): صور(FESEM) مع صورة للمقطع العرضي للغشاء (CZTS1).



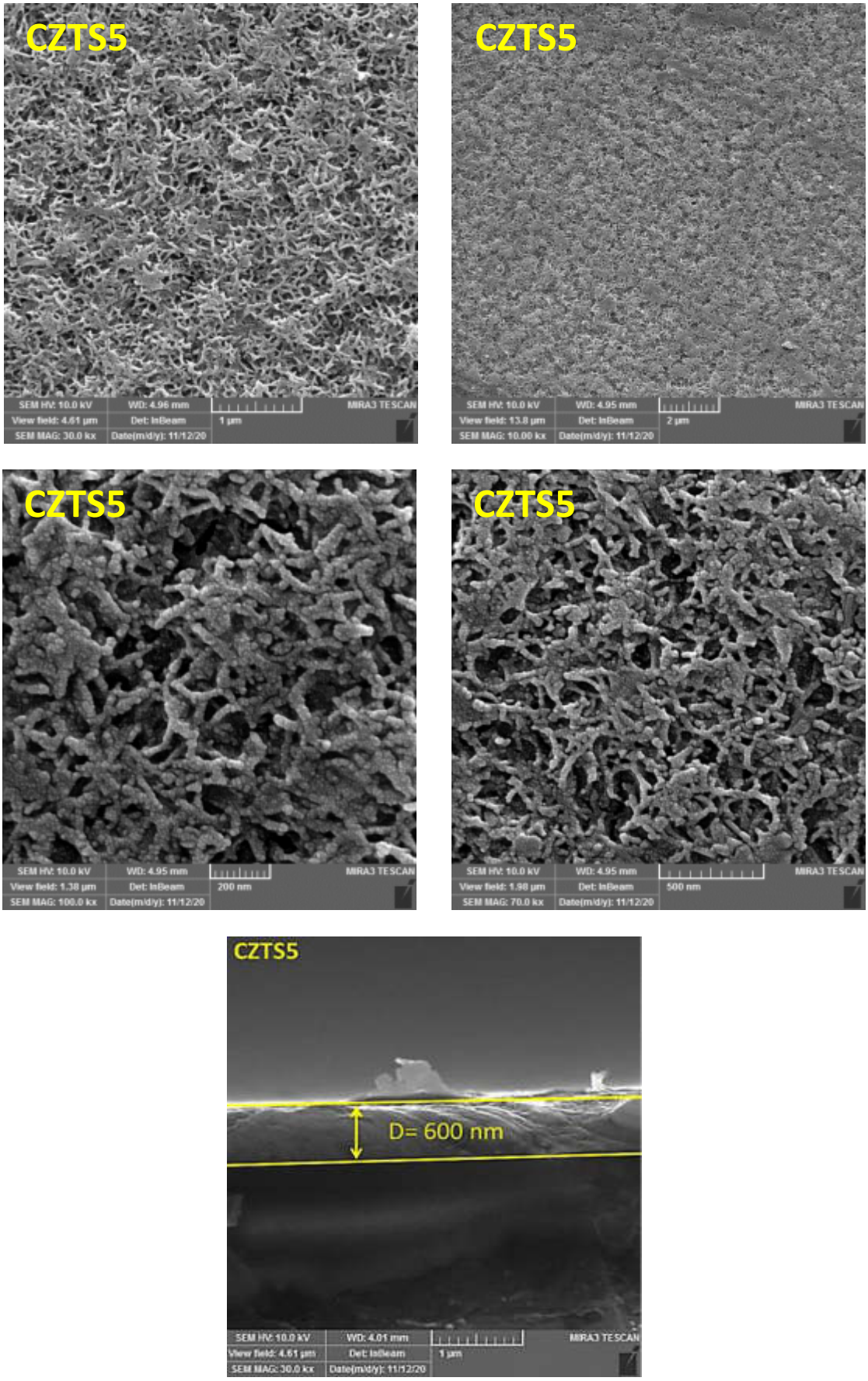
الشكل (4-5 b): صور(FESEM) مع صورة للمقطع العرضي للغشاء (CZTS2) .



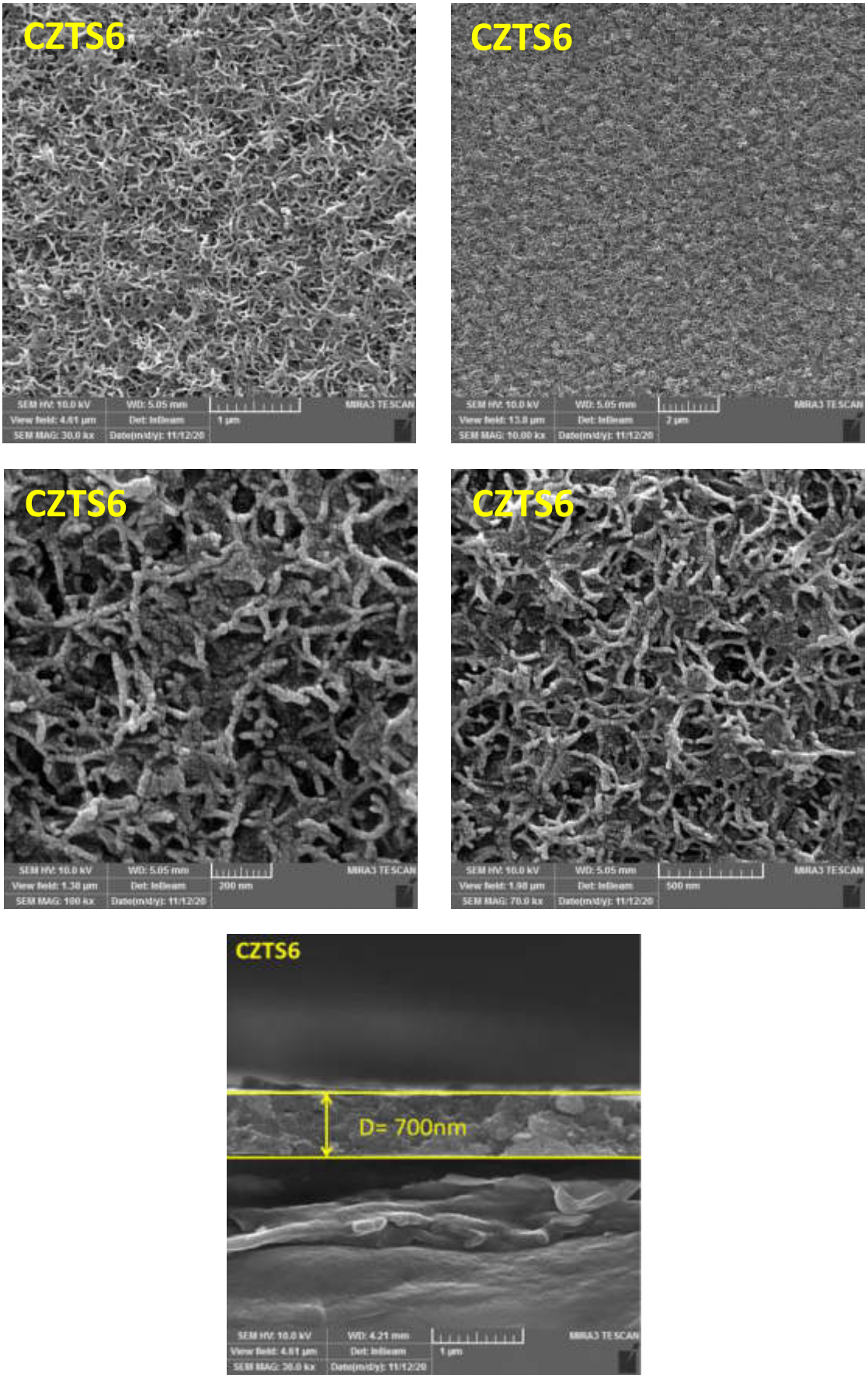
الشكل (4-5 c): صور(FESEM) مع صورة للمقطع العرضي للغشاء (CZTS3).



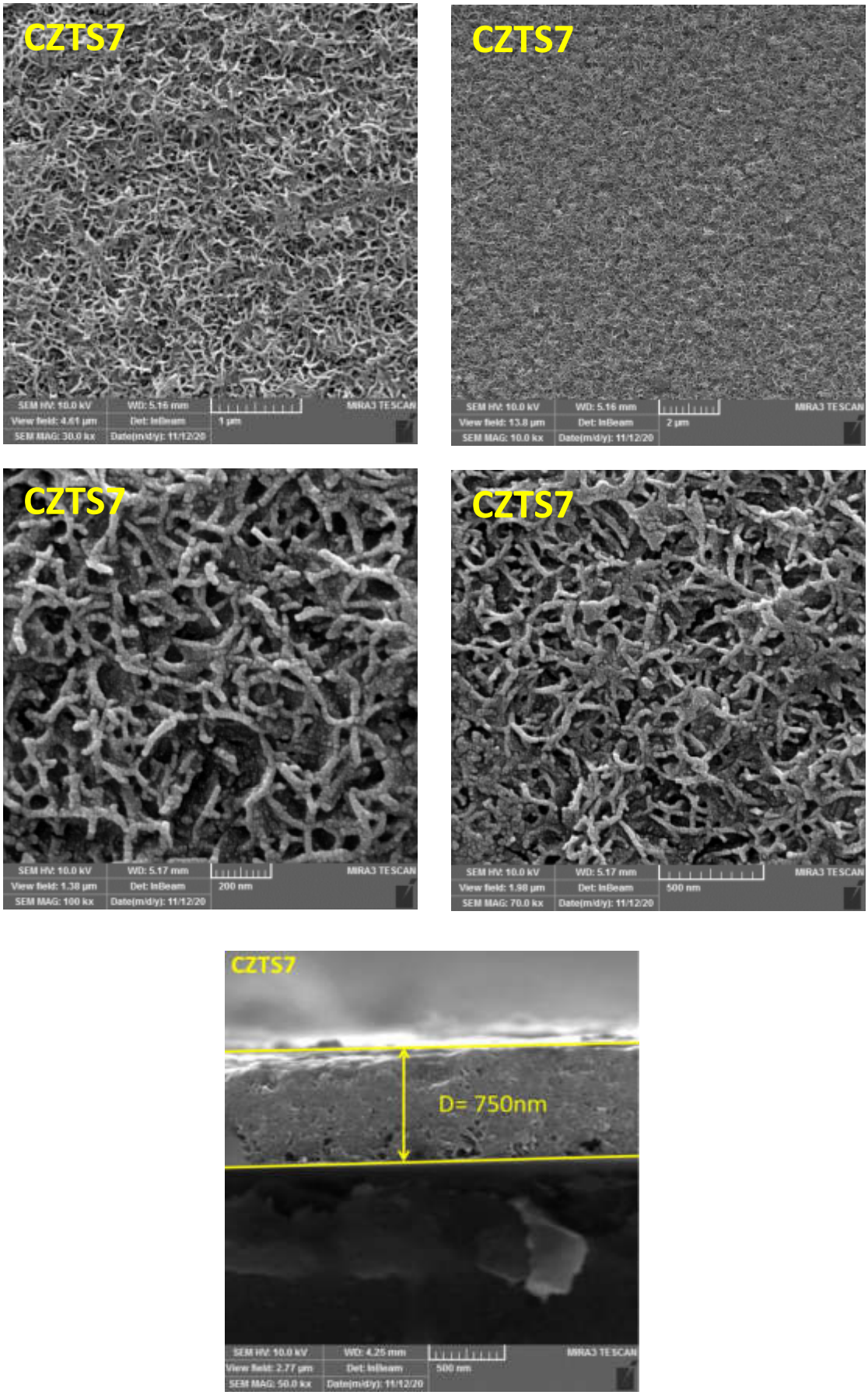
الشكل (4-5 d): صور(FESEM) مع صورة للمقطع العرضي للغشاء (CZTS4).



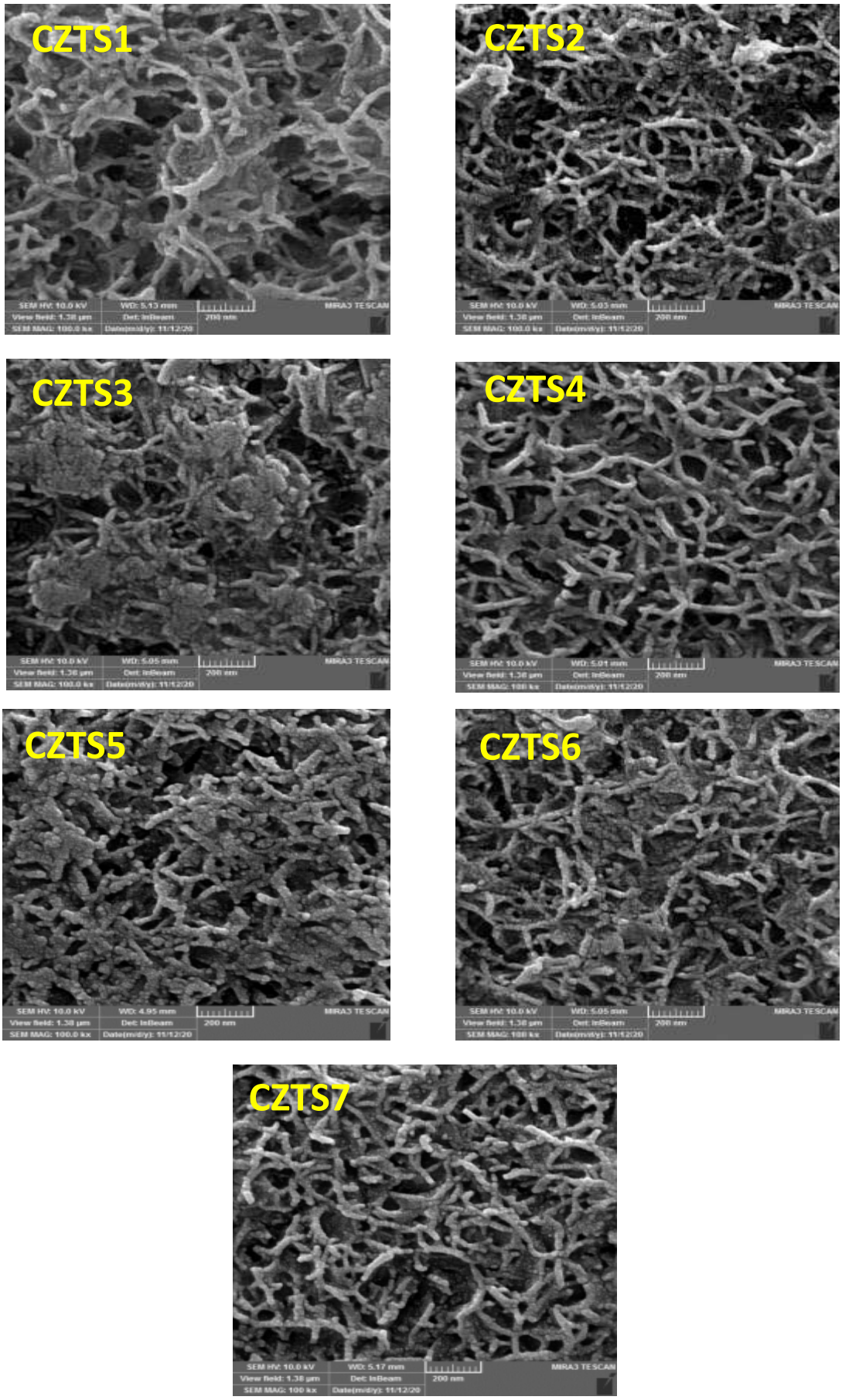
الشكل (4-5 e): صور(FESEM) مع صورة للمقطع العرضي للغشاء (CZTS5).



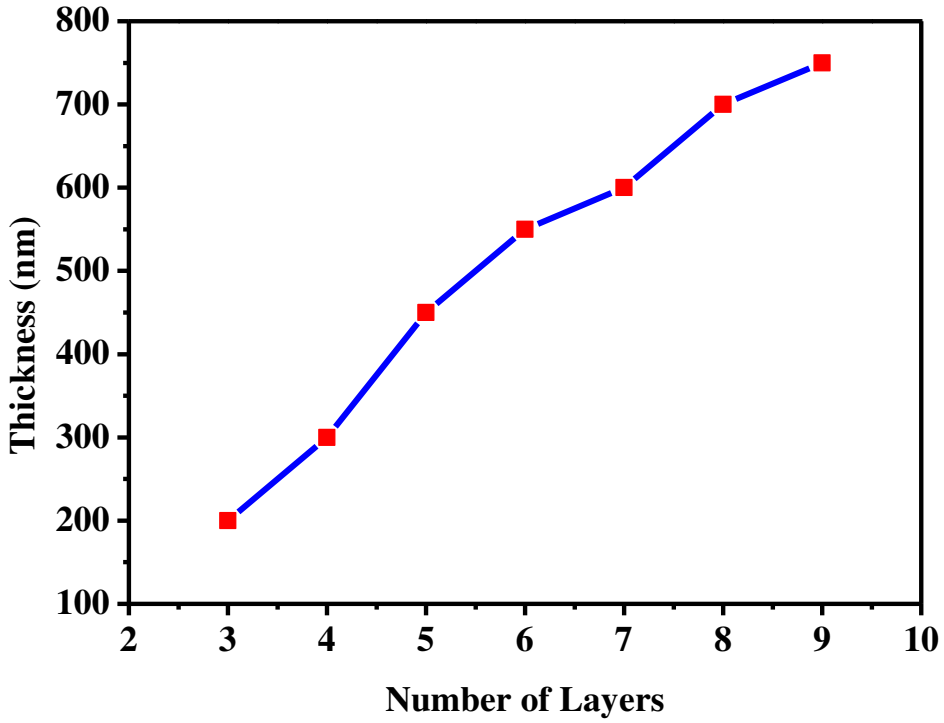
الشكل (4-5 f): صور(FESEM) مع صورة للمقطع العرضي للغشاء (CZTS6).



الشكل (4-5 g): صور(FESEM) مع صورة للمقطع العرضي للغشاء (CZTS7).



الشكل (4-6): صور(FESEM) لأغشية CZTS المحضرة بقوة تكبير 100 KX.



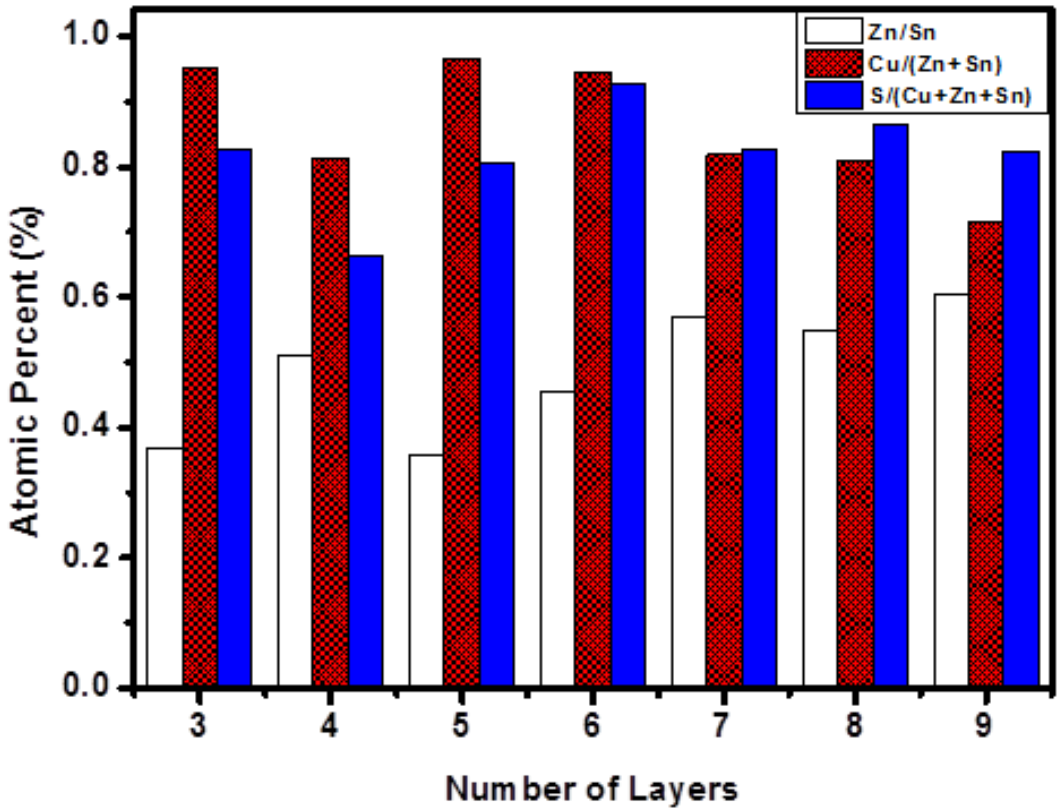
الشكل (4-7): زيادة السُمك بالنسبة لزيادة عدد الطبقات.

(4-2-4) نتائج مقياس طيف تشتت الطاقات

Energy Dispersive Spectrometer (EDS)

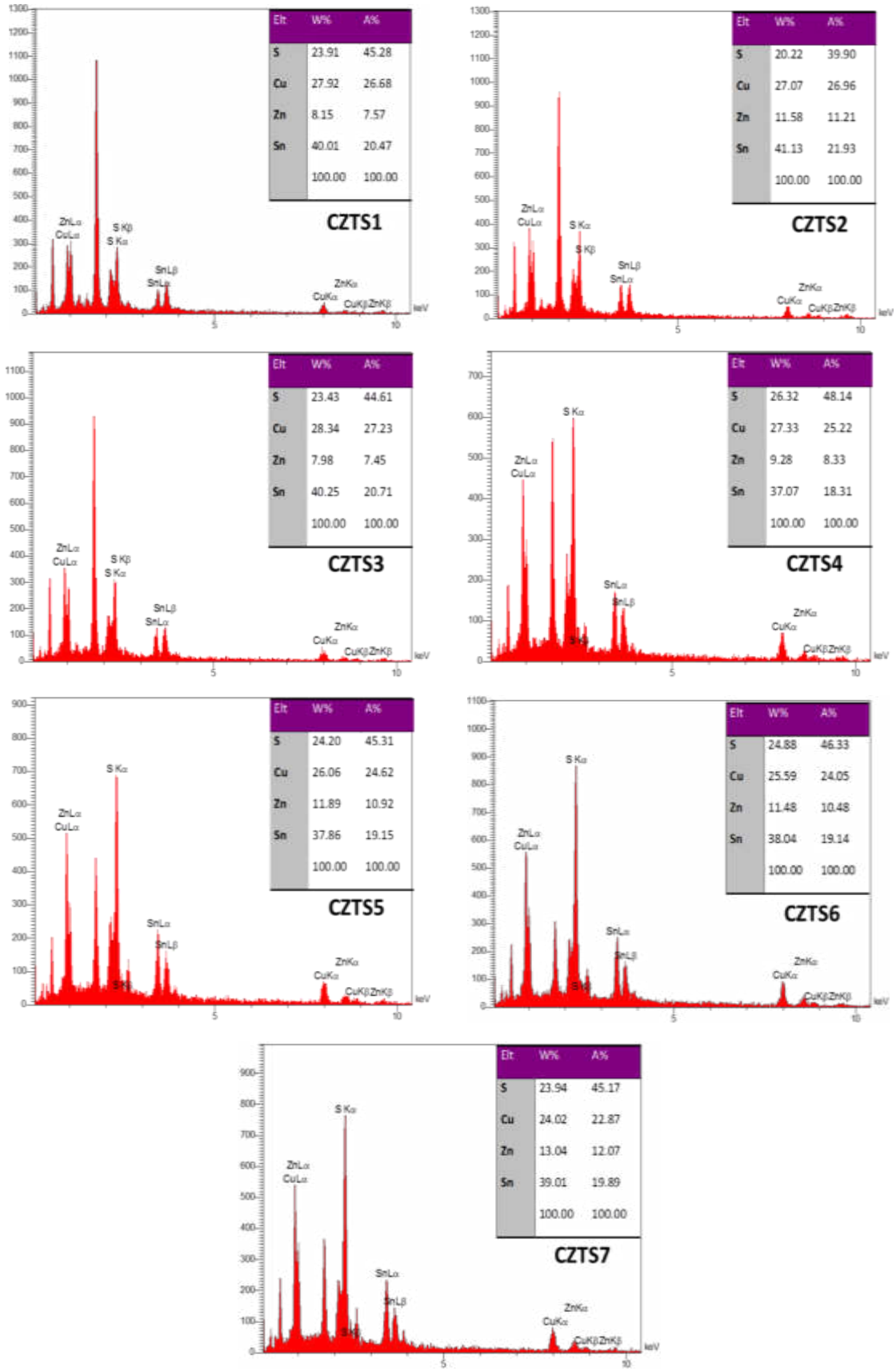
تم استخدام مطياف تشتت الطاقة (EDS) لفحص أغشية (CZTS) المحضرة للتأكد من تركيب مكوناتها ومعرفة النسب الذرية والوزنية للعناصر المشاركة، وهي ميزة يتعذر معرفتها ضمن تحليل حيود الأشعة السينية (XRD). تبين من خلال نتائج الفحص الموضحة بالشكل (4-9) إن جميع الأغشية تحتوي على العناصر المكونة لها وهي (Cu,Zn,Sn,S) وبنسب مختلفة، وأن النسب الذرية والوزنية تختلف إختلافًا طفيفًا عن قيم النسب المثالية خاصة فيما يتعلق بذرات Zn و Sn، اذ ان النسب المثالية: الذرية هي (Cu:25, Zn:12.5, Sn:12.5, S:50) والوزنية: (Cu:28.92, Zn:14.88, Sn:27.01, S:29.19). تشير التقارير السابقة إلى إستخدام اغشية مركب (CZTS) كطبقة ماصة في تصنيع الخلايا الشمسية وان افضل كفاءة يمكن الحصول عليها عندما تكون النسبة الذرية (Zn/Sn) تتراوح مابين (1-1.2) والنسبة الذرية Cu/(Zn+Sn) تكون مابين (0.8-1)[65]، كما يوضح الشكل

(4-8) التباين في قيم النسبة الذرية للعناصر المشاركة مع عدد الطبقات، إذ كانت نسبة (Zn/Sn) تتراوح مابين (0.36-0.60) ونسبة Cu/(Zn+Sn) تتراوح مابين (0.71-0.96) ونسبة S/(Cu+Zn+Sn) مابين (0.66-0.92). يمكن ملاحظة ان جميع النسب الذرية ولجميع الاغشية المحضرة تكون اقل من واحد، علما ان النسبة الذرية المثاليه هي 1.



الشكل(4-8): النسب التركيبية لأغشية (CZTS) وتتضمن

(Zn/Sn) Cu/(Zn+Sn) S/(Cu+Zn+Sn) كدالة لعدد الطبقات.



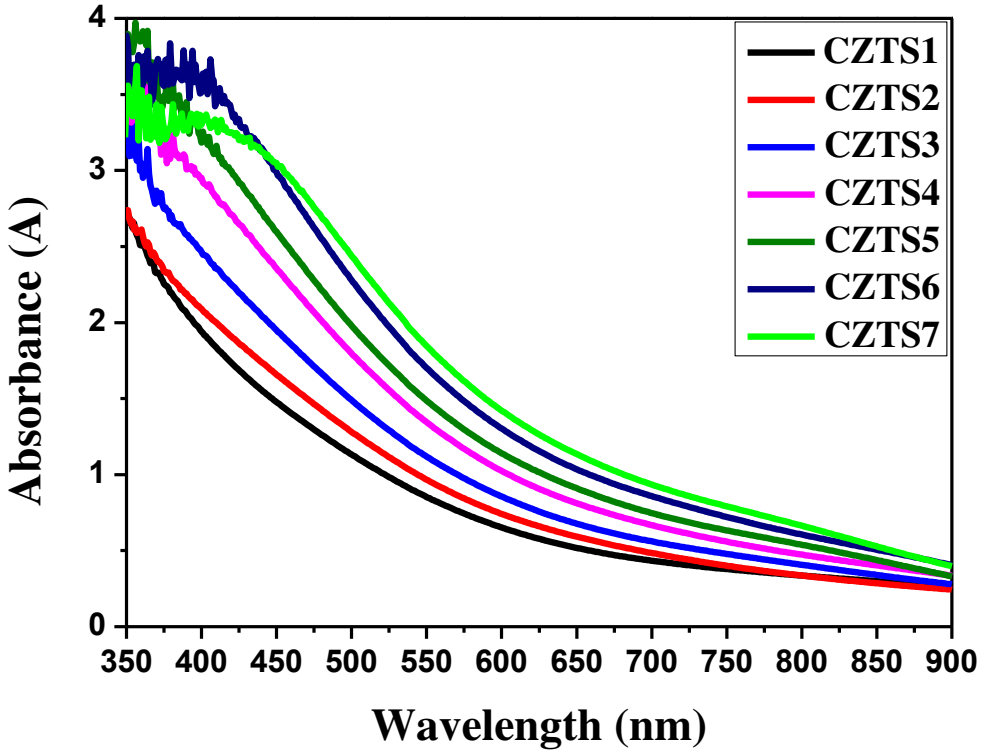
الشكل (4-9): مخطط (EDS) مع جدول يحتوي النسب الذرية والوزنية للعناصر المكونة لأغشية (CZTS) المحضرة.

(4-3) نتائج القياسات البصرية Optical Measurements Results

تمت دراسة الخصائص البصرية لأغشية (CZTS) الرقيقة المحضرة عند درجة حرارة (325°C) وبسُمك يتراوح (200-750 nm) من خلال قياس طيفي الآمتصاصية والنفاذية.

(4-3-1) الامتصاصية Absorbance

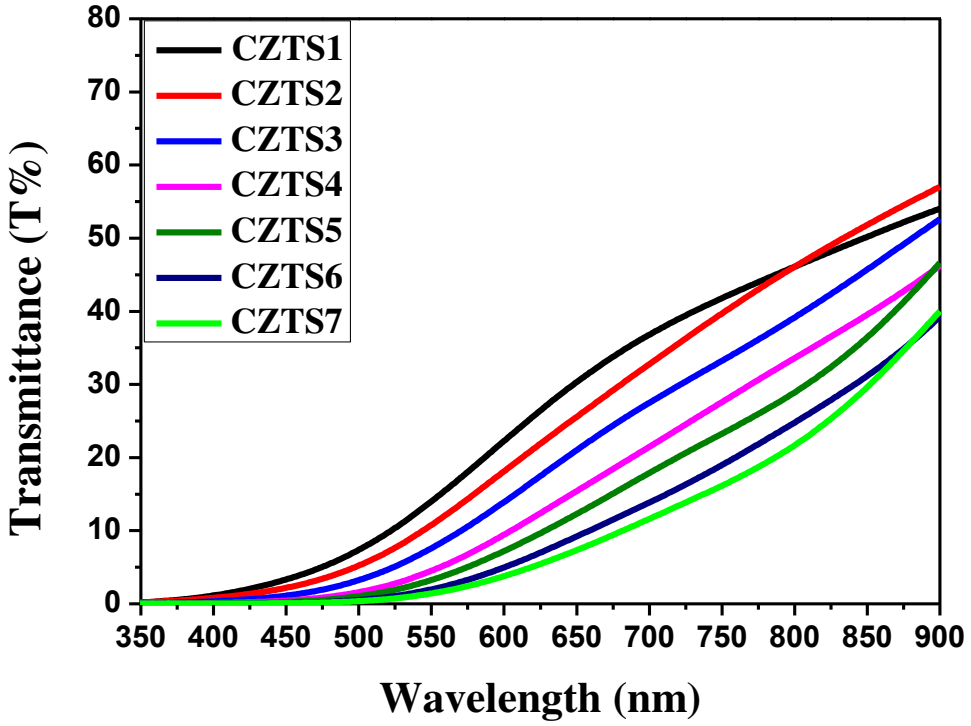
يبين الشكل (4-10) تغير طيف الامتصاصية كدالة لتغير الطول الموجي (350-900 nm) لأغشية (CZTS) الرقيقة المحضرة، إذ تنخفض قيم الطيف للامتصاصية كلما إزداد الطول الموجي وعند (700 nm) تقريبًا يكون التناقص بطيء وشبه مستقر لجميع الأغشية المحضرة، وذلك يعود إلى قلة طاقة الفوتونات الساقطة وعدم قدرتها على اثارة الالكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل، إذ تكون العلاقة بين الطول الموجي وطاقة الفوتون عكسية، ويظهر انه كلما ازداد عدد الطبقات (السُمك) تزداد الامتصاصية وهذا يتفق مع النتائج التي توصل إليها كل من الباحث (Jahan et al.)[59], الباحث (Khodair et al.) [62].



الشكل (4-10): طيف الامتصاصية لأغشية (CZTS).

(4-3-2) النفاذية Transmittance

يُظهر منحني طيف النفاذية الموضح بالشكل (4-11) سلوكًا مغايرًا لطيف الإمتصاصية لأغشية (CZTS) الرقيقة المحضرة، إذ تزداد النفاذية بزيادة الطول الموجي ويعزى ذلك الى عدم امتلاك الفوتونات الساقطة الطاقة الكافية لأثارة الكترونات المادة ومن ثم تنفذ، ويلحظ نقص النفاذية بزيادة عدد الطبقات (السُمك) للأغشية المحضرة وهذا يتفق تقريبا مع ماتوصل الباحث (Jahan et al.)[59].

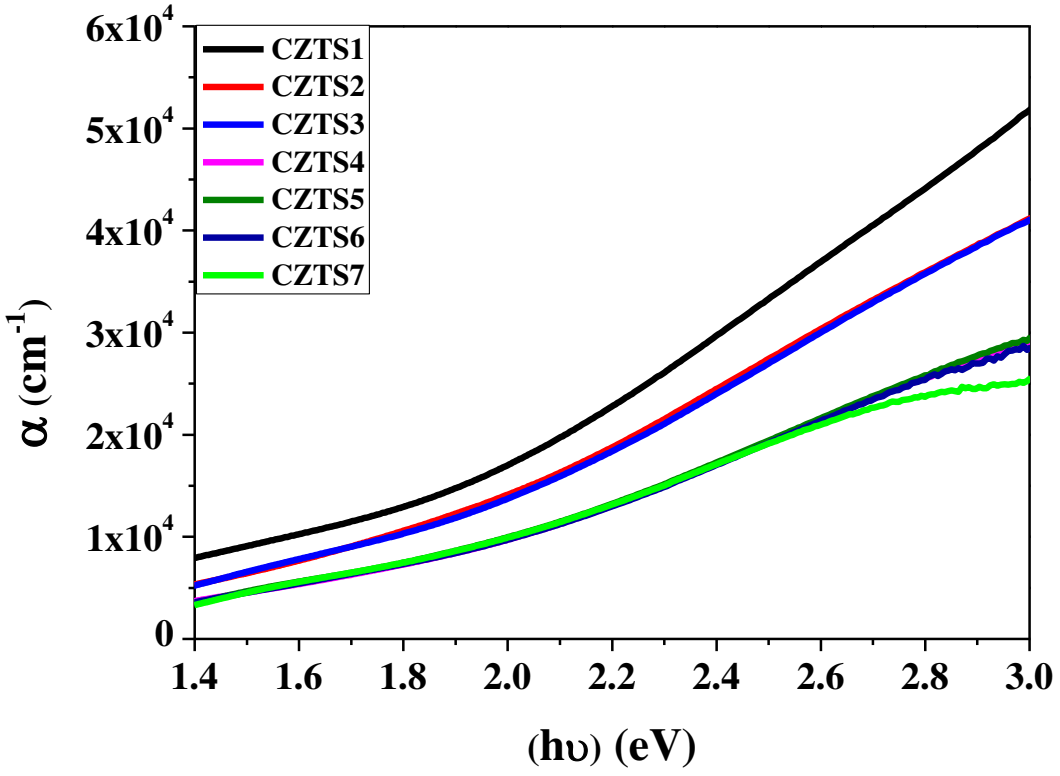


الشكل (4-11): طيف النفاذية لأغشية (CZTS).

(4-3-3) معامل الامتصاص Absorption Coefficient (α)

تم حساب قيم معامل الامتصاص لأغشية (CZTS) المحضرة من خلال معادلة (2-20)، يبين الشكل (4-12) إنَ منحني معامل الامتصاص يتغير كدالة لطاقة الفوتون الساقط ولجميع أغشية (CZTS) المحضرة، إذ تظهر النتائج تغير بطيء لمعامل الإمتصاص (α) عند الطاقات الواطئة ثم ترتفع قيم معامل الامتصاص للزيادة بشكل سريع قرب منطقة حافة الآمتصاص الآساسية، أَنَّ قيم معامل الامتصاص للأغشية المحضرة هي ($\alpha \geq 10^4$) عند الاطوال الموجية (300-785 nm) وهذا يدل

على أنَّ الانتقالات الإلكترونية انتقالات مباشرة، وان الأغشية المحضرة تمتلك فجوة طاقة مباشرة، ووجد ان قيم معامل الامتصاص تقل بإزدياد عدد الطبقات (السُمك) وهذا يتوافق مع نتائج الباحث (Khodair et al.) [62].



شكل (4-12): معامل الامتصاص لأغشية (CZTS).

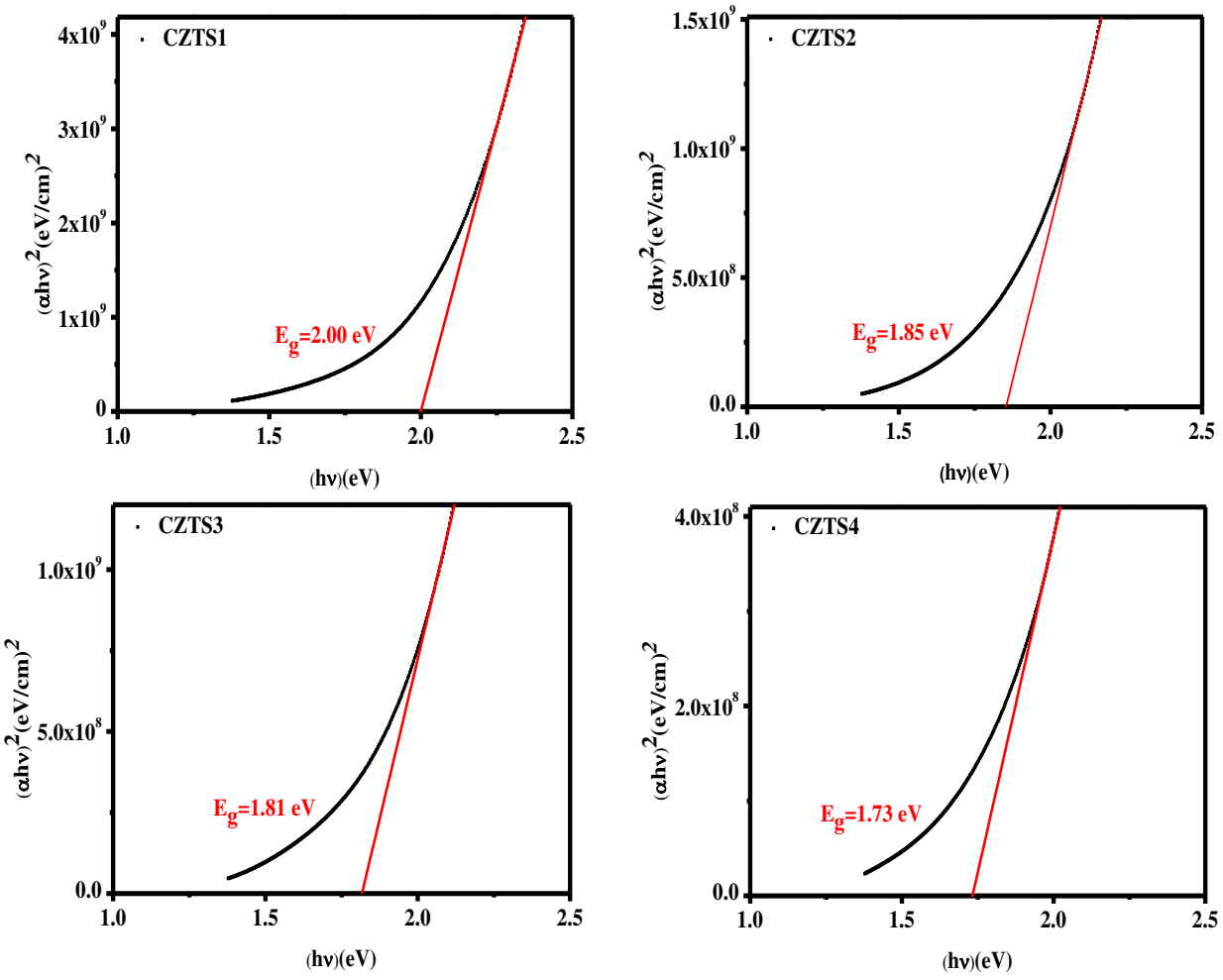
(4-3-4) فجوة الطاقة Energy gap (E_g)

تم حساب فجوة الطاقة الممنوعة (E_g) للانتقالات الالكترونية المباشرة لأغشية (CZTS) الرقيقة المحضرة باستخدام معادلة (2-8)، وذلك عن طريق رسم علاقة بيانية لتغير قيم $(\alpha h\upsilon)^2$ مع قيم طاقة الفوتون الساقط ($h\upsilon$) من ثم رسم خط مستقيم تمر به معظم النقاط بعدَ حافة الامتصاص الأساسية والذي يقطع محور طاقة الفوتون في النقطة ($\alpha h\upsilon^2=0$) والشكل (4-13a,b) يبين رسومات تاوس (Tauc plots) لأغشية CZTS المحضرة، إذ وجد ان قيم فجوة الطاقة (E_g) التي تم حسابها من خلال النتائج تتراوح بين (1.55-2.00 eV)، كما موضح بالجدول (4-7) وهذا يتفق تقريبًا مع قيم نتائج الباحث (Hemalatha et al.) [51]. يلحظ ايضًا انه كلما ازداد عدد الطبقات (السُمك) قلت فجوة الطاقة للأغشية المحضرة، وهذا يمكن تفسيره بان زيادة

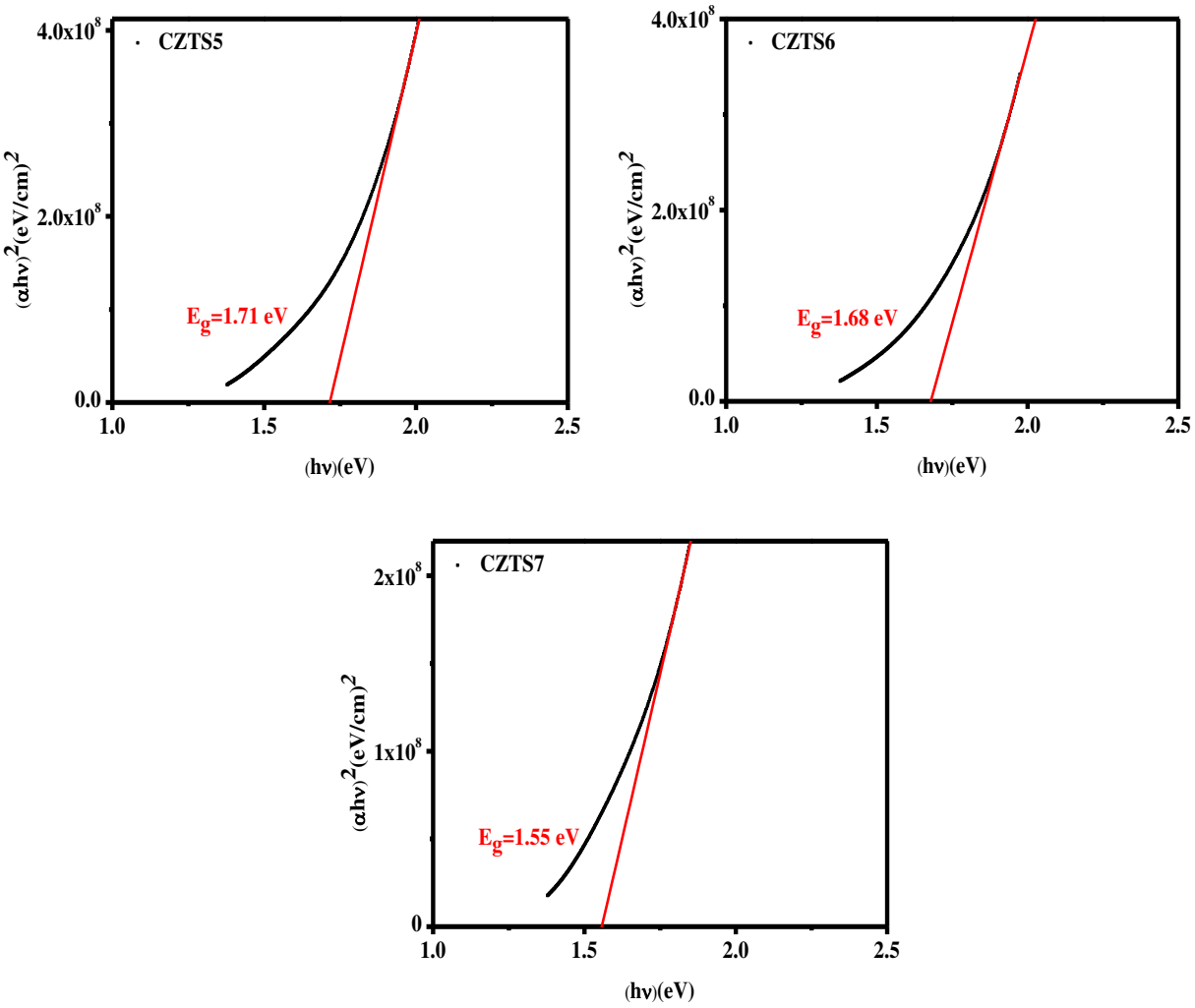
عدد الطبقات (السُمك) أدى إلى زيادة واضحة في عدد التصادمات بين الفوتون و المادة وهذا بدوره يؤدي إلى زيادة عدد الالكترونات والفجوات ومن ثم تناقص في قيم فجوة الطاقة.

الجدول (4-7):قيم فجوة الطاقة (Energy gap) لأغشية (CZTS).

Thin films	CZTS1	CZTS2	CZTS3	CZTS4	CZTS5	CZTS6	CZTS7
Energy gap (eV)	2.00	1.85	1.81	1.73	1.71	1.68	1.55



الشكل (4-13a): رسومات Tauc لايجاد قيم فجوة الطاقة لأغشية CZTS1-CZTS4 المحضرة.

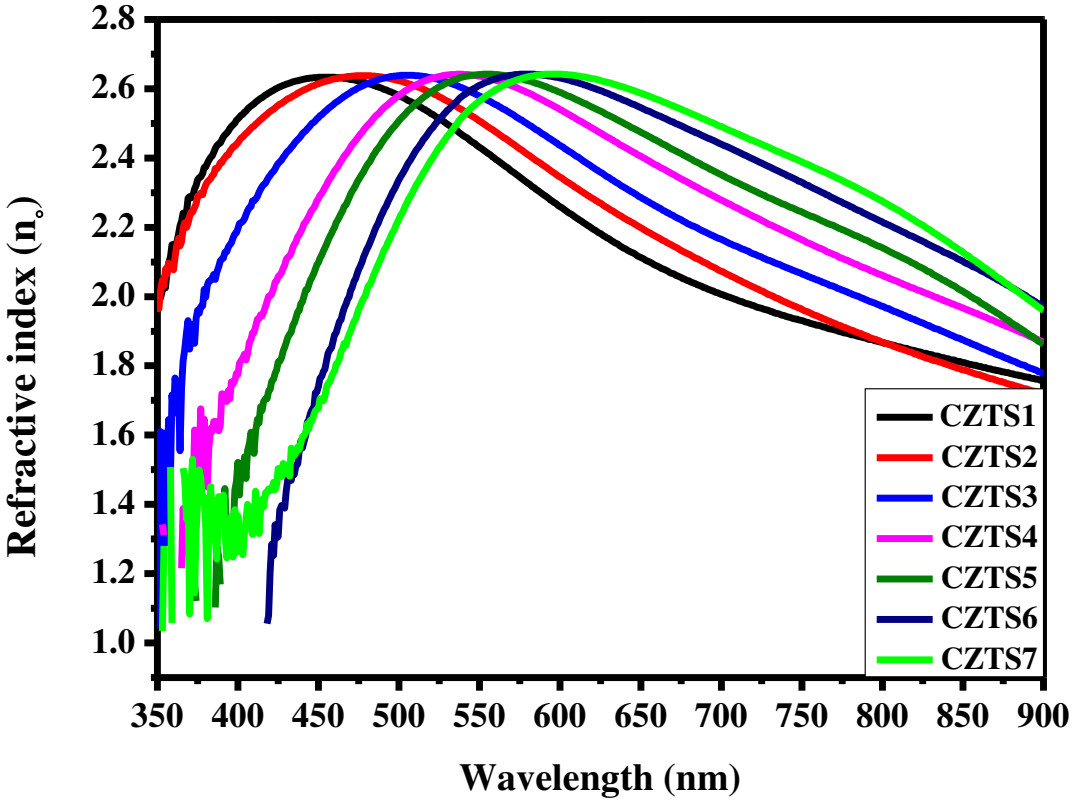


الشكل (4-13b): رسومات Tauc لايجاد قيم فجوة الطاقة لأغشية CZTS5-CZTS7 المحضرة.

(4-3-5) معامل الانكسار Refractive Index (n_o)

تم حساب معامل الانكسار (n_o) لأغشية (CZTS) الرقيقة المحضرة من خلال العلاقة الرياضية (2-21)، ومن خلال الشكل (4-14) يمكن ملاحظة تغير معامل الانكسار كدالة للطول الموجي، إذ يزداد بزيادة الطول الموجي ليصل لقيمته القصوى عند (2.6) تقريباً عند (470-570 nm) بعد ذلك يبدأ بالتناقص تدريجيا، إن التغير الحاصل في قيم معامل الانكسار لأغشية (CZTS) المحضرة قد يعود الى الاختلاف في طبيعة السطوح للأغشية التي يحدث عندها الإنعكاس من ناحية تجانس السطح وانتظام توزيع الحبيبات فيه وحجمها الذي قد يؤدي الى زيادة النفاذية وقلة الانعكاسية

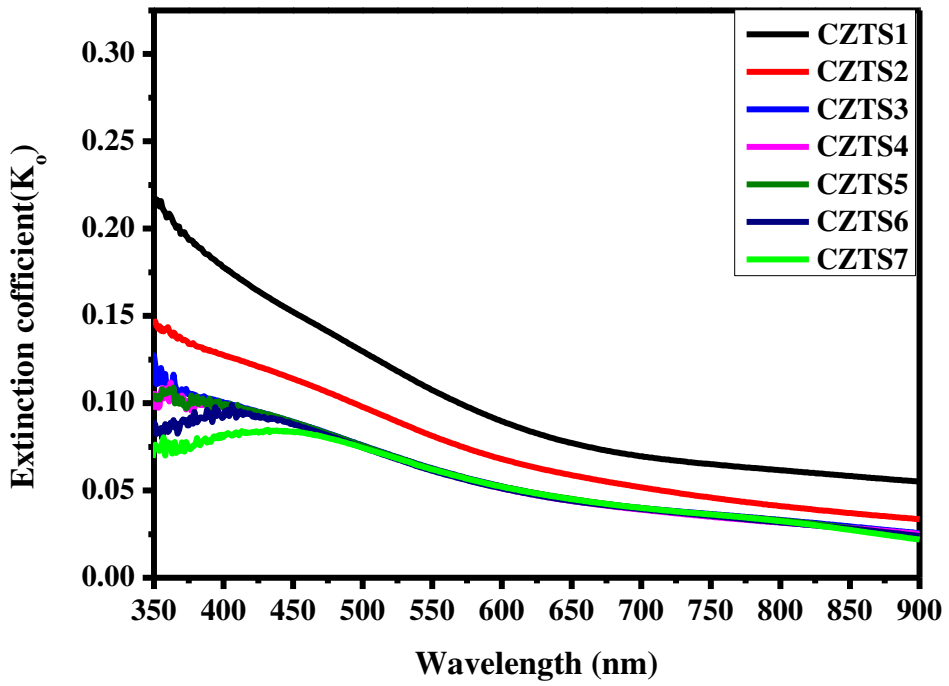
ومن ثم نقص في معامل الانكسار، إذ يكون الانعكاس للأشعة عن السطوح الخشنة اكبر مما هو عليه للسطوح الأقل خشونة [104].



شكل (4-14): معامل الانكسار لأغشية (CZTS).

(4-3-6) معامل الخمود Extinction Coefficient (k_o)

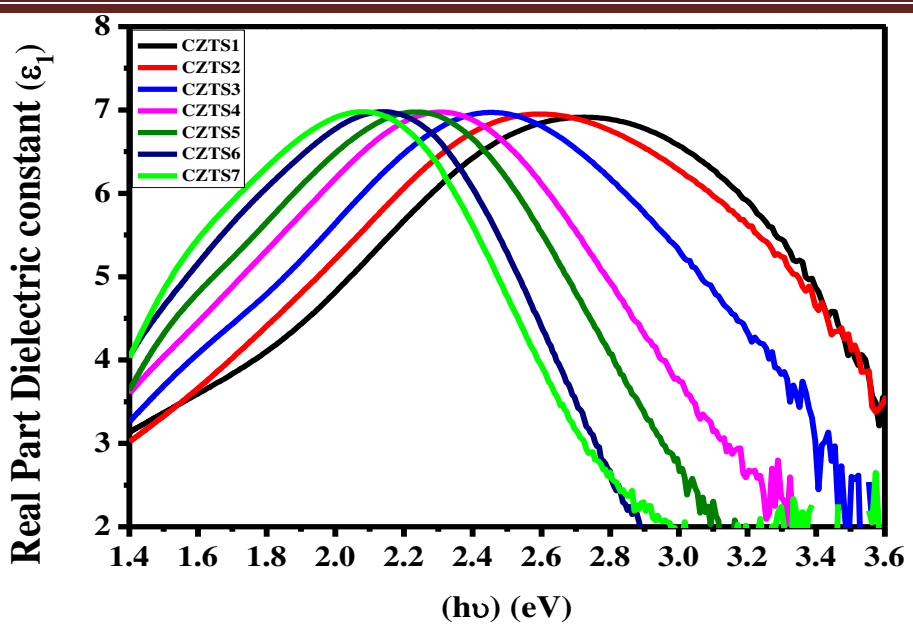
تم حساب معامل الخمود (k_o) لأغشية (CZTS) المحضرة باستخدام معادلة (2-23) بدلالة كل من الطول الموجي ومعامل الامتصاص. يوضح الشكل (4-15) تغير سلوك معامل الخمود كدالة للطول الموجي لأغشية (CZTS) المحضرة، إذ نلحظ ان أعظم قيمة لمعامل الخمود تكون في منطقة الأطوال الموجية القصيرة (350 nm) تقريبًا وينحدر بسرعة حتى يصل الى (600 nm) تقريبا بعد ذلك يقل تدريجيًا بزيادة الطول الموجي، ويلحظ وجود تشابه في سلوك منحني معامل الخمود مع منحني معامل الامتصاص وذلك لاعتماد حسابات معامل الخمود على نتائج معامل الامتصاص.



شكل (4-15): معامل الخمود لأغشية (CZTS).

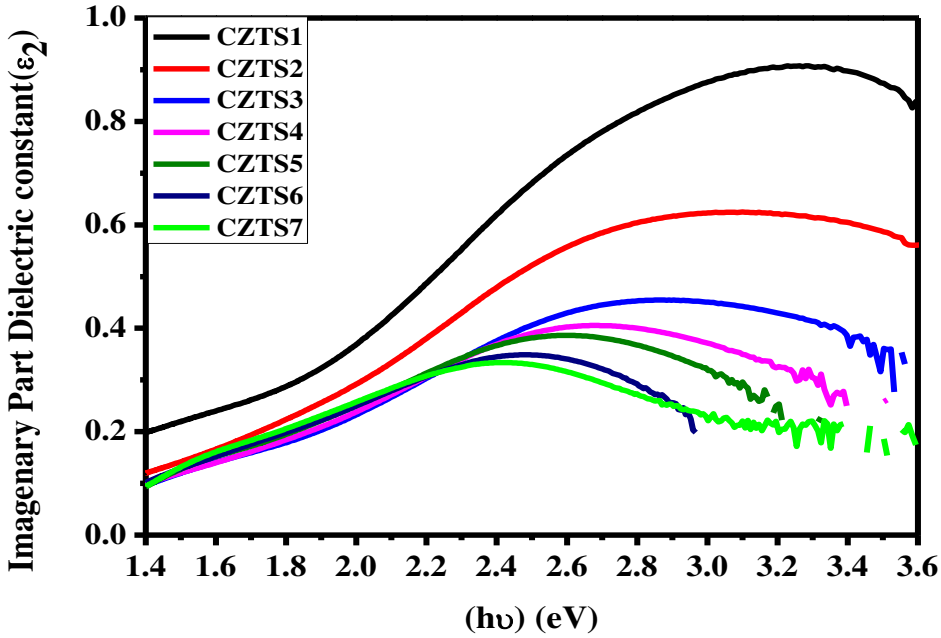
(4-3-7) ثابت العزل البصري Optical Dielectric Constant

تم حساب ثابت العزل البصري بجزئيه الحقيقي (ε_1) والخيالي (ε_2) من خلال تطبيق المعادلتين (2-26) و (2-27) على التوالي. يبين الشكل (4-16) تغير الجزء الحقيقي لثابت العزل كدالة لطاقة الفوتون الساقط لأغشية (CZTS) المحضرة، نلحظ وجود مدى من التشابه بين منحنيات الجزء الحقيقي لثابت العزل و منحنيات معامل الانكسار لجميع الأغشية وهذا يعود إلى الارتباط الحاصل في معادلة (2-26) وضعف تأثير معامل الخمود بسبب قيمه التي تكون أقل بكثير مقارنة بقيم معامل الانكسار، ويتضح لنا ان قيم الجزء الحقيقي تختلف باختلاف السُمك لكنها متشابهة في السلوك، إذ تبدأ بالزيادة تدريجياً مع طاقة الفوتون إلى أن تصل أعظم قيمة بعدها يبدأ بالتناقص وللأغشية جميعها، وإن الأغشية التي تمتلك سُمك أقل تعاني زحف باتجاه الطاقات العالية وهذا يعني حاجة الغشاء إلى طاقة أعلى لتحفيزه على الاستجابة مقارنه مع الأغشية التي تمتلك سُمك أعلى. يعبر الجزء الحقيقي من ثابت العزل عن قابلية الوسط على الاستقطاب نتيجة لسقوط الضوء عليه بغض النظر عن مقدار قيم الطاقة المفقودة من الاشعاع الساقط.



شكل (4-16): الجزء الحقيقي لثابت العزل البصري لأغشية (CZTS).

أما الشكل (4-17) فيبين تغير الجزء التخيلي لثابت العزل البصري كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (CZTS)، إذ تزداد قيمته بزيادة طاقة الفوتونات الساقطة وإن أعظم قيمه يصلها المنحني يتم عندها فقد الطاقة بأكبر مقدار بسبب الامتصاص والتشتت، إذ يعتبر الجزء الخيالي لثابت العزل مقياس لمقدار الفقد الحاصل لطاقة الاشعاع وسلوكه مشابه لسلوك معامل الخمود، ويتضح لنا ان الأغشية التي تمتلك سُمك أقل يكون عندها فقد الطاقة أكبر.



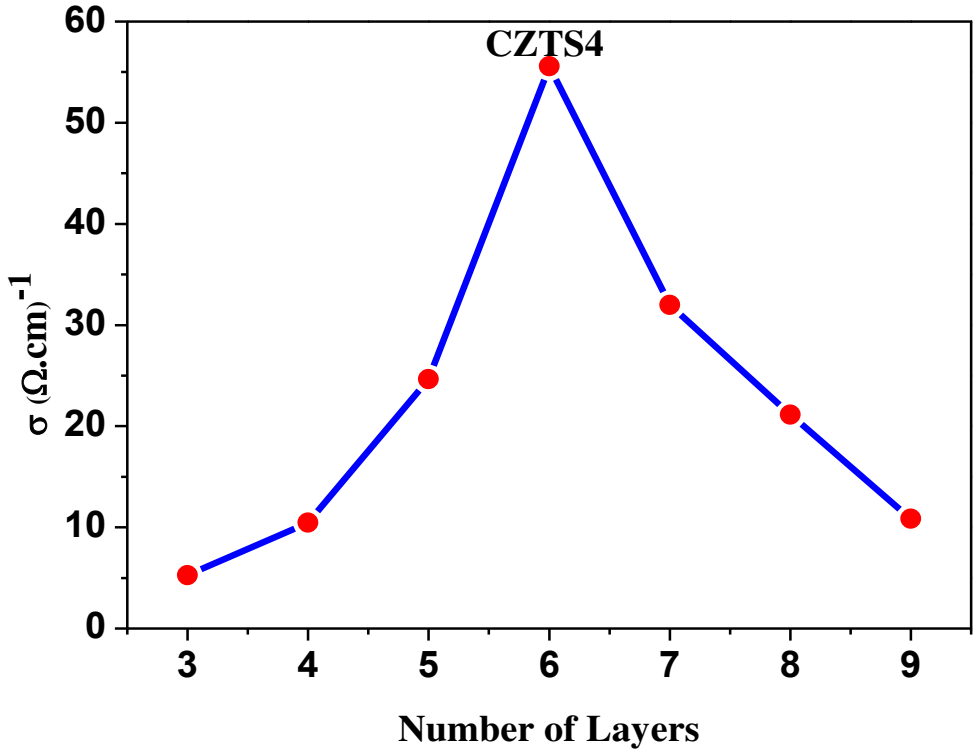
شكل (4-17): الجزء التخيلي لثابت العزل البصري لأغشية (CZTS).

(4-4) نتائج القياسات الكهربائية Results of Electrical Measurements

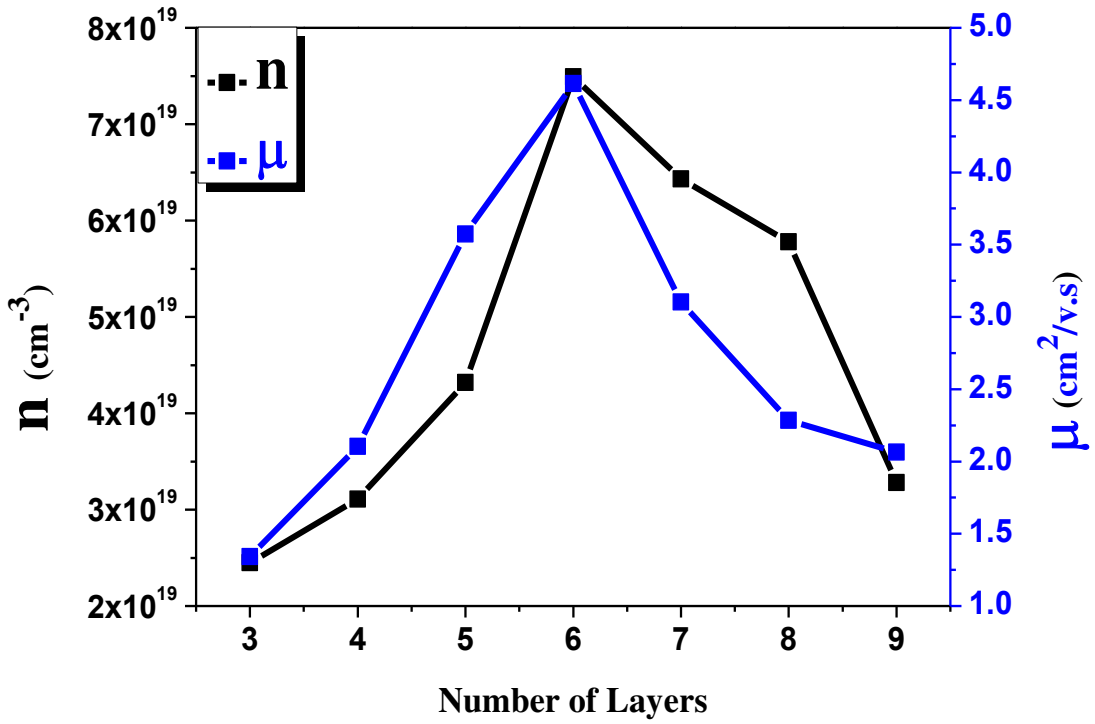
لمعرفة الخصائص الكهربائية لأغشية (CZTS) الرقيقة المحضرة تم قياس تأثير هول، ومن خلال النتائج الموضحة بالجدول (4-8) تبين إن جميع الأغشية المحضرة من النوع الموجب (p-type)، إذ تكون اشارة معامل هول موجبة اي ان أغلبية حاملات الشحنة هي الفجوات، و تم حساب التوصيلية للأغشية المحضرة باستخدام معادلة (2-31) ووجد ان أعلى قيمة للتوصيلية هي $(\Omega.cm)^{-1}$ (55.578) والتي تعود الى (CZTS4). ويوضح الشكل (4-18) العلاقة بين عدد الطبقات للأغشية المحضرة وتوصيليتها الكهربائية، إذ نلحظ إنخفاض قيم التوصيلية للأغشية (CZTS5,CZTS6,CZTS7) بسبب ظهور الطور الثانوي (ZnS)، إذ تسبب الأطوار الثانوية اعادة تركيب حاملات الشحنة [52]، إذ تصل تحركية حاملات الشحنة إلى أعلى قيمة عند (CZTS4) بعدها تبدأ بالانخفاض للسبب السابق نفسه، كما مبين في الشكل (4-19)، وبشكل عام فان نتائج المقاومية للأغشية المحضرة منخفضة وتمتلك توصيلية جيدة.

جدول (4-8): نتائج قياسات تأثير هول لأغشية CZTS المحضرة.

Sample code	R_H (cm^3/C)	n (cm^{-3}) $\times 10^{19}$	μ ($cm^2/V.s$)	ρ (Ω.cm)	σ $(\Omega.cm)^{-1}$
CZTS1	0.255	2.45	1.342	0.19	5.262
CZTS2	0.201	3.11	2.103	0.0954	10.462
CZTS3	0.145	4.32	3.572	0.0404	24.634
CZTS4	0.083	7.49	4.613	0.0181	55.578
CZTS5	0.097	6.43	3.102	0.0313	31.979
CZTS6	0.108	5.78	2.284	0.0473	21.148
CZTS7	0.19	3.28	2.064	0.0922	10.863



شكل (4-18): العلاقة بين توصيلية هول وعدد الطبقات لأغشية CZTS المحضرة.



شكل (4-19): العلاقة بين حاملات الشحنة وتحركيتها مع تغير عدد الطبقات لأغشية (CZTS) المحضرة.

(4-5) الاستنتاجات Conclusions

- اظهرت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) إن أغشية CZTS الرقيقة تمتلك تركيب متعدد التبلور وبطور (Kesterite) للتركيب الرباعي القائم (Tetragonal) وبالاتجاه السائد للنمو(112)، وان حجم البلوريات يزداد بزيادة السُمك وان اقصى قيمة لحجم البلوريات كانت للغشاء CZTS7 وهي (19.5 nm) .
- اظهرت نتائج قياسات مطياف رامان ان القمة الاساس لمركب CZTS تقع عند ($338\ cm^{-1}$).
- اظهرت نتائج المجهر الالكتروني الباعث للمجال اشكال جديدة تشبه الاغصان الشوكية المتشابكة (intertwined thorny twigs) في نطاق المقياس النانوي لجميع الأغشية، كما تبين نتائج تصوير المقطع العرضي (Cross section) انه من خلال ترسيب 3 طبقات تم الحصول على سمك بمقدار (200 nm).
- اظهرت نتائج مقياس طيف تشتت الطاقات (EDS) أن النسبة الذرية والوزنية للعناصر تختلف إختلافًا طفيفًا عن قيم النسب المثالية خاصة فيما يتعلق بذرات Zn و Sn.
- اظهرت نتائج الفحوصات البصرية للأغشية انها تمتلك معامل امتصاص عال وانتقال الكتروني مباشر مسموح، وان قيم فجوة الطاقة تقل بزيادة السُمك وتتراوح قيمها بين (2-1.55 eV).
- اظهرت نتائج الفحوصات البصرية ان جميع الأغشية المحضرة مناسبة للاستخدام كطبقة ماصة في تطبيقات الخلايا الشمسية.
- اظهرت نتائج قياسات تأثير هول ان جميع الأغشية المحضرة تمتلك توصيلية نوع p وان اعلى توصيلية وتحركية للشحنات كانت للغشاء (CZTS4)، إذ بلغت ($55.578\ (\Omega.cm)^{-1}$) يقابلها أعلى تركيز لحاملات الشحنة.

(4-6) المشاريع المستقبلية Future Works

- تحضير مسحوق مركب (CZTS) النانوي التركيب ودراسة خصائصه التركيبية والبصرية.
- ترسيب أغشية (CZTS) على الواح من السليكون نوع (n) بتقنية (Spin Coating) وتصنيع خلية شمسية نوع (n-Si / p-CZTS).

المصادر

References

[1] S. M. Sze and M. K. Lee, "Semiconductor Devices: Physics and Technology", 3rd Ed, Wiley Global Education, New York, (2012).

[2] عامر عباس ابراهيم، هناء مكي عبد الاحد، " الكترونيات أشباه الموصلات"، مطبعة الجامعة المستنصرية، ج1، (1990).

[3] S. Franssila, "Introduction to Micro Fabrication", John Wiley and Sons, England, (2004).

[4] G. Hass, Maurice H. Francombe and Richard W. Hoffman, "Physics of Thin Films", Advances in research and development, Vol. 7, (1973).

[5] H. A. Macleod, "Thin Film Optical Filters", 3rd Ed, Thin Film Center Inc, Arizona, (2001).

[6] L. Eckertora, "Physics of thin films", Plenum press, New York and London, (1977).

[7] K. Chopra, "Thin Film Phenomena", McGraw Hill, New York , (1969).

[8] L. Maissel and R. Glang, "Handbook of Thin Films Technology", McGraw – Hill Book Co., New York, (1970).

[9] M. A. Green, "Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost", Progress in Photovoltaics: Research and Applications, Vol. 9, pp. 123–135, (2001).

[10] H. Frey and H. R. Khan, "Handbook of thin film technology", Berlin: Springer, (2015).

[11] Tribble, "Electrical Engineering Materials and Devices", University of Lowa, (2002).

[12] K. L. Chopra and I. Kaur, "Thin Film Device Applications", Plenum press, New York and London, (1983).

[13] K. Ramasamy, M. A. Malik and P. O'Brien, "Routes to copper zinc tin sulfide Cu2ZnSnS4 a potential material for solar cells", Chemical Communications, Vol. 48, No. 46, pp. 5703-5714, (2012).

[14] I. Giouroudi, J. Kosel and C. Scheffer, "Recent Developments and Patents on Thin Film Technology", Mater. Sci, Vol. 1, pp. 200- 208, (2008).

[15] A. Mujahid, P. A. Lieberzeit, and F. L. Dickert, "Chemical sensors based on molecularly imprinted sol-gel materials", Materials, Vol. 3, No. 4, pp. 2196-2217, (2010).

[16] C. Lind, S. D. Gates, N. M. Pedoussaut and T. I. Baiz, "Novel Materials through Non-Hydrolytic Sol-Gel Processing: Negative Thermal Expansion Oxides and Beyond", Materials, Vol. 3, No. 4, pp. 2567-2587, (2010).

[17] T. K. Tseng, Y. S. Lin, Y. J. Chen, and H. Chu, "A review of Photocatalysts Prepared by Sol-Gel Method for VOCs Removal", International Journal of Molecular Sciences, Vol. 11, No. 6, pp. 2336-2361, (2010).

[18] C. S. Friend, A. Biswas and P.N. Prasad, "Optics of sol-gel Nano composites", Encyclopedia of materials: Science and technolog, vol. 9, pp. 2231-2239, (2000).

[19] Y. C. Ke and P. Stroeve, "Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites", Elsevier B.V., Oxford, (2005).

[20] A. J. Haider, Z. N. Jameel and S. Y. Taha, "Synthesis and Characterization of TiO_2 Nanoparticles via Sol-Gel Method by Pulse Laser Ablation", Eng and Tech. Journal, Vol. 33, No. 5, pp. 3-4, (2015).

[21] J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, "Sol-gel chemistry of transition metal oxides", Prog. Solid State Chem, Vol. 18, No. 4, pp. 259-341, (1988).

[22] C. A. Milea, C. Bogatu and A. Duta, "The influence of parameters in silica sol-gel process", Bull. Transilv. Univ. Brasov Eng. Sci., Vol. 4, No. 1, pp. 59-66, (2011).

[23] D. Segal, "Chemical synthesis of advanced ceramic materials", Cambridge University Press, No.1, (1991).

[24] L. E. Scriven, "Physics and applications of dip coating and spin coating", MRS Online Proceedings Library Archive, Vol. 121, pp. 717-729, (1988).

[25] N. Manikandan, B. Shanthi and S. Muruganand, "Construction of Spin Coating Machine Controlled by Arm Processor for Physical Studies of PVA", Int. J. Electron. Electr. Eng, Vol. 3, No. 4, pp. 318–322, (2015).

[26] J. Danglad-Flores, S. Eickelmann and H. Riegler, "Deposition of polymer films by spin casting: A quantitative analysis", Chemical Engineering Science, Vol. 179, pp. 257-264, (2018).

[27] D. B. Hall, P. Underhill and J. M. Torkelson, "Spin coating of thin and ultrathin polymer films", Polymer Engineering and Science, Vol. 38, No.12, pp. 2039-2045, (1998).

[28] N. Sahu, B. Parija and S. Panigrahi, "Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review", Indian J. Phys, Vol. 83, No. 4, pp. 493–502, (2009).

[29] J. Chen, P. Dong, D. Di, C. Wang, H. Wang, J. Wang, X. Wu, "Controllable fabrication of 2D colloidal-crystal films with polystyrene nanospheres of various diameters by spin-coating", Applied Surface Science, Vol. 270, pp. 6-15, (2013).

[30] B. T. Chiad, A. J. H. Al-Wattar and F. J. AL-Maliki, "Preparation of Xerogel Films Doped with R6G Laser Dye using spin coating technique and Study the Spinning parameters", Iraqi Journal of Physics, Vol. 8, No. 12, pp. 23–28, (2010).

[31] M. D. Tyona, "A theoritical study on spin coating technique", Advances in materials Research, Vol. 2, No.4, pp. 195-208, (2013).

[32] سماحي إيمان، "تأثير المعالجة الحرارية على طبقات رقيقة من Tio_2 المرسبة على مساند من الزجاج"، رسالة ماجستير،جامعة قاصدي مرباح في الجزائر، (2014).

[33] S. A. Hameed, N. A. Bakr, A. M. Hassan and A. N. Jasim, "Structural and optical properties of Cu_2ZnSnS_4 thin films fabricated by chemical spray pyrolysis", AIP Conference Proceedings 2213, p. 020082, (2020).

[34] M. Jeon, T. Shimizu, and S. Shingubara, "Cu_2ZnSnS_4 thin films and nanowires prepared by different single-step electrodeposition method in quaternary electrolyte", Mater. Lett, Vol. 65, No. 15–16, pp. 2364–2367, (2011).

[35] J. B. Li, V. Chawla and B. M. Clemens, "Investigating the role of grain boundaries in CZTS and CZTSSe thin film solar cells with scanning probe microscopy", Advanced Materials, Vol. 24, No.6, pp. 720-723, (2012).

[36] Y. Cao, M. S. Denny, J. V. Caspar, W. E. Farneth, Q. Guo, A. S. Ionkin, L. K. Johnson, M. Lu, I. Malajovich, D. Radu, H. D. Rosenfeld, K. R. Choudhury and W. Wu, "High-efficiency solution-processed $Cu_2ZnSn(S, Se)_4$ thin film solar cells prepared from binary and ternary nanoparticles", J. Am. Chem. Soc, Vol. 134, No. 38, pp. 15644–15647, (2012).

[37] H. Katagiri, N. Ishigaki, T.Ishida and K. Saito, "Characterization of Cu_2ZnSnS_4 thin films prepared by vapor phase sulfurization", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 40, pp. 500-504, (2001).

[38] N. Ali, A. Hussain, R.Ahmed, , M.K. Wang, C.Zhao, B. UI Haq and Y.Q. Fu, "Advances in nanostructured thin film materials for solar cell applications", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 59, pp. 726-737, (2016).

[39] M. I. Hossain, "prospects of CZTS solar cells from the perspective of material properties, fabrication methods and current research challenges", Chalcogenide Letters, Vol. 9, No. 6, pp. 231-242, (2012).

[40] G. Andrea, B. Adhara, D. Lorenzo, L.G. Orazio, C. Andrea, D.L. Antonio, I. Massimo, M. Giordano, G. Cucinotta, O. Werner, P. Luca, R. Maurizio, M. Matteo and D. B. Francesco, "Sustainable synthesis of quaternary sulphides: The problem of the uptake of zinc in CZTS", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 775, pp. 1221-1229, (2019).

[41] B. Khadambari, S. S. Bhattacharya and M. S. Ramachandra Rao, "Cost Effective Synthesis and Fabrication of Phase-Pure Kesterite $Cu_{2-x}Zn_{1.3}SnS_4$ P-type Absorber Layer Thin Films by Solvent Based Process Technique for Photovoltaic Solar Energy Applications", International Journal of Emerging Research in Management and Technology, Vol. 7, No. 4, pp. 36-40, (2018).

[42] M. Y. Yeh and D. S. Wuu, "Preparation of Cu_2ZnSnS_4 treated with Post-sulfurization in a Sulfur Vapor Atmosphere", Advanced Materials Research, Vol. 239, pp. 642-645, (2011).

[43] A. Tumbul, F. Aslan, A.Goktas, M. Z. Zarbali and A.Kilic, "Highly stable ethanol-based Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) low-cost thin film absorber: Effect of solution aging", Materials Chemistry and Physics, Vol. 258, p. 123997, (2021).

[44] S. R. Hall, J. T. Szymanski and J. M. Stewart, "Kesterite, $Cu_2(Zn, Fe)SnS_4$ and stannite, $Cu_2(Fe,Zn)SnS_4$), structurally similar but distinct minerals", The Canadian Mineralogist, Vol. 16, No. 2, pp. 131–137, (1978).

[45] M. Jiang and X. Yan, "Cu_2ZnSnS_4 thin film solar cells: Present status and future prospects", INTECH Open Access Publisher, (2013).

[46] J. J. Scragg, "Studies of Cu_2ZnSnS_4 films prepared by sulfurisation of electrodeposited precursors", PhD Thesis, University of Bath, (2010).

[47] S. W. Shin, S. M. Pawar, C. Y. Park, J. H. Yun, J. Moon, J. H. Kim, and J.Y. Lee, "Studies on Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) absorber layer using different stacking orders in precursor thin films", Solar energy materials and solar cells, Vol. 95, No. 12, pp. 3202-3206, (2011).

[48] C. Chung, D. Rhee, D. Yoo, M. Choi, S. C. Heo, D. Kim and C. Choi, "Properties of kesterite Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) thin films prepared by sol-gel method using two types of solution", Journal of Ceramic Processing Research, Vol. 14, No. 2, pp. 255-259, (2013).

[49] S. K. Swami, A. Kumar and V. Dutta, "Deposition of kesterite Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) thin films by spin coating technique for solar cell application", Energy Procedia, Vol. 33, pp. 198-202, (2013).

[50] S.Kahraman, S. Çetinkaya, H. A. Çetinkara, and H. S. Güder, "A comparative study of Cu_2ZnSnS_4 thin films growth by successive ionic layer adsorption–reaction and sol-gel methods", Thin Solid Films, Vol. 550, pp. 36-39, (2014).

[51] S. Hemalatha, J. Tamil Illakkiya, Rachel Oommen and P. Usha Rajalakshmi, "Morphological, structural, optical properties of stannous and stannic chloride CZTS thin film", Int. J. ChemTech Res, Vol. 6, No. 3, pp. 1994-1997, (2014).

[52] S. M. Bhosale, M. P. Suryawanshi, M. A. Gaikwad, P. N. Bhosale, J. H. Kim and A. V. Moholkar, "Influence of growth temperatures on the properties of photoactive CZTS thin films using a spray pyrolysis technique", Materials Letters 129, pp. 153-155, (2014).

[53] J. Chen, Q. Chen, Y. Ni, Y. Yamaguchi, T. Wang, Z. Jia, X. Dou, and S. Zhuang, "The synthesis of Cu_2ZnSnS_4 nanoparticles via an open-air solution route: influences of Zn precursor content", Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 75, No. 1, pp. 25-30, (2015).

[54] M.Y. Yeh, P.Lei, S. Lin and C.Yang, "Copper-zinc-tin-sulfur thin film using spin-coating technology", Materials, Vol. 9, No. 7, (2016).

[55] N. A. Bakr, Z. T. Khodair and H. I. Mahdi, "Influence of thiourea concentration on some physical properties of chemically sprayed Cu_2ZnSnS_4 thin films", International Journal of Materials Science and Application, Vol. 5, No. 6, pp. 261-270, (2016).

[56] M. A. Olgar, J. Klaer, R. Mainz, L. Ozyuzer and T. Unold, "Cu_2ZnSnS_4-based thin films and solar cells by rapid thermal annealing processing", Thin Solid Films, Vol. 628, pp. 1-6, (2017).

[57] M. AS, K. SA, K. RS and D. RJ, "Chemical Spray Deposited Nickel Sulphide Thin Films for Supercapacitor applications", Journal of Science and Engineering, Special Issue A1, pp. 195-198, (2017).

[58] L. Chen and C. Park, "Effects of annealing temperature on Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) films formed by electrospray technique", Korean Journal of Chemical Engineering, Vol. 34, No. 4, pp. 1187-1191, (2017).

[59] N. Jahan, F. Ahmed and S. Roy, "Synthesis and optical characterization of CZTS thin films for absorber layer VIA spin coating technique", Barishal University Journal Part 1, pp.15-26,(2018).

[60] S. Akhanda, R. Matin, M. S. Bashar, M. Sultana, A. Kowsar, M. Rahaman and Z. H. Mahmood, "Effect of annealing atmosphere on structural and optical properties of CZTS thin films prepared by spin-coating", Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research, Vol. 53, No. 1, pp. 13-20, (2018).

[61] A. Saeed, S. J. Kasim "Structural and Optical Properties of Cu_2ZnSnS_4 Films Prepared by Sol-Gel method", Journal of Kufa-physics, Vol. 11, No.1, pp.57-62, (2019).

[62] Z. T. Khodair, N. A. Bakr, A. M. Hassan and A. A. Kamil, "Influence of substrate temperature and thickness on structural and optical properties of CZTS nanostructures thin films", Journal of Ovonic Research, Vol. 15, No. 6, pp. 377-385, (2019).

[63] H. Hussein and A. Yazdani, "Doping the bismuth into the host's Cu_2ZnSnS_4 semiconductor as a novel material for thin film solar cell", Results in Physics 12, pp. 1586-1595, (2019).

[64] P. Amrit, S. Jain, M. Tomar, V. Gupta, and B. Joshi. "Synthesis and characterization of sol gel derived nontoxic CZTS thin films without sulfurization", International Journal of Applied Ceramic Technology, Vol. 17, No. 3, pp. 1194-1200, (2020).

[65] E. M. Mkawi, Y. Al-Hadeethi, E. Shalaan and E. Bekyarova, "Solution-processed sphere-like Cu_2ZnSnS_4 nanoparticles for solar cells: effect of oleylamine concentration on properties", Applied Physics A, Vol. 126, No. 1, (2020).

[66] G. Balaji, N. Prabavathy, R. Balasundaraprabhu, S. Prasanna, E. Echeverria, D. N. McIlroy, K. Sivakumaran, M. D. Kannan, and D. Velauthapillai, "Investigations on post sulphurised Cu_2ZnSnS_4 absorber layer thin films prepared using radio frequency magnetron sputtering", Thin Solid Films, Vol. 695, p. 137764 (2020).

[67] يحيى نوري الجمال،" فيزياء الحالة الصلبة"، الطبعة الثانية، كلية العلوم، جامعة الموصل، (2000).

[68] R. A. Smith, "Semiconductors" Cambridge, University Press, New York, (1987).

[69] S. Ben, "Solid State Electronic Devices, Hall International", Inc, USA, (1990).

[70] B. L. Mattes and L. Kazmarsk, "Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices", 2nd Ed, Academic Press, (1980).

[71] J. S. Park and A. Walsh, "Modeling Grain Boundaries in Polycrystalline Halide Perovskite Solar Cells". Annual Review of Condensed Matter Physics, Vol. 12, (2020).

[72] M. H. Brodsky, "Amorphous Semiconductors", 2nd Ed, Springer-Verlag, Germany, (1979).

[73] مريم ستار جبار، "تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية للأغشية الرقيقة للمركب (CuS):(ZnS)"، جامعة ديالى، كلية العلوم، (2017).

[74] C. Malerba,"Cu_2ZnSnS_4 thin films and solar cells", University of Trento, (2014).

[75] B. V. Zeghbroeck, "Principles of Semiconductor Devices", (2007).

[76] J. Chang and E. Waclawik, "Colloidal semiconductor nanocrystals: controlled synthesis and surface chemistry in organic media", RSC Advances, Vol. 4, No. 45, pp. 23505-23527, (2014).

[77] C. Coughlan, M. Ibanez, O. Dobrozhan, A. Singh, A. Cabot and K.M.Ryan "Compound copper chalcogenide nanocrystals", Chemical reviews,Vol. 117, No.9, pp.5865-6109, (2017).

[78] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", John Wiley and Sons Inc. 8th Edition, (2005).

[79] أ. د. نعمة عبد القادر احمد، أ. د. محمد أمين سليمان، "علم البلورات والاشعة السينية"، الطبعة الاولى، مطبعة دار الفكر العربي، القاهرة، (2005).

[80] S. Baskaran, "Structure and regulation of yeast glycogen synthase", PhD Thesis, Indiana University, (2010).

[81] G. K. Williamson and W. H. Hall, "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram", Acta metallurgica. Vol. 1, No. 1, pp. 22-31, (1953).

[82] M. Çağlar, S. Ilıcan, and E. Güvey, "Influence of Substrate Temperature on Structural and Electrical Properties of ZnO Films", J. Sci, Vol.7, No. 2, pp. 153- 159, (2006).

[83] C. Droz, E. Vallat-Sauvain, J. Bailat, L. Feitknecht, J. Meier, X. Niquille and A. Shah, " Electrical and microstructural characterisation of microcrystalline silicon layers and solar cells", In 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Proceedings of IEEE, Vol. 2, pp. 1544-1547, (2003).

[84] K. C. Nwambaekwe, "Tellurium attenuation of kesterite band-gap for improved photovoltaic efficiency", M.Sc Thesis, Western Cape University, (2019).

[85] W. H. Koschel, F.Sorger and J. Baars, "Optical phonons in I-III-VI2 compounds", Le Journal de Physique Colloques, Vol. 36, No. C3, pp. 177-181, (1975).

[86] R. L. McCreery, "Raman spectroscopy for chemical analysis", John Wiley and Sons, Inc., Canada, Vol. 157, (2001).

[87] F. Tao and M. Ngadi, "Recent advances in rapid and nondestructive determination of fat content and fatty acids composition of muscle foods", Critical reviews in food science and nutrition, Vol. 58, No. 9, pp. 1565-1593, (2018).

[88] أ. د. محمد عبد القادر محرم، أ. د. سميرة محمد ربيع،" اساسيات وتطبيقات مطياف رامان"، الطبعة الاولى، دار النشر للجامعات، القاهرة، (2002).

[89] R. J. Mohammed, "Study of Structural, Optical and Electrical Properties of $CuSe_2$/CdS/ITO Thin Films Deposited by Thermal Evaporation Technique for Solar Cells Applications", Master Thesis, College of science, University of Diyala, (2017).

[90] Y. Jusman, S. Cheok Ng and N. A. Abu Osman, "Investigation of CPD and HMDS sample preparation techniques for cervical cells in developing computer-aided screening system based on FE-SEM/EDX" The Scientific World Journal, (2014).

[91] محمد علي عبد، "الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية $Cu_2(Fe,Ni)SnS_4$ الرقيقة المرسبة بطريقة التحلل الحراري للرش الكيميائي"، جامعة ديالى، كلية العلوم، (2020).

[92] J. I. Pankove, "Optical processes in semiconductors", Prentice Hall, U.S.A, 1975.

[93] صبحي سعيد الراوي،" فيزياء الالكترونيات"، مطبعة جامعة الموصل، (1980).

[94] J. Mullerova, P. Sutta, "On some ambiguities of the absorption edge and optical band gaps of amorphous and polycrystalline semiconductors", Communications-Scientific letters of the University of Zilina, Vol. 19, No. 3, pp. 9-15, (2017).

[95] N. F. Mott and E. A. Davis, "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", 2nd edition, Clarendon Press. Oxford, (2012).

[96] C. M. Wolfe, N. Holouyak and G. B. Stillman, " physics Properties of Semiconductors", Prentice Hall, New York, (1989).

[97] O. Stenzel, "The Physics of Thin Film Optical Spectra, Surface Sciences, Berlin, (2005).

[98] S. M. Sze, "Physics of Semiconductor devices", by John Wiley and Sons, Inc (2006).

[99] S. O. Kasap, "Principles of Electronic Materials and Devices", 2nd , Mc Graw-Hill, New York, (2002).

[100] ميس اديب احمد، "تحضير أغشية Cu_2CoSnS_4 (CCTS) الرقيقة ودراسة خصائصها التركيبية والبصرية والكهربائية"، جامعة ديالى، كلية العلوم، (2019).

[101] A. N. Donald, "Semiconductor Physics and Devices", McGraw-Hill, University of Mexico, (1992).

[102] J. Pippek, "Semiconductor Optoelectronic Devices", Academic Press University of California, (2003).

[103] I. C. Ndukwe, "Solution growth, characterization and applications of zinc sulphide thin films", Solar energy materials and solar cells, Vol. 40, No. 2, pp. 123-131, (1996).

[104] صابرين عبد الكريم حميد، "تحسين الخصائص الفيزيائية لأغشية (CZTS) الرقيقة لاستخدامها كمادة ماصة في تطبيقات الخلايا الشمسية"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، كلية العلوم، (2015).

[105] زياد طارق خضير، "دراسة الخواص البصرية وبعض الخواص الكهربائية لأغشية أوكسيد الكاديميوم المشوب بأوكسيد الفضة والمحضرة بطريقة الترسيب الكيميائي الحراري"، رسالة ماجستير، الجامعة المستنصرية، كلية التربية، (2003).

[106] W. D. Callister, "Materials Science and Engineering, An Introduction", 6th edition, John Wiley and Sons, Inc. (2003).

[107] G. I. Yepifanov and Yu. A. Moma, "Introduction to Solid State Electronics", English Translation, Mir, (1984).

[108] G. Busch, H. Schade, "Lectures on solid state physics", Pergaman press, London, (1976).

[109] د. مؤيد جبرائيل يوسف، "فيزياء الحالة الصلبة"، الجزء الاول، جامعة بغداد، (1987).

[110] R. Kulkarni, S. Rondiya, A. Pawbake, R. Waykar, A. Jadhavar, V. Jadkar, A. Bhorde, A. Date, H. Pathan, S. Jadkar, " Structural and optical properties of CdTe thin films deposited using RF magnetron sputtering", Energy Procedia, Vol. 110, pp. 188-195, (2017).

[111] N. A. Bakr, "Studies on Structural, Optical and Electrical Properties of Hydrogenated Nanocrystalline Silicon (nc-Si:H) Thin Films Grown by Hot Wire-CVD for Photovoltaic Applications", Pune University, (2010).

[112] P. G. Karagiannidis, D. Georgiou, C. Pitsalidis, A. Laskarakis and S. Logothetidis, "Evolution of vertical phase separation in P3HT: PCBM thin films induced by thermal annealing", Materials Chemistry and Physics, Vol. 129, No. 3, pp. 1207-1213, (2011).

ABSTRACT

Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) thin films were deposited on glass substrates at Temperature (325 ºC) with different thicknesses (200, 300, 450, 550, 600, 700 and 750 nm) using spin coating technique. The aim of this research is to study effect of the thickness on the structural, morphological, optical and electrical properties. The crystal structure of CZTS films has been investigated by using low angle XRD which showed that all CZTS films are polycrystalline in nature and have kesterite structure of the tetragonal system. It found the crystallite size increasing from 5.9 to 19.5 nm with increasing thickness of the films from 200 to 750 nm. Raman spectroscopy showed strong peak at 338 cm^{-1} for all samples, which indicated the presence of CZTS quaternary compound. The morphological characteristics of CZTS films had been carried out by using FESEM imaging, which showed that all CZTS films formed as intertwined thorny twigs like texture beautifully organized at the nano-scale range. The optical properties have been studied using UV-Visible spectrophotometry, It was observed that the calculated values of optical energy gap decreased from 2.0 to 1.55 eV with increasing thickness of films from 200 to 750 nm. The values of absorption coefficient for all samples in the visible region were greater than 10^4 cm^{-1} which may indicate direct electronic transition. The results of Hall effect measurements showed p-type conductivity, and the maximum value of conductivity had recorded 55.578$(\Omega.cm)^{-1}$ at the Thickness 550 nm.

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

Study of Some Physical Properties of Cu_2ZnSnS_4 Thin Films Deposited by Spin Coating Method

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
Ali Manhal Hameed
(B. Sc. 2007)

Supervised By

Prof. Dr. Nabeel Ali Bakr Prof. Dr. Ziad Tariq Khodair

2021 A.D. 1442 A.H.