



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



تحسين الخصائص الفيزيائية لأغشية (CZTS) الرقيقة لاستخدامها كمادة ماصة في تطبيقات الخلايا الشمسية

رسالة قدمتها الطالبة

صابرين عبد الكريم حميد

الى

مجلس كلية العلوم - جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء

بكالوريوس علوم فيزياء ٢٠٠٨

ياشرف

أ.د. نبيل علي بكر

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

(وَعِنْدَهُ مَفَاتِيحُ الْغَيْبِ لَا يُعَلِّمُهَا إِلَّا هُوَ وَيَعْلَمُ مَا فِي الْبَرِّ وَالْبَحْرِ وَمَا تَسْقُطُ مِنْ وَرَقَةٍ إِلَّا يَعْلَمُهَا وَلَا حَبَّةٍ فِي ظُلُمَاتِ الْأَرْضِ وَلَا رَطْبٍ وَلَا يَابِسٍ إِلَّا فِي كِتَابٍ مُبِينٍ).

صَدَقَ اللَّهُ الْعَظِيمُ

سورة الانعام آية (٥٩)

الإهداء

الى كل من رأى في بذرة خير وتمنى لي ان أكون.....

لهم مني كل الحب

صابرين

شكر وتقدير

الحمد لله حتى يرضى وله الحمد بعد الرضا وأشهد ان لا اله الا هو وحده لا شريك له، والصلاة والسلام على خاتم النبيين محمد الصادق الأمين وآله وصحبه ومن تبعهم بإحسان الى يوم الدين.

يسرني ان اتقدم بشكري الجزيل الى والديّ وعائلي الكريمة الذين كانوا لي خير عون ولم ينسوني يوماً بكريم دعائهم جزاهم الله عني خير الجزاء وأسأل الله ان يحفظهم ويمدهم بالعافية ويرزقهم الجنة.

واقدم فائق الشكر والامتنان الى الاستاذ الدكتور نبيل علي بكر لاقتراحه موضوع البحث وجهوده الكبيرة وتوجيهاته العلمية القيمة أسأل الله له دوام الصحة والتوفيق. واتقدم بجزيل شكري الى عمادة كلية العلوم ممثلة بالأستاذ الدكتور تحسين حسين مبارك لأتاحتهم الفرصة لي لإكمال دراستي.

واقدم شكري وتقديري الى الدكتور زياد طارق خضير داعية الله ان يديم عليه الصحة والعافية.

وفي الختام أتقدم بالشكر والتقدير إلى كل من فاتني ذكرهم وساهموا بجهد أو كلمة طيبة داعية الله أن يبارك فيهم ويوفقهم لما فيه الخير للجميع.

ومن الله التوفيق..

صابرين

الخلاصة

تم تحضير أغشية CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) وذلك بإنمائها على قواعد زجاجية عند حرارة 400°C بتركيز مولارية مختلفة (زيادة تركيز النحاس بمقدار يساوي مجموع نقص تركيز عنصري الخارصين والقصدير) وبسمك ($400\pm 10\text{nm}$) باستعمال طريقة الترنيد الكيميائي الحراري.

درست الصفات التركيبية والبصرية والكهربائية للأغشية المحضرة باستخدام حيود الأشعة السينية XRD ومطياف رامان ومجهر القوة الذرية ومطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية وتأثير هول.

أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن الأغشية المحضرة ذات تركيب متعدد التبلور ومن النوع الرباعي القائم وبالالاتجاه السائد (112). وتم حساب حجم البلوريات بطريقة شيرر وكانت اعلى قيمة لها هي (22.44nm) للغشاء CZTS_8 . وأجري تحليل وليامسون- هول للعينات جميعها والذي تضمن حجم البلوريات والإجهادات المايكروية. أما نتائج قياسات مجهر القوة الذرية AFM فقد أظهرت تجانس ونعومة أغشية CZTS.

تم تعزيز نمو الأغشية بتحليل طيف رامان، اذ تبين النتائج ظهور القمة الاساس لمركب CZTS الواقعة في مدى ($330-335\text{cm}^{-1}$) ترافقها القمة الثانوية المعززة لها. كما تمت دراسة الخصائص البصرية من خلال تسجيل طيفي النفاذية والامتصاصية ولمدى الأطوال الموجية ($350 - 900\text{nm}$).

تم حساب فجوة الطاقة البصرية للانتقال الإلكتروني المباشر المسموح باستعمال معادلة (T_{auc}) ووجد ان قيمها بين ($1.5-2.52\text{eV}$) ولها معامل امتصاص عالي ($\alpha > 10^4\text{ cm}^{-1}$) وهي مناسبة لتطبيقات الخلايا الشمسية. وقد وجد ايضاً ان قيم طاقة اورباخ تتراوح بين ($387-983\text{meV}$). وتم حساب الثوابت البصرية للأغشية المحضرة والتي تضمنت (معامل الامتصاص وثابت العزل جزأيه الحقيقي والخيالي والتوصيلية البصرية) كدالة لطاقة الفوتون ومعامل الانكسار ومعامل الخمود كدالة للطول الموجي.

اظهرت قياسات تأثير هول اكبر قيمة للتوصيلية مقدارها ($3.1(\Omega.\text{cm})^{-1}$) للغشاء CZTS_6 يقابلها اكبر قيمة للتحركية واعلى تركيز لحاملات الشحنة.

قائمة المحتويات

الصفحة	المحتوى	الفقرة
I	قائمة المحتويات	
V	قائمة الأشكال	
VII	قائمة الجداول	
VIII	قائمة الرموز	
X	قائمة الاختصارات	
Introduction		الفصل الأول : المقدمة
1	Introduction	المقدمة (1-1)
1	Historical Background about solar Cells	نبذة تاريخية عن الخلايا الشمسية (2-1)
2	Photovoltaic cell as a Renewable Energy Sources	الخلايا الشمسية الفوتوفولطائية كمصدر للطاقة المتجددة (3-1)
4	Thin Films	الأغشية الرقيقة (4-1)
5	Thin Films Preparation Methods	طرائق تحضير الأغشية الرقيقة (5-1)
5	Chemical Spray Pyrolysis Method (CSP)	طريقة الرش الكيميائي الحراري (1-5-1)
8	Mechanisms of Thin Films Formation	الآلية تكوين الأغشية الرقيقة (2-5-1)
11	Grain Growth	النمو الحبيبي (6-1)
13	Crystal Structure, Phase Diagram and General properties of CZTS	التركيب البلوري، مخطط الطور والخصائص العامة لمركب CZTS (7-1)
16	Literature Review	الدراسات السابقة (8-1)
25	Aim of the Work	الهدف من البحث (9-1)
Theoretical Part		الفصل الثاني : الجانب النظري
26	Introduction	المقدمة (1-2)
26	Semiconductors	أشباه الموصلات (2-2)
27	Types of Semiconductors	أنواع اشباه الموصلات (3-2)

27	Intrinsic Semiconductors	أشباه الموصلات الذاتية (النقية)	(1-3-2)
28	Extrinsic Semiconductors	أشباه الموصلات غير الذاتية	(2-3-2)
30	Fermi Level	مستوى فيرمي	(4-2)
32	Intrinsic Defects and Electronic Properties of CZTS	العيوب الذاتية والخصائص الإلكترونية لمركب CZTS	(5-2)
34	Structural Properties	الخصائص التركيبية	(6-2)
34	X-Ray diffraction	حيود الأشعة السينية	(1-6-2)
35	The Bragg law of diffraction	قانون براك للحيود	(1-1-6-2)
36	Structural parameters	المعلمات التركيبية	(2-1-6-2)
39	Raman spectroscopy	مطيافية رامان	(2-6-2)
41	Atomic Force Microscope (AFM)	مجهر القوة الذرية	(7-2)
43	Energy Bands in Crystal Semiconductors	حزم الطاقة في أشباه الموصلات البلورية	(8-2)
44	Interaction of light with Semiconductor	تفاعل الضوء مع شبه الموصل	(9-2)
44	Optical Properties	الخصائص البصرية	(10-2)
45	Transmittance	النفذية	(1-10-2)
45	Reflectance	الانعكاسية	(2-10-2)
46	Absorbance	الامتصاصية	(3-10-2)
46	Fundamental Absorption	الامتصاص الأساس	(11-2)
47	High Absorption Region	منطقة الامتصاص العالي	(1-11-2)
48	Exponential Absorption Region	منطقة الامتصاص الاسي	(2-11-2)
48	Low Absorption Region	منطقة الامتصاص الواطئ	(3-11-2)
48	Electronic Transitions	الانتقالات الإلكترونية	(12-2)
49	Direct Transitions	الانتقالات المباشرة	(1-12-2)
49	Indirect Transitions	الانتقالات غير المباشرة	(2-12-2)
51	Optical Constants	الثوابت البصرية	(13-2)
51	Absorption Coefficient (α)	معامل الامتصاص	(1-13-2)
51	Refractive Index(n^o)	معامل الانكسار	(2-13-2)

52	Extinction Coefficient(K_o)	معامل الخمود	(3-13-2)
52	Dielectric Constant (ϵ)	ثابت العزل الكهربائي	(4-13-2)
53	Optical conductivity	التوصيلية البصرية	(5-13-2)
54	Electrical Properties	الخواص الكهربائية	(16-2)
Experimetal Part			
الفصل الثالث : الجانب العملي			
57	Introduction	المقدمة	(1-3)
58	Chemical Spray Pyrolysis System	منظومة الرش الكيميائي الحراري	(2-3)
62	Preparation Conditions	ظروف التحضير	(3-3)
63	Deposition of Film	ترسيب الأغشية الرقيقة	(4-3)
63	Substrate Preparation	تهيئة القواعد	(1-4-3)
64	Preparation of the Spray Solution	تهيئة المحلول الترنيد	(2-4-3)
67	Deposition of Films	ترسيب الأغشية	(3-4-3)
68	Measurement of Films Thickness	قياس سمك الأغشية	(5-3)
68	X -Ray Diffraction Technique	تقنية حيود الأشعة السينية	(6-3)
69	Raman Spectroscopy Measurements	قياسات مطيافية رامان	(7-3)
70	Atomic Force Microscope	مجهر القوة الذرية	(8-3)
70	Optical Measurements	القياسات البصرية	(9-3)
72	Electrical Measurements	القياسات الكهربائية	(10-3)
الفصل الرابع : النتائج والمناقشة والأستنتاجات			
Results, Discussion and Conclusions			
73	Introduction	المقدمة	(1-4)
73	analysis of X-ray Patterns	تحليل أنماط الأشعة السينية	(2-4)
79	Crystallite Size	الحجم البلوري	(1-2-4)
83	Dislocations Density and Number of Crystallites Per Unite area	كثافة الانخلاعات (δ) وعدد البلوريات لوحدة المساحة	(2-2-4)
84	Lattice constant(a,c) and lattice vector (c/a)	ثوابت الشبكة (a,c) و متجه الشبكة (c/a)	(3-2-4)

84	Texture coefficient (T_c)	عامل التشكيل	(4-2-4)
84	Raman Spectra Analysis	تحليل أطياف رامان	(3-4)
91	Results of AFM	نتائج فحوصات مجهر القوة الذرية	(4-4)
95	Results of Optical Measurements	نتائج القياسات البصرية	(5-4)
96	Transmission and Absorption	الامتصاصية والنفذية	(1-5-4)
97	Absorption Coefficient (α)	معامل الامتصاص	(2-5-4)
98	Calculation of energy gap(E_g)	حسابات فجوة الطاقة	(3-5-4)
102	Urbach energy (E_u)	طاقة اورباخ	(4-5-4)
105	Refractive index (n_o)	معامل الانكسار	(5-5-4)
105	Extinction Coefficient (k_o)	معامل الخمود	(6-5-4)
106	Real and Imaginary Parts of The Dielectric Constant	الجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل	(7-5-4)
108	Optical Conductivity(σ^*)	التوصيلية البصرية	(8-5-4)
109	Electrical Measurements	القياسات الكهربائية	(9-5-4)
112	Conclusions	الخلاصة	(6-4)
112	Future works	المشاريع المستقبلية	(7-4)
113	References	المصادر	

قائمة الاشكال

الصفحة	الشكل	الرقم
3	تركيب نموذجي لخلية شمسية طبقة امتصاصها من مركب CZTS	(1-1)
7	مخطط يوضح بعض طرق ترسيب الاغشية الرقيقة	(2-1)
9	المراحل الاساسية لتكوين الأغشية الرقيقة	(3-1)
10	حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرات المتكونة	(4-1)
11	انتقال الحدود الحبيبية الى مركز التقوس.	(5-1)
12	عملية النمو الحبيبي	(6-1)
13	التركيب البلوري (Chalcopyrite) لمركب (CIS) والتي تظهر فيها فعالية كطبقة موجبة	(7-1)
14	التركيب البلوري لمركب CZTS a. خلية الوحدة (Kesterite) b. خلية الوحدة (Stannite)	(8-1)
15	مخطط طور لنظام شبه رباعي (Cu ₂ S-ZnS-SnS ₂) عند 400°C ، يوضح نطاق CZTS ومواقع ظهور الاطوار الثانوية	(9-1)
16	مقارنة لقمم حيود الاشعة السينية لمركب CZTS، ZnS و Cu ₂ SnS ₃	(10-1)
27	تركيب المواد الصلبة تبعا لترتيب ذراتها	(1-2)
28	حزم الطاقة للمواد شبه الموصلة النقية (الذاتية): a. في درجة الصفر المطلق b. عند ارتفاع درجة الحرارة	(2-2)
30	تطعيم أشباه الموصلات	(3-2)
31	مستوي فيرمي في: a. العوازل b. أشباه الموصلات النقية c. الموصلات	(4-2)
33	المستويات الايونية للعيوب الذاتية في فجوة الحزمة لمركب CZTS	(5-2)
35	حيود الأشعة السينية (XRD) للأغشية رقيقة: a. عشوائية b. أحادية التبلور c. متعدد التبلور	(6-2)
35	المستويات البلورية وقانون براك	(7-2)
41	استطارة رامان واستطارة رايلي	(8-2)
42	رسم تخطيطي لعملية المسح المجهرى والقوة المتبادلة بين رأس مجس و سطح العينة	(9-2)
43	مخطط لحزم الطاقة في بلورة الماس	(10-2)
47	حافة الامتصاص ومناطق الامتصاص الرئيسية	(11-2)
55	التكوين الاساس لظاهرة هول	(13-2)

57	المواصفات العملية لكل مرحلة من مراحل تكوين الغشاء	(1-3)
58	مخطط توضيحي لمنظومة التحلل الكيميائي الحراري	(2-3)
59	أجزاء جهاز الرش	(3-3)
69	رسم تخطيطي لأجزاء جهاز حيود الأشعة السينية (XRD)	(4-3)
70	مخطط توضيحي لأجزاء مطياف رامان	(5-3)
71	مخطط يوضح أجزاء المطياف الضوئي	(6-3)
72	a. مواقع ترسيب الأقطاب على العينات b. قاعدة النماذج	(7-3)
75	أنماط حيود الأشعة السينية لأغشية CZTS	(1-4)
78	البطاقة الدولية القياسية ICDD ذات الرقم التسلسلي (26-0575)	(2-4)
80	علاقة الحجم البلوري المحسوب بطريقتي شرر و ويليامسون- هول مع تركيز أيونات النحاس.	(3-4)
81	تحليل ويليامسون- هول لأغشية CZTS	(4-4)
87	طيف رامان لأغشية CZTS	(5-4)
92	صور مجهر القوة الذرية AFM لأغشية CZTS	(6-4)
96	طيف الامتصاصية لأغشية CZTS كدالة للطول الموجي	(7-4)
97	طيف النفاذية لأغشية CZTS كدالة للطول الموجي	(8-4)
98	معامل الامتصاص لأغشية CZTS	(9-4)
99	العلاقة بين (αhv) و $(\alpha hv)^2$ للأغشية من CZTS ₁ الى CZTS ₄	(10-4)
102	تغير قيم طاقة أورباخ وفقاً لتغير تركيز أيونات النحاس	(11-4)
103	طاقة ذبول أورباخ لأغشية CZTS	(12-4)
105	معامل الانكسار لأغشية CZTS	(13-4)
106	معامل الخمود لأغشية CZTS كدالة للطول الموجي	(14-4)
107	الجزء الحقيقي لثابت العزل كدالة لطاقة الفوتون	(15-4)
108	الجزء الخيالي لثابت العزل كدالة لطاقة الفوتون	(16-4)
109	التوصيلية البصرية لأغشية CZTS كدالة لطاقة الفوتون	(17-4)
110	العلاقة بين تركيز أيونات النحاس و توصيلية أغشية CZTS	(18-4)
111	العلاقة بين عدد حاملات الشحنة وتحركيتها مع تركيز أيونات النحاس في أغشية CZTS	(19-4)

قائمة الجداول

رقم الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
62	ظروف التحضير المتبعة في تحضير أغشية (Cu_2ZnSnS_4)	(1-3)
64	الخصائص الفيزيائية لأملاح المعادن المستعملة في تحضير المحلول	(2-3)
65	أعداد ذرات العناصر المشاركة في تكوين مركب (CZTS)	(3-3)
66	التراكيز المولارية لأملاح المعادن المستعملة في تحضير الأغشية	(4-3)
78	النتائج المستخلصة من قياس حيود الأشعة السينية	(1-4)
79	المطاوعة المايكروية والحجم البلوري بطريقتي شيرر و ويليامسون-هول	(2-4)
90	نتائج قياسات مطيافية رامان	(3-4)
95	قيم خشونة السطح، مربع متوسط الخشونة والحجم الحبيبي من قياسات مجهر القوة الذرية	(4-4)
110	نتائج قياسات تأثير هول لأغشية CZTS	(5-4)

قائمة الرموز

الرمز	المعنى
α	معامل الامتصاص
c	سرعة الضوء في الفراغ
μ_H	تحركية هول
R_H	معامل هول
n_H	تركيز حاملات الشحنة
E_{ph}	طاقة الفونون
E_g^{opt}	فجوة الطاقة البصرية
k_B	ثابت بولتزمان
h	ثابت بلانك
M	التركيز المولاري
M_{wt}	الوزن الجزيئي
E_g	فجوة الطاقة
d_{hkl}	المسافة بين المستويات البلورية
λ	الطول الموجي
θ	زاوية سقوط الأشعة السينية
σ	التوصيلية الكهربائية
e	شحنة الإلكترون
w	التردد الزاوي
ϵ_0	سماحية الفراغ
σ^*	التوصيلية البصرية
I_x	الشدة النافذة
I_0	الشدة الساقطة
a, c	ثوابت الشبكة
V_H	فولتية هول
B_z	شدة المجال المغناطيسي
J	كثافة التيار

كتلة مادة الغشاء	m
سمك الغشاء	t
مساحة الغشاء	S
كثافة مادة الغشاء	ρ
طاقة الفونون	E_{ph}
تحركية الإلكترونات	μ_n
تحركية الفجوات	μ_p
عدد الإلكترونات لوحدة الحجم	n
عدد الفجوات لوحدة الحجم	p
النفاذية	T
الانعكاسية	R
الامتصاصية	A
معامل الانكسار المعقد	N
الجزء الحقيقي من معامل الانكسار	n_o
معامل الخمود	K_o
ثابت العزل الكهربائي	ϵ
الجزء الحقيقي لثابت العزل	ϵ_1
الجزء الخيالي لثابت العزل	ϵ_2

قائمة المختصرات

المعنى	الاختصار
Atomic Force Microscope	AFM
Root Mean Square	RMS
Full Width at Half Maximum	FWHM
International Committee for Diffraction Data	ICDD
X-Ray Diffraction	XRD
Surface Roughness	SR
Chemical spray pyrolysis	CSP
Ultra Violet	UV
Williamson-Hall	W-H

Introduction

1-1 المقدمة

تعتمد الأجهزة الإلكترونية الحديثة في عملها على مواد ذات خصائص فيزيائية وكيميائية خاصة بالمواد شبه الموصلة التي تمتلك خواص العوازل عند درجات الحرارة المنخفضة (الصفرة المطلق) ولها القابلية على التوصيل الكهربائي عندما ترتفع درجة حرارتها الى حد معين، كما إن دراسة خواص أية مادة على شكل أغشية رقيقة يعد من المواضيع المهمة اذ يستخدم مصطلح الأغشية الرقيقة لوصف طبقة أو طبقات عديدة (Layers) من ذرات المادة لا يتعدى سمكها مايكرومتر واحد أو عدة نانومترات، ولأنها رقيقة وهشة (سهلة الكسر) يجب ترسيبها على مادة صلبة مثل الزجاج أو السليكون أو بعض الأملاح أو البوليميرات، تمتلك الأغشية الرقيقة خصائص ومميزات لا تكون متوفرة في تراكيب المواد الأخرى، فحقيقة سمكها المتناهي في الصغر وكبر نسبة السطح إلى الحجم منحنتها تركيباً فيزيائياً فريداً يضاهي تركيب أحادية البلورة أحياناً [1].

2-1 نبذة تاريخية عن الخلايا الشمسية

Historical Background of Solar Cell

يعتمد عمل الخلايا الشمسية على الظاهرة الفوتوفولطائية (Photovoltaic Effect)، أن تحويل ضوء الشمس الى طاقة كهربائية يتم من خلال نبائط الكترونية تسمى الخلايا الشمسية التي تتصف بعدم امتلاكها أجزاء متحركة فهي غير معرضة للعطل وتعمل بكفاءة عند استعمالها في الاقمار الصناعية كما انها تعمل بصمت ولا تحتاج الى صيانة او إصلاحات او وقود ولكنها تتطلب تنظيفها من الغبار الذي يتسبب بخفض كفاءتها، لقد نشر عن هذه الظاهرة أول مرة عام 1839 العالم بيكورل (Becquerel) الذي لاحظ إن فرق الجهد الكهربائي بين الأقطاب المغمورة في محلول الكتروليتي يعتمد على الضوء الساقط [2]. وفي عام 1876 لوحظت هذه الظاهرة في جميع النبائط التي تحتوي على مادة السليونيوم Se. وتبع ذلك ابتكار الخلايا الضوئية (Photo Cells) المصنوعة من هذه المادة ومن مادة اوكسيد النحاس، وعلى الرغم من إن أول ما نشر عن الخلية السليكونية كان سنة 1941 فلم تعرف الخلية السليكونية بشكلها الحالي إلا في عام 1954 وُعِدَت هذه النبيطة (Device) في حينها من أعظم الابتكارات خلال تلك الفترة

لكونها أول تركيب فوتوفولطائي يقوم بتحويل الضوء الساقط إلى طاقة كهربائية وبكفاءة مقبولة، كما استعملت هذه الخلايا في عام 1958 للأغراض الفضائية ومع بداية ستينات القرن الماضي أصبح استخدام الخلايا السليكونية للأغراض الفضائية أمراً مألوفاً. وبقي هذا من أهم استعمالاتها لعقد من الزمن.

شهدت بداية سبعينات القرن الماضي فترة تطوير الخلايا السليكونية مع تزايد واضح في كفاءة تحويل الطاقة. وفي الوقت ذاته تقريباً كانت هناك زيادة اهتمام في استعمال هذه النبائط في التطبيقات الأرضية. وفي نهاية السبعينات فاق حجم الخلايا المنتجة للاستخدامات الأرضية تلك المنتجة للاستخدامات الفضائية يرافق هذه الزيادة بالإنتاج انخفاض كبير في أسعار الخلايا الشمسية.

وقد شهدت بداية ثمانينات القرن الماضي إنتاج تجريبي لتقنيات حديثة آنذاك تهدف إلى خفض تكاليف الخلايا الشمسية للعقود القادمة. وان هذا الانخفاض في الأسعار يشجع التوسع المستمر في التطبيقات التجارية لاستغلال الطاقة الشمسية [3].

كما ظهرت حديثاً تقنية استعمال الأغشية الرقيقة لإنتاج خلايا شمسية بكلفة رخيصة مع رفع القدرة الخارجة لوحدة المساحة بالنسبة لهذه الخلايا. وقد تم توفير الخلايا الشمسية من السليكون غير البلوري (Amorphous) تجارياً منذ عام 1980 والتي يكاد يصل أدائها داخل المختبر أداء خلايا مصنوعة من نوعية جيدة من السليكون البلوري والدراسات مستمرة الآن بهدف الحصول على هذا الأداء خارج المختبر في المحطات الفضائية [4].

3-1 الخلايا الشمسية كمصدر للطاقة المتجددة

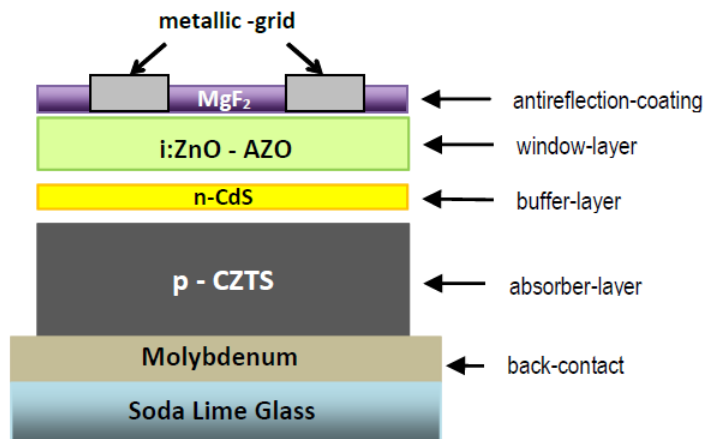
Solar Cells as a Renewable Energy Source

لقد عقدت آمالاً كبيرة لاستعمال الخلايا الشمسية كمصدر للطاقة المتجددة الصديقة للبيئة والمناسبة اقتصادياً. لذا يجري البحث في مواد الأغشية الرقيقة من قبل مجاميع وفئات البحوث المختلفة. هذا العمل يهدف إلى تحسين خصائص أغشية CZTS لاستعمالها كطبقة امتصاص في الخلايا الشمسية التي تقوم بعملية تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية بطريقة مباشرة

(خلايا شمسية)، أو بطريقة غير مباشرة والتي يتم فيها توليد طاقة حرارية من الإشعاع الشمسي وبالتالي تحويل الحرارة إلى كهرباء [5].

ان تكنولوجيا الطاقة الكهروضوئية ذات التحويل المباشر لأشعة الشمس الى كهرباء لديها إمكانيات عالية جدا لتغطية الطلب العالمي للكهرباء، ان (90) دقيقة من اشعة الشمس التي تصل الى الارض تكفي لتوليد الطاقة اللازمة لحاجة العالم كله لمدة سنة واحدة مع ذلك فإن الطاقة الكهربائية المتولدة من الخلايا الفوتوفولطائية اسهمت بمقدار 0.5% فقط من استهلاك الكهرباء في العالم. وان العقبة التي تعترض زيادة توسيع حصة الطاقة الكهروضوئية تعود الى التكلفة قياساً بالتكنولوجيا التقليدية القائمة على الكربون .

إن أكثر من 80% من الخلايا الفوتوفولطائية تعتمد على تكنولوجيا السليكون. وتظهر الاجهزة القائمة على السليكون أداءً مستقرًا جداً إذ سجلت كفاءة قياسية قدرها 20 و 25% لخلايا مختبرية متعددة التبلور وكبيرة الحجم على التوالي. من وجهة نظر الفيزياء السليكون ليس الخيار الاول كمادة امتصاص في الخلايا الشمسية بسبب فجوة الطاقة غير المباشرة التي تتطلب طبقة سمكها $200\mu\text{m}$ لامتصاص جزء كبير من الاشعاع الشمسي، فضلاً عن ذلك فإن طبيعة الحدود الحبيبية في أجهزة السليكون تتطلب نقاوة عالية جداً من المواد البلورية مما يؤدي بدوره الى ارتفاع تكاليف الانتاج. ومن هذا المبدأ انطلقت الحاجة الى انتاج طبقة امتصاص من مواد أقل تكلفة وبمواصفات قريبة نوعاً ما من السليكون [6]، الشكل (1-1) يوضح الأجزاء الأساسية المكونة للخلية شمسية بضمها CZTS كطبقة امتصاص.



الشكل (1-1): تركيب نموذجي لخلية شمسية طبقة امتصاصها من مركب CZTS [7].

Thin Films

4-1 الأغشية الرقيقة

تعد فيزياء الأغشية الرقيقة إحدى الفروع المهمة في فيزياء الحالة الصلبة التي أسهمت في تطوير دراسة أشباه الموصلات وأعطت فكرة واضحة عن العديد من خصائص الفيزيائية للمواد. إذ أن المادة الصلبة تتكون بهيئة غشاء رقيق عند تحضيرها على شكل طبقات مرسبة على أساس صلب بإحدى الطرق الفيزيائية أو التفاعلات الكيميائية أو الكهروكيميائية، إذ تصف الأغشية الرقيقة طبقة أو عدة طبقات من الذرات لا يتعدى سمكها المايكرون الواحد [8].

تحظى الأغشية الرقيقة بعناية كبيرة لاستعمالها ضمن عدة مجالات إذ تدخل في تصنيع العديد من مكونات الأجهزة الإلكترونية الرقيقة، مرشحات التداخل والكواشف (Detectors)، وتستعمل في عدد كبير من المجالات البصرية كتصنيع المرايا والألواح الزجاجية الحساسة للموجات الكهرومغناطيسية وتدخل في صناعة الدوائر الكهربائية المتكاملة، وتمتلك الأغشية الرقيقة خواصا ومميزات قد لا تكون موجودة في الأنواع الأخرى من المواد، إذ يمنحها سمكها المتناهي في الصغر تركيبا بلوريا نادرا يقترب من صفات التراكيب الأحادية التبلور وقد يتفوق عليه أحيانا، إذ إن تركيب المادة بشكل غشاء رقيق يختلف عن تركيبها بشكلها الاعتيادي و بعدة نقاط منها [9]:

- ❖ ان حجم البلورات في الأغشية الرقيقة اصغر من حجمها الطبيعي في المادة.
- ❖ يمكن إن تحتوي الأغشية الرقيقة على نسبة شوائب أعلى بكثير مما هو عليه في المادة بشكلها الطبيعي ناتجة من طريقة التحضير.
- ❖ الأغشية الرقيقة لها عيوب نقطية أكثر من بلورات المادة الطبيعية خصوصا عند درجات حرارة أعلى من $T = 0 \text{ K}$ بسبب الحركة الاهتزازية لذرات المادة في مواقعها محدثة بذلك عيوب نقطية.

5-1 طرائق تحضير الأغشية الرقيقة

Thin Films Preparation Methods

مع زيادة التقدم في تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة وبلوغها درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه تعددت طرائق تحضير الأغشية الرقيقة كما يبينه الشكل (2-1)، وأصبح لكل طريقة استعمالها وامتيازاتها لتؤدي الغرض الذي أنشئت من أجله، إذ يمكن تصنيف تقنيات ترسيب الأغشية الرقيقة إلى صنفين أساسيين هما [10] :

❖ طريقة ترسيب البخار

ترسب الأغشية في هذه الطريقة بالاعتماد على الوسط البخاري (Vapour Media).

❖ طريقة ترسيب المحلول

يعتمد ترسيب الأغشية في هذه الطريقة على الوسط السائل (liquid Media).

كما تم تطوير طرق لترسيب أغشية رقيقة منخفضة الكلفة كطبقة ماصة للضوء كطريقة التحلل الكيميائي الحراري والترسيب الكهربائي لغرض الحفاظ على توازن دقيق بين زيادة كفاءة الخلايا الشمسية مع تقليل الكلفة المرتبطة بالإنتاج [12,11]. وقد تم استعمال طريقة التحلل الكيميائي الحراري (CSP) Chemical Spray pyrolysis من بين الطرائق المذكورة في أعلاه في بحثنا الحالي .

1-5-1 طريقة التحلل الكيميائي الحراري:

Chemical Spray Pyrolysis Method (CSP)

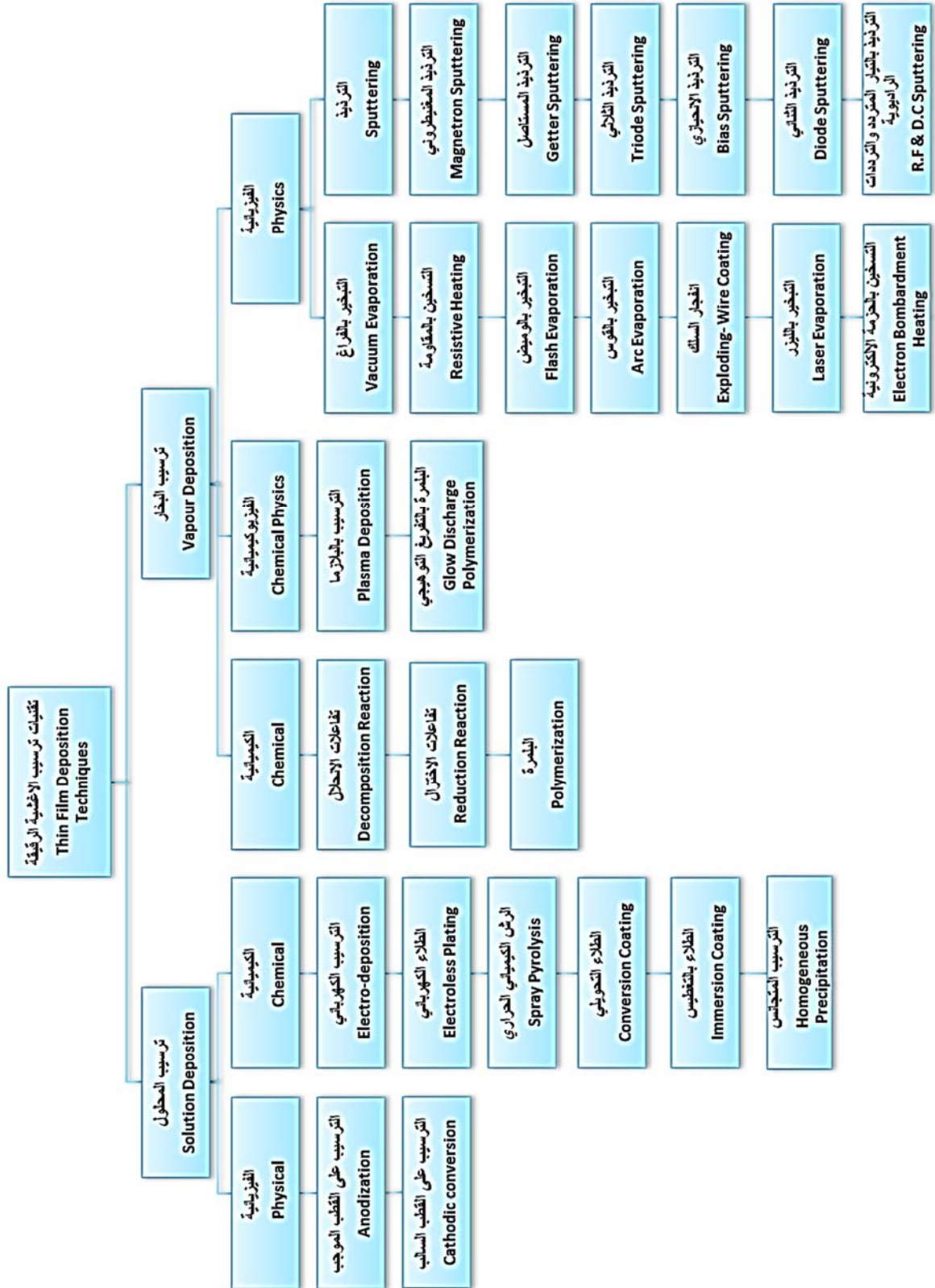
تعد هذه الطريقة من الطرائق قليلة الكلفة، إذ تحضر الأغشية بهذه الطريقة عن طريق رش محلول المادة المراد تحضير الغشاء منها على قواعد ساخنة بدرجة حرارية مناسبة بحيث تكون أقل من درجة حرارة تطاير المادة، ويتكون الغشاء بعد حدوث تفاعل كيميائي بين المادة والقاعدة، هنالك العديد من المتغيرات يجب السيطرة عليها للحصول على أفضل غشاء متجانس كدرجة حرارة القاعدة ومعدل جريان الهواء. كما

يمكن التحكم بسمك الغشاء من خلال التحكم بزمان الرش وعدد الرشاشات وتتميز هذه الطريقة عن طرق التحضير الأخرى بما يأتي [13]:

- ❖ اقتصادية وذلك لقلة الأجهزة المستعملة .
- ❖ يمكن تحضير أغشية ذات تجانس جيد وبمساحات أكبر قياساً بطرق التحضير الأخرى.
- ❖ تستعمل في تحضير أغشية لمركبات ذات درجات انصهار عالية يصعب تحضيرها بالطرائق الأخرى مثل (CdS) و (PbTe).
- ❖ يمكن تحضير أغشية من محاليل متكونة من مزيج من مادتين أو أكثر لها درجات انصهار مختلفة من الصعب تحضيرها بالطرائق الأخرى مثل (PbS) و (ZnS).
- ❖ يمكن تحضير أغشية للعديد من المركبات مثل الأكاسيد والكبريتيدات.

ومن عيوب طريقة الرش الكيميائي الحراري [14]

- ❖ تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على أغشية متجانسة .
- ❖ لا تتكون الأغشية فيها بسهولة فقد يتشوه الغشاء أو تتكون بقع على القاعدة.
- ❖ تستعمل فقط مع المواد القابلة للذوبان في الماء المقطر أو المذيبات.
- ❖ لا تستعمل في السبائك أو مسحوق المادة بشكل مباشر.
- ❖ احتمالية عدم تكون المادة المراد تكونها لاختلاف في التفاعل الكيميائي.



الشكل (1-2): مخطط يوضح بعض طرق ترسيب الأغشية الرقيقة [15].

2-5-1 آلية تكوين الأغشية الرقيقة

Mechanism of Thins Film Formation

تتصف البنية التركيبية للأغشية الرقيقة بدرجة كبيرة من التعقيد نسبةً الى المواد الكتلية سواء أكانت احادية ام متعددة التبلور وذلك لكونها مواد ذات حجوم حبيبية صغيرة جدا وبذلك ستمتلك مناطق عدم انتظام وكثافة وعيوب اكبر بكثير من المواد الكتلية. هناك العديد من العوامل تحدد الانتظام والبنية البلورية للأغشية، فضلاً عما تقدم فإن التحلل الكيميائي الحراري يضيف عوامل اخرى لها أثر في البنية التركيبية وبداية نمو الأغشية المحضرة مثلا حجم القطرة وكثافة توزيع القطرات على وحدة المساحة اثناء عملية الترسيب وضغط الغاز وجهاز التحلل وقطر فتحة الترسيب. على العموم فإن تأثير هذه العوامل يكون مباشراً في تجانس الغشاء وبنيته التركيبية التي تنعكس على الخصائص الكهربائية والبصرية [16].

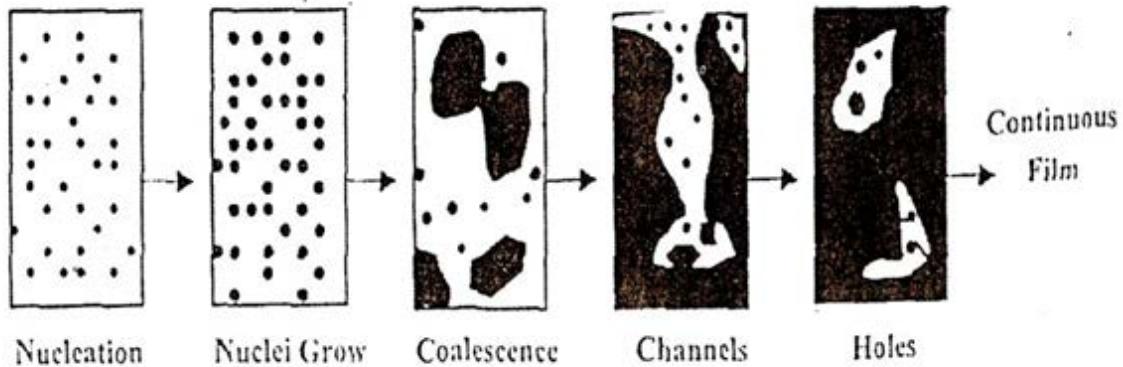
تتلخص الخطوات الرئيسية لعملية تحضير الأغشية بالآتي :-

1. انتاج الذرات او الجزيئات او الأيونات لمحلول التحلل لمادة الغشاء .
2. انتقالها الى القواعد المهينة خلال وسط ناقل (كالهواء) .
3. ترسيب المحاليل على القاعدة كما في هذا البحث.

تبدأ عملية نمو الأغشية بمرحلة التنوية أي تكوين النويات التي تعد الاساس الذي يبني عليه الغشاء الرقيق والتي تتكون عند انتقال الذرات أو الجزيئات أو الأيونات الى قاعدة الترسيب وتتصف النويات الملتصقة بالقاعدة بحجمها الصغير، وبعدها تبدأ مرحلة نمو النويات إذ تنمو بالأبعاد الثلاثة ويكون النمو بمحاذاة القاعدة أي يكون النمو أفقياً اكثر من كونه عمودياً بسبب الانتشار السطحي للذرات اذ تعد هذه الصفة مميزة لنمو الأغشية الرقيقة [17] .

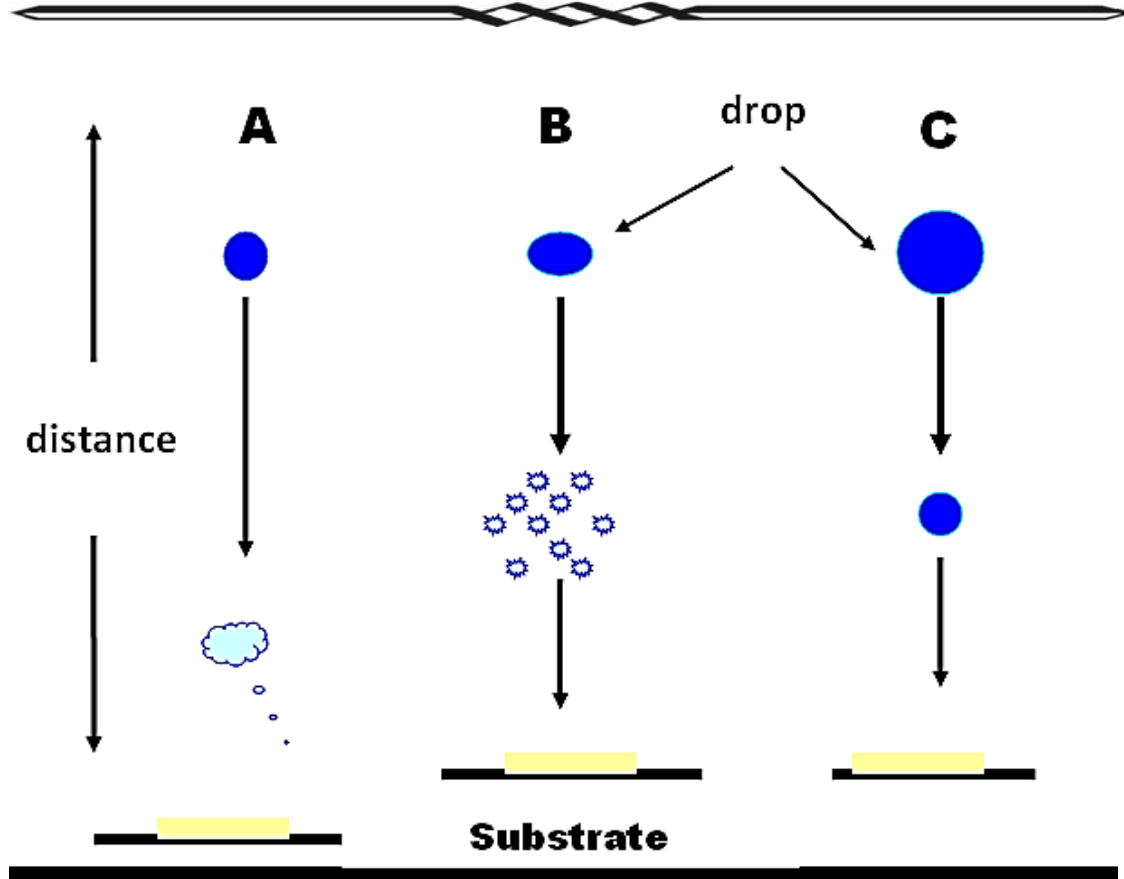
بعد مرحلة النمو تتصل النويات الواحدة بالأخرى مكونة جزر وهناك عوامل تؤثر على تكوين الجزر منها (درجة حرارة قاعدة الترسيب وتوفر مواقع التنوية على سطحها)، تليها مرحلة تكوين الحدود الحبيبية الثابتة بسبب التحام الجزر مع بعضها لتكوين بلورة احادية التبلور اذا كانت الاتجاهات البلورية للجزر الملتحمة باتجاه واحد .

باستمرار التحام الجزر تبدأ بتغيير شكلها تمتد وتستطيل مرتبطة وتكون مناطق ضيقة بالقرب من منطقة الالتصاق مع بعضها هذه المنطقة تكون طويلة وغير منتظمة تعرف بالقنوات وبالاستمرار بعملية الترسيب تنتج نوى وجزر وقنوات وتندمج بسرعة عند ملامسة جدران القنوات مكونة الجسور تاركة تجاويف داخل الغشاء وفي النهاية تتلاشى هذه القنوات مكونة الغشاء المستمر من خلال استمرار تكوين الجزر الثانوية الملامسة لحافات الفجوات وتندمج مع الغشاء الرئيس كما في الشكل (3-1) [18].



الشكل (3-1): المراحل الأساسية لتكوين الأغشية الرقيقة [18].

إن تكوين الأغشية الرقيقة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري يعتمد على اصطدام القطرات بالقاعدة وتبخر المحلول. ويتم التحلل الكيميائي الحراري عند سطح القاعدة وتجرى عملية التحلل الكيميائي الحراري للمواد الأولية على سطح القاعدة ولا بد من السيطرة على التركيب الكيميائي للمواد و التحكم بترذيد القطرات للحصول على حجم القطرات المطلوب وتجدر الإشارة الى ان عدم الحصول على أحجام متساوية من القطرات ينعكس على السلوك الحراري الذي يعتمد بدوره على كتلة القطرات. وبذلك يمكن تصنيف حالات التحلل بالاعتماد على حجم القطرات المتكونة الى عدة حالات كما يبينه الشكل (4-1) [19].



الشكل (4-1): حالات الترسيب المختلفة اعتماداً على حجم القطرات المتكونة [19].

الحالة A : تصبح القطرات جافة قبل وصولها الى القاعدة وتكون بشكل مسحوق وتنتشر وتتكتف بشكل حبيبات ناعمة على سطح القاعدة يمكن ازلتها بسهولة لضعف التصاقها بالقاعدة وتحصل هذه الحالة عندما تكون مسافة الترسيب كبيرة .

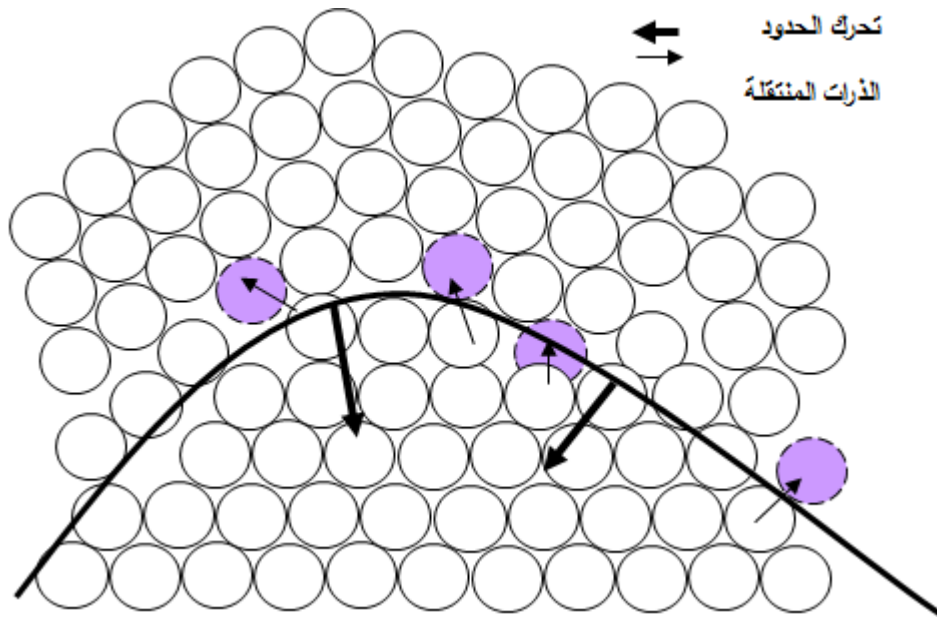
الحالة B : تمثل الحالة المثالية للتحلل الكيميائي الحراري التي يتم فيها الحصول على الخصائص المطلوبة للغشاء. وفيها يتبخّر المذيب قبل الوصول الى القاعدة بقليل اذ تصل الدقائق الى القاعدة الساخنة على هيئة بخار، وذلك يمكنها من ان تكتسب الحرارة الكافية لرفع درجة حرارتها وتفاعلها على سطح مادة القاعدة .

الحالة C : اذا كان حجم القطرات كبيراً نسبياً فإن الحرارة الممتصة تكون غير كافية لتبخّر المحلول. وعند اصطدام القطرة بالقاعدة يتكون راسب صلب بعد تبخر المذيب. ونتيجة لانخفاض درجة الحرارة بمعدل كبير تحصل إجهادات داخلية ويتكون غشاء غير متجانس وبالتالي يؤثر ذلك سلباً على الخصائص الفيزيائية للغشاء .

Grain Growth

6-1 النمو الحبيبي

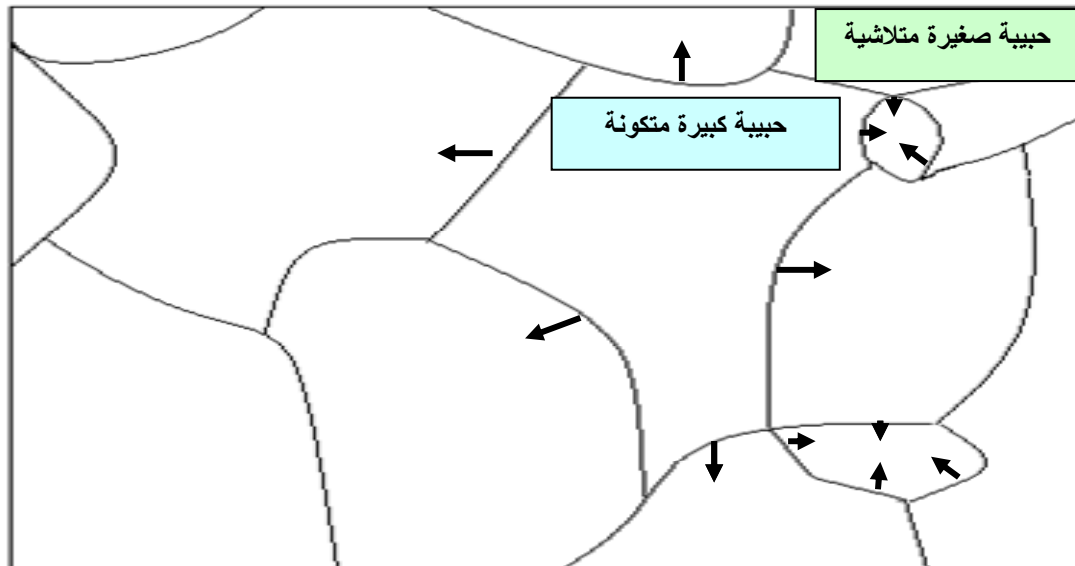
تنتقل الذرات عبر حدود الحبيبة كما تنتقل داخل البلورات وفي كلا الاتجاهين وعادةً ما يكون انتقال الذرات عبر جدار الحدود الحبيبية متوازناً (أي ان عدد الذرات التي تعبر الجدار في احدى الاتجاهات يكون مساوياً لعدد الذرات التي تعبره في الاتجاه المعاكس). وعندما يكون الجدار مقوساً ستكون هنالك منطقتان حول القوس، احدهما مقعرة (Concave) والاخرى محدبة (Convex). المنطقة المقعرة تكون اكثر رسماً بالذرات مما عليه في المنطقة المحدبة [20] لذا فان عدد الذرات في المنطقة المقعرة يكون أكثر من الذرات المجاورة وبالتالي فان طاقتها أقل مما للذرة في المنطقة المحدبة كما موضح في الشكل (5-1) وعليه سيكون انتقال الذرات عبر الحدود الحبيبية ليس متساوياً، اذ تنتقل الذرات الى السطوح المقعرة التي تكون اكثر استقراراً [21].



الشكل (5-1): انتقال الحدود الحبيبية الى مركز التقوس [21].

تتولد عملية انتقال الذرات عبر الحدود الحبيبية بطريقة انتقال الحدود نفسها باتجاه مركز التقوس (Center of Curvature) [21]. وتكون القوة الموجهة (Driving Force) لهذا الانتقال الذي هو تقليل طاقة الذرات و مساحة الحدود الحبيبية في التركيب البلوري ككل. ونتيجة لهذا تنكمش الحدود باتجاه مركز التقوس [22]. وبسبب امتلاك الحبيبات الصغيرة مساحات ذات تحدب عال نسبة للحبيبات الكبيرة لذا فان الحبيبات الكبيرة سوف تتوسع على حساب تلاشي الحبيبات الصغيرة كما مبين في الشكل (6-1) وتسمى هذه العملية بالنمو الحبيبي (Grain Growth) [23].

ان جميع المواد البلورية الفلزية واللافلزية تخضع لخاصية النمو الحبيبي، فزيادة درجة الحرارة يزداد النمو الحبيبي اذ ان الانتقال الانتشاري للذرات يتناسب أسياً مع درجة الحرارة المطلقة. لذا نجد ان ازدياد سرعة النمو الحبيبي أكبر في الابعاد والتي تصل اليها الحبيبات عند درجات الحرارة العالية اذ تنتقل الحدود نحو مركز التقوس فتتلاشى الحبيبات الصغيرة اما تقليل درجة الحرارة بعد نمو الحبيبات فيقلل من سرعة النمو الحبيبي ولكن لا يعكس العملية ابداً.



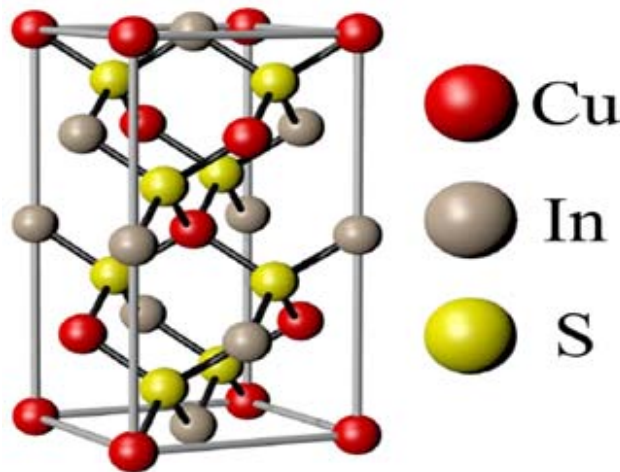
الشكل (6-1): عملية النمو الحبيبي [21].

ان نمو البلورات هو نمو تلقائي ويعزى سبب ذلك الى ميل المواد لتقليل طاقتها الحرة الى أقل قدر ممكن لان ذلك يؤدي الى زيادة استقراريتها ويكون ذلك النمو على حساب البلورات الصغيرة إذ تكون البلورات الكبيرة اكثر استقراراً من وجهة نظر الديناميكا الحرارية [24].

7-1 التركيب البلوري و مخطط الطور والخصائص العامة لمركب CZTS

Crystal Structure, Phase Diagram and General properties of (CZTS)

ان CZTS شبه موصل من النوع الموجب (p-type) متكون من عناصر وفيرة وغير سامة قياساً بعنصري الانديوم (In) والكاديوم (Cd) [25]، وهو ذو معامل امتصاص عال ($\alpha > 10^4 \text{cm}^{-1}$) ويمتلك فجوة طاقة مباشرة تتراوح بين (1.45-1.51eV) والتي تتناسب تماماً مع مدى الطيف الشمسي وتطبيقات الخلايا الفوتوفولطائية [26,27]. وهو مشتق أساساً من CuInS_2 وذلك باستبدال ذرتين من الأنديوم (In) بذرة من الخارصين (Zn) وذرة من القصدير (Sn)، ان هذا الاستبدال متساوي الالكترونات ينتج مادة مشتركة بعدة خصائص مع المادة الأم دون الحاجة الى استعمال عناصر نادرة وغالية الثمن والشكل (7-1) يوضح وحدة بناء (CIS) [28].



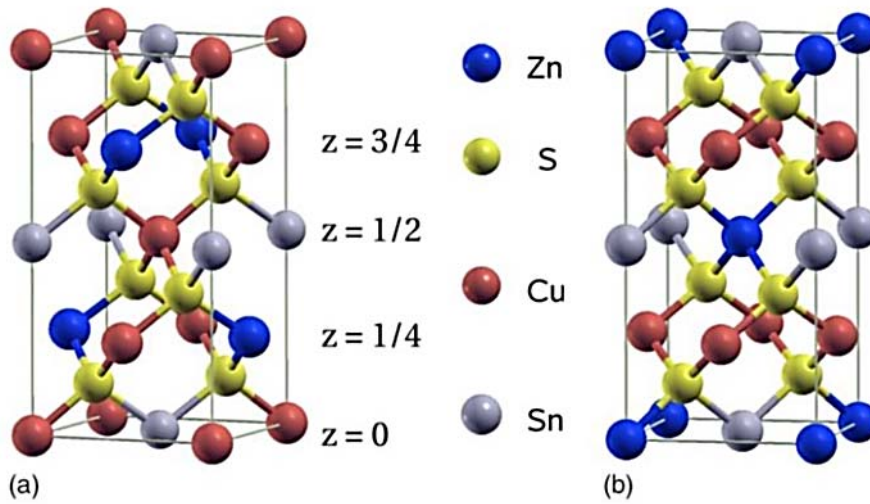
الشكل (7-1) : التركيب البلوري (Chalcopyrite) لمركب (CIS) والتي تظهر فيها فعالية كطبقة موجبة [29-31].

يتواجد CZTS بتركيبين بلوريين أساسيين هما (Kesterite) و (Stannite) كلاهما ذو تركيب رباعي قائم (Tetragonal) تتكون من مجموعة مكعبة مغلقة متضمنة [32]:

❖ الأيون السالب المتمثل بالكبريت (S).

❖ الأيونات الموجبة التي تحتل نصف فراغ رباعي السطوح.

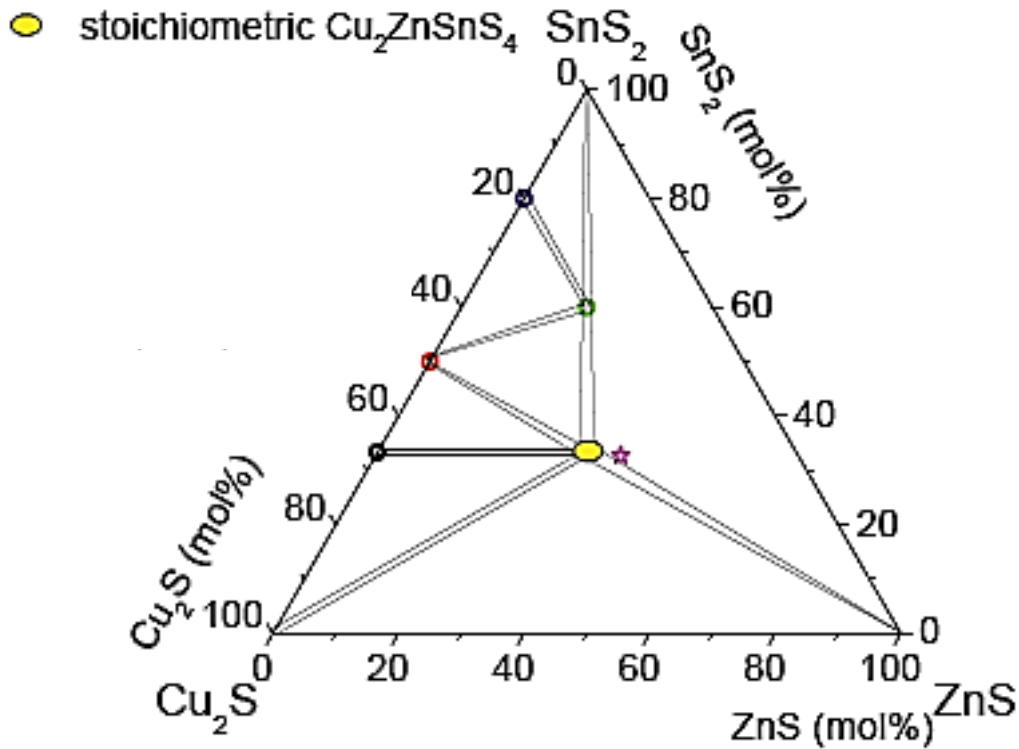
مع ترتيب مماثل لمشبك الزنك (Zinc Blend)، وتتعلق الاختلافات الهيكلية للأيونات الموجبة في الطبقة الفراغية. في تركيبية هيكل (Kesterite) تترتب الطبقات الموجبة من CuSn، CuZn، و CuSn عند Z يساوي 0، 1/4، 1/2، 3/4 على التوالي. بينما في هيكل (Stannite) تترتب طبقات Cu₂ و ZnSn بالتعاقب وتحتل أيونات الكبريت والقصدير مواقعاً ثابتة في الشبكة بكتلي التركيبين كما في الشكل (8-1)[33]. في الحالات الطبيعية يتكون CZTS بتركيبية الـ (Kesterite) لكونه يتبلور بمقدار أقل من الطاقة اللازمة لتركيبية (Stannite) [34,33].



الشكل (8-1)[33]: التركيب البلوري لمركب CZTS

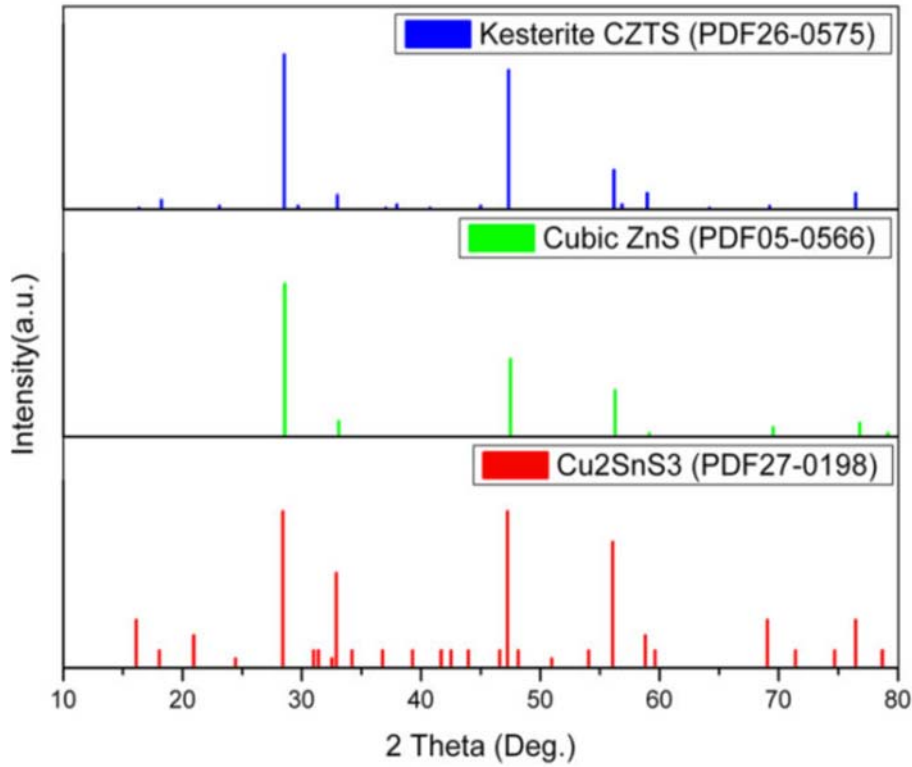
a. خلية الوحدة (Kesterite) b. خلية الوحدة (Stannite).

ان مخطط الطور في نظام $Cu_2S-ZnS-SnS_2$ الموضح في الشكل (9-1) يبين ان نطاق نمو الطور المنفرد لبلورة CZTS ضيق جداً [35]. لذا فان تكوين طور نقي من CZTS خالي من الاطوار الثانوية يعد تحدياً مع ان تكوين الاطوار الثانوية كالمركبات الثنائية والثلاثية أسهل بكثير من تشكيل CZTS بصورته النقية، ان تشكل الاطوار الثنائية والثلاثية متمثلة بـ (Cu_xS , Zn_xS , Sn_xS و Cu_xSnS_y) يحدث اثناء وبعد نمو بلورات CZTS وان عدم التجانس يعود الى ظهور هذه الاطوار والتي قد تساهم نسبياً في انخفاض كفاءة الخلية الشمسية، ان تحليل هذه الاطوار يكشف لنا طريقة نمو الغشاء. كما هو شائع يتم الكشف عن هذه الاطوار باستعمال تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) لكن هذا وحده غير كاف بالنسبة لمركب CZTS كما في مركب CIGS بسبب وجود عدد من القمم المشتركة بينه وبين مركب Cu_2SnS_3 و ZnS كما موضح في الشكل (10-1)، لذا غالباً ما يلجأ الى مطياف رامان فضلاً عن حيود الأشعة السينية لوصف أغشية CZTS [36].



الشكل (9-1): مخطط الطور لنظام شبه رباعي ($Cu_2S-ZnS-SnS_2$) عند $400\text{ }^\circ\text{C}$ ،

يوضح نطاق CZTS ومواقع ظهور الاطوار الثانوية [35].



الشكل (10-1): مقارنة لقمم حيود الأشعة السينية لمركبات (CZTS) و (ZnS) و (Cu_2SnS_3).

Literature Review

8-1 الدراسات السابقة

❖ أستعمل الباحث (Seol) وآخرون في عام 2003 خليطاً من المركبات ZnS و SnS_2 و Cu_2S كمادة هدف لترسيب أغشية CZTS بتقنية التريذ الممغنط باستعمال الموجات الراديوية (RF magnetron sputtering) ثم لدنت الأغشية بمدى حرارة ($250-400^\circ\text{C}$). وقد أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن تبلور الغشاء يتم عند التلدين بدرجات حرارة فوق 250°C وأن شدة القمة السائدة تزداد بزيادة درجة حرارة التلدين وأن هذه الزيادة في درجة الحرارة يرافقها زيادة بدرجة التبلور كما بينتها مورفولوجيا السطح للأغشية المرسبة. كما أن قيمة المقاومة تقل بزيادة درجة حرارة التلدين وهي تمثل درجة تبلور حتى تصبح أقل من $0.47\Omega\cdot\text{cm}$ عند (400°C) [37].

❖ حضر الباحث (Fernandes) وآخرون في عام 2009 أغشية CZTS باستعمال تقنية التريز الممغنط باستعمال تيار كهربائي مستمر (DC magnetron sputtering) ثم تمت معالجتها بعدة درجات حرارية وبوجود غاز الكبريت. بينت نتائج حيود الأشعة السينية ومطيافية رامان ظهور مركبي SnS_2 و SnS وعنصر Zn عند المعالجة بدرجة حرارة (330°C) . كما لوحظ تغير محتوى الأغشية من المركبات عند تغيير درجة حرارة المعالجة، وعند (505°C) أظهر تحليل مطيافية رامان قمة CZTS فقط كطور منفرد واضح ومميز ما دل على ان ارتفاع درجة الحرارة ادى الى نقص تركيز الخارصين يرافقه تغيير قليل بتركيز القصدير، وتم الكشف عن طبيعة تشكل السطح والحجم الحبيبي باستعمال تقنية SEM التي تظهر بعض الخشونة والقليل من الفجوات كما أظهرت الصور حبيبات كبيرة كروية تعود لبلورات Cu_{2-x}S [38].

❖ حضر الباحث (Bruc) وآخرون في عام 2009 أغشية CZTS بتقنية (Spray pyrolysis) باستعمال محلول مائي كحولي متكون من 100 مل من الماء مضاف اليه 3 مل من الايثانول مع الثايوريا وأملاح معادن كل من النحاس والخارصين والقصدير اذ رسب المحلول على قواعد زجاجية عند 450°C وبسمك $(1-3\mu\text{m})$ ثم لدنت عند 450°C ولمدة نصف ساعة لزيادة التبلور وبأمرار بخار الكبريت والقصدير لتجنب فقدهما من الأغشية المرسبة، أظهرت نتائج SEM ان الأغشية متجانسة مع وجود القليل من الشوائب. كما بينت نتائج GIXRD ان الأغشية المدنة تعاني نقصاً في مقدار الاطوار الثانوية الذي يتوافق مع نقص في قيمة عرض قمة رامان دون حدوث أي تغيير في التركيب البلوري. كما لوحظ أن التلدين تسبب بزيادة قيمة فجوة الطاقة البصرية من 1.52 الى 1.55 إلكترون فولت [39].

❖ حضر الباحث (Kumar) وآخرون في عام 2009 أغشية CZTS من محلول مائي يتكون من (0.01M) كلوريد النحاس و (0.005M) خلاصات الزنك و (0.005M) كلوريد القصدير و (0.004M) من الثايوريا باستخدام تقنية (Spray Pyrolysis) على قواعد زجاجية في مدى حرارة $(563-723\text{K})$ لغرض دراسة تأثير تغيير درجة الحرارة على نمو الأغشية. أظهر تحليل حيود الأشعة السينية عدة اطوار ثانوية تعود لمركبي Cu_2SnS_3 و ZnS عند (563K) كما

ظهرت قمة ضعيفة جداً تعود لـ Cu_xS عند (603K). اما عند درجات الحرارة الأعلى لم تظهر سوى القمم التابعة لمركب CZTS مما يبرهن تبلوره بطور منفرد. أظهرت قياسات SEM ان الحبيبات تصبح متميزة وواضحة المعالم مع زيادة درجة الحرارة يرافقها زيادة في قيم الحجم الحبيبي الذي تراوحت قيمته بين (20-45nm)، كما تم حساب معامل الامتصاص من طيف النفاذية والانعكاسية ووجد ان قيمة فجوة الطاقة تتغير بتغير درجة حرارة القاعدة وقد عزي ذلك الى اختلاف نسبة محتوى الأغشية من المواد المكونة لها، كما أظهرت القياسات الكهربائية توصيلية من النوع الموجب ومقاومية تقع في مدى (0.02-2.00 $\Omega.cm$) [40].

❖ حضر الباحث (Yoo) وآخرون عام 2011 أغشية CZTS باستعمال تقنية ترسيب التريزيد باستعمال الترددات الراديوية (Rf sputtering deposition) ثم لدنت عند حرارة (570°C) بأمرار بخار الكبريت ودرس الباحثون تأثير اختلاف تتابع ترسيب العناصر على خصائص الأغشية المحضرة. اذ وجدوا ان جميع الأغشية ذات نمو جيد وتبلور عالي وقد يعود ذلك الى المعاملة بدرجة حرارة مرتفعة، وتبين ظهور قمم الشوائب SnS_2 و ZnS و Cu_2SnS_3 كما وجدوا ان اختلاف تتابع ترسيب العناصر يؤثر على طبيعة الأغشية، و كشفت مطيافية رامان وجود مركبات $Cu_{2-x}S$ كأطوار ثانوية مع المركب الاساس وان ترسيب النحاس كطبقة أولى فوق القواعد الزجاجية أدى الى تكون أغشية ذات تركيب مسامي بسبب هجرة ذرات النحاس نحو سطح الغشاء اثناء عملية المعاملة بالكبريت. اما الأغشية المرسبة بطريقة (Chemical Spray Pyrolysis) فقد أظهرت تقنية حيود الأشعة السينية اثناء تحليل العينات اختفاء قمم معينة عند إحدى التراكيز بعد معالجة الأغشية بالكبريت يرافق ذلك ظهور قمم اخرى عند تركيز اخر ما دل على تأثير عنصر الكبريت في تركيب الأغشية. كما لاحظ الباحثون زحف في مواقع زوايا الحيود و قمم رامان اثناء تغير نسبة تركيز النحاس وعزي ذلك الى فسحة السطح او إجهادات الضغط المتولدة عند تغير التركيز وان معالجة الأغشية بالكبريت أدى الى زيادة التبلور دون حدوث تغيير في مواقع تلك الزوايا [41].

❖ حضر الباحث (Shin) وآخرون في عام 2011 أغشية Cu_2ZnSnS_4 بسبك (1.5 μm) ثم لدنت عند 550°C لمدة 15 دقيقة. جميع القمم التي أظهرتها تقنية حيود الأشعة السينية تعود لمركب CZTS وذات طبيعة متعددة التبلور. أظهرت مطيافية رامان قمة واضحة تعود للمركب نفسه بينما أظهرت احدى العينات قمة تعود لمركب SnS_2 والتي اتفقت مع نتائج حيود الأشعة السينية.

بينت قياسات FE-SEM لأحدى العينات سطح منتظم خالي من الفراغات وحجم حبيبي كبير وذو كفاءة عالية بسبب كبر الحجم الحبيبي بينما أظهرت العينات الأخرى عدد من الفراغات والاطوار الثانوية، كما وجد الباحثون ان الفراغات في الطبقة الماصة تولد انخفاضاً في كفاءة التحويل وكما أظهرت جميع الأغشية التوصيلية من النوع الموجب وتحركية عالية تبعا للتركيب والاطوار الثانوية، الأغشية المحضرة ذات معامل امتصاص عالي اكبر من (10^4cm^{-1}) في مدى الضوء المرئي وفجوة طاقة مباشرة تقع في مدى $(1.1 - 1.5 \text{eV})$ [42].

❖ رسب الباحث (Sun) وآخرون عام 2011 أغشية CZTS باستعمال تقنية الترسيب بالليزر النبضي (Pulsed Laser Deposition) عن طريق تسخين القواعد الزجاجية المطلية بالموليبدينوم عند درجات حرارية مختلفة واستعمل خليط من مسحوق $\text{Cu}_2\text{S}, \text{SnS}_2$ و ZnS كهدف لتكوين الأغشية. أثناء عملية الترسيب تعتمد سرعة انتقال العناصر من الهدف الى القواعد الزجاجية على كتلتها، اذ يتدفق النحاس (العنصر الأخف وزناً) بسرعة أكبر من العناصر المشاركة الأخرى بالتالي يؤدي الى ترسيب أغشية CZTS غنية بالنحاس. وعلى الرغم من خفة وزن عنصري الخارصين والكبريت ألا أنها تعد من العناصر المتطايرة، وجد الباحثون قمة مشتركة لجميع الأغشية المحضرة تقع عند (329cm^{-1}) ورجح أنها تعود الى مركب CZTS على الرغم من أن قمة رامن للمركب المذكور تقع عند (338cm^{-1}) ، إذ أستنتج الباحثون أن إجهاد الضغط و الانفعال الداخلي للأغشية يحث القمة الواقعة عند (338cm^{-1}) الى الزحف باتجاه الأعداد الموجية الأقل، كما لوحظ أن حجم وحدة الخلية المحتسب من خلال نتائج حيود الأشعة السينية يظهر أقل حجماً بالنسبة للحجم القياسي لخلية الوحدة وهذا يؤكد وجود إجهادات داخلية كما بين الباحثون انخفاض درجة الحرارة يؤدي الى زيادة قيمة فجوة الطاقة البصرية وان قيمتها تتغير وفقاً لمحتوى الغشاء من الاطوار الثانوية [43].

❖ حضر الباحث (Chandhuri) وآخرون في عام 2012 محلولاً من اذابة خلات النحاس وخلات الخارصين وكلوريد القصدير والثايوريا في الميثانول ثم غمرت القواعد الزجاجية في المحلول ثم تمت معالجتها حرارياً عند (200°C) مدة 15 دقيقة. وبعد دراسة الخصائص البصرية وجد أن قيمة فجوة الطاقة (1.4eV) . كما أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أغشية ذات قمم تعود لمركب CZTS خالية من الاطوار الثانوية وبمعدل حجم حبيبي مقداره (5nm) وفقاً لطريقة شيرر، وأظهر قياس AFM سطوح متجانسة مع حجم حبيبي يتراوح $(100-200 \text{nm})$ وخشونة سطح

مقدارها (1.2nm) مما دل على تشكل سطح ناعم ومتراص، وأظهرت صور المجهر الإلكتروني الماسح SEM غشاء كثيف خالي من المسام والفراغات والتشققات [44].

❖ درس الباحث (Gonzalez) وآخرون عام 2013 التوصيل بالقفز (Hopping conduction) وظهر التوصيلية الضوئية في أغشية Cu_2ZnSnS_4 إذ لوحظ أن ميكانيكية إعادة الاتحاد المشعة (radiative) وغير المشعة (non-radiative) في أغشية CZTS تتأثر بقوة بمستويات التطعيم ودرجة التعويض مولدة تقلبات محلية محتملة، كما لاحظ الباحثون أن الفخاخ والاضطرابات المحلية المحتملة أدت الى خفض أداء الخلية الشمسية، كما أظهرت صور المجهر الإلكتروني الماسح SEM سطوح أغشية متراصة متعددة التبلور مع بعض الفجوات على السطح، وان قمة رaman المهيمنة تعود لمركب CZTS مع وجود لمركب ZnS وبينت دراسة الإيصالية الضوئية أن زمن انحلال الإيصالية الضوئية المستمرة تزداد بشكل مفاجئ مع درجة الحرارة [45].

❖ رسب الباحث (Malerba) وآخرون في عام 2014 طبقات من Cu و Sn و ZnS باستعمال تقنية (e-beam evaporation) على قواعد زجاجية عند $150^\circ C$ ثم تمت معالجتها بالكبريت عند $550^\circ C$. درس الباحثون تأثير تغير تراكيز العناصر على قيمة فجوة الطاقة إذ وجدوا زيادة بوجود Sn_xS_y كطور ثانوي بزيادة محتوى الغشاء من عنصر القصدير بثبوت تركيزي النحاس والخرصين، كما تبين عدم تأثير النفاذية بتغير تركيز الخرصين، بينما ازاحت قيمة النفاذية باتجاه الاطوال الموجية الاقصر عند زيادة محتوى القصدير في الأغشية وعليه لم تتأثر قيمة فجوة الطاقة بتغير محتوى الأغشية من الخرصين بينما تزداد قيمتها بزيادة [Sn]/[Cu] [46].

❖ حضر الباحث (Aljumaili) وآخرون في عام 2013 أغشية $(Cu_2Zn_{1-x}Cd_xSnS_4)$ باستعمال تقنية (Chemical Spray Pyrolysis) عند $(350^\circ C)$ على قواعد زجاجية. وأظهر نمط حيود الأشعة السينية قمة واضحة عند (28.5 ، 28.4 ، 20) للأغشية المحضرة عند $X=0$ و $X=0.2$ ان هذه النتائج بينت ان وجود عنصر الكاديوم تسبب بزحف القمة نحو زوايا حيود اقل، كما تم قياس نفاذية طبقة الامتصاص ضمن مدى (300-1100nm) ووجدوا ان قيمة فجوة الطاقة (1.66-1.7eV) ومعدل الحجم الحبيبي (43-40nm) وفقا لطريقة شرر للتركيزين $X=0.2$ و $X=0$ على التوالي [47].

❖ حضر الباحث (Farinella) وآخرون في عام 2014 أغشية CZTS بتقنية الترسيب الكهربائي (Electrodeposition) عند درجة حرارة الغرفة. وجد الباحثون تراص طبقة CZTS التي تغطي بانتظام كل مساحة القاعدة المعرضة للمحلول وأظهرت نتائج حيود الأشعة السينية أن الأغشية المرسبة عشوائية التركيب ويتغير تركيبها إلى متعدد التبلور بعد المعالجة الحرارية، ان تركيب الأغشية المرسبة تم حسابه بتحليل EDX الذي أظهر طيف فيه قمم Zn و Sn و Cu و S العائدة لمركب Cu_2ZnSnS_4 والقيمة العائدة للزجاج. أن قيمة فجوة الطاقة المقاسة أعلى من CZTS البلوري وبلغت (2eV) نظراً للطبيعة العشوائية للغشاء [48].

❖ حضر الباحث (Lee) وآخرون في عام 2014 أغشية CZTS باستعمال تقنية الترسيب الكهربائي (Electrodeposition) يتبعها عملية تليدين بمدى حرارة (450-580°C) لمدة 15 دقيقة، وجد الباحثون ان جميع الأغشية ذات طبيعة عشوائية وتصبح متعددة التبلور بطور (Kesterite) بعد المعاملة الحرارية، وقد لوحظ زيادة في شدة القمة السائدة مع زيادة درجة الحرارة مما دلّ على زيادة تبلور الغشاء مصحوباً بنقص في عرض منتصف القمة وزيادة بالحجم الحبيبي. وبينت الدراسات ان قيمة فجوة الطاقة تقل مع زيادة درجة حرارة التليدين نتيجة كبر الحجم الحبيبي ونقص الحدود الحبيبية [49].

❖ حضر الباحث (YiLi) وآخرون في عام 2014 أغشية CZTS باستعمال تقنية الترسيب الكهربائي (Electrodeposition) وتمت دراسة تأثير اختلاف طريقة المعاملة بالكبريت على خصائص الغشاء، وقد وجد الباحثون تغير قيمة الحجم الحبيبي باختلاف طريقة المعاملة بالكبريت كما أن سمك الغشاء ازداد بمقدار ثلاثة أضعاف عنه في الأغشية المرسبة قبل أمرار بخار الكبريت، كما أن اختلاف قيمة عرض منتصف القمة دلّ على وجود اختلاف بجودة التبلور للأغشية، أظهرت مطيافية رامان قمة مشتركة للأغشية واقعة عند $(328cm^{-1})$ كما أظهرت قياسات المجهر الإلكتروني الماسح SEM مورفولوجيا منتظمة مع ظهور عنصري الخارصين والقصدير بصيغة سبيكة Cu_2Zn_8 و Cu_6Sn_5 هذه السبائك من الممكن أن تنصهر أثناء عملية المعالجة بالكبريت اذ تعزز التدفق وتحسن الحجم الحبيبي، كما ويتبخر القصدير في وقت لاحق أثناء عملية المعالجة مسبباً وجود فراغات في الأغشية المحضرة [50].

❖ رسب الباحث (Patel) وآخرون في عام 2015 أغشية CZTS على قواعد زجاجية باستخدام تقنية (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) (SILAR) عند درجة حرارة الغرفة ودرس الباحثون تأثير عوامل الترسيب كالتركيز وتأثير التلدين على الأغشية المحضرة. أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية ومطيافية رامان وجود قمة تعود لمركب CZTS ووجدوا قلة ظهور مركب CuS عند زيادة تركيز الخارصين والقصدير. ان تكون مركبي CuS و CZTS يبدأ تلقائياً منذ بداية التفاعل وبزيادة عدد مرات الغمر يصبح CZTS مهيمين ويظهر بوضوح في مطياف رامان بالنسبة للأغشية المرسبة كما أوضحت الدراسة ان تلدين هذه الأغشية عند (500°C) بوجود الكبريت وكبريتيد القصدير يظهر توزيع نمو حبيبي جيد وفجوة طاقة بقيمة (1.5eV) وان زيادة عدد مرات غمر القواعد في المحلول (زيادة السمك) يسبب زحف قمة رامان الى الامام باتجاه الأعداد الموجية الأكبر [51].

❖ حضر الباحث (Ying) وآخرون في عام 2015 أغشية CZTS باستخدام تقنية (Electrodeposition) وبثلاثة نسب مختلفة من Cu/(Zn+Sn) ثم لدنت عند (200°C) لمدة 30 دقيقة بوجود غازي (H₂S/Ar) حيث أدى التلدين الى اختفاء بعض الاطوار وتولد أطوار أخرى. كما درس الباحثون تأثير تغير ترتيب الرص على خصائص الأغشية المحضرة ووجدوا أن تركيب الطور لا يعتمد فقط على ترتيب الرص وانما يعتمد أيضاً على نسبة Cu/(Zn+Sn) في تشكيل الاطوار أثناء عمليتي الترسيب والتلدين كما أظهرت النتائج أن النسبة العالية منه هي الأكثر مسامية بعد المعالجة بالكبريت وتعطي نسبة مئوية أعلى لوجود CZTS ولمختلف أنواع ترتيب الرص [52].

❖ درس الباحث (Kermadi) في عام 2015 تأثير محتوى النحاس والمعالجة بالكبريت على نمو وتركيب الخصائص البصرية لأغشية CZTS المرسبة على قواعد زجاجية بتقنية (Chemical Ultrasonic Spray Pyrolysis) بعدة تراكيز للنحاس عند (310°C). أظهرت العينات تجانس افضل بعد التلدين عما قبله اذ بدت الحبيبات وكأنها ملتحمة و لوحظ ظهور تجمعات تتكون بصورة أساسية من مركبات النحاس مع قليل من مركب CZTS. كما بينت فحوصات مجهر القوة الذرية AFM زيادة بمعدل حجم الحبيبي من (100-300nm) عند زيادة محتوى النحاس. انماط حيود الأشعة السينية XRD أظهرت ان جميع زوايا الحيود تعود لطور Kesterite لمركب CZTS.

كما أظهرت قياسات مطيافية رامان قمة مشتركة لجميع التراكيز قبل وبعد المعالجة الحرارية التي تقع في مدى ($333-339\text{cm}^{-1}$) وهي تمثل القمة الأساسية التي تصف مركب CZTS كما ان تلدين الأغشية المحضرة و معاملتها بالكبريت وزيادة تركيز النحاس أدى الى زحف هذه القمم باتجاه الاعداد الموجية الاقل. وأظهرت الدراسة عدم وجود علاقة واضحة بين فجوة الطاقة ومحتوى الغشاء من النحاس وهذا يعود الى العوامل التي تؤثر تلقائيا بقيمة فجوة الطاقة لمركب CZTS منها عدم التكافؤ في تركيب المواد، كمية الاطوار الثانوية و التغير في الشكل والتركيب. أظهرت جميع التراكيب تناقص قيمة فجوة الطاقة بعد التلدين ويزداد النقص في قيمتها بعد المعالجة بالكبريت ما يؤكد حصول تغير كيميائي في الأغشية. بينت القياسات الكهربائية ان جميع الأغشية ذات توصيلية موجبة وتعاني نقص بقيمة المقاومة بعد عملية التلدين [53].

❖ رسب الباحث (Teixcira) وآخرون في عام 2016 أغشية CZTS على قواعد زجاجية مطلية بمادة الموليبدنوم بتقنية الترنيدز الممغنط الهجين باستعمال الموجات الراديوية (Hybrid RF magnetron sputtering) ودرس الباحثون تأثير اختلاف طريقة المعالجة بالكبريت على الأغشية المحضرة، اذ وجدوا اختلاف في نسب العناصر المكونة للمركب وتغير حجم الحبيبات باختلاف طريقة المعاملة بالكبريت كما أنها تساهم باختلاف تكوين الاطوار الثانوية المرافقة للمركب الاساس [54].

❖ حضر الباحث (Moreno) وآخرون في عام 2016 أغشية $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ باستعمال طريقتي (Spray Pyrolysis و Co- evaporation) باستخدام محلول يتكون من (0.01M) كلوريد النحاس و (0.005 M) كلوريد الخارصين و (0.005M) كلوريد القصدير و (0.04M) من الثايوريا كمصدر للكبريت وثنائي مثيل سلفوكسايد (DMSO) كمذيب، اذ رسب المحلول على زجاج (Soda-lime) عند (350°C) ثم لدنت الأغشية المحضرة عند (500°C) لمدة 30 دقيقة. درس الباحثون تأثير اختلاف طريقة التحضير على الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة ، اذ بينت النتائج تأثير قيمة عرض منتصف القمة بطريقة التحضير ما سبب تغير قيم الحجم البلوري وبالتالي تغير قيم فجوة الطاقة، كما وجد الباحثون ان قيم اجهادات الشبكة وطاقة اورباخ للأغشية المحضرة بطريقة التبخير الحراري اقل من نظيراتها للأغشية المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري ما دلّ على ان طريقة التبخير الحراري اقل كثافة للعيوب التركيبية من طريقة التحلل الكيميائي الحراري لأن طاقة اورباخ تعود لكثافة المستويات

الموضعية المحتثة بالعيوب التركيبية، كما كشف تحليل مطيافية رامان قمم تعود لمركب CZTS لكنتي عمليتي التحضير، لكن القمم الناتجة من عملية التحلل الكيميائي الحراري تعاني زحفاً باتجاه الاعداد الموجبة الأقل عن مواقعها للأغشية المحضرة بطريقة التبخير [55].

❖ رسب الباحث (Yeh) وآخرون في عام 2016 أغشية CZTS باستخدام تقنية (Spin Coating) على قواعد زجاجية ولتجنب عيب العناقيد وزيادة التوصيلية الموجبة أستخدم الباحثون عدداً من التراكيز ضمن مدى $[Cu/(Zn+Sn) < 1]$ و $[Zn/Sn > 1]$ ثم لدنت عند $(350^{\circ}C)$. اظهرت نتائج حيود الأشعة السينية ان جميع الأغشية متعددة التبلور وذات تركيب بلوري نوع (Kesterite) وان الحجم الحبيبي يزداد بزيادة محتوى الغشاء من النحاس مصحوباً بزيادة تركيز حاملات الشحنة، كما ان تغير تركيز القصدير والخاصين تسبب بتغير قيمة الحجم الحبيبي باتجاه الزيادة او النقص عند ثبوت تركيز النحاس وان زيادة تركيز الثايوريا ولد زيادة بالفجوات والتوصيلية الموجبة بسبب نقص تركيز فراغات الكبريت (V_s) [56].

❖ درس الباحث (Zhao) وآخرون في عام 2017 تأثير ارتفاع درجة حرارة القاعدة على الخصائص العامة لأغشية Cu_2ZnSnS_4 المحضرة بتقنية التريذ الممغنط باستخدام الموجات الراديوية (Rf magnetron sputtering)، وجد الباحثون ان بارتفاع درجة الحرارة تصبح قمم حيود الأشعة السينية أقوى وأكثر شدة يرافقتها نقص في قيمة عرض منتصف القمة وزيادة في الحجم الحبيبي وبالتالي انخفاض قيمة فجوة الطاقة وهذا يوضح ان زيادة درجة الحرارة تحسن من عملية تبلور الأغشية وتجعلها ذات كثافة عالية كما جعلها اكثر التصاقاً، بين قياس مطيافية رامان ان قمة CZTS الاساس تصبح أكثر شدة وتعاني زحفاً باتجاه الاعداد الموجبة الاكبر في حدود $(332-336\text{ cm}^{-1})$ عند ارتفاع درجة الحرارة، كما انخفضت نسبة وجود عنصري القصدير والخاصين عند ارتفاع درجة الحرارة ما يسبب توليد فراغات في الأغشية [57].

❖ حضر الباحث (Diwate) وآخرون في عام 2017 أغشية CZTS باستعمال تقنية التحلل الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis) وتراكيز مولارية مختلفة من مصدر الكبريت. وجد الباحثون ان جميع الأغشية متعددة التبلور وبتريكية (Kesterite) الرباعي القائم وبالاتجاه السائد (112) وان معدل الحجم البلوري المحسوب بطريقة شيرر (Scherrer method) يقل بزيادة تركيز الكبريت يرافقه زيادة في قيمة فجوة الطاقة، كما تعزى القيم الكبيرة

لفجوة الطاقة الى تأثير الحبس الكمي (quantum confinement effects) الذي يعود الى الطبيعة النانوية للجسيمات المكونة للغشاء، لاحظ الباحث انه بزيادة تركيز الكبريت من 0.12- (0.16M) تقل سمك الأغشية من (392-505nm) وعند زيادة التركيز الى (0.18M) يزداد السمك الى 439nm وهذا يشير الى ان عملية نمو أغشية CZTS تجري عبر عمليات التنوية والنمو المعقدة المختلفة التي تحدث في وقت واحد على القاعدة، كما أظهرت مطيافية رامان قمة منفردة عند (332cm^{-1}) وبينت القياسات الكهربائية توصيلية من النوع الموجب p-type تعود لحاملات الشحنة الاغلبية (الفجوات) والعائدة لفراغات النحاس والخاصين والقصدير[58].

Aim of the Work

9-1 الهدف من البحث

1. ترسيب غشاء CZTS على زجاج (Soda-Lime) باستعمال تقنية التحلل الكيميائي الحراري وبسمك (400nm) بالطور المستقر وبدرجة عالية من التبلور من مركب قابل للسيطرة.
2. النظر في الخصائص الفيزيائية الأساسية لمركب CZTS، والعمل على تحسينها من خلال تغيير تراكيز المواد الداخلة في تكوين المركب لغرض تحسين بعض الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية للغشاء بهدف الحصول على طبقة امتصاص ذات مواصفات ملائمة لتطبيقات الخلايا الشمسية .
3. دراسة تأثير تغير التراكيز على الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية للأغشية المرسبة.

Introduction

1-2 المقدمة

يتضمن هذا الفصل الجانب النظري لموضوع الدراسة الحالية اذ يشمل المفاهيم النظرية والعلاقات الرياضية والايضاحات العلمية التي اعتمدت لتفسير ما تم التوصل اليه من استنتاجات في هذا البحث.

Semiconductors

2-2 أشباه الموصلات

تصنف أشباه الموصلات وفقاً لتركيبها البلوري أو ترتيب الذرات المكونة لها الى [60,59]:

Crystalline Semiconductors

1. أشباه الموصلات البلورية

تتصف ذرات هذا الصنف بانها مرتبة بشكل هندسي منتظم يتكرر بصورة دورية وبالأبعاد الثلاثة ويسمى هذا الترتيب بالنظام طويل المدى (long rang order) وتكون على نوعين:-

❖ أشباه الموصلات أحادية التبلور (Single Crystal Semiconductors):- ذرات هذه المواد تتصف بامتلاكها النظام طويل المدى في كل الاتجاهات وينتهي بانتهاؤ الشبكة البلورية [61] كما موضح بالشكل (a-1-2).

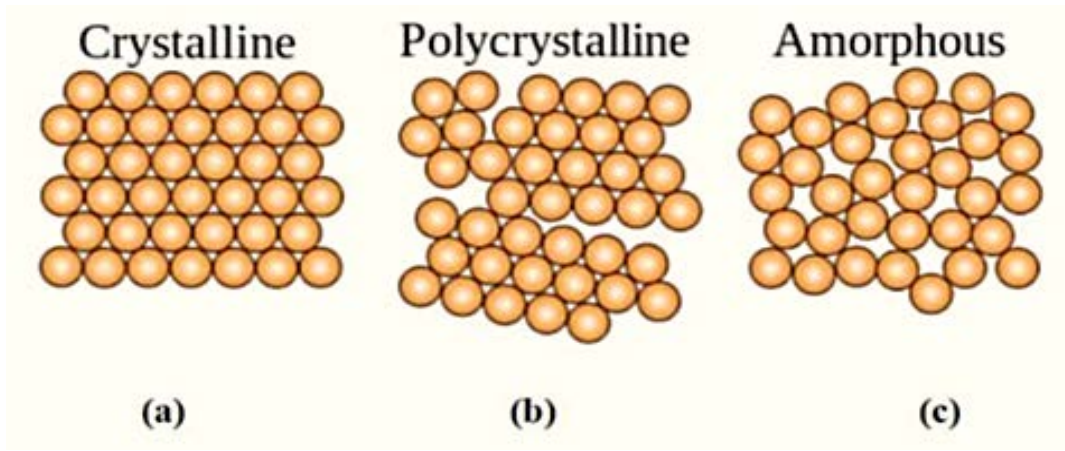
❖ أشباه الموصلات متعددة التبلور (Polycrystalline Semiconductors):- تتكون من عدد من البلورات الصغيرة المفردة تدعى بالحبيبات (Grains)، وان الحبيبة بلورية تمتلك ترتيب المدى الطويل وتتكون من الآلاف من وحدات الخلية المنتظمة. وضمن الحبيبة الواحدة تمتلك وحدة الخلية الاتجاه نفسه مثل أية خلية اخرى [62]. وتمتلك الحبيبات البلورية ككل نظام المدى القصير (Short range order) وذلك لأن الحبيبات ذات اتجاهات عشوائية نسبة بعضها الى بعض، أي ان دورية الأنموذج البلوري تتوقف عند حدود داخل البلورة تدعى حدود الحبيبات (Grain-boundaries) والتي يمكن عدّها الأوجه الفاصلة بين نظام حبيبي واخر مجاور له كما موضح بالشكل (b-1-2) [63].

تؤثر الحدود الحبيبية في تحديد الخواص الفيزيائية للمواد متعددة التبلور لأنها تمثل عيوباً بلورية تسبب استحداث مستويات طاقة مسموحة تقع ضمن طاقة الفجوة الممنوعة وتعمل هذه المستويات كمراكز لإعادة اتحاد حاملات الشحنة الحرة (recombination centers) [64,63].

Amorphous Semiconductor

2. أشباه الموصلات غير البلورية

هي المواد التي تتصف بعدم انتظام ترتيب ذراتها، إذ ينعلم فيها نظام المدى الطويل ودورية الأبعاد الثلاثة فتتوزع ذراتها بشكل عشوائي غير منتظم أي أنها تمتلك نظام المدى القصير [65]، كما موضح في الشكل (c-1-2) وتعدّ الحالة الغير البلورية حالة غير مستقرة من الناحية الترموديناميكية، إذ تتبلور المادة عند زوال أسباب ترتيبها العشوائي أو عندما يكون لها حرية لفقد الطاقة الزائدة التي تمتلكها وعندها تعود ذرات المادة إلى حالة الاسترخاء والطاقة الصغرى [60].



الشكل (1-2): تركيب المواد الصلبة تبعاً لترتيب ذراتها [66].

Types Of Semiconductors

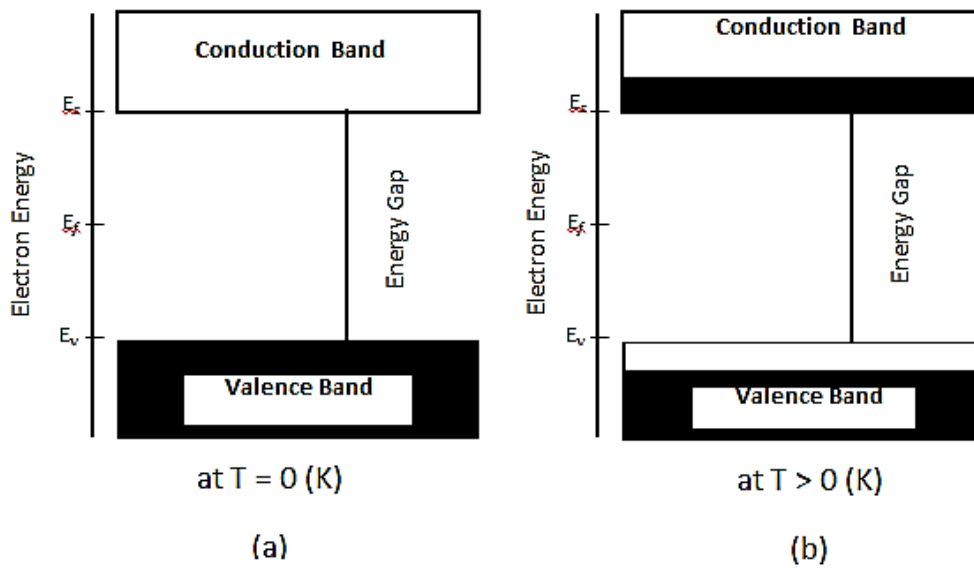
3-2 أنواع أشباه الموصلات

Intrinsic Semiconductors

1-3-2 أشباه الموصلات الذاتية (النقية)

هي المواد التي تمتاز بكونها عازلة عند درجة حرارة الصفر المطلق ولكنها تمتلك قدراً من التوصيلية الكهربائية عند ارتفاع درجة حرارتها أو عند إضافة شوائب أو إحداث عيوب في تركيبها البلوري [67,68]. وتتملك هذه المواد حزمتين من الطاقة احدهما مملوءة تماماً بالإلكترونات وتمثل حزمة التكافؤ (valence band) بينما تكون الحزمة الأخرى خالية من الإلكترونات وتمثل حزمة التوصيل (conduction band) ويفصل بينهما نطاق يعرف بفجوة الطاقة الممنوعة (forbidden energy gap) [69].

وعند رفع درجة حرارة شبه الموصل الى حرارة أعلى من الصفر المطلق فإن عدداً من الالكترونات سوف تنتقل من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل بعد اكتسابها طاقة تكون مساوية أو أكبر من فجوة الطاقة تاركة ورائها فراغات تعرف بالفجوات [67]. مثل هذه المواد تدعى بأشباه الموصلات الذاتية أو النقية والتي تملك أعداداً متساوية من حاملات الشحنة السالبة والموجبة (الالكترونات والفجوات) ويوضح الشكل (2-2) حزم الطاقة للمادة شبه الموصلة النقية.



الشكل (2-2): حزم الطاقة للمواد شبه الموصلة النقية (الذاتية) [67].

a. في درجة الصفر المطلق. b. عند ارتفاع درجة الحرارة.

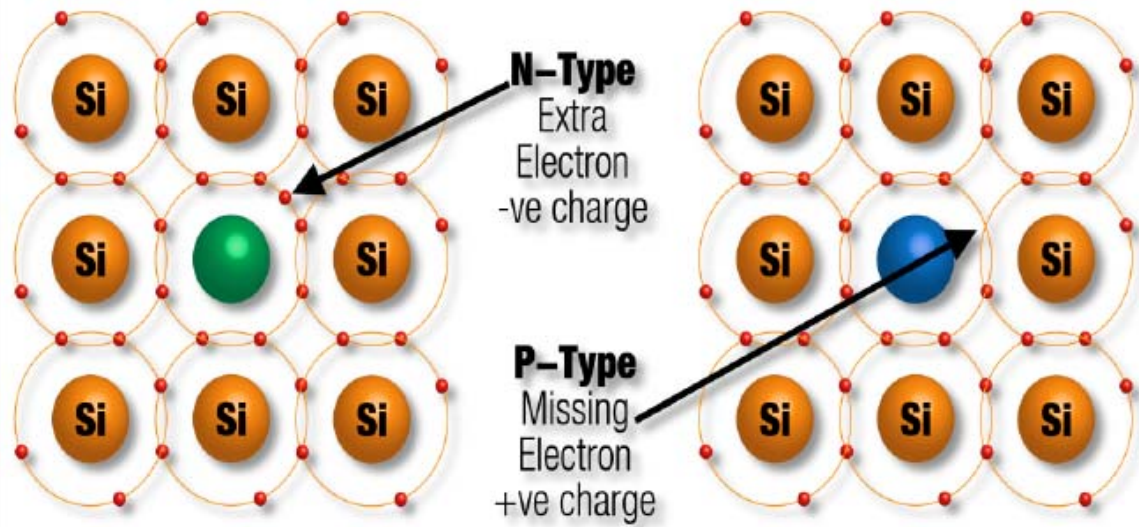
Extrinsic Semiconductors

2-3-2 أشباه الموصلات غير الذاتية

في شبه الموصل الذاتي تكون اعداد زوج (الالكترون- فجوة) متساوية في حزمتي التكافؤ والتوصيل ويكون عددها قليلاً عند رفع درجة الحرارة وبالتالي تكون التوصيلية الكهربائية واطئة ويقع مستوى فيرمي (E_F) في وسط فجوة الطاقة عند درجة حرارة الصفر المطلق.

ان اضافة بعض الشوائب تؤدي الى زيادة نوع من حاملات الشحنة على حساب النوع الاخر وتتأثر خواص شبه الموصل البصرية والكهربائية والميكانيكية بهذه الشوائب. وتتطلب بعض الاستعمالات نوعاً واحداً من حاملات الشحنة ويتحقق ذلك بإضافة الشوائب المناسبة الى شبه الموصل وتعرف هذه العملية بالتشويب أو التطعيم (Doping) [70,67]. وتتواجد ذرات الشائبة في الشبكة البلورية بحالتين فأما ان تشغل المواقع الذرية للشبيكة وتعرف عندئذ بالشوائب الاستبدالية (Substitutional impurity) أو تتداخل بين المواقع الذرية وتعرف بالشوائب البينية (Interstitial impurity) [69]. وان زيادة التطعيم قد يؤدي الى تحول الشوائب الى مراكز تشنت فعالة وقد يحصل ان تعمل على خلق مستويات قنص (Trapping levels) عند حدود الحبيبات الناتجة من تشوه التركيب البلوري، اذ تقوم هذه المستويات بقنص حاملات الشحنة وتجميدها في مواضعها وبالتالي تؤثر على خواص شبه الموصل [4].

لكي تتم السيطرة على الصفات الكهربائية لأشباه الموصلات تتم إضافة شوائب معينة الى أشباه الموصلات النقية، إذ تعمل هذه الشوائب على زيادة التوصيلية الكهربائية للمادة و ظهور نوع واحد من حاملات الشحنة وتضائل أو اختفاء النوع الأخر، فمثلاً يتم تطعيم السليكون والجرمانيوم بذرات من عناصر المجموعة الثالثة أو من عناصر المجموعة الخامسة من الجدول الدوري فإذا كان التطعيم من عناصر المجموعة الخامسة فتسمى بالعناصر المانحة (Donors) ويطلق على أشباه الموصلات التي تحتوي على ذرات العناصر المانحة بالنوع السالب (n-type)، أما إذا كان التطعيم بعناصر من المجموعة الثالثة فتسمى بالعناصر القابلة (Acceptors) ويطلق على أشباه الموصلات التي تحتوي على ذرات العناصر القابلة بالنوع الموجب (p-type) [71]، الشكل (2-3) يبين نوعي أشباه الموصلات الناتجة من التطعيم.



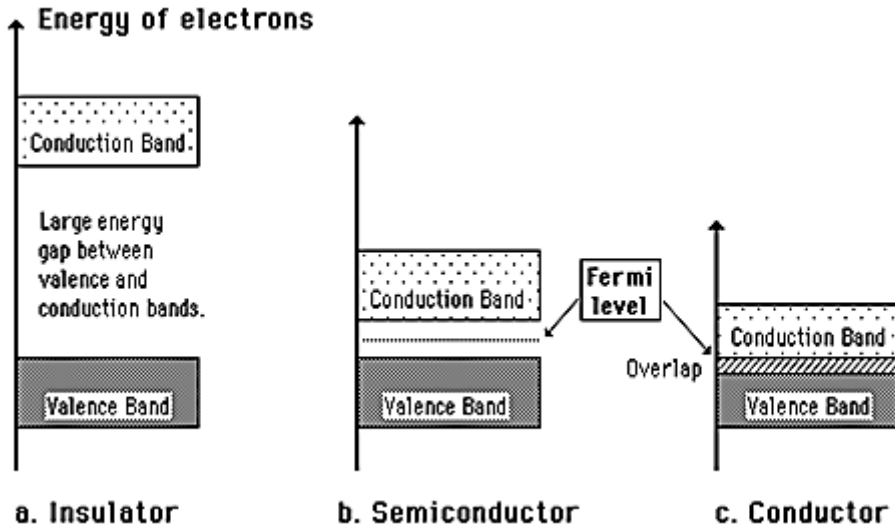
الشكل (2-3): تطعيم أشباه الموصلات [72].

Fermi Level

4-2 مستوى فيرمي

تمثل طاقة فيرمي أو مستوى فيرمي أعلى مستوى طاقة تشغله الإلكترونات عند درجة حرارة الصفر المطلق. فعند هذه الدرجة الحرارية لا تكتسب الإلكترونات أي طاقة حرارية تساعد على التحرك وتبدأ بملئ مستويات الطاقة الأدنى أولاً ثم الأعلى فالأعلى مشكلةً فضاء من الإلكترونات يسمى فضاء فيرمي. وتمثل طاقة فيرمي في هذا الفضاء سطحه العلوي. عند درجة الحرارة فوق الصفر المطلق لا تتزحج طاقة فيرمي من مكانها مطلقاً، لكن بالمقابل تكتسب بعض الإلكترونات طاقة تسمح لها بتجاوز طاقة فيرمي والصعود فوقها .

تكتسب طاقة فيرمي أهمية كبرى في تعيين موصلية المادة للإلكترونات لأنها المسؤولة بشكل مباشر عن تعيين عدد الإلكترونات التي تصعد لنطاق التوصيل ولذلك تكتسب أهمية أكبر في أشباه الموصلات، فحسب إحصاء فيرمي – ديراك (Fermi-Dirac Statistic) فإن احتمالية وجود إلكترون عند مستوى طاقة فيرمي هي (50%)، وكذلك احتمال وجود فجوة عند نفس طاقة فيرمي هي أيضاً (50%)، مما يعني أن هناك وجود دائم لحاملات الشحنة عند مستوى فيرمي [73]. تكمن أهمية دراسة موقع مستوى فيرمي المبينة في الشكل (2-4) في المواد المختلفة وكما يأتي :-



الشكل (4-2): مستوى فيرمي في [74]:

a. العوازل b. أشباه الموصلات النقية c. الموصلات.

❖ في العوازل: لا وجود للإلكترونات التوصيل عند الصفر المطلق.

❖ في الموصلات: يمتزج نطاقا التوصيل والتكافؤ ويقع مستوى فيرمي في منطقة التمازج عند الصفر المطلق فتكون سائر الإلكترونات أسفل طاقة فيرمي، ورغم ذلك لا تزال ضمن نطاق التوصيل، مما يعني أنها موصلة للكهرباء عند الصفر المطلق، وغني عن الذكر أنها ستوصل الكهربائية عند درجات حرارة أعلى منها.

❖ في أشباه الموصلات غير المشوبة: يقع مستوى فيرمي في المنتصف بين حزمتي التكافؤ والتوصيل، ولا وجود ابداً للإلكترونات في حزمة التوصيل عند الصفر المطلق، لكن عند درجة الحرارة العالية تصعد بعض الإلكترونات لحزمة التوصيل وتخلي أماكنها في حزمة التكافؤ مخلفة فجوات.

هنالك طريقتان لانتقال الإلكترونات مخلفة وراءها فجوات هي:

❖ منح الإلكترونات طاقة وذلك أما بوساطة رفع درجة الحرارة أو بتسليط فوتونات ذات طاقة أكبر من فجوة الطاقة وهو خيار غير مقبول في أغلب التطبيقات بسبب متطلباته.

❖ إزاحة مستوى فيرمي نحو الأعلى أو الأسفل بهدف ترجيح كفة الإلكترونات أو الفجوات على التوالي، وتتم هذه العملية من خلال التشويب.

❖ في أشباه الموصلات المشوبة: عند درجة حرارة الصفر المطلق تكون حزمي التكافؤ والتوصيل مشابهة لمثيلتها في أشباه الموصلات النقية إلا ان فجوة الطاقة لها تتضمن بشكل جزئي مستويات شوائب (واهبة أو قابلة) [65]، فالمستويات الواهبة أو المانحة (Donor levels) تقع مباشرة تحت حزمة التوصيل وتكون ممثلة تماماً ولا تنتقل الكترونات الى مستوى التوصيل، في حين ان المستويات القابلة (Acceptor levels) تكون غير مشغولة وتقع فوق حزمة التكافؤ. وعند رفع درجة الحرارة ترفع المستويات الواهبة الكترونات الى حزمة التوصيل دون أن يرافق ذلك ظهور فجوات في حزمة التكافؤ ويدعى شبه الموصل نوع (n-type)، ويقتررب مستوى فيرمي من حزمة التوصيل .

أما المستويات القابلة فأنها تتقبل الكترونات من حزمة التكافؤ تاركة ورائها فجوات في حزمة التكافؤ دون أن يصاحب ذلك ظهور الكترونات في حزمة التوصيل، ويهبط مستوى فيرمي قريباً من حزمة التكافؤ ويدعى شبه الموصل نوع (p-type) [71,68] .

5-2 العيوب الذاتية والخصائص الالكترونية لمركب CZTS

Intrinsic defects and electronic properties of (CZTS)

من الممكن ان يحتوي المركب الرباعي CZTS على عدة أنواع من العيوب النقطية المتمثلة بـ:

❖ العيوب البينية Cu_i, Zn_i, Sn_i

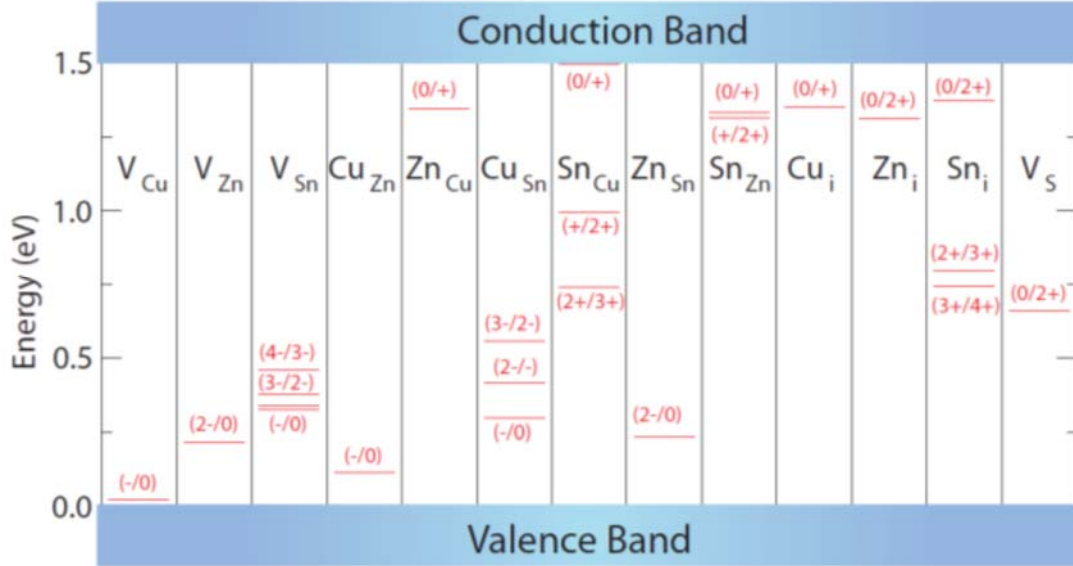
❖ الفراغات والتي تشمل $V_{Cu}, V_{Zn}, V_{Sn}, V_S$

❖ الذرات الاستبدالية $Cu_{Zn}, Zn_{Cu}, Cu_{Sn}, Sn_{Cu}, Zn_{Sn}, Sn_{Zn}$

هذه العيوب يمكن ان تشغل مستويات سطحية او عميقة ضمن فجوة الطاقة فتظهر سلوكاً قابلاً أو مانحاً وبالتالي تؤثر على الخصائص الألكترونية الضوئية للمواد المضافة. يظهر CZTS توصيلية تلقائية من النوع الموجب هذا السلوك يعود الى ظهور العيوب القابلة الذاتية بطاقة تكوين منخفضة كما في الشكل (2-5). ان فراغات النحاس V_{Cu} هي الغالبة وتتولد في مستويات سطحية قابلة تقع تماماً فوق حزمة التكافؤ بينما ينتج Cu_{Zn} بمستوي أعلى للطاقة مقداره (0.12eV)، فضلاً عن Cu_{Zn} هنالك ظهور لأنواع أخرى من العيوب التي تحتاج الى طاقة تشكيل منخفضة نسبياً بالنسبة لمركب CZTS ذو تركيز نحاس منخفض Cu-Poor

(النموذجي لأستخدامه في تطبيقات الخلايا الشمسية) ونذكر فيما يأتي هذه العيوب (التي تلعب دوراً مهماً في جودة المواد كطبقة امتصاص) مرتبة حسب زيادة طاقة تشكيلها :

$$V_{Cu} , Zn_{Sn} , V_{Zn} , Cu_{Sn}$$



الشكل (2-5): المستويات الايونية للعيوب الذاتية في فجوة الحزمة لمركب CZTS [75].

أن النتائج النظرية المسجلة اسهمت في فهم الخصائص الالكترونية لمركب CZTS وعلاقته بالعيوب الفعلية للمادة اذ تلعب العيوب الذاتية دوراً مهماً في أداء شبه الموصل كطبقة امتصاص وفي حقيقة الأمر ان المستويات العميقة غير ملائمة لتطبيقات الخلايا الفوتوفولطائية لكونها تولد مراكز لإعادة اتحاد زوج (الكترن- فجوة) إذ اوضحت الدراسات ان عيب Cu_{Sn}^{-3} القابل كمستوي عميق بطاقة مقاربة الى منتصف الفجوة (midgap) وبطاقة تشكيل منخفضة يتوقع ان يكون مركزاً لإعادة اتحاد زوج (الكترن- فجوة) الأكثر نشاطاً في مركب CZTS، كما أظهرت الدراسات الحديثة ان تجمع عيوب $(Cu_{Zn} + Sn_{Zn})$ من المتوقع ان تكون مثلفة لأداءات الخلايا الفوتوفولطائية والتي تظهر طاقة تشكيل قليلة نسبياً وتنتج مستويات مانحة عميقة. وفقاً لهذه التوقعات فإن مركبات Cu-poor (ذات تركيز نحاس منخفض) و Zn-rich (ذات تركيز خارصين عالي) ستكون مرغوبة لوضع حد لظهور العيوب الأتلافية وهذا يستطيع ان يفسر السبب وراء كون أفضل الخلايا الشمسية من الناحية التاريخية أنتجت باستخدام CZTS بهذا تركيب [75].

Structural Properties

6-2 الخصائص التركيبية

بالإمكان الحصول على معلومات معينة عن التركيب البلوري للمواد الصلبة من خلال المشاهدات العينية أو المجهرية للشكل الخارجي للبلورة، لكن إذا أردنا الحصول على معلومات دقيقة عن التركيب البلوري فلا بد من استعمال التقنيات التي تعتمد على حيود الأشعة [76]. فمن خلال هذه التقنيات نستطيع أن نحدد هوية الأغشية المحضرة، كطبيعة ونظم رصفها ونوع المستويات البلورية التي يمتلكها الغشاء، فضلاً عن ذلك يمكن تفسير النتائج المتباينة التي ترافق تغير الخواص الكهربائية للأغشية تبعاً لظروف التحضير ونوع المواد ونسبها وغيرها من المؤثرات الأخرى.

X-Ray Diffraction

1-6-2 حيود الأشعة السينية

عند سقوط شعاع ضوئي على فتحة صغيرة فإن الشعاع سوف يعاني حيوداً عند خروجه من كل نقطة من نقاط الفتحة التي يمر من خلالها وحسب مبدأ هايجنز (Hygens) سوف تتولد موجات ضوئية جديدة تتداخل مع بعضها، ولو سقطت حزمة شعاعية من الضوء على محرز الحيود (Diffraction Grating) الذي يكون البعد بين شقوقه المتجاورة مقارباً لطول موجة الضوء المستخدم، فإن الأشعة الضوئية تخرج من الشقوق في مجموعة متناسقة مع بعضها البعض بعد ان تعاني حيوداً بزوايا معينة لكل مجموعة [76]. في عام (1912) أستخدم العالم ماكس فون لاوي (Max von Laue) مبدأ هايجنز بعد ان أستبدل الأشعة الضوئية بالأشعة السينية وأعتبر شببكة بلورة المادة الصلبة كمحزر حيود ثلاثي الابعاد، لاحظ العالم لاوي من خلال تجاربه أن الأطوال الموجية للأشعة السينية التي من الممكن أن يحدث فيها حيود هي مقاربة لقيمة المسافة البينية بين المستويات البلورية [77]. تتحدد صفة التبلور والعشوائية للمواد من خلال تقنية حيود الأشعة السينية، فالمواد العشوائية تبدو كحلقات عريضة ضعيفة الإضاءة ومتحدة المركز كما موضح في الشكل (a-6-2)، أما الشكل (b-6-2) فيوضح المواد الأحادية التبلور التي تبدو كسلسلة من النقاط المضيئة التي لا تتغير عند الدوران، أما المواد المتعددة التبلور المبينة في الشكل (c-6-2) فتكون بشكل سلسلة من الحلقات المتمركزة ذات إضاءة حادة وغير متداخلة بسبب التماثل.

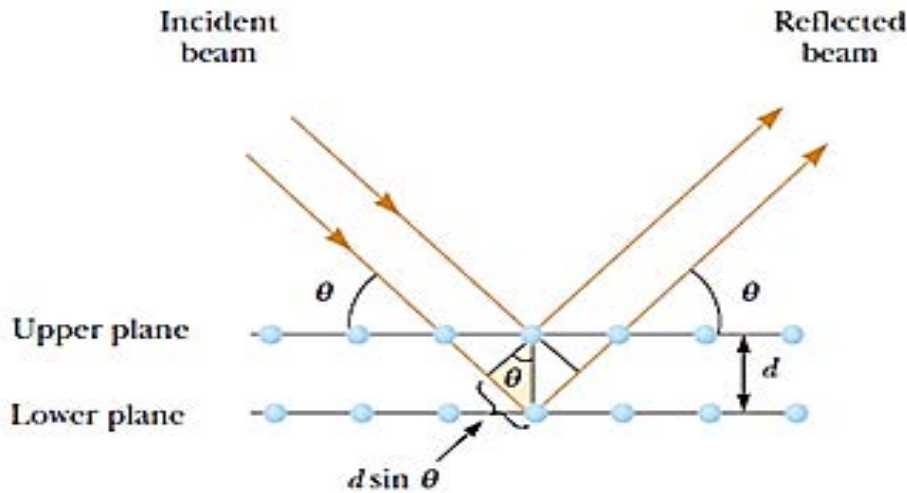


الشكل (6-2): حيود الأشعة السينية (XRD) للأغشية رقيقة [78]:
 a. متعددة التبلور b. أحادية التبلور c. غير بلورية.

The Bragg Diffraction Law

1-1-6-2 قانون براك للحيود

تمكن العالم الانكليزي براك (W.L. Bragg) من إيجاد علاقة رياضية لحساب المسافة بين المستويات البلورية باستعمال الأشعة السينية، بما إن الذرات تترتب في مجاميع متميزة من المستويات المتوازية داخل البلورة فعند سقوط حزمة من الأشعة السينية على هذه المستويات فأنها ستستطير وفي جميع الاتجاهات داخل البلورة وتمتلك الأشعة الساقطة و المنعكسة الطور نفسه، الشكل (7-2) يبين عدد من المستويات المتوازية مفصولة عن بعضها البعض بمسافة (d_{hkl}) [79,8].



الشكل (7-2): المستويات البلورية وقانون براك [80].

إن العلاقة التي أستعملها العالم براك لتفسير تجارب الحيود التي أجراها العالم لاوي هي [77]:-

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

m: عدد صحيح موجب يمثل مرتبة الحيود.

λ: الطول الموجي لحزمة الأشعة السينية (nm).

θ: زاوية براك (الزاوية بين الشعاع الساقط ومستوي البلورة).

d_(hkl): المسافة بين مستويين ذريين متعاقبين في التركيب البلوري .

حيود براك يحدث فقط عندما يكون الطول الموجي في المعادلة (1-2) (أصغر أو يساوي ضعف المسافة البينية بين مستويين متعاقبين في البلورة، وعليه فإن شرط براك اللازم للحيود هو) $(\lambda \leq 2d_{(hkl)})$ ، ولذلك لا يمكن استعمال الضوء المرئي لدراسة البنية البلورية [76].

Structural Parameters

2-1-6-2 المعلمات التركيبية

Lattice Constants

❖ ثوابت الشبكة

يمكن حساب ثوابت الشبكة (a,c) في حال كان التركيب البلوري للمادة هو رباعي قائم (Tetragonal) الذي فيه (a=b≠c) باستخدام المعادلة الآتية [61]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \dots\dots\dots (2-2)$$

إذ إن:

(hkl): معاملات ميلر.

Crystallite Size(D)

❖ الحجم البلوري

يحسب معدل الحجم البلوري (D) من خلال فحوصات الأشعة السينية بطريقتين :

١. طريقة شيرر (Scherrer method): هذه الطريقة تستعمل لحساب الحجم البلوري من

العلاقة الآتية [81]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta} \dots\dots\dots (3-2)$$

إذ إن:

D: الحجم البلوري (nm).

λ: الطول الموجي للأشعة السينية (CuKα).

K: عامل الشكل، وهو ذو قيمة ثابتة (K=0.9).

β: العرض الكلي عند منتصف القمة (FWHM) مقاساً بالوحدات نصف القطرية (rad).

Williamson-Hall method

2. طريقة ويليامسون-هول

يتم حساب الحجم البلوري بهذه الطريقة التي لا تعتمد على عرض منتصف القمة فقط كما في طريقة شيرر بل تعتمد أيضاً على المطاوعة (Strain)، أي أن (FWHM) ناتج عن الحجم البلوري والمطاوعة كما مبين في المعادلة الآتية [82]:

$$\beta_{hkl} = \beta_s + \beta_D \dots\dots\dots (4-2)$$

اذ ان:

β_s: العرض الناتج عن الإجهاد .

β_{hkl}: عرض منتصف القمة الكلي.

β_D: العرض الناتج عن الحجم البلوري.

ان صيغة (Scherrer) تعتمد على (1/cosθ) بينما تعتمد صيغة (Williamson –Hall) على (4S tanθ) وبعد تعويض هذه الصيغ في المعادلة (4-2) نحصل على المعادلة الآتية :

$$\beta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D \cos\theta} + 4S \tan\theta \dots\dots\dots (5-2)$$

بضرب طرفي المعادلة بـ (cosθ) نحصل على

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{K \lambda}{D} + 4S \sin\theta \dots\dots\dots (6-2)$$

من رسم العلاقة بين $(4S \sin\theta)$ على المحور الافقي و $(\beta_{hkl} \cos\theta)$ على المحور العمودي يمكن حساب الحجم البلوري (D) والإجهاد (S).

❖ كثافة الإنخالات (δ) وعدد البلوريات لوحدة المساحة (N_o)

Dislocation Density and Number of Crystallites Per Unite Area

ان عدد خطوط الانخالات التي تقطع وحدة المساحة في تلك البلورة تعرف بكثافة الانخالات (δ) وتحسب من العلاقة الآتية [83]:

$$\delta = 1/ D^2 \quad \dots\dots\dots (7-2)$$

و عدد البلوريات لوحدة المساحة (N_o) تحسب من العلاقة الآتية [84]:

$$N_o = t / D^3 \quad \dots\dots\dots (8-2)$$

t : سمك الغشاء.

Texture coefficient (T_c)

❖ عامل التشكيل

يوصف الاتجاه السائد لمستوى البلورة (hkl) في الأغشية متعددة التبلور بمعادلة

: [85] (Joseph and Manoj)

$$T_c(h,k,l) = \frac{I(h,k,l)/I_o(h,k,l)}{N_r^{-1} \sum I(h,k,l)/I_o(h,k,l)} \quad \dots\dots\dots (9-2)$$

إذ إن:

T_c : عامل التشكيل.

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

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

$I_o(hkl)$: الشدة النسبية المقاسة للمستوي (hkl) والمأخوذة من البطاقة (ICDD).

يملك الغشاء اتجاهًا سائداً واحداً أي (يملك وفرة في التبلور أكثر من غيره) إذا كانت قيمة عامل التشكيل أكبر من واحد ($Tc > 1$)، أما إذا كانت قيمة عامل التشكيل أصغر من واحد ($Tc < 1$) فهذا يعني إن الغشاء يملك أكثر من اتجاه سائد (يملك وفرة قليلة في التبلور)، أما الأغشية ذات التركيب العشوائي فإن عامل التشكيل فيها يساوي واحد ($Tc = 1$) [86].

Raman Spectroscopy

2-6-2 مطياف رامان

سميت هذه التقنية باسم عالم الفيزياء الهندي (تشاندراسيخارا فنيكاتا رامان) الذي اكتشف احد ظواهر تبعثر الضوء. يعد مطياف رامان تقنية جداً مفيدة وغير أتلافية تعطي معلومات لحساب طور المادة سواء كانت غير بلورية، أحادية التبلور او متعددة التبلور [87]. فعندما تسقط حزمة ضوء على المادة يعاني معظم الضوء الساقط (حوالي 99,9% منه) استطارة مرنة باتجاهات عشوائية. عندما يكون تردد حزمة الضوء الساقط مساوياً الى تردد الضوء المستطار تسمى هذه الظاهرة باستطارة رايلي (Rayleigh scattering) .

بينما يعاني الجزء الصغير المتبقي من الضوء استطارة غير مرنة وتعرف هذه الظاهرة باستطارة رامان [88]. أن الازاحة في التردد الممتص المتوافق مع الإثارات الاهتزازية للجزيئات في العينة تحت الاختبار يمكن الكشف عنها بواسطة مطياف متطور جداً واستعماله للكشف عن خصائص المواد كحالة الطور، درجة التبلور وحجم البلورات [89]، ان اتجاه انتقال الطاقة (من الفونونات الى الجزيء او من الجزيء الى الفونونات) يمكننا من التمييز بين نوعي استطارة رامان المعروفة باستطارة ستوكس (Stokes) وضديد ستوكس (anti-Stokes) على التوالي.

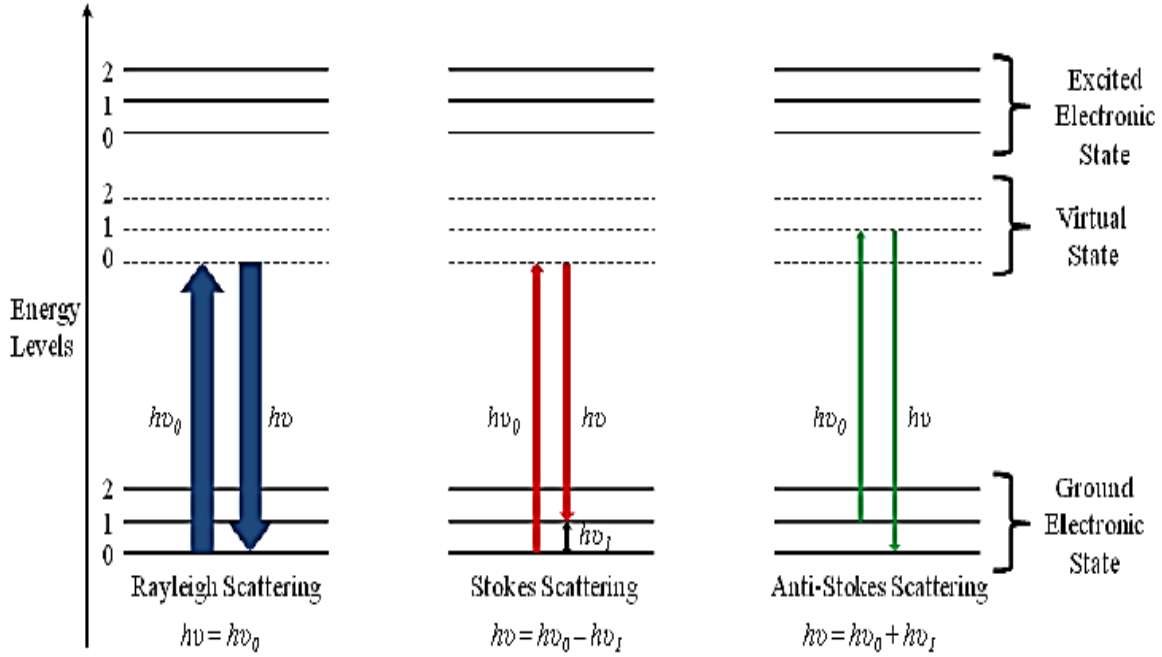
في عملية استطارة رامان يعطي الفوتون الساقط جزء من طاقته الى الشبيكة بصيغة طاقة فونون ($h\nu_{ph}$) ويخرج بمقدار اقل من الطاقة ($h\nu_s$) وفق قانون حفظ الطاقة وكما مبين في المعادلة الآتية:

$$h\nu_s = h\nu_0 - h\nu_{ph} \quad \dots\dots\dots (10-2)$$

هذا التحول يعرف بالانزياح نحو الطاقات الأقل (down-shift) او الازاحة الناتجة عن استطارة ستوكس، في هذه العملية الفوتون الساقط يهيج الالكترونات في حزمة التكافؤ لتنتقل الى مستوى اخر والتي ينبعث منها الأشعة المستطارة، على فرض ان البلورة المستطارة بشكل عام تكون في حالتها الألكترونية الأرضية في بداية عملية الاستطارة وتعود الى الحالة نفسها بعد انتهاء عملية الاستطارة. ومن الجانب الاخر، اذا كان للشبيكة كثافة فونونات تلقائية بصورة ملحوظة فان عملية الاستطارة تنتج بامتصاص فونون ذي طاقة ($h\nu_{ph}$) ونتاج العديد من الفوتونات الفعالة ($h\nu_{AS}$) وفقاً لقانون حفظ الزخم [90]:

$$h\nu_{AS} = h\nu_0 + h\nu_{ph} \quad \dots\dots\dots (11-2)$$

هذا الانزياح نحو الطاقات الأعلى (up-shift) يعرف بانزياح ضديد- ستوكس، عادةً ما تكون شدة انماط ضديد- ستوكس أضعف من شدة انماط ستوكس لأنه غالباً ما يكون هنالك عدد قليل من الفونونات لتمتص قياساً بكثافة الفونونات الممكن انبعاثها. ان احتمالية الأمتصاص أقل من احتمالية الانبعاث بعامل مقداره $\exp(-h\nu_{ph}/KT)$. الشكل (2-8) يمثل الإنتقالات الالكترونية متمثلة باستطارة رايلي ورامان ونتاج خطوط ستوكس وضديد ستوكس (إذا عاد الجزيء الى المستوى نفسه الذي انبعث منه فلا يوجد انتقال بالطاقة بين الجزيء والفوتونات وبالتالي يستطار الجزيء بالتردد نفسه مولداً أستطارة رايلي، أما اذا عاد الجزيء بعد الاستطارة الى مستوى أعلى من المستوى الذي كان يشغله فأن هناك انتقال في الطاقة من الفوتونات للجزيء محدثاً تغير في قيمة التردد المنبعث منه أثناء العودة ويعرف هذا النوع من الاستطارة باستطارة ستوكس، أما اذا عاد الجزيء الى مستوى أدنى من المستوى الذي كان يشغله قبل الاستطارة فان هنالك انتقالاً للطاقة من الجزيء الى الفونونات مولد ما يعرف باستطارة ضديد ستوكس).



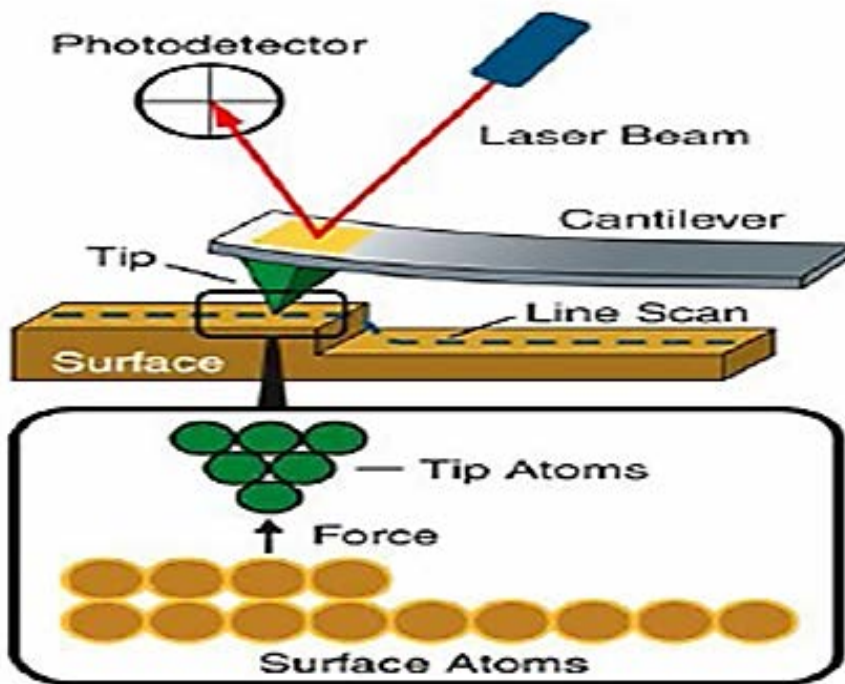
الشكل (2-8): يوضح استنطارة رامان واستنطارة رايلي .

Atomic Force Microscopy (AFM)

7-2 مجهر القوة الذرية

جهاز يستعمل في مجال تكنولوجيا النانو لمعرفة ورسم تضاريس السطوح ذات الأبعاد النانوية والميكروية، اذ يمتلك قدرة تحليل عالية تصل إلى أجزاء من النانومتر وهو يفوق قدرة تكبير المجهر الالكتروني. تم اختراع هذا المجهر من قبل العالمين (Quate and Gerber) [91]. ويتألف مجهر القوة الذرية من ذراع (Cantilever) وفي نهايته مجس (Probe) ذو رأس حاد يعرف بالـ (Tip) يعد الجزء الأدق في المجس والمسؤول عن فحص أسطح العينات، تُصنع الذراع من مادة السليكون أو نيتريد السيليكون بنصف قطر بحدود بضعة نانومترات، كذلك يحتوي على قاعدة قابلة للحركة وفق ظاهرة (Piezoelectric)، فعندما يقترب رأس المجس من سطح العينة سوف تتولد قوة تسبب انحراف الذراع ويخضع هذا الانحراف لقانون هوك، وقد تكون القوة المتبادلة بين رأس المجس وسطح العينة قوة (فاندرفالز، كهروستاتيكية، ميكانيكية، مغناطيسية، رابطة كيميائية أو غيرها من أنواع القوى) تتغير القوة المتولدة بين رأس المجس و سطح العينة حسب نوع سطح العينة وتضاريسها والتي تعمل بدورها على تغيير انحراف الذراع، يتم رصد انحراف الذراع من خلال عملية انعكاس شعاع ليزر عن المرآة المثبتة على ذراع

المجس، وأنَّ اي تغير في حركة هذا الشعاع يتم تسجيله بواسطة كاشف حساس للضوء وتتم معالجة الاشارة المرسله من الكاشف الضوئي في وحدة المعالجة المركزية لإنتاج صور ثلاثية الابعاد. أثناء عملية الفحص يتم تثبيت العينة على قاعدة مصنوعة من مادة كهرواجهادية، وتحرك العينة في الاتجاه (Z) للحفاظ على قيمة ثابتة للقوة المتبادلة بين المجس و سطح العينة، وكذلك يتم تحريك العينة في البعدين (X,Y) وعندها نحصل على صورة توضح طبوغرافية سطح العينة [92]. والشكل (9-2) يُبيِّن رسم تخطيطي لعملية المسح المجهري باستعمال جهاز مجهر القوة الذرية.



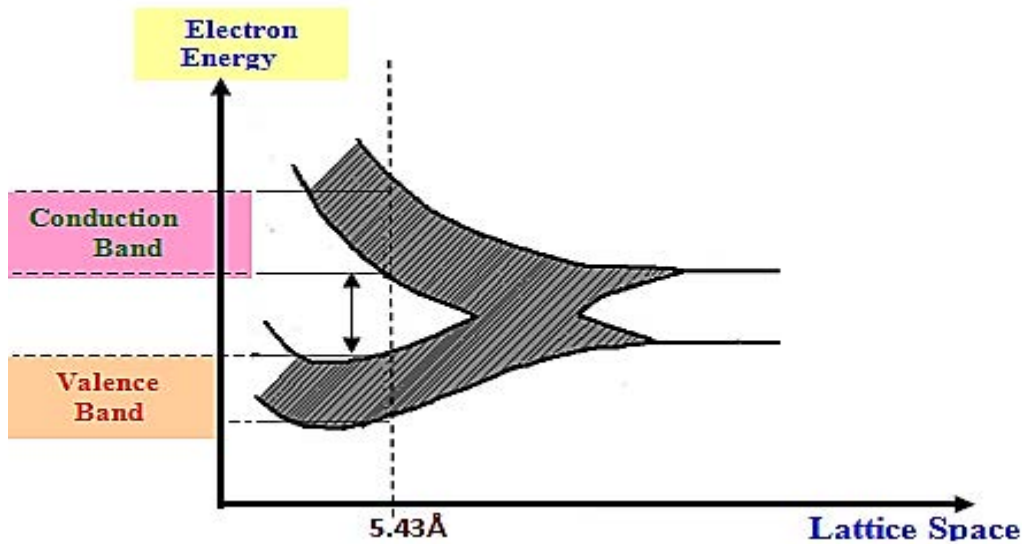
الشكل (9-2): رسم تخطيطي لعملية المسح المجهري والقوة المتبادلة بين رأس مجس (AFM) و سطح العينة [93].

8-2 حزم الطاقة في أشباه الموصلات البلورية

Energy Bands in Crystal Semiconductors

يمكن تحديد الخصائص البصرية والكهربائية لأية مادة صلبة في ضوء تركيب حزم طاقتها ومدى انشغالها بالإلكترونات بالإستناد إلى نظرية الحزم في المواد الصلبة، وبالاستعانة بميكانيك الكم يمكن حساب بنية حزم الطاقة للمواد البلورية. الإلكترونات في الذرة المنفردة لها مستويات طاقة يحددها عدد الكم الأساسي (n) وان كل مستوى يكتفي بالإلكترونين، لكل منهما برم معاكس للآخر حسب قاعدة الاستبعاد لبولي [94]. وعندما تتجمع (N) من الذرات في البلورة الواحدة فإن التفاعل بين الذرات يسبب انشطار المستوى الواحد إلى (N) من المستويات المنفصلة والمتقاربة جداً إذ تشكل فيما بينها حزماً متواصلة من مستويات الطاقة.

وبزيادة التقارب بين الذرات ستفقد كل حزمة ناشئة هويتها نتيجة التداخل والالتحام مكونة حزمة واحدة، وعندما تصبح المسافة بين الذرات مساوية لثابت الشبكة (Lattice constant) ستنتشر هذه الحزمة ثانية إلى حزمتين يتخللهما فاصل لا يمكن للإلكترونات أن تمتلك طاقة تقع ضمنه، يعرف هذا الفاصل بفجوة طاقة الممنوعة (Forbidden Energy Gap (E_g)) ان الحزمة الواقعة أعلى الفجوة الممنوعة تسمى (حزمة التوصيل) (Conduction Band) والتي أسفلها تسمى (حزمة التكافؤ) (Valence Band) كما موضح في الشكل (10-2).



الشكل (10-2): مخطط لحزم الطاقة في بلورة الماس [95].

9-2 تفاعل الضوء مع شبه الموصل

Interaction of Light with Semiconductor

عند تسليط ضوء طاقته $(h\nu_0)$ يستطيع ان يهيج الالكترونات وينقلها من حزمة التكافؤ (VB) إلى حزمة التوصيل (CB) محدثا بذلك توصيلاً ضوئياً [96]. إن طاقة الفوتونات الساقطة يجب أن تكون أكبر أو مساوية لقيمة فجوة الطاقة الممنوعة (E_g) أي أن $(h\nu \geq E_g)$ وعندما تكون (E_g) مساوية لـ $(h\nu_0)$ فإن $(\nu_0 = E_g/h)$ ، إذ يعرف (ν_0) بتردد العتبة، أما عندما تكون طاقة الفوتون الممتص أكبر من قيمة فجوة الطاقة فإن عملية الانتقال سوف تتم وتتبدد الطاقة الاضافية $(h\nu - E_g)$ بشكل حرارة، أما اذا كانت طاقة الفوتون الساقط أقل من فجوة الطاقة فإن الفوتون لا يمتص بل ينفذ إلى داخل شبه الموصل [97,67,60].

تتناسب نسبة امتصاص الضوء داخل شبه الموصل تتناسباً طردياً مع شدة الضوء عند طول موجي معين وهذا يؤدي إلى اضمحلال أسي في شدة الضوء أحادي اللون عند مروره خلال البلورة ويعبر عن ذلك بعلاقة لامبرت [98]:

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

اذ أن :

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

(I_t/I_0) : نسبة شدة الضوء النافذ إلى شدة الضوء الساقط إذ تتناسب مع سمك المادة (t) .

10-2 الخصائص البصرية Optical Properties

إن دراسة الخصائص البصرية لأشباه الموصلات تزودنا بعدة معلومات عن تركيب حزم الطاقة ونوع الإنتقالات الإلكترونية وتصف الخواص المميزة التي تحدد تفاعل الضوء مع المادة. عندما يسقط ضوء على المواد تحدث عدد من العمليات بسبب التفاعل الذي الحاصل بين الضوء وهذه المواد، هنالك ثلاث عمليات قد تحدث بصورة منفردة أو مزدوجة عند اصطدام الشعاع الكهرومغناطيسي الساقط بسطح المادة، فالشعاع الساقط ربما يمتص (Absorbed)، ينعكس (Reflected) أو ينفذ (Transmitted) [99,67].

ان تفاصيل الخصائص البصرية الأساسية للمواد تقع ضمن الجزء المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي ويمكن في منطقة الـ UV و IR إذ ان الشدة الكلية لجميع حالات الشعاع

الساقط المصطدم بالسطح (I_0) تمثل مجموع الشدة للإمتصاصية I_A والإنعكاسية I_R والنفاذية I_T كما في المعادلة الآتية [100]:

$$I_0 = I_A + I_R + I_T \quad \dots\dots\dots(13-2)$$

يمكن ان تُعرف الشدة على أنها عدد الفوتونات المصطدمة بالسطح لوحدة المساحة والزمن، وإذا قسمت المعادلة (13-2) على شدة الشعاع الساقط فسنحصل على الشكل الآتي للمعادلة:

$$R + A + T = 1 \quad \dots\dots\dots(14-2)$$

إذ A هي الامتصاصية ($\frac{I_A}{I_0}$)، و R هي الانعكاسية ($\frac{I_R}{I_0}$)، و T النفاذية ($\frac{I_T}{I_0}$)، ومن المستحيل أن يكون هنالك امتصاصية وانعكاسية ونفاذية عالية في آن واحد في المادة نفسها .

Transmittance(T)

10-2-1 النفاذية

تمثل النفاذية النسبة بين شدة الأشعة النافذة (I_T) من الغشاء إلى شدة الأشعة الساقطة عليه (I_0) وتعطى بالعلاقة الآتية [59]:

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad \dots\dots\dots (15-2)$$

ترتبط النفاذية مع الامتصاصية وفق العلاقة الآتية [101]:

$$A = \log \frac{1}{T} \quad \dots\dots\dots (16-2)$$

أن المادة شبه الموصلة عند إضاءتها بحزمة ضوء فإن جزءاً من الأشعة الساقطة سوف ينفذ وهذه الشدة النافذة للضوء تعتمد بشكل كبير على طاقة الفوتونات الساقطة وخصائص مادة شبه الموصل [102].

Reflectance(R)

10-2-2 الانعكاسية

تعطى الانعكاسية (R) بدلالة شدة الأشعة المنعكسة عن الغشاء (I_R) الى شدة الأشعة الساقطة (I_0) وكما يأتي [103]:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad \dots\dots\dots (17-2)$$

اذ تعتمد انعكاسية المادة على معامل الانكسار ومعامل الخمود للمادة وكما مبين [101]:

$$R = \frac{(n_0-1)^2+K^2}{(n_0+1)^2+K^2} \dots\dots\dots (18-2)$$

R: الانعكاسية، n₀: معامل الانكسار، K₀: معامل الخمود.

Absorbance (A)

3-10-2 الإمتصاصية

تعرف الامتصاصية (A) على إنها شدة الأشعة الممتصة (I_A) خلال الغشاء إلى شدة الأشعة الساقطة عليه (I₀) والمتمثلة بالمعادلة الآتية:

$$A = \frac{I_A}{I_0} \dots\dots\dots (19-2)$$

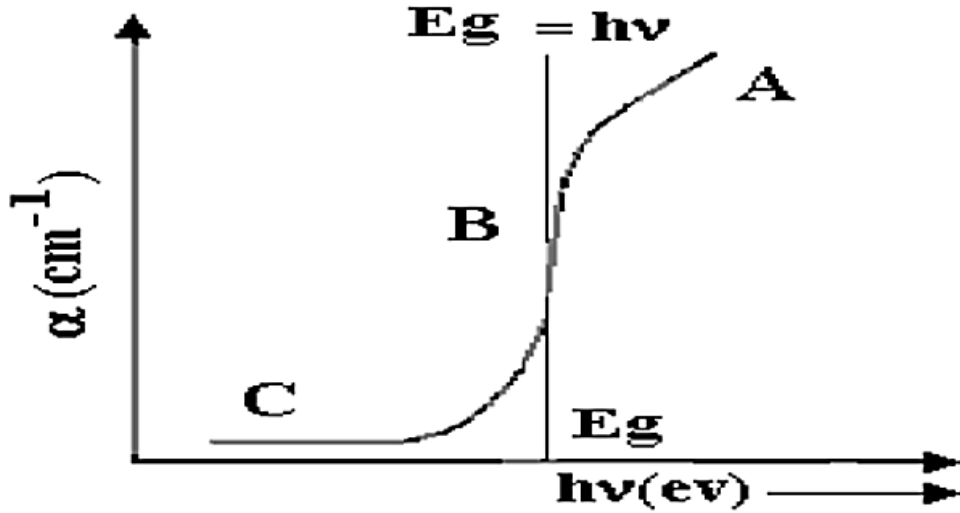
اذ ان: A: الامتصاصية، I_A: شدة الأشعة الممتصة، I₀: شدة الأشعة الساقطة، و يمكن التعبير عن الامتصاصية بدلالة النفاذية (T) والانعكاسية (R) وكما يأتي [92]:

$$A = 1 - R - T \dots\dots\dots(20-2)$$

Fundamental Absorption

11-2 الإمتصاص الأساس

يحدث الامتصاص الأساسي عندما تسبب الفوتونات الممتصة بتهيح الالكتران من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل هذا الإنتقال الالكتروني يعرف بالإنتقال من حزمة إلى حزمة (band-to-band transition) ويعود هذا الامتصاص الى الامتصاص الحافي (absorption edge) والذي يمكن من خلاله تحديد قيمة فجوة الطاقة الممنوعة [101]. ويعرف بأنه الزيادة السريعة الحاصلة في الامتصاص عندما تكون طاقة الإشعاع الممتصة مقاربة لفجوة الطاقة، وعليه يمثل الامتصاص الحافي أقل فرق بالطاقة بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في حزمة التوصيل [104]. ويمكن تقسيم مناطق الامتصاص الى ثلاثة اجزاء كما مبين في الشكل (11-2) وهي [68]:



الشكل (11-2): حافة الامتصاص ومناطق الامتصاص الرئيسية [68].

High Absorption Region

1-11-2 منطقة الامتصاص العالي

يكون معامل الامتصاص (α) في هذه المنطقة مساوياً أو أكبر من (10^4 cm^{-1}) ويمثلها الجزء (A) من الشكل (11-2) وتنتج هذه المنطقة عند حدوث الانتقال من المستويات الممتدة في حزمة التكافؤ إلى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل، ومن هذه المنطقة يمكن التعرف على قيمة فجوة الطاقة البصرية الممنوعة [105]. ويمكننا التعبير عن معامل الامتصاص (α) في هذه المنطقة من خلال المعادلة الآتية [61]:

$$\alpha h\nu = \alpha_0 (h\nu - E_g^{\text{opt}})^r \quad \dots\dots\dots(21-2)$$

إذ أن :

$h\nu$: طاقة الفوتون بوحدة (eV).

α_0 : ثابت يعتمد على نوع الانتقالات.

r : معامل اسي يعتمد على طبيعة الانتقال.

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

2-11-2 منطقة الامتصاص الأسّي Exponential Absorption Region

قيمة معامل الامتصاص في هذه المنطقة يقع ضمن المدى cm^{-1} ($1 < \alpha < 10^4$) متمثلاً بالمنطقة (B) من الشكل (11-2)، هنا يمكننا التعبير عن معامل الامتصاص بعلاقة اورباخ (Urbach) المعروفة كالاتي :

$$\alpha = \alpha_0 e^{hv/E_u} \dots\dots\dots(22-2)$$

إذ أن :

E_u : تمثل عرض الذبول للمستويات الموضعية في منطقة الفجوة البصرية (طاقة ذبول اورباخ) وتكون مساوية إلى مقلوب الميل الناتج من رسم العلاقة البيانية ($Ln \alpha$) و (hv). تحدث الإنتقالات الالكترونية بين المستويات الموضعية في قمة حزمة التكافؤ إلى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل. وفي هذه المنطقة تزداد حافة الامتصاص اسياً بسبب حدوث زيادة تدريجية في الامتصاص تصل لبضعة الكترون فولت [105].

3-11-2 منطقة الامتصاص الواطئ Low Absorption Region

يكون مقدار معامل الامتصاص صغيراً جداً ($\alpha < 1cm^{-1}$) تحدث الإنتقالات في هذه المنطقة بين المستويات الموضعية في فجوة الطاقة الممنوعة هذه المنطقة يمثلها الجزء (C) من الشكل (11-2) [106].

12-2 الإنتقالات الإلكترونية Electronic Transitions

تنتقل الالكترونات الى حزمة التوصيل عبر فجوة الطاقة بعد تفاعل الكترونات حزمة التكافؤ مع الإشعاع الكهرومغناطيسي الساقط عليها، ويظهر الامتصاص عندما تكون طاقة الفوتون الممتص من قبل الالكترون أكبر أو مساوية لطاقة الفجوة الممنوعة ($hv \geq E_c - E_v$)، الشكل (12-2) يوضح أنواع الأنتقالات الألكترونية التي تحدث في أشباه الموصلات وهما [101]:-

Direct Transition

1-12-2 الإنتقالات المباشرة

يحدث الإنتقال المباشر عند الإنتقال العمودي للإلكترون في فضاء متجه الموجة من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل ولقيم متجه الموجة ($\Delta k = 0$) حيث يتحقق كل من قانوني حفظ الطاقة والزخم وهناك نوعان من الإنتقالات المباشرة هي [98]:-

❖ الإنتقال المباشر المسموح (Allowed Direct Transition): يحدث عند انتقال الإلكترون من أعلى نقطة في قمة حزمة التكافؤ الى أوطاً نقطة في قعر حزمة التوصيل .

❖ الإنتقال المباشر الممنوع (Forbidden Direct Transition): يحدث عند انتقال الإلكترون من المناطق المجاورة لقمة حزمة التكافؤ إلى المناطق المجاورة لقعر حزمة التوصيل، يتم حساب فجوة الطاقة للإنتقالات المباشرة من خلال العلاقة الآتية :

$$\alpha h\nu = B_0 (h\nu - E_g^{\text{opt}})^r \quad \dots\dots\dots(23-2)$$

إذ أن :

B_0 : ثابت يعتمد على طبيعة المادة.

r : عامل أسي يحدد نوع الإنتقال ($r=1/2$) للإنتقال المباشر المسموح و($r=3/2$) للإنتقال المباشر الممنوع.

Indirect Transitions

2-12-2 الإنتقالات غير المباشرة

هي الإنتقالات التي يحدث فيها تغيراً في زخم البلورة عند انتقال الإلكترون بين حزمتي التكافؤ والتوصيل بسبب تغير زخم الإلكترون المنتقل وذلك لان موضع الطاقة لقمة حزمة التكافؤ يكون بعيداً عن موضع طاقة قعر حزمة التوصيل في فضاء متجه الموجة، فيكون الإنتقال غير عمودي ولا تتساوى عنده قيمة متجه الموجة للإلكترون قبل الإنتقال وبعده ($\Delta k \neq 0$)، لذا يكون زخم كل من الإلكترون والفوتون غير محفوظ وتتم العملية بمساعدة جسيم ثالث يدعى الفونون (phonon) الذي يحقق حفظ الزخم للنظام، اذ يمنح الفونون الذي يملك طاقة خاصة (E_{ph}) الزخم اللازم للنظام وتتم عملية الإنتقال من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل أما بامتصاص أو انبعاث فونون ويكون على نوعين :-

❖ الإنتقال غير المباشر المسموح (Allowed Indirect Transition): ويكون الإنتقال فيه غير عمودي من أعلى نقطة في قمة حزمة التكافؤ الى اوطاً نقطة في قعر التوصيل مع تغير قيمة متجه الموجة اي ان ($\Delta k \neq 0$).

❖ الإنتقال غير المباشر الممنوع (Forbidden Indirect Transition): وفيه يكون الإنتقال غير عمودي ايضاً ولكن من النقاط المجاورة لأعلى نقطة في حزمة التكافؤ الى نقطة في حزمة التوصيل مصحوباً بتغير قيمة متجه الموجة، ويمكن حساب قيمة فجوة الطاقة لهذا النوع من الإنتقال من المعادلة الآتية :

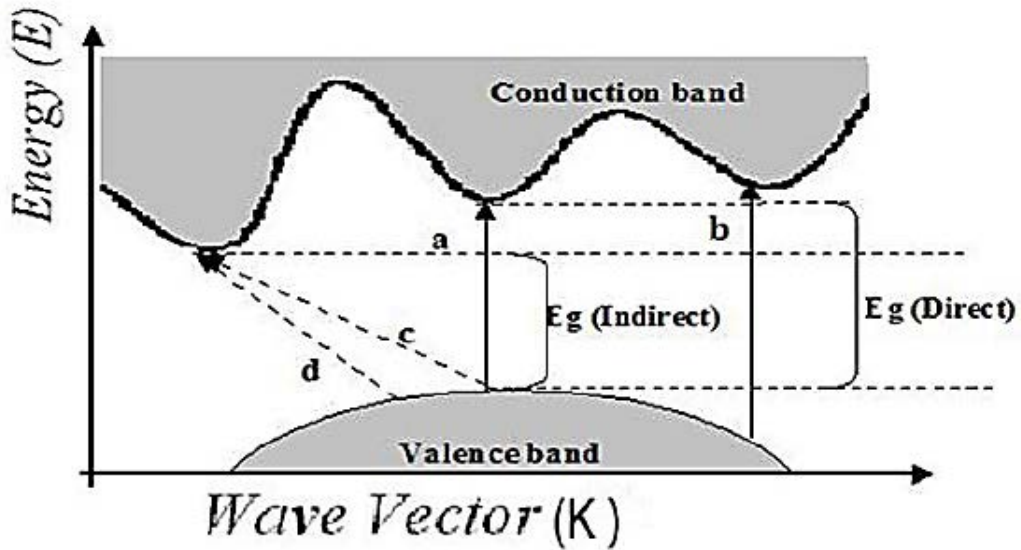
$$\alpha h\nu = B_1 (h\nu - E_g^{\text{opt}} \pm E_{\text{ph}})^r \quad \dots\dots\dots(24-2)$$

إذ إن:

B_1 : ثابت يعتمد على نوع المادة.

E_{ph} : طاقة الفونون.

r : معامل أسي يحدد نوع الإنتقال وفيه (r=2) للإنتقال غير المباشر المسموح و (r=3) للإنتقال غير المباشرة الممنوع.



الشكل (2-12): الإنتقالات الالكترونية [4] .

- a. انتقال مباشر مسموح.
- b. انتقال مباشر غير مسموح.
- c. انتقال غير مباشر مسموح.
- d. انتقال غير مباشر غير مسموح.

Optical Constants

13-2 الثوابت البصرية

Absorption Coefficient (α)

1-13-2 معامل الامتصاص

يعرّف معامل الامتصاص بأنه نسبة النقص في فيض طاقة الاشعاع الساقط بالنسبة لوحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط ويعطى بوحدات (cm⁻¹) [101]. عندما تكون طاقة الفوتون الساقط أقل من قيمة فجوة الطاقة فأن الفوتون ينفذ وتعطى النفاذية بالعلاقة الآتية [66]:

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha t} \quad \dots\dots\dots (25-2)$$

إذ أن :

T : النفاذية.

وأن العلاقة (12-2) يمكن أن تكتب بالصيغة الآتية :

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\alpha t \quad \dots\dots\dots (26-2)$$

$$\alpha t = 2.303 \log \frac{I}{I_0} \quad \dots\dots\dots (27-2)$$

بما أن (Log I / I₀) يمثل الإمتصاصية (A) فيمكن كتابة المعادلة (27-2) بالصيغة الآتية [101,63]:

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \quad \dots\dots\dots (28-2)$$

Refractive Index(n°)

2-13-2 معامل الانكسار

يعرف معامل الانكسار بأنه النسبة بين سرعة الموجة الكهرومغناطيسية في الفراغ الى سرعتها في المادة [67]. ويمكن حساب معامل الانكسار من المعادلة الآتية [107]:

$$n_0 = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (K_0^2 + 1) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \quad \dots\dots\dots (29-2)$$

Extinction Coefficient(K_0)

3-13-2 معامل الخمود

يمثل معامل الخمود الجزء الخيالي من معامل الانكسار المعقد، وهو الانحلال الاسي(الخمود) للموجة الكهرومغناطيسية داخل المادة [96]. ويصف كمية ما تمتصه الكترونات المادة من طاقة الفوتونات الساقطة و يحسب معامل الخمود من المعادلة الآتية [108]:-

$$K_0 = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \dots\dots\dots (30-2)$$

يعتمد معامل الخمود على الطول الموجي للضوء الساقط ومعامل الامتصاص (α) الذي بدوره يعتمد على نوعية المادة.

Dielectric Constant (ϵ)

4-13-2 ثابت العزل الكهربائي

ينشأ معامل الانكسار نتيجة إختلاف سرعة الضوء في الفراغ عنه في المادة، ان معامل الانكسار للمادة كمية معقدة و يعطى بالعلاقة الآتية [101]:

$$N^* = n_0 + iK_0 \dots\dots\dots (31-2)$$

N^* : معامل الانكسار المعقد.

n_0 : الجزء الحقيقي لمعامل الانكسار المعقد.

K_0 : معامل الخمود ويمثل الجزء الخيالي لمعامل الانكسار المعقد.

وهو يشير الى حصول فقدان في الطاقة بسبب التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط وما ينتج عنه من استقطاب لشحنات ذلك الوسط وهذا الاستقطاب يوصف عادة بثابت العزل الكهربائي المعقد للوسط الذي يعبر عنه بالعلاقة الآتية [105]:

$$\epsilon\epsilon_0 = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \dots\dots\dots(32-2)$$

ϵ : ثابت العزل الكهربائي المعقد.

ϵ_0 : ثابت سماحية الفضاء الحر = 1

ϵ_1 : الجزء الحقيقي لثابت العزل الكهربائي.

ϵ_2 : الجزء الخيالي لثابت العزل الكهربائي.

ويرتبط معامل الانكسار مع ثابت العزل الكهربائي بالعلاقة الآتية [101]:

$$\varepsilon = N^{*2} \dots\dots\dots (33-2)$$

$$(n_o + ik_o)^2 = (\varepsilon_1 + i\varepsilon_2) \dots\dots\dots (34-2)$$

ومن العلاقة الأخيرة يمكن كتابة جزئي ثابت العزل الكهربائي المعقد الحقيقي والخيالي بالصورة الآتية [105]:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_o (n_o^2 - k_o^2) \dots\dots\dots (35-2)$$

$$\varepsilon_2 = 2\varepsilon_o n_o k_o \dots\dots\dots (36-2)$$

Optical conductivity

5-13-2 التوصيلية البصرية

ترتبط التوصيلية البصرية بمعامل الانكسار ومعامل الخمود وفقا للمعادلة الآتية [109]:

$$\sigma^* = 2n_o k_o \omega \varepsilon_o \dots\dots\dots (37-2)$$

إذ ان:

ω : التردد الزاوي.

ويمكن استعمال صيغة أخرى لحساب قيم التوصيلية البصرية وكما يأتي [86]:

$$\sigma^* = \alpha n_o c / 4\pi \dots\dots\dots (38-2)$$

إذ ان c : سرعة الضوء في الفراغ، وتقاس التوصيلية البصرية بوحدات (s^{-1}) .

Electrical Properties

14-2 الخواص الكهربائية

الخواص الكهربائية لأشباه الموصلات الغير بلورية تختلف عنها في أشباه الموصلات البلورية لاختلاف عمليات الانتقال الإلكتروني. إذ تمتاز المادة العشوائية بوجود ترتيب المدى القصير في تركيبها والذي يؤدي الى نشوء مستويات موضعية أو ذيول عند الحافات الحركية لحزمتي التكافؤ والتوصيل، بالإضافة الى وجود بعض الحالات بالقرب من منتصف فجوة الطاقة [110]. بينما تمتاز المواد البلورية بوجود الحبيبات البلورية وتأثير حدودها وحجمها على حركة حاملات الشحنة، إذ تختلف الحدود الحبيبية للمركبات شبه الموصلة كثيراً عن العناصر شبه الموصلة من ناحية انتقال حاملات الشحنة بسبب تباين حجم الحبيبات [111]. هذا وتعتمد التوصيلية الكهربائية لأشباه الموصلات كثيراً على درجة الحرارة، وتسلك هذه المواد سلوكاً معاكساً لسلوك المواد الموصلة إذ تقل مقاومتها بصورة عامة مع ارتفاع درجة الحرارة، لذا فهي تمتاز بإمتلاكها مقاومة ذات معامل حراري سالب.

Hall Effect

❖ تأثير هول

يعرّف تأثير هول بأنه إختلاف توزيع التيار في شريحة معدنية بفعل مجال مغناطيسي، وتعد هذه الظاهرة من الظواهر المهمة لمعرفة نوع حاملات الشحنة وكثافتها وتحركية هذه الحاملات [112,69].

أن أول من لاحظ هذه الظاهرة هو العالم (E.H.Hall 1879) في الرقائق المعدنية. وأصبحت فيما بعد إحدى الوسائل المعتمدة في دراسة الخواص الكهربائية لأشباه الموصلات. ويعتمد تأثير هول على تسليط مجال مغناطيسي (B_z) على شبه الموصل باتجاه عمودي على إتجاه سريان التيار الكهربائي (I_x) فيه، فتنشأ لدى حاملات الشحنة نزعة للانحراف جانباً مسببةً تولد فرق جهد عبر شبه الموصل و باتجاه عمودي على كل من اتجاهي التيار والمجال المغناطيسي ويعرف بفرق جهد هول V_H (Hall Voltage) [68] يصاحبه مجال كهربائي يدعى مجال هول E_H ، كما مبين في الشكل (2-13).

ويمكن حساب معامل هول R_H من العلاقة:

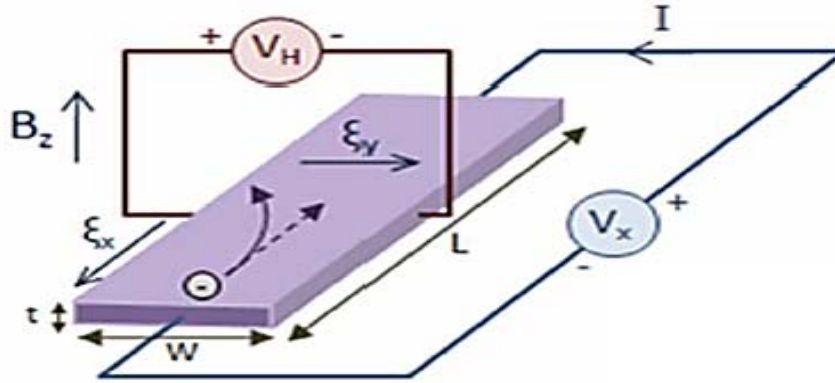
$$R_H = \frac{V_H}{I_x} \cdot \frac{t}{B_z} \quad \dots\dots\dots (39-2)$$

إذ يمثل (V_H/ I_x) ميل العلاقة الخطية بين فولتية هول والتيار الخارج، t سمك شبه الموصل، B_z شدة المجال المغناطيسي المسلط.

تكون إشارة معامل هول موجبة لشبه الموصل (p-type) بينما تكون إشارة (n-type) سالبة. ويعبر عن معامل هول بالعلاقة الآتية [113]:

$$R_H = \pm \frac{\phi}{n_H e} \dots\dots\dots(40-2)$$

اذ أن Φ يمثل عامل الاستطارة واعتيادياً يكون $(\Phi \leq 1)$ ، n_H تركيز حاملات الشحنة.



الشكل (2-13): التكوين الاساس لظاهرة هول [114].

وعليه يمكن حساب تركيز حاملات الشحنة من العلاقة:-

$$\left. \begin{aligned} n &= \frac{-1}{R_H e} & n &\gg p \\ p &= \frac{1}{R_H e} & p &\gg n \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(41-2)$$

ومن التوصيلية (σ) ومعامل هول (R_H) يمكن ايجاد تحركية هول μ_H (Hall Mobility) من خلال المعادلة الآتية [63]:

$$\mu_H = \frac{\sigma}{n_H e} = \sigma |R_H| \dots\dots\dots (42-2)$$

Introduction

1-3 المقدمة

يقدم هذا الفصل عرضاً لطريقة تحضير أغشية Cu_2ZnSnS_4 الرقيقة باستعمال تقنية التحلل الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis)، متضمناً وصف المنظومة و تحضير المحاليل واختيار القواعد وتنظيفها ومن ثم ترسيب الأغشية عليها، وإجراء القياسات للتعرف على الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية للأغشية المحضرة، الشكل (1-3) يوضح مخطط للمواصفات العملية المطلوب توفرها في كل مرحلة من مراحل تكوين الأغشية:

- ❖ أملاح المعادن القابلة للذوبان + مصدر للكبريت.
- ❖ مذيب ذو درجة غليان منخفضة.
- ❖ مادة تساعد على التجانس والإستقرار.

تحضير المحلول



المحلول الناتج



الغشاء المرسب



الغشاء الجاف

- ❖ متجانس.
- ❖ مستقر خلال فترة العمل.
- ❖ ينساب خلال جهاز التريذ.

- ❖ تريذ جيد البلل وتغطية تامة للقواعد الزجاجية.
- ❖ طبقات خالية من الفتحات والشقوق.
- ❖ متجانسة ومنتظمة.
- ❖ ذو نسب مضبوطة وصحيحة.

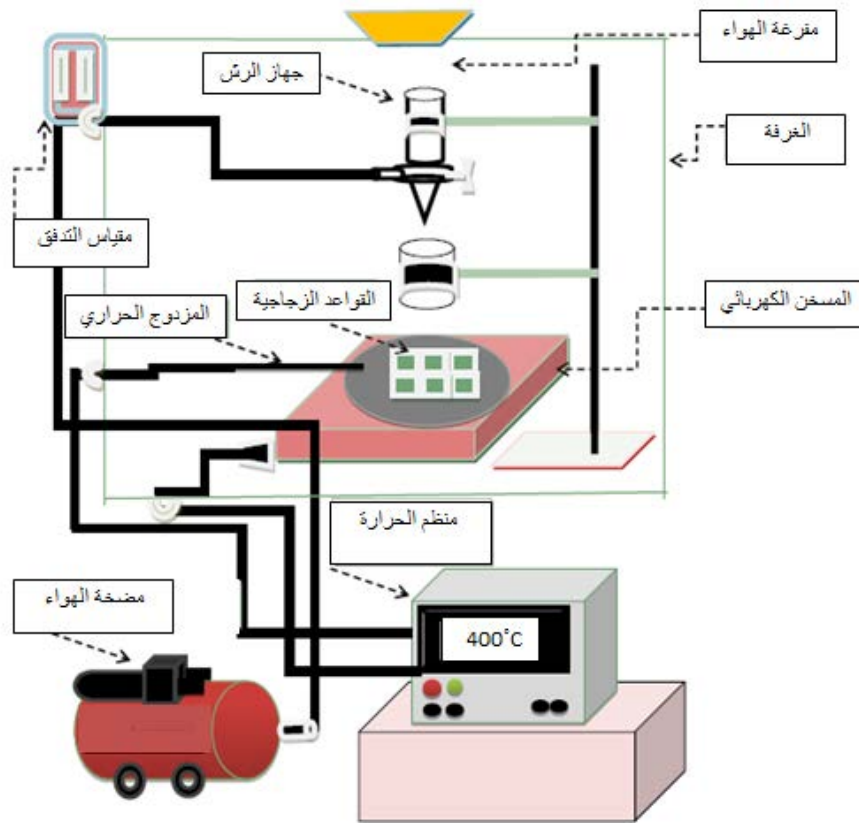
- ❖ غشاء مكثف وخالي من التشققات.
- ❖ لا يحتوي على الكربون.
- ❖ غير مؤكسد وذو التصاقية عالية.
- ❖ مكون من CZTS وبسمك مقارب (400nm).

الشكل (1-3): المواصفات العملية لكل مرحلة من مراحل تكوين الأغشية.

2-3 منظومة التحلل الكيميائي الحراري

Chemical Spray Pyrolysis System

تتألف منظومة التحلل الكيميائي الحراري من عدد من الأجهزة منظمة بطريقة يمكن من خلالها تحضير أغشية رقيقة على قواعد مختلفة والشكل (2-3) يبين مخطط لمنظومة التحلل مع أجزائها، وهي بالشكل الآتي:



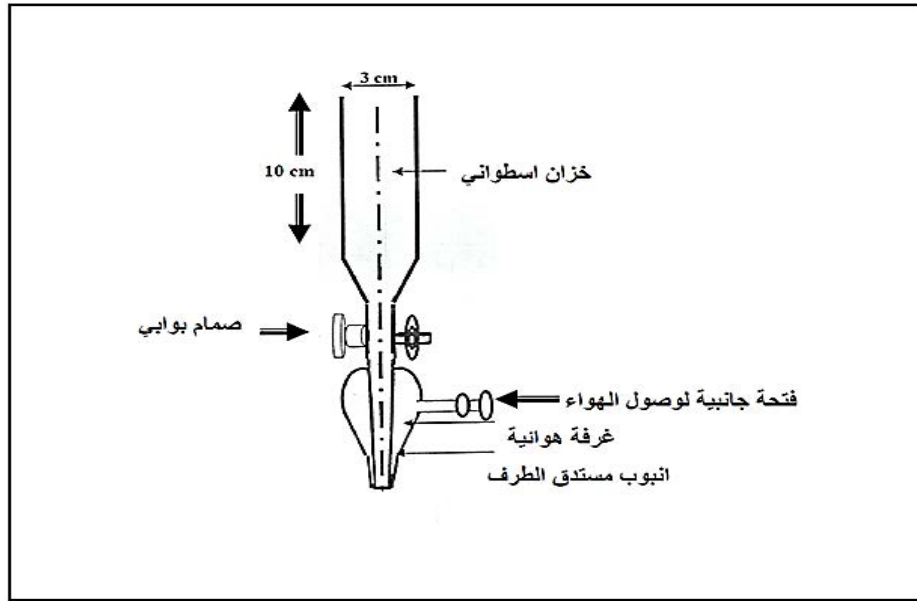
الشكل (2-3): مخطط توضيحي لمنظومة التحلل الكيميائي الحراري.

Spray Nozzle

1. جهاز الرش

يمثل الجزء الأساس في عملية الترسيب وهو مصنع محلياً من زجاج البوروسليكات، ويتألف من أنبوب أسطوانتي يتسع تقريباً لحجم مقداره (100 ml) من المحاليل المراد تحضير الأغشية منها، وهو متصل بمفتاح ذي صمام يتم من خلاله التحكم بمقدار السائل المناسب إلى الأنبوبة الشعرية الموجودة في أسفله، الأنبوبة ذات قطر مقارب (1mm) وبطول (60mm) محاطة

بغرفة زجاجية منتفخة مغلقة من الأعلى ومفتوحة من الأسفل مصممة بحيث إن فتحتها تكون محيطة بفتحة الأنبوبة الشعرية وبالمستوى نفسه كما مبين في الشكل (3-3). للغرفة الهوائية فتحة جانبية تسمح بدخول الهواء المضغوط الذي سيخرج من نهاية الأنبوبة الشعرية بشكل رذاذ متناهي الصغر متخذاً شكل مخروط رأسه عند نهاية الأنبوبة الشعرية وقاعدته إلى الأسفل باتجاه المسخن. وتكون المسافة العمودية بين فتحة جهاز التريز والقاعدة (29±1 cm)، حيث إن ازدياد هذه المسافة يسبب تطاير الرذاذ بشكل كبير بعيداً عن القاعدة الموضوعة على المسخن الحراري، أما إذا كانت أقل منه فإنها لا توفر فرصة زمنية لتمكن القطرات المناسبة أن تشكل الرذاذ المناسب ليسقط من دون أن يشوه الغشاء المترسب على القاعدة وبالتالي تسقط بشكل قطرات كبيرة نسبياً مسببة انخفاض درجة حرارة القاعدة وما ينتج عنه من تأثيرات على خصائص الغشاء وتجانسه. ويثبت جهاز التحلل بحامل معدني (Holder) موضوع بمستوي متعامد مع المستوي الحاوي على المسخن، ويثبت على الحامل وأسفل جهاز التحلل وعاء يحول دون انسياب المحلول من جهاز التحلل أثناء فترة الانتظار.



الشكل(3-3): أجزاء جهاز الرش.

Electrical Heater**2. المسخن الكهربائي**

يستعمل المسخن الكهربائي للتحكم بدرجة حرارة القاعدة المراد ترسيب مادة الغشاء عليها، إذ توضع صفيحة معدنية من الحديد على المسخن وتوضع فوقها القواعد الزجاجية لتسخن بالتدرج مع ارتفاع الحرارة، ان المسخن المستعمل محلي الصنع تتم التحكم بدرجة حرارته بواسطة منظم الكتروني (Electronic control) وان اي تغيير في هذه الدرجة الحرارية يؤدي الى تغيير طبيعة التركيب البلوري للغشاء وبالتالي تغير خواصه الفيزيائية .

Thermocouple**3.المزدوج الحراري**

يعتمد المزدوج الحراري في عمله على معامل سيبك لمعرفة درجة حرارة المسخن الكهربائي، يتكون المزدوج الحراري من مجس حراري حساس يوضع على سطح المسخن الكهربائي ويكون متصلاً من الطرف الاخر بمنظومة الكترونية تسجل درجة حرارة المسخن، تصل حرارة المزدوج الحراري المستخدم الى 1000°C وهو من نوع (k-type).

Air Pump**4. مضخة الهواء**

تعمل المضخة على دفع الهواء المضغوط في داخل الغرفة الزجاجية لجهاز التحلل عن طريق الفتحة الجانبية للغرفة الزجاجية والموصولة بالمضخة بواسطة أنبوب مطاطي، مما يؤدي إلى تدفق المحلول النازل من الأنبوبة الشعرية على سطح القاعدة الزجاجية بشكل رذاذ دقيق.

Flow meter**5.مقياس التدفق**

يستعمل لقياس نسبة تدفق الهواء الى داخل جهاز التبريد المجهز بصمام يمكن من خلاله التحكم بنسبة التدفق، يتكون مقياس التدفق من ثلاثة أجزاء أساسية هي منظم للتحكم بكمية الهواء وكرة عائمة (float) موضوعة داخل انبوب مدبب ترتفع الكرة عند دخول الهواء وعندها ستسمح للهواء بالدخول بين الكرة وجدار الانبوب وتبقى في موضعها بسبب تأثير وزن الهواء على وزنها الذي يمكن من خلالها قياس نسبة التدفق، ان مقياس التدفق المستعمل هو جهاز امريكي الصنع المجهز من شركة (DWYER) .

Chamber**6. الغرفة**

توضع المنظومة في غرفة تكون مناسبة للغرض الذي انشئت من اجله ومتصلة بمفرغة للتخلص من الأبخرة والغازات الناتجة عن عملية الترسيب.

كما ان هنالك عوامل تؤثر في تحضير الأغشية الرقيقة منها :

Substrate Temperature**1. درجة حرارة لقاعدة**

تعد درجة حرارة القاعدة من العوامل المهمة التي تؤثر في تجانس الأغشية المحضرة وتماسكها وفي نوعية مادة الغشاء المحضر، إذ ان ارتفاع درجة حرارة القاعدة يمنح ذرات المادة الطاقة الكافية لإعادة ترتيب نفسها في الشبكة البلورية وزيادة حجم الحبيبات ونقصان الحدود الحبيبية وبالتالي يؤثر على طبيعة المادة الناتجة.

Substrates Position**2. موقع القاعدة**

يتطلب اختيار موقع القاعدة على سطح المسخن دقة وعناية كبيرتين، فمن الواجب ان تكون الحرارة متساوية عند النطاق الذي توضع عليه قاعدة الترسيب وان تقع الاخيرة ضمن قاعدة مخروط رذاذ المحلول لضمان التغطية التامة لقواعد الترسيب، ومن اجل الحصول على تجانس في توزيع درجات الحرارة وضعت صفيحة معدنية على المسخن ومن ثم توضع عليها القواعد.

Vertical distance**3. المسافة العمودية**

هي المسافة بين نهاية جهاز التريذ والقواعد الموضوعه على سطح المسخن ولهذه المسافة أهمية كبيرة في طبيعة تكوين الأغشية لأن الرذاذ المناسب من جهاز التريذ أثناء عملية الرش يكون على شكل مخروط رأسه عند نهاية جهاز التريذ وقاعدته عند القواعد، وأن أفضل مسافة عمودية هي بحدود (29±1cm)، إذ تؤدي الزيادة عن هذه المسافة إلى اتساع قاعدة المخروط وهذا بدوره يؤدي إلى اتساع مساحة الترسيب وتبدد المحلول إلى مناطق خارج المسخن وعدم وصول الرذاذ المناسب إلى القواعد، اما تقليل هذه المسافة يسبب تجمع رذاذ المحلول في منطقة صغيرة من القاعدة.

Spray Rate

4. معدل الرش

يمثل انسياب حجم معين من المحلول في الدقيقة الواحدة، إذ يمكن التحكم في الكمية المناسبة من المحلول باستعمال الصمام الموجود في جهاز التريذ، ولقد وجد ان افضل معدل رش هو (5ml/min).

Spray Time

5. زمن الرش

ان تريذ المحلول لا يتم دفعة واحدة تجنباً للتبريد الزائد الذي يؤدي الى تشوه الغشاء وتكسره ولكي تعود القاعدة الى درجة حرارتها الأصلية وضمان اكتمال التفاعل الكيميائي وحصول الأنماء البلوري للمادة المرسبة، تم في بحثنا هذا اختيار زمن رش مقداره (10s) مع زمن توقف مقداره (3min).

Air Pressure

6. ضغط الهواء

يعد الهواء المضغوط من المضخة الهوائية إلى الغرفة الزجاجية في جهاز الرش من احد العوامل المهمة في تجانس الأغشية إذ يتم من خلاله التحكم بحجم قطرات الرذاذ الخارجة من جهاز الرش، في موضوع دراستنا الحالية يتم تثبيت ضغط الهواء اثناء عملية الترسيب عند (1.5 bar).

Preparation Conditions

3-3 ظروف التحضير

تؤثر ظروف التحضير تأثيراً كبيراً على تكوين الأغشية الرقيقة وخواصها، وتختلف الظروف وفقاً لنوع المادة المستعملة وهندسة منظومة الترسيب، والجدول الآتي يبين ظروف التحضير المتبعة في تحضير أغشية Cu_2ZnSnS_4 الرقيقة :

جدول (1-3): ظروف التحضير المتبعة في تحضير أغشية Cu_2ZnSnS_4 .

درجة حرارة القاعدة	معدل التريذ	المسافة العمودية	زمن التريذ	ضغط الهواء
400°C	5 ml/min	29±1 cm	10 s	1.5 bar

Deposition of Thin Film

4-3 ترسيب الأغشية الرقيقة

Substrate Preparation

1-4-3 تهيئة القواعد

تتمثل المهمة الرئيسية للقواعد في تكنولوجيا الاغشية الرقيقة في توفير الدعم الميكانيكي المطلوب للطبقات المرسبة، بشكل عام يمكن ترسيب الاغشية الرقيقة على مجموعة واسعة من المواد اعتمادا على نوع التطبيق وطريقة الترسيب وتشمل الزجاج والمعادن والسيراميك وأشباه الموصلات والبوليمرات. يعتبر زجاج (Soda-lime) مادة القاعدة الاكثر شيوعا لترسيب اغشية CZTS لأنه يوفر جميع المواصفات اللازمة لتصنيع Cu_2ZnSnS_4 المستعمل في الخلايا الشمسية، وهي مادة غير مكلفة، سهلة القطع والتنظيف.

تم تهيئة قواعد (Soda-lime glass) بأبعاد $(2.5 \times 2.5) \text{cm}^2$ وبسمك (0.1cm) ، يتم اختيار القواعد المراد استعمالها بعناية للتأكد من خلوها من الخدوش المرافقة لعملية التقطيع والعيوب التصنيعية. تمر عملية تنظيف القواعد الزجاجية بعدة مراحل وعلى النحو الآتي :

1. تغسل القواعد جيداً بالماء المقطر للتخلص من العوالق الناتجة عن العوامل الجوية.
2. يتم غمر القواعد بعد مسكها بملقط خاص (Forcep) في وعاء زجاجي يحتوي على أسيتون أو إيثانول ذونفاوة (99.9%) من ثم يوضع الوعاء في حمام الموجات فوق الصوتية (Ultrasonic Bath) المجهز من شركة (Wise Clean) الانكليزية ولمدة (10 min) لضمان زوال أي آثار دهنية على سطح القواعد الزجاجية .
3. يتم التقاط القواعد بواسطة الملقط، ووضعها في وعاء زجاجي يحتوي على ماء مقطر وبعدها يوضع الوعاء في حمام الموجات فوق الصوتية لمدة (10 min) للتخلص من الاسيتون .
4. تجفيف القواعد والتأكد من عدم احتوائها على رطوبة مما يؤثر على قياس وزنها.
5. يتم وزن القواعد الزجاجية باستخدام ميزان الكتروني حساس وتوضع في اغلفة خاصة تدون عليها وزن القاعدة وابعادها.

Preparation of The Spray Solution

2-4-3 تهيئة محلول الترذيذ

لتحضير أغشية CZTS تم استخدام مساحيق كل من كلوريد النحاس المائي ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) المجهر من شركة Merck وكلوريد الخارصين (ZnCl_2) ذو النقاوة 97% المجهر من شركة (Himedia) وكلوريد القصدير المائي ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ذو النقاوة 97% المجهر من شركة (Vardaan House) والثايوريا ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) بنقاوة 98% المجهزة من شركة (CDH)، وتجدر الإشارة الى ان اختلاف المناشئ لا يؤثر على الصفات النهائية للعينات المحضرة والجدول (2-3) يوضح بعض الخصائص الفيزيائية للمواد المستخدمة:

الجدول (2-3): الخصائص الفيزيائية للمواد الأولية المستخدمة في تحضير المحلول.

Properties	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ZnCl_2	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$
Density g/cm^3	2.51	2.907	2.71	1.4
Color	Greenish blue	white	white	white
Solubility in watre	0.0062g/0.1L (20°C)	432g/L (25°C)	very soluble	14.2g/0.1L (25°C)
Molecular weight g/mol	170.48	136.31	225.63	76.12

تم تحضير محلول مائي من أملاح المساحيق المذكورة مذابة في الماء المقطر في حجم نهائي مقداره (100 ml). الجدول (3-3) يوضح نسب مشاركة ذرات كل عنصر من العناصر الداخلة في تركيب مركب CZTS والذي يحقق الصيغة ($\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Sn}=\text{S}/2$) مع الإشارة الى انه تمت مضاعفة تركيز أيونات الكبريت (الثايوريا) لأن كمية كبيرة منه تتبخر بسبب تسخين القواعد الزجاجية أثناء التفاعل النهائي لنمو الغشاء. ان الصيغة ($\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}))=1$ تحقق الصيغة التكافؤية لمركب CZTS التي تم احتسابها من التركيب

البلوري ومواقع الذرات ضمن هذا التركيب، في موضوع بحثنا الحالي تم العمل على تطبيق الصيغة التكافؤية والانحراف باتجاه الزيادة والنقص في تركيز أيونات النحاس على حساب أيونات الخارصين والقصدير وبنسب متساوية، مع المحافظة على ثبات النسبة بين عنصري الخارصين والقصدير $Zn/Sn=1$ والإبقاء على تركيز أيونات الكبريت ثابتاً دون تغيير، يأتي هذا في محاولة للوصول الى صيغة تركيبية تحقق أغلب الصفات الواجب توفرها في شبه موصل يعمل كطبقة أمتصاص في تطبيقات الخلايا الشمسية.

يستخدم الرمز CZTS للتعبير عن الأغشية المحضرة بتراكيزها المختلفة ويمثل الغشاء $CZTS_5$ الصيغة التكافؤية للمركب، العينات من $CZTS_1$ الى $CZTS_4$ تمثل الأغشية منخفضة تركيز النحاس (Cu-poor) بينما تشير العينات من $CZTS_6$ الى $CZTS_9$ الى الأغشية عالية تركيز النحاس (Cu-rich).

الجدول (3-3): أعداد ذرات العناصر المشاركة في تكوين مركب CZTS.

	CZTS	Cu	Zn	Sn	S
Cu-poor	$CZTS_1$	1.6	1.20	1.20	8
	$CZTS_2$	1.7	1.15	1.15	8
	$CZTS_3$	1.8	1.10	1.10	8
	$CZTS_4$	1.9	1.05	1.05	8
	$CZTS_5$	2.0	1.00	1.00	8
Cu-rich	$CZTS_6$	2.1	0.95	0.95	8
	$CZTS_7$	2.2	0.90	0.90	8
	$CZTS_8$	2.3	0.85	0.85	8
	$CZTS_9$	2.4	0.80	0.80	8

يوضح الجدول (3-4) التراكيز المولارية المقابلة لأعداد ذرات العناصر المشاركة في الصيغ المستعملة في الدراسة الحالية.

الجدول (3-4): التراكيز المولارية لأملاح المعادن المستعملة في تحضير أغشية CZTS.

CZTS		CuCl ₂ .2H ₂ O (M)	ZnCl ₂ (M)	SnCl ₂ .2H ₂ O (M)	CS(NH ₂) ₂ (M)
Cu-poor	CZTS ₁	0.032	0.024	0.024	0.16
	CZTS ₂	0.034	0.023	0.023	0.16
	CZTS ₃	0.036	0.022	0.022	0.16
	CZTS ₄	0.038	0.021	0.021	0.16
	CZTS ₅	0.040	0.020	0.020	0.16
Cu-rich	CZTS ₆	0.042	0.019	0.019	0.16
	CZTS ₇	0.044	0.018	0.018	0.16
	CZTS ₈	0.046	0.017	0.017	0.16
	CZTS ₉	0.048	0.016	0.016	0.16

وللحصول على الوزن المراد إذابته ضمن العيارية المطلوبة استخدمت العلاقة التالية [115]:

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

إذ إن :-

W_t = الوزن المطلوب إذابته (g).

M = التركيز المولاري (mol/L).

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

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

أن وزن المواد المستعملة في تحضير المحلول يتم قياسه باستعمال ميزان الكتروني من نوع (Mettler AE-160) ذي حساسية مقدارها (10^{-4} g)، تتم إذابته أملاح المعادن والثايوريا كلاً في وعاءه وبحجم الماء المقطر المخصص له بعدها توضع المحاليل على المحرك المغناطيسي (Magnetic Stirrer) للوصول الى حالة الذوبان التام. بعدها ترشح محاليل الأملاح المحضرة بصورة منفردة ثم تمزج في وعاء واحد باستعمال الخلاط المغناطيسي لبعض الوقت لضمان تجانسها، ثم يترك المحلول لفترة زمنية مناسبة للتأكد من عدم وجود أي رواسب والتأكد من ذوبان المادة بالماء المقطر بشكل تام، بعدها تستخدم المحاليل المحضرة بتركيز مختلفة لترسيبها على القواعد الزجاجية المسخنة الى حرارة (400°C) والموضوعة على بعد ($29\pm 1\text{cm}$) من نهاية جهاز الرش .

The Films Deposition

3-4-3 ترسيب الأغشية

في موضوع بحثنا الحالي تم ترديد المحلول على القواعد الزجاجية المسخنة عند (400°C) لمدة (10s) ثم تترك القواعد الزجاجية لمدة (3min) حتى تعود القاعدة الزجاجية إلى درجة حرارتها الأصلية ثم يستأنف الرش لعدة مرات حسب سمك الغشاء المراد تحضيره، وفي أثناء عملية الرش تحرك (تدور) القواعد الزجاجية وتنظم كمية الرذاذ للحصول على أفضل تجانس للغشاء وبعد انتهاء الرش تترك القاعدة الزجاجية على السخان الكهربائي للسماح للأغشية المحضرة باكتمال عملية الإنماء البلوري بعدها تترك الى ان تبرد بصورة تدريجية مع تجنب التبريد المفاجئ الذي يؤثر سلباً في الاغشية والقواعد على حد سواء .

5-3 قياس سمك الأغشية Thickness Measurement of Films

يعد سمك الغشاء المحضر واحداً من أهم العوامل المؤثرة في تحديد الخصائص الفيزيائية للغشاء وتعد الطريقة الوزنية هي احدى الطرق المستخدمة لتحديد سمك الأغشية الرقيقة والمتبعة في موضوع البحث الحالي.

تم استخدام الطريقة الوزنية (Gravimetric Method) لتحديد سمك الأغشية المحضرة لسهولة استخدامها إضافة لكونها لا تحتاج إلى أجهزة معقدة ويمكن ان تعطينا نتائج مقبولة إلى حد ما، يتم وزن القواعد الزجاجية المنتخبة بعد الانتهاء من عملية تنظيفها وبعد عملية الترسيب، وبمعرفة فرق الوزن بين الحالتين (Δm) ومساحة الغشاء (S) المرسب على القاعدة يمكن قياس سمك الغشاء المحضر من خلال العلاقة الآتية [68]:

$$t = \frac{\Delta m}{\rho S} \quad \dots\dots\dots (2-3)$$

اذ إن :

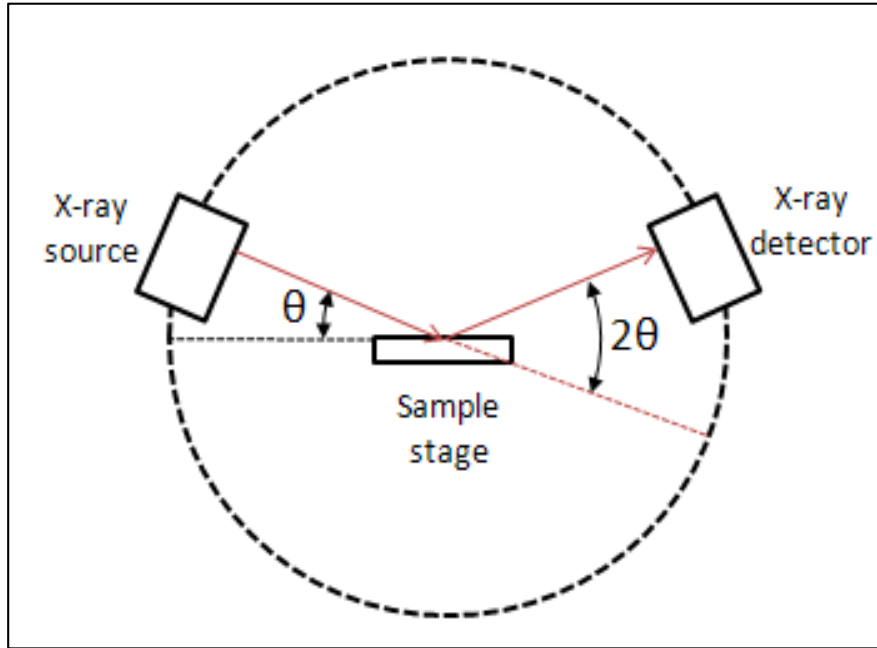
t : سمك الغشاء.

S : مساحة الغشاء.

ρ : كثافة مادة غشاء CZTS .

6-3 تقنية حيود الأشعة السينية X-Ray Diffraction Technique

تم اعتماد تقنية حيود الأشعة السينية للتعرف على طبيعة التركيب البلوري وحساب حجم البلوريات وجودة مادة الغشاء الرقيق وغيرها. ان الجهاز المستعمل هو من نوع (XRD-6000,SHIMADZU,JAPAN) وبطول موجي مقداره (1.54056Å)، الأغشية مقاسة ضمن مدى (80-10) درجة وبمعدل سرعة مسح مقداره درجتين للدقيقة الواحدة، الشكل (3-4) يوضح الاجزاء الأساسية لجهاز حيود الاشعة السينية يتكون جهاز الاشعة السينية من ثلاثة أجزاء اساسية هي انبوبة توليد الأشعة و(المنصة) الجزء الخاص بتثبيت المادة المراد الكشف عنها، والكاشف الذي يستلم الاشعة بعد حيودها عن المادة.



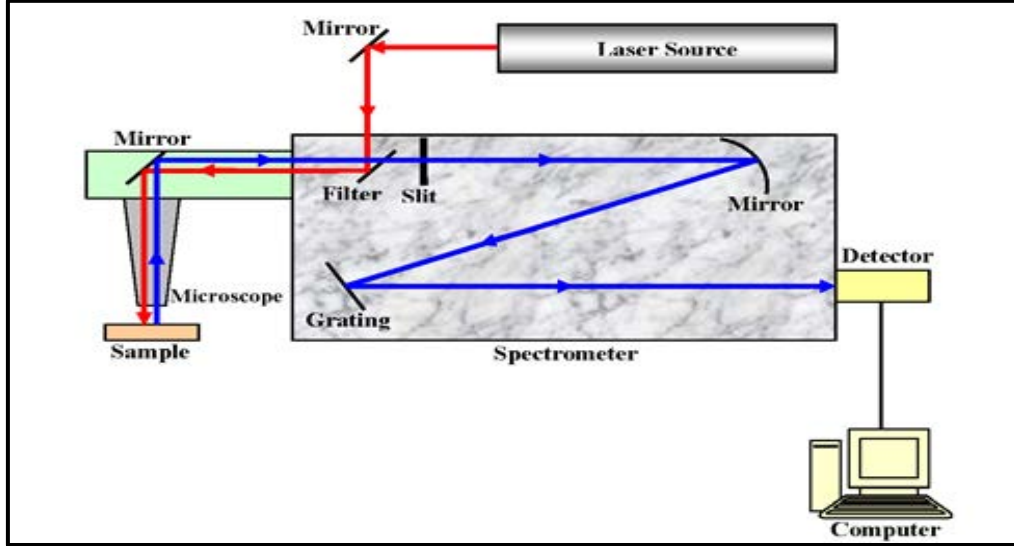
الشكل (3-4): رسم تخطيطي لأجزاء جهاز حيود الأشعة السينية (XRD) [63].

ان الخط الطيفي الحاد للأشعة السينية الناتجة من جهاز حيود الأشعة السينية (XRD) والذي يمتلك هذه المواصفات، ينتج من انتقال إلكترون من القشرة (L) إلى القشرة (K) في مادة الهدف (النحاس) ويسمى الخط الحاد ($\text{CuK}\alpha$) [116].

7-3 قياسات مطيافية رامان Raman spectroscopy Measurements

تم استخدام مطياف رامان من نوع (Jobin-Yvon Horiba LABRAM800) باستخدام 5mw من ليزر (He-Ne) ذي الطول الموجي 632.81 nm و بقدرته تحليل مقدارها (1cm^{-1})، الشكل (3-5) يمثل مخططاً توضيحياً لمطياف رامان تظهر فيه الأجزاء الأساسية بما فيها مصدر اشعة الليزر والمجموعة البصرية مع مرشح الليزر والكاشف والكمبيوتر. يمكن وصف البيانات المسجلة بجزئين أساسيين هما: الأعداد الموجية التي عندها تستطار الأشعة عن العينة وشدة الأشعة المستطارة، وتمثل بيانياً برسم الشدة على محور الراسي (y) معبرا عنها بوحدات (Counts/s) والتردد يتم تحويله الى ازاحة رامان التي تمثل مقياس للفرق بين حزم الطيف

المتصلة و الطول الموجي للإشعاع المستخدم بواسطة اثاره الليزر ويعبر عنه بمصطلح العدد الموجي (cm^{-1}) ويرسم على المحور الافقي (x).



الشكل(3-5): مخطط توضيحي لأجزاء مطياف رامان [117].

8-3 مجهر القوة الذرية

Atomic Force Microscopy

تم تحليل سطوح أغشية CZTS المحضرة في موضوع بحثنا الحالي باستعمال مجهر القوى الذرية AFM بمساحة مسح مقدارها ($2 \times 2 \mu\text{m}$) وان الجهاز المستخدم في القياس هو من نوع (SPM-AA3000, contact mode, Angstrom Advanced Inc., USA, 2008).

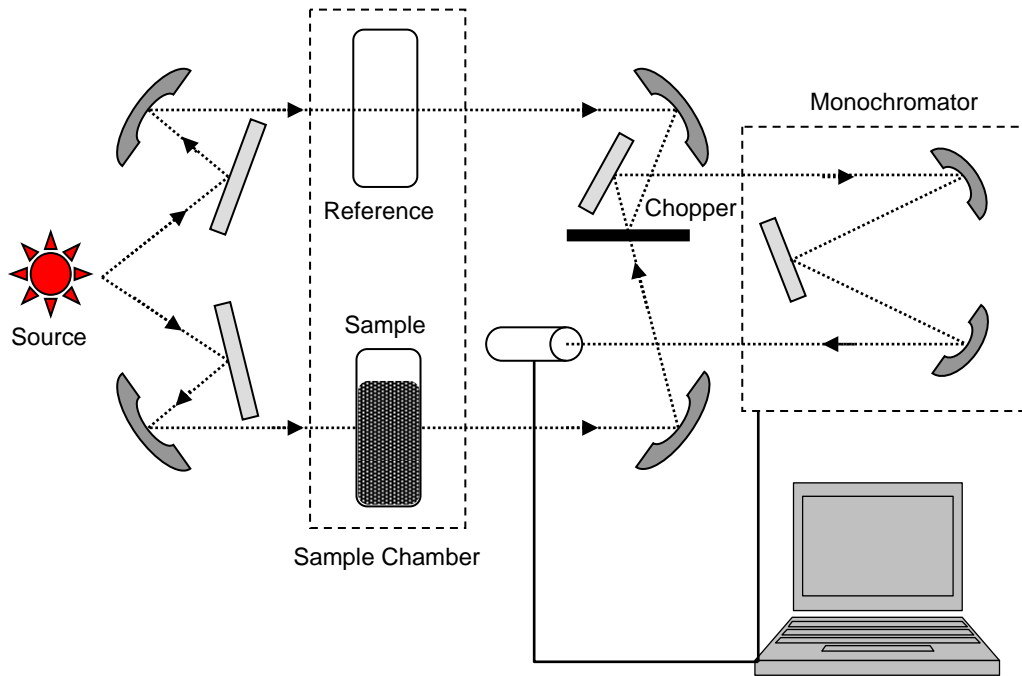
9-3 القياسات البصرية

Optical Measurements

يوجد نوعان رئيسان من المطياف الضوئي هما احادي ومزدوج الحزمة، يقيس المطياف المزدوج الحزمة معدل شدة الضوء وفقا لمسارين مختلفين للضوء بينما يقيس المطياف احادي الحزمة القيمة المطلقة لشدة الضوء، الشكل (3-6) يبين أجزاء المطياف.

تعتمد فكرة القياس على أساس فصل الحزمة الساقطة إلى حزمتين تمر أحدهما في النموذج والأخرى في المرجع حيث تم وضع قاعدة زجاجية في شباك المرجع من نفس نوع الزجاج الذي تم الترسيب الاغشية الرقيقة عليه، ويصفر الجهاز قبل عملية اجراء الفحص ثم بعد ذلك توضع القاعدة المرسب عليها الغشاء في شباك المصدر وثبتت القاعدتان تثبيتاً جيداً في مكانهما وتجري عملية الفحص اذ يمرر الضوء خلال العينة المراد قياسها بعدها تقاس شدة الضوء باستخدام كاشف ضوئي وعندئذ تحسب النفاذية عند هذا الطول الموجي ثم ترسم النتيجة ضمن مخطط مباشرة او تنقل الى حاسوب لمعالجتها (تنعيم المنحني، تصحيح الخطأ المرجعي).

اذ تم قياس طيفي الامتصاصية والنفاذية لأغشية CZTS الرقيقة باستخدام مطياف من نوع (UV1800 UV-Visible Recording Spectrophotometer) المجهز من شركة (Shimadzu) اليابانية لمدى الأطوال الموجية (350-900nm) عند درجة حرارة الغرفة، وتم استعمال برنامج حاسوبي خاص في رسم وحساب قيم فجوات الطاقة ومعامل الامتصاص ومعامل الانكسار والنفاذية والانعكاسية والامتصاصية ومعامل الخمود وثابت العزل الكهربائي بجزئية الحقيقي والخيالي والتوصيلية البصرية.



الشكل (3-6): مخطط يوضح أجزاء المطياف الضوئي [117].

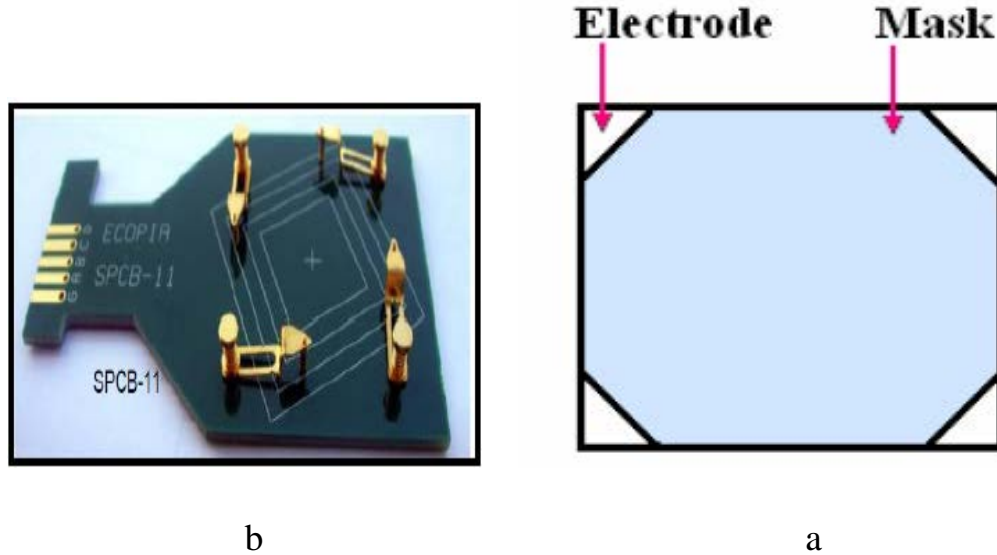
Electrical Measurements

10-3 القياسات الكهربائية

Hall Effect Measurement

❖ تأثير هول

يعد هذا النوع من القياس ذا أهمية كبيرة في تحديد كفاءة شبه الموصل اذ تم استعمال جهاز متطور من نوع (HMS 3000) يعمل هذا الجهاز وفق مبدأ طريقة (Van Der Pauw) وهو مربوط الى حاسب مزود ببرنامج خاص يعرض لنا اهم المعلمات للعينة تحت الاختبار عند درجة حرارة الغرفة ومن هذه المعلمات نوعية شبه الموصل وتركيز الحاملات وتحركيتها ومعامل هول فضلاً عن معلمات أخرى. ان ما يميز هذا الجهاز هو شدة للمجال المغناطيسي والأقطاب المصنوعة من الذهب التي تلامس اقطاب النموذج المرسبة مسبقاً والمتكونة من مزيج من عنصرى الأنديوم بنسبة 95% والقصدير بنسبة 5% والتي يتطلب شكلها أن تكون عند زوايا النموذج الاربعة كما في الشكل (7-3)، وبالتالي نحصل على جميع المعلمات أعلاه بمجرد وضع النموذج في مكانه المخصص وتحديد بعض الثوابت قبل التشغيل.



الشكل (7-3): a . مواقع ترسيب الأقطاب على العينات .
b. قاعدة النماذج.

Introduction

1-4 المقدمة

يتناول هذا الفصل عرض وتحليل نتائج القياسات التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية CZTS الرقيقة المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري عند درجة حرارة قاعدة (400°C) وسمك (400±10nm) لمعرفة تأثير تغير نسب العناصر الداخلة في تكوين المركب على الخواص الفيزيائية لها. وفيما يلي مجمل نتائج الفحوصات التي تم القيام بها.

X-Ray Diffraction Analysis

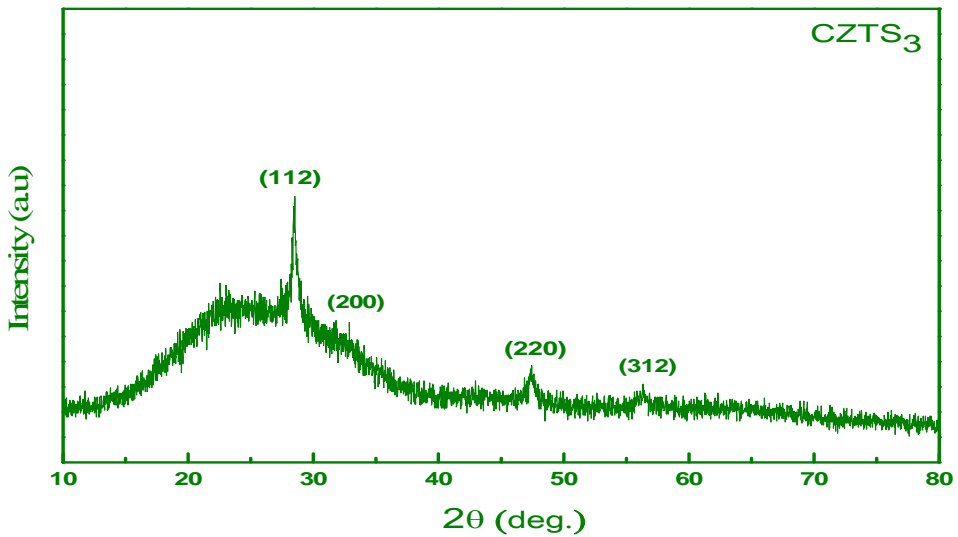
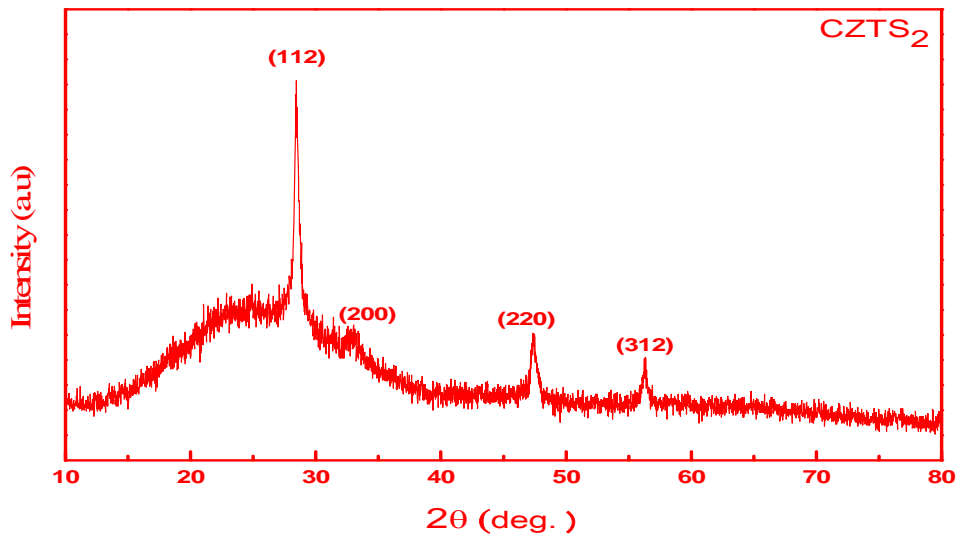
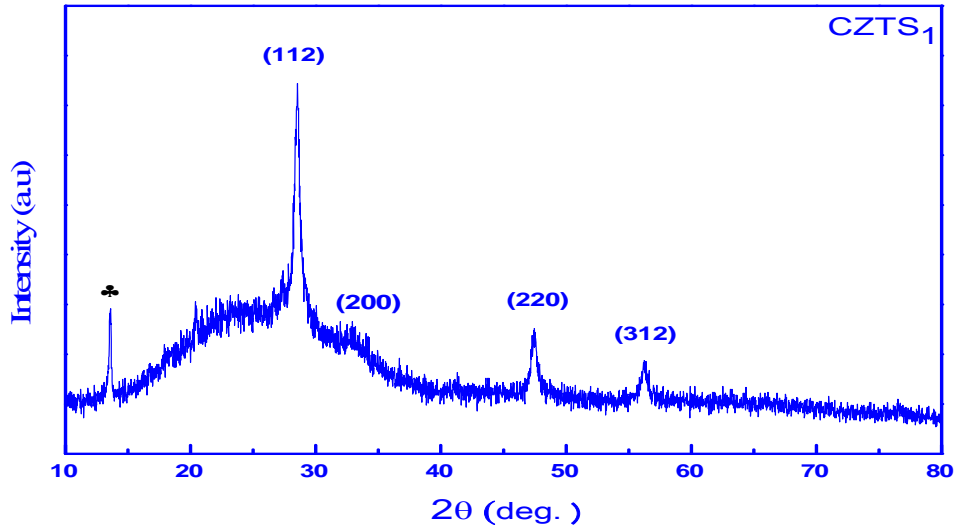
2-4 تحليل حيود الاشعة السينية

أنماط حيود الاشعة السينية للأغشية المحضرة بتركيز مختلفة عند درجة حرارة (400°C) والموضحة في الشكل (c-b-a-1-4) تظهر قمم مميزة وواضحة عند (20°، 28°، 32°، 47°، 56°) التي تميز الحيود عن المستويات (112)، (200)، (220) و(312) على التوالي لمركب CZTS، بالمقارنة مع البطاقة القياسية (ICDD) ذات الرقم التسلسلي (26-0575) والموضحة في الشكل (2-4). إن تعدد القمم وموقعها تدل على ان غشاء Cu_2ZnSnS_4 من نوع متعدد التبلور ذو تركيب رباعي قائم (Tetragonal) بطور (Kesterite) كما ان حدة هذه القمم تشير الى مدى تبلور مادة الغشاء.

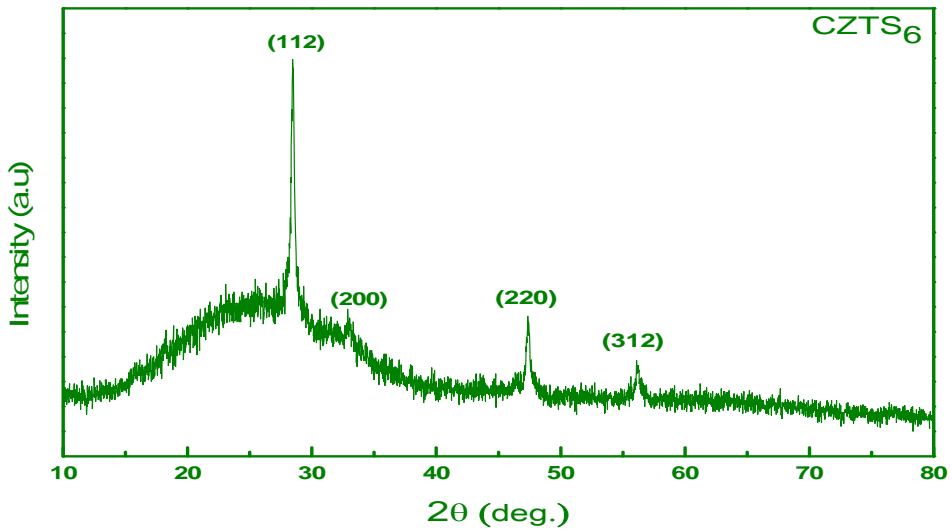
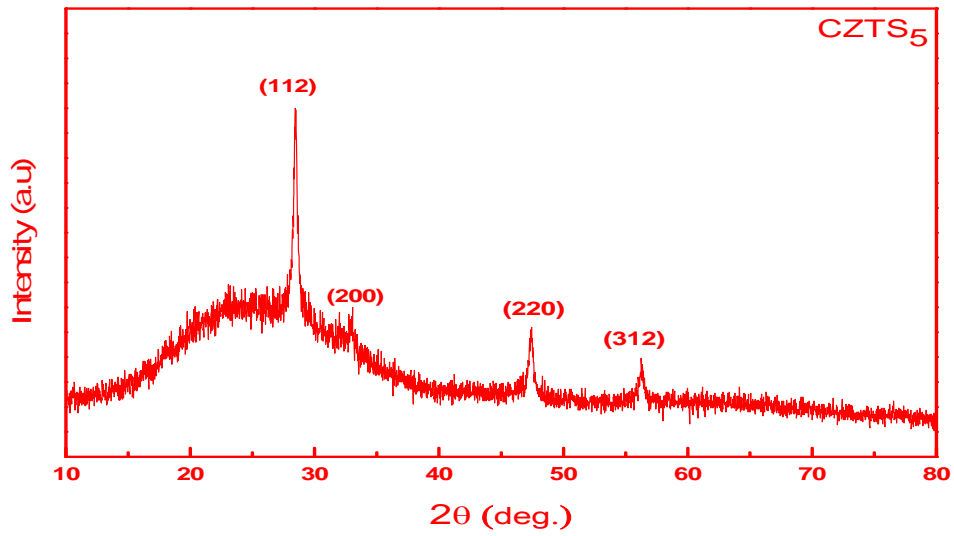
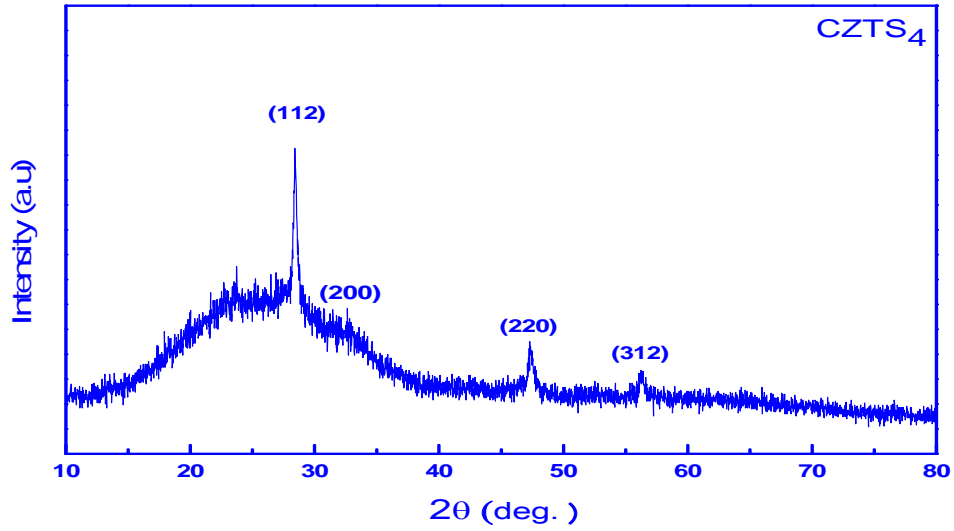
ان تغير التراكيز يصاحبه تغيراً طفيفاً في مواقع قمم الحيود قد يعود السبب في ذلك الى فسحة السطح أو اجهادات الضغط المتولدة عند تغير نسب العناصر المكونة للغشاء. يتفق مع نتائج الدراسة [41] او قد يعود ذلك الى اختلاف سمك الأغشية المرسبة وهذا يتفق مع نتائج الدراسة [51]. كما نلاحظ تغيراً غير منتظم في قيم عرض منتصف القمة السائدة لجميع الأغشية المحضرة وبالتالي سيؤدي ذلك الى تغير الحجم البلوري. ان اقصى قيمة للحجم البلوري المحسوب بطريقة شيرر هي (22.44nm) للغشاء $CZTS_8$.

الجدول (1-4) يلخص النتائج المحسوبة من تقنية حيود الاشعة السينية كالحجم البلوري (D) وعامل التشكيل (T_c) للاتجاه السائد (112) وثوابت الشبكة (a,c) وعدد البلوريات (N_0) وكثافة الأنخلاعات (δ) لأغشية CZTS. أن جميع قيم عامل التشكيل ($T_c > 1$) وهذا يدل على إمتلاك الأغشية وفرة من الحبيبات بالاتجاه (112) كما ان قيم ثوابت الشبكة المحسوبة تقع في مدى (a=0.5420 ± 0.001nm) و(c=1.084 ± 0.005nm).

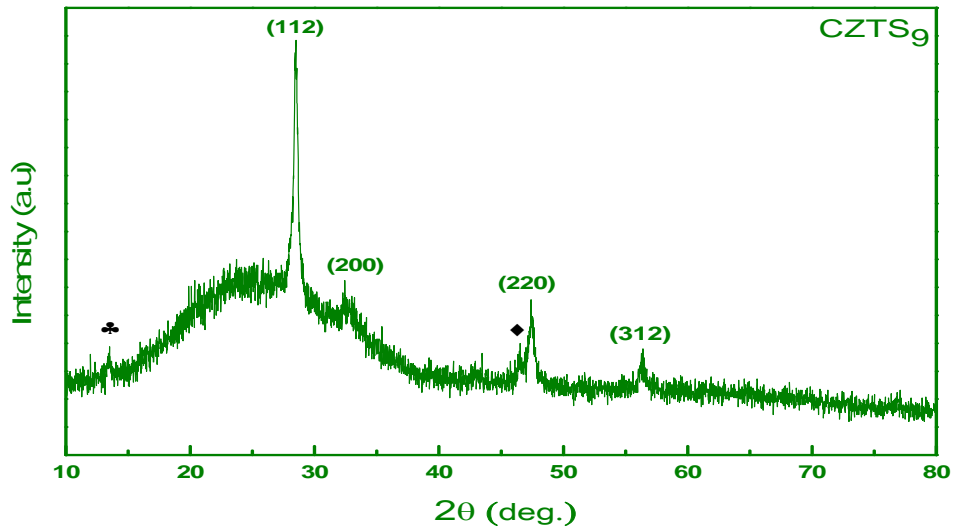
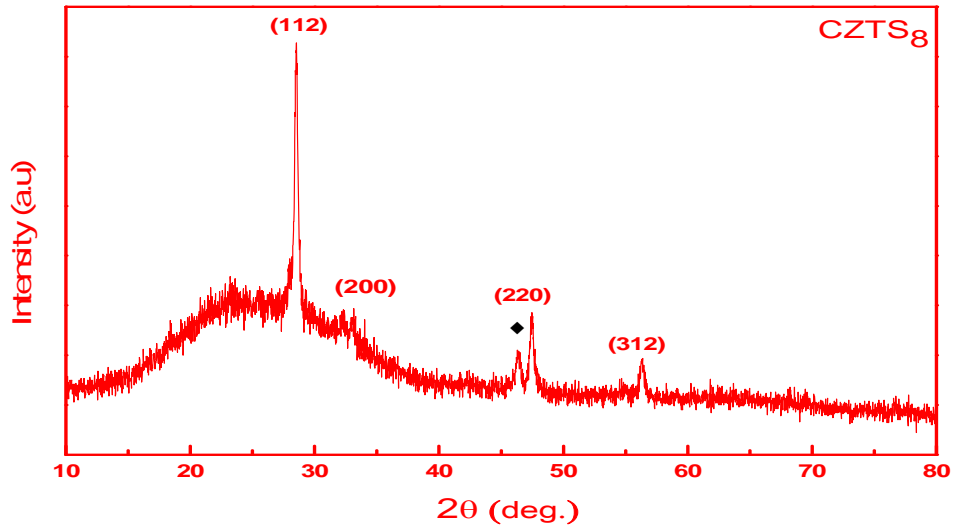
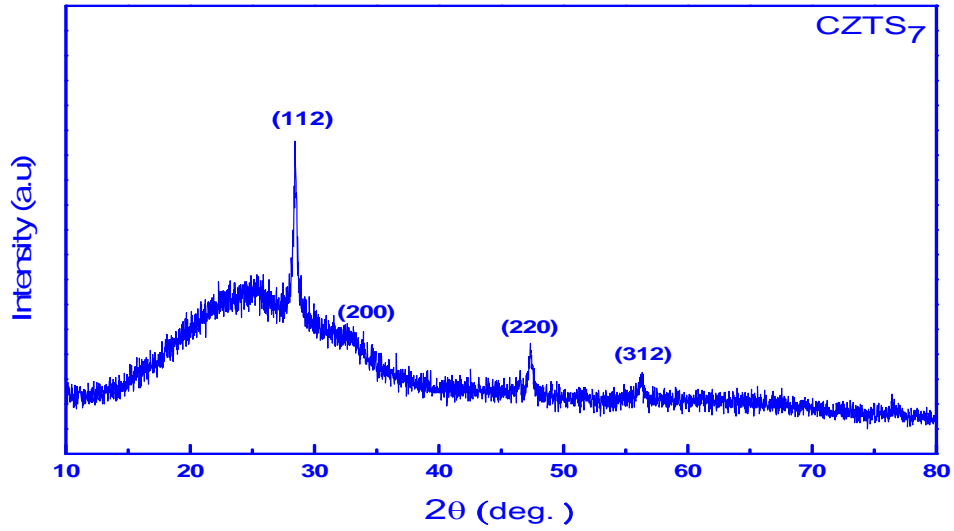
ان ترسيب غشاء CZTS يرافقه ظهور اطوار ثانوية كونها تتشكل بسهولة اكبر من تشكل مادة الغشاء والتي بدورها تحط من أداء الخلية الشمسية [56]. مع ذلك يمكن استبعاد وجود معظم مركبات الكبريت المحتمل تكونها لغياب القمم التابعة لها بإستثناء المركبات التي تم الكشف عن وجودها كمركبات ثانوية مرافقة لتكون غشاء CZTS ومنها (Cu_2SnS_3 و Sn_2S_3) المشار اليها بالرموز (♣ و ♦) على التوالي والمبينة في الشكل (c-b-a-1-4)، أن السبب وراء ظهور هذه المركبات يعزى الى القابلية الكبيرة للنحاس والقصدير لتشكيل المركبات كما ويصنف بعضها ضمن مركبات الكبريت الاكثر استقرارا بالإضافة الى الميل لتكوين مركبات النحاس بسبب زيادة نسبة وجوده مما يفسر ظهور قمم إضافية تابعة لمركبات النحاس في الغشائين CZTS_8 و CZTS_9 .



الشكل (a-1-4): أنماط حيود الاشعة السينية للأغشية من CZTS₁ الى CZTS₃.



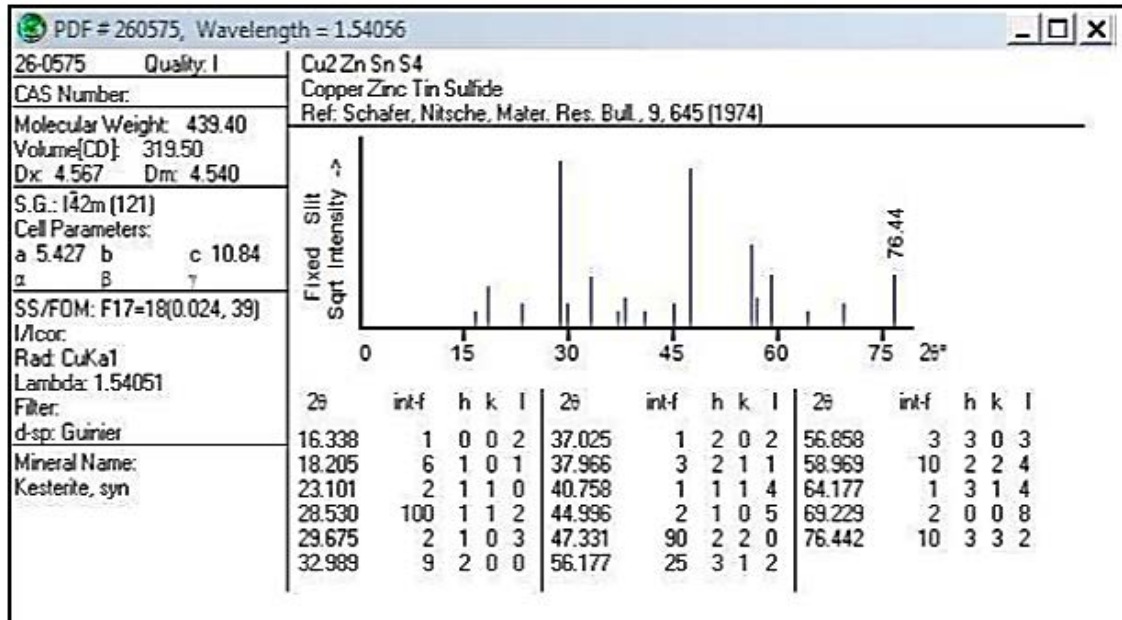
الشكل (b-1-4): أنماط حيود الاشعة السينية لأغشية من CZTS₄ الى CZTS₆.



الشكل (c-1-4): أنماط حيود الاشعة السينية للأغشية من CZTS₇ الى CZTS₉.

الجدول(4-1): النتائج المستخلصة من تقنية حيود الاشعة السينية.

CZTS	CZTS ₁	CZTS ₂	CZTS ₃	CZTS ₄	CZTS ₅	CZTS ₆	CZTS ₇	CZTS ₈	CZTS ₉
2θ (deg)	28.53	28.49	28.50	28.45	28.47	28.51	28.45	28.54	28.49
(FWHM) (rad)	0.0112	0.0092	0.0149	0.0097	0.0090	0.0065	0.0089	0.0063	0.0089
D(nm) Scherrer	12.76	15.42	9.56	14.59	15.77	22.00	16.00	22.44	16.03
Lattice Constants(nm)	(a=b)	0.5420	0.5420	0.5420	0.5431	0.5431	0.5431	0.5415	0.5418
	(c)	1.084	1.086	1.084	1.085	1.094	1.081	1.086	1.087
c/a	2.000	2.003	2.000	1.997	2.014	1.990	1.999	2.007	2.006
Tc	1.7142	1.6179	1.3953	1.4299	1.7307	1.7770	1.5652	1.7204	1.6089
δ (cm ⁻²)*10 ¹¹	6.13	4.20	10.9	4.69	4.02	2.07	3.90	1.99	3.89
N (cm ⁻²)*10 ¹²	18.7	10.6	44.6	13.0	9.95	3.67	9.53	3.45	10.32



الشكل (4-2): البطاقة الدولية القياسية ICDD ذات الرقم التسلسلي (26-0575).

Crystallite Size (D)

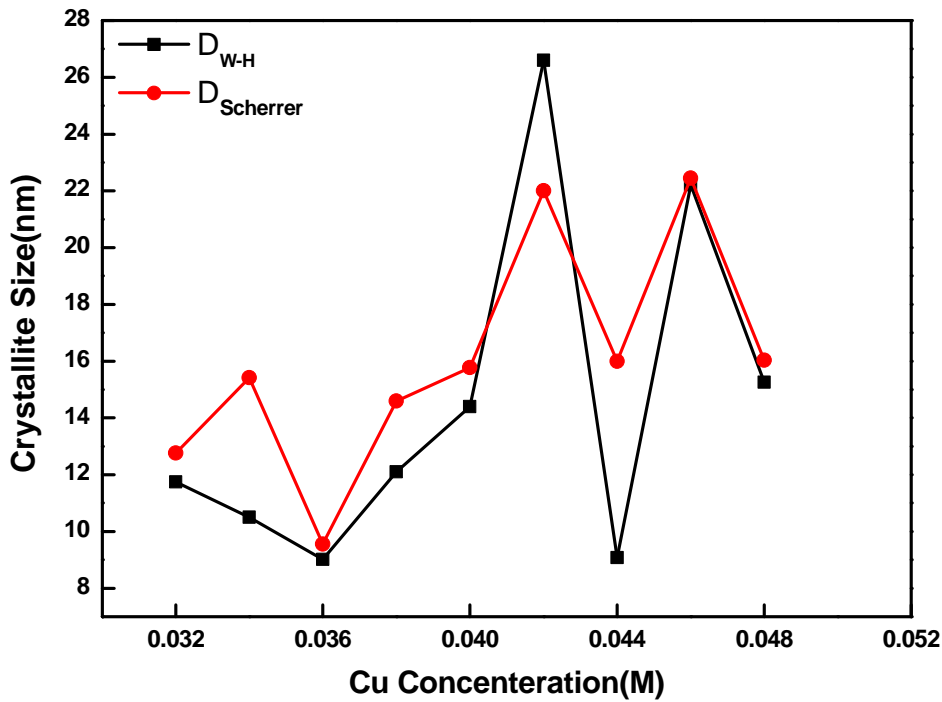
1-2-4 الحجم البلوري

تم حساب معدل الحجم البلوري لأغشية CZTS الرقيقة المرسبة بتراكيز مختلفة عند درجة حرارة (400°C) بطريقة (Scherrer formula) باستعمال المعادلة (2-3) للاتجاه السائد (112)، وطريقة (Williamson-Hall Formula) وفق المعادلة (2-6) للمستويات (112)، (200)، (220) و(312). الشكل (3-4) يبين سلوك تغير الحجم تبعاً لتغير التركيز. وقد تمت مقارنة قيم الحجم البلوري المحسوب بكلتي الطريقتين والجدول (2-4) يبين النتائج إذ تعطي طريقة شيرر الحجم البلوري من خلال اتجاه حزمة الأشعة السينية ولا يدخل في الحسابات الأبعاد الجانبية كما في طريقة ويليامسون – هول إذ تعد الأخيرة هي الأدق. الشكل (4-4-a-b-c) يبين نتائج تحليل ويليامسون – هول لجميع أغشية CZTS المحضرة.

الجدول (2-4): المطاوعة المايكروية والحجم البلوري بطريقتي شيرر و ويليامسون-هول.

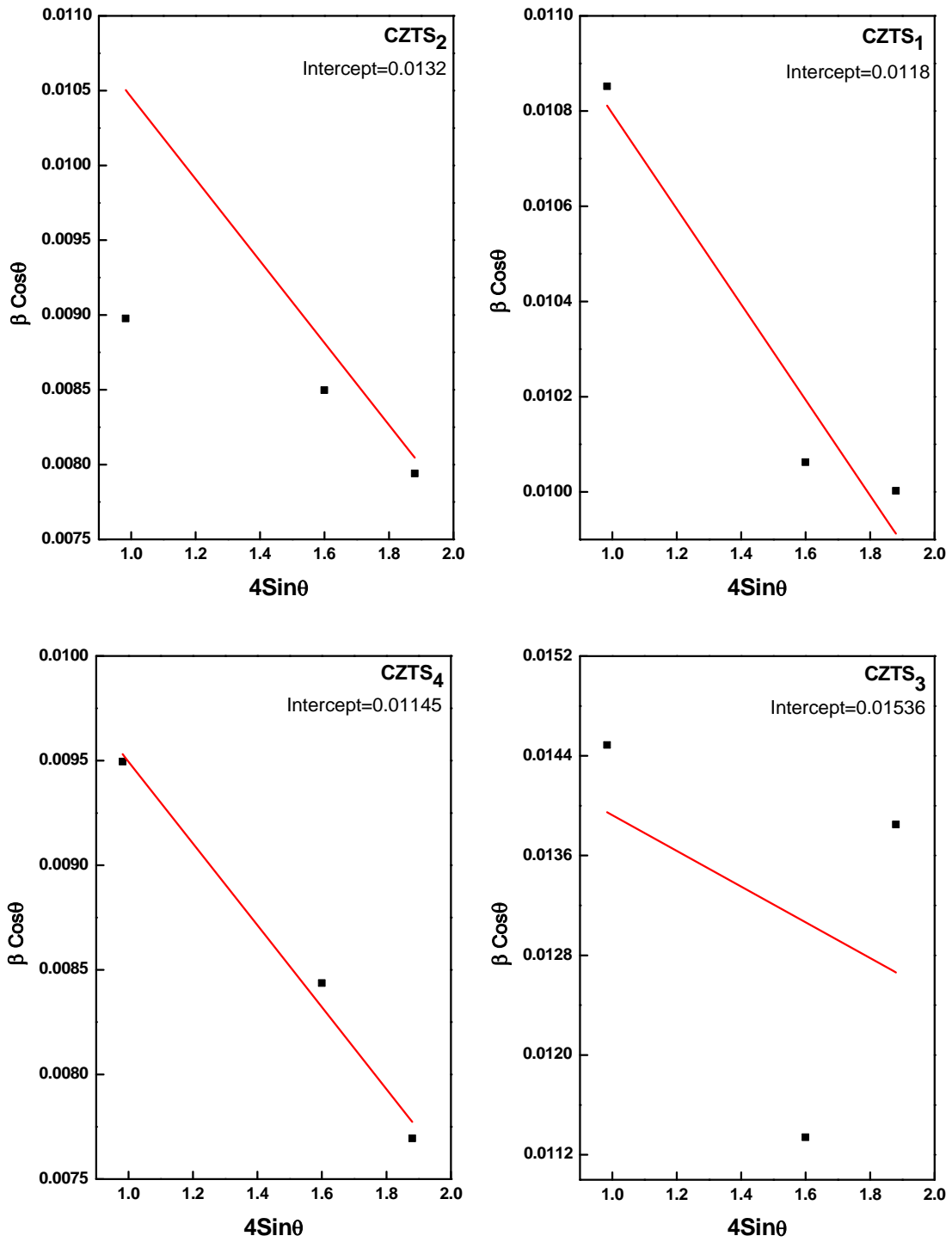
CZTS	D (nm) Scherrer	D (nm) W-H	Micro strain(S)
CZTS ₁	12.76	11.74	-0.00100
CZTS ₂	15.42	10.5	-0.00274
CZTS ₃	9.56	9.02	-0.00143
CZTS ₄	14.59	12.10	-0.00196
CZTS ₅	15.77	14.4	-0.00090
CZTS ₆	22.00	26.6	0.00106
CZTS ₇	16.00	9.08	-0.00407
CZTS ₈	22.44	22.21	-0.00008
CZTS ₉	16.03	15.26	-0.00017

كما نلاحظ زيادة قيمة الحجم البلوري في نطاق Cu-rich عنه في نطاق Cu-poor المحسوب بطريقة شيرر ويعزى السبب في ذلك الى احتمالية تكثف الحبيبات، ويتسبب تغيير نسب عنصري القصدير والخرصين بتغيير قيمة الحجم باتجاه الزيادة أو النقص، يتفق مع نتائج الدراسة [56]. وعليه نلاحظ تذبذب قيمة الحجم البلوري للأغشية المحضرة لكونها تعتمد على محتوى الأغشية من العناصر الثلاثة. ونلاحظ ان المطاوعة المايكروية للأغشية ذات قيم سالبة وهذا يدل على حدوث إجهادات ضغط في الشبيكة بإستثناء الغشاء $CZTS_6$ الذي يعاني تمدد في الشبيكة.

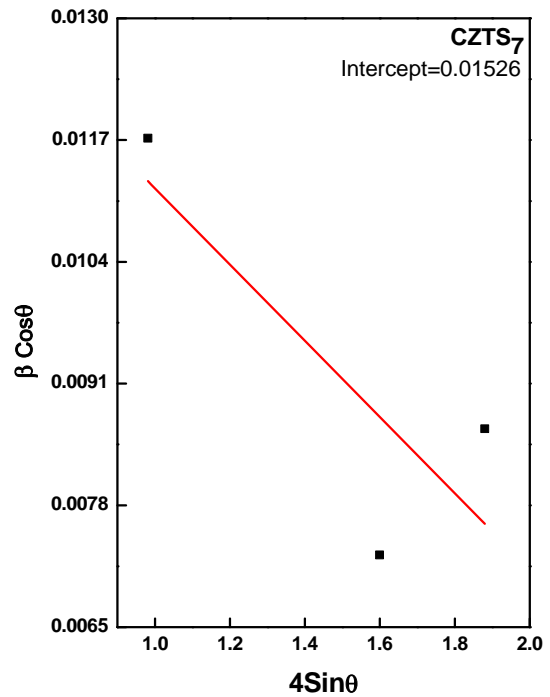
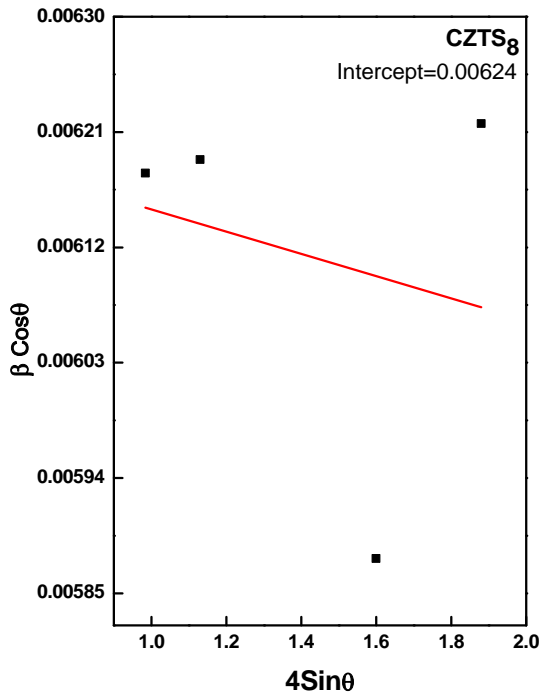
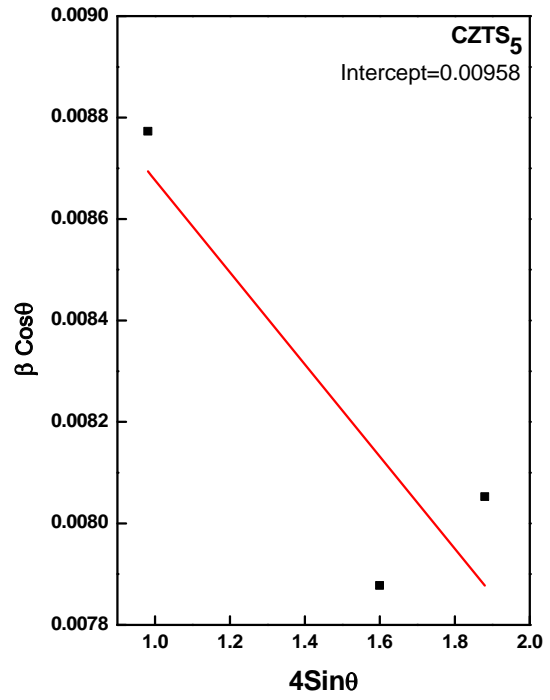
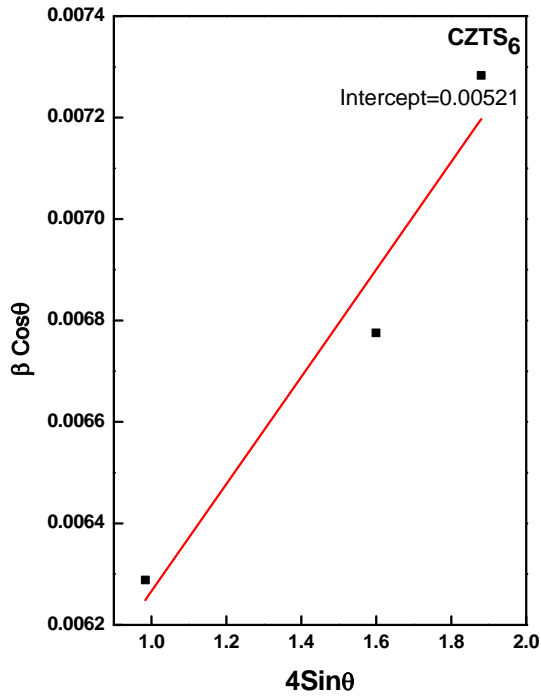


الشكل (3-4): علاقة الحجم البلوري المحسوب بطريقتي شرر و

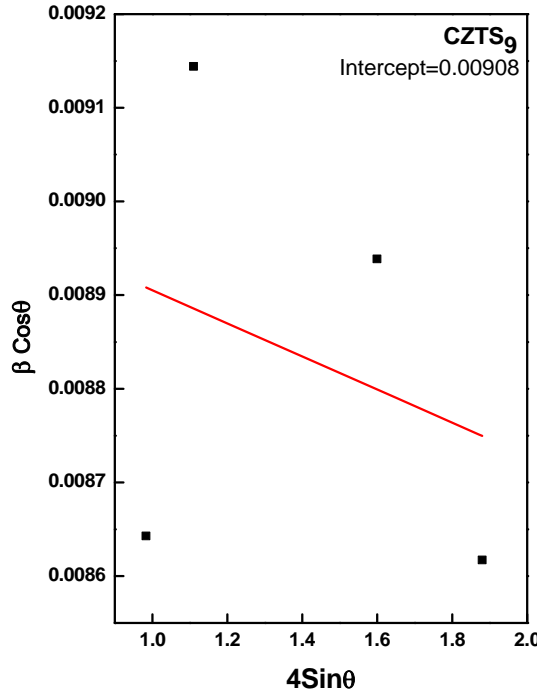
ويليامسون-هول مع تركيز أيونات النحاس.



الشكل (a-4-4): تحليل ويليامسون- هول للأغشية من CZTS₁ إلى CZTS₄.



الشكل (b-4-4): تحليل ويليامسون- هول للأغشية من CZTS₅ الى CZTS₈.



الشكل (c-4-4): تحليل ويليامسون- هول للغشاء CZTS₉.

2-2-4 كثافة الانخلاعات (δ) وعدد البلوريات لوحدة المساحة (N_o)

Density of Dislocation and Number of Crystallites Per Unite area

تمثل كثافة الانخلاعات مقياساً لكمية العيوب في البلورة، اذ وجد ان قيم كثافة الانخلاعات وعدد البلوريات لوحدة المساحة المحسوبة من نتائج حيود الاشعة السينية باستخدام المعادلتين (7-2) و(8-2) ولجميع الأغشية تقع في مدى ($0.1 \times 10^{11} - 6.13 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$) و ($3.45 \times 10^{12} - 44.6 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$) على التوالي وكما مبين في الجدول (1-4). ونلاحظ تذبذب قيمة كثافة الانخلاعات باختلاف تراكيز العناصر الداخلة في تكوين المركب. ان النتائج المستحصلة من حيود الاشعة السينية تبين ان زيادة عدد البلوريات يرافقه زيادة بقيمة كثافة الانخلاعات. وتبين النتائج الحالية أن زيادة الحجم البلوري المحسوب بطريقة شيرر يأتي متلازماً مع نقص عدد البلوريات ومن المحتمل ان يكون السبب هو اندماج البلورات الصغيرة مع مثيلاتها الاكبر حجماً اثناء عملية الأنماء البلوري. من النتائج المبينة في الجدول المذكور نجد أن هنالك علاقة وثيقة بين الحجم البلوري وكثافة الانخلاعات اذ نجد ان اعلى قيمة للحجم الحبيبي يرافقه أقل قيمة بكثافة الانخلاعات.

3-2-4 ثوابت الشبكة (a,c) و متجه الشبكة (c/a)

Lattice constant(a,c) and lattice vector (c/a)

تم حساب ثوابت الشبكة لأغشية Cu_2ZnSnS_4 الرقيقة المحضرة من خلال المعادلة (2-2) وباستخدام فسخة المستويين d_{112} و d_{220} . أن قيم ثوابت الشبكة ونسبة متجه الشبكة المبينة في الجدول (1-4) تتفق مع قيم البطاقة القياسية (26-0575) لمركب CZTS، إذ أن قيم (c/a) تعطينا معلومات عن التغييرات التي تطرأ على الشبكة أثناء عملية تغير نسب العناصر الداخلة في تركيب الغشاء، في التركيب البلوري للرباعي القائم المثالي تكون نسبة متجه الشبكة $(c/a)=2$ وعليه تدل قيمة نسبة متجه الشبكة $(c/a)>2$ أن الشبكة استطالت باتجاه المحور c بمقدار الزيادة فوق القيمة المثالية أما اذا كانت قيمة $(c/a)<2$ فهذا يدل على ان الشبكة انضغطت من جانب المحور الاطول .

4-2-4 عامل التشكيل

Texture Coefficient (T_c)

تم حساب قيمة عامل التشكيل لوصف الاتجاه السائد لأغشية CZTS المتعددة التبلور والمحضرة بتراكيز عدة عند درجة (400°C) الجدول (1-4) يبين ان قيم عامل التشكيل لجميع الأغشية ($T_c > 1$)، وهذا يدل الى ان الأغشية لها اتجاه مفضل في النمو على غيره من الاتجاهات اي ان حبيبات هذه الأغشية تنمو باتجاه المستوي (112) المفضل في النمو على حساب باقي الاتجاهات .

3-4 تحليل اطياف رامان

Raman Spectra Analysis

تكمّن صعوبة فصل Cu_2SnS_3 ذو التركيب الرباعي عن CZTS باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية بمفردها في ان كلا المركبين متماثلان ويمتلكان نفس قيم ثوابت الشبكة [56]. تمت الإستعانة بمطيافية رامان كونها طريقة مناسبة لدراسة ظهور المركبات ودراسة موقعها بالاعتماد على الاطوار اذ ان التغييرات الكيميائية الطفيفة يمكنها ان تتسبب بإزاحة قمة رامان.

الشكل (4-5-a-b-c) يبين نتائج قياسات مطيافية رامان ومواقع القمم والمركبات العائدة لها و لجميع الأغشية المحضرة. تجدر الإشارة الى أن هنالك تداخل في قمم طيف رامان والتي تظهر على شكل قمم غير متناظرة ذات أكتاف اذ تم فصل (Deconvolution) هذه القمم بأستخدام برامج مناسبة تؤدي هذا الغرض.

تظهر النتائج قمتين للغشاء CZTS₁ احدهما تمثل القمة الأساس لمركب بحثنا الحالي والواقعة عند (330cm⁻¹) والقمة الاخرى واقعة عند (306cm⁻¹) العائدة لمركب Sn₂S₂ والمتكونة بسبب زيادة نسبة عنصر القصدير وميله لتكوين مركبات الكبريت الأكثر استقراراً.

الأغشية من CZTS₂ الى CZTS₇ تظهر وجود قمم ذات شدة عالية واقعة بين (330-335 cm⁻¹) التي تمثل القمم الأساس لطور (Kesterite) المعني باهتزاز ذرات الكبريت السالبة في شبكة CZTS بينما تبقى الذرات الاخرى ساكنة، يتفق مع نتائج الدراستين [51,55]. ان سبب ظهور هذه القمم يعود الى احتواء طيف تردد المادة على تردد الضوء الذي تم الإشعاع به فضلاً عن ترددات أخرى ناتجة عن الطاقة الداخلية للمادة والتي تكون مميزة لكل مادة حسب تركيبها وتعود هذه الطاقة الى عمليات فيزيائية داخل جزيئات المادة مثل الدوران والتذبذب والاهتزازات الكمومية، فضلاً عن القمم الواقعة في مدى (281-285cm⁻¹) والناجمة عن الاستطارات الضعيفة من مركب CZTS والتي تبرهن تشكل مركب CZTS بالطور المنفرد وهذا يتفق مع نتائج الدراستين [53,55]. وينتج الاتساع الواقع بين (285-300cm⁻¹) من تداخل القمم الضعيفة للمركب مع القمة الاساس [45].

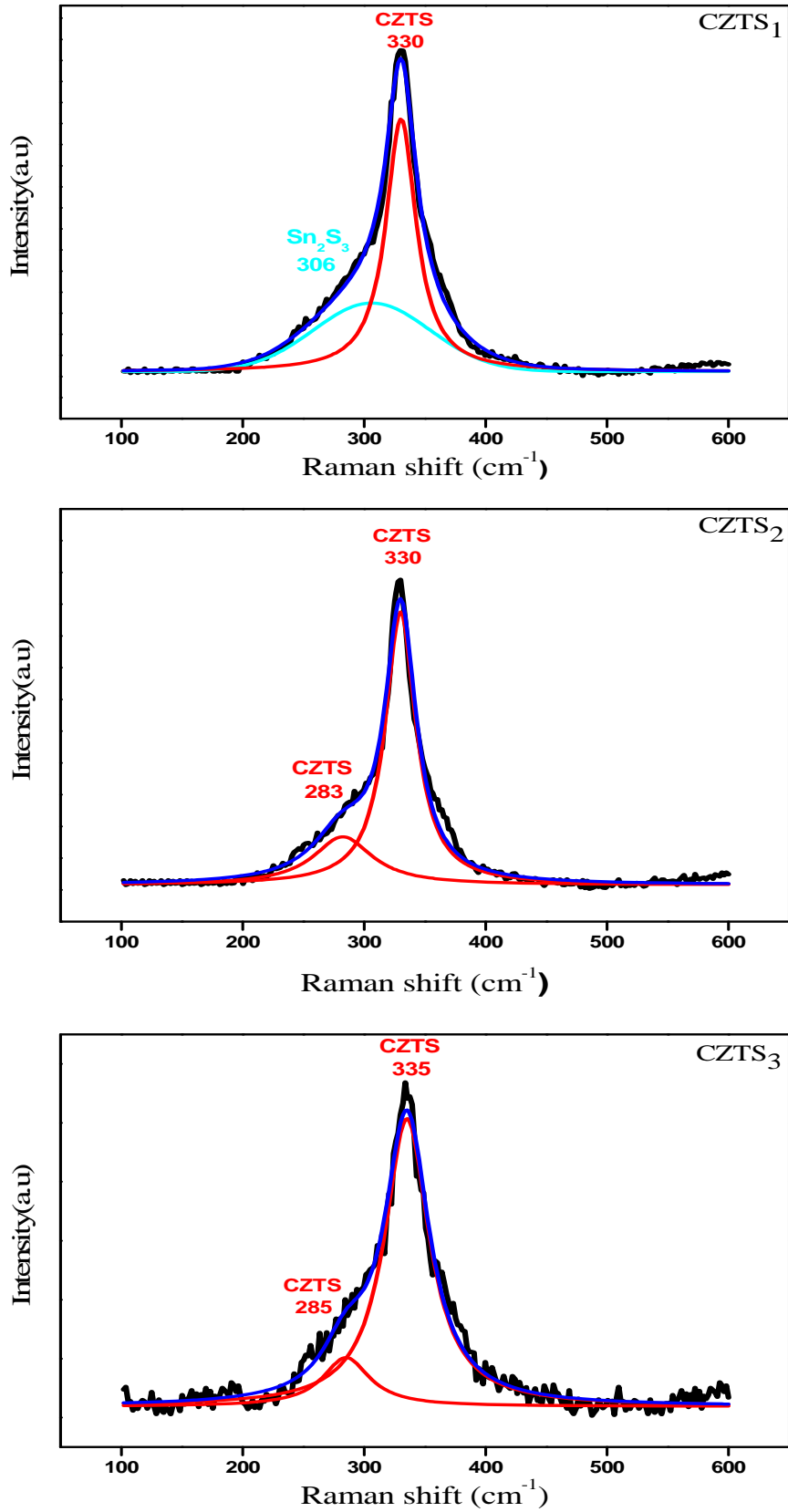
ان تحليل طيف غشاء CZTS₈ يظهر القمة الأساس الواقعة عند (334cm⁻¹) والقمة الثانوية عند (283cm⁻¹) لمركب CZTS، وظهور قمة عند (353cm⁻¹) العائدة لمركب Cu₂SnS₃. ويظهر تحليل طيف غشاء CZTS₉ قمة المركب الأساس عند (333cm⁻¹) وتنسب القمة الواقعة عند (306 cm⁻¹) الى مركب Sn₂S₃، وهذا يتفق مع نتائج الدراستين [39,51].

تعود القمة الواقعة عند (363 cm^{-1}) لمركب Cu_2SnS_3 الذي بدأ يظهر نتيجة ارتفاع تركيز النحاس وميله لتكوين مركبات الكبريت المستقرة بالنسبة الفائضة منه بعد تشكيل مركب CZTS.

ان النتائج تبين حدوث تغير طفيف في مواقع القمم للأغشية تحت الاختبار اذ ان زيادة تركيز النحاس يتسبب بتغير مواقع قمم رامان لمركب CZTS وهذا يتفق مع نتائج الدراسة [53] مع الأخذ بالحسبان تأثير تغير تركيز عنصري الخارصين والقصدير، او قد يعود السبب الى حيز الفونون، الاجهاد، العيوب، او اللاتجانس في توزيع الحجم لكونها من العوامل التي تساهم في تغيير موقع قمة رامان [53]، او قد تعود لإجهادات الضغط.

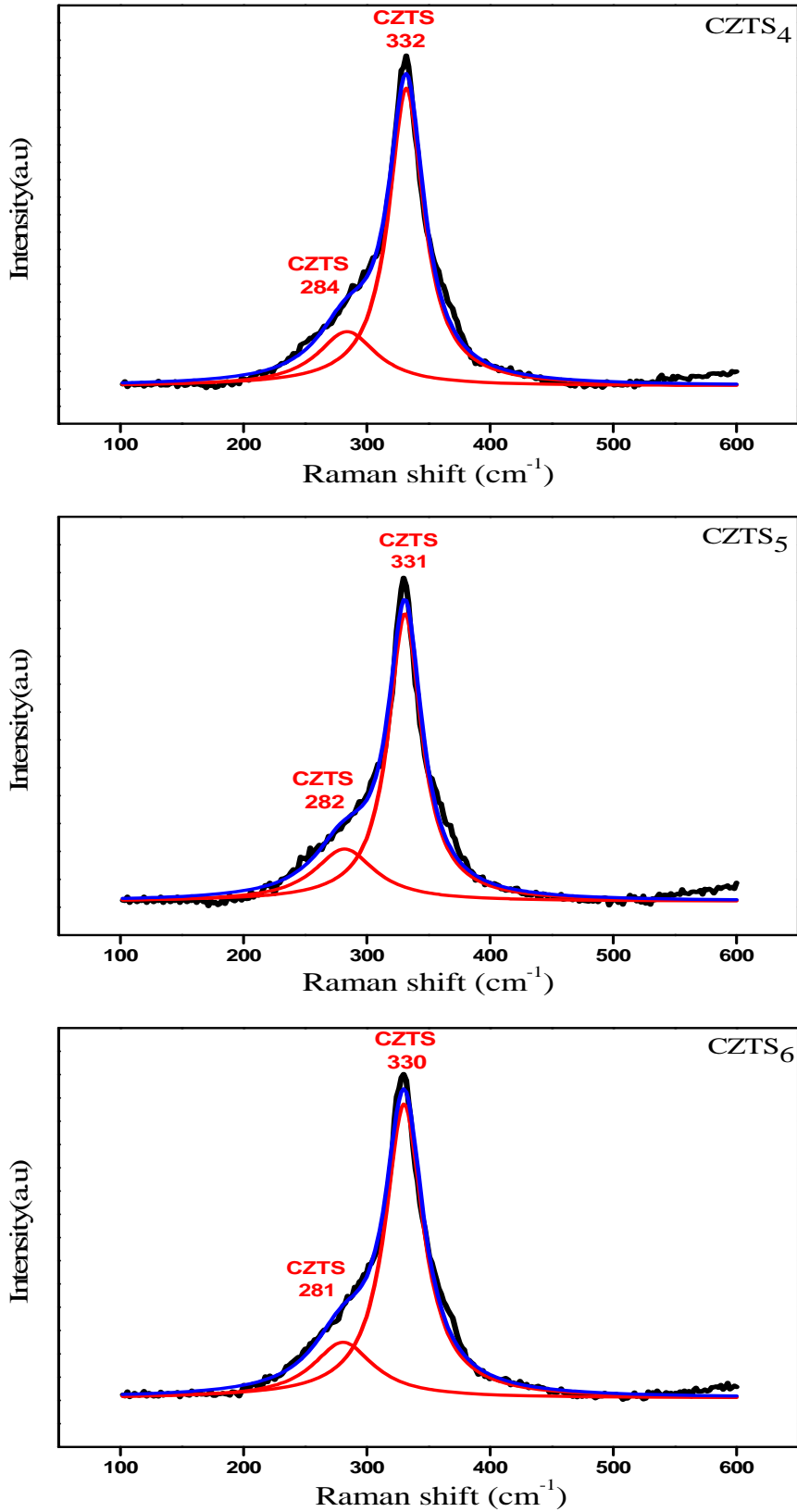
كما تبين النتائج الموضحة في الجدول (3-4) وجود ارتباط وثيق بين عرض قمة رامان وتركيز الاطوار الثانوية إذ يقل عرض القمة عند انخفاض نسبة وجود الاطوار كما يعد عرض قمة رامان مقياس لوصف جودة تركيب مادة الغشاء يتفق مع نتائج الدراسة [39]. نلاحظ من النتائج السابقة انه كلما ابتعدنا عن الصيغة التكافؤية يزداد ميل الأغشية لتكوين مركبات ثانوية وبحسب نسب العناصر المشاركة في المركب.

ونلاحظ أن نتائج مطيافية رامان تتفق تماماً مع نتائج حيود الأشعة السينية مع انهما يكملان بعضهما الآخر في الكثير من الاحيان، كما أنها تعزز بقوة ترسيب مركب CZTS للأغشية من CZTS_2 الى CZTS_7 بصورة نقية خالية من الأطوار الثانوية وبتطور (Kesterite) على القواعد الزجاجية .

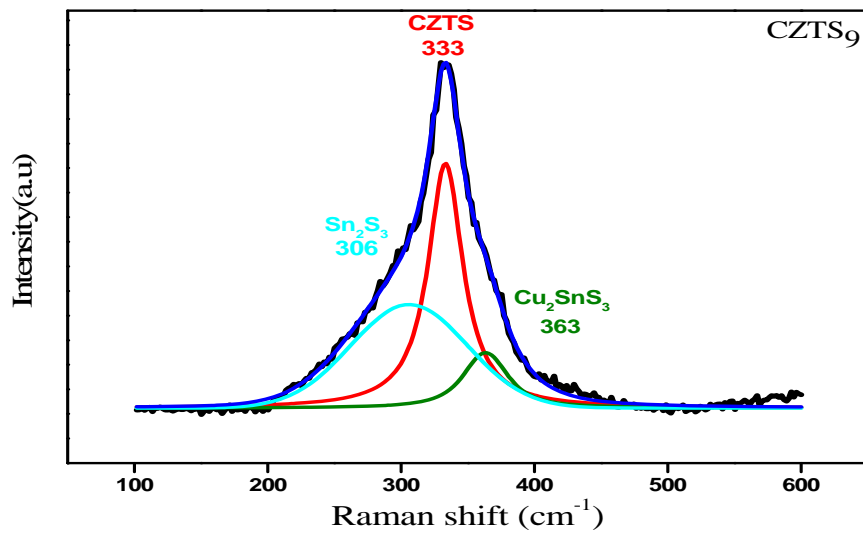
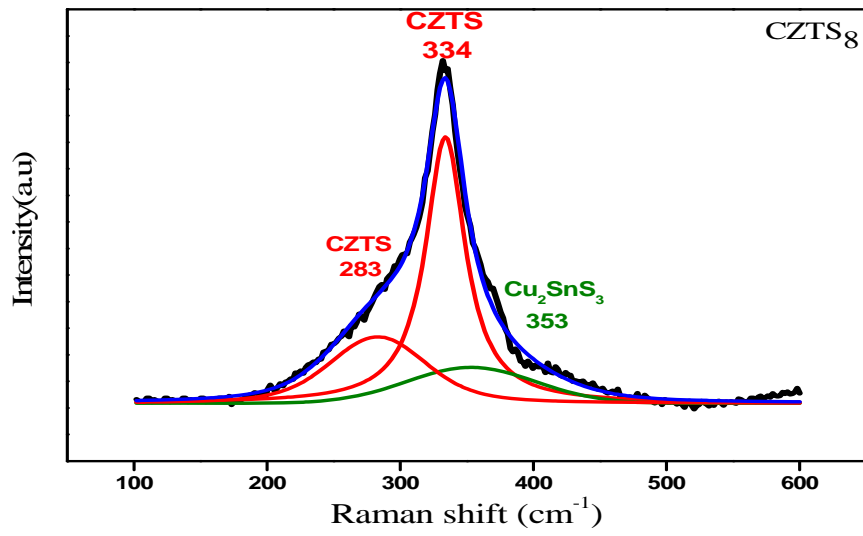
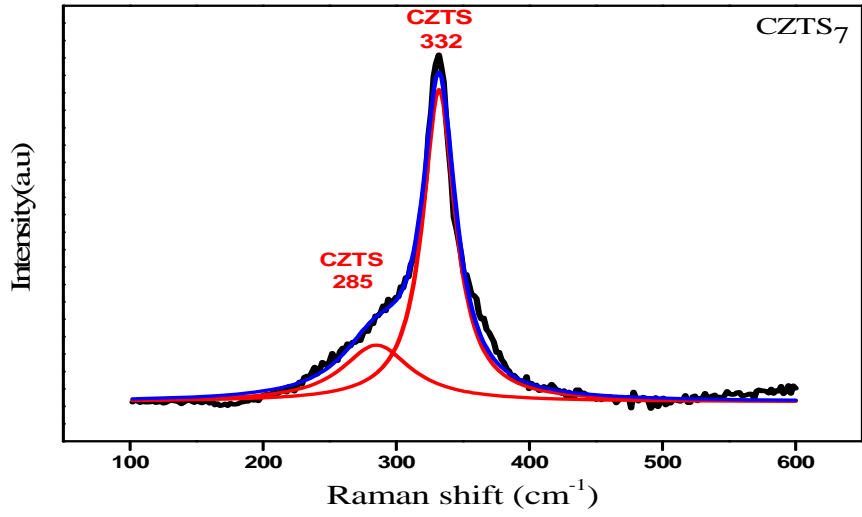


الشكل (a-5-4): طيف رامان للأغشية من CZTS₁ الى CZTS₃.

— PeakSum, — CZTS, — Sn₂S₃



الشكل (4-5-b): طيف رامان للأغشية من CZTS₄ الى CZTS₆.



الشكل (c-5-4): طيف رامان للأغشية من CZTS₇ الى CZTS₉.

— Cu₂SnS₃

الجدول (3-4): نتائج قياسات مطيافية رامان.

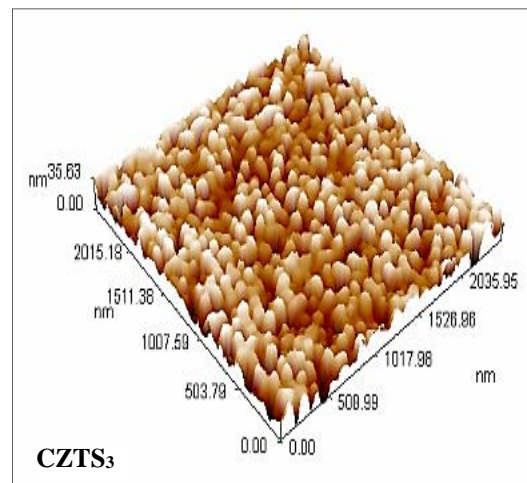
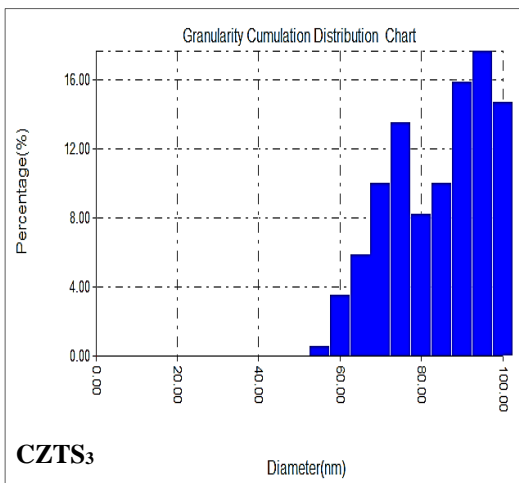
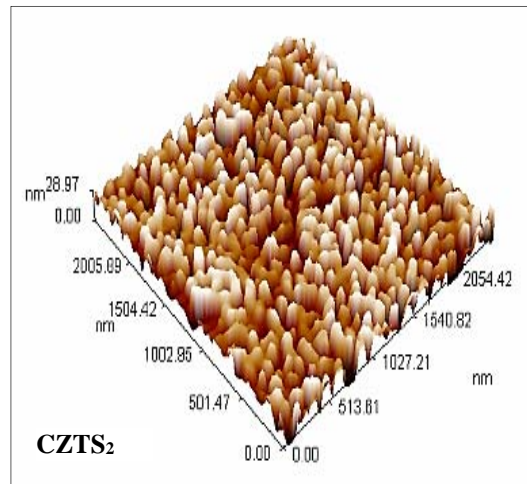
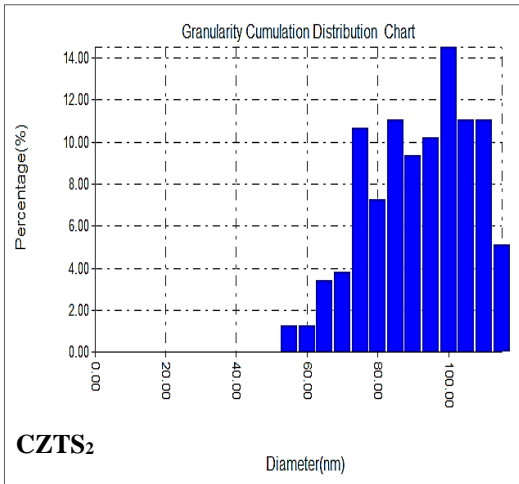
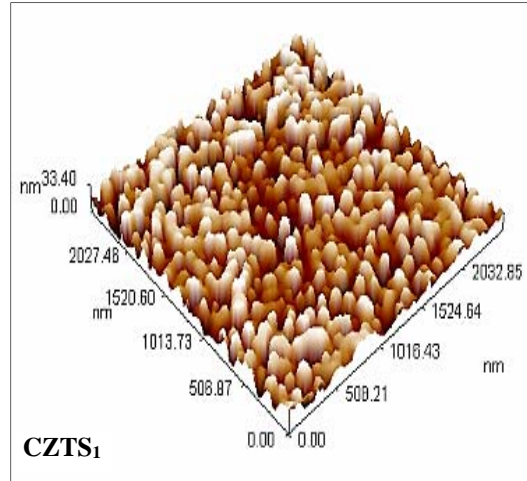
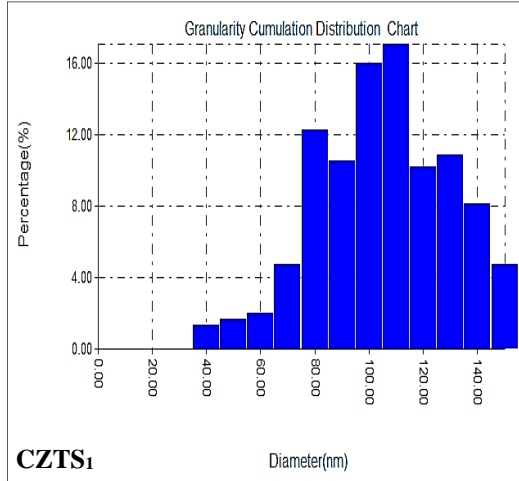
CZTS	مراكز القمم (cm^{-1})	عرض القمم (cm^{-1})	المركبات التابعة لها
CZTS ₁	306	113	Sn ₂ S ₃
	330	30	CZTS
CZTS ₂	283	59.2	CZTS
	330	30.9	CZTS
CZTS ₃	285	46.9	CZTS
	335	44.8	CZTS
CZTS ₄	284	58.7	CZTS
	332	34.7	CZTS
CZTS ₅	282	59.8	CZTS
	331	32.9	CZTS
CZTS ₆	281	60.0	CZTS
	330	37.7	CZTS
CZTS ₇	285	62.9	CZTS
	332	29.9	CZTS
CZTS ₈	283	66	CZTS
	334	36	CZTS
	353	113	Cu ₂ SnS ₃
CZTS ₉	306	102	Sn ₂ S ₃
	333	31.5	CZTS
	363	17.6	Cu ₂ SnS ₃

4-4 نتائج مجهر القوة الذرية

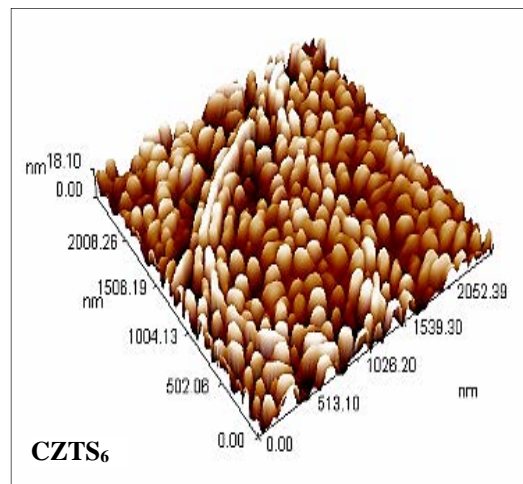
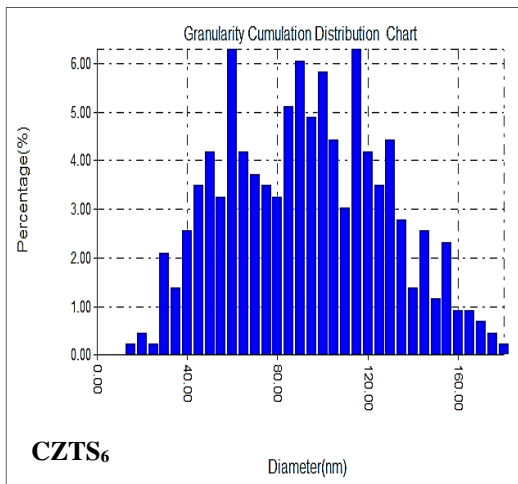
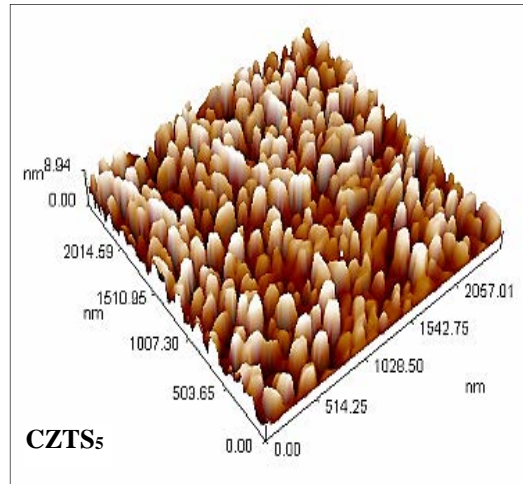
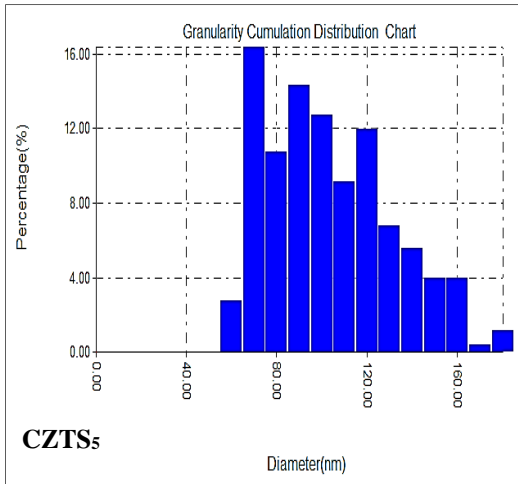
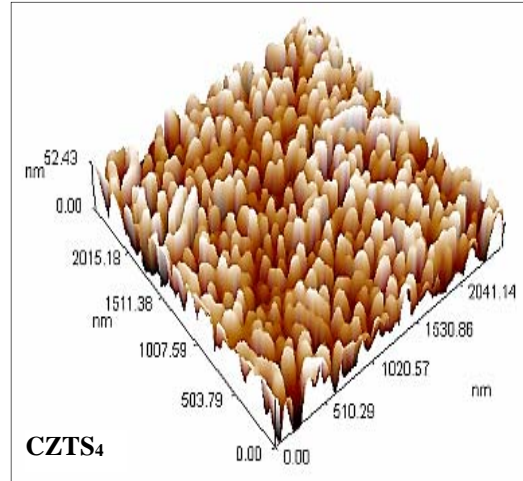
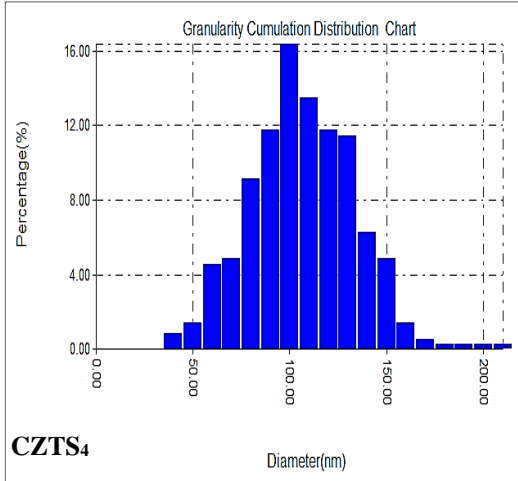
Atomic Force Microscopy Results

يوضح الجدول (4-4) قيم خشونة السطح والجذر التربيعي لمربع متوسط الخشونة ومعدل الحجم الحبيبي لكافة الأغشية المحضرة، ويعطي صورة توضيحية عن معدل التوزيع للحجم البلوري على الأسطح. الشكل (c-b-a-6-4) يظهر تضاريس سطوح الأغشية المحضرة أذ نلاحظ أن سطوح الأغشية ذات Cu-poor (من CZTS₁ الى CZTS₄) أنعم من سطوح الأغشية المحضرة ذات Cu-rich (من CZTS₉ الى CZTS₆) وقد يكون السبب هو وجود حبيبات عمودية كبيرة في الجزء الاسفل [56]. وأن جميع الأغشية تظهر أعداد كبيرة من الحبيبات على السطح ذات تراكيب نانوية منتظمة مع وجود بعض التجمعات البلورية ناتجة من التحام البلورات مع بعضها مكونة ما يعرف بالعناقيد.

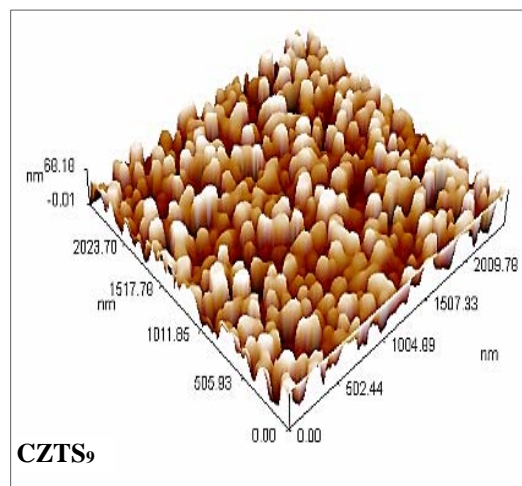
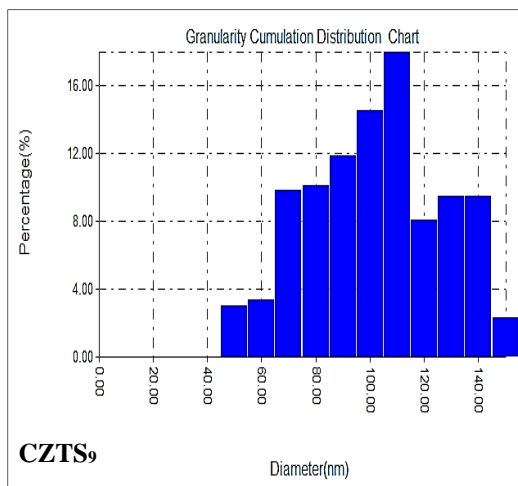
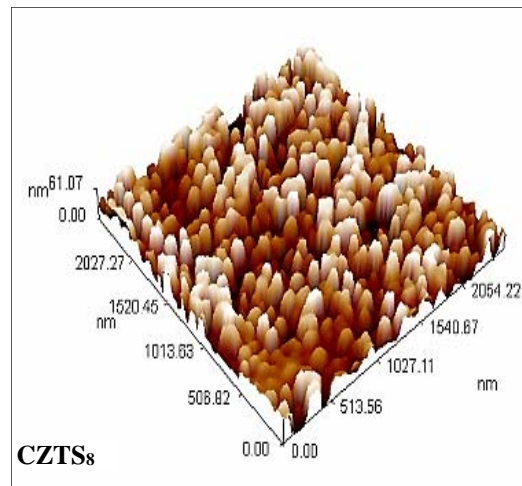
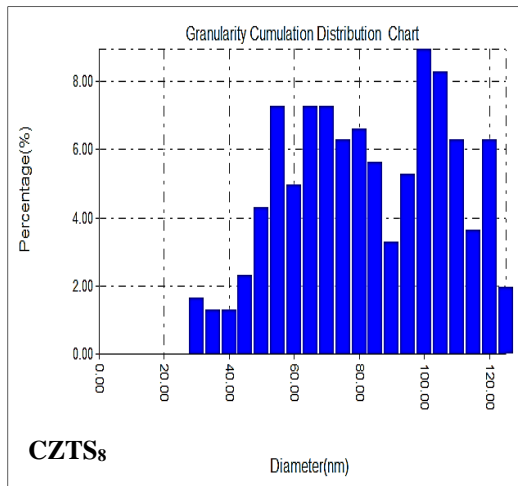
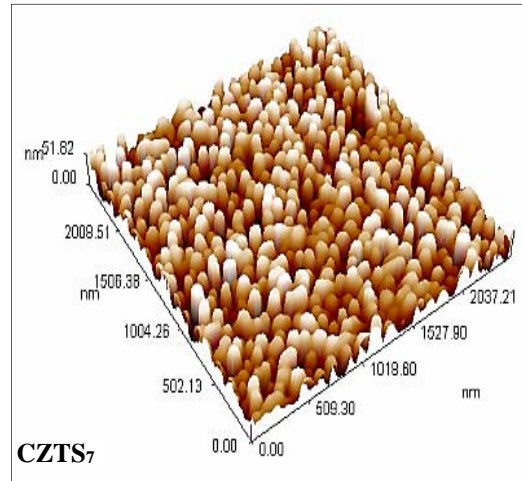
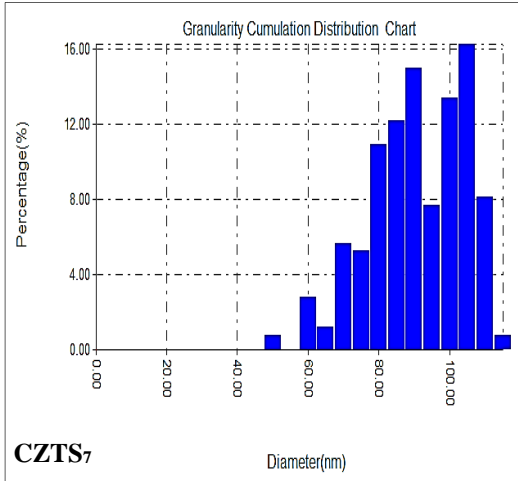
وان زيادة قيم متوسط الجذر التربيعي يرافقها زيادة بقيم خشونة السطح لجميع الأغشية المحضرة لذا يعتبر متوسط الجذر التربيعي دليل على خشونة السطح، كما ان نطاق Cu-rich يسجل وجود فراغات على أسطح طبقات الامتصاص لمركب CZTS التي بدورها تؤدي الى خفض كفاءة الخلايا الفوتوفولطائية [56]. و تبين النتائج تغير غير منتظم لمعدل الحجم الحبيبي من (80.33- 101.93nm) مع تغير نسب محتوى الأغشية من العناصر المكونة لها.



شكل (4-6-a): تمثيل ثلاثي الابعاد لقياسات مجهر القوة الذرية للأغشية من CZTS₁ الى CZTS₃.



شكل (b-6-4): تمثيل ثلاثي الابعاد لقياسات مجهر القوة الذرية للأغشية من CZTS₄ الى CZTS₆.



شكل (c-6-4): تمثيل ثلاثي الابعاد لقياسات مجهر القوة الذرية للأغشية من CZTS₇ الى CZTS₉.

الجدول(4-4): قيم خشونة السطح ومربع متوسط الخشونة والحجم الحبيبي.

CZTS	Grain size(nm)	Surface roughness (nm)	RMS(nm)
CZTS ₁	100.48	7.54	8.89
CZTS ₂	89.15	6.29	7.46
CZTS ₃	81.79	5.81	7.16
CZTS ₄	101.93	11.80	13.9
CZTS ₅	98.47	2.25	2.6
CZTS ₆	90.33	4.45	5.14
CZTS ₇	88.42	11.90	13.9
CZTS ₈	80.33	15.10	17.4
CZTS ₉	97.01	15.50	18.2

Optical Measurements Results

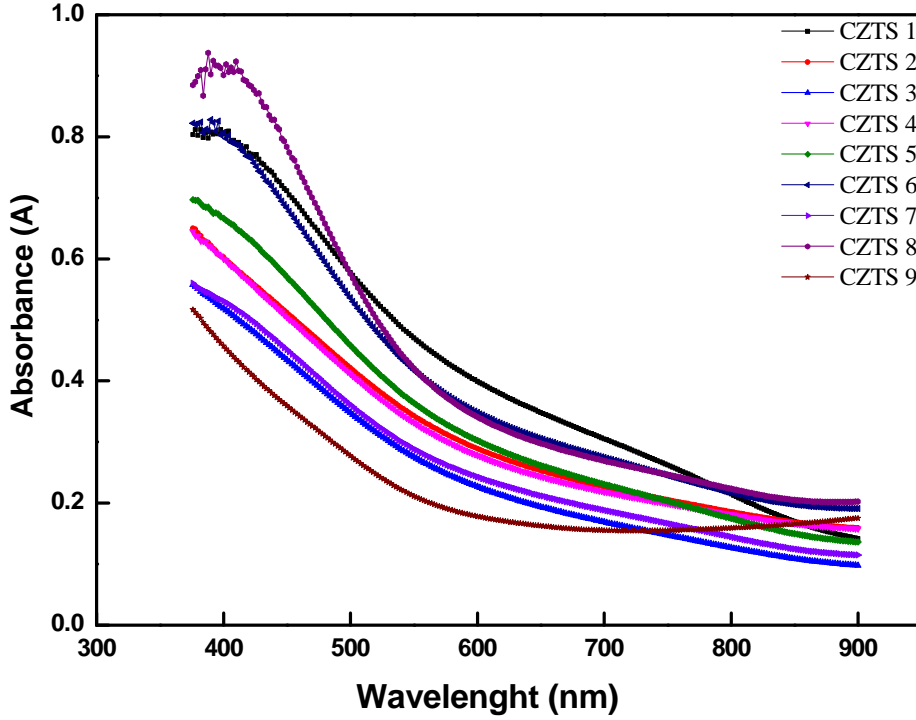
5-4 نتائج القياسات البصرية

اجريت دراسة الخواص البصرية لأغشية CZTS المحضرة عند درجة حرارة (400°C) بتراكيز مختلفة وبسمك (400±10 nm) والمتضمنة علاقة الامتصاصية والنفاذية مع الطول الموجي وحساب بعض المتغيرات البصرية كمعامل الامتصاص ومعامل الانكسار والجزء الحقيقي والجزء الخيالي لثابت العزل والتوصيلية البصرية وفجوة الطاقة وطاقة اوريباخ اذ تم حسابها بعد إجراء قياسات الامتصاصية والنفاذية لجميع العينات ضمن مدى الاطوال الموجية (350-900nm).

Absorbance and Transmittance

1-5-4 الامتصاصية والنفاذية

تتغير الامتصاصية بوصفها دالة للطول الموجي لأغشية CZTS كما في الشكل (4-7)، اذ تقل قيمة طيف الامتصاصية بزيادة الطول الموجي وعند (800nm) تقريباً يكون التناقص بطيء وشبه مستقر ولجميع الأغشية المحضرة.

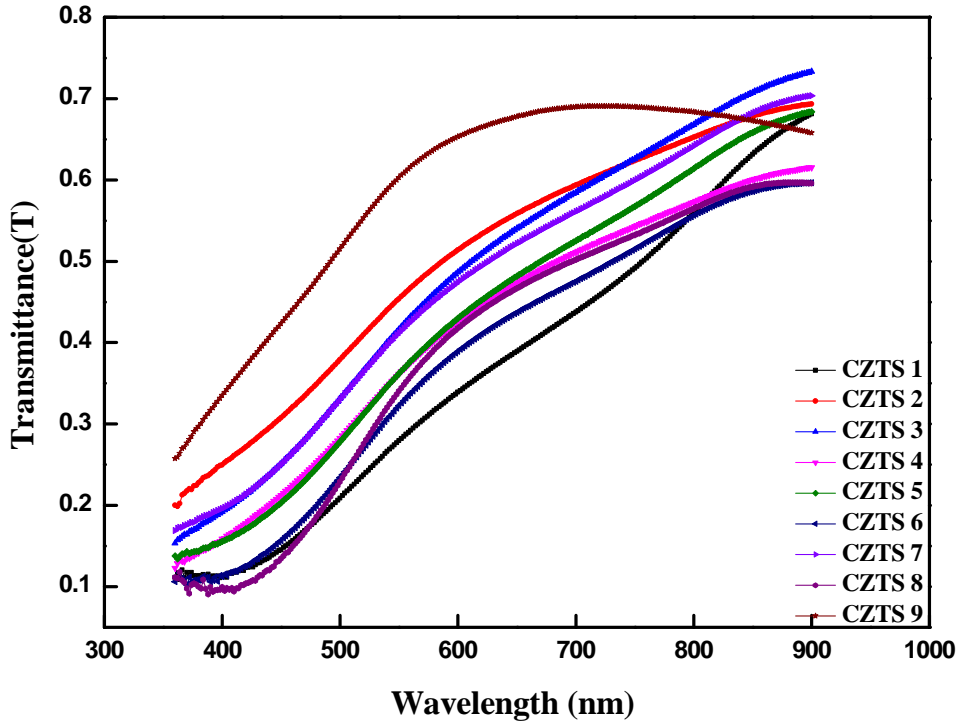


الشكل (4-7): طيف الامتصاصية لأغشية CZTS كدالة للطول الموجي.

ان انخفاض قيمة الامتصاصية مع زيادة الطول الموجي يعود الى قلة طاقة الفوتونات الساقطة وعدم قدرتها على تهيج الالكترونات من حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل، إذ تكون العلاقة عكسية ما بين الطول الموجي وطاقة الفوتون، وقد يعود التباين في قيم الامتصاصية للأغشية المحضرة عند كل طول موجي الى اختلاف تكون المستويات الموضعية داخل فجوة الطاقة والتي تختلف وفقا لطبيعة التركيب ونسبة الاطوار المتكونة.

بينما يظهر منحنى النفاذية سلوكاً بصرياً متشابهاً لكافة العينات ومعاكساً لطيف الامتصاص كما في شكل (4-8)، حيث نلاحظ زيادة النفاذية بازدياد الطول الموجي قد يعود السبب الى عدم امتلاك الفوتونات الساقطة الطاقة الكافية لأثارة الكترونات المادة وبالتالي تنفذ، كما أن الأغشية

التي تملك نفاذية عالية تدل على أن امتصاص الفوتون يحدث في الغالب خلال الانتقال من حزمة الى أخرى يتفق مع نتائج الدراسة [55]. وتسجل جميع التراكيز أعلى قيمة للنفاذية عند الطول الموجي (900nm) باستثناء CZTS الذي تكون قيمة اعلى نفاذية له عند الطول الموجي (700nm) وهذا يتفق مع سلوكه من ناحية الامتصاصية إذ يكون في أقل قيمة له عند هذا الطول الموجي .



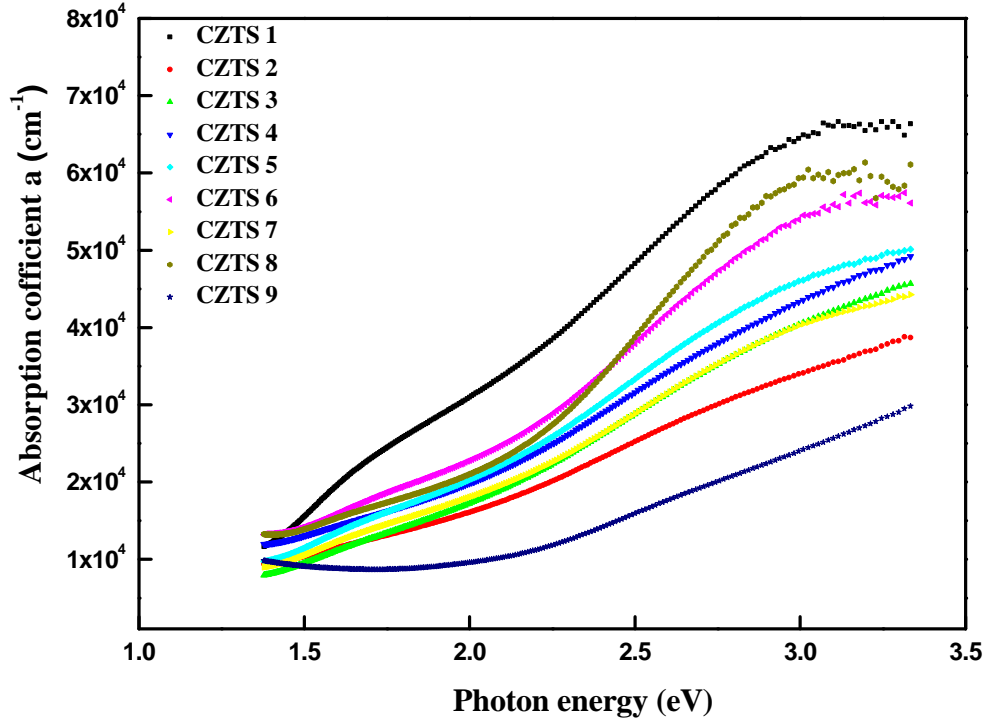
شكل(4-8): طيف النفاذية لأغشية CZTS كدالة للطول الموجي.

Absorption Coefficient (α)

2-5-4 معامل الامتصاص

يتم حساب معامل الامتصاص باستعمال المعادلة (2-28). ويتضح من خلال النتائج التي تم الحصول عليها ان قيمة عالية لمعامل الامتصاص ($\alpha > 10^4 \text{cm}^{-1}$) في مدى الطيف المرئي وطيف الأشعة فوق البنفسجية يتفق مع نتائج الدراستين [37-58] مما يدل على احتمالية كبيرة لحصول انتقالات الكترونية مباشرة.

الشكل (9-4) يوضح سلوك معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون الساقط وللأغشية كافة، ومنه نجد ان زيادة قليلة في قيمة معامل الامتصاص عند الطاقات الواطئة وتزداد عند الطاقات العالية ولجميع الأغشية المحضرة مما يعكس وجود انتقالات الكترونية مباشرة ضمن هذا المدى من الطاقات الفوتونية، كما يلاحظ اختلاف قيمة معامل الامتصاص عند قيم طاقات فوتونية ثابتة قد يعود الى اختلاف تكون الحالات الموضعية و حدوث زيادة في عمق كثافة الذبول.



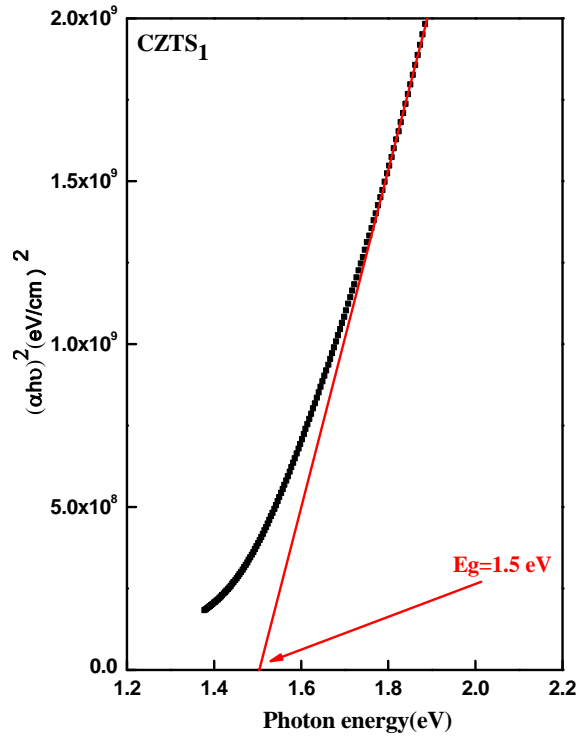
شكل(9-4): معامل الامتصاص لأغشية CZTS.

Calculation of energy gap(E_g)

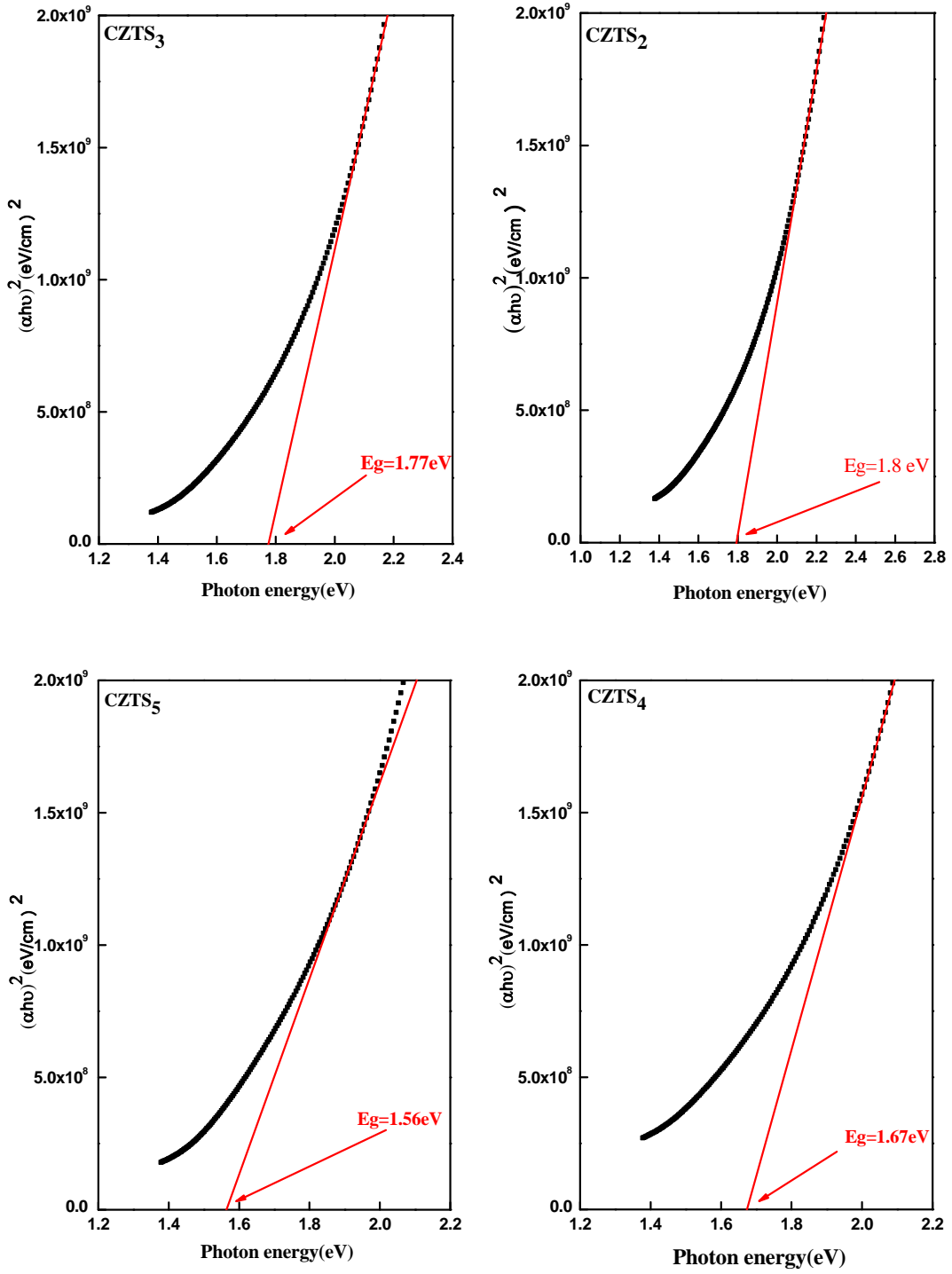
3-5-4 حسابات فجوة الطاقة

يتم حساب قيم فجوة الطاقة للانتقالات الالكترونية المباشرة من خلال دراسة تغير $(\alpha h\nu)^2$ مقابل طاقة الفوتون الساقط ($h\nu$) وبأخذ امتداد لأفضل جزء مستقيم تمر به معظم النقاط بعد حافة الامتصاص الاساسية ليقطع محور طاقة الفوتون عند $((\alpha h\nu)^2=0)$ نحصل على قيمة فجوة الطاقة الممنوعة لأغشية CZTS.

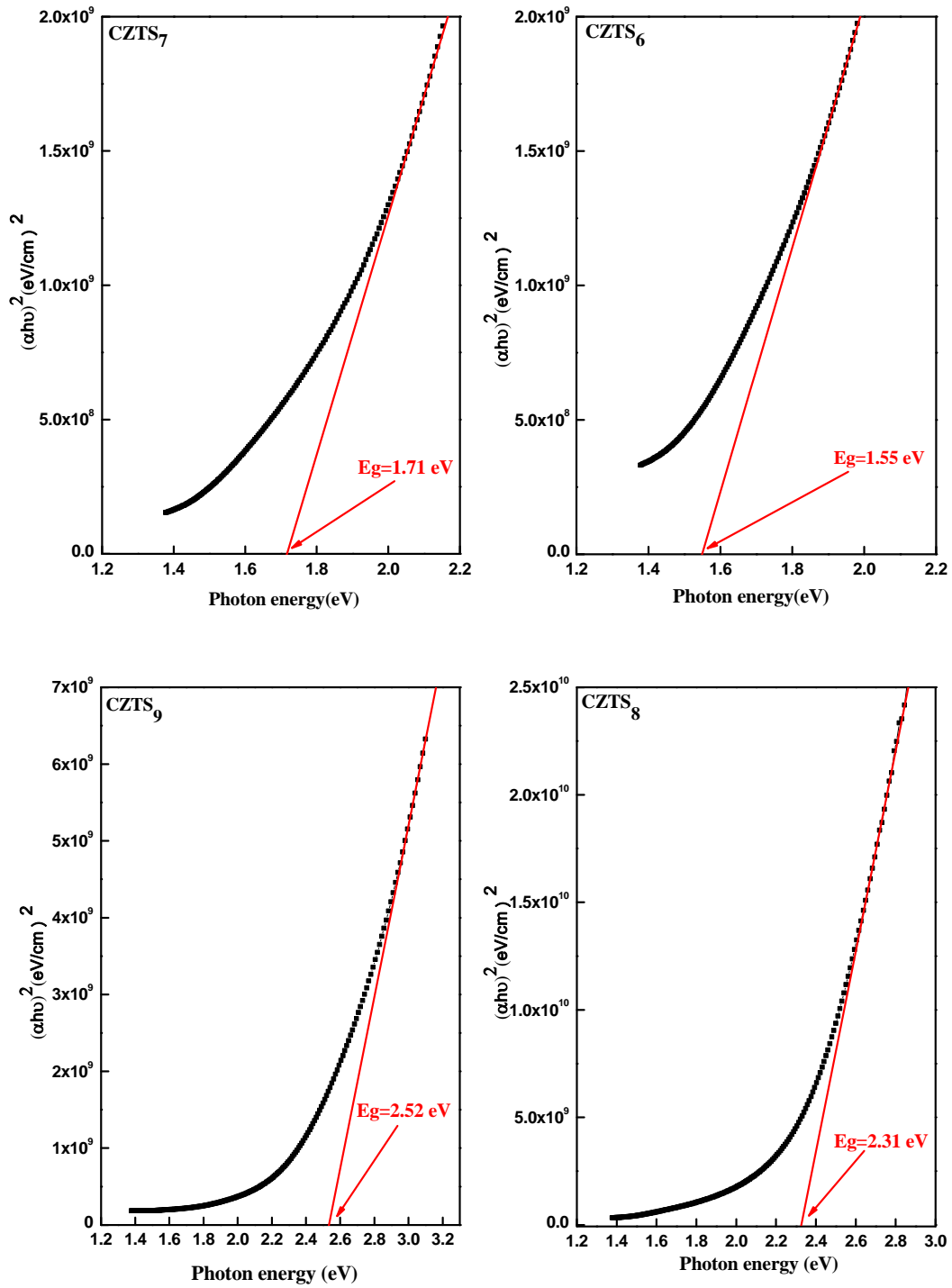
الشكل (c-b-a-10-4) يبين العلاقة بين $(\alpha h\nu)^2$ و $(h\nu)$ لجميع الأغشية المحضرة، أذ وجد انها تتراوح بين (1.5-2.52eV) تتفق مع نتائج الدراسات [43,47,49]. النتائج المبينة في الشكل تدل على انه لا توجد علاقة واضحة بين قيمة فجوة الطاقة ومحتوى الغشاء من العناصر وهذا يتفق مع نتائج الدراسة [53]، قد يعود هذا الى تغير العوامل التي تؤثر بشكل آني في قيمة فجوة الطاقة لمركب CZTS منها عدم تكافؤ المواد المتفاعلة، طبيعة الاطوار الثانوية وكميتها وفي نفس المدى، الاختلافات في التشكل. فمثلا تكون طور ذو قيمة فجوة طاقة عالية يؤدي الى زيادة قيمة فجوة الطاقة بالنسبة لمركب CZTS [54]، وقد يعود السبب الى اختلاف في تهجين (P-d) (hybridization) بين مستويات (d) للنحاس ومستويات (p) للكبريت [57].



الشكل(a-10-4): العلاقة بين $(h\nu)$ و $(\alpha h\nu)^2$ للغشاء CZTS₁.



الشكل (b-10-4): العلاقة بين $(h\nu)$ و $(\alpha h\nu)^2$ للأغشية من CZTS₂ الى CZTS₅.

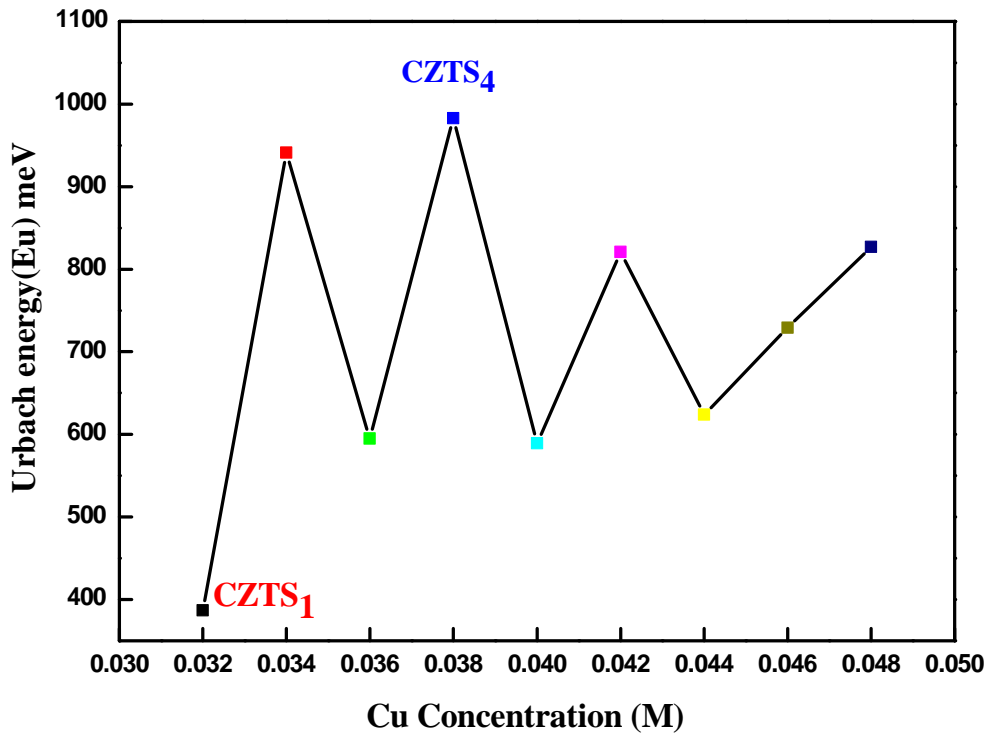


الشكل (c-10-4): العلاقة بين $(\alpha h\nu)^2$ و $(h\nu)$ للأغشية من CZTS₆ الى CZTS₉.

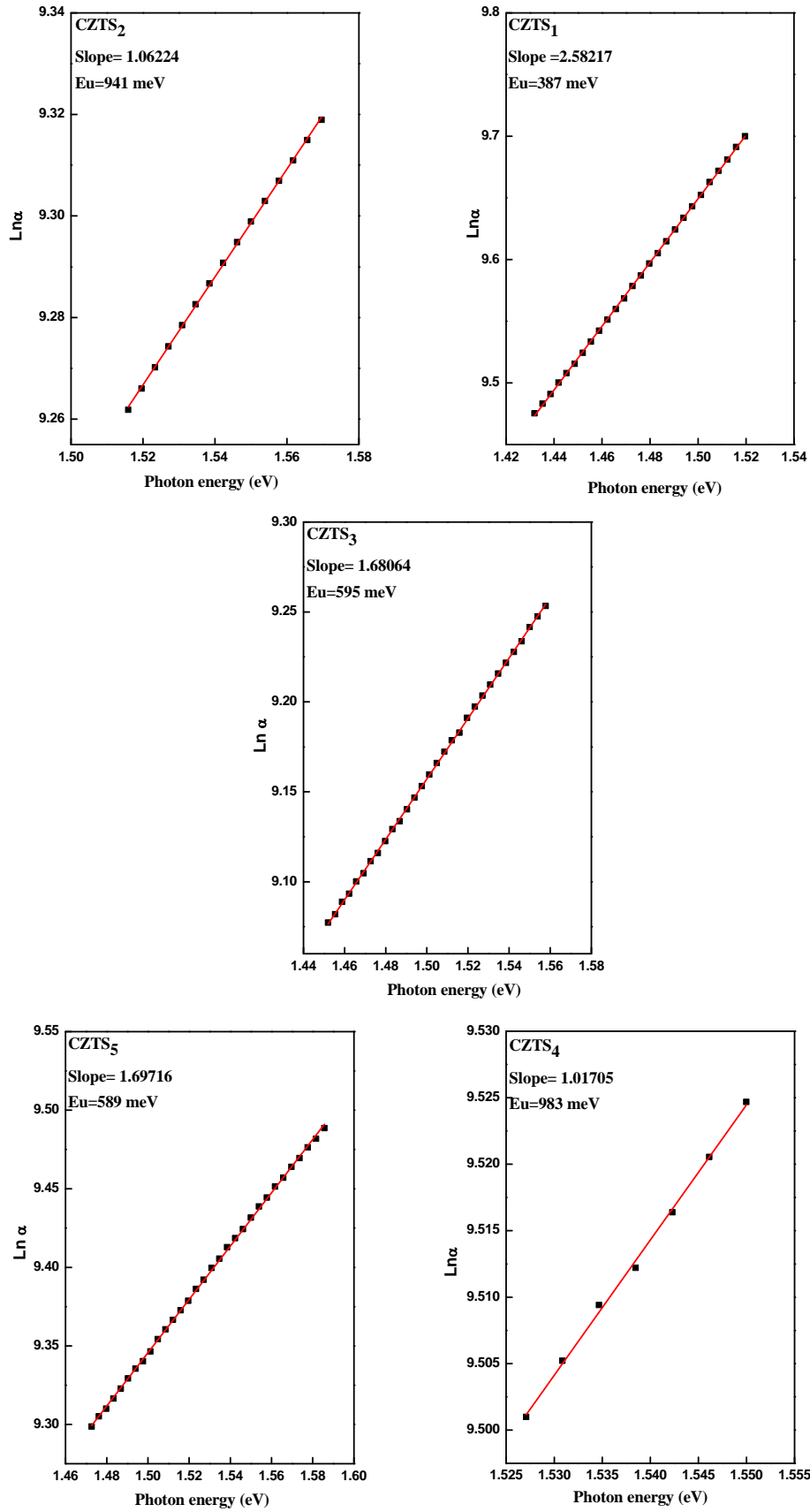
Urbach energy(Eu)

4-5-4 طاقة اورباخ

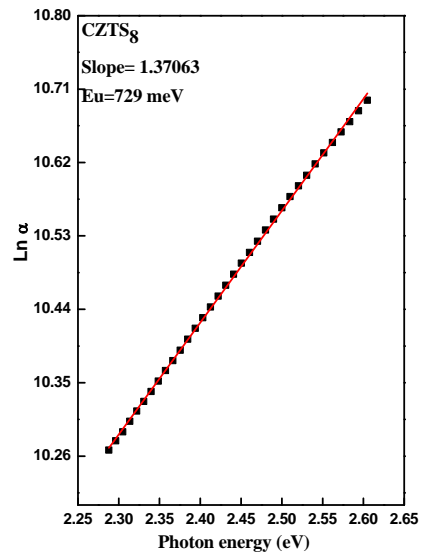
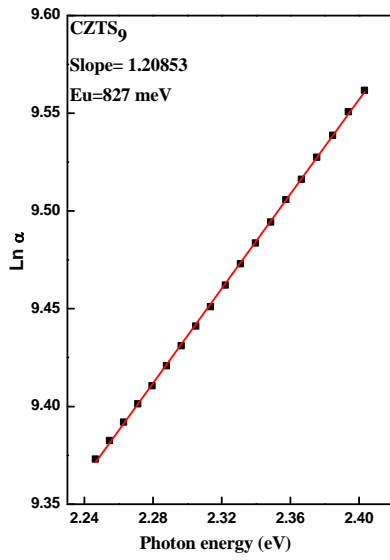
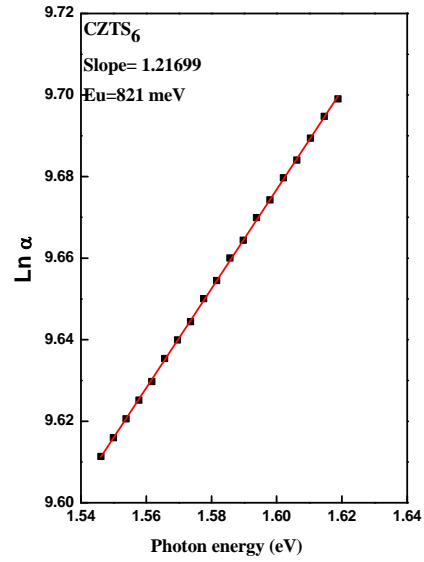
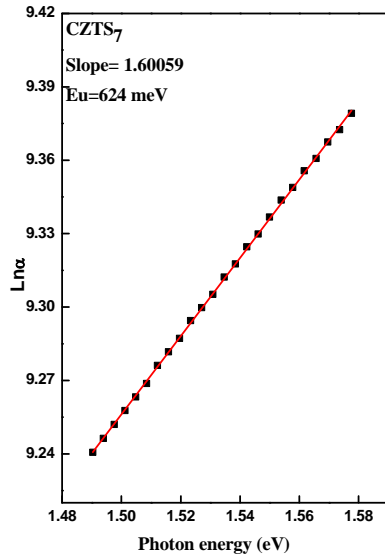
تم حساب عرض الذبول أو ما يسمى بذيول اورباخ (Urbach tails) باستخدام معادلة (22-2)، الشكل(4-11) يبين تغير قيم طاقة اورباخ تبعاً لتغير تركيز أيونات النحاس الداخلة في تركيب الأغشية، وتمثل طاقة اورباخ مقلوب ميل الجزء الخطي من المنحني، اذ وجد ان أعلى قيمة لطاقة اورباخ بلغت (983meV) والعائدة للغشاء CZTS₄ وسجل الغشاء CZTS₁ أقل قيمة لطاقة اورباخ عند (387meV). ان قيم طاقة اورباخ المستمدة من معامل الامتصاص بالقرب من حافة الحزمة توضح ان الأغشية التي تسجل قيماً عالية تدل على تكون نسبة عالية من كثافة الحالات الموضعية في الحزمة والنتيجة بسبب حدوث خلل أو اضطرابات تركيبية (كالإجهاد والإنخلاعات) وكلما انخفضت قيمة طاقة اورباخ دل ذلك على انخفاض تلك العيوب، وهذا بدوره يدل على إلغاء بعض المستويات الموضعية، كما ان لطريقة تحضير الأغشية تأثير في تغير قيم طاقة اورباخ يتفق مع نتائج الدراسة [56]. الشكل(4-12-a-b) يوضح العلاقة بين (Ln α) مقابل تغير طاقة الفوتون للأغشية كافة.



الشكل(4-11): تغير قيم طاقة أورباخ كدالة لتغير تركيز أيونات النحاس.



الشكل (a-12-4): طاقة ذبول اورباخ للأغشية من CZTS₁ إلى CZTS₅.

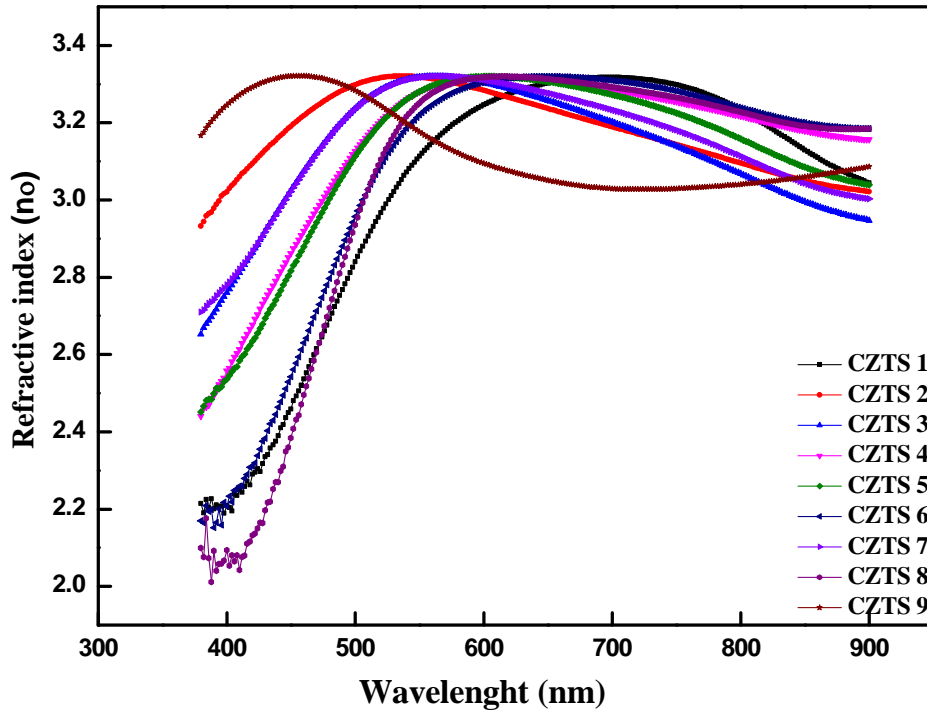


الشكل (b-12-4): طاقة ذبول اورباخ للأغشية من CZTS₆ الى CZTS₉.

Refractive index(n_o)

5-5-4 معامل الانكسار

يتم حساب معامل الانكسار (n_o) من قيم الانعكاسية بتطبيق العلاقة (29-2). الشكل (4-13) يبين تغير معامل الانكسار كدالة للطول الموجي ونلاحظ أن قيم معامل الانكسار (n_o) للأغشية المحضرة تزداد مع زيادة الأطوال الموجية حتى تصل إلى قيمة قصوى مقاربة (3.3)، ثم بعدها يعاني انخفاضاً في القيمة، كما أن تغير قيم معامل الانكسار للأغشية المحضرة يعود إلى اختلاف طبيعة سطوح الأغشية التي يحدث عندها الانعكاس مما يؤدي إلى تغير معامل الانكسار إذ يكون انعكاس الأشعة من السطوح الخشنة أكبر مما هو عليه في السطوح الأقل خشونة أو يعود السبب إلى اختلاف انتظام الحبيبات البلورية وتأثير حجمها وقد يؤدي إلى زيادة النفاذية وقلّة الانعكاسية وبالتالي نقصان معامل الانكسار.



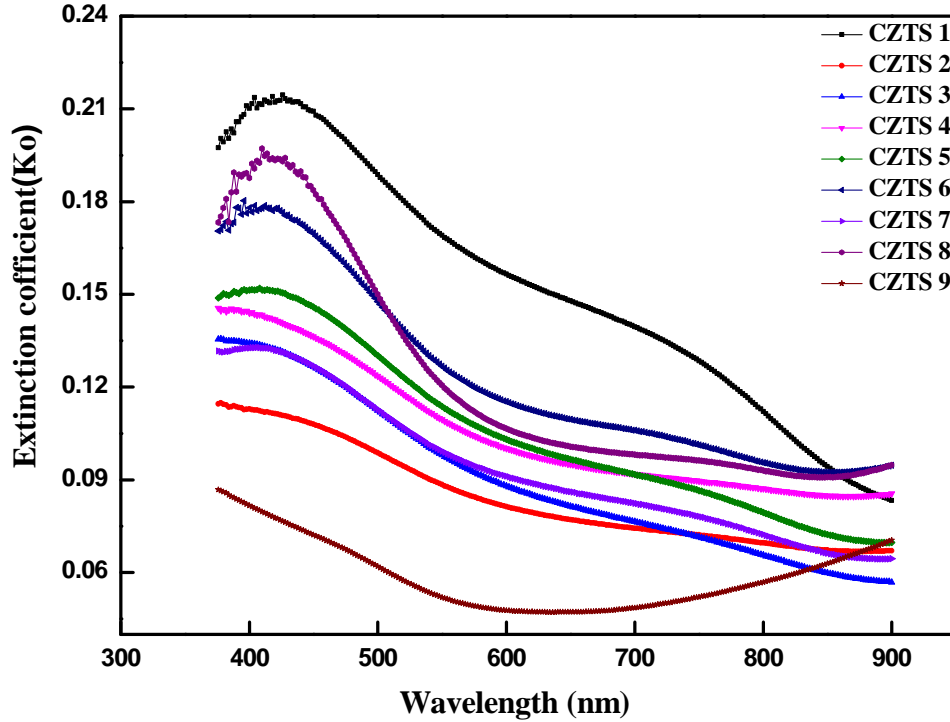
شكل (4-13): معامل الانكسار لأغشية CZTS .

Extinction Coefficient(k_o)

6-5-4 معامل الخمود

يتم حساب معامل الخمود من المعادلة (2-30) بدلالة الطول الموجي ومعامل الامتصاص. الشكل (4-14) يوضح سلوك معامل الخمود كدالة للطول الموجي لأغشية CZTS مختلفة التراكيز، إذ نلاحظ أن جزء من الضوء الساقط يكون فعالاً بالنسبة للأغشية تحت الاختبار ويتم

امتصاصه من قبلها اذ تكون أعظم قيمة لمعامل الخمود عند الأطوال الموجية القصيرة (الطاقات العالية) وبعدها تأخذ بالتناقص تدريجياً مع زيادة الطول الموجي كما نلاحظ أن سلوك معامل الخمود متوافق تماماً مع سلوك معامل الامتصاص الذي يقيس انخفاض شدة شعاع الضوء في المادة بسبب امتصاص المادة له.



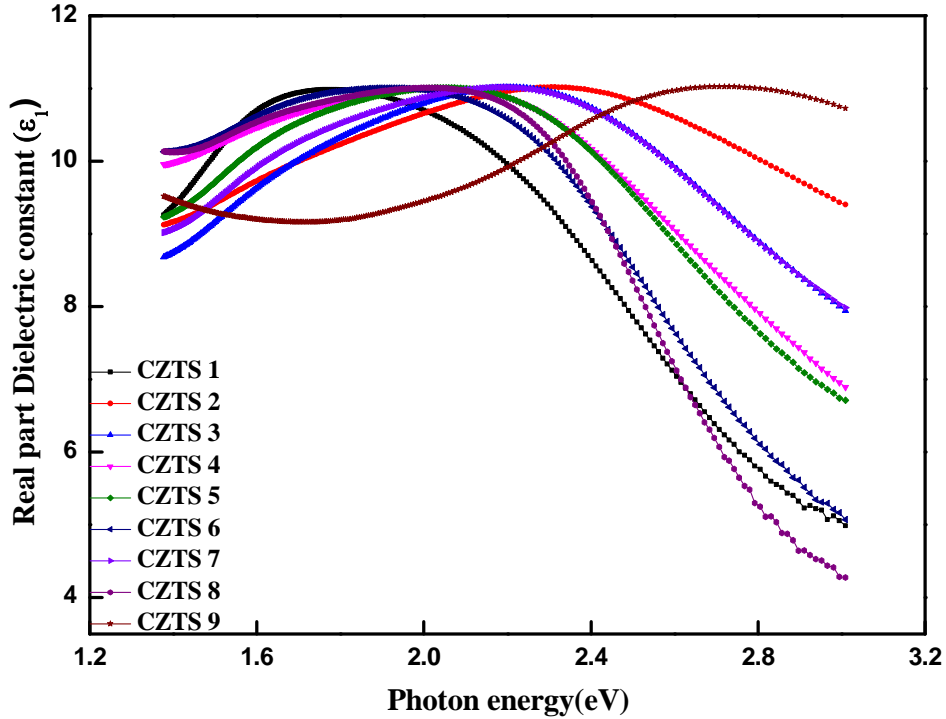
الشكل(4-14): معامل الخمود لأغشية CZTS كدالة للطول الموجي.

7-5-4 الجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل

Real and Imaginary Part of The Dielectric Constant

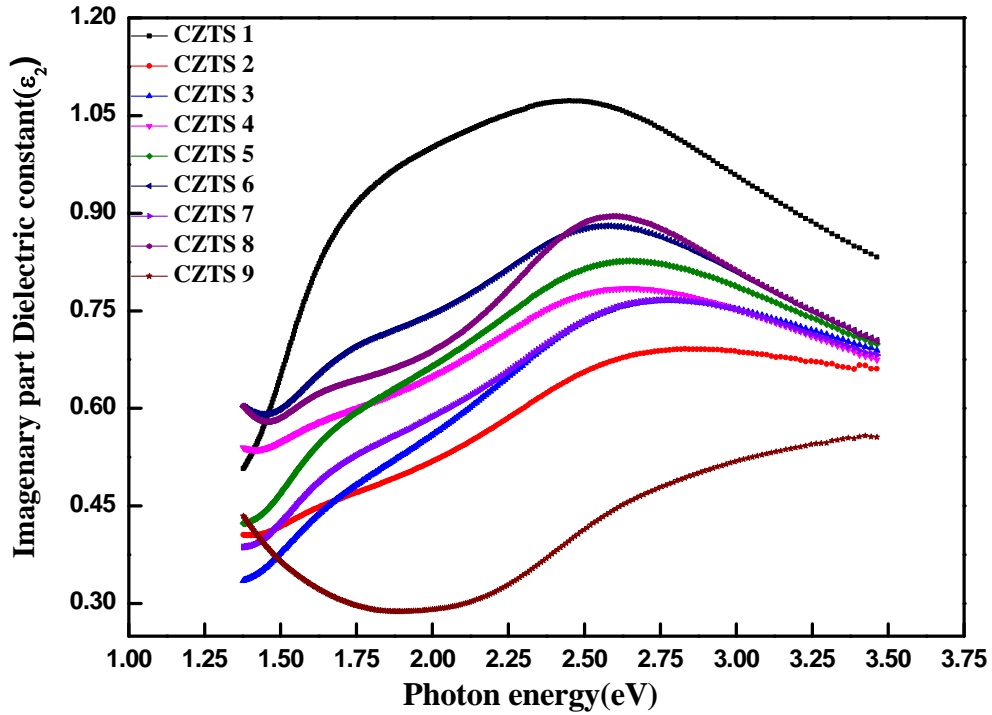
يتم حساب الجزء الحقيقي (ϵ_1) والخيالي (ϵ_2) لثابت العزل بتطبيق المعادلتين (2-35) و(2-36) على التوالي والشكل (4-15) يبين سلوك الجزء الحقيقي لثابت العزل (ϵ_1) كدالة للطاقة لأغشية CZTS مختلفة التركيز ومن خلال هذا السلوك يمكن ملاحظة مدى التشابه بين منحنيات الجزء الحقيقي لثابت العزل لجميع الأغشية ومثيلاتها في معامل الانكسار وهذا التشابه ناتج عن اعتماد حساب قيم الجزء الحقيقي من ثابت العزل (ϵ_1) على قيم (n^2) أكثر من قيم (k^2) وذلك لأن قيم (k^2) قليلة جداً مقارنة مع قيم (n^2).

اذ نلاحظ ان ثابت العزل الحقيقي يبدأ بزيادة تدريجية مع طاقة الفوتونات الى ان يصل الى أعظم قيمة ثم يأخذ بالتناقص مع زيادة الطول الموجي ولجميع التراكيز، ان سلوك الغشاء و CZTS يشبه سلوك جميع الأغشية المحضرة الا انه يعاني زحف باتجاه الطاقات العالية وهذا يوضح حاجة الغشاء الى طاقات أعلى لتحفزه على الاستجابة مقارنة مع باقي التراكيز اذ ان الجزء الحقيقي من ثابت العزل يعبر عن استقطاب الوسط نتيجة سقوط الضوء عليه، بغض النظر عن قيمة الطاقة المفقودة من الاشعاع الساقط.



الشكل (4-15): الجزء الحقيقي لثابت العزل كدالة لطاقة الفوتون.

يوضح الشكل (4-16) سلوك الجزء الخيالي لثابت العزل، اذ نلاحظ زيادة قيمته بزيادة طاقة الفوتونات الساقطة وتشير قمم هذه المنحنيات الى ان هذه الاجزاء يتم عندها فقد الطاقة بأكبر مقدار ما بين الامتصاص والتشتت، وهي تتفاوت وفقا لطبيعة التركيبة البلورية للغشاء اذ يعدّ الجزء الخيالي لثابت العزل مقياس للطاقة المفقودة من الاشعاع ويكون مشابهاً لسلوك معامل الخمود.

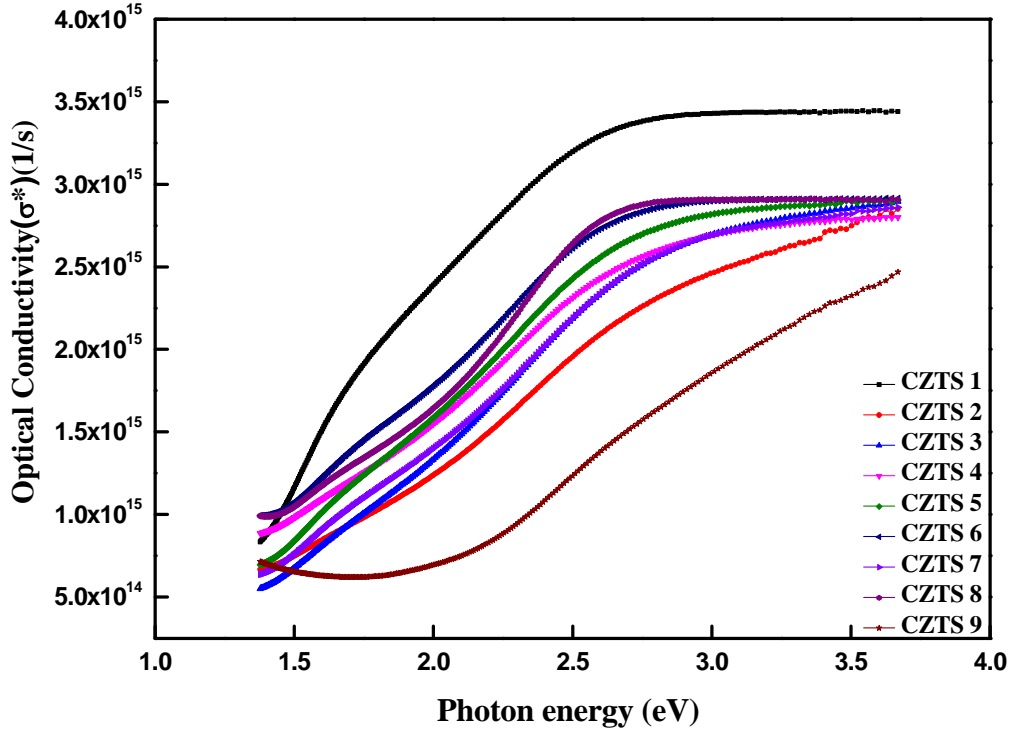


الشكل (4-16): الجزء الخيالي لثابت العزل كدالة لطاقة الفوتون.

Optical Conductivity (σ^*)

8-5-4 التوصيلية البصرية

يتم حساب التوصيلية البصرية وفق المعادلة (2-38)، الشكل (4-17) يبين سلوك التوصيلية البصرية كدالة لطاقة الفوتونات الساقطة حيث أظهرت النتائج سلوك متماثل لجميع الأغشية المحضرة وانها تأخذ بالازدياد مع زيادة طاقة الفوتون أذ يكون سلوكها مشابه لسلوك معامل الامتصاص .



الشكل (4-17): التوصيلية البصرية لأغشية CZTS كدالة لطاقة الفوتون.

Electrical Measurements

6-4 القياسات الكهربائية :

Hall effect Measurement

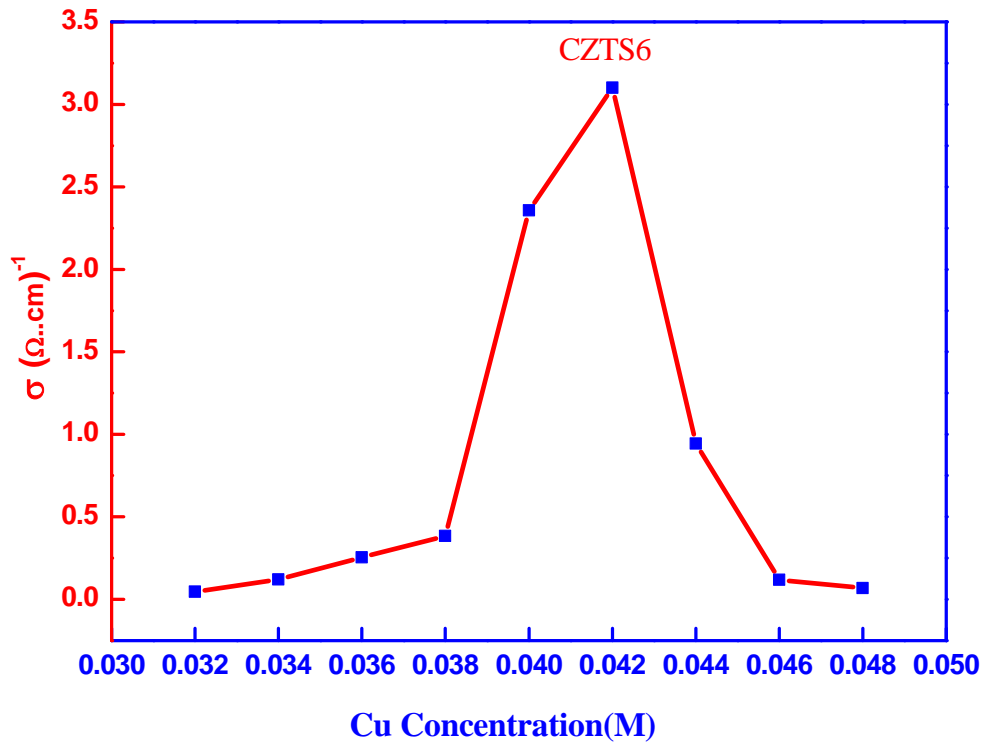
❖ تأثير هول

تبين نتائج قياسات هول الموضحة في الجدول (4-5) ان جميع أغشية CZTS المحضرة من النوع الموجب (P-type) اذ ان اشارة معامل هول موجبة وان أعلى قيمة للتوصيلية هي $(3.1(\Omega.cm)^{-1})$ العائدة للغشاء CZTS₆.

كما يوضح الشكل (4-18) العلاقة بين تركيز ايونات النحاس في الأغشية المحضرة وتوصيليتها، إن حاملات الشحنة الأغلبية في تلك الأغشية هي الفجوات والتي ربما تعود الى فراغات النحاس، القصدير او الخارصين وعيب Zn_{Sn} التي قد تكون أدت الى تكوين مستويات قابلة (Acceptor Levels) داخل فجوة الطاقة وبالقرب من حافة حزمة التكافؤ فأدى ذلك إلى زيادة كثافة الفجوات على حساب كثافة الإلكترونات.

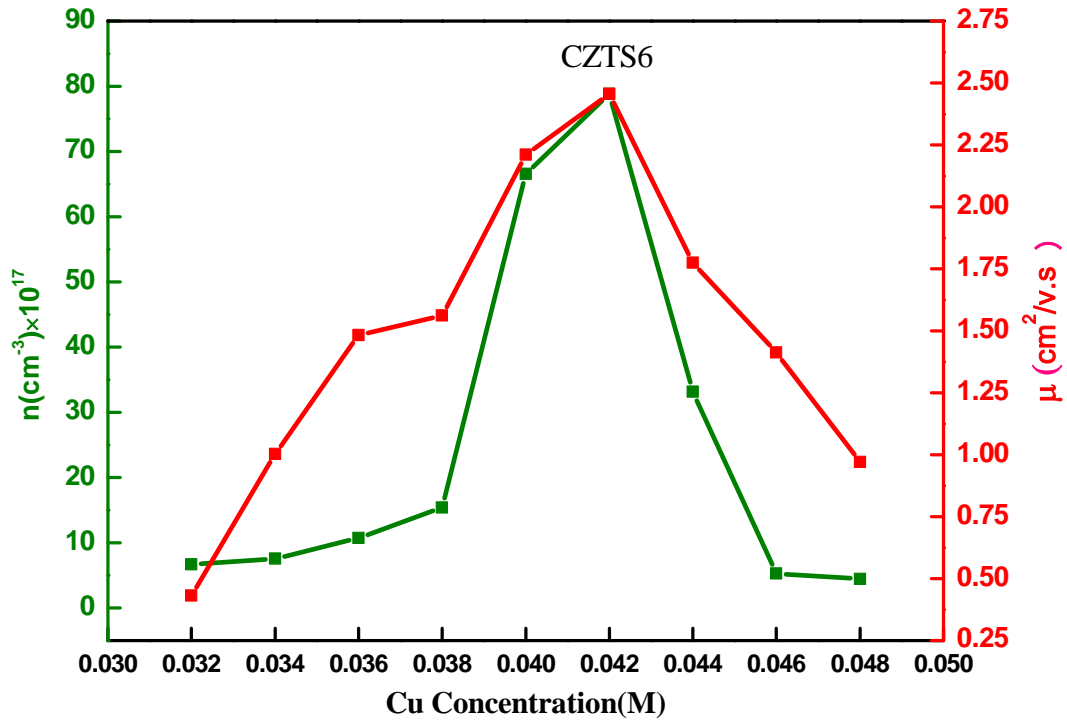
الجدول(4-5): نتائج قياسات تأثير هول لأغشية CZTS.

CZTS	RH(cm ³ /C)	n (cm ⁻³)	μ(cm ² /v.s)	ρ (Ω.cm)	σ (Ω.cm) ⁻¹
CZTS1	9.381	6.65*10 ¹⁷	0.432	21.7152	0.0460
CZTS2	8.276	7.54*10 ¹⁷	1.003	8.2513	0.1211
CZTS3	5.824	10.72*10 ¹⁷	1.483	3.9272	0.2546
CZTS4	4.056	15.39*10 ¹⁷	1.561	2.5983	0.3848
CZTS5	0.938	66.54*10 ¹⁷	2.211	0.4242	2.3573
CZTS6	0.7917	78.84*10 ¹⁷	2.456	0.3224	3.1017
CZTS7	1.881	33.18*10 ¹⁷	1.775	1.0597	0.9436
CZTS8	11.875	5.26*10 ¹⁷	1.412	8.41	0.1189
CZTS9	14.015	4.45*10 ¹⁷	0.971	14.4336	0.0692



الشكل(4-18): العلاقة بين تركيز ايونات النحاس و توصيلية أغشية CZTS .

كما يمكن الإشارة الى ان ضعف التوصيل الأومي وقلة الحاملات في طبقة الامتصاص يمكن ان يؤدي الى ارتفاع معامل هول كما في الغشائين $CZTS_8$ و $CZTS_9$ وهذا يتفق مع نتائج الدراسة [57]. وتبين النتائج ان الأغشية الخالية من الفراغات والاطوار الثانوية تكون ذات تحركية عالية ويقل مقدار هذه التحركية بزيادة الفراغات والاطوار الثانوية كما ان الاطوار الثانوية تزيد من عامل الاستطارة لحاملات الكهربائية عند الحدود الحبيبية بين $CZTS$ والحبيبات الثانوية هذه الظاهرة يمكن ان تفسر نقص التحركية الكهربائية يتفق مع نتائج الدراسة [42]. ويوضح الشكل (4-19) العلاقة الطردية بين عدد حاملات الشحنة وتحركيتها وعلاقتها بتركيز ايونات النحاس .



الشكل (4-19): العلاقة بين عدد حاملات الشحنة وتحركيتها مع تركيز أيونات النحاس في أغشية CZTS.

7-4 الإستنتاجات

Conclusions

1. نتائج حيود الأشعة السينية تبين ان أغشية Cu_2ZnSnS_4 المرسبة على القواعد الزجاجية هي متعددة التبلور بطور (Kesterite) للتركيب الرباعي القائم لمركب CZTS وان الحجم البلوري للأغشية يتغير بصورة غير منتظمة تبعاً لتغير تراكيز العناصر الداخلة في تركيب المركب وان اقصى قيمة للحجم البلوري بلغت (22.44nm) لغشاء $CZTS_8$.
2. تبين نتائج تحليل طيف رامان ان ظهور القمة الاساس لمركب CZTS الواقعة بين $(330-335cm^{-1})$ يرافقها ظهور القمة الثانوية المعززة لها، كما ان زيادة محتوى الغشاء من النحاس يتسبب بتغير موقع قمة رامان .
3. نتائج مجهر القوة الذرية AFM تغير قيم خشونة السطح ومربع متوسط الخشونة (RMS) وفقاً لتغير نسب العناصر المشاركة في تكوين المركب.
4. دراسة الخصائص البصرية للأغشية يظهر ان الأغشية ذات معامل امتصاص عالي و انتقال الإلكترونني مباشر مسموح وقيم فجوة طاقة بين (1.5-2.52eV) وهي مناسبة لتطبيقات الخلايا الشمسية.
5. ظهرت قياسات تأثير هول ان افضل غشاء من ناحية التوصيلية هو $CZTS_6$ اذ يمتلك توصيلية مقدارها $(3.1 \Omega.cm)^{-1}$ يقابلها أكبر قيمة للتحركية وأعلى تركيز لحاملات الشحنة .

8-4 المشاريع المستقبلية

Future Works

- ❖ تصنيع خلية شمسية طبقتها الماصة مكونة من مركب CZTS بالاستفادة من النتائج التي تم التوصل اليها .

المصادر

- [1] L.E. Ckertov, "Physics of Thin Films", Plenar Press, New York,(1977).
- [2] K.Ng. Kwok. "Compleat Guide to semiconductor devices" McGraw Hill, Inc.1st edition, (1995).
- [3] F.M. Smits, "History of silicon solar cells", IEEE Trans-Electron Devices, Vol. 23,pp. 640-643, (1976).
- [4] M.A. Green, "Solar cells" Translated by Y.M. Hassan, University of Al-Mosul, (1989).
- [5] محمود سليم عودة، "الطاقة الشمسية" الاردن، (1979).
- [6] C. Maria "Solution-processed kesterite absorbers for thin film solar cells", University of Erlangen- Nurnberg , (2014).
- [7] H. Katagiri. " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells", Thin Solid Films, pp. Vol. 480–481,pp. 426-432, (2005).
- [8] R.A. Smith, "Semiconductors", Cambridge University press 2nd edition, (1987).
- [9] K.D. Leaver and B.N. Chapman "Thin Films", London Wykeham Publication (LTD), (1971).
- [10] J.M. Pawlikowski, "Preparation and characterization of close-spaced vapour transport thin films of ZnSe for heterojunction solar cells" ,Vol.127, pp.9-28, (1985).
- [11] S.M. Pawar, B.S. Pawar, A.V. Moholkar, D.S. Choi, Yun, J.H. Moon, S.S. Kolekar, J. H.Kim, "Single step electrosynthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films for solar cell application", Vol. 55, pp. 4057-4061, (2010).
- [12] M. Zhou, Y. Gong, J. Xu, G. Fang, Q. Xu, J. Dong, "Colloidal CZTS nanoparticles and films: Preparation and characterization", Vol. 574, pp. 272-277, (2013).
- [13] D. Tatjana "Chemical Spray Pyrolysis Deposition of Zinc Sulfide Thin Films and Zinc Oxide Nanostructured Layers", Tallinn University of Technology, (Estonia), (2007).

- [14] A. Ashour, "Physical Properties of Spray Pyrolysed CdS Thin Films" Turk. J. Physics, Vol. 27, pp. 551-558, (2003).
- [15] B. Sapoval ,C. Herman "Physics of Semiconductors", New York, (1995).
- [16] A. Jasim Al-Jabiry "Stndying the effect of molarity on the physical and sensing properties of Zinc Oxide thin films by Spray pyrolysis technique ", Applied Sciences University of Technology, (2007).
- [17] مصطفى عامر حسن "تأثير عمليتي الاشابة والتلدين في بعض الخصائص الفيزيائية لغشاء Cu_2S المحضر بطريقة التحلل الحراري "رسالة ماجستير، الجامعة التكنولوجية، قسم العلوم التطبيقية. (2006).
- [18] L. Maissel, R. Gland "Thin Film technology" McGraw-Hill, New York, (1970).
- [19] K.L. Chopra, S. Major, D.K. pandya "Transparent Conductors-A status Review", Thin solid films Vol .102, pp. 1-46, (1983).
- [20] صالح امين كركجي، وليد محمد صالح، طالب حسين الشريفي "خواص المواد الهندسية" ص ١٨-١٠٢، ٢٠١٠-١٠٥، (1990) .
- [21] L.H. Van Vlack ,"Elements of materials sciene cell" Zmded Addison-Wesdey continuos Int, (1964).
- [22] L.H. Van vlack,"Materials Science for engineer", Addison-Wesdey continuos Int, (1970).
- [23] د.عبد الرزاق اسماعيل "فيزياء المعادن"، (1983).
- [24] أ.نيوفيكوف، م. زاخارون، "المعاملة الحرارية للمعادن والسبائك"، ترجمة د. رافت القوص (1972)،
- [25] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu and D.B. Mitzi, "Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6 % Efficiency", Advanced Energy Materials, (2013).
- [26] D.B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov, K. Wang, S. Guha "The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell", Vol. 95, pp. 1421-1436, (2011).

- [27] H. Katagiri, K. Jimbo, W.S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, A. Takeuchi, "Development of CZTS-based thin film solar cells", Vol. 517, pp. 2455-2460, (2009).
- [28] J. Nelson, "The physics of solar cells", London: Imperial College Press, (2003).
- [29] J.L. Shay, J.H. Wernicke, "Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications", Pergamum Press: New York, (1975).
- [30] I. Lauermann, T. Kropp, D. Vottier, A. Ennaoui, W. Eberhardt, E.F. Aziz, "In Situ Analysis of the Zn(S,O) Buffer Layer Preparation for Chalcopyrite Solar Cells by Zn L-edge X-Ray Absorption Spectroscopy", Vol. 10, pp. 532-535, (2009).
- [31] S. Schorr, R. Mainz, H. Mönig, I. Lauermann, M. Bär, "The complex material properties of chalcopyrite and kesterite thin-film solar cell absorbers tackled by synchrotron-based analytics" ,Vol. 20, pp. 557-567, (2012).
- [32] S.R. Hall, J.T. Szymanski, J.M. Stewart. "Kesterite, $\text{Cu}_2(\text{Zn}, \text{Fe})\text{SnS}_4$ and stannite, $\text{Cu}_2(\text{Fe}, \text{Zn})\text{SnS}_4$, structurally similar but distinct minerals". The Canadian Mineralogist, Vol. 16, pp. 131–137, (1978).
- [33] J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya and G. Kresse. "Cu₂ZnSnS₄ as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study". Physical Review B, Vol. 79, pp. 115-126, (2009).
- [34] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S.H. Wei, "Crystal and electronic band structure of Cu₂ZnSnX₄ (X=S and Se) photovoltaic absorbers": First-principles insights. Applied Physics Letters, Vol. 94, (2009).
- [35] I.D. Oleksyuk, I.V. Dudchar, L.V. Piskach, "Phase equilibria in the Cu₂S-ZnS-SnS₂ system", Vol.386, pp.135-143, (2004).
- [36] J.J. Scragg, "Studies of Cu₂ZnSnS₄ films prepared by sulfurisation of electrodeposited precursors", University of Bath, (2010).
- [37] J.S. Seol, S.Y. Lee, J.C. Lee, H.D. Nam, K.H. Kim "Electrical and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films prepared by rf magnetron sputtering process" Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol.75, PP.155-162,(2003).

- [38] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. da Cunha, "Growth and Raman scattering characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films", *Thin Solid Films*, Vol. 517, pp. 2519–2523, (2009).
- [39] L.I. Bruc, M. Guc, M. Rusu, D.A. Sherban, A.V. Simashkevich, S. Shorr, V. Izquierdo-Roca, A. Pérez-Rodríguez, and E.K. Arushanov, "Kesterite thin films of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ obtained by spray pyrolysis" 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, PP. 2763-2766, (2009).
- [40] Y. B. K. Kumar, G.S. Babu, P.U. Bhaskar, V.S. Raja, "Preparation and characterization of spray-deposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 93, pp. 1230-1237, (2009).
- [41] H. Yoo, J. Kim "Comparative study of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ film growth" *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 95, pp. 239-244, (2011).
- [42] S.W. Shin, S.M. Pawar, C.Y. Park, J.H. Yun, J.H. Moon, J.H. Kim, J.Y. Lee, "Studies on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) absorber layer using different stacking orders in precursor thin films" , *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 95, pp.3202-3206, (2011).
- [43] L. Sun, J. He, H. Kong, F. Yue, P. Yang, J. Chu, "Structure, composition and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by Pulsed Laser Deposition method", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 95, PP.2907–2913,(2011).
- [44] T.K. Chaudhuri, D. Tiwari, "Earth-abundant non-toxic $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by direct liquid coating from metal-thiourea precursor solution", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 101, PP. 46–50, (2012).
- [45] J.C. Gonzalez, G.M. Ribeiro, E.R. Viana, P.A. Fernandes, P.M.P. Salome K. Gutierrez, A. Abelenda, F.M. Matinaga, J.P. Leitao, A.F. daCunha, "Hopping conduction and persistent photoconductivity in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films" *Journal of Physics D: Applied Physics.*, Vol. 46, pp.1-7, (2013).
- [46] C. Malerba, F. Biccari, C.L. Azanza Ricardo, M. Valentini, R. Chierchia, M. Müller, A. Santoni, E. Esposito, P. Mangiapane, P. Scardi, A. Mittiga, "CZTS stoichiometry effects on the band gap energy", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 582 , pp. 528–534, (2014).

- [47] H.S. Al-Jumaili, A.S. Mohammed, "Structural and Optical Properties of $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{SnS}_4$ Thin Film as an Absorber Material for Solar Cell", *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, Vol. 3 ,pp. 39-43, (2013).
- [48] M. Farinella, R. Inguanta, T. Spanò, P. Livreri, S. Piazza, C. Sunseria, "Electrochemical deposition of CZTS thin films on flexible substrate", *Energy Procedia*, Vol. 44, pp. 105- 110, (2014).
- [49] S.G. Lee, J.M. Kim, H.S. Woo, Y.C. Jo, A.I. Inamdar, S.M. Pawar, H.S. Kim, W. Jung, H.S. Im, "Structural, Morphological, Compositional, and Optical Properties of Single Step Electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) Thin Films for Solar Cell Application", *Current Applied Physics*, Vol. 14, pp. 254-258, (2014).
- [50] Y. Li, T. Yuan, L. Jiang, Z. Su, F. Liu, "Growth and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaic thin films by electrodeposition and sulfurization", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 610, pp. 331-336, (2014).
- [51] K. Patel, D.V. Shah, V. Kheraj, "Influence of Deposition Parameters and Annealing on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Grown by SILAR", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 622, pp. 942-947, (2015).
- [52] C.Y. Su, C.Y. Chiu & J.M. Ting, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorption layers with controlled phase purity", *Scientific Reports*, Vol. 5, pp.1-8, (2015).
- [53] S. Kermadi, S. Sali, F.A. Ameer, L. Zougar, M. Boumaour, A. Toumiat, N.N. Melnik, D.W. Hewak, A. Duta, "Effect of copper content and sulfurization process on optical, structural and electrical properties of ultrasonic spray pyrolysed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 169, pp. 96-104, (2016).
- [54] J.P. Teixeira, P.M. P. Salome, M. G. Sousa, P.A. Fernandes, S. Sadewasser, A.F. da Cunha1, and J.P. Leitao, "Optical and structural investigation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ based solar cells", *Phys. Status Solidi B*, Vol. 253, pp. 2129–2135, (2016).
- [55] R. Moreno, E.A. Ramirez, G.G. Guzman, "Study of optical and structural properties of CZTS thin films grown by co-evaporation and spray pyrolysis", *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 687, pp. 1-5, (2016).

- [56] M.Y. Yeh, P.H. Lei, S.H. Lin, C.D. Yang, "Copper-Zinc-Tin-Sulfur Thin Film Using Spin-Coating Technology", *Materials*, Vol. 9, pp. 526-538, (2016).
- [57] Q. Zhao, R. Hao, S. Liu, M. Yang, X. Liu, F. Chang, Y. Lu, S. Wang, "Fabrication and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sputtering a single target at different temperature", *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 523, pp. 62-66, (2017).
- [58] K. Diwate, K. Mohite, M. Shinde, S. Rondiya, A. Pawbake, A. Date, H. Pathan, S. Jadkar, "Synthesis and characterization of chemical spray pyrolysed CZTS thin films for solar cell applications", *Energy Procedia*, Vol. 110, pp.180 - 187, (2017).
- [59] B.G. Streetman "Solid State Electronic Devices", 2nd edition, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J. (1980).
- [60] د.متي ناصر مقادسي، "علم المواد"، جامعة بغداد، (1990).
- [61] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", John Wiley and Sons Inc., 8th edition, (2005).
- [62] د.بيلي، "مبادئ هندسة المعادن والمواد"، ترجمة د. حسين باقر، جامعة الموصل، (1987).
- [63] William D. Callister, Jr "Materials Science and Engineering, An Introduction", 6th edition, John Wiley & Sons, Inc. (2003).
- [64] ناهدة بخيت حسن، "الخواص التركيبية والكهربائية لأغشية سلينايد الكاديوم (CdSe) النقية والمطعمة بالانديوم"، رسالة ماجستير، جامعة بابل، (1998).
- [65] A. Madan, M. P. Show, "The Physics and Application of Amorphous Semiconductor", Academic Press, Inc., (1986).
- [66] B. L. Mattes, "Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices", Academic Press, (1980).
- [67] د.صبيح سعيد الراوي، د. شاكر جابر شاكر، د. يوسف مولود حسن "فيزياء الحالة الصلبة" جامعة الموصل، (1990).
- [68] د. مؤيد جبرائيل يوسف، "فيزياء الحالة الصلبة"، الجزء الاول، جامعة بغداد، (1987).
- [69] S.O. Kasap, "Principles of Electronic Materials and Devices", 2nd edition, Mc Graw Hill, (2002).

- [70] T.L. Floyd, "Electronic Devices, Conventional Current version", 7th edition, Perason Prentice Hall, (2005).
- [71] عامر عباس ابراهيم، هناء متي الدوري، "الكترونييات اشباه الموصلات"، الجامعة المستنصرية (1990).
- [72] S. H. Simon, "Lecture notes for solid state physics", Hilary term,(2012).
- [73] J.H. Burness, J.G. Dillard and L.T. Taylor, "J. American Chemical Society", Vo1.97, pp.6080-6088, (1975).
- [74] K.L. Hordee, A.J. Bard, "J. Electro. Chem. Soc." Vo1. 124, pp. 215-223, (1979).
- [75] C. Malerba,"Cu₂ZnSnS₄ thin films and solar cells", University of Trento, (2014).
- [76] J.S. Blakmore, "Solid State Physic", Cambridge Press, 2nd edition, (1986).
- [77] أ.د. نعيمة عبد القادر أحمد و أ.د. محمد أمين سليمان، " علم البلورات والأشعة لسينية"، الطبعة الأولى، مطبعة دار الفكر العربي، مدينة نصر القاهرة،(2005) .
- [78] K. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Material", John wiley and Sons, (1974).
- [79] محمد أمين سليمان، أحمد فؤاد باشا، شريف أحمد خيرى، "فيزياء الجوامد"، مطبعة الفكرى، (2000).
- [80] R. Guinebertiere, "X-Ray diffraction by polycrystalline materials" Herme's science/ laroisier entitled, France, (2002 and 2006), And ISTEItld, Greatbritain and the United states, (2007).
- [81] M. Caglar, S. Ilcan, Y. Caglar, "Influnce of substrate temperature on structural and electrical properties of ZnO films", Trakya Univ. J. Sci, Vol. 7, pp. 153-158, (2006).
- [82] B. Joseph, P.K. Manoj, V.K. Vaidyan,"Study on Preparation and characterization of Indium doped Zinc film by chemical spray deposition", Bull Mater. Sci, Vol. 28, pp. 487-491, (2005).
- [83] A. David, B. Brain, Schwartz, MC. Steele, "Physical properties of Amorphouse materials", Plenum press, New York, (1985).

- [84] Y.T. Prabhu, K.V. rao, V.S. Sai kumar and B.S. kuniari," X-Ray analysis of Fe doped ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot", International Journal of Engineering and advanced technology (IJEAT), Vol. 2, pp. 268-274, (2013).
- [85] B. Joseph, P.K. Manoj ,V.K. Vaidyan, "Studies on preparation and characterization of indium doped zinc oxide films by chemical spray deposition" Bulletin of Material Science, Vol. 28, pp. 487-493, (2005).
- [86] K.L. Chopra, "Thin film phenomena", Mc Graw–Hill, USA,(1969).
- [87] C. Droz, E. Vallat-Sauvain, J. Bailat, L. Feitknecht, J. Meier, X. Niquille and A. Shah, 3rd WCPEC, Osaka, Japan, 5O-A3-01, (2003).
- [88] S. Wartewig, "IR and Raman Spectroscopy: Fundamental Processing", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany(2003).
- [89] E.I. Schropp, M. zeman, "Amorphous and microcrystalline silicon solar cells: Modelling materials and device technology", Kluwer Academic Publisher Group, USA., (1998).
- [90] L. M. Creery Richard, "Raman Spectroscopy for Chemical Analysis", John Wiley & Sons, Inc., Canada, (2000).
- [91] K.M. Lang, "Conducting Atomic Force Microscopy for Nano scale tunnel barrier Characterization", Review of Scientific Instruments, Vol.75, pp. 2726-2731, (2004).
- [92] I. Giouroudi, J. Kosel, and C. Scheffer. "Recent Developments and Patents on Thin Film Technology." Recent Patents on Materials Science Vol. 1, pp. 200-208, (2008).
- [93] A.S. Filonov, I.V. Kaminsky,"Scanning probe microscopy image processing software user's manual femtosecond", Moscow, Advanced technologies center Journal of engineering science and technology, Vol. 2, pp. 202, (2009).
- [94] سلوان كمال جميل، بتول در عم بلاده "مبادئ الالكترو بصريات"، جامعة بغداد، (1991).
- [95] M.E. Elangovan, K. Ramesh, K. Ramamurthi, "Studies on the structural and electrical properties of spray deposited SnO₂:Sb thin films as a function of substrate temperature", Vol. 130, pp. 523-523, (2004).

- [96] علي فؤاد الامين، "الخواص البصرية PbS و CdS ومزيجهما"، رسالة ماجستير، جامعة بغداد، (1996).
- [97] جعفر صادق محمد علي، "دراسة الخصائص التركيبية والبصرية لاغشية كبريتيد الكاديوم النانوية غير المشوبة والمشوبة بالالومنيوم"، رسالة ماجستير، كلية التربية، الجامعة المستنصرية، (2012).
- [98] N.F. Mott .E.A. Davis, "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", 2nd edition, Clarendon Press. Oxford, (2014).
- [99] B.S. Mitchell, "An introduction to Materials Engineering and Science for chemical materials engineers", John wily & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2004).
- [100] W.D. Callister "Fundamentals of Materials Science and Engineering", John Wiley & Sons, Inc, (2001).
- [101] J.I. Pankove, "Optical Processes Semiconductors", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, (1971).
- [102] S. Kose, F. Atay, V. Bilgin and I. Akyuz, "Some Physical Properties of Copper Oxide Films", Materials Chemistry and Physics, Vol. 111, pp. 351-358, (2008).
- [103] B. Ray, "II-VI Compounds", 1st edition, Great Britain, Neill and Co. ltd of Edinburgh, Vol. 2, (1969).
- [104] د. يحيى نوري الجمال، "فيزياء الحالة الصلبة"، مطبعة جامعة الموصل، (1990).
- [105] C.F. K. Lingshirn, "Semiconductor Optics", 4th edition, Springer Verlag, Hridelberg, New York, (2001).
- [106] رياض كمال الحكيم، عادل خضير حسين، "أسس الهندسة الالكترونية"، مطبعة وزارة التعليم العالي، بغداد (1980).
- [107] K.L. Chopra and I. Kaur, "Thin Films Device and Applications", Plenum press, New York, (1983) .
- [108] J.A. N.A. Engelbrecht , O.J. Lombard. "Infrared Phys.", Vo1.26, pp. 75, (1986).
- [109] J.D. Kraus, "Electromagnetic",3rdEd., McGraw-Hill,(1984).

- [110] أيناى سللمان المزبان، " دراسة الخواص البصرية والكهربائية لأغشية اوكسيد الكروم Cr_2O_3 اوكسيد الكوبلت Co_3O_4 الرقيقة ومزيجهما"، رسالة ماجستير، جامعة بغداد، (1997).
- [111] عمار كاظم فرج، "دراسة الخواص البصرية الكهربائية لأغشية كبريتيد الكاديوم (CdS) الرقيقة والمشوبة بالهالوجينات"، رسالة ماجستير، جامعة بغداد، (١٩٩٥).
- [112] D.A. Neamen, "Semiconductor Physics and Devices", University of New Mexico, (1992).
- [113] L.L. Kazmerski, "Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Device", Academic Press, (1980).
- [114] G.I. Yepifanov, Yu. A. Moma, "Introduction to Solid State Electronics", English Translation , Mir, (1984).
- [115] G. Busch, H. Schade, "Lectures on solid state physics", Pergaman press, London, (1976).
- [116] B.D. Cullity, S.R. Stock, "Elements of X-Ray Diffraction" 3rd edition, USA, (2014).
- [117] 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).

Abstract

Copper zinc tin sulfide (CZTS) thin films have been grown on glass substrates at 400°C with different molar concentrations (The increase in copper concentration is equal to deficiency of the element of Zinc and tin) and thickness of about (400±10 nm) by using a chemical spray pyrolysis technique. The structural, morphological, optical and electrical properties of the prepared films have been studied using XRD, AFM, Raman spectroscopy, UV-Visible spectroscopy and Hall effect.

The XRD results showed that all films are polycrystalline in nature with tetragonal structure and preferred orientation along (112) plane. The crystallite size was calculated using Scherrer's formula and it is found that the CZTS thin films have maximum crystallite size of (22.44nm) for the film (CZTS₆). Williamson-Hall analysis was carried out for all samples and the crystallite size along with microstrains were estimated. AFM results showed homogenous and smooth thin films.

Thin films growth was enhanced by raman spectrum analysis, the results showed that main peak of (CZTS) confirmed (350-335 cm⁻¹) associated with secondary peak.

The absorbance and transmittance spectra have been recorded in the wavelength range of (350- 900 nm) in order to study the optical properties, The optical energy gap for allowed direct electronic transition was calculated using (Tauc equation) and it was in the range of (1.5-2.52eV) also has a large absorption coefficient($\alpha >10^4$ cm⁻¹) it is suitable for solar cell applications. The Urbach energy values range between (387- 983meV). The optical constants including (absorption coefficient, real and imaginary parts of dielectric constant and optical conductivity) are also calculated as a function of photon energy.

Abstract

Refractive index and extinction coefficient are estimated as a function of wavelength.

Hall effect measurements showed the highest conductivity value equal ($3.1(\Omega.\text{cm}^{-1})$) for (CZTS₆) corresponding to maximum mobility and highest concentration of charge carriers.



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



Improvement of the physical properties of (CZTS) thin films to be used as an absorber layer in solar cells applications

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

SABREEN ABDUL KAREEM HAMEED

(B.Sc. in Physics 2008)

Supervised By

Prof. NABEEL ALI BAKR, (Ph.D.)

2018 A. D

1439 A. H