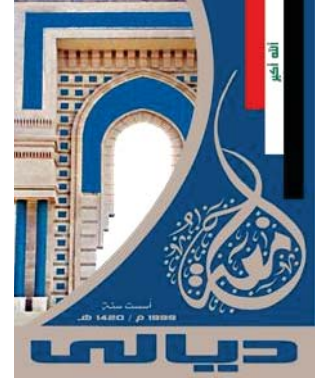




جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ديالى
كلية العلوم



دراسة خصائص أغشية Ag_2ZnSnS_4 الرقيقة المرسبة بطريقة التحلل
الحراري الكيميائي

رسالة مقدمة إلى

مجلس كلية العلوم/جامعة ديالى

وهي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير في علوم الفيزياء

من قبل

ساره محمود عبدالله

(بكالوريوس علوم فيزياء 2015)

بإشراف

أ. د. صباح أنور سلمان

أ. د. نبيل علي بكر

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿ن وَالْقَلَمِ وَمَا يَسْطُرُونَ ﴿١﴾ مَا أَنْتَ

بِنِعْمَةِ رَبِّكَ بِمَجْنُونٍ ﴿٢﴾ وَإِنَّ لَكَ

لَأَجْرًا غَيْرَ مَمْنُونٍ ﴿٣﴾ وَإِنَّكَ لَعَلَىٰ خُلُقٍ

عَظِيمٍ ﴿٤﴾ ﴿

صدق الله العظيم

سورة القلم

الأهداء

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة . . ونصح الأمة . . إلى نبي الرحمة ونور العالمين سيدنا محمد صلى
الله عليه وعلى اله وأصحابه أجمعين .

إلى من كلفه الله بالهيبة والوقار . . . إلى من علمني العطاء بدون انتظار . . . إلى من أحمل اسمه
بكل افتخار . . أرجو من الله أن يمد في عمرك لتري ثماراً قد حان قطفها بعد طول انتظار
. . . (والدي العزيز)

إلى من فرشت أيام عمرها لأيصالي . . . إلى معنى الحب . . . إلى معنى التفاني . . . إلى من
أضاءت لي عمرها لتنير لي كل الأزمان . . . إلى من طوقتني بالحب لتمحي كلمة الحرمان . . . إلى
من لولاها لما كنت هذا الإنسان . . . (أمي الحبيبة) .

إلى . . . أصحاب القلوب الطاهرة الرقيقة والنفوس البريئة (أخوتي وأختي)

إلى . . . القلب النقي الذي يمدني بالأمان (زوجي العزيز)

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

إلى رفقاء الدرب زملائي وزميلاتي .

((لكم جميعاً أهدى ثمرة جهدي))

شكر وتقدير

كن عالماً فإن لم تستطع فكن متعلماً فإن لم تستطع فأحب العلماء فإن لم تستطع فلا تبغضهم.

بعد رحلة بحث وجهد تكلفت بإنجاز هذا البحث، نحمد الله عز وجل على نعمه التي من بها علينا فهو العلي
التقدير. والصلاة والسلام على سيد الأولين والأخريين معلم البشرية سيدنا محمد القائل في حديثه (لايشكر الله
من لايشكر الناس).

وعملاً بهذا التوجيه النبوي أتوجه بالشكر الى اساتذتي الأفاضل الأستاذ الدكتور/نبيل علي بكر والأستاذ
الدكتور/صباح أنور سلمان لتفضلهما مشكورين بقبول الأشراف على هذه الرسالة، فكان لما منحاني من
علمهما وجهدهما وخبرتهما ووقتهما، ولم ينخلو علي بأي عطاء وتوجيه فضلاً عن حرصهما الشديد لإخراج
هذا البحث في أفضل صورة ممكنة، فأدعو الله العلي العظيم أن يبارك في عمرهما وعملهما.

كما اتقدم بجزيل الشكر الى عمادة كلية العلوم وعلى رأسهم عميد كلية العلوم الأستاذ الدكتور/تحسين حسين
مبارك

كما أتقدم بجزيل الشكر وعظيم الأمتنان الى رئاسة القسم وعلى رأسهم الأستاذ الدكتور/زياد طارق خضير
رئيس قسم علوم الفيزياء على تعاونهم الشديد وأحتضانهم لي طول فترة الدراسة .
كما يطيب لي أن أتوجه بخالص الشكر والتقدير الى جميع اساتذتي الأفاضل
وأتوجه بشكري الى كادر مكتبة كلية العلوم جميعاً

كما وأقدم شكري الى من كان عوناً لي في مجيئي للزميل (محمد علي عبد) والأخوات (ميس أديب و هبة
جعفر) والى طلبة الدراسات العليا كافة. . . . وفي الختام أقدم شكري وتقديري الى كل من فاتني ذكرهم . . .

البحوث المنشورة

- S. M. Abdullah, N, A, Bakr, S. A. Salman "Structural, Optical, and electrical properties of Ag₂ZnSnS₄ sprayed thin films by chemical pyrolysis method", Chalcogenide Letters, Vol. 18, No. 2, pp. (65-73), (2021).

الخلاصة

تم تحضير أغشية Ag_2ZnSnS_4 الرقيقة وذلك بترسيبها على قواعد زجاجية بدرجة حرارة ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$) و بسمك ($370\pm 10\text{ nm}$) و بأختلاف تركيز الثايوريا و بأستخدام طريقة التحلل الحراري الكيميائي. تم دراسة الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية للأغشية المحضرة كافة بأستخدام تقنية حيود الأشعة السينية (XRD) و مطياف رامان (Raman Spectroscopy) و المجهر الألكتروني الماسح الباعث للمجال (FESEM) و مطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية ((UV-Visible spectrophotometer(300-900)) و تأثير هول (Hall Effect). (nm)

بينت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) أن جميع أغشية (Ag_2ZnSnS_4) (AZTS) الرقيقة ذات تركيب بلوري رباعي (Tetragonal) من نوع (Pirquitasite) ومن طور (Stannite) مع اتجاه سائد (112). وتم تأكيد نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) بأستخدام مطياف رامان لأغشية AZTS الرقيقة والذي أثبت نقاء الطور، حيث بينت النتائج ظهور القمة الاساس ذات اعلى شدة للمركب AZTS عند المواقع ($347, 348\text{ cm}^{-1}$) مع ظهور قمم ثانوية ذات شدة أقل. بينت نتائج التركيب المورفولوجي من خلال صور (FESEM) لسطوح أغشية AZTS الرقيقة تكون غير منتظمة مع وجود بعض الشقوق والفراغات على السطوح، وتكون بأشكال كروية او شبة كروية. بينت الفحوصات البصرية من خلال طيف الاشعة فوق البنفسجية-المرئية لأغشية AZTS الرقيقة أن لها فجوة طاقة بصرية للانتقال الألكتروني المباشر المسموح تتراوح بين ($2-2.08\text{ eV}$) ولها معامل امتصاص عالي ($\alpha \geq 10^4\text{ cm}^{-1}$). اظهرت الفحوصات الكهربائية من خلال تأثير هول لأغشية AZTS الرقيقة أن لها توصيلية كهربائية من نوع (n-Type).

| قائمة المحتويات | | |
|-----------------|---------------------------------|--------------|
| الصفحة | المحتوى | الفقرة |
| I | قائمة المحتويات | |
| V | قائمة الاشكال | |
| VII | قائمة الجداول | |
| VIII | قائمة الرموز | |
| X | قائمة المختصرات | |
| 17-1 | مقدمة عامة | الفصل الاول |
| 1 | المقدمة | 1-1 |
| 1 | الأغشية الرقيقة | 2-1 |
| 2 | تطبيقات الأغشية الرقيقة | 3-1 |
| 2 | طرائق تحضير الاغشية الرقيقة | 4-1 |
| 4 | طريقة التحلل الحراري الكيميائي | 5-1 |
| 5 | الآية تكوين الاغشية الرقيقة | 6-1 |
| 6 | تأثير حجم القطرة | 7-1 |
| 8 | الخصائص التركيبية لغشاء (AZTS) | 8-1 |
| 9 | الدراسات السابقة | 9-1 |
| 17 | الهدف من البحث | 10-1 |
| 40-18 | الجزء النظري | الفصل الثاني |
| 18 | المقدمة | 1-2 |
| 18 | أشباه الموصلات | 2-2 |
| 19 | التركيب البلوري لأشباه الموصلات | 3-2 |
| 19 | أشباه الموصلات البلورية | 1-3-2 |
| 19 | أشباه الموصلات احادية التبلور | 1-1-3-2 |

| | | |
|----|---|---------|
| 20 | أشباه الموصلات متعددة التبلور | 2-1-3-2 |
| 20 | أشباه الموصلات غير البلورية | 2-3-2 |
| 21 | مركبات اشباه الموصلات | 4-2 |
| 21 | المركبات الرباعية | 1-4-2 |
| 22 | نظرية حزم الطاقة في اشباه الموصلات البلورية | 5-2 |
| 23 | الخصائص التركيبية | 6-2 |
| 23 | حيود الاشعة السينية | 1-6-2 |
| 25 | قانون براك | 2-6-2 |
| 26 | المعلومات التركيبية | 3-6-2 |
| 26 | ثوابت الشبكة | 1-3-6-2 |
| 26 | حجم البلوريات | 2-3-6-2 |
| 26 | عامل التشكيل | 3-3-6-2 |
| 27 | كثافة الانخلاعات وعدد البلوريات | 4-3-6-2 |
| 27 | مطياف رامان | 4-6-2 |
| 29 | الخصائص البصرية | 7-2 |
| 30 | تفاعل الضوء مع شبه الموصل | 1-7-2 |
| 30 | حافة الامتصاص الاساسية | 2-7-2 |
| 31 | منطقة الامتصاص العالي | 1-2-7-2 |
| 31 | منطقة الامتصاص الاسي | 2-2-7-2 |
| 32 | منطقة الامتصاص الواطئ | 3-2-7-2 |
| 32 | النفاذية | 3-7-2 |
| 33 | الامتصاصية | 4-7-2 |
| 33 | الانعكاسية | 5-7-2 |
| 34 | الانتقالات الالكترونية | 6-7-2 |

| | | |
|-------|---|--------------|
| 34 | الانتقالات المباشرة | 1-6-7-2 |
| 34 | الانتقالات غير المباشرة | 2-6-7-2 |
| 36 | الثوابت البصرية | 7-7-2 |
| 36 | معامل الامتصاص | 1-7-7-2 |
| 37 | معامل الانكسار | 2-7-7-2 |
| 37 | معامل الخمود | 3-7-7-2 |
| 38 | ثابت العزل البصري | 4-7-7-2 |
| 39 | الخصائص الكهربائية | 8-2 |
| 39 | تأثير هول | 1-8-2 |
| 56-41 | الجزء العملي | الفصل الثالث |
| 41 | مقدمة | 1-3 |
| 42 | منظومة التحلل الكيميائي الحراري | 2-3 |
| 45 | تحضير الأغشية الرقيقة | 3-3 |
| 49 | العوامل المؤثرة في تحضير الأغشية الرقيقة | 4-3 |
| 50 | ترسيب الأغشية الرقيقة | 5-3 |
| 51 | قياس سمك الأغشية الرقيقة | 6-3 |
| 52 | القياسات التركيبية | 7-3 |
| 52 | قياس حيود الأشعة السينية | 1-7-3 |
| 52 | قياسات مطياف رامان | 2-7-3 |
| 53 | قياسات المجهر الإلكتروني الماسح الباعث للمجال | 3-7-3 |
| 54 | القياسات البصرية | 8-3 |
| 55 | القياسات الكهربائية | 9-3 |
| 76-57 | النتائج والمناقشة | الفصل الرابع |
| 57 | المقدمة | 1-4 |

| | | |
|--------|---|---------|
| 57 | الخصائص التركيبية | 2-4 |
| 57 | فحوصات حيود الاشعة السينية | 1-2-4 |
| 60 | ثوابت الشبكة | 1-1-2-4 |
| 61 | حجم البلوريات | 2-1-2-4 |
| 62 | عامل التشكيل | 3-1-2-4 |
| 63 | كثافة الانخلاعات وعدد البلورات لوحدة المساحة | 4-1-2-4 |
| 64 | فحوصات مطياف رامان | 2-2-4 |
| 67 | فحوصات المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال | 3-2-4 |
| 67 | فحوصات مقياس طيف تشتت الطاقات | 4-2-4 |
| 69 | الخصائص البصرية | 3-4 |
| 69 | الامتصاصية | 1-3-4 |
| 69 | معامل الامتصاص | 2-3-4 |
| 70 | فجوة الطاقة | 3-3-4 |
| 72 | معامل الانكسار | 4-3-4 |
| 72 | معامل الخمود | 5-3-4 |
| 73 | ثابت العزل البصري | 6-3-4 |
| 74 | الخصائص الكهربائية | 4-4 |
| 76 | الاستنتاجات | 5-4 |
| 76 | المشاريع المستقبلية | 6-4 |
| 84 -77 | المصادر | |

| قائمة الأشكال | | |
|---------------|---|-------|
| الصفحة | عنوان الشكل | الرقم |
| 3 | مخطط توضيحي لبعض تقنيات تحضير الاغشية الرقيقة | 1-1 |
| 6 | المراحل الاساسية لتكوين الاغشية الرقيقة | 2-1 |
| 7 | حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرات المتكونة | 3-1 |
| 8 | وحدة البناء البلوري لمركب (AZTS) | 4-1 |
| 9 | التركيب البلوري لمركب (AZTS) | 5-1 |
| 19 | مخطط حزم الطاقة في المواد | 1-2 |
| 20 | التركيب البلوري للمواد | 2-2 |
| 22 | مخطط الطور للنظام شبه رباعي ($Cu_2S-ZnS-SnS_2$) | 3-2 |
| 23 | انشطار حزم الطاقة الى حزم طاقة مسموحة وممنوعة | 4-2 |
| 24 | التشخيص بالأشعة السينية | 5-2 |
| 24 | أنماط حيود الأشعة السينية (XRD) | 6-2 |
| 25 | المستويات البلورية وقانون براك | 7-2 |
| 29 | مخطط انتقالات الطاقة في مطياف رامان | 8-2 |
| 32 | مناطق الامتصاص | 9-2 |
| 36 | أنواع الانتقالات الالكترونية | 10-2 |
| 40 | ظاهرة تأثير هول | 11-2 |
| 41 | الخطوات المتبعة في الجزء العملي | 1-3 |
| 42 | منظومة التحلل الحراري الكيميائي المستخدمة في العمل | 2-3 |
| 43 | مخطط توضيحي لجهاز الرش | 3-3 |
| 45 | صورة لمقياس تدفق الهواء | 4-3 |
| 53 | مخطط يوضح أجزاء مطياف رامان | 5-3 |

| | | |
|----|--|------|
| 54 | مخطط المجهر الالكتروني الماسح الباعث للمجال | 6-3 |
| 55 | مخطط أجزاء جهاز المطياف الضوئي | 7-3 |
| 56 | a. مواقع ترسيب الاقطاب على العينات b. قاعدة النماذج | 8-3 |
| 58 | بطاقة (ICDD) لمادة AZTS المرقمة (35-0544) | 1-4 |
| 59 | انماط حيود الاشعة السينية لأغشية (AZTS) | 2-4 |
| 62 | حجم البلوريات لأغشية (AZTS) الرقيقة | 3-4 |
| 63 | كثافة الأنخلاعات لأغشية AZTS الرقيقة | 4-4 |
| 63 | عدد البلوريات لوحدة المساحة لأغشية AZTS الرقيقة | 5-4 |
| 66 | مخطط طيف رامان لأغشية (AZTS) الرقيقة | 6-4 |
| 68 | صور FE-SEM للنماذج (1, 2, 3) AZTS | 7-4 |
| 69 | طيف الأمتصاصية لأغشية (AZTS) الرقيقة | 8-4 |
| 70 | معامل الأمتصاص لأغشية (AZTS) الرقيقة | 9-4 |
| 71 | فجوة الطاقة البصرية لأغشية (AZTS) الرقيقة | 10-4 |
| 72 | معامل الانكسار كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (AZTS) | 11-4 |
| 73 | معامل الخمود كدالة لطاقة الفوتون لأغشية (AZTS) | 12-4 |
| 73 | الجزء الحقيقي لثابت العزل البصري لأغشية (AZTS) الرقيقة. | 13-4 |
| 74 | الجزء الخيالي لثابت العزل البصري لأغشية (AZTS) الرقيقة. | 14-4 |
| 75 | العلاقة بين تركيز الثايوريا وتوصيلية هول للأغشية (AZTS) الرقيقة. | 15-4 |
| 75 | العلاقة بين حاملات الشحنة وتحركيتها مع تركيز الثايوريا لأغشية (AZTS) | 16-4 |

| قائمة الجداول | | |
|---------------|---|-------|
| الصفحة | عنوان الجدول | الرقم |
| 46 | خصائص المواد الأولية المستعملة في تحضير محلول الرش. | 1-3 |
| 48 | تراكيز المحاليل المستخدمة ورموز العينات. | 2-3 |
| 60 | قيم الزوايا والمسافة البينية ومعاملات ميلر لأغشية (AZTS) الرقيقة | 1-4 |
| 61 | قيم ثوابت الشبكة وحجم وحدة الخلية القياسية لمركب AZTS | 2-4 |
| 61 | قيم ثوابت الشبكة وحجم وحدة الخلية لأغشية AZTS الرقيقة | 3-4 |
| 64 | قيم المعلمات التركيبية لأغشية AZTS الرقيقة عند الاتجاه السائد (112) | 4-4 |
| 65 | نتائج فحوصات مطياف رامان لأغشية AZTS الرقيقة | 5-4 |
| 67 | معدل الحجم الحبيبي المحسوب من خلال صور (FESEM) لأغشية AZTS الرقيقة | 6-4 |
| 68 | قيم النسب الوزنية والذرية لفحص (EDS) لمكونات مركب Ag_2ZnSnS_4 | 7-4 |
| 75 | نتائج قياس تأثير هول لأغشية (AZTS) الرقيقة | 8-4 |

| قائمة الرموز | | |
|----------------------|--------------------------------|------------|
| الوحدة | المعنى | الرمز |
| --- | عدد صحيح يمثل مرتبة الحيود | n |
| nm | الطول الموجي للأشعة الساقطة | λ |
| Å | المسافة بين المستويات البلورية | d_{hkl} |
| degree | زاوية حيود براك | θ |
| Å | ثوابت الشبكة | a_0, c_0 |
| nm | الحجم البلوري | D |
| Radian | عرض منحنى منتصف القمة (FWHM) | β |
| --- | عامل التشكيل | T_C |
| eV/m ² .s | الشدة للشعاع النافذ | I |
| eV/m ² .s | الشدة للشعاع الساقط | I_0 |
| cm ⁻² | كثافة الأنخلاعات | δ |
| cm ⁻² | عدد البلوريات لوحدة المساحة | N_0 |
| 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_0 |
| meV | طاقة اورباخ | E_u |
| eV/m ² .s | شدة الشعاع الممتص | I_A |
| --- | معامل الخمود | K_0 |
| --- | الامتصاصية | A |

| | | |
|--------------------------|-----------------------------|--------------|
| --- | النفاذية | T |
| --- | الأنعكاسية | R |
| --- | 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 |
| --- | ثابت العزل المعقد | ϵ |
| --- | الجزء الحقيقي لثابت العزل | ϵ_1 |
| --- | الجزء الخيالي لثابت العزل | ϵ_2 |
| V | فولتية هول | V_H |
| W/m^2 | شدة المجال المغناطيسي | B_Z |
| Mol/L | التركيز المولاري | M |
| g/mol | الوزن الجزيئي | M_{wt} |
| nm | السماك | t |
| g/cm^3 | كثافة مادة الغشاء | ρ |
| cm^3/c | معامل هول | R_H |
| $\text{cm}^2/\text{v.s}$ | تحركية هول | μ_H |
| cm^{-3} | تركيز حاملات الشحنة | n_H |

قائمة المختصرات

| | |
|---|----------------------|
| Silver Zinc Tin Sulfide | AZTS |
| Copper Zinc Tin Sulfide | CZTS |
| Chemical Spray pyrolysis | CSP |
| R.F. Magnetron Sputtering | R.F.M.S |
| Chimical Bath Deposition | CBD |
| Simple Electron Deposition | SED |
| Soda Lime Glass | SLG |
| Hot-Injection | HI |
| P-N Junction | PN |
| Full Width at Half Maximum | FWHM |
| Scanning Electron Microscopy | SEM |
| Field Emission Scanning Electron Microscopy | FE-SEM |
| International Center for Diffraction Data | ICDD |
| X-Ray Diffraction | XRD |
| Valence Band | V_B |
| Conduction Band | C_B |



الفصل الأول

مقدمة عامة



(1-1) المقدمة

Introduction

تركزت في الوقت الحالي جهود الباحثين نحو تحضير مواد جديدة يتم من خلالها انتاج الطاقة الشمسية لتوليد الكهرباء، وذلك من أجل تلبية الطلب المتزايد على الطاقة المتجددة الدائمة والنظيفة من الخلايا الشمسية [1].

تعد فيزياء الأغشية الرقيقة من الفروع المهمة في فيزياء الحالة الصلبة، وذلك لاهتمامها بدراسة المواد شبه الموصلة، إذ اسهمت اسهاماً كبيراً في تطور العلوم. وقد حظيت المواد شبه الموصلة باهتمام كبير من قبل الباحثين، وذلك لما لهذه المواد من خصائص فيزيائية استثنائية، إذ تمتلك خواص العوازل عند درجة الحرارة المنخفضة (الصفر المطلق) ولها القابلية على التوصيل الكهربائي عندما ترتفع درجة حرارتها الى حد معين، إذ اصبح اعتماد الاجهزة الالكترونية على هذه المواد [2].

و توجهت حديثاً تقنية استعمال الاغشية الرقيقة لأنتاج الخلايا الشمسية وذلك من خلال رفع القدرة الكهربائية وبكلفة رخيصة إذ تم صنع وتوفير الخلايا الشمسية من السليكون غير البلوري عام (1980) إذ يصل ادائها داخل المختبر الى اداء خلايا مصنوعة من نوعية جيدة من السليكون البلوري وتستمر الدراسات من اجل الحصول على مثل هذا الاداء خارج المختبر في المحطات الفضائية [3].

(2-1) الاغشية الرقيقة

Thin Films

يستعمل مصطلح الأغشية الرقيقة (Thin Films) لوصف طبقة او عدة طبقات من ذرات مادة لا يتعدى سمكها ميكرون واحد او عدة اجزاء من النانومتر، إذ أن الأغشية الرقيقة تتكون من المادة الصلبة عند تحضيرها وترسيبها على شكل طبقات على أساس صلب بإحدى الطرق الكيميائية او الفيزيائية أو التفاعلات الكيميائية [4].

وللأغشية الرقيقة خواص ومميزات قد لا تكون موجودة في أنواع المواد الأخرى، وذلك بسبب قلة سمكها الذي يمتلك تركيباً بلورياً نادراً" يقترب من صفات التركيب أحادي التبلور ويتفوق عليه أحياناً"، إذ إن الأغشية الرقيقة للمادة يختلف تركيبها البلوري عن تركيب المادة عندما تكون بشكلها الاعتيادي بعدة نقاط منها [5]:-

1- يكون حجم البلوريات في الأغشية الرقيقة اصغر من حجمها الطبيعي في المادة.

2- تكون العيوب النقطية للأغشية الرقيقة أكثر من بلورات المادة في وضعها الطبيعية خاصة عند درجات حرارة أعلى من $(T = 0k)$ بسبب الحركة الاهتزازية لذرات المادة في مواقعها محدثة عيوب نقطية.

3- تحتوي الأغشية الرقيقة على نسبة شوائب أعلى بكثير مما هو عليه في المادة بشكلها الطبيعي الناتجة من طريقة التحضير.

(3-1) تطبيقات الاغشية الرقيقة Applications of Thin Films

حظيت الأغشية الرقيقة بعناية كبيرة، وذلك لاستعمالاتها الواسعة ضمن عدة مجالات إذ تستعمل في عدد كبير من المجالات البصرية كتصنيع المرايا والألواح الزجاجية الحساسة للموجات الكهرومغناطيسية وتدخل في صناعة مرشحات التداخل والكواشف (Detectors) [6].

وكان للأغشية الرقيقة اسهامٌ كبيرٌ في تطور مجال الحاسبات الالكترونية الرقمية وذلك لصغر حجمها وخفة وزنها إذ تم استعمالها في دوائر الفتح والغلق والدوائر المتكاملة (Integrated Circuits) وفي صناعة الترانزستورات وفي اجهزة الاستنساخ والخلايا الشمسية (Solar Cells) وغيرها من التطبيقات [7].

(4-1) طرائق تحضير الاغشية الرقيقة

Thin Films Preparation Methods

إن الأستعمالات الواسعة للأغشية الرقيقة قد دفعت الباحثين الى استحداث طرائق عديدة ومختلفة لتصنيعها، ونتيجة للتطور العلمي فقد تطورت طرائق التحضير وبهذا اصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الغشاء وتجانسه وبهذا اصبحت لكل طريقة من هذه الطرائق خصائص ومميزات لتؤدي الغاية التي استعملت من اجلها. وان استعمال أي طريقة يعتمد على عوامل عديدة منها كلفة التحضير والمجال المستعمل فيه الاغشية المحضرة والمادة المستعملة في تصنيع الغشاء ومجال الاستعمال، وذلك لأن بعض هذه الطرائق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لأخرى وقد يكون منها سهل الاستعمال ومنها يكون معقداً [8]. أما بصورة عامة فتقسم تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة إلى عدة انواع منها تقنيات فيزيائية ومنها تقنيات كيميائية وكما هي موضحة في الشكل (1-1) [9].



الشكل (1-1): مخطط توضيحي لبعض تقنيات تحضير الاغشية الرقيقة [9].

(5-1) طريقة التحلل الحراري الكيميائي

Chemical Pyrolysis Method

تعد طريقة التحلل الحراري الكيميائي الحراري من الطرائق الشائعة إذ تم في هذا البحث تحضير الاغشية الرقيقة عن طريقها وذلك لسهولة تحضير الاغشية عن طريق رش محلول المادة المطلوب تحضير الغشاء الرقيق منها على قواعد ساخنة من الزجاج أو الكوارتز وبدرجة حرارة ملائمة تعتمد على نوع المادة المستعملة ونتيجة للتفاعل الكيميائي الحراري بين ذرات المادة على سطح القاعدة بمساعدة درجة الحرارة نحصل على الاغشية، وهناك العديد من المتغيرات و المؤثرات التي يجب السيطرة عليها ويمكننا الحصول على افضل غشاء كمعدل جريان الهواء ونظافة القواعد الزجاجية [8].

إن هذه الطريقة ذات محاسن ايجابية تميزها عن الطرق الاخرى وهي [8]:

- 1- تتكون منظومة الترسيب بالتحلل الكيميائي الحراري من عدة اجهزة بسيطة إذ إن كل اجهزتها المستعملة لا تحتاج الى اجهزة تفريغ او منظومات معقدة أي أنها اقتصادية إذ يتم الاستفادة منها في تحضير اغشية رقيقة.
 - 2- تعد هذه الطريقة الأفضل لتحضير أغشية ذات انعكاسية قليلة للأستخدام في الخلايا الشمسية من تقنية التبخير في الفراغ.
 - 3- تعد طريقة جيدة في تحضير اغشية لمركبات ذات درجات انصهار عالية يصعب تحضيرها بالطرق الاخرى.
 - 4- تستعمل في ترسيب الأغشية على مساحات واسعة إذ يمكن التحكم في عوامل الترسيب بسهولة للحصول على اغشية بمواصفات جيدة كالصفات البصرية والكهربائية والتركيبية من خلال مزج مادتين او اكثر او تغيير تراكيز العناصر المستعملة في تحضير الغشاء.
 - 5- من مميزات الاغشية المحضرة قوة التصاقها مع القاعدة عند توفر الظروف الملائمة لها.
- من عيوب هذه الطريقة فهي:-

- 1- لا تتكون الاغشية فيها بسهولة فقد تتكون بقع على القاعدة أو يتشوه الغشاء إذ تتطلب وقتاً طويلاً وجهداً كبيراً للحصول على أغشية جيدة و متجانسة.

2- تستعمل فقط مع المحاليل الكيميائية، أي المواد القابلة للذوبان في الماء المقطر او المذيبات.

(6-1) آلية تكون الأغشية الرقيقة

Mechanism of Thin Films Formation

من الصفات المميزة للبنية التركيبية في الأغشية الرقيقة أنها تتسم بدرجة كبيرة من التعقيد مقارنة مع المواد الكتلية سواء كانت متعددة التبلور أو احادية التبلور، وذلك لأن الاغشية بشكل عام هي ذات تراكيب تكون فيها الحجوم الحبيبية صغيرة جداً" وبالتالي سوف تمتلك مناطق عدم انتظام وكثافة عيوب اكبر بكثير عند مقارنتها بالمواد الاخرى، إن عملية التحلل الكيميائي الحراري تضيف عوامل أخرى تؤثر في البنية التركيبية وبداية نمو الغشاء للأغشية المحضرة منها مثلاً قطر فتحة جهاز التريذ وحجم القطرة وكثافة توزيع القطرات على وحدة المساحة وعلية يكون تأثير هذه العوامل تأثيراً مباشراً في البنية التركيبية وتجانس الغشاء لما لها الاثر على الخصائص البصرية والكهربائية [8].

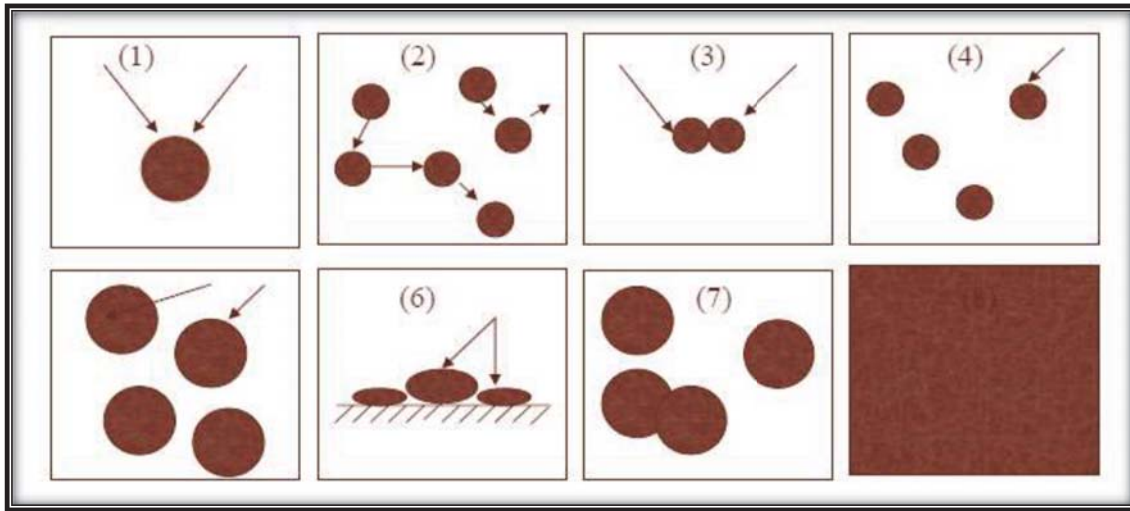
إذ أن الخطوات الأساسية لعملية أنماء الأغشية الرقيقة تكون كالآتي:

1. تحضير مادة المحلول عن طريق أنتاج الذرات او الجزيئات لمحلول مادة الغشاء، ثم نقلها الى القواعد الساخنة عن طريق وسط ناقل كالهواء
2. رشها على القواعد المهيأة لتحضير الغشاء.

تمر عملية نمو الأغشية الرقيقة بعدة مراحل اساسية تبدأ بالمرحلة الأولى مرحلة التنويه أي تكوين النويات التي تعد الأساس التي يبني الغشاء الرقيق عليها والتي تتكون من أنتقال الأيونات او الذرات او الجزيئات من مصدرها الى قاعدة الترسيب إذ تتصف النويات الملتصقة بالقاعدة بصغر حجمها، ثم تبدأ مرحلة نمو النويات التي يكون نموها بالأبعاد الثلاثة وبمحاذاة القاعدة أي يكون النمو أفقياً أكثر من كونه عمودياً بسبب عملية الأنتشار السطحي للذرات إذ تكون هذه الصفة المميزة لنمو الأغشية الرقيقة [8، 10].

بعد ذلك تتصل النويات الواحدة بالأخرى بعد النمو مكونة جزر، وهناك عوامل عديدة لها تأثير على تكوين الجزر منها (درجة حرارة قاعدة الترسيب و معدل الترسيب على سطحها وتوافر مواقع التنويه على سطح القاعدة)، ثم تبدأ بعد ذلك مرحلة تكون الحدود الحبيبية الثابتة بسبب التحام الجزر مع بعضها لتكوين بلورة أحادية التبلور إذا كانت الاتجاهات البلورية للجزر

الملتحة باتجاه واحد و بأستمرار الجزر الملتحة بالألتحام مع بعضها البعض يبدأ شكلها بالتغيير إذ تستطيل وتمتد مرتبطة مع بعضها البعض مكونة مناطق ضيقة بالقرب من منطقة الالتصاق مع بعضها، تتصف هذه المناطق بكونها طويلة وغير منتظمة تعرف بالقنوات، وبالاستمرار بعملية الترسيب تنتج جزر ونوى وقنوات وتندمج سريعاً عند ملاستها جدران القنوات مكونة الجسور تاركة تجاوي داخل الغشاء، تتلاشى هذه القنوات في النهاية وتختفي مكونة الغشاء المستمر من خلال استمرار تكوين الجزر الثانوية التي تلامس حافات الفجوات وتندمج مع الغشاء الرئيس [11]. والشكل (3-1) يبين المراحل الأساسية لتكوين الاغشية الرقيقة [12].

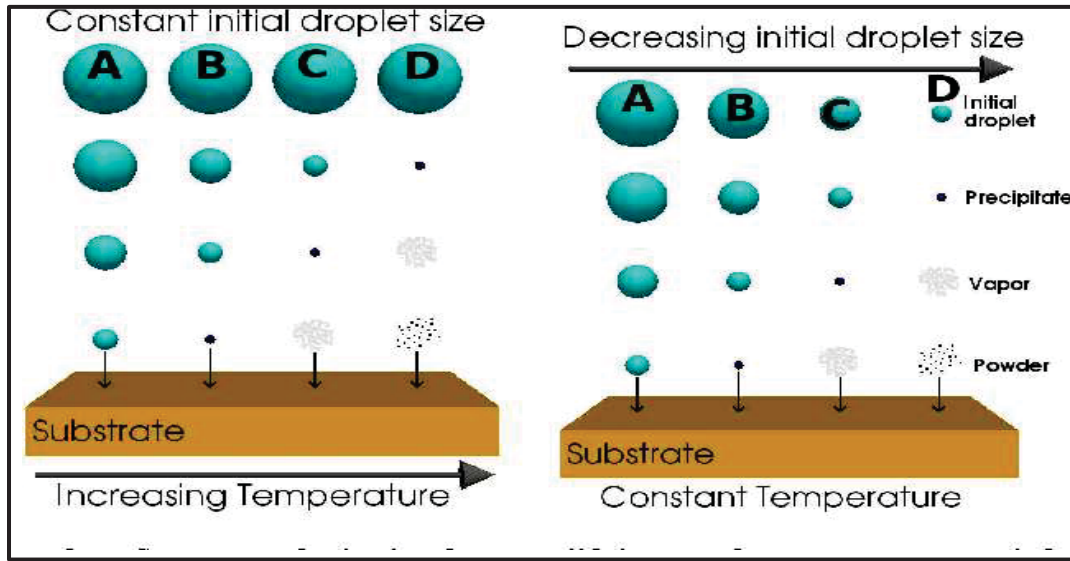


الشكل (3-1) يبين المراحل الأساسية لتكوين الاغشية الرقيقة [12].

The Drops Size Effect

(7-1) تأثير حجم القطرة

إن عملية تكوين الاغشية الرقيقة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري تعتمد على مبدأ اصطدام القطرات بالقاعدة إذ تنطلق القطرات مغادرة جهاز الرش بسرعة ابتدائية يحددها جهاز متجه نحو القاعدة الساخنة ويكون انطلاق القطرات بشكل رذاذ بهدف وصول اكبر عدد ممكن من القطرات للسطح ولا بد من السيطرة على كفاءة ترذيذ القطرات للحصول على حجم القطرات المطلوب. وبذلك توجد اربع مراحل محتملة للتحلل اعتماداً على حجم القطرات المتكونة [13] والشكل (4-1) يُبين حالات الترسيب المختلفة اعتماداً على حجم القطرات المتكونة [14].



الشكل (1-4): حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرات المتكونة [14].

1- الحالة A: في هذه الحالة تكون حجم القطرة كبيرة وبذلك تكون الحرارة الممتصة غير كافية لتبخير المحلول اذ عندما تصطدم القطرة بالقاعدة يتكون راسب صلب بعد تبخير المذيب وبذلك فإن كبر حجم القطرة يؤثر تأثيراً مباشراً على درجة حرارة القاعدة مما يؤدي الى انخفاض درجة الحرارة بشكل كبير ومفاجئ ويؤدي الى احتمالية كسر القاعدة وذلك بسبب حصول اجهادات داخلية تؤثر بصورة مباشرة في خصائص الاغشية المحضرة.

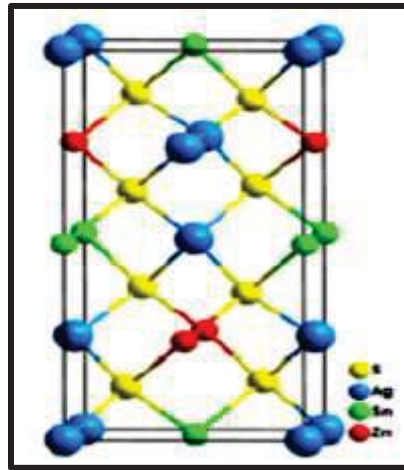
2- الحالة B: تمثل الحالة الامثل لتكوين الغشاء الرقيق اذ يتم الحصول فيها على خصائص الغشاء المطلوب، في هذه المرحلة تكون درجة حرارة القاعدة بين المتوسطة الى العالية إذ يكون فيها حجم القطرة بين المتوسطة الى الصغيرة وفيها يتبخر المذيب قبل الوصول الى القاعدة بقليل إذ تخضع الرواسب المتبخرة لتفاعل كيميائي عند اقرب نقطة الى سطح القاعدة.

3- الحالة C: في هذه الحالة يكون حجم القطرة صغير ودرجة الحرارة عالية بهذا فإن القطرات تجف قبل وصولها القاعدة وتكون بشكل مسحوق تتكثف وتنتشر بشكل حبيبات ناعمة على سطح القاعدة وإن قوة التصاقها بالقاعدة يكون صغيراً جداً وبذلك يمكن ازلتها من القاعدة بسهولة حيث تحصل هذه الحالة عندما تكون مسافة الترسيب كبيرة.

(1-1) الخصائص التركيبية لغشاء $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$

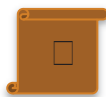
Structural properties of $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$

يعد مركب $\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$ أحد مركبات كالكوجينيدات الفضة (Ag-Chalcogenides) الرباعية I₂-II-IV-VI التي تتكون من VI=S, IV=Sn, II=Zn, I=Ag وهي عناصر متوفرة وغير سامة، وقد جذبت هذه المواد اهتماماً واسعاً لتطبيقاتها المحتملة كمرشحات واعدة لأمتصاص الضوء للخلايا الشمسية [15]. يعد (AZTS) مادة متعددة التبلور من نوع (Pirquitasite) والتي تمثل الحالة المثالية من طور (Stannite) والتي لها الصيغة العامة A_2BCX_4 ذات التركيب الرباعي القائم (Tetragonl) وأبعاد شبكية $[16]$ (a=5.776 Å , c=10.87 Å). يمتلك مركب (AZTS) فجوة طاقة مباشرة تتراوح بين (2-2.1 eV) ومعامل امتصاص عال ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) وتوصيلية من نوع (n-type) [17] ، والشكل (5-1) يبين وحدة بناء (AZTS) [18].



الشكل (5-1): وحدة البناء البلوري لمركب (AZTS) [18].

يوصف (AZTS) بنوعين من التراكيب الرباعية هما (kesterite ذو المجموعة الفراغية I-4) و(Stannite ذو المجموعة الفراغية I-42m) ويمتلك كلا التركيبين ترتيباً ذرياً متشابهاً. يبين الشكل (6-1) أن كلا التركيبين يتكون من مجموعة مكعبة متراسة (ccp) مرتبة من أيونات سالبة (أنيونات) مع أيونات موجبة (كاتيونات) تحتل انصاف الفراغات رباعية السطوح، إن ظهور هذه التراكيب المتشابهة بمجموعات فراغية مختلفة هو بسبب توزيعات الكاتيونات المختلفة. يتصف تركيب (Kesterite) بطبقات متعاقبة من AgZn و AgSn وبالتالي فإن ذرة



❖ حضر الباحثون (Sasamural et al.) سنة (2012) جسيمات نانوية من (AZTS) رباعية النوى بواسطة تقنية التفاعل الحراري (Thermal reaction) في محلول الأوليلامين (Oleylamine) الساخن بنجاح. وقد بينت نتائج حيود الاشعة السينية (XRD) أن جسيمات (AZTS) التي تم الحصول عليها هي من نوع رباعي بطور (Stannite) ولوحظت ايضاً قمم صغيرة غير محددة عند (20° , 25.5° , 28.5° , 49.0°) والتي تدل على وجود شوائب من نوع Ag_8SnS_6 و ZnS . في حين بينت نتائج الفحوصات البصرية (UV-Vis) أنها تحتوي على حافة امتصاص عند (620 nm) وفجوة طاقة (2eV)، في حين بين فحص هول أن (AZTS) هي مواد شبه موصله من نوع (N-type) [21].

❖ تمكن الباحثون (Li et al.) سنة (2013) من تحضير جسيمات نانوية من (AZTS) بأقطار حبيبية (100-200 nm) باستعمال تقنية المعالجة الحرارية (Thermal processing). و بينت نتائج حيود الاشعة السينية (XRD) أن جسيمات (AZTS) تمتلك تركيب ذا تبلور ونقاوة عالية من طور (Stannite) ومطابقة للبطاقة القياسية (35-0544) اذ أحتوت على انماط حيود عند الزوايا (20° , 27.4° , 38.8° , 44.1° , 52.6° and 55.9°) و المقابلة للمستويات البلورية (312), (204), (220), (200), (112) على التوالي. في حين أظهرت صور المجهر الالكتروني (SEM) أن جزيئات (AZTS) نانوية غير منتظمة بتركيب رباعي (Tetragonal). وكشفت فحوصات طيف الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis) ان الاغشية المحضرة تمتلك حافة امتصاص حادة عند (620 nm) مع فجوة طاقة (2.01eV) [22].

❖ تمكن الباحثان (Yeh and Cheng) سنة (2014) من تحضير مركبات رباعية من Ag-Zn-Sn-S من نوع (N-type) بأستخدام تقنية ترسيب الحمام الكيميائي (Chemical Bath Deposition) بنجاح، و أكدت نتائج فحوصات حيود الاشعة السينية (XRD) أنه يمكن الحصول على مركبات (AZTS) الرباعية والتي تمتلك تركيب رباعي (Tetragonl) غير متبلورة والتي تحتوي على بعض الشوائب من Ag_8SnS_6 . في حين بين تحليل الأشعة السينية المفردة (EDAX) أن نسبة Ag أصغر بكثير من قيمة Ag النظرية، بينما كشفت صور فحص المجهر الالكتروني (SEM) التراكيب الدقيقة شبه الصفائحية مع بعض

التراكيب الكروية على سطح العينات مع ملاحظة بعض الثقوب الكبيرة على سطح بعض العينات والذي يعود الى الشوائب. في حين كشفت الفحوصات البصرية (UV-Vis) أن (AZTS) تمتلك فجوة طاقة تتراوح بين (2.08-2.56 eV) مع فجوة طاقة قليلة تابعة للشوائب Ag_8SnS_4 تتراوح بين (1.28-1.39 eV) [23].

❖ درس الباحثون (Bakr et al.) سنة (2015) تأثير درجة حراره القاعدة على الخصائص التركيبية والبصرية لأغشية (CZTS) المحضرة عن طريق عملية التحلل الكيميائي الحراري، و تم دراسة الخصائص التركيبية بواسطة فحص حيود الاشعة السينية (XRD) و أظهرت النتائج أن جميع أغشية (CZTS) ذات تركيب رباعي (Tetragonal) مع اتجاه سائد ومفضل للنمو (112) ومطابقة للبطاقة القياسية (ICCD 26-0575) مع وجود اطوار ثانوية، ناتجة عن زيادة الثايوريا في المحلول الذي يؤدي الى التفاعل بشكل سريع مع الايونات المعدنية المتاحة، كما لوحظ أن حجم البلوريات يزداد مع ارتفاع درجة حرارة الطبقة السفلى. كما تم دراسة الخصائص البصرية (UV-Vis) ووجد أن فجوة الطاقة للأغشية المحضرة تتراوح بين (1.85-2.3 eV) [24].

❖ حضر الباحثون (Ma et al.) سنة (2016) غشاء رقيق من (AZTS) من المحلول المائي للمواد الأولية غير السامة والوفيرة في الارض عن طريق عملية التريذ بالتردد الراديوي المغناطيسي (R.F. Magntron Sputtering). وأظهرت نتائج فحوصات الاشعة السينية (XRD) والمطابقة للبطاقة القياسية (ICDD:35-0544) انماط حيود عند الزوايا (20° ~ 27.3° , 30.8° , 32.9° , 44.1° , 45.8° , 52.6° and 55.6°) المقابلة للمستويات (116) and (132), (204), (220), (004), (200), (112) وبالأتجاه السائد (112) للنمو. وتم إجراء تحليل رامان للتأكد من هوية الغشاء حيث تظهر اعلى شدة عند (338 cm^{-1}) وأظهرت شدة أخرى اقل كثافة عند (364 cm^{-1}) وهاتان الشدتان تكون على اتفاق مع انماط فونون (AZTS). وبينت صور المجهر الإلكتروني (SEM) أن الغشاء يكون كثيفاً ودقيقاً، وبهذا فإن الأغشية المحضرة أظهرت درجة عالية من التبلور وبشكل منسق. بينما تظهر الفحوصات الكهربائية تأثير هول ان الغشاء يكون من نوع (P-type). في حين أظهرت الفحوصات البصرية ان طيف الامتصاص للغشاء (AZTS) يمتلك حافة امتصاص حادة عند (620 nm) وتقدر فجوة الطاقة بـ (1.5 eV). وبهذا عُدت أغشية

(AZTS) مادة جيدة ومنخفضة التكلفة مما يؤكد الاستعمال المحتمل في الخلايا الشمسية [25].

❖ تمكن الباحثون (Ma et al.) سنة (2017) من تصنيع خلية شمسية من الغشاء المتجانس (AZTS) باستعمال تقنية الترذيد (Sputtering) ومن ثم إدخال طبقات ZnS بواسطة الترذيد بالتردد الراديوي المغناطيسي (R.F. Sputtering) بنجاح. وتم تحديد الخصائص التركيبية للغشاء عن طريق فحص حيود الأشعة السينية (XRD) ووجد أنها تتطابق مع البطاقة (ICDD:35-0544) مما يشير إلى نجاح تصنيع الغشاء. في حين بينت أطياف رامان أن أوسع نطاق مهيمن يكون عند (338 cm^{-1}) . في حين بين الرسم المقطعي للغشاء (Cross-Section) انخفاض محتوى Zn من السطح إلى القاع والاتجاه المعاكس للمحتوى S وهذا هو السبب في تكون غشاء من نوع (p-type) في الأسفل وغشاء من نوع (n-type) في الأعلى وبهذا فقد تم الحصول بنجاح على خلية شمسية [26].

❖ درس الباحثان (Cheng and Hong) سنة (2018) تأثير محتوى Zn و Ag في الأقطاب الضوئية (AZTS) باستعمال تقنية الترذيد المشترك (Co-Sputtering). وقد تم دراسة الخصائص التركيبية من خلال دراسة حيود الأشعة السينية (XRD) وتحليل مطياف رامان، إذ إن العينات التي تم الحصول عليها هي من طور (Stannite) ومطابقة للبطاقة القياسية (ICDD:35-0544) و أظهرت جميع العينات أن المستوي (122) هو الاتجاه السائد. وقد بينت نتائج فحص المجهر الإلكتروني (SEM) أن نسبة Zn في العينات تؤثر على الشكل السطحي للعينات وتركيبها و أن الحجم الحبيبي ل(AZTS) يزداد مع زيادة محتوى Zn وأن زيادة الحجم الحبيبي يؤدي إلى تقليص حدود الحبيبات مما يزيد من قدرة الناقل على الحركة. بينما أظهرت القياسات البصرية عن طريق قياس (UV-Vis) أنها تمتلك حافة امتصاص عند (600nm) وفجوة طاقة بقيمة (2.0eV). في حين أظهرت القياسات الكهربائية من خلال تأثير هول أنه موصل من نوع (n-type) مع تركيز ناقل وتحركية ومقاومة مناسبة لتصنيع الخلايا الشمسية [27].

❖ قام الباحثون (Guo et al.) سنة (2018) بإنتاج جسيمات نانوية من (AZTS) و (CZTS) عن طريق عملية الحقن الحراري (Hot-Injection) مع بيان أوجه التشابه و الاختلاف بين (AZTS) و (CZTS). إذ تم دراسة الخصائص التركيبية عن طريق فحص حيود الأشعة

من نوع (N-type). وبهذا أظهر كفاءة عالية في الخلايا الشمسية تصل الى (25%) [29].

❖ قام الباحثون (Liang et al.) سنة (2018) بدراسة مركبات الكالكوجينيدات (AZTS) و (CZTS) و أثار دمج Ag على مركب (CZTS) باستعمال تقنية جديدة تعرف بأسم (Hydrothermal). وتم فحص الخصائص التركيبية لكل من (CZTS) و (AZTS) و (CAZTS) على التوالي، و أكدت نتائج أنماط حيود الأشعة السينية (XRD) لمركب (CZTS) أنه بطور (Kesterite) ومطابقة للبطاقة القياسية (ICDD:26-573)، في حين بينت النتائج لـ (AZTS) أنه بطور (Stannite) ومطابق للبطاقة القياسية (ICDD:35-0544). وأثبتت النتائج نقاوة المركبين (AZTS) و (CZTS) من أي شوائب. في حين بينت النتائج أن إضافة Ag على مركب (CAZTS) يجعلها موصلات قابلة للتكيف من نوع (P-type) الى نوع (N-type). في حين بينت نتائج فحص المجهر الإلكتروني (SEM) أن (AZTS) يتكون من جسيمات نانوية غير منتظمة يبلغ حجمها (150-300 nm)، أما (CZTS) فيتكون من جسيمات نانوية غير منتظمة يبلغ حجمها (50-150 nm). بينما أظهرت الخصائص البصرية حافة امتصاص حادة عند (620 nm) وفجوة طاقة (2.05 eV) لمركب (AZTS)، في حين يمتلك (CZTS) حافة امتصاص عند (800 nm) وفجوة طاقة (1.45eV)، وبهذا فإن مركب (CAZTS) يمتلك حافة امتصاص عند (420nm) وغيرها من خصائص أشباه الموصلات من نوع (p-type) الى (n-type). وبهذا تم الأثبات بأنه يمكن اعتباره كمرشحات واعدة لامتصاص الضوء للخلايا الشمسية [17].

❖ قام الباحثون (khodair et al.) سنة (2019) بدراسة تأثير درجة حرارة القاعدة وسمك الأغشية المحضرة على الخواص التركيبية والبصرية لأغشية (CZTS) النانوية المحضرة عن طريق تقنية التحلل الكيميائي الحراري. حيث تم دراسة الخصائص التركيبية عن طريق فحص حيود الأشعة السينية (XRD)، إذ أظهرت النتائج أن جميع الأغشية المحضرة متعددة التبلور و ذات تركيب رباعي (Tetragonal) وأن الاتجاه السائد لجميع الأغشية هو (112) في حين كانت قيم ثوابت الشبكة $a=b=5.42\text{\AA}$ و $b=10.898\text{\AA}$ وهي تتفق مع نتائج البطاقة القياسية (ICDD:25-0575) وبينت النتائج أن معامل التشكيل ($T_c > 1$) في جميع الأغشية المحضرة. وتم دراسة الخصائص البصرية للأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-VIS)، و أظهرت النتائج أن معامل الامتصاص يزداد مع زيادة درجة الحرارة ويقبل مع

زيادة السمك وأظهرت قيمه معامل الأمتصاص ($\alpha \geq 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) مما يشير الى احتمال وجود عمليات انتقال مباشر في حين انخفضت قيمة فجوة الطاقة عند زيادة درجة الحرارة والسمك ووجد أن قيمة فجوة الطاقة للأغشية المحضرة (1.5eV) [30].

❖ حضر الباحثون (Dermenji et al.) سنة (2019) غشاء ($\text{Ag}_x\text{Cu}_x\text{ZnSn(S,Se)}$) الرقيق باستعمال تقنية الانحلال الحراري الكيميائي (Spray Pyrolysis). أكدت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) وتحليل مطياف رامان أن الغشاء الذي تم الحصول عليه من النوع الرباعي (Tetragonal) بطور (Kesterite). في حين أظهرت الخصائص البصرية للأشعة فوق البنفسجية - المرئية (UV-Vis) أن الغشاء الناتج يمتلك فجوة طاقة تتراوح بين (1.1-1.2 eV). في حين أظهر فحص هول أن الغشاء الناتج من نوع (N-type). وبهذا أثبتت فعاليته كمواد واعدة وفعالة لتطوير الخلايا الشمسية ويرجع ذلك أساساً الى العناصر الوفيرة وغير السمية [31].

❖ تمكن الباحثون (Hu et al.) سنة (2019) من تحضير جسيمات نانوية من (AZTS) لاستخدامها كمادة أولية للأغشية الرقيقة للخلايا الشمسية باستعمال تقنية الحقن الحار (Hot-Injection) و بينت نتائج حيود الأشعة السينية (XRD) أن (AZTS) هو من طور (Kestrite) ومطابقة للبطاقة القياسية (ICDD=60-5734) مع بعض الشوائب مثل ZnS . بينما أظهرت نتائج مطياف رامان أن أعلى قمة عند ($348,347 \text{ cm}^{-1}$) فضلاً عن عدة قمم ثانوية أخرى. بينما أظهرت قياسات الخصائص البصرية انها تمتلك حافة امتصاص حادة عند (620 nm) وفجوة طاقة (2.16 eV). وبهذا ثبتت فعاليتها كمادة أولية للأغشية الرقيقة للخلايا الشمسية [32].

❖ تمكن الباحثون (Hameed et al.) سنة (2020) من تحضير أغشية (CZTS) بواسطة تقنية التحلل الكيميائي الحراري ودراسة الخصائص التركيبية والبصرية للأغشية المحضرة. وتم دراسة الخصائص التركيبية بواسطة حيود الأشعة السينية (XRD) ومطياف رامان إذ بينت نتائج (XRD) أن جميع الأغشية المحضرة ذات تبلور عال ومن نوع (Tetragonal) وأن الاتجاه السائد لجميع الأغشية المحضرة (112) والمطابقة للبطاقة (ICDD:26-0575) وقد لوحظ ظهور قمم ثانوية و التي تكون ناتجة عندما يكون تركيز النحاس عالياً وقد يتفاعل النحاس مع الكبريت والذي يُعد عنصراً إلكترونياً ليشكل اطوار ثانوية، في حين أظهرت نتائج

مطياف رامان قمة اساسيه عند ($334-330 \text{ cm}^{-1}$) ووجدت قمم أخرى اقل شدة تكون ناتجة عن الأجهاد وعدم تجانس في توزيع الحجم، بينما أظهرت نتائج الفحص البصري (UV-Vis) أن الامتصاص العالي لجميع الأغشية يشير الى حدوث أنتقال مباشر وتتسم جميع الأغشية المحضرة بمعامل امتصاص عالي وفجوة طاقة تتراوح بين (1.55-2.31 eV) وهي قريبة جدا من فجوة الطاقة المطلوبة للمواد الماصة في الخلايا الشمسية الرقيقة [33].

The \square i \square of The \square or \square

(1-1) الهدف من البحث

تهدف الدراسة الحالية إلى تحضير أغشية (AZTS) الرقيقة على قواعد زجاجية وبدرجة حرارة قاعدة (400°C) بطريقة التحلل الكيميائي الحراري (Chemical Spray Pyrolysis) للحصول على أغشية بمواصفات جيدة من تجانس عال وقوة التصاق بالقاعدة وبسمك (370 ± 10 nm)، ودراسة تأثير تركيز الثايوريا (مصدر الكبريت) على بعض خصائصها التركيبية والبصرية والكهربائية، وذلك للحصول على أغشية ذات مواصفات فيزيائية جيدة ومناسبة كطبقة ماصة في التطبيقات المستقبلية للخلايا الشمسية.