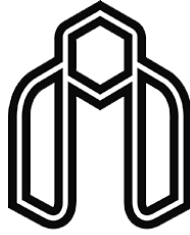


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای
پایان نامه کارشناسی ارشد فیزیک حالت جامد

بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک CIS تهیه شده به روش افشانه تجزیه حرارتی

نگارنده: ندا السادات میرحسینی

اساتید راهنما:

دکتر محمد ابراهیم قاضی

دکتر مرتضی ایزدی فرد

شهریور ۱۳۹۶

شماره:

تاریخ:

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورت جلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم / آقای ندا السادات میرحسینی با شماره دانشجویی ۹۱۲۵۷۵۴ رشته فیزیک گرایش حالت جامد تحت عنوان بررسی خواص فیزیکی لایه های نازک CIS تهیه شده به روش افشانه تجزیه حرارتی که در تاریخ ۱۳۹۶/۰۶/۲۱ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با امتیاز ... درجه ...) مردود

نوع تحقیق: نظری عملی

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر محمد ابراهیم قاضی	دانشیار	
۲- استاد راهنمای دوم	دکتر مرتضی ایزدی فرد	دانشیار	
۳- استاد مشاور			
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر سمیه مهربان	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر محمد باقر رحمانی	استادیار	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر سعید حسامی پيله رود	استادیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر مهدی مومنی

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده: ۱۳۹۶/۰۶/۲۱



تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تقدیم به:

مادم سنگ صبوری که الفبای زندگی به من آموخت.

پدرم که کوهی استوار و حامی من در طول تمام زندگی می باشد.

همسرم که سایه مهربانش سایه ساز زندگی می باشد.

برادرم که همواره در طول تحصیل متخل زحمتم بود.

دلبندم پرینان، امید بخش جانم که آسایش او آرامش من است.

به استادان فرزانه و فرهیخته ای که در راه کسب علم و معرفت مرایاری نمودند.

به آنان که نفس خیرشان و دعای روح پرورشان بدرقه ی راهم بود.

و تقدیم به همه کسانی که می اندیشند و روزمرگی را نمی پذیرند.

سپاس فراوان از زحمات بی منت و سخاوتمندانه اساتید دانشمند و پرمایه ام آقاییان دکتر قاضی و دکتر ایزدی فرد که از محضر پر
فیض تدریستان بهره‌ها برده‌ام و مسئولیت راهنمایی پایان نامه حقیر را بردوش کشیدند، برای ایشان از ایزد یکتا، شادی و
موفقیت را آرزو مندم و همچنین از اساتید با محترم آقاییان دکتر حسامی و دکتر رحمانی که زحمت داوری پایان نامه اینجانب را
بر عهده داشتند سپاسگزارم.

از جناب مهندس عسکری و شهیدی که در امور آزمایشگاه صیمانه یاری و راهنمایی کردند بسیار سپاسگزارم و برای ایشان
آرزوی شادی و موفقیت دارم.

اینجانب ندا السادات میرحسینی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی خواص فیزیکی لایه‌های نازک CIS تهیه شده به روش افشانه تجزیه حرارتی تحت راهنمایی جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر مرتضی ایزدی فرد متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه شاهرود » و یا « **University of Shahrood** » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ:

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در این پایان نامه خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک CuInS_2 که به روش افشانه تجزیه حرارتی بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای رشد داده شدند، مورد بررسی قرار گرفته است. سپس اثر پارامترهای مختلف رشد مانند: ارتفاع افشانه تا زیرلایه (۳۵، ۴۰ و ۴۵ cm)، دمای زیرلایه (۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ °C)، عملیات بازپخت و آهنگ لایه نشانی (۳، ۵ و ۱۰ ml/min) بر روی خواص ساختاری و اپتیکی آنها مورد بررسی قرار گرفتند. برای بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و پراش سنج پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. برای بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها از اندازه‌گیری طیف عبور با یک دستگاه طیف سنج نوری (UV-Vis) استفاده گردید. طیف‌های XRD ثبت شده از نمونه‌ها، تشکیل ساختار چهارگوشی CuInS_2 با راستای ترجیحی (۱۱۲) را تایید نمود. بررسی اثر ارتفاع افشانه تا زیرلایه نشان داد که این پارامتر بر خواص ساختاری و اپتیکی نمونه‌ها تاثیر بسزایی دارد به طوری که با افزایش ارتفاع افشانه تا زیرلایه، مقدار گاف نواری مستقیم نمونه‌ها 0.38 eV افزایش یافته است. بررسی اثر دمای زیرلایه نشان داد که ساختار چهارگوشی CuInS_2 تشکیل نشده و نمونه‌ها دارای ساختار آمورف می باشند. بررسی اثر دمای بازپخت نشان داد که نمونه تهیه شده در دمای بازپخت 400°C دارای ساختار آمورف و نمونه تهیه شده در دمای بازپخت 300°C نسبت به سایر نمونه‌ها دارای ساختار بلوری بهتر و اندازه بلورک بزرگتری است. تصاویر FESEM ثبت شده از سطح نمونه‌ها نشان داد که تحت عملیات بازپخت اندازه دانه‌ها نسبت به قبل از بازپخت افزایش یافته است. همچنین تحت عملیات بازپخت عبور متوسط و گاف نواری نمونه‌ها به ترتیب افزایش و کاهش یافته است. بررسی اثر آهنگ لایه نشانی نشان داد که با افزایش آهنگ لایه نشانی، اندازه بلورک‌ها اندکی کاهش و گاف نواری افزایش یافته است. همچنین انحراف از ساختار ایده‌آل چهارگوشی افزایش یافته که منجر به کاهش کیفیت بلورینگی لایه‌های نازک شده است.

مقادیر به دست آمده برای انحراف از ساختار ایده‌آل چهارگوشی برای همه نمونه‌ها نشان داد که

ساختارهای تشکیل شده نزدیک به ساختار ایده‌آل هستند. همچنین برای نمونه‌های تهیه شده جذب اپتیکی در ناحیه نور مرئی حدود 10^4 cm^{-1} می‌باشد که نشان دهنده جذب خوب فوتون‌ها در این ناحیه و مناسب بودن لایه‌های نازک CuInS_2 به عنوان لایه جذب برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی می‌باشند.

کلمات کلیدی: لایه‌های جذب CuInS_2 ، خواص ساختاری، خواص اپتیکی، سلول خورشیدی، افشانه تجزیه حرارتی.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه:

- ۱- میرحسینی، ندا السادات؛ محمدابراهیم، قاضی؛ مرتضی، ایزدی فرد، (۱۳۹۶)، " بررسی تاثیر فاصله نازل افشانه تا صفحه داغ بر خواص ساختاری و اپتیکی نانو ساختارهای CuInS_2 سنتز شده به روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای "، بیست و سومین گردهمایی فیزیک ماده چگال و مدرسه فازهای توپولوژیک ماده، اردیبهشت ماه ۱۳۹۶، دانشگاه تحصیلات تکمیلی زنجان، زنجان.

فهرست مطالب

فصل ۱ خواص فیزیکی لایه‌های نازک CuInS_2 ۱

- ۱-۱- مقدمه ۲
- ۲-۱- معرفی ترکیب CuInS_2 ۳
- ۱-۲-۱- سلول‌های خورشیدی با لایه جاذب نوع I-III-VI₂ ۳
- ۲-۲-۱- خواص ساختاری لایه جاذب CuInS_2 ۵
- ۳-۲-۱- خواص اپتیکی ۶
- ۴-۲-۱- خواص الکتریکی ۶

فصل ۲ روش‌های مشخصه‌یابی و انباشت لایه‌های نازک CuInS_2 ۹

- ۱-۲- معرفی ادوات مشخصه‌یابی نمونه‌ها ۱۰
- ۲-۲- مشخصه‌یابی ساختاری ۱۰
- ۱-۲-۲- طیف سنج پراش پرتو ایکس (XRD) ۱۰
- ۳-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی ۱۳
- ۴-۲- مشخصه‌یابی اپتیکی ۱۶
- ۱-۴-۲- بیناب سنج ناحیه مرئی_فرابنفش (UV-Visible) ۱۶
- ۲-۴-۲- پارامترهای اپتیکی ۱۷
- ۳-۴-۲- گاف نواری اپتیکی ۱۸
- ۵-۲- روش‌های لایه نشانی ۱۹
- ۱-۵-۲- تجزیه حرارتی افشانه‌ای ۱۹
- ۶-۲- مراحل آزمایشگاهی تهیه لایه‌های نازک CuInS_2 ۲۰
- ۱-۶-۲- آماده سازی زیرلایه‌ها ۲۰
- ۲-۶-۲- تهیه محلول جهت ساخت لایه‌های نازک CuInS_2 ۲۲
- ۳-۶-۲- پارامترهای لایه نشانی ۲۳

فصل ۳ مروری بر کارهای انجام شده روی لایه‌های نازک CuInS_2 ۲۵

- ۱-۳- مقدمه ۲۶
- ۲-۳- بررسی اثر نسبت‌های مولی در محلول اولیه روی ساختار بلوری و خواص اپتیکی لایه‌های نازک CuInS_2 ۲۶
- ۳-۳- بررسی اثر بازپخت روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک CuInS_2 ۳۶
- ۴-۳- بررسی اثر آهنگ لایه نشانی روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک CuInS_2 ۴۴
- ۵-۳- بررسی اثر تغییر ضخامت در خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک CuInS_2 ۴۹
- ۶-۳- بررسی اثر دمای زیرلایه روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک CuInS_2 ۵۳

فصل ۴ نتایج مطالعات خواص فیزیکی لایه‌های نازک CuInS_2 ۵۷

۵۸	۱-۴- مقدمه
۵۸	۲-۴- بررسی اثر ارتفاع افشانه تا زیرلایه
۵۸	۱-۲-۴- خواص ساختاری
۶۰	۲-۲-۴- مورفولوژی سطح لایه‌ها
۶۱	۳-۲-۴- خواص اپتیکی
۶۶	۳-۴- بررسی اثر تغییر دمای زیرلایه روی خواص فیزیکی لایه‌های نازک CuInS_2
۶۷	۱-۳-۴- خواص ساختاری
۶۸	۴-۴- بررسی اثر دمای بازپخت روی خواص فیزیکی لایه‌های نازک CuInS_2
۶۹	۱-۴-۴- خواص ساختاری
۷۱	۲-۴-۴- مورفولوژی سطح لایه‌ها
۷۲	۳-۴-۴- خواص اپتیکی
۷۶	۵-۴- بررسی اثر آهنگ لایه نشانی روی خواص فیزیکی لایه‌های نازک CuInS_2
۷۶	۱-۵-۴- خواص ساختاری
۷۹	۲-۵-۴- مورفولوژی سطح
۷۹	۳-۵-۴- خواص اپتیکی
۸۵	نتیجه‌گیری:
۸۷	پیشنهادات جهت مطالعه و تحقیقات تکمیلی:
۸۸	فهرست منابع

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: مثلث فاز گیبس برای ساختار Cu-In-S در دمای اتاق [۱۶،۱۵]. ۵.....
- شکل ۱-۲: پراش پرتو X توسط یک بلور. ۱۱.....
- شکل ۲-۲: پهنای قله در نصف ارتفاع. ۱۱.....
- شکل ۳-۲: (الف) تصویری از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل (Unisance S300) موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود. (ب) محل قرار گرفتن نمونه ها. ۱۲.....
- شکل ۴-۲: طرحواره‌ای از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM [۵۱]. ۱۴.....
- شکل ۵-۲: تصویر دستگاه FESEM مستقر در دانشگاه تهران. ۱۶.....
- شکل ۶-۲: (a) دستگاه بیناب سنج (Shimadzu (UV-1800) مستقر در دانشگاه صنعتی شاهرود (b) جایگاههای قرارگیری نمونه های مرجع و شاهد. ۱۷.....
- شکل ۷-۲: الف: دستگاه اسپری (Spray Coating System.S.C.S.86) مستقر در دانشگاه صنعتی شاهرود، ب: طرحواره‌ای از دستگاه تجزیه حرارتی افشانه‌ای. ۲۱.....
- شکل ۸-۲: ۲ محلول اولیه تهیه شده در این کار برای لایه نشانی لایه های نازک $CuInS_2$ به روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای. ۲۲.....
- شکل ۱-۳: طیف‌های پراش پرتو X لایه‌های نازک $CuInS_2$ برای نسبت‌های مختلف Cu/In [۳۵]. ۲۸.....
- شکل ۲-۳: طیف‌های عبوری نمونه‌ها برای لایه‌های $CuInS_2$ با نسبت‌های مختلف Cu/In [۳۵]. ۲۹.....
- شکل ۳-۳: گاف نواری نمونه‌ها برای لایه‌های $CuInS_2$ با نسبت‌های مختلف Cu/In [۳۵]. ۳۰.....
- شکل ۴-۳: طیف‌های پراش پرتو X نمونه‌های a, b, c و d [۳۶]. ۳۱.....
- شکل ۵-۳: ضریب جذب α و گاف نواری نمونه‌های a, b, c و d [۳۶]. ۳۳.....
- شکل ۶-۳: طیف‌های پراش پرتو X نمونه‌های با نسبت‌های مولی مختلف و دمای زیرلایه متغیر [۳۷]. ۳۵.....
- شکل ۷-۳: نمودار $(\alpha hv)^2$ گاف نواری لایه‌های $CuInS_2$ تهیه شده با افزایش دمای زیرلایه و کاهش نسبت In/S [۳۷]. ۳۶.....
- شکل ۸-۳: الگو پراش پرتو X نمونه‌های CIS-1, CIS-2, CIS-3 و CIS-4 [۳۸]. ۳۸.....
- شکل ۹-۳: تصاویر SEM نمونه‌های CIS-1, CIS-2, CIS-3 و CIS-4 [۳۸]. ۳۹.....
- شکل ۱۰-۳: طیف عبوری نمونه‌های CIS-1, CIS-2, CIS-3 و CIS-4 [۳۸]. ۴۰.....
- شکل ۱۱-۳: نمودار ضریب جذب برای نمونه‌های CIS-1, CIS-2, CIS-3 و CIS-4 [۳۸]. ۴۰.....
- شکل ۱۲-۳: نمودار $h\nu - (\alpha hv)^2$ برای محاسبه گاف نواری نمونه‌های CIS-1 و CIS-2 [۳۸]. ۴۱.....
- شکل ۱۳-۳: الگو پراش پرتو X برای نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده [۳۹]. ۴۲.....
- شکل ۱۴-۳: طیف‌های عبور نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده [۳۹]. ۴۳.....
- شکل ۱۵-۳: نمودارهای ضریب جذب برای نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده [۳۹]. ۴۳.....
- شکل ۱۶-۳: نمودار گاف نواری نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده [۳۹]. ۴۴.....
- شکل ۱۷-۳: طیف‌های پراش پرتو X نمونه‌های CIS1, CIS2 و CIS4 [۴۰]. ۴۵.....
- شکل ۱۸-۳: گاف نواری نمونه‌های CIS1 و CIS4 [۴۰]. ۴۶.....
- شکل ۱۹-۳: طیف‌های پرتو X نمونه‌ها با آهنگ‌های لایه نشانی ۱/۴، ۲/۲، ۳ و ۴ ml/min [۴۱]. ۴۷.....
- شکل ۲۰-۳: تصاویر AFM از سطح لایه‌های $CuInS_2$ برای آهنگ‌های لایه نشانی ۱/۴، ۲/۲، ۳ و ۴ ml/min [۴۱]. ۴۸.....
- شکل ۲۱-۳: طیف عبور و بازتاب نمونه‌ها برای آهنگ‌های لایه نشانی ۱/۴، ۲/۲، ۳ و ۴ ml/min [۴۱]. ۴۹.....
- شکل ۲۲-۳: گاف نواری نمونه‌ها برای آهنگ‌های لایه نشانی ۱/۴، ۲/۲، ۳ و ۴ ml/min [۴۱]. ۴۹.....

- شکل ۳-۲۳: طیف رامان لایه‌های نازک CuInS_2 [۴۲]. ۵۰
- شکل ۳-۲۴: طیف‌های عبوری نمونه‌های HK-S1 , HK-S2 و HK-S3 [۴۲]. ۵۱
- شکل ۳-۲۵: طیف‌های جذب اپتیکی نمونه‌های HK-S1 , HK-S2 و HK-S3 [۴۲]. ۵۱
- شکل ۳-۲۶: گاف نواری نمونه‌های HK-S1 , HK-S2 و HK-S3 [۴۲]. ۵۱
- شکل ۳-۲۷: نمودار ضریب شکست نمونه‌های HK-S1 , HK-S2 و HK-S3 [۴۲]. ۵۲
- شکل ۳-۲۸: نمودار ضریب خاموشی نمونه‌های HK-S1 , HK-S2 و HK-S3 [۴۲]. ۵۳
- شکل ۳-۲۹: الگو پراش پرتو X لایه‌های CIS در دمای زیرلایه بین 320°C - 410°C [۴۳]. ۵۴
- شکل ۳-۳۰: طیف عبوری نمونه‌ها در دمای زیرلایه بین 320°C - 410°C [۴۳]. ۵۵
- شکل ۳-۳۱: نمودار $h\nu - (\alpha h\nu)^2$ نمونه‌ها در دمای زیرلایه بین 320°C - 410°C . ۵۵
- شکل ۴-۱: الگو پراش پرتو X نمونه‌های S_1 , S_2 و S_3 . ۵۹
- شکل ۴-۲: تصاویر SEM ثبت شده از سطح نمونه‌های CuInS_2 در فواصل مختلف ارتفاع افشانه تا صفحه داغ. ... ۶۱
- شکل ۴-۳: طیف عبور اپتیکی نمونه‌های S_1 , S_2 و S_3 . ۶۲
- شکل ۴-۴: تغییرات ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه‌های S_1 , S_2 و S_3 . ۶۳
- شکل ۴-۵: تغییرات گاف نواری نمونه‌های S_1 , S_2 و S_3 . ۶۴
- شکل ۴-۶: تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج فوتون فرودی برای نمونه‌های S_1 , S_2 و S_3 . ۶۵
- شکل ۴-۷: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج فوتون فرودی برای نمونه‌های S_1 , S_2 و S_3 . ۶۶
- شکل ۴-۸: الگو پراش پرتو X نمونه‌های C_1 , C_2 و C_3 . ۶۷
- شکل ۴-۹: الگو پراش پرتو X نمونه‌های D_1 , D_2 , D_3 و D_4 . ۶۸
- شکل ۴-۱۰: الگو پراش پرتو X نمونه‌های F_1 , F_2 , F_3 و F_4 . ۶۹
- شکل ۴-۱۱: تصاویر SEM ثبت شده از سطح نمونه‌های نمونه‌های F_1 , F_2 و F_3 . ۷۱
- شکل ۴-۱۲: طیف‌های عبور نمونه‌های F_1 , F_2 و F_3 . ۷۲
- شکل ۴-۱۳: تغییرات ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه‌های F_1 , F_2 و F_3 . ۷۳
- شکل ۴-۱۴: منحنی تغییرات $h\nu - (h\nu\alpha)$ برای نمونه‌های F_1 , F_2 و F_3 . ۷۴
- شکل ۴-۱۵: تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج فوتون فرودی برای نمونه‌های F_1 , F_2 و F_3 . ۷۵
- شکل ۴-۱۶: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج فوتون فرودی برای نمونه‌های F_1 , F_2 و F_3 . ۷۵
- شکل ۴-۱۷: الگو پراش پرتو X نمونه‌های E_1 , E_2 و E_3 . ۷۷
- شکل ۴-۱۸: تصاویر SEM ثبت شده از سطح نمونه‌های نمونه‌های E_1 , E_2 و E_3 . ۷۹
- شکل ۴-۱۹: طیف عبوری نمونه‌های E_1 , E_2 و E_3 . ۸۰
- شکل ۴-۲۰: تغییرات ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه‌های E_1 , E_2 و E_3 . ۸۱
- شکل ۴-۲۱: منحنی تغییرات $h\nu - (h\nu\alpha)$ برای نمونه‌های E_1 , E_2 و E_3 . ۸۲
- شکل ۴-۲۲: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج فوتون فرودی برای نمونه‌های E_1 , E_2 و E_3 . ۸۳
- شکل ۴-۲۳: تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج فوتون فرودی برای نمونه‌های E_1 , E_2 و E_3 . ۸۳

فهرست جداول

- جدول ۱-۳: اندازه دانه نمونه‌ها در نسبت‌های مختلف Cu/In ۲۸
- جدول ۲-۳: نام گذاری نمونه‌های CuInS_2 با نسبت‌های مختلف Cu/In و دمای زیرلایه 375°C و 400°C ۳۱
- جدول ۳-۳: مقادیر اندازه بلورک و FWHM برای نمونه‌های a, b, c و d ۳۲
- جدول ۴-۳: جزئیات نامگذاری لایه‌های نازک CuInS_2 تهیه شده با نسبت‌های مختلف ۳۶
- جدول ۵-۳: پارامترهای ساختاری نمونه‌های CIS-1, CIS-2, CIS-3 و CIS-4 [۳۸] ۳۷
- جدول ۶-۳: نامگذاری نمونه‌های تهیه شده در این کار ۴۴
- جدول ۷-۳: نامگذاری و شرایط لایه‌های نازک CIS در این کار [۴۲] ۵۰
- جدول ۸-۳: مقادیر ضریب شکست، ضریب خاموشی در طول موج 834 nm و همچنین گاف نواری برای نمونه‌های HK-S1, HK-S2 و HK-S3 ۵۲
- جدول ۱-۴: نتایج حاصل از تحلیل طیف‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌های S_1 , S_2 و S_3 ۶۰
- جدول ۲-۴: مقادیر گاف نواری نمونه‌های S_1 , S_2 و S_3 ۶۴
- جدول ۳-۴: پارامترهای ساختاری به دست آمده از الگو پراش پرتو ایکس نمونه‌های F_1 , F_2 , F_3 و F_4 ۷۰
- جدول ۴-۴: مقادیر گاف نواری و معادلات خطی برازش نمونه‌های F_1 , F_2 و F_3 ۷۴
- جدول ۵-۴: پارامترهای ساختاری بدست آمده با استفاده از الگو پراش پرتو ایکس نمونه‌های E_1 , E_2 و E_3 ۷۸
- جدول ۶-۴: مقادیر گاف نواری و معادلات خطی برازش نمونه‌های E_1 , E_2 و E_3 ۸۲

فصل ۱

خواص فیزیکی لایه‌های نازک CuInS_2

۱-۱- مقدمه

فوتوولتائیک^۱ (PV) در واقع به معنای نور_الکتریسیته است که کلمه فوتو از واژه یونانی به معنای نور و کلمه ولتا از نام دانشمند ایتالیایی الساندرو ولتا^۲ که پیشگام در مطالعه الکتریسیته بوده است، می‌آید. کشف پدیده فوتوولتائیک به فیزیکدان فرانسوی آلکساندر ادمون بکرل^۳ نسبت داده می‌شود که در سال ۱۸۳۹ آن را در مقاله‌ای چاپ و ارائه کرد^۱، اما اولین گزارش از فوتوولتائیک بر روی یک ماده جامد در سال ۱۸۷۷ ارائه شد^۲.

گام مهم بعدی تولید اولین سلول خورشیدی از یک ویفر نازک سلیوم در سال ۱۸۸۳ بود^۳. فناوری فوتوولتائیک که در ابتدا برای کاربردهای فضایی در دهه ۱۹۵۰ توسعه یافت، دارای مزایای فراوانی می‌باشد، مانند سیستم‌های الکترونیکی که به راحتی در هر جا قابل نصب و استفاده هستند و برای تولید برق مورد استفاده قرار می‌گیرند و می‌توانند برق را درون خود ذخیره کنند و یا بواسطه شبکه برق موجود تغذیه شوند^۴.

اولین سلول خورشیدی کاربردی با بلور سیلیکون در سال ۱۹۵۴ در آزمایشگاه بل^۴ تولید و توسعه یافت^۵. اگر چه سیلیکون ماده ایده آلی برای تبدیل فوتوولتائیک به دلیل قابلیت جذب پایین به همراه ساخت پیچیده و هزینه بالای تولید تک بلور سیلیکون نیست^۶، اما در حال حاضر در بازار ابزارهای فوتوولتایی عمده‌تاً بر اساس اشکال مختلف بلور سیلیکون می‌باشند^۷. در سال ۲۰۰۴، ۸۵٪ از تولید سلول‌های خورشیدی جهان بر پایه برش‌هایی از تک بلور سیلیکون یا بس بلور سیلیکون بوده است^۸. تولید سلول‌های فوتوولتائیک در جهان در سال ۲۰۰۴ به ۱۱۹۵ مگاوات افزایش یافت که نشان دهنده افزایش قابل توجه (۷۵٪) نسبت به سال ۲۰۰۳ (۷۱۶ مگاوات) می‌باشد^۸.

^۱ PhotoVoltaic

^۲ Alessandro Volta

^۳ A. E. Becquerel

^۴ Bell

امروزه همچنان بازار فوتولتائیک از اهمیت قابل توجهی در مصرف انرژی جهان برخوردار است [۷]، به طوری که تولید سال ۲۰۱۰ میلادی حدود ۴۰۰۰ مگاوات در سال بوده است [۸]. به دلیل هزینه نسبتاً پایین تولید سلول‌های فوتولتائیک برای تولید انرژی پاک این فناوری تبدیل به یک منبع رقابتی انرژی جهان شده است [۸،۴].

در این پایان نامه به تهیه لایه‌های نازک CuInS_2 و مطالعه خواص ساختاری، مورفولوژی سطح و خواص اپتیکی لایه‌های جاذب CuInS_2 که در ساخت سلول‌های خورشیدی به عنوان لایه جاذب کاربرد دارند، پرداخته شده است. هدف این پایان نامه تعیین خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک CuInS_2 تهیه شده به روش تجزیه حرارتی افشانه‌ای^۱ می‌باشد که می‌تواند برای استفاده در سلول‌های خورشیدی مفید باشند.

۱-۲- معرفی ترکیب CuInS_2

سلول‌های خورشیدی لایه نازک جایگزین مناسبی برای سلول‌های خورشیدی سیلیکونی هستند، که بهترین سلول‌ها از نظر بازدهی متعلق به یکی از گروه‌های زیر می‌باشد [۹]:

۱. خانواده CIS_2 : شامل لایه‌های جاذب CuInS_2 ، CuInSe_2 و Cu(In,Ga)(S,Se)_2 که یک ماده یا آلیاژ نوع I-III-VI₂ می‌باشند.
۲. خانواده CdTe
۳. خانواده سیلیکون

۱-۲-۱- سلول‌های خورشیدی با لایه جاذب نوع I-III-VI₂

مواد کالکپیریت^۲ نوع I-III-VI₂ کاندیدهای بسیار خوبی برای تولید سلول‌های خورشیدی می‌باشند. بهترین بازده سلول‌های خورشیدی با لایه جاذب CIS_2 دارای گاف نواری^۳ 1.5 eV بوده است [۱۰]. برای دستیابی به بازدهی مناسب در لایه‌های جاذب CIS_2 ، تنظیم نسبت‌های مولی، ترکیب عناصر، شرایط

^۱. Spray Pyrolysis

^۲. Chalcopyrite

^۳. Band Gap

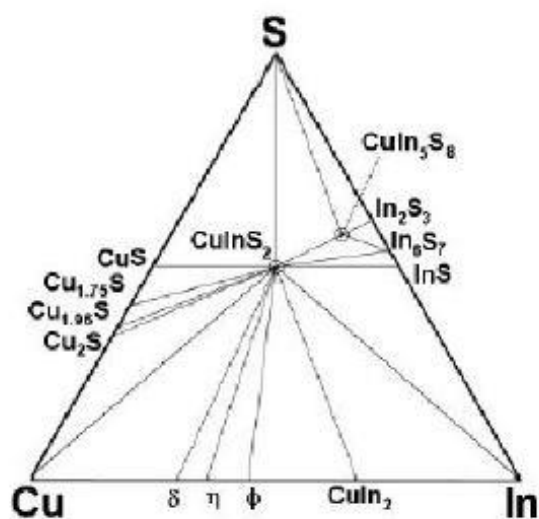
رشد و لایه نشانی بسیار اهمیت دارند. CuInS_2 متعلق به خانواده I-III-VI_2 به عنوان یکی از بهترین لایه‌های جاذب خانواده کالکپیریت با گاف نواری 1.5 eV و با بازدهی بالا در سلول‌های خورشیدی استفاده می‌شود [۱۱،۱۰]. سلول‌های CIS_2 دارای بازده مناسب برای عملکرد در دماهای مختلف و پایداری تابش بالاتر نسبت به سایر لایه‌های جاذب با گاف نواری پایین می‌باشند [۱۳،۱۲]. برای بهتر شدن کیفیت این ساختار یکی از راه‌ها افزایش نسبت مولی Cu به In در ساختار ترکیب CIS_2 می‌باشد [۱۴]. تعادل فازی در ساختار Cu-In-S پیچیده می‌باشد. نمودار مثلثی شکل (۱-۱) قانون فازی گیبس^۱ (ارتباط بین درجات آزادی و تعداد فازهای در حال تعادل) را برای ساختار Cu-In-S در دمای اتاق نشان می‌دهد [۱۶،۱۵]. در این شکل ساختار CuInS_2 و سایر ترکیبات امکان پذیر که با یکدیگر در تعادل ترمودینامیکی هستند نشان داده شده است.

فازهای پایدار در دمای اتاق در ساختار CuS شامل $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ ، $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ و Cu_2S و در ساختار InS شامل In_2S_3 ، In_6S_7 و InS هستند [۱۶]. همچنین در ساختار Cu-In-S می‌توان دو ترکیب سه تایی مانند CuInS_2 و CuIn_5S_8 ایجاد کرد. ساختار CuInS_2 بسته به دما دارای سه نوع ساختار بلوری کالکپیریت، زینک بلند^۲ و ورتسایت^۳ می‌باشد اما ساختار CuIn_5S_8 در این محدوده دمایی از 20°C تا حدود دمای ذوب 1085°C دارای ساختار مکعبی می‌باشد [۱۶]. بهترین ساختار CuInS_2 ترجیحاً ساختار کالکپیریت است [۱۵]. تصویر سلول واحد کالکپیریت در شکل (۱-۲) نشان داده شده است [۱۳].

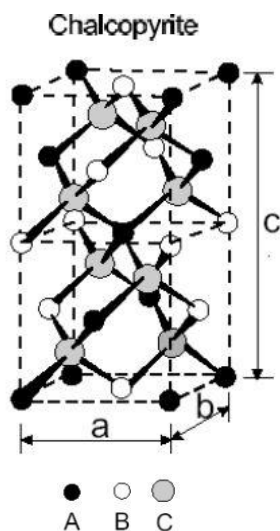
۱. Gibbs Fuzzy Law

۲. Zinc Blende

۳. Wurtzite



شکل ۱-۱: مثلث فاز گیبس برای ساختار Cu-In-S در دمای اتاق [۱۶،۱۵].



شکل ۲-۱: سلول واحد کالکپیریت. A-Cu، B-In، C-S [۱۳].

این ترکیب دارای ساختار چهارگوشی^۱ با گروه فضایی $I42d$ ، ثابت‌های شبکه برابر $a=5/523 \text{ \AA}$ و

$c=11/141 \text{ \AA}$ (مطابق با کارت استاندارد ۱۵۹-۰۲۷ JCPDS) می‌باشند.

۱-۲-۲- خواص ساختاری لایه جاذب CuInS_2

عموماً لایه‌های جاذب تهیه شده به روش تجزیه حرارتی گرمایی در دمای لایه نشانی 300°C حاوی

^۱. Tetragonal

مقداری از باقی مانده کلر، کربن و نیتروژن حاصل از محلول اولیه می‌باشند [۱۷]. به وسیله دمای لایه نشانی می‌توان مقدار مواد باقی مانده را کاهش و بلورینگی لایه‌های نشانداده شده را افزایش داد [۱۷]. در دمای لایه نشانی بیشتر از 400°C علاوه بر ساختار CIS_2 ، فاز In_2O_3 نیز در حین لایه نشانی تشکیل می‌شود [۱۸]. بنابراین لایه‌های CIS_2 رشد داده شده در بازه دمایی بین 350°C - 380°C می‌توانند خلوص خوبی داشته باشند [۱۹]. نسبت مولی مواد اولیه $\text{Cu}:\text{In}:\text{S}$ در محلول تاثیر قابل توجهی بر خواص لایه‌های تهیه شده دارد. نسبت S/Cu بیشتر از ۲ برای پوشش‌های دارای نقص کالکوژنی^۱ در لایه‌های نشانداده شده نیاز می‌باشد [۲۰، ۲۱]. همچنین نسبت Cu/In بر ساختار و بلورینگی لایه‌ها تاثیر می‌گذارد.

با توجه به مطالعات الگو پراش پرتو ایکس^۲ (XRD) و بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ که بر روی لایه‌های نشانداده شده صورت گرفت، نشان داده شد که لایه‌های CIS_2 رشد داده شده که در آنها نسبت In بیشتر از Cu می‌باشد، دارای ساختار چند فازی هستند [۲۳-۲۰]. همچنین گزارش‌ها نشان می‌دهد که فاز ثانویه In_2S_3 در لایه‌های CIS_2 با ترکیب غنی از In تشکیل شده است [۲۴، ۲۵]. در محلول‌هایی که نسبت Cu به In در آنها بیشتر است (معمولاً $\text{Cu}/\text{In}=1/1$) جهت گیری در راستای (۱۱۲) متناسب با موقعیت زاویه‌ای $\theta_2=27/8741^{\circ}$ [مطابق با کارت استاندارد ۰۱۵۹-۲۷ JCPDS] بوده و نسبت به محلول‌هایی که غنی از In است، اندازه دانه افزایش یافته است [۲۴].

۱-۲-۳- خواص اپتیکی

ضریب جذب لایه‌های CuInS_2 در بازه 10^4 - 10^6 cm^{-1} و گاف نواری مستقیم آن در بازه $1/38$ - $1/45$ برای لایه‌های تهیه شده به روش تجزیه حرارتی گرمایی اندازه‌گیری و محاسبه شده است [۲۶، ۲۷].

۱-۲-۴- خواص الکتریکی

در لایه‌های CIS_2 رشد داده شده خواص الکتریکی به نسبت Cu/In بستگی دارد و مقاومت از حدود

۱. Chalcogen

۲. X-ray Diffraction

۳. SEM

نسبت Cu/In در محلول اولیه تغییر می کند Ω 10^3-10^5 cm تا حدود Ω $10^{-1}-10^{-2}$ cm با افزایش نسبت Cu/In در محلول اولیه تغییر می کند [۲۸-۳۰]. داشتن مقاومت بالا در لایه‌ها نشان می‌دهد که بلورینگی ضعیف است. در همه مطالعات انجام شده لایه‌های رشد داده شده با ترکیب غنی از مس هستند که رسانای نوع p می‌باشند [۳۱]. بنابراین نسبت Cu/In همانند دمای زیرلایه می‌تواند بر تعیین نوع نیم رسانا نیز اثر داشته باشد [۳۲].

فصل ۲

روش‌های مشخه‌یابی و انباشت

لایه‌های نازک CuInS_2

۱-۲- معرفی ادوات مشخصه‌یابی نمونه‌ها

در این بخش به معرفی روش‌های مشخصه‌یابی لایه نازک CuInS_2 تهیه شده به روش تجزیه حرارتی افشانه‌ای در این کار پرداخته شده است.

۲-۲- مشخصه‌یابی ساختاری

۱-۲-۲- الگو سنج پرتو ایکس (XRD)

پرتوهای X در الگو الکترومغناطیسی در محدوده بین پرتو γ و پرتو فرابنفش قرار دارند. با استفاده از این ناحیه طیفی می‌توان اطلاعات مفیدی در خصوص نوع ساختار، جنس ماده و نیز تعیین مقادیر عناصر مختلف موجود در ماده به دست آورد [۳۳]. چون طول موج‌های پرتو X با فواصل بین اتم‌ها در مواد بلوری قابل مقایسه است، بنابراین مواد بلوری برای پرتو X می‌توانند نقش توری پراش را ایفا کنند. در شکل (۲-۱) بخشی از تابش پرتو X به سطح بلور توسط اتم‌های اولین لایه پراکنده شده است و قسمت دیگر آن توسط لایه دوم پراکنده می‌گردد و الی آخر. طبق رابطه براگ^۱ شرط تداخل سازنده امواج فرودی با رابطه (۲-۱) بیان می‌شود.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2-1)$$

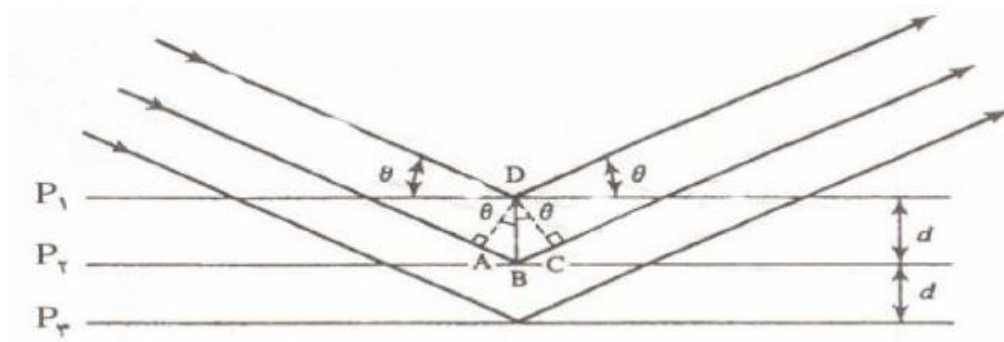
رابطه براگ گویای این مطلب است که تقویت پرتو بازتابش شده از دو صفحه مختلف بلور زمانی حاصل می‌شود که اختلاف دو مسیر برای دو پرتو برابر مضرب صحیحی از طول موج فرودی باشد [۳۴]. در مواد بلوری، پهنای قله پراش پرتو ایکس با کاهش ضخامت صفحات بلوری افزایش می‌یابد. مفیدترین الگو برای استفاده از روش XRD برای محاسبه اندازه بلورک، استفاده از پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه^۲ (FWHM) است، که طرح الگووار آن در شکل (۲-۲) آمده است. برای تعیین مقدار FWHM می‌توان ابتدا قله مورد نظر را در نرم افزار مورد استفاده مثلاً سیگما پلات^۳ رسم کرد و سپس

^۱. Bragg

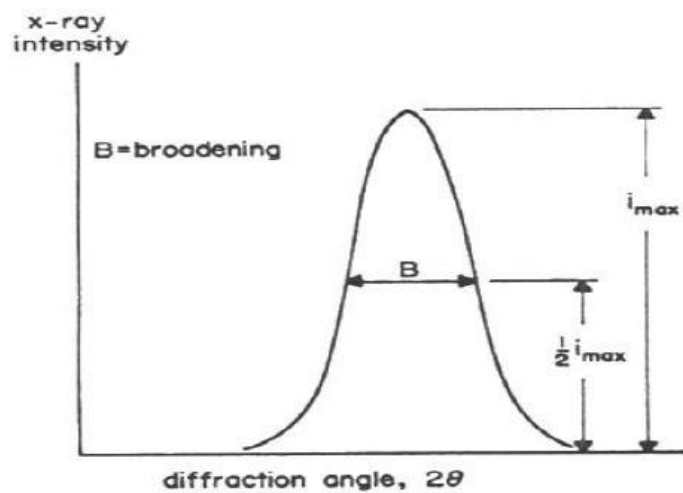
^۲. Full width at half Maximum

^۳. Sigmas Plot

با استفاده از این نرم افزار، قله‌ها را با توابع مختلف (گوسی^۱، لورنتسی^۲) که شبیه‌ترین تابع به شکل قله می‌باشد برازش کرده و فرمول ریاضی قله را همراه با برخی پارامترهای آماری مورد نظر به دست آورد. یکی از پارامترهای استخراج شده از این فرآیند همان مقدار FWHM می‌باشد [۳۵].



شکل ۱-۲: پراش پرتو X توسط یک بلور.



شکل ۲-۲: پهنای قله در نصف ارتفاع.

پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه به تعداد صفحات انعکاس دهنده بلوری بستگی دارد. رابطه شرر^۳ (۲-۲)، اندازه بلورک (D) را بر حسب پهنای قله پرتو ایکس در نصف ارتفاع بیشینه (β) و سایر شرایط پراش بدست می‌دهد [۳۶].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2-2)$$

1. Gaussian
2. Lorentz
3. Scherrer

در این رابطه، λ طول موج پرتو ایکس و θ زاویه پراش از صفحات بلوری با اندیس میلر^۱ (hkl) معین است. از نتایج مربوط به آنالیز ساختاری نمونه‌ها، می‌توان کمیت‌های دیگری مانند کرنش (ϵ) و چگالی دررفتگی (δ) را محاسبه نمود. کمیت کرنش (ϵ) با رابطه (۲-۳) تعیین می‌شود [۳۷]:

$$\epsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (2-3)$$

همچنین چگالی در رفتگی (δ)، که به عنوان طول خطوط دررفتگی بر واحد حجم بلور تعریف می‌شود، از رابطه (۲-۴) بدست می‌آید [۳۷]:

$$\delta = \left(\frac{1}{D^2} \right) \quad (2-4)$$

قابل ذکر است برای اندازه‌گیری دقیق اندازه بلورک با استفاده از پهنای قله آنالیز XRD، باید اثر کرنش داخلی دانه‌ها در پهنای قله نیز لحاظ شود.

شکل (۲-۳) نمونه‌ای از دستگاه پراش پرتو ایکس موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۳: (الف) تصویری از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل (Uniscence S300) موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود. (ب) محل قرار گرفتن نمونه‌ها.

^۱. Miller's Index

۲-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، یکی از انواع بسیار معروف میکروسکوپ‌های الکترونی است که کاربردهای بسیاری در فناوری نانو پیدا کرده است. مکانیزم عملکرد میکروسکوپ الکترونی روبشی با میکروسکوپ‌های نوری کاملاً متفاوت است. در میکروسکوپ‌های نوری به علت بلند بودن طول موج نور، عملاً تصاویر در بزرگنمایی‌های بالای ۲۰۰۰ مرتبه وضوح خود را از دست می‌دهند. منظور از وضوح یا حد تفکیک^۱ کمترین فاصله بین دو نقطه‌ای است که بتوان آن‌ها را از هم تفکیک کرد. در میکروسکوپ‌های الکترونی بجای نور از پرتوی الکترونی استفاده می‌شود. از آنجایی که طول موج الکترون می‌تواند بسیار کوتاه باشد، پس در میکروسکوپ‌های الکترونی می‌توان به بزرگنمایی بسیار بالا دست یافت. در ابتدا مزیت اصلی دستگاه SEM، تهیه تصاویر میکروسکوپی به طور مستقیم از نمونه‌های جامد با وضوح و قدرت تفکیک و تمرکز بهتر در مقایسه با میکروسکوپ‌های نوری بود. اما بعدها قدرت اجرایی و عملیاتی دستگاه توسعه یافته و به روش‌های تجزیه و تحلیل، نظیر پرتو ایکس برای تعیین ترکیب شیمیایی و کانال‌های الکترونی^۲ جهت تشخیص وضعیت بلوری مجهز گردید.

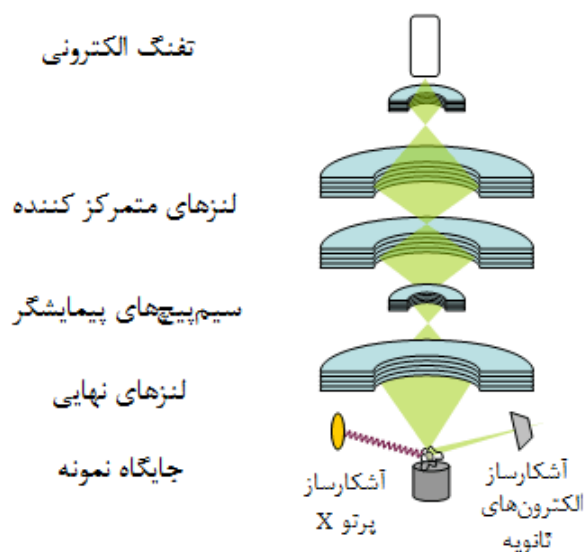
یک میکروسکوپ الکترونی روبشی همان‌طور که در شکل (۲-۴) نشان داده شده است دارای شش جزء اصلی می‌باشد که عبارتند از: تفنگ الکترونی، لنزهای الکترومغناطیسی، سیستم روبش، آشکارسازها، سیستم نمایش تصویر و سیستم خلا. در این نوع میکروسکوپ‌ها، تفنگ‌های الکترونی جهت تولید پرتوی الکترونی استفاده می‌شوند [۳۹، ۳۸]. این تفنگ‌ها بر مبنای نشر گرمایونی^۳ یا نشر میدانی^۴ عمل می‌کنند و از جنس تنگستن یا هگزا براید لانتانیم می‌باشند. قدرت فیلامان‌های نشر میدانی بسیار بیشتر از فیلامان‌های ترمویونی است [۴۰]. از آنجا که پرتوی مورد استفاده در SEM از نوع الکترونی است، لنزهای الکترومغناطیس جهت باریک کردن و متمرکز کردن آن‌ها به کار می‌روند.

^۱. Resolution

^۲. Electron channeling

^۳. Thermoionic

^۴. Field Emission



شکل ۲-۴: طرحواره‌ای از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM [۴۰].

لنزهایی که در SEM استفاده می‌شوند بر دو نوع متمرکز کننده و نهایی می‌باشند که هر یک با هدف خاصی در دستگاه تعبیه می‌شوند. برای کار با میکروسکوپ الکترونی به محیط خلا نیاز است. به همین دلیل پس از قرار دادن نمونه در محفظه، اتمسفر داخل ستون میکروسکوپ به کمک پمپ‌های موجود به خلا مناسب می‌رسد. وقتی که خلا مورد نیاز حاصل شد، پرتوی الکترونی تولید و توسط لنزهای الکترومغناطیسی باریک و روی نمونه متمرکز می‌شود. در حقیقت پرتوی الکترونی بر روی نمونه روبش می‌شود تا از نقاط مختلف آن اطلاعات به دست آید. در نتیجه‌ی برخورد پرتوی الکترونی با نمونه، سیگنال‌های مناسب تولید می‌شوند که توسط آشکارسازها دریافت و در نهایت به تصویر یا دیگر اطلاعات مورد نظر تبدیل می‌شوند [۴۲، ۴۱].

نمونه مورد مطالعه در SEM، باید ویژگی‌هایی داشته باشد که مهم‌ترین آنها ابعاد محدود و صلب بودن نمونه است. برای ثبت تصاویر SEM از نمونه‌ها باید آنها را آماده‌سازی کرد. رسانا بودن سطح نمونه شرط لازم است تا بتوان آن را مورد بررسی قرار داد. به همین جهت، برای نمونه‌های نارسانا، از یک پوشش نازک رسانا بر روی نمونه استفاده می‌شود. به دو علت نمونه یا حداقل سطح نمونه باید رسانای الکتریسیته باشد:

الف. عملیات روبش الکترونی انجام گیرد و امکان حرکت الکترون‌های پرتوی الکترونی روی

سطح فراهم شود.

ب. پرتوهای الکترونی بازگشتی از نمونه در یک ناحیه تجمع نکنند.

بدین ترتیب، باید سطح نمونه‌های SEM با نمونه گیر، یک مدار الکتریکی تشکیل دهند. پس اولاً سطح نمونه‌ها باید رسانا باشند و ثانیاً اتصال الکتریکی آن با نمونه گیر برقرار باشد. اگر رسانایی سطح نمونه به طور کامل برقرار نشود، الکترون‌ها تجمع نموده و این باعث شکسته شدن پرتوی الکترونی و تغییر مسیر الکترون‌ها می‌شود. پیامد نامطلوب این پدیده، سفید شدن قسمت‌هایی از تصویر است که در این صورت امکان تشخیص جزئیات تصویر در منطقه سفید شده وجود نخواهد داشت. این پدیده شارژ سطحی الکترون^۱ نام دارد. برای رسانا کردن سطح نمونه‌های نارسانا معمولاً از بخار فلزاتی چون طلا، نقره، پالادیم، پلاتین، اوسمیم، ایریدیم، تنگستن، کروم و یا پوشش‌های کربنی استفاده می‌شود که به روش رسوب فیزیکی بخار^۲ یا کندوپاش^۳ استفاده می‌شود. ضخامت پوشش ایجاد شده بسیار کم است و تاثیری بر موفولوژی سطحی نمونه ندارد. حداقل ضخامت پوشش به ناهمواری سطح بستگی داشته و از ۵ آنگستروم برای سطوح میکروسکوپی تا ۱۰۰ آنگستروم برای سطوح صاف و ۱۰۰۰ آنگستروم برای سطوح زبر و خشن متغیر است [۴۴،۴۳].

برای مشخصه‌یابی نمونه‌ها از میکروسکوب الکترونی روبشی تحت گسیل میدان (FESEM Hitachi S.4160) مستقر در دانشگاه تهران برای ثبت تصاویر FESEM از سطح و مقطع لایه‌ها به منظور بررسی ساختار سطح لایه‌ها استفاده شد (شکل ۲-۵).

1. Electron Surface Charging

2. Physical Vapor Deposition

3. Sputtering



شکل ۲-۵: تصویر دستگاه FESEM مستقر در دانشگاه تهران.

۲-۴- مشخصه یابی اپتیکی

۲-۴-۱- بیناب سنج ناحیه مرئی_فرابنفش (UV-Visible)

طیف سنجی مرئی_فرابنفش^۱ یکی از روش‌های مورد استفاده در علوم تجربی برای دریافت اطلاعات علمی با استفاده از برهمکنش نور و ماده می‌باشد. در طیف سنجی باریکه‌ای از نور به ماده مورد نظر تابانده می‌شود و با بررسی نور بازتابشی یا جذبی یا نشری به دریافت اطلاعات می‌پردازیم. با استفاده از طیف عبور اپتیکی لایه‌های نازک و روابط فیزیکی مربوطه می‌توان برخی از پارامترهای وابسته به خصوصیات اپتیکی ماده مانند ضریب جذب (α)، گاف نواری (E_g)، ضریب شکست (n)، ضریب خاموشی (k) و ثابت‌های دی‌الکتریک حقیقی (ϵ_v) و موهومی (ϵ_i) و ضخامت نمونه را محاسبه نمود. نمونه‌ای از دستگاه اندازه‌گیری طیف عبور نمونه‌ها که در این پایان نامه مورد استفاده قرار گرفت در شکل (۶-۲) نشان داده شده است. این دستگاه شامل یک مسیر برای قرار گیری نمونه لایه‌نشانی شده (مرجع) و مسیر دیگر برای نمونه شاهد (زیرلایه) است. پس از پردازش داده‌ها، دستگاه ضریب عبوری نمونه مورد آزمایش

^۱. UV-Visible

را نسبت به نمونه شاهد بدست می‌دهد.



شکل ۲-۶: (الف) دستگاه بیناب سنج (Shimadzu (UV-1800 مستقر در دانشگاه صنعتی شاهرود (ب) جایگاه‌های قرارگیری نمونه‌های مرجع و شاهد.

۲-۴-۲- پارامترهای اپتیکی

به کمک داده‌های طیف عبوری و با داشتن ضخامت نمونه‌ها که با استفاده از نرم‌افزار پوما^۱ که توسط چامبولیرون^۲ و همکارانش [۴۵] طراحی شده محاسبه می‌شود، می‌توان ضریب جذب (α) نمونه‌ها را با استفاده از رابطه (۲-۵) بدست آورد [۴۶]:

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1+R)^2}{2T} + \left| R^2 + \left[\frac{(1-R)^2}{2T} \right]^2 \right|^{\frac{1}{2}} \right\} \Rightarrow \alpha = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (۵-۲)$$

در این رابطه ν فرکانس نور فرودی، h ثابت پلانک، R میزان بازتاب، d و t ضخامت لایه و T میزان عبور اپتیکی است. ضریب شکست در محیط‌های رسانا که شامل دو بخش حقیقی و موهومی است با رابطه (۲-۶) داده می‌شود:

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (۲-۶)$$

بخش حقیقی ضریب شکست، $n(\omega)$ و قسمت موهومی آن ضریب خاموشی^۳، $k(\omega)$ نامیده می‌شود. این کمیت با رابطه (۲-۷) به ضریب جذب مرتبط است [۴۷]:

¹. PUMA
². Chambouleyron
³. Extinction coefficient

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (2-7)$$

در این رابطه λ طول موج نور فرودی است. با نزدیک شدن انرژی فوتون به گاف نواری ضریب جذب به بیشترین مقدار خود می‌رسد، در نتیجه در اثر افزایش تراکم الکترونی ماده خاصیت فلزگونه‌ای پیدا می‌کند. از آنجا که ضریب شکست با ثابت دی‌الکتریک نسبی (k_e) متناسب است، می‌توان گفت در نزدیکی گاف نواری ضریب شکست و ضریب خاموشی از بیشترین مقدار برخوردارند. این دو کمیت با افزایش طول موج کاهش و در طول موج‌های بلند به یک مقدار تقریباً ثابت میل می‌کنند. برای محاسبه ضریب شکست از روی طیف بازتاب و ضریب خاموشی نمونه‌ها روابط دیگری مانند رابطه (2-8) نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد [48].

$$n = \frac{1+R}{1-R} \pm \left[\left(\frac{R-1}{R+1} \right)^2 - (1+K^2) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2-8)$$

برای محاسبه ضریب شکست در این پایان نامه همچون دورانیان¹ و همکارانش [49] از رابطه (2-9) استفاده شد [49]:

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \left[\frac{4R}{(1-R)^2} - K^2 \right] \quad (2-9)$$

۲-۴-۳- گاف نواری اپتیکی

هر گاه انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) از انرژی گاف نواری بیشتر یا برابر باشد، الکترون‌ها از نوار ظرفیت به حالت‌های خالی در نوار رسانش برانگیخته شده و این انرژی جذب می‌شود، اما اگر کمتر باشد از ماده عبور می‌کند. فرآیند جذب در نیمه رسانا به نوع گاف نواری (مستقیم یا غیر مستقیم) ماده بستگی دارد. برای ساختار نواری سهمی، رابطه ضریب جذب با گاف نواری ماده طبق رابطه (2-10) بیان می‌شود که در آن A مقداری ثابت است. در صورتی که گاف نواری لایه مورد نظر مستقیم باشد، $m=1/2$ و در صورت غیر مستقیم بودن، $m=2$ خواهد بود.

¹. Dorrnanian

از این معادله می‌توان با رسم منحنی $(\alpha hv)^m$ بر حسب hv و محاسبه شیب نمودار با محور افقی $(hv=0)$ مقدار گاف نواری را برای هر نمونه به دست آورد [۵۱، ۵۰]:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^m \quad (2-10)$$

۲-۵- روش‌های لایه نشانی

هدف از عمل لایه نشانی، انتقال تحت کنترل اتم‌ها از چشمه به زیرلایه و تشکیل جوانه و در نتیجه پیشرفت فرآیند رشد است. فرآیند لایه نشانی را می‌توان به دو دسته فیزیکی و شیمیایی تقسیم کرد. لایه نشانی بخار فیزیکی (PVD) مثل تبخیر حرارتی^۱ و کندوپاش، برآرایی باریکه مولکولی^۲ (MBE) و لایه نشانی بخار شیمیایی^۳ (CVD) مانند سل-ژل^۴ و تجزیه حرارتی افشانه‌ای می‌باشند. در ادامه با توجه به رشد لایه‌های نازک به روش تجزیه حرارتی افشانه‌ای در این پایان نامه، به تشریح جزئی‌تر این روش پرداخته شده است.

۳-۵-۱- تجزیه حرارتی افشانه‌ای

تجزیه حرارتی افشانه‌ای یک روش آسان، کم هزینه و سریع برای لایه نشانی لایه‌های نازک در ابعاد بزرگتر است. چمبرلین^۵ و اسکارمن^۶ اولین پژوهشگرانی بودند که در سال ۱۹۶۶ از این روش برای رشد لایه‌های سولفید کادمیوم (CdS)^۷ [۵۲] به منظور کاربرد در سلول‌های خورشیدی استفاده کردند [۵۳]. در سال‌های بعد بررسی‌ها بر روی رساناهای شفاف به روش تجزیه حرارتی افشانه‌ای انجام گرفت [۵۴]. ویگی^۸ و اسپیتز^۹ فرآیند تجزیه حرارتی افشانه‌ای را با توجه به نوع واکنش طبقه بندی کردند [۵۵].

1. Thermal Evaporation

2. Molecular Beam Epitaxy

3. Chemical Vapor Deposition

4. Sol-Gel

5. Chamberlin

6. Skarman

7. Cadmium Sulphide

8. Viguie

9. Spitz

تجزیه حرارتی افشانه‌ای فرآیندی است که در آن محلول ساخته شده از مواد اولیه به صورت قطرات ریز با افشانه بر روی یک زیرلایه یا بستری که قبلاً گرم شده و به دمای مورد نظر رسیده است، پاشیده می‌شود. زیرلایه‌های استفاده شده در این روش باید پایداری خوبی داشته باشند و واکنش‌گرهای شیمیایی باید به گونه‌ای انتخاب شوند که هر محصولی به جز ترکیب مورد نظر در دمای لایه نشانی بخار شود [۵۶]. از این روش برای لایه نشانی اکسیدها و تولید رساناهای شفاف SnO_x بر روی شیشه تا مدت‌های زیادی به عنوان یک روش خوب استفاده می‌شد [۵۷].

مراحل انجام فرآیند تجزیه حرارتی افشانه‌ای عبارتند از:

الف. ساخت محلول مورد نظر برای لایه نشانی

ب. شستشو و تمیز کردن زیرلایه‌ها

ج. آماده سازی دستگاه اسپری پایرولیزیز

د. اسپری کردن محلول مورد نظر بر روی سطح داغ

در این روش متغیرهایی مانند دمای زیرلایه، سرعت جریان گاز حامل، فاصله افشانه تا زیرلایه، غلظت محلول و آهنگ شارش محلول به عنوان متغیرهای مهمی که می‌توانند روی خواص فیزیکی لایه‌های انباشت شده تاثیر داشته باشند، مطرح هستند.

۲-۶- مراحل آزمایشگاهی تهیه لایه‌های نازک CuInS_2

۲-۶-۱- آماده سازی زیرلایه‌ها

قبل از انجام اسپری لازم است که زیرلایه‌های شیشه را از هر نوع آلودگی پاکسازی کنیم. مراحل شستشو و تمیز کردن زیرلایه‌ها به شرح ذیل است.

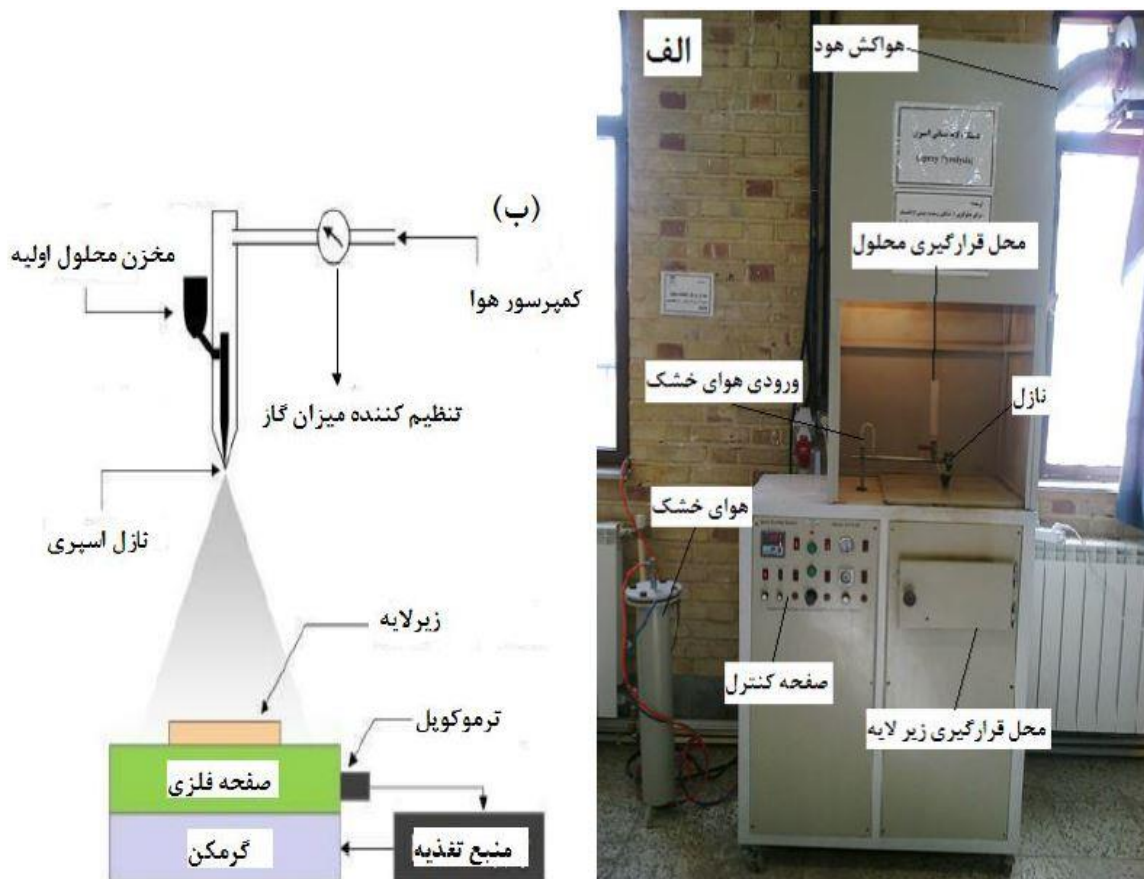
الف. شستشو زیرلایه‌ها با آب مقطر و مایع به مدت ۱۵ دقیقه

ب. شستشو زیرلایه‌ها با آب مقطر و اتانول و جوشاندن به مدت ۱۵ دقیقه

ج. قرار دادن در التراسونیک در محلول اتانول و آب مقطر به مدت ۱۵ دقیقه

د. خشک کردن زیرلایه‌ها

شکل (۷-۲) تصویر دستگاه اسپری موجود در آزمایشگاه نانو دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می‌دهد. در این دستگاه، محلول به وسیله کمپرسور هوای خشک با فشار تعیین شده از نازل خارج شده و بر روی سطح زیرلایه اسپری می‌شود. دمای سطح داغ متناسب با نوع واکنش تنظیم می‌شود. در این دستگاه متغیرهایی از قبیل میزان شارش محلول، دمای زیرلایه، فاصله افشانه تا زیرلایه، چرخش نازل، چرخش صفحه داغ و فشار گاز حامل، قابل تنظیم توسط کاربر هستند.



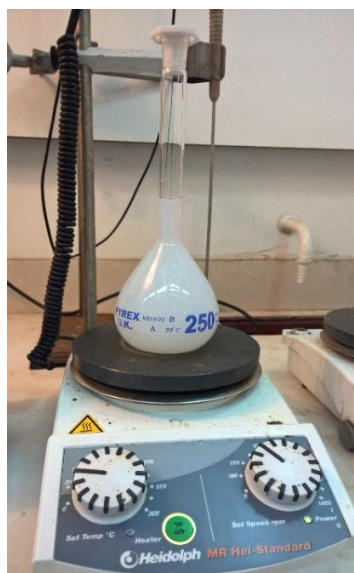
شکل ۷-۲: (الف): دستگاه اسپری (Spray Coating System.S.C.S.86) مستقر در دانشگاه صنعتی شاهرود، (ب): طرحواره‌ای از دستگاه تجزیه حرارتی افشانه‌ای

۲-۶-۲- تهیه محلول جهت ساخت لایه‌های نازک CuInS_2

در این کار برای تهیه لایه‌های نازک CuInS_2 از استات ایندیوم (InAc_3) ($M=291/96 \text{ g/mol}$)، استات مس تک آبه ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{H}_2\text{O}$) ($M=199/65 \text{ g/mol}$)، تیوره ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) ($M=76/12$) و آب مقطر سه بار تقطیر به عنوان حلال استفاده شد. نسبت های مولی انتخاب شده در فرآیند لایه نشانی برابر $4/8: 1$ Cu : In : S می باشد.

برای آماده سازی محلول اولیه ۸ مول استات ایندیوم در ۵۰ ml آب مقطر سه بار تقطیر در دمای بین 20°C - 30°C و ۴۰ مول تیوره در ۵۰ ml آب مقطر سه بار تقطیر در دمای بین 50°C - 60°C در مدت ۱۰ min حل شدند. پس از حل شدن کامل استات ایندیوم در آب مقطر سه بار تقطیر، ۱۰ مول استات مس به آرامی به آن اضافه شد.

سپس محلول تیوره به محلول فوق اضافه گردید و حجم محلول نهایی به ۲۵۰ مول رسانیده شد و به اندازه کافی هم خورد تا محلول یکنواختی برای عملیات لایه نشانی به دست آید (شکل ۲-۸).



شکل ۲-۸: محلول اولیه تهیه شده در این کار برای لایه نشانی لایه های نازک CuInS_2 به روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای.

۲-۶-۳- پارامترهای لایه نشانی

لایه نشانی به روش اسپری تحت تأثیر متغیرهای گوناگون انجام می‌شود. در این تحقیق برای انجام عملیات لایه نشانی پارامترهای مختلف زیر تغییر داده شدند:

الف. تغییر ارتفاع افشانه تا صفحه داغ: ۳۵ cm، ۴۰ و ۴۵

ب. تغییر دمای زیرلایه: ۳۵۰ °C، ۴۰۰، ۴۵۰ و ۵۰۰

ج. بازپخت در دماهای مختلف به مدت یک ساعت: ۲۵۰ °C، ۳۰۰ و ۴۰۰

د. تغییر آهنگ لایه نشانی: ۳ ml/min، ۵ و ۱۰

سایر متغیرهای موثر در لایه نشانی که در تمام مراحل ساخت، به صورت ثابت در نظر گرفته شدند

عبارتند از:

الف. فشار گاز حامل (هوا): ۲/۵ bar

ب. نوع زیرلایه: شیشه

ج. نسبت‌های مولی: ۴ / ۸ : ۱ : Cu : In : S = ۱

فصل ۳

مروری بر کارهای انجام شده روی لایه‌های نازک



۳-۱- مقدمه

همانگونه که قبلاً نیز اشاره شد لایه‌های نازک CIS به دلیل دارا بودن ضریب جذب بالا، هزینه کم تولید و بازدهی بالا به عنوان لایه جاذب در سیستم‌های فوتوولتائیک مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵۸]. CuInS_2 به دلیل داشتن گاف نواری مطلوب ($1/5 \text{ eV}$) و قابل کنترل بودن میزان گاف نواری، بازدهی در محدوده ۲۷-۳۲٪ برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی دارد [۵۹].

لایه‌های نازک CuInS_2 با استفاده از روش‌های مختلفی چون تبخیر حرارتی، کندوپاش، روآراستی مولکولی، سل ژل و تجزیه حرارتی افشانه‌ای تهیه می‌شوند که در ادامه به بررسی تهیه لایه‌های نازک CuInS_2 روش تجزیه حرارتی افشانه‌ای در شرایط مختلف پرداخته شده است.

۳-۲- بررسی اثر نسبت‌های مولی در محلول اولیه روی ساختار

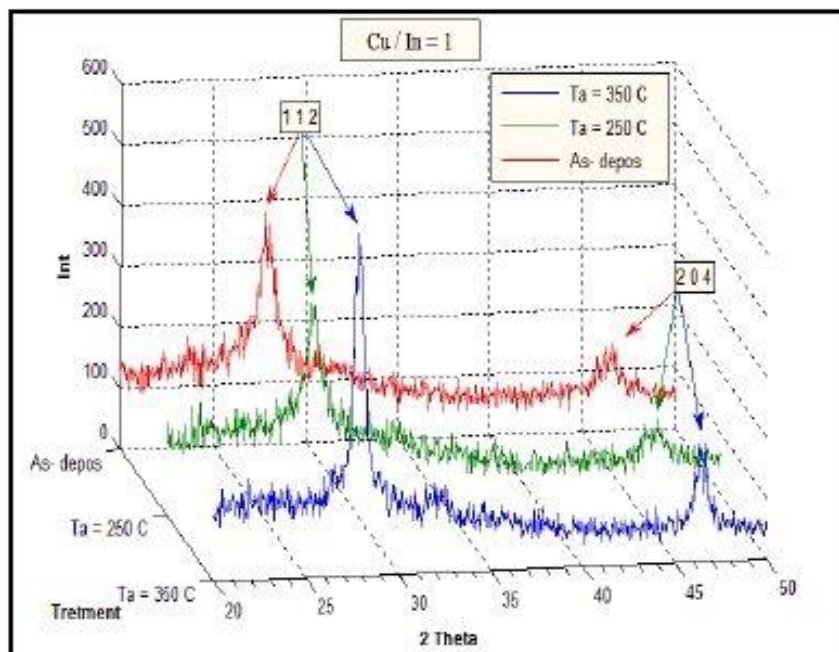
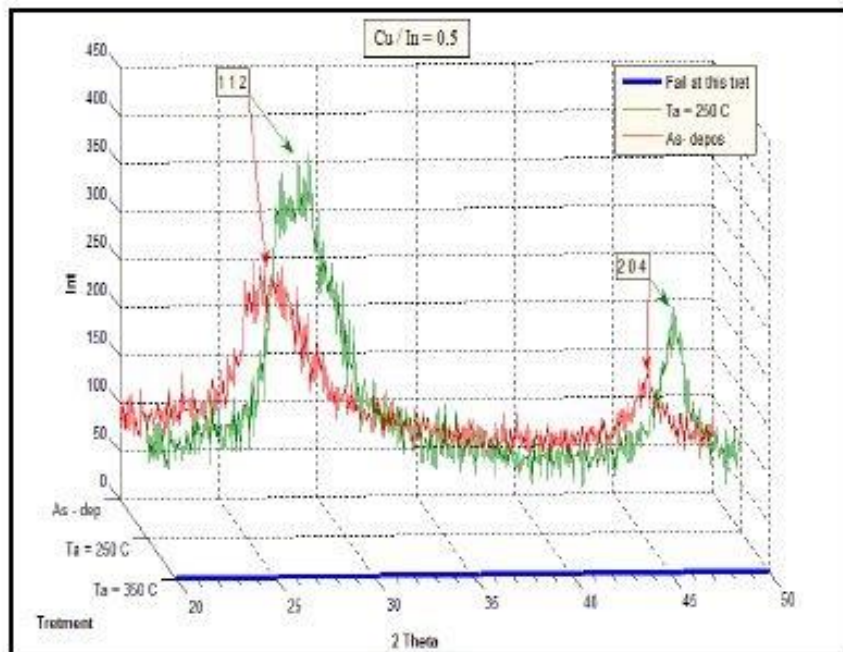
بلوری و خواص اپتیکی لایه‌های نازک CuInS_2

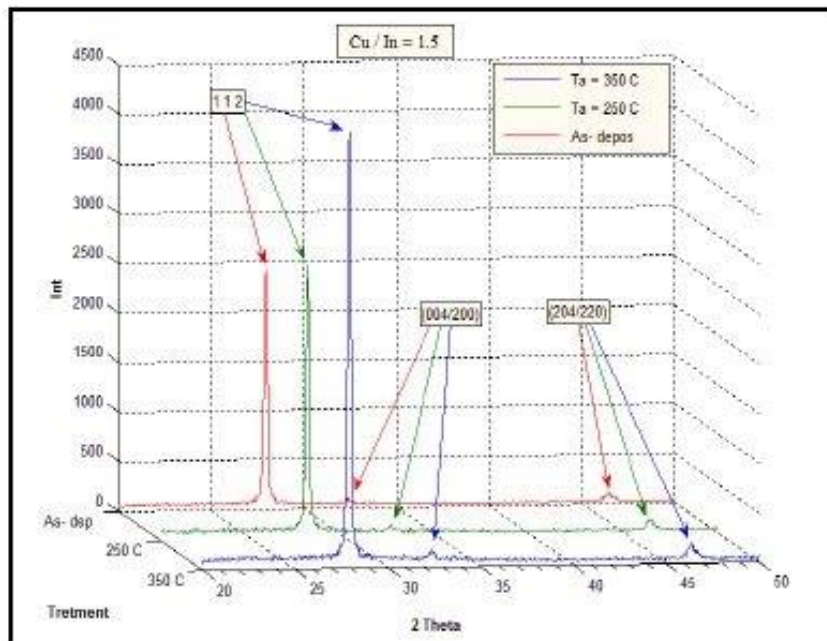
لایه‌های نازک CuInS_2 (CIS) تهیه شده به روش تجزیه حرارتی افشانه‌ای توسط بی.تی. چیا^۱ و همکارانش [۶۰] با ترکیبات اولیه کلرید مس، کلرید ایندیوم و تیوره و استفاده از گاز نیتروژن به عنوان گاز حامل در دمای زیرلایه 300°C بر روی زیرلایه‌های شیشه به ابعاد $1 \times 25 \times 25/2 \text{ mm}^3$ لایه نشانی شده‌اند. در طی فرآیند لایه نشانی نسبت Cu/In متغیر و بین $0/5$ تا $1/5$ و نسبت S/Cu در همه نمونه‌ها ثابت و برابر ۵ و حجم محلول اسپری شده برای تمام نسبت‌ها ۵۰ ml در نظر گرفته شد. ضخامت لایه‌های نازک به دست آمده در این فرآیند بین $800 - 1200 \text{ nm}$ بود.

خواص ساختاری نمونه‌ها که از طریق الگو پراش پرتو X (XRD) مورد بررسی قرار گرفتند (شکل ۳-۱)، نشان داد که در نسبت‌های مختلف Cu/In با بازیخت و بدون بازیخت، نمونه‌ها دارای ساختار چهارگوشی با راستای (۱۱۲) می‌باشند. اندازه بلورک نمونه‌های فوق با استفاده از فرمول شرر

¹. B. T. chiad

محاسبه شد. مقادیر اندازه بلورکها برای نسبت‌های مختلف Cu/In در دماهای بازپخت 250°C و 350°C در جدول (۳-۱) ارائه شده است.





(ج)

شکل ۳-۱: الگوهای پراش پرتو X لایه‌های نازک CuInS_2 برای نسبت‌های مختلف Cu/In [۶۰].

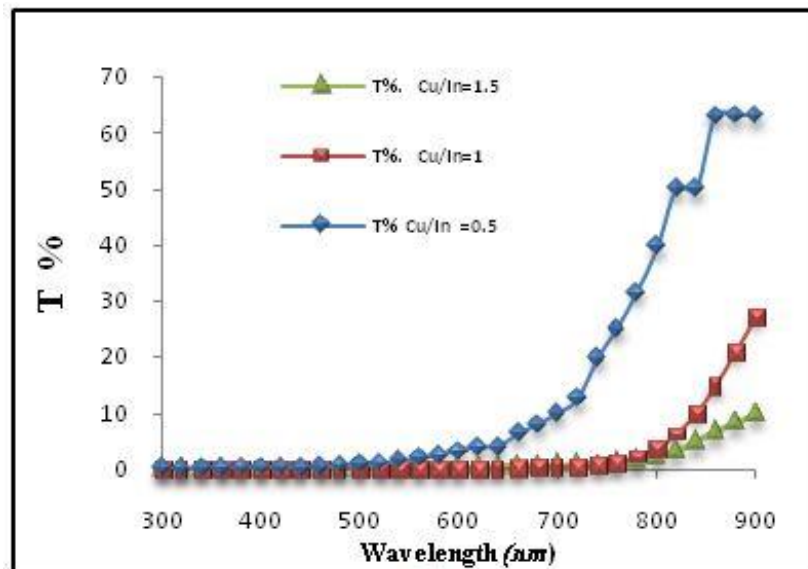
جدول ۳-۱: اندازه دانه نمونه‌ها در نسبت‌های مختلف Cu/In .

نام نمونه	Cu/In	اندازه بلورک نمونه بدون بازپخت (nm)	اندازه بلورک نمونه با بازپخت 250°C (nm)	اندازه بلورک نمونه با بازپخت 350°C (nm)
الف	۰/۵	۲/۷۵	۴/۴۹	۰
ب	۱	۸/۷۴	۶/۸۳	۱۱/۵۵
ج	۱/۵	۴۵/۱۱	۴۵/۰۸	۴۷/۱۳

الگو پراش پرتو X نمونه الف در دماهای مختلف بازپخت (250°C و 350°C) و نمونه بدون بازپخت در شکل (۳-۱-الف) نشان داده شده است. با توجه به طیف‌های XRD ثبت شده این نمونه‌ها کیفیت ساختاری ضعیفی دارند. برای نمونه (ب) که نسبت Cu/In برابر یک می‌باشد (شکل ۳-۱-ب) کیفیت بلورینگی نمونه‌ها بهبود یافته است. با بهبود کیفیت بلورینگی شدت قله در راستای (۱۱۲) در موقعیت زاویه‌ای $27/95^\circ$ نیز افزایش یافته است. همانگونه که در شکل (۳-۱-ج) برای نمونه با نسبت Cu/In برابر ۱/۵ دیده می‌شود بلورینگی نمونه‌ها و شدت قله در راستای (۱۱۲) نسبت به نمونه‌های قبل بهبود

یافته است. در طیف XRD این نمونه چند قله پراش ضعیف در راستاهای (۲۰۰/۰۰۴) و (۲۲۰/۲۰۴) نیز مشاهده شده است.

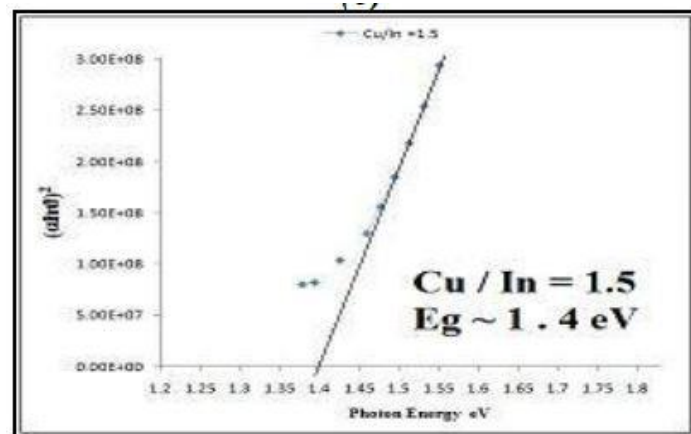
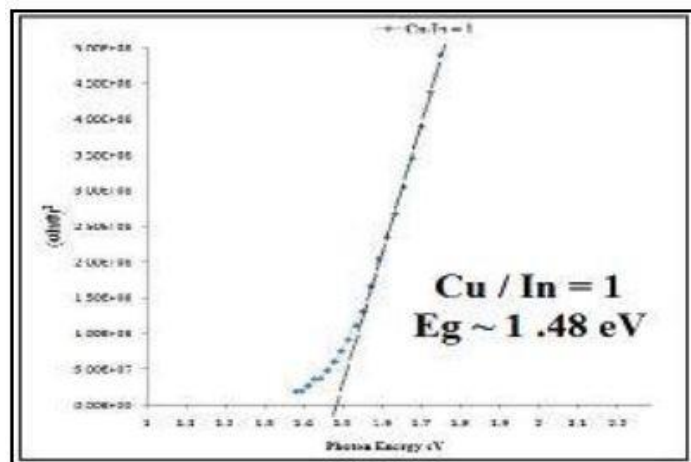
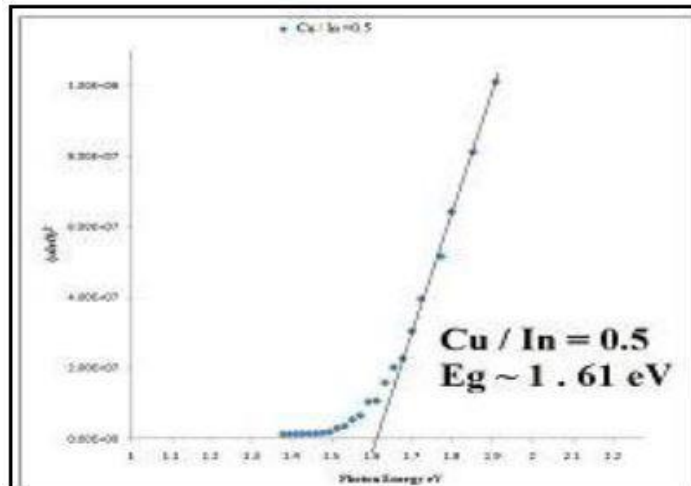
طیف عبوری نمونه‌ها بر حسب طول موج فوتون فرودی در بازه طول موج ۳۰۰-۹۰۰ nm برای لایه‌های CuInS_2 با نسبت های Cu/In برابر ۰/۵، ۱ و ۱/۵ در شکل (۲-۳) نشان داده شده است.



شکل ۲-۳: طیف‌های عبوری نمونه‌ها برای لایه‌های CuInS_2 با نسبت‌های مختلف Cu/In [۶۰].

گاف نواری مستقیم نمونه‌ها نیز با استفاده از طیف عبوری نمونه‌ها و ضریب جذب آنها در بازه طول موجی ۳۰۰-۹۰۰ nm با استفاده از رابطه (۱۰-۲) محاسبه شدند (شکل ۳-۳). مقادیر ضریب جذب محاسبه شده برای این نمونه‌ها از مرتبه 10^4 cm^{-1} می‌باشد. داشتن ضریب جذب بالا نشان دهنده این امر است که لایه‌های نازک CuInS_2 تهیه شده می‌تواند به خوبی به عنوان لایه جاذب در سلول‌های خورشیدی استفاده شوند.

نمونه‌های CuInS_2 تهیه شده دارای گاف نواری مستقیم بوده و مقادیر گاف نواری آنها بین ۱-۴ eV می‌باشند. در این کار بهترین نتایج مربوط به نمونه دارای نسبت Cu/In برابر ۱/۵ که در دمای 300°C بازپخت شده است. در این کار مشخص گردید که یکنواختی لایه‌ها و کیفیت بلورینگی به شدت وابسته به دمای زیرلایه، آهنگ لایه نشانی و غلظت محلول اولیه می‌باشد.



شکل ۳-۳: گراف نواری نمونه‌ها برای لایه‌های CuInS_2 با نسبت‌های مختلف Cu/In [۶۰].

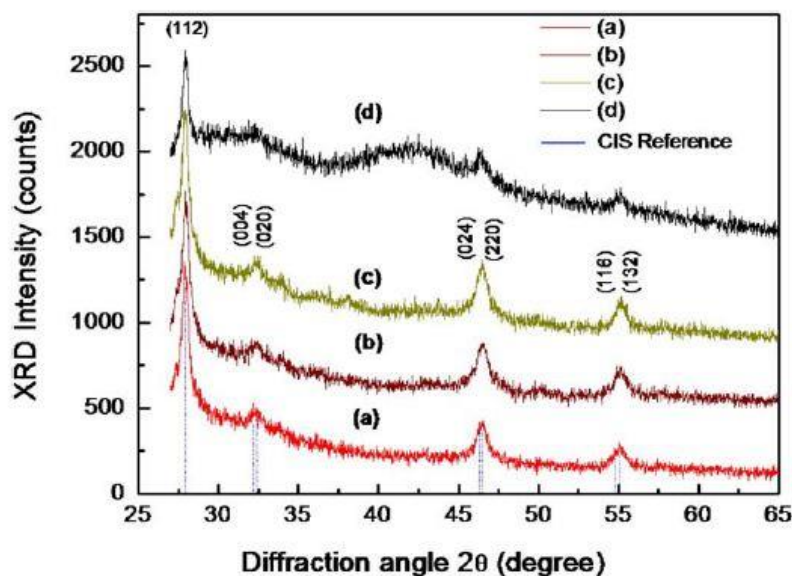
در کار دیگر خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های CIS تهیه شده به روش تجزیه حرارتی افشانه‌ای توسط گروه ام.سahal^۱ و همکارانش بررسی شد [۶۱]. محلول اولیه شامل مس دی سولفات، ایندیوم

^۱. M. Sahal

کلرید و تیوره بود و از کمپرسور هوا به عنوان گاز حامل استفاده شد. از لایه‌های شیشه به ابعاد mm^3 $1 \times 25 \times 25/2$ به عنوان زیرلایه استفاده شد. در طی فرآیند لایه نشانی نسبت Cu/In برابر $0/9$ و $1/1$ ، نسبت S/Cu در همه نمونه‌ها ثابت و برابر 3 و غلظت Cu^{2+} برابر 10^{-3} mol/l و دمای زیرلایه 375°C و 400°C و آهنگ لایه نشانی 2 ml/min انتخاب شدند (جدول ۳-۲). ضخامت لایه‌های نازک در این فرآیند در محدوده $550 - 800 \text{ nm}$ بود که توسط یک میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) اندازه گیری شدند. شکل (۳-۴) طیف‌های پراش پرتو X تهیه شده را نشان می‌دهد.

جدول ۳-۲: نام گذاری نمونه‌های CuInS_2 با نسبت‌های مختلف Cu/In و دمای زیرلایه 375°C و 400°C .

نام نمونه	نسبت Cu/In	دمای زیرلایه ($^\circ\text{C}$)
a	0/9	375
b	0/9	400
c	1/1	375
d	1/1	400



شکل ۳-۴: طیف‌های پراش پرتو X نمونه‌های a, b, c و d [۶۱].

بررسی طیف‌های XRD نشان داد که در دمای زیرلایه کمتر از 375°C ساختار بلوری CuInS_2 تشکیل نمی‌شود. نمونه‌های تهیه شده در دماهای زیرلایه 375°C و 400°C دارای ساختار بس بلوری کالکپیریت با راستای ترجیحی (۱۱۲) که منطبق بر کارت استاندارد (JCPDS) شماره (۰۴۷-۱۳۷۲) است.

است، بودند. ساختار بلوری لایه‌های CuInS_2 تهیه شده با نسبت‌های مولی ۱، ۳ و $(\text{Cu:In:S})=0/9$ تقریباً یکسان بود. اما ساختار بلوری لایه‌های CuInS_2 تهیه شده با نسبت‌های مولی ۱، ۳ و $(\text{Cu:In:S})=1/1$ با یکدیگر متفاوت بود. پارامترهای بلوری نمونه در جدول (۳-۳) گزارش شده است. این نتایج نشان داد که با افزایش اندازه بلورک کیفیت بلورینگی در نمونه‌های a، b و c نسبت به نمونه d بهبود یافته است.

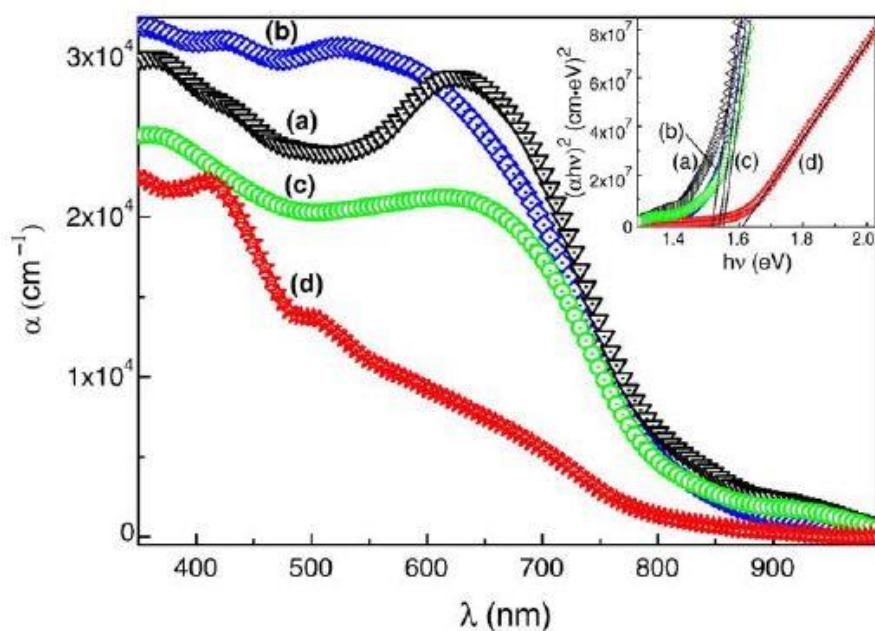
جدول ۳-۳: مقادیر اندازه بلورک و FWHM برای نمونه‌های a، b، c و d

نام نمونه	نسبت Cu:In:S	دمای زیرلایه ($^{\circ}\text{C}$)	FWHM($^{\circ}$)	اندازه بلورک (nm)
a	۰/۳-۱-۹	۳۷۵	۰/۸۲	۱۷
b	۰/۳-۱-۹	۴۰۰	۰/۶۴	۲۱
c	۱/۳-۱-۱	۳۷۵	۰/۸۷	۱۶
d	۱/۳-۱-۱	۴۰۰	۰/۴۲	۳۴

نمودار ضریب جذب α نمونه‌های تهیه شده بر حسب طول موج فوتون فرودی و گاف نواری نمونه‌ها در شکل (۲-۵) نشان داده شده است. برای محاسبه ضریب جذب و گاف نواری نمونه‌ها از روابط (۲-۵) و (۲-۱۰) استفاده شد که در آن d ضخامت نمونه‌ها و T مقادیر عبور و R مقادیر بازتاب در محدوده طول موج اندازه گیری شده می‌باشد.

در شکل (۳-۵) نمودارهای ضریب جذب α و $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ برای نمونه‌ها با نسبت‌های Cu/In برابر $0/9$ و $1/1$ نشان داده شده است. مقادیر α برای نمونه‌ها از مرتبه 10^4 cm^{-1} می‌باشد که این ضریب جذب بالا به طور قابل توجهی در بازده سلول‌های خورشیدی موثر است. بررسی نتایج نشان می‌دهد که برای نمونه با نسبت ۱: ۳ $(\text{Cu:In:S})=0/9$ با افزایش دمای زیرلایه مقدار ضریب جذب و گاف نواری افزایش یافته است. لبه جذب در نمونه‌ها در طول 820 nm منطبق بر گاف نواری $1/53 \text{ eV}$ است. برای نمونه با نسبت ۱: ۳ $(\text{Cu:In:S})=1/1$ نمودار ضریب جذب یک شیب در ناحیه طول موج $750 - 850 \text{ nm}$ که معادل با گاف نواری $1/55 \text{ eV}$ است نشان می‌دهد. برای نمودار ضریب جذب لایه‌های نازک CIS تهیه شده در دمای 400°C شیبی در ناحیه طول موج $850 - 500 \text{ nm}$ که معادل گاف نواری در

محدوده $2/16 - 1/61$ eV است نشان می‌دهد. داشتن دو لبه جذب و دو مقدار برای گاف نواری نشان دهنده آن است که نمونه احتمالاً تک فاز نبوده و این مطلب با نتایج طیف XRD مطابقت دارد. در لایه‌های تهیه شده با نسبت مولی Cu/In برابر $0/9$ تغییر قابل توجهی در خواص ساختاری و خواص نوری لایه‌ها مشاهده نشد. برای لایه‌های تهیه شده با نسبت Cu/In برابر $1/1$ خواص نوری و کیفیت بلورینگی تضعیف شده است.



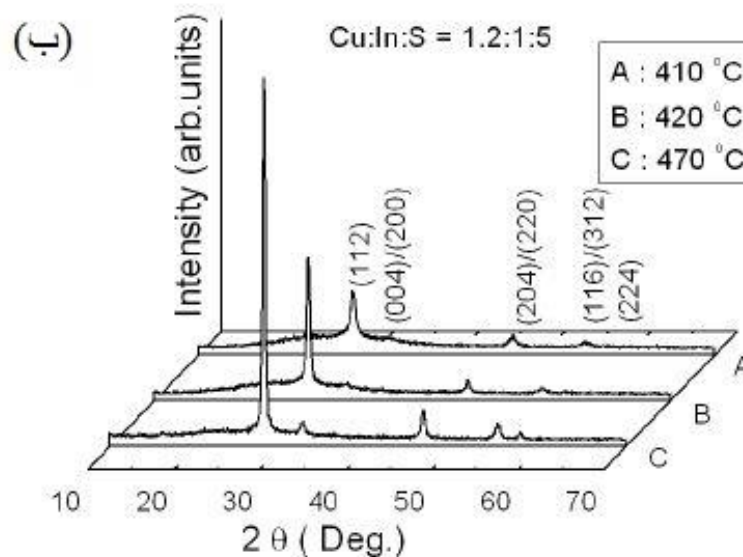
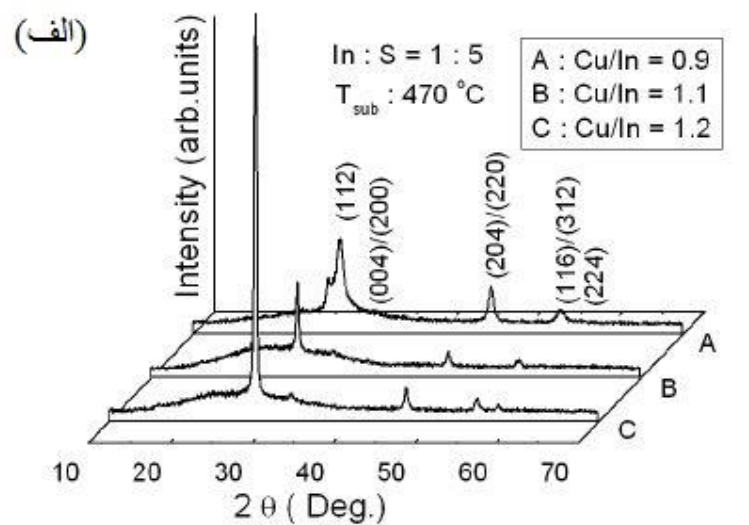
شکل ۳-۵: ضریب جذب α و گاف نواری نمونه‌های a, b, c و d [۶۱].

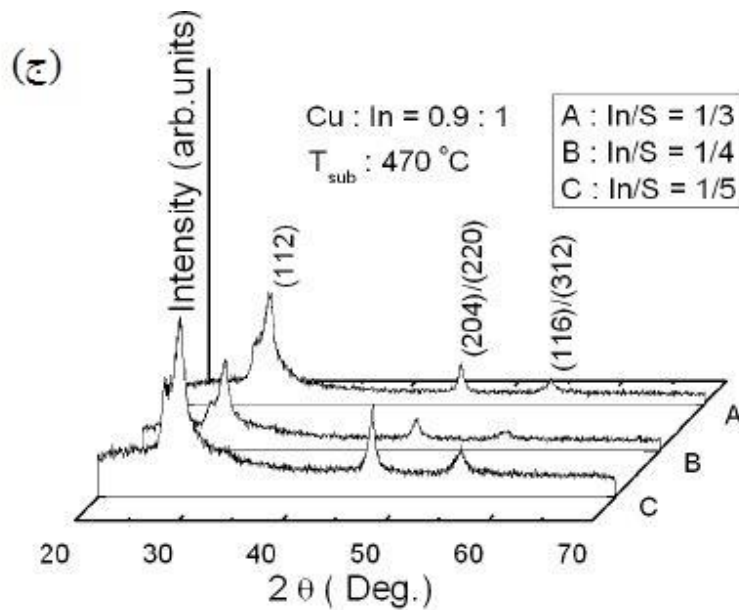
در کار دیگر خواص ساختاری و نوری لایه‌های CIS تهیه شده به روش تجزیه حرارتی افشانه‌ای بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای توسط گروه ج. کیم^۱ و همکارانش بررسی شد [۶۲]. محلول اولیه در این کار شامل کلرید مس، ایندیوم کلرید و تیوره به ترتیب با نسبت‌های مولی $(2/9-1/10):1:(5-1)$ بود و از گاز نیتروژن به عنوان گاز حامل استفاده شد. آهنگ لایه نشانی در محدوده $40-50$ ml/h و دمای زیرلایه نیز در محدوده $380-470$ °C انتخاب شدند. ضخامت لایه‌های نازک تهیه شده حدود 300 nm بود.

شکل (۳-۶) طیف‌های پراش پرتو X لایه‌های CIS با نسبت‌های مولی و دماهای زیرلایه مختلف را نشان می‌دهد. لایه‌های CIS تهیه شده دارای قله‌های پراش از صفحات بلوری (۱۱۲)، (۲۰۴) و (۳۱۲)

¹. J.Kim

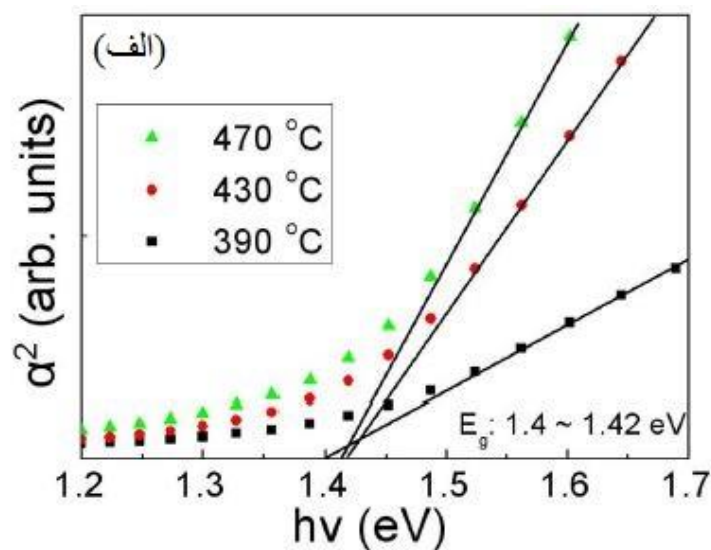
بودند. با افزایش نسبت Cu به In بلورینگی لایه‌ها افزایش یافت. شدت قله در راستای (۱۱۲) بیشتر از سایر راستاها بود. نتایج این بررسی نشان داد که با افزایش دمای زیرلایه بلورینگی لایه‌ها افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش نسبت S به In بلورینگی نمونه‌ها به دلیل کاهش نسبت Cu/In کاهش می‌یابد. پراش ضعیف موجود در طیف XRD این نمونه‌ها در موقعیت زاویه‌ای $2\theta = 26^\circ$ مربوط به تشکیل فاز ثانویه In_2S_3 می‌باشد. نمونه CuInS_2 تهیه شده در دمای زیرلایه 470°C و با نسبت $\text{Cu:In:S} = 1/2: 1: 5$ ساختار بلوری بهتری از سایر نمونه‌ها داشت.

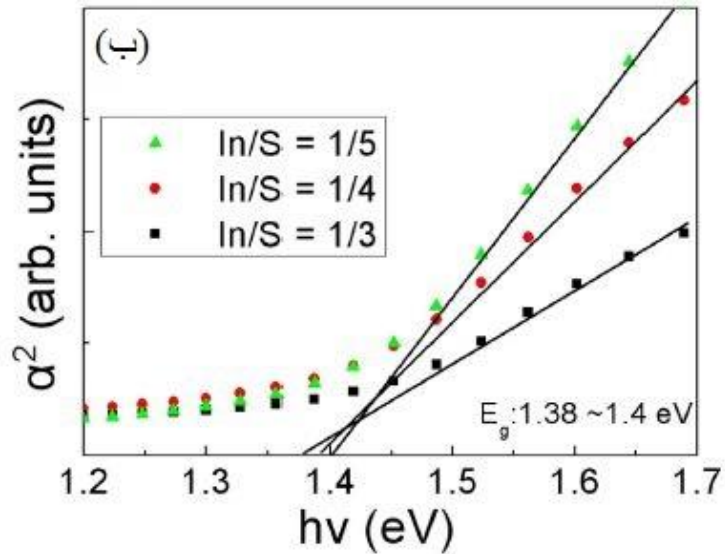




شکل ۳-۶: الگوهای پراش پرتو X نمونه‌های با نسبت‌های مولی مختلف و دمای زیرلایه متغیر [۶۲].

در شکل (۳-۷) نمودارهای مربوط برای محاسبه گاف نواری نمونه‌ها نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود با افزایش دمای زیرلایه از $390\text{ }^\circ\text{C}$ - $470\text{ }^\circ\text{C}$ مقادیر گاف نواری بین 1 eV و $4/42$ - $1/1$ و با کاهش نسبت In/S مقادیر گاف نواری بین $38/4$ - $1/1$ تغییر می‌کند. نتایج این کار نشان داد که با افزایش نسبت Cu به In از $0/9$ به $1/2$ و افزایش دمای زیرلایه از $390\text{ }^\circ\text{C}$ به $470\text{ }^\circ\text{C}$ کیفیت بلورینگی نمونه‌ها افزایش می‌یابد و تغییر نسبت Cu/In تاثیر به سزایی در مقادیر گاف نواری نمونه‌ها دارد.





شکل ۳-۷: نمودار $(\alpha hv)^2$ گاف نواری لایه‌های CuInS_2 تهیه شده با افزایش دمای زیرلایه و کاهش نسبت In/S [۶۲].

۳-۳- بررسی اثر بازپخت روی خواص ساختاری و اپتیکی

لایه‌های نازک CuInS_2

کی.ام.ای حساین^۱ و همکارانش [۶۳] لایه‌های نازک CuInS_2 را به روش تجزیه حرارتی افشانه‌ای بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای انباشت کردند. محلول اولیه شامل کلرید مس دو آبه، ایندیوم کلرید چهار آبه و تیوره بود و از کمپرسور هوا آبه عنوان گاز حامل استفاده شد. دمای زیرلایه 225°C ، آهنگ لایه نشانی 1 ml/min و مقدار محلول اسپری شده 60 ml انتخاب شد. نام نمونه‌های تهیه شده در این کار در جدول (۳-۴) ذکر شده است. همه نمونه‌ها با نسبت‌های مختلف در دمای 450°C در هوا به مدت یک ساعت بازپخت داده شدند.

جدول ۳-۴: جزئیات نامگذاری لایه‌های نازک CuInS_2 تهیه شده با نسبت‌های مختلف.

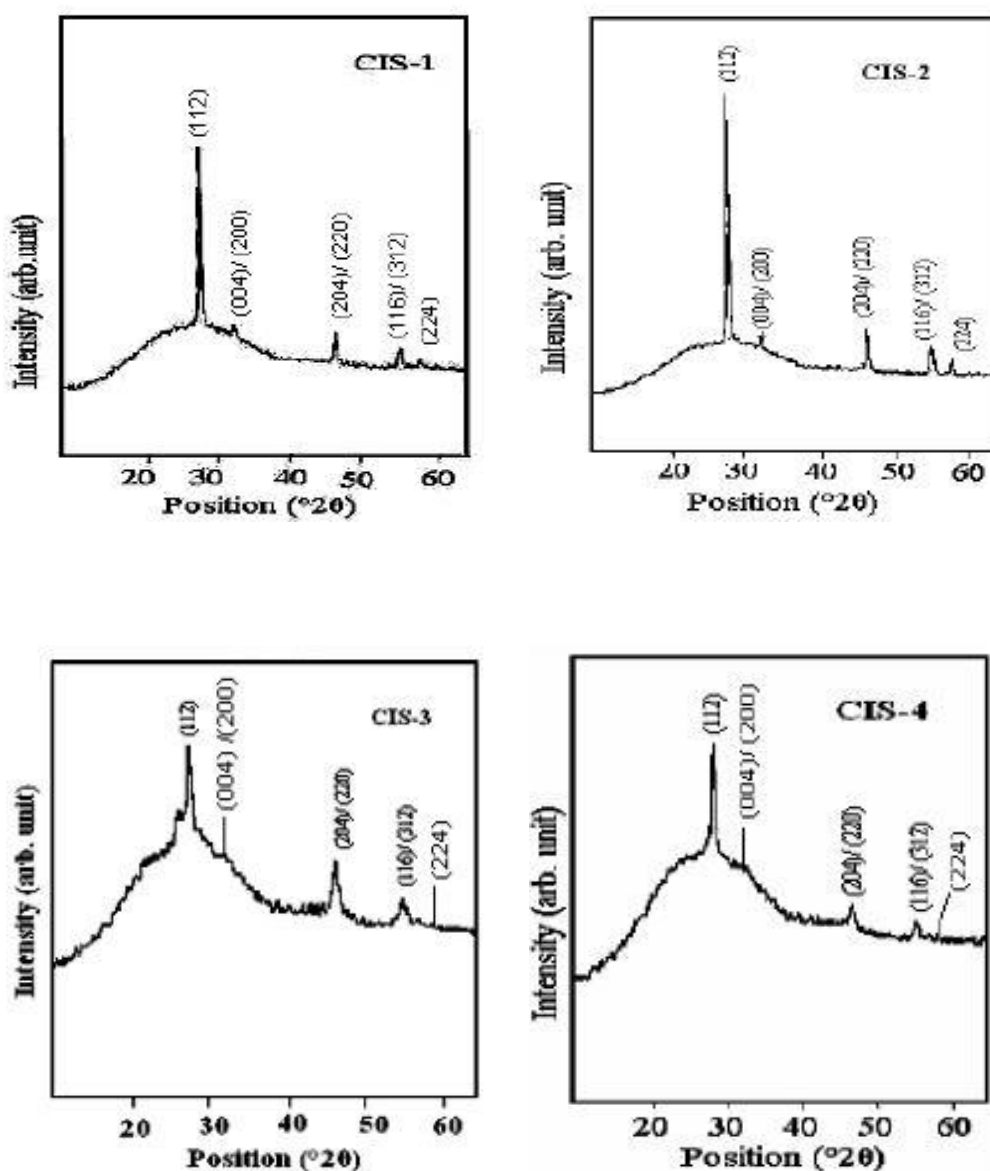
نام نمونه	CIS-1	CIS-2	CIS-3	CIS-4
نسبت Cu:In:S	$1/4-1-4/2$	$1/2-1-4/8$	$1/2-1-3/6$	$1/2-1-1/2$

¹. K.M.A.Hussain

در شکل (۳-۸) طیف‌های پراش پرتو X نمونه‌های CIS-1، CIS-2، CIS-3 و CIS-4 نشان داده شده است. الگو XRD نمونه‌ها نشان داد که همه آنها دارای راستای ترجیحی (۱۱۲) در موقعیت زاویه‌ای $2\theta = 5^\circ$ می‌باشند. شدت قله در راستای (۱۱۲) برای نمونه‌های CIS-1 و CIS-2 نسبت به دو نمونه دیگر با افزایش بلورینگی در این نمونه‌ها، افزایش یافته است. با استفاده از داده‌های الگوهای XRD پارامترهای ساختاری نمونه‌ها محاسبه شدند که نتایج آن در جدول (۳-۵) گزارش شده است. متوسط اندازه بلورک محاسبه شده با روش شرر برای نمونه‌های فوق حدوداً ۳۶ nm می‌باشد.

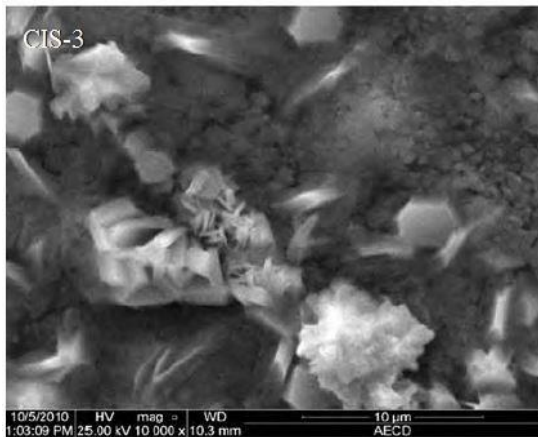
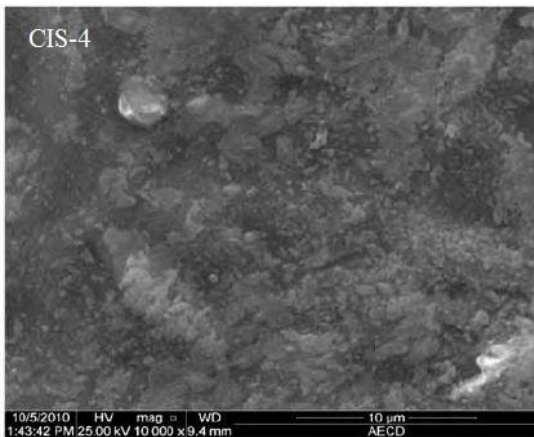
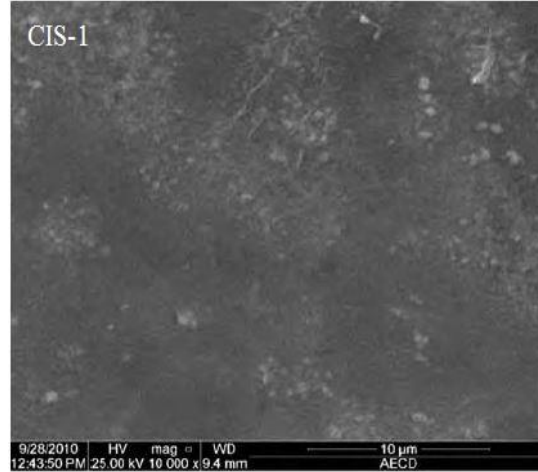
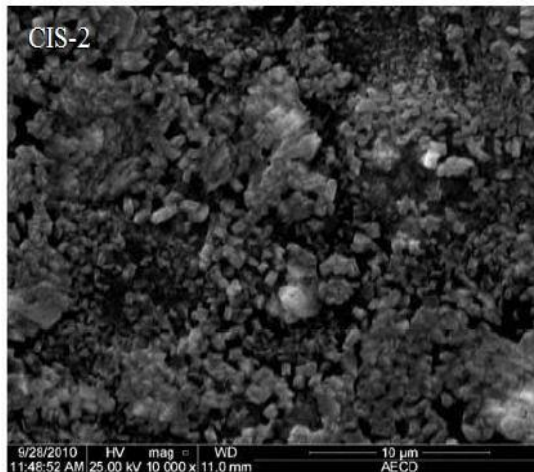
جدول ۳-۵: پارامترهای ساختاری نمونه‌های CIS-1، CIS-2، CIS-3 و CIS-4 [۶۳].

Sample No.	d_{112} (\AA)	FWHM ₁₁₂	Lattice parameter (\AA)	
			a=b	C
CIS-1	3.181	0.2755	5.505	11.038
CIS-2	3.182	0.2789	5.516	11.000
CIS-3	3.183	0.2952	5.496	11.092
CIS-4	3.185	0.2835	5.509	11.060



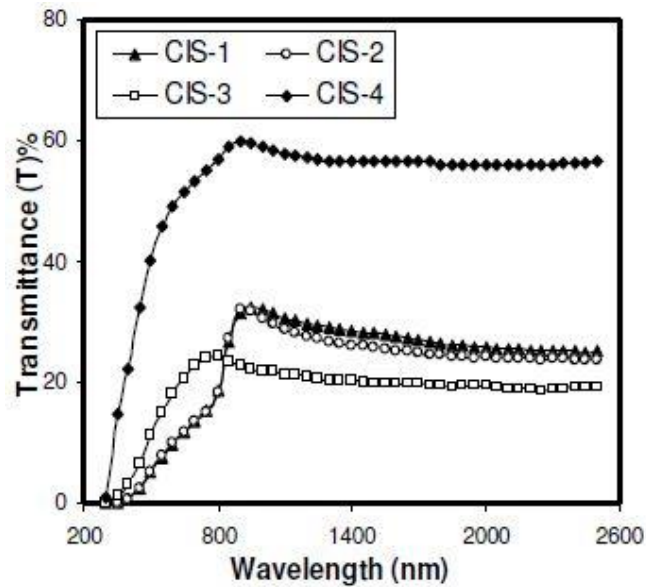
شکل ۳-۸: الگو پراش پرتو X نمونه‌های CIS-1، CIS-2، CIS-3 و CIS-4 [۶۳].

شکل (۳-۹) تصاویر SEM از سطح نمونه‌های CIS-1، CIS-2، CIS-3 و CIS-4 را نشان می‌دهد. این تصاویر نشان می‌دهد که نمونه CIS-1 دارای سطحی یکنواخت و متراکم است. در نمونه CIS-2 دانه‌های متراکم و تجمع دانه‌ها نسبت به سایر نمونه‌ها دیده می‌شود که تجمع دانه‌ها وابستگی مستقیم به نسبت S:Cu و Cu:In دارد. در تصویر SEM نمونه CIS-3 اندازه دانه‌ها بزرگتر شده است و تصویر SEM نمونه CIS-4 ترکیبی از ساختار آمورف و کالکپیریت می‌باشد.

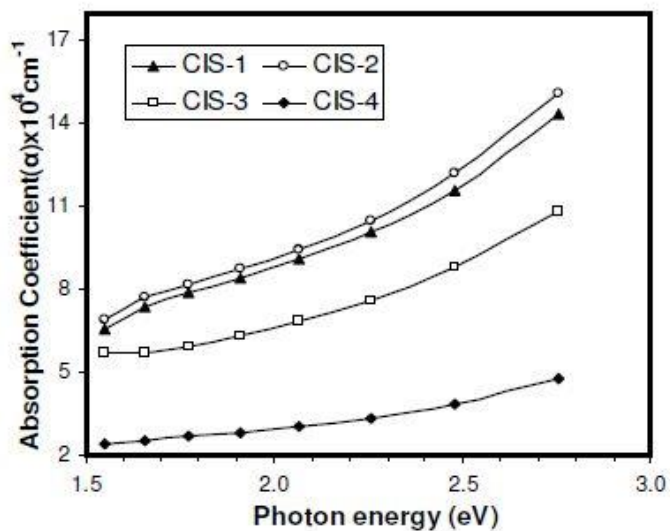


شکل ۳-۹: تصاویر SEM نمونه‌های CIS-1، CIS-2، CIS-3 و CIS-4 [۶۳]

شکل (۱۰-۳) طیف‌های عبوری نمونه‌های CIS-1، CIS-2، CIS-3 و CIS-4 را نشان می‌دهد. میزان عبور نمونه‌های CIS-1 و CIS-2 حدود ۳۵٪ و برای نمونه CIS-4 حدود ۶۰٪ می‌باشد. میزان ضریب جذب نمونه‌ها با استفاده از فرمول (۵-۲) که در آن T میزان عبور، t ضخامت نمونه‌ها می‌باشد، محاسبه شد. ضریب جذب در این نمونه‌ها از مرتبه $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ بدست آمد. شکل (۱۱-۳) نمودار ضریب جذب برای نمونه‌های CIS-1، CIS-2، CIS-3 و CIS-4 را نشان می‌دهد. نمونه‌های CIS-1 و CIS-2 در ناحیه نور مرئی و مادون قرمز ضریب جذب مناسبی دارند اما این میزان برای نمونه‌های CIS-3 و CIS-4 با کاهش کیفیت بلورینگی کاهش یافته است.

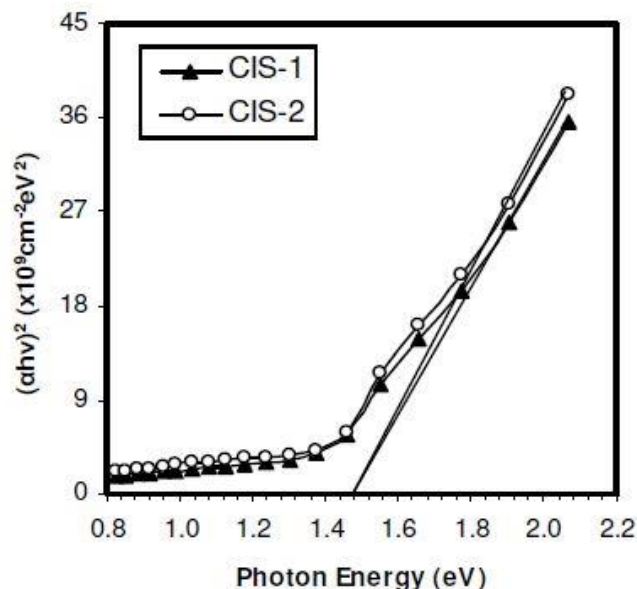


شکل ۳-۱۰: طیف عبوری نمونه‌های CIS-1, CIS-2, CIS-3, CIS-4 و CIS-4 [۶۳].



شکل ۳-۱۱: نمودار ضریب جذب برای نمونه‌های CIS-1, CIS-2, CIS-3, CIS-4 و CIS-4 [۶۳].

گاف نواری بدست آمده برای نمونه‌های CIS-1 و CIS-2 برابر $1/48 \text{ eV}$ بوده (شکل ۳-۱۲) که اندکی کمتر از مقادیر گزارش شده برای این ترکیب می‌باشد که این کاهش ممکن است به دلیل نقص در بلورینگی این نمونه باشد.



شکل ۳-۱۲: نمودار $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ برای محاسبه گاف نواری نمونه‌های CIS-1 و CIS-2 [۶۳].

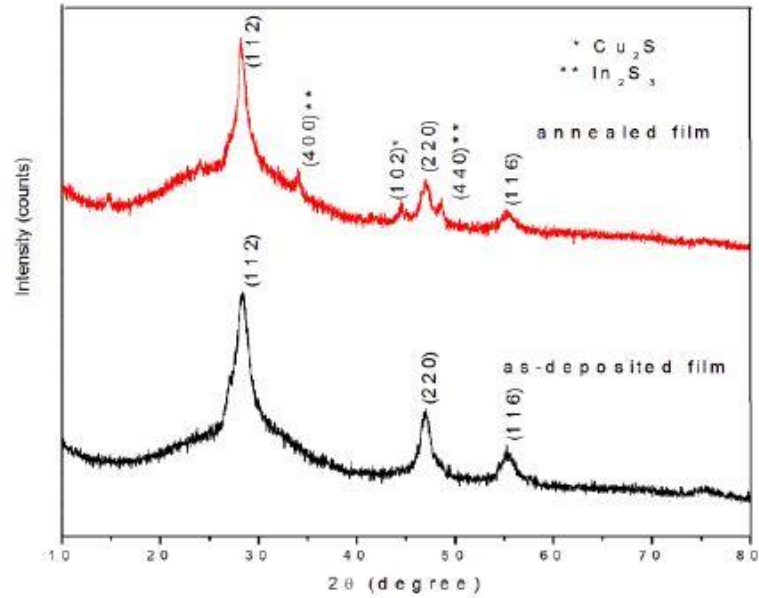
نتایج این مطالعه نشان داد که خواص ساختاری در اثر عملیات بازپخت برای نمونه CIS-2 (با نسبت Cu:In:S برابر ۱/۴-۱-۲/۸) انباشت شده در دمای زیرلایه 225°C و با گاف نواری $1/48 \text{ eV}$ بهبود یافته است.

در کار دیگری برای تهیه لایه‌های نازک CuInS_2 بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای به روش تجزیه حرارتی افشانه‌ای، جی.تی.ایلاکیا^۱ و همکارانش [۶۴] از محلول اولیه شامل کلرید مس، ایندیوم کلرید و تیوره با نسبت‌های مولی Cu/In برابر ۰/۵۶ و S/Cu برابر ۷ استفاده کردند. در این کار دمای زیرلایه 350°C ، فشار هوا ۱ bar، آهنگ لایه نشانی 7 ml/min ، فاصله افشانه تا زیرلایه ۵ cm و مقدار محلول اسپری شده ۵۶ ml انتخاب شد. نمونه‌ها تحت خلا در دمای 200°C به مدت یک ساعت بازپخت شدند. ضخامت نمونه‌ها $1/36 - 1/3 \mu\text{m}$ تخمین زده شد.

شکل (۱۳-۳) طیف‌های پراش پرتو X برای نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده را نشان می‌دهد. لایه‌های CuInS_2 انباشت شده دارای ساختار کالکپیریت، ثابت‌های شبکه $a=b=5/52 \text{ \AA}$ و $c=11 \text{ \AA}$ بودند. در لایه‌های بازپخت شده فازهای ثانویه In_2S_3 و Cu_2S نیز مشاهده گردید. بررسی طیف‌های

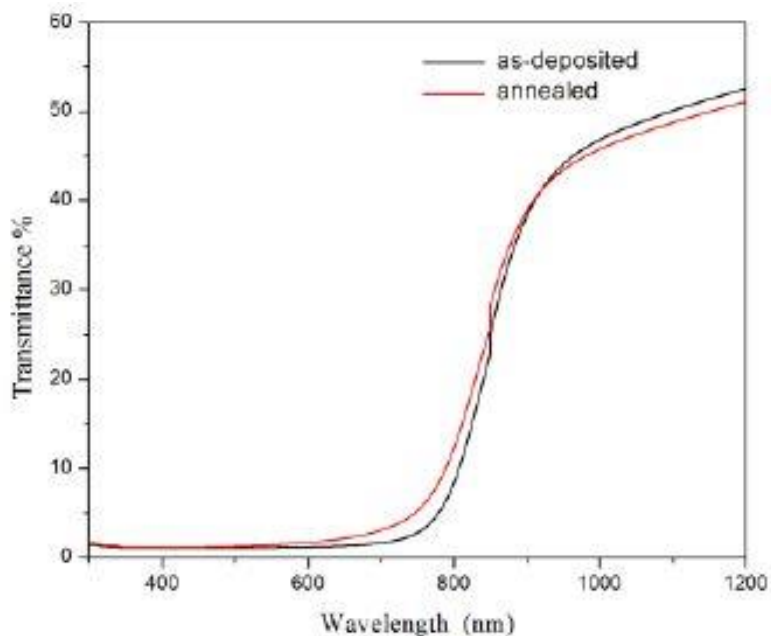
^۱. J.T.Illakkiya

XRD نشان داد در نمونه‌های بازپخت شده بلورینگی افزایش یافته است. اندازه بلورک در نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده به ترتیب برابر ۱۲nm و ۴۰nm بدست آمد.

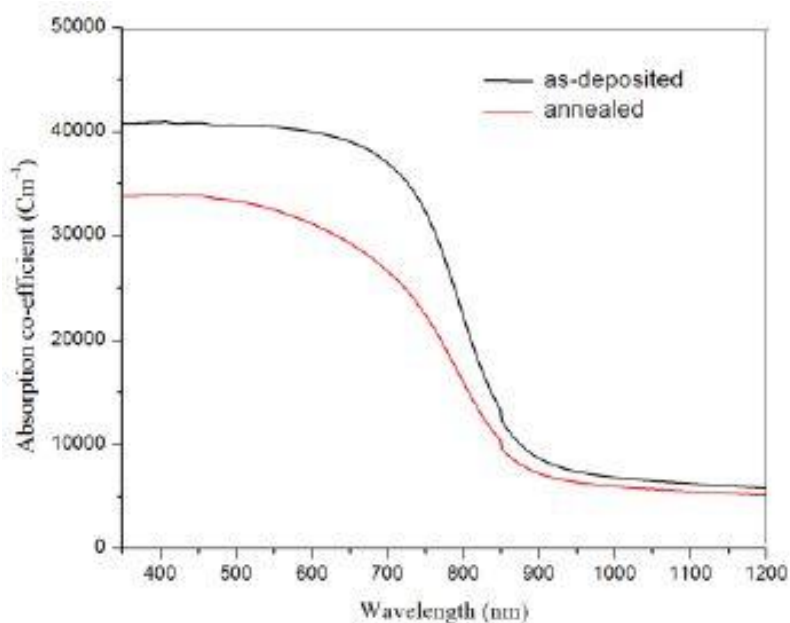


شکل ۳-۱۳: الگو پراش پرتو X برای نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده [۶۴].

طیف‌های عبوری نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده در شکل (۳-۱۴) نشان داده شده است. در ناحیه طیف مرئی عملیات بازپخت سبب افزایش عبور از لایه‌های CuInS₂ شده است. لبه جذب یک جابجایی آبی برای نمونه بازپخت شده در جهت افزایش گاف نواری نشان می‌دهد. ضریب جذب برای نمونه‌ها از مرتبه 10^4 cm^{-1} بدست آمد (شکل ۳-۱۵).

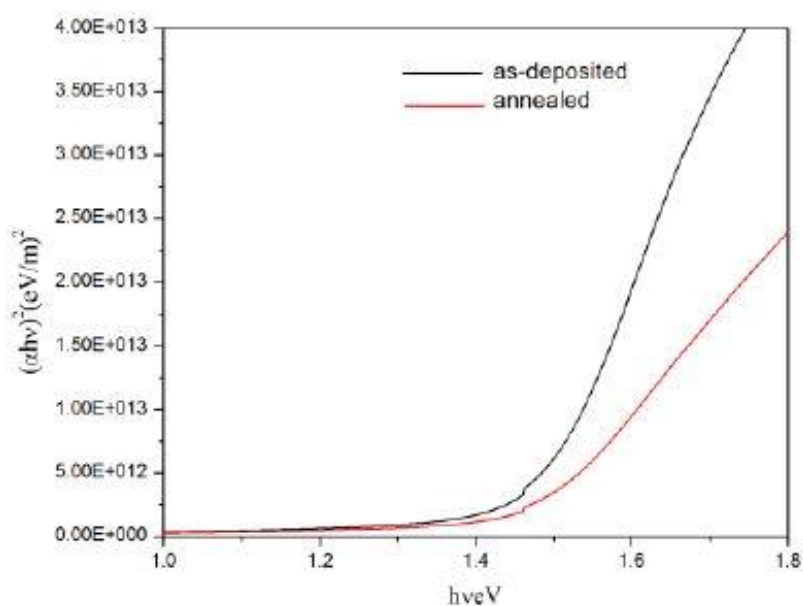


شکل ۳-۱۴: طیف‌های عبور نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده [۶۴].



شکل ۳-۱۵: نمودارهای ضریب جذب برای نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده [۶۴].

مقدار گاف نواری بدست آمده در نمونه بدون بازپخت برابر $1/47 \text{ eV}$ و برای نمونه بازپخت شده برابر $1/51 \text{ eV}$ بود (شکل ۳-۱۶). افزایش گاف نواری با افزایش دمای بازپخت به وجود فازهای ناخالصی Cu_2S و In_2S_3 در نمونه‌های بازپخت شده نسبت داده شد.



شکل ۳-۱۶: نمودار گاف نواری نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده [۶۴].

۳-۴- بررسی اثر آهنگ لایه نشانی روی خواص ساختاری و

اپتیکی لایه‌های نازک CuInS_2

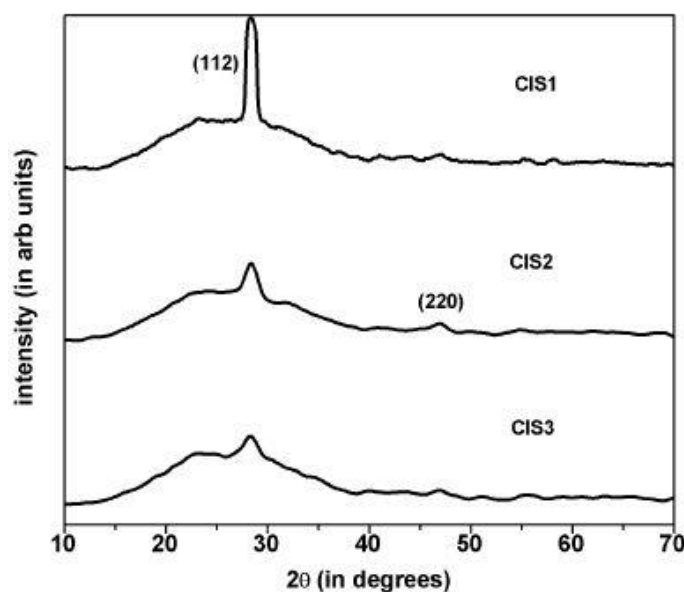
برای تهیه لایه‌های نازک CuInS_2 به روش تجزیه حرارتی افشانه‌ای، گروه تی.سباستین^۱ [۶۵] از محلول اولیه شامل کلرید مس، ایندیوم کلرید و تیوره استفاده کردند. در این کار از زیرلایه‌های شیشه‌ای و از هوا به عنوان گاز حامل استفاده شد. دمای زیرلایه 573K و آهنگ لایه نشانی بین 1 ml/min تا 8 ml/min و مقدار محلول اسپری شده 40 ml انتخاب شد. نسبت Cu/In برابر $1/5$ ، 1 و $5/0$ و نسبت S/cu ثابت و برابر 5 در نظر گرفته شد. جدول (۳-۶) نام‌گذاری نمونه‌ها در آهنگ‌های لایه نشانی مختلف را نشان می‌دهد.

جدول ۳-۶: نام‌گذاری نمونه‌های تهیه شده در این کار [۶۵].

نام نمونه	CIS1	CIS2	CIS4
آهنگ لایه نشانی (ml/min)	۱	۲	۴

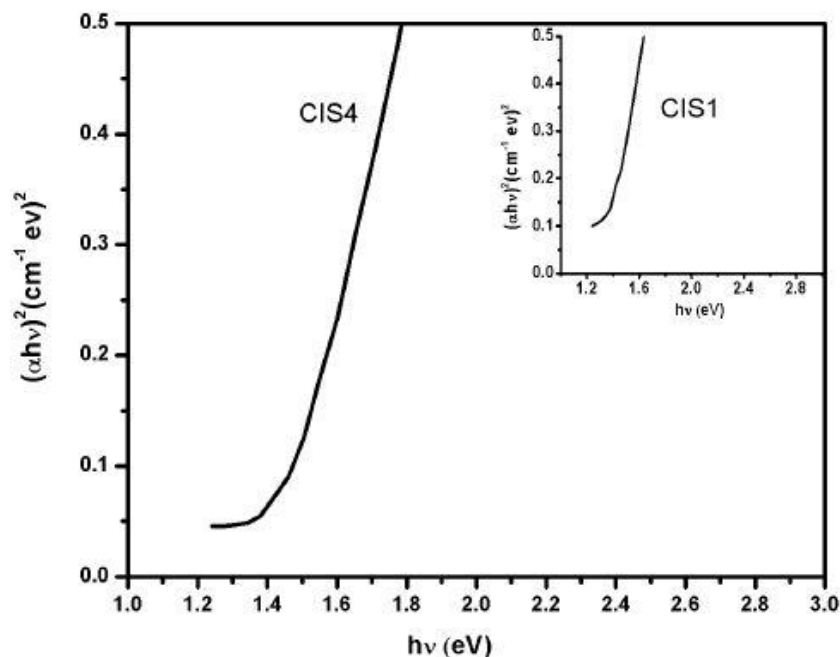
^۱. T. Sebastian

در شکل (۳-۱۷) طیف‌های پراش پرتو X نمونه‌های فوق نشان داده شده است. همه نمونه‌ها دارای قله پراش در راستای ترجیحی (۱۱۲) می‌باشند. اندازه بلورک که معیاری از کیفیت بلورینگی لایه‌ها محسوب می‌شود از رابطه شرر (۲-۲) محاسبه شد. با افزایش آهنگ لایه نشانی همانطور که در طیف XRD نمونه‌ها قابل مشاهده می‌باشد، کیفیت بلورینگی نمونه‌ها کاهش یافته است. همچنین اندازه بلورک‌ها برای نمونه تهیه شده با کمترین آهنگ لایه نشانی از مقدار $25/3 \text{ nm}$ به مقدار $4/8 \text{ nm}$ برای نمونه تهیه شده با بیشترین آهنگ لایه نشانی کاهش یافته است.



شکل ۳-۱۷: طیف‌های پراش پرتو X نمونه‌های CIS1، CIS2 و CIS4 [۶۵].

در این کار گاف نواری نمونه‌ها با افزایش آهنگ لایه نشانی، از مقدار $1/3 \text{ eV}$ به مقدار $1/4 \text{ eV}$ افزایش یافت (شکل ۳-۱۸). همچنین مقاومت نمونه‌ها از مقدار $23 \text{ } \Omega\text{-cm}$ به مقدار $0/42 \text{ } \Omega\text{-cm}$ افزایش یافت که این می‌تواند تاییدی بر کاهش اندازه بلورک و افزایش گاف نواری با افزایش آهنگ لایه نشانی باشد.

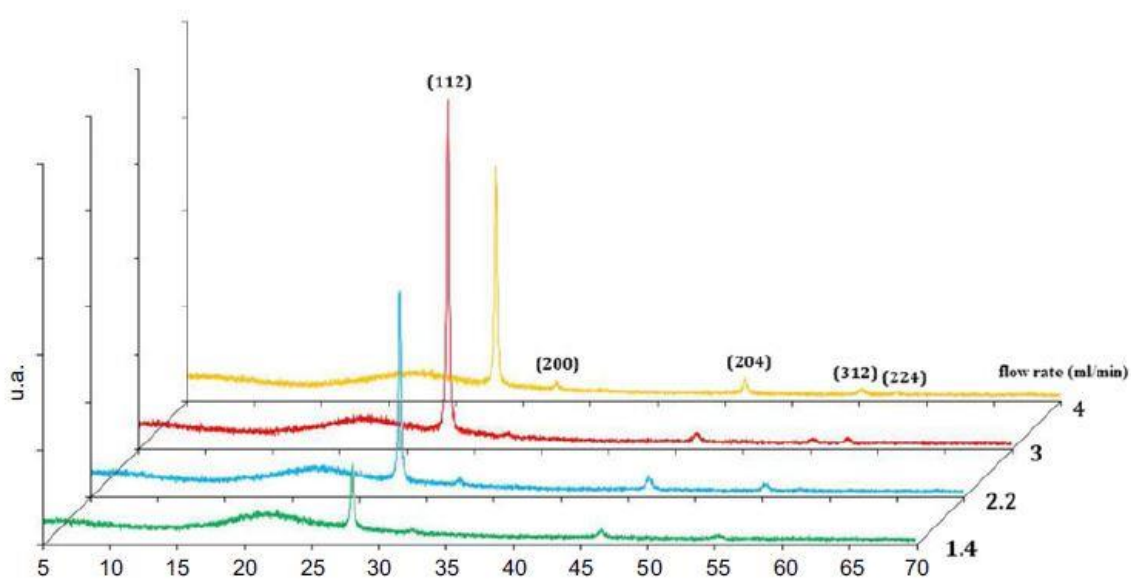


شکل ۳-۱۸: گاف نواری نمونه‌های CIS4 و CIS1 [۶۵].

در کار دیگری سبویی^۱ و همکارانش [۶۶] از محلول اولیه شامل کلرید مس، ایندیوم کلرید (۳ m / °) و تیوره برای انباشت لایه‌های نازک CIS بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای استفاده کردند. در این کار دمای زیرلایه °C ۳۲۰، فاصله افشانه تا صفحه داغ cm ۳۰ و آهنگ لایه نشانی بین ۱/۴ ml/min تا ml/min ۴ انتخاب شد.

در شکل (۱۹-۳) طیف‌های پرتو X نمونه‌ها با آهنگ‌های لایه نشانی ۱/۴ ml/min، ۲/۲ ml/min، ۳ ml/min و ۴ ml/min نشان داده شده است. نمونه‌های تهیه شده دارای ساختار چهارگوشی با راستاهای (۱۱۲)، (۲۰۴) و (۳۱۲) بودند. همانگونه که در طیف‌های XRD نمونه‌ها دیده می‌شود با افزایش آهنگ لایه نشانی از ۱/۴ ml/min به ۳ ml/min شدت قله پراش در راستای (۱۱۲) افزایش و سپس با افزایش آهنگ لایه نشانی تا ۴ ml/min شدت این قله کاهش یافته است. با افزایش آهنگ لایه نشانی تا ۳ ml/min بلورینگی افزایش و سپس کاهش یافته است.

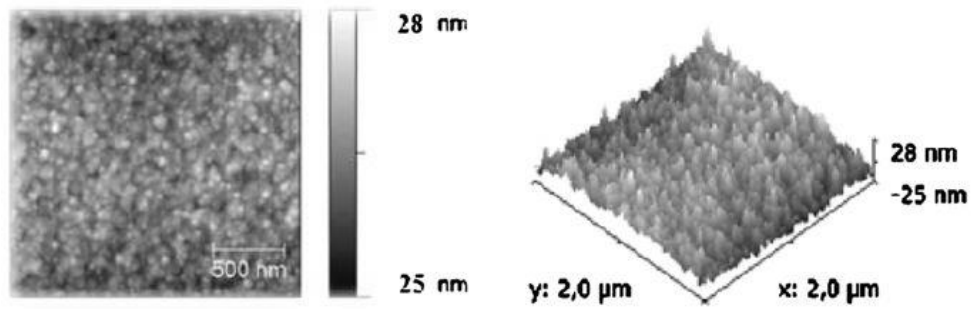
^۱. Seboui



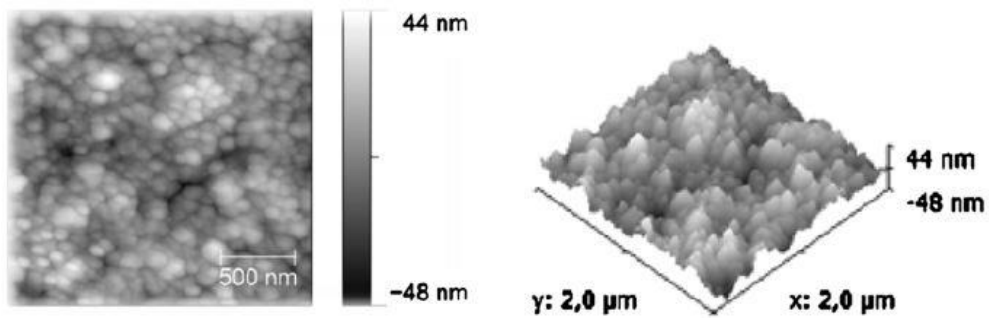
شکل ۳-۱۹: طیف‌های پرتو X نمونه‌ها با آهنگ‌های لایه نشانی ۱/۴، ۲/۲، ۳ و ۴ ml/min [۶۶].

ضخامت لایه با آرایش آهنگ لایه نشانی از ۱/۴ ml/min به ۳ ml/min از مقدار $0.42 \mu\text{m}$ به مقدار $0.67 \mu\text{m}$ افزایش و سپس با افزایش بیشتر آهنگ لایه نشانی به مقدار $0.55 \mu\text{m}$ کاهش یافته است. بنابراین افزایش شدت قله در راستای (۱۱۲) هم‌نوا با افزایش ضخامت لایه‌ها می‌باشد. با افزایش آهنگ لایه نشانی تا ۳ ml/min اندازه بلورک تا مقدار 1020 \AA افزایش یافته است.

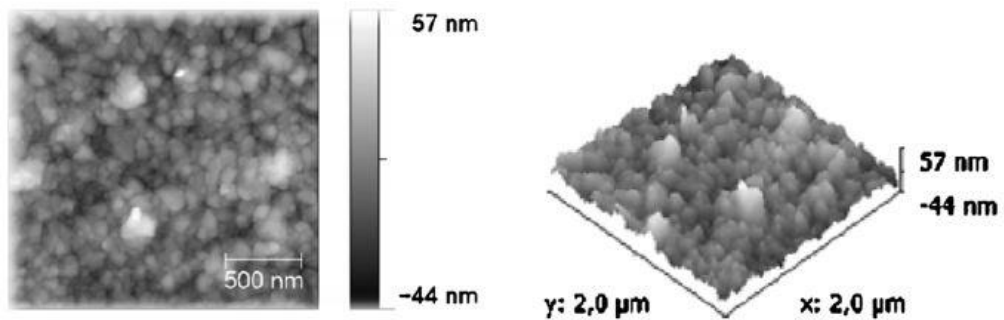
شکل (۳-۲۰) تصاویر AFM از سطح لایه‌های CuInS_2 را نشان می‌دهد که در آن اندازه ذرات و زبری سطوح نشان داده شده است. برای نمونه تهیه شده با آهنگ لایه نشانی ۱/۴ ml/min اندازه ذرات کوچکتر و سطح لایه یکنواخت و متراکم می‌باشد. نمونه‌های تهیه شده با آهنگ‌های لایه نشانی ۲/۲ و ۳ ml/min اندازه ذرات افزایش یافته و نظم آنها نیز بیشتر شده است. این نتایج مطابق با آنالیز طیف XRD نمونه‌ها می‌باشد. با افزایش آهنگ لایه نشانی از ۳ ml/min به ۴ ml/min کاهش قابل توجهی در اندازه ذرات مشاهده گردید.



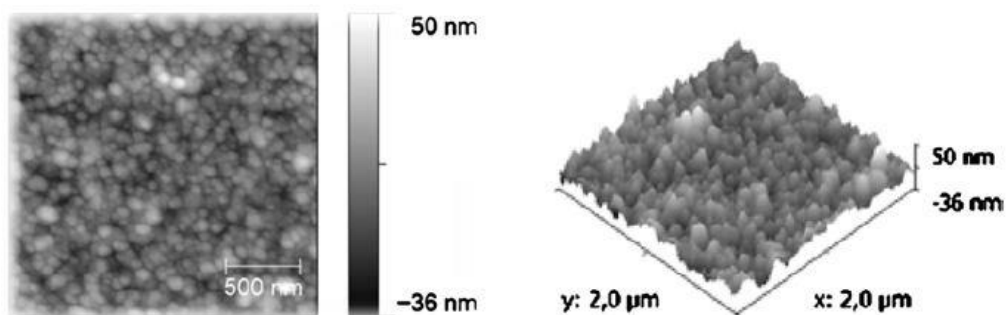
FR = 1.4 ml/min



FR = 2.2 ml/min



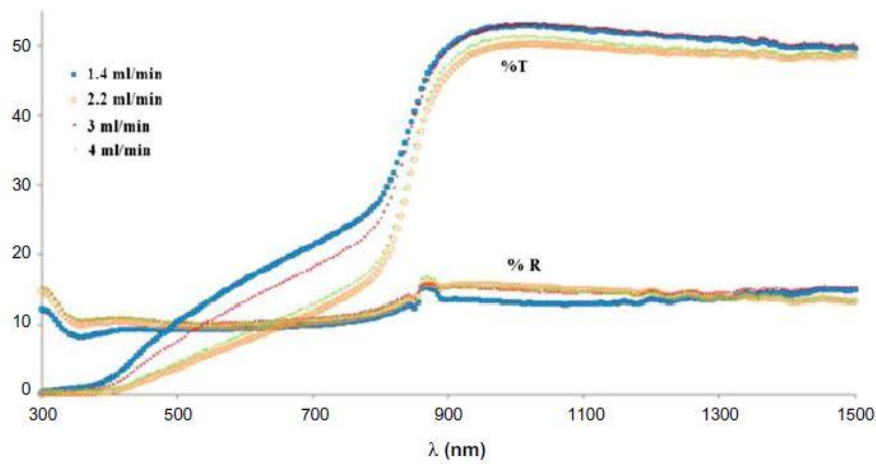
FR = 3 ml/min



FR = 4 ml/min

شکل ۳-۲۰: تصاویر AFM از سطح لایه‌های CuInS_2 برای آهنگ‌های لایه نشانی $1/4$ ، $2/2$ ، 3 و 4 ml/min [۶۶]. در شکل (۳-۲۱) طیف عبور و بازتاب نمونه‌ها با آهنگ‌های لایه نشانی $1/4$ ml/min، $2/2$ ml/min، 3 ml/min و 4 ml/min نشان داده شده است. در تمام نمونه‌ها طیف عبوری نمونه‌ها افزایش و در ناحیه

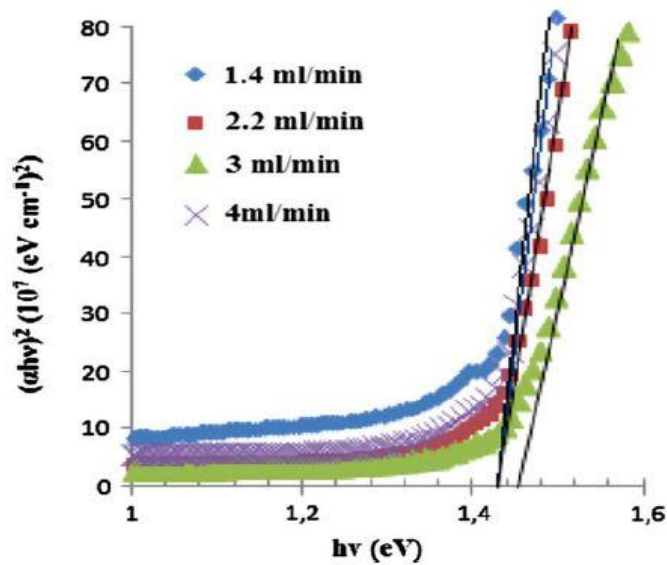
لبه جذب مقدار عبور به طور قابل توجهی کاهش یافته است.



شکل ۳-۲۱: طیف عبور و بازتاب نمونه‌ها برای آهنگ‌های لایه نشانی ۱/۴، ۲/۲، ۳ و ۴ ml/min [۶۶].

گاف نواری برای نمونه با آهنگ لایه نشانی ۳ ml/min برابر ۱/۴۵ eV و برای سایر نمونه‌ها

۱/۴۳ بدست آمدند (شکل ۳-۲۲).



شکل ۳-۲۲: گاف نواری نمونه‌ها برای آهنگ‌های لایه نشانی ۱/۴، ۲/۲، ۳ و ۴ ml/min [۶۶].

۳-۵- بررسی اثر تغییر ضخامت در خواص ساختاری و اپتیکی

لایه‌های نازک CuInS_2

در کار دیگری لایه‌های نازک CIS بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای به روش تجزیه حرارتی توسط گروه

کوتبی^۱ و همکارانش [۶۷] تهیه شدند. در تمام مراحل لایه نشانی فاصله افشانه تا صفحه داغ ۳۰ cm و آهنگ لایه نشانی ۱ ml/min انتخاب شد. ضخامت لایه های تهیه شده در این کار بین ۱/۴۲ μm تا ۱/۷۲ μm گزارش شده است. شرایط لایه نشانی نمونه های تهیه شده همانند دمای زیرلایه، زمان لایه نشانی، فشار و ضخامت لایه های نازک در جدول (۳-۷) گزارش شده است.

جدول ۳-۷: نامگذاری و شرایط لایه های نازک CIS در این کار [۶۷].

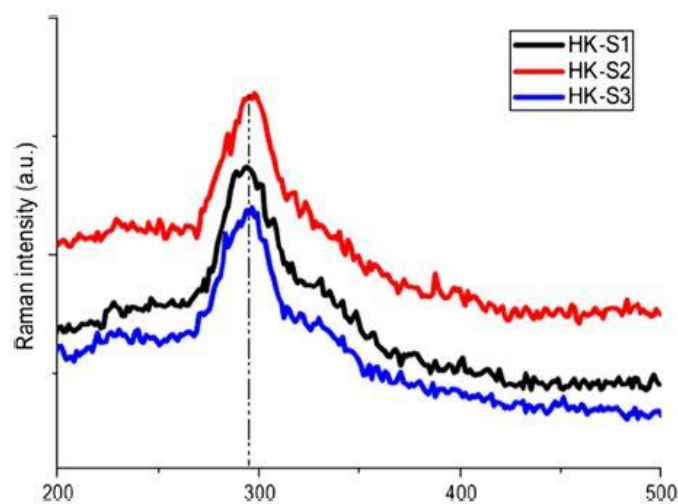
نام نمونه	دمای زیرلایه (°C)	زمان لایه نشانی (min)	فشار (bar)	ضخامت لایه (μm)
HK-S1	۳۵۰	۴۵	۲/۵	۱/۴۲
HK-S2	۳۷۵	۳۰	۳	۱/۵۷
HK-S3	۴۰۰	۶۰	۲	۱/۷۲

طیف های رامان اندازه گیری شده (شکل ۳-۲۳) نشان دادند که لایه های نازک انباشت شده CuInS_2

می باشند.

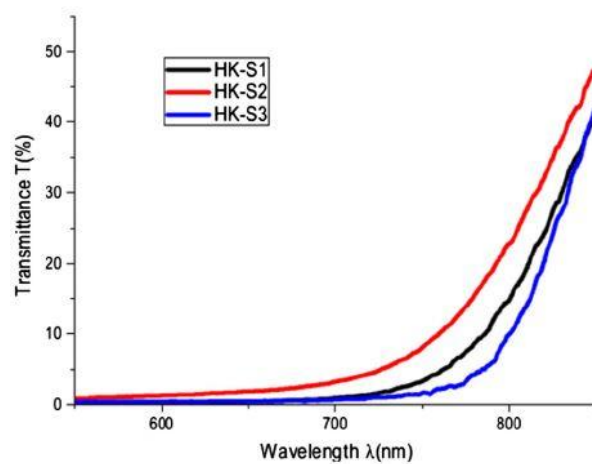
نمودارهای مربوط به طیف عبور و جذب اپتیکی و همچنین نمودار $h\nu - (\alpha h\nu)^2$ برای محاسبه گاف

نواری نمونه ها در شکل (۳-۲۴) و (۳-۲۵) و (۳-۲۶) نشان داده شده است.

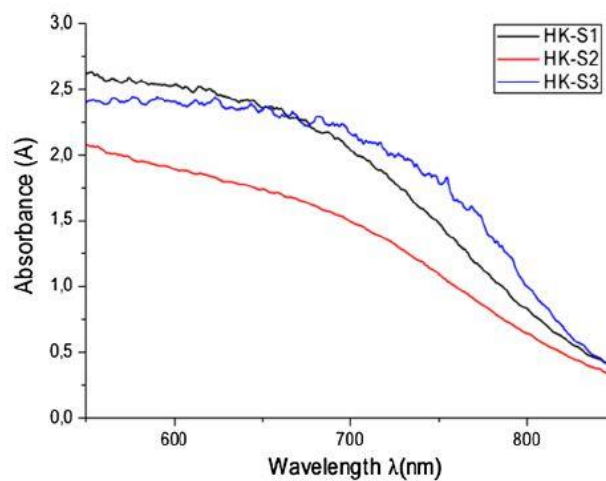


شکل ۳-۲۳: طیف رامان لایه های نازک CuInS_2 [۶۷].

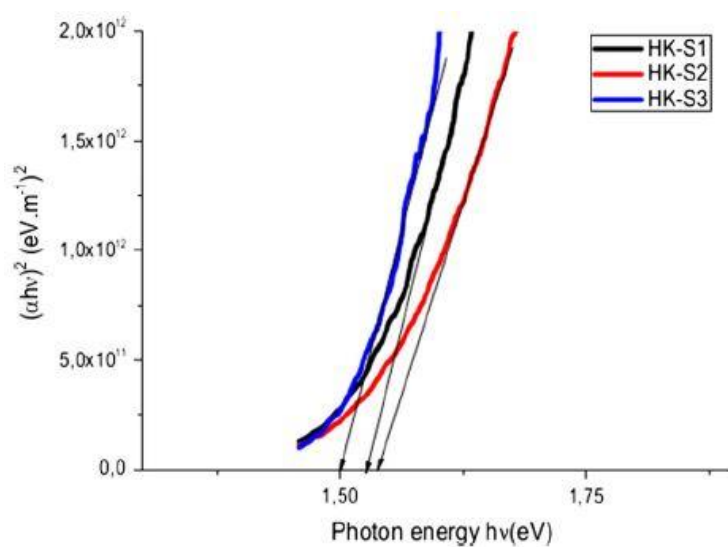
^۱. Kotbi



شکل ۳-۲۴: طیف‌های عبوری نمونه‌های HK-S1، HK-S2 و HK-S3 [۶۷].



شکل ۳-۲۵: طیف‌های جذب اپتیکی نمونه‌های HK-S1، HK-S2 و HK-S3 [۶۷].



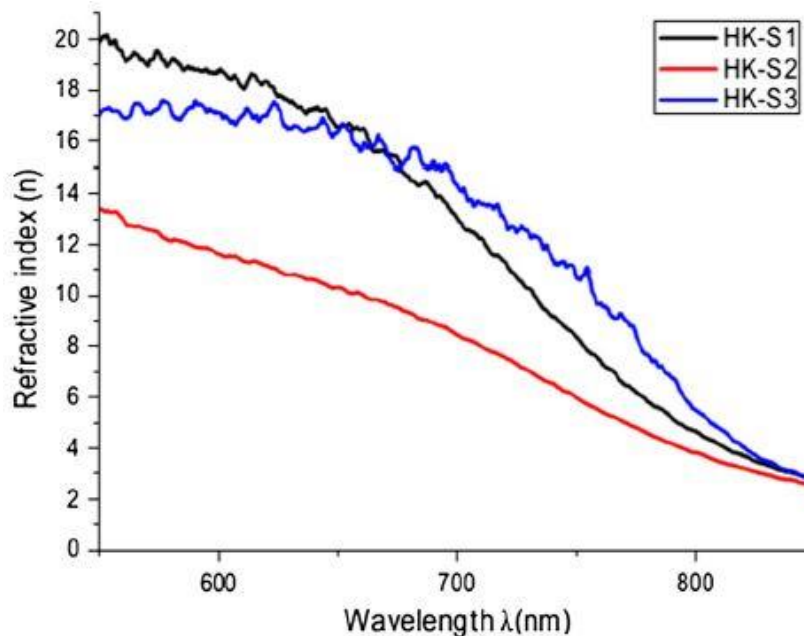
شکل ۳-۲۶: گاف نواری نمونه‌های HK-S1، HK-S2 و HK-S3 [۶۷].

ضریب شکست (n) و ضریب خاموشی (K) پارامترهای مهمی برای بررسی خواص نوری می‌باشند که از روابط (۲-۷) و (۲-۸) به دست آمده است.

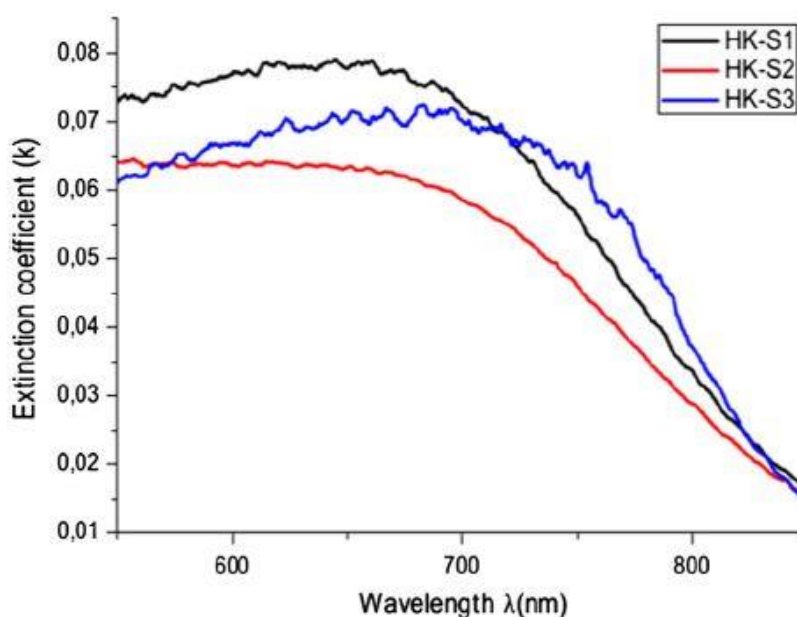
مقادیر محاسبه شده برای ضریب شکست، ضریب خاموشی و گاف نواری در طول موج 834 nm در جدول (۳-۸) گزارش شده است. نمودارهای ضریب شکست و خاموشی در شکل‌های (۳-۲۷) و (۳-۲۸) نشان داده شده‌اند. همانگونه که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود با افزایش طول موج شاخص‌های اپتیکی ضریب شکست و خاموشی کاهش یافته‌اند.

جدول ۳-۸: مقادیر ضریب شکست، ضریب خاموشی در طول موج 834 nm و همچنین گاف نواری برای نمونه‌های HK-S1، HK-S2 و HK-S3.

نام نمونه	ضریب شکست (n)	ضریب خاموشی (K)	گاف نواری (E_g)
HK-S1	۳/۱۷	۰/۰۲۰۵	۱/۵۳
HK-S2	۲/۸۳	۰/۰۱۸	۱/۵۴
HK-S3	۳/۳۲	۰/۰۲۰۱	۱/۵۰



شکل ۳-۲۷: نمودار ضریب شکست نمونه‌های HK-S1، HK-S2 و HK-S3 [۶۷].



شکل ۳-۲۸: نمودار ضریب خاموشی نمونه‌های HK-S1، HK-S2 و HK-S3 [۶۷].

۳-۶- بررسی اثر دمای زیرلایه روی خواص ساختاری و اپتیکی

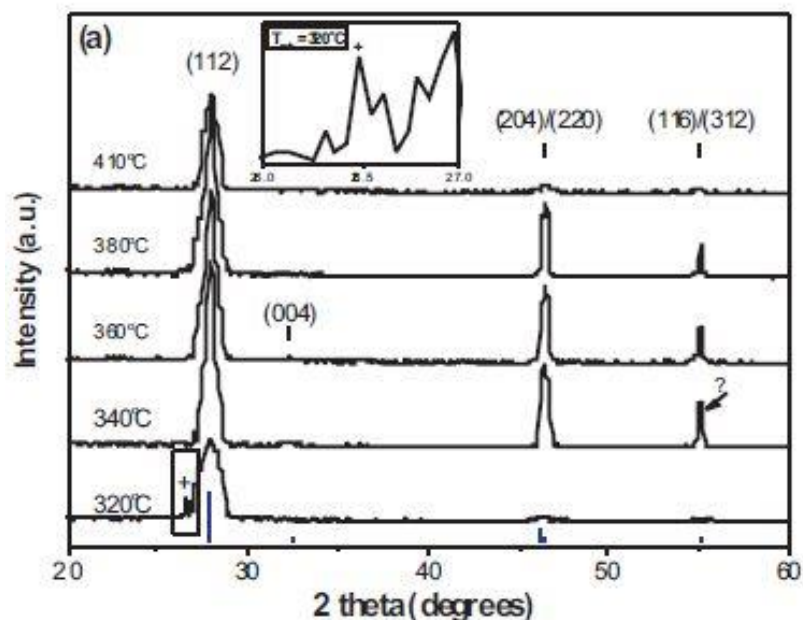
لایه‌های نازک CuInS_2

برای تهیه لایه‌های نازک CuInS_2 بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای تان^۱ و همکارانش [۶۸] از محلول اولیه شامل کلرید مس دو آب، ایندیوم کلرید و تیوره و آب مقطر به عنوان حلال استفاده کردند. از گاز نیتروژن به عنوان گاز حامل استفاده شد. در این کار دمای زیرلایه بین 320°C - 410°C و فاصله نازل تا صفحه داغ برابر 40 cm ، نسبت Cu/In بین 0.85 تا 1.25 و نسبت S/cu ثابت و برابر $3/6$ در نظر گرفته شد.

در شکل (۳-۲۹) طیف‌های پراش پرتو X لایه‌های نازک CIS تهیه شده نشان داده است. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود قله پراش از صفحات (۱۱۲) مربوط به تشکیل ساختار بلوری چهارگوشی CuInS_2 می‌باشد. برای نمونه تهیه شده در دمای زیرلایه 320°C قله ضعیف دیگری نزدیک به راستای (۱۱۲) مشاهده می‌شود که می‌تواند مربوط به باقی مانده محصولات تیوره کلرید (Chloride Thioure)

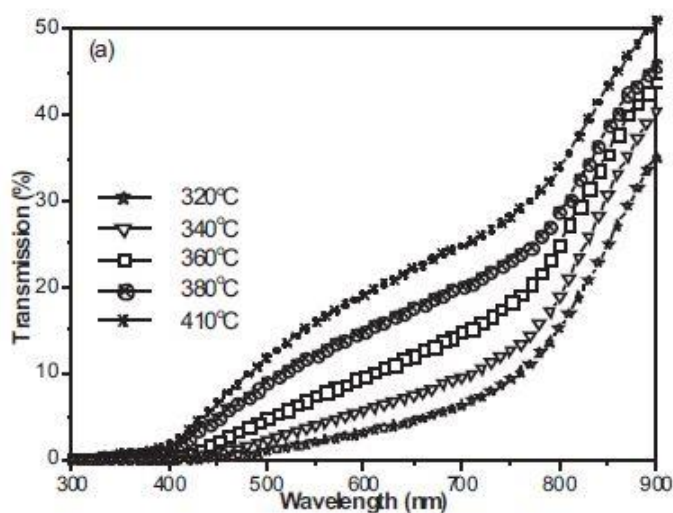
¹. Thanh

درحین فرآیند لایه نشانی باشد. در الگو پراش XRD علاوه بر قله پراش (۱۱۲) قله‌های پراش دیگری در راستاهای (۲۲۰)، (۲۰۴) و (۳۱۲)، (۱۱۶) که مربوط به تشکیل ساختار چهارگوشی CuInS_2 می‌باشد نیز دیده می‌شوند. برای نمونه تهیه شده در دمای زیرلایه 340°C یک قله ضعیف نیز مشاهده می‌شود که منشأ آن برای گروه ترن و همکارانش نامشخص بود. لایه‌های انباشت شده در دمای زیرلایه 410°C کیفیت بلورینگی پایینی دارند. این کیفیت پائین بلورینگی می‌تواند ناشی از تشکیل نشدن قله‌های ساختار CuInS_2 در راستاهای (۲۲۰)، (۲۰۴) و (۳۱۲)، (۱۱۶) باشند.



شکل ۳-۲۹: الگو پراش پرتو X لایه‌های CIS در دمای زیرلایه بین 320°C - 410°C [۶۸].

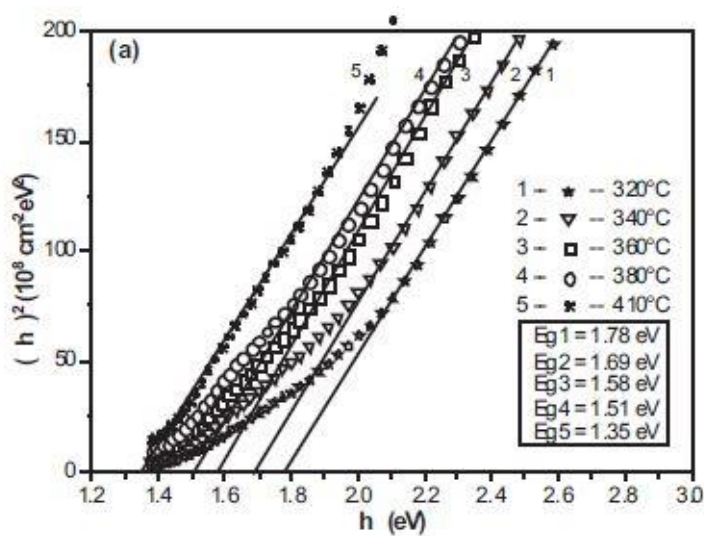
در شکل (۳-۳۰) طیف عبوری نمونه‌های تهیه شده در بازه طول موج 300 nm - 900 nm نشان داده شده است. کمترین عبور مربوط به نمونه انباشت شده در دمای زیرلایه 320°C است. مقایسه طیف‌های عبور نشان داد که با افزایش دمای زیرلایه و کاهش ضخامت لایه‌ها طیف عبوری نمونه‌ها افزایش می‌یابد.



شکل ۳-۳۰: طیف عبوری نمونه‌ها در دمای زیرلایه بین ۳۲۰-۴۱۰°C [۶۸].

مقدار گاف نواری محاسبه شده برای نمونه‌ها (شکل ۳-۳۱) نشان داد که با کاهش دمای زیرلایه

مقدار گاف نواری از مقدار ۱/۳۵ eV به مقدار ۱/۷۸ eV افزایش می‌یابد.



شکل ۳-۳۱: نمودار $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ نمونه‌ها در دمای زیرلایه بین ۳۲۰-۴۱۰°C [۶۸].

فصل ۴

نتایج مطالعات خواص فیزیکی لایه‌های نازک



۴-۱- مقدمه

در این فصل به بررسی خواص ساختاری و اپتیکی نمونه‌های تهیه شده CuInS_2 به روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای در شرایط مختلف لایه نشانی پرداخته شده است. در این روش محلول تهیه شده CuInS_2 توسط افشانه بر روی سطح داغ اسپری می‌شود. در این محلول، حلال به گونه‌ای انتخاب شده است که در طی واکنش شیمیایی فرار باشد. لایه‌های نازک CuInS_2 تهیه شده به روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای لایه‌هایی یکنواخت می‌باشند. متغیرهای مورد بررسی برای نمونه‌های تهیه شده عبارت از تغییر ارتفاع افشانه تا زیرلایه، تغییر دمای زیرلایه، بررسی اثر بازپخت و تغییر آهنگ لایه نشانی بودند.

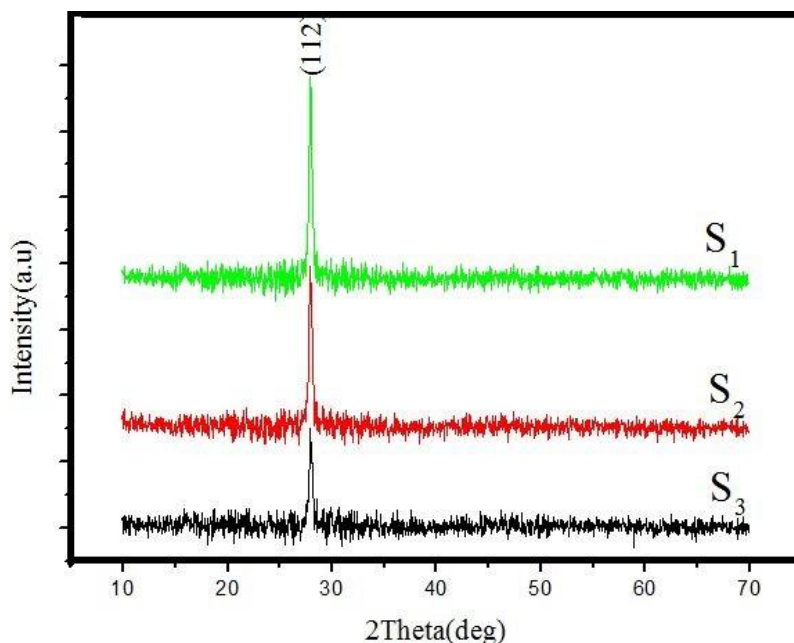
۴-۲- بررسی اثر ارتفاع افشانه تا زیرلایه

همانگونه که اشاره شد خواص ساختاری، اپتیکی و مورفولوژی سطح لایه‌های نازک CuInS_2 به روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای وابسته به متغیرهای مختلفی است که در این قسمت به بررسی اثر تغییر ارتفاع افشانه تا زیرلایه در عملیات لایه نشانی بر روی زیرلایه‌های شیشه در سه ارتفاع مختلف ۳۵ cm، ۴۰ و ۴۵ پرداخته می‌شود. در تهیه نمونه‌های فوق سایر پارامترهای رشد همانند آهنگ لایه نشانی (۱۰ ml/min)، دمای زیرلایه (300°C) و فشار هوا (۲/۵ bar) در تمام مراحل لایه نشانی ثابت نگه داشته شدند. نمونه‌های تهیه شده به ترتیب (ارتفاع ۳۵ cm) S_1 ، (ارتفاع ۴۰ cm) S_2 و (ارتفاع ۴۵ cm) S_3 نام گذاری شدند. ضخامت نمونه‌های S_1 ، S_2 و S_3 به ترتیب ۱۴۰، ۱۲۰ و ۱۰۰ می‌باشند. در ادامه به بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و مورفولوژی سطح نمونه‌های تهیه شده فوق پرداخته شده است.

۴-۲-۱- خواص ساختاری

در شکل (۴-۱) طیف‌های XRD ثبت شده برای نمونه‌های S_1 ، S_2 و S_3 نشان داده شده است. نتایج

به دست آمده از طیف‌های پراش پرتو X حاکی از این است که هر سه نمونه دارای ساختار چهارگوشی^۱ منطبق با کارت استاندارد (JCPDS) شماره (۲۷-۱۵۹) با راستای ترجیحی (۱۱۲) می‌باشند.



شکل ۴-۱: الگو پراش پرتو X نمونه های S_1 ، S_2 و S_3 .

مقایسه طیف‌های پراش پرتو X ترسیم شده نشان می‌دهد که با افزایش ارتفاع افشانه از زیرلایه، شدت قله (۱۱۲) کاهش یافته است که این می‌تواند احتمالاً به دلیل کاهش ضخامت لایه بر اثر افزایش ارتفاع باشد. در طی این فرآیند با توجه شرایط محلول‌سازی و لایه نشانی انجام شده همان‌گونه که در شکل (۴-۱) مشاهده می‌شود هیچ قله دیگری ناشی از فازهای ثانویه و یا حضور ناخالصی در الگو پراش پرتو X مشاهده نمی‌شود. نتایج به دست آمده در توافق با گزارش سایر گروه‌های تحقیقاتی می‌باشد [۶۹].

اندازه متوسط بلورک‌ها (D)، کرنش شبکه بلوری (ϵ)، چگالی دررفتگی‌ها در واحد حجم (δ)، ثابت‌های شبکه چهارگوشی ($a=b$ و c) و فاصله بین صفحات بلوری هم‌خانواده از روابط (۲-۲)، (۲-۳) و (۲-۴) محاسبه و مقادیر پارامترهای فوق‌الذکر در جدول (۴-۱) گزارش شده‌اند.

^۱. Tetragonal

جدول ۴-۱: نتایج حاصل از تحلیل طیف‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌های S₁، S₂ و S₃.

نام نمونه	موقعیت زاویه‌ای 2θ	FWHM (Rad) $\times 10^{-3}$	اندازه بلورک D(nm)	کرنش $\varepsilon \times 10^{-3}$	چگالی دررفتگی $\delta (\times 10^{-3}) (nm^{-2})$
S1	۲۸/۰۲	۵/۲۹۱۶	۲۸	۱/۴۰۴۸	۱/۲۷۵۵
S2	۲۸/۱۲	۵/۸۲۶۴	۲۷	۱/۴۱۳۰	۱/۳۷۱۷
S3	۲۷/۹۷	۶/۱۰۵۶	۲۶	۱/۴۸۱۱	۱/۴۷۹۳

پارامترهای شبکه		فاصله بین صفحات بلوری (nm)	انحراف از ساختار چهارگوشی (2-c/a)	ضخامت (nm)
a=b(A ⁰)	C(A ⁰)			
۵/۴۹۷۷	۱۱/۱۳۱۷	۳/۱۷۰۸	-۰/۰۲۴۷	۱۴۰
۵/۳۷۱۶	۱۱/۵۱۸۲	۳/۱۸۱۹	-۰/۱۴۴۲	۱۲۰
۵/۳۵۴۴	۱۱/۷۵۲۳	۳/۱۸۷۴	-۰/۱۹۴۸	۱۰۰

مقایسه مقادیر کرنش شبکه نشان می‌دهد که با افزایش ارتفاع افشانه تا زیرلایه، اندازه بلورک‌ها اندکی کاهش و میزان کرنش اندکی افزایش یافته است. همچنین با افزایش ارتفاع مقادیر چگالی دررفتگی نیز افزایش می‌یابد. کاهش اندازه بلورک‌ها با کاهش ضخامت لایه در اثر افزایش فاصله نازل تا صفحه داغ در توافق است.

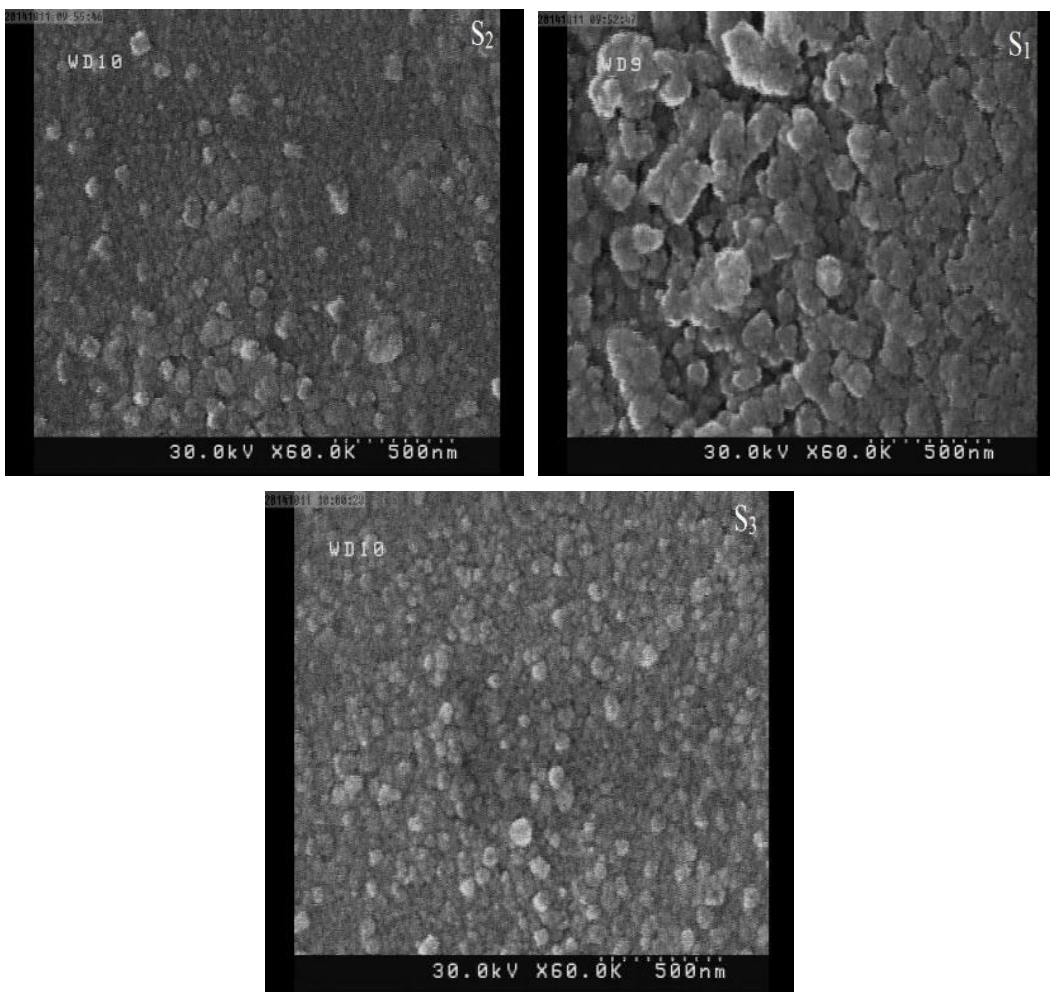
پارامترهای شبکه c و a=b نیز به ترتیب با افزایش ارتفاع، کاهش و افزایش می‌یابند که مقادیر به دست آمده در توافق خوبی با مقادیر گزارش شده برای پارامترهای شبکه CuInS₂ در کار جن^۱ و همکارانش می‌باشد [۶۹]. کمیت ۲-c/a به عنوان معیاری برای انحراف از ساختار ایده آل چهارگوشی می‌باشد، که نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که ساختار خیلی نزدیک به مقدار ایده آل است.

۴-۲-۲- مورفولوژی سطح لایه‌ها

شکل (۴-۲) تصاویر SEM ثبت شده از سطح لایه‌ها را (مقیاس ۵۰۰ nm) برای نمونه‌های S₁، S₂ و S₃ نشان می‌دهد. مقایسه تصاویر نشان می‌دهد که با تغییر ارتفاع افشانه تا صفحه داغ، دانه‌بندی

^۱. John

لایه‌ها تغییر کرده است. برای نمونه S_1 که کمترین فاصله تا افشانه را دارد، سطح لایه‌ها از دانه‌های نسبتاً یکنواخت و بهم چسبیده با اندازه زیر 100 nm پوشیده شده است. با افزایش ارتفاع (نمونه S_2) دانه‌بندی نمونه‌ها تغییر کرده و کلوخه‌های بزرگتری تشکیل شده و تخلخل بیشتری در سطح ایجاد شده است. با افزایش بیشتر ارتفاع (نمونه S_3) مجدداً دانه‌بندی نمونه ریزتر و یکنواخت‌تر شده است. به طور کلی مقایسه تصاویر SEM از سطح نمونه‌ها نشان می‌دهد که نمونه S_1 دارای دانه‌بندی متراکم‌تر و سطح یکنواخت‌تری است.

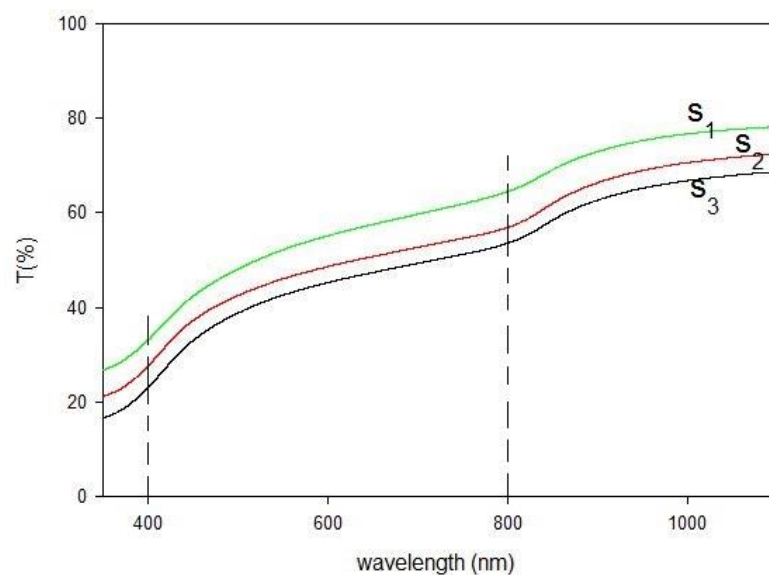


شکل ۴-۲: تصاویر SEM ثبت شده از سطح نمونه‌های CuInS_2 در فواصل مختلف ارتفاع افشانه تا صفحه داغ.

۴-۲-۳- خواص اپتیکی

در شکل (۴-۳) طیف عبور اپتیکی نمونه‌های S_1 ، S_2 و S_3 در بازه طول موج 350 nm - 1100 nm نشان

داده شده است. متوسط میزان عبور از نمونه‌ها در بازه طول موج اندازه‌گیری شده حدود ۶۰٪ می‌باشد و میزان عبور در نمونه S_1 از سایر نمونه‌ها بیشتر است. نتایج طیف‌های عبوری نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش ارتفاع افشانه مقدار عبور در بازه طول موج اندازه‌گیری شده قدری (حداکثر حدود ۱۰٪) کاهش می‌یابد. علت این کاهش را می‌توان به افزایش چگالی دررفتگی‌ها با افزایش فاصله نازل تا صفحه داغ مربوط دانست (جدول ۴-۱). با توجه به نحوه رفتار طیف‌های عبور دو رژیم گذار بین نواری در نواحی طول موجی ۴۰۰ nm و ۸۰۰ nm قابل تشخیص می‌باشد. گذارها در ناحیه طول موجی ۸۰۰ nm مربوط به گذارهای نزدیک به لبه نواری (لبه نواری ظرفیت به نواری رسانش) که گاف نواری را مشخص می‌کند، می‌باشند. با توجه به شیب ملایم طیف عبور، به نظر می‌رسد که گذارهای مستقیم و غیرمستقیم در این ناحیه طول موجی فعال باشند.

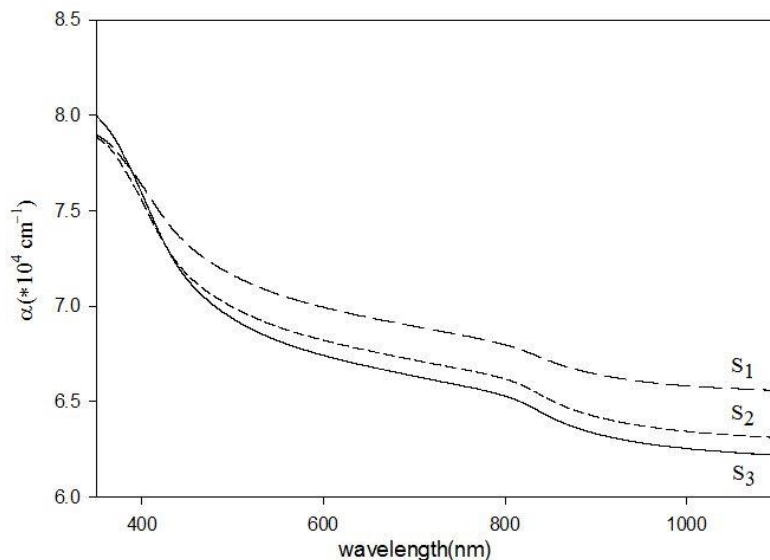


شکل ۴-۳: طیف عبور اپتیکی نمونه‌های S_1 ، S_2 و S_3 .

به علاوه با افزایش ارتفاع افشانه لبه جذب یک جابجایی به سمت طول موج‌های بلندتر (جابجایی قرمز) را نشان می‌دهد که این می‌تواند به دلیل کاهش گاف نواری با افزایش ارتفاع نازل تا صفحه داغ باشد.

تغییرات ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه‌های S_1 ، S_2 و S_3 در شکل (۴-۴)

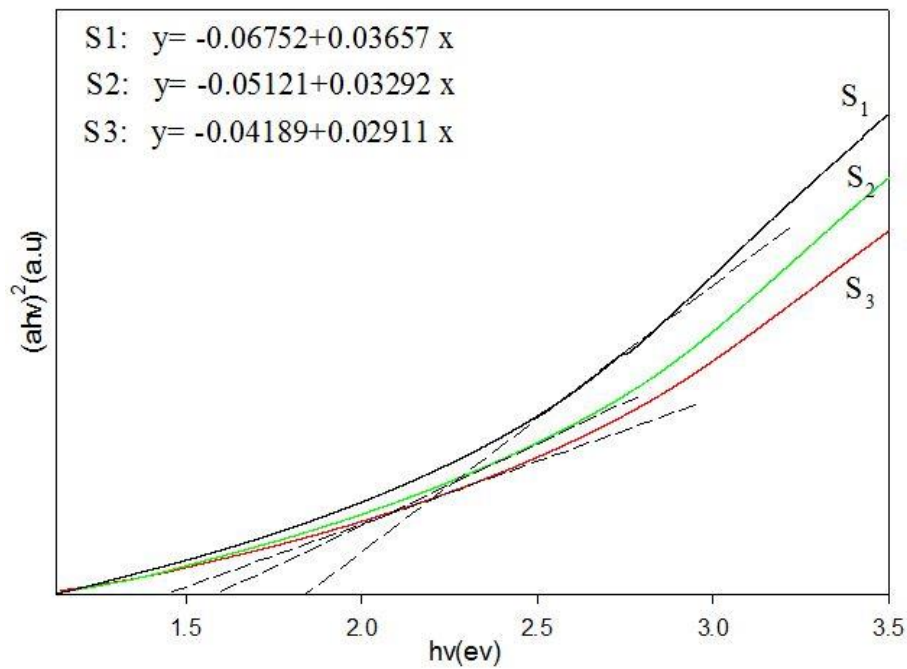
نشان داده شده است، ضریب جذب α با استفاده از رابطه (۵-۲) محاسبه شده است.



شکل ۴-۴: تغییرات ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه‌های S_1 ، S_2 و S_3 .

نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که جذب اپتیکی در ناحیه نور مرئی برای همه نمونه‌ها از مرتبه 10^4 cm^{-1} می‌باشد که نشان دهنده جذب خوب فوتون‌ها در این ناحیه و مناسب بودن لایه‌های نازک CuInS_2 به عنوان لایه جذب برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی می‌باشد. تغییرات مقدار جذب در حوالی بازه طول موجی 800 nm (محدوده لبه جذب ذاتی) برای منحنی‌های جذب نمونه کاملاً مشهود می‌باشد.

با محاسبه ضریب جذب اپتیکی لایه‌ها و داشتن طیف‌های عبور و بازتاب به کمک رابطه (۱۰-۲) گاف نواری نمونه‌ها قابل محاسبه می‌باشد که در شکل (۵-۴) نشان داده شده است. مقادیر گاف نواری مستقیم به دست آمده برای نمونه‌های S_1 ، S_2 و S_3 نیز در جدول (۲-۴) ارائه شده است.



شکل ۴-۵: تغییرات گاف نواری نمونه‌های S₁, S₂ و S₃.

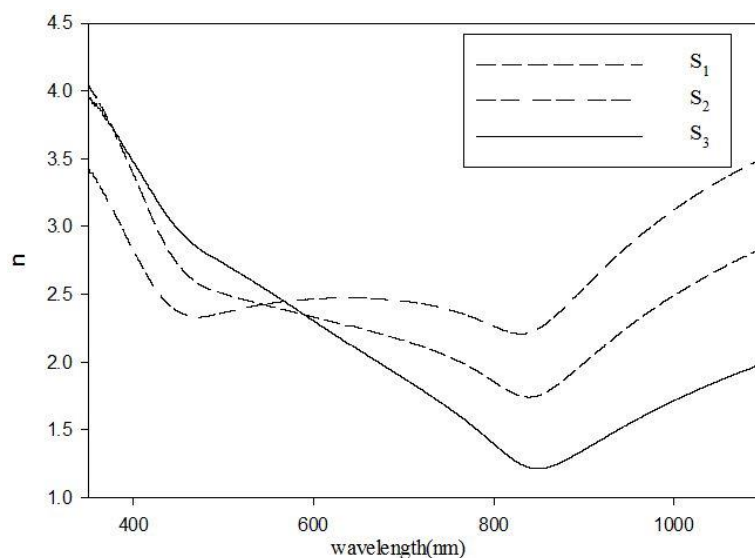
جدول ۴-۲: مقادیر گاف نواری نمونه‌های S₁, S₂ و S₃.

نام نمونه	S1	S2	S3
E _g (eV)	1.84±0.02	1.55±0.01	1.43±0.05

محدوده گاف نواری ارائه شده در جدول (۲-۴) در توافق خوبی با محدوده گاف نواری لایه‌های نازک CuInS₂ در کار گروه کوتبی^۱ و همکارانش می‌باشد. این گروه مقادیر گاف نواری لایه‌های نازک CuInS₂ را ۱/۱-۵۰/۵۴ eV گزارش کرده‌اند [۶۷]. مقایسه مقادیر گاف نواری نشان می‌دهد که با افزایش ارتفاع افشانه تا زیرلایه گاف نواری نمونه‌ها با کاهش اندازه بلورک‌ها و کاهش ضخامت لایه‌ها، کاهش یافته است.

تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای نمونه‌های S₁, S₂ و S₃ که با رابطه (۹-۲) محاسبه شده در شکل (۶-۴) نشان داده شده است.

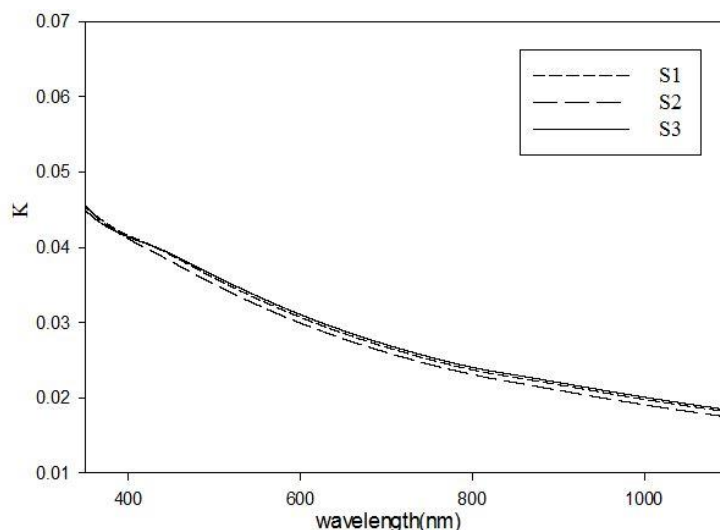
^۱. Kotbi



شکل ۴-۶: تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج فوتون فرودی برای نمونه‌های S_1 ، S_2 و S_3 .

بررسی نتایج فوق نشان می‌دهد همانگونه که انتظار داریم ضرایب شکست نمونه‌ها با کاهش طول موج و در محدوده گاف نواری افزایش می‌یابد. نحوه رفتار ضریب شکست نمونه‌ها با تغییر طول موج به هم شباهت دارد. در نواحی که گذارهای نواری به نوار فعال می‌باشند (حدود طول موج‌های ۸۰۰ nm و ۴۰۰ nm) تغییرات ضرایب شکست سریعتر اتفاق می‌افتد. این رفتار با رفتار منحنی‌های جذب نمونه‌ها (شکل ۴-۴) در توافق است. از سوی دیگر با افزایش طول موج (طول موج‌های بزرگتر از ۸۰۰ nm) برخلاف انتظار که بایستی شاهد عدم تغییرات قابل توجه ضریب شکست باشیم، ضرایب شکست نمونه‌ها افزایش می‌یابد. این افزایش ضریب شکست ممکن است به دلیل حضور ترازهای وابسته به نقص‌های بلوری و یا ناخالصی که در محدوده گاف ایجاد شده‌اند، باشد.

تغییرات ضریب خاموشی برای نمونه‌های S_1 ، S_2 و S_3 بر حسب طول موج فوتون فرودی که معرف میزان جذب موج الکترومغناطیسی در نمونه‌هاست با رابطه (۷-۲) محاسبه شده در شکل (۷-۴) نشان داده شده است. همانگونه که در این شکل دیده می‌شود به طور کلی مقادیر ضریب خاموشی نمونه‌ها در سراسر ناحیه طول موجی اندازه‌گیری شده کوچک می‌باشد که نشانگر عبور نسبتاً راحت موج الکترومغناطیسی از لایه‌های نازک $CuInS_2$ می‌باشد. همانگونه که انتظار می‌رود مقادیر ضریب خاموشی با افزایش انرژی (کاهش طول موج) فوتون فرودی افزایش می‌یابد.



شکل ۴-۷: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج فوتون فرودی برای نمونه‌های S₁، S₂ و S₃.

مقادیر ضریب خاموشی برای نمونه S₂ اندکی از دو نمونه S₁ و S₃ کمتر است. ضرایب خاموشی دو نمونه S₁ و S₃ تقریباً یکسان است.

نتایج بررسی اثر فاصله نازل تا صفحه داغ روی خواص ساختاری و اپتیکی نمونه‌ها نشان داد که لایه‌های نازک CuInS₂ سنتز شده به طور کلی دارای کیفیت اپتیکی تقریباً یکسانی می‌باشند، اگر چه نمونه تهیه شده در فاصله کمتر (۳۵ cm) دارای کیفیت بلوری بهتری نسبت به دو نمونه دیگر (نمونه‌های تهیه شده در فواصل نازل تا صفحه داغ ۴۰ و ۴۵) بود.

۴-۳- بررسی اثر تغییر دمای زیرلایه روی خواص فیزیکی

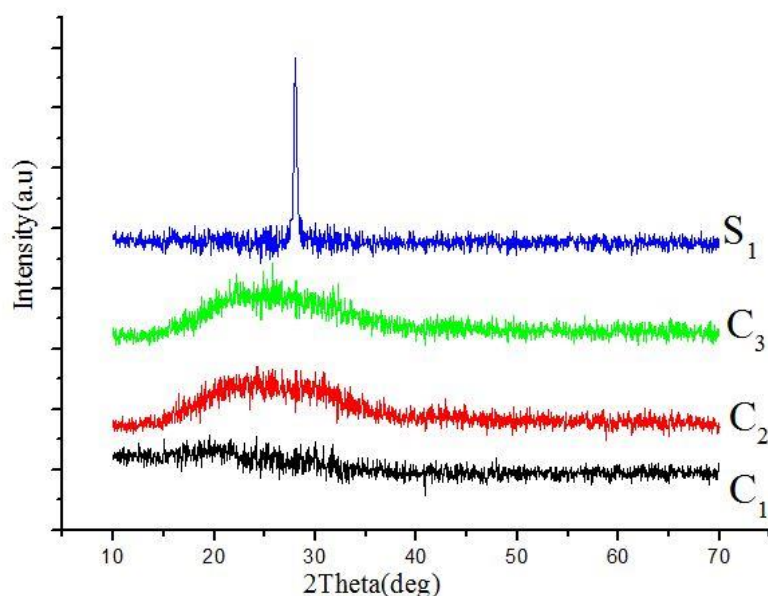
لایه‌های نازک CuInS₂

به منظور بررسی اثر تغییر دمای زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک CuInS₂ لایه نشانی شده بر روی زیرلایه شیشه، عملیات لایه نشانی در سه دمای مختلف ۳۵۰، ۴۰۰، ۴۵۰ °C انجام شد. همانند مطالعه قبلی، سایر پارامترهای لایه نشانی موثر در خواص فیزیکی لایه‌های نازک CuInS₂ مانند آهنگ لایه نشانی (۱۰ ml/min)، ارتفاع افشانه از صفحه داغ (۳۵ cm) و فشار (۲/۵ bar) در تمام مراحل لایه نشانی ثابت در نظر گرفته شدند. انتخاب فاصله نازل تا صفحه داغ (۳۵ cm) با توجه به نتایج ارائه شده

در بخش قبل بود. نمونه‌های تهیه شده به ترتیب (دمای زیرلایه 350°C) C_1 ، (دمای زیرلایه 400°C) C_2 و (دمای زیرلایه 450°C) C_3 نام گذاری شدند.

۴-۳-۱- خواص ساختاری

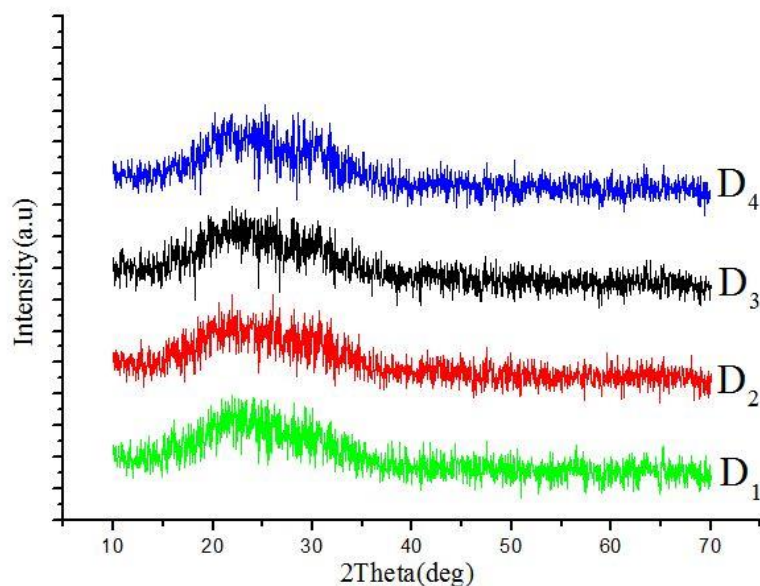
مطالعه ساختار بلوری لایه‌ها با اندازه‌گیری الگو پراش پرتو X نمونه‌ها انجام شد. طرح پراش به دست آمده در شکل (۴-۸) نشان داده شده است. نتایج حاکی از این است که با افزایش دمای زیرلایه هر سه نمونه دارای ساختار آمورف بوده و ساختار چهارگوشی CuInS_2 تشکیل نشده است.



شکل ۴-۸: الگو پراش پرتو X نمونه‌های C_1 ، C_2 و C_3

جهت اطمینان از فرآیند لایه نشانی و اثر دمای زیرلایه بار دیگر لایه نشانی در شرایط مشابه قبل در چهار دمای زیرلایه مختلف 350°C ، 400°C ، 450°C ، 500°C انجام شد. نمونه‌های تهیه شده به ترتیب (دمای زیرلایه 350°C) D_1 ، (دمای زیرلایه 400°C) D_2 ، (دمای زیرلایه 450°C) D_3 و (دمای زیرلایه 500°C) D_4 نام گذاری شدند.

طیف‌های XRD این نمونه‌ها ثبت شدند که نتایج آن در شکل (۴-۹) نشان داده شده است. بررسی طیف‌های XRD نمونه‌ها نشان دادند که ساختار نمونه‌ها همچنان آمورف است. قله ضعیف مشاهده شده در موقعیت زاویه‌ای حدود 30° در نمونه‌های D_3 و D_4 مربوط به تشکیل فاز ثانویه In_2O_3 می‌باشد.



شکل ۴-۹: الگو پراش پرتو X نمونه های D_1 ، D_2 ، D_3 و D_4

به دلیل تشکیل نشدن ساختار $CuInS_2$ علی رغم دو مرحله لایه نشانی در دماهای زیرلایه مختلف در ادامه عملیات بازپخت برای بهبود کیفیت ساختاری لایه‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

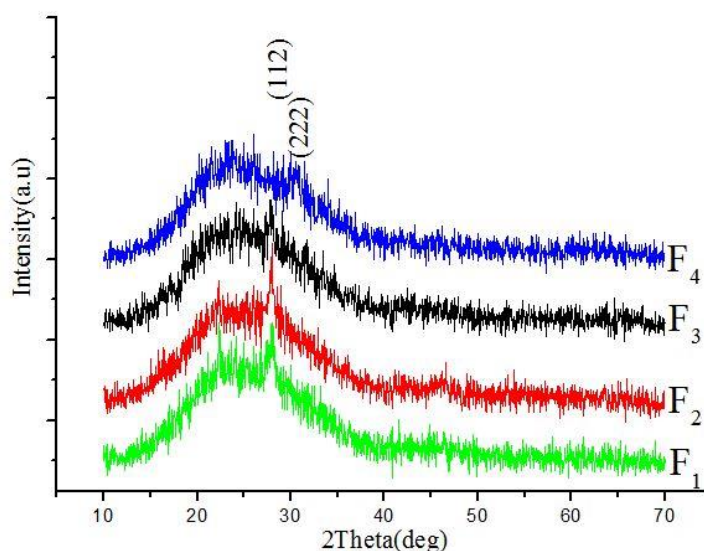
۴-۴- بررسی اثر دمای بازپخت روی خواص فیزیکی لایه‌های

CuInS₂ نازک

در این بخش به بررسی اثر دمای بازپخت بر روی خواص فیزیکی لایه‌های نازک $CuInS_2$ که به روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای انباشت شدند، پرداخته شده است. عملیات بازپخت در دماهای $250^\circ C$ ، $300^\circ C$ ، $400^\circ C$ در اتمسفر هوا و به مدت یک ساعت انجام شد. در تهیه نمونه‌ها سایر پارامترهای لایه نشانی مانند آهنگ لایه نشانی (10 ml/min)، ارتفاع افشانه تا زیرلایه (35 cm)، فشار ($2/5 \text{ bar}$) و دمای زیرلایه ($250^\circ C$) برای تهیه تمام نمونه‌ها یکسان در نظر گرفته شد. نمونه‌های تهیه شده به ترتیب (بدون بازپخت) F_1 ، (دمای بازپخت $250^\circ C$) F_2 ، (دمای بازپخت $300^\circ C$) F_3 و (دمای بازپخت $400^\circ C$) F_4 نام گذاری شدند. در ادامه خواص ساختاری، مورفولوژی سطح و خواص اپتیکی نمونه‌ها بررسی شدند.

۴-۴-۱- خواص ساختاری

در شکل (۴-۱۰) طیف‌های XRD اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های F_1 ، F_2 ، F_3 و F_4 نشان داده شده است. نتایج به دست آمده از طیف‌های پراش پرتو X حاکی از این است که سه نمونه F_1 ، F_2 ، F_3 دارای ساختار چهارگوشی ضعیفی با راستای (۱۱۲) می‌باشند و نمونه F_4 آمورف است. این نتایج در بررسی اثر بازپخت با کار گروه جی. پودر^۱ و همکارانش در بررسی اثر دمای بازپخت روی خواص ساختاری لایه‌های نازک $CuInS_2$ انباشت شده به روش تجزیه حرارتی افشانه‌ای در توافق است [۶۳].



شکل ۴-۱۰: الگو پراش پرتو X نمونه‌های F_1 ، F_2 ، F_3 و F_4 .

همانطور که در شکل (۴-۱۰) مشاهده می‌شود برای نمونه‌های F_1 ، F_2 ، F_3 و F_4 قله‌های دیگری ناشی از فازهای ثانویه و یا حضور ناخالصی در الگو پراش پرتو X در نمونه‌ها مشاهده نمی‌شود لیکن برای نمونه F_4 که دارای ساختار آمورف است تک قله مشاهده شده در موقعیت زاویه‌ای $30/58^0$ و مربوط به پراش از صفحات (۲۲۲) به ساختار اکسید ایندیوم In_2O_3 مربوط می‌باشد. پارامترهای ساختاری نمونه‌ها (اندازه متوسط بلورک‌ها (D)، کرنش شبکه بلوری (ϵ)، چگالی دررفتگی‌ها در واحد حجم (δ)، ثابت‌های شبکه چهارگوشی (c و $a=b$) و فاصله بین صفحات هم‌خانواده بلوری) که از روابط

^۱. J. Podder

(۲-۲)، (۲-۳) و (۲-۴) به دست آمدند، در جدول (۳-۴) گزارش شده است.

جدول ۳-۴: پارامترهای ساختاری به دست آمده از الگو پراش پرتو ایکس نمونه‌های F_1 ، F_2 ، F_3 و F_4 .

نام نمونه	موقعیت زاویه‌ای 2θ	FWHM (Rad) $\times 10^{-4}$	اندازه بلورک D(nm)	کرنش $\epsilon \times 10^{-4}$	چگالی دررفتگی $\delta(\times 10^{-4}) (nm^{-2})$
F ₁	۲۷/۹۳	۳/۸۹۷۶	۳۶	۰/۹۴۵۵	۷/۷۱۶۰
F ₂	۲۷/۸۹	۳/۷۶۵۷	۳۷	۰/۹۱۳۶	۷/۳۰۴۶
F ₃	۲۷/۹۲	۳/۵۶۷۸	۴۰	۰/۸۶۵۵	۶/۲۵۰
F ₄	۳۰/۵۸	آمورف	آمورف	آمورف	آمورف

پارامترهای شبکه		فاصله بین صفحات بلوری (nm)	انحراف از ساختار چهارگوشی $2-c/a$	ضخامت (nm)
a=b(A ⁰)	C(A ⁰)			
۵/۵۳۹۲	۱۰/۹۲۲۹	۳/۱۸۸۸	۰/۰۱۵۴	۱۰۰
۵/۵۷۲۷	۱۰/۸۶۲۵	۳/۱۸۷۹	۰/۰۵۰۷	۱۰۰
۵/۴۵۱۳	۱۱/۳۵۹۲	۳/۱۸۸۰	-۰/۰۸۳۷	۱۲۰
آمورف	آمورف	آمورف	آمورف	۱۴۰

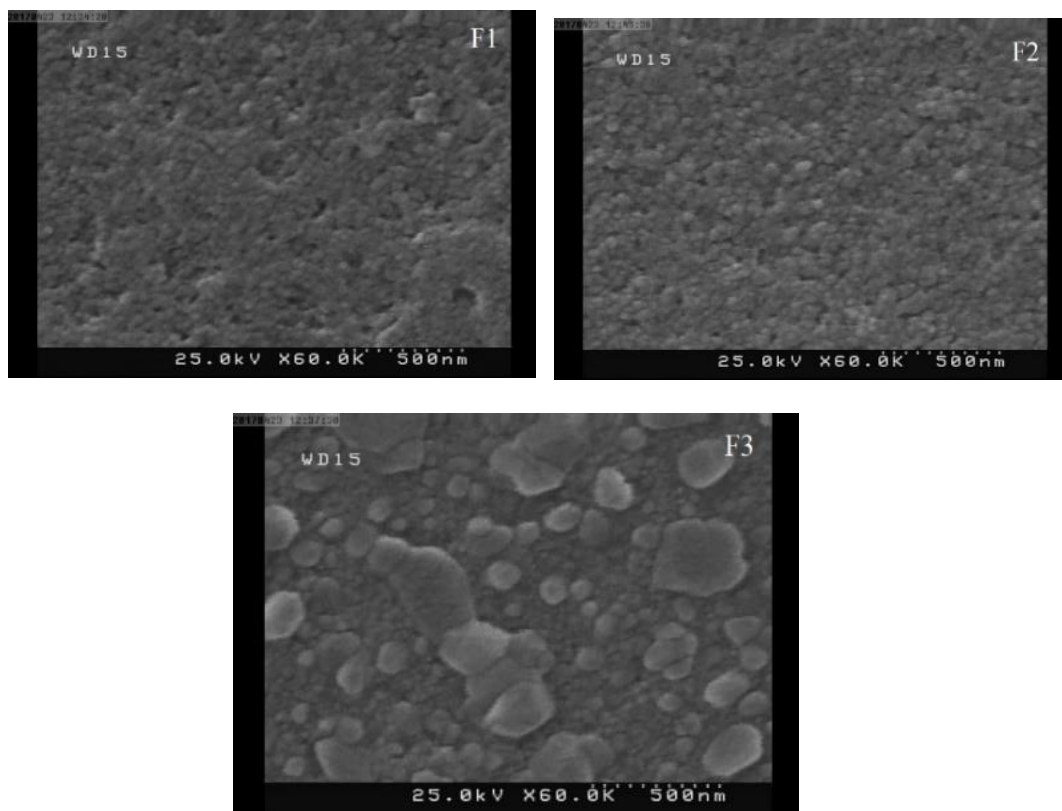
مقایسه مقادیر کرنش شبکه در نمونه‌های بازپخت شده نشان می‌دهد که با افزایش دمای بازپخت، اندازه بلورک‌ها افزایش و کرنش در شبکه بلوری کاهش یافته است. همچنین مقادیر چگالی دررفتگی در واحد حجم بلور نیز با افزایش دمای بازپخت کاهش می‌یابد. مقایسه مقادیر کرنش شبکه در نمونه‌های بازپخت شده و نمونه بدون بازپخت نشان می‌دهد که کرنش شبکه و چگالی دررفتگی با افزایش اندازه بلورک در نمونه‌های بازپخت شده نسبت به نمونه بدون بازپخت کاهش یافته است.

ثابت‌های شبکه c و a=b نیز به ترتیب با افزایش دمای بازپخت، افزایش و کاهش داشته‌اند که مقادیر به دست آمده با مقادیر گزارش شده برای پارامترهای شبکه CuInS₂ در کار گروه جی.پودر و همکارانش مطابقت دارد [۶۳]. مقدار کمیت $2-c/a$ که به عنوان معیاری برای انحراف از ساختار ایده آل چهارگوشی می‌باشد نیز با افزایش دمای بازپخت، کاهش یافته است که این به منزله افزایش کیفیت بلورینگی لایه‌های نازک و نزدیک شدن به ساختار ایده‌آل می‌شود. موقعیت زاویه‌ای قله مشاهده شده

در الگو پراش پرتو X نمونه‌های F_1 ، F_2 و F_3 با نتایج کار گروه ام.رابه^۱ و همکارانش برای لایه‌های نازک $CuInS_2$ سنتز شده به روش تبخیر حرارتی در توافق است [۷۰].

۴-۲-۴- مورفولوژی سطح لایه‌ها

شکل (۴-۱۱) تصاویر SEM ثبت شده از سطح نمونه‌های F_1 ، F_2 و F_3 در مقیاس 500 nm را نشان می‌دهد. مقایسه تصاویر SEM نشان می‌دهد که بازپخت سبب تغییر در دانه‌بندی لایه‌ها شده است. با افزایش دمای بازپخت اندازه دانه افزایش یافته است. در نمونه F_3 که بیشترین دمای بازپخت را دارد، سطح لایه‌ها از دانه‌های بهم چسبیده بزرگتری در مقایسه با دو نمونه دیگر پوشیده شده است. دانه‌بندی دو نمونه F_1 و F_2 تقریباً یکسان است.

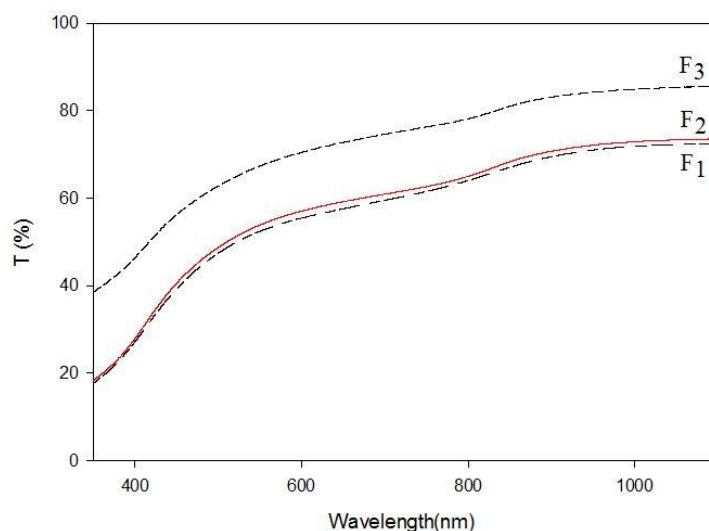


شکل ۴-۱۱: تصاویر SEM ثبت شده از سطح نمونه‌های نمونه‌های F_1 ، F_2 و F_3 .

^۱ M. Rabeh

۴-۳-۴- خواص اپتیکی

در شکل (۴-۱۲) طیف‌های عبور نمونه‌های F_1 ، F_2 و F_3 در بازه طول موج ۳۵۰-۱۱۰۰ nm نشان داده شده است. میزان عبور از نمونه‌ها در بازه طول موجی اندازه‌گیری شده بین حداقل ۲۰٪ تا حداکثر ۸۰٪ متغیر می‌باشد. بر اساس اندازه‌گیری انجام شده طیف عبور نمونه‌های F_3 که در دمای 300°C بازپخت شده است از سایر نمونه‌ها بیشتر است، که این افزایش ممکن است ناشی از افزایش بلورینگی و کاهش چگالی دررفتگی‌ها در این نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها باشد. طیف‌های عبور دو نمونه F_1 (بدون بازپخت) و F_2 (بازپخت شده در دمای 250°C) تقریباً یکسان می‌باشد که این می‌تواند به دلیل دانه‌بندی تقریباً یکسان این دو نمونه باشد.



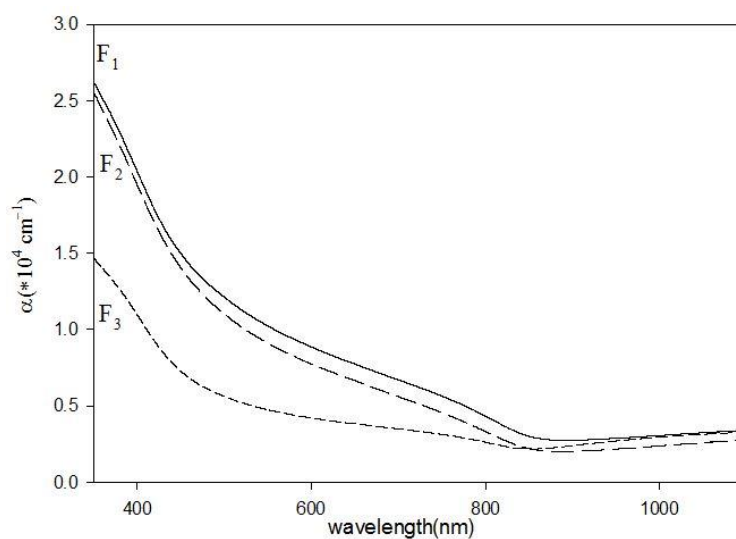
شکل ۴-۱۲: طیف‌های عبور نمونه‌های F_1 ، F_2 و F_3 .

به علاوه با افزایش دمای بازپخت لبه جذب یک جابجایی به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر (جابجایی آبی) از خود نشان می‌دهد که به معنای افزایش گاف نواری است. میزان این جابجایی آبی برای نمونه F_3 نسبت به نمونه‌های دیگر بیشتر است. طیف‌های عبور نمونه‌های F_1 و F_2 نیز تقریباً بر هم منطبق می‌باشند که این می‌تواند به دلیل مورفولوژی تقریباً یکسان سطوح این دو نمونه همانگونه که در تصاویر SEM دیده شده، باشد. در شکل (۴-۱۳) تغییرات ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه‌های F_1 ، F_2 و F_3 نشان داده شده است. کمیت ضریب جذب (α) بر اساس رابطه (۵-۲) محاسبه

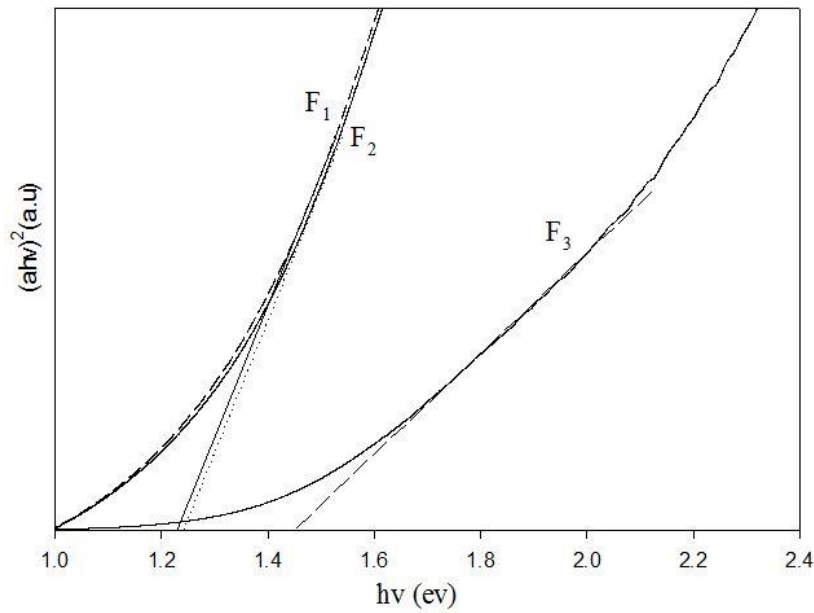
شده است.

همانگونه که در شکل (۴-۱۳) دیده می‌شود میزان جذب اپتیکی نمونه‌ها در ناحیه نور مرئی از مرتبه 10^4 cm^{-1} می‌باشد که عدد قابل توجهی بوده و نشان دهنده جذب خوب فوتون‌ها در این ناحیه و در نتیجه مناسب بودن لایه‌های نازک CuInS_2 به منظور کاربرد به عنوان لایه جاذب در سلول‌های خورشیدی می‌باشد.

با محاسبه ضریب جذب اپتیکی لایه‌ها و داشتن طیف‌های عبور و بازتاب به کمک رابطه (۲-۱۰) گاف نواری نمونه‌های F_1 ، F_2 و F_3 محاسبه شدند که نتایج آن در شکل (۴-۱۴) نشان داده شده است. مقادیر گاف نواری به دست آمده برای نمونه‌های F_1 ، F_2 و F_3 نیز در جدول (۴-۴) ارائه شده است.



شکل ۴-۱۳: تغییرات ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه‌های F_1 ، F_2 و F_3 .



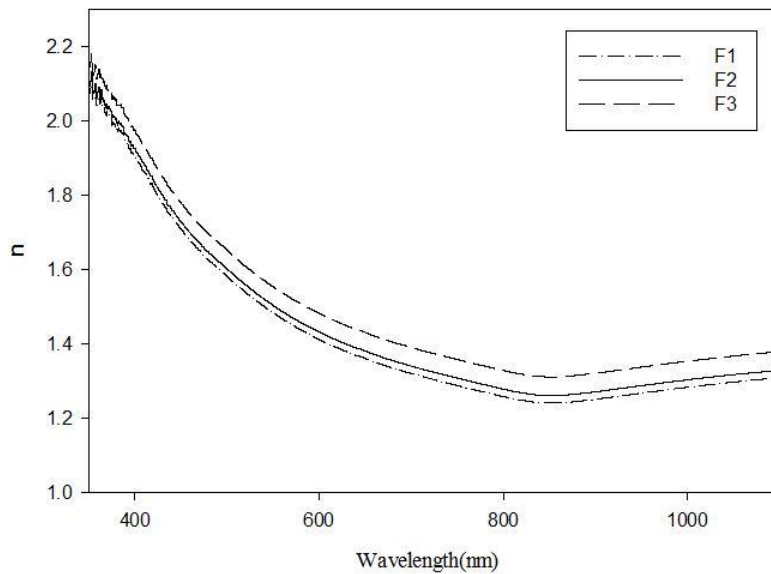
شکل ۴-۱۴: منحنی تغییرات $(\alpha hv) - hv$ برای نمونه‌های F_1 ، F_2 و F_3 .

جدول ۴-۴: مقادیر گاف نواری و معادلات خطی برازش نمونه‌های F_1 ، F_2 و F_3 .

نام نمونه	$E_g(\text{eV})$	معادله خطی برازش
F_1	1.23 ± 0.03	$y = -0.0058 + 0.0047 x$
F_2	1.24 ± 0.03	$y = -0.0057 + 0.0046 x$
F_3	1.44 ± 0.07	$y = -0.0026 + 0.0018 x$

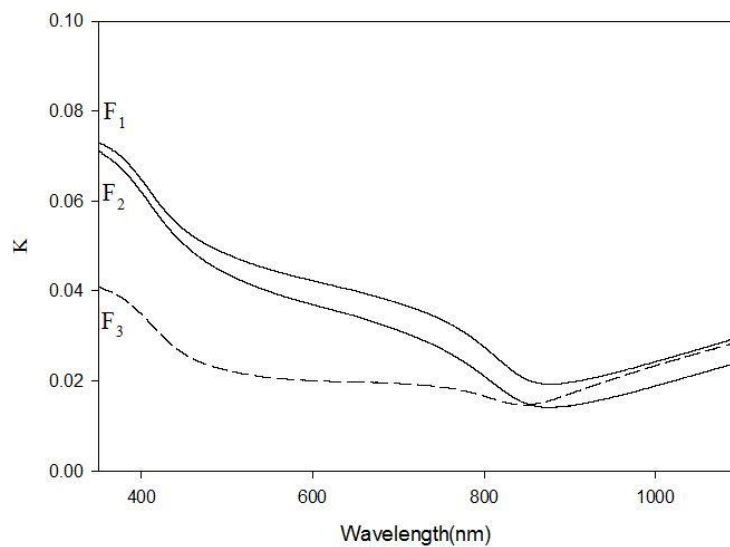
مقادیر گاف نواری ارائه شده در جدول (۴-۴) نسبت به مقادیر گاف نواری لایه‌های نازک CuInS_2 در کار ام.رابه و همکارانش برای لایه‌های نازک CuInS_2 به روش تبخیر حرارتی تهیه شدند که eV $2/1 - 35/46$ تقریباً در توافق است [۷۰]. مقایسه مقادیر گاف نواری نشان می‌دهد که مقدار گاف نواری نمونه‌های بازپخت شده نسبت به نمونه بدون بازپخت افزایش یافته است، این افزایش می‌تواند به افزایش اندازه بلورک‌ها، نسبت داده شود (جدول ۴-۳).

تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای نمونه‌های F_1 ، F_2 و F_3 که با رابطه (۹-۲) محاسبه شده، در شکل (۴-۱۵) نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۵: تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج فوتون فرودی برای نمونه‌های F_1 ، F_2 و F_3 .

نتایج فوق نشان می‌دهد که ضریب شکست نمونه‌ها با کاهش طول موج به سمت گاف انرژی که میزان جذب افزایش می‌یابد با کاهش همراه است. مقادیر ضریب شکست برای نمونه F_3 کمی بیشتر از دو نمونه دیگر است. در محدوده طول موجی $800-1100$ nm همانگونه که انتظار داریم به دلیل شفافیت نمونه‌ها تغییرات ضرایب شکست ناچیز است. ضریب خاموشی برای نمونه‌های F_1 ، F_2 و F_3 بر حسب طول موج فوتون فرودی که با رابطه (۷-۲) محاسبه شده‌اند، در شکل (۴-۱۶) نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۶: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج فوتون فرودی برای نمونه‌های F_1 ، F_2 و F_3 .

بررسی منحنی ضرایب خاموشی می‌دهد که تغییرات ضریب خاموشی در محدوده طول موج نزدیک به لبه جذب نسبت به سایر نواحی طول موجی شدیدتر است. در نواحی از طول موج‌ها که میزان جذب در نمونه‌ها کاهش می‌یابد، نشان می‌دهد موج فرودی در این نواحی راحت‌تر از لایه‌های نازک عبور می‌کند و ضریب خاموشی نیز کاهش یافته است.

نتیجه این کار نشان داد که عملیات بازپخت باعث بهبود کیفیت بلورینگی لایه‌های نازک CuInS_2 نشده است. همچنین خواص اپتیکی لایه‌ها تحت تاثیر عملیات بازپخت به طور محسوسی دستخوش تغییر می‌شود. گاف نواری نمونه‌ها نیز با انجام عملیات بازپخت به طور محسوسی افزایش می‌یابد.

۴-۵- بررسی اثر آهنگ لایه نشانی روی خواص فیزیکی

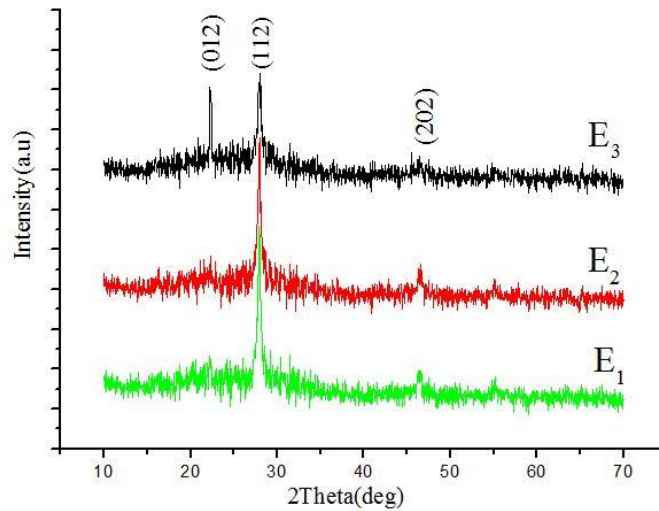
لایه‌های نازک CuInS_2

در این بخش تاثیر تغییر آهنگ لایه نشانی بر خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک CuInS_2 انباشت شده بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای به روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای پرداخته شده است. به منظور بررسی اثر آهنگ لایه نشانی نمونه‌ها عملیات لایه نشانی در سه آهنگ لایه نشانی مختلف 3 ml/min ، 5 ml/min و 10 ml/min انجام شد. در تهیه نمونه‌های ذکر شده سایر پارامترهای رشد مانند ارتفاع افشانه تا صفحه داغ (35 cm)، فشار هوا ($2/5 \text{ bar}$) و دمای زیرلایه (300°C) در تمام مراحل لایه نشانی ثابت در نظر گرفته شده است. نمونه‌های تهیه شده به ترتیب (آهنگ لایه نشانی 3 ml/min)، E_1 ، (آهنگ لایه نشانی 5 ml/min) E_2 و (آهنگ لایه نشانی 10 ml/min) E_3 نام گذاری شدند. در ادامه خواص ساختاری، مورفولوژی سطح و خواص اپتیکی نمونه‌های تهیه شده بررسی شده است.

۴-۵-۱- خواص ساختاری

شکل (۱۸-۴) طیف‌های XRD اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های E_1 ، E_2 و E_3 را نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده از طیف‌های پراش پرتو X نشان می‌دهد که سه نمونه E_1 ، E_2 ، E_3 دارای ساختار

چهارگوشی با راستای ترجیحی (۱۱۲) می‌باشند. نتایج به دست آمده با نتایج گروه ای.مری^۱ و همکارانش برای لایه نازک CIS انباشت شده روی زیرلایه‌های شیشه‌ای با پوشش ITO به روش تجزیه حرارتی افشانه‌ای در توافق می‌باشد [۷۱].



شکل ۴-۱۷: الگو پراش پرتو X نمونه‌های E₁، E₂ و E₃.

مقایسه طیف‌های پراش پرتو X ترسیم شده نشان می‌دهد که با افزایش آهنگ لایه نشانی شدت قله وابسته به پراش از صفحات (۱۱۲) اندکی کاهش یافته است. همانطور که در شکل (۴-۱۷) مشاهده می‌شود در الگو پراش پرتو X نمونه‌های E₁ و E₂ قله ضعیف دیگری در موقعیت زاویه‌ای $46/47^{\circ}$ مربوط به پراش از صفحات (۲۰۲) مشاهده می‌شود که این قله نیز مربوط به تشکیل ساختار چهارگوشی CuInS₂ می‌باشد. برای نمونه E₃ قله پراش دیگر (۱۲°) در موقعیت زاویه‌ای $22/27^{\circ}$ مشاهده می‌شود که مربوط به تشکیل ساختار اکسید ایندیوم In₂O₃ می‌باشد. به منظور تعیین پارامترهای ساختاری، اندازه متوسط بلورک‌ها (D)، کرنش شبکه بلوری (ε)، چگالی دررفتگی‌ها در واحد حجم (δ)، پارامترهای شبکه چهارگوشی (c و a=b) و فاصله بین صفحات هم‌خانواده بلوری (d) برای نمونه‌های E₁، E₂ و E₃ محاسبه شدند که نتایج آن در جدول (۴-۵) گزارش شده است.

^۱ A. Mere

جدول ۴-۵: پارامترهای ساختاری بدست آمده با استفاده از الگو پراش پرتو ایکس نمونه‌های E₁، E₂ و E₃.

نام نمونه	موقعیت زاویه‌ای 2θ	FWHM (Rad) $\times 10^{-3}$	اندازه بلورک D(nm)	کرنش $\varepsilon \times 10^{-3}$	چگالی دررفتگی $\delta (\times 10^{-3}) (nm^{-2})$
E ₁	۲۷/۹۷	۳/۸۹۷۶	۳۶	۰/۹۴۵۴	۷/۷۱۶۰
E ₂	۲۷/۹۶	۴/۰۲۹۶	۳۵	۰/۹۷۷۴	۸/۱۶۳۲
E ₃	۲۷/۹۲	۴/۴۵۵۸	۳۲	۱/۰۸۰۸	۹/۷۶۵۶

پارامترهای شبکه		فاصله بین صفحات بلوری (nm)	انحراف از ساختار چهارگوشی (2-c/a)	ضخامت (nm)
a=b(A ⁰)	C(A ⁰)			
۵/۵۱۷۳	۱۱/۰۷۶۹	۳/۱۸۸۷	-۰/۰۰۷۶	۸۰
۵/۵۵۱۲	۱۰/۹۴۳۵	۳/۱۸۸۶	۰/۰۲۸۷	۱۰۰
۵/۵۶۲۰	۱۰/۹۰۲۷	۳/۱۸۸۷	۰/۰۳۹۸	۱۲۰

مقایسه مقادیر کرنش شبکه نشان می‌دهد که با افزایش آهنگ لایه نشانی، اندازه بلورک‌ها اندکی کاهش و میزان کرنش در شبکه افزایش یافته است. همچنین مقادیر چگالی دررفتگی در واحد حجم بلور نیز با افزایش آهنگ لایه نشانی افزایش می‌یابد.

پارامترهای شبکه c و a=b نیز به ترتیب با افزایش آهنگ لایه نشانی، کاهش و افزایش می‌یابند که مقادیر به دست آمده برای پارامترهای شبکه بلوری با مقادیر گزارش شده برای لایه‌های نازک CuInS₂ سنتز شده به روش تجزیه افشانه‌ای حرارتی بر روی زیرلایه‌های پیرکس توسط گروه سبویی^۱ و همکارانش مطابقت دارد [۶۶]. انحراف از ساختار ایده آل چهارگوشی (2-c/a) نیز با افزایش آهنگ لایه نشانی، افزایش یافته است که به معنای کاهش کیفیت بلورینگی لایه‌های نازک CIS می‌باشد. البته مقادیر به دست آمده نشان می‌دهد که ساختار تشکیل شده به خصوص ساختار بلوری نمونه E₁ نزدیک به ساختار ایده‌آل می‌باشد. موقعیت زاویه‌ای قله‌های مشاهده شده در الگو پراش پرتو X نمونه‌های E₁، E₂ و E₃ با گزارش گروه کامون^۲ و همکارانش برای لایه‌های نازک CIS تهیه شده به روش تجزیه

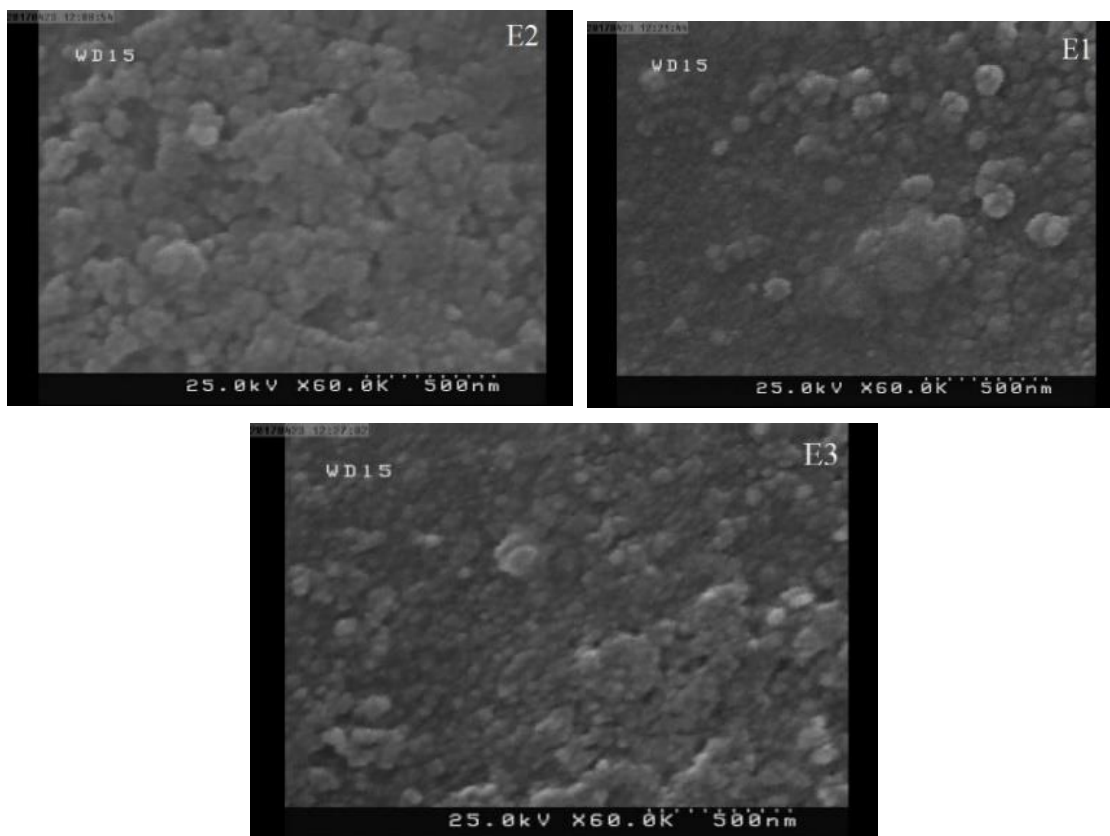
^۱ Seboui

^۲ Kamoun

حرارتی افشانه‌ای بر روی زیرلایه‌های مختلف مانند شیشه، شیشه با پوشش In_2S_3 و شیشه با پوشش ZnO در توافق است [۷۲].

۴-۵-۲- مورفولوژی سطح

شکل (۴-۱۸) تصاویر SEM ثبت شده از سطح نمونه‌های E_1 ، E_2 و E_3 را در مقیاس 500 nm نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود سطح نمونه E_1 با دانه‌بندی نسبتاً بزرگتری پوشیده شده و تخلخل کمتری در سطح آن قابل رویت می‌باشد. با افزایش آهنگ لایه نشانی اندازه دانه‌ها کوچکتر و تخلخل در سطح نمونه‌ها بیشتر شده است.

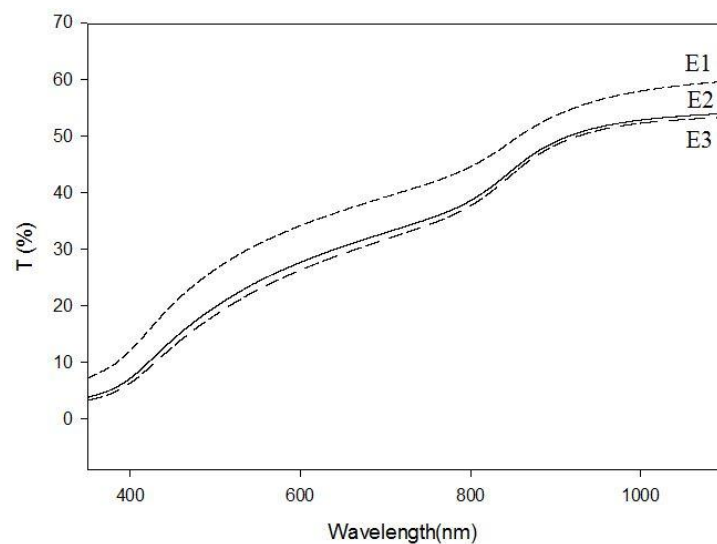


شکل ۴-۱۸: تصاویر SEM ثبت شده از سطح نمونه‌های E_1 ، E_2 و E_3 .

۴-۵-۳- خواص اپتیکی

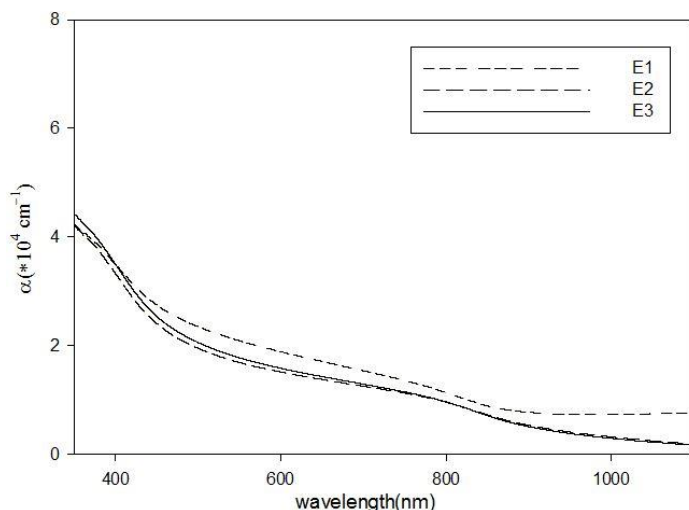
در شکل (۴-۱۹) طیف عبور اپتیکی نمونه‌های E_1 ، E_2 و E_3 در بازه طول موج 350 nm - 1100 nm نشان داده شده است. نتایج طیف‌های عبوری نمونه‌ها نشان می‌دهد که میزان عبور در نمونه‌ها در بازه

طول موج اندازه‌گیری شده در محدوده ۱۵٪ تا ۶۰٪ تغییر می‌کند. رفتار طیف عبور برای همه نمونه‌ها به شباهت دارد. منحنی‌های عبور برای نمونه‌های E₂ و E₃ تقریباً بر هم منطبقند. میزان عبور در سراسر ناحیه طول موجی برای نمونه E₁ از دو نمونه دیگر بیشتر است، بنابراین این نمونه از دو نمونه دیگر شفاف‌تر می‌باشد. بنابراین با افزایش آهنگ لایه نشانی میزان عبور موج فرودی از لایه‌ها کاهش می‌یابد. کاهش میزان عبور با افزایش آهنگ لایه نشانی با کاهش اندازه بلورک‌ها در اثر افزایش آهنگ لایه نشانی در توافق است. کاهش اندازه بلورک می‌تواند منجر به افزایش پراکندگی به دلیل افزایش مرزدانه‌ها شود. مقایسه طیف‌های عبور یک جابجایی قرمز برای نمونه‌ها با افزایش آهنگ لایه نشانی را نشان می‌دهد. افزایش عبور در نمونه E₁ می‌تواند به دلیل کمتر بودن ضخامت آن باشد.



شکل ۴-۱۹: طیف عبوری نمونه‌های E₁، E₂ و E₃.

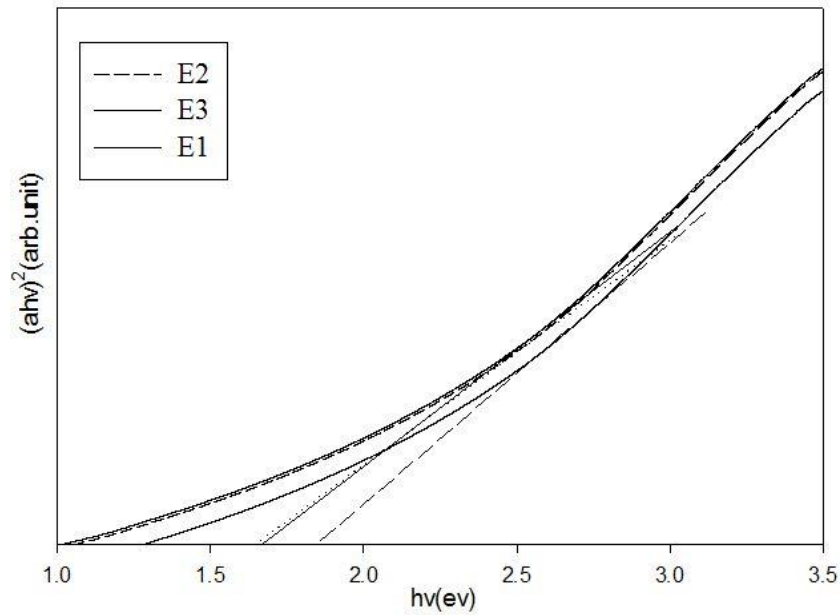
در شکل (۲۰-۴) تغییرات ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه‌های E₁، E₂ و E₃ نشان داده شده است. کمیت ضریب جذب (α) با استفاده از رابطه (۵-۲) محاسبه شده است.



شکل ۴-۲۰: تغییرات ضریب جذب اپتیکی بر حسب طول موج برای نمونه‌های E_1 ، E_2 و E_3 .

نتایج فوق نشان می‌دهد که ضریب جذب اپتیکی برای نمونه‌ها در ناحیه طیف مرئی از مرتبه cm^{-1} 10^4 می‌باشد که نشانگر جذب خوب نمونه‌ها در ناحیه طول موجی اندازه‌گیری شده است. تغییرات ضریب جذب در نزدیکی گاف نواری و انرژی‌های بیشتر از گاف نواری که گذارهای بین نواری فعال باشند از سایر نواحی شدیدتر است. منحنی‌های ضریب جذب نمونه‌های E_2 و E_3 همانند منحنی‌های عبور این نمونه‌ها تقریباً بر هم منطبق می‌باشند.

با محاسبه ضریب جذب اپتیکی لایه‌ها و رابطه (۱۰-۲) گاف نواری نمونه‌های E_1 ، E_2 و E_3 محاسبه شد که در شکل (۲۱-۴) نشان داده شده است. مقادیر گاف نواری به دست آمده برای نمونه‌های E_1 ، E_2 و E_3 نیز در جدول (۶-۴) ارائه شده است.



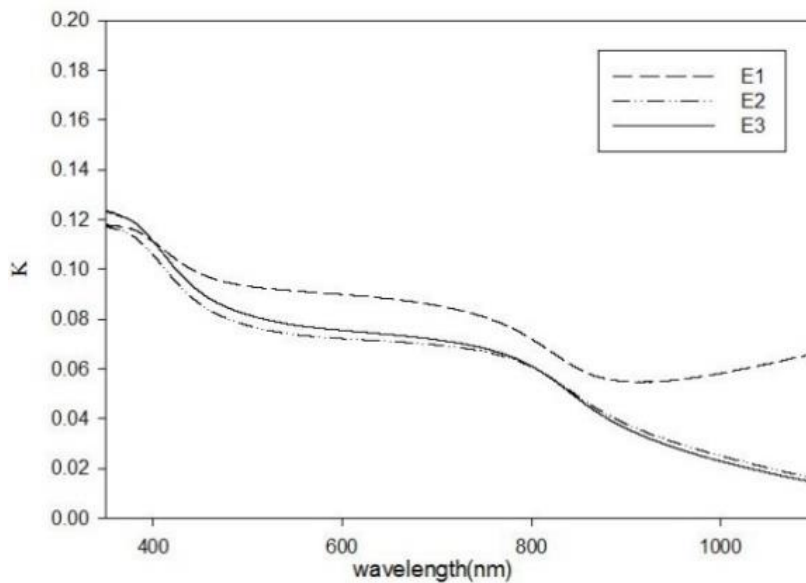
شکل ۴-۲۱: منحنی تغییرات $(\alpha hv) - hv$ برای نمونه‌های E_1 ، E_2 و E_3 .

جدول ۴-۶: مقادیر گاف نواری و معادلات خطی برازش نمونه‌های E_1 ، E_2 و E_3 .

نام نمونه	E_g (eV)	معادله خطی برازش
E_1	1.83 ± 0.04	$y = -0.0776 + 0.0420 x$
E_2	1.56 ± 0.01	$y = -0.0574 + 0.0347 x$
E_3	1.64 ± 0.01	$y = -0.0571 + 0.0346 x$

مقادیر گاف نواری ارائه شده در جدول (۴-۶) اندکی بیشتر از مقادیر گاف نواری لایه‌های نازک $CuInS_2$ رشد داده شده به روش تجزیه حرارتی افشانه‌ای بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای توسط گروه سباستین و همکارانش می‌باشد [۶۵]. مقایسه مقادیر گاف نواری نشان می‌دهد که با افزایش آهنگ لایه نشانی گاف نواری نمونه کاهش یافته است. کاهش گاف نواری با کاهش اندازه بلورک‌ها همراه است.

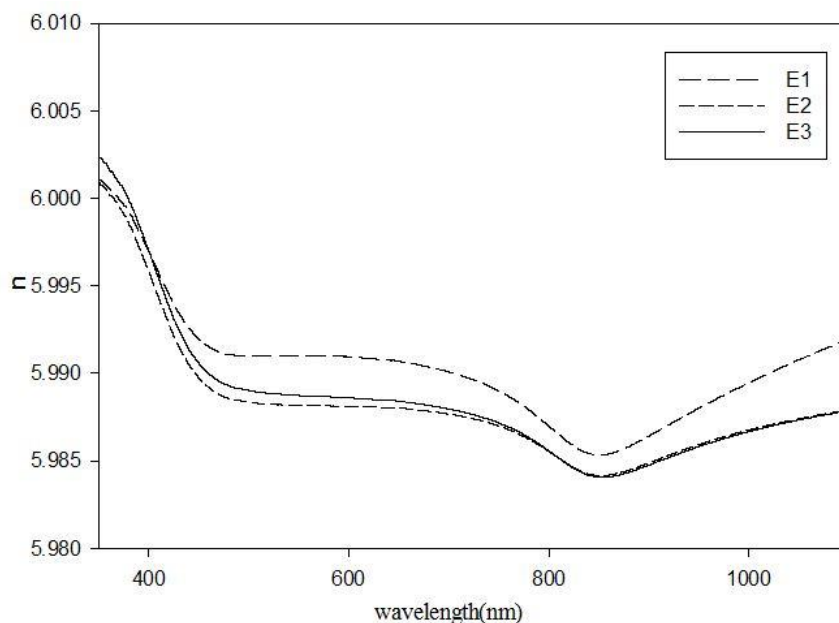
ضریب خاموشی برای نمونه‌های E_1 ، E_2 و E_3 بر حسب طول موج فوتون فرودی در شکل (۴-۲۲) نشان داده شده است. تغییرات ضریب خاموشی همانند تغییرات ضریب جذب برای نمونه‌های E_2 و E_3 تقریباً یکسان است. مقادیر ضریب خاموشی برای نمونه E_1 در سراسر ناحیه طول موجی اندازه‌گیری شده از دو نمونه دیگر E_2 و E_3 بیشتر است.



شکل ۴-۲۲: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج فوتون فرودی برای نمونه‌های E_1 ، E_2 و E_3 .

تغییرات ضریب خاموشی در محدوده طول موجی نزدیک به لبه جذب برای همه نمونه‌ها شدیدتر است. در نواحی از طول موج فرودی که میزان جذب در نمونه‌ها کاهش یافته است (شکل ۴-۲۰)، ضریب خاموشی نیز کاهش می‌یابد.

تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای نمونه‌های E_1 ، E_2 و E_3 در شکل (۴-۲۳) نشان داده شده است.



شکل ۴-۲۳: تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج فوتون فرودی برای نمونه‌های E_1 ، E_2 و E_3 .

بررسی منحنی ضرایب شکست نشان می‌دهد که ضریب شکست با افزایش طول موج به سمت انرژی‌های کمتر، تا طول موج حدود ۸۰۰ nm ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابد و مقادیر ضریب شکست نمونه‌های E_2 و E_3 تقریباً یکسان می‌باشند. نحوه تغییرات ضریب شکست نمونه E_1 با تغییرات ضریب شکست نمونه‌های E_2 و E_3 مشابه می‌باشد، لیکن مقادیر ضرایب شکست نمونه E_1 بزرگتر از سایر نمونه‌ها است.

بررسی اثر تغییرات آهنگ لایه نشانی در روش تجزیه حرارتی افشانه‌ای نشان داد که بهینه سازی آهنگ لایه نشانی تاثیر محسوسی در کیفیت ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک CuInS_2 انباشت شده بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای دارد.

نتیجه گیری:

در این پایان نامه خواص فیزیکی لایه‌های CuInS_2 رشد داده شده به روش افشانه تجزیه حرارتی روی زیرلایه‌های شیشه‌ای مورد بررسی قرار گرفت.

۱- بررسی اثر ارتفاع نازل تا زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک CuInS_2

لایه‌های نازک CuInS_2 توسط محلول پیش ماده‌های استات ایندیوم ($M=291/96 \text{ g/mol}$)، استات مس تک آبه ($M=199/65 \text{ g/mol}$)، تیوره ($M=76/12 \text{ g/mol}$) و آب مقطر سه بار تقطیر به عنوان حلال با نسبت های مولی $4 : 1/8 : 1$ $\text{Cu} : \text{In} : \text{S}$ در سه ارتفاع مختلف 35 cm ، 40 و 45 تهیه شدند. طیف XRD لایه‌ها حاکی از تشکیل ساختار چهارگوشی با راستای ترجیحی (۱۱۲) بود. تحلیل داده‌ها نشان داد که بلورینگی نمونه در ارتفاع 35 cm از سایر نمونه‌ها بهتر است. لایه‌ها همگی در ناحیه نور مرئی از عبور اپتیکی بالا برخوردار بوده و دارای گاف نواری اپتیکی در بازه‌ی $1/1-84/43 \text{ eV}$ بودند. این نتایج نشان داد که نمونه با بزرگترین ابعاد بلورک (نمونه S_1) دارای بزرگترین گاف نواری است.

۲- بررسی اثر دمای زیرلایه بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک CuInS_2

به منظور بررسی اثر تغییر دمای زیرلایه عملیات لایه نشانی بر روی زیرلایه شیشه در سه دمای مختلف 350°C ، 400°C و 450°C با ارتفاع 35 cm انجام شد. طیف XRD لایه‌ها نشان داد که با افزایش دمای زیرلایه ساختار چهارگوشی CuInS_2 تشکیل نشده است. جهت اطمینان از فرآیند لایه نشانی و اثر دمای زیرلایه بار دیگر لایه نشانی در شرایط مشابه قبل اما در چهار دمای زیرلایه مختلف 350°C ، 400°C ، 450°C و 500°C انجام شد. نتایج حاکی از این است که باز هم با افزایش دمای زیرلایه هر چهار نمونه دارای ساختار آمورف هستند.

۳- بررسی اثر دمای بازپخت بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک CuInS_2

لایه‌های نازک CuInS_2 با ارتفاع 35 cm و دمای زیرلایه 250°C در دماهای مختلف 250°C ، 300°C و 400°C تحت عملیات بازپخت قرار گرفتند. تصاویر FESEM نشان داد که بازپخت سبب تغییر در دانه

بندی لایه‌ها شده است و با افزایش دمای بازپخت اندازه دانه افزایش می‌یابد. نتایج به دست آمده از طیف‌های XRD حاکی از این است که نمونه تحت عملیات بازپخت با بیشترین دما دارای ساختار آمورف است. لایه‌ها همگی در ناحیه نور مرئی از عبور اپتیکی مناسبی برخوردار بوده و دارای گاف نواری اپتیکی در بازه‌ی $1/1-44/23$ eV بودند.

۴- بررسی اثر آهنگ لایه نشانی بر خواص فیزیکی لایه‌های نازک CuInS_2

لایه‌های نازک CuInS_2 با ارتفاع 35 cm و دمای زیرلایه 300°C در سه آهنگ لایه نشانی (ml/min) ۳، ۵ و ۱۰ تهیه شدند. تصاویر FESEM نشان می‌دهد که نمونه با کمترین آهنگ لایه نشانی از دانه بندی نسبتاً بزرگتری پوشیده شده و با افزایش آهنگ لایه نشانی اندازه دانه‌ها کوچکتر و تخلخل در سطح نمونه‌ها بیشتر شده است. تحلیل داده‌های XRD نیز با نتایج حاصل از مورفولوژی سطح در توافق است. با افزایش آهنگ لایه نشانی میزان عبور موج فرودی از لایه‌ها کاهش می‌یابد و گاف نواری اپتیکی از $1/83$ eV به $1/64$ eV کاهش یافته است.

نتایج به دست آمده از نمونه‌های تهیه شده نشان می‌دهد که ضریب جذب اپتیکی در ناحیه نور مرئی حدود 10^4 cm^{-1} و مناسب برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی به عنوان لایه جاذب می‌باشد.

پیشنهادات جهت مطالعه و تحقیقات تکمیلی:

با توجه به مطالعات و کارهای آزمایشگاهی انجام شده در این پایان نامه، جهت ادامه تحقیقات و مطالعات تکمیلی در این زمینه که در این پایان نامه میسر نشد در این بخش به عنوان پیشنهادات ارائه می‌شود.

۱- استفاده از نسبت‌های مولی Cu:In:S مختلف در تهیه محلول اولیه لایه‌های نازک CuInS_2 و

تاثیر آن بر بهبود خواص فیزیکی لایه‌ها.

۲- استفاده از زیرلایه‌های دیگر مانند ITO، FTO و....

۳- انجام عملیات بازپخت تحت شرایط و گازهای دیگر مانند H_2S .

۴- استفاده از سایر روش‌های لایه نشانی مانند سل-ژل (غوطه‌وری، چرخشی)، گرما آبی و خود

احتراقی جهت رشد لایه‌ها و بررسی خواص ساختاری و اپتیکی آنها.

۵- بررسی خواص حسگری لایه‌های نازک CuInS_2 تهیه شده به روش تجزیه حرارتی افشانه‌ای

(حسگرهای گازی و...)

- [1] A. E. Becquerel , (1839), “**Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques**”, vol. 9, Comptes Rendus de L’Academie des Sciences, pp 145-149.
- [2] W. G. Adams and Day, R. E. (1877), “**The Action of Light on Selenium**”, vol. A25, Proceedings of the Royal Society, London, pp 113.
- [3] C. E. Fritts, (1883) “**On a New Form of Selenium Photocell**”, vol. 26, American J. of Science, pp 465.
- [4] George A. Olah, Alain Goeppert, G. K. Surya Prakash, (2005), “A Vision for Photovoltaic Technology. Report by the Photovoltaic Technology Research Advisory Council” (PV-TRAK), Office for Official Publications of the European Communities, ISBN 92-894-8004-1, pp 41, Luxembourg.
- [5] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson, J. Appl. (1954), “A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiatin into Electrical Power”, **AIP** , 25, 5, pp 676.
- [6] A. Goetzberger, C. Hebling and H.-W. Schock, Mater, (2003), “**Supramolecular Chemistry of Fullerenes and Carbon Nanotubes**”, 40, Sci. Eng. Reports, pp 1-46.
- [7] P.D. Maycock, Refocus, (2005), “**world solar PV market continues explosive growth**” 6, pp 18-22.
- [8] A. N. Tiwari, D. K. Pandya, K. L. Chopra, (1987), “**Solar Energy Materials**” 15, New Delhi, India, pp 121-133.
- [9] S. Siebentritt, (2002), “**Thin Solid Films**”, 403-404, pp 1-8.
- [10] R. Scheer, R. Klenk, J. Klaer, I. Luck, (2004), “**Solar Energy**” 77, pp 777-784.
- [11] M. Ch. Lux-Steiner, A. Ennaoui, Ch. -H. Fischer, A. Jäger-Waldau, J. Klaer, R. Klenk, R. Könenkamp, Th. Matthes, R. Scheer, S. Siebentritt and A. Weidinger, (2000), “**Thin Solid Films**”, 361-362, pp 533-539.
- [12] A. Jasenek, T. Hahn, M. Schmidt et al. Proc, (2000), “**Structural and Electrical Properties of Spray Deposited Copper Indium Disulphide Films for Solar Cells**” 16-th European PVSEC, Glasgow, UK, pp 982-985.
- [13] J. Alavarez-Garcia, Doctoral thesis, (2002) “**Characterisation of CuInS2 films for solar cell pplication by Raman spectroscopy**”, Barcelona, pp 254.
- [14] R. Klenk, J. Klaer, R. Scheer, M.Ch. Lux-Steiner, I. Luck, N. Meyer, U. Rühle, (2005) “**Thin Solid Films**”, pp 480-481, pp 509-514.
- [15] T. Riedle, (2002), Doctoral thesis, “Raman Spectroscopy for the analysis of thin CuInS2 films”, Technical University of Berlin.
- [16] H. Metzner, M. Brüssler, K. D. Husemann, H. J. Lewerenz, (1991) “Characterization of phases and determination of phase relations in the Cu-In-S system by γ - γ perturbed angular correlations”, **Phys. Rev. B**, 44 ,21 ,pp. 11614-11623.
- [17] J. Alvarez-Carcia, A. Perez-Rodriguez, B. Barcones, A. Romando- Rodriguez, J. R. Morante, (2002), **Appl. Phys. Lett**, 80 ,4 ,pp 562-564.
- [18] J. Alvarez-Carcia, J. Marcos-Ruzafa, A. Perez-Rodriguez, A. Romano- Rodriguez, J. R. Morante, R. Scheer, (2000), “**Thin Solid Films**” pp 361-362, pp 208-212.
- [19] P. Guha, D. Das, A. B. Maity, D. Ganguli, S. Chaudhuri, (2003), “**Sol. En. Mat. Sol. Cells**”, **Journal of Materials Chemistry**

PAPER , 80, pp 115-130.

- [20] M. Krunk, O. Kijatkina, H. Rebane, I. Oja, V. Mikli, A. Mere, (2002) "**Thin Solid Films**" 403-404, pp 71-75.
- [21] Krunk, M., Bijakina, O., Varema, T., Mikli, V., & Mellikov, E. (1999), "**Thin Solid Films**" , 1-2, 338, pp 125-130.
- [22] O. Kijatkina, (2004) "Deposition of Copper Indium Disulphide Films by Chemical Spray pyrolysis", **Thesis on Natural and Exact Sciencis B28**, Tallinn University of Technology, pp 132.
- [23] C.W. Bates et al. (1982), "**Thin Solid Films**" 88, pp 273-283.
- [24] J. Bougnot, S. Duchemin and M. Savelly, (1986), "**Solar Cells**", pp 221-236.
- [25] B.J. Brown and C.W. Bates, J. (1990), **Appl. Phys.** 65 , 5, pp 17-19.
- [26] S. Shirakata, T. Murakami, T. Kariya, S. Isomura, Jpn. J. (1996), **Appl. Phys.** 35, pp 191.
- [27] M. Ortega-López, A. Morales-Acevedo, (1998), "**Thin Solid Films**" 330, pp 96.
- [28] H. Bihri, C. Messaoudi, D. Sayah, M. Abd-Lefdil, M. Cadene, (1993), "**Materials Chemistry and Physics**" vol.206, ScienceDirect, pp 341.
- [29] J.D. Harris, K.K. Banger, D.A. Scheiman, M.A. Smith, M.H.C. Jin and A.F. Hepp, (2003) "**Materials Science and Engineering**" Issue 2, B 98, pp 150-155.
- [30] S. Marsillac, M. C. Zouaghi, J. C. Bernède, T. B. Nasrallah and S. Belgacem, (2003), "**Sol. En. Mat. Sol. Cells**" 76 2, 1, pp 125-134.
- [31] A. N. Tiwari, D. K. Pandya and K. L. Chopra, (1985), "**Thin Solid Films**", 130, 3-4, 30, pp 217-230.
- [32] H. Bouzouita, N. Bouguila and A. Dhouib, (1999) "**Renewable Energy**", 17, pp 85-93.
- [33] Dr. A. K. Singh. (2005), "**Advanced X-Ray Techniques in Research and Industry**", vol.1, IOS Press, pp.594.
- [34] P.J. Potts, M. West, (2008), "Portable X-ray Fluorescence Spectrometry Capabilities for In Situ Analysis", vol.1, ISBN 978 0 85404 552 5, UK, Royal Society of Chemistry, pp 291.
- [35] Y.T. Prabhu, K.V. Rao, V.S. Sai Kumar, and B.S. Kumari, (2014) "X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation", **World Journal of Nano Science and Engineering**, 4, pp 21-28.
- [36] A.Sawaby, M.S.Selim, S.Y.Marzouk, A.Hosny, (2010) "Structure, optical and electrochromic properties of NiO thin films", **Physica B**, 405, pp 3412-3420.
- [37] R. D.Braun, (1987), "**Introduction to Instrumental Analysis**", vol.1, McGraw-Hill, New York, pp 20-63.
- [38] H. Freiser, (1992), "**Concepts and Calculations in Analytical Chemistry**", CRC, Florida, pp 315.
- [39] دکتر ع. معصومی، (۱۳۷۴) "شیمی دستگاہی"، چاپ اول، دانشگاه آزاد اسلامی تهران شمال.
- [40] ی. خرازی، ا.ش.غفور، (۱۳۸۰) "ابزار شناسایی ساختار مواد"، چاپ اول، تهران: دانشگاه علم و صنعت ایران.
- [41] پ. مرعشی، س. کاویانی، ح. سرپولکی و ع. ذوالفقاری، (۱۳۸۹) "اصول و کاربرد میکروسکوپ-های الکترونی و روش‌های نوین آنالیز - ابزار شناسایی دنیای نانو"، ویرایش دوم، چاپ دوم، تهران: دانشگاه علم و صنعت ایران.
- [42] P. Mohn, (2006), "Magnetism in solid state", **Springer series in solid state science**, B 74, pp144.

- [43] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, (2007) “**Principles of Instrumental Analysis**”, 6th edition, Canada:David Harris.
- [44] H. Hamid, J. Hamdard , N. Hamdard, (2007),“Ultraviolet and Visible Spectrophotometry’, **Dept. of Chemistry Faculty of Science**, New Delhi-110062, pp 3-4.
- [45] I.Chambuleyron and J.M.Martinez and A.C.Moretti and M.Mulato, (1997) “Retrieval of optical constants and thickness of thin films from transmission spectra”, **Applied Optics**, 36, pp 8238-8247.
- [46] R. Romero, F. Martin, J.R. Ramos-Barrado, D. Leinen, (2010) “Synthesis and characterization of nanostructured nickel oxide thin films prepared with chemical spray pyrolysis”, **Thin Solid Films**, 518, pp 4499–4502.
- [47] Pointwise Unconstrained Minimization Approach, (2009), **State University of Campinas Department of Applied Mathematics Department of Applied Physics**, Last updated at January 13.
- [48] مونس ثابتی، محمد ابراهیم قاضی، مرتضی ایزدی فرد، (۱۳۹۴)، پایان نامه کارشناسی ارشد، رشد و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک ZnSe آرایش یافته با عناصر گروه IIIA، دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [49] D. Dorrnian, L. Dejam, G. Mosayebian, (2013), " Optical characterization of Cu₃N thin film with Swanepoel method", *Journal of Theoretical and Applied Physics*, **Springer**, 50, 2.
- [50] M. Ohring, (1992), “The Materials Science of thin Films”, 2, Academic press , Elsevier, chapter 6-3.
- [51] Y.R. Reddy, (2010), “An Introduction to Thin Films”, Lecture Note on thin Films, April 4, E.I.T, Eritrea, North-East Africa.
- [52] R.R. Chamberlin, J.S. Skarman, (1966), “Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Films” , **J. Electrochem. Soc**, 113, 1, pp 86-89.
- [53] R.R. Chamberlin, J. S . Skarman, (1963), “The Mechanical loss of tin (II) oxide Thin Films Coating for charge Mitigation in future gravitational wave detectors”, **Classical and Quantum Gravity**, Tech. Doc. Rep. ASD-TDR-63-223, Part I, AD403 053. Washington, DC.
- [54] S.J Maudes, , T.Rodrigues, (1980), **Thin Solid Films**, 69, 2 : 1, pp 83-90.
- [55] J.C. Viguie, J. Spitz, (1975), **Electrochem. Soc.** 122, 4, pp 585-588.
- [56] S.P. Pramod, (1999), “Versatility of chemical spray pyrolysis technique”, **Materials Chemistry and Physics**, 59, pp 185-198.
- [57] F. R. White, A. H. Clark, M. C. Grey, and L. L. Kazmerski, (1979), **J. Appl. Phys.** 50, pp 544.
- [58] Pearce, Joshua, (2002), "**Photovoltaics – A Path to Sustainable Futures**", open access, pp 663–674.
- [59] C. J. Stolle, M. G. Panthani, T. B. Harvey, V. A. Akhavan, and B. A. Korgel, (2012), “Comparison of the Photovoltaic Response of Oleylamine and Inorganic Ligand-Capped CuInSe₂ Nanocrystals”, **ACS Appl. Mater.** pp 2757–2761.
- [60] B. T. Chiad, M. Sh. Essa, N. K. Kasim, (2009), “CuInS₂ Ternary Compound as Absorption Layer for Solar Cell Fabrication”, **Iraqi Journal of Physics**.
- [61] M. Sahal, B. Mari, M. Mollar, (2009), “CuInS₂ thin films obtained by spray pyrolysis for photovoltaic applications”, **Thin Solid Films**, 517, pp 2202–2204.
- [62] J. Kim_ and B. Seon Yun, K.B. Song, (2008), “Growth of CuInS₂ Films by Using Spray Pyrolysis”, **Journal of the Korean Physical Society**, Vol. 53, No. 5, November, pp 2453_2457.

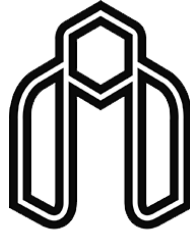
- [63] K. M. A. Hussain, J. Podder, D. K. Saha & M. Ichimura, (2012), "structural, electrical and optical characterization of CuInS₂ thin films deposited by spray pyrolysis, **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, Vol.50, February, pp 117-122.
- [64] J.T. Illakkiya, P.U. Rajalakshmi, R. Oommen, (2014-2015), "Characteristics Of Nanostructured CuInS₂ Thin Film By Spray Pyrolysis Method", **International Journal of ChemTech Research**, Vol.7, No.2, pp 1032-1037.
- [65] T. Sebastian, R. Jayakrishnan, C. Sudha Kartha and K.P. Vijayakumar, (2009), "Characterization of Spray Pyrolysed CuInS₂ Thin Films", **The Open Surface Science Journal**, pp1-6.
- [66] Z. Seboui, M. Ajili, N. Jebbari, and N. Kamoun Turki, (2013), "Effect of spray solution flow rate on the physical properties of CuInS₂", **Eur. Phys. J. Appl. Phys.**, pp 30-62.
- [67] A. Kotbi, B. Hartiti, A. Ridah, (2016), "Characteristics of CuInS₂ thin films synthesized by chemical spray pyrolysis", **Opt Quant Electron**, pp 48-75.
- [68] T. T. Thai, P. P. Hung and V. T. Son, V. T. Bich, (2012), "Optical Properties of CuInS₂ Thin Films Prepared By Spray Pyrolysis", **Communications in Physics**, Vol. 22, No. 1, pp 59-64.
- [69] T. Theresa John, K. C. Wilson, P. M. Ratheesh Kumar, C. Sudha Kartha, K. P. Vijayakumar, Y. Kashiwaba, T. Abe, and Y. Yasuhiro, (2005), "CuInS₂ films using repeated chemical spray pyrolysis", **phys. stat. sol. (a)** 202, No. 1, pp 79–84.
- [70] M. Ben Rabeh, N. Khedmi, M.A Fodha, M. Kanzari, (2013), "The Effect of Thickness on Optical Band Gap and N-type Conductivity of CuInS₂ Thin Films Annealed in Air Atmosphere", **E-MRS Spring Meeting**, Symposium D - Advanced Inorganic Materials and Structures for Photovoltaics, Strasbourg, France, pp 27-31, May.
- [71] A. Mere, O. Kijatkina, H. Rebane, J. Krustok, M. Krunk, (2003), "Electrical properties of sprayed CuInS₂ films for solar cells", **Journal of Physics and Chemistry of Solids** 64, pp 2025–2029.
- [72] N. Kamoun Allouche, N. Jebbari, C. Guasch, N. Kamoun Turki, (2010), "Influence of aluminum doping in CuInS₂ prepared by spray pyrolysis on different substrates", **Journal of Alloys and Compounds** 501, pp 85–88.

Abstract

In this thesis, the structural and optical properties of CuInS₂ thin films prepared using spray pyrolysis method on glass substrates have been investigated. Then, the effects of different growth parameters such as spray nozzle to the substrate distance (35, 40 and 45 cm), substrate temperature (300, 350, 400 and 450 °C), annealing temperature and deposition rate (3, 5 and 10 ml / min) on their structural and optical properties were studied. Structural properties of the samples were studied by a Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) and a X-ray diffractometer (XRD). To study the optical property of the samples, a (UV-Vis) spectrophotometer was used to measure the transmittance spectra.

The XRD spectra recorded for the samples confirmed the formation of the tetragonal structure of CuInS₂ with preferential (112). The result obtained from XRD data confirmed that increasing the substrate annealing temperature causes the samples become amorphous. The recorded FESEM images from the surface of the samples showed that annealing causes increase in the grain size. It has also been observed that by increasing the deposition rate, the crystallite size slightly decreases and the band gap increases. The study of the effect of the spray nozzle to the substrate distance showed that this parameter has a significant effect on the structural and optical properties of the samples. As the distance increases, the direct band gap of the samples increases by 0.38 eV. Also the result showed that the optical absorption for all samples are around 10^4 cm^{-1} which indicates the CuInS₂ thin films are good for solar cell application.

Keywords: CuInS₂ adsorber layers, structural properties, optical properties, solar cell, spray pyrolysis.



دانشگاه صنعتی شاهرود

Industrial University of Shahrood
Faculty of Physics and Nuclear Physics
M.Sc. Thesis in Solid State Physics

Investigation of Physical Properties of CIS Thin Films by Spray Pyrolysis

Neda Sadat Mirhosseini

Supervisors:

Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

Dr. Morteza Izadifard

September 2017