



جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ديالى

كلية العلوم

الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية $\text{Cu}_2(\text{Fe,Ni})\text{SnS}_4$
الرقيقة المرسبة بطريقة التحلل الحراري للرش الكيميائي

رسالة مقدمة إلى

مجلس كلية العلوم/جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء

من قبل

محمد علي عبد

(بكالوريوس علوم فيزياء 2014)

بإشراف

أ. د. نبيل علي بكر

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

((وَمِنْ آيَاتِهِ خَلْقُ السَّمَاوَاتِ وَالْأَرْضِ

وَاخْتِلَافُ أَسْمَائِكُمْ وَالْوَالِدَاتُ الَّتِي فِي

ذَلِكَ لآيَاتٍ لِلْعَالَمِينَ))

صدق الله العظيم

الروم 22

إقرار المشرف

أقر بأن اعداد الرسالة المعنونة (الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية $Cu_2(Fe,Ni)SnS_4$ الرقيقة المرسبة بطريقة التحلل الحراري للرش الكيميائي) تم تحت إشرافي في قسم الفيزياء / كلية العلوم – جامعة ديالى / وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء.

التوقيع

أسم المشرف: د. نبيل علي بكر

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة ديالى / كلية العلوم / قسم الفيزياء

التاريخ: / / 2019 م

توصية رئيس القسم

بناء على التوصيات المتوافرة، أشرح هذه الرسالة للمناقشة.

التوقيع:

الاسم: د. زياد طارق خضير

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة ديالى / كلية العلوم / قسم الفيزياء

التاريخ: / / 2019 م

إقرار المقوم اللغوي

أقر بتقويم رسالة الماجستير المعنونة (الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية $\text{Cu}_2(\text{Fe,Ni})\text{SnS}_4$ الرقيقة المرسبة بطريقة التحلل الحراري للرش الكيميائي) للطالب (محمد علي عبد) لغويا من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء.

التوقيع

الاسم : د. منى رفعت عبد الكريم

المرتبة العلمية: مدرس مساعد

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

التاريخ: / / 2019 م

إقرار المقوم العلمي

أقر بتقويم رسالة الماجستير المعنونة (الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية $\text{Cu}_2(\text{Fe,Ni})\text{SnS}_4$ الرقيقة المرسبة بطريقة التحلل الحراري للرش الكيميائي) للطالب (محمد علي عبد) علمياً من قبلي وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء.

التوقيع

الاسم : د. عصام محمد ابراهيم

المرتبة العلمية: استاذ

العنوان: جامعة بغداد / كلية العلوم / قسم الفيزياء

التاريخ: / / 2019 م

اقرار لجنة المناقشة

نحن اعضاء لجنة المناقشة ادناه نشهد أننا اطلعنا على رسالة الماجستير الموسومة (الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية $Cu_2(Fe, Ni)SnS_4$ الرقيقة المرسبة بطريقة التحلل الحراري للرش الكيميائي) من قبل الطالب (محمد علي عبد) وقد ناقشنا الطالب في محتوياتها وكل ما له علاقة بها فوجدناها جديرة بالقبول لنيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء ولأجله وقعنا.

رئيس اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. صباح انور سلمان

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة ديالى/ كلية العلوم/ قسم الفيزياء

التاريخ: / / 2020 م

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. صباح ابراهيم عباس

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: جامعة الكرخ للعلوم/ كلية العلوم/ قسم الفيزياء

التاريخ: / / 2020 م

عضو اللجنة

التوقيع:

الاسم: د. مؤيد محمد محمود

المرتبة العلمية: أستاذ مساعد

العنوان: كلية بلاد الرافدين الجامعة/ قسم تقنيات البصريات

التاريخ: / / 2020 م

عضو اللجنة (المشرف)

التوقيع:

الاسم: د. نبيل علي بكر

المرتبة العلمية: أستاذ

العنوان: جامعة ديالى/ كلية العلوم/ قسم الفيزياء

التاريخ: / / 2020 م

مصادقة عمادة كلية العلوم/ جامعة ديالى

التوقيع:

الاسم: د. تحسين حسين مبارك

المرتبة العلمية: أستاذ

التاريخ: / / 2020 م

الاهداء

إلى والدي ووالدتي

اللذان سقياني من كأس الحب والحنان، وأطعماني العزيمة والصبر والأمل، والبساني
الشموخ والتواضع.

إلى إخوتي الأعزاء.

إلى من أشعلتم لنا أصابعكم لتيروا لنا الطريق "أساتذتي الأجلاء".

إلى من رأى في خير وتمنى لي الافضل.

إلى كل من سعى بتقديم ادنى جهد من اجل التعاون في نشر العلم.

إلى رفقاء الدرب وزملاء الرحال.

((لكم جميعا أهدى ثمرة جهدي))

شكر وتقدير

الشكر لله من قبل ومن بعد، الذي يسر لي اكمال هذه الدراسة وانعم علي بإتمامها في هذه الصورة. ويسرني كذلك ان اتقدم بفائق شكري وامتناني الى الاستاذ الدكتور نبيل علي بكر لاقتراحه موضوع البحث، وبذل جهود قيمة معي في اتمام هذه الدراسة واخراجها في افضل ما يكون، واسال الله له دوام الصحة والعافية. واقدم شكري وتقديري الى عمادة كلية العلوم/ جامعة ديالى ورئاسة قسم الفيزياء لأتاحتهم الفرصة لي لإكمال مسيرتي العلمية.

كما واقدم شكري الى كل من كان عوناً لي في مجتحي هذا ذاكراً منهم الدكتور عمار عايش و الزملاء مروان مزهر وهبة جعفر و الاخوات مريم ستار وصابرين عبد الكريم وميس اديب والى كافة طلبة الدراسات العليا . ولا يسعني ان اقدم شكري الى اصحاب المواقف النبيلة الدكتور زياد طارق خضير والست هند وليد والى كل من اساتذة القسم الذين أجادوا علي بالنصيحة والسؤال.

واشكر اسرتي التي بذلت من اجلي الكثير لها مني وافر الحب واسمى آيات الشكر . والشكر الموصول الى كل من ساهم من الاصدقاء والزملاء، والى كل من لم يسعني ذكرهم في اخراج هذه الدراسة الى النور.

الخلاصة

في هذا البحث، تم ترسيب أغشية $(\text{Cu}_2(\text{Fe,Ni})\text{SnS}_4)$ الرقيقة على قواعد من الزجاج العادي (Soda lime glass) باستخدام تقنية التحلل الحراري للرش الكيميائي، وبدرجات حرارة ترسيب مختلفة ($250, 300, 350, 400, 450^\circ\text{C}$) وبدون أي عملية تليدين. تم خلال البحث هذا دراسة تأثير درجة حرارة القاعدة على خصائص الأغشية المحضرة. لُجِ تمت دراسة الخصائص التركيبية للأغشية بواسطة تقنية حيود الأشعة السينية (XRD)، مطياف رامان (Raman Spectroscopy)، و المجهر الإلكتروني الماسح والباعث للمجال (FE-SEM)، والخصائص البصرية بواسطة مطياف الأشعة المرئية فوق البنفسجية (UV-Visible spectrophotometer)، بينما وصفت الخصائص الكهربائية بواسطة تأثير هول (Hall effect).

أظهرت نتائج (XRD) التركيب البلوري الرباعي (Tetragonal) ذو الطور الاستتائيت (Stannite) لأغشية (CFTS) $(\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4)$ مع اتجاه سائد ومفضل لنمو ذو المستوي (112)، بينما أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية لأغشية (CNTS) $(\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4)$ تركيب بلوري مكعب (Cubic) مع اتجاه سائد ومفضل لنمو ذو المستوي (111). أظهرت نتائج التحليل الطيفي لرامان لأغشية (CFTS) المحضرة قمة بارزة عند الموقع (318 cm^{-1})، بينما أظهرت أغشية (CNTS) قمة بارزة عند الموقع (336 cm^{-1}) مما يدل على تكون المركبات الرباعية. بينت نتائج التركيب المورفولوجي ومن خلال صور (FE-SEM) لسطوح الأغشية أشكال وتراكيب مختلفة و حجوم حبيبية مختلفة تتراوح بين 294-40 nm و (59-244 nm) لأغشية (CFTS) و (CNTS) على التوالي. و أظهرت القياسات الكهربائية من خلال تأثير هول موصلية من نوع (P-type). أوضحت الفحوصات البصرية لطيف الأشعة فوق البنفسجية المرئية فجوة طاقة بصرية ($1.77-1.92\text{ eV}$) و ($1.57-1.82\text{ eV}$) للغماء (CFTS) و (CNTS) على التوالي، وتعد هذه القيم من الفجوات المناسبة لتطبيقات الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة، كما تم التوصل إلى درجة حرارة الترسيب المفضلة لأغشية (CFTS, CNTS) المحضرة هي ($400, 350^\circ\text{C}$) على التوالي.

قائمة المحتويات		
الصفحة	المحتوى	الفقرة
I	قائمة المحتويات	
V	قائمة الأشكال	
VIII	قائمة الجداول	
IX	قائمة الرموز	
XI	قائمة المختصرات	
20 -1	المقدمة والدراسات السابقة	الفصل الاول
1	المقدمة	1-1
1	مفهوم الأغشية الرقيقة	2-1
2	تطبيقات الأغشية الرقيقة	3-1
2	طرائق تحضير الاغشية الرقيقة	4-1
4	طريقة الترسيب بالتحلل الحراري للرش الكيميائي	1-4-1
5	الآلية تكوين الاغشية الرقيقة	5-1
7	تأثير حجم القطرة	6-1
9	التركيب البلوري والخصائص العامة لأغشية الكالكوجينات	7-1
9	الخصائص التركيبية لغشاء (CFTS)	1-7-1
11	الخصائص التركيبية لغشاء (CNTS)	2-7-1
13	الدراسات السابقة	8-1
20	الهدف من الدراسة	9-1
48 -21	الجزء النظري	الفصل الثاني
21	المقدمة	1-2
21	أشباه الموصلات	2-2

22	التركيب البلوري لأشباه الموصلات	3-2
22	أشباه الموصلات البلورية	1-3-2
22	أشباه الموصلات احادية التبلور	1-1-3-2
23	أشباه الموصلات متعددة التبلور	2-1-3-2
23	أشباه الموصلات العشوائية	2-3-2
24	مركبات أشباه الموصلات	4-2
24	مركبات الكالكوجينات ($I_2-II-IV-VI_4$)	1-4-2
26	نظرية حزم الطاقة في المواد الصلبة	5-2
27	العيوب البلورية	6-2
29	الخصائص التركيبية	7-2
29	حيود الأشعة السينية	1-7-2
31	قانون براك	2-7-2
32	المعلمات التركيبية	3-7-2
32	ثوابت الشبكة	1-3-7-2
33	حجم البلوريات	2-3-7-2
33	عامل التشكيل	3-3-7-2
34	كثافة الانخلاعات وعدد البلوريات	4-3-7-2
34	مطياف رامان	4-7-2
36	الخصائص البصرية	8-2
36	تفاعل الضوء مع شبة الموصل	1-8-2
37	حافة الامتصاص الأساسية	2-8-2
38	منطقة الامتصاص العالي	1-2-8-2
38	منطقة الامتصاص الاسي	2-2-8-2
39	منطقة الامتصاص الواطئ	3-2-8-2

40	النفاذية	3-8-2
40	الأمصاصية	4-8-2
40	الإنعكاسية	5-8-2
41	الانتقالات الإلكترونية	6-8-2
41	الانتقالات المباشرة	1-6-8-2
42	الانتقالات الغير مباشرة	2-6-8-2
43	الثوابت البصرية	7-8-2
43	معامل الامتصاص	1-7-8-2
44	معامل الانكسار	2-7-8-2
45	معامل الخمود	3-7-8-2
45	ثابت العزل البصري	4-7-8-2
46	الخواص الكهربائية	9-2
47	تأثير هول	1-9-2
65 -49	الجزء العملي	الفصل الثالث
49	المقدمة	1-3
50	منظومة التحلل الكيميائي الحراري	2-3
54	تحضير الأغشية الرقيقة	3-3
57	العوامل المؤثرة في تحضير الأغشية الرقيقة	4-3
59	ترسيب الاغشية الرقيقة	5-3
59	قياس سمك الأغشية الرقيقة	6-3
60	القياسات التركيبية	7-3
60	قياس حيود الأشعة السينية	1-7-3
60	قياسات مطياف رامان	2-7-3
61	قياسات المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال	3-7-3

63	القياسات البصرية	8-3
64	القياسات الكهربائية	9-3
99-66	النتائج والمناقشات	الفصل الرابع
66	المقدمة	1-4
66	القياسات التركيبية	2-4
67	قياسات حيود الأشعة السينية	1-2-4
72	ثوابت الشبكة وحجم وحدة الخلية	1-1-2-4
74	عامل التشكيل	2-1-2-4
75	حجم البلورات	3-1-2-4
76	كثافة الانخلاعات وعدد البلورات لوحدة المساحة	4-1-2-4
77	نتائج مطياف رامان	2-2-4
81	قياسات المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال	3-2-4
86	نتائج القياسات البصرية	3-4
86	الامتصاصية	1-3-4
87	النفذية	2-3-4
88	معامل الامتصاص	3-3-4
89	فجوة الطاقة	4-3-4
92	معامل الانكسار	5-3-4
93	معامل الخمود	6-3-4
94	ثابت العزل البصري	7-3-4
96	نتائج القياسات الكهربائية	4-4
98	الاستنتاجات	5-4
99	المشاريع المستقبلية	6-4
110-100	المصادر	

قائمة الأشكال		
الرقم	عنوان الشكل	الصفحة
1-1	مخطط لبعض تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة	3
2-1	مخطط تقنية التحلل الحراري للرش الكيميائي	4
3-1	المراحل الأساسية لتكوين الأغشية الرقيقة	7
4-1	تأثير حجم القطرة	8
5-1	النماذج التركيبية الكسترايت (Kesterite) الاستنايت (Stannite)	12
6-1	التركيب البلوري المكعب (Cubic)	12
1-2	مخطط حزم الطاقة في المواد	22
2-2	تركيب المواد الصلبة حسب ترتيب ذراتها	24
3-2	اشتقاق المركبات الثلاثية والرابعة من مشبك الزنك	26
4-2	تكون حزم الطاقة في المواد البلورية	27
5-2	أنواع العيوب البلورية	29
6-2	التشخيص بالأشعة السينية	30
7-2	أنماط حيود الأشعة السينية (XRD)	30
8-2	المستويات البلورية وقانون براك	32
9-2	مخطط انتقالات الطاقة في مطياف رامان	36
10-2	مناطق الامتصاص	39
11-2	أنواع الانتقالات الالكترونية	43
12-2	ظاهرة تأثير هول	48
1-3	مخطط لخطوات الجزء العملي	49
2-3	مخطط توضيحي لمنظومة التحلل الحراري للرش الكيميائي واجزائها	50

52	مخطط جهاز الترنيزد	3-3
53	مقياس تدفق الهواء	4-3
61	مخطط يوضح أجزاء مطياف رامان	5-3
63	مخطط جهاز المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال	6-3
64	مخطط أجزاء جهاز المطياف الضوئي	7-3
65	a. مواقع ترسيب الاقطاب على العينات b. قاعدة النماذج	8-3
70	انماط حيود الاشعة السينية لأغشية (CFTS)	1-4
71	انماط حيود الاشعة السينية لأغشية (CNTS)	2-4
76	حجم البلوريات لأغشية (a- CFTS, b-CNTS)	3-4
79	مخطط طيف رامان لأغشية (CFTS1, 2)	4-4
80	مخطط طيف رامان لأغشية (CFTS3, 4, 5)	5-4
80	مخطط طيف رامان لأغشية (CNTS1, 2)	6-4
81	مخطط طيف رامان لأغشية (CNTS3, 4, 5)	7-4
83	صور (FESEM) لأغشية (CFTS1, 2, 3)	8-4
84	صور (FESEM) لأغشية (CFTS4, 5)	9-4
84	صور (FESEM) للغشاء (CNTS1)	10-4
85	صور (FESEM) لأغشية (CNTS2, 3, 4, 5)	11-4
87	طيف الامتصاصية لأغشية (a-CFTS), (b-CNTS)	12-4
88	طيف النفاذية لأغشية (a-CFTS), (b-CNTS)	13-4
89	معامل الامتصاص لأغشية (a-CFTS), (b-CNTS)	14-4
90	رسومات تاوز (Tauc's plots) لأغشية (CFTS1, 2, 3, 4)	15-4
91	رسم تاوز (Tauc's plot) للغشاء (CFTS5)	16-4

91	رسومات تاووز (Tauc's plots) لأغشية (CNTS1, 2, 3, 4)	17-4
92	رسم تاووز (Tauc's plot) للغشاء (CNTS5)	18-4
93	معامل الانكسار لأغشية (a-CFTS), (b-CNTS)	19-4
94	معامل الخمود لأغشية (a-CFTS), (b-CNTS)	20-4
95	الجزء الحقيقي لثابت العزل البصري لأغشية (a- CFTS), (b-CNTS)	21-4
95	الجزء التخيلي لثابت العزل البصري لـ (a- CFTS), (b-CNTS)	22-4
97	العلاقة بين درجة حرارة القاعدة وتوصيلية هول لأغشية المحضرة (a- CFTS), (b-CNTS)	23-4
98	العلاقة بين حاملات الشحنة وتحركيتها مع درجة حرارة الترسيب لأغشية (a- CFTS), (b- CNTS).	24-4

قائمة الجداول		
الصفحة	عنوان الجدول	الرقم
56	أوزان المواد المكونة للأغشية CFTS	1-3
56	أوزان المواد المكونة للغشاء CNTS	2-3
66	رموز الاغشية المحضرة في هذه الدراسة	1-4
68	زوايا الحيود والمسافة البينية ومعاملات ميلر لأغشية (CFTS)	2-4
69	زوايا الحيود وقيم المسافة البينية ومعاملات ميلر لأغشية (CNTS)	3-4
72	ثوابت الشبكة وحجم وحدة الخلية لأغشية (CFTS)	4-4
73	قيم ثوابت الشبكة وحجم وحدة الخلية القياسية لأغشية (CFTS)	5-4
73	قيم ثوابت الشبكة وحجم وحدة الخلية القياسية لأغشية (CNTS)	6-4
74	ثابت الشبكة وحجم وحدة الخلية لأغشية (CNTS)	7-4
75	المعاملات التركيبية لأغشية (CFTS) عند الاتجاه السائد (112)	8-4
75	المعاملات التركيبية لأغشية (CNTS) عند الاتجاه السائد (111)	9-4
78	نتائج مطياف رامان لأغشية (CFTS)	10-4
79	نتائج مطياف رامان لأغشية (CNTS)	11-4
90	قيم فجوة الطاقة لأغشية (CFTS)	12-4
90	قيم فجوة الطاقة لأغشية (CNTS)	13-4
97	نتائج قياسات تأثير هول لأغشية (CFTS, CNTS)	14-4

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

---	الأنعكاسية	R
---	عدد صحيح يمثل مرتبة الحيود	n
---	معاملات ميلر	hkl
---	معامل الانكسار الحقيقي	n_0
---	ثابت يعتمد على طبيعة المادة	B_0
cm^{-1}	متجه الموجة	k
eV	طاقة الفونون	E_{ph}
---	معامل الإنكسار المعقد	N
---	الجزء الحقيقي لثابت العزل	ϵ_1
---	الجزء التخيلي لثابت العزل	ϵ_2
---	ثابت العزل المعقد	ϵ
V	فولتية هول	V_H
W/m^2	شدة المجال المغناطيسي	B_Z
g/cm^3	كثافة مادة الغشاء	ρ
nm	السماك	t
Cm^2	المساحة	A
Mol/L	التركيز المولاري	M
cm/v.s	تحركية هول	μ_H
Cm^3/C	معامل هول	R_H
cm^{-3}	تركيز حاملات الشحنة	n_H
g/mol	الوزن الجزيئي	M_{wt}

قائمة المختصرات

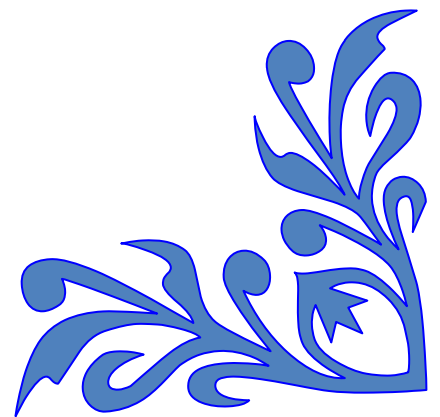
Chemical Spray pyrolysis	CSP
Copper Iron Tin Sulfide	CFTS
Copper Nickel Tin Sulfide	CNTS
Soda Lime Glass	SLG
P-N Junction	PN
Full Width at Half Maximum	FWHM
Field Emission Scanning Electron Microscopy	FESEM
International Center for Diffraction Data	ICDD
X-Ray Diffraction	XRD
Ultra Violet	UV
Valence Band	V _B
Conduction Band	C _B



الفصل الأول

المقدمة والدراسات

السابقة



1-1 المقدمة

Introduction

لئن المواد شبه الموصلة تحظى بأهتمام كبير من قبل الباحثين وذلك لما تتصف به هذه المواد من خصائص فيزيائية استثنائية من نوعها وان التقدم العلمي حقق قفزة واسعة في مدى التقنيات العلمية عندما بدأ بدراسة تلك المواد وتطبيقاتها العلمية الواسعة. في مطلع القرن التاسع عشر، بدأ اهتمام الباحثين بدراسة هذه المواد لتوفرها بصورة واسعة في الطبيعة [1]، إذ تتضمن عددا كبيرا و واسعا من المواد المختلفة في الصفات الفيزيائية والكيميائية منها عناصر واخرى مركبات، وبالنظر لما تتسم به هذه المواد من حيث تأثير توصيليتها بالحرارة والضوء والمجال المغناطيسي، فقد جعل منها مواد ذات اهمية واسعة في التطبيقات الالكترونية [1، 2]. لئن دراسة الصفات والخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد المحضرة بتقنية الاغشية الرقيقة اثارت اهتمام الباحثين منذ النصف الثاني من القرن السابع عشر، إذ تم تنفيذ العديد من الدراسات النظرية في مجال الاغشية الرقيقة، ثم تلتها دراسة الجانب العملي في مطلع القرن التاسع عشر عندما بدأ استخدام أشباه الموصلات في التطبيق العملي، وفي اوائل مطلع القرن العشرين تم البدء ببحث الصفات الكهربائية لظاهرة التوصيل الفائق (Superconductivity)، وكذلك ظاهرة انبعاث الالكترونات من الاغشية الرقيقة، وبهذا فقد احرزت هذه البحوث قفزة سريعة في هذا المجال [3، 4].

2-1 مفهوم الاغشية الرقيقة

The concept of thin films

إن فيزياء الاغشية الرقيقة هي واحدة من الفروع المهمة في فيزياء الحالة الصلبة التي أسهمت في تطوير وتنمية دراسة أشباه الموصلات، وقدمت فكرة واضحة وجلية عن الكثير من خصائصها الفيزيائية. ان مصطلح الغشاء الرقيق (Thin film) يستخدم لوصف طبقة او عدة طبقات من ذرات مادة ما لا يتعدى سمكها الميكرون الواحد [5]. وبسبب قلة سمك هذه الاغشية وسهولة تشققها فأنها ترسب على مواد اخرى تستعمل كقواعد ترسيب ونوع القاعدة يعتمد على طبيعة الدراسة والاستخدام، مثل الزجاج، السليكون، الكوارتز والألومنيوم [6].

3-1 تطبيقات الاغشية الرقيقة

Applications of Thin films

ان المدى الواسع من التطبيقات المختلفة للأغشية الرقيقة في مجالات البحوث و العلوم والتكنولوجيا جذب الانتباه اليها وجعل منها ذات اهمية كبيرة [7]. فقد اسهمت الاغشية الرقيقة في التطور الحالي في مجال الحاسبات الالكترونية الرقمية (Digital Computers) نظراً لخفة وزنها وصغر حجمها، وتم استخدامها في دوائر الفتح والغلق وفي صناعة الترانزستورات (Transistors) وفي الدوائر المتكاملة (Integrated Circuits) وفي أجهزة الذاكرة المغناطيسية والكواشف (Detectors) والمضخمات (Amplifiers) والخلايا الشمسية (Solar Cells) وفي أجهزة الاستشعار (Sensors)، واستخدمت في المجالات البصرية من خلال صناعة المرايا بواسطة تبخير المعادن، وفي عملية التصوير الفوتوغرافي واجهزة الاستنساخ وصناعة المرشحات البصرية (Optical Filters) وغيرها من التطبيقات [8].

4-1 طرائق تحضير الاغشية الرقيقة

Thin films preparation methods

لبن الاستخدامات الواسعة للأغشية الرقيقة قد دفعت الباحثين إلى اكتشاف طرائق عديدة ومختلفة لتصنيعها، ونتيجة للتوسع العلمي الحاصل فقد توسعت وتطورت طرائق التصنيع وأصبحت على درجة عالية جداً من الدقة في معرفة وإيجاد سمك وتجانس الغشاء الرقيق إذ أصبحت لكل واحدة من هذه الطرائق مميزاتها وخصوصياتها لتؤدي الغاية التي استخدمت من أجلها، وأن استخدام إحدى هذه الطرق دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها المادة المستخدمة في تصنيع الغشاء، وكلفة التصنيع، ومجال الاستخدام، إذ تكون بعض هذه الطرائق مناسبة لإنتاج مواد معينة وغير مناسبة للمواد الأخرى، كما أن منها يكون سهل الاستخدام وقسم آخر يكون معقداً [9]. الشكل (1-1) يوضح مخططاً لبعض تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة [10].

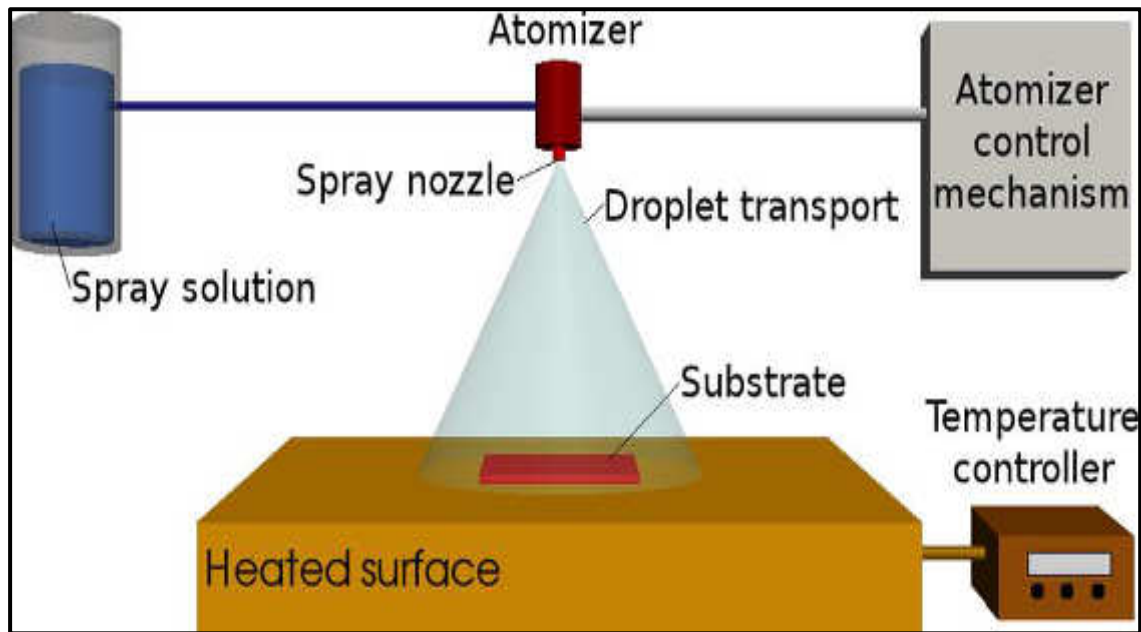


الشكل (1-1) مخطط لبعض تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة [10].

1-4-1 طريقة الترسيب بالتحلل الحراري للرش الكيميائي

Chemical Spray Pyrolysis Deposition Method

يعتبر التحلل الحراري للرش الكيميائي من أكثر الطرائق الكيميائية سهولة في تصنيع الأغشية الرقيقة وتتم هذه الطريقة بترسيب محلول المادة المطلوب تحضير الغشاء منها على قواعد ساخنة من الكوارتز أو الزجاج وبدرجة حرارة محددة تعتمد على نوع المادة المستعملة، و خلال التفاعل الكيميائي الحراري بين ذرات المادة والقاعدة الساخنة يتشكل الغشاء الرقيق [9]. يبين الشكل (2-1) مخطط تقنية التحلل الحراري للرش الكيميائي [11].



شكل (2-1) مخطط تقنية التحلل الحراري للرش الكيميائي [11].

ومن مميزات طريقة التحلل الحراري للرش الكيميائي [9] :-

- تعتبر من التقنيات الاقتصادية لقلّة كلفة الأجهزة المستخدمة في تحضير الأغشية.
- تستعمل في ترسيب الأغشية على مساحات واسعة أكثر مما في الطرق الأخرى.

• يمكن من خلال هذه الطريقة تحضير الأغشية من مزج مادتين أو أكثر لها درجات انصهار مختلفة.

• تعد من الطرائق الملائمة لإنتاج أغشية الكبريتيد والسيلينيدات من مخلوط محلول الملح المعدني ومركب يحمل الكبريت أو السيلينيوم.

• تتميز الأغشية المحضرة بقوة التصاقها مع القاعدة عند توفر الظروف الملائمة لها.

• تعد طريقة جيدة لتحضير أغشية أكاسيد المعادن من محلول أملاحها المعدنية مثل أكسيد النحاس والحديد وغيرها.

أما أهم عيوب هذه الطريقة فهي :-

• هذه الطريقة تتطلب وقتاً وجهداً كبيرين للحصول على أغشية جيدة ومتجانسة.

• تستعمل المحاليل الكيميائية فقط فيها، إذ لا يمكن ترسيب مسحوق المادة على الفور.

5-1 آلية تكوين الأغشية الرقيقة

Mechanism of Thin Films Formation

تتسم البنية التركيبية للأغشية الرقيقة بدرجة عالية من التعقيد والصعوبة مقارنة مع المواد الكبيرة (Bulk) سواء كانت أحادية التبلور أو متعددة التبلور وذلك لأن الحجم الحبيبية لها تكون صغيرة جداً، ولذلك سوف تمتلك مناطق عدم انتظام وكثافة عيوب أعلى بكثير من المواد الأخرى. يوجد العديد من العوامل التي تحدد البنية البلورية للأغشية الرقيقة والانتظام في الغشاء، فضلاً عن ذلك فإن التحلل الحراري للرش الكيميائي يضيف عوامل أخرى لها أثر في البنية التركيبية وبداية نمو الغشاء للأغشية المحضرة منها كثافة توزيع القطرات على وحدة المساحة وحجم القطرة وقطر فتحة

جهاز الترنذيد. وعلى ذلك فان تأثير هذه العوامل يكون مباشراً في تجانس الغشاء وبنيته التركيبية التي لها الاثر على الخصائص الكهربائية والبصرية [9].

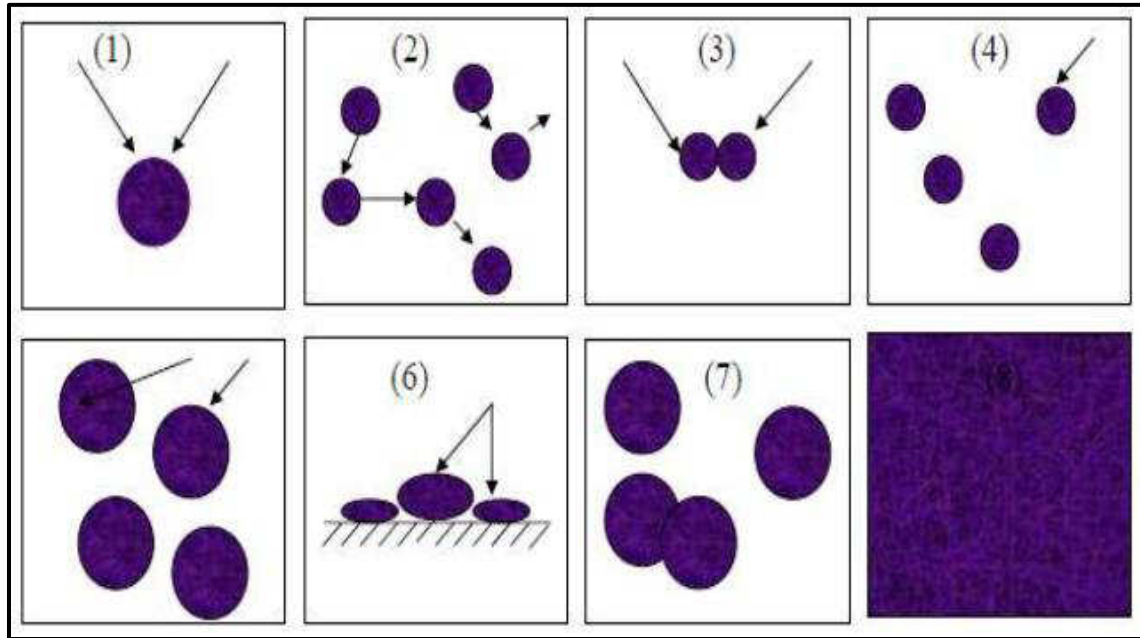
تتلخص الخطوات الأساسية لعملية انماء الاغشية الرقيقة بالاتي:-

- إنتاج الجزيئات أو الذرات أو الأيونات لمحلول مادة الغشاء المتحللة.
- أنتقالها الى القواعد المهيأة خلال وسط ناقل كالهواء.
- ترسيبها على القواعد المهيأة لتحضير الغشاء كما في هذا البحث.

لن نمو الاغشية الرقيقة يمر بمراحل رئيسية تبدأ بالمرحلة الاولى وهي مرحلة التنوية أي تكوين النويات التي تعتبر القاعدة الأساسية التي يبنى عليها الغشاء الرقيق والتي تتكون عند مغادرة الذرات أو الجزيئات أو الايونات من مصدرها الى القاعدة وتتصف هذه النويات الملتصقة بالقاعدة بحجمها الصغير وبعد هذه العملية تبدأ مرحلة نمو النويات اذ تنمو النويات بالأبعاد الثلاثة ويكون النمو بمحاذاة القاعدة اي النمو يكون افقياً أكثر مما هو عمودياً بسبب وجود الانتشار السطحي للذرات اذ تعتبر هذه السمة المميزة لنمو الاغشية الرقيقة [9، 12].

تتصل النويات الواحدة بالأخرى بعد نموها وتشكل جزراً، وهنالك عوامل عدة لها تأثير على تكوين الجزر وهي (درجة حرارة القاعدة المرسب عليها وتوفر مواقع التنوية على سطح القاعدة ومعدل الترسيب على سطحها)، ثم بعد ذلك تبدأ مرحلة تكون الحدود الحبيبية الثابتة بسبب الالتحام الذي يحصل بين الجزر مع بعضها لتكون بلورة احادية التبلور اذا كانت الاتجاهات البلورية للجزر الملتحمة مع بعضها باتجاه واحد. ان الجزر المتلاحمة تستمر بالالتحام مع بعضها وتبدأ بتغيير شكلها فتستطيل وتمتد متصلة مع بعضها البعض فتكون مناطق ضيقة بالقرب من منطقة الالتصاق مع بعضها البعض، هذه المناطق تتصف بانها طويلة و غير منتظمة تدعى بالقنوات، ان الاستمرار بعملية الترسيب يؤدي الى نشوء نوى وجزر في داخل هذه القنوات وتندمج سريعاً عند ملاستها جدران القنوات مكونة ما يعرف بالجسور تاركة خلفها تجويف في داخل

الغشاء، وفي النهاية تختفي هذه القنوات مكونة الغشاء المستمر من خلال الاستمرار بتكوين الجزر الثانوية التي تلامس حافات الفجوات وتندمج مع الغشاء الرئيس [13].
ويبين الشكل (3-1) المراحل الاساسية لتكوين الاغشية الرقيقة [14].



الشكل (3-1) المراحل الاساسية لتكوين الاغشية الرقيقة [14].

The Drop Size Effect

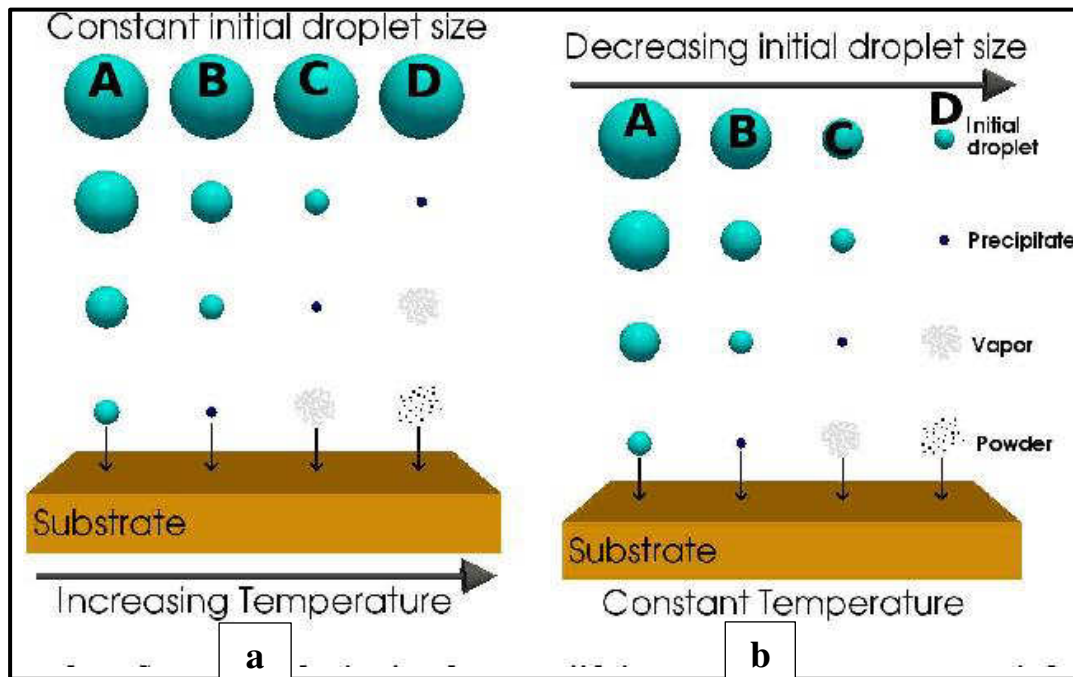
6-1 تأثير حجم القطرة

بعد ان تغادر القطرة جهاز الرش فإنها تنتقل خلال الوسط المحيط بها بسرعة ابتدائية يحددها جهاز الرش، وتنتقل القطرات على شكل رذاذ بهدف الوصول الى اكبر عدد ممكن من القطرات تصل السطح، وتوجد اربع مسارات محتملة يمكن ان تسلكها القطرات عند تحركها باتجاه القاعدة (A, B, C, D) كما مبين في الشكل (4-1) [11].

وهذه المسارات الاربعة هي [15]:

- الحالة (A): تمثل درجة الحرارة المنخفضة (حجم القطرة الابتدائي كبير)، فالحرارة الممتصة من الوسط المحيط تكون غير كافية لتبخّر المذيب الموجود داخل القطرة كلياً، وبمجرد اصطدام قطرة السائل بالقاعدة يتبخّر السائل تاركاً مادة جافة (صلبة) على شكل حلقة فوق سطح القاعدة.

- الحالة (B): تمثل درجة الحرارة بين المنخفضة الى المتوسطة (حجم القطرة بين الكبير الى المتوسط)، هنا يتبخر المذيب ويصل راسب جاف من املاح المواد الاولية غير المتبلورة الى سطح القاعدة حيث يحدث تفاعل انحلال حراري للمذيب في هذه الحالة.
- الحالة (C): تمثل درجة الحرارة بين المتوسطة الى العالية (حجم القطرة بين المتوسط الى الصغير)، وتعد هذه الحالة الامثل لتكون غشاء رقيق، اذ تخضع الرواسب المتبخرة لتفاعل كيميائي في طور البخار عند اقرب نقطة الى سطح القاعدة.
- الحالة (D): تمثل درجة الحرارة المرتفعة (حجم القطرة صغير)، في هذه الحالة تخضع الرواسب المتبخرة لتفاعل كيميائي في طور البخار بعيدا عن سطح القاعدة ويتكون راسبا اشبه بالمسحوق يعكر الغشاء ويقلل من نفاذية المادة لان التفاعل الكيميائي يكون اسرع في هذه الحالة مما في الحالات السابقة.



شكل (4-1) تأثير حجم القطرة [11].

a: ثبوت حجم القطرة. b: ثبوت درجة الحرارة.

7-1 التركيب البلوري والخصائص العامة لأغشية الكالكوجينات

Crystalline Structure and General Properties of Chalcogenides Thin Films

الكالكوجينات (Chalcogenides) هي مركبات كيميائية تتكون من انيون (anion) واحد على الأقل وعنصر آخر موجب، ويشار أحيانا إلى أن مركبات الكالكوجينات هي عناصر من عائلة الاوكسجين التي تشمل الكبريتات، والسيلينيدات، والتيلورايدات، والعنصر المشع البولونيوم. في كثير من الاحيان، يتم التعامل مع الأوكسجين بشكل منفصل عن غيره من المواد المسببة للتأكسد، وأحيانا يتم استبعاده من مصطلح "Chalcogens" تماما بسبب سلوكه الكيميائي المختلف تماما عن الكبريت والسيلينيوم والتيلوريوم والبولونيوم [16]. في السنوات الأخيرة، اظهرت الاغشية الرقيقة التي تنتمي الى الكالكوجينات ($I_2-II-IV-VI_4$) وتعتمد على المركبات الرباعية ($X=Fe$, (Cu_2XSnS_4) Co, Ni, Zn) مكانا مهما في الخلايا الشمسية وذلك لخصائصها الامتصاصية العالية جدا وكفاءتها العالية في تحويل الطاقة من الناحية النظرية [17]. في هذه الدراسة سنفصل تركيب وخصائص الاغشية الرقيقة (CFTS)، (CNTS) من خلال تصنيعها بالرش الكيميائي الحراري.

1-7-1 الخصائص التركيبية لغشاء (CFTS)

Structural Properties of (CFTS) Film

لبن (CFTS) هو شبه موصل من النوع (P-type) يتكون من العناصر الوفيرة وغير السامة نسبيا وغير المكلفة، وذو معامل امتصاص ضوئي ($\geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$) وفجوة طاقة مناسبة (1.28 – 1.50 eV) [18]. وهو معدن رمادي داكن ذو بريق معدني، الترتيب الذري لخلية الوحدة له هو $4Cu, 2Fe, 2Sn, 8S$ [19]. وبعد التركيب البلوري الاكثر شيوعا للكالكوجينات التي أساسها النحاس مثل Cu_2ZnSnS_4 , Cu_2FeSnS_4 هو الكسترايت (Kesterite) والاستنايت (Stannite). كما في الشكل (5-1) الذي يبين النماذج التركيبية المكبرة لطوري الكسترايت والاستنايت [20]، ان تركيب الكسترايت يتكون من ذرة

واحدة Cu وتُشغل الموقع $2a(0,0,0)$ مع Zn والنحاس Cu المتبقي يشغل الموقع $2d(0,1/4,3/4)$ و $2c(0,1/2,1/4)$ على التوالي. في حين ان تركيب الاستنايت لـ Fe تقع في $(2a)$ و Cu في $4d(0,1/2,1/4)$. ان الكاتيون Sn^{+4} لا يشارك في هذه العملية ويبقى في الموقع $2b(0,0,1/2)$ [19].

وبناء على ذلك درس (Quintero et al.) خصائص التركيب البلوري للمركب $(I_2-Fe-IV-VI_4)$ وأظهرت الدراسة أن مركبات $(I_2-Fe-IV-VI_4)$ موجود في اربعة انواع تركيبية هي رباعي السطوح (Tetrahedral) مثل الاستنايت (stannite) الذي اساسه مشبك الزنك (zinc-blende)، والمعيني القائم (orthorhombic) او الورتزايت الاستنايت (wurtz-stannite) المشتق من الورتزايت (wurtzite)، المعيني القائم (orthorhombic) مع مجموعة فراغية محتملة $(Imm2)$ ونوع تركيب غير معروف يعتمد على التماثل الرباعي الأضلاع (Tetragonal) المنحرف قليلا، والتماثل المعيني القائم (orthorhombic) او التماثل احادي الميل (monoclinic). وظهرت نتائج حيود الاشعة السينية ان Cu_2FeSnS_4 لها تركيب الاستنايت رباعي الأضلاع $(I\bar{4}2m)$. الصور الاستنايتي رباعي الأضلاع يبقى مستقر في مدى $(450-500^\circ C)$. وهذا الطور اشتق من الكالكوبرايت (Chalcopyrite) باستبدال نصف ذرات الحديد Fe مع ذرات Sn مع تغير التماثل من $(I\bar{4}2d)$ الى $(I\bar{4}2m)$ [21].

توصل (Evstigneeva et al.) الى التركيب البلوري المكعب والمعدل لـ Cu_2FeSnS_4 . ولاحظوا ظهور مركب CFTS في الطور المكعب مع مجموعة فراغية $(I\bar{4}3m)$. كذلك اكدت دراسة الاشعة السينية وجود الطور البدائي الاستنايتي مع وحدة خلية مكعبة صغيرة [22].

لاحظ (Infante et al.) التركيب البلوري الاستنايت لمركب $Cu_2FeSnSe_4$ بمسافة رابطة $2.416, 2.446$ and 2.560 A.U. بين Cu-Se, Fe-Se and Sn-Se على التوالي، في مركب CFTSe [23]. بينما لاحظ (Hall et al.) المسافة الرابطة $2.333, 2.330$ and

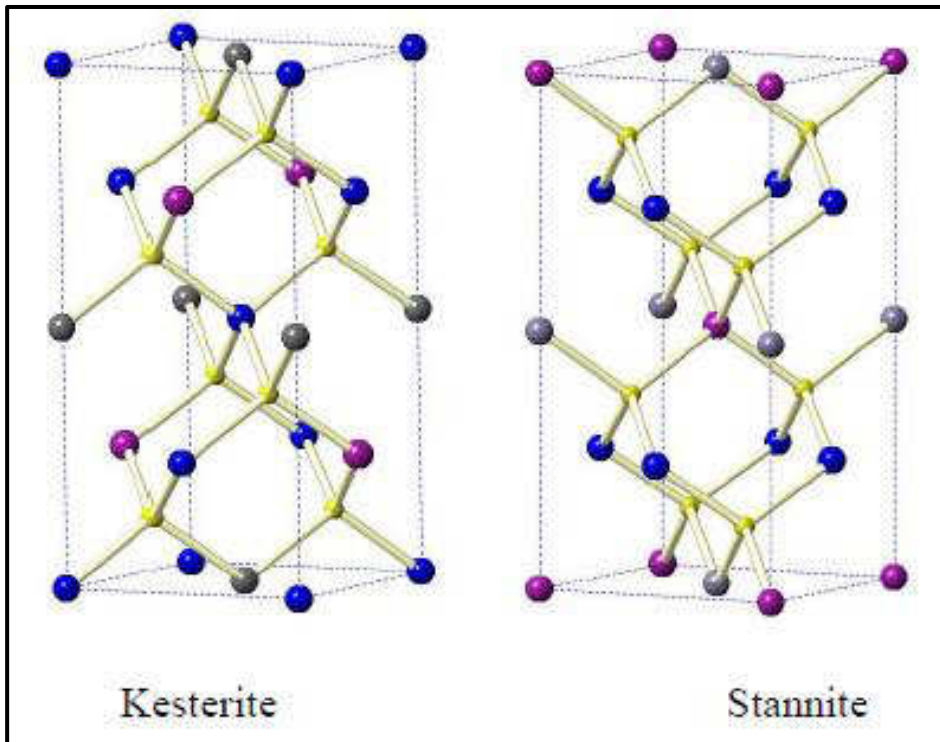
2.336 A.U. بين Fe-S, Sn-S and Cu-S على التوالي في التركيب البلوري الاستتاييت لمركب Cu_2FeSnS_4 [24].

2-7-1 الخصائص التركيبية لغشاء (CNTS)

Structural Properties of (CNTS) Film

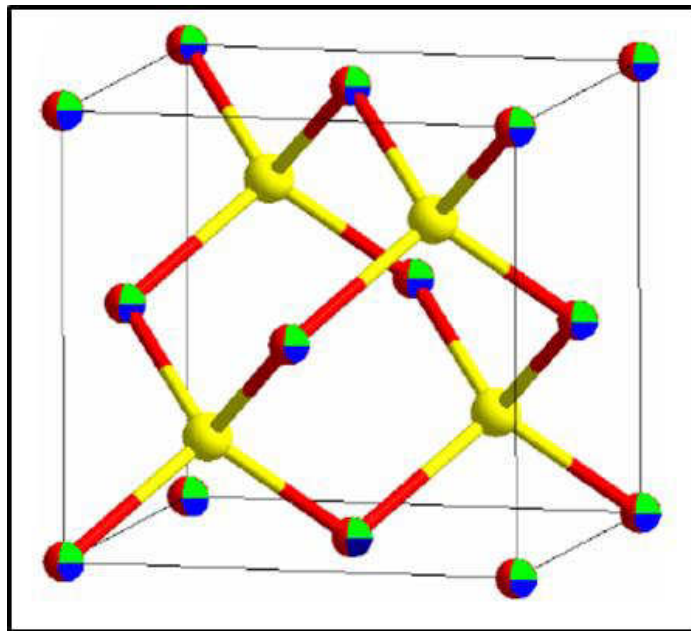
يعد (CNTS) (Cu_2NiSnS_4) من أشباه الموصلات الرباعية والمماثلة لكبريتيد الزنك النحاسي (CZTS) غير السامة والوفيرة على الأرض، ويعتبر من المواد الماصة للضوء التي تستخدم بشكل مناسب في تصنيع الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة، فضلاً عن امتلاكه لفجوة طاقة مباشرة تقدر بـ (1.5 eV) ومعامل امتصاص بصري عالي ($\geq 10^4$ cm^{-1}) [25].

لن أول من صنع المركب (CNTS) هما الباحثين (Schfifer and Nitsche) على شكل كتلة (Bulk) ذات تركيب مكعب (Cubic) من عناصر مساحيق المواد الأولية المكونة للمادة [26]. أعلن (Rondiya et al.) ولأول مرة عن خلايا شمسية تعتمد في تركيبها على (CNTS) ذات جهد الدائرة المفتوحة (V_{OC}) وكثافة تيار الدائرة القصيرة وعامل الملى وكفاءة تحويل الطاقة بنسبة 0.52 mA/cm², 423 mV, 0.43 and 0.09% على التوالي. إن أغشية CNTS المكعبة أعدت بطريقة الطلاء البرمي لتقنية (spin-coating) للجسيمات النانوية الكروية (12.4 ± 2.3 nm) التي أعدت بطريقة الحقن الساخن (hot-injection) وكانت فجوة الطاقة (1.57 eV) [27]. بين الشكل (1-6) التركيب البلوري المكعب. يلاحظ أن Cu^+ , M^{2+} , Sn^{4+} في Cu_2MSnS_4 ($M= Fe^{2+}, Ni^{2+}$) تشغل نفس الموقع ($1/2, 1/4, 1/4$) على التوالي [28].



الشكل (5-1) النماذج التركيبية الكسترايت (Kesterite) الاستنايت (Stannite) [20].

(Cu-blue, Zn/Fe-purple, Sn-gray, S-yellow).



شكل (6-1) التركيب البلوري المكعب (Cubic) [28].

(Cu-red, M-blue, Sn-green, S-yellow).

8-1 الدراسات السابقة

Literature Review

1. حضر الباحثون (Jiang et al.) سنة (2013) جسيمات الكالكوجين الرباعية (CFTS) التي تعتبر مرشح محتمل للطبقة الماصة للخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة، باستخدام تقنية (Solvothermal) المناسبة لهذا وبنجاح. أكدت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) والمجهر الإلكتروني النافذ (TEM) ان جسيمات (CFTS) تمتلك تركيب رباعي (Tetragonal) ذو تبلور ونقاوة عالية. أظهر المجهر الإلكتروني النافذ (SEM) وطيف الأشعة السينية المفرق (EDS) ان متوسط حجم جسيمات (CFTS) تساوي (200 nm) وذات تركيب مقارب للعناصر الأولية المتفاعلة في (CFTS). وطيف الامتصاصية للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis) أظهر حزم امتصاص واسعة ضمن المدى المرئي بأكمله، مع فجوة طاقة (1.28 eV) وهي واعدة للتطبيقات الكهروضوئية [29].

2. درس الباحثون (Prabhakar et al.) سنة (2014) تحضير الغشاء (CFTS) الرقيق من المحلول المائي للمواد الأولية غير السامة والوفيرة في الأرض والمتبوعة بالمعالجات الكبريتية (Sulfurization) عن طريق التحلل الحراري للرش الكيميائي. تمت المعالجات الكبريتية (Sulfurization) بثلاث درجات حرارة (400,500,600 °C) لدراسة تأثير درجة الحرارة للمعالجات الكبريتية (Sulfurization) على خصائص الغشاء. تم تأكيد تشكل اطوار (CFTS) عن طريق كل من تقنية مطياف رامان وحيود الأشعة السينية. وأظهر فجوة الطاقة البصرية طاقة مناسبة (1.46-1.56 eV)، بينما تؤكد قياسات هول لهذه الأغشية توصيلية من نوع (p) مع كثافة حاملات شحنة جيدة وتحركية مناسبة لتصنيع الخلايا الشمسية [30].

3. تمكن الباحثون (Kamble et al.) سنة (2014) من تحضير جسيمات نانوية من (CNTS) رباعية النوى بواسطة تقنية الحقن الساخن (Hot injection) لأول مرة. تم تأكيد تكون الجسيمات النانوية (CNTS) المشكلة من تركيب الورتزايت (Wurtzite) بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD)، والتحليل الطيفي للطاقة المفرقة (EDS). وتم تأكيد امتصاص الضوء في المنطقة المرئية بواسطة التحلل الطيفي للأشعة فوق

- البنفسجية المرئية (UV-Vis)، ووجدت الفجوة البصرية المحسوبة من طيف الامتصاصية تساوي (1.38 eV). وهذا يشير إلى احتمالية استعمال CNTS كعنصر حيوي في الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة المنخفضة التكلفة [31].
4. درس الباحثون (Guan et al.) سنة (2014) تطوير طريقة كيميائية بسيطة لتصنيع أغشية (CFTS) الرقيقة. تم تحضير المواد الأولية (Cu,Sn)S/FeS باستعمال طريق (SILAR). وبعد التلدين أظهر الغشاء حبيبات كبيرة الحجم ومضغوطة نسبياً. وان فجوة الطاقة البصرية تبلغ (1.22 eV)، ومعامل امتصاص يبلغ ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$)، وهذه الخصائص البصرية لهذا الغشاء مناسبة لتطبيقات الخلايا الشمسية [32].
5. حضر الباحثون (Mokurala et al.) سنة (2014) جسيمات نانوية لكل من الكالكوجينات (CZTS) و (CFTS) عن طريق تقنية التحلل الحراري لكل من خلاص المعادن والنترات والثايوريا وكلوريد القصدير كمواد أولية، وزمن تحضير قصير (1h) في درجة حرارة منخفضة (400°C). تم تأكيد الطور الاحادي بواسطة حيود الاشعة السينية ومطياف رامان. أظهرت مورفولوجيا السطح لـ (CZTS) و (CFTS) جسيمات نانوية صغيرة ومتناهية في الصغر ذات حجم (10-20 nm) و (8-15 nm) على التوالي. بينما أظهرت القياسات البصرية فجوة طاقة بحدود (1.48 eV) لأغشية (CZTS) و (1.40 eV) لأغشية (CFTS)، وأظهرت امكانيه استخدام جيدة لأغشية (CFTS) في التطبيقات الكهرو بصرية [33].
6. درس الباحثون (Cao et al.) سنة (2015) تصنيع كرات نانوية من (CFTS) عن طريق تقنية (Facile Solvothermal) باستخدام الاثلين غالوين (EG) كوسط تفاعل و (PVP) كاتحاد ايونات السطح لتكوين مركب معقد. تم وصف الخصائص التركيبية والمورفولوجيا والمركب الكيميائي والخصائص البصرية باستخدام (XRD) ومطياف رامان (Raman Spectroscopy) والمجهر الالكتروني الماسح (SEM) و (EDS) و (UV-Vis)، على التوالي. وكان متوسط احجام الكرات النانوية العائدة الى (CFTS) بين (0.4-0.6 μm) وتم قياس (XRD, SEM, EDS) بالاعتماد على الزمن لدراسة تطور تركيب الكرات النانوية لـ (CFTS). وتم أيضاً حساب فجوة

الطاقة (1.33 eV) من طيف امتصاص الأشعة فوق البنفسجية. كل هذا يشير الى تطبيقات الخلايا الشمسية المحتملة [17].

7. توصل الباحثون (Sarkar et al.) سنة (2015) الى تقنية جديدة لتزكيب الجسيمات النانوية للمركب (CNTS) تعرف باسم (Hydrothermal). اذ وصف التركيب باستعمال تقنية حيود الأشعة السينية فضلاً عن التحليل الطيفي لرامان والمجهر الإلكتروني النافذ (TEM) الذي أكد على الطور والتبلور، و فحص (EDS) والمجهر الإلكتروني الباعث للمجال (FESEM). والقياس الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis) الذي يشير الى فجوة طاقة (1.56 eV)، و اظهر (CNTS) استجابة مثالية لتطبيقات الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة. تم اجراء دراسة الخواص الكهروحرارية للغشاء ذاته للمرة الاولى. حيث بلغ معامل القدرة الكهربائي الحراري (P) ($603 \times 10^{-6} \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$) في (440 K)، وقيم طاقة التنشيط تساوي (160 meV)، وكانت ذا توصيلية من نوع (p) [34].

8. حضر الباحثون (Yang et al.) سنة (2016) الغشاء الرقيق (CNTS) الرباعي المتعدد بترسيبه بنجاح على قواعد من زجاج (ITO) باستخدام تقنية الترسيب الكهربائي احادي الخطوة (One-Step Electro-deposition). تمثل اغشية (CNTS) ذات النسب المتكافئة والمتوازنة طور الاستنايت (Stannite) النقي بعد تلدينها في درجة حرارة (550 °C) في جو من ($\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$). هذه الاغشية الاستنايت (Stannite) اظهرت مغناطيسية فائقة عند (5K) و اظهرت خواص شبة مغناطيسية عند (300K)، وكانت فجوة الطاقة (1.61 eV) مما يعني امكانية استخدامها في صناعة الخلايا الشمسية واطنة الكافة [35].

9. حضر الباحثون (Ghosh et al.) سنة (2016) باستعمال تقنية الطلاء البرمي (Spin coating) اغشية الكالكوجينات النحاسية الرباعية المتعددة ($\text{Cu}_2\text{-II-Sn-S}_4$ (II=Fe, Co, Ni) على قواعد من زجاج (ITO). وكانت مورفولوجيا السطح ذات مسامية منتظمة مع متوسط سمك (1.5 μm). تم تأكيد تشكل الطور الاحادي لأغشية (CFTS, CCTS, CNTS) الرقيقة من خلال قياسات مطياف رامان. والتي بينت قمم رئيسية

لموضع اهتزاز الفوتون حول ذرات الكبريت ($331.58, 325, 330.63 \text{ cm}^{-1}$) لكل من (CFTS, CCTS, CNTS) على التوالي، والتي تتمثل بالموقع (A_1). نظراً لوجود الترتيب الإلكتروني (d^6, d^7, d^8) داخل ايونات ($\text{Fe}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Ni}^{+2}$) على التوالي. جميع الأغشية أظهرت فجوة طاقة ($1.87, 1.57, 1.74 \text{ eV}$) على التوالي، مع خصائص كهروبصرية معززة ونشاط تحفيز كهربائي. وبهذا يمكن ان تعد هذه الأغشية الرقيقة كخلية كهروكيميائية بصرية تستخدم في تطبيقات الخلايا الشمسية [36].

10. درس الباحث (Adelifard) سنة (2016) ترسيب اغشية (CFTS) على قواعد زجاجية بدرجات حرارة مختلفة ($250-370^\circ\text{C}$) وباستخدام تقنية التحلل الحراري للرش الكيميائي (Chemical Spray Pyrolysis) ودون اي عملية معالجة كبريتية (Post-Sulfurization) في جو غير مفرغ. تمت دراسة تأثير درجة حرارة القاعدة على الخصائص التركيبية والمورفولوجيا والكهربائية والضوئية للأغشية (CFTS). ووجد ان هذه الخصائص تعتمد بشدة على درجة حرارة القاعدة. وأظهرت نتائج (XRD) انها تحتوي على بنية بلورية استتائيتية (Stannite) نقية، ولوحظ تحسن التبلور بالاتجاه (112) مع زيادة درجة حرارة القاعدة. وتظهر هذه الأغشية المتكونة بالرش طبوغرافية ناعمة ومنتظمة وكثيفة. وكانت فجوة الطاقة من ($1.42-1.55 \text{ eV}$) وهي مناسبة للتطبيقات الخلايا الشمسية ذات الفجوة المثالية ومعامل امتصاص عالي (10^5 cm^{-1}). تزداد الموصلية وتحركية الفجوات بزيادة درجة حرارة القاعدة، وأظهرت القياسات الكهربائية ان هذه الأغشية من نوع (P) [37].

11. حضر الباحثون (Dridi et al.) سنة (2017) أغشية (CNTS) على قواعد من الزجاج باستخدام تقنية الرش (Spray Sandwich)، ودرس تأثير زمن الرش (20, 40, 60 min) على الخواص التركيبية للغشاء. تم الحصول على هذه الأغشية في درجة حرارة (300°C) في زمن رش (60 min). وأظهرت هذه الأغشية معامل امتصاص عالي ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$)، وفجوة طاقة بصرية (1.23 eV)، كذلك أظهرت

القياسات الكهربائية توصيلية من نوع (P) مع مقاومة عالية تبلغ ($10^5 \Omega$). مما يؤكد الاستخدام المحتمل في تطبيقات الخلايا الشمسية [38]

12. حضر الباحثون (Liu et al.) سنة (2017) أغشية (Cu_2MSnS_4 (M= Co^{+2} , Ni^{+2}) الرقيقة بتراكيب نانوية ذات استخدم في تطبيقات الكواشف البصرية. يمكن اعتبار (CCTS, CNTS) كمركبات ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) من خلال استبدال ايون (Zn^{+2}) بأيون (Co^{+2}) او ايون (Ni^{+2}) باستخدام تقنية الاستبدال الايوني عن طريق عملية فصل التفاعل المؤكسد لايونات (Ni^{+2} , Co^{+2}) مع بخار السيلينيوم بدرجة حرارة عالية. أظهر نتائج تقنية الحيود للأشعة السينية لأغشية (CNTS) قمم بارزه عند المستويات (311), (220), (111) والتي تظهر التركيب المكعب (Cubic) لهذه الأغشية، وظهرت نتائج القياسات البصرية قيم فجوة طاقة (1.40, 1.35 eV) للأغشية (CNTS, CCTS) على التوالي [39]

13. حضر الباحثون (Miao et al.) سنة (2017) أغشية (CFTS) رباعية المركب، كمرشح محتمل لطبقة الامتصاص في الخلايا الشمسية ذات الاغشية الرقيقة، حضرت بنجاح لأول مرة عن طريق تقنية الترسيب الكهروكيميائي مع معالجات كبريتية (Post-Sulfurization) عند درجة حرارة ($500, 550^\circ\text{C}$). أظهرت نتائج (XRD) ونتائج مطياف رامان بنية استثنائية (Stannite) وتحسن في درجة بلورة العينات مع زيادة درجة المعالجات الكبريتية (Sulfurization). وظهرت العينات بعد المعالجات الكبريتية عند درجة حرارة ($500, 550^\circ\text{C}$) قيم فجوة طاقة مباشرة (1.35, 1.40 eV) بواسطة طيف الامتصاص لمطياف (UV-Vis) على التوالي، مما يدل على ان أغشية (CFTS) واعدة لتطبيقات الخلايا الشمسية [40].

14. درس الباحثان (Chatterjee and J. Pal) سنة (2017) تشكيل أغشية (CFTS) الرقيقة من نوع (n) عن طريق تقنية (SILAR) بالاقتران مع موصلات من نوع (P) لتكوين خلايا شمسية ذات خصائص من نوع (pn-junction). وتم تحقيق كفاءة تحويل الطاقة بنسبة (2.9 %) مع إمكانيات واعدة لوصلة ($\text{CFTS|Bi}_2\text{S}_3$) التي تم تشكيلها عن طريق ترسيب الغشاء بدرجة حرارة الغرفة [41].

15. درس الباحثون (Wang et al.) سنة (2017) الغشاء (CFTS) الرقيق رباي الكالكوجينات الذي يصنع كطبقة ماصة محتملة لتطبيقات الخلايا الشمسية ذات الإغشية الرقيقة، باستخدام تقنية (Blade-coating) متبوعة بالمعالجة الكبريتية (Sulfurization). تم خلالها دراسة تأثير عناصر (Rb) على خصائص الخلايا الشمسية القائمة على اساس (CFTS). وتم دمج العنصر القلوية (Rb) في الاغشية الرقيقة (CFTS) لغرض تحسين تركيب ومورفولوجيا السطح. وتم استخدام تقنية حيود الاشعة السينية ومطياف رامان والمجهر الالكتروني الباعث للمجال لوصف الطور النقي، ووصف مورفولوجيا وتركيب الغشاء (CFTS). واطهر الفحص انتشار أيونات (Rb) بصورة منتظمة على السطح بعد (Sulfurization)، وان دمج أيونات (Rb) يمكن ان يؤدي الى تحسين مورفولوجيا السطح وحجم الحبيبات. وكانت سطوح جميع الاغشية ناعمة ومتراصة. وان سمك هذه الاغشية المصنعة كان حوالي (1µm) [42].

16. درس الباحثون (El Fidha et al.) سنة (2018) ترسيب الغشاء الرقيق (CFTS) باستخدام تقنية (Chemical Spray Pyrolysis) على قواعد زجاجية وعند درجة حرارة قاعدة (370 °C) لمدة (1h) مع معالجة كبريتية (Post-Sulfurization) عند (450 °C) لمدة (30 min). اظهرت نتائج حيود الاشعة السينية التركيب الرباعي (Tetragonal) للغشاء (CFTS) الرقيق مع قمة رئيسه مقابلة للمستوي (211). واكد طيف رامان نتائج (XRD) بظهور قمتين رئيسيتين في الموقع (289, 318 cm⁻¹). ولاحظ ظهور طوبوغرافية كثيفة ومتجانسة وخشنة لسطح الغشاء وبسمك تقريبي (0.8 µm). واطهر هذا الغشاء معامل امتصاص (≥ 10⁵ cm⁻¹)، وتبلغ فجوة الطاقة (1.55 eV). مما يؤكد استخدامه كطبقة ماصة للخلية الشمسية [43].

17. تمكن الباحثون (Chao Dong et al.) سنة (2018) من تحضير أغشية (CFTS) الرقيقة ذات الجسيمات شديدة الكثافة والمترسبة على قواعد من زجاج (FTO) باستخدام تقنية الطلاء البرمي (Spin-coating). يتكون الغشاء بتحضير محلول المواد الأولية من (CFTS) يليه تليدين حراري لفترات قصيرة في درجات حرارة

منخفضة. اذ اظهرت اغشية (CFTS) فجوة طاقة بصرية (1.53 eV) ومعامل امتصاص عالي (10^4 cm^{-1}) ضمن مدى طول موجي من (300-1100 nm). وتعد اغشية (CFTS) من الاغشية المناسبة لتطبيقات الخلايا الشمسية، إذ يكون هذا الغشاء ذا سمك (125 nm) مناسب للتطبيقات هذه [44].

18. درس الباحثون (Bitri et al.) سنة (2018) تحضير اغشية (CNTS) بطريقة كيميائية بسيطة باستخدام تقنية (Spray Sandwich) دون اي درجة تالدين. تمت دراسة خصائص الاغشية الرقيقة المعدة (CNTS) بواسطة تقنية حيود الاشعة السينية (XRD) ومطيافية الممانعة (Impedance Spectroscopy). وظهرت نتاج الحيود للأشعة السينية ان الاغشية المحضرة متعددة التبلور وذات تركيب مكعب (Cubic) واتجاه مفضل للنمو ذو المستوي (111). وتم دراسة الخصائص الكهربائية بواسطة مطيافية الممانعة لأول مرة، وتم العثور على طاقة تنشيط (E_a) من خلال التردد الزاوي وموصلية التيار المستمر (DC) اذ وجد قيمتها تساوي (1.18-1.1 eV) على التوالي [45].

19. درس الباحثون (Nilange et al.) سنة (2019) أنماء الغشاء الرقيق CFTS الرباعي الاستتائيت على الزجاج العادي غير المتبلور وبدرجات حرارة مختلفة (175-325 °C)، عن طريق تقنية التحلل الحراري للرش الكيميائي. واطهرا التركيب الرباعي (Tetragonal) للمركب (CFTS) من خلال تقنية حيود الاشعة السينية، و وجد ان الحجم البلوري يتباين من (10-18 nm). بينما اطهرا المجهر الالكتروني الماسح وجود جزيئات أحادية التشتت ذات تراكيب مورفولوجيا سداسية، وأن حزمة فجوة الطاقة المباشرة وجدت تساوي (1.54 eV) للأغشية الرقيقة المترسبة عند (250 °C). ولوحظ ان مقاومة الفلم تنخفض عند درجة حرارة ترسيب (250 °C)، واكد من خلال ما سبق ان كافة الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية تعتمد على درجة حرارة الترسيب لأغشية (CFTS). ويلاحظ ان حزمة الفجوة البصرية المناسبة والخصائص الكهربائية المستقرة كلها تشير الى احتمالية هذه الاغشية لتطبيقات الخلايا الشمسية [46].

20. درس الباحثون (Chihi et al.) سنة (2019) تحضير أغشية (CNTS) الرقيقة بترسيبها على قواعد من زجاج (ITO) من خلال تقنية الترسيب الكهربائي البسيط (Electro-deposition). وصفت خصائص الغشاء بتقنيات مختلفة مثل حيود الأشعة السينية، التحليل الطيفي لرامان، مجهر القوة الذرية (AFM)، طيف الأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-Vis)، وطيف الممانعة الكهروكيميائية (EIS)، ومقياس تأثير هول. أكدت كل من الأشعة السينية ومطياف رامان الطور الأحادي من (CNTS) متعدد التبلور دون أي أطوار ثانوية. وأكدت نتائج (AFM) أن التشكل يعتمد على زمن التفريغ الكهربائي، وأن فجوة الطاقة البصرية كذلك تتحرف من (1.52-1.74 eV) عندما يرتفع سمك الغشاء من (450-1560 nm). وظهرت قياسات تأثير هول أن الأغشية هذه بسمك (1250 nm) لها معامل هول (R_H) موجب وكثافة الحاملات ($2.9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) وذات تحركية ($120 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ومقاوميه (~54 $\Omega \cdot \text{cm}$).

Aim of the Work

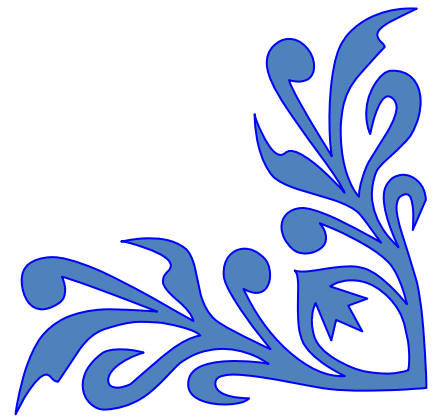
9-1 الهدف من الدراسة

تهدف الدراسة الحالية إلى تحضير أغشية (CFTS, CNTS) الرقيقة على قواعد زجاجية وبدرجات حرارة مختلفة (250, 300, 350, 400, 450 °C) وبسمك تقريبي (350 ± 10 nm) باستخدام تقنية التحلل الحراري للرش الكيميائي (Chemical Spray Pyrolysis)، ودراسة الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية للأغشية المحضرة كافة عند هذه الدرجات المختلفة لحرارة القاعدة. لأجل الحصول على أغشية متجانسة وذات مواصفات جيدة ومناسبة للاستخدام كطبقة ماصة في التطبيقات المستقبلية للخلايا الشمسية.



الفصل الثاني

الجزء النظري



1-2 المقدمة

Introduction

يتضمن هذا الفصل بعض المفاهيم النظرية والقوانين والعلاقات الرياضية التي اعتمدا عليها في التفسيرات العلمية والعملية للنتائج التي يراد التوصل اليها في هذه الدراسة.

2-2 أشباه الموصلات

Semiconductors

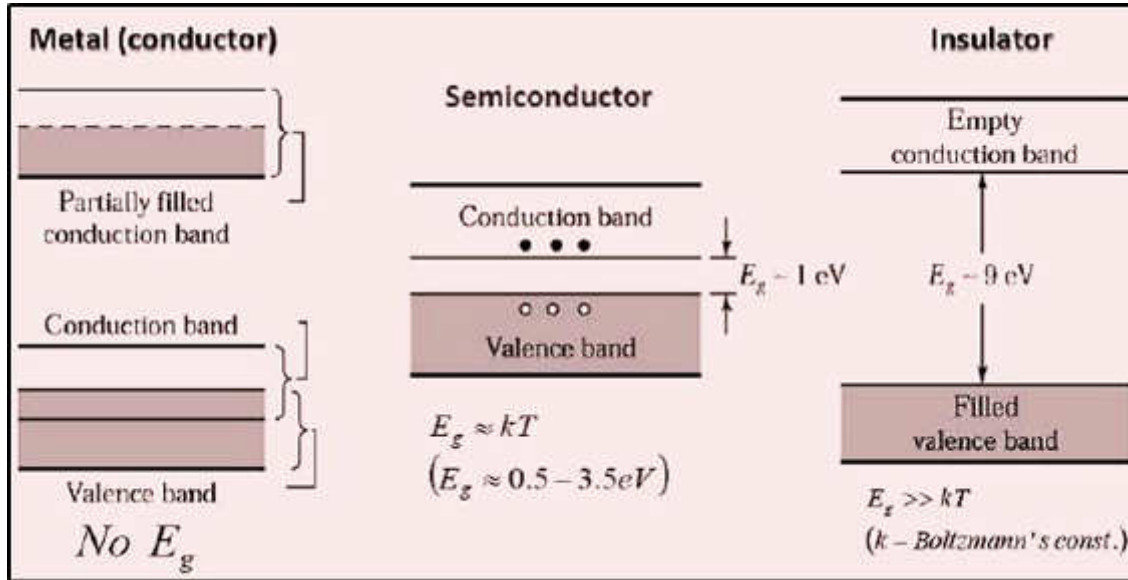
تصنف المواد الصلبة بصورة عامة من حيث التوصيلية الكهربائية الى مواد موصلة (Conducting Materials) والتي تكون ذات توصيلية كهربائية عالية جدا وبحدود $10^3 - 10^8$ $(\Omega.cm)^{-1}$ ومواد عازلة (Insulating Materials) والتي تتميز بتوصيليتها الكهربائية الواطئة جدا وبحدود $10^{-18} - 10^{-8}$ $(\Omega.cm)^{-1}$ وهنالك مواد تتميز بتوصيليتها الكهربائية التي تقع بين هاتين المجموعتين تدعى بأشباه الموصلات (Semiconductors) التي لها توصيلية كهربائية بحدود $10^3 - 10^8$ $(\Omega.cm)^{-1}$.

ان غالبية المواد شبه الموصلة تكون عازلة بدرجة حرارة الصفر المطلق اذ يصعب تحفيز إلكتروناتها حراريا ويتم تحويلها الى مواد موصلة عند أضاءتها او رفع درجة حرارتها او اضافة كميات قليلة من الذرات الشائبة اليها او احداث عيب في تركيبها البلوري [48]، كما في الشكل (1-2) الذي يوضح مخطط لحزم الطاقة في المواد [49].

ان اشباه الموصلات لها مميزات عديدة جعلتها ذات أهمية كبيرة في التطبيقات العملية، ومن هذه المميزات [48].

- لها مقاومة ذات معامل حراري سالب، أي إن زيادة درجة الحرارة تقل مقاومتها، وهذه الميزة تجعلها معاكسة لما تتصف به المعادن.
- إن اضافة الشوائب او احداث بعض العيوب في التركيب البلوري لأشباه الموصلات قد يؤدي إلى زيادة توصيليتها وظهور نوع واحد من حاملات الشحنة وأختفاء النوع الآخر.
- إن مستوي فيرمي يكون في منتصف فجوة الطاقة لشبه الموصل النقي الذي يظهر توصيلية كهربائية ذاتية.

- لأن توصيليتها تتأثر عند تسليط مجال كهربائي ومغناطيسي عليها.
- تعرف أشباه الموصلات بأنها مواد حساسة للضوء، إذ تتغير مقاومتها عندما يتم تعرضها لضوء ذي طول موجي مؤثر.



الشكل (1-2) مخطط حزم الطاقة في المواد [49].

3-2 التركيب البلوري لأشباه الموصلات

Crystal Structure of Semiconductors

تصنف أشباه الموصلات حسب تركيبها البلوري صنفين على أساسيين هما:-

Crystalline Semiconductors

1-3-2 أشباه الموصلات البلورية

لأن الذرات في أشباه الموصلات البلورية تترتب بشكل هندسي منتظم يعيد نفسه دورياً في الإبعاد الثلاثة ولمدى طويل وينتهي بانتهااء الشبكة، ويقسم هذا النوع من أشباه الموصلات على قسمين هما:

Single Crystal Semiconducts

1-1-3-2 أشباه الموصلات احادية التبلور

تعرف المواد احادية التبلور بأن جزيئاتها أو ذراتها تكون مرتبة بشكل منتظم لئذ تكرر نفسها دورياً في الإبعاد الثلاثة ولمدى طويل لتشكل هيكل هندسي منتظم لهذا فأنها تمتلك

نوعاً من التماثل (Symmetry)، ويدعى هذا النوع من ترتيب الذرات في البلورة بترتيب المدى الطويل (Long-Range Order)، وان ترتيب الذرات الدوري في البلورة يعرف بالشبكة (Lattice) والتي تعرف بأنها تتكون من وحدات مكررة على امتداد البلورة اذ ان كل وحدة من هذه الوحدات تدعى بخلية الوحدة (Unit Cell) [50].

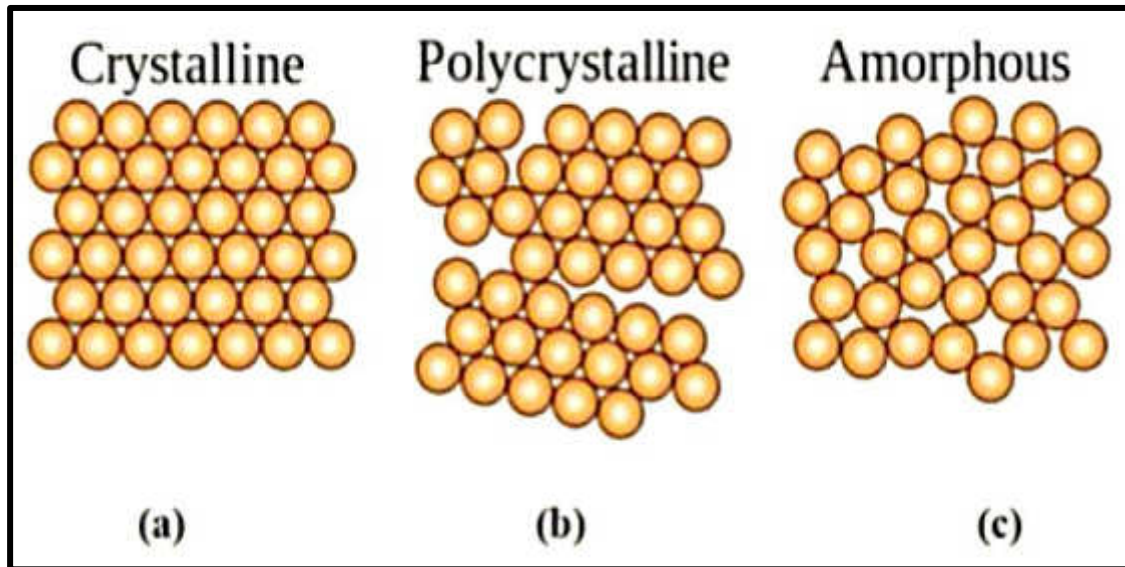
2-1-3-2 أشباه الموصلات متعددة التبلور Polycrystalline Semiconductors

تتميز هذه المواد بأن النمط الهندسي فيها لا يمتد ليشمل كل أجزاء المادة بل يتوقف عند حدود معينة داخل البلورة تعرف بحدود الحبيبات (Grain-Boundaries) وعند هذا ينقطع الترتيب الدوري للمادة، وتتركب المادة من عدد كبير من البلورات الصغيرة تعرف بالحبيبات (Grains) وان الحبيبة الواحدة تتركب من الالاف من وحدات الخلايا، وتتصف أشباه الموصلات متعددة التبلور بأنها أقل استقراراً ثرموديناميكياً من أشباه الموصلات الأحادية التبلور وذلك لأن الطاقة الداخلية الحرة تتحدد بطاقة حدود الحبيبات [51].

2-3-2 اشباه الموصلات العشوائية Amorphous Semiconductors

لأن هذه المواد تتجمع الذرات فيها عشوائياً دون انتظام مشكلة تشكيلاً معقدة لا يمكن اعتبارها تركيباً تكرارياً لوحدة الخلية (Unit Cell) ويسود ذراتها ترتيب المدى القصير (Short-range order)، وتعتبر هذه الحالة غير مستقرة ثرموديناميكياً [52].

ويعد السبب في وجود المواد الصلبة بصورتين (المتبلورة وغير المتبلورة) الى الطريقة التي تشكل بها المواد وايضا الاسلوب الذي تتكون به، فعند توفر الفرصة الكافية للذرات لكي ترتب نفسها بصورة منتظمة وتكون ذات طاقة اقل ما يمكن في هذه الحالة تتشكل عنها مادة متبلورة، وعند عدم توفر الفرصة الكافية للذرات لترتيب نفسها فانها تتجمع بصورة عشوائية وفي هذه الحالة تكون ذات طاقة اكبر من حالة الذرات المتجمعة بانتظام لتنتج عنها مادة غير متبلورة (عشوائية) [51]. ويوضح الشكل (2-2) التركيب البلوري للمواد [51].



الشكل (2-2) تركيب المواد الصلبة حسب ترتيب ذراتها [51].

Semiconductors Compounds

4-2 مركبات اشباه الموصلات

في اوائل القرن التاسع عشر بدأت دراسة المواد شبه الموصلية وذلك للتعرف على الخواص الفيزيائية والكيميائية ومعرفة مدى الاستفادة منها في الكثير من التطبيقات العملية، وكما معروف أن أشباه الموصلات إما أن تكون مفردة أو أن تكون بصورة مركبات مؤلفة من عنصرين أو أكثر، ويمكن تقسيم مجاميع أشباه الموصلات الى المركبات المتكافئة (Valent Compounds) او المركبات الغير متكافئ (Non Valent-Compounds) [53].

1-4-2 مركبات الكالكوجينات ($I_2-II-IV-VI_4$)

Chalcogenides Compounds ($I_2-II-IV-VI_4$)

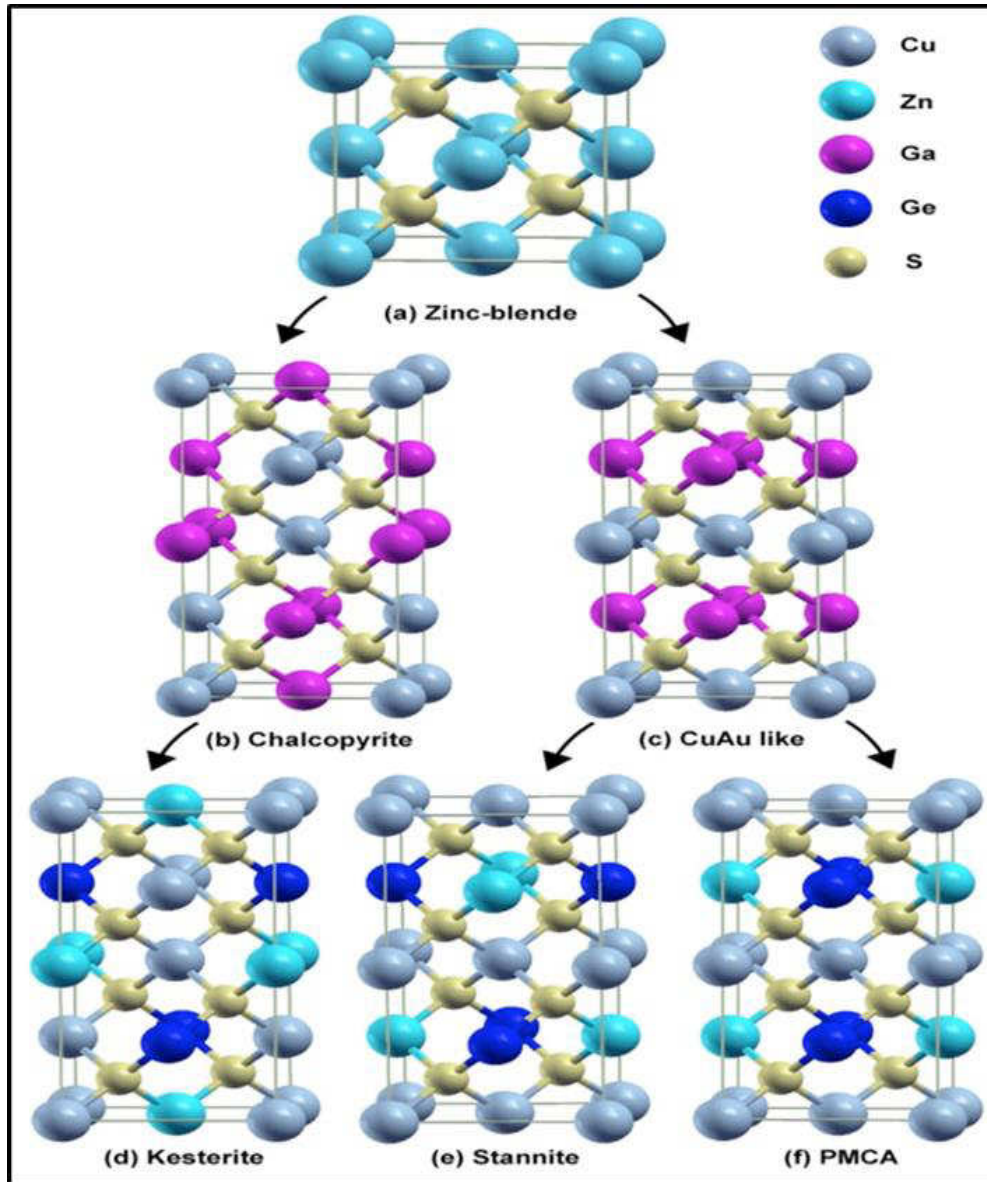
يتم الحصول على الكالكوجينات الثلاثية ($I-III-VI_2$) رباعية السطوح من استبدال اثنين من الكاتيونات (II) في الكالكوجينات الثنائية ($II-VI$) رباعية السطوح بكاتيون واحد من (I) و (III). بعدها أدخل المزيد من العناصر لبناء الكالكوجينات رباعية التركيب وذات اسطح رباعية وخصائص ضوئية متنوعة باستخدام طريق الاستبدال الكيميائي البسيط. يتم هذا باستبدال الكاتيونين (III) في العائلة ($I_2-III_2-VI_4$) بكاتيون واحد (II)

وكاتيون آخر (IV)، وبذلك يمكن الحصول على الكالكوجينات الرباعية ($I_2-II-IV-VI_4$) ذات الأسطح الرباعية. وتظهر هذه المركبات الرباعية غنية بالأشكال والتراكيب الإلكترونية المتعددة، وذلك لوجود أربع مجموعات من العناصر ذات الأقطار الأيونية المختلفة، فضلاً عن البدائل الكيميائية التي تم ادخالها في الكالكوجين الواحد، وهذا يكسبها خصائص كهروضونية متعددة الاستخدامات مقارنة بالخصائص الثنائية والثلاثية المماثلة. لئِنْ فجوة الطاقة في الحالة الرباعية هي أقل من الحالة الثنائية والثلاثية، بسبب التناظر بين المستويات (p-d) في حزمة التكافؤ (V_B)، فضلاً عن الانتقالات في حزمة التوصيل (C_B) بسبب موقع الدالة الموجية لمواقع العناصر (IV) [54].

ويعد قعر حزمة التوصيل (C_B) في الحالة الرباعية أقل من الحالة الثلاثية الأم لأن عناصر (IV) لها مستويات حزم أوطأ من عناصر (III)، لذلك فإن فجوة الطاقة في الحالة الرباعية تكون صغيرة نسبياً [55].

حتى الآن، تم الحصول على أنواع عدة من تراكيب الكالكوجين ($I_2-II-IV-VI_4$)، المشتمل على تركيب الكسترايت (KS)، الاستنايت (ST)، البدائية الخلط CuAu (PMCA)، Wurtzite - Kesterite (WZ-KS)، Wurtzite – Stannite (WZ-ST) [56]، كما في الشكل (2-3) اشتقاق المركبات الثلاثية و الرباعية من مشبك الزنك [54].

ومن المثير للاهتمام ان التراكيب (WZ-ST) و (WZ-KS) قد توجد مشابهة لـ (KS) و (ST) في بعض المركبات. وانه يمكن تحويل التراكيب بصورة عامة الى بعضها البعض تحت ظروف مناسبة [57].



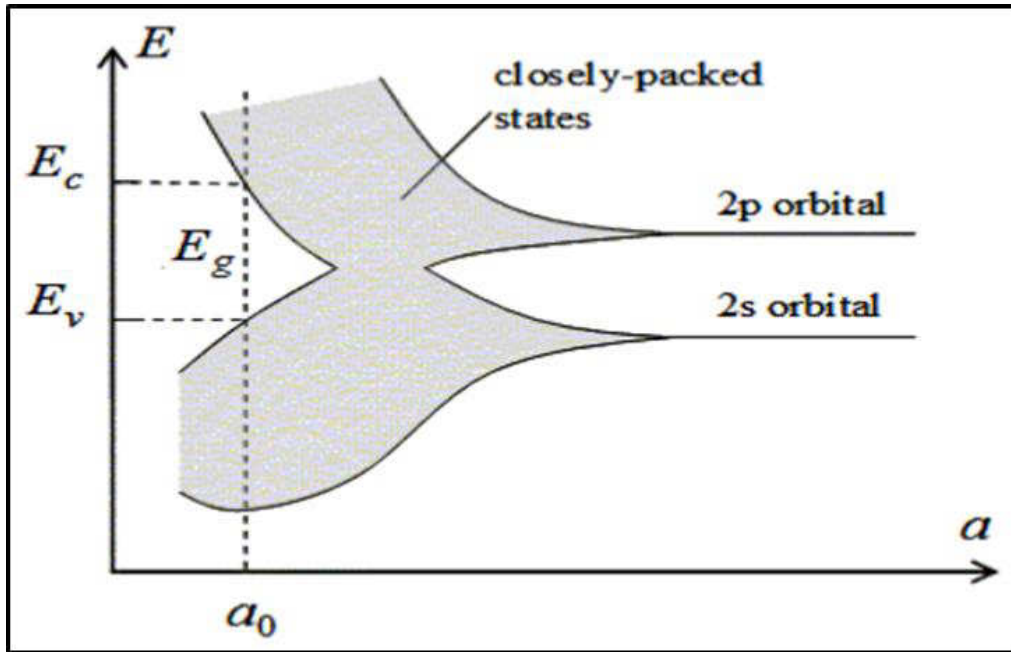
شكل (2-3) اشتقاق المركبات الثلاثية والرابعة من مشبك الزنك [54].

5-2 نظرية حزم الطاقة في المواد الصلبة

Energy Band Theory In Solid Materials

لبن بنية حزم الطاقة للمواد الصلبة امكن تفسيرها باستخدام ميكانيك الكم، اذ افترض وجود ذرات مرتبة بصورة دورية منتظمة وكل ذره تضم اكثر من الكترون، فاذا كانت هذه الذرات بعيدة فان الالكترونات الموجودة في الذرات المتجاورة لا تتفاعل وتشغل مستويات طاقة منفصلة، اما اذا قربت الذرات معا فان الالكترونات الابعد تتفاعل اولاً،

لهذا فان مستوى الطاقة المنفصل سوف ينشطر الى حزمة من الطاقات المسموحة، وعند استمرار الذرات بالاقتراب معا فان الالكترونات المتجاورة تبدأ بالتفاعل وكذلك تنشطر الى حزمة من الطاقات المسموحة، واخيرا عندما تصبح الذرات قريبة بصورة كافية فان الالكترونات الاعمق سوف تتفاعل الى ان يتم انشطار مستوى الطاقة ليكون حزمة من الطاقات المسموحة، وعند وصول الذرات الى مسافة الأتزان الذري عندها يتم تكون حزم من الطاقات المسموحة التي تشغلها الالكترونات والمفصولة بواسطة حزم من الطاقات الممنوعة، ويعرف هذا الانشطار لحزمة الطاقة وتكوين حزم مسموحة وممنوعة بنظرية حزم الطاقة [48]. الشكل (2-4) يوضح تكون حزم الطاقة في المواد البلورية [58].



شكل (2-4) تكون حزم الطاقة في المواد البلورية [58].

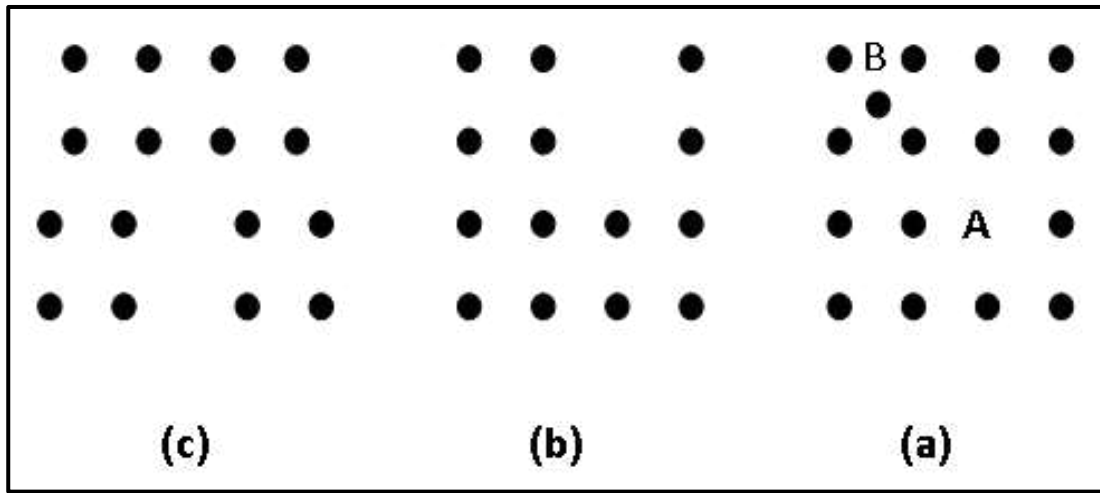
Crystal Defects

6-2 العيوب البلورية

تننظم ذرات المادة في البلورة المثالية في جميع الاتجاهات بدون ظهور اي عيب في تركيبها، الا انه لا توجد بلورة مثالية خالية من العيوب، لهذا يعد اي اختلال او انحراف في بلوة ما عن تركيبها المثالي او شبكتها الدورية المثالية عيبا او خلا (Defect or Imperfection) [48].

لأن البلورات الحقيقية تقريباً تكون غير تامة أي أنها تكون ذات عيوب و هذه العيوب تتشكل أثناء عملية النمو البلوري، ولأن تخليص البلورات من العيوب والشوائب يعد مستحيلاً، غير أن تقليل هذه العيوب بات من الممكن باستعمال اساليب فعالة في التنقية ولينماء البلورات، وان عيوب البلورات في بعض من الحالات يكون مرغوب فيها جداً كما هو الحال عند التطعيم (Doping) بمواد غريبة أو شائبة (Impurities)، وقد تكون تلك الذرات الشائبة مانحة أي أنها واهبة للإلكترون (Donor) أو تكون متقبلة للإلكترونات (Acceptor) وكلا الحالتين السابقتين تعدان ضروريين لعمل بعض النماذج الإلكترونية كالترانزستور والدايود وغير ذلك. ويمكن اجمال العيوب البلورية في أشكال عدة، من أهمها [53]:

1. غياب ذرة عن موقعها، بذلك تترك وراءها فراغاً شاغراً في البلورة، كما في الشكل (a 5-2) عند النقطة (A) ويعرف هذا النوع بعيوب الفراغات وهو من العيوب النقطية.
2. احتلال ذرة لمكان غير مخصص لها بين الذرات، كما في الشكل (a 5-2) عند النقطة (B) وهذا النوع يعرف بعيوب فرانكل الذي يصنف من العيوب البينية الذي يعتبر احد انواع العيوب النقطية.
3. من المحتمل غياب سلسلة طويلة من الذرات كما في الشكل (b 5-2) وتعيد الذرات في هذه الحالة ترتيب نفسها بالكيفية التي تقلل تشوه البلورة اذ تزحف الذرات لسد الفجوات المتولدة، كما في الشكل (c 5-2) والذي تبدو فيه الذرات وكأنها قد زحفت عن مكانها الاصلي عند حافتي البلورة وهذا النوع يعرف بعيوب الانخلاعات وهو احد انواع العيوب الخطية.
4. من الممكن وجود ذرات شائبة في البلورة وهذا النوع يدعى بعيوب الذرات الاضافية ويعد احد انواع العيوب النقطية.



الشكل (2-5) يبين بعض انواع العيوب البلورية [59].

Structural Properties

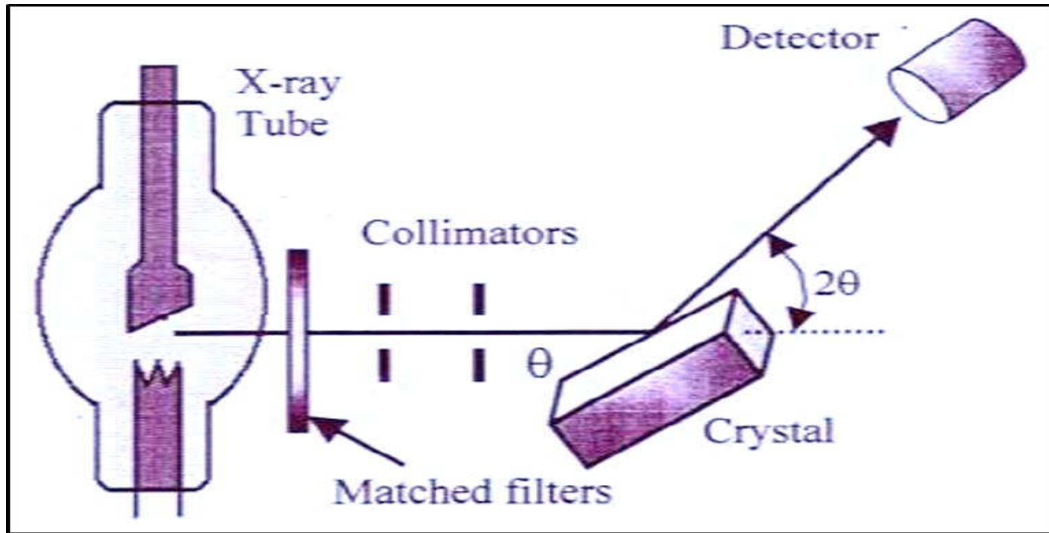
7-2 الخصائص التركيبية

لبن دراسة الخصائص التركيبية للمواد تعد في غاية الأهمية لمعرفة طريقة انتظام الذرات او البلورات، ومعرفة حجم اصغر خلية في البلورة وتحديد مواضع الذرات في داخلها، ويتم كل ذلك من خلال دراسة أنماط الحيود للأشعة السينية التي تسقط على ذرات المواد [60].

X-Ray Diffraction (XRD)

1-7-2 حيود الاشعة السينية

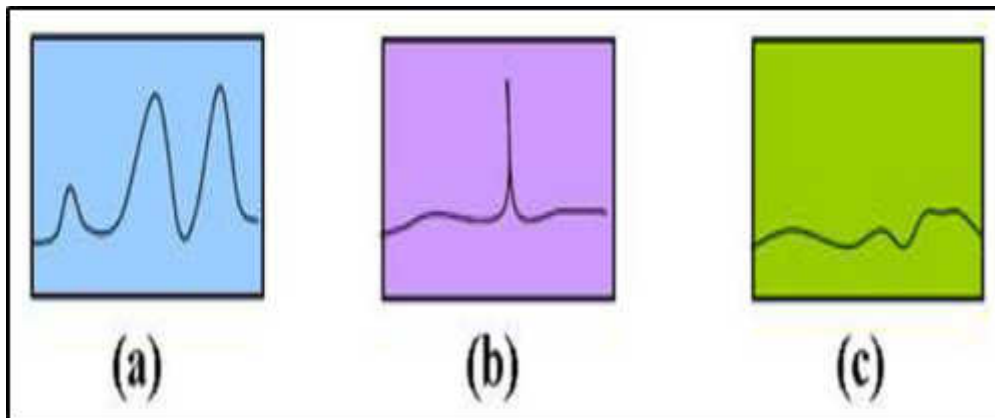
لبن الاشعة السينية هي عبارة عن موجات كهرومغناطيسية ذات اطوال موجية محددة تكون ذات موقع محدد بين الاشعة فوق البنفسجية واشعة كاما، اذ ان قيمة اطوالها الموجية تتراوح بين (0.1 – 10 Å) لهذا يفضل استخدامها في غالبية تجارب الحيود البلوري وبصورة عامة فان الحيود البلوري يعتمد على التركيب البلوري وكذلك الطول الموجي للأشعة المستخدمة، ان الطول الموجي يجب ان يكون مقاربا او مساويا للمسافة البينية [51]. عندما يتم تسليط اشعة سينية ذات طول موجي احادي لمدى من الزوايا على سطح غشاء معين سوف تظهر قمم كنتيجة لانعكاسات براك على السطوح البلورية المتوازية، الشكل (2-6) يبين مخططا للتشخيص بالأشعة السينية [60].



شكل (6-2) التشخيص بالأشعة السينية [60].

ان تقنية الحيود للأشعة السينية تصف سمة التبلور او العشوائية للمواد كالاتي:

1. لئّن حيود الأشعة السينية يظهر قمم متنوعة بزوايا مختلفة للمواد متعددة التبلور كما في الشكل (7-2) (a) [51].
2. تظهر انعكاسات حادة (قمة حادة واحدة) في المواد احادية التبلور كما في الشكل (7-2) (b) [60].
3. لئّن الحيود في المواد عشوائية التبلور لا يظهر الانعكاس الخاص بتبلور واحد، ولكن بدلا من ذلك يظهر عدد من القمم الواسعة كما مبين بالشكل (7-2) (c) [51].



شكل (7-2) انماط حيود الاشعة السينية (XRD) [51].

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

2-7-2 قانون براك

Bragg's Law

لبن الشبيكة البلورية التي تكون فيها الذرات او الجزيئات متباعدة بانتظام تتأثر بسقوط الاشعة عليها، وهذه الاشعة الساقطة تعاني انحرافا او حيودا عن مسارها نتيجة تفاعلها مع المادة، فاذا خسر الفوتون او الجسم المتشئت بعضا من طاقته الحركية يدعى عندها بالثشتت غير المرن وان لم يحصل تغيير في الطاقة عندها يدعى بالثشتت المرن [60].

لبن العالم براك تمكن من اشتقاق قانونه المبني على أساس أن فرق المسار للأشعة الساقطة والمنعكسة مساو لطول موجة واحدة او عدد كامل من الاطوال الموجية، والشكل (2-8) يظهر قانون براك والمستويات البلورية، وان اساس حدوث انعكاس براك هو تحقيق الشرط $(\lambda \leq 2d)$ ، ويصف قانون براك هذه الحيود وفق المعادلة الاتية [62]:

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

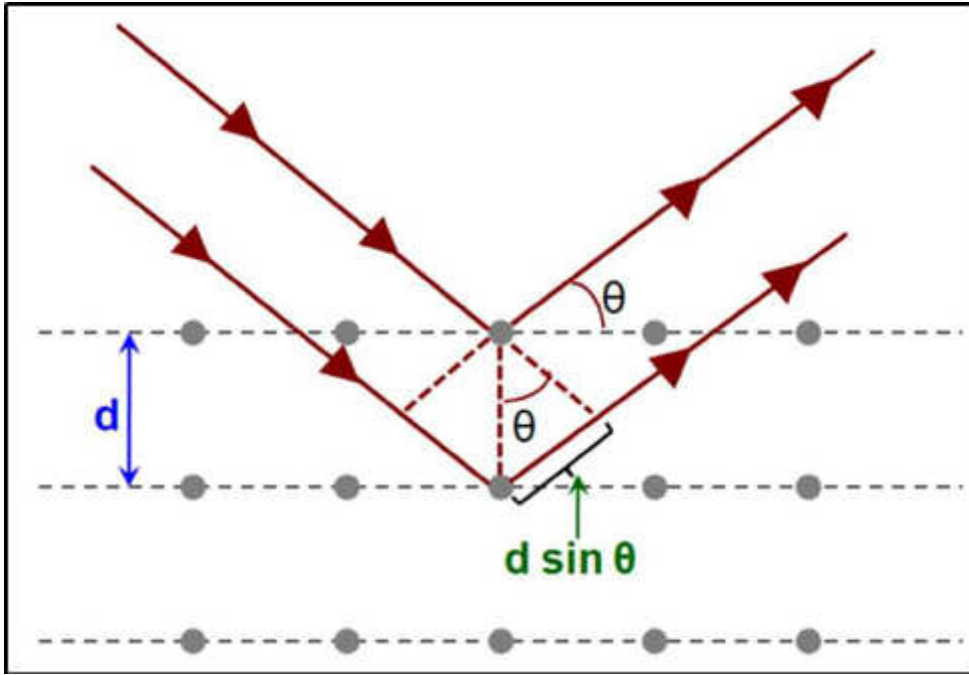
اذ ان:

n : عدد صحيح يمثل مرتبة الحيود.

λ : الطول الموجي للأشعة الساقطة بوحدات (nm).

θ : زاوية براك للحيود بوحدات (degree).

d_{hkl} : المسافة لمستويين متتابعين في البلورة (hkl) .



شكل (8-2) المستويات البلورية وقانون براك [61].

Structure Parameters

3-7-2 المعلمات التركيبية

Lattice Constants

1-3-7-2 ثوابت الشبكة

لن حساب ثوابت الشبكة (a, c) بالنسبة لتركيب البلوري الرباعي القائم (Tetragonal) الذي يكون فيه (a = b ≠ c) يتم باستخدام المعادلة الآتية [60]:

$$1/d_{hkl}^2 = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{\ell^2}{c^2} \dots \dots \dots (2-2)$$

أما ثابت الشبكة بالنسبة لتركيب المكعب (Cubic) الذي يكون فيه (a = b = c) فيتم حسابه باستخدام المعادلة الآتية [63]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+\ell^2}} \dots \dots \dots (3-2)$$

أذن:

(hkl): معاملات ميلر.

Crystallite Size (D)

2-3-7-2 حجم البلوريات

ان حساب حجم البلوريات يمكن ان يتم باستخدام علاقة شيرر (Scherrer's Formula) [64].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots(4-2)$$

اذ ان:

K :- يمثل عامل الشكل (Shape Factor) يعتمد على شكل الحبيبات وان قيمته تقع ضمن المدى (0.9 – 1).

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

θ :- زاوية حيود براك.

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

Texture Coefficient (TC)

3-3-7-2 عامل التشكيل

يستعمل مصطلح عامل التشكيل لوصف الاتجاه السائد للأغشية الرقيقة، فاذا كانت القيمة الخاصة به اكبر من واحد (TC > 1) فان النمو البلوري للمستويات المفضلة يكون ضمن هذا الاتجاه، ولكن اذا كانت قيمته اقل من واحد (TC < 1) فهي متعددة التبلور وباتجاهات غير موحدة وان حساب عامل التشكيل يتم باستعمال المعادلة الآتية [64]:

$$T_C = \frac{I_{(hkl)}/I^o_{(hkl)}}{N^{-1} \sum N I_{(hkl)}/I^o_{(hkl)}} \dots\dots\dots(5-2)$$

اذ ان:

N: يمثل عدد القمم الظاهرة في حيود الأشعة السينية.

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

$I^{\circ}_{(hkl)}$: الشدة القياسية المأخوذة من البطاقة (ICDD) للمستوي (hkl).

4-3-7-2 كثافة الأنخلاعات وعدد البلوريات

Dislocation Density (δ) and Number of Crystallites (N_0)

لبن كثافة الإختلاعات تتمثل بعدد خطوط الإختلاعات التي تقطع وحدة المساحة في البلورة، وهي نصف النسبة بين الطول الكلي لخطوط الإختلاع جميعها وحجم البلورة، وبمعرفة قيمة حجم البلوريات يستطيع حساب كثافة الإختلاع الناتجة عن حجم البلوريات باستخدام العلاقة الآتية [64]:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \dots\dots\dots(6-2)$$

أما عدد البلوريات (N_0) لوحدة المساحة فيتم احتسابها باستعمال العلاقة الآتية [64].

$$N_0 = \frac{t}{D^3} \dots\dots\dots(7-2)$$

أذاً:

t: يمثل السمك.

Raman Spectroscopy

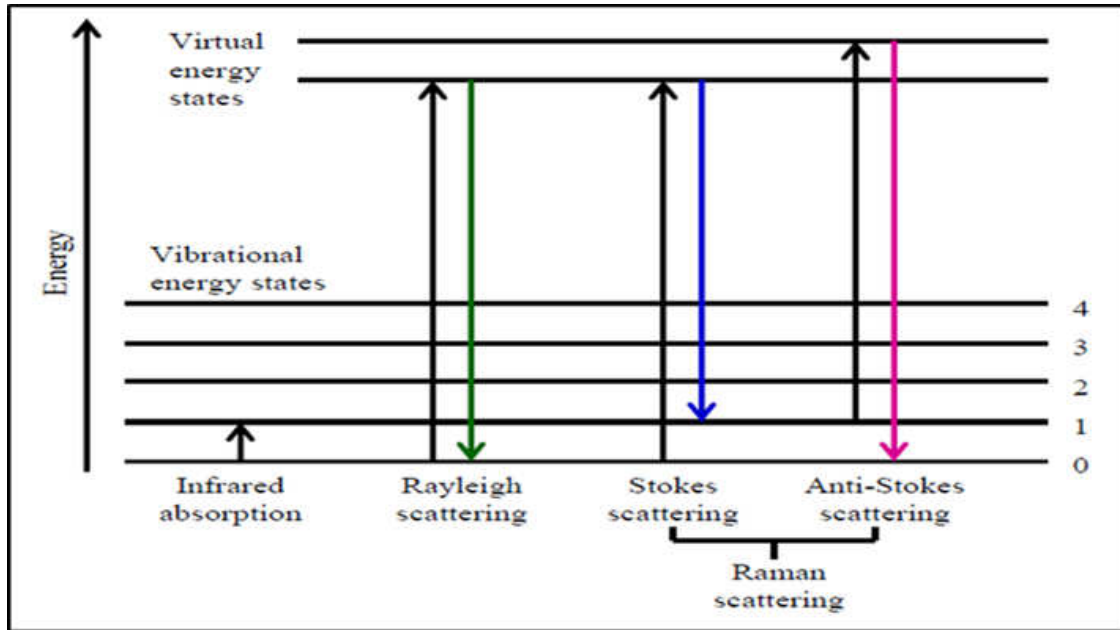
4-7-2 مطياف رامان

سميت هذه التقنية نسبة إلى العالم تشاندراسيخارا فنريكاتا رامان (Chandrasckhra Venkata Raman) الذي يعد أول من لاحظ هذه الظاهرة سنة (1928م)، وكانت تعد الظاهرة في حينها موضوعاً مهماً لآلاف الأوراق البحثية وعشرات الدراسات السابقة [65، 66]. ويعرف مطياف رامان بأنه طريقة طيفية تستخدم لاكتشاف الأنماط

الاهتزازية والدورانية وغيرها من الترددات المنخفضة في النظام، ويستخدم بصورة عامة في العلوم لأعطاء ميزة تركيبية أساسية يمكن من خلالها تصنيف الجزيئات، ويعتمد ذلك على الاستطارة غير المرنة أو استطارة رامان لضوء الليزر الاحادي اللون في منطقة الطيف المرئي، أو منطقة الأشعة تحت الحمراء القريبة [67].

عندما تكون المادة مشعة بضوء احادي اللون، فإن معظم الطاقة المستطارة تحتوي إشعاعاً من تردد اشعاع الضوء الساقط وتعرف هذه الظاهرة باستطارة رايلي (Rayleigh Scattering)، بينما تلاحظ كمية صغيرة جداً (0.0001%) من الفوتونات تحتوي ترددات متغيره تدعى باستطارة رامان (Raman scattering). وتوجد هنالك نوعان من استطارة رامان هما استطارة ستوكس (Stokes Scattering) التي يعاني فيها الفوتون فقد في طاقته واستطارة ضديد ستوكس (AntiStokes Scattering) التي يكتسب فيها الفوتون طاقة من جزيء المادة المتفاعلة مع الضوء، كما في الشكل (2-9) الذي يوضح مخطط انتقالات الطاقة في مطياف رامان [68].

ان طيف رامان يتكون من العلاقة بين شدة رامان (الفوتونات/ ثانية) وازاحة رامان (مقلوب السنتمتر⁻¹ cm⁻¹)، وتقابل كل قمة في الطيف ازاحة رامان (Raman shift) الناتجة من طاقة الضوء الساقط، وتقع كل من قمم استطارة ستوكس وضديد ستوكس متناظرة حول قمة رايلي ولكن بشدة مختلفة (أي ان ازاحات رامان تكون قيم موجبة وسالبة). وتنتج استطارة رايلي من الانتقالات التي تبدأ وتنتهي عند نفس مستوى الطاقة التذبذبي، بينما تنتج استطارة ستوكس رامان من الانتقالات التي تبدأ من مستوى التذبذبي الارضي وتنتهي عند مستوى طاقة تذبذبي اعلى، وان استطارة ضديد ستوكس رامان تحدث من الانتقالات من مستوى طاقة اعلى الى مستوى طاقة اقل. ان حدوث انتقالات ضديد ستوكس تكون اقل احتمالاً من حدوث انتقالات ستوكس، لانه عند درجة حرارة الغرفة تكون معظم الذبذبات الجزيئية عند الحالة الارضية ونتيجة لهذا تكون استطارة ستوكس اقوى بكثير من استطارة ضديد ستوكس [65].



شكل (9-2) مخطط انتقالات الطاقة في مطياف رامان [68].

Optical Properties

8-2 الخصائص البصرية

تعد دراسة الخصائص البصرية لأشياء الموصلات ذات أهمية كبيرة وذلك لأنها تزودنا بالمعلومات الخاصة عن نوع الانتقالات الالكترونية وتركيب حزم الطاقة وتصف لنا أيضاً الخصائص المميزة التي تحدد تفاعل الضوء مع المادة. فعند سقوط ضوء على مادة ما يحدث العديد من العمليات بسبب التفاعل الذي يتم بين الضوء وهذه المادة، وتحدث هنالك ثلاث عمليات قد تكون بصورة منفردة او مزدوجة عند اصطدام الشعاع الكهرومغناطيسي الساقط بسطح المادة، فالشعاع الساقط قد ينعكس (Reflected) او يمتص (Absorbed) او ينفذ (Transmitted) [2، 69].

8-2-1 تفاعل الضوء مع شبه الموصل

The Interaction of Light With Semiconductor

عند سقوط شعاع من الضوء أحادي اللون عمودياً على سطح شبه موصل فإن جزءاً من الشعاع الساقط سوف ينعكس (R) وينفذ الجزء الآخر المتبقي (T)، وان الضوء الناقذ

جزء منه يمتص داخل شبه الموصل لان طاقته تكون كافية لآثاره الالكترونيات وتحويلها الى مناطق ذات طاقة عالية غير مشغولة، وبوجود عدد كبير من الاغلفة الفارغة في حزمة التوصيل وعدد كبير من الاغلفة المشغولة بالالكترونيات في حزمة التكافؤ وهاتين الحزمتين يفصل بينهما الفجوة الممنوعة لذلك تكون احتمالية الامتصاص كبيرة جدا عندما طاقة الضوء الساقط اكبر من طاقة الفجوة الممنوعة (E_g) لشبه الموصل [70].

لذا ان نسبة الامتصاص للضوء داخل شبه الموصل تتناسب طرديا مع شدة الضوء عند طول موجي معين وهذا يؤدي الى اضمحلال شدة الضوء احادي اللون اسيا عندما يتم مروره خلال البلورة ويتم التعبير عن ذلك بعلاقة لامبرت (Lambert Formula) [53].

$$I_t = I_0 e^{-\alpha t} \dots\dots\dots(8-2)$$

اذ ان:

α : يمثل دالة الطول الموجي للشعاع الساقط ويعرف بمعامل الامتصاص.

I_0 : يمثل شدة الضوء الساقط.

I_t : يمثل شدة الضوء بعد ان ينتقل مسافة (t) داخل شبه الموصل.

2-8-2 حافة الامتصاص الاساسية Fundamental Absorption Edge

تمثل حافة الامتصاص الاساسية مقدار الزيادة السريعة الحاصلة بمعدل الامتصاص عندما تكون فجوة الطاقة مساوية تقريبا لطاقة الاشعاع الممتصة، اذ ان حافة الامتصاص الاساسية تمثل اقل فرق في الطاقة بين النقطة الاعلى لحزمة التكافؤ والنقطة الاوطأ لحزمة التوصيل في المواد البلورية، وتكون حافة الامتصاص الاساسية في اشباه الموصلات احادية التبلور حادة (Sharp) وتكون اقل حدة في اشباه الموصلات متعددة التبلور [71].

تقسم مناطق الامتصاص الى ثلاثة مناطق كما هو مبين في الشكل (2-10) الذي يمثل كل من العلاقة بين معامل الامتصاص (α) وطاقة الفوتون (hv) [72].

High Absorption Region 1-2-8-2 منطقة الامتصاص العالي

لبن قيمة معامل الامتصاص (α) في هذه المنطقة تساوي $(\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1})$ ، كما في الشكل (A 10-2) الذي يبين منطقة الامتصاص العالي، وتنشأ هذه المنطقة عند حدوث الانتقالات بين المستويات الممتدة في حزمة التكافؤ الى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل، ومنها يمكن التعرف على فجوة الطاقة البصرية الممنوعة، ويتم التعبير عن معامل الامتصاص (α) في هذه المنطقة من خلال المعادلة الآتية [71].

$$\alpha hv = P(hv - E_g)^r \dots\dots\dots(9-2)$$

اذ ان:

P : يمثل ثابت يعتمد على طبيعة المادة. hv : يمثل طاقة الفوتون بوحدة (eV).

E_g : يمثل فجوة الطاقة البصرية. r : يمثل معامل أسّي يعتمد على طبيعة الانتقال.

Exponential Absorption Region 2-2-8-2 منطقة الامتصاص الأسّي

في هذه المنطقة تتراوح قيمة معامل الامتصاص (α) بين $(1 < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1})$ وكما هو موضح في الشكل (B 10-2)، وأن الانتقالات الإلكترونية في هذه المنطقة تحدث من المستويات الموضعية في قمة حزمة التكافؤ الى المستويات الممتدة في حزمة التوصيل [73]. وتزداد فيها حافة الامتصاص أسياً وذلك لحصول زيادة تدريجية في الامتصاص تكون لبضعة الكتلون فولت، وللتعبير عن معامل الامتصاص (α) في هذه المنطقة تستخدم علاقة اورباخ (Urbach) كما هو موضح في المعادلة الآتية [74].

$$\alpha = \alpha_0 e^{hv/E_u} \dots\dots\dots(10-2)$$

اذ ان:

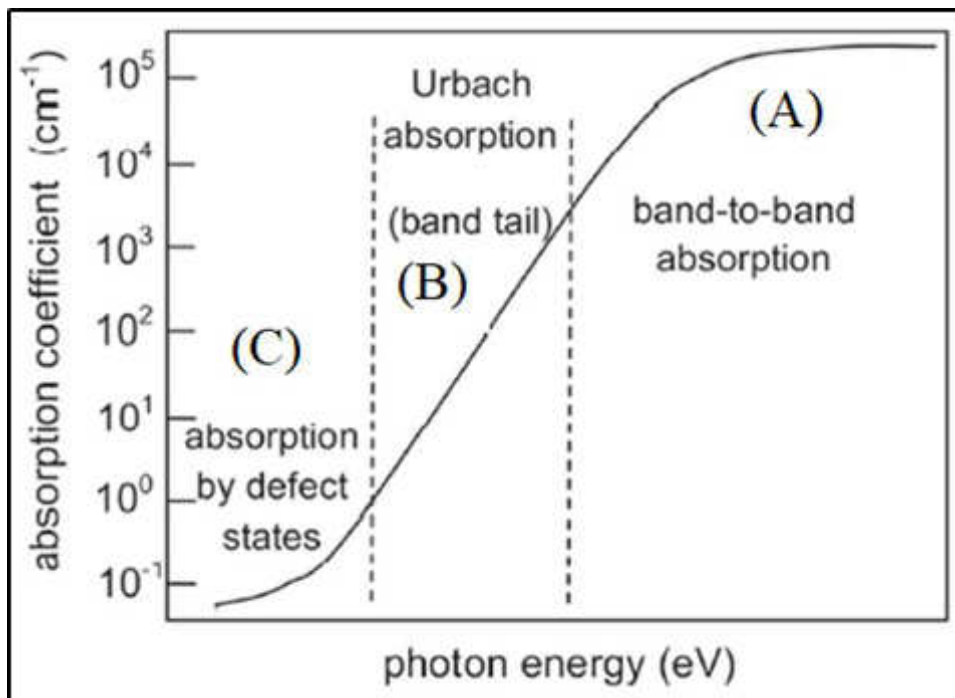
α : يمثل ثابت التناسب.

E_0 : يمثل عرض الذبول في المستويات الموضعية لمنطقة الفجوة البصرية (طاقة ذبول اورباخ) وتكون مساوية الى مقلوب الميل الناشئ عن رسم العلاقة البيانية بين $(\ln \alpha)$ و $(h\nu)$.

Low Absorption Region

3-2-8-2 منطقة الامتصاص الواطئ

في هذه المنطقة يكون معامل الامتصاص (α) صغيراً جداً ($\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$) اذ يكون الامتصاص ضعيفاً، وتتمثل الانتقالات الالكترونية في هذه المنطقة بين الذبول داخل فجوة الطاقة، وتعتمد منطقة الامتصاص هذه على طبيعة المادة من جهة الترسيب. كما في الشكل (C 10-2) الذي يبين منطقة الامتصاص الواطئ [73].



شكل (10-2) مناطق الامتصاص [72].

A: منطقة الامتصاص العالي. B: منطقة الامتصاص الاسي. C: منطقة الامتصاص الواطئ.

Transmittance (T)

3-8-2 النفاذية

تمثل النسبة بين شدة الأشعاع النافذ من الغشاء (I) الى شدة الأشعاع الساقط (I₀) عليه، وتعرف باستخدام العلاقة الآتية [75].

$$T = I_T/I_0 \dots\dots\dots(11-2)$$

Absorbance (A)

4-8-2 الامتصاصية

يمكن تعريف الامتصاصية بانها النسبة بين شدة الإشعاع الممتص (I_A) من الغشاء الى شدة الإشعاع الساقط على الغشاء (I₀)، ويعبر عنها بالعلاقة الآتية [75].

$$A = I_A/I_0 \dots\dots\dots(12-2)$$

وان علاقة النفاذية مع الامتصاصية تجد من العلاقة الآتية [76].

$$T = e^{-2.303 A} \dots\dots\dots(13-2)$$

Reflectance (R)

5-8-2 الإنعكاسية

تعرف الإنعكاسية بانها النسبة بين شدة الأشعاع المنعكس اثناء سقوط حزمة ضوئية ذات طول موجي (λ) معين على سطح ما الى شدة الأشعاع الساقط، وترتبط الإنعكاسية مع معامل الانكسار بالعلاقة الآتية [76].

$$R = \frac{(n_0-1)^2 + K^2}{(n_0+1)^2 + K^2} \dots\dots\dots(14-2)$$

اذ ان:

K₀ : تمثل معامل الخمود.

n₀ : تمثل معامل الانكسار الحقيقي.

وعند (K₀ ≅ 0) فإن:

$$R = \frac{(n_0-1)^2}{(n_0+1)^2} \dots\dots\dots(15-2)$$

وفي حالة (n₀ = 0) فإن (R = 1) وهذا يعني ان شبه الموصل يكون عاكساً كلياً. وترتبط الأنعكاسية مع الإمتصاصية والنفاذية بالعلاقة التالية والتي تدعى بقانون حفظ الطاقة [76].

$$R + A + T = 1 \dots\dots\dots(16-2)$$

Electronic Transitions

6-8-2 الانتقالات الالكترونية

لنّ الانتقالات الالكترونية تكون على نوعين في اشباه الموصلات انتقالات الكترونية مباشرة وانتقالات الكترونية غير مباشرة، و يبين الشكل (2-11) انواع الانتقالات الألكترونية في أشباه الموصلات [70].

Direct Transitions

1-6-8-2 الانتقالات المباشرة

لنّ أشباه الموصلات التي يحدث فيها هذا النوع من الانتقالات تعرف بأشباه الموصلات المباشرة، إذ ان الألكترون ينتقل من قمة حزمة التكافؤ الى قعر حزمة التوصيل في الفضاء K عند النقطة نفسها وبصورة عامودية، إذ (ΔK = 0) وبصورة مباشرة عندما يمتص الكترون في حزمة التكافؤ (المملوءة تماماً) فوتوناً ذي طاقة أكبر أو تساوي طاقة الفجوة (hν ≥ E_g) لينتقل عندها الى مكاناً خالاً في حزمة التوصيل، ويتحقق قانون حفظ الطاقة والزخم، وان الانتقالات الألكترونية المباشرة تكون على نوعين [77]:

- الانتقال المباشر المسموح (Direct allowed transition) هذا النوع من الانتقالات يحدث عندما ينتقل الإلكترون بشكل مباشر من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل، كما في الشكل (2-11) (a) [77].
- الانتقال المباشر الممنوع (Direct forbidden transition) ان هذا الانتقال يحدث عند حدوث انتقال الألكترون بين النقاط المتجاورة لأعلى واطراً نقطة في حزمتي

التكافؤ والتوصيل، كما في الشكل (b 11-2) . ويمكن حساب فجوة الطاقة للانتقالات المباشرة المسموح والممنوع من العلاقة (9-2)، ويتضح من خلال المعادلة المشار إليها ان قيمة (r) هي التي تحدد نوع الانتقال في شبه الموصل، فعندما (r = 1/2) فان الانتقال يكون مباشراً مسموحاً، اما عندما (r = 3/2) فان الانتقال يكون مباشراً ممنوعاً [73].

Indirect Transitions

2-6-8-2 الانتقالات غير المباشرة

تعرف المواد شبه الموصلية التي تحصل فيها هذه الانتقالات بأشبه الموصلات غير المباشرة، وأن هذه الانتقالات الألكترونية تحدث عندما ينتقل الألكترون من قمة حزمة التكافؤ الى قعر حزمة التوصيل وبصورة غير عامودية ولا تساوي قيمة المتجه الموجي للإلكترون، اي (ΔK ≠ 0) قبل وبعد الانتقال لهذا تحدث هذه الانتقالات بمساعدة الفونون من أجل حفظ الزخم الناتج عن تغير متجه الموجة (k) للإلكترون، وتكون الانتقالات غير المباشرة على نوعين هما [77].

- الانتقال غير المباشر المسموح (Indirect allowed transitions) هذه الانتقالات تحصل عندما يكون الانتقال بين أعلى نقطة في حزمة التكافؤ وأوطأ نقطة في حزمة التوصيل، وتغير قيمة متجه الموجة اي (Δk ≠ 0)، كما في الشكل (11-2) (c) [73].

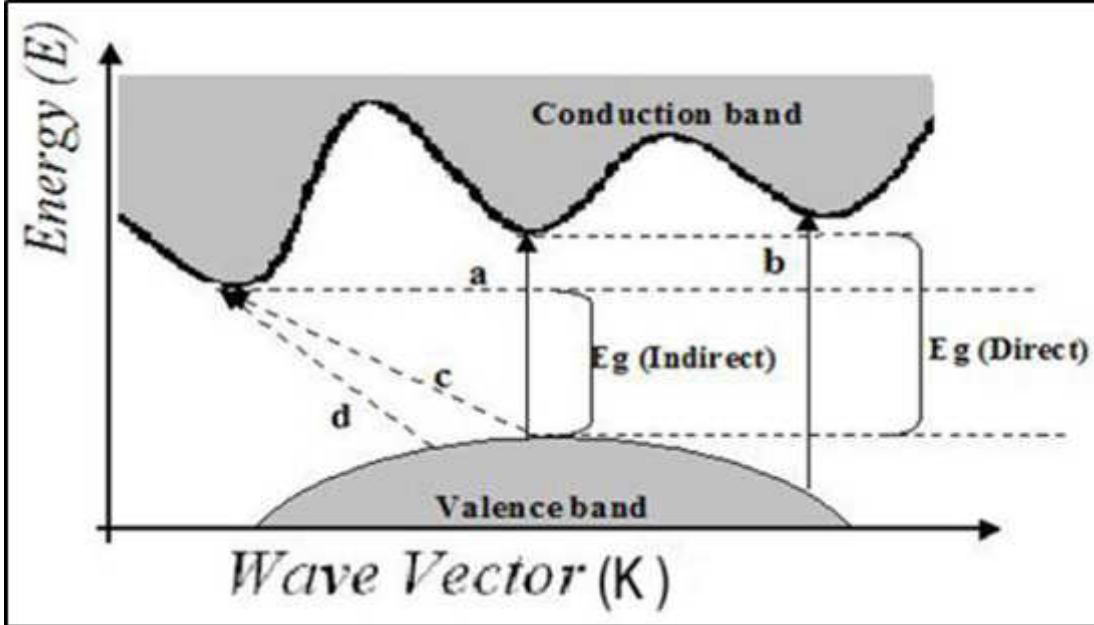
- الانتقال غير المباشر الممنوع (Indirect forbidden transitions) تحدث هذه الانتقالات بين النقاط المجاورة لأعلى واوطأ نقطة في حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل وتغير قيمة متجه الموجة، كما في الشكل (d 11-2). ويتم حساب قيمة فجوة الطاقة في هذا النوع من الانتقالات من العلاقة الآتية [73]:

$$\alpha h\nu = B_1(h\nu - E_g^{opt} \pm E_{ph})^r \dots\dots\dots(17-2)$$

B₁: ثابت يعتمد على نوع المادة.

E_{ph} : طاقة الفونون، ان الإشارة (+, -): تعني انبعث وامتصاص فونون على التوالي.

r : المعامل الأسّي الذي يحدد نوع الانتقال، فعندما ($r = 2$) فان الانتقال يكون غير مباشر مسموح، اما اذا ($r = 3$) يعد الانتقال غير مباشر ممنوع.



شكل (11-2) أنواع الانتقالات الألكترونية [70].

a: انتقال مباشر مسموح. b: انتقال مباشر ممنوع.

c: انتقال غير مباشر مسموح. d: انتقال غير مباشر ممنوع.

Optical Constants

7-8-2 الثوابت البصرية

Absorption Coefficient (α)

1-7-8-2 معامل الامتصاص

إنّ مقياس الخسارة الحاصلة في شدة الضوء للحزمة الضوئية الساقطة مباشرة وخلال سمك معين تعرف بمعامل الامتصاص، اذ يمثل الامتصاص النقص الحاصل في طاقة الأشعاع الكهرومغناطيسي، وأنّ معامل الامتصاص يعطى بوحدات (cm^{-1}) [78]. وحينما

تكون طاقة الفوتون الساقط اقل من فجوة الطاقة فان الفوتون ينفذ وتعطى نفاذية الغشاء بالعلاقة الآتية [75]:

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha t} \dots\dots\dots(18-2)$$

اذ إنَّ:

T : تمثل النفاذية R : تمثل الانعكاسية t : يمثل سمك الغشاء.

وان العلاقة (8-2) يمكن كتابتها بالصيغة الآتية:

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -\alpha t \dots\dots\dots(19-2)$$

$$\alpha t = 2.303 \log \frac{I_0}{I_t} \dots\dots\dots(20-2)$$

ان المقدار $(\log \frac{I_0}{I_t})$ يمثل الامتصاصية (A) ومن هذا نستطيع كتابة المعادلة (20-2) بالصيغة الآتية [79]:

$$\alpha = 2.303 \frac{A}{t} \dots\dots\dots(21-2)$$

Refractive Index (n_o)

2-7-8-2 معامل الانكسار

يمثل معامل الأنكسار النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ الى سرعته في الوسط، وهو يمثل الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد (N)، وإنَّ معامل الإنكسار يعبر عنه بالعلاقة الآتية [70]:

$$n_o = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (K^2 + 1) \right]^{1/2} + \frac{1+R}{1-R} \dots\dots\dots(22-2)$$

ويعرف معامل الانكسار المعقد بالعلاقة الآتية:

$$N = \sqrt{\epsilon} \dots\dots\dots(23-2)$$

اذ ان:

ϵ : يمثل ثابت العزل المعقد.

Extinction Coefficient (K_o)

3-7-8-2 معامل الخمود

لن معامل الخمود يعرف على انه كمية الطاقة الممتصة من قبل الكترونات المادة اي انه الخمود الحاصل للموجة الكهرومغناطيسية في داخل المادة، اي الخسارة في الطاقة بسبب التفاعل بين الموجة الكهرومغناطيسية وجسيمات المادة وغيرها من العوامل الاخرى التي تسبب خساره في طاقة الموجة، ويمثل معامل الخمود الجزء الخيالي من معامل الانكسار، ويحسب معامل الخمود من العلاقة الاتية [76]:

$$K_o = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \dots\dots\dots(24-2)$$

اذ ان:

λ : تمثل الطول الموجي للأشعة الساقطة وتقاس بوحدات (cm).

Optical Dielectric Constant (ε)

4-7-8-2 ثابت العزل البصري

يعرف ثابت العزل على انه قابلية المادة على الاستقطاب، اذ يمثل استجابة المادة لترددات المختلفة وبسلوك معقد، في الترددات البصرية الممثلة بالموجات الضوئية تكون الاستقطابية الالكترونية هي السائدة على انواع الاستقطاب الاخرى، يوصف عادة التفاعل بين الضوء وشحنات الوسط وما ينتج عن ذلك التفاعل من استقطابية لشحنات الوسط بثابت العزل المعقد للوسط ويرمز له (ϵ) والذي يعرف بالعلاقة الاتية [80]:

$$\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2 \dots\dots\dots(25-2)$$

اذ ان :

ϵ : ثابت العزل المعقد.

ϵ_1 : الجزء الحقيقي لثابت العزل.

ϵ_2 : الجزء الخيالي لثابت العزل.

ويرتبط (ϵ) مع (N) العلاقة الآتية:

$$\epsilon = N^2 \dots\dots\dots(26-2)$$

وعند التعويض عن كل من قيمة (N) و (ϵ) نحصل على:

$$\epsilon_1 - i\epsilon_2 = (n_0 - iK_0)^2 \dots\dots\dots(27-2)$$

وأن الجزء الحقيقي والخيالي لثابت العزل يمكن كتابتهما بالصورة التالية:

$$\epsilon_1 = n_0^2 - K_0^2 \dots\dots\dots(28-2)$$

$$\epsilon_2 = 2n_0K_0 \dots\dots\dots(29-2)$$

ويمكن من العلاقاتين (28-2) و(29-2) حساب ثابت العزل الخيالي والحقيقي للأغشية الرقيقة المحضرة.

Electrical Properties

9-2 الخواص الكهربائية

لأن اختلاف الخواص الكهربائية في أشباه الموصلات البلورية وأشباه الموصلات غير بلورية يعود الى الاختلاف في عمليات الانتقال. إذ تمتاز المادة ذات التركيب البلوري غير المنتظم (غير البلورية) بوجود ترتيب المدى القصير في تركيبها البلوري والذي يؤدي الى مستويات موضعية او ذيول عند الحافات الحركية لحزمتي التوصيل والتكافؤ

بينما تتصف المواد البلورية بوجود الحبيبات البلورية. ويكون لحجمها وحدودها تأثير على حركة حاملات الشحنة، وتختلف الحدود الحبيبية للمركبات شبه الموصلة عن العناصر شبه الموصلة كثيراً من ناحية انتقال حاملات الشحنة وذلك بسبب تباين حجم الحبيبات. وان التوصيلية الكهربائية لأشباه الموصلات تعتمد كثير على درجة الحرارة وتسلط سلوكاً معاكساً لسلوك المواد الموصلة إذ ان مقاومتها تقل بشكل عام مع ارتفاع درجة الحرارة، لذا فهي تتصف بامتلاكها لمقاومة ذات معامل حراري سالب [77].

2-9-1 تأثير هول

Hall Effect

إن هذه الظاهرة تعد من الظواهر المهمة لمعرفة نوع حاملات الشحنة وتحركيتها وكثافة هذه الحاملات. وان عمل تأثير هول يعتمد على تسليط مجال مغناطيسي (B_z) على شبه موصل وباتجاه عمودي على اتجاه سريان التيار الكهربائي (I_x) فيه، وينشأ لدى حاملات الشحنة ميل للانحراف جانباً محدثة بذلك فرق جهد عبر شبه الموصل باتجاه عمودي على كل من اتجاه المجال المغناطيسي والتيار ويعرف فرق الجهد المتولد بجهد هول (V_H) (Hall Voltage) يصاحبه مجال كهربائي يعرف بمجال هول، كما موضح بالشكل (2-12)، ويمكن حساب معامل هول من العلاقة الآتية [77,4]:

$$R_H = \frac{V_H}{I_x} \cdot \frac{t}{B_z} \dots\dots\dots(2-30)$$

اذ ان $\left(\frac{V_H}{I_x}\right)$ يمثل العلاقة الخطية بين فولتية هول (V_H) والتيار الخارج (I_x)، ويمثل (t) سمك شبه الموصل، (B_z) تمثل شدة المجال المغناطيسي المسلط، (R_H) يمثل معامل هول وأشارته تكون موجبة لشبه الموصل نوع (P) وسالبة لشبه الموصل نوع (n)، ويمكن حساب تركيز حاملات الشحنة لمعامل هول من العلاقتين الآتيتين:

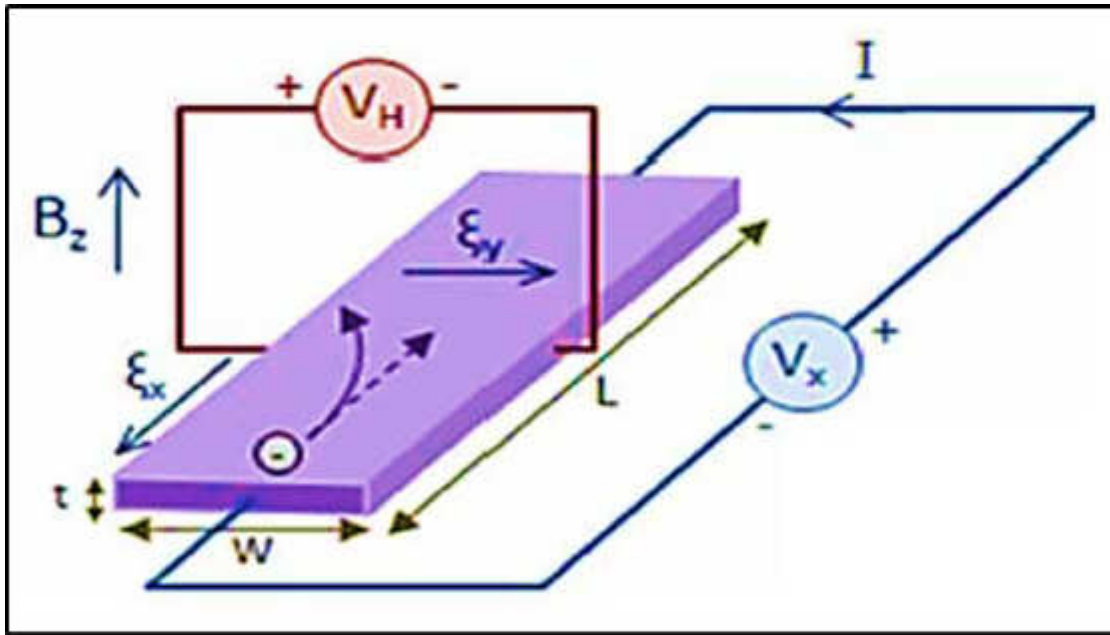
$$n = \frac{-1}{R_{He}} \quad \text{for } n - \text{type} \dots\dots\dots(2-31)$$

$$P = \frac{1}{R_{He}} \quad \text{for } p - \text{type} \dots\dots\dots(2-32)$$

e : شحنة الإلكترون بوحدة الكولوم (C).

من معامل هول وقيم التوصيلية يمكن إيجاد تحركية هول (μ_H) (Hall Mobility) من العلاقة الآتية.

$$\mu_H = \frac{\sigma}{n_H e} = \sigma |R_H| \dots \dots \dots (33-2)$$

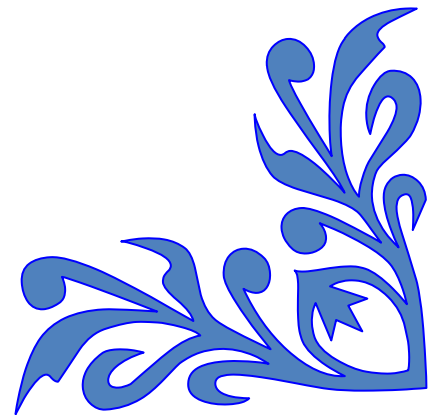


شكل (12-2) ظاهرة تأثير هول [81].



الفصل الثالث

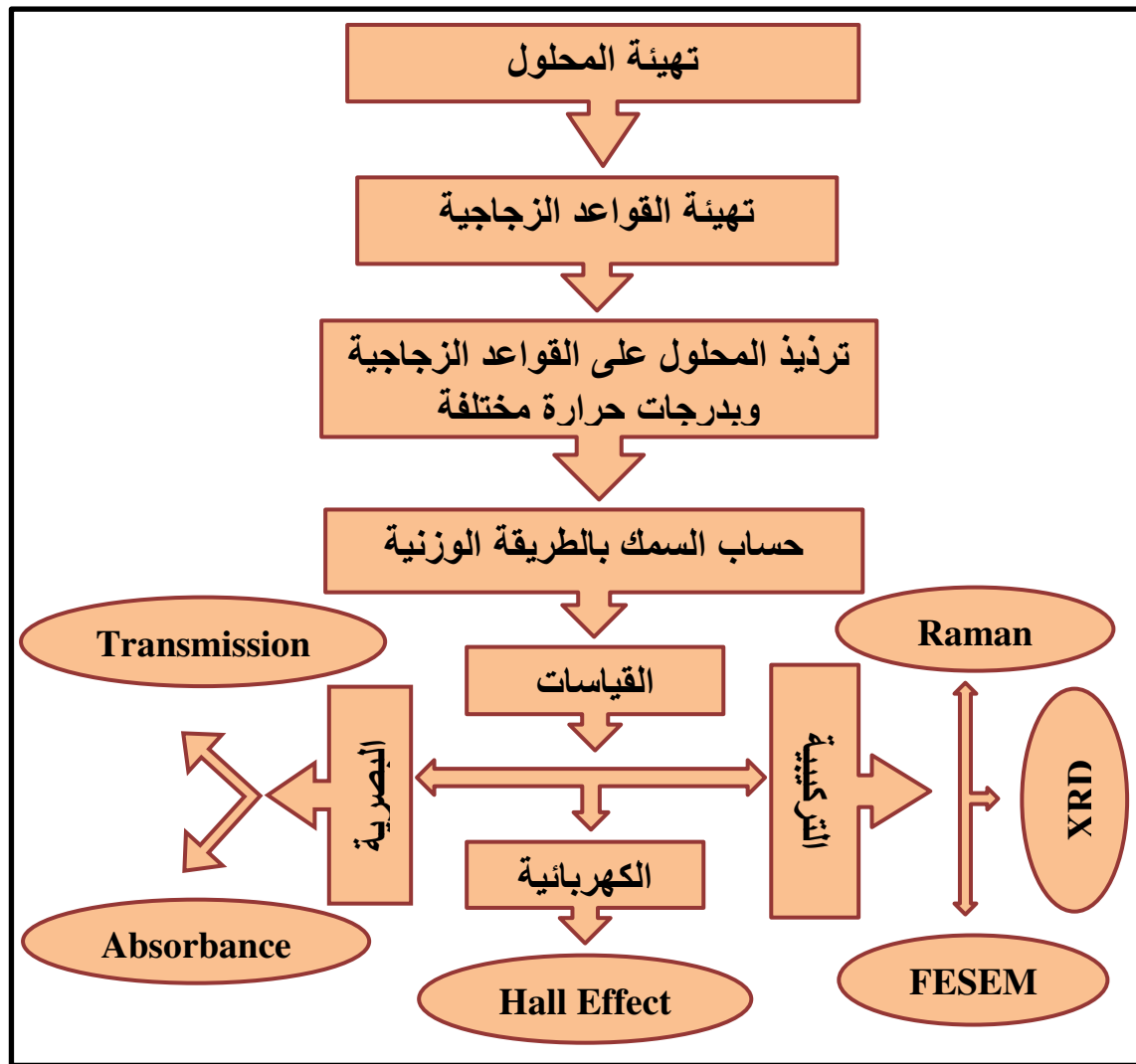
الجزء العملي



Introduction

1-3 المقدمة

يقدم هذا الفصل عرضاً دقيقاً وموجزاً لطريقة العمل المستخدمة في ترسيب أغشية $\text{Cu}_2(\text{Fe},\text{Ni})\text{SnS}_4$ الرقيقة المحضرة بطريقة التحلل الحراري للرش الكيميائي، ويقدم كذلك وصفاً للأجهزة المكونة لمنظومة التحضير وكذلك وصفاً للأجهزة المستخدمة في دراسة الخواص التركيبية والبصرية والكهربائية. ويبين الشكل (1-3) مخططاً توضيحياً لطريقة العمل المتبعة لتحضير وفحص الأغشية الرقيقة.

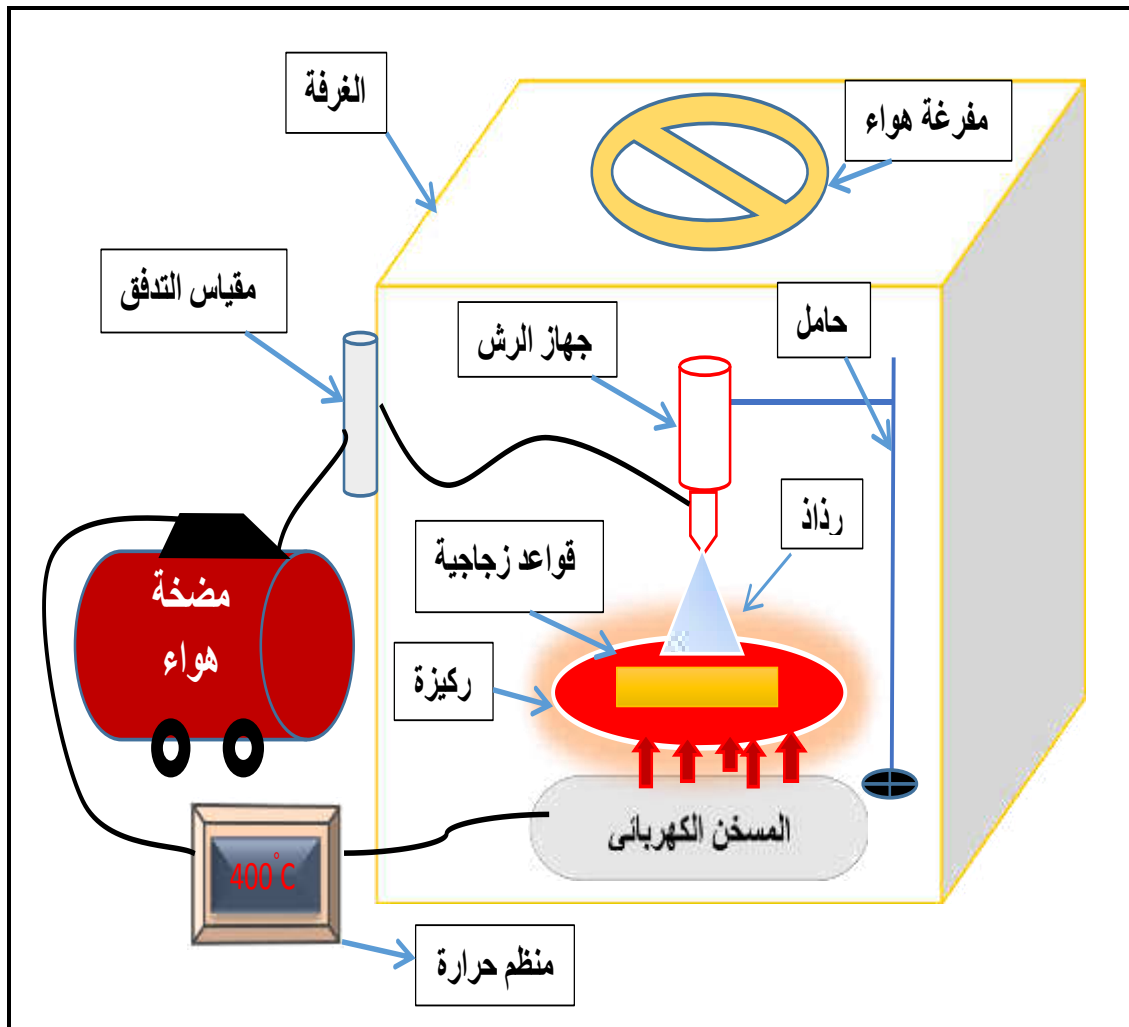


شكل (1-3) مخطط لخطوات الجزء العملي.

2-3 منظومة التحلل الحراري للرش الكيميائي

Chemical Spray Pyrolysis System

يُن منظومة التحلل الحراري للرش الكيميائي تتكون من عدد من الأجهزة المرتبة بصورة منتظمة التي يمكن بواسطتها ترسيب الاغشية الرقيقة على القواعد الزجاجية. الشكل (2-3) يبين مخطط لمنظومة التحلل الحراري للرش الكيميائي واجزاءها.



شكل (2-3) مخطط توضيحي لمنظومة التحلل الحراري للرش الكيميائي واجزائها.

3-2-1 جهاز الرش

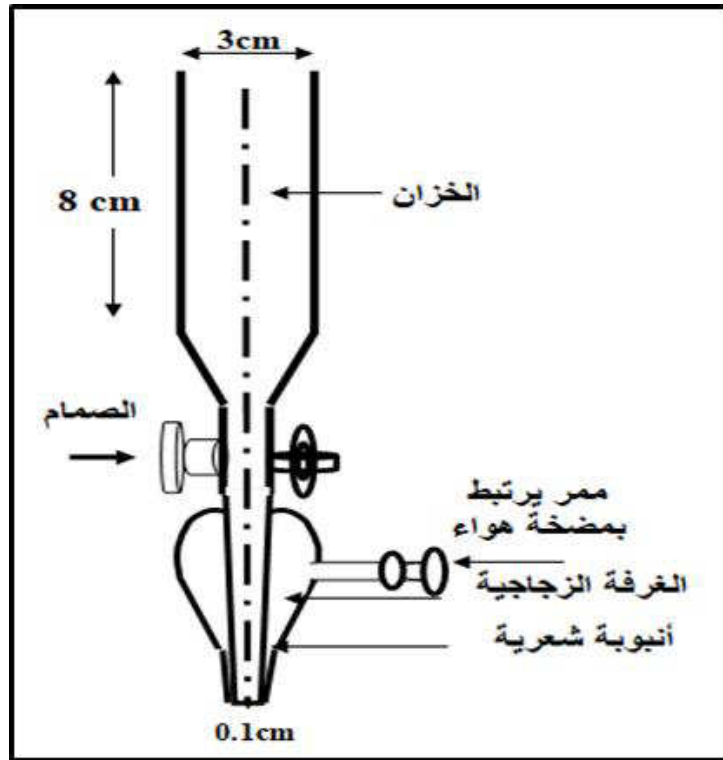
Spray Nozzle

هو جهاز مصنع من الزجاج العادي ويمثل الجزء الرئيس في منظومة التخلل الحراري للرش الكيميائي، ويتضمن انبوبة اسطوانية حجمها يكفي لحمل (100 ml) من محلول المادة المراد ترسيبها، ويكون مفتوحاً من الاعلى بفتحة نصف قطرها (1.5 cm)، وارتفاعه (8 cm)، ويحتوي على صمام يمكن بواسطته التحكم بكمية المحلول النازل الى انبوبة شعرية قطرها (1.5 mm) وطولها (6 cm)، ويحيط هذه الانبوبة غرفة زجاجية مغلقة من احد الجوانب لاتصالها بالانبوبة الشعرية ومفتوحة من الجانب الاخر، وان فتحة هذه الغرفة من الاعلى تحيط بفتحة الانبوبة الشعرية وتجهز هذه الغرفة بفتحة جانبية تسمح بدخول الهواء المضغوط الذي يخرج من الفتحة السفلى لها محيطاً بكافة حدود فتحة الانبوبة الشعرية فيمتزج الهواء المضغوط مع المحلول الخارج ليكون على شكل رذاذ متناهي في الصغر. ان الرذاذ الخارج يكون بشكل مخروط رأسه عند الانبوبة الشعرية وقاعدته الى الاسفل وباتجاه المسخن والمسافة بين فتحة جهاز التبريد والقاعدة في دراستنا هذه هي (29 ± 1 cm) وطول جهاز التبريد الكلي حوالي (20 cm) والموضح في الشكل (3-3).

3-2-2 حامل جهاز الرش

Sprayer device Holder

يستعمل الحامل المعدني لغرض تثبيت جهاز الرش عن طريق ماسك قابل للحركة في جميع الاتجاهات للتحكم بارتفاع جهاز الرش عن سطح المسخن الكهربائي الموجود تحته والتحكم الكلي في جهاز الرش بحيث تكون نهايته السفلى التي يخرج منها المحلول بصورة عمودية عن القاعدة المراد ترسيب الغشاء عليها ويتم تثبيت دورق زجاجي مقاومة للحرارة على الحامل أسفل جهاز الرش يستخدم لجمع السائل المناسب من جهاز التبريد اثناء فترة التوقف.



شكل (3-3) مخطط جهاز التبريد [82].

3-2-3 المسخن الكهربائي

Electrical Heater

يستعمل المسخن الكهربائي (المصنوع محليا) لرفع درجة حرارة القاعدة التي يرسب عليها الغشاء الرقيق الى الدرجة المطلوبة للحرارة، ويتم ذلك بربط المسخن الكهربائي بمجزي الجهد ليقوم بعدها بالسيطرة على حرارة القاعدة التي يتم ترسيب الغشاء الرقيق عليها وذلك من خلال التحكم بمقدار الجهد الواصل الى المسخن الكهربائي.

4-2-3 المضخة الهوائية

Air Pump

يتم استعمال المضخة الهوائية لدفع الهواء المضغوط الى داخل الغرفة الزجاجية في جهاز الرش ويتم هذا من خلال الفتحة الجانبية للجهاز بحيث يخرج الهواء بضغط معين يؤدي الى سحب المحلول من خزان جهاز التبريد ويكون ذلك عن طريق الانبوبة الشعيرية الى سطح القاعدة الساخنة، ان يكون تبريد المحلول على القاعدة بشكل دقيق جدا وبسرعة بحيث لا يتسبب في برودة مفاجئة للقاعدة وذلك لتلافي حدوث تشوه للغشاء المحضر. علما ان المضخة المستخدمة ذات منشأ صيني.

5-2-3 المزدوج الحراري

Thermocouple

هو مجس حراري حساس يتم تركيبه فوق سطح القاعدة ويكون مرتبط بعداد رقمي (Digital)، ويستخدم لمعرفة درجة حرارة القاعدة الزجاجية المستخدمة لترسيب الغشاء عليها. علماً ان المزدوج الحراري الذي يُستعمل في هذا العمل هو من نوع (Temp-(NiCr-Ni)Mebgerat)) المجهز من شركة (Leybold) الألمانية.

6-2-3 مقياس التدفق

Flow meter

هو عبارة عن جهاز يستعمل لقياس كمية الهواء المتدفق الى داخل جهاز الرش، ان هذا الجهاز مزود بصمام يمكن بواسطته التحكم بنسبة التدفق ويتضمن ثلاث اجزاء اساسية هي انبوهه مديبة وكره عائمة في داخل هذه الانبوهه ترتفع عند دخول الهواء، وعند ارتفاع الكره سوف يسمح للهواء بالدخول بين الكره وجدار الانبوهه وتبقى في موضعها بسبب تأثير وزن المانع او الهواء على وزنها الذي يمكن من خلاله قياس نسبة التدفق. علماً ان الجهاز المستخدم امريكي الصنع ومجهز من الشركة الامريكية (Dwyer). الشكل (4-3) يوضح صورة لمقياس تدفق الهواء.



شكل (4-3) مقياس تدفق الهواء.

Preparation of Thin Films

3-3 تحضير الأغشية الرقيقة

Cleaning of Deposition Substrates

1-3-3 تنظيف قواعد الترسيب

تم استعمال قواعد من الزجاج العادي (Soda lime glass) (صيني الصنع) ذات سمك (0.1 cm). ان عملية تنظيف القواعد الزجاجية تمر بمراحل عدة لكي يضمن تنظيفها بالشكل الصحيح لما لها من اثر كبير في تشكيل مادة الغشاء المحضر، لان وجود الشوائب على القواعد الزجاجية يؤثر على خواص الاغشية المحضرة، وهذه المراحل هي كالآتي:

- ◆ تقطع الشرائح الزجاجية الى قطع صغيره مربعه ذات ابعاد مقاربة لـ (2.5×2.5 cm²).
- ◆ تغسل القواعد الزجاجية بصورة جيدة بالماء المقطر لتخلص من العوالق الناتجة من العوامل الجوية.
- ◆ يتم وضع القواعد الزجاجية في دورق زجاجي (Beaker) يحتوي على الاسيتون ذو نقاوة (99.99 %) ويوضع هذا الدورق في حمام الموجات فوق الصوتية (Ultrasonic Bath) انكليزي الصنع والمجهز من شركة (Wise Clean) لمدة (10 min) لضمان حصول ازالة تامة لأي عوالق او اثار دهنية متبقية على سطح القواعد الزجاجية.
- ◆ تمسك القواعد الزجاجية بملقط خاص وتغمر في الماء المقطر الموضوع في دورق زجاجي وبعدها يوضع الدورق في حمام الموجات فوق الصوتية للتخلص من بقايا الأسيتون.
- ◆ تجفف القواعد الزجاجية باستخدام قطع تنظيف خاصة بالقواعد الزجاجية التي لا تترك اي شوائب على سطح القواعد.
- ◆ توزن كل قاعده باستخدام ميزان الكتروني حساس من نوع (Mettler AE-160) ذو حساسية (10⁻⁴ g)، وتوضع كل واحده في الحافظة الخاصة بها.

3.3.2 تحضير المحاليل المستخدمة في ترسيب أغشية (CFTS) و (CNTS) الرقيقة

Preparation of the Solutions Used in the Deposition of (CFTS) and (CNTS) Thin Films

حضر المحلول المستخدمة في تحضير أغشية $(\text{Cu}_2(\text{Fe,Ni})\text{SnS}_4)$ بأستعمال كل من كلوريد النحاس المائي $(\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ وهو مسحوق أزرق اللون وسريع الذوبان في الماء وذو وزن جزيئي (170.48 g/mol) ونقاوة (98%) والمجهز من شركة (BDH) الإنكليزية، وكلوريد الحديد المائي $(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ وهو مسحوق أصفر اللون ذو قابلية سريعة للذوبان في الماء والوزن الجزيئي له (270.30 g/mol) وذو نقاوة (98 %) والمجهز من شركة (THOMAS BAKER) الهندية، وكلوريد النيكل المائي $(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ هو مسحوق أخضر اللون سريع الذوبان في الماء وذو وزن جزيئي (237.70 g/mol) والمجهز من شركة (SIGMA)، ومسحوق كلوريد القصدير المائي $(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ أبيض اللون وذو وزن جزيئي (225.65 g/mol) ونقاوة (97 %) والمجهز من شركة (Riedel-deHaën) الألمانية، ومسحوق الثايوريا أبيض اللون ذو الوزن الجزيئي (76.11 g/mol) والمجهز من شركة (Scharlau) بنقاوة (99 %). ويبين الجدول (1-3)، (2-3) اوزان المواد المكونة للأغشية (CFTS) و (CNTS) على التوالي.

تم تحضير المحاليل المستعملة في تحضير الغشائين (CFTS) و (CNTS) بإذابة كل من كلوريد النحاس المائي بتركيز (0.1 M) وكل من مادة كلوريد الحديد المائي أو كلوريد النيكل المائي بتركيز (0.05 M) ومادة كلوريد القصدير المائي بتركيز (0.05 M) ومسحوق الثايوريا $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})$ بتركيز (0.4 M) في (100 ml) من الماء المقطر وبدرجة حرارة الغرفة. يذكر انه تم استخدام العلاقة الآتية للحصول على الوزن المطلوب إذابته ضمن العيارات السابقة [83].

$$M_o = (W_t/M_{wt}) \cdot (1000/V) \dots \dots \dots (1-3)$$

اذ ان :

M : التركيز المولاري المحدد (mol/L) .

W_i : الوزن المطلوب إذابته (g).

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

V : حجم الماء المقطر الذي تتم فيه الاذابة (ml).

جدول (1-3): اوزان المواد المكونة للأغشية CFTS.

Thin Film	$Cu_2Cl_2.2H_2O$	$FeCl_3.6H_2O$	$SnCl_2.2H_2O$	CH_4N_2S
CFTS	0.4262 g	0.3378 g	0.2820 g	0.7611 g

جدول (2-3) اوزان المواد المكونة للغشاء CNTS.

Thin Film	$Cu_2Cl_2.2H_2O$	$NiCl_2.6H_2O$	$SnCl_2.2H_2O$	CH_4N_2S
CNTS	0.4262 g	0.2971 g	0.2820 g	0.7611 g

استعمل ميزان الكتروني حساس من نوع (Mettler AE-160) ذو حساسية (10^{-4} g) في وزن المواد المستخدمة في تحضير المحلول، حيث تم اذابة املاح المعادن والثايوريا في الوعاء المخصص لكل منهما مع حجم الماء المقطر الخاص بكل مادة وبعدها توضع المحاليل على الخلاط المغناطيسي (Magnetic Stirrer) لفترة (15 min) تقريبا للوصول الى حالة الذوبان التام. ثم بعد ذلك ترشح محاليل الاملاح المحضرة بصوره منفردة ثم تمزج في ورق زجاجي واحد باستخدام الخلاط المغناطيسي لبعض الوقت لضمان تجانسها. تم اضافة بضع قطرات من حامض الهيدروكلوريك او الايتانول في بعض من المرات مع التحريك المستمر الى محلول المواد الممزوجة للحصول على التجانس التام وكانت قيم الاس الهيدروجيني لمحلول الغشاء (CFTS) الرقيق تساوي (0-1) pH و

تساوي (pH ≈ 1-2) لمحلول الغشاء (CNTS) الرقيق، ثم يترك المحلول لفترة زمنية مناسبة للتأكد من عدم وجود راسب وحصول الذوبان التام للمواد. ويلاحظ أنه تم مضاعفة تركيز أيونات الكبريت الثايوريا لتعويض عن الكمية المتبخرة بسبب الحرارة المرتفعة المستخدمة لنمو الغشاء.

3-4 العوامل المؤثرة في تحضير الأغشية الرقيقة

Factors Affecting on the Preparation of Thin Films

ان اهم العوامل المؤثرة في تحضير الاغشية الرقيقة هي:

Substrate Temperature

1. درجة حرارة القاعدة

تعد درجة حرارة القاعدة من العوامل التي لها الأثر الكبير في تجانس الأغشية المحضرة وأيضاً لها الأثر في تماسكها، إذ وجد أن الارتفاع أو الانخفاض في درجة حرارة القاعدة التي يرسب عليها الغشاء الرقيق يؤثر كثيراً في طبيعة التفاعل الكيميائي للمادة والذي يستمد حرارته منها وبالتالي فإنه يؤثر على طبيعة المادة المتكونة، لذلك تم في هذا البحث دراسة تأثير درجة حرارة القاعدة لخمس درجات حرارة مختلفة وهي (250, 300, 350, 400, 450 °C)، وتم الحصول على أغشية رقيقة متجانسة وذات قوة تلاصق جيدة مع سطح القاعدة.

Substrate Position

2. موقع القاعدة

عند الاختيار لموضع القواعد الزجاجية التي يرسب عليها الغشاء الرقيق على سطح المسخن يجب أن تكون المساحة المخصصة لوضع القواعد الزجاجية متساوية في درجة حرارتها في جميع الأجزاء.

Rate of Spray

3. معدل الرش

وهو عبارة عن معدل الرش لحجم معين من محلول المادة المكونة للغشاء في الدقيقة الواحدة، إذ وجد ان معدل الرش يؤثر على تجانس الغشاء الرقيق، ويتم التحكم فيه من

خلال الصمام الموجود في الجهاز ولقد وجد أنّ أفضل معدل للرش في الدقيقة الواحدة هو (5 ml/min).

4. زمن الرش

Time of Spray

تم في هذه الدراسة تحديد زمن الرش بـ (10 s) بعدها يكون التوقف عن الرش لمدة (2min) تم تكرار العملية مرة اخرى، اذ لا يمكن الرش دفعة واحدة على القواعد الزجاجية وذلك لتجنب برودتها وتكسرها. وبعاد الرش بعد (2 min) حتى تستعيد القواعد الزجاجية حرارتها المطلوبة ومن ثم نضمن الحصول على الانماء البلوري للمادة المترسبة على القواعد، وتكرر هذه العملية لمرات متعددة للحصول على الاغشية الرقيقة المطلوبة.

5. ضغط الهواء

Air Pressure

لن ضغط الهواء في جهاز الرش يتم تثبيته عند تحضير الاغشية الرقيقة لكي يخرج المحلول من الأنبوبة الشعرية على هيئة رذاذ دقيق ولكي لا يتسبب في برودة القواعد الزجاجية وتكسرها وللحصول على اغشية رقيقة ومتجانسة للمادة المحضرة، تم في هذه الدراسة استخدام ضغط الهواء (1.5 bar).

6. المسافة العمودية

Vertical Distance

نقصد بالمسافة العمودية هي المسافة من نهاية الأنبوبة الشعرية إلى سطح القواعد الزجاجية التي يتم ترسيب الاغشية الرقيقة عليها، وتم الحصول على اغشية رقيقة ذات مواصفات جيدة ومناسبة للفحوصات المختبرية عند الارتفاع مسافة (29±1 cm) وان تقليل هذه المسافة يؤدي الى تجمع الرذاذ في بقعة واحدة وان زيادة ارتفاع هذه المسافة يؤدي الى تطاير رذاذ المحلول بعيداً عن سطح القواعد الزجاجية وبالتالي يؤثر على تجانس الاغشية المحضرة.

3-5 ترسيب الاغشية الرقيقة

Thin films Deposition

بعد وضع القواعد الزجاجية على سطح المسخن واسفل جهاز الرش (بصورة عمودية تحت جهاز الرش) يتم رش المحلول على القواعد الزجاجية بدرجات حرارة مختلفة (250, 300, 350, 400, 450 °C) ولمدة (10 s) تعقبها فترة توقف لمدة (2 min) الى ان تصل درجة حرارة القواعد الى درجة الحرارة المطلوبة ثم تستأنف عملية الرش لعدد من المرات الى ان يتكون الغشاء، وفي اثناء عملية الرش وخلال فترة التوقف يتم تدوير القواعد الزجاجية للحصول على افضل تجانس للأغشية الرقيقة المحضرة. وعند الانتهاء من عملية الرش يتم ترك القواعد الزجاجية على المسخن الكهربائي للسماح باكتمال عملية النمو البلوري للأغشية المحضرة وبعدها تترك القواعد الى ان تبرد بصورة تدريجية لتجنب التبريد المفاجئ الذي له الاثر السلبي في اكمال عملية نمو الاغشية المحضرة.

3-6 قياس سمك الأغشية الرقيقة

Thin Films Thickness Measurement

لن لسمك الغشاء المحضر اثر مهم في تحديد الخصائص الفيزيائية للغشاء وهنالك طرائق عدة لقياس سمك الغشاء، وان الطريقة الوزنية (Gravimetric Method) هي واحدة من الطرائق المستخدمة لقياس سمك الغشاء والمستعملة في الدراسة الحالية. هذه الطريقة تتم بوزن القواعد الزجاجية النظيفة باستعمال الميزان الالكتروني الحساس ومن ثم استخدام العلاقة الرياضية الآتية لحساب السمك [5].

$$t = \frac{\Delta W}{\rho A} \dots \dots \dots (2-3)$$

اذ ان :

ΔW : يمثل التغير بالوزن وهو وزن مادة الغشاء المترسبة ويساوي $(W_2 - W_1)$ وان قيمة W_1 تمثل الوزن الاول للزجاجية قبل البدء بعملية الترسيب وقيمة W_2 تمثل الوزن الثاني للزجاجية بعد عملية الترسيب.

A : مساحة الغشاء (cm^2).

ρ : كثافة مادة الغشاء (g/cm^3).

Structural Measurements

7-3 القياسات التركيبية

لفهم ومعرفة طبيعة التركيب البلوري للأغشية المحضرة أشتملت القياسات التركيبية على ما يأتي:

X-Ray Diffraction Measurements

1-7-3 قياسات حيود الأشعة السينية

لدراسة ومعرفة أنماط حيود الأشعة السينية للأغشية الرقيقة المتكونة في الدراسة الحالية، تم استعمال جهاز حيود الأشعة السينية ذو المواصفات الآتية:

TYPE: Bruker D8 Advance, Germany

Target: $\text{CuK}\alpha$ Line

Wavelength $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$

Speed: 8 deg/min

Sampling Pitch : 0.02 deg

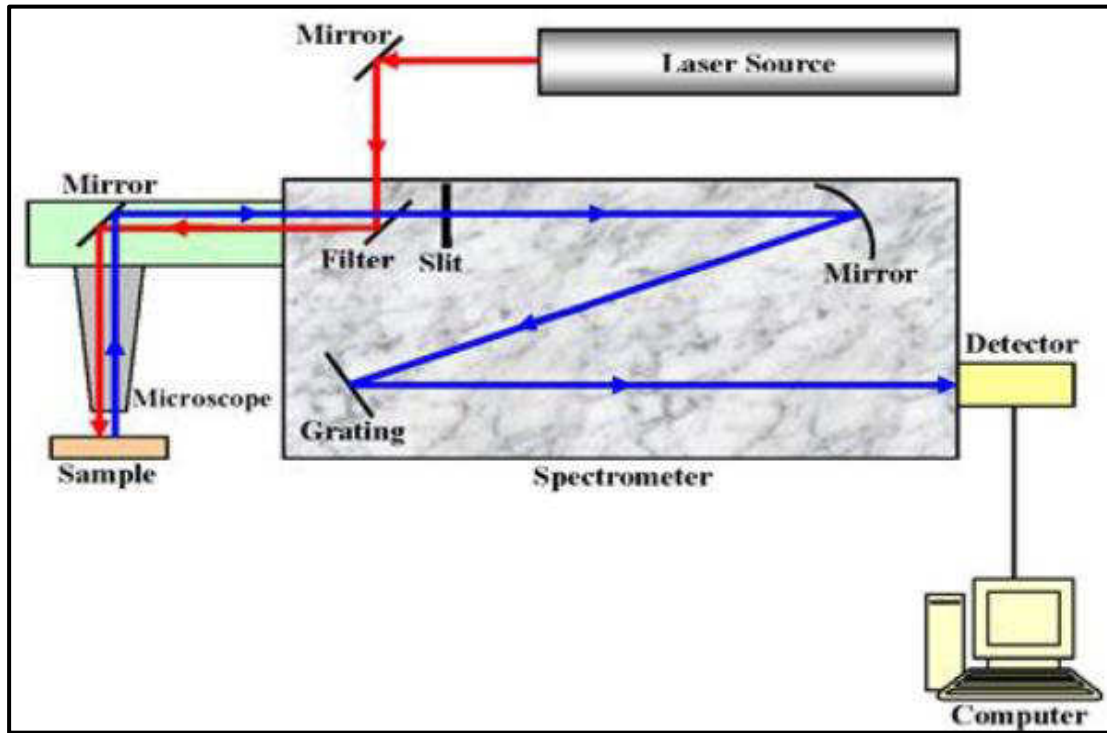
Prctest Time = 0.15 sec

Raman Spectroscopy Measurements

2-7-3 قياسات مطيافية رامان

تم استعمال مطياف من نوع (Jobin- yvon Horiba LABRAM800) ذو أشعة ليزر (He-Ne) والمتكونة بطول موجي (632.81 nm) وقدرة تحليلية (1 cm^{-1}) لتشخيص الأغشية الرقيقة المحضرة، وبين الشكل (3-5) مخططاً توضيحي لمطياف رامان [84]، الذي تظهر فيه الأجزاء الأساسية بما فيها مصدر أشعة الليزر والمجموعة البصرية مع المرشح الليزري والكاشف والكمبيوتر. ويمكن وصف البيانات المسجلة للمطياف بجزئين أساسيين هما: الأعداد الموجية التي يتم عندها استقطار الأشعة عن العينة وشدة الأشعة المستقطرة، ويمكن تمثيلها بيانياً برسم الشدة على المحور (y) الرأسي معبراً عنها

بوحدة (Counts /s) والتردد يتم تحويله الى إزاحة رامان التي تمثل مقياس للفرق بين حزم الطيف الممتصة والطول الموجي للإشعاع المستخدم بواسطة اثاره الليزر ويعبر عنه بمصطلح العدد الموجي (cm^{-1}) الذي يرسم على محور (x) الافقي.



شكل (3-5) مخطط يوضح اجزاء مطياف رامان [84].

3-7-3 قياسات المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال

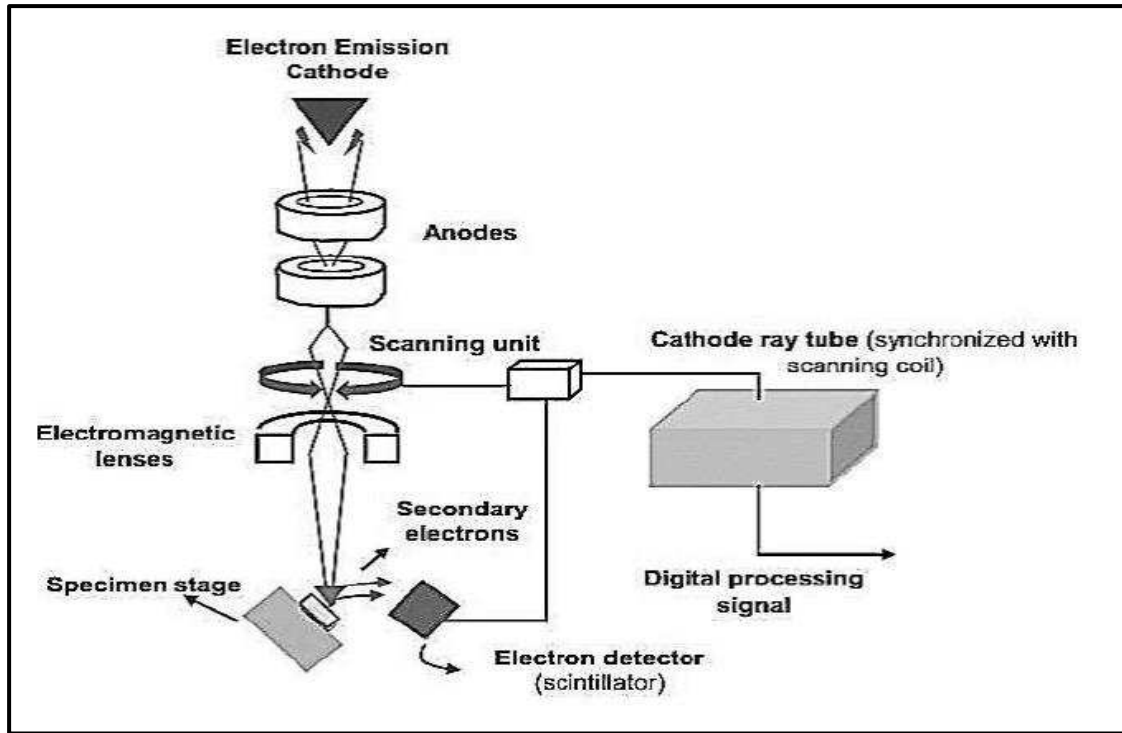
Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) Measurements

يستعمل المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال (FESEM) على نطاق واسع في دراسة وفحص التراكيب السطحية (المورفولوجيا) للأغشية الرقيقة، ويمكن من خلاله معرفة شكل وكثافة الجسيمات، فضلا عن كشف مواقع العيوب في البنية البلورية. يعمل جهاز الـ (FESEM) من خلال تحرير الإلكترونات من مصدرها وتعمل بالتدرج في مجال كهربائي داخل انبوبة تفريغ ذات ضغط عالي يتراوح بين ($10^{-10} - 10^{-4}$ Torr)، وتمتلك هذه الحزمة المعجلة مجموعة طاقات تتراوح من بضع مئات من الإلكترون فولت الى عشرات من الكيلو إلكترون فولت، وتعرف هذه الإلكترونات بالإلكترونات

الأولية، وتقوم بمساعدة العدسة الكهرومغناطيسية في إنتاج شعاع المسح الضوئي الضيق الذي يقصف الجسم، ويتم مسح سطح العينة بكامل مساحتها وتتبعث الإلكترونات الثانوية من جميع النقاط على الجسم، ويتم الكشف عنها لإصدار الإشارة الإلكترونية، وإن الإشارة التي يتم الحصول عليها تنقل المعلومات عن مورفولوجيا سطح العينة، وتعاني بعض من هذه الإلكترونات استطرارة مرنة مع مجال النواة، في حين آخر، تعاني بعض الإلكترونات من استطرارة غير مرنة مع الإلكترونات ذرات الهدف لتعطي الكثرونات ثانوية [85].

تستعمل الإلكترونات الثانوية التي يتم الكشف عنها بواسطة كاشف كل موقع من حزم الإلكترون الساقط في تكوين صورة، وتضخم الإشارة التي يتم جمعها وتحليلها لتشكل صورة متزامنة على أنبوبة أشعة الكاثود، أخيراً تستخدم الكاميرا لألتقاط الصور.

ويحدد كل من تيار الحزمة وحجم البقعة النهائية عمق ودقة الصورة على التوالي، ويتم تفاعل الإلكترونات مع العينة من بضع نانومترات إلى عدة مايكروترات من سطح العينة اعتماداً على معلمات الحزمة ونوع العينة [86]. ويبين الشكل (3-6) مخطط للمجهر الإلكتروني الماسح والباعث لمجال [86]. في هذه الدراسة الحالية تم استخدام جهاز المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال من طراز (NOVA NANOSEM 450).

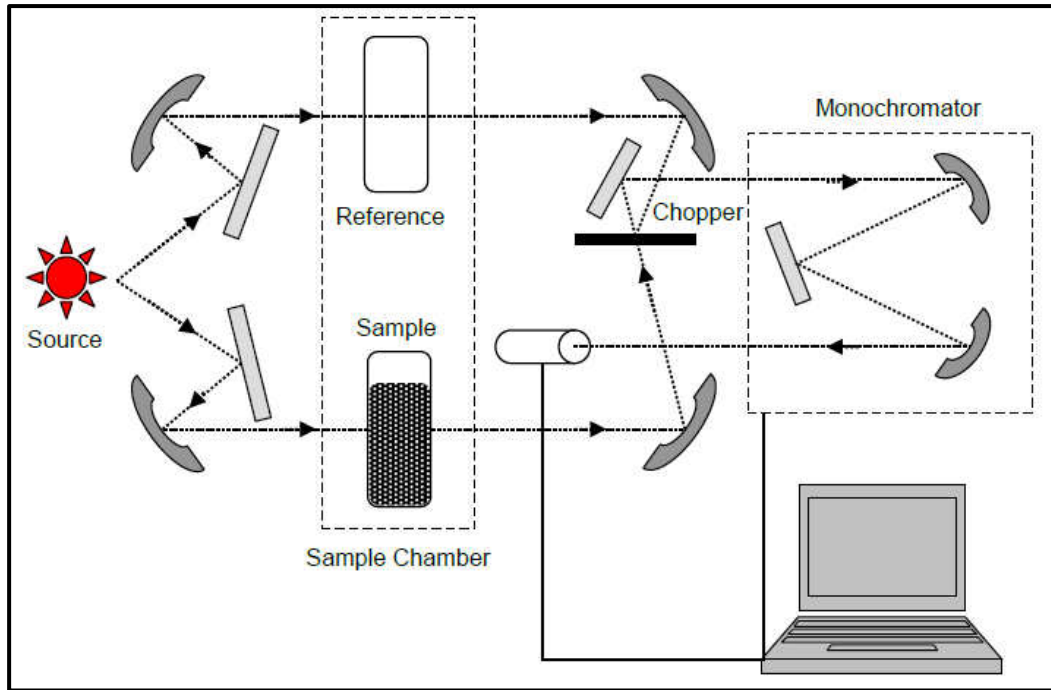


شكل (3-6) مخطط لجهاز المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال [86].

8-3 القياسات البصرية

Optical Measurements

تم قياس الأغشية المحضرة بصرياً باستعمال مطياف (UV-Visible Spectrophotometer) والمجهز من شركة (Shimadzu) اليابانية، لقياس طيف الامتصاصية (Absorbance) وطيف النفاذية (Transmittance)، وكما موضح في الشكل (3-7) الذي يبين مخططاً توضيحياً لاجزاء المطياف [84]، إذ تم اجراء القياسات للأغشية المحضرة جميعها وبمدى الطول الموجي (400 – 900 nm)، تم استخدام برنامج (Origin 8.5) في حساب ورسم فجوة الطاقة ومعامل الامتصاص ومعامل الإنكسار ومعامل الخمود وثابت العزل البصري بجزئية الحقيقي والخيالي للأغشية المتكونة.



شكل (7-3) مخطط اجزاء المطياف الضوئي [84].

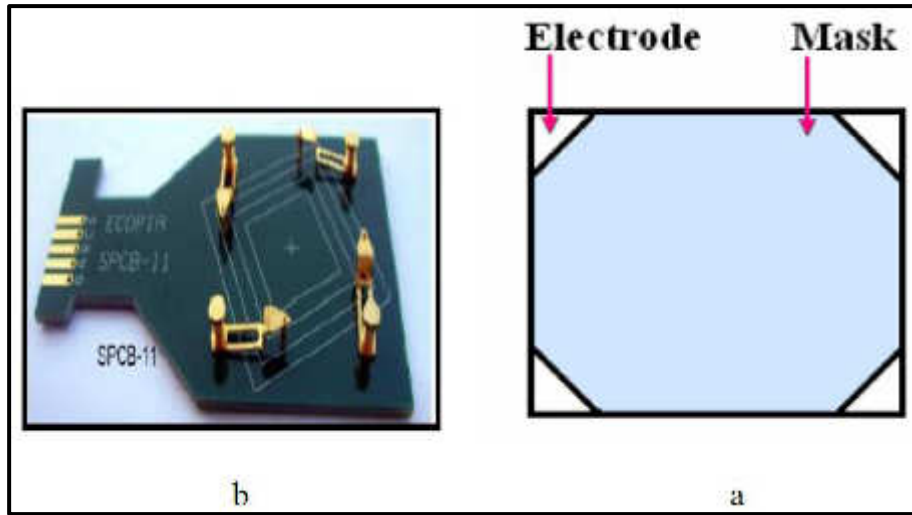
9-3 القياسات الكهربائية

Electrical Measurements

1-9-3 تأثير هول

Hall Effect Measurement

لأن هذا القياس ذا أهمية كبيرة في تحديد كفاءة شبة الموصل إذ يُستعمل جهاز متطور من نوع (HMS 3000) لهذا القياس، وأن هذا الجهاز يعمل وفق مبدأ وطريقة (Van Der Pauw) ويكون الجهاز موصل إلى حاسبة مزوده ببرنامج خاص يقدم لنا اهم المعلمات للعينة تحت الفحص عند درجة حرارة الغرفة ومن هذه المعلمات التي يقدمها نوع شبه الموصل، تركيز الحاملات، تحريكها ومعامل هول فضلا عن معلمات اخرى. أن أهم ما يميز هذا النوع من الأجهزة هو شدة المجال المغناطيسي والاقطاب المصنوعة من الذهب التي تمس اقطاب العينة المترسبة مسبقا والمكونة من مزيج من عنصري الإنديوم بنسبة (95 %) والقصدير بنسبة (5 %) والتي يستلزم شكلها ان تكون عند زوايا الإنموزج الاربعة كما في الشكل (8-3)، وبهذا نحصل على كافة المعلمات أعلاه بمجرد وضع العينة في المكان المخصص لها وتحديد بعض الثوابت قبل التشغيل.



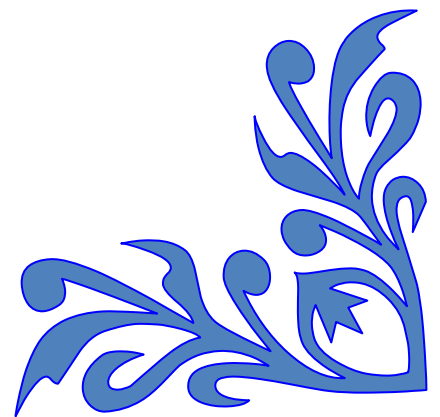
شكل (8-3) يوضح : a. مواقع ترسيب الأقطاب على العينات.

b. قاعدة النموذج.



الفصل الرابع

النتائج والمناقشة



1-4 المقدمة

Introduction

يتم في هذا الفصل عرض ومناقشة نتائج الفحوصات التركيبية والبصرية والكهربائية لأغشية (CFTS, CNTS) المحضرة بطريقة التحلل الحراري للرش الكيميائي (CSP) والمرسبة على قواعد زجاجية بدرجات حرارة مختلفة (250, 300, 350, 400, 450 °C)، وبسمك تقريبي (350±10 nm)، وبين الجدول (1-4) رموز الاغشية المحضرة في الدراسة الحالية.

الجدول (1-4) رموز الاغشية المحضرة في هذه الدراسة.

Code	Sample	Substrate Temperature (°C)
CFTS1	CFTS	250
CFTS2	CFTS	300
CFTS3	CFTS	350
CFTS4	CFTS	400
CFTS5	CFTS	450
CNTS1	CNTS	250
CNTS2	CNTS	300
CNTS3	CNTS	350
CNTS4	CNTS	400
CNTS5	CNTS	450

2-4 القياسات التركيبية

Structural Measurements

تضم القياسات التركيبية دراسة تقنية حيود الاشعة السينية (X-Ray diffraction)، ودراسة مطياف رامان (Raman Spectroscopy)، وكذلك دراسة طوبوغرافية سطوح الاغشية المرسبة باستعمال المجهر الالكتروني الماسح والباعث للمجال (FESEM).

1-2-4 قياسات حيود الأشعة السينية X-Ray Diffraction Measurements

يبين الشكل (1-4) أنماط حيود الأشعة السينية لأغشية (CFTS) المحضرة بطريقة التحلل الحراري للرش الكيميائي وبدرجات حرارة مختلفة (250, 300, 350, 400, 450 °C)، وسمك تقريبي (350 ± 10 nm). أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية لأغشية CFTS أنها متعددة التبلور وذات تركيب بلوري رباعي قائم (Tetragonal) وبطور الاستنايت (Stannite) ذو المجموعة الفراغية (I-42m). حيث أظهرت قمم أنماط حيود الأشعة السينية (XRD) طور الاستنايت (Stannite) بصورة واضحة ومميزة عند القيم التقريبية لـ (20°, 28.50°, 47.50°, 55.99°) الموضحة في الجدول (2-4) والمقابلة للمستويات البلورية (112)، (204)، (312) ذات الاتجاه السائد والمفضل للنمو (112) على التوالي، والمقاربة للطبقة القياسية (ICDD) ذات الرقم التسلسلي (44-1476)، وان نتائج فحص الحيود لا تظهر أي شوائب أو قمم عائدة إلى الأطوار الثانوية والثلاثية وهذا ما يثبت تكون طور الاستنايت النقي للمركب (CFTS). وهذا يتفق مع نتائج الدراسات السابقة [40، 46]. ويلاحظ عند درجة الحرارة الواطنة (250 °C) ظهور قمم منخفضة للغاية وذات شدة واطنة تزداد بارتفاع درجة حرارة القاعدة ويصاحبها نقص في عرض منحنى منتصف القمة العظمى (FWHM) مما يؤكد زيادة نسبة التبلور وتقليل العيوب البلورية، وبهذا نجد الحاجة إلى درجات حرارة أكثر من خلال عملية التلدين للحصول على شدة عالية وتكون أغشية على درجة عالية من التبلور، ويظهر أن أفضل درجة ترسيب لـ (CFTS) هي (400 °C). وهذا يتفق مع نتائج الباحث (Nilange et al.) [46].

جدول (2-4): زوايا الحيود والمسافة البينية ومعاملات ميلر لأغشية (CFTS).

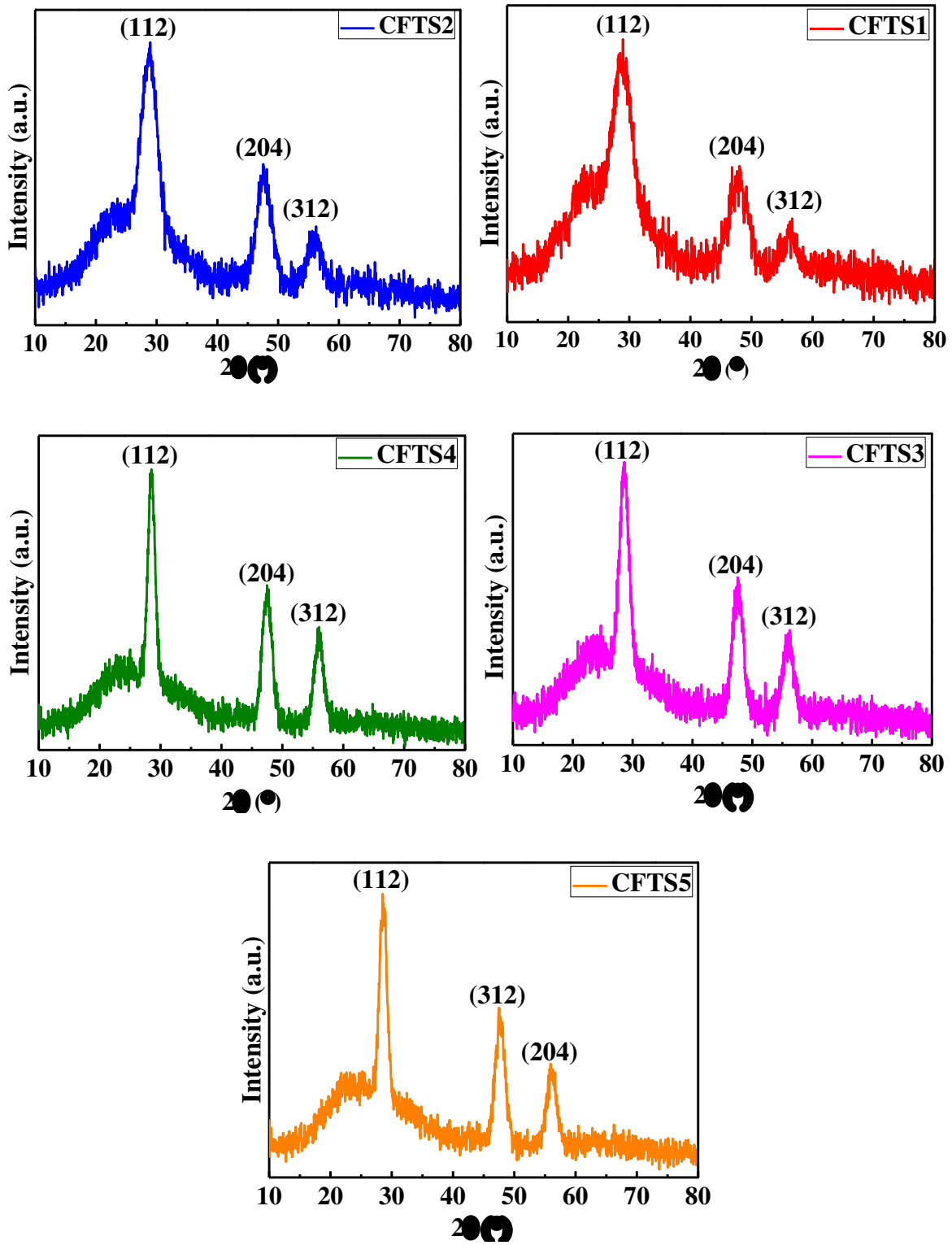
Code	2θ (deg)	2θ(deg) ICDD	hkl	d (Å)
CFTS1	28.86	28.50	112	3.091
	47.78	47.50	204	1.902
	56.12	55.99	312	1.637
CFTS2	28.5	28.50	112	3.129
	47.68	47.50	204	1.905
	56.04	55.99	312	1.639
CFTS3	28.64	28.50	112	3.114
	47.64	47.50	204	1.907
	56.61	55.99	312	1.624
CFTS4	28.44	28.50	112	3.135
	47.54	47.50	204	1.911
	55.92	55.99	312	1.642
CFTS5	28.52	28.50	112	3.127
	47.58	47.50	204	1.909
	56.12	55.99	312	1.637

أما نتائج حيود الأشعة السينية لأغشية (CNTS) المبينة في الشكل (2-4) المحضرة بدرجات الحرارة نفسها وذات سمك مشابه للغشاء السابق، تظهر أنها تتميز بتركيبها البلوري المكعب (Cubic) ذي المجموعة الفراغية (F-43m)، حيث تظهر قمم بارزة لتركيب البلوري المكعب لأغشية (CNTS) ذات الزوايا المقاربة لـ (28.47° ~ 20°) (33.02°, 47.35°, 56.21°) والمبينة في الجدول (3-4) والمقابلة للمستويات البلورية (111), (200), (220), (311) والمطابقة للبطاقة القياسية ذات الرقم (26-0552)، ويلاحظ أن ارتفاع القمة المقابلة للمستوي (200) مع ارتفاع درجة حرارة القاعدة وتكون أكثر

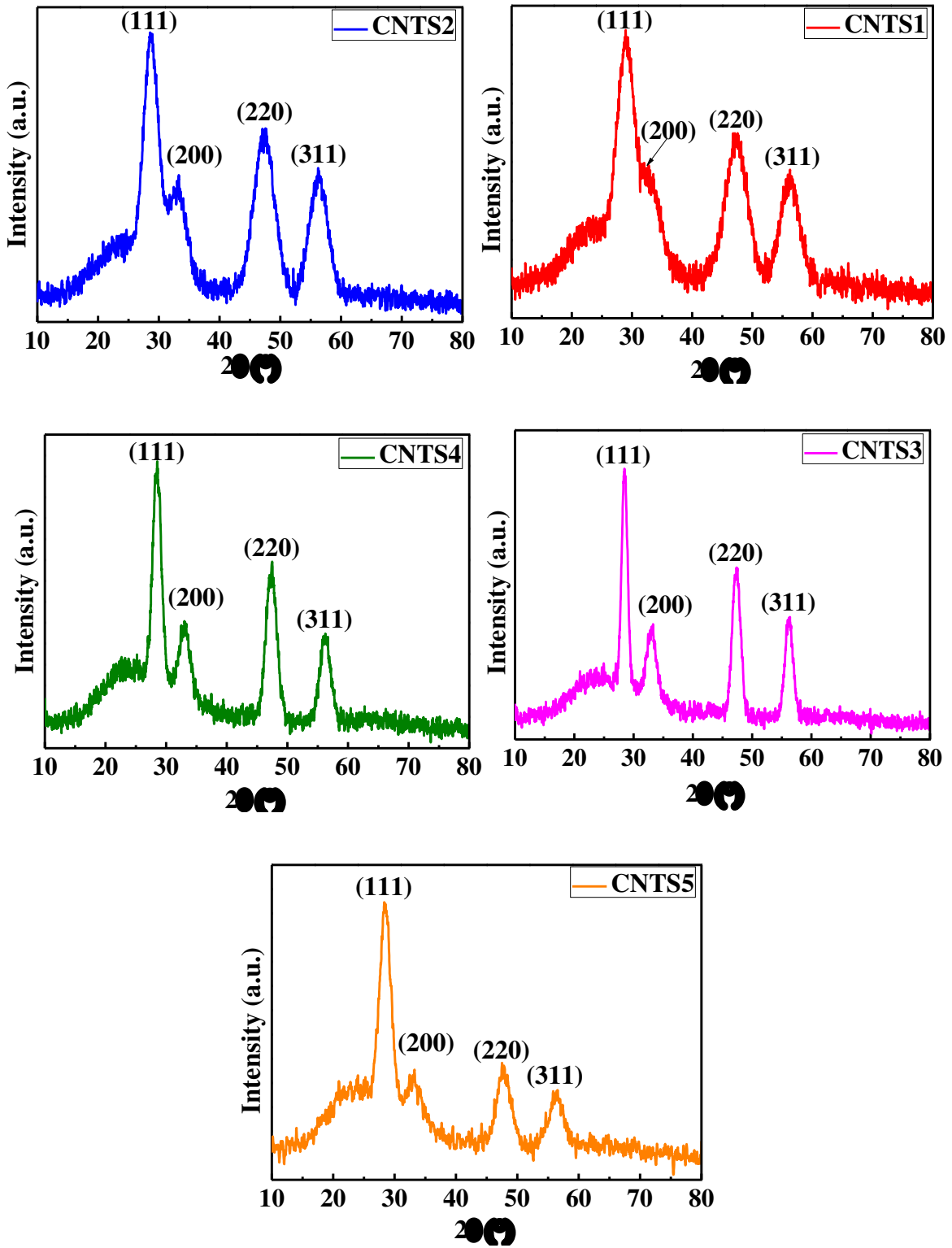
وضوح في درجة حرارة (350°C) حيث يلاحظ ان هذه الدرجة هي افضل درجة لتكون الغشاء (CNTS)، مع وجود اتجاه سائد ومفضل للنمو عند المستوي (111)، وهذا يتوافق مع نتائج الباحث (Jariwala et al.) [25].

جدول (3-4) زوايا الحيود وقيم المسافة البينية ومعاملات ميلر لأغشية (CNTS).

Code	2θ (deg)	2θ(deg) ICDD	hkl	d (Å)
CNTS1	28.82	28.47	111	3.095
	32.68	33.02	200	2.737
	47.32	47.35	220	1.919
	56.24	56.21	311	1.634
CNTS2	28.58	28.47	111	3.120
	33.24	33.02	200	2.693
	47.34	47.35	220	1.918
	56.32	56.21	311	1.632
CNTS3	28.48	28.47	111	3.131
	33.02	33.02	200	2.710
	47.34	47.35	220	1.918
	56.22	56.21	311	1.634
CNTS4	28.52	28.47	111	3.127
	33.02	33.02	200	2.710
	47.36	47.35	220	1.917
	56.3	56.21	311	1.632
CNTS5	28.38	28.47	111	3.142
	33.2	33.02	200	2.696
	47.76	47.35	220	1.902
	56.36	56.21	311	1.631



شكل (1-4) أنماط حيود الأشعة السينية لأغشية (CFTS).



شكل (2-4) أنماط حيود الأشعة السينية لأغشية (CNTS).

1-1-2-4 ثوابت الشبكة وحجم وحدة الخلية

Lattice Constants and Cell Unit Volume

تم حساب ثوابت الشبكة (a_0, c_0) للغشاء الرقيق (CFTS) ذو التركيب الرباعي القائم (Tetragonal) باستخدام المعادلة (2-2) وباستخدام المسافة البينية للمستويات البلورية المحسوبة من العلاقة (3-2) والمبينة قيمها في الجدول (2-4)، ووجد ان جميع قيم ثوابت الشبكة للمركب (CFTS) الرباعي (Tetragonal) المبينة في الجدول (4-4) تتطابق مع قيم البطاقة القياسية ذات الرقم (44-1476) المبينة في الجدول (5-4).

ويبين حساب حجم خلية الوحدة لأغشية (CFTS1, CFTS3, CFTS5) لثلاث حجم خلية الوحدة لهذه الأغشية يكون اصغر من الحجم القياسي في بطاقة القياس الدولية، وهذا يدل على ان خلية الوحدة قد عانت من اجهادات الضغط، ولثلاث حجم خلية الوحدة للغشاء (CFTS4) يعد اكبر من الحجم القياسي وهذا يؤكد اتساع خلية الوحدة اي عانت من اجهادات الشد، بينما كان حجم خلية الوحدة للغشاء (CFTS2) مساويا تقريبا للحجم القياسي الموضح في الجدول (5-4)، ويوجد من هذا حدوث بعض الاجهادات والتشوهات نتيجة الانكماش او التمدد في الشبكة البلورية. ويبين الجدول (5-4) قيم ثوابت الشبكة وحجم وحدة الخلية القياسية لأغشية (CFTS).

جدول (4-4) ثوابت الشبكة وحجم وحدة الخلية لأغشية (CFTS).

Code	Lattice Constant (Å)		Unit Cell Volume (Å ³)
	$a_0 = b_0$	c_0	
CFTS1	5.458	10.324	307.54
CFTS2	5.442	10.751	318.39
CFTS3	5.383	10.830	313.81
CFTS4	5.451	10.777	320.22
CFTS5	5.434	10.761	317.75

جدول (4-5) قيم ثوابت الشبكة وحجم وحدة الخلية القياسية لأغشية (CFTS).

Lattice Constant (Å)	$a_0 = b_0$	5.450
	c_0	10.73
Unit Cell Volume (Å ³)		318.99

أما قيمة ثابت الشبكة للغشاء الرقيق (CNTS) ذو التركيب المكعب (Cubic) فقد تم حسابه باستخدام المعادلة (2-3) وباستخدام المسافة البينية المحسوبة باستخدام العلاقة (2-3) والمبينة في الجدول (4-3)، ووجد ان قيمة ثابت الشبكة لأغشية (CNTS) المبينة في الجدول (4-7) تطابق وتتفق مع قيمة البطاقة القياسية المبينة في الجدول (4-6) ذات الرقم التسلسلي (26-0552) للمركب الرباعي (CNTS).

يوضح حساب حجم خلية الوحدة للأغشية (CNTS1, CNTS2, CNTS4) انها ذات حجم اصغر من الحجم القياسي وهذا يبين ان خلية الوحدة قد عانت من اجهاد الضغط، فضلا عن ان حجم خلية الوحدة للغشاء (CNTS5) يكون اكبر من البطاقة القياسية الدولية وهذا يدل على اتساع خلية الوحدة، بينما في الغشاء (CNTS3) يكون حجم خلية الوحدة مساويا تقريبا الى قيمة البطاقة القياسية المبينة في الجدول (4-6)، وهذا يؤكد تعرض الاغشية الى الاجهاد عند التشكيل، ويبين الجدول (4-7) قيم ثوابت الشبكة وحجم وحدة الخلية لأغشية (CNTS).

جدول (4-6) قيم ثوابت الشبكة وحجم وحدة الخلية القياسية لأغشية (CNTS).

Lattice Constant (Å)	$a_0 = b_0 = c_0$	5.425
Unit Cell Volume (Å ³)		159.66

جدول (7-4) ثابت الشبكة وحجم وحدة الخلية لأغشية (CNTS).

Code	Lattice Constant (Å)	Unit Cell Volume (Å ³)
	a ₀	
CNTS1	5.360	153.99
CNTS2	5.403	157.72
CNTS3	5.423	159.48
CNTS4	5.416	158.86
CNTS5	5.442	161.16

Texture Coefficient (T_C)

2-1-2-4 عامل التشكيل

تم حساب عامل التشكيل للأغشية المحضرة (CFTS, CNTS) كافة باستخدام المعادلة (5-2) كما مبين في الجدول (8-4) و(9-4) الذي اظهر قيم عامل التشكيل للاتجاه السائد والمفضل لنمو المستوي البلوري للأغشية المحضرة، اذ كانت قيمة عامل التشكيل لأغشية (CFTS) للاتجاه السائد عند المستوي (112) هي اقل من واحد ($T_C < 1$) لجميع درجات الحرارة. وتظهر حسابات قيم عامل التشكيل لأغشية (CNTS) عند الاتجاه السائد والمفضل للنمو ذي المستوي (111)، انها اقل من واحد ($T_C < 1$)، وهذا يدل على أن الأغشية كافة تكون متعددة التبلور، مع وجود اكثر من اتجاه سائد للأغشية (CFTS, CNTS).

جدول (4-8) المعلمات التركيبية لأغشية (CFTS) عند الاتجاه السائد (112).

Code	2θ (deg)	β (rad)	D (nm)	T _c	δ (cm ⁻²)	N (cm ⁻²)
CFTS1	28.86	0.177	0.805	0.59	1.5399×10 ¹⁴	7.0705×10 ¹⁶
CFTS2	28.5	0.101	1.407	0.63	5.0476×10 ¹³	1.2587×10 ¹⁶
CFTS3	28.64	0.045	3.113	0.61	1.0318×10 ¹³	1.1534×10 ¹⁵
CFTS4	28.44	0.032	4.361	0.62	5.2563×10 ¹²	4.157×10 ¹⁴
CFTS5	28.52	0.035	4.036	0.62	6.1383×10 ¹²	5.2467×10 ¹⁴

جدول (4-9) المعلمات التركيبية لأغشية (CNTS) عند الاتجاه السائد (111).

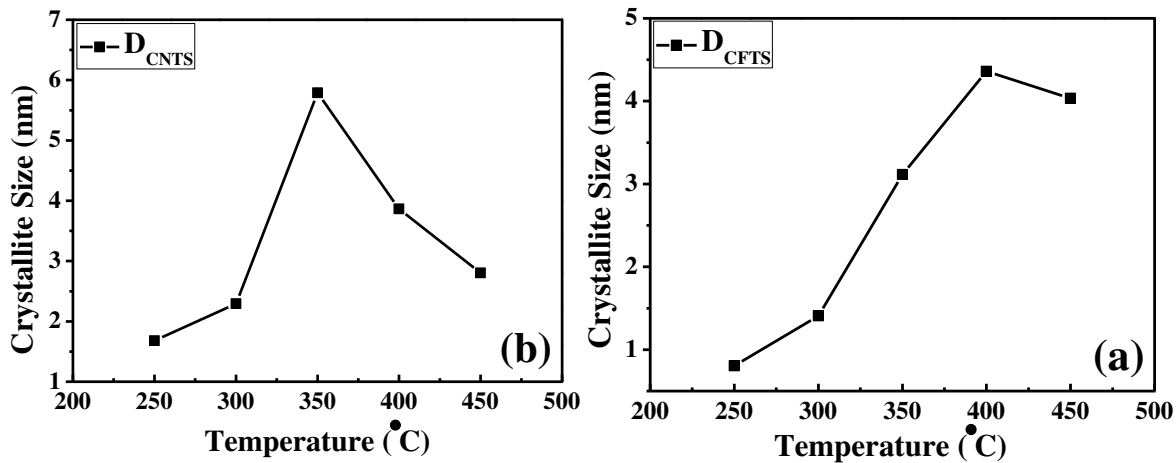
Code	2θ (deg)	β (rad)	D (nm)	T _c	δ (cm ⁻²)	N (cm ⁻²)
CNTS1	28.82	0.085	1.680	0.59	3.5401×10 ¹³	7.372×10 ¹⁵
CNTS2	28.58	0.062	2.295	0.46	1.897×10 ¹³	2.8919×10 ¹⁵
CNTS3	28.48	0.024	5.791	0.49	2.9813×10 ¹²	1.8068×10 ¹⁴
CNTS4	28.52	0.036	3.866	0.53	6.6889×10 ¹²	5.8991×10 ¹⁴
CNTS5	28.38	0.050	2.804	0.54	1.2716×10 ¹³	1.6051×10 ¹⁵

Crystallites Size (D)

3-1-2-4 حجم البلوريات

لن حجم البلوريات للأغشية المحضرة كافة تم حسابه باستخدام علاقة شيرر (Scherrer's Formula) المبينة في العلاقة (2-4) وللاتجاه السائد والمفضل عند النمو لأغشية (CFTS)، (CNTS) على التوالي، وان نتائج الحسابات تبين أن حجم البلوريات يزداد بزيادة درجة حرارة الترسيب للأغشية كافة، وتبدء بالنقصان عند استمرار ارتفاع درجة الحرارة لأكثر من (350, 400 °C) لأغشية (CNTS, CFTS) على التوالي، كما في

الشكل (3-4)، (4-4)، ويعود ذلك الى انه بعد درجات الحرارة هذه يحدث هنالك تبخر مفرط للقطرات التي تم رشها قبل وصولها الى القواعد الساخنة بسبب الطاقة الحرارية العالية والغير ملائمة والتي تكون اكبر مما هو مطلوب في الحصول على التحلل التام واعادة التبلور من جديد للعينات، وبالتالي حصول عملية تبلور غير مكتملة وهذا يتفق مع نتائج الباحث (Fikri et al.) [87]، وبين الجدول (8-4) و (9-4) قيم حسابات حجم البلوريات عند الاتجاهات السائدة لأغشية (CFTS) و (CNTS) على التوالي.



شكل (3-4) حجم البلوريات لأغشية (a- CFTS, b-CNTS).

4-1-2-4 كثافة الانخلاعات وعدد البلورات لوحدة المساحة

Dislocation Density (δ) and Number of Crystallites per Unit Area (N_0)

تم استخدام المعادلتين (6-2)، (7-2) على التوالي لحساب كثافة الانخلاعات وعدد البلورات لوحدة المساحة للغشاءين (CFTS) و (CNTS) عند الاتجاه السائد والمفضل للنمو وكما في الجدول (8-4) و (9-4) على التوالي، إذا ان هذه القيم تبدأ بالزيادة كلما قل حجم البلوريات بسبب التناسب العكسي لمربع ومكعب حجم البلوريات (D)، وتدل الزيادة في كثافة الانخلاعات الى زيادة العيوب البلورية.

Raman Spectrometer Results

2-2-4 نتائج مطياف رامان

على الرغم من أنه يمكن تحديد الطور بواسطة الأشعة السينية إلا أنه لا يمكن تمييزها بوضوح بسبب تشابه التركيب بين أطوار المادة نفسها، لذلك تم إجراء قياسات فحص رامان للعينات المحضرة بدرجة حرارة الغرفة، لتمييز هذه التركيب بدقة أكثر. وتم الإشارة إلى أن الطيف المقاس يتكون من عدد من القمم ولذلك استخدم برنامج الـ (Origin pro 8.5) لفصل هذه القمم، وتظهر نتائج القياسات طيف مبین باللون الأسود وهذا الطيف غير متناظر تماماً مع الطيف الأحمر مما يؤكد وجود أكثر من قمة واحدة وعلية يجب تحليله إلى القمم المكونة (deconvolution) باستخدام البرنامج الخاص بذلك والمشار إليه سابقاً، وهذا القمم تظهر مبينة باللون الأخضر و إن مجموع هذه القمم يظهر باللون الأحمر الذي ينطبق بشكل كبير مع اللون الأسود المقاس وهذا يدل على دقة عملية تحليل الطيف إلى القمم المكونة له.

أظهرت نتائج قياسات مطياف رامان نقاوة عالية لجميع أغشية (CFTS) الرقيقة بطور الـ (Stannite) ويتضح ذلك من خلال الشكل (4-4) و(5-4)، إذ تظهر نتائج الفحص قمم رئيسه ذات شدة واضحة عند المواقع ($318, 319, 320 \text{ cm}^{-1}$) تعود إلى القمم الأساس للمركبة ذاته، حيث تعود إلى اهتزاز ذرات الكبريت في المركب (CFTS)، وهذا يتفق مع نتائج الدراسات [30، 44، 88]. وتظهر هنالك قمم أخرى أقل شدة من القمم السابقة عند المواقع ($213, 276, 392 \text{ cm}^{-1}$)، فضلاً عن ظهور زحف في مواقع القمم ($212, 275$) (cm^{-1}) بمعدل (1 cm^{-1}) بسبب زحف الاكتاف ومواقع هذه العينات الذي يتفق مع الاهتزازات لذرات الكبريت في المركب وهذا يتفق مع نتائج الباحث (Yan. et al.) [88]. وهذا يؤكد نتائج قياسات (XRD) لأغشية المركب الرباعي ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$)، كما يبين الجدول (4-10) نتائج قياسات مطياف رامان لأغشية (CFTS).

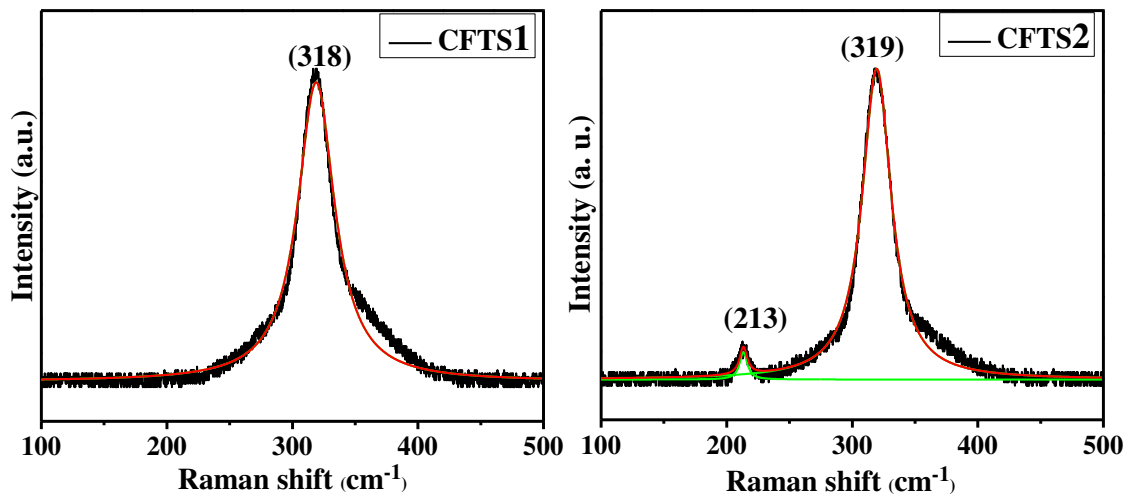
جدول (4-10) نتائج مطياف رامان لأغشية (CFTS).

Thin Film	مراكز القمم (cm^{-1})	عرض القمة (cm^{-1})	ارتفاع القمة (ar. u.)
CFTS1	318	35.85	87.37
CFTS2	319	28.14	91.11
	213	7.31	8.06
CFTS3	318	23.70	84.17
	276	11.05	13.91
	213	11.05	5.35
CFTS4	392	6.91	4.15
	320	18.09	74.37
	275	3.85	9.99
	213	4.45	3.57
CFTS5	318	26.25	87.27
	275	9.03	7.62
	212	5.90	6.66

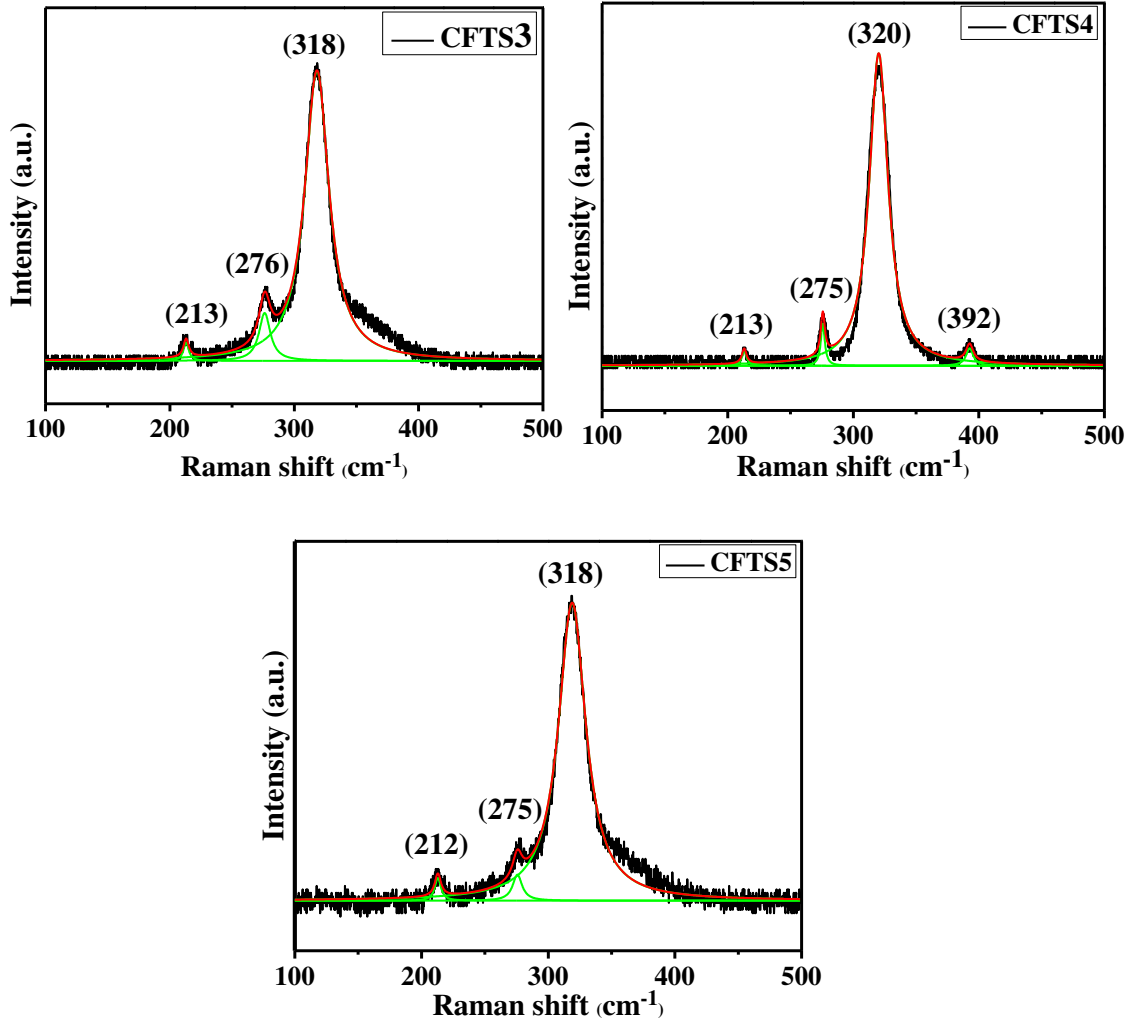
أما نتائج طيف رامان لأغشية (CNTS) المبينة في الشكل (4-6) و(4-7)، تظهر قمة رئيسية عند الموقع (336 cm^{-1}) ذات شدة عالية وواضحة، مع ظهور قمم أخرى ذات شدة أقل عند الموقع (251 cm^{-1}) مع ظهور زحف في مواقع القمم ($250, 177, 178 \text{ cm}^{-1}$) بسبب زحف المواقع والاكتاف لهذه العينات، حيث يلاحظ أن جميع هذه المواقع تنتمي إلى المركب CMTS (M= Fe, Zn, Ni) حيث تعود إلى اهتزاز ذرات الكبريت في المركبات الرباعية الكالكوجينات وهذا يتفق مع نتائج دراسة الباحث (Babu et al.) [89]. ويبين الجدول (4-11) النتائج المستخلصة من مطياف رامان لأغشية (CNTS).

جدول (4-11) نتائج مطياف رامان لأغشية (CNTS).

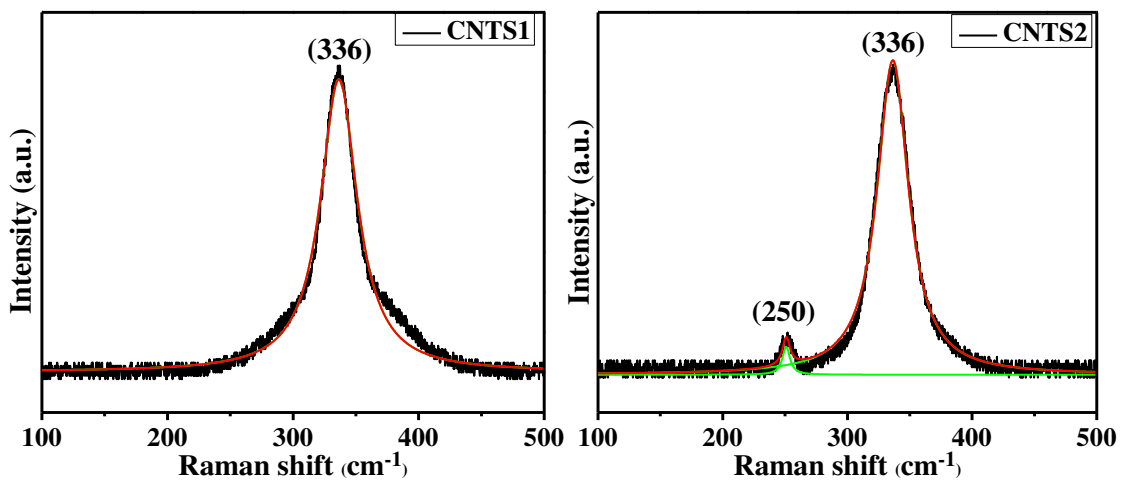
Thin Film	مراكز القمم (cm^{-1})	عرض القمة (cm^{-1})	ارتفاع القمة (ar. u.)
CNTS1	336	35.68	87.72
CNTS2	336	30.56	90.34
	250	7.37	8.04
CNTS3	336	27.36	80.96
	250	6.68	11.00
	178	17.67	7.33
CNTS4	336	29.21	85.69
	250	7.10	9.63
	177	29.27	3.77
CNTS5	336	32.75	89.27
	251	6.64	3.92



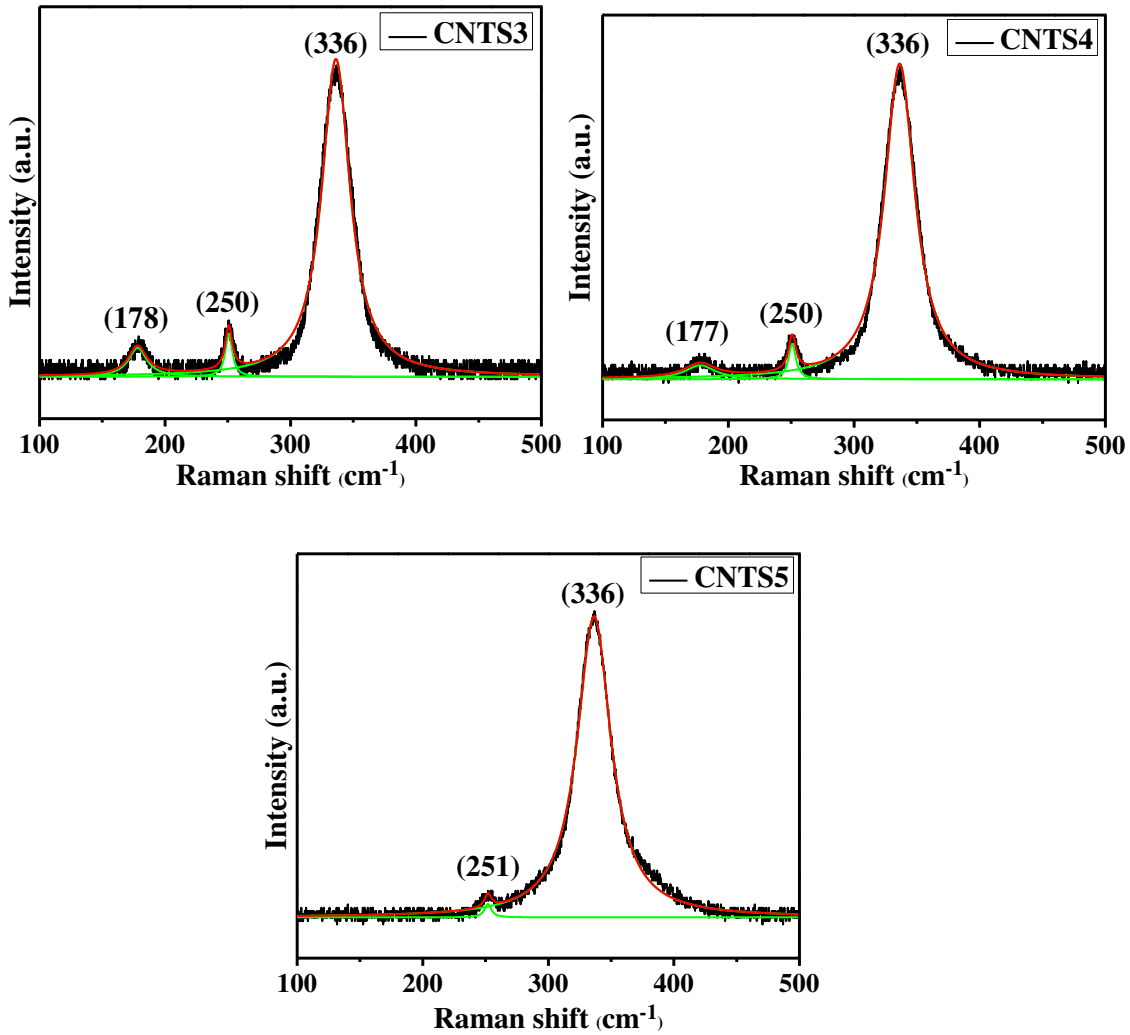
شكل (4-4) مخطط طيف رامان لأغشية (CFTS1, 2).



شكل (5-4) مخطط طيف رامان لأغشية (CFTS3, 4, 5).



شكل (6-4) مخطط طيف رامان لأغشية (CNTS1, 2).



شكل (7-4) مخطط طيف رامان لأغشية (CNTS3, 4, 5).

3-2-4 قياسات المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال

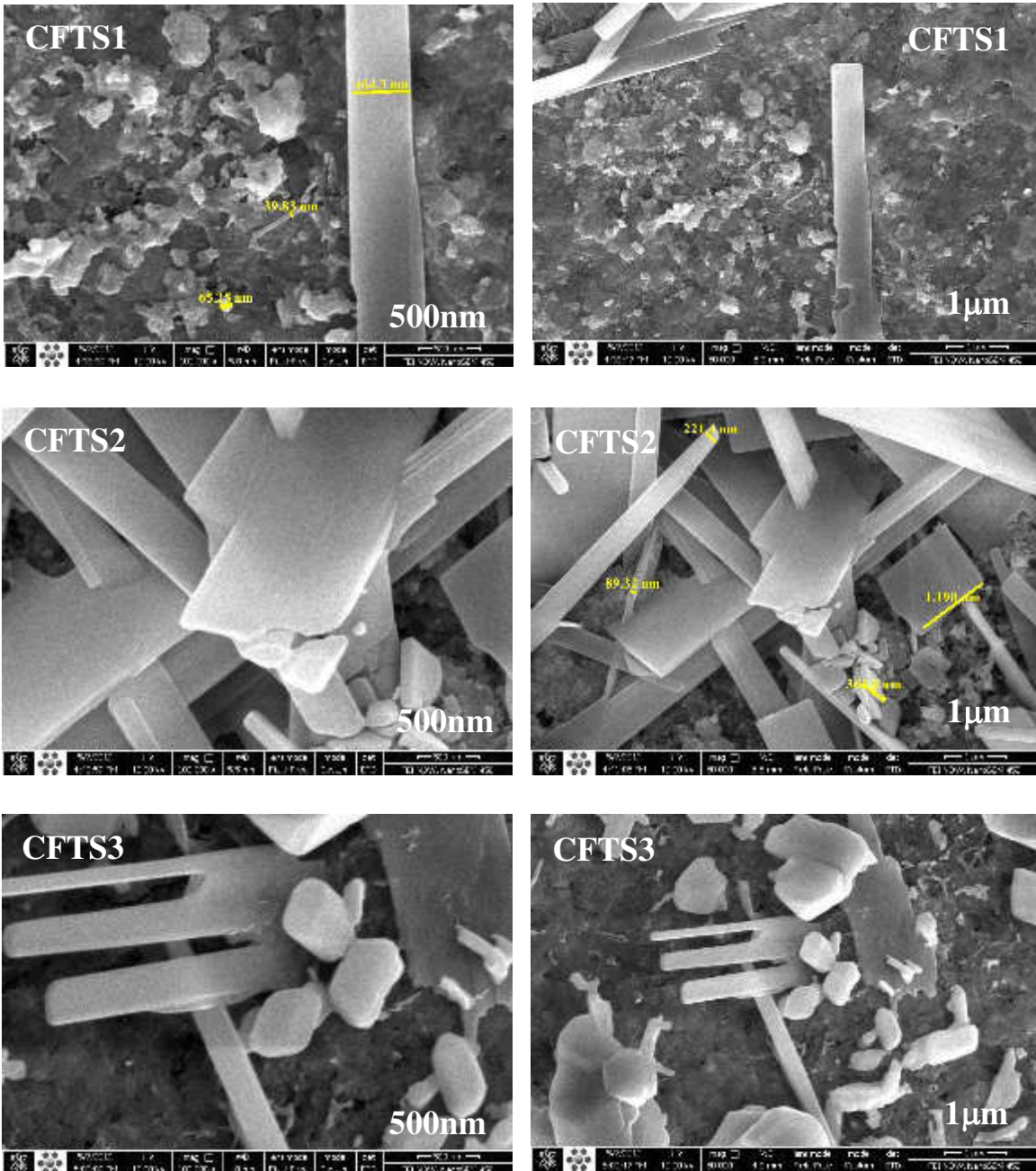
Measurements of Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

تم دراسة مورفولوجيا (تضاريس) السطح للأغشية الرقيقة ولدرجات الحرارة كافة باستخدام جهاز (FESEM) الذي يستطيع تصوير تركيب سطح المواد بدقة عالية جداً. إن أغشية (CFTS) المرسبة بدرجة حرارة (250 °C) تظهر عملية تشكل غير منتظمة وذات فراغات ونسقات على السطح، وأشكال شبيهة بالقضيب النانوي (Nano rods)، تبدأ بالالتصاق والترصيف مع بعضها بارتفاع درجة الحرارة، وظهور أشكال سداسية نانوية

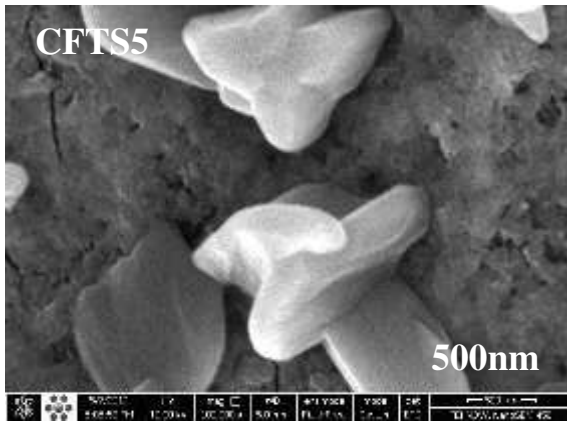
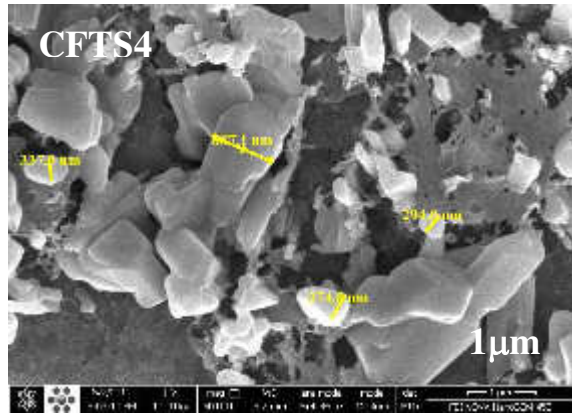
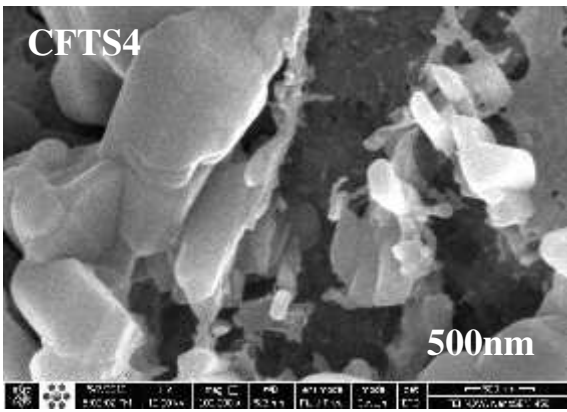
(Hexagonal) أنفصلت من الأشكال السابقة مع استمرار الفراغات والتشققات الذي يؤكد عملية نمو الغشاء. وعند (350 °C) يلاحظ زيادة كثافة الأشكال السداسية (Hexagonal) وترافقها والتصاقها مع قلة في كثافة الأشكال الأخرى وهذا يدل على استمرار عملية النمو للغشاء. وعند (400, 450 °C) تتكون أشكال شبيهة بالقضيب النانوي السداسي (Hexagonal Nano rod) مع زيادة كثافتها والتصاقها عامودياً عند أعلى درجة حرارة فضلاً عن قلة الفراغات والتشققات وبداية تشكل طبقة جديدة فوق الطبقة السابقة، مما يؤكد النمو الجيد للغشاء، ويبين الشكل (4-8) و (4-9) صور الـ (FESEM) لأغشية (CFTS). ويقدر الحجم الحبيبي لأغشية (CFTS) بين (40 nm) عند الغشاء (CFTS1) إلى (294 nm) عند (CFTS4).

أما أغشية (CNTS) فتلاحظ عملية تشكل غير منتظمة ذات فراغات وتشققات على السطح عند (250 °C)، ووجود مراكز التوتوية في بعض المناطق يؤدي إلى نمو الجسيمات بشكل تجمعات بسبب تجمع جسيمات هذه المادة على السطح عند الترسيب، وظهور أشكال شبيهة بالصفائح (Nano Sheets) مصطفة عامودياً عند ارتفاع حرارة الترسيب مع بداية نمو طبقة جديدة على السطح. وعند (350 °C) يكون السطح مستويًا ذو خشونة نسبية وخالي من التشققات والفراغات تقريباً، وظهور قطع أشكال صغيرة شبيهة بالشكل السداسي (Hexagonal) في بعض منها، مما يؤكد نمو مفضل عند هذه الدرجة وبداية مرحلة جديدة من التقشر والتفتت على السطح، وعند (400, 450 °C) يلاحظ أشكال شبيهة بالأوراق النانوية والقضيب النانوي السداسي (Hexagonal Nano rods and Nano Papers) مع عملية توزيع غير منتظمة للجسيمات مع وجود الفراغات والتشققات وظهور دليل على عملية تشكل طبقة جديدة تبدأ بالظهور والهيمنة أكثر على السطح وظهور سلسلة من القطع الصغيرة في بعض المناطق التي تبدأ بالاختفاء عند ارتفاع حرارة القاعدة مما يؤكد أن السطح أصبح أكثر إحكاماً مع استمرار الفراغات، ويبين الشكل (4-10)، (4-11) صور (FESEM) لأغشية (CNTS). ويلاحظ أن الحجم الحبيبي يكون بين (59 nm) عند الغشاء (CNTS4) إلى (244 nm) عند (CNTS3). ويلاحظ وجود فارق كبير في الحجم الحبيبي بسبب عدم تجانس الأغشية بصورة جيدة،

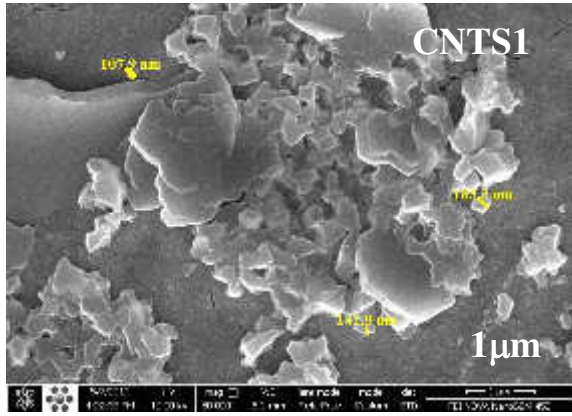
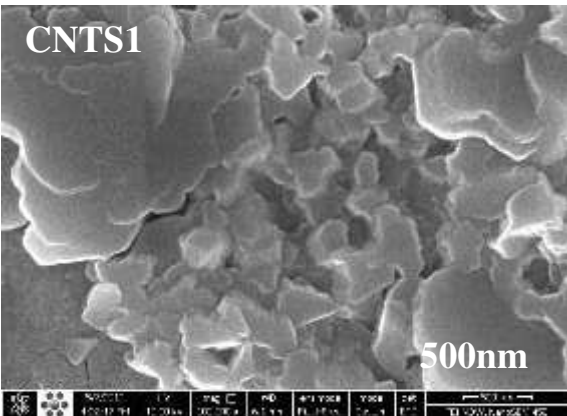
وهذا مطابق لنتائج الدراسات [38، 90-93]. ويشار إلى أن الصور المبيّنة في الأشكال تكون ذات قوة تكبير (100000x) و(50000x).



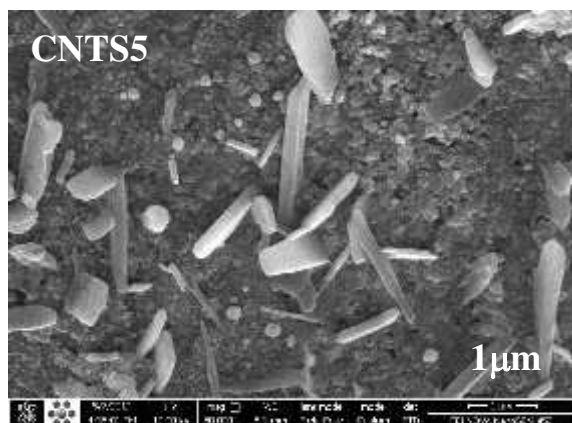
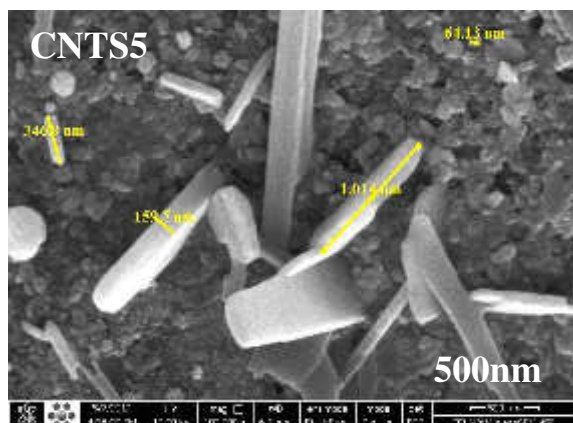
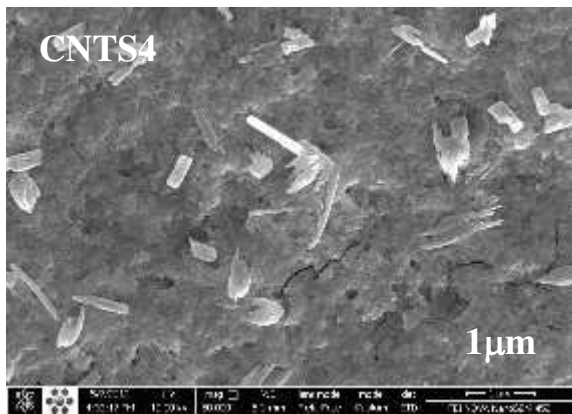
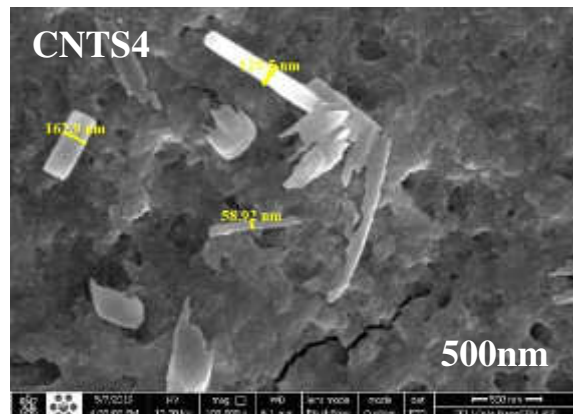
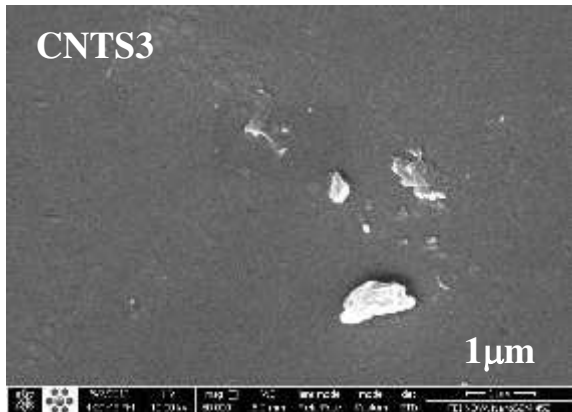
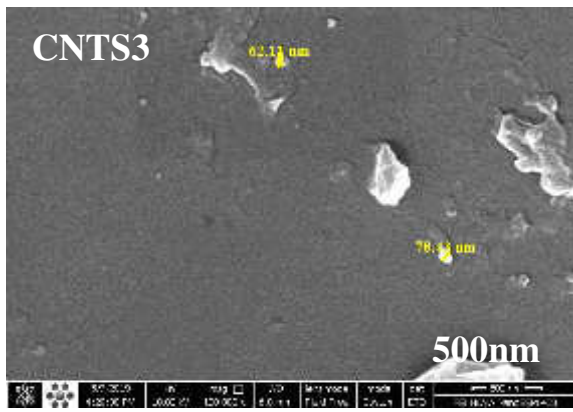
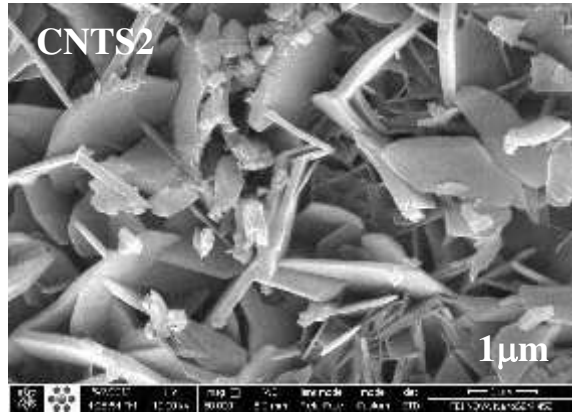
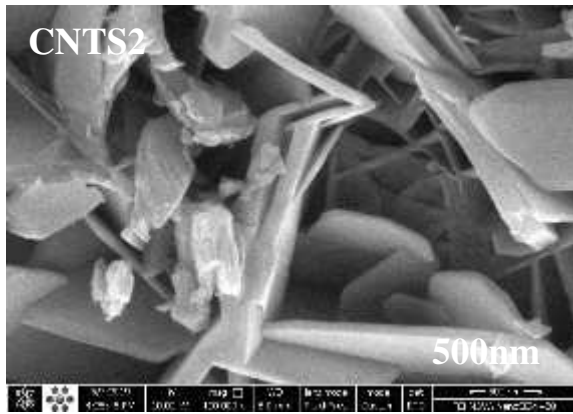
شكل (4-8) صور (FESEM) لأغشية (CFTS1, 2, 3).



شكل (4-9) صور (FESEM) لأغشية (CFTS4, 5).



شكل (4-10) صور (FESEM) لأغشية (CNTS1).



شكل(4-11) صور (FESEM) لأغشية (CNTS2, 3, 4,5).

Optical Measurements Results

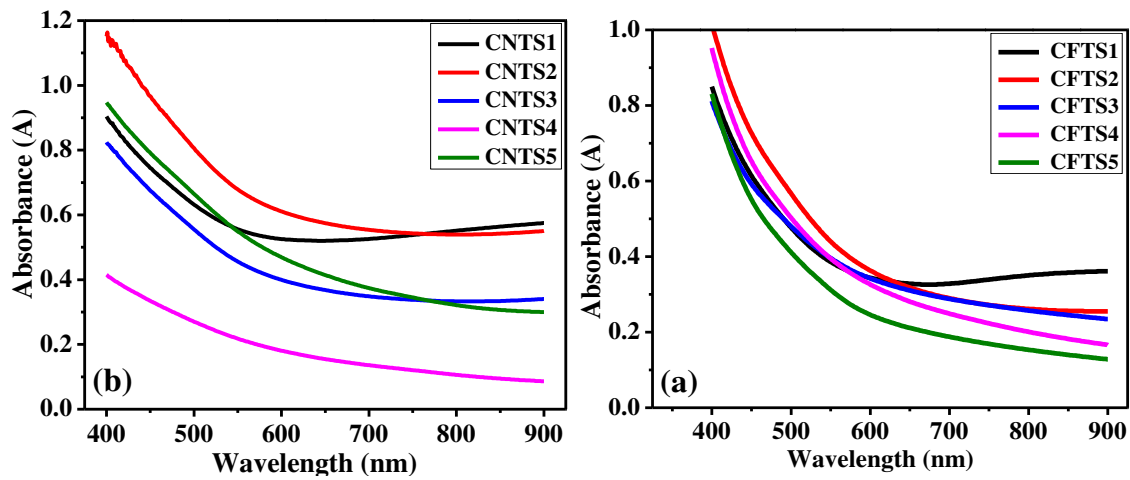
3-4 نتائج القياسات البصرية

أُجريت القياسات البصرية لأغشية (CFTS, CNTS) كافة ولجميع درجات الحرارة، عند سمك $(350 \pm 10 \text{ nm})$ ، وذلك عن طريق قياس طيفي الامتصاصية والنفاذية للأغشية المحضرة.

Absorbance

1-3-4 الامتصاصية

توصف الامتصاصية بانها دالة للطول الموجي للأغشية (CFTS, CNTS) الرقيقة، وأن قيمة طيف الامتصاصية للأغشية الرقيقة ينخفض بزيادة الطول الموجي، اذ يلاحظ ان التناقص يكون بطيء وشبه مستقر تقريبا لجميع الاغشية المحضرة عند (650 nm) ، وتظهر الامتصاصية طيف واسع وقوي للامتصاص عند منطقة الاشعة فوق البنفسجية كما في الشكل (4-12)، وهذا يوافق نتائج الباحث (Wang et al.) [94]. وتعود قيمة الانخفاض في طيف الامتصاصية مع زيادة الطول الموجي الى قلة الطاقة للفوتونات الساقطة وعدم قدرتها على تهيج الالكترونات من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل، اذ ان العلاقة ما بين الطول الموجي وطاقة الفوتون تكون عكسية، وهذا التباين في قيم الامتصاصية للأغشية المحضرة عند كل طول موجي قد يعود الى اختلاف تكون المستويات الموضعية في داخل فجوة الطاقة والتي تختلف تبعاً لطبيعة التركيب ونسبة الاطوار المتكونة، و يظهر ان منحنى طيف الامتصاصية يتناقص مع زيادة درجة حرارة القاعدة والذي قد يعود الى تكون سطوح اغشية ذات تركيب بلوري اكثر انتظام، والذي يودي الى التقليل من تشتت الضوء الساقط على الاغشية المتكونة عند ارتفاع درجة حرارة القاعدة وهذا يتوافق مع نتائج الدراسات [95، 96].



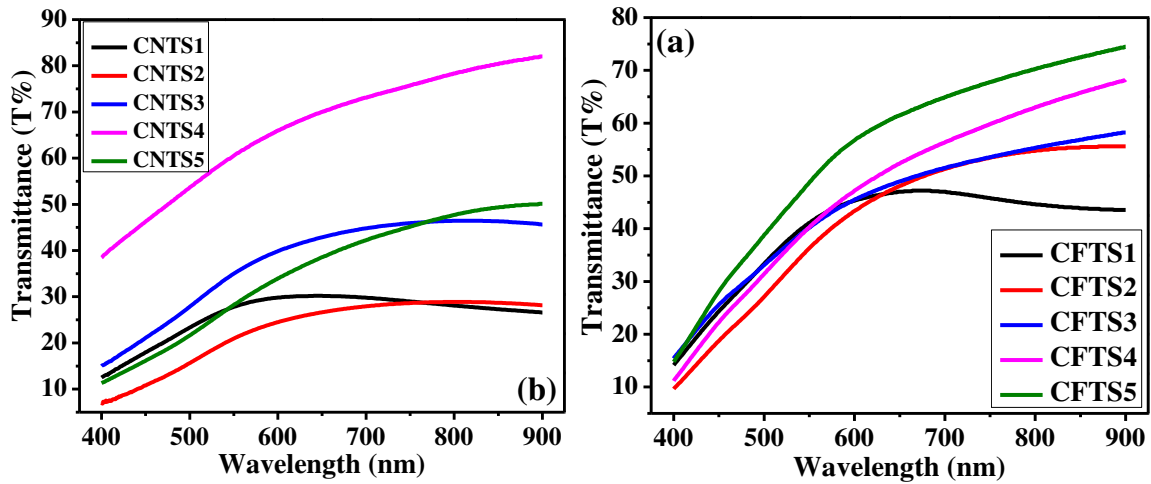
شكل (4-12) طيف الامتصاصية لأغشية (a-CFTS), (b-CNTS).

2-3-4 النفاذية

Transmittance

يبين منحنى النفاذية الموضح في الشكل (4-13) لجميع الأغشية المحضر سلوكاً مغايراً لطيف الامتصاصية، إذ تزداد قيمة النفاذية بزيادة الطول الموجي ضمن منطقة الطيف المرئي إلى أن يصل (650 nm) تبدأ أغلب الأغشية بالتزايد ببطيء وهذا يتوافق مع سلوك الأغشية عند طيف الامتصاصية ويعود سبب زيادة طيف النفاذية بزيادة الطول الموجي إلى عدم امتلاك الطاقة الكافية للفوتونات الساقطة لإثارة إلكترونات المادة وبالتالي تنفذ، وكذلك إن الأغشية التي تمتلك نفاذية عالية تشير إلى إن امتصاص الفوتون يحدث غالباً عبر الانتقال من حزمة إلى حزمة أخرى، وهذا يتفق مع نتائج الباحث [97] (Moreno, et al.).

ويلاحظ زيادة طيف النفاذية مع زيادة درجة حرارة القاعدة الذي يعود إلى زيادة انتظام التركيب البلوري لسطوح الأغشية والذي يقلل من تشتت الضوء الساقط على الأغشية وزيادة النفاذية للضوء الساقط عند ارتفاع درجة حرارة القاعدة وهذا يوافق نتائج الدراسات [95، 96].

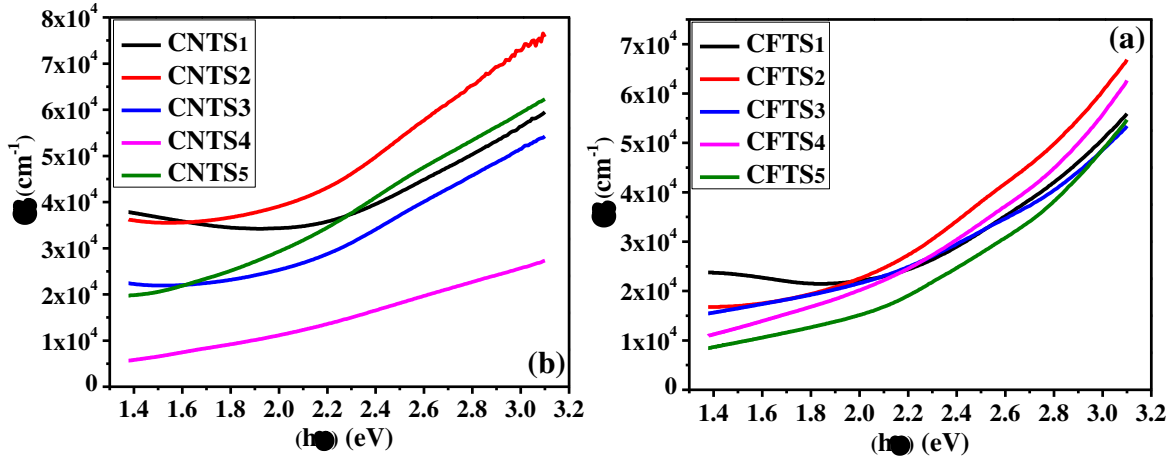


شكل (4-13) طيف النفاذية لأغشية (a-CFTS), (b-CNTS).

3-3-4 معامل الامتصاص

Absorption Coefficient (α)

تم حساب معامل الامتصاص للأغشية المحضرة بواسطة العلاقة الرياضية (2-21)، كما مبين في الشكل (4-14) والذي يبين أن تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون الساقط لجميع الأغشية المحضرة. وتظهر النتائج التغير البطيء لمعامل الامتصاص عند الطاقات المنخفضة ثم تزداد قيم معامل الامتصاص بشكل سريع بالقرب من منطقة حافة الامتصاص الأساسية لكلا الغشائين. ويلاحظ أن قيم معامل الامتصاص لكلا الغشائين ($\alpha \geq 10^4$) وهذا يشير إلى أن الانتقالات الإلكترونية انتقالات مباشرة. وان الأغشية ذات فجوة طاقة مباشرة. ووجد ان قيمة معامل الامتصاص نقل بارتفاع درجة حرارة القاعدة ويعود هذا الى ازدياد التبلور وقلة العيوب البلورية للمادة وهذا يوافق نتائج الدراسات [32، 96].



شكل (14-4) معامل الامتصاص لأغشية (a-CFTS),(b-CNTS).

4-3-4 فجوة الطاقة

Energy gap (E_g)

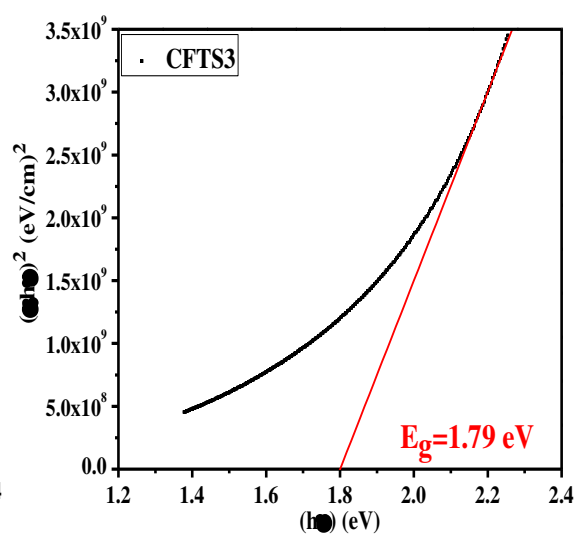
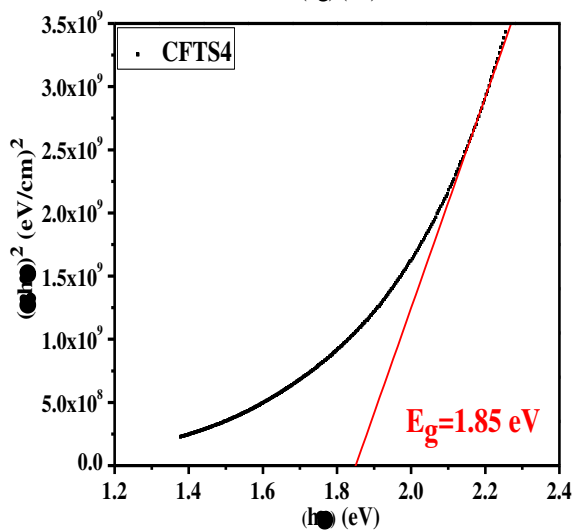
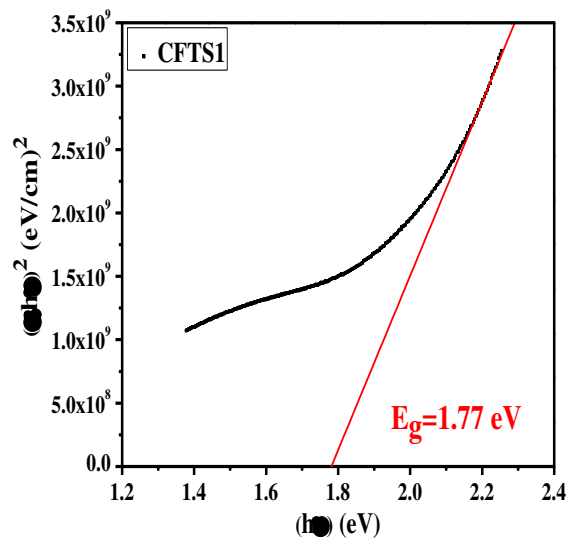
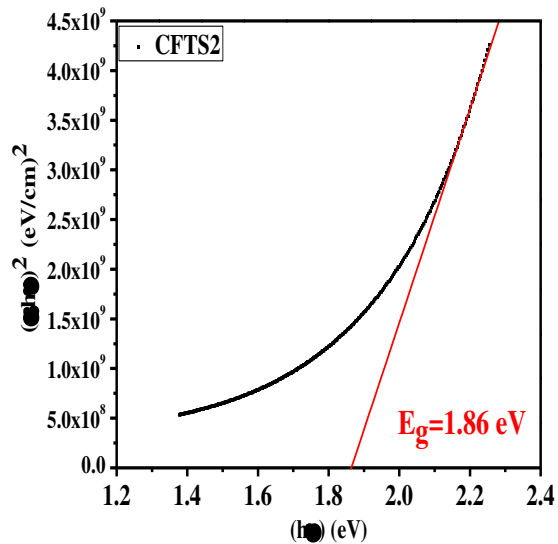
لغرض حساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقالات الإلكترونية المباشرة للأغشية المحضرة كافة عند درجات حرارة مختلفة تم استخدام العلاقة (2-9) فضلا عن الرسم البياني لقيم $(\alpha h\nu)^2$ مع قيم طاقة الفوتون الساقط ($h\nu$) بواسطة رسم أفضل امتداد لخط مستقيم بعد حافة الامتصاص الأساسية، ويقطع محور طاقة الفوتون في النقطة $((\alpha h\nu)^2=0)$ كما في الشكل (4-15)، (4-16)، (4-17)، (4-18)، ووجد ان قيم فجوة الطاقة التي تم حسابها من خلال النتائج المتوفرة والمبينة في الجدول (4-12)، (4-13) لأغشية (CNTS)، (CFTS) تتراوح بين (1.57-1.82 eV)، (1.77-1.92 eV) على التوالي، وكما في الشكل (4-13)، (4-14). وهذا يتوافق مع نتائج الدراسات [35، 36، 47، 97، 98] وهذه القيم المستخلصة مقارنة للقيم المستخدمة في الخلايا الشمسية. ويلاحظ تباين قيم فجوة الطاقة البصرية المحسوبة والذي قد يعود الى التباين في معدل الحجم البلوريات وارتفاع كثافة الحالات الموضعية في تركيب الحزم الناتجة عن الإجهاد غير المتجانس او الروابط غير المشبعة التي ادخلت خلال التفاعل الكيميائي وهذا يتفق مع نتائج الباحث (Chihi et al.) [47].

جدول (4-12) قيم فجوة الطاقة لأغشية (CFTS).

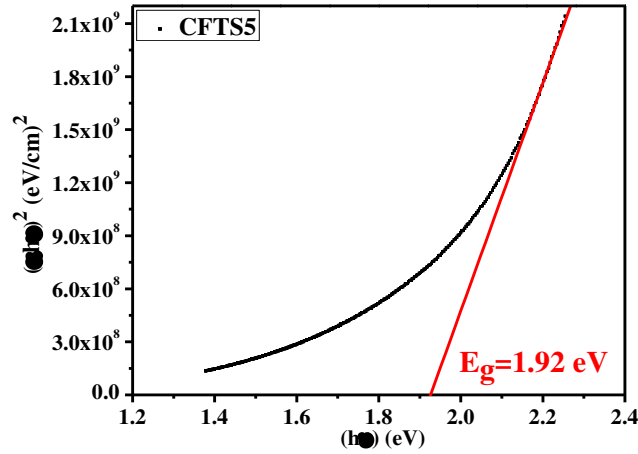
Thin films	CFTS1	CFTS2	CFTS3	CFTS4	CFTS5
Energy gap (eV)	1.77	1.86	1.79	1.85	1.92

جدول (4-13) قيم فجوة الطاقة لأغشية (CNTS).

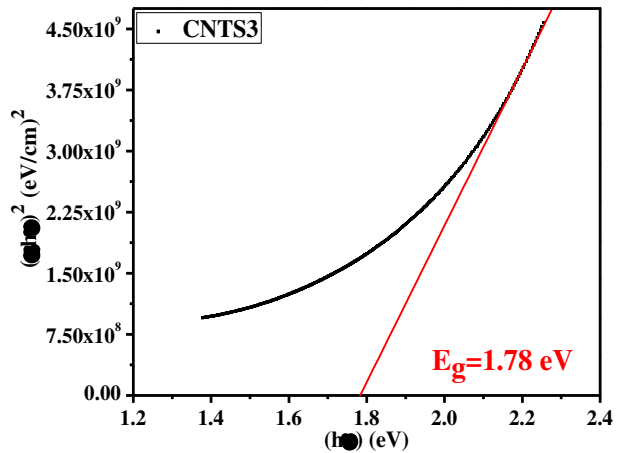
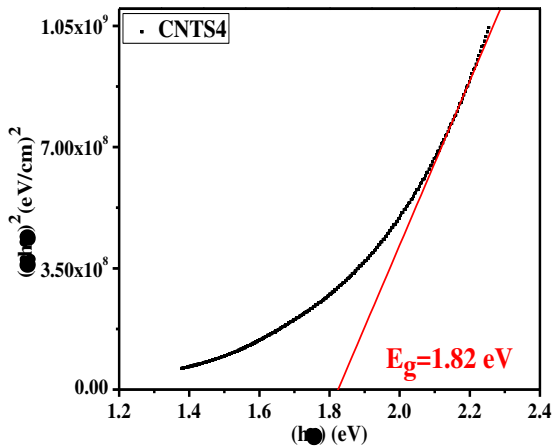
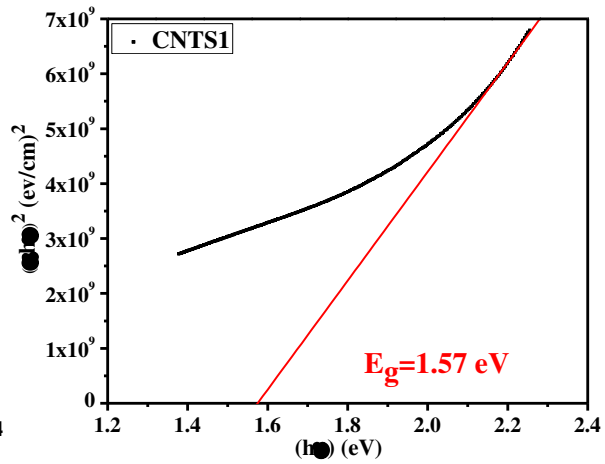
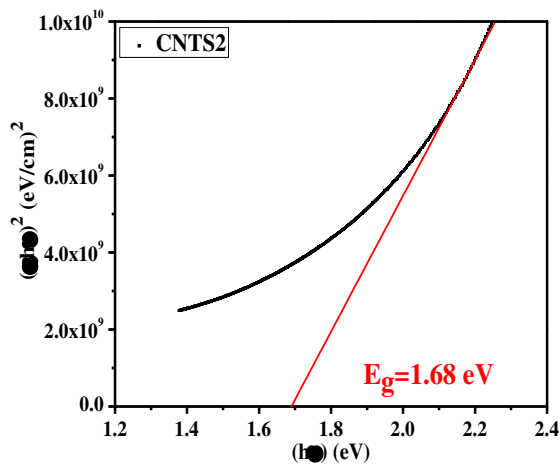
Thin films	CNTS1	CNTS2	CNTS3	CNTS4	CNTS5
Energy gap (eV)	1.57	1.68	1.78	1.82	1.79



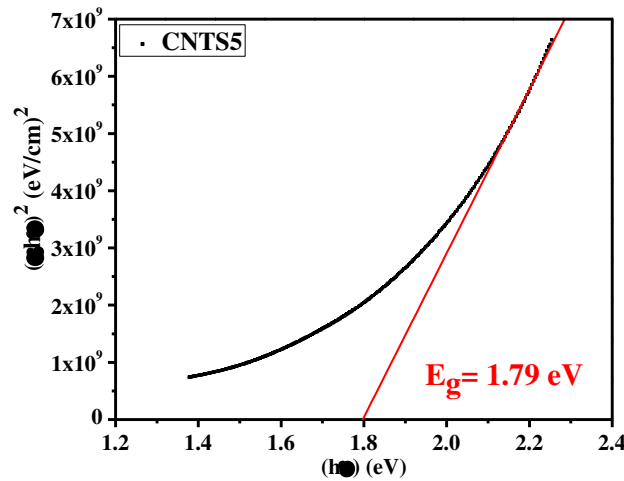
شكل (4-15) رسومات تاووز (Tauc's plots) لأغشية (CFTS1, 2, 3, 4).



شكل (16-4) رسم تاووز لأغشية (CFTS5).



شكل (17-4) رسومات تاووز لأغشية (CNTS1, 2, 3, 4).

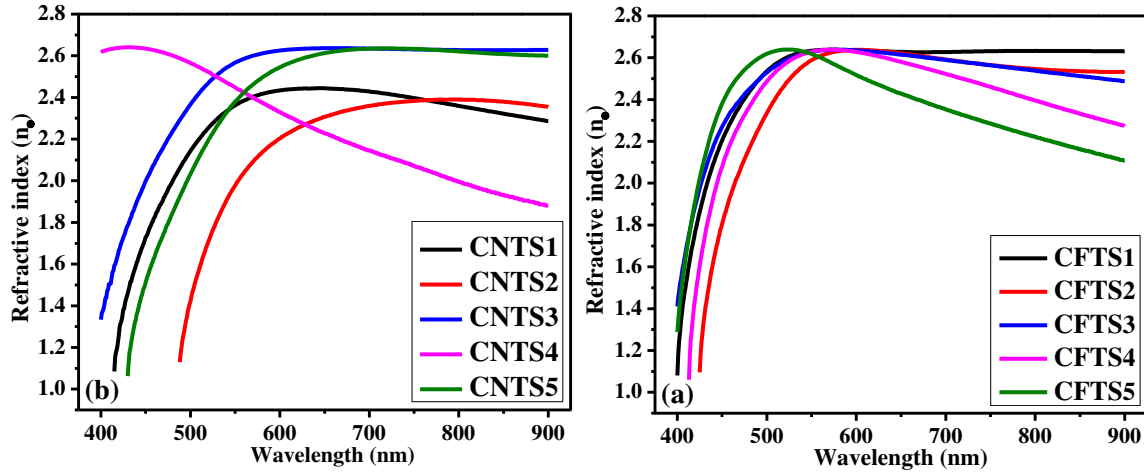


شكل (18-4) رسم تاووز (Tauc's plot) للغشاء (CNTS5).

5-3-4 معامل الانكسار

Refractive Index (n_o)

تم حساب معامل الانكسار للأغشية المحضرة من العلاقة الرياضية (2-22) كما في الشكل (4-19) الذي يبين التغير في معامل الانكسار كدالة للطول الموجي ويظهر من الشكل ان معامل الانكسار للأغشية المحضرة يزداد بازدياد الطول الموجي حتى يصل أقصى ارتفاع له عند طول موجي معين، ثم بعدها يعاني تغير شبه مستقر وانخفاضاً احياناً اخرى. ويرجع هذا الاختلاف الى طبيعة سطوح الاغشية التي يحصل عندها الانعكاس الذي يؤدي الى تغير معامل الانكسار إذ يكون الانكسار من السطوح الخشنة أكبر مما في السطوح الاقل خشونة ويعود سبب ذلك الى اختلاف الانتظام للحبيبات البلورية وتأثر حجمها الذي قد يؤدي الى زيادة النفاذية وقلة الانعكاسية وبالتالي نقصان معامل الانكسار وهذا يوافق نتائج الدراسة [82]. ويلاحظ اختلاف في سلوك الغشاء (CNTS4) وقد يعود ذلك إلى العيوب البلورية وتجانس الغشاء ويلاحظ هذا السلوك لـ (CNTS4) عند جميع الفحوصات البصرية لأغشية (CNTS).

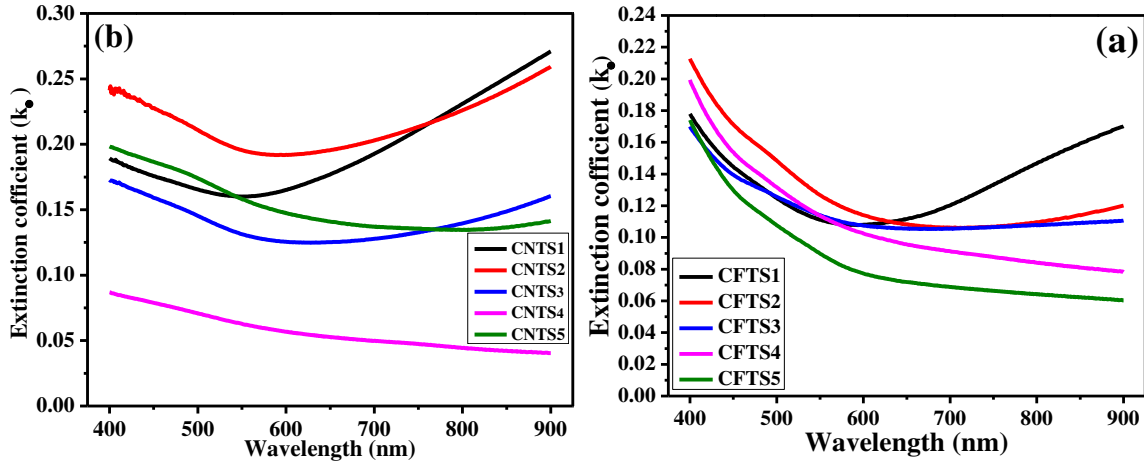


شكل (4-19) معامل الانكسار لأغشية (a-CFTS), (b-CNTS).

Extinction Coefficient (k_0)

6-3-4 معامل الخمود

لن معامل الخمود تم حسابة باستخدام العلاقة (2-24). ويبين الشكل (4-20) تغير معامل الخمود كدالة للطول الموجي للأغشية المحضرة كافة، إذ تم ملاحظة وجود تناقص في معامل الخمود كلما ازداد الطول الموجي إلى أن يصل طول موجي معين ثم يعود بعدها للازدياد بزيادة الطول الموجي وبصورة شبه سريعة للازدياد، ويستثنى من ذلك درجات الحرارة المرتفعة (400, 450 °C) للغشاءين حيث تستمر بالتناقص بارتفاع درجة حرارة القاعدة. ويلاحظ وجود تشابه بين معامل الخمود ومعامل الامتصاص والتغير مع طاقة الفوتون بسبب اعتماد معامل الخمود في حسابته على نتائج حساب معامل الامتصاص، ويعتمد معامل الخمود في قيمته على كثافة الإلكترونات الحرة وكثافة العيوب التركيبية في المركب [9].

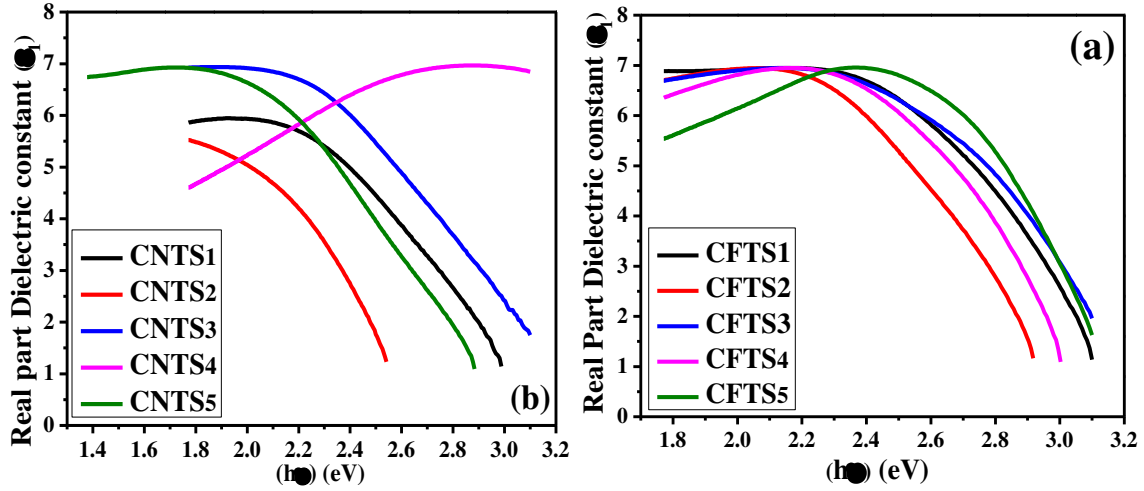


شكل (4-20) معامل الخمود لأغشية (a-CFTS), (b-CNTS).

Optical Dielectric Constant

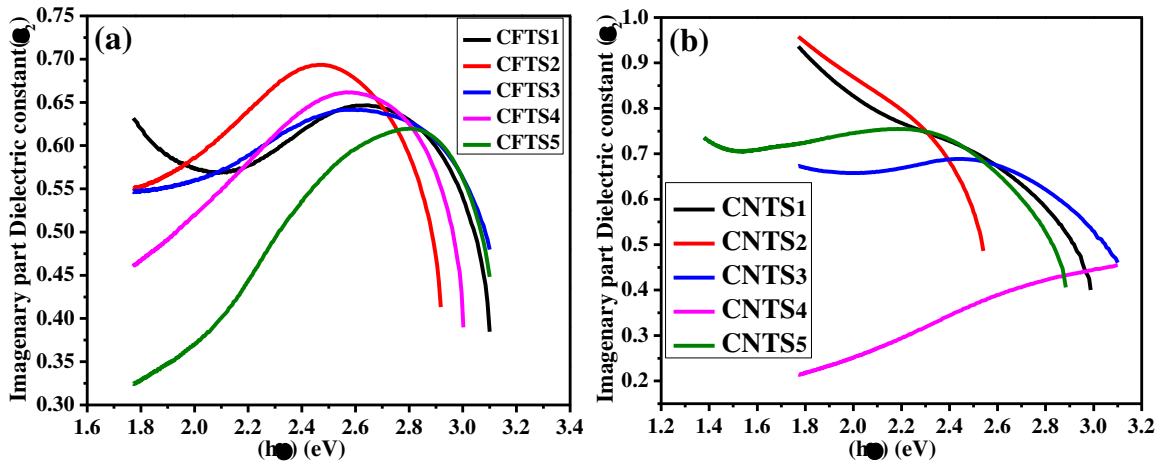
7-3-4 ثابت العزل البصري

لغرض حساب ثابت العزل البصري بجزئيه الحقيقي (ϵ_1) والخيالي (ϵ_2) تم استخدام المعادلتين (28-2) و (29-2) على التوالي، وكما في الشكلين (4-21)، (4-22). إذ يتم تغير الجزء الحقيقي كدالة لطاقة الفوتون الساقط للأغشية المحضرة، ويلاحظ وجود تشابه لسلوك منحنيات معامل الانكسار ومنحنيات الجزء الحقيقي بسبب الارتباط الحاصل بينهما في العلاقة (28-2) الذي يكون فيها التأثير لمعامل الخمود ضعيفاً، ويلاحظ إن قيمة الجزء الحقيقي تختلف باختلاف درجة حرارة القاعدة ونقل عند الطاقات الفوتونية العالية وتزداد عن الطاقات الفوتونية الواطئ للأغشية المحضرة كافة، ويختلف سلوك الغشاء (CNTS4) الذي يعاني زحف باتجاه الطاقات العالية وهذا يوضح حاجة الغشاء إلى طاقات أعلى لتحفيزه على الاستجابة مقارنة مع باقي الأغشية، إذ يعبر الجزء الحقيقي عن استقطاب الوسط نتيجة لسقوط الضوء عليه بغض النظر عن القيم المفقودة للطاقة من الأشعاع الساقط.



شكل (4-21) الجزء الحقيقي لثابت العزل البصري لأغشية (a- CFTS), (b-CNTS).

يظهر الشكل (4-22) الجزء التخيلي لثابت العزل البصري، إذ يلاحظ تزايد قيمته بازدياد طاقة الفوتونات الساقطة وذلك قمع منحنيات الجزء التخيلي إلى أنه يتم فيها فقدان الطاقة بأكبر قدر بسبب الأمتصاص والتشتت، إذ يعتبر الجزء التخيلي هو مقياس لمقدار الطاقة المفقودة من الإشعاع، ويكون مقدار الجزء التخيلي أقل من الجزء الحقيقي لثابت العزل بسبب اعتماد الجزء التخيلي لثابت العزل على معامل الخمود حسب العلاقة (2-29).



شكل (4-22) الجزء التخيلي لثابت العزل البصري لـ (a- CFTS), (b-CNTS).

Results of Electrical Measurements

4-4 نتائج القياسات الكهربائية

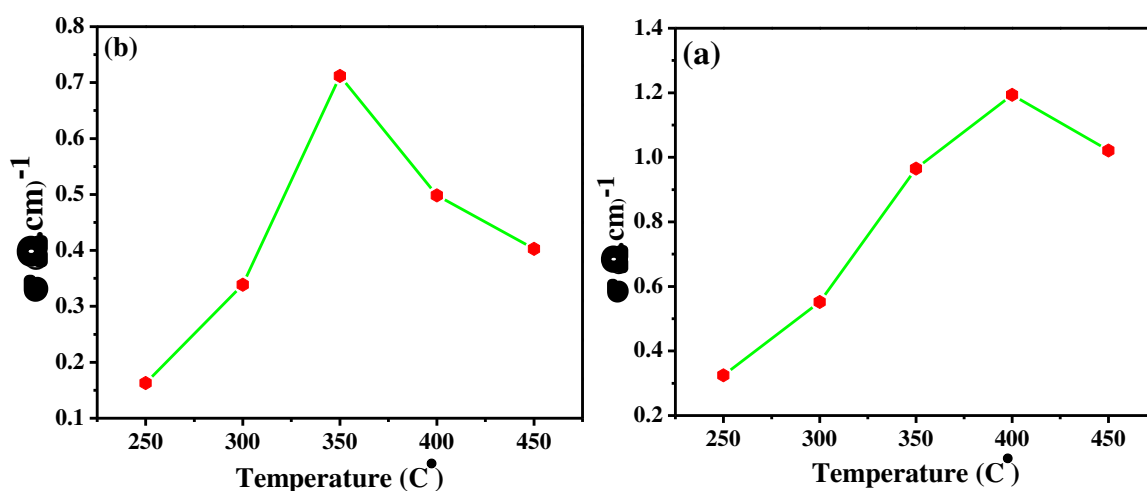
لمعرفة الخصائص الكهربائية للأغشية المحضرة ولدرجات الحرارة كافة تم قياس تأثير هول بدرجة حرارة الغرفة للأغشية المحضرة، وتم معرفة تركيز ونوع وتحركية حاملات الشحنة الاغلبية، وقد استخدمت العلاقة الرياضية (2-33) لحساب التوصيلية الكهربائية لأغشية (CFTS, CNTS) كما مبين في الجدول (4-14)، حيث نجد أن جميع الأغشية المحضرة هي من نوع الموجب (p-type)، إذ تكون إشارة معامل هول موجبة وهذا يبين أن حاملات الشحنة الاغلبية هي فجوات (Holes) اما الاقلية من حاملات الشحنة هي الالكترونات، وهذا يتفق مع نتائج الباحث (Prabhakar et al.) [30].

ويلاحظ من الشكل (4-23) لكافة الأغشية المحضرة ان التوصيلية الكهربائية تزداد بزيادة درجة حرارة القاعدة حتى تصل الى درجة (350, 400°C) لأغشية (CNTS, CFTS) على التوالي، ثم تبدأ بعدها بالانخفاض، وهذه النتيجة مرتبطة بنمو البلوريات والجسيمات في الاغشية المتكونة، وتؤكد ذلك نتائج (XRD) ان السبب في زيادة التوصيلية والخواص الكهربائية عند هذه الدرجات وفي ظل الظروف التصنيع هذه يعود الى وجود عملية تبلور اكثر اكتمالا من درجات الحرارة المنخفضة والمرتفعة عن هذه الدرجات، وهذا يوافق الباحث (Fikri et al.) [87].

ويلاحظ كذلك ان التحركية وعدد حاملات الشحنة تزداد ايضا بزيادة درجة الحرارة للغشائين (CNTS, CFTS) الى (350, 400°C) وتعود وتنخفض من جديد، ويلاحظ ان اعظم قيمة لكل من التحركية وعدد حاملات الشحنة وللغشائين هي (44.757, (9.93×10^{16} , 1.06×10^{18} (cm⁻³), (7.031 (cm²/V.s)), على التوالي، وكما في الشكل (4-24)، وقد يعود ذلك الى نفس السبب السابق.

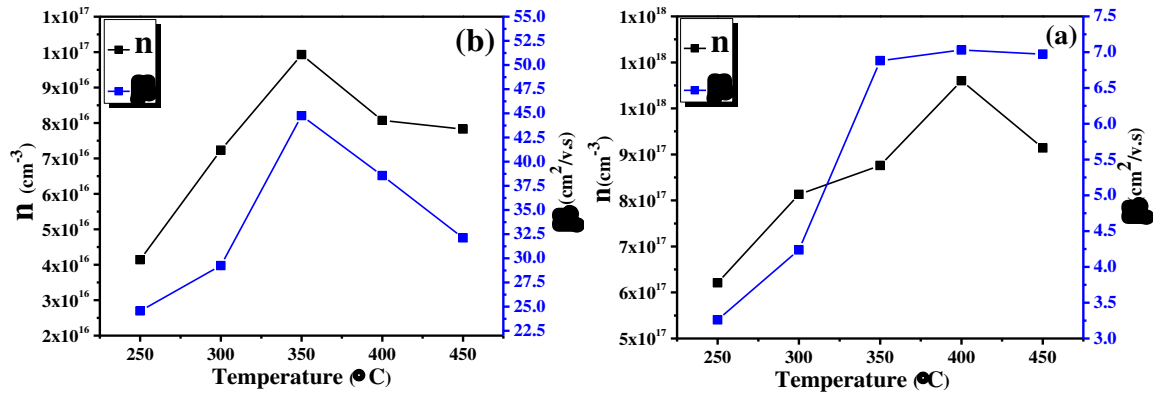
جدول (4-14) نتائج قياسات تأثير هول لأغشية (CFTS, CNTS).

Sample	$R_H(\text{cm}^3/\text{C})$	$n(\text{cm}^{-3})$	$\mu(\text{cm}^2/\text{V.s})$	$\rho(\Omega.\text{cm})$	$\sigma(\Omega.\text{cm})^{-1}$
CFTS1	10.05	6.21×10^{17}	3.261	3.082	0.324
CFTS2	7.68	8.13×10^{17}	4.238	1.812	0.551
CFTS3	7.13	8.76×10^{17}	6.881	1.036	0.965
CFTS4	5.89	1.06×10^{18}	7.031	0.838	1.193
CFTS5	6.83	9.14×10^{17}	6.972	1.021	1.020
CNTS1	150.76	4.14×10^{16}	24.562	6.138	0.162
CNTS2	86.33	7.23×10^{16}	29.233	2.953	0.338
CNTS3	62.86	9.93×10^{16}	44.757	1.404	0.712
CNTS4	77.34	8.07×10^{16}	38.556	2.006	0.498
CNTS5	79.71	7.83×10^{16}	32.106	2.483	0.402



شكل (4-23) العلاقة بين درجة حرارة القاعدة وتوصيلية هول للأغشية المحضرة

(a- CFTS), (b- CNTS).



شكل (24-4) العلاقة بين حاملات الشحنة وتحركيتها مع درجة حرارة الترسيب لأغشية (a- CFTS), (b- CNTS).

Conclusions

5-4 الاستنتاجات

1. أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية للأغشية (CFTS) المرسبة على قواعد زجاجية وبدرجات حرارة مختلفة أنها متعدد التبلور وبطور الأستنايت وبتركيب بلوري رباعي (Tetragonal) واتجاه السائد (112)، بينما أظهرت أغشية (CNTS) أنها متعددة التبلور وبتركيب بلوري مكعب (Cubic) وذات اتجاه سائد (111) مفضل في النمو البلوري المعدة بنفس الظروف السابقة. حيث أظهرت النتائج ان افضل درجة حرارة ينمو عندها الغشاء بصورة جيدة هي (400, 350 °C) لـ (CFTS , CNTS) على التوالي.

2. بينت نتائج تحليل مطياف رامان قيم رئيسة تعود للأغشية المحضرة حيث أظهرت أغشية (CFTS) قيم رئيسة عند المواقع (318,319,320 cm⁻¹) تعود إلى اهتزاز ذرات الكبريت في المركب الرباعي (CFTS)، وأظهرت أغشية (CNTS) قمة بارزة عند الموقع (336 cm⁻¹) تعود إلى المركبات الرباعية الكالكوجينات ذات العائلة (CMTS, M= Fe, Ni, Zn) وأظهرت النتائج تطابق واضح مع نتائج الأشعة السينية وبينت عدم وجود أي أطوار ثانوية أخرى.

3. أظهرت نتائج المجهر الإلكتروني الباعث للمجال أشكال واحجم حبيبة مختلفة للغشاءين بسبب عدم تجانس وتبلور الأغشية بصورة تامة.

4. أظهرت القياسات البصرية معامل امتصاص عالي ($\geq 10^4$) وَاَنْتَقَال الكتروني مباشر مسموح. وأظهرت كذلك قيم فجوة طاقة تتراوح (1.77-1.92 eV), (1.57-1.82 eV) للغشاء (CFTS), (CNTS) على التوالي.

5. بينت القياسات الكهربائية لتأثير هول أن الإغشية المعدة جميعها ذو توصيلية من نوع (P) وتكون عند أقصى قيمه لها عند درجة حرارة القاعدة (350, 400 °C) المفضلة للنمو للغشاء إذ كانت أقصى قيمة لتوصيلية هي ($1.193, 0.712 (\Omega.cm)^{-1}$) لـ (CNTS, CFTS) وعلى التوالي.

6. أظهرت نتائج الفحوصات لأغشية (CNTS) خصائص تركيبية وبصرية وكهربائية مميزة بالنسبة لأغشية (CFTS).

Future Works

4-6 المشاريع المستقبلية

دراسة تأثير درجة التلدين على الخصائص الفيزيائية للأغشية ($Cu_2(Fe,Ni)SnS_4$) الرقيقة بالاعتماد على النتائج التي تم التوصل إليها في هذا البحث.

1. تحضير ودراسة تأثير نسبة الخلط على الخصائص الفيزيائية للغشاء ($Cu_2(Fe_xNi_{1-x})SnS_4$) الرقيق.

2. دراسة ومقارنة الخصائص الفيزيائية للأغشية ($Cu_2(Fe,Ni)SnS_4$) الرقيقة المحضرة باستخدام تقنية (Spin coating) والمحضرة بتقنية (Spray pyrolysis) بالاعتماد على النتائج التي تم التوصل إليها في هذا البحث.

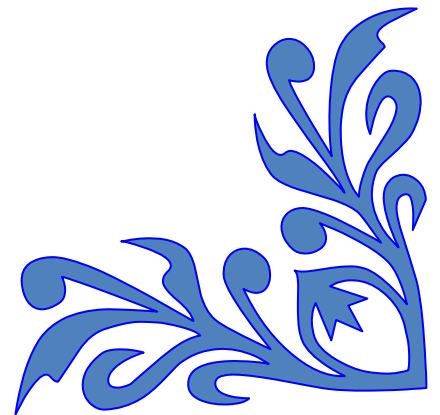
3. تحضير ودراسة الخصائص الفيزيائية لأغشية (CFTS, CNTS) الرقيقة والمرسبة على شكل طبقات، والمقارنة مع النتائج المستخلصة من هذا البحث.

4. تصنيع خلية شمسية طبقتها الماصة متكونة من المواد (CFTS, CNTS) والاستفادة من النتائج المستخلصة في هذا البحث.



المصادر

References



- [1] S. M. Sze "Semiconductors Devices, Physics and Technology", John Wiley and Sons, New York, (1985).
- [2] صبحي سعيد الراوي، شاكر جابر شاكر، يوسف مولود حسن، "فيزياء الحالة الصلبة"، جامعة الموصل، (1990).
- [3] O. S. Heavens, "The Films Physics", Methum and Colted, (1970).
- [4] L. Echertova, "Physics of Thin Films", Plenum Press, New York and London, (1977).
- [5] G. Hass and R. E. Thun, "Physics of Thin Films", Academic Press, New York, (1966).
- [6] H. A. Macleod, "Thin Film Optical Filters", 3rd Ed. (2001).
- [7] B. Godbole, N. Badera, S. B. Shrivastav and V. Ganesan, " A simple chemical spray pyrolysis apparatus for thin film preparation ", Jl. of Instrum. Soc. of india, Vol.39, No. 1, pp. (42-45), (2009).
- [8] L. Eckertora, " Physics of thin films ", plenum press, New York and london, (1977).
- [9] K. L. Chopra and I. Kaur, "Thin Film Device Applications", Plenum Press, New York, (1983).
- [10] I. Giouroudi, J. Kosel, and C. Scheffer, "Recent Developments and Patents on Thin Film Technology", Mater. Sci, Vol. 1, pp. (200- 208), (2008).
- [11] L. Filipovic, M., I., S. Selberherr, G. C. Mutinati, E. Brunet, S. Steinhauer, A. Köck, J. Teva, J. Kraft, J. Siegert, and F. Schrank, " Modeling spray pyrolysis deposition." Proceedings of the world congress on engineering. Vol. 2. (2013).
- [12] B. N. Chapman, "Glow Discharge Processes", John-Wiley and Sons Company, New York, (1980).
- [13] مصطفى عامر حسن، "تأثير عمليتي الاشابة والتلدين في بعض الخصائص الفيزيائية لغشاء Cu_2S المحضرة بطريقة التحلل الحراري"، رسالة ماجستير، الجامعة التكنولوجية، قسم العلوم التطبيقية (2006).

- [14] Z. Zhang and M. G. Lagally, "Atomistic Processes in the Early Stages of Thin-Film Growth", *Sci*, Vol. 276, No. 18, pp. (377-383), (1997).
- [15] C. Falcony, M. A. Aguilar-Frutis and M. García-Hipólito, "Spray pyrolysis technique; High-K dielectric films and luminescent materials: A review." *Micromachines* 9. 8, pp. (1-33), (2018).
- [16] G. Ahluwalia, "Applications of chalcogenides: S, Se, and Te". New York: Springer, (2017).
- [17] M. Cao, C. Li, B. Zhang, J. Huang, L. Wang, and Y. Shen, "PVP assisted solvothermal synthesis of uniform $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ nanospheres." *Journal of Alloys and Compounds* 622, pp. (695-702) (2015).
- [18] P. Kevin, M. Malik, and P. O'Brien, "The AACVD of $\text{Cu}_2\text{FeSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$: potential environmentally benign solar cell materials." *New Journal of Chemistry* 39. 9, pp. (7046-7053), (2015).
- [19] S. Schorr, H. Hoebler, and M. Tovar, "A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series." *European Journal of Mineralogy* 19. 1, pp. (65-73), (2007).
- [20] S. Schorr, "The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95. 6, pp. (1482-1488), (2011).
- [21] M. Quintero, A. Barreto, P. Grima, R. Tovar, E. Quintero, G. Sánchez Porras, J. Ruiz, J. C. Woolley, G. Lamarche, and A-M. Lamarche, "Crystallographic properties of $\text{I}_2\text{-Fe-IV-VI}_4$ magnetic semiconductor compounds." *Materials research bulletin* 34. 14-15, pp. (2263-2270), (1999).
- [22] T. L. Evstigneeva and Yu. K. Kabalov, "Crystal structure of the cubic modification of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$." *Crystallography Reports* 46. 3, pp. (368-372), (2001).

- [23] E. Roque Infante, J. M. Delgado, and S.A. López Rivera, "Synthesis and crystal structure of $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$, a I₂ II IV VI₄ semiconductor,." *Materials Letters* 33. 1-2, pp. (67-70), (1997).
- [24] S. R. Hall, J. T. Szymanski, and 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* 16. 2 , pp. (131-137), (1978).
- [25] A. Jariwala, T. K. Chaudhuri, S. Patel, A. Toshniwal, V. Kheraj, and A. Ray, "Direct-coated copper nickel tin sulphide ($\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$) thin films from molecular ink." *Materials Letters* 215, pp. (118-120), (2018).
- [26] W. Schäfer and R. Nitsche, "Tetrahedral quaternary chalcogenides of the type $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$ (Se_4)." *Materials Research Bulletin* 9. 5, pp.(645-654), (1974).
- [27] S. Rondiya, N. Wadnerkar, Y. Jadhav, S. Jadkar, S. Haram, and M. Kabir, "Structural, electronic, and optical properties of $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$: a combined experimental and theoretical study toward photovoltaic applications." *Chemistry of Materials* 29. 7, pp. (3133-3142), (2017).
- [28] Y. Cui, R. Deng, G. Wang and D. Pan, "A general strategy for synthesis of quaternary semiconductor Cu_2MSnS_4 ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) nanocrystals." *Journal of Materials Chemistry* 22. 43, pp. (23136-23140), (2012).
- [29] X. Jiang, W. Xu, R. Tan, W. Song, and J. Chen, "Solvothermal synthesis of highly crystallized quaternary chalcogenide $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ particles." *Materials Letters* 102, pp. (39-42), (2013).
- [30] R. R. Prabhakar, N. H. Loc, M. H. Kumar, P. P. Boix, S. Juan, R. A. John, S. K. Batabyal, and L. H. Wong, "Facile water-based spray pyrolysis of earth-abundant $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ thin films as an efficient counter electrode in dye-sensitized solar cells." *ACS applied materials & interfaces* 6. 20, pp. (17661-17667), (2014).

- [31] A. Kamble, K. Mokurala, A. Gupta, S. Mallick, and P. Bhargava "Synthesis of $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ nanoparticles by hot injection method for photovoltaic applications." *Materials Letters* 137, pp. (440-443), (2014).
- [32] H. Guan, H. Shen, B. Jiao, and X. Wang, "Structural and optical properties of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ thin film synthesized via a simple chemical method." *Materials Science in Semiconductor Processing* 25, pp. (159-162), (2014).
- [33] K. Mokurala, P. Bhargava, and S. Mallick, "Single step synthesis of chalcogenide nanoparticles $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ by thermal decomposition of metal precursors." *Materials Chemistry and Physics* 147. 3, pp. (371-374), (2014).
- [34] S. Sarkar, B. Das, P. R. Midya, G. C. Das, and K. K. Chattopadhyay, "Optical and thermoelectric properties of chalcogenide based $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ nanoparticles synthesized by a novel hydrothermal route." *Materials Letters* 152, pp. (155-158), (2015).
- [35] C. L. Yang , Y. H. Chen, M. Lin, S. L. Wu, L. Li, W. C. Liu, X. S. Wu, and F. M. Zhang, "Structural, optical and magnetic properties of $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ thin films deposited by facile one-step electrodeposition." *Materials Letters* 166, pp. (101-104), (2016).
- [36] A. Ghosh, A. Biswas, R. Thangavel, and G. Udayabhanu, "Photo-electrochemical properties and electronic band structure of kesterite copper chalcogenide $\text{Cu}_2\text{-II-Sn-S}_4$ (II= Fe, Co, Ni) thin films." *RSC Advances* 6. 98, pp. (96025-96034), (2016).
- [37] M. Adelifard, "Preparation and characterization of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ quaternary semiconductor thin films via the spray pyrolysis technique for photovoltaic applications." *Journal of analytical and applied pyrolysis* 122, pp. (209-215), (2016).

- [38] S. Dridi, N. Bitri, and M. Abaab, "Synthesis of quaternary $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ thin films as a solar energy material prepared through «spray» technique." *Materials Letters* 204, pp. (61-64), (2017).
- [39] K. Liu, Bin Yao, Y. Li, Z. Ding, Z. Xiao, Y. Jiang, G. Wang and D. Pan, "Fabrication of Cu_2MSnS_4 (M= Co^{2+} , Ni^{2+}) nanocrystal thin films and their application in photodetectors." *New Journal of Chemistry* 41. 2, pp. (685-691), (2017).
- [40] X. Miao, R. Chen, and W. Cheng, "Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ thin films prepared by electrochemical deposition." *Materials Letters* 193, pp. (183-186), (2017).
- [41] S. Chatterjee, and A. J. Pal, "A solution approach to p-type $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ thin-films and pn-junction solar cells: role of electron selective materials on their performance." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 160, pp. (233-240), (2017).
- [42] S. Wang, R. Ma, C. Wang, S. Li, and H. Wang, "Incorporation of Rb cations into $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ thin films improves structure and morphology." *Materials Letters* 202, pp. (36-38), (2017).
- [43] G. El Fidha, N. Bitri, S. Mahjoubi, M. Abaab, and I. Lyb, "Effect of the spraying temperatures and the sulfurization on the properties of the absorber $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ thin films in a solar cell." *Materials Letters* 215, pp. (62-64), (2018).
- [44] C. Dong, G. Y. Ashebir, J. Qi, J. Chen, Z. Wana, W. Chen, and M. Wang, "Solution-processed $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ thin films for photovoltaic application." *Materials Letters* 214, pp. (287-289), (2018).
- [45] N. Bitri, S. Dridi, F. Chaabouni, and M. Abaab, "Studies on the electrical properties of $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ thin films prepared by a simple chemical method." *Materials Letters* 213, pp. (31-34), (2018).
- [46] S. G. Nilange, N. M. Patil, and A. A. Yadav, "Growth and characterization of spray deposited quaternary $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$

- semiconductor thin films." *Physica B: Condensed Matter* 560, pp. (103-110), (2019).
- [47] A. Chihi, M. Fethi Boujmil, B, and Bessais, "Synthesis and characterization of photoactive material $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ thin films." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 30. 4, pp. (3338-3348), (2019).
- [48] يحيى نوري الجمال، "فيزياء الحالة الصلبة"، الطبعة الثانية، كلية العلوم، جامعة الموصل، (2000).
- [49] R. A. Smith, "Semiconductors." Cambridge, University Press, New York, (1987).
- [50] S. Ben, "Solid State Electronic Devices. Hall International.", Inc, USA, (1990).
- [51] B. L. Mattes and L. Kazmarsk, "Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices." , 2nd Edition, Academic Press, (1980).
- [52] M. H. Brodsky, "Amorphous Semiconductors.", 2nd Edition Springer-Verlag, Germany,(1979).
- [53] S. Msze, "Semiconductors.", 2nd Edition, Cambridge Press, (1987).
- [54] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S. Wei, "Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI₂ compounds." *Physical Review B* 79. 16, pp. (1-10), (2009).
- [55] A. Walsh, S. Wei, S. Chen and X. G. Gong, "Design of quaternary chalcogenide photovoltaic absorbers through cation mutation." *2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*. IEEE, pp. (1875-1878), (2009).
- [56] C. Wang, S. Chen, J. Yang, L. Lang, H. Xiang, X. Gong, A. Walsh, and S. Wei, "Design of I₂-II-IV-VI₄ semiconductors through element substitution: the thermodynamic stability limit and chemical trend." *Chemistry of Materials* 26. 11, pp. (3411-3417), (2014).

- [57] K. Doverspike, K. Dwight, and A. Wold, "Preparation and characterization of copper zinc germanium sulfide selenide ($\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4\text{-ySe}_y$)." *Chemistry of Materials* 2. 2, pp. (194-197), (1990).
- [58] B. V. Zeghbroeck, "Principles of Semiconductor Devices", (2007).
- [59] A. Tribble, "Electrical Engineering Materials and Devices", University of Iowa, (2002).
- [60] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", John Wiley and Sons Inc. 8th Edition, (2005).
- [61] S. Baskaran, "Structure and regulation of yeast glycogen synthase", Diss. (2010).
- [62] أ. د. نعمة عبد القادر احمد، أ. د. محمد أمين سليمان، " علم البلورات والاشعة السينية"، الطبعة الاولى، مطبعة دار الفكر العربي، القاهرة، (2005).
- [63] P. Mitra and Khan, "Materials chemistry and physics", (2008).
- [64] M. Çağlar, S. İlcan, and E. Güvey, "Influence of Substrate Temperature on Structural and Electrical Properties of ZnO Films", *J. Sci*, 7. 2, pp. (153- 159), (2006).
- [65] أ. د. محمد عبد القادر محرم، أ. د. سميرة محمد ربيع، " اساسيات وتطبيقات مطياف رامان"، الطبعة الاولى، دار النشر للجامعات، القاهرة، (2002).
- [66] R. L. McCreery, "Raman spectroscopy for chemical analysis". Vol. 157. John Wiley & Sons, Inc., Canada, (2001).
- [67] K. C. Nwambaekwe, "Tellurium attenuation of kesterite band-gap for improved photovoltaic efficiency", M.Sc Thesis ,Western Cape University, (2019).
- [68] F. Tao, and M. Ngadi, "Recent advances in rapid and nondestructive determination of fat content and fatty acids composition of muscle foods." *Critical reviews in food science and nutrition* 58.9, pp. (1565-1593), (2018).

- [69] B. S. Mitchell, "An introduction to Materials Engineering and Science for chemical materials engineers", John wily and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2004).
- [70] S. O. Kasap, "Principles of Electronic Materials and Devices", 2nd , Mc Graw-Hill, New York, (2002).
- [71] صبحي سعيد الراوي، "فيزياء الالكترونياات"، مطبعة جامعة الموصل، (1980).
- [72] J. Mullerova, P. Sutta, "On some ambiguities of the absorption edge and optical band gaps of amorphous and polycrystalline semiconductors." Communications-Scientific letters of the University of Zilina 19. 3, pp. (9-15), (2017).
- [73] N. F. Mott and E.A. Davis, "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", 2nd edition, Clarendon Press. Oxford, (2012).
- [74] C. M. Wolfe, N. Holouyak and G. B. Stillman, " physics Properties of Semiconductors", Prentice Hall, New York, (1989).
- [75] O. Stenzel, "The Physics of Thin Film Optical Spectra:An Introduction", Germany, (2005).
- [76] J. I. Pankove, "Optical Processes in Semiconductors", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, (1971).
- [77] S. M. SZe, "Physics of Semiconductor devise", by John Wiley and Sons, Inc (2006).
- [78] A. N. Donald, "Semiconductor Physics and Devices", University of Mexico, (1992).
- [79] J. Pippek, "Semiconductor Optoelectronic Devices", Academic Press University of California, (2003).
- [80] I. C. Ndukwe, "Solution growth Characterization and Applications of Zinc Sulphide Thin Films", Sol. Energ. Mater. Sol. C, Vol. 40, pp. (123-131), (1996).

- [81] G. I. Yepifanov, and Yu. A. Moma, "Introduction to Solid State Electronics", English Translation, Mir, (1984).
- [82] صابرين عبد الكريم حميد، "تحسين الخصائص الفيزيائية لأغشية (CZTS) الرقيقة لاستخدامها كمادة ماصة في تطبيقات الخلايا الشمسية"، رسالة ماجستير، جامعة ديالى، كلية العلوم، (2015).
- [83] L. Maissel and R. G. Lang, "Handbook of Thin Film Technology", McGraw- Hill , New York, (1970).
- [84] 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).
- [85] B.S. Majumdar,. "FE-SEM Principle", New Mexico Tech-Materials Department, (2009).
- [86] K. K. Singh,. "Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)", Inc. The Materials Characterization Lab, (2012).
- [87] D. Fikri, A. H. Yuwono, and N. Sofyan, Tri Arini, and Latifa Hanum Lalasari, "The effect of substrate heating temperature upon spray pyrolysis process on the morphological and functional properties of fluorine tin oxide conducting glass." *AIP Conference Proceedings*. 1826. 1, AIP Publishing, (2017).
- [88] C. Yan, C. Huang, J. Yang, F. Liu, J. Liu, Y. Lai, J. Lib, and Y. Liua, "Synthesis and characterizations of quaternary Cu_2FeSnS_4 nanocrystals." *Chemical Communications* 48. 20, pp. (2603-2605), (2012).
- [89] G. Sahaya Dennish Babu, X. Sahaya Shajan, S. Alwin, V. Ramasubbu, and G. M. Balerao, "Effect of reaction period on stoichiometry, phase purity, and morphology of hydrothermally synthesized Cu_2NiSnS_4 Nanopowder." *Journal of Electronic Materials* 47. 1, pp. (312-322), (2018).

- [90] P. S. Maldar, M. A. Gaikwad, A. A. Mane, S. S. Nikam, S. P. Desai, S. D. Giri, A. Sarkar, and A.V. Moholkar, "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ thin films by a facile spray pyrolysis for photovoltaic application." *Solar Energy* 158, pp. (89-99), (2017).
- [91] A. Ghosh, D. K. Chaudhary, A. Biswas, R. Thangavel, and G. Udayabhanu, "Solution-processed Cu_2XSnS_4 (X= Fe, Co, Ni) photo-electrochemical and thin film solar cells on vertically grown ZnO nanorod arrays." *RSC Advances* 6. 116, pp. (115204-115212), (2016).
- [92] Z. Xin, L. Lia, W. Zhang, T. Suia, Y. Li, and X. Zhang "Synthesis of ZnS@ CdS-Te composites with p-n heterostructures for enhanced photocatalytic hydrogen production by microwave-assisted hydrothermal method." *Molecular Catalysis* 447, pp. (1-12), (2018).
- [93] R. K. Bhosale, S. A. Agarkar, I. Agrawal, R. A. Naphade, and S. Ogale, "Nanophase CuInS_2 nanosheets/ CuS composite grown by the SILAR method leads to high performance as a counter electrode in dye sensitized solar cells." *RSC Advances* 4. 42, pp. (21989-21996), (2014).
- [94] S. Wang, R. Ma, C. Wang, S. Li, and H. Wang, "Fabrication and photoelectric properties of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (CFTS) and $\text{Cu}_2\text{FeSn(S,Se)}_4$ (CFTSSe) thin films." *Applied Surface Science* 422, pp. (39-45), (2017).
- [95] ميخائيل عيسى منصور، ياسر حسين محمد. "تأثير بعض عوامل التحضير على الخصائص البصرية لأغشية ZnO المرسبة بتقنية الترسيب البخاري الكيميائي (CVD)." *مجلة التربية والعلم*، 23.43، ص (140-131)، (2010).
- [96] حسن جلال اكبر، علي إسماعيل صالح، رافع عبد الله منيف. "تأثير التلدين على بعض الخواص البصرية لأغشية $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ الرقيقة." *مجلة جامعة كركوك للدراسات العلمية*، 12.1، ص (42-30)، (2017).
- [97] R. Moreno, E. A. Ramirez, and G. Gordillo Guzmán, "Study of optical and structural properties of CZTS thin films grown by co-evaporation

- and spray pyrolysis." *Journal of Physics: Conference Series*. 687. 1, IOP Publishing, (2016).
- [98] L. Ai and J. Jiang, "Self-sacrificial templating synthesis of porous quaternary Cu–Fe–Sn–S semiconductor nanotubes via microwave irradiation." *Nanotechnology* 23. 49, pp. (495601), (2012).
- [99] S. Gi Lee, J. Min Kim, H. Suk Woo, Y. Chul Jo, A. I. Inamdar, S. M. Pawar, H. Sang Kim, W. Jung, and H. Sik 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* 14.3, pp. (254-258), (2014).

ABSTRACT

In this research, thin films ($\text{Cu}_2(\text{Fe, Ni})\text{SnS}_4$) were deposited on a normal glass substrate using the chemical spray Pyrolysis technique, with different deposition temperatures (250, 300, 350, 400, 450 °C) and without any annealing process. Through this search we studied the effect of the substrate temperature on the films properties. The structural films properties have been studied by X-Ray diffraction (XRD) technique, Raman spectroscopy, and Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM), and the optical properties by Spectrophotometer (UV-Vis), while the electrical properties described by Hall effect.

The results of (XRD) for ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$) (CFTS) films showed the tetragonal crystal structure of stannite phase with (112) preferred and dominant orientation plane. Whereas (XRD) for (CNTS) films showed cubic crystal structure with (111) preferred and dominant orientation plane. The results of Raman spectroscopy of the prepared CFTS thin films showed a protruding peak at ($\sim 318 \text{ cm}^{-1}$), while the CNTS thin films showed a protruding peak at (336 cm^{-1}), indicating the formation of quadruple compounds. Furthermore, the morphology results and through (FESEM) images of thin films surface showed different structures and shapes with different granular size ranging from (40-294 nm) and (59-244 nm) for (CFTS) and (CNTS), respectively. The electrical measurements showed conductivity of (p-type). Optical examination of the ultraviolet-visible spectrum showed an optical energy gap (1.77-1.92 eV) and (1.57-1.82 eV) for the thin films (CFTS) and (CNTS), respectively. These values of gaps are considered to be suitable for thin films solar cells applications, The preferred deposition temperature of the prepared thin films (CNTS, CFTS) are (350, 400 C) respectively.

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



**Structural, Optical and Electrical Properties of
 $\text{Cu}_2(\text{Fe,Ni})\text{SnS}_4$ Thin Films Deposited by Chemical
Spray Pyrolysis Method**

A Thesis

**Submitted to the Council of College of Science
University of Diyala in Partial Fulfillment
of the Degree of M.Sc. in Physics**

By

**Mohammed Ali Abed
(B. Sc. 2014)**

Supervised By

Prof. Dr. Nabeel Ali Bakr

2020 A.D.

1441 A.H.