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

تحضير أغشية Cu_2CoSnS_4 (CCTS) الرقيقة ودراسة خصائصها التركيبية والبصرية والكهربائية

رسالة مقدمة الى
مجلس كلية العلوم – جامعة ديالى وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء

من قبل

ميس اديب احمد
بكالوريوس علوم فيزياء 2015 م

بإشراف

أ.د. نبيل علي بكر أ. أسعد أحمد كامل

1440 هـ 2019 م

بسم الله الرحمن الرحيم

صدق الله العظيم

سورة الطلاق اية (12)

الإهداء

الى بؤرة النور التي عبرت بي نحو الامل والاماني الجميلة واتسع قلبه ليحتوي حلمي حين ضاقت الدنيا فروض الصعاب من اجلي وسار في حلكة الدرب ليغرس معاني النور والصفاء في قلبي..... أبي الغالي

نبض الحياة ونعمة ربي .....أمي

ذخري وعوني وسندي .....إخوتي

(انيس،ياسر ،سيف،حسام،اسيل،سارة،مروة،غفران،مودة)

كل صديق أراد لي النجاح..... و دعا لي

سارية العلم والعُلى.....أساتذتي

الباحثة

شكر وتقدير

الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله، والصلاة والسلام على الحبيب المصطفى وعلى آله وصحبه اجمعين ومن سار على دربه واهتدى بهداه الى يوم الدين... أما بعد، في بداية هذا العمل المتواضع الذي اسأل الله له القبول، لا يسعني إلا ان أتقدم بجزيل الشكر و العرفان إلى استاذي الفاضل أ.د. نبيل علي بكر واستاذي الفاضل أ. أسعد احمد كامل لتفضلهما بالإشراف على هذه الدراسة، واللذين لم يألوا جهدا في التوجيه والمساعدة بكل ما هو مفيد، ولكل ما ابدوه من ملاحظات وارشادات قيمة كان لها اكبر الأثر في انجاز هذا البحث واخراجه على اكمل وجه، جزاهما الله عني خير الجزاء، كما اتقدم بجزيل الشكر وعظيم الامتنان الى عمادة كلية العلوم- قسم الفيزياء لمنحهم الفرصة لي لإكمال دراستي، كما اتقدم بجزيل الشكر والامتنان الى أ.د. صباح انور سلمان و أ. م. د. زياد طارق خضير و م. د. عمار عايش حبيب ولجميع اساتذتي الكرام في قسم الفيزياء لمدهم يد العون لي ومساعدتي طيلة فترة البحث داعية الله المولى عز وجل لهم بدوام الصحة والعافية وأن يحفظهم خدمة للعلم. واتقدم بجزيل شكري وامتناني الى جميع منتسبي مكتبة كلية العلوم وان انسى فلا انسى زملائي في مختبر الدراسات ومقاعد الدراسة. مع خالص شكري واعتزازي وتسامحي الى كل من وضع العثرات في طريقي ليجعلني اصلب عوداً وأكثر قوة وإيمانا في هذه الحياة. ولا يسعني إلا أن أسجل كلمات الشكر و الامتنان إلى الذين لم يبخلوا عليّ بالعون و المساندة و النصيحة. و كل من فاتني ذكرهم و ساهموا بجهد أو كلمة طيبة لدعم هذا العمل. وفي الختام اللهم اني أسألك السداد والفلاح، وأن يكون عملي هذا خالصا لوجهك الكريم.

الخلاصة

تم في هذا البحث ترسيب اغشية المركب الرباعي Cu_2CoSnS_4 الرقيقة على قواعد زجاجية (SLG) بدرجة حرارة 400 ℃، بطريقة التحلل الكيميائي الحراري (CSP) وسمك تقريبي (350±10 nm) وبتأثير تغير نسب تركيز الثايوريا في المحلول، وكانت نسبة الايونات السالبة (Cations) الى الايونات الموجبة (Anions) تساوي (1:5).

وقد تمت دراسة الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية من خلال استخدام تقنيات فحص حديثة وذات مواصفات عالية كحيود الاشعة السينية (GIXRD) و المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال (FE-SEM)، تأثير هول، مطياف رامان وكذلك مطياف الاشعة فوق البنفسجية- المرئية- تحت الحمراء القريبة بالمدى (300-1100 nm).

حيث اظهرت انماط حيود الاشعة السينية (XRD) بأن جميع الاغشية المرسبة التي تم ترسيبها تعود للمركب الرباعي CCTS النقي بتركيب متعدد التبلور وطور (Stannite) الرباعي القائم وبالاتجاه السائد(204) فكلما كان تجانس المواد في المحلول افضل زاد تبلور الاغشية. وباعتماد طريقة (Scherrer Formula) تم حساب معدل الحجم البلوري للأغشية اذ بلغت اقصى قيمة له (10.61 nm) للغشاء CCTS4. ثم اكد تحليل طيف رامان نقاوة طور تشكل اغشية المركب بظهور القمة الاساس للمركب CCTS في المدى ($321-325cm^{-1}$) ترافقها القمم الثانوية المعززة لها. و دلت نتائج (FE-SEM) على تكون تراكيب نانوية وبأشكال متعددة السطوح (Polyhedral shapes) شبيهة بالقرنبيط (Cauliflower) مع وجود نمو ثانوي، اذ كانت اكبر قيمة لمعدل الحجم الحبيبي (24.86 nm) للغشاء CCTS1.

وقد تمت دراسة الخصائص البصرية للأغشية كافة من خلال تسجيل طيفي النفاذية والامتصاصية ولمدى الاطوال الموجية (300-1100 nm)، اذ اظهرت النتائج ان الامتصاص يحدث في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية. من خلال معادلة (Tauc) تم حساب فجوة الطاقة البصرية للانتقال المباشر المسموح فكانت قيمها تتراوح بين (1.3-1.85 eV) لذا تعتبر هذه الاغشية مناسبة للاستخدام في تطبيقات الخلايا الشمسية، وحسبت الثوابت البصرية (معامل الامتصاص، ثابت العزل البصري بجزأيه الحقيقي والخيالي) كدالة لطاقة الفوتون

ومعامل الانكسار ومعامل الخمود كدالة للطول الموجي اذ كانت قيم معامل الامتصاص بحدود (10^2 cm^{-1}).

بين قياس تأثير هول ان اعلى قيمة للتوصيلية كانت 0.4174 $(\Omega.cm)^{-1}$ للغشاء CCTS4 تقابلها اعلى تحركية بقيمة (1.822 $cm^2/V.s$).

قائمة المحتويات

قائمة الاشكال

قائمة الجداول

قائمة الرموز

الرمز	المعنى	وحدة القياس
α	معامل الامتصاص	cm^{-1}
c	سرعة الضوء في الفراغ	m/s
μ_H	تحركية هول	cm/v.s
R_H	معامل هول	cm^3/C
n_H	تركيز حاملات الشحنة	cm^{-3}
E_{ph}	طاقة الفونون	eV
E_g^{opt}	فجوة الطاقة البصرية	eV
k_B	ثابت بولتزمان	J/K
h	ثابت بلانك	J.s
M	التركيز المولاري	Mol/L
M_{wt}	الوزن الجزيئي	g/mol
E_g	فجوة الطاقة	eV
d_{hkl}	المسافة بين المستويات البلورية	Å
λ	الطول الموجي	nm
θ	زاوية سقوط الأشعة السينية	deg
σ	التوصيلية الكهربائية	$(\Omega.cm)^{-1}$
e	شحنة الإلكترون	C
w	التردد الزاوي	s^{-1}
ε_o	سماحية الفراغ	$C/V.m^2$
I_x	الشدة النافذة	$eV/m^2.s$
I_o	الشدة الساقطة	$eV/m^2.s$
a,c	ثوابت الشبيكة	Å

V_H	فولتية هول	V
Bz	شدة المجال المغناطيسي	W/m^2
J	كثافة التيار	$A.cm^{-2}$
m	كتلة مادة الغشاء	g
t	سمك الغشاء	nm
S	مساحة الغشاء	cm^2
ρ	كثافة مادة الغشاء	g/cm^3
E_{ph}	طاقة الفونون	eV
μ_n	تحركية الإلكترونات	$cm^2/v.s$
μ_p	تحركية الفجـوات	$cm^2/v.s$
n	عدد الإلكترونات لوحدة الحجم	-
p	عدد الفجوات لوحـدة الحجم	-
T	النفـاذيـة	-
R	الانعكاسية	-
A	الامتصاصية	-
N	معامل الانكسـار المعقـد	-
n_o	الجزء الحقيقي من معامل الانكسار	-
K_o	معامل الخمـود	-
ε	ثابت العزل الكهربائي	-
ε_1	الجزء الحقيقي لثابت العزل	-
ε_2	الجزء الخيالي لثابت العزل	-

قائمة المختصرات

المعنى	الاختصار
Copper Cobalt Tin Sulfied	CCTS
Full Width at Half Maximum	FWHM
Chemical Spray Pyrolysis	CSP
X-ray diffraction	XRD
Grazing Incidence X-Ray Diffraction	GIXRD
International Center for Diffraction Data	ICDD
Ultra Violet	UV
Soda Lime Glass	SLG
Field Emission Scanning Electron Microscopy	FE-SEM

الفصل الأول

مقدمة عامة

Chapter One

General Introduction

(1-1) المقدمة (Introduction)

إنَ مصطلح الاغشية الرقيقة يطلق لوصف طبقة او عدة طبقات (Layers) من ذرات المادة لا يتعدى سمكها المايكرومتر الواحد او عدة اجزاء من النانومتر إذ أن الاغشية المحضرة رقيقة وهشة جدا (سهلة الكسر) لذا ترسب على قواعد صلبة و بطرائق مختلفة[1]. من أجل تلبية الطلب المتزايد على الطاقة المتجددة الدائمة والنظيفة من خلايا شمسية توجهت جهود الباحثين نحو تحضير مواد جديدة تمكن من انتاج الطاقة الشمسية لتوليد الكهرباء[2]. محاولة منهم للاستعاضة عن السليكون المتبلور بسبب محدوديته وغلائه بمواد شبه موصلة اكثر انتشارا واقل كلفة من خلال تحضير طبقات ماصة (طبقة فعالة) باستخدام تقانة الاغشية الرقيقة[3]. ومع ذلك يتم انتاج اكثر من 80% من الطاقة في العالم عن طريق الوقود الاحفوري غير المتجدد (الفحم، النفط، والغاز الطبيعي) حيث ادى الاستخدام المفرط لهذا النوع من الوقود الى تلوث البيئة[4]. و أن كل عمليات اتلاف الخلايا الشمسية ذات الاغشية الرقيقة هي مصدر قلق كبير. لذلك بذلت جهود كبيرة منذ بداية عام 1950 للقيام بتصميم أشباه موصلات كالكوجينايد الرباعية، هذه المركبات اصبحت موضوع الاهتمام البحثي المكثف للباحثين ذلك لأنها تتكون من عناصر متوفرة وغير سامة و تمتلك فجوة طاقة مثالية لكثير من التطبيقات الضوئية[5]. إذ ان التقدم الاخير للمواد الماصة او الطبقات الفعالة اقتصر على المركبات الثنائية والثلاثية والرباعية مثل ($SnS,FeS,Cu_3BiS_3,Cu_2SnS_3,Cu_2ZnSnS_4$) [2]، وقد كرس اغلب الباحثين عملهم في دراسة وتحضير اغشية Cu_2CoSnS_4 احد مركبات عائلة شبه الموصل$Cu-II_2-III-VI_4$ بتراكيب نانوية [6].

و لا يزال تحضير اغشية CCTS تحديا لأن CCTS مركب رباعي مخطط الطور له معقد جدا وعادة ما يكون من الصعب السيطرة على عملية التنوي والنمو اثناء التحضير مع ذلك فقد حضرت اغشية CCTS في الآونة الاخيرة بنجاح بطرائق مختلفة بهدف استخدامها التطبيقات الفولتاضوئية منها (solvothermal) و(sol–gel) و(hot injection) و (electrospinning)، (high temperature route) و طريقة التحلل الكيمائي الحراري بالرش، ونظرا لما تقدم عن اهمية اغشية CCTS في الكثير من التطبيقات وفي العديد من المجالات فقد ارتأينا الى دراسة تأثير تركيز عنصر الكبريت في اغشية المركب CCTS الرقيقة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري.

(1–2) طرائق تحضير الاغشية الرقيقة

(Thin Films Preparation Methods)

خلال العقود العديدة الماضية، حظيت طرائق الترسيب باهتمام كبير، وعلى مر السنين اكتشفت وطور العلماء طرائق عديدة لتحضير الاغشية الرقيقة وبذلك تعددت طرائق تحضيرها واصبح لكل طريقة مميزاتها لتؤدي الغرض الذي ابتكرت من اجله، وان اختيار الطريقة المناسبة لتحضير الغشاء يعتمد على خواص عدة منها طبيعة التطبيق ونوعه وكلفة التحضير وسهولته وسرعته بالإضافة الى نوع المواد المستخدمة في التحضير. ويمكن تقسيم طرائق تحضير الاغشية الرقيقة الى نوعين رئيسين [7]. الموضحة في الشكل (1–1) [8].

- الطرائق الفيزيائية (Physical Methods).
- الطرائق الكيميائية (Chemical Methods).

الشكل (1-1): مخطط للطرائق الشائعة في ترسيب الاغشية الرقيقة [8].

(1-3) التحلل الكيميائي الحراري

(Chemical Spray Pyrolysis method(CSP))

تم في هذا البحث اعتماد تقنية التحلل الكيميائي الحراري، اذ تحضر الاغشية بهذه الطريقة عن طريق رش محلول المادة المراد ترسيب الغشاء الرقيق منها على قواعد ساخنة بدرجة حرارة ملائمة بحيث تكون اقل من درجة حرارة تطاير المادة. اذ يتكون الغشـاء بعد التفاعـل الذي يحدث بين ذرات المادة والقاعدة الساخنة ومن الممكن تحديد سمك الغشاء من خلال التحكم بمعدل الترسيب[9].

محاسن طريقة التحلل الكيميائي الحراري:

- تعدُ طريقة اقتصادية نظرا لبساطة وقلة تكلفة الاجهزة المستخدمة لترسيب الاغشية.
- يمكن تحضير الاغشية فيها بمواصفات جيدة (تجانس عالي وبمساحات كبيرة).
- تعدّ طريقة ملائمة لترسيب اغشية لمركبات يتعذر تحضيرها بطرائق اخرى مثل اكاسيد وكبريتات المواد.
- تمتاز الاغشية الرقيقة المحضرة بهذه الطريقة بالتصاقها القوي بالقاعدة.
- يمكن تحضير الأغشية من مزج مادتين أو أكثر وكذلك يمكن تغيير النسب الداخلة في الغشاء.

ومن مساوئ طريقة الرش الكيميائي الحراري:

- تستعمل مع المواد القابلة للذوبان فقط.
- احتمالية عدم تكون المادة المراد ترسيبها بسبب اختلاف في التفاعل الكيميائي وتكون مادة مختلفة.

(1-4) آلية تكوين الاغشية الرقيقة

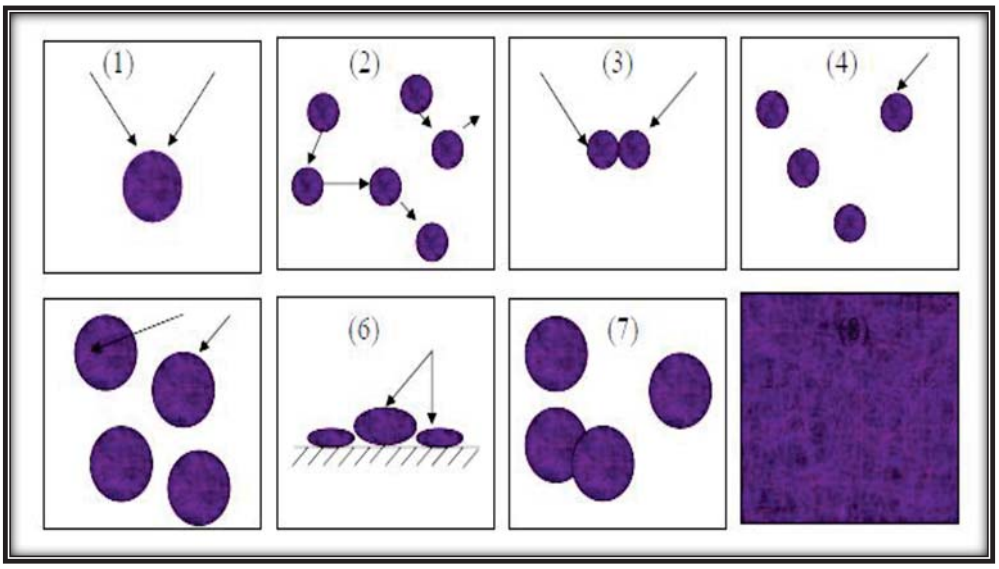
(Mechanism of Thin Films Formation)

تتصف البنية التركيبية للأغشية الرقيقة بدرجة كبيرة من التعقيد مقارنةً مع المواد الجاسئة سواء كانت احادية التبلور أو متعددة التبلور، و امتلاكها مناطق عدم انتظام وكثافة وعيوب اكبر بكثير عند موازنتها بالمواد الاخرى وذلك لأنها مواد ذات حجوم حبيبية صغيرة جدا. سلوك خصائص الأغشية الرقيقة (البصرية و الكهربائية والميكانيكية) يتحدد بوساطة التركيب و البنية المجهرية و المركبات الكيميائية و النقاوة والتجانس وهذه العوامل تتأثر بقوة بطرائق تحضير الغشاء[10]. وهناك العديد من العوامل التي تحدد الانتظام في الغشاء والبنية البلورية للأغشية الرقيقة بشكل عام، وبشكل خاص فإن التحلل الكيميائي الحراري يضيف عوامل اخرى لها أثر في البنية التركيبية وبداية نمو الغشاء للأغشية المحضرة مثلا حجم القطرة وكثافة توزيع القطرات على وحدة المساحة وقطر فتحة جهاز الترذيذ. يكون تأثير هذه العوامل مباشراً في تجانس الغشاء وبنيته التركيبية التي بدورها تنعكس على الخصائص البصرية والكهربائية[11]. إن الفكرة الاساسية في عملية التحلل الكيميائي الحراري هي توليد رذاذ من قطرات المحلول ونقلها بسرعة ابتدائية نحو سطح القاعدة الساخنة[12]. تتبعها الخطوات الأساسية لآلية نمو الأغشية الرقيقة والتي تتمثل بالاتي:

- حدوث عملية التحلل الكيميائي الحراري للمحلول.
- انماء الطبقات المطلوبة للمادة.

تمر عملية إنماء طبقات الاغشية بمراحل اساسية تبدأ بمرحلة التنويه أي تكوين النويات التي تعد الاساس الذي يبنى عليه الغشاء الرقيق والتي تتكون عند انتقال الذرات او الايونات او الجزيئات من المصدر إلى القاعدة وتتميز النويات الملتصقة بالقاعدة بحجمها الصغير، ثم تنمو

هذه النويات بالأبعاد الثلاثة وبمحاذاة القاعدة اي ان النمو يكون افقياً اكثر مما هو عموديا بسبب الانتشار السطحي للذرات وهذه صفة مميزة لنمو الاغشية الرقيقة، بعد ذلك تتصل هذه النويات الواحدة بالأخرى وتتكون الجزر وهذا مرهونا ببعض العوامل المؤثرة منها (معدل الترسيب، درجة حرارة القاعدة ووجود مواقع التنويه على سطح القاعدة)، تليها مرحلة تكوين الحدود الحبيبية الناتجة عن التحام الجزر مع بعضها لتكوين بلورة احادية التبلور فيما أذا كانت الاتجاهات البلورية للجزر الملتحمة باتجاه واحد، فان الجزر سوف تستمر بالالتحام مع بعضها وتبدأ بتغيير شكلها تمتد وتستطيل مرتبطة مع بعضها مكونة مناطق ضيقة بالقرب من منطقة التصاق بعضها ببعض، وتمتاز هذه المناطق بكونها غير منتظمة وطويلة وتعرف بالقنوات. وفي اثناء استمرار عملية الترسيب تنتج نوى وجزر داخل هذه القنوات وتندمج بسرعة عند ملامسة جدران القنوات مكونة اشباه جسور وتاركة تجاويف داخل الغشاء، تتلاشى هذه القنوات في النهاية مكونة الغشاء نتيجة استمرار تكوين الجزر الثانوية التي تلامس حافات الفجوات وتندمج مع الغشاء. الشكل (1-2) يوضح المراحل الاساسية في تكوين الاغشية الرقيقة [13].



الشكل (1-2): مراحل تكوين الاغشية الرقيقة [13].

(1-5) تأثير حجم القطرة (The Drop Size Effect)

تنطلق القطرات بسرعة ابتدائية نحو سطح القاعدة الساخنة ويكون شكل الرش مخروطي ذلك بالاعتماد على المسافة بين فتحة الرش والقاعدة وحجمها كما وضح [14].

ولحجم القطرة تأثير على طبيعة الغشاء المترسب، اذ ان حجم القطرات المتولدة من المحلول لا يرتبط بخواص السائل يعتمد فقط على كثافة توزيع القطرات على وحدة المساحة في اثناء عملية الترسيب وأنَ خصائص الاغشية فضلا عن تأثرها بحجم القطرات فإنها تتأثر بطبيعة ودرجة حرارة القاعدة [15].

الحالة A: يكون حجم القطرة كبيراً نسبيا فالحرارة الممتصة من الوسط المحيط تكون غير كافية لتبخر المحلول بالكامل عند رشه باتجاه القاعدة وبمجرد وصول القطرات الى القاعدة الساخنة يتبخر المحلول تاركا الراسب صلبا، واثناء التبخر يتبدد جزء من الحرارة فتنخفض درجة حرارة القاعدة عند هذه النقطة، مما قد يؤدي الى اجهادات داخلية وبالتالي يكون الغشاء غير متجانس.

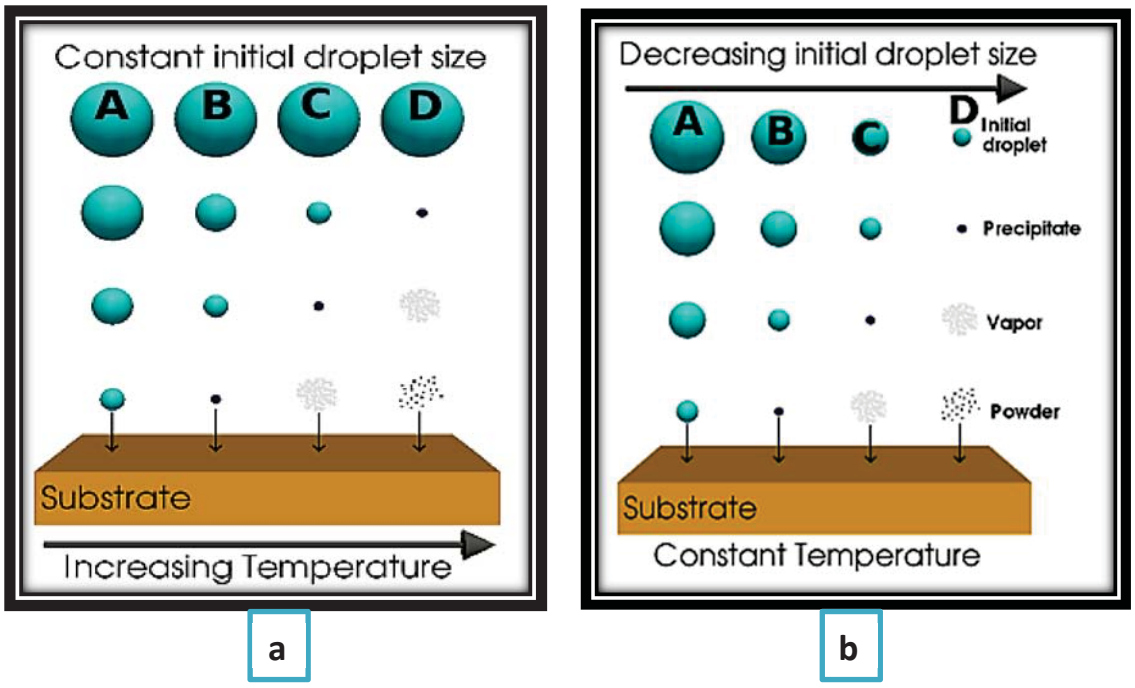
الحالة B: في هذه الحالة تجف القطرات قبل وصولها الى سطح القاعدة الساخنة فيحدث تحلل جزئي للمحلول مسببا تكون رواسب.

الحالة C: تمثل التحلل الامثل للحصول على غشاء رقيق، في هذه المرحلة يتبخر المحلول عند أقرب نقطة للقاعدة وقبل وصول الدقائق يكون الوقت كافياً لارتفاع درجة الحرارة إلى درجة حرارة الوسط إذ تتبخر أو تتسامى(Sublimes)، وبذلك يحدث تفاعل يتضمن ما يأتي:

- انتشار الجزيئات المتفاعلة على السطح.
- التصاق جزيئة واحدة أو عدة جزيئات على السطح.

- انتشار سطحي واعادة اتحاد مع الشبيكة ومن ثم انتشار الجزيئات الناتجة الى حيز البخار.
- الحالة D: حجم القطرة صغير، فيحدث تبخر المحلول بصورة كاملة بعيداً عن القاعدة وتصبح الدقائق بلورات صغيرة تكّون راسباً اشبه بالمسحوق يعكر الغشاء ويقلل من نفاذية المادة وذلك لان التفاعل الكيميائي في هذه الحالة يكون اسرع مما عليه في الحالات السابقة. الشكل (1-3) يوضح حالات الترسيب اعتماداً على حجم القطرات المتكونة لها [16].

ان الانتقال الأنموذجي للقطرة نحو القاعدة الساخنة يتم عندما تصل القطرة في اللحظة التي يكون فيها المذيب قد تبخر بالكامل، ويتضح مما سبق أن أنسب الظروف لتكوين غشاء بمواصفات جيدة عند حجم القطرة المبين في الحالة C، وعملياً لا يمكن تأكيد الظروف الدقيقة لهذه العملية، فضلاً عن حدوث انتقال من التفاعل المتجانس إلى التفاعل غير المتجانس لعدم وجود حجم محدد للقطرات اذ لابد من السيطرة على عملية الرش للحصول على حجم القطرات المطلوب [17].



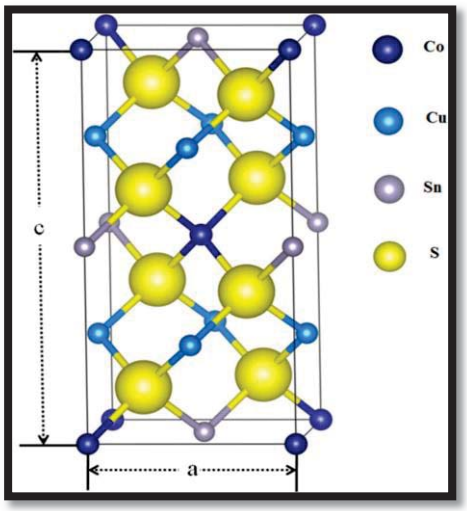
(1-3): تأثر طبيعة الاغشية الرقيقة المترسبة بحجم القطرة و درجة حرارة القاعدة [16].

(a): ثبوت حجم القطرة مع تغير درجة الحرارة (b): حجم قطرة اصغر مقابل ثبات درجة الحرارة

(1-6) تركيب أغشية (Cu_2CoSnS_4) الرقيقة

(Structural of ($Cu_2CoSnS4$)Thin films)

يعدّ CCTS احد مركبات مجموعة مركبات كالكوجينايد النحاس (Cu- Chalcogenides) الرباعية يتكون من (Co) =II و(Sn)=IV (S)= VI وهي عناصر متوفرة وغير سامة. من المعلوم انه يمكن تشويب شبيكة (Chalcopyrite) المجموعة الفراغية ($I\bar{4}2$ d) بذرات من المجموعتين الثانية والخامسة، هذا و يشتق من المركب الثلاثي ($CuInS_2$) وذلك باستبدال ذرتين من الانديوم بذرة من الكوبالت (Co) وذرة من القصدير (Sn) حسب قاعدة الثمان، وهو مادة متعددة التبلور من طور (Stannite) بتركيب رباعي قائم (tetragonal) بمجموعة مكعبة مغلقة ($I\bar{4}2m$) وابعاد شبيكة (a=5.405 A°, c=10.806 A°) [5]. تتكون كل خلية وحدة في الشكل الرباعي من ثلاث ذرات معدن اذ تحيط بذرة الكبريت ذرة كوبالت واحدة وذرة قصدير واحدة وذرتين من النحاس. يمتلك مركب CCTS فجوة طاقة مباشرة قيمتها(E_g =1.58 eV) ومعامل امتصاص بصري ($\sim 10^4$ cm^{-1}) وتوصيلية موجبة (P-type). شكل (1-4) يوضح وحدة بناء مركب CCTS [18].



الشكل (1-4): البناء البلوري لمركب CCTS [18].

(1-8) تطبيقات أغشية CCTS

(Applications of (CCTS) Thin Films)

يعد المركب CCTS احد مركبات اشباه موصلات Chalcogenides وله تطبيقات عدة منها [3].

- تستخدم اغشية CCTS الرقيقة كطبقة ماصة (Active layer) في الخلايا الشمسية وخلايا اكاسيد الوقود الصلبة والخلايا الشمسية الصبغية، اذ اظهرت كفاءة تحويل للطاقة بقيمة (3.23 %) [19]. ويمكن استخدام المحلول الجزيئي لمركب CCTS السائل كطلاء مباشرة كطبقة امتصاص في الخلايا الشمسية ايضا [20].
- تستخدم في المتحسسات وكقطب كهربائي في المكثفات الكهربائية الثلاثية في الخلايا الشمسية الحساسة الصبغية بدلا من الـ (Platinum) غالي الثمن لاختزال ثلاثي اليوديد في الخلايا الشمسية العضوية.
- تدخل في صناعة الكواشف البصرية (Photo detector).

(1-10) الدراسات السابقة (Literature Review)

- درس الباحث (Cui et al.,2012) الطرق العامة لتحضير شبه الموصل الرباعي Cu_2MSnS_4 إذ ان ($M=Co^{+2},Fe^{+2},Ni^{+2},Mn^{+2}$) وقد أثبت ان تحضير أغشية المركب تتم بنجاح وبسهولة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري، و تبين من نتائج حيود الاشعة السينية ان لديه انماط حيود غير موجودة ولم تذكر في دراسات اخرى ولا في البطاقة القياسية التي تثبت انه من طور (Stannite or Kesterite) مثل مشبك الخارصين كذلك المركبات الاربعة تبدي سلوك مغناطيسي عالي عند درجات حرارية منخفضة. وان فجوة الطاقة بالمدى (1.2-1.5 eV) [21].

- درس الباحث (Benchikri et al., 2012) عملية تحضير جزيئات كالكوجينايد الرباعية للمركبين (Cu_2CoSnS_4,Cu_2ZnSnS_4) من منصهر ثيوسينات البوتاسيوم (Potassium thiocyanate (KSCN)) عند درجة حرارة مرتفعة (400 ^oC) اذ تسمح الحرارة العالية بتكوين جزيئات Chalcogenides رباعية نقية عالية التبلور، وقد بين الباحث أن السيطرة على حجم البلورات الاولية يتم عن طريق تغيير التجانس الكيميائي للمواد الاولية للتحضير، وأنه يمكن استخدام هذه الطريقة لتحضير طبقات ماصة في الخلايا الشمسية منخفضة التكلفة. تظهر اطياف رامان المسجلة لأغشية CCTS اختلاف طفيف في تردد القمة الرئيسي المحدد عند 326 cm^{-1} يصاحبه ظهور قمم ثانوية عند 286 cm^{-1} و 359 cm^{-1} والقمة (305 cm^{-1}) بعرض منتصف قمة كبير غير المبرر لأغشية(Cu_2ZnSnS_4) [22].
- حضر الباحث (Zhang et al., 2013) بلورات نانوية احادية لأغشية (Cu_2CoSnS_4) بطورين (Wurtzite and Stannite) بزيادة تأثير درجة الحرارة أو عن طريق عملية التلدين بدرجات حرارية عالية، اذ نمت البلورات النانوية (CCTS–Wurtzite) على شكل قضبان نانوية و كانت قيمة فجوة الطاقة لهذه الاغشية (1.58 eV) ولأغشية(CCTS–Stannite)المحضرة عند درجة حرارة (310 ^oC) كانت بقيمة (1.41 eV) و أنَه بزيادة درجة حرارة التفاعل من 190^oC الى 310^oC يتغير الهيكل البلوري من طور (wurtzite) نقي لطور(Stannite) ويتطابق نمط (XRD) بشكل جيد مع نمط (XRD) القياسي لطور(Stannite) في البطاقة رقم(ICDD:26–0513). وظهور القمم الضعيفة حول (23.27° و 37.18° و θ~38.17°) يؤكد أن المركب يتبلور بطور (Stannite) [23].

- عمل الباحث (Murali et al., 2014) على تحضير محلول مركب (CCTS) بطريقة (Sol–gel) وترسيبه على قواعد زجاجية بطريقة (Spin coating)، اذ درس الطور المطلوب تشكله من خلال دراسة تأثير تغير درجة حرارة التلدين على الاغشية المحضرة اذ يتحول الغشاء من التركيب العشوائي الى متعدد التبلور بطور (stannite) بتأثير التلدين، إذ تم معرفة ذلك من خلال اجراء الفحوصات التركيبية لحيود الاشعة السينية وقد وضح الباحث سبب استخدامه طريقة (Sol–gel) لأنه يفضل ان تكون الاغشية الرقيقة ذات معدل خشونة منخفض التكوين وبسطح ناعم [2].
- استطاع الباحث (Shi et al., 2014) تحضير اغشية المركب الرباعي Cu_2CoSnS_4 احادية التبلور نانوية التركيب بطريقة الترسيب من المحاليل Solvothermal واستخدم diethylenetriamine كمذيب، ووجد الباحث أن (112) هو اتجاه النمو السائد وكشفت فحوصات طيف الامتصاص للأشعة UV–Vis ان الاغشية المحضرة ذات معامل امتصاص عالي وفجوة طاقة بقيمة (1.5 eV) كما أظهرت هذه الاغشية توصيلية معززة تحت الاشعة المرئية مما يجعلها ملائمة للتطبيقات الضوئية وقد تكون واعدة للاستخدام كطبقات امتصاص للضوء في الخلايا الشمسية كما ان الاسلاك النانوية لأشباه موصلات Chalcopyrite، ظهرت قمم طيف رامان بأعلى شدة عند $320\ cm^{-1}$ وان اشارة رامان القريبة من القمة $300\ cm^{-1}$ تعود للتناظر التام لذرات الكبريت مع اختلاف بسيط [24].
- رسب الباحث (Gupta et al., 2015) اغشية Cu_2CoSnS_4 بطور Wurtzite بنجاح باستخدام طريقة الحقن الحراري (hot–injection) وقد استخدم عنصر الكبريت كمصدر للكبريت. و درس الباحث الخصائص التركيبية والهيكلية لأغشية CCTS باستخدام فحص

حيود الاشعة السينية (XRD) اذ تظهر انماط حيود الاشعة السينية عند (2Θ~29.73°,31.92°,49.41°,53.32°,58.16°) التي تقابل كل من المستويات (100) ,(002) ,(110),(101) ,(103) ,(112) لطور Wurtzite على التوالي. وقد أكد أن مادة الغشاء تقع ضمن المواد شبه الموصلة من خلال القياسات البصرية أيضا كانت قيمة مقاومة الاغشية تساوي (0.8 Ω.cm) [25].

- تمكن الباحث (Zhong et al., 2015) من تحضير اغشية CCTS عند درجة حرارة 200°C ولمدة 12 ساعة بطريقة (Solvothermal)، حيث استعمل (Cysteine) كمصدر للكبريت وعامل مساعد في تكوين Cu_2CoSnS_4 من خلال دراسة حيود الاشعة السينية فقد ظهرت انماط الحيود عند (2Θ~28.6°,33.1°,47.6°,56.5°,69.6°,76.9°) المقابلة للمستويات (204) ,(004),(112) و (332),(400),(312) على التوالي بتركيب رباعي قائم بطور (Stannite) ولا وجود لأنماط حيود لأطوار ثانوية تابعة لمركبات ثنائية او ثلاثية مثل (Cu_2S,SnS_2,CoS,Cu_3SnS_4) وبإجراء تحليل طيف رامان للأغشية ظهرت اربعة قمم عند (287,321,344,355 cm^{-1})، وقد اكد الباحث ان هذه القمم تتفق مع الاهتزاز الكلي المتماثل لذرات الكبريت في مركبات كالكوجينايد النحاس الرباعية اي ان هذه القمم من الممكن ان تعزى لأغشية CCTS [26].
- تمكن الباحث (Krishnaiah et al., 2015) من تحضير أغشية CCTS من محاليل المعادن بوساطة عملية الترسيب بالبخار (Thermal decomposition) و (Spin Coating) على قواعد من زجاج (SLG,FTO) باختلاف تأثير درجة الحرارة والزمن، ودراسة خصائصها التركيبية والبصرية والكهربائية لاستخدامها في التطبيقات

الفولتاضوئية. و بينت نتائج حيود الاشعة السينية أن الاغشية المتكونة بطور Stannite بحجم حبيبي (8,10,13,15,18nm) المقابلة للأغشية المحضرة بالمدى (250,300,350,400,450 ^{o}C) ولمدة ساعة على التوالي واكد تحليل طيف رامان الطور النقي للأغشية عند القمة 325 cm^{-1} مع وجود قمم لأطوار ثانوية 281cm^{-1} الناتجة من اهتزاز ذرات أيونات الكبريت والكوبالت والقمة 364 cm^{-1} الناتجة من اهتزاز ذرت القصدير و الكبريت المشتركة مع ذرات النحاس في مركب CCTS و القمة 321cm^{-1} لمركب CFTS ووجد من فحوصات (UV–visible) ان اغشية CCTS تمتلك فجوة طاقة مثالية بقيمة (1.46 eV) واكدت الفحوصات الكهربائية ان اغشية CCTS من النوع الموجب (P–type) وكشفت عن قيم كل من التحركية وتركيز حاملات الشحنة و المقاومية بالقيم التالية (μ=11.5 $cm^2v^{-1}s^{-1}$) و ($n=5.2\times10^{16}$ cm^{-3}) و (2×10^{-3} Ω.cm) [4].

- نجح الباحث (Ozel, 2016) في تحضير أغشية مركبات شبه الموصل الرباعي (Cu_2MnSnS_4 , Cu_2NiSnS_4 , Cu_2CoSnS_4 , Cu_2FeSnS_4)بتقنية (Electrospining)، إذ تبين من نتائج فحوصات حيود الاشعة السينية (XRD) و القياسات البصرية (UV– visible) و(SEM) أن الاغشية المحضرة ذات تراكيب نانوية (Nano fiber)من نوع رباعي قائم و لها توصيلية موجبة (P–type) وتمتلك معامل امتصاص عالي مما يجعلها مواد واعدة لتطبيقات الطاقة البديلة[27].

- عمل الباحث (Ghosh et al., 2016) على تحضير اغشية مركبات كبريتيد النحاس الرباعية (II=Fe,Co,Ni) (Cu_2–II–Sn–S_4) على قواعد من زجاج (ITO) بطريقة (Spin Coating) واتضح ان شكل السطح الخارجي للأغشية عبارة عن بنية مسامية متماثلة بمتوسط سمك للأغشية (1.5mm) كذلك كشف تحليل طيف رامان عن ظهور القمم الرئيسية عند (331.58cm^{-1}) لـ(CFTS)

و($325cm^{-1}$) لـ(CCTS) و($330.63cm^{-1}$) لـ(CNTS) نتيجة الحركة الاهتزازية لذرات الكبريت وقد وجد ان قيم فجوة الطاقة هي (1.87eV,1.57eV,1.74eV) للأغشية (CFTS,CCTS,CNTS). جميع نماذج الاغشية الرقيقة المحضرة تتطابق تماما مع بطاقة CZTS(JCPDS 26-0575) ولا وجود لطور ثانوي مثل CuS عند درجة حرارة منخفضة [28].

- استطاع الباحث (Mokurala et al., 2016) تحضير اغشية (CCTS,CFTS) الرقيقة كمواد نشطة كهربائيا من محاليل المواد اذ تمت اضافة النسب (2:1:1:4) من (Cu:Fe/Co:Sn:S) المذابة في 70 ml من أثيلين كلايكول (EG) وتخلط بواسطة الخلاط لمدة 30 min ليتجانس المحلول. أنماط حيود الاشعة السينية تتطابق مع البطاقة القياسية ذات الرقم (26-0513) لأغشية CCTS بطور Stannite وكان معدل الحجم البلوري المحسوب يساوي (10nm) باستخدام معادلة (Scherrer) ،كما أظهرت نتائج قياس تأثير هول أن الاغشية المحضرة من نوع (P-type)، وكانت قيم كل من التحركية وتركيز الحاملات و المقاومية تساوي ($\mu=11.5\ cm^2v^{-1}s^{-1}$) و($n=5.2\times10^{16}\ cm^{-1}$) و ($2.0\times10^{-3}$ **(Ω.cm)**) لأغشية CCTS [29].
- حضر الباحث (Bakr et al., 2016) اغشية (CZTS)المترسبة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري عند درجة حرارة قاعدة (400 ℃) ذات سمك يتراوح بين (300-350 nm) حيث درس الباحث تأثير تغير تركيز الثايوريا، اظهرت نتائج فحوصات حيود الاشعة السينية ان الاغشية المحضرة ذات تركيب متعدد التبلور من النوع الرباعي ذو الطور السائد (112) حيث تم حساب الحجم البلوري باستخدام معادلة شرر ووجد ان اغشية CZTS المحضرة عند

تركيز(0.2 M) من الثايوريا تمتلك اكبر قيمة للحجم البلوري بقيمة(31.25 nm) و اقل قيمة للحجم البلوري كانت(18.02 nm) عندما كان تركيز الثايوريا (0.16 M) [30].

- قام الباحث (Liu et al., 2017) بتصنيع أغشية ($Cu_2MSnS4(M=Co^{+2},Ni^{+2})$ الرقيقة بتركيب نانوي واستخدامها في تطبيقات الكواشف البصرية ووضح الباحث انه يمكن اعتبار (CCTS,CNTS) كمركبات Cu_2ZnSnS_4 اذ يمكن استبدال أيون Zn^{+2} بأيون Co^{+2} أو ايون Ni^{+2} باستخدام تقنية الاستبدال الأيوني من خلال عملية فصل التفاعل المؤكسد لأيونات (Ni^{+2},Co^{+2}) مع بخار السلينيوم بدرجة حرارة عالية. ظهرت انماط حيود الاشعة السينية ل (CCTS) عند (2Θ~28.6°,48.0°,56.7°) والتي تقابل المستويات (311) و(220) و(111) بالمقارنة مع البطاقة القياسية (0513-26) وقد كانت قيمة فجوة الطاقة تساوي (1.40 ev,1.35 ev) لأغشية CNTS,CCTS على التوالي [15].
- حضر الباحث (Maldar et al., 2017b) اغشية CCTS الرقيقة من كلوريدات المعادن مع الكمية المكافئة لها من الثايوريا، وقد حضر محلول المواد من اذابتها في كحول الميثانول حيث تم ترسيبها على قواعد زجاجية (SLG) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري وبدرجة حرارة قاعدة مختلفة (275,325,375 °C). درس الباحث الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة، إذ اظهرت نتائج حيود الاشعة السينية ان الاغشية ذات تركيب متعدد التبلور من الطور (Stannite) و بالوجه السائد (112) ذو شكل رباعي قائم، كذلك تم تحديد الطور النقي لأغشية CCTS من تحليل طيف رامان للأغشية المرسبة عند درجة حرارة (325°C) بالمدى ($200-450\ cm^{-1}$) ، إذ ظهرت اعلى شدة عند ($320\ cm^{-1}$) كما بين الباحث ان غياب القمة عند ($350\ cm^{-1}$) يشير إلى عدم تكون اطوار ثانوية مثل (SnS_2 ,$CuCoS_2$) في اغشية CCTS، و أوضحت نتائج الفحوصات البصرية ان قيمة

فجوة الطاقة تقل من (1.7 eV) إلى (1.4 eV) بزيادة درجة حرارة القاعدة من (275 °C) إلى (325 °C). وفي العام نفسه حضر الباحث اغشية CCTS على قواعد (SLG,FTO) باختلاف تأثير درجة حرارة القاعدة المستخدمة للترسيب بالمدى (400–350–300–250) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري وقد بين الباحث أن سمك الاغشية يقل بزيادة درجة الحرارة وان التحلل يحدث قبل وصول القطرات الى القاعدة الساخنة عند درجة حرارة 400 °C كذلك عرض فحص FE–SEM صورا لأغشية CCTS المحضرة في درجات حرارة مختلفة فقد اظهر أنَ الاغشية المحضرة في درجة حرارة 250°C ذات تضاريس غير متناسقة كما ان توافر مراكز التنوي في بعض المناطق ادى الى فرط نمو جسيمات CCTS على سطح الغشاء وهذا يعزى الى التكتل المكون لمجاميع من جسيمات CCTS، أما الاغشية المحضرة عند درجة حرارة 300°C فإنها ذات توزيع غير منتظم للحبوب غير المتساوية مع ملاحظة وجود بعض الفراغات على سطح الغشاء كما تم العثور على تضاريس غير منتشرة على كل مناطق سطح الغشاء. تختلف الاغشية المحضرة عند درجة حرارة 350°C في تضاريسها إذ تبدو اكثر هيمنة وتظهر على سطح هذه الاغشية سلسلة من الرقائق كثافة هذه الرقائق ليست نفسها على كامل السطح ويبدو سطح الغشاء اكثر احكاما مع وجود بعض الفراغات [6].

- حضر الباحث (Diwate et al., 2017) اغشية CZTS باستعمال تقنية التحلل الكيميائي الحراري (CSP) بتراكيز مولارية مختلفة من مصدر الكبريت، كانت الاغشية المحضرة متعددة التبلور ذات تركيب (kestrite) الرباعي القائم وبالاتجاه السائد (112)، وان معدل الحجم البلوري المحسوب بطريقة شرر(Scherrer method) يقل بزيادة تركيز الكبريت كما لاحظ الباحث ان سمك الاغشية يقل من (392–505 nm) بزيادة تركيز الكبريت من

(0.12–0.16 M) وعند زيادة تركيز الكبريت الى (0.18 M) يزداد السمك الى (439 nm) وهذا يشير الى أن عملية نمو اغشية (CZTS) تجري عبر عمليات التنويه والنمو المعقدة المختلفة التي تحدث في وقت واحد على القاعدة، كما اظهرت مطيافية رامان قمة منفردة عند ($332\ cm^{-1}$) وبينت القياسات الكهربائية توصيلية من النوع الموجب P–type تعود لحاملات الشحنة الاغلبية (الفجوات)[32].

- قام الباحثان (Ghediya and Chaudhuri, 2018) بترسيب اغشية CCTS الرقيقة من المحلول الجزيئي باستخدام تقنية (dip–Coating) يتكون المحلول الجزيئي من معقد (الثايوريا +المعادن) المذابة في الميثانول ، إذ يتم تجفيف الاغشية بدرجة حرارة $200\ ^{o}C$ لمدة 20 min. و أظهرت نتائج فحوصات حيود الاشعة السينية وتحليل طيف رامان طور Stannite النقي لأغشية CCTS اذ ظهرت قمم الحيود عند (2Θ~28.65^{o},47.58^{o},56.40^{o}) التي تميز الحيود عند المستويات (112) و(204) و(312) على التوالي لمركب CCTS بالمقارنة مع البطاقة القياسية (ICDD) ذات الرقم التسلسلي (0513–26) وكان الحجم البلوري المحسوب باستخدام معادلة شيرر Scherrer تقريبا (5nm)، وظهرت قمة رامان عند $322cm^{-1}$ فقط كطور منفرد كما وبينت الفحوصات البصرية (UV–visible) ان النفاذية تكون عالية من(1300–1500nm) وتقل عند 1100nm فما دون، ووجد أن قيمة فجوة الطاقة للأغشية تساوي (1.2 eV) ولمحلول الطلاء(1.3 eV). كشفت القياسات الكهربائية عن قيمة التوصيلية الكهربائية تساوي ($0.07\ S.cm^{-1}$) [20].

- عمل الباحثان (Sharma and Thangavel, 2018) على تحضير اغشية CCTS الرقيقة من المحاليل بطريقة (Sol–gel) ثم ترسيبها بتقنية (Spin Coating)، وقد اظهرت نتائج حيود الاشعة السينية انماط الحيود عند (2Θ~28.6°) التي تقابل المستوي (112) و التي تؤكد ان المركب ذو تركيب رباعي قائم وبطور (Stannite)، كما وبينت صور (FE–SEM) ان الاغشية ذات سطح متجانس ومنتظم. عن طريق فحص (UV–Visible) تم حساب قيمة فجوة الطاقة ووجد انها تساوي (1.45 eV) وهي مناسبة تماما للاستخدام في تطبيقات الخلايا الشمسية، وأكد قياس تأثير هول ان اغشية CCTS من النوع الموجب (P–type) و بمقاومية تقريبا (~0.04Ω.cm) وتحركية للحاملات تقريبا ($4.665\ cm^2v^{-1}s^{-1}$) وتركيزها ($3.11\times10^{18}cm^{-3}$) [33].
- حضر الباحث (Wang et al.2108) أغشية المركب Cu_2CoSnS_4 بنجاح بطريقة الترذيذ بالتردد الراديوي المغناطيسي (RF) بتأثير اختلاف ترتيب تسلسل الطبقات المترسبة (Cu/Sn/Co,Cu/Co/Sn) و درجة حرارة القاعدة على الخصائص التركيبية والبصرية. بينت نتائج فحص حيود الاشعة السينية (XRD) وتحليل طيف رامان ان الاغشية التي تحضيرها ذات تركيب رباعي بطور Stannite، وان نوعية التبلور وهيكلية التركيب قد تحسنت مع ارتفاع درجة الحرارة، إذ أن أفضل غشاء تم الحصول عليه كان بدرجة حرارة (600 °C) للترتيب (Cu/Co/Sn) الذي يمتلك فجوة طاقة بقيمة (1.58 eV).

(1-10) الهدف من البحث (The Aim of The Work)

تهدف الدراسة الحالية الى تحضير اغشية CCTS الرقيقة على قواعد زجاجية وبدرجة حرارة قاعدة (400 °C) بطريقة التحلل الكيمائي الحراري للحصول على اغشية بمواصفات جيدة من تجانس عالي وقوة التصاق بالقاعدة وبسمك تقريبي(350 nm) ، ودراسة تأثير تركيز الكبريت على بعض خصائصها التركيبية والبصرية و الكهربائية، وذلك لغرض الحصول على اغشية ذات مواصفات فيزيائية جيدة يمكن استخدامها في تطبيقات الخلايا الشمسية والكهرو بصرية.