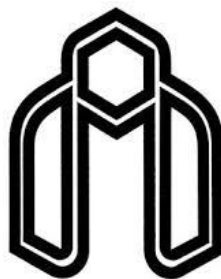


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک

گروه: فیزیک حالت جامد

رشد و بررسی خواص فیزیکی لایه‌های Cu(In,Ga)S_2 قابل کاربرد در سلول‌های خورشیدی

نگارش:

محمدحسین عامریون

اساتید راهنما:

دکتر محمدابراهیم قاضی

دکتر مرتضی ایزدی‌فرد

استاد مشاور:

دکتر بهرام بهرامیان

پایان‌نامه دکتری جهت اخذ درجه دکتری

تیرماه ۱۳۹۵

فرم شماره ۱۲: صورت جلسه دفاع از رساله دکتری (Ph.D)

بدینوسیله گواهی می شود آقای/خانم دانشجوی دکتری رشته به شماره دانشجویی
 ورودی ماه سال در تاریخ از رساله خود با عنوان :
 دفاع و با اخذ نمره به درجه : نائل گردید.

<input type="checkbox"/> الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰	<input type="checkbox"/> ب) درجه بسیار خوب: نمره ۱۸/۹۹ - ۱۷
<input type="checkbox"/> ج) درجه خوب: نمره ۱۶/۹۹ - ۱۵	<input type="checkbox"/> د) غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد
<input type="checkbox"/> ه) رساله نیاز به اصلاحات دارد	

ردیف	هیئت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
	دکتر	استاد/ اساتید راهنما		
	دکتر	مشاور/ مشاورین		
	دکتر	استاد مدعو داخلی / خارجی		
	دکتر	استاد مدعو داخلی / خارجی		
	دکتر	استاد مدعو داخلی / خارجی		
	دکتر	سرپرست (نماینده) تحصیلات تکمیلی دانشکده		

مدیر محترم تحصیلات تکمیلی دانشگاه:

ضمن تأیید مراتب فوق مقرر فرمائید اقدامات لازم بعمل آید.

رئیس دانشکده و رئیس هیأت داوران:

تاریخ و امضاء:

سپاس خدای را که سخنوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت‌های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانن. سلام و درود بر حضرت محمد (ص) و خاندان پاک او، طاهران معصوم، هم‌آنان که وجودمان وامدار وجودشان است؛ و نفرین پیوسته بر دشمنان ایشان تا روز رستاخیز...

بدون شک جایگاه و منزلت استاد، اجل از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی‌شائبه او، با زبان قاصر و دست ناتوان، چیزی بنگاریم. اما از آنجایی که تجلیل از استاد، سپاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تامین می‌کند و سلامت امانت‌هایی را که به دستش سپرده‌اند، تضمین؛ برحسب وظیفه و از باب "من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق" از اساتید با کمالات و شایسته آقایان دکتر محمدابراهیم قاضی و دکتر مرتضی ایزدی‌فرد که زحمت راهنمایی این رساله را متقبل شدند تشکر و قدردانی کنم. باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را سپاس گوید.

ماحصل آموخته‌هایم را تقدیم می‌کنم به آنان که مهر آسمانی‌شان آرام‌بخش آلام

زمینی‌ام است:

به استوارترین تکیه‌گاهم، دستان پرمهر پدرم،

به سبزترین نگاه زندگیم، چشمان پراشتهاب مادرم،

به همسرم که سایه مهربانیش سایه‌سار زندگی‌ام بوده و هست،

به استاد صبور و با تقوایم جناب آقای دکتر محمدابراهیم قاضی که در کمال سعه صدر، با

حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ نمودند و زحمت راهنمایی این رساله

را بر عهده گرفتند.

همچنین وظیفه می‌دانم تا این رساله را به فرزندانم زینب و محمدهادی به‌عنوان کوچکترین

هدیه در جبران تمام زمان‌هایی که در کنارشان نبوده‌ام تقدیم کنم.

آوردی گران‌سنگ‌تر از این ارزان‌نداشتم تا به خاک پایتان نثار کنم، باشد که حاصل تلاشم،

نسیم‌گونه، غبار خستگی‌تان را بزدايد.

چکیده

لایه نازک Cu(In,Ga)S_2 یک لایه نازک خوب جهت استفاده به عنوان لایه جاذب در سلول‌های خورشیدی است که توجهات زیادی را در مقایسه با سلول‌های ساخته شده بر پایه Si به سبب بازده بالا و هزینه ساخت کم به خود اختصاص داده است. به عنوان یک روش ارزانتر نسبت به روش‌های مبتنی بر خلا، روش‌های بر پایه محلول به‌طور موفقیت آمیزی جهت ساخت قطعات الکترونیکی از قبیل ترانزیستورها و سلول‌های خورشیدی به کار گرفته شده‌اند.

در این کار لایه‌های جاذب CIS_2 با مقادیر ضخامت و pH متفاوت مورد بررسی فیزیکی قرار داده شده است. نتایج نشان داد که در pH ثابت، با افزایش ضخامت، گاف نواری کاهش می‌یابد و در pH کمتر و ضخامت بالاتر، مقاومت کاهش می‌یابد. همچنین با لایه‌نشانی آن بر روی زیرلایه‌های متعدد (اعم از صلب و انعطاف‌پذیر)، مشخصه‌یابی فیزیکی از آن‌ها به عمل آمده است. نتایج این بخش نشان داد که لایه‌های تهیه شده روی زیرلایه‌های انعطاف‌پذیر رسانندگی کمتری دارند. بررسی ترکیب CIS_2/CNTs و رشد و مشخصه‌یابی لایه‌های جاذب $\text{CuIn}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})\text{S}_2$ از دیگر کارهای انجام شده در این تحقیق بوده است. نتایج نشان داد که اضافه کردن CNT منجر به تشکیل اتصال p-n می‌شود. همچنین در کار دیگری، رشد و مطالعه فیزیکی لایه‌های $\text{CuIn}_x(\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y})_{1-x}\text{S}_2$ انجام شد. نهایتاً ساخت و مشخصه‌یابی سلول‌های خورشیدی بر پایه لایه‌های جاذب $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{S}_2$ نیز جهت تکمیل فرایند تحقیق انجام پذیرفته است. بازده سلول‌های خورشیدی ساخته شده با استفاده از لایه جاذب $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{S}_2$ تا حدود مقدار ۶٪ بدست آمده است. جوهر مورد استفاده در این به‌صورت تجاری قابل دسترس بوده و ترکیبات و محلول‌های ساخته شده از آن می‌توانند به‌وسیله تکنیک‌های متفاوت بر روی زیرلایه‌های متعدد لایه‌نشانی شوند. لایه‌های تولید شده در این کار عاری از آلودگی CuS و کربن آمورف که مسئله‌ای جدی در بسیاری از روش‌های مبتنی بر محلول است بوده‌اند.

کلمات کلیدی: لایه جاذب Cu(In,Ga)S ، سلول خورشیدی، سل ژل، لایه نشانی چرخشی

مقالات مستخرج از رساله

مقالات ISI

- 1) Mohammad H. Amerioun, Mohammad E. Ghazi, Morteza Izadifard, Bahram Bahramian, "Fabrication of CuInS₂/CNTs absorber layers by sol-gel method", Materials Science in Semiconductor Processing 38(2015)149-156, doi: 10.1016/j.mssp.2015.03.057. IF=1.955.
- 2) M. H. Amerioun, M. E. Ghazi, M. Izadifarda, B. Bahramian, Preparation and characterization of CuInS₂ absorber layers by sol-gel method for solar cell applications, Eur. Phys. J. Plus (2016) 131: 113, DOI 10.1140/epjp/i2016-16113-8. IF=1.377.

مقالات کنفرانس های بین المللی

- 3) M. H. Amerioun, M. E. Ghazi, M. Izadifard, B. Bahramian, "Preparation and Characterization of Dip coated CuIn(A_xGa_{1-x})S₂ absorber layers for solar cell applications" 3rd International Congress on Nanoscience & Nanotechnology (ICNT2015).

مقالات کنفرانس های داخلی

- ۱) عامریون، محمدحسین*؛ قاضی، محمدابراهیم؛ ایزدی فرد، مرتضی، " بررسی اثر دمایی بازپخت بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های جاذب CuInS₂ مورد استفاده در سلول های خورشیدی " سومین کنفرانس رشد بلور ایران، ۱۷ اردیبهشت ۹۳، دانشگاه سمنان.
- ۲) عامریون، محمدحسین*؛ قاضی، محمدابراهیم؛ ایزدی فرد، مرتضی، " بررسی تاثیر زیرلایه های انعطاف پذیر Al و PET در خواص ساختاری و اپتیکی لایه های جاذب CuInS₂، دوازدهمین کنفرانس ماده چگال، ۸ و ۹ بهمن ماه ۹۳، دانشگاه صنعتی اصفهان.

فهرست مطالب

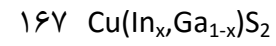
۱	فصل اول
۴	۱-۱ معرفی ترکیب نیمرسانای $\text{CuInGaS}_2(\text{CIGS})$
۷	۲-۱ فرایند رشد لایه های نازک
۸	۳-۱ روش های لایه نشانی
۱۰	۱-۳-۱ تبخیر در خلا
۱۴	۲-۳-۱ روش سل ژل
۱۷	۳-۳-۱ روش تجزیه گرمایی افشانه ای
۱۹	۴-۱ قطعه سلول خورشیدی
۲۰	۱-۴-۱ مشخصه های جریان ولتاژ دیودها
۲۵	فصل دوم
۲۶	۱-۲ مروری بر تکنیکهای رشد CIGS
۲۶	۱-۱-۲ تکنیکهای بر پایه خلا
	۲-۱-۲ نمونه هایی از روشهای رشد لایه نازک CIGS مبتنی بر خلاسازی به همراه
۳۲	مشخصه یابی فیزیکی آنها
۴۵	۳-۱-۲ تکنیک های بر پایه غیر خلا
	۴-۱-۲ نمونه هایی از روشهای رشد لایه نازک CIGS مبتنی بر عدم استفاده از
۵۵	خلا به همراه مشخصه یابی فیزیکی آنها
۶۹	فصل سوم

- ۱-۳-۱ ۷۱ محلول سازی
- ۱-۳-۱ ۷۲ محلول سازی (سلزل)
- ۳-۱-۲ ۷۳ محلول سازی جهت پوشش دهی به روش تجزیه گرمایی افشانه ای
- ۳-۲ ۷۳ لایه نشانی لایه نازک
- ۳-۲-۱ ۷۳ آماده سازی و مشخصه یابی لایه های نازک جاذب CIS_2 به روش سل ژل
- ۳-۲-۱ ۷۴ چرخشی بر روی زیرلایه های شیشه ای
- ۳-۲-۲ ۷۴ بررسی خواص فیزیکی لایه های جاذب CIS_2 رشد داده شده به روش سل
- ژل چرخشی بر روی زیرلایه های متفاوت صلب و انعطاف پذیر ۷۶
- ۳-۲-۳ ۷۸ ساخت لایه های جاذب CIS_2/CNTs با استفاده از روش سل ژل
- ۳-۲-۴ ۸۲ آماده سازی و مشخصه یابی لایه های جاذب $\text{CuIn}(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})\text{S}_2$
- ۳-۲-۵ ۸۴ ساخت و مشخصه یابی سلول های خورشیدی تهیه شده بر پایه لایه جاذب $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{S}_2$
- ۳-۳ ۸۶ روش های مشخصه یابی نمونه ها
- ۳-۳-۱ ۸۶ مشخصه یابی ساختاری
- ۳-۳-۲ ۹۵ مشخصه یابی اپتیکی
- ۳-۳-۳ ۱۱۱ مشخصه یابی الکتریکی
- ۳-۳-۴ ۱۱۲ مشخصه یابی ترموالکتریکی
- ۴ فصل چهارم ۱۱۵
- ۴-۱ ۱-۴ آماده سازی و مشخصه یابی لایه های نازک جاذب CIS_2 به روش سل ژل

- چرخشی بر روی زیرلایه های شیشه ای. ۱۱۶
- ۱-۱-۴ آنالیز اپتیکی ۱۲۱
- ۲-۱-۴ آنالیز ترموالکتریکی ۱۲۵
- ۳-۱-۴ آنالیز الکتریکی ۱۲۵
- ۲-۴ بررسی خواص فیزیکی لایه های جاذب CIS_2 رشد داده شده به روش سل ژل
- چرخشی بر روی زیرلایه های متفاوت صلب و انعطاف پذیر. ۱۲۶
- ۱-۲-۴ آنالیز ساختاری ۱۲۷
- ۲-۲-۴ آنالیز اپتیکی ۱۳۴
- ۳-۲-۴ آنالیز الکتریکی ۱۳۶
- ۴-۲-۴ تحلیل ترموالکتریکی ۱۳۷
- ۳-۴ ساخت لایه های جاذب CIS_2/CNTs با استفاده از روش سل ژل ۱۳۹
- ۱-۳-۴ آنالیز ساختاری ۱۴۰
- ۲-۳-۴ تحلیل اپتیکی ۱۴۷
- ۳-۳-۴ تحلیل الکتریکی ۱۵۰
- ۴-۳-۴ تحلیل ترموالکتریکی ۱۵۱
- ۴-۴ آماده سازی و مشخصه یابی لایه های جاذب $\text{CuIn}(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})\text{S}_2$ ۱۵۴
- ۱-۴-۴ آنالیز ساختاری ۱۵۵
- ۲-۴-۴ تحلیل اپتیکی ۱۶۰
- ۳-۴-۴ آنالیز الکتریکی ۱۶۵

۴-۴-۴ تحلیل ترموالکتریکی ۱۶۶

۵-۴ ساخت و مشخصه یابی سلول های خورشیدی تهیه شده بر پایه لایه های جاذب



۱-۵-۴ تحلیل ساختاری ۱۶۸

۲-۵-۴ تحلیل اپتیکی ۱۷۴

۳-۵-۴ تحلیل الکتریکی ۱۷۵

فهرست اشکال

- شکل (۱.۱) یاخته واحد CIS_2 ۵
- شکل (۱.۲): ساختار نوعی یک سلول خورشیدی با استفاده از ترکیب CIGS ۶
- شکل (۱.۳) ساختار نواری یک سلول خورشیدی بر پایه $CuInGaSe_2$ ۷
- شکل (۱.۴) سه مد رشد یک لایه. ۸
- شکل (۱.۵) طرح شماتیکی از فرایندهای بخار فیزیکی و شیمیایی. ۹
- شکل (۱.۶) برخی از روشهای معمول فرایند PVD. ۹
- شکل (۱.۷) برخی از انواع بوته های تبخیر: (A) منبع پرسی، (B) سیم ماریچ، (C) سیم سبدي، (D) ورق فرورفته، (E) ورق فرورفته با پوشش آلومینیوم و (F) نوع قایقی. ۱۱
- شکل (۱.۸) طرح شماتیکی از دستگاه تبخیر با تفنگ الکترونی ۱۳
- شکل (۱.۹) یک طرح شماتیک: (A) تبخیر قوسی، (B) تبخیر به روش سیم انفجاری، (C) تبخیر به کمک اشعه لیزر، (D) تبخیر سریع و (E) تبخیر به کمک دو منبع. ۱۴
- شکل (۱.۱۰۰) مراحل انجام روش غوطه وری. ۱۶
- شکل (۲.۱ الف) طرح وارهای از سیستم تبخیر سهمرحلهای CIGS (ب) نرخ لایه نشانی عناصر. ۲۸
- شکل (۲.۲) طیف XRD لایه های نازک CIGS ثبت شده برای نمونه ها: (الف) بدون بازپخت، (ب) بازپخت شده تحت خلا و (ج) بازپخت شده در اتمسفر Se. ۳۳
- شکل (۲.۳) تصاویر SEM سطح و برش مقطعی لایه های CIGS (الف و د) بدون بازپخت، (ب) و (ه) بازپخت شده تحت خلا و (ج و و) بازپخت شده تحت اتمسفر Se. ۳۳
- شکل (۲.۴) تصاویر AFM لایه های CIGS (الف) بدون بازپخت، (ب) بازپخت شده تحت خلا و (ج) بازپخت شده تحت اتمسفر Se. ۳۴

- شکل (۲.۵) پارامترهای فوتولتائیکی سلولهای خورشیدی CIGS با سه ضخامت متفاوت. ۳۵
- شکل (۲.۶) بیشترین بازده سلول خورشیدی CIGS مربوط به نمونه ای که ۶۰ دقیقه تحت
- اتمفسر Se بازپخت شده است. ۳۵
- شکل (۲.۷) طرح وارهای لایه نشانی CIGS بصورت استفاده از روش چهارتایی. ۳۷
- شکل ۲.۸ طیف XRD مربوط به لایه نشانی $2\text{InSe}/\text{GaSe}/\text{CuSe}$ ۳۹
- شکل ۲.۹ طیف XRD مربوط به لایه نشانی $2\text{InSe}/2\text{GaSe}/\text{CuSe}$ ۳۹
- شکل ۲.۱۰ طیف XRD مربوط به لایه نشانی $2\text{GaSe}/2\text{InSe}/\text{CuSe}$ ۴۰
- شکل (۲.۱۱) اندازه گیری گاف نواری CIGS لایه نشانی شده به روش ALD ۴۰
- شکل (۲.۱۲) نمودار روند لایه نشانی سهم رجهای و نقاط قطع. لایه های (الف)، (ج)، (ه) و (ز)
- در حضور NaF و لایه های (ب)، (د)، (و) و (ح) در غیاب NaF می باشند. ۴۱
- شکل (۲.۱۳): طیفهای XRD نمونه ها در انتهای هر مرحله. در اولین مرحله (الف) با NaF، (ب) بدون NaF. در دمای گذار (ج) با NaF، (د) بدون NaF. در انتهای مرحله دوم (ه) با NaF، (و) بدون NaF
- در EPD (ز) با NaF، (ح) بدون NaF. ۴۳
- شکل (۲.۱۴) مورفولوژی سطح لایه ها در انتهای هر مرحله. در اولین مرحله (الف) با NaF، (ب) بدون NaF. در دمای گذار (ج) با NaF، (د) بدون NaF. در انتهای مرحله دوم (ه) با NaF، (و) بدون NaF
- در EPD (ز) با NaF، (ح) بدون NaF. ۴۴
- شکل (۲.۱۵) طرح وارهای از ذوب، محلول سازی و لایه نشانی CIGS. ۵۶
- شکل (۲.۱۶) طیف XRD، (ب) طیف رامان ذرات ماده متشکله CIGS. ۵۷
- شکل (۲.۱۷) (الف) طرح XRD، (ب) طیف رامان لایه نازک CIGS. ۵۸
- شکل (۲.۱۸) تصاویر SEM لایه نازک CIGS (الف) سطح، (ب) برش قطعی. ۵۹
- شکل (۲.۱۹) فلوجارت لایه نشانی غوطه وری CIGS. ۶۰
- شکل ۲.۲۰ طیف های پراش اشعه X نمونه ها با $3/5$ ، 3 ، $2/5$ ، $\text{pH}=2$ بعد از عملیات بازپخت. ۶۰

- شکل (۲.۲۱) تصاویر SEM نمونه های CIGS بازیخت شده. ۶۱
- شکل ۲.۲۲(الف) نتایج حاصل از XRD لایه های CIGS اسپاتر شده، (ب) جزئیات انتقال قله (۱۱۲)، (ج) نمودار تغییر زاویه قله (۱۱۲) و (د) تغییر مقدار FWHM بر حسب مقدار حضور Ga ۶۳
- شکل ۲.۲۳ کاهش ثابت های شبکه (الف) a، (ب) c و (ج) تغییرات c/a بر حسب حضور Ga ۶۴
- شکل ۲.۲۴(الف، ب و ج) تصاویر SEM لایه نازک CIGS آماده شده به روش کندوپاش. (د، ه، و) تصاویر SEM لایه نازک CIGS آماده شده به روش اسپری. ۶۵
- شکل ۲.۲۵فلوچارت لایه نشانی لایه نازک با دو نگرش ۶۶
- شکل (۳.۱) طرح واره ای از فرایند مطالعه اول. ۷۵
- شکل (۳.۲) طرح واره روند انجام فرایند مطالعه دوم. ۷۷
- شکل (۳.۳) طرح واره انجام فرایند مطالعه سوم. ۸۱
- شکل (۳.۴) طرح واره انجام فرایند مطالعه چهارم. ۸۳
- شکل (۳.۵) طرح واره انجام فرایند مطالعه پنجم. ۸۵
- شکل (۳.۶) طرحی از دسته صفحات براگ و پرتوهای تابشی و پراکنده شده. ۸۷
- شکل (۳.۷) الف) طرحی ایده آل از منحنی پراش (ب) منحنی پراش واقعی ۸۸
- شکل (۳.۸) طرح واره های از میکروسکوپ الکترونی روبشی. ۹۱
- شکل (۳.۹) نگهدارنده های نمونه در میکروسکوپ الکترونی روبشی. ۹۲
- شکل (۳.۱۰). طرح واره های از یک میکروسکوپ AFM. ۹۳
- شکل (۳.۱۱) نمودار نیروی وارد شده به نشانگر بر اساس فاصله نوک پراب تا سطح نمونه. ۹۴
- شکل (۳.۱۲) طرح مربوط به بیناب سنج UV-Visible [۹۶]. ۹۶
- شکل (۳.۱۳). تعیین ضخامت لایه با استفاده از تصاویر FESEM. ۱۰۱
- شکل (۳.۱۴) روش بدست آوردن عبور کمینه و بیشینه بر اساس روش پوش منحنی. ۱۰۲
- شکل (۳.۱۵). مقایسه داده های تجربی و تئوری تولید شده توسط نرم افزار پوما ۱۰۴

- شکل (۳.۱۶) مقایسه داده های تجربی و تئوری تولید شده توسط نرمافزار پوما..... ۱۰۵
- شکل (۳.۱۷) مقایسه داده های تجربی و تئوری تولید شده توسط نرمافزار پوما..... ۱۰۶
- شکل (۳.۱۸). طرح وارهای از دستگاه ضخامت سنج..... ۱۰۷
- شکل (۳.۱۹) بررسی نوع گذار بین نوارهای ظرفیت و رسانش با استفاده از ضریب جذب..... ۱۰۹
- شکل (۳.۲۰) تقریب گاف انرژی از روی نقطه تلاقی نمودارهای ضریب شکست و خاموشی برای یک نیمرسانای نوعی..... ۱۱۰
- شکل (۳.۲۱) یک نمونه از نمودارهای V-اثبت شده برای لایه های نازک بررسی شده در این رساله..... ۱۱۱
- شکل (۳.۲۲) نمودارهای نوعی اثر سیبک جهت تعیین نوع حامل های نمونه های مطالعه شده در این کار..... ۱۱۳
- شکل (۴.۱) طیف پراش اشعه x نمونه های S1-S4..... ۱۱۷
- شکل (۴.۲) تصاویر FESEM نمونه های S1-S4..... ۱۲۰
- شکل (۴.۳) طیفهای عبور و بازتاب مربوط به نمونه های S1-S4..... ۱۲۲
- شکل (۴-۴) محاسبه انرژیهای گاف نواری نمونه های CIS₂..... ۱۲۳
- شکل (۵-۴) تغییرات انرژی گاف و اندازه بلورک در نمونه های S1-S4..... ۱۲۳
- شکل (۶-۴) نمودارهای ضریب شکست برحسب طول موج برای نمونه های S1-S4..... ۱۲۴
- شکل (۷-۴) نمودار اثر سیبک نمونه S4..... ۱۲۵
- شکل (۸-۴) نمودارهای جریان-ولتاژ نمونه های S1-S4..... ۱۲۶
- شکل (۹-۴) طرحهای پراش اشعه x نمونه های CIS₂ با زیرلایه های متفاوت..... ۱۲۸
- شکل (۱۰-۴) تصاویر AFM سطوح زیرلایه ها. سمت چپ تصاویر الف-د به ترتیب مربوط به Al، PET، Glass و SLG می باشند و سمت راست تصاویر ه-ح مربوط به نمونه های S1 تا S4 هستند..... ۱۳۲
- شکل (۱۱-۴) طیفهای عبور و بازتاب (نمودار درونی) مربوط به لایه های CIS₂ رشد داده شده

- بر روی زیرلایه های متفاوت ۱۳۴
- شکل (۴-۱۲) نمودارهای αhv_2 بر حسب $h\nu$ برای نمونه های CIS₂ رشد داده شده بر روی زیرلایه های متفاوت. ۱۳۶
- شکل (۴-۱۳) نمودار جریان بر حسب ولتاژ نمونه های S1-S4 رشد داده شده بر روی زیرلایه های متفاوت. ۱۳۷
- شکل (۴-۱۴) نمودار ولتاژ بر حسب گرادیان دما برای نمونه های CIS₂ رشد داده شده بر روی زیرلایه های متفاوت. ۱۳۸
- شکل (۴-۱۵) طرح های پراش اشعه X نمونه های S1-S7. ۱۴۱
- شکل (۴-۱۶) تصاویر FESEM نمونه فاقد CNT، S1 (الف) و نمونه های گروه A دارای CNT (ب)، ج و د). ۱۴۵
- شکل (۴-۱۷) تصاویر FESEM نمونه های گروه B (الف، ب و ج). ۱۴۶
- شکل (۴-۱۸) تصویر FESEM از سطح مقطع نمونه S4. ۱۴۷

فهرست جداول

- جدول (۱-۳) مواد شیمیایی مورد استفاده در محلول سازی ها ۷۲
- جدول (۲-۳) مشخصات لایه های نازک CIS₂ رشد داده شده به روش سل ژل چرخشی ۷۴
- جدول ۳-۳. نامگذاری نمونه های مورد بررسی در مطالعه دوم. ۷۶
- جدول (۴-۳). نام و مشخصات هر کدام از لایه های نازک مورد بررسی در این مطالعه ۸۰
- جدول (۵-۳). نامگذاری و مشخصات لایه های آماده شده در مطالعه چهارم ۸۲
- جدول (۶-۳) نامگذاری و مشخصات لایه ای مورد بررسی در مطالعه پنجم. ۸۵
- جدول (۱-۴). نامگذاری و مشخصات نمونه های CIS₂ ۱۱۶
- جدول (۲-۴). داده های مستخرج از طرح پراش اشعه X لایه های جاذب CIS₂. ۱۱۸
- جدول (۳-۴). نامگذاری نمونه های CIS₂ لایه نشانی شده بر روی زیرلایه های متفاوت. ۱۲۷
- جدول (۴-۴). داده های مستخرج از طرح های پراش اشعه X نمونه های S1-S4. ۱۲۹
- جدول (۵-۴). ضریب انبساط حرارتی لایه جاذب و زیرلایه ها ۱۳۱
- جدول (۶-۴) مقادیر زبری بدست آمده از تصاویر AFM برای لایه و زیرلایه ۱۳۳
- جدول (۷-۴) مقادیر ضریب سیبک محاسبه شده برای نمونه های مورد مطالعه. ۱۳۹
- جدول (۸-۴). نامگذاری و مشخصات نمونه های CIS₂ با افزودن FMWCNT. ۱۴۰
- جدول (۹-۴). داده های مستخرج از طرحهای پراش اشعه X نمونه های S1-S7. ۱۴۲
- جدول (۱۰-۴). نحوه نامگذاری نمونههای CuIn(Ga_xAl_{1-x})S₂. ۱۵۵
- جدول (۱۱-۴). داده های مستخرج از پراش اشعه X نمونه های CuIn(Ga_xAl_{1-x})S₂. ۱۵۷
- جدول (۱۲-۴). مقادیر زبری محاسبه شده از تصاویر AFM. ۱۶۰

فصل اول

✓ معرفی ترکیب نیمرسانای CuInGaS_2

✓ روش‌های رشد نیمرسانای CuInGaS_2

✓ مطالعه ساختار سلول‌های خورشیدی بر پایه ترکیب نیمرسانای CuInGaS_2

مقدمه

اخیرا بازده سلول‌های خورشیدی بر پایه لایه نازک CIGS تا حدود ۲۰٪ با استفاده از روند تبخیر همزمان سه‌مرحله‌ای رسیده است که این با بازده بدست آمده از سلول‌های خورشیدی سیلیکون بس‌بلوری قابل مقایسه است. بازده مناسب و پایداری شیمیایی بالا CIGS سبب استفاده از آن به‌عنوان نیم‌رسانای نوع p در قطعه سلول خورشیدی شده است. اگرچه، هزینه‌های موجود در فرایند ساخت سلول بر پایه خلا، سدی در مقابل تجاری سازی این محصول و جایگزینی آن به جای سوخت‌های فسیلی است. یک روش برای لایه‌نشانی این ماده استفاده از روند چاپی است. شرکت‌های متعددی برای عبور از این سد، رو به استفاده از این روش آورده‌اند. لکن در تمامی روش‌های مورد استفاده از یگ گام اضافه برای آماده‌سازی نانوذرات (مانند ذوب مکانیکی یا سنتز شیمیایی) استفاده کرده‌اند و این درحالیست که لایه جاذب نهایی دیگر ویژگی نانو ساختارهای اولیه خود را نداشته است. این گام‌های اضافه برای آماده‌سازی نانوذرات احتمالا سبب افزایش هزینه و کاهش محصول نهایی می‌شود.

یک روند سنتز با خروجی بالا نیازمند پایین آوردن هزینه‌ها در ساخت جوهر مورد استفاده است. تمامی ویژگی‌های مطلوب جهت لایه‌نشانی این لایه جاذب را می‌توان در فرایند سل ژل به‌خوبی بدست آورد. علاوه بر این، در این روش می‌توان مبادله‌ای را بین فاز محلول و جامد نانوذرات مشاهده کرد. لایه‌های نازک لایه‌نشانی شده از نمک فلزات را می‌توان با واکنشی بین هالیدها و اکسیژن به اکسید نیم‌رسانا تبدیل کرد. این نوع سنتز سبب گشایش مسیری کلی در ساخت اکسید نیم‌رسانا با استفاده از یک روند کم‌هزینه در محیط آزمایشگاه می‌شود.

لایه‌نشانی در محیط آزاد فرصتی برای لایه‌نشانی مواد جاذب در مقیاس بالا فراهم می‌آورد. این موضوع مزیت کم‌هزینه بودن فرایند لایه‌نشانی را در مقایسه با روش‌های مبتنی بر خلا در اختیار قرار می‌دهد. علاوه بر این، فرایندهای محلولی (از قبیل فرایند چاپی، تجزیه افشانه‌ای و چرخشی) قادر به افزایش نرخ بهینه مواد خام در مقایسه با روش‌های مبتنی بر خلا هستند که در آن‌ها هدر رفت ماده بسیار زیاد است. روش‌های ساخت سلول‌های خورشیدی بر پایه فرایند محلولی سل ژل استفاده شده در این کار دارای مزیت‌هایی نسبت به روش‌های بر پایه خلا و روش‌های محلولی دیگر است. در کل این روش می‌تواند از هزینه‌های گزاف مرتبط با روش‌های مبتنی بر خلا را کاهش دهد.

در این کار از نمک فلزات به عنوان مواد اولیه استفاده شده است. نگرش استفاده شده در این کار مسیر واکنش را در ساخت لایه نازک CIGS کوتاه کرده که این موضوع سبب کاهش هزینه و پایین آمدن اثرات محیطی خواهد شد. در مقابل، تعدادی از روندهای مبتنی بر محلول نیازمند فرایندهای شیمیایی اضافه‌ای برای حذف فازهای ثانویه با استفاده از مواد شیمیایی سمی و فرایندهای خطرناک برای آماده‌سازی مواد اولیه هستند. از نقطه نظر علم شیمی، در ساخت لایه‌های نازک CIGS، نمک‌های فلزات از قبیل کلرید فلز و استات آن بیش از اکسید آن‌ها خاصیت واکنش‌پذیری از خود نشان می‌دهند و به‌طور موفقیت‌آمیزتری مورد استفاده واقع شده‌اند. این مزیت‌ها سبب شده است تا نمک‌های فلز به عنوان نامزدهایی مطلوب جهت استفاده به‌عنوان مواد اولیه در ساخت لایه جاذب CIGS مورد توجه قرار گیرند.

بیشترین بازده در ساخت قطعه سلول خورشیدی بر پایه این لایه جاذب مربوط به استفاده از فرایند تبخیر همزمان عناصر با دستیابی به گرادیان تمرکز عنصری مناسب بوده است. در کنار آن، روش چاپی نیز توانسته است این گرادیان تمرکز را با تنظیم تغلیظ جوهر بدست آورد. با این وجود، در این کار یک نگرش کم‌هزینه و پایدار برای ساخت لایه‌های نازک CIS، CIGS و CIAS با استفاده از نمک فلزات به‌عنوان مواد اولیه گزارش شده است.

۱-۱ معرفی ترکیب نیمرسانای $\text{CuInGaS}_2(\text{CIGS})$

مطالعات زیادی در دهه‌های اخیر بر روی این ماده انجام شده است. ۲۰ سال پس از ۱۹۵۳ یعنی زمانی که ترکیب نیمرسانای CuInS_2^1 (CIS) برای نخستین بار سنتز گردید، اولین قطعه فوتوولتائیک بر پایه این ترکیب ساخته شد [1-3]. در اواسط دهه ۱۹۸۰، بوئینگ^۲ روش تبخیر همزمان دومرحله‌ای را در راستای ساخت لایه‌های بس‌بلوری CIS با بازده بیش از ۱۰٪ در سلول‌های خورشیدی مجتمع به کار گرفت [۴]. از آن پس، سلول‌های خورشیدی CIGS، توسط روند تبخیر همزمان سه‌مرحله‌ای با بازده‌ای ۲۰٪ ساخته شدند که این بازده بیشترین مقدار را برای سلول‌های خورشیدی لایه نازک بس‌بلوری به خود اختصاص داده است [۵ و ۶].

یک ترکیب نیمرسانای CIS_2 به خانواده ترکیبات I – III – VI با ترکیب کالکپیریت^۳ ساختار تتراگونال شبیه به ساختار زینک بلند مکعبی II – V مانند ZnS می‌باشد (شکل ۱-۱) [2]. به دلیل ماهیت بسیار متفاوت اتم‌های Cu و In، نوع پیوندهای بین آنها همچنین خواص و طول یونی بسیار متفاوت اتم‌های S همسایه، ساختار CIS در بسیاری از موارد ناهمسانگرد است [۷]. با اضافه کردن عناصر دیگر در ساختارهای کالکپیریت، می‌توان گاف نواری این ترکیبات را از ۱/۰۴ eV در CIS_2 ، ۱/۶۵ eV در CuGaSe_2 ، ۲/۴ eV در CuGaS_2 و ۲/۷ eV در CuAlS_2 تغییر داد [2]. فاز چهارتایی ترکیب نیمرسانای CIGS دارای مزیت‌های زیادی در مقایسه با ترکیبات سه‌تایی آن می‌باشد. گاف نواری CIGS با توجه به نسبت In/Ga قابلیت تغییر داشته که می‌تواند بیشتر ناحیه طیف مرئی را پوشش دهد. همچنین سنتز ساختار تک‌فاز CIGS آسان‌تر از CIS می‌باشد [7].

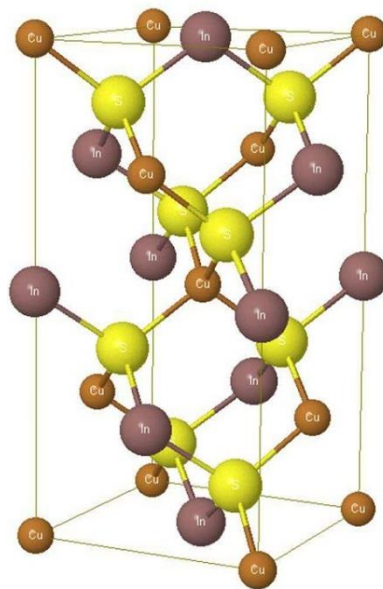
معمولاً نیمرسانای CIGS نوع p تحت شرایط غنی از In و S رشد می‌کند در حالی که نوع n این نیمرسانا در شرایط غنی از Cu و کمبود S رشد خواهد کرد [2]. بنابراین، جای خالی Cu و S به ترتیب

¹CuInS₂ (CIS)

²Boeing

³Chalcopyrite

به نقص‌های غالب در نیم‌رسانای CIGS نوع p و n بستگی دارد [2]. CIGS دارای ضریب جذب بسیار بالایی (بیشتر از 10^5 cm^{-1}) در گستره طول موجی طیف مرئی است [7]. بنابراین یک لایه جذب CIGS با تنها چند میکرومتر ضخامت برای جذب بیشتر طیف نوری کافی است که این موضوع سبب می‌شود تا هزینه ساخت سلول‌های خورشیدی بر پایه این ترکیب کاهش یابد. علاوه بر این، CIGS بسیار پایدارتر از برخی دیگر نیم‌رساناهای نوع p مانند Cu_2S بوده و از لحاظ سمی بودن در مقایسه با ترکیب CdTe، که قبل از این نقش مهمی را در بازار سلول‌های خورشیدی لایه نازک بازی می‌کرد، از خطر کمتری برخوردار باشد.



شکل (۱-۱) یاخته واحد CIS_2 .

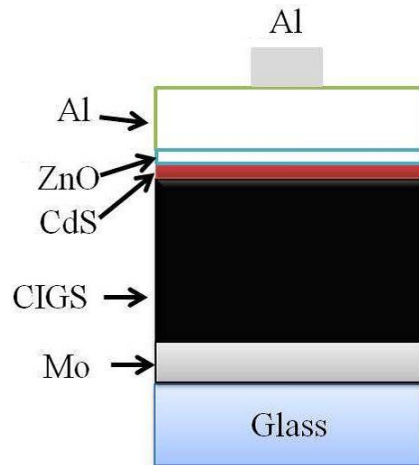
سلول‌های خورشیدی بر پایه CIGS معمولاً شامل یک ساختار چندلایه‌ای هستند که در شکل (۲-۱) نشان داده شده است. مولیبدیم و اکسیدهای رسانای شفاف^۱ توسط روش‌های متعددی از جمله کندوپاش^۲ به ترتیب به‌عنوان اتصال‌های پشتی و بالایی لایه‌نشانی می‌شوند. اتصال ناهمگون p-n توسط ZnO و CIGS و لایه بافر^۳ CdS در بین اتصال‌ها قرار داده می‌شوند. معمولاً از روش لایه‌نشانی حمام

¹Transparent Conductive Oxide

²Sputtering

³Buffer Layer

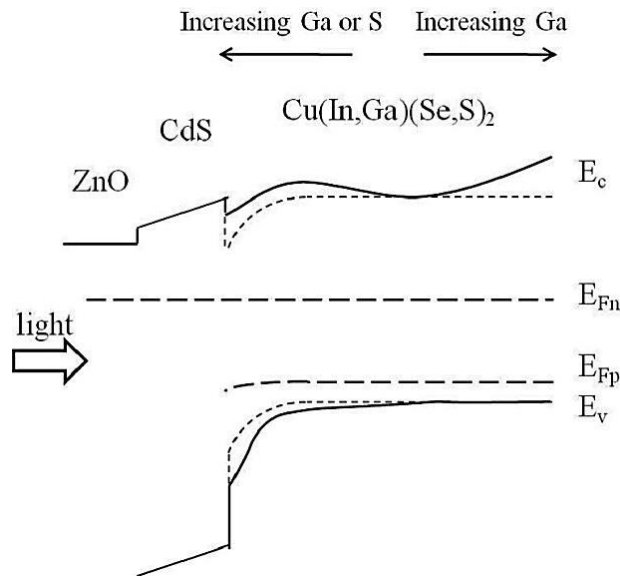
شیمیایی^۱ برای لایه‌نشانی CdS در راستای دستیابی به سلول‌های خورشیدی CIGS با بازده بالا استفاده می‌شود. برای جمع‌آوری بیشتر فوتون‌های جذب شده در لایه‌های جاذب و در نتیجه افزایش بازده نهایی سلول، مهندسی گاف نواری نقش مهمی را ایفا می‌کند [۲].



شکل (۲-۱): ساختار نوعی یک سلول خورشیدی با استفاده از ترکیب CIGS

ساختار گاف نواری مرسوم در سلول‌های خورشیدی بر پایه CIGS در شکل (۳-۱) نشان داده شده است. گاف نواری در لایه‌های CIGS، با تمرکز بیشتر Ga یا S افزایش می‌یابد. افزایش گاف نواری لایه‌های CIGS می‌تواند اتلاف انرژی را در طی فرایند گرمادهی و بازترکیب در سطح Cds/CIGS کاهش داد [۸و۲] و در نتیجه سبب افزایش ولتاژ مدار باز V_{oc} و افزایش بازده نهایی قطعه شود.

¹Chemical Bath Deposition



شکل (۳-۱) ساختار نواری یک سلول خورشیدی بر پایه CuInGaSe_2 .

در لایه‌های CIGS، افزایش گاف نواری صرفاً با افزایش نسبت Ga/In افزایش می‌یابد. افزایش تدریجی انرژی نوار رسانش سبب شارش الکترون‌های نوری تولید شده به سمت پیوندگاه p-n می‌شود و این موضوع به جمع‌آوری فوتون‌های نوری و افزایش جریان مدار کوتاه J_{sc} کمک می‌کند.

۲-۱ فرایند رشد لایه‌های نازک

تشکیل لایه نازک از طریق فرایند هسته‌سازی و رشد اتفاق می‌افتد. به‌طور کلی مراحل رشد یک لایه نازک در روش انباشت بخار فیزیکی^۱ به شرح ذیل می‌باشد:

(۱) ذرات ترکیب اصلی ایجاد شده در برخورد با سطح زیرلایه سرعت خود را از دست داده و بطور فیزیکی جذب سطح می‌شوند (انرژی برخورد خیلی بالا نیست).

(۲) ذرات جذب‌شده با سطح زیرلایه تعادل گرمایی ندارند. این ذرات در ابتدا روی سطح حرکت می‌کنند و با ذرات دیگر واکنش می‌دهند تا منجر به تولید ذرات بزرگتر (خوشه) شوند.

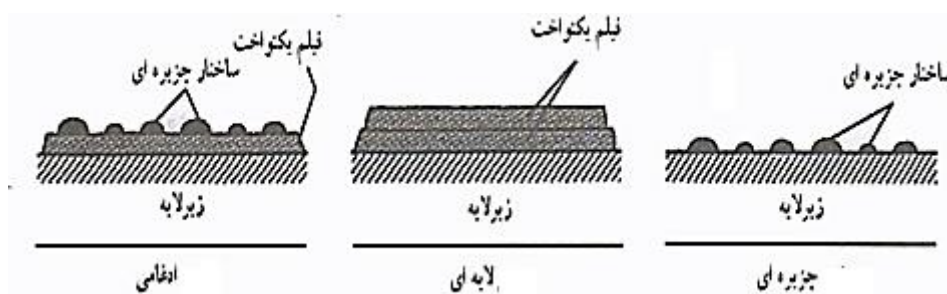
(۳) خوشه‌ها به‌طور ترمودینامیکی پایدار نیستند و این امر ممکن است باعث شود تعدادی از

^۱Physical Vapor Deposition (PVD)

ذره‌ها با گذشت زمان واجذب شوند. واجذب به پارامترهای لایه‌نشانی بستگی دارد. اگر پارامترهای لایه‌نشانی طوری باشند که یک ذره قبل از واجذب به یک خوشه ملحق شود، اندازه خوشه بزرگ‌تر خواهد شد. بعد از رسیدن به یک اندازه بحرانی، هسته پایدار تشکیل می‌کنند تا جزیره‌ها ایجاد شوند.

۴) در مرحله بعدی در فرایند تشکیل لایه، جزایر کوچک به هم ملحق شده تا مساحت سطح پیدای زیرلایه کاهش یابد. ساختار لایه‌ها در این مرحله از نوع غیر بهم پیوسته جزایر به نوع خلل و فرج‌دار می‌رسد که با پر شدن حفره‌ها و کانال‌ها یک لایه کاملاً پیوسته تشکیل می‌شود.

بنابراین فرایند رشد به‌طور خلاصه شامل فرایند هسته‌سازی، پخش سطحی کنترل‌کننده رشد هسته سه‌بعدی و تشکیل یک ساختار شبکه‌ای و سپس ایجاد یک لایه بهم پیوسته می‌باشد. با توجه به پارامترهای ترمودینامیکی لایه‌نشانی نحوه رشد یک لایه معمولاً با سه مد: جزیره‌ای، لایه‌ای و ادغامی (ترکیب لایه‌ای بعلاوه جزیره‌ای) انجام می‌شود. شکل (۱-۴) هر یک از مدهای رشد نشان داده شده است [۹].

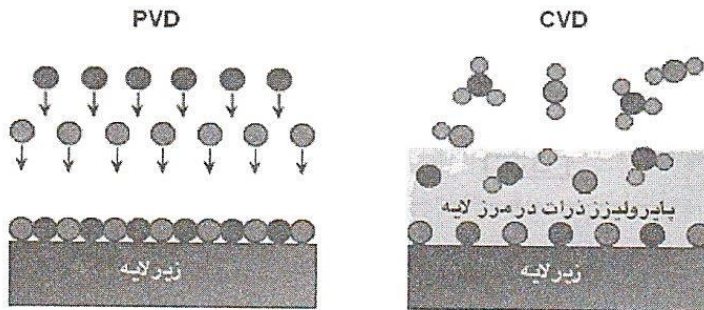


شکل (۱-۴) سه مد رشد یک لایه [۹].

۳-۱ روش‌های لایه‌نشانی

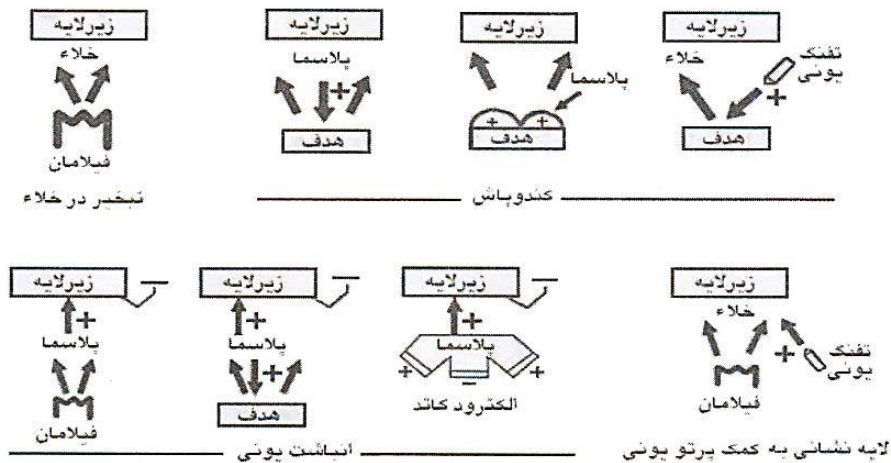
فرایند لایه‌نشانی یک لایه نازک را به‌طور کلی می‌توان به دو دسته فیزیکی (PVD) و شیمیایی

(CVD)¹ تقسیم‌بندی نمود [۱۰]. یک طرح شماتیک از فرایندهای بخار فیزیکی و شیمیایی در شکل (۵-۱) نشان داده شده است.



شکل (۵-۱) طرح شماتیکی از فرایندهای بخار فیزیکی و شیمیایی.

در فرایند CVD، مخلوطی از گازهای مورد نظر در دمای نسبتاً بالا با سطح زیرلایه واکنش می‌دهند و در اثر تجزیه برخی از اجزای اصلی مخلوط گازی، پوششی از لایه جامد روی زیرلایه تشکیل می‌شود. در این روش پیوستگی بین پوشش و زیرلایه از نوع شیمیایی بوده و به خوبی اتفاق می‌افتد.



شکل (۶-۱) برخی از روش‌های معمول فرایند PVD [۱۱].

در فرایند PVD، با استفاده از جریان الکتریکی و ولتاژ و یا بمباران گاز ورودی برای یونیزه کردن مواد مورد نظر استفاده می‌شود. ماده یونیزه شده به صورت بخار روی زیرلایه می‌نشیند. در این فرایند

¹Chemical Vapor Deposition (CVD)

یک پیوند فیزیکی به جای شیمیایی بین پوشش و زیرلایه ایجاد می‌شود. چند روش معمول در فرایند PVD در شکل (۱-۶) نشان داده شده است [۱۱].

از جمله روش‌های تولید لایه‌های نازک عبارتند از: تبخیر در خلا^۱، کندوپاش^۲، پالس لیزری^۳، انباشت بخار شیمیایی، انباشت یونی^۴، سل-ژل^۵ و تجزیه گرمایی افشانه‌ای^۶.

در ادامه درباره تعدادی از روش‌های مرسوم برای تولید لایه‌های نازک نظیر تبخیر در خلا، سل-ژل و تجزیه گرمایی افشانه‌ای با جزئیات بیشتری ارائه شده‌اند.

۱-۳-۱ تبخیر در خلا

تبخیر در خلا که با عنوان لایه‌نشانی در خلا شناخته شده است، فرایندی است که در آن موادی که برای لایه‌نشانی استفاده می‌شوند بطور گرمایی تبخیر شده و با پتانسیل‌های مختلف با/یا بدون برخورد با گاز به زیرلایه برخورد می‌کنند. مسیر عمومی برای این لایه‌نشانی خط مستقیم است. با انجام این فرایند تحت محیط خلا، آلودگی ناشی از حضور سایر گازها بطور معمول کاهش می‌یابد. سطح خلا ایجاد شده معمولاً در گستره 10^{-5} Torr تا 10^{-9} است. تبخیر گرمایی بطور معمول توسط یک فیلامان حرارتی (تبخیر مقاومتی) برای ماده با نقطه ذوب پایین یا به وسیله حرارت پرتو الکترونی (تبخیر الکترونی) انجام می‌شود. تبخیر مقاومتی، ساده‌ترین روش برای تبخیر مواد است که در آن ماده توسط یک فیلامان یا بوته گرم تبخیر می‌شود.

¹Vacuum Evaporation

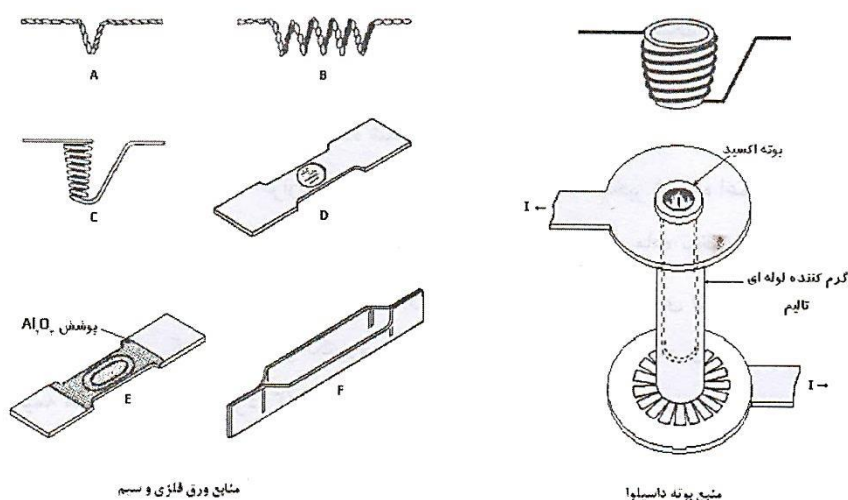
²Sputtering

³Pulsed Laser Deposition (PLD)

⁴Ion Plating (IP)

⁵Sol gel

⁶Spray Pyrolysis



شکل (۷-۱) برخی از انواع بوته های تبخیر: (A) منبع پرسی، (B) سیم مارپیچ، (C) سیم سبیدی، (D) ورق فرورفته، (E) ورق فرورفته با پوشش آلومینیوم و (F) نوع قایقی [۱۲].

به طور معمول، جنس فیلامان یا بوته از فلزات دیر گداز نظیر تنگستن، تالیم، مولیبدن یا پوشش های سرامیکی که نقطه ذوب بالایی دارند، می باشد. البته اگر ماده مورد نظر با بوته واکنش داده باشد، باید برای ذوب و تبخیر آن از بوته های کربنی یا انواع دیگر بوته های غیرفلزی نظیر کوارتز و گرافیت استفاده کرد. برخی از چشمه های تبخیر مقاومتی در شکل ۷-۱ نشان داده شده است.

این روش دارای مزایایی است که از جمله آنها می توان از ساده بودن دستگاه انباشت خلا، توانایی ساختن لایه هایی از انواع مختلف مواد و پایین بودن نسبی اختلالات حرارتی و الکتریکی در لایه ها نام برد. ولی از آنجاکه ظرف حاوی مواد تبخیرشونده نیز کم و بیش تبخیر می شوند، این امکان وجود دارد که این مواد به صورت ناخالصی در لایه نفوذ کنند. از سوی دیگر با این روش ساخت لایه هایی که درجه ذوب و تبخیر آنها بالاست (مانند Ta و Pt) بسیار مشکل است. برای حل این مشکلات معمولاً از روش آبکاری یونی استفاده می شود.

در روش تبخیر الکترونی از پرتو الکترونی برای گرم کردن و تبخیر ماده مورد نظر استفاده می شود. از آنجاکه پرتو الکترونی به طور مستقیم بر روی ماده تبخیر شونده متمرکز می شود، اتلاف انرژی کمی وجود دارد و مهم تر این که با این روش امکان تبخیر مواد دیرگداز نیز فراهم می شود. در این

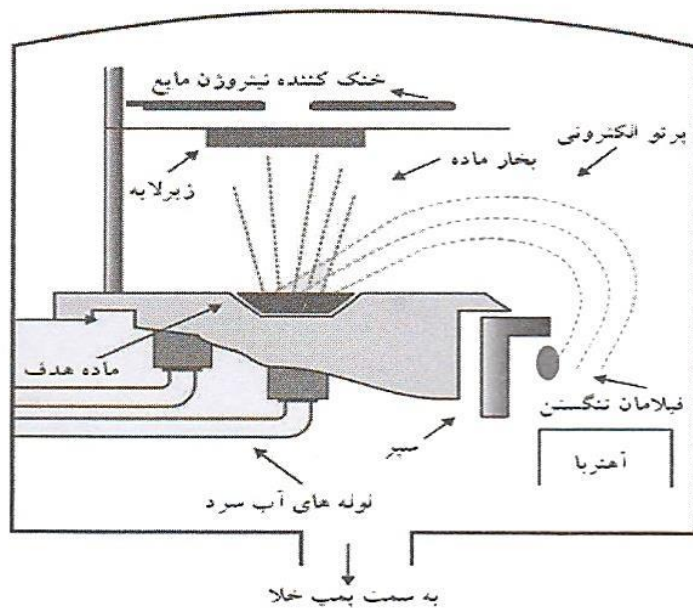
روش منابع الکترون عموماً به دو دسته تقسیم می‌شوند:

الف) منابع الکترونی شتاب‌یافته توسط قطعه کار.

ب) منابع الکترونی خودشتاب‌یافته که در آنها رسانش پرتو، توسط میدان مغناطیسی انجام می‌شود.

در هر دو نوع منابع الکترونی، فیلامان داغی از جنس تنگستن وجود دارد که با چند آمپر متر جریان، گرم می‌شود و الکترون گسیل می‌نماید. یک اختلاف پتانسیل بالا در حدود چند هزار ولت سبب شتاب گرفتن الکترون‌ها می‌شود. در منبع نوع اول، قطعه کار درست در مقابل تابش الکترون‌ها قرار می‌گیرد و در نوع دوم الکترون‌ها به وسیله یک میدان مغناطیسی بر روی یک قطعه کار هدایت می‌شوند که معمولاً نوع دوم بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد و کار با آن آسان‌تر است [۱۳]. نمایی از این نوع روش در شکل (۱-۸) نشان داده شده است.

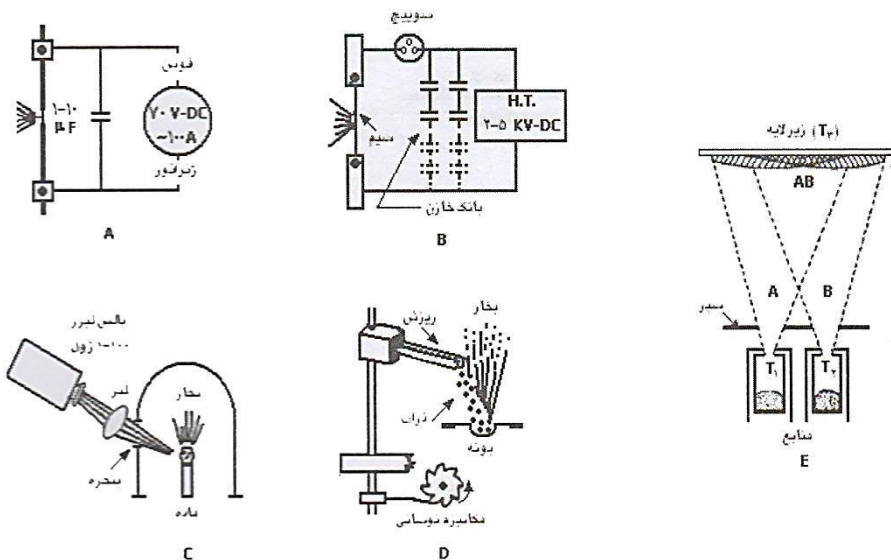
از جمله مزایای روش تبخیر الکترونی می‌توان به این موارد اشاره کرد: الف) در این روش حرارت و گرما مستقیماً بر روی ماده تبخیر شونده اعمال می‌شود. ب) ظرف ماده تبخیر شونده را می‌توان سرد کرد و از برهم‌کنش بین ظرف و ماده تبخیر شونده جلوگیری نمود. از جمله معایب این روش نیز می‌توان به پیچیدگی اجزا دستگاه پرتو الکترونی و در نتیجه گران بودن آن و همچنین خطر تولید اشعه X در ولتاژهای بالا اشاره نمود.



شکل (۸-۱) طرح شماتیکی از دستگاه تبخیر با تفنگ الکترونی [۱۳]

برای کاهش رادیان انتقال گرمایی، زیرلایه ها در فاصله زیادی از منبع قرار می گیرند و توسط نیتروژن مایع خنک می شوند. به طور کلی در روش تبخیر در خلا، ضخامت لایه را می توان توسط یک نوسانگر بلور کوارتز که در درون محفظه رشد تعبیه شده است اندازه گیری نمود.

تبخیر همچنین می تواند به وسیله یک قوس الکتریکی، سیم انفجاری یا تمرکز اشعه لیزر بر روی ماده تبخیرشونده انجام شود. برای ساخت یک لایه آلیاژی اغلب از روش های تبخیر سریع یا تبخیر پرتو از منبع چندگانه استفاده می شوند. در تبخیر سریع، ماده مورد نظر به صورت پودر نرم درمی آید و به تدریج بر روی یک سطح داغ ریخته شده و فوراً تبخیر می شود.



شکل (۹-۱) یک طرح شماتیک از روش‌های مختلف تبخیر: (A) تبخیر قوسی، (B) تبخیر به روش سیم انفجاری، (C) تبخیر به کمک اشعه لیزر، (D) تبخیر سریع و (E) تبخیر به کمک دو منبع [۱۴].

روشهای تبخیر واکنشی برای ساخت لایه‌های نازک اکسیدی، نیتراتی، فلورایدی، کربیدی و غیره به کار می‌روند. برای مثال می‌توان آلومینیوم را در حضور گاز O_2 برای ساخت لایه Al_2O_3 تبخیر کرد. در شکل (۹-۱) طرح شماتیک برخی از روش‌های نام‌برده شده نشان داده شده است.

۱-۳-۲ روش سل ژل

فرایند سل ژل یک روش مناسب برای تولید لایه‌های نازک می‌باشد. از جمله مزایای این روش عبارتند از: امکان انباشت لایه‌های نازک با ضخامت کم و ابعاد بزرگ، سادگی روش و عدم نیاز به تجهیزات پیچیده لایه‌نشانی و مقرون‌به‌صرفه بودن هزینه‌های انجام این روش [۱۵].

به‌طور کلی تهیه لایه نازک از طریق فرایند سل ژل شامل دو مرحله اصلی الف) تهیه سل و ب) تشکیل لایه است. مرحله تشکیل لایه معمولاً از طریق روش غوطه‌وری^۱ و چرخشی^۲ انجام می‌شود.

سل‌هایی که برای تشکیل لایه نازک به کار می‌روند از آلکوکسیدها یا مواد معدنی مانند کلریدها،

^۱ Dip coating

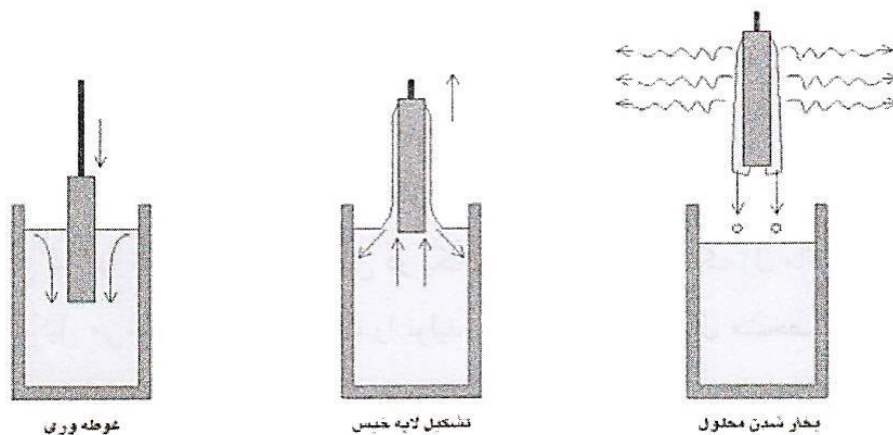
^۲ Spin coating

استات‌ها، نیترات‌ها و کربنات‌ها تهیه می‌شوند. آلکوکسیدها لایه‌هایی با کیفیت بالا تولید می‌کنند، اگرچه خیلی گران بوده و دسترسی به آنها مشکل است. از سوی دیگر مواد معدنی، ارزان و قابل-دسترس هستند ولی کیفیت لایه‌های تشکیل شده به شرایط فرایند بستگی دارد. معمولاً در فرایند سل‌ژل واکنش‌های هیدرولیز و تراکم پذیری الکل و آب نقش عمده ای دارند. واکنش هیدرولیز سل را تولید می‌کند و سپس در یک واکنش تراکمی یک ژل ماکروسکوپی که روی زیرلایه تشکیل می‌شود، یک لایه نازک را تولید می‌کند. در فرایند هیدرولیز، جانشینی گروه آلکوکسید (OR) با گروه هیدروکسیل (OH) مطرح است، با این حال مشخصات و خواص لایه انباشت شده به این روش به فاکتورهایی از قبیل pH [۱۶]، دما و زمان واکنش‌ها، چگالی، نوع و غلظت کاتالیزور، عمر سل و نحوه خشک کردن که در واکنش‌های هیدرولیز و تراکم پذیری موثرند وابسته است [۱۷].

۱-۲-۳-۱ سل ژل غوطه‌وری

به‌طور کلی لایه‌نشانی با استفاده از روش غوطه‌ور سازی شامل سه مرحله غوطه‌ورسازی زیرلایه در محلول، خروج از محلول و حرارت‌دهی است (شکل (۱-۱۰)). در این روش زیرلایه بطور عمود در محلول فرو برده و دوباره به همان صورت بالا کشیده می‌شود. محلولی که روی زیرلایه قرار می‌گیرد سخت شده و به یک لایه ژل تبدیل می‌گردد.

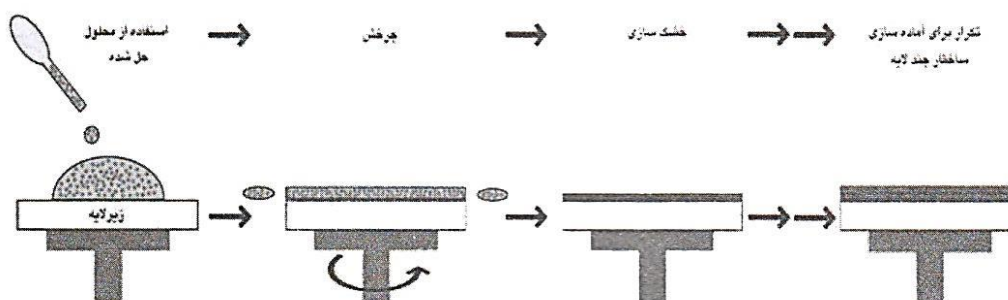
لایه ژل بوجود آمده در موقع لزوم برای تولید ماده مورد نیاز، حرارت داده می‌شود. از جمله کاربردهای روش غوطه‌وری می‌توان به تولید سیستم‌های کنترل انرژی خورشیدی، پوشش‌های ضد انعکاسی به‌کار رفته در پنجره‌ها، پوشش‌های اپتیکی، پوشش‌های دی‌الکتریک و نیز ساخت چند لایه-ای‌ها اشاره کرد. در این روش، فرورودن زیرلایه به درون محلول و بیرون کشیدن آن در زاویه‌ای خاص رخ می‌دهد. امتیاز این روش، امکان بیشتر برای کنترل ضخامت لایه و خواص اپتیکی آن است [۱۸].



شکل (شکل ۱-۱۰) مراحل انجام روش غوطه‌وری [۱۸].

۲-۲-۳-۱ سل ژل چرخشی

روش سل ژل چرخشی روشی سریع و ارزان برای تولید لایه‌های همگن است.



شکل (۱۱-۱) مراحل انجام انباشت به روش سل ژل چرخشی [۱۸].

در این روش مقداری از محلول انباشت بر سطح زیرلایه قرار می‌گیرد و زیرلایه پس از آن با سرعت بالایی می‌چرخد تا مایع را با نیروی مرکز گریز جدا کند در این مرحله سل به ژل تبدیل می‌شود. ضخامت لایه با تغییرات سرعت چرخش، زمان چرخش و تمرکز محلول مورد استفاده، متناسب است. نقطه ضعف این روش این است که به مواد محلول محدود می‌شود و هیچ جداسازی دیگری امکان‌پذیر نیست. در شکل (۱۱-۱) مراحل انجام این روش نشان داده شده است [۱۸].

۳-۳-۱ روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای

روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای یک روش مناسب و ارزان برای تولید لایه نازک است. در سه دهه اخیر، مطالعات زیادی بر روی فرایند اسپری و تهیه لایه نازک صورت گرفته است. نخستین تحقیقات توسط چمبرلین^۱ و اسکارمن^۲ در سال ۱۹۶۶ برای تولید لایه‌های سولفید کادمیوم (CdS) به منظور استفاده در سلول‌های خورشیدی صورت گرفته است. بعد از آن، به دلیل سادگی و تولید مناسب، این روش در سطح گسترده‌ای برای تشکیل لایه‌های نازک فلزاتی نظیر (نقره، پلاتین، طلا، نیکل) اکسیدهای فلزی و ترکیبات ابررسانا، مورد استفاده قرار گرفته است.

تجزیه گرمایی افشانه‌ای یک فرایند آيروسول^۳ (ذرات مایع یا جامد معلق در گاز) است که در آن لایه نازک توسط پاشش افشانه‌ای یک ماده حل‌شده روی یک سطح گرم (جایی که مواد تشکیل‌دهنده محلول برای ایجاد یک لایه با هم واکنش می‌دهند) تشکیل می‌شود. مواد واکنش‌دهنده شیمیایی در داخل محلول طوری انتخاب می‌شوند که محصولات فرعی تشکیل شده در فرایند لایه‌نشانی فرار باشند. فرایند شیمیایی تجزیه گرمایی افشانه‌ای را بر طبق نوع واکنش آن می‌توان دسته‌بندی کرد. در فرایند A، قطرات محلول همچنان که روی سطح قرار می‌گیرند بخار شده و یک جامد را باقی می‌گذارند که ممکن است در محیط خشک بیشتر واکنش دهد. در فرایند B، قطرات محلول قبل از آنکه روی سطح بصورت جامد قرار بگیرند تجزیه شده و واکنش می‌دهند. در فرایند C، قطرات قبل از رسیدن به سطح بخار شده و بخار روی سطح زیرلایه پخش می‌شود. در این حالت یک واکنش نامتجانس اتفاق می‌افتد. این فرایند در واقع همان لایه‌نشانی بخار شیمیایی CVD است. در فرایند D، واکنش از ابتدا در حالت بخار اتفاق می‌افتد. روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای درعین سادگی دارای مزیت‌های گوناگونی است:

¹Chamberline

²Skarman

³Aerosol

الف) این روش یک راه آسان برای آرایش لایه ها، با هر ماده و هر نسبتی با اضافه کردن آن به محلول اسپری می باشد.

ب) برخلاف روش انباشت از بخار، تجزیه گرمایی افشانه‌ای نه تنها نیازمند به ماده‌هایی با کیفیت بالا و یا زیرلایه‌هایی با خلوص بالا نیست بلکه نیاز به خلا ندارد. این ویژگی مزیت بزرگی برای کاربردهای صنعتی است.

ج) نرخ انباشت و ضخامت لایه‌ها را به آسانی می توان در یک گستره وسیع با تغییر پارامترهای اسپری کنترل کرد. بنابراین روش اسپری موانع روش‌های شیمیایی مانند سل - ژل که لایه‌هایی با ضخامت محدود را تولید می کنند، ندارد.

د) با استفاده از دماهای متوسط (500°C - 1000°C)، روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای می تواند لایه‌هایی نازک بر روی موادی با استحکام کمتر را تولید کند.

ه) برخلاف روش‌های با توان بالا مانند روش کندوپاش مگنترون فرکانس رادیویی (RFMS) گرمای موضعی ایجاد نمی کند، گرما می تواند برای مواد لایه‌نشانی شده زیان آور باشد.

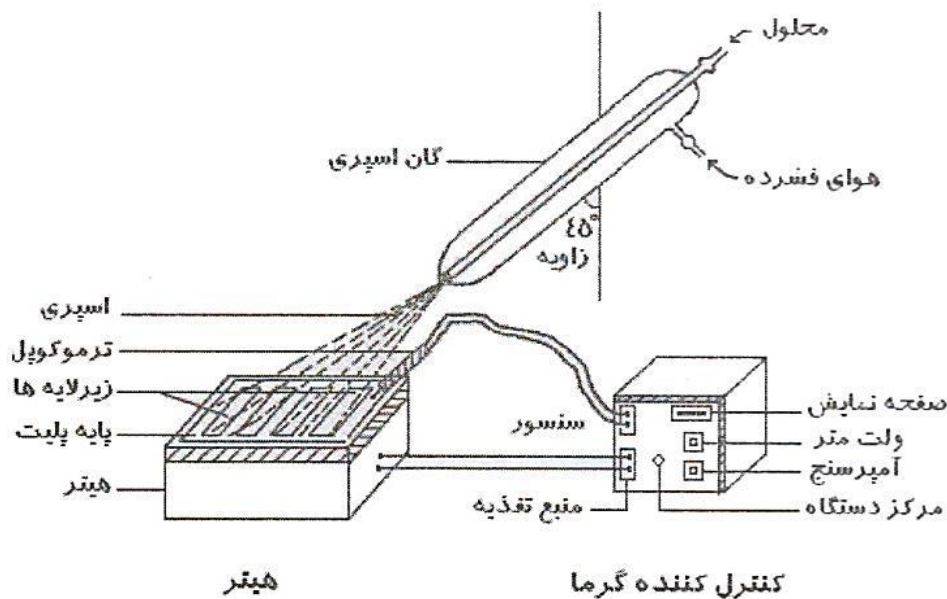
و) با تغییر ترکیبات محلول اسپری در طی فرایند اسپری کردن می توان لایه‌هایی که از چند لایه تشکیل شده‌اند تولید کرد.

ز) لایه‌های تهیه شده به روش اسپری لایه‌هایی یکنواخت و متراکم هستند.

روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای برای تولید لایه‌های نازک از اکسیدهای ساده، اکسیدهای آلییده شده، کالکوژنیدهای دوتایی گروه‌های I-VI، II-VI، III-VI، IV-VI، V-VI، VI-VI، IIII-VI، کالکوژنیدهای سه‌تایی گروه‌های V-II-VI، IV-III-VI، II-VI-VI و ترکیبات مس سخت مانند $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Se}_4$ ، $\text{CuGaSnS}_4/\text{Se}$ ، $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4/\text{Se}_4$ مورد استفاده قرار می گیرد. اخیراً روش اسپری شیمیایی برای تهیه

لایه‌های اکسید ابرسانا به‌طور موفقیت آمیزی به کار برده شده است [۱۹].

از جمله متغیرهایی که می‌توانند روی تولید نهایی اثر بگذارند عبارتند از: غلظت محلول، روش پخش ذرات، زمان و گازهای حامل. شکل (۱-۱۲) طرحی از یک نوع دستگاه اسپری را نشان می‌دهد.



شکل (۱-۱۲) طرح‌واره‌ای از یک دستگاه تجزیه گرمایی افشانه‌ای [۲۰].

عملکرد روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای وابسته به تهیه قطرات خوب و یکنواخت و تجزیه گرمایی کنترل شده این قطرات در محیط، مکان و زمان است. به‌طور معمول، نازل‌های تجاری که در اسپری محلول‌ها برای تهیه لایه نازک استفاده می‌شوند قابلیت بازتولید ذرات میکرونی و زیرمیکرونی و همچنین قابلیت کنترل و تولید این ذرات را ندارند.

۴-۱ قطعه سلول خورشیدی

سلول‌های خورشیدی دیودهای نوری هستند که تحت تابش نور، انرژی الکتریکی تولید می‌کنند، جریان تولید شده از سلول‌های خورشیدی، ترکیب جریان دیودی و جریان نوری حاصل از نور خورشید می‌باشد. جهت درک کامل از مکانیزم کار سلول‌های خورشیدی، آشنایی با خواص الکتریکی

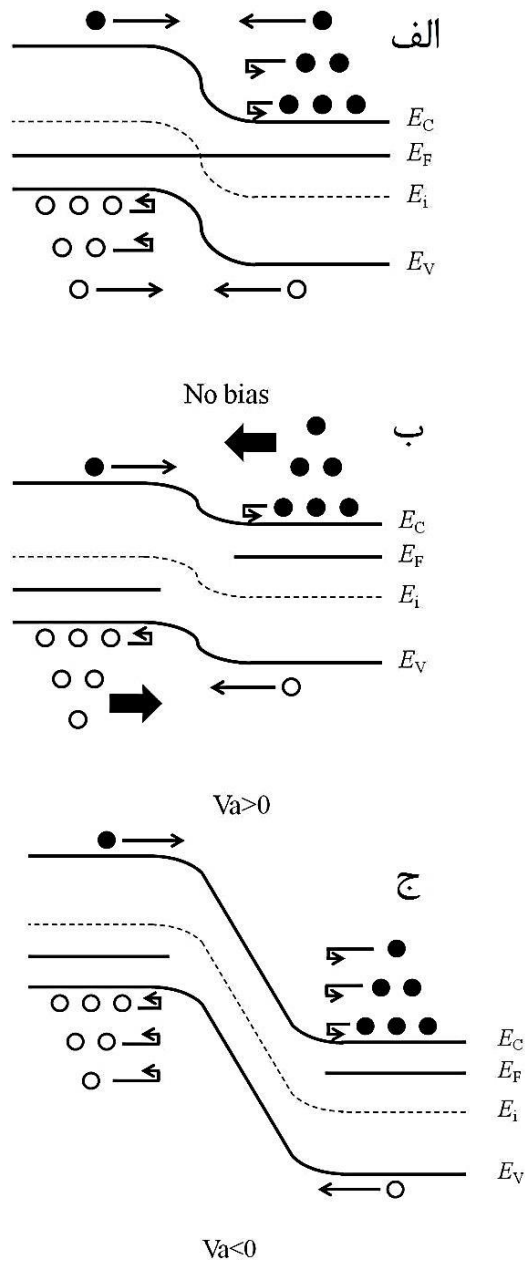
دیودها ضروری است.

۱-۴-۱ مشخصه‌های جریان ولتاژ دیودها

دو نوع جریان حاملی در دیودها با اتصال p-n وجود دارد: پخشی^۱ و سوقی^۲. شکل ۱-۱۳ (الف) نشانگر نمودار انرژی پیوند p-n، توزیع حامل و عملکرد آن در نزدیکی همسایگی ناحیه تهی تحت شرایط تعادل حرارتی می‌باشد (بایاس خروجی $V_a=0$) [۶۱]. نقاط مشکی و دایره‌های توخالی در شکل نشانگر الکترون‌های آزاد و حفره‌ها هستند. آرایش مثلث‌گونه نقاط و دایره‌ها نشان‌دهنده افزایش نمایی تجمع حاملی در نزدیکی لبه‌های نواری است. در طرف n پیوندگاه، تجمع بالایی از الکترون‌ها و تعداد کم حفره‌ها وجود دارد. در نتیجه تجمع الکترونی بالا در نوار رسانش در طرف n در مقایسه با طرف p، برخی از الکترون‌های با انرژی بالا از طرف n به p حرکت می‌کنند که جریان پخشی الکترونی را تشکیل می‌دهند. الکترون‌های طرف p دارای تجمع بسیار پایین و پتانسیل الکتریکی بالاتری نسبت به الکترون‌های طرف n هستند. بنابراین برخی الکترون‌های طرف p به سمت دیگر پیوندگاه بوسیله میدان الکتریکی سوق داده می‌شوند، که این امر سبب تشکیل جریان سوقی الکترون می‌شود. بطور طبیعی در شرایط تعادل گرمایی، جریان سوقی الکترون بطور دقیق با جریان پخشی الکترون در حالت تعادل است. حفره‌ها در پیوندگاه p-n دارای روند حرکتی مشابهی هستند. پتانسیل الکتریکی در طرف p پیوندگاه تحت بایاس مستقیم (شکل ۱-۱۳ ب $V_a > 0$) کاهش می‌یابد در نتیجه، الکترون‌های بیشتری در طرف n و حفره‌ای بیشتری در طرف p به سمت مخالف پیوندگاه پخش خواهند شد. جریان‌های سوقی حامل‌های اقلیت بدون تغییر باقی می‌مانند. جریان مستقیم نهایی که در پیوندگاه ایجاد می‌شود بصورت نمایی با بایاس اعمال شده افزایش می‌یابد.

¹ Diffusion current

² Driving current



شکل (۱۱-۱۳) نمودار نوار انرژی اتصال p-n برای (الف) $V_a=0$ ، (ب) $V_a>0$ و (ج) $V_a<0$.

شکل ۱-۱۳ ج نشانگر نمودار انرژی نوری تحت شرایط بایاس معکوس است. بایاس معکوس سبب افزایش سد پتانسیل در محل پیوندگاه شده و بنابراین جریان‌های پخشی حامل‌های اکثریت به مقدار ناچیزی کاهش می‌یابد. جریان‌های سوقی حامل‌های اقلیت به حالت قبلی خود باقی می‌مانند. بنابراین جریان کل پیوندگاه p-n تحت بایاس معکوس به صورت اشباع شده در خواهد آمد.

در ناحیه شبه‌خنثی پیوندگاه p-n، شارش حامل‌های اقلیت توسط پدیده پخش غالب می‌-

شود [۲۱]. معادلات (۱-۱) و (۲-۱) چگالی جریان حفره‌ها را در طرف n ناحیه شبه‌خنثی و جریان الکترون‌ها را در طرف p این ناحیه نشان می‌دهد.

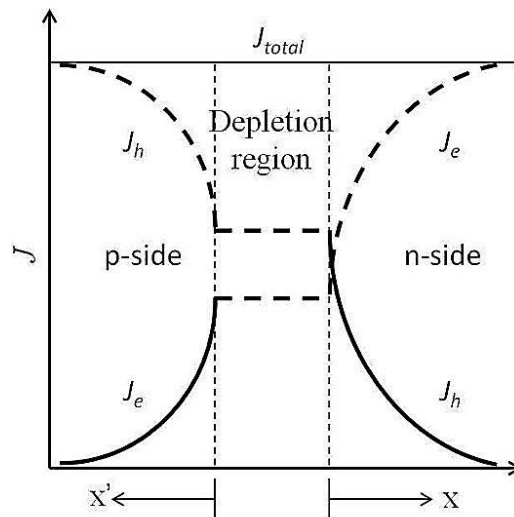
$$J_h = -qD_h \frac{dp}{dx} \quad (\text{چگالی حفره در ناحیه شبه‌خنثی طرف n}) \quad (1-1)$$

$$J_h = -qD_h \frac{dp}{dx} \quad (\text{چگالی الکترون در ناحیه شبه‌خنثی طرف p}) \quad (2-1)$$

که در این رابطه q بار الکتریکی، D_e و D_h ثابت‌های پخش برای حفره‌ها و الکترون‌ها و n و p چگالی حفره و الکترون می‌باشد. با ترکیب معادلات پیوستگی و استفاده از شرایط مرزی، معادلات فوق می‌توانند حل شوند [۲۱]. شکل ۱۴-۱ نشانگر چگالی جریان اقلیت، اکثریت و کل در یک دیود بدون در نظر گرفتن باز ترکیب در ناحیه تهی می‌باشد. جریان کل، معادله (۳-۱) داده می‌شود:

$$J_{total} = J_0(e^{qV/kT} - 1) \quad (3-1)$$

که در آن J_0 چگالی جریان اشباع با معادله (۴-۱) داده شده است:



شکل ۱۴-۱ طرح‌واره‌ای از چگالی جریان در یک دیود p-n.

$$J_0 = \left(\frac{qD_e n_{p0}}{L_e} + \frac{qD_h p_{n0}}{L_h} \right) = \left(\frac{qD_e n_i^2}{L_e N_A} + \frac{qD_h n_i^2}{L_h N_D} \right) \quad (4-1)$$

که در این رابطه، n_{p0} چگالی الکترون در لبه تهی طرف p پیوندگاه و p_{n0} چگالی حفره در لبه تهی طرف n پیوندگاه، L_n و L_p طول پخش الکترون و حفره، V ولتاژ بایاس، k ثابت بولتزمن، T دما، n_i تجمع حامل ذاتی، N_A چگالی پذیرنده در طرف p و N_D چگالی دهنده در طرف n است.

وقتی سلول خورشیدی تحت تابش نور قرار می‌گیرد، فوتون‌ها در محل پیوندگاه p-n جذب شده و جفت‌های الکترون-حفره بوسیله برانگیختگی الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش تولید می‌شوند. الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده توسط قسمت n و p پیوندگاه بطور خودبخودی سبب تشکیل جریان‌های نوری می‌شوند. جهت ساده‌سازی مدل ریاضی سلول‌های خورشیدی تحت تابش نور، این‌گونه فرض می‌شود که نرخ تولید جفت‌های الکترون حفره توسط نورتابی در تمام قطعه یکنواخت است [۲۱]. جریان خروجی بدست آمده از سلول خورشیدی تحت تابش نور به‌سادگی از ترکیب جریان دیودی و جریان نوری ثابت (J_c) بدست می‌آید:

$$J = J_0(e^{qV/kT} - 1) - J_L, J_L = qG(L_e + W + L_h) \quad (5-1)$$

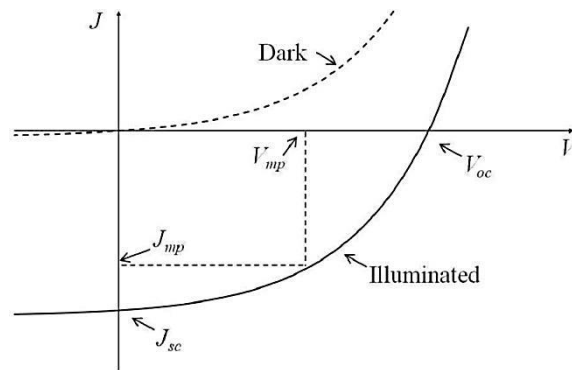
که در این رابطه G نرخ تولید جفت‌های الکترون-حفره و W پهناى ناحیه تهی می‌باشد. بایستی توجه داشت که جریان نوری J_c دارای مقداری برابر با حامل‌های تولید شده توسط نور در ناحیه تهی دیود و طول پخش حامل اقلیت در طرف دیگر می‌باشد [۲۱]. بنابراین مستقیماً می‌توان این نتیجه را گرفت که طول عمر حامل اقلیت بیشتر و ناحیه تهی پهن‌تر می‌تواند جریان فوتونی بیشتری را تولید کند.

مشخصه‌های جریان-ولتاژ سلول خورشیدی در حالت تاریک و تحت تابش نور در شکل (۱-۱۵) نشان داده شده است. پارامترهای متعددی جهت مشخصه‌یابی خروجی سلول خورشیدی مورد استفاده واقع می‌شود. نخستین پارامتر چگالی جریان مدار کوتاه^۱ J_{SC} است که از قطع منحنی $J-V$ و محور V بدست آمده و برابر جریان نوری J_c است. این کمیت بیشینه جریان خروجی از سلول خورشیدی را

¹ Short circuit current

توصیف می‌کند. پارامتر دوم ولتاژ مدار باز V_{oc} است که از قطع منحنی $J-V$ با محور x حاصل می‌شود. با استفاده از معادلات فوق و با قرار دادن $J=0$ داریم:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_L}{J_0} + 1 \right) \quad (6-1)$$



شکل (۱۵-۱) مشخصه $J-V$ سلول‌های خورشیدی.

توان خروجی بیشینه برای سلول‌های خورشیدی تحت تابش نور برابر حاصلضرب V_{mp} در J_{mp} است.

عامل پرشدگی FF ، که توسط معادله (۶-۱) تعریف می‌شود بصورت مساحت مستطیل نشان داده شده در شکل ۲۷-۱ می‌باشد:

$$FF = \frac{V_{mp} J_{mp}}{V_{oc} J_{oc}} \quad (7-1)$$

مهمترین پارامتر، بازده نهایی η است که توسط رابطه (۸-۱) بیان می‌شود:

$$\eta = \frac{V_{mp} J_{mp}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} J_{oc} FF}{P_{in}} \quad (8-1)$$

که در این رابطه P_{in} توان کل نور فرودی بر سلول خورشیدی می‌باشد.

فصل دوم

✓ مروری بر روش‌های لایه‌نشانی لایه جاذب CIGS

مقدمه

با توجه به روش‌های متعددی که برای لایه‌نشانی لایه جاذب CIGS انجام گرفته است، مطالعه و بررسی خواص فیزیکی لایه‌های تهیه شده با روش‌های مذکور ضروری به نظر می‌رسد. بدین منظور، در این فصل ابتدا مروری بر تکنیک‌های ترکیبات CIGS بر پایه استفاده از خلا و عدم استفاده از آن ارائه شده و در انتهای هر بخش مثالی از لایه‌نشانی‌های مذکور به همراه مشخصه‌یابی‌های فیزیکی آن بیان شده است.

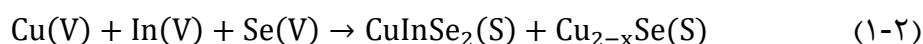
۱-۲ مروری بر تکنیک‌های رشد CIGS

۱-۱-۲ تکنیک‌های بر پایه خلا

الف) تبخیر همزمان^۱

لایه‌های جاذب CIGS تولید شده توسط تبخیر همزمان عناصر، سبب دستیابی به بازده‌های بالاتر در قطعات فوتوولتائیکی می‌شود. در سال ۱۹۸۰، مایکلسن^۲ و چن^۳ قطعات فوتوولتائیک CIS را با بازده ۵/۷٪ با استفاده از روش تبخیر همزمان دولایه‌ای بوئینگ ساختند که در این روش فلزات Cu و In تحت بخار Se به‌طور همزمان تبخیر می‌شدند [۴].

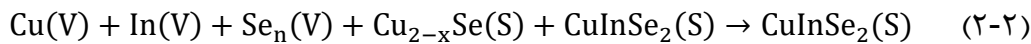
در دماهای بالا جهت اجتناب از برهم‌کنش بین S/Se و اتصال پشتی که از جنس Au بود. فرایند لایه‌نشانی با CIS غنی از Cu با مقاومت پایین و اندازه دانه کوچک در ۳۵۰°C آغاز و با لایه‌نشانی لایه‌های غنی از In در ۴۵۰°C خاتمه می‌یافت. معادله (۱-۲) و (۲-۲) نشان‌دهنده واکنش انجام شده در این روش می‌باشد [۷]:



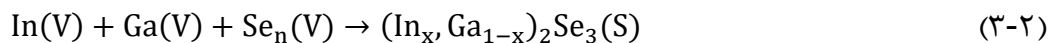
¹Co-evaporation

²Mickelsen

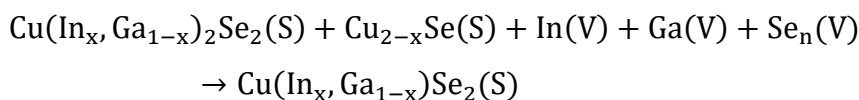
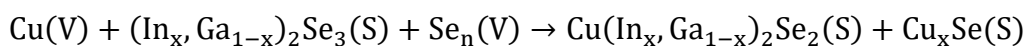
³Chen



گابور^۱ و همکارانش، از تبخیر همزمان سه مرحله‌ای^۲ استفاده کردند که با لایه‌نشانی ۹۰٪ In و Ga به همراه Se در دمای ۲۵۰-۳۰۰°C شروع و با لایه‌نشانی CuS دنبال شده و در نهایت با لایه‌نشانی ۱۰٪ In و Ga در دمای بیشتر از ۵۴۰°C خاتمه یافت. لایه CIGS نهایی بعد از این سه مرحله تقریباً غنی از In می‌باشد [۲۲]. معادله واکنش برای این تبخیر همزمان سه مرحله‌ای در معادلات (۲-۳)، (۲-۴) و (۲-۵) نشان داده شده است [۷].



(۴-۲)



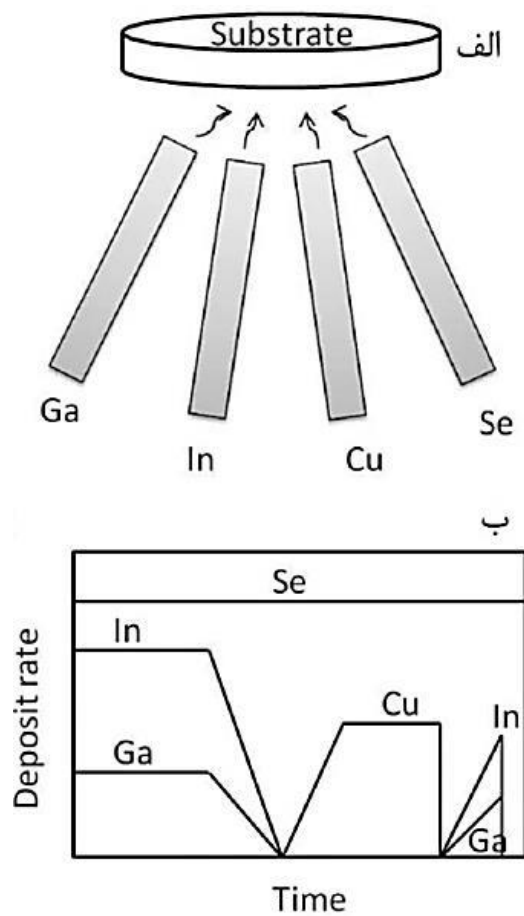
شکل (۱-۲) طرحی از پیکره‌بندی تبخیر همزمان و نرخ‌های مربوط به لایه‌نشانی هر کدام از عناصر را نشان می‌دهد. بر پایه نمودار فاز دوتایی CuSe [۲۳]، ممکن است Cu_{2-x}Se در فاز محلول با حضور Se/S در دماهای بالا ($>523^\circ\text{C}$) وجود داشته باشد. در روش تبخیر سه مرحله‌ای، Cu_{2-x}Se در مرحله دوم شکل گرفته و به عنوان نماینده شار در باز تبلور دانه‌های CIGS موثر است [۲۲]. سطح لایه‌های CIGS نهایی تهیه شده با مقدار زبری کمتر از ۵۰nm به شدت صاف می‌باشد.

زبری کمتر لایه‌های CIGS سبب دستیابی به مساحت سطح کمتر در محل تقاطع شده و در نتیجه هر دو پدیده باز ترکیب در محل اتصال و جریان اشباع J_0 کاهش می‌یابد. اگرچه یک ایراد

¹Gabor

²3-Stage Co-evaporation

لایه‌های صاف‌تر، افزایش در بازتاب نور است.



شکل (۲-۱۱ الف) طرحواره‌ای از سیستم تبخیر سه‌مرحله‌ای CIGS (ب) نرخ لایه‌نشانی عناصر.

عامل مفید دیگر در بازده سلول خورشیدی، تجمع Ga بر حسب عمق در لایه‌های CIGS است. تجمع Ga به سمت پشت لایه افزایش می‌یابد. چنین ساختاری سبب تولید میدان‌های شبه‌الکتریکی شده که باعث عقب راندن الکترون‌های آزاد از ناحیه خنثی به سمت پیوندگاه می‌شود. از جنبه کنترل فرایند، لایه‌نشانی بصورت تبخیر همزمان سه‌مرحله‌ای عموماً توسط طیف‌سنجی جرمی کاوش می‌شود که این طیف‌سنجی کنترل دقیقی را بر روی نرخ لایه‌نشانی هر عنصر در اختیار قرار می‌دهد [۷]. به هر حال، سلول‌های خورشیدی CIGS ساخته شده توسط فرایند تبخیر همزمان دارای بازده‌ای در حدود ۲۰٪ می‌باشند که این بیشترین مقدار را در بازده سلول‌های خورشیدی لایه نازک بس‌بلوری به خود اختصاص داده است [۵ و ۶].

ب) کندوپاش

اگرچه روش تبخیر همزمان منتج به بهترین بازده‌ها در قطعات آزمایشگاهی می‌شود [۵ و ۶] و یکی از روش‌های مرسوم مورد استفاده در ساخت سلول‌های خورشیدی CIGS تجاری می‌باشد [۲۴]، لکن این روش دارای معایبی است: یکنواختی لایه‌های انباشت شده توسط روش تبخیر همزمان بر روی سطحی بزرگ، در نتیجه محدودیت در هندسه منبع تغذیه، نمی‌تواند احتیاجات مدل‌های با بازده بالا را ارضا کند [۲۵]. محصول خروجی پایین و کنترل ضعیف همزمان تمامی منابع تبخیر می‌توانند سدی در توسعه تجاری تکنیک تبخیر همزمان باشند [۲۵]. به دلیل یکنواختی و نرخ بالای لایه‌نشانی، روش کندوپاش به‌عنوان روشی از تبخیر فیزیکی مرسوم تلقی می‌شود که بطور گسترده‌ای در ساخت لایه‌های نازک مورد استفاده قرار می‌گیرد. معمولاً، دو گام جداگانه شامل لایه‌نشانی مواد و گوگردسازی آنها جهت سنتز لایه نازک CIGS مورد نیاز است. گوگردسازی می‌تواند در طی یا بعد از فرایند کندوپاش انجام شود. ماروداچالام^۱ و همکارانش از روش کندوپاش مگنترون DC جهت لایه‌نشانی پیش‌ماده فلزات در ترتیب Cu-Ga-In بر روی زیرلایه Mo لایه‌نشانی شده بر روی SLG استفاده کردند که این لایه تحت اتمسفر مخلوطی از گازهای $H_2(Se/S)/Ar/O_2$ برای مدت ۹۰ دقیقه گوگرددار شده است [۲۶]. در این کار یک عملیات گرمایی در دمای $600^\circ C$ در حضور گاز آرگون به مدت ۶۰-۹۰ min بر روی لایه‌های CIGS گوگرددار شده اعمال شد که سبب تبدیل لایه‌ها به لایه‌های تک-فاز CIGS گردید. بازده ۱۳٪ توسط این ساختار سه لایه‌ای گزارش شده است.

دهره^۲ و دستیارانش به برای حل مشکل دمای ذوب پایین Ga و برهم‌کنش آسیب‌رسان بین In و Ga، از آلیاژ Cu-Ga و هدف In به جای هدف‌های مجزای هر کدام از فلزات در یک تناوب $CuGa/In/CuGa/Se/In/CuGa/Se$ استفاده کردند [۲۷]. گوگردارسازی دومرحله‌ای و همچنین اضافه کردن Ga نزدیک به اتصال Mo بطور مشخصی می‌تواند چسبندگی لایه‌های CIGS را به اتصال پشتی

¹Marudachalam

²Dhere

Mo بهبود بخشد. بازده ۹/۰۲٪ برای این لایه‌ها گزارش شده است. برای ساده‌سازی بیشتر روند لایه-نشانی و کنترل بهتر یکنواختی لایه‌های حاصل از پیش‌مواد فلزات، آلیاژهای سه‌تایی Cu-In-Ga به-عنوان هدف در ساخت سلول‌های خورشیدی CIGS با بازده ۸٪ بطور موفقیت‌آمیزی مورد استفاده قرار گرفت [۲۸]. بازده این محصول با استفاده از لایه‌نشانی کندوپاش‌مگنترون ضربه‌ای توان بالا به‌جای کندوپاش DC مرسوم در حضور S/Se تبخیر شده به مقدار ۱۳٪ افزایش یافته است [۲۹].

دغدغه موجود در این روش (کندوپاش دومرحله‌ای) تجمع Ga نزدیک اتصال پشتی Mo بدون توجه به نوع هدف‌های مورد استفاده می‌باشد [۲۶ و ۲۸]. این موضوع منتج به جداسازی فازها می‌شود که برای بازتبلور لایه‌ها بصورت تک‌فاز نیاز به روند خاص اضافه دیگری می‌باشد. علاوه بر هدف‌های فلزی، هدف‌های کالکوژنیت^۱ چهارتایی نیز می‌تواند در ساخت سلول‌های خورشیدی CIGS مورد استفاده قرار گیرند. لایه‌های CIGS آماده شده توسط کندوپاش RF نشانگر سلیونیوم‌دار سازی مضاعفی هستند که توسط گوگرددار کردن نهایی به CIGS تک‌فاز در قطعاتی با بازده ۷/۹۵٪ تبدیل می‌شوند [۳۰]. فرانتز^۲ و همکارانش لایه‌های نازک CIGS تک‌فاز که بطور مشخصی هم‌راستا بوده‌اند را بدون فرایند گوگرد/سلیونیوم دار سازی در طی یا بعد از فرایند کندوپاش با بازده‌ای در حدود ۸/۹٪ لایه‌نشانی کرده‌اند [۲۵].

با مقایسه سلول‌های ساخته شده به روش تبخیر همزمان و کندوپاش، بازده سلول‌های ساخته شده توسط روش تبخیر همزمان تقریباً ۶٪ بیشتر از سلول‌های ساخته شده به روش کندوپاش بودند (مقیاس آزمایشگاهی). اگرچه، مدل‌های تجاری این روش تفاوت شاخصی در عملکرد قطعات از خود نشان داده‌اند [۲۴]. یکنواختی عنصری پایین قطعات سلول خورشیدی ساخته شده توسط روش تبخیر همزمان سبب تعادل بین مزیت بلورینگی و عملکرد سلول شده است.

¹Chalcogenide

²Frantz

ج) دیگر تکنیک‌های بر پایه خلا

علاوه بر تکنیک‌های تبخیر همزمان و کندوپاش، روش روآراستی پرتو مولکولی^۱ و روش تبخیر شیمیایی فضا بسته، روش‌های مبتنی بر خلا می‌باشند که برای سنتز لایه‌های CIGS مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۳۱]. عملکرد لایه‌های CIGS تک‌بلور رشد داده شده به روش MBE به خوبی لایه‌های بس-بلوری نمی‌باشد. اگرچه کیفیت بالای لایه‌های CIGS نوع p توسط روش انتقال تبخیر شیمیایی فضای بسته بدست می‌آید، لکن این تکنیک از ماده خورنده HI به‌عنوان نماینده انتقال استفاده می‌کند که برای بسیاری از مواد بسیار خورنده است. به این سبب، این روش در عمل به ندرت استفاده می‌شود.

روش سنتز و انتقال همزمان با استفاده از میدان^۲ که توسط هلیوولت^۳ مورد بررسی قرار گرفته است، یک روش چاپی انتقال دومرحله‌ای می‌باشد [۳۲]. در مرحله اول CuS و InS به روش PVD بروی Mo لایه‌نشانی شده بر روی شیشه و همچنین زیرلایه FTO لایه‌نشانی می‌شوند. در مرحله دوم، این دو فیلم نزدیک یکدیگر آورده شده و در طی یک واکنش سریع تحت فشار و میدان الکتروستاتیک به هم چسبانده می‌شوند. لایه نهایی به زیرلایه Mo انتقال می‌یابد و زیرلایه‌های پوشش دهنده شده با فلوراید کلسیم می‌توانند به دفعات متعدد مورد استفاده قرار گیرند. در نتیجه فشار اعمال شده و میدان الکتروستاتیک، برهم‌کنش بین این دو پیش‌ماده سریع می‌باشد. این موضوع می‌تواند میزان گرما را کاهش دهد. لایه‌های CIGS نهایی نشانگر راستای ترجیحی (۲۰۴)/(۲۲۰) می‌باشد که با راستای ترجیحی (۱۱۲) بدست آمده توسط دیگر روشها متفاوت است. طبق این روش بازده ۱۲٪ برای قطعه سلول CIGS نهایی گزارش شده است.

¹Molecular Beam Epitaxy (MBE)

²Field-Assisted Simultaneous Synthesis and Transfer (FASST)

³Heliovolt

۲-۱-۲ نمونه‌هایی از روش‌های رشد لایه نازک CIGS مبتنی بر خلاسازي به‌همراه

مشخصه‌یابی فیزیکی آن‌ها

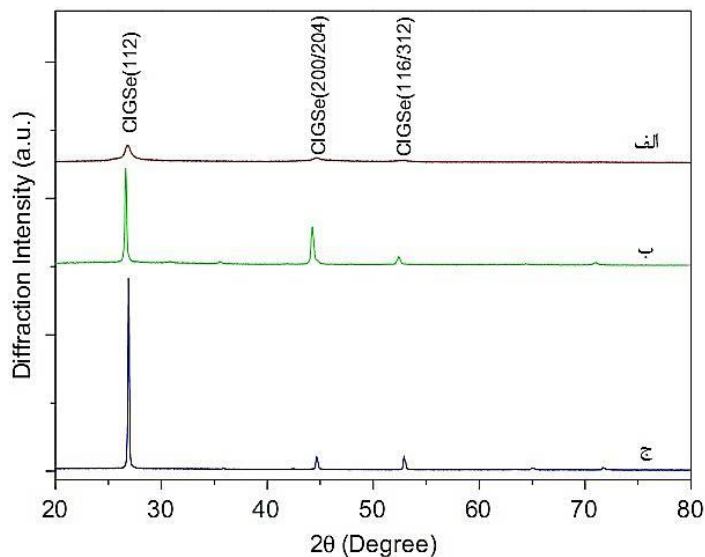
الف) روش کندوپاش

در کاری که ژوانگ^۱ و همکارانش در دانشگاه Tsinghua پکن چین انجام داده‌اند، لایه‌های نازک Cu(In,Ga)S_2 به روش کندوپاش چهار هدفی رشد داده شده‌اند [۳۳]. آن‌ها در این روش از نسبت-های ۵۰:۷/۵:۱۷/۵:۲۵ = Cu:In:Ga:Se برای ترکیب مواد استفاده کرده‌اند. ترکیب و ساختار لایه‌های CIGS بعد از حرارت‌دهی در 550°C تحت خلا و اتمسفر Se مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی حاکی از باز تبلور لایه نازک CIGS، و ایجاد یک ساختار کالکپیریت با راستای ترجیحی (۱۱۲) بوده است. لایه نازک CIGS بازپخت شده تحت خلا نمایانگر کمبود Se و لایه‌های بدست آمده تحت اتمسفر Se نشانگر تصحیح مقدار آن هستند. در کار تحقیقاتی مذکور چندین سلول خورشیدی با سه لایه جاذب با ضخامت‌های متفاوت بر روی زیرلایه SLG تهیه شدند که در بین آنها بیشترین بازده (۹/۶۵٪) با ولتاژ مدار باز $452/42\text{mV}$ و چگالی جریان مدار کوتاه $32/16\text{mAcm}^{-2}$ و ضریب پرشدگی $66/32\%$ بر روی قطعه‌ای با مساحت $0/755\text{cm}^2$ بدست آمد. جهت رشد لایه مذکور در این روش ابتدا یک هدف چهارتایی CIGS تک‌فاز شامل درصد‌های اتمی ذکر شده تهیه شدند. اندازه این هدف $360\text{mm} \times 80\text{mm}$ بود. از یک پیکره‌بندی کندوپاش مگنترون در این روش بهره برد شد. در این روش از یک نگهدارنده زیرلایه که قابلیت حرکت به سمت جلو و عقب را دارا است استفاده شد که این می‌تواند در بدست آوردن لایه‌ای یکنواخت کارساز باشد.

لایه‌های رشد داده شده بدون بازپخت، بازپخت شده در خلا و اتمسفر Se مشخصه‌یابی‌های شدند. طیف XRD این نمونه‌ها در شکل (۲-۲) آمده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، راستای ترجیحی در تمامی نمونه‌ها راستای (۱۱۲) است. شدت این قله در نمونه بدون بازپخت

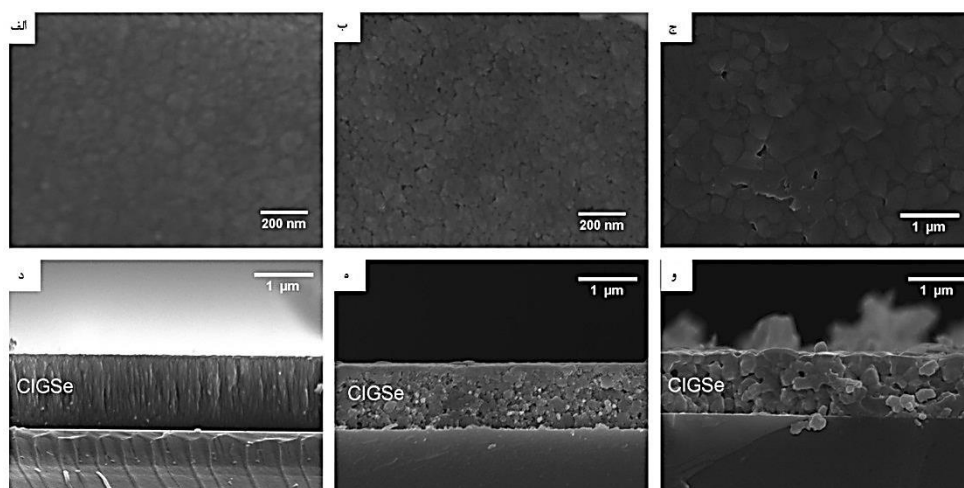
¹Zhuang

کمترین و در نمونه بازپخت شده در اتمسفر Se بیشترین مقدار است. این موضوع می‌تواند به بلورینگی ضعیف نمونه بدون بازپخت مرتبط باشد.



شکل (۲-۲) طیف XRD لایه‌های نازک CIGS ثبت شده برای نمونه‌ها: (الف) بدون بازپخت، (ب) بازپخت شده تحت خلا و (ج) بازپخت شده در اتمسفر Se.

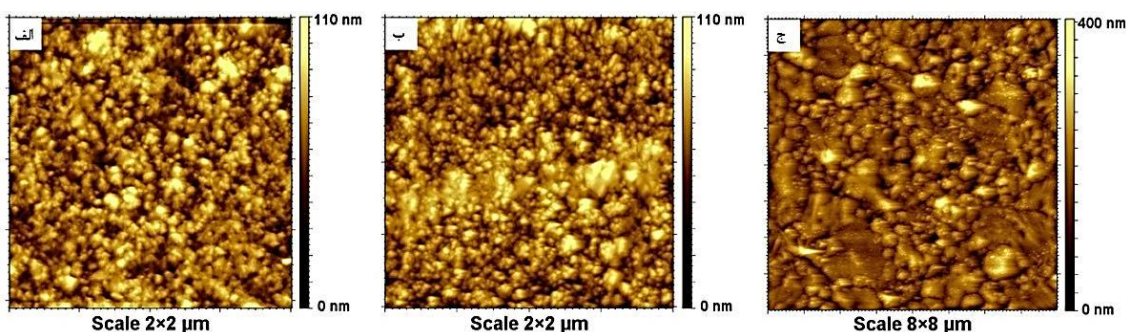
شکل (۳-۲) تصاویر SEM نمونه‌های بدون بازپخت و بازپخت شده در خلا و تحت اتمسفر Se را به همراه برش مقطعی نشان می‌دهد.



شکل (۳-۲) تصاویر SEM سطح و برش مقطعی لایه‌های CIGS (الف و د) بدون بازپخت، (ب و ه) بازپخت شده تحت خلا و (ج و و) بازپخت شده تحت اتمسفر Se.

در این شکل‌ها تغییر در کیفیت بلورینگی به وضوح قابل مشاهده است. بعد از بازپخت تحت خلا، بافت لایه CIGS از الیافی نازک به ساختار دانه‌ای تبدیل شده و بهبود اندازه دانه‌ها محدود می‌شود. به هر حال زمانی که لایه‌های نازک تحت اتمسفر Se بازپخت می‌شوند اندازه دانه به مقدار زیادی بهبود می‌یابد.

شکل (۲-۴) نشانگر تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی^۱ از سطح نمونه‌های بدون بازپخت، بازپخت شده تحت خلا و اتمسفر Se می‌باشند. زبری در شکل ۳(الف-ج) به ترتیب برابر $12/8\text{nm}$ ، $15/9\text{nm}$ و $34/9\text{nm}$ گزارش شده است. در این گزارش آمده است که تغییر مرتب در مقدار زبری نمونه‌ها مشابه تغییر در بلورینگی آن‌ها است.



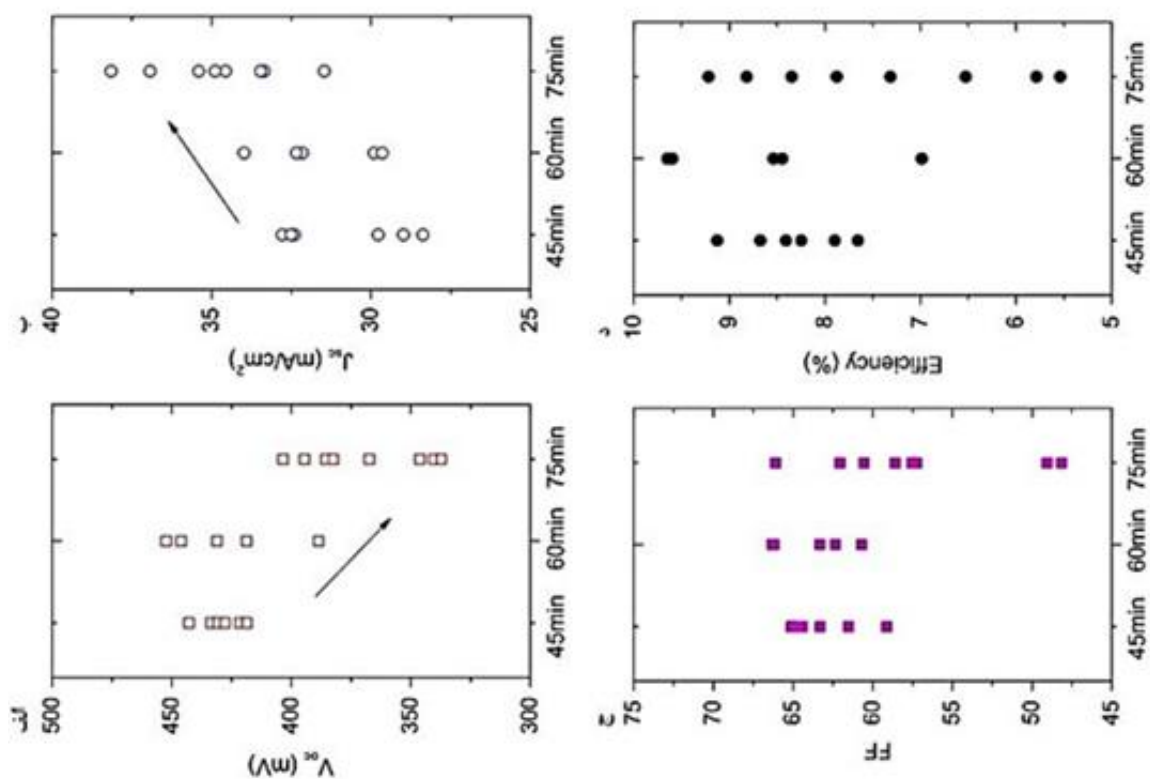
شکل (۲-۴) تصاویر AFM لایه‌های CIGS (الف) بدون بازپخت، (ب) بازپخت شده تحت خلا و (ج) بازپخت شده تحت اتمسفر Se.

در هر حال می‌بایست به این نکته توجه داشت که لایه‌هایی صاف می‌توانند تعداد حالات مشترک بین لایه جاذب و لایه پنجره را در قطعه کاهش دهند که به تبع آن جریان تاریکی کاهش یافته و چگالی حالات مشترک نیز کاهش می‌یابد این موضوع جهت ساخت یک سلول خورشیدی با کیفیت بالا از اهمیت زیادی برخوردار است [۳۴].

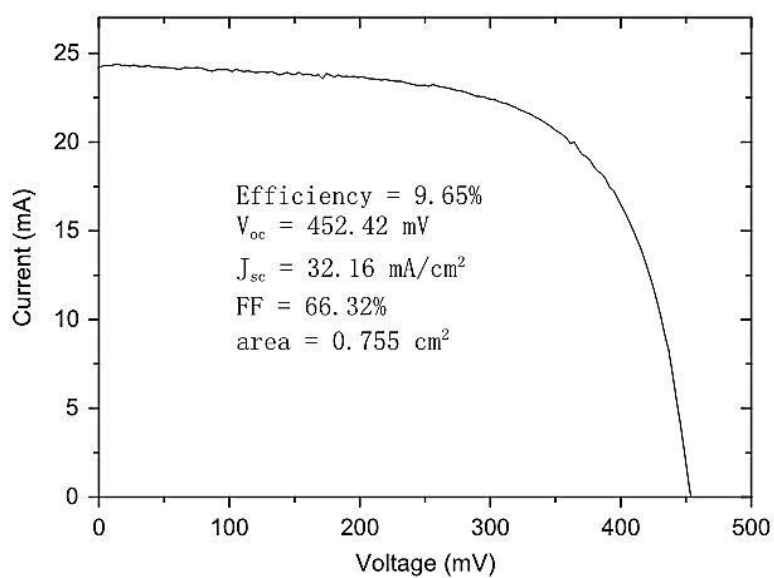
پارامترهای فوتوولتاییکی سلول‌های خورشیدی CIGS با سه ضخامت متفاوت در شکل (۲-۵) نشان داده شده است. تمامی لایه‌ها بعد از لایه‌نشانی تحت حرارت‌دهی در اتمسفر Se قرار داده شدند.

¹Atomic Force Microscope (AFM)

ضخامت لایه‌ها حدود $0.9\mu m$ تا $1.5\mu m$ تخمین زده شدند.



شکل (۵-۲) پارامترهای فوتوولتائیکی سلول‌های خورشیدی CIGS با سه ضخامت متفاوت لایه جذب.



شکل (۶-۲) بیشترین بازده سلول خورشیدی CIGS مربوط به نمونه‌ای که ۶۰ دقیقه تحت اتمسفر Se بازپخت شده است.

با بررسی‌های انجام شده و رسم نمودار جریان ولتاژ قطعه سلول خورشیدی، بیشترین بازده مربوط به نمونه‌ای با زمان ۶۰ دقیقه لایه‌نشانی و ضخامت میانی برابر ۹/۶۵٪ گزارش شده است (شکل (۲-۶)).

ب) روش لایه‌نشانی الکتروشیمیایی^۱

در کار دیگری که توسط جان استیکنی^۲ و همکارانش در دانشگاه جئورجیا^۳ یونان و آزمایشگاه ملی ساندا آمریکا^۴ انجام شد. ابتدا لایه‌های CIGS بوسیله لایه‌نشانی اتمی الکتروشیمیایی آماده شده- اند [۳۵].

در این کار دو برنامه متفاوت جهت لایه‌نشانی CIGS به روش ALD مورد بررسی قرار گرفت. اولین برنامه بر پایه لایه‌نشانی لایه‌های اتمی فلز (Al) و Se قرار گرفت. یعنی لایه‌نشانی اتمی فلزات Cu، In و Ga به همراه لایه‌نشانی اتمی Se که پس از آن انجام می‌شود. دومین برنامه به صورت یک روند ابرشبه‌ای متشکل از تعداد متفاوتی از ترکیبات دوتایی که در یک دوره تکرار می‌شود، بود. محققان این پروژه نشان دادند که استفاده از روند ابرشبه‌ای، کنترل بهتر درصد‌های عنصرسنجی را به دنبال خواهد داشت.

در این کار از یک الکتروود مرجع Ag/AgCl استفاده شد. زیرلایه‌ها در این تحقیق بصورت شیشه‌هایی در نظر گرفته شدند که توسط بخار طلا به اندازه ۳۰۰nm پوشانده شدند. محلول Cu مورد استفاده در این کار، $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ به مقدار ۰/۵mM با $\text{pH}=۴/۵$ به همراه ۰/۱M NaClO_4 به عنوان الکترولیت بود. برای ساخت محلول In نیز از ماده ۰/۵mM $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ با $\text{pH}=۳$ و ماده ۰/۱M NaClO_4 استفاده شد. محلول Ga به صورت استفاده از $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ به اندازه ۱mM با $\text{pH}=۳$ دوباره به همراه ۰/۱M NaClO_4 بود. در نهایت محلول سلنیوم مورد استفاده از ۰/۵MM SeO_2 با $\text{pH}=۵$ و M

¹ Electrochemical Atomic Layer Deposition (ALD)

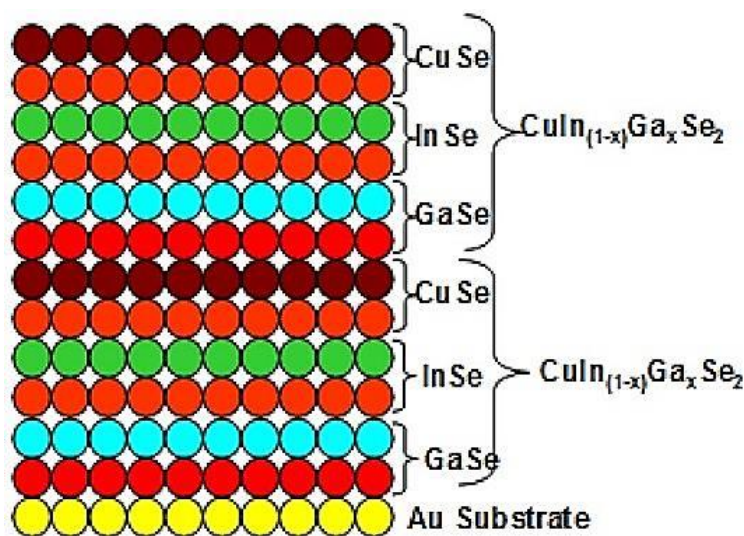
²John Stickney

³University of Georgia

⁴Sandia National Laboratories

0.1 NaClO₄ تشکیل شد.

اولین روند جهت رشد لایه CIGS به صورت ترکیب چهارتایی همانند شکل (۷-۲) بود. این روش شامل شارش محلول Se برای ۵ ثانیه در -180 mV و سپس توقف شارش و نگه داشتن پتانسیل برای ۱۵s جهت لایه‌نشانی بود. سپس محلول شفاف کننده^۱ در پتانسیلی مشابه برای ۵s جهت از بین بردن یون‌های HSeO_3^- اضافی شارش یافت. پس از آن محلول Ga برای ۵s در -180 mV شارش یافته و برای انجام لایه‌نشانی برای ۵s بدون شارش متوقف شد. دوباره محلول شفاف‌کننده برای خارج کردن یون‌های Ga^{2+} اضافی شارش شدند. مرحله ورود Se دوباره تکرار شده و محلول شفاف‌کننده نیز دوباره برای ۵s وارد شد. محلول In پس از آن برای ۵s در -700 mV شارش و ۱۵s جهت لایه‌نشانی متوقف شد. محلول شفاف‌کننده دوباره برای مدت ۵s جهت خارج کردن یون‌های اضافی In^{2+} وارد شده و سپس مرحله Se دقیقاً مانند قبل تکرار شد.



شکل (۷-۲) طرح‌واره‌ای لایه‌نشانی CIGS بصورت استفاده از روش چهارتایی Cu, In, Ga و Se.

در نهایت محلول Cu به مدت ۵s در ولتاژ 140 mV شارش و ۱۵s جهت لایه‌نشانی نگه‌داشته و به مدت ۵s محلول شفاف‌کننده وارد می‌شود. این روند به چرخه CIGS ترکیب ALD معروف است و

¹Blank Solution

جهت تشکیل اولین لایه گزارش شده در این کار مورد استفاده قرار گرفت.

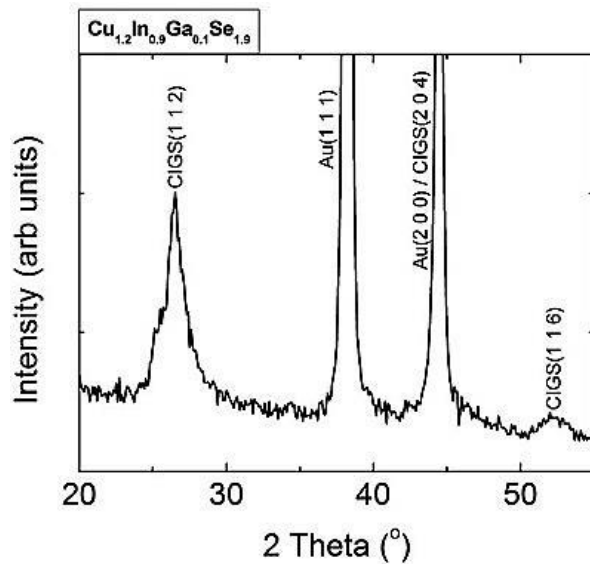
در این کار در راستای افزایش کنترل بر روی عنصرسنجی مورد نظر از برنامه ابرشبهه E-ALD استفاده شد. در روند چهارتایی، پتانسیل‌ها و ترکیبات محلول، متغیرهای عمده برای کنترل در طی فرایند لایه‌نشانی بودند.

با استفاده از روند ابرشبهه، تعداد سیکل‌ها نیز می‌تواند به‌مانند ترتیب‌شان تغییر کند. برای مثال اگر In و Ga کافی لایه‌نشانی نشد، به‌جای انجام گام‌هایی برای لایه‌نشانی InSe و GaSe به تعداد یکبار در هر چرخه، می‌توان قبل از لایه‌نشانی CuSe در راستای افزایش مول In و Ga دوبار در هر چرخه تکرار شوند. در این کار ابر شبهه E-ALD در لایه‌نشانی CIGS با ۲۵ بار تکرار تناوب $2\text{InSe}/\text{GaSe}/\text{CuSe}$ انجام شد، پتانسیل‌های مربوط به Se، In، Ga و Cu به ترتیب 650mV ، 700mV ، 900mV و 140mV در نظر گرفته شدند. شکل (۲-۸) طرح پراش اشعه X نمونه $\text{Cu}_{1.2}\text{In}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_{1.9}$ را نشان می‌دهد. بطور واضح روشن است که می‌توان In را با انجام دوباره گام لایه‌نشانی InSe افزایش داد. طرح XRD نشان داده شده حاکی از قله‌های کالکپیریت مربوط به پراش از صفحات (۱۱۲)، (۲۰۴) و (۱۱۶) در مکان‌های مورد نظر است. معادله شرر برای تخمین اندازه بلورک لایه مورد نظر استفاده شد و اندازه بلورک $6/55\text{nm}$ تخمین زده شدند.

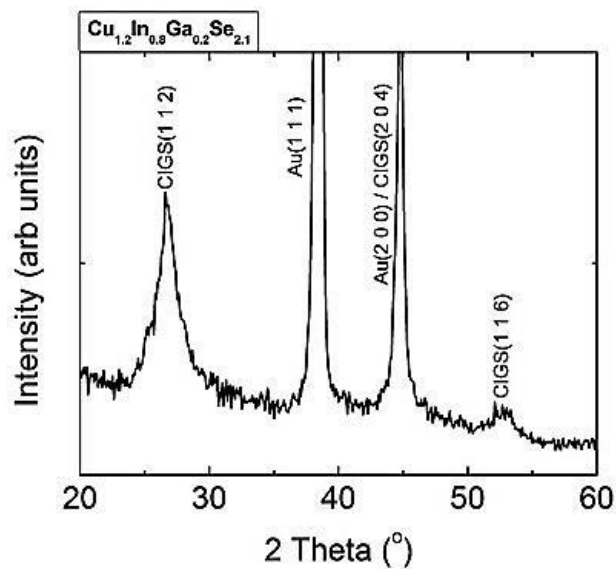
ابرشبهه دوم با انجام ۲۵ مرحله‌ای ترتیب $2\text{InSe}/2\text{GaSe}/\text{CuSe}$ انجام پذیرفت. تنها تغییر اعمال شده در این ابرشبهه نسبت به حالت قبلی، ۲ بار تکرار شدن گام GaSe بود. در ابر شبهه سوم تنها ترتیب چرخه دوتایی InSe و GaSe به شکل $2\text{GaSe}/2\text{InSe}/\text{CuSe}$ تعویض شده است. شکل (۲-۹) نشانگر طرح XRD نمونه ابرشبهه دوم است. همانگونه که در این شکل دیده می‌شود قله‌های CIGS مربوط به پراش از صفحات (۱۱۲)، (۲۰۴) و (۱۱۶) در جایگاه‌های مورد نظر قرار گرفته‌اند. اندازه بلورک تخمین زده شده برای این لایه با استوکیومتری $\text{Cu}_{1.2}\text{In}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{Se}_{2.1}$ برابر $5/68\text{nm}$ بود. شکل (۲-۱۰) طیف XRD مربوط به لایه $2\text{GaSe}/2\text{InSe}/\text{CuSe}$ می‌باشد که در آن قله‌های (۱۱۲)،

(۲۰۴) و (۱۱۶) برای ساختار کالکپیریت با اندازه بلورک $3/75\text{nm}$ دیده می‌شود. این ترکیب دارای

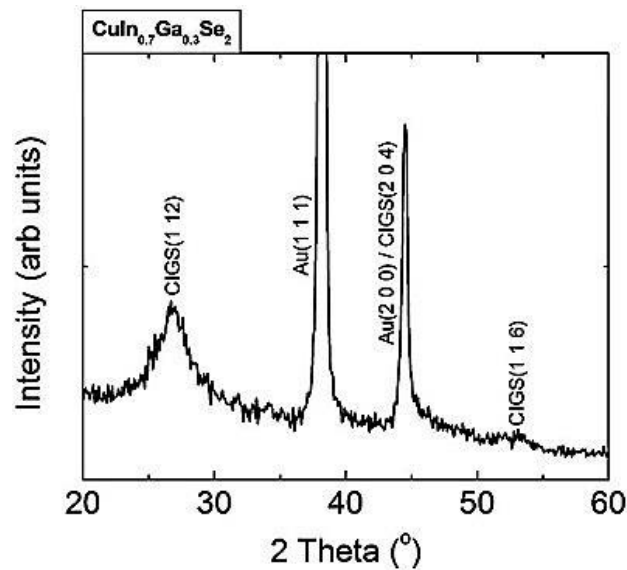
عنصرسنجی $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ بود.



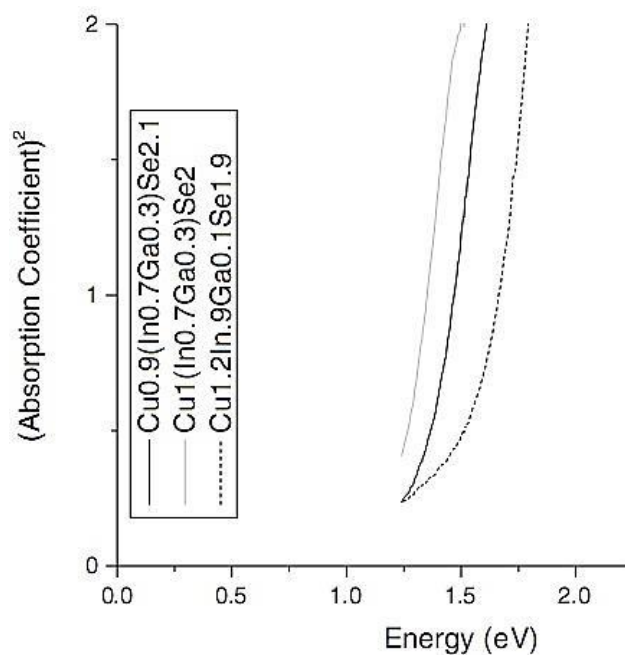
شکل ۲-۸ طیف XRD مربوط به لایه‌نشانی $\text{InSe}/\text{GaSe}/\text{CuSe}$ -۲.



شکل ۲-۹ طیف XRD مربوط به لایه‌نشانی $\text{InSe}/\text{GaSe}/\text{CuSe}$ -۲.



شکل ۲-۱۰ طیف XRD مربوط به لایه‌نشانی $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$.



شکل (۲-۱۱) اندازه‌گیری گاف نواری CIGS لایه‌نشانی شده به روش ALD با سیکل‌های تناوبی متفاوت.

شکل (۲-۱۱) تفاوت گاف نواری محاسبه شده برای ۳ استوکیومتری متفاوت در لایه‌نشانی

CIGS به روش ALD را نشان می‌دهد. هر روند شیمیایی سیکل E-ALD مربوط به لایه CIGS می‌تواند

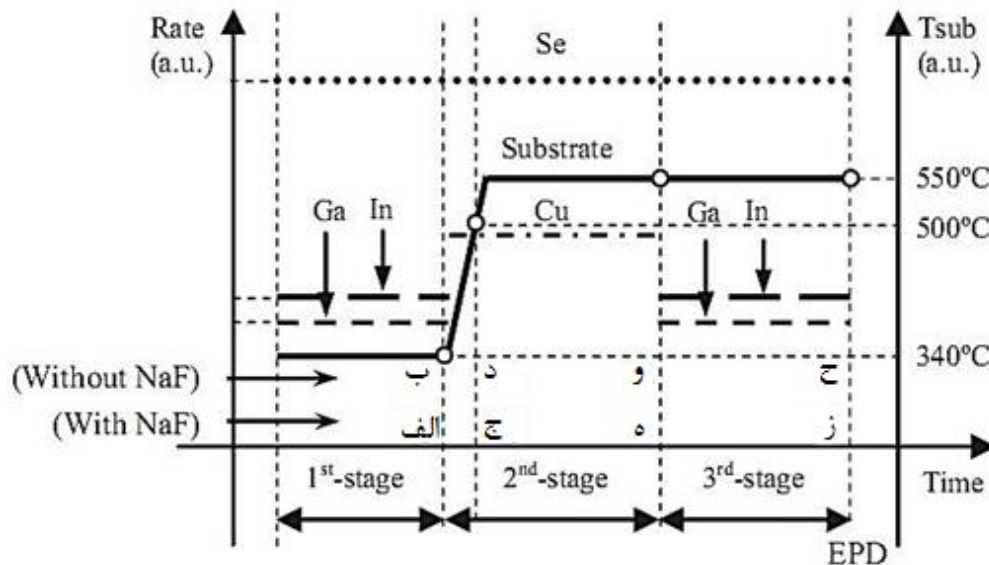
خواص متفاوتی را از خود نشان دهد. شکل (۲-۱۱) نشان می‌دهد که این ترکیبات شیمیایی می‌توانند

گاف نواری CIGS را دستکاری کنند. این موضوع نشان می‌دهد که E-ALD می‌تواند لایه‌های CIGS را با

گاف‌های نواری متفاوت، بوسیله تغییر ساده‌ای در ترتیب مواد مورد لایه‌نشانی، تولید کند.

ج) روش تبخیر همزمان سه مرحله‌ای

رشد لایه‌های نازک CIGS به روش لایه‌نشانی سه مرحله‌ای توسط چاترافون^۱ و همکارانش در مرکز تحقیقات فیزیک لایه نازک تایلند^۲ انجام شد [۳۶]. در این کار لایه‌های نازک CIGS بوسیله ماده NaF بر روی Mo لایه‌نشانی شده بر روی SLG به روش MBE لایه‌نشانی شدند. مشخصه‌های رشد لایه با استفاده از روند سه مرحله‌ای بوسیله قطع روند لایه‌نشانی در انتهای هر مرحله بررسی شده است. فشار سیستم در طی فرایند لایه‌نشانی از مرتبه 10^{-9} Torr در نظر گرفته شده است. عناصر Cu، In، Ga و Se از سلول‌های نودسن^۳ تبخیر شدند. نرخ‌های لایه‌نشانی عناصر بوسیله بلور کوارتز کالیبره شده‌اند.



شکل (۱۲-۲) نمودار روند لایه‌نشانی سه مرحله‌ای و نقاط قطع لایه‌های (الف)، (ج)، (ه) و (ز) در حضور NaF و لایه‌های (ب)، (د)، (و) و (ح) در غیاب NaF می‌باشند.

زیرلایه‌ها بوسیله یک المنت گرمایی حرارت داده شدند. شکل (۱۲-۲) نشان‌دهنده مراحل

¹Chatraphorn

²Research Center in Thin Film Physics, Thailand Center of Excellence in Physics

³ Knudsen

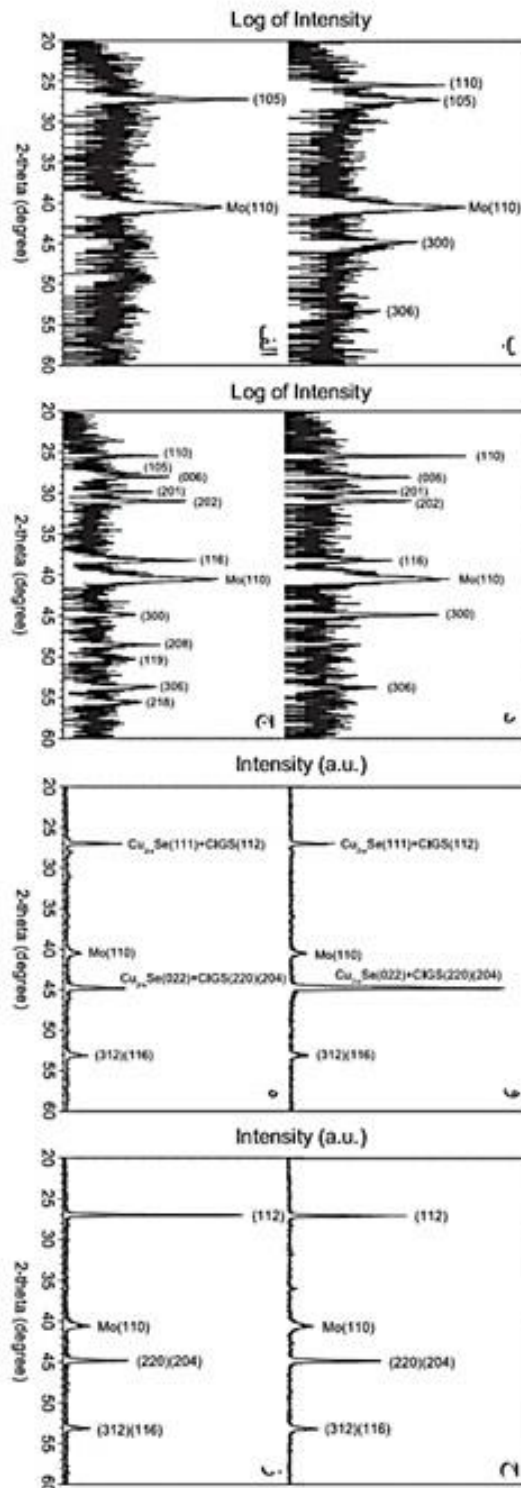
انجام لایه‌نشانی هر کدام از عناصر است. استفاده از NaF به ضخامت 200 \AA قبل از رشد CIGS بین زیرلایه SLG و لایه Mo به دلیل پخش Na درون لایه CIGS و از بین بردن ریزحفره‌ها و عملکرد بهتر لایه CIGS در قطعه سلول خورشیدی بود. هرچند مقداری Na از زیرلایه SLG به درون لایه جاذب CIGS نفوذ کرد، لکن مقدار آن کم بوده که با استفاده از NaF روند کار بهبود بیشتری یافت.

در این روش از عناصر In، Ga، Se تنها در مرحله اول لایه‌نشانی روی زیرلایه‌ای در دمای 340°C برای تشکیل $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ استفاده شد. در طی مرحله دوم، دمای زیرلایه به سرعت به 500°C افزایش یافت و تنها Cu و Se اجازه شارش داشتند. در طی مرحله سوم، دمای زیرلایه در 500°C ثابت شد و لایه‌نشانی In، Ga، Se انجام پذیرفت. مورفولوژی ساختاری و سطحی لایه‌های آماده شده در این کار به ترتیب توسط اندازه‌گیری‌های XRD، AFM و SEM مطالعه شدند.

شکل (۲-۱۳) نشانگر طرح پراش لایه‌های CIGS تحت شرایط متفاوت است. در این تصاویر، نمونه‌های برچسب خورده با (الف)، (ج)، (ه) و (ز) با پیش‌ماده NaF رشد داده شده‌اند، شکل‌های (ب)، (د)، (و) و (ح) مربوط به لایه‌های بدون NaF می‌باشند. همانطور که مشاهده می‌شود یک فاز γ از $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ در انتهای مرحله اول وجود دارد. این فاز در هر دو نمونه با/بدون NaF حاکی از راستای بلوری غالب (۱۰۵) است.

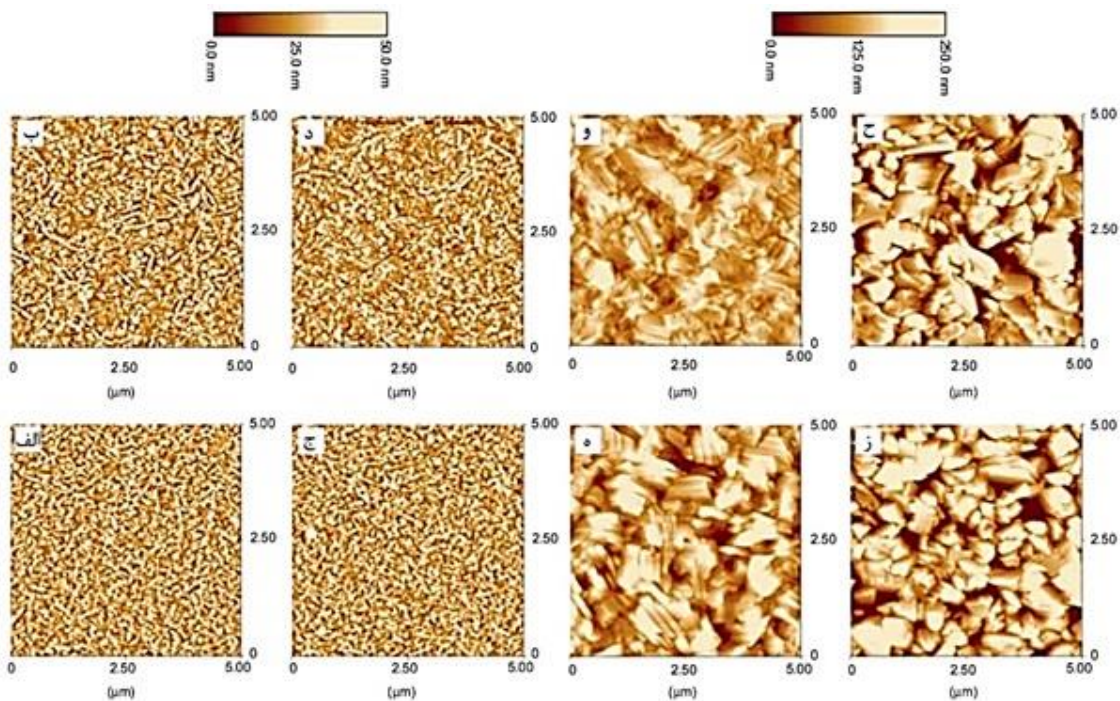
عقیده بر این است که Na راستای ترجیحی (۱۰۵) مربوط به $\gamma-(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ را بهبود بخشیده است. بعد از افزایش سریع دما به 550°C ، قله (۱۰۵) صرفاً در لایه‌ای دیده می‌شود که NaF در آن وجود داشته و در دیگر لایه‌ها ناپدید می‌شود. راستاهای تصادفی بیشتر نیز در ساختار لایه‌ها در طی افزایش دمای زیرلایه در مقایسه با آنها در اولین مرحله مشاهده می‌شود. لایه‌ها در حضور NaF، راستاهای تصادفی بیشتری را نسبت به نمونه‌های بدون NaF دارا می‌باشند. در آخر مرحله دوم، ترکیباتی از CIGS و Cu_{2-x}Se در نتیجه حضور اضافی Cu در فرایند رشد وجود دارند (همانطور که در

طرح XRD در شکل (۲-۱۳) و (و) نشان داده شده است.



شکل (۲-۱۳): طیف‌های XRD نمونه‌ها در انتهای هر مرحله. در اولین مرحله (الف) با NaF، (ب) بدون NaF. در دمای گذار (ج) با NaF، (د) بدون NaF. در انتهای مرحله دوم (ه) با NaF، (و) بدون NaF. در EPD (ز) با NaF، (ح) بدون NaF.

طرح‌های XRD لایه‌ها در حضور NaF نشانگر شدت پایین‌تر راستای (۲۰۴)/(۲۲۰) در مقایسه با لایه‌هایی بدون حضور NaF می‌باشد. در نهایت، لایه (ز) در حضور NaF نشانگر راستای ترجیحی (۱۱۲) قوی‌تری در مقایسه با لایه (ح) بدون حضور NaF است. سرانجام می‌توان این‌گونه نتیجه گرفت که حضور ترکیبات سدیم‌دار از قبیل $\text{Na}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ در لایه می‌تواند فاکتور بهبود دهنده‌ای در هسته‌بندی^۱ راستای (۱۱۲) در نتیجه تطابق ساختاری ترکیبات باشد.



شکل (۲-۱۴) مورفولوژی سطح لایه‌ها در انتهای هر مرحله. در اولین مرحله (الف) با NaF، (ب) بدون NaF. در دمای گذار (ج) با NaF، (د) بدون NaF. در انتهای مرحله دوم (ه) با NaF، (و) بدون NaF. در EPD (ز) با NaF، (ح) بدون NaF.

شکل (۲-۱۴) نشانگر مورفولوژی سطح لایه‌ها در نقاط قطع لایه‌نشانی است. لایه‌های $\gamma\text{-(In,Ga)}_2\text{Se}_3$ بدون حضور Na در شکل‌های (۲-۱۴ الف) و (ب) نشانگر سطح صاف مشابهی با زبری تقریباً برابر ۵۰ nm است. همگنی لایه‌های $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ بعد از آنکه زیر لایه‌ها به دماهای بالاتر گرما داده می‌شود، افزایش می‌یابد. کاهش اندازه دانه و زبری سطح لایه‌های $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ در نمونه-

¹Nucleation

های (ج) و (د) مشاهده می‌شود.

در انتهای مرحله سوم، لایه‌های (ه) با حضور Na و (و) بدون حضور آن متشکل از عنصرسنجی CIGS و فاز اضافی $Cu_{2-x}Se$ تشکیل شده بر روی سطح یا مرزدانه‌ها می‌باشد. در نهایت، در EPD، سطح لایه (ز) در حضور NaF نشانگر دانه‌های تیز با اندازه دانه کوچک ناشی از راستای رشد (۱۱۲) است. در حالی که سطح صافی با اندازه دانه بزرگتر در لایه (ح) بدون حضور Na قابل مشاهده است.

۲-۱-۳ تکنیک‌های بر پایه غیر خلا

۱-۳-۱ نانوذرات

نانوذرات یا نقاط کوانتومی یکی از ساختارهای مورد توجه جهان علم به سبب خواص منحصر به فرد آنها در مقایسه با مواد با ساختار حجیم است. در ادامه، چندین مورد از لایه‌نشانی CIGS بر پایه نانوذرات مورد بررسی قرار می‌گیرد.

الف) نانوذرات فلزی

از نانوذرات فلزات Cu و In جهت تولید لایه‌هایی از پیش‌مواد فلزی‌ای مورد استفاده شده و سپس این لایه‌ها در معرض گاز S/Se یا H_2S/H_2Se برای تولید لایه‌های نازک CIS قرار می‌گیرند [۳۷]. در این روش می‌بایست دماهای ذوب پایین In و ماهیت پرنرژی هر دو عنصر که می‌توانند برای تولید لایه‌ای چگالیده در مدت زمانی کوتاه مفید باشند مورد توجه قرار گیرد. اگرچه، اکسید ایندیوم قابل توجه موجود در اتمسفر دستگاه در طی لایه‌نشانی به روش اسپری لایه‌های CIS را آلوده می‌کند [۳۷].

ب) نانوذرات کالکوژنیت دوتائی

شرکت نانوسولار^۱ از CuS و In/GaS به‌عنوان پیش‌ماده جهت تولید لایه‌های نازک CIGS با بازده

¹Nanosolar inc.

۱۴٪ استفاده کرد [۳۸]. نانوذراتی که توسط این شرکت استفاده شد دارای ساختار هسته-پوسته^۱ بودند. نانوذرات Cu به‌عنوان هسته‌ها در نظر گرفته می‌شوند که بوسیله پوسته‌های از گروه‌های IIIA – VIA از قبیل InS و GaS پوشانده شده‌اند [۳۹]. با نسبت دقیق و مناسب جوهر و شرایط حرارتی مناسب، جوهر توسط روش‌های لایه‌نشانی مرطوب^۲ بر روی زیرلایه صلب و انعطاف‌پذیر لایه-نشانی می‌شود. $Cu_{2-x}S$ دارای دمای ذوب نسبتاً پایین $523^{\circ}C$ ، جهت کمک در رشد لایه‌های CIGS بزرگ و چگالیده مورد استفاده قرار می‌گیرد. فرایند گرمادهی سریع^۳ مهم‌ترین گام، تبدیل لایه‌های نانوذرات حفره‌ای به فیلم‌های فوتوولتائیک چگالیده می‌باشد. بهترین مزیت RTP نسبت به روش‌های گرمادهی با نرخ آرام مرسوم، نرخ افزایش بالا (نوعاً از $20^{\circ}C/sec$ – $10^{\circ}C/sec$) می‌باشد که مانع اتلاف S/Se در طی فرایند گرمادهی شده و عامل شار $Cu_{2-x}(S/Se)$ را قبل از آنکه بطور کامل با InS/GaS در راستای تولید لایه CIGS واکنش دهد، ذوب می‌کند. فاز مایع یا شبه‌مایع $Cu_{2-x}(S/Se)$ دارای قابلیت شارش بسیار بالایی در مقایسه با فاز جامد می‌باشد که می‌تواند فضاهای خالی بین ذرات را پر کرده و لایه‌ها را چگالیده کند. انتخاب زیرلایه بر روی اندازه دانه CIGS و ترکیب نهایی تاثیر بسزایی دارد. سدیم به‌عنوان عنصری جادویی می‌تواند انتقال Ga را در لایه CIGS کنترل کند. بوسیله دستکاری تجمع سدیم در لایه‌های CIGS، شکل Ga می‌تواند به‌صورت سطحی صاف در حضور Na زیاد و حفره-دار در حضور Na کم باشد [۳۸].

قطعه فوتوولتائیک نهایی دارای مشخصه‌ای با بازده ۱۴٪ است. یون^۴ و همکارانش بوسیله استراتژی هسته-لایه مشابه توانستند نانوذرات CuSe/InSe را سنتز کنند که تنها با بازده ۱٪ برای قطعات ساخته شده روبرو شدند که این مقدار بازده بسیار کمتر از نتایج گزارش شده توسط شرکت نانسولار است [۴۰].

¹Core-Shell structure

²Wet Coating Techniques (WCT)

³Rapid Thermal Processing (RTP)

⁴Yoon

ج) اکسیدهای فلزی نانوذرات

اکسیدهای فلزی از ترکیبات فلزی موجود در زمین با فراوانی زیاد هستند. با استفاده از اکسیدهای فلزی می‌توان کالکپیریت CIGS را با هزینه نهایی ارزانتر ساخت. شرکت بین‌المللی تکنولوژی سولار الکتریک^۱ و یونی‌سان^۲ دو شرکتی هستند که از اکسیدهای فلزی مرسوم جهت تولید لایه‌های CIGS استفاده کرده‌اند [۴۱ و ۴۲ و ۴۳]. در روش شرکت ISET، عناصر Cu، In و Ga با نسبت-های ثابت Cu/(In+Ga) در اسید جهت دستیابی به محلولی همگن حل می‌شوند. این یون‌های فلزی با اضافه کردن محلول هیدروکسید سدیم با هم رسوب می‌کنند که این فرایند منتج به ترکیبی از هیدروکسیدهای فلزی می‌شود که در دمای ۴۵۰°C جهت دستیابی به پودرهای اکسیدی خشک‌سازی می‌شوند. اندازه ذرات اکسید بوسیله pH ترکیب و نرخ افزودن NaOH در طی فرایند هیدرولیز کنترل می‌شود. معمولاً قطر متوسط نانوذرات ۲۵۰nm با توزیعی چگالیده می‌باشد. جوهر بوسیله معلق کردن پودر در آب و سورفکتانت تهیه می‌شود. یک واکنش کاهش H₂ بر روی لایه‌های اکسید اعمال می‌شود که سبب کاهش و تبدیل لایه‌های فلزی شده و سپس توسط فرایند سلنیوم/گوگرد دار سازی، لایه‌های فلزی را به CIGS تبدیل می‌کند. شرکت یونی‌سان نیز از نانوذرات اکسید به‌عنوان پیش ماده استفاده می‌کنند. اما روش سنتز مورد استفاده کاملاً واضح نیست [۴۳]. اگرچه، واکنش کاهنده H₂ در فرایند این شرکت استفاده نمی‌شود. بازده سلول‌های ساخته شده توسط دو شرکت ISET و یونی‌سان به ترتیب ۱۳/۶٪ و ۱۱/۷٪ گزارش شده است. دو دغدغه اساسی نگرش مبتنی بر اکسید نانوذرات می‌تواند عدم تعادل در هزینه، یکنواختی ترکیب و انجام آسان آن باشد.

اکسید مس، اکسید ایندیوم و اکسید گالیوم در دمای اتاق و حتی بالاتر بسیار پایدار می‌باشند. پایداری خوب این مواد سبب شده است که جوهر مورد نیاز به‌آسانی تهیه شود، اما مانع کاهش اکسید فلزات به فلزات خالص می‌شود. از منظر ترمودینامیکی، واکنش کاهش اکسید مس در ۵۰۰°C

¹International Solar Electric Technology Inc. (ISET)

²Unisun

مطلوب می‌باشد، در حالیکه کاهش اکسیدهای ایندیوم و گالیوم حتی در این دما نیز انجام نمی‌شود [۴۱]. این عیب سبب می‌شود که واکنش کاهشی جهت تکمیل فرایند با مشکل روبرو شود و احتمالاً اکسیدهای در فیلم‌ها باقی بمانند. در نگرش شرکت ISET، فلزات عنصری از طریق انحلال، رسوب و احیا به شکل فلز برگردانده می‌شوند. از نظر مصرف ماده و انرژی، این فرایند هرگز بهینه نیست، یعنی مواد و انرژی مضاعفی مصرف شده و هزینه ساخت به‌ناچار افزایش می‌یابد.

د) نانوذرات سه‌تایی/چهارتایی

یک روش مستقیم جهت استفاده از کالکپیریت ذرات سه‌تایی/چهارتایی به‌عنوان آجر^۱ برای ساخت مستقیم مواد کالکپیریت حجیم وجود دارد. گو^۲ و همکارانش [۴۴] و پانتانی^۳ و دستیارانش [۴۵] از روش تزریق داغ جهت سنتز نانوذرات CuInSe_2 و CuInS_2 بصورت فاز کالکپیریت استفاده کردند. نانوذرات جهت تشکیل جوهری پایدار برای چاپ می‌توانند در محلول‌های غیر قطبی متعددی از قبیل هگزان، تولوئن و ... معلق شوند [۴۵]. بعد از لایه‌نشانی بر روی زیرلایه، محلول‌های آلی بوسیله گرمادهی در یک اتمسفر خنثی (مانند Ar) در دمای 500°C بازپخت می‌شوند. سپس فرایند گوگرد/سلنیوم دار کردن در 500°C برای دستیابی به فیلم‌های چگالیده و باز تبلور آنها انجام می‌شود [۴۴]. در نهایت KCN برای حذف فاز اضافی $\text{Cu}_x\text{Se}/\text{S}$ مورد استفاده واقع شده و ترکیب را بصورت فازی غنی از In تبدیل می‌کند. قطعه فوتولتائیک بدست آمده با ساختارهای مرسوم نشانگر بازدهی ۳٪ با ولتاژ باز نسبتاً کوچک است [۴۴]. اندازه ذرات کوچک و مرزدهانه‌های زیاد دغدغه‌های اساسی برای چنین قطعاتی محسوب می‌شود. CIS دارای دمای ذوب بالایی (بالتر از 1000°C) است که مانع از باز تبلور نانوذرات CIS به هنگام گوگرد/سلنیوم دار کردن آنها در 500°C خواهد شد. گروه گو^۲ نانوذرات CIGS را توسط فرایند شیمیایی مشابه سنتز کرده و سپس آنها را به وسیله فرایند

¹Bricks

²Guo

³Panthani

سلنیوم دار سازی به لایه‌های $Cu(In_{1-x}Ga_x)S_{1-y}Se_y$ تبدیل نمودند. دو فایده در استفاده از این استراتژی جدید وجود دارد. اول اینکه، گاف نواری $CuInSe_2$ در حدود 1eV است که کمتر از گاف نواری اپتیکی $1/14\text{eV}$ برای بازده بیشتر می‌باشد [۴۶]. S و Ga به‌عنوان عناصر آلیش جهت افزایش گاف نواری CIS برای بهبود عملکرد سلول مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در نتیجه اندازه اتمی بزرگ‌تر Se ، جایگزینی S بوسیله Se در طی فرایند سلنیوم‌دار سازی می‌تواند به بازتبلور نانوذرات کمک کرده و شبکه را برای حذف فضاهای خالی بین نانوذرات در راستای دستیابی به لایه‌های چگالیده با اندازه ذرات بزرگ‌تر کاهش دهد. بازده قطعات فوتوولتائیک CIGS Se توسط این روش تا 6% افزایش یافته است [۴۷ و ۴۸]. بوسیله انجام گام متعادل‌کننده دیگر با اضافه کردن سدیم دیگر قبل از فرایند سلنیوم‌دار سازی، بازده می‌تواند تا 12% نیز افزایش یابد [۴۹]. در نگرش گوا، لایه‌های نانوذره‌ای مشخصه نانو ساختاری خود را طی فرایند گوگرد دار سازی از دست خواهند داد.

پانتانی^۱ و همکارانش به‌جای ذوب همزمان نانوذرات از لایه‌های نانوذره‌ای برای ساخت قطعات، مستقیماً بدون گوگرد/سلنیوم دار کردن استفاده کرده‌اند که این موضوع سبب حفظ مشخصه نانوذره-ای مواد شده است. اگرچه در نتیجه باز ترکیب با لایه (به سبب نقص‌ها و ناخالصی‌های موجود) عملکرد قطعه به مراتب ضعیفتر از نمونه‌ای سلنیوم‌دار بود [۵۰]. دغدغه دیگر مرتبط با نانوذرات سه تایی/چهار تایی، خروجی محصول پایین و یکنواختی کم نانوذرات سنتز شده توسط این روش می‌باشد [۴۵].

(ذ) سنتز نانوذرات

گلوله ذوب مکانیکی یکی از روش‌های پر کاربرد برای آسیاب مواد به پودرهای بسیار ریز می‌باشد [۵۱]. گلوله‌های ذوب نوعی شامل یک چرخنده استوانه‌ای حول یک محور افقی هستند که بطور جزئی با موادی از جنس خاک^۲ (مواد سخت از قبیل گلوله سرامیکی، گلوله فولادی ضد زنگ) پر

¹ Panthani

² Ground

شده‌اند. مواد به‌وسیله یک اثر آبشاری^۱ درونی به ذرات بسیار ریز خرد می‌شوند.

گلوله‌های ذوب با کیفیت بالا در نتیجه سطح بسیار بزرگ که می‌تواند بسیار واکنش‌پذیر باشد، قادر به کاهش اندازه ذرات تا مقیاس نانومتر می‌باشند. جهت جلوگیری از تجمع نانوذرات، سورفکتانت‌ها یا محلول‌های آلی در طی فرایند آسیاب اضافه می‌شوند. در گلوله‌های ذوب از گلوله‌هایی جهت آسیاب مواد اولیه از قبیل کالکوژنیت‌ها [۵۲ و ۵۳] و اکسیدهای فلزی [۴۱ و ۴۲] استفاده می‌شود. واکنش شیمیایی نیز می‌تواند در طی فرایند آسیاب برای سنتز نانوذرات CIGS، از پودرهای عنصری خالص به‌کار گرفته شود [۵۴].

روش تزریق داغ ارائه شده توسط موری^۲ و همکارانش در سال ۱۹۹۳ برای سنتز نقاط کوانتومی کالکوژنیت Cd به‌عنوان معروف‌ترین روش برای ساخت ذرات شناخته شده است [۵۵]. در این روش یک فلاسک چند دهانه^۳ بر روی یک توری داغ توسط حلال‌هایی که توسط گاز خنثی تخلیه‌گازی شده‌اند، پر می‌شود و به گاز خلا/خنثی متصل می‌شود. پس از آنکه محلول تا دمای مشخصی گرم شد، واکنشگرها درون فلاسک قرار داده می‌شوند و واکنش به‌سرعت آغاز می‌شود. جهت کنترل اندازه و تراکم نانوذرات، سورفکتانت برای پوشاندن سطح نانوذرات و متوقف کردن واکنش و برهم‌کنش بیشتر بین ذرات می‌بایست اضافه شود. انتخاب سورفکتانت‌ها به شدت به نوع پیش‌ماده و خواص مورد نظر نانوذرات بستگی دارد. سورفکتانت‌ها معمولاً هیدروکربن‌هایی با زنجیره کربنی بلند با گروه‌های هسته-دوست از قبیل اسید اولئیک، اوللامین، تری اکتیل فسفاین^۴ هستند. گروه‌های هسته‌دوست به سطح نانوذرات از طریق پیوندهای کئوردینه^۵ می‌چسبند. بوسیله تعدیل شدت پیوندهای کئوردینه و دمای حلال، اندازه و شکل نانوذرات را می‌توان بطور دقیقی کنترل کرد. جهت سنتز CIS، نمک‌های فلزات از قبیل CuCl، InCl₃ و Se که بطور جداگانه در اولی‌لامین حل شده‌اند در یک فلاسک سه دهانه که قبلاً

¹InternalCascading Effect

²Murray

³Multi-necked Flask

⁴Trioctylphosphine (TOP)

⁵coordinate bonds

در دمایی در حدود 130°C گرم شده است تحت حضور گاز خنثی (مانند Ar) قرار داده می‌شوند. سپس دما تا حدود 265°C بالا برده شده و جهت رشد نانوذرات برای یک ساعت ثابت نگه داشته می‌شود. برای انبوه شدن نانوذرات بعد از آنکه دما تا 60°C کاهش یافت، هگزان و اتانول به ترکیب اضافه می‌شوند. نانوذرات CIS از ترکیب واکنش توسط سانتریفیوژ جدا شده و می‌توانند در حلال‌های غیرقطبی بازپخش شوند [48 و 44]. گالیوم می‌تواند جهت تشکیل بلورهای چهارتایی CIGS به ترکیب اضافه شود. سنتز حلال‌حرارتی^۱ یک نگرش مبتنی بر محلول مهم دیگر جهت سنتز نانوذرات است. دمای واکنش می‌تواند کمتر از آنچه در تزریق داغ استفاده می‌شود باشد، چراکه اتوکلاوها معمولاً جهت مهیا ساختن فشارهای نسبتاً بالا بر روی واکنش دهنده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. برای سنتز CIS، نمک‌های فلزات از قبیل کلریدهای Cu و In و پودر تیوره و Se به محلول‌ها و سورفکتانت‌های موجود در اتوکلاو اضافه می‌شوند. اتوکلاوهای کاملاً درز بندی شده^۲ و در دمای کمتر از 200°C برای چندین ساعت تا یک روز گرما داده می‌شوند و سپس تا دمای اتاق بطور طبیعی خنک می‌شوند. نانوذرات بدست آمده بوسیله سانتریفیوژ جمع‌آوری شده و دوباره در حلال‌های غیرقطبی پخش می‌شود [56 و 57]. بزرگترین عیب روش حلال‌حرارتی، زمان واکنش طولانی آن در مقایسه با روش تزریق داغ می‌باشد. برای سنتز کالکوژنیت‌های فلزی، ساده‌ترین راه واکنش رسوبی کاتیون‌های فلزی و آنیون‌های کالکوژنیت است. اگرچه نرخ واکنش رسوبی جهت دستیابی به نانوذرات در دمای اتاق بسیار سریع می‌باشد. برای کاهش نرخ واکنش و کنترل اندازه ذره تشکیل شده در محلول، می‌بایست از شرایطی با دمای پایین استفاده کرد. اسکولتز^۳ و دستیارانش در کاری CuI، InI₃ و GaI₃ را در مایعی قلیایی و بی‌رنگ ازت‌دار^۴ به همراه Na₂Se در متانول در دمایی پایین تحت اتمسفر خنثی برای تولید کلوئیدهای سلنیوم ترکیب کردند [58]. قطعات فوتولتائیک CIGS ساخته شده توسط کلوئیدهای Cu-In-Ga-S/Se دارای بازده‌ای حوالی ۴٪ بودند.

¹Solvothermal

²Sealed autoclaves

³Schulz

⁴Pyridine

روش الکتروانباشت یک تکنولوژی توسعه یافته برای لایه‌نشانی فیلم‌های فلزی در مقیاس بزرگ در صنعت می‌باشد. اگرچه کاربرد روش الکتروانباشت در لایه‌های نیمرسانا به خاطر کنترل دشوار خواص نیمرساناها در مقایسه با خواص فلزات از دشواری بیشتری برخوردار است [۵۹]. چندین تکنیک لایه‌نشانی جهت سنتز لایه‌های کالکپیریت سه‌تایی یا چهارتایی وجود دارد. ساده‌ترین روش بصورت لایه‌نشانی لایه‌های عنصری (مانند Cu, In, Ga و Se/S) از محلول‌های عنصری منفرد یکی پس از دیگری است. لایه‌های به‌هم چسبیده عنصری سپس جهت تبدیل به لایه‌های CIGS/CIS در معرض سلنیوم/گوگردار سازی قرار می‌گیرند [۶۰]. پتانسیل‌های مورد استفاده در روش الکتروانباشت برای Cu, In, Ga و Se به ترتیب مقادیر ۰/۳۵، -۰/۳۴، -۰/۵۳ و ۰/۷۵۵ ولت می‌باشند [۵۹]. لایه‌نشانی Cu و Se/S بدین روش نسبتاً آسان است، لکن بدلیل پتانسیل منفی In و Ga، لایه‌نشانی این دو عنصر بسیار مشکل می‌باشد. تلاش‌های بسیاری جهت دستیابی به لایه‌های با کیفیت بالا نیاز است. هیرو^۱ و همکارانش به‌جای استفاده از لایه‌نشانی‌های چندگانه، آلیاژ Cu-In را در حمامی جداگانه با یک پتانسیل منفی کوچکتر از In لایه‌نشانی کردند [۶۱].

$\text{Cu}_x\text{Se/S}$ ، $\text{In}_2(\text{Se/S})_3$ و $\text{Ga}_2(\text{S/Se})_3$ دارای پتانسیل الکتروانباشت مثبت برحسب NHE هستند و می‌تواند آسان‌تر از لایه‌های فلزی لایه‌نشانی شوند [۶۰]. بوسیله ترکیب پیش‌ماده فلز و Se/S در محلول، سلنوم‌دار سازی مضاعف^۲ می‌تواند بر روی زیرلایه‌ها لایه‌نشانی شوند و به ترکیبات سه‌تایی یا چهارتایی با اعمال یک بازپخت اضافی تبدیل شود.

باتاچاریا^۳ اولین شخصی بود که لایه‌های CuInSe_2 را با استفاده از یک حمام شامل هر سه عنصر به روش الکتروانباشت لایه‌نشانی کرد. روند لایه‌نشانی توسط نرخ بین Se و قسمت یونی Cu در یک

¹Herrero

²Binary selenides

³Bhattacharya

اسید و محیط غنی از In کنترل شده است. لایه‌های لایه‌نشانی شده نشانگر ترکیبی از چندین فاز در حالات نانوبلوری و یا آمورف بوده‌اند [۶۲]. علاوه بر CIS، فازهای دوتایی وجود داشته و به‌سادگی در نتیجه خواص واکنش‌پذیری آنها به فازهای سه‌گانه تبدیل می‌شوند. به سبب خواص الکتریکی ضعیف لایه‌های انباشت شده، گام‌هایی برای بازتبلور لایه‌ها نیاز است. سلینیوم‌دار سازی روشی مرسوم جهت بهبود بلورینگی لایه CIS/CIGS است. گویلمولز^۱ و همکارانش سلول‌های خورشیدی CIGSse را با بازدهی در حدود ۱۱٪ به‌روش الکتروانباشت عناصر اولیه و سلینیوم‌دار سازی لایه‌های آماده شده تهیه کرده‌اند [۶۳]. باتاچاریا و همکارانش از روش PVD برای دستیابی به ترکیبی از فیلم‌های الکتروانباشت شده به حالت غنی از In و بازتبلور دانه‌های CIGSse در سلول‌های خورشیدی استفاده کرده و توانسته‌اند به بازده ۱۵/۴٪ دست یابند [۶۴].

۳-۳-۱-۲ هیدرازین^۲

روشی ایده‌آل مبتنی بر محلول جهت سنتز لایه‌های نازک CIGS بصورت حل کردن ترکیبات CIGS در درون حلالی است که بتواند به راحتی توسط گرمادهی متوسط تبخیر شده و تنها لایه‌های CIGS خالص باقی بماند. حلال‌های متفاوتی از قبیل آب، الکل‌ها و استون دارای توانایی شکستن شبکه بلوری فلز نیستند. هیدرازین یک محلول به شدت قطبی با خواص فیزیکی شبیه به آب است که دارای ماهیت کاهشی منحصر به فرد برای حل سلینیوم‌های فلزی مشخص و سولفید فلزهای معین با غلظت بالا می‌باشد [۶۵].

معمولاً Cu_2S ، Ga_2Se_3 ، In_2Se_3 و S و/یا Se بوسیله هم زدن پیوسته بطور جداگانه در هیدرازین حل می‌شوند و پس از آن جهت تولید جوهرهایی از پیش‌مواد با یکدیگر ترکیب می‌شوند [۶۵ و ۶۶]. [۶۷]. گازهای N_2 و H_2 در طی فرایند حل آزاد می‌شوند. مزیت این روش در شناور بودن آن در تصحیح دقیق ترکیب لایه CIGS بوسیله تغییر مقدار هر کدام از محلول‌های مورد نظر می‌باشد. جوهرهای

^۱Guillemoles

^۲Hydrazine

تشکیل شده می‌توانند بوسیله تکنیک‌های لایه‌نشانی متعدد از قبیل پوشش‌دهی چرخشی و غوطه‌وری بر روی زیرلایه‌های گوناگون لایه‌نشانی شده و سپس بر روی یک صفحه داغ جهت دستیابی به N_2H_2 فرار گرمادهی شوند. در نتیجه پیوند ضعیف بین هیدرازین و کالکوژنیت‌های فلزی، لایه‌های CIGS بدست‌آمده از ناخالصی ناشی از حلال و باقی‌مانده‌های سورفکتانت که دغدغه‌هایی مرسوم برای بسیاری از روش‌های مبتنی بر محلول‌سازی می‌باشند رنج نمی‌برند [۶۸].

سلول‌های خورشیدی بدین روش با بازدهی ۱۵٪ ساخته شده‌اند [۶۸]. از آنجاکه هیدرازین به‌شدت سمی و اشتعال‌زا است، پیاده کردن این روش برای ساخت قطعات با مقیاس بزرگ نسبتاً دشوار می‌باشد. تلاش‌هایی جهت یافتن حلال‌های دیگر، با قطبیت مناسب و خواص کاهش‌ی مناسب برای جایگزینی هیدرازین انجام پذیرفته است که تاکنون نتیجه‌ای در بر نداشته است.

۲-۱-۳-۴ سل ژل و تجزیه گرمایی افشانه‌ای

همانگونه که قبلاً اشاره شد روش سل‌ژل یک تکنیک مرسوم دیگر برای تولید لایه‌های حجیم و نازک می‌باشد. پیش‌مواد نوعی مورد استفاده در این روش بصورت نمک‌های فلزات و الکوکسیدهای فلزی می‌باشند. الی‌ویرا^۱ و همکارانش لایه‌های CIGS را با استفاده از استات مس تک‌آبه و استات ایندیوم (III) و استیل استونات Ga (III) که در اتانول به همراه پایدارساز دی‌اتانول‌آمین حل شد تهیه کردند [۶۹]. کوئلین^۲ و دستیارانش از نیترات مس پنج‌آبه^۳ (۲/۵ آبه)، کلرید ایندیوم و نیترات گالیوم حل شده در متانول با اتیلن گلیکول به‌عنوان ماده چسبنده برای ساختن سلول خورشیدی با بازده ۶/۷٪ استفاده کرده‌اند [۷۰]. عیب این روش در لایه‌های کربنی ضخیم شکل‌گرفته بین لایه‌های CIGS و لایه اتصال پشتی است. لایه‌های ناخالصی کربنی بصورت مراکز باز ترکیب و سدهایی برای جمع جریان نوری عمل می‌کنند. ماده چسبنده اتیلن گلیکول برای تصحیح ساختار جوهرها، منبع عظیمی

¹Oliveira

²Kaelin

³Hemipentahydrate

از کربن را باقی می‌گذارند. بدون چسبنده‌ها برخی روش‌های لایه‌نشانی از قبیل پوشش‌دهی چرخشی، دکتر بلید^۱ به فیلم‌هایی با شکستگی‌های بزرگی روبرو می‌شوند. روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای روشی برای لایه‌نشانی پیش‌مواد CIGS بدون استفاده از چسبنده‌ها است. فرایند لایه‌نشانی شبیه به روش سل ژل است. در طی فرایند اسپری، زیرلایه‌ها در معرض حرارت‌دهی پیوسته‌ای قرار دارند که بطور همزمان پیش‌مواد فلزی را به اکسیدهایی تحت اتمسفر هوا یا S/Se به پیش‌موادی مخصوص آنها تبدیل می‌کند. سلنیوم/گوگردار کردن جهت باز تبلور لایه‌های بدست آمده بسیار مفید می‌باشد. اگرچه هیچ قطعه‌ای که بدین روش تولید شده باشد تا کنون گزارش نشده است.

۲-۱-۴ نمونه‌هایی از روش‌های رشد لایه نازک CIGS مبتنی بر عدم استفاده از خلا به-

همراه مشخصه‌یابی فیزیکی آنها

۲-۱-۴-۱ روش سل _ ژل

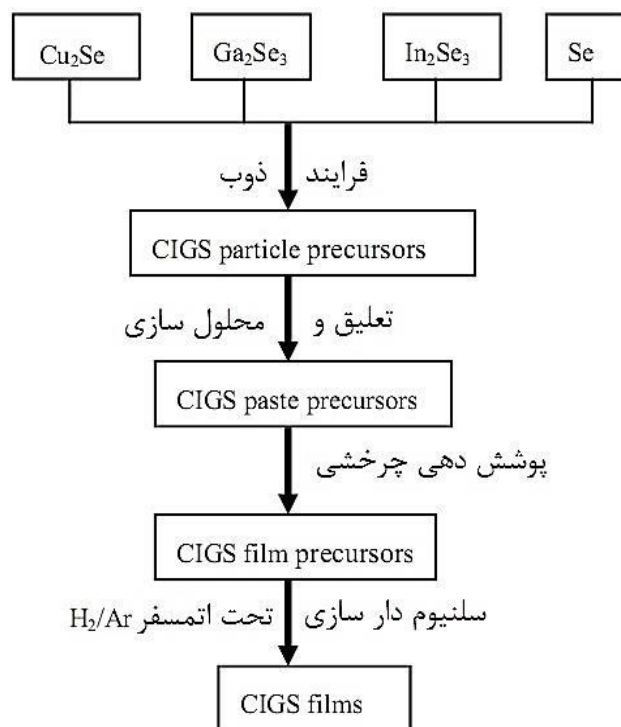
الف) روش پوشش‌دهی چرخشی

در کار تحقیقاتی انجام شده توسط لیو یینگ^۲ و کونگ دئی^۳ برای تهیه لایه نازک Cu(In,Ga)Se_2 از روش پوشش‌دهی چرخشی استفاده شد. در این کار ابتدا ذرات CIGS بوسیله روند مکانیکی شیمیایی غیر خلا سنتز شدند.

¹ Doctor Blade

² Liu Ying

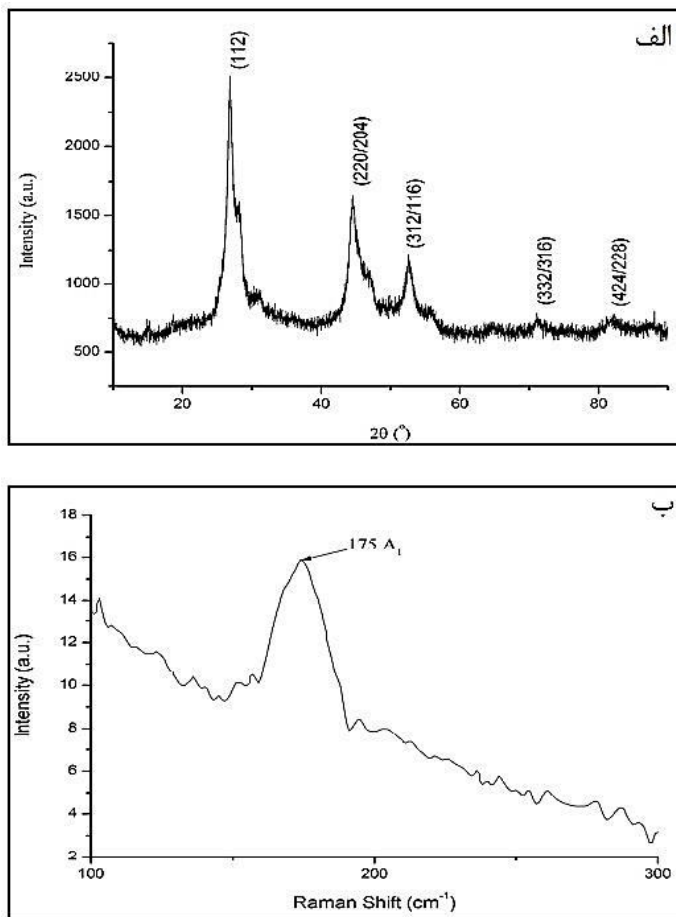
³ Kong Deyi



شکل (۲-۱۵) طرحواره‌ای از ذوب، محلول‌سازی و لایه‌نشانی CIGS.

سپس لایه‌های CIGS از طریق پوشش دهی چرخشی و سلنیوم‌دار سازی بدست آمده- اند [۷۱]. شکل (۲-۱۵) نشانگر مراحل تهیه لایه CIGS جهت استفاده در سلول خورشیدی است.

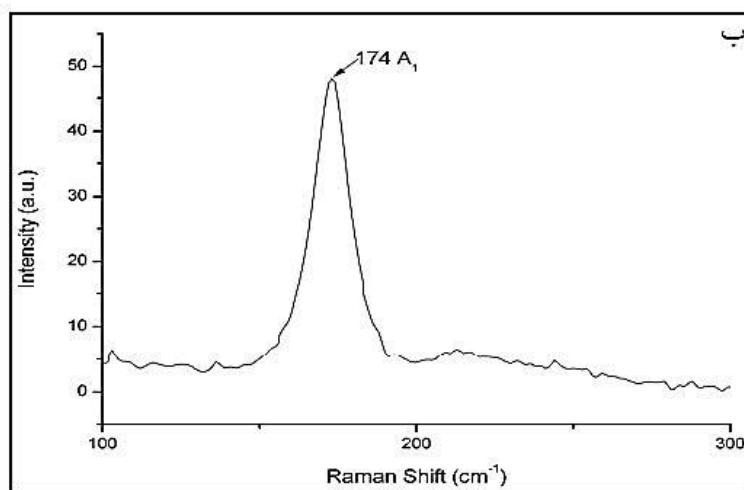
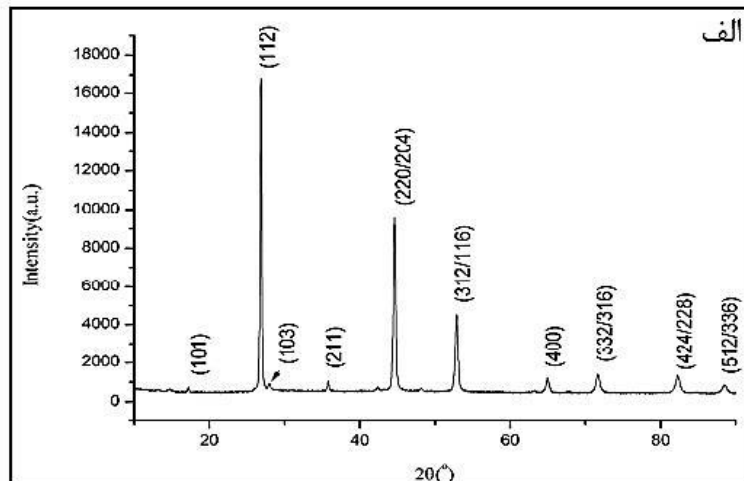
در این روش ابتدا پودرهای Cu_2Se ، Ga_2Se_3 ، In_2Se_3 و Se جهت دستیابی به نسبت مولی ۲: x- ۱: x وزن شدند. سپس ترکیب در یک گلوله ذوب جهت دستیابی به پودر اولیه CIGS ذوب شد. پس از آن CIGS تهیه شده با ترکیب‌کننده‌های آلی (یک محلول و تعلیق‌ساز) برای آماده‌سازی محلول مخصوص پوشش‌دهی چرخشی ترکیب شد. سپس محلول مورد نظر بر روی زیرلایه SLG لایه‌نشانی و برای ۳-۵ دقیقه در 350°C حرارت داده شد. در نهایت نیز نمونه مورد نظر بعد از چندین بار لایه-نشانی، در 500°C برای ۳۰ دقیقه در مجاورت گاز H_2/Ar بازپخت شد. ساختار بلوری مواد اولیه (قرص‌های تهیه شده) توسط XRD مورد بررسی قرار گرفت که در شکل (۲-۱۶ الف) و (ب) نشان داده شده است. بر طبق ادعای نویسندگان مقاله، تمامی قله‌های مشاهده شده در طیف پراش اشعه x مربوط به ساختار کالکپیریت CIGS می‌باشند.



شکل (۲-۱۶) طیف XRD. (ب) طیف رامان ذرات ماده متشکله CIGS.

قله‌های پهن موجود در طیف پراش اشعه X حاکی از خوب شکل نگرفتن ساختار بلوری بدست آمده از این روش می‌باشند. همچنین طیف رامان نیز می‌تواند ساختار کالکپیریت لایه نازک تهیه شده را تایید کند. شکل (۲-۱۶) یک قله شدید در 175cm^{-1} مربوط به مد A_1 از ترکیبات کالکپیریت $A_1B_{111}C_{V1}$ طیف رامان است [۷۲ و ۷۳].

بعد از محلول‌سازی و لایه‌نشانی لایه جاذب CIGS توسط روش پوشش‌دهی چرخشی، طیف XRD و رامان نمونه‌ها حاکی از قله‌هایی شدید و تیز می‌باشد که می‌تواند به بلورینگی بهتر لایه‌های تشکیل شده مرتبط باشد (شکل ۲-۱۷ الف و ب).



شکل (۲-۱۱۷ الف) طرح XRD، (ب) طیف رامان لایه نازک CIGS.

قله مد A_1 لایه‌ها در 174cm^{-1} تیزتر و شدیدتر از ذرات اولیه CIGS می‌باشند [۷۲ و ۷۳]. این

موضوع نشانگر این مطلب است که ساختار لایه بوسیله سلنیوم‌دار سازی بهبود یافته است.

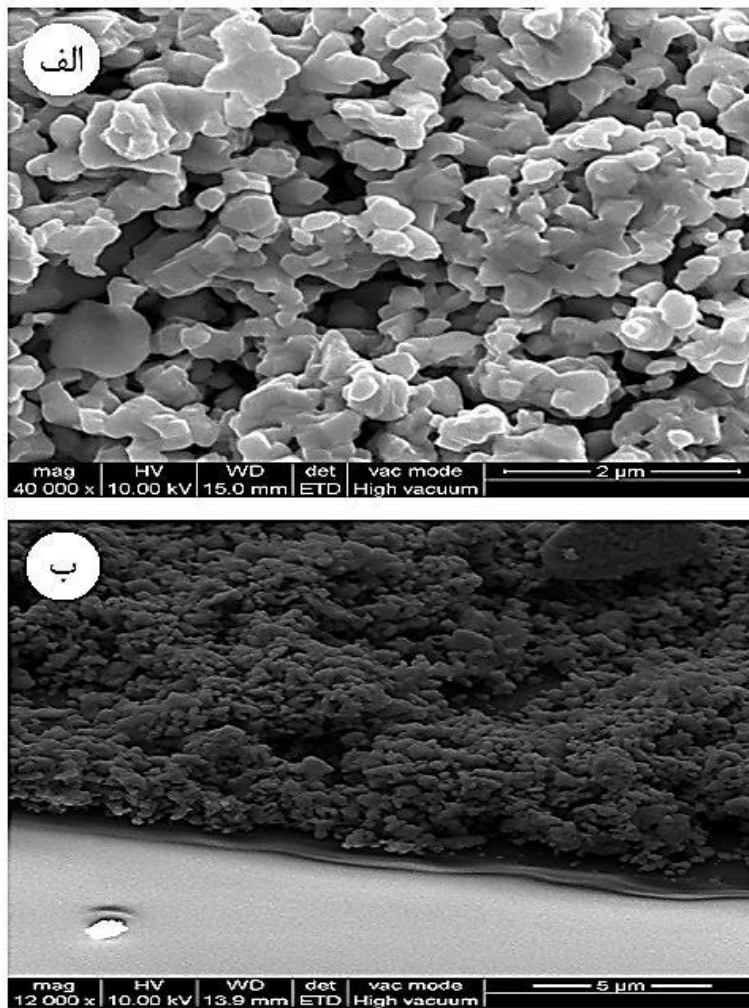
شکل (۲-۱۱۸ الف) و (ب) نشان‌دهنده تصاویر SEM سطح و برش مقطعی لایه CIGS بازپخت

شده در 500°C در مجاورت گاز $\text{Se}/\text{H}_2\text{Ar}$ برای ۳۰ دقیقه می‌باشد. تصاویر SEM حاکی از وجود تهی-

جاهایی می‌باشد که می‌تواند بدلیل سوختن اضافه کننده‌های آلی باشد. این اتفاق می‌تواند بوسیله

بهینه‌سازی بهتر روند لایه‌نشانی و سلنایددار سازی لایه منجر به دستیابی به لایه‌های جاذب چگال‌تر و

به هم پیوسته‌تر CIGS شود.



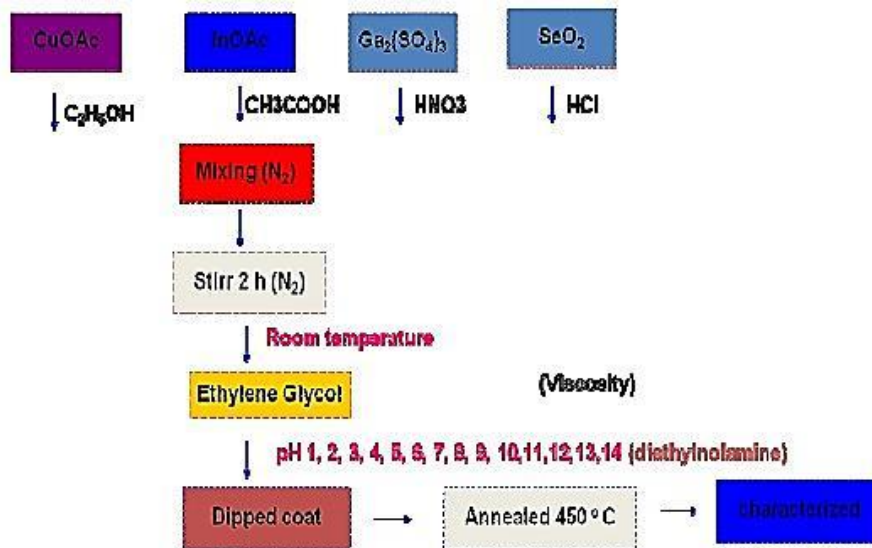
شکل ۲-۱۸) تصاویر SEM لایه نازک CIGS (الف) سطح، (ب) برش قطعی.

ب) روش لایه‌نشانی غوطه‌وری

در کار دیگری که توسط ای. روانتون^۱ و همکارانش در دانشگاه چیانگ مای تایلند انجام شده است، لایه‌های CIGS به روش سل - ژل و با استفاده از روند پوشش‌دهی غوطه‌وری آماده شدند [۷۴]. در این کار اثر پارامترهای متفاوت از قبیل دما، pH و چسبندگی در ساخت نیم‌رسانای لایه نازک CIGS مورد بررسی قرار گرفت. ژل مورد استفاده در این تحقیق بوسیله حل کردن تمامی نمک فلزات در حلال‌های متفاوت تهیه شد. استات مس دوآبه در حلال اتانول، استات ایندیوم در اسیداستیک و سولفات Ga در اسیدنیتریک و دی‌اکسیدسلنیوم در اسیدهیدروکلریدریک حل شدند. این

¹A. Ruanthon

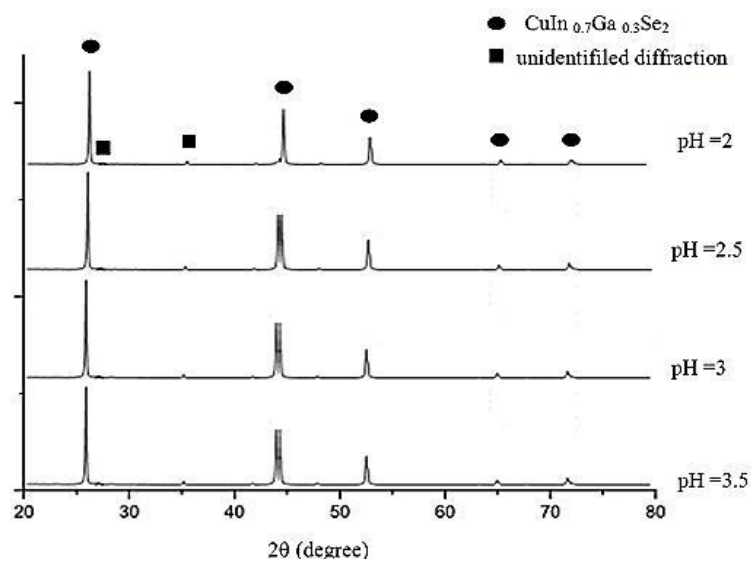
الکوکسیدهای فلزی با یکدیگر ترکیب شده و بوسیله اضافه کردن اتیلن گلیکول بصورت ژل در آمدند. در این کار از زیرلایه شیشه استفاده شد. دمای بازپخت تمامی لایه‌ها 450°C تحت اتمسفر N_2 با نرخ $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ برای مدت 5h بود. فلوجارت مربوط به لایه‌نشانی در شکل (۲-۱۹) نشان داده شده است.



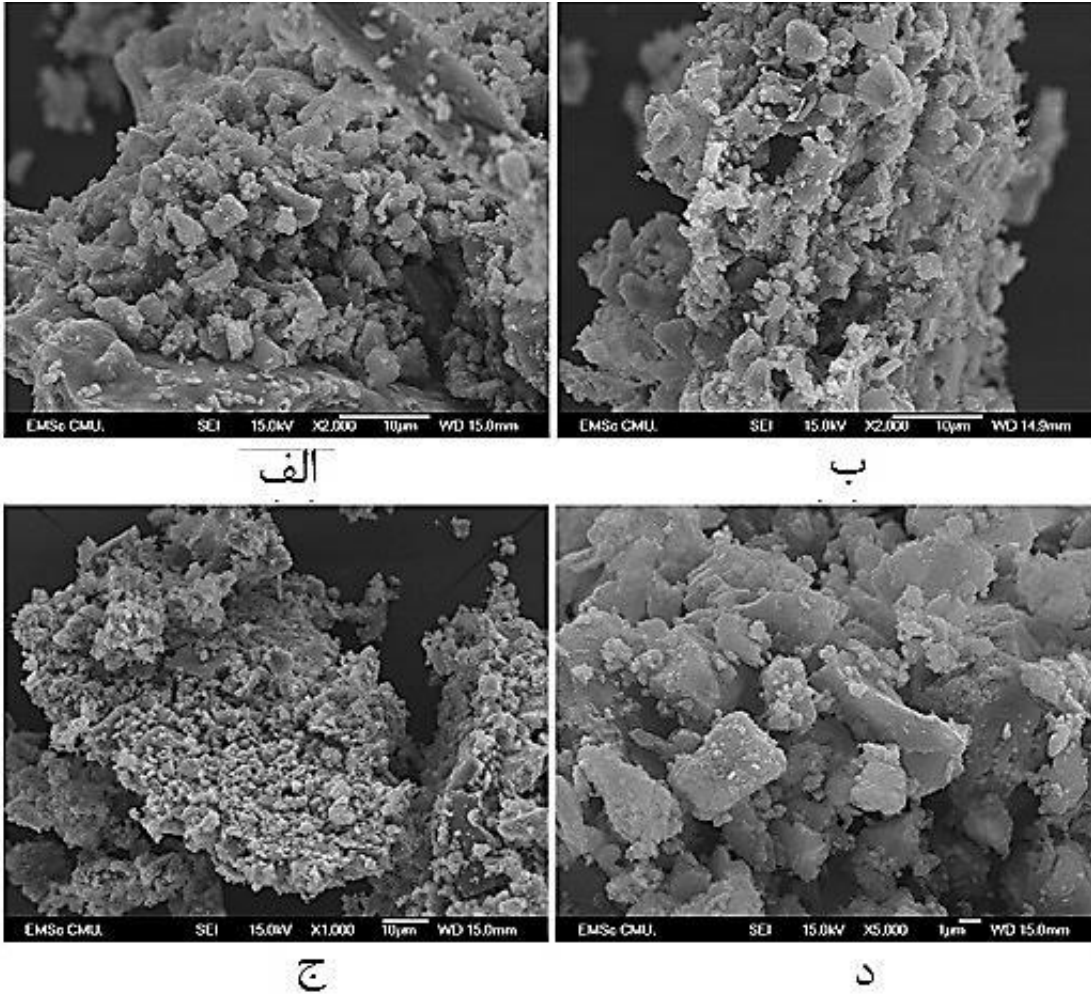
شکل (۲-۱۹) فلوجارت لایه‌نشانی غوطه‌وری CIGS.

شکل (۲-۲۰) طیف‌های XRD نمونه‌هایی با pHهای متفاوت (۲/۵، ۳، ۳/۵، ۲) را بعد از

عملیات بازپخت نشان می‌دهد.



شکل ۲-۲۰ طیف‌های پراش اشعه X نمونه‌ها با pH=۲، ۲/۵، ۳، ۳/۵ بعد از عملیات بازپخت.



شکل (۲-۲۱) تصاویر SEM نمونه‌های CIGS بازیخت شده در شرایط (الف) $\text{pH}=2$ ، (ب) $\text{pH}=2/5$ ، (ج) $\text{pH}=3$ ، (د) $\text{pH}=3/5$

طرح‌های پراش اشعه x حاکی از ساختار بلوری $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{S}_2$ می‌باشد. شکل (۲-۲۱) تصاویر SEM لایه‌ها با pHهای متفاوت بازیخت شده در 450°C تحت اتمسفر N_2 را نشان می‌دهد. تصاویر نشان‌دهنده مورفولوژی مشابه نمونه هستند که از تجمع ذره‌های بزرگ تشکیل شده‌اند.

(ج) روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای

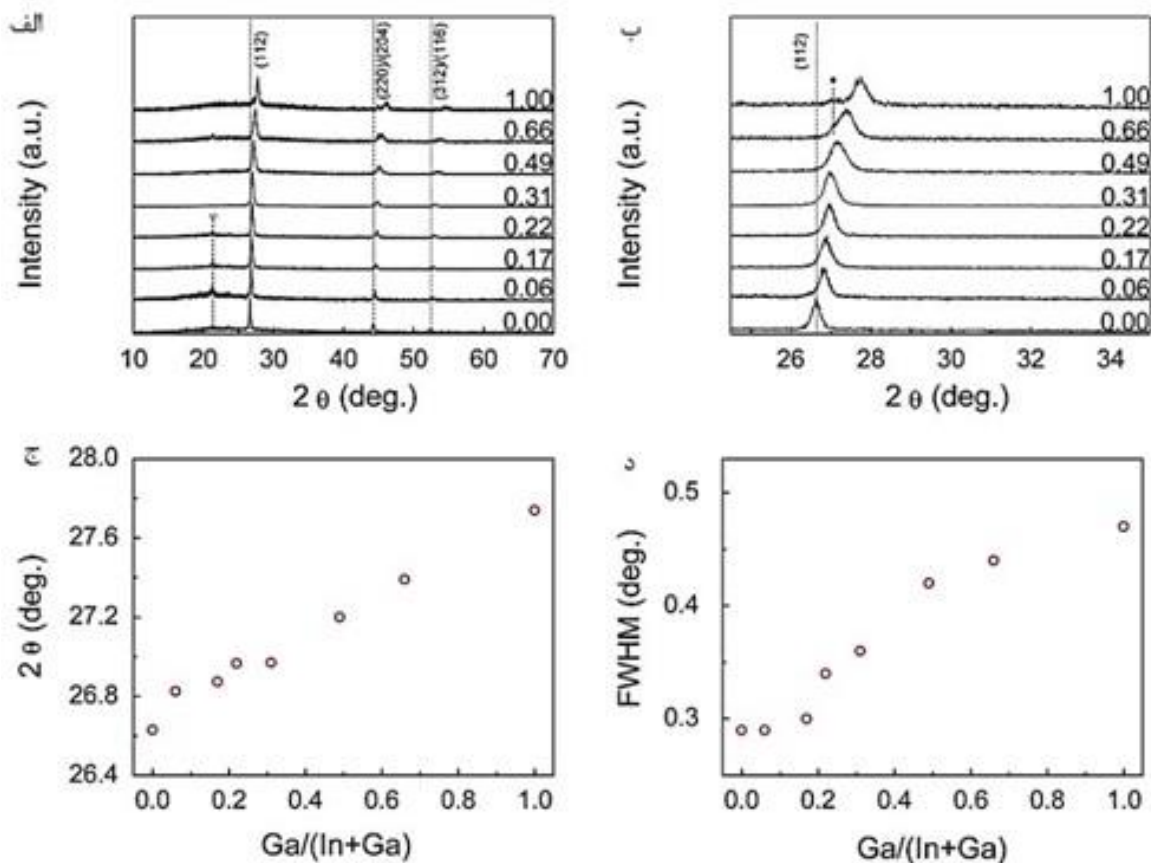
جونهو کیم^۱ و همکارانش در مقاله‌ای به بررسی ساختاری لایه‌های CIGS تهیه شده به روش اسپری پرداختند [۷۵]. در این کار لایه‌های CIGS با درصد‌های متفاوت Ga برحسب مقدار x در ترکیب

¹JunHo Kim

$\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{S}_2$ ساخته شدند. با افزایش مقدار x ، پارامترهای شبکه a و c کاهش یافته است و قله مد A_1 رامان به فرکانس‌های بالاتر انتقال پیدا کرده است. این نتایج نشان می‌دهد که لایه‌های CIGS با مقادیر متفاوت Ga لایه‌نشانی شده‌اند. محلول آبی شامل CuCl_2 ، InCl_3 ، $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و Selenourea با نسبت مولی $5 : x : 1-x : 1/2$ به عنوان محلول اولیه مورد استفاده قرار گرفت. این محلول توسط یک حمام التراسونیک بصورت آبروسل (مخلوط گاز و هوا) تبخیر شد. آبروسل تولید شده بوسیله گاز حامل N_2 بر روی زیرلایه شیشه انتقال داده شد. برای تاثیرپذیری بیشتر لایه‌نشانی، از میدان الکتروستاتیک بالای 30 kV بین لوله خروجی آبروسل و نگدارنده زیرلایه استفاده گردید. دمای زیرلایه در این تحقیق 400°C انتخاب شد. در این کار برای مقایسه رشد خواص لایه‌های CIGS اسپری شده، از لایه‌های دیگری که بوسیله روش کندوپاش Se لایه های Cu-In-Ga رشد داده شدند استفاده شد.

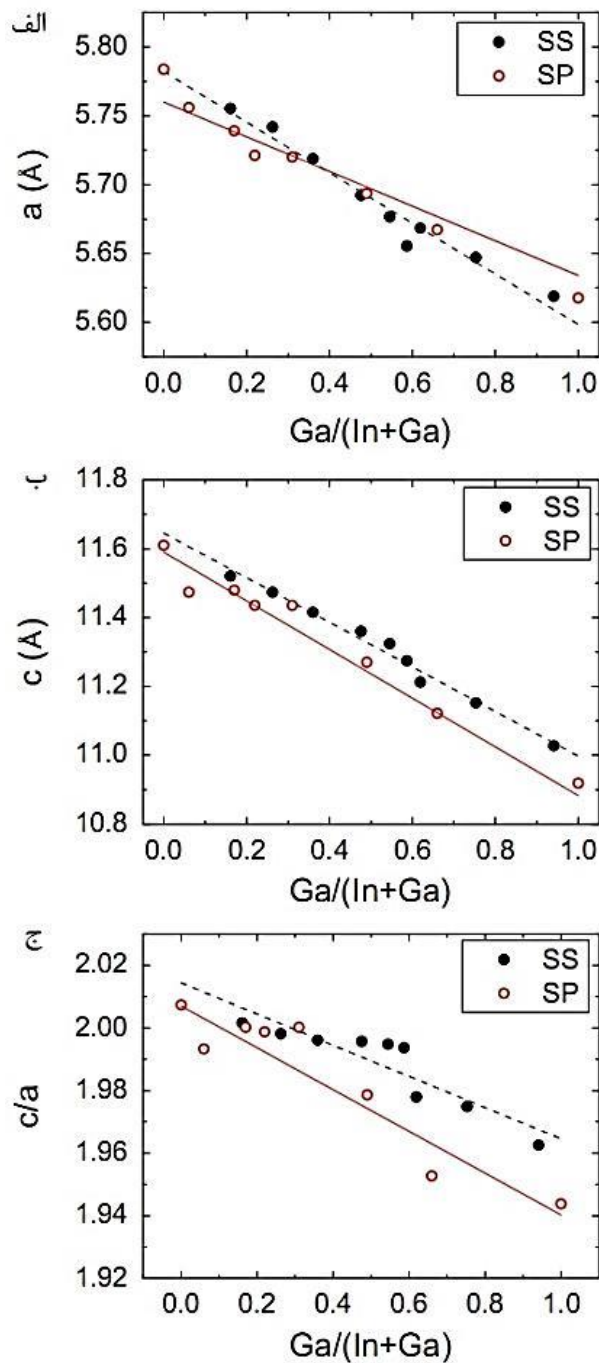
شکل (۲-۲۲الف) نشان‌دهنده طیف‌های XRD لایه‌های CIGS اسپری شده است. همانطور که مشاهده می‌شود تمامی لایه‌ها دارای راستای غالب (۱۱۲) می‌باشند. با افزایش مقدار Ga از صفر تا ۱، قله‌های پراش به زوایای بالاتری انتقال می‌یابند. شکل (۲-۲۲ب) نشانگر طیف‌های XRD مربوط به نواحی اطراف قله (۱۱۲) است. با افزایش میزان حضور Ga ، زاویه 2θ این قله از $26/6$ درجه به $27/8$ درجه انتقال یافته است.

طرح‌های XRD از قانون براگ $2d\sin\theta = n\lambda$ تبعیت می‌کنند که در آن d ، θ و λ به ترتیب فاصله بین صفحات، زاویه براگ و طول موج اشعه x هستند. افزایش زاویه براگ معادل کاهش فاصله بین صفحات یا کاهش ثابت‌های شبکه است. با افزایش حضور Ga ، مشاهده می‌شود که قله‌های دوتایی (۲۰۴)/(۲۲۰) و (۳۱۲)/(۱۱۶) به دو قله تقسیم می‌شوند. این موضوع نشان می‌دهد که انحراف از حالت تتراگونال $c/a=2$ بوسیله جایگزینی Ga بوجود می‌آید [۷۶].



شکل ۲-۲۲ (الف) نتایج حاصل از XRD لایه های CIGS اسپاتر شده، (ب) جزئیات انتقال قله (۱۱۲)، (ج) نمودار تغییر زاویه قله (۱۱۲) و (د) تغییر مقدار FWHM بر حسب مقدار حضور Ga در ترکیب CIGS. شکل ۲-۲۲) نشانگر پهنای قله در نیمه بیشینه آن^۱ (FWHM) مربوط به قله (۱۱۲) است. همانطور که مشاهده می شود مقدار این کمیت با افزایش حضور Ga افزایش می یابد. این موضوع اشاره می کند که با جایگزینی Ga بیشتر، کیفیت بلوری لایه های CIGS رو به کاهش است. برای بلورینگی بهتر لایه ها، شرایط دیگری نیاز است.

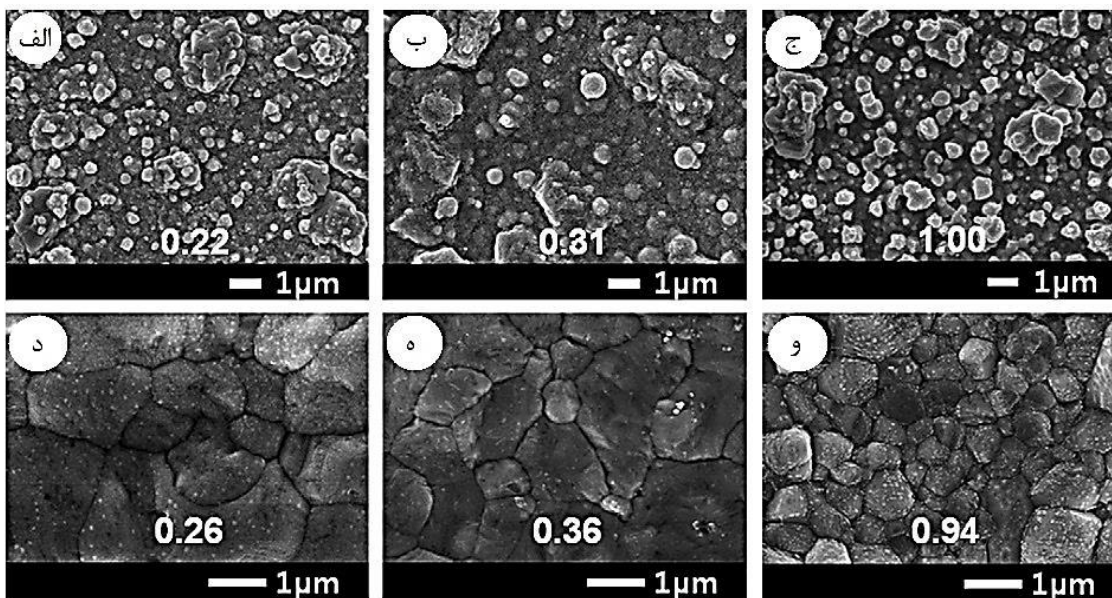
¹Full Width at Half Maximum (FWHM)



شکل ۲-۲۳ کاهش ثابت‌های شبکه (الف) a ، (ب) c و (ج) تغییرات c/a بر حسب حضور Ga در ترکیب CIGS. شکل (۲-۲۳) نمودار ثابت شبکه را بر حسب کمیت $Ga/(In+Ga)$ نشان می‌دهد. با افزایش میزان حضور Ga ، پارامترهای شبکه a و c برای تمامی لایه‌های CIGS کاهش می‌یابد. این نتایج بوسیله اندازه یونی کوچک $Ga=0.62A^0$ در مقایسه با $In=0.81A^0$ قابل توضیح می‌باشند [۷۶۷۶]. کاملاً مشخص است که ثابت‌های شبکه بصورت خطی با افزایش Ga کاهش می‌یابند. شکل (۲-۲۳ ج) نشانگر

تغییرات c/a بر حسب Ga است که در آن مقدار c/a نیز با افزایش حضور Ga کاهش می‌یابد.

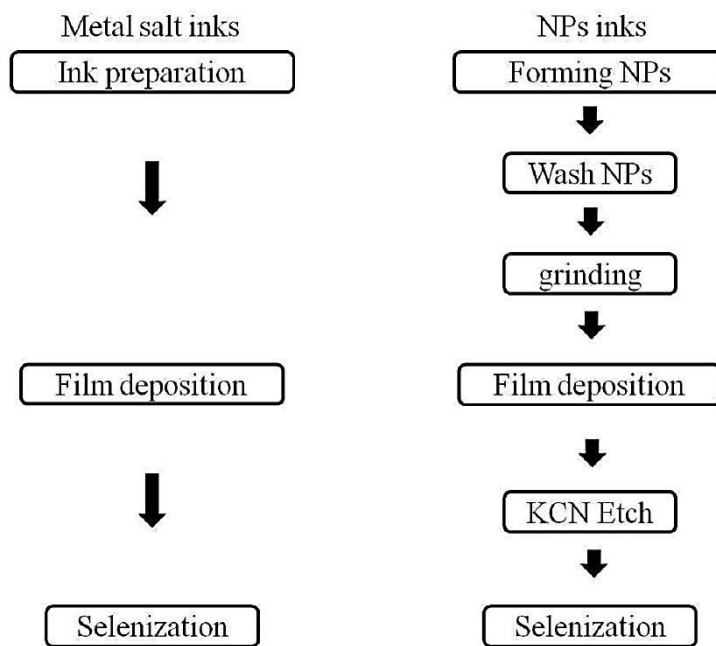
تصاویر SEM تمامی لایه‌های CIGS در شکل ۲-۲۴ نشان داده شده است. تصاویر SEM پایینی که توسط اسپری لایه‌نشانی شده‌اند نشانگر ساختار دانه‌ای واضحی نبوده و بستگی حضور Ga را نیز نشان نمی‌دهند. لکن تصاویر الف، ب و ج نمونه‌هایی که بوسیله روش کندوپاش لایه‌نشانی شده‌اند نشانگر دانه‌های واضح و بزرگتر می‌باشند. مثلاً برای نمونه‌های $x=0.26$ و 0.36 اندازه دانه بیشتر از $1\mu m$ است، درحالی‌که برای نمونه‌های $x=0.64$ این مقدار کاهش می‌یابد. کاهش اندازه دانه برای حضور Ga‌های بیشتر معمولاً رخ می‌دهد و این موضوع با نقص‌های ایجاد شده توسط جایگزینی Ga رابطه دارد [۱۱ و ۴].



شکل ۲-۲۴ (الف، ب و ج) تصاویر SEM لایه نازک CIGS آماده شده به روش کندوپاش. (د، ه، و) تصاویر SEM لایه نازک CIGS آماده شده به روش اسپری.

این موضوع نیز به خوبی مورد تایید است که لایه‌های CIGS با اندازه دانه‌های بزرگتر دارای بازده‌های بیشتری در قطعه سلول خورشیدی هستند [۷۶]. بنابراین لایه‌های رشد داده شده توسط روش کندوپاش کیفیت بهتری خواهند داشت.

در این کار، جوهرهای ساخته شده از پیش ماده برای لایه‌های CIS/CIGS بطور مستقیم توسط حل کردن نمک‌های Cu، In، Ga و همچنین تیوره به‌عنوان منبع گوگرد در حلال‌های الکلی تشکیل شدند. شکل (۲-۲۵) نشانگر مقایسه‌ای بین نگرش جوهر نمک فلزات و نگرش نانوذره است. در مقایسه با جوهر نمک فلز که در این کار از آن استفاده شده است، آماده‌سازی نانوذرات معمولاً مراحل بیشتری شامل سنتز نانوذرات، شستشو و آسیاب برای آماده‌سازی جوهر یا چسب برای لایه‌نشانی لایه می‌باشد. بسیاری از نانوذرات حاوی پیش ماده CIGS موجود در مقالات از کلریدها [۴۵ و ۴۸]، استات‌ها [۷۷] یا استیل استونات‌ها [۴۴ و ۴۷ و ۴۸ و ۴۹] فلز به‌عنوان پیش ماده استفاده کرده‌اند که دارای فرمول‌های شیمیایی مشابهی با آنچه ما در این کار استفاده کرده‌ایم دارند.



شکل ۲-۲۵ فلوجارت لایه‌نشانی لایه نازک با دو نگرش نانوذره‌ای و استفاده از جوهر لایه‌نشانی

مقادیر زیاد پیش ماده فلزی در طی فرایند سنتز و شستشو هدر می‌رود. سنتز و آسیاب نانوذرات در مقایسه با حل نمک فلزات بسیار وقت‌گیر بوده و هدررفت ماده در آن زیاد است. بدون شک این عوامل محدود کننده سبب می‌شود که هزینه در نگرش نانوذره‌ای بسیار بیشتر از روش مورد استفاده در این کار شود. علاوه بر این، چسبنده‌های کربنی طولانی نیز که در تهیه جوهرهای نانوذره-

ای جهت دستیابی به خواص مناسب استفاده می‌شوند سبب باقی ماندن مقادیر زیادی کربن آمورف در لایه‌های CIGS می‌شود و عملکرد سلول خورشیدی را به شدت تضعیف می‌کند.

همان‌گونه که قبلاً بیان شد، حل کالکوژنیت‌های فلزی در هیدرازین بهینه‌ترین روش در سنتز فیلم‌های CIGS با کیفیت بالا، روند ساده لایه‌نشانی و عملکرد سلول خورشیدی می‌باشد. اگرچه این روش از دغدغه‌ای ایمنی جدی که سدی در استفاده از آن در مقیاس‌های بزرگ می‌باشد رنج می‌برد. هیدرازین به شدت سمی و قابل اشتعال است که می‌بایست در محیطی با گاز خنثی انجام شود. بدون شک عدم پایداری هیدرازین، هزینه ساخت سلول خورشیدی CIGS را افزایش می‌دهد. در مقایسه نمک فلزات مورد استفاده در این روش از الکل‌ها به‌عنوان حلال استفاده می‌کنند که اثرات کمتری از خود در طبیعت به جای می‌گذارد. علاوه بر این، پایداری بالای نمک فلزات مورد استفاده در جوهری که بدین روش استفاده می‌شود، در مواجهه با اکسیژن و رطوبت محیط، طبیعتاً هزینه ساخت را کاهش می‌دهد. در فصل آینده به بررسی نحوه انجام آزمایشات (محلول‌سازی، لایه نشانی و مشخصه-یابی لایه‌ها) پرداخته خواهد شد.

فصل سوم

✓ محلول سازی

✓ روند لایه نشانی لایه های نازک (مربوط به پنج مطالعه)

✓ مشخصه یابی های انجام شده در مطالعات مورد بررسی

مقدمه

در این فصل نحوه ساخت نمونه‌ها و انجام آزمایشات مختلف بر روی نیمرساناهای CIS/CIGS و آرایش آن‌ها ارائه شده است. همچنین ابزارهای مورد استفاده جهت مشخصه‌یابی نمونه‌ها معرفی و شرح داده شده‌اند.

روش انجام کار در این تحقیق به ترتیب زیر بوده است:

الف) آماده‌سازی و مشخصه‌یابی لایه‌های جاذب CIS_2 به روش سل ژل.

ب) مطالعه خواص فیزیکی لایه‌های جاذب CIS_2 رشد داده شده به روش سل ژل بر روی زیرلایه‌های فویل آلومینیوم، پلی اتیلن ترفتالات، شیشه و سودا لایم.

ج) ساخت لایه‌های جاذب $CIS_2/CNTs$ به روش سل ژل.

د) رشد و سپس مشخصه‌یابی لایه‌های جاذب $CuIn(Al_x, Ga_{1-x})S_2$.

ه) ساخت و مشخصه‌یابی سلول‌های خورشیدی بر پایه لایه‌های جاذب $Cu(In_x, Ga_{1-x})S_2$.

برای مشخصه‌یابی ساختاری نمونه‌ها از اندازه‌گیری‌های پراش پرتو x (XRD) مدل D8-Advanced و تصاویر ثبت شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل HITACHI S-4160 دانشگاه تهران و طیف‌های رامان توسط دستگاه طیف سنجی رامان مدل Thermonicolet, Almega دانشگاه تربیت مدرس استفاده شده است. برای بررسی زبری سطوح از تصاویر ثبت شده توسط یک میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مدل ARA-AFM دانشگاه صنعتی شاهرود استفاده گردید.

برای مشخصه‌یابی‌های اپتیکی نمونه‌ها از اندازه‌گیری طیف تراگسیل و بازتاب با استفاده از یک بیناب-سنج (Uv-Visible (Shimadzu 1800) استفاده گردید.

برای مشخصه‌یابی الکتریکی نمونه‌ها از تحلیل داده‌های مستخرج از اندازه‌گیری‌های مقاومت الکتریکی نمونه‌ها استفاده شد.

برای مشخصه‌یابی ترموالکتریکی نمونه‌ها از تحلیل داده‌های مستخرج از آزمایش اثر سبک استفاده گردید. برای مشخصه‌یابی قطعات سلول‌های خورشیدی ساخته شده از یک شبیه‌ساز خورشیدی استفاده شد.

۱-۳ محلول‌سازی

جهت تهیه محلول مورد نظر برای فرایند لایه‌نشانی حساسیت و دقت کافی نیاز است زیرا بدست آوردن ترکیبی سه‌تایی/چهارتایی با تناسب عنصری خاص دشوار است. به‌ویژه زمانی که قرار باشد این محلول‌سازی برای روش‌های لایه‌نشانی بر پایه سل‌ژل به کار گرفته شود، زیرا برای دستیابی به ژل مورد نظر می‌بایست ترکیبات اضافه دیگری مانند پایدارسازها، چسبنده‌ها و غیره به محلول اضافه شود.

هر نوع تغییر در میزان مواد اولیه مورد استفاده می‌تواند سبب حضور ناخالصی و یا فاز ثانویه/اضافی در لایه نهایی شود. همچنین، شرایط محیطی در فرایند محلول‌سازی بایستی یکسان باشد تا امکان مقایسه خواص لایه‌های تهیه شده فراهم گردد.

جهت انجام فرایند محلول‌سازی از مواد اولیه گزارش شده در جدول (۱-۳) استفاده شده است. تمامی نمونه‌های مطالعه شده در این تحقیق با استفاده از روش سل‌ژل تهیه شدند، برای ساخت قطعه سلول خورشیدی از روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای استفاده شد. در این مورد نیز برای ساخت محلول‌های مورد استفاده از مواد اولیه اشاره شده در جدول (۱-۳) استفاده شد. لکن در محلول‌سازی به جای حلال، پایدارسازها و مواد چسبنده از آب مقطر (سه‌بار تقطیر) استفاده گردید.

جدول (۱-۳) مواد شیمیایی مورد استفاده در محلول سازی ها

نام شیمیایی	برند	خلوص (%)
استات مس تک آبه	Merck	۹۹/۹۹
گالیوم استیل استونیت	Sigma Aldrich	۹۹/۹۹
استات ایندیوم	Sigma Aldrich	۹۹/۹۹
تیوره	Loba Chime	۹۹
اتانول	Merck	...
پروپیلن گلیکول	Loba Chime	...
اتانولامین	Loba Chime	...
دی اتانولامین	Loba Chime	...

۳-۱-۱ محلول سازی (سل ژل)

ابتدا 0.8 mmol استات ایندیوم (InAc_3) و 0.2 mmol گالیوم استیل استونیت (در ترکیبات چهارتائی و پنج تائی) به ترکیبی از 1 mL پروپیلن گلیکول، 2 mL اتانول و $1/2 \text{ mL}$ اتانولامین اضافه شد. ترکیب برای ۵ دقیقه در دمایی در حدود $60-70^\circ\text{C}$ هم زده شد. سپس 1 mmol استات مس تک آبه به ترکیب اضافه و فرایند هم خوردن محلول برای ۲۰ تا ۳۰ دقیقه در همان دما ادامه یافت. این روند منجر به دستیابی به محلولی سبز رنگ شد. سپس دما تا 110°C افزایش و برای ۱۰ دقیقه در این دما نگه داشته شد. آنگاه 0.6 mL پایدارساز دی اتانول آمین به سرعت به محلول اضافه گردید. با اضافه کردن دی اتانول آمین، محلول آبی رنگی بدست آمد. همچنان روند هم خوردن محلول برای ۲۰

دقیقه در 110°C ادامه یافت و سپس دما به 50°C کاهش داده شد. در این مرحله، تیوره نیز به محلول جهت منبع گوگرد آن اضافه گردید. اضافه کردن سریع تیوره به محلول سبب کلوئیدی شدن آن و تخریب محلول می‌شود. محلول به مدت ۳۰ دقیقه در همان دمای 50°C هم خورده و سپس در محیط آزمایشگاه قرار گرفت تا دمای آن به دمای محیط برسد. پس از گذشت ۴۸ ساعت از تهیه محلول اولیه عملیات لایه‌نشانی با استفاده از ژل بدست آمده انجام شد.

۲-۱-۳ محلول‌سازی جهت پوشش‌دهی به روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای

تناسب عنصری مورد استفاده در این روش نیز همانند روش‌های مبتنی بر سل ژل است. یعنی نسبت‌های عنصری $\text{Cu}:\text{In}:\text{Ga}:\text{S}$ به صورت $1-x:1-x:4:1$ انتخاب گردید. در ترکیبات سه‌تایی از نسبت $x = 0,8$ استفاده شده است. در این روش نیز از آب مقطر (سه‌بار تقطیر) به‌عنوان حلال استفاده گردید و دمای محلول‌سازی جهت حل کردن استات ایندیوم، گالیوم استیل استونیت، استات مس تک‌آبه، 70°C در نظر گرفته شد. برای اضافه کردن منبع گوگرد (تیوره) دمای محلول تا 50°C کاهش داده شد. محلول بدست‌آمده ابتدا دارای رنگی شیری بود که با اضافه کردن $0,25\text{mL}$ اسید سولفوریک و حل شدن کامل تیوره به رنگ صاف و شفاف تغییر رنگ داد. از این محلول جهت لایه‌نشانی به روش اسپری در ساخت قطعه سلول خورشیدی استفاده شد.

۲-۳ لایه‌نشانی لایه نازک

هر کدام از مطالعات مورد نظر تقریباً از یک روند خاص در لایه‌نشانی استفاده کرده‌اند که به تفصیل به توضیح هر کدام از آن‌ها پرداخته می‌شود.

۳-۲-۱ آماده‌سازی و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک جاذب CIS_2 به روش سل ژل چرخشی

بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای.

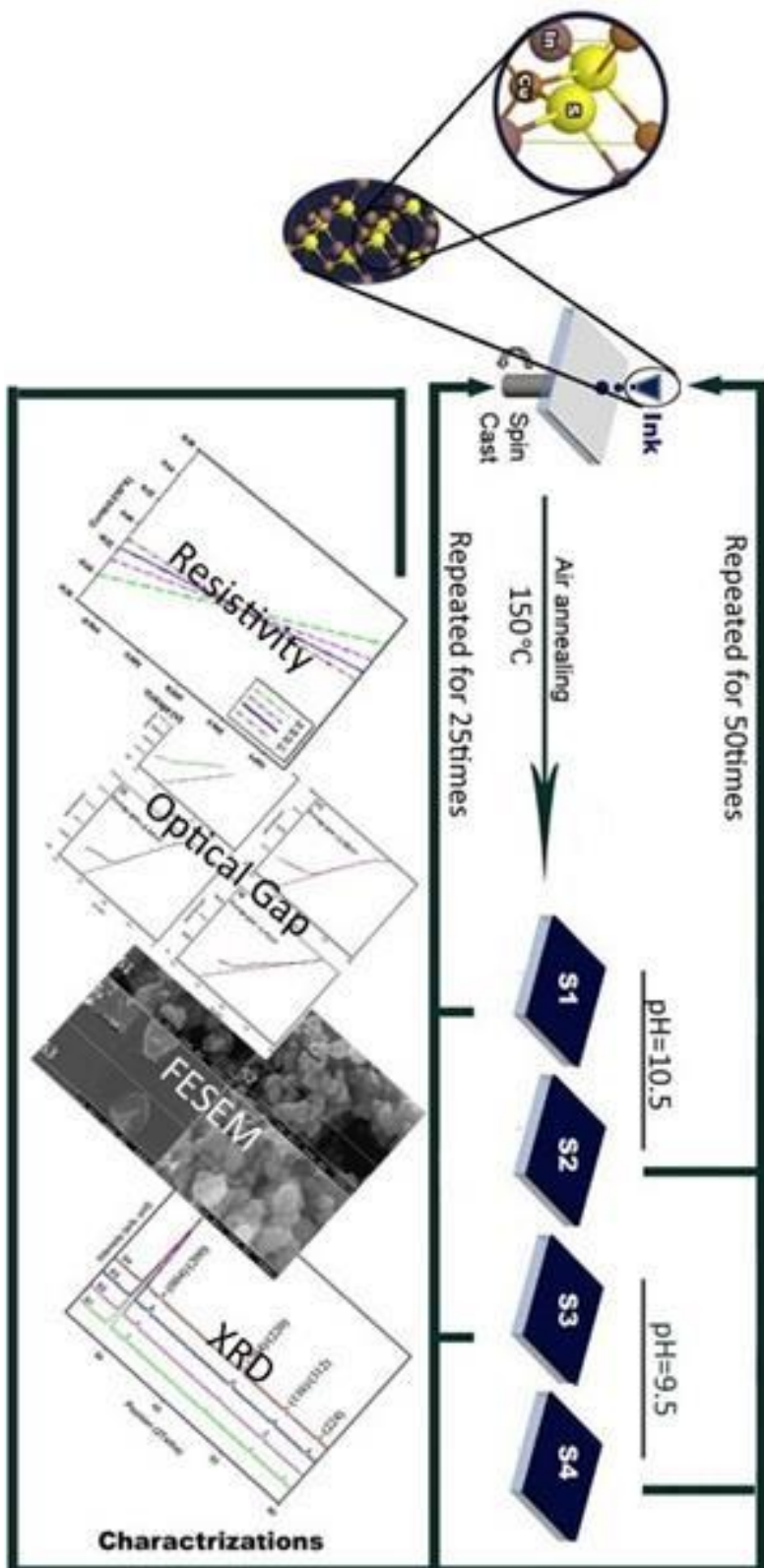
در شکل ۳-۱ طرح‌واره فرایندهای انجام شده در این تحقیق از محلول‌سازی تا مشخصه‌یابی لایه‌های نازک CIS_2 نشان داده شده است. هدف از این کار بررسی اثر تغییرات مقدار pH محلول و ضخامت لایه‌ها روی خواص فیزیکی آن‌ها می‌باشد. بدین منظور چهار نمونه با نام‌های S1, S2, S3, S4 تهیه شدند. مشخصات این نمونه‌ها در جدول (۳-۲) گزارش شده است.

جدول (۳-۲) مشخصات لایه‌های نازک CIS_2 رشد داده شده به روش سل ژل چرخشی

نام نمونه	S1	S2	S3	S4
تعداد دفعات لایه‌نشانی	۲۵	۵۰	۲۵	۵۰
مقدار pH	۱۰/۵	۱۰/۵	۹/۵	۹/۵
ضخامت محاسبه شده (nm)	۱۰۰	۱۲۰	۱۰۰	۱۲۰

همان‌طور که در جدول (۳-۲) آمده است، ابتدا چهار نمونه (S1-S4) با ضخامت و مقدار pH متفاوت بررسی شده‌اند.

چنانچه محلول‌سازی مطابق شیوه قبل باشد، مقدار pH اندازه‌گیری شده محلول CIS_2 برابر ۱۰/۵ بدست آمد. در این مطالعه جهت کاهش مقدار pH محلول به ۹/۵ از اسیدسولفوریک ۹۸٪ استفاده شد و مقادیر pH با pH متر (مدل pH Lab 827) اندازه‌گیری شدند. برای خشک‌سازی لایه‌ها از یک لامپ IR مدل PHILIPS 240V-150W استفاده گردید.



شکل (۳-۱) طرح‌واره ای از فرایند مطالعه اول.

برای تعیین ضخامت لایه‌های تهیه شده از نرم‌افزار پوما استفاده شد که در قسمت مشخصه-یابی‌ها با جزئیات بیشتری معرفی خواهد شد.

لایه‌های نازک رشد داده شده در این کار تحت مشخصه‌یابی‌های ساختاری (FESEM, XRD)، اپتیکی، ترموالکتریکی و الکتریکی قرار گرفتند که نتایج حاصل از این اندازه‌گیری‌ها در فصل چهارم ارائه خواهد شد.

۲-۲-۳ بررسی خواص فیزیکی لایه‌های جاذب CIS_2 رشد داده شده به روش

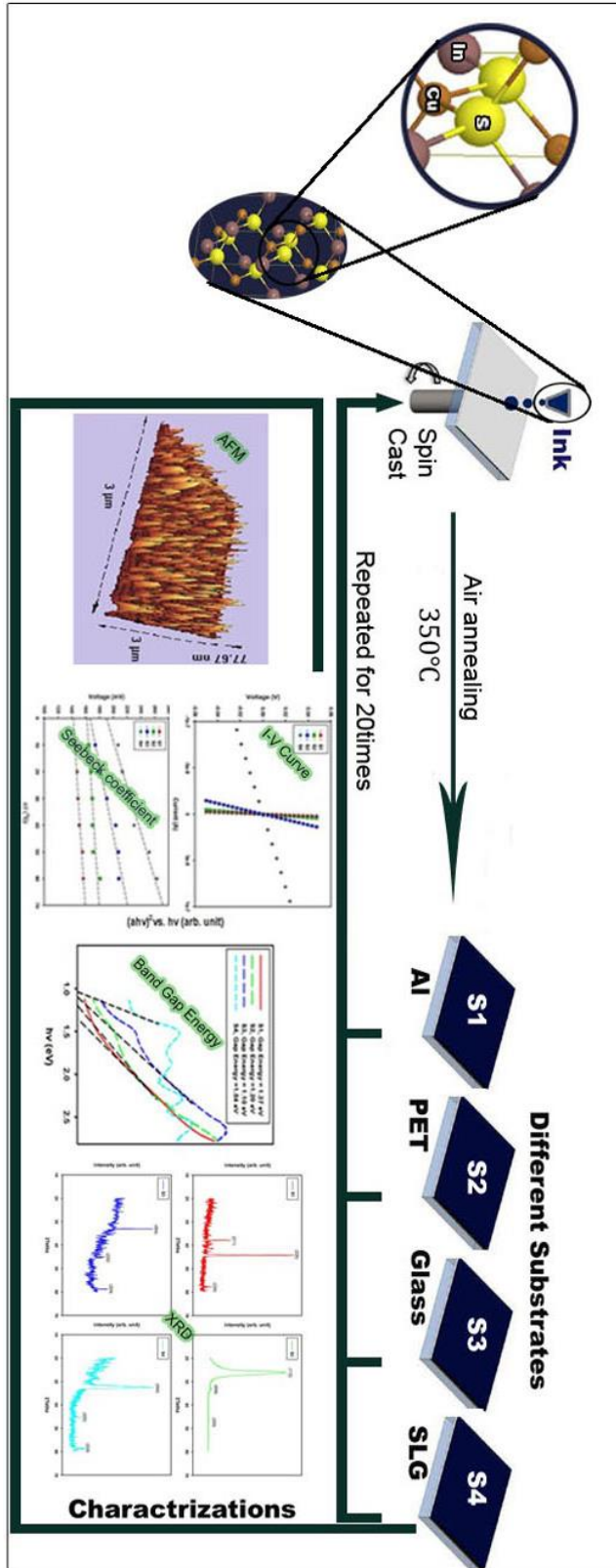
سل ژل چرخشی بر روی زیرلایه‌های متفاوت صلب و انعطاف‌پذیر.

فرایند محلول‌سازی در این مطالعه همانند کار قبلیاست با این تفاوت که مقدار pH ثابت و برابر ۱۰/۵ انتخاب شد. لایه‌نشانی برای تمامی نمونه‌ها ۲۰ بار تکرار گردید. در این کار، لایه‌های CIS_2 بر روی دو نوع زیرلایه الف) انعطاف‌پذیر (PET, Al) و ب) صلب (SLG, Glass) لایه‌نشانی شدند. در جدول (۳-۳) نامگذاری نمونه‌ها و در شکل (۲-۳) طرح‌واره روند این مطالعه آمده است.

جدول ۳-۳. نامگذاری نمونه‌های مورد بررسی در مطالعه دوم.

نام نمونه	زیرلایه
S1	Al
S2	PET
S3	Glass
S4	SLG

در این کار از یک کوره الکتریکی (محفظه‌ای) جهت پخت نمونه‌ها در دمای 150°C استفاده شد. همچنین لایه‌های رشد داده شده در این کار نیز تحت مشخصه‌یابی‌های ساختاری (XRD, AFM)، اپتیکی، الکتریکی و ترموالکتریکی قرار گرفتند.



شکل (۲-۳) طرح‌واره روند انجام فرایند مطالعه دوم.

۳-۲-۳ ساخت لایه‌های جاذب CIS₂/CNTs با استفاده از روش سل ژل

هدف از انجام این کار بررسی اثر حضور نانولوله‌های کربنی^۱ CNT چند جداره در محلول مورد استفاده برای تهیه لایه‌های جاذب CIS₂ رشد داده شده به روش سل ژل بود. بدین منظور به دو شیوه مجزا، محلول مورد نیاز با pH=۱۰/۵ تهیه شدند. نانولوله‌های کربنی با ساختار پایدار و مقاومت گرمایی بالا می‌توانند در برخی واکنش‌ها به عنوان بستر مورد استفاده قرار گیرند. نانولوله‌های کربنی دارای سطحی آب‌گریز هستند که این موضوع حلال‌پذیری آن‌ها را در حلال‌های قطبی مشکل می‌سازد [۷۸-۸۰] بدین منظور، اضافه کردن گروه‌های اکسیژن‌دار از قبیل COOH و OH به نانولوله‌های کربنی جهت افزایش خواص رطوبتی آن گزارش شده است [۸۱ و ۸۲].

بدین طریق می‌توان نانوذرات فلزی را در بستری از CNT پخش نمود [۸۳-۸۶]. این گروه‌های اکسیژن‌دار می‌توانند به عنوان لنگر برای اکسیدهای فلزی مورد استفاده قرار گیرند.

با اضافه کردن نانولوله‌های کربنی به محلول CIS₂، اتم‌های مس و ایندیوم می‌توانند یک کمپلکس با گروه‌های عامل‌دار موجود در CIS₂ تشکیل داده و به این ترتیب ممکن است خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌ای CIS₂ ترکیبی با CNT تغییر کند.

جهت ترکیب نانولوله‌های کربنی با محلول CIS₂ می‌بایستی گروه‌های عاملی بر روی نانولوله‌ها اضافه شوند، زیرا ترکیب نانولوله کربنی خالص (بدون هیچ گروه عاملی) با ترکیبات فلزی هیچ اتصالی بین این دو برقرار نخواهد کرد. برای این منظور ابتدا می‌بایست نانولوله‌های کربنی را عامل‌دار ساخت.

جهت عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربنی و ایجاد گروه‌های کربوکسیلیک، از اسید نیتریک و اسید سولفوریک به نسبت ۱:۳ استفاده شد. پس از ترکیب اسیدها با یکدیگر، نانولوله‌های کربنی به آن‌ها اضافه شده و در یک دستگاه التراسونیک به مدت ۳min قرار داده شدند. این عمل سبب تعلیق

¹Carbon Nanotube

یکنواخت نانولوله‌های کربنی در محلول اسیدی می‌شود. واکنش نانولوله‌های کربنی با محلول اسیدی به شدت گرم‌زاست که این سبب از بین رفتن آن‌ها و شکستن پیوند کربنی بین آن‌ها می‌شود. بدین منظور pH محلول که در ابتدا (پس از ترکیب) مقدار ۰/۲۵ بود توسط آب مقطر تا حالت خنثی بالا برد. در ادامه برای تهیه نمونه‌های مطالعه شده در این کار به دو روش مجزا عمل شد:

الف) شستن CNTها جهت افزایش مقدار pH (کاهش محیط اسیدی) در حمام یخ و

ب) عدم شستشوی آن‌ها و استفاده از نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده در محیط اسیدی جهت ادامه آزمایش.

۱-۳-۲-۲ شستشوی نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده (FMWCNT)

جهت افزایش مقدار pH محلول،^۱ نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده را در ظرفی حاوی قالب‌های یخ (آب سه بار تقطیر) ریخته و در مجاورت ظرف دیگری که توسط قالب‌های یخ احاطه شده است قرار داده شدند. با این عمل فرایند گرمایی موجود در محلول کاهش یافته و احتمال تخریب CNTها کاهش می‌یابد. پس از آب شدن یخ‌ها و ته‌نشین شدن نانولوله‌های کربنی دوباره فرایند اضافه کردن یخ به محلول تکرار شد. این روند به مدت یک هفته جهت افزایش pH محلول تا مقدار حدود ۷ تکرار شد. علاوه بر این پس از یک هفته، دیگر امکان جداسازی CNTها از آب (ناشی از یخ‌های آب شده) بدلیل تعلیق یکنواخت آن‌ها در سرتاسر محلول وجود نداشت.

نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شستشو داده شده و نشده را به ترتیب با $W-FMWCNT^2$ و $UW-FMWCNT^3$ علامت‌گذاری شدند.

در مرحله بعد هر دو محلول ($W-FMWCNT$ و $UW-FMWCNT$) توسط پمپ خلا صاف و

¹Functionalized Multi Walled Carbon Nanotube

²Washed Functionalized Multi Walled Carbon Nanotube

³Un-Washed Functionalized Multi Walled Carbon Nanotube

در اتوکلاو به مدت ۴۰h در دمای ۶۰°C قرار داده شدند.

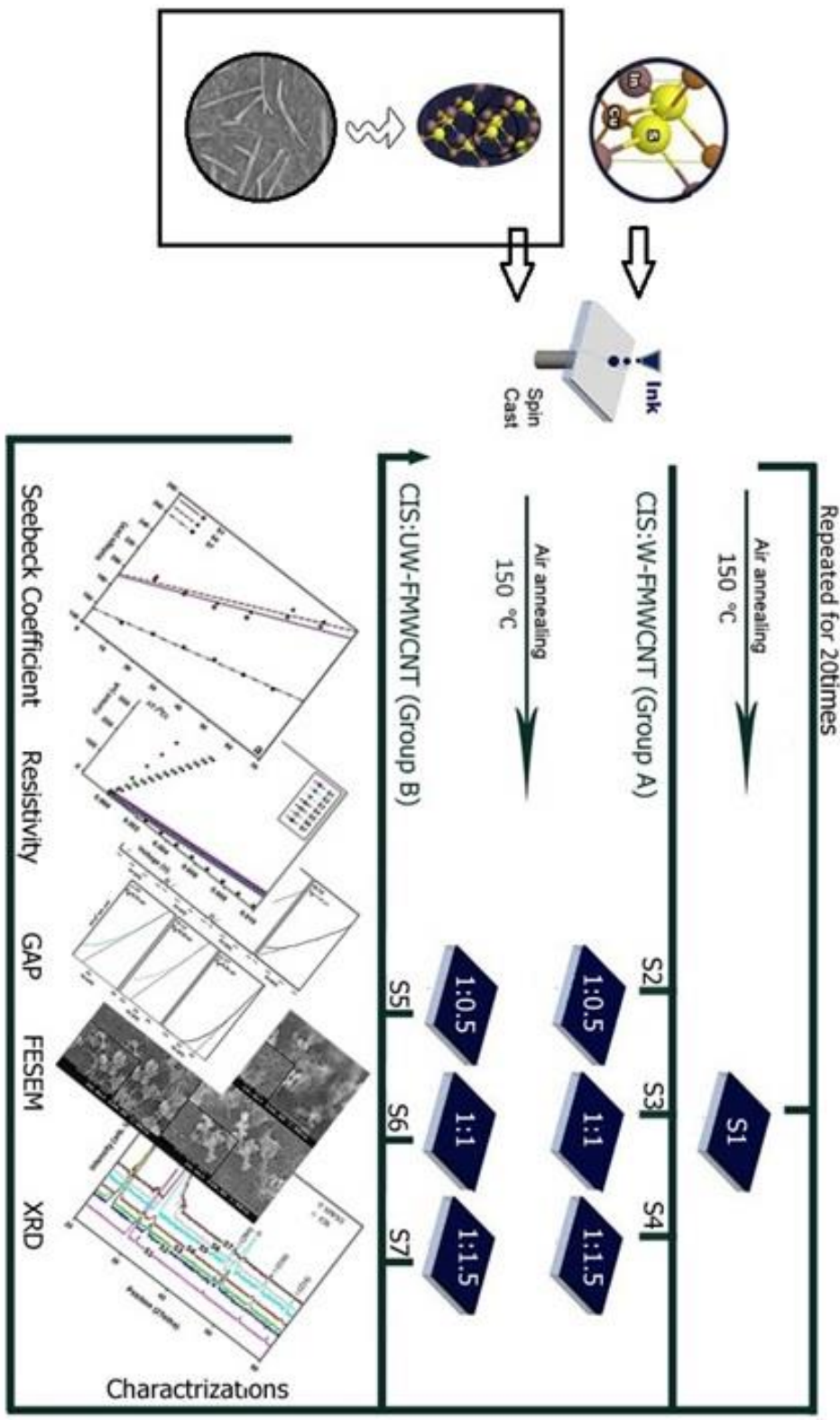
لازم به ذکر است که به سبب میزان نقص‌های حاضر در CNTها، میزان گروه‌های کربوکسیلیک تولید شده متفاوت بوده و تنها کسری از CNTها عامل‌دار می‌شوند. محلول CIS₂ به‌مانند مطالعه قبلی در دو ظرف جداگانه جهت ترکیب با W-FMWCNT و UW-FMWCNT تهیه شد. محلول‌های نهایی بوسیله ترکیب ژل CIS₂ با W-FMWCNT با (pH=۷) و UW-FMWCNT با (pH=۰/۲۵) با سه نسبت حجمی ۰/۵: ۱، ۱: ۱، ۱: ۱/۵ آماده شدند. محلول‌ها به مدت ۴۸ ساعت جهت حصول به ژل مطلوب نگهداری شدند.

سپس از هر کدام از ژل‌ها جهت رشد لایه به روش پوشش‌دهی چرخشی بر روی زیرلایه‌های شیشه، با تکرار ۲۰ بار استفاده شدند. در جدول (۳-۴) تحقیق نام و مشخصات هر کدام از لایه‌های نازک آماده شده آمده است. همچنین طرح‌واره انجام این تحقیق در شکل (۳-۳) نشان داده شده است.

جدول (۳-۴). نام و مشخصات هر کدام از لایه‌های نازک مورد بررسی در این مطالعه

		Group A (W-FMWCNT)			Group B (UW-FMWCNT)		
Name	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
CIS ₂ :FMWCNT ratio	بدون FMWCNT	1:0.5	1:1	1:1.5	1:0.5	1:1	1:1.5

جهت تعیین ضخامت این لایه‌ها از تصاویر FESEM ثبت شده از مقطع لایه‌ها استفاده شد.



شکل (۳-۳) طرحواره انجام فرایند مطالعه سوم.

آماده‌سازی و مشخصه‌یابی لایه‌های جاذب $\text{CuIn}(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})\text{S}_2$ ۴-۲-۳

هدف از این مطالعه بررسی اثر آرایش عناصر Ga و Al با درصدهای مختلف در محلول پایه CIS_2 می‌باشد. در این مطالعه In با نسبت مولی $0/8\text{mmol}$ در محلول (ثابت) اختیار شده است. روند محلول‌سازی مشابه تحقیق‌های گزارش شده در بخش‌های قبل می‌باشد، با این تفاوت که در هنگام اضافه کردن Ga، از Al نیز به‌عنوان منبع آلیس استفاده شد.

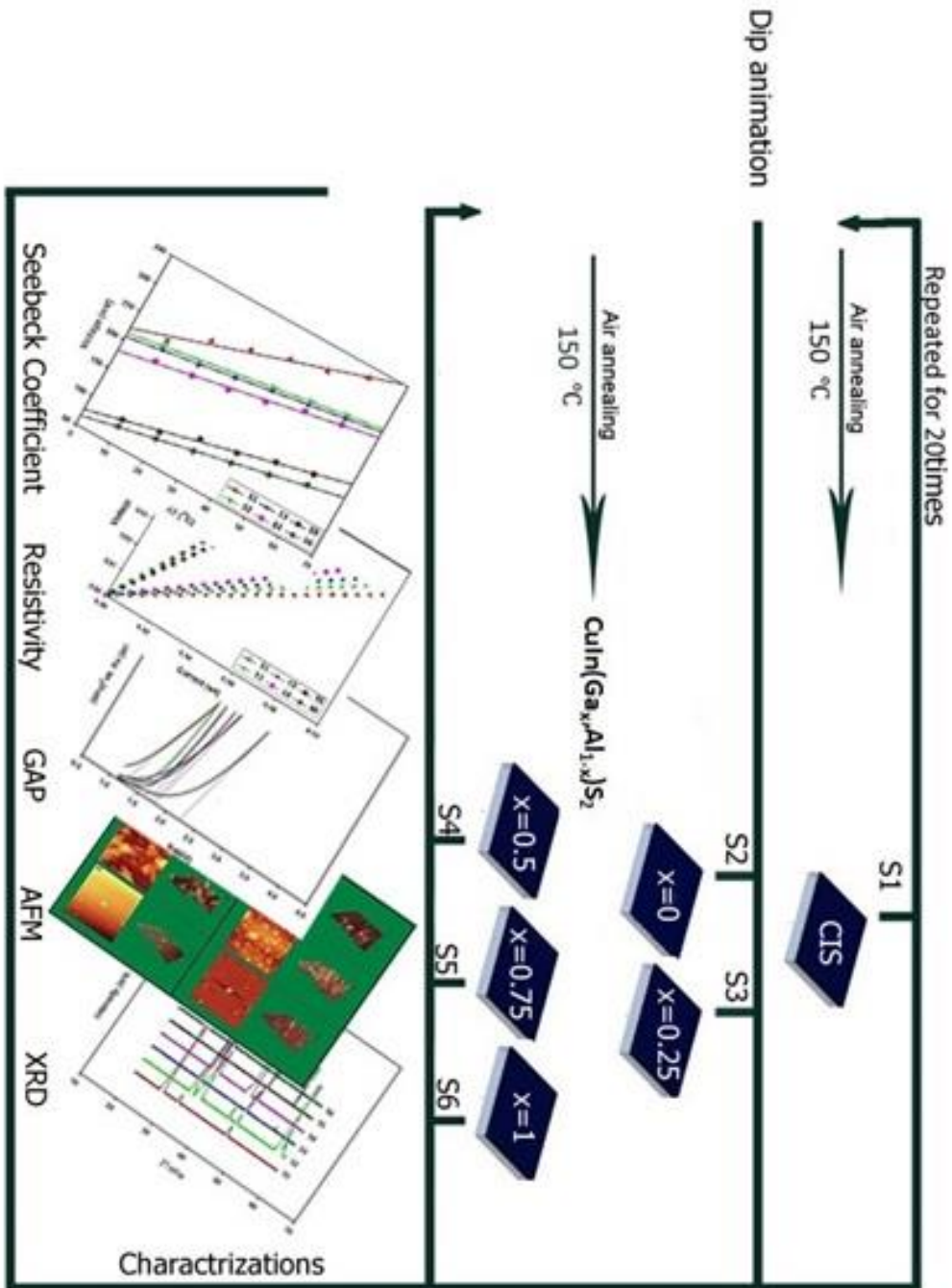
در جدول (۳-۵) نمونه‌های بررسی شده گزارش شده است. نمونه S1 بدون آلیس CIS_2 می‌باشد، لکن در نمونه‌های S2 تا S6 مقدار x از صفر تا ۱ با گام‌های $0/25$ تغییر داده شد.

جدول (۳-۵). نامگذاری و مشخصات لایه‌های آماده شده در مطالعه چهارم

نام نمونه	لایه جاذب
S1	CIS_2
S2	CIGS_2
S3	$\text{CIA}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{S}_2$
S4	$\text{CIA}_{0.5}\text{G}_{0.5}\text{S}_2$
S5	$\text{CIA}_{0.75}\text{G}_{0.25}\text{S}_2$
S6	CIAS_2

پس از آماده‌سازی محلول‌ها و ماندگاری ۴۸ ساعت آن‌ها جهت حصول به ژل مطلوب، لایه-نشانی به روش غوطه‌وری، بر روی زیرلایه‌های SLG (با ۲۰ مرتبه تکرار) انجام شد. خشک‌سازی نمونه‌ها با استفاده از یک کوره الکتریکی محفظه‌ای؛ و در دمای 200°C به مدت ۵min انجام شد. پس از اتمام فرایند لایه‌نشانی مشخصه‌یابی‌های ساختاری (XRD و AFM)، اپتیکی، الکتریکی و ترموالکتریکی برای نمونه‌ها انجام شدند. در شکل (۳-۴) مراحل انجام مطالعه چهارم به صورت طرح-

واره نشان داده است.



شکل (۴-۳) طرح‌واره انجام فرایند مطالعه چهارم.

۳-۲-۵ ساخت و مشخصه‌یابی سلول‌های خورشیدی تهیه شده بر پایه لایه

جاذب $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{S}_2$

هدف از این مطالعه بررسی و مشخصه‌یابی سلول‌های خورشیدی ساخته شده بر پایه لایه جاذب CIGS با درصد‌های متفاوت $x=0-1$ با گام 0.125 می‌باشد. برای ساخت سلول‌های خورشیدی مورد نظر از زیرلایه‌های شیشه‌ای استفاده شد. با توجه به آن که ساخت قطعه سلول خورشیدی با استفاده از روش سل ژل به دلیل مشکلات موجود در سر راه استفاده از ماسک (و یا حتی غیر ممکن بودن این استفاده) بر روی لایه‌های زیرین بسیار دشوار بوده و احتمال بوجود آمدن شانت بین لایه‌ها و در نتیجه عدم کارایی قطعه را بسیار افزایش می‌دهد، در این مطالعه تمامی لایه‌ها به روش اسپری پایرولیز لایه‌نشانی شده‌اند.

لایه اکسید رسانای شفاف هر کدام از سلول‌های خورشیدی آماده شده FTO بود. مقاومت لایه-های FTO حدود $20\ \Omega$ اندازه‌گیری شد. سرعت چرخش زیرلایه جهت لایه‌نشانی تمام لایه‌ها $2\ \text{rpm}$ و فشار نازل $2/5\ \text{bar}$ در نظر گرفته شده است. برای لایه‌نشانی FTO دمای زیرلایه برابر 400°C و مقدار محلول $50\ \text{ml}$ اختیار شدند.

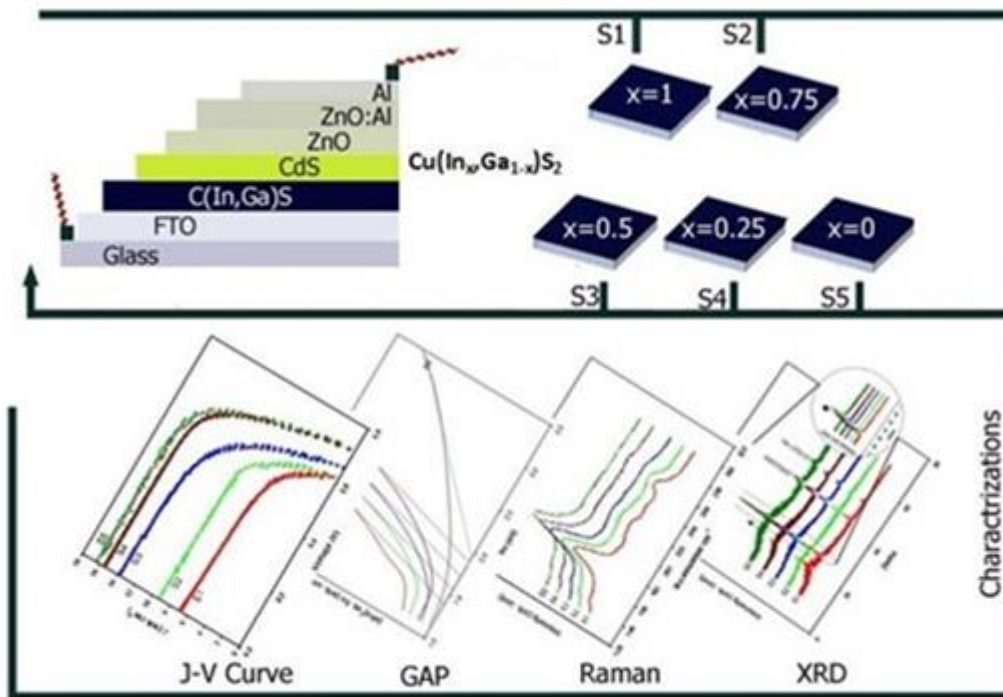
لایه‌های $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{S}_2$ مورد استفاده در این مطالعه، با (S1-S5) نامگذاری شدند (جدول ۳-۶). در این لایه‌نشانی دمای زیرلایه برابر 450°C ، مقدار محلول برابر $100\ \text{ml}$ و فشار برابر $2/5\ \text{bar}$ انتخاب شدند که بصورت پالسی بر روی زیرلایه‌های FTO لایه‌نشانی شدند. از این لایه به-عنوان نیم‌رسانای نوع p در اتصال p-n سلول خورشیدی استفاده شد.

لایه‌های نازک CdS به‌عنوان نیم‌رسانای نوع n در بالای لایه CIGS نیز به همین روش لایه‌نشانی شدند. برای لایه‌نشانی این لایه مقدار محلول، سرعت زیرلایه و فشار به ترتیب برابر $50\ \text{ml}$ ، $2\ \text{rpm}$ و $2\ \text{bar}$ انتخاب شدند.

پس از لایه‌نشانی CdS، محلول ZnO و سپس ZnO:Al نیز به همین روش لایه نشانی شده و اتصال بالایی Al به ضخامت ۳۰nm به روش PVD بر بالای قطعه قرار داده شد. در جدول ۳-۶ نام و مشخصات هر یک از نمونه‌های آماده شده گزارش شده است.

جدول (۳-۶) نامگذاری و مشخصات لایه‌ای مورد بررسی در مطالعه پنجم.

نام نمونه	S1	S2	S3	S4	S5
لایه جاذب	CIS ₂	Cl _{0.75} G _{0.25} S ₂	Cl _{0.5} G _{0.5} S ₂	Cl _{0.25} G _{0.75} S ₂	CGS ₂



شکل (۳-۵) طرحواره انجام فرایند مطالعه پنجم.

سپس نمونه‌های تهیه شده در ابعاد ۱*۱*۱cm، مشخصه‌یابی شدند. هدف اصلی این مطالعه بدست آوردن بازده نهایی قطعه و بررسی خواص لایه جاذب، مطالعه اثر افزایش میزان حضور Ga در ترکیب لایه CIGS و در نتیجه بازده قطعه است. در شکل (۳-۵) طرحواره‌ای از روند انجام این تحقیق نشان داده شده است.

۳-۳ روش‌های مشخصه‌یابی نمونه‌ها

۱-۳-۳ مشخصه‌یابی ساختاری

۱-۱-۳-۳ طیف پراش پرتو X

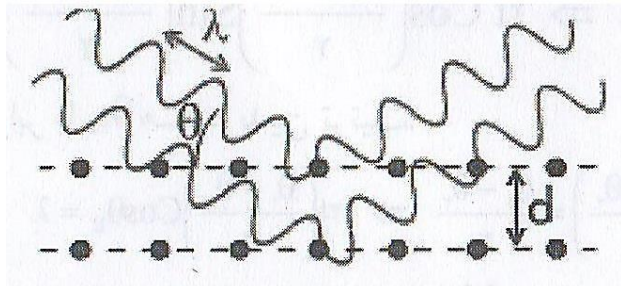
پرتو X جز امواج الکترومغناطیس با فرکانس در حدود 10^{18} هرتز می‌باشد. میدان الکتریکی این امواج در اثر برخورد به شبکه بلوری می‌تواند الکترون‌های اتم‌های بلوری را با این فرکانس به ارتعاش درآورد. الکترون‌های مرتعش شده خود منبع جدیدی برای نشر پرتو X بود و می‌تواند از خود اشعه X ثانوی ساطع کنند. آن دسته از امواج پراکنده شده که طول موج برابر با طول موج پرتو X اولی دارند مسئول پراش پرتو X هستند [۸۷]. با استفاده از این پدیده می‌توان مطالعات و اندازه‌گیری‌هایی را در مواردی نظیر: پارامترهای شبکه بلوری، سیستم بلوری، راستای ترجیحی رشد و نظایر آن‌ها را برای لایه‌های نازک انجام داد.

چون طول موج‌های پرتو X قابل مقایسه با فواصل بین اتم‌ها در مواد بلوری است، بنابراین مواد بلوری برای پرتو X می‌توانند نقش توری پراش را ایفا کنند.

همانگونه که در شکل (۳-۶) نشان داده شده است بخشی از تابش پرتو X فرودی توسط اولین لایه پراکنده می‌شود و قسمت دیگر آن توسط لایه دوم پراکنده می‌گردد و الی آخر. طبق رابطه براگ در صورت تداخل سازنده پرتوهای پراکنده، رابطه زیر برقرار است:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \quad (۱-۳)$$

در این رابطه d_{hkl} فاصله بین صفحه‌های هم‌خانواده (hkl)، θ_{hkl} زاویه پرتو فرودی با صفحه، n مرتبه انعکاس و λ طول موج اشعه X تابشی است.



شکل (۶-۳) طرحی از دسته صفحات براگ و پرتوهای تابشی و پراکنده شده [۸۸].

هر ماده معین در حالت بلوری دارای طرح پراش خاص خود می‌باشد که با ثابت نگه داشتن طول موج پرتو، λ و تغییر دادن زاویه θ_{hkl} بدست می‌آید. زوایایی که در آن‌ها قله ظاهر می‌شوند، صفحات بلوری و فاصله آن‌ها و نیز شدت‌های نسبی قله‌ها در دمای معین و طول موج اشعه X معین برای هر ماده متفاوت از بقیه می‌باشد. بنابراین با مقایسه طرح پراش لایه می‌توان صفحات بلوری و فاصله آن‌ها و نیز امتداد ترجیحی رشد لایه را پیدا کرد. رابطه اصلی براگ گویای این مطلب است که تقویت پرتو بازتابش شده از دو سطح مختلف بلورها، زمانی حاصل می‌شود که اختلاف مسیر برای دو تابش متوالی برابر مضرب صحیحی از طول موج باشد [۸۹].

در شکل (۷-۳ الف) یک طرح پراش ایده‌آل نشان داده شده است که تنها در زاویه دقیق براگ ایجاد می‌شود اما آنچه در طرح پراش به شکل واقعی دیده می‌شود در شکل (۷-۳ ب) نشان داده شده است. این منحنی پراش، دارای پهنایی به میزان β در نصف بیشینه شدت^۱ است که با کاهش ضخامت بلور و یا به عبارتی با کاهش دسته صفحات افزایش می‌یابد.

- تعیین اندازه بلورک

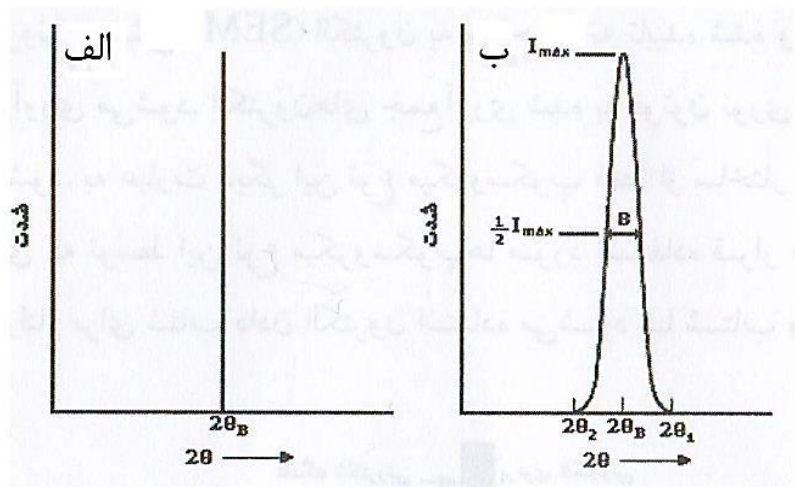
در مطالعات انجام شده در این رساله از دو روش برای تعیین اندازه بلورک‌ها استفاده شده است:

الف) روش شرر^۲

^۱Full Width of Half Maximum (FWHM)

^۲Sherer

ب) روش ویلیام - سون - هال¹



شکل (۳-۷ الف) طرحی ایده‌آل از منحنی پراش (ب) منحنی پراش واقعی دارای پهنایی به میزان β در نیمه شدت آن

الف) روش شرر

محاسبه اندازه بلورک با استفاده از روش شرر از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (۲-۳)$$

که در آن β همان FWHM، زاویه قله پراش اشعه X مربوط به صفحه hkl معین، λ طول موج پرتو X می‌باشد. در مطالعاتی که از روش شرر جهت تعیین اندازه بلورک‌ها استفاده می‌شود می‌توان از یک قله و یا میانگین چند قله بهره برد. چنانچه یک شاخص (hkl) مشخص مد نظر قرار گیرد می‌بایست تمامی نمونه‌های مورد مطالعه با همان (hkl) بررسی شوند، در غیر اینصورت مقایسه اندازه بلورک‌ها به مقادیر صحیحی منجر نخواهد شد. در صورت دیگر می‌توان رابطه شرر را برای تمامی قله‌ها اعمال و اندازه بلورک‌های متفاوت را در راستاهای hkl متفاوت بدست آورد و سپس میانگین اندازه بلورک‌ها را برای بلور مورد نظر گزارش کرد که هر دو روش در مطالعات انجام شده در این تحقیق

¹Williamson- hall

اعمال شده است.

ب) روش ویلیامسون - هال

با استفاده از روش ویلیامسون-سون-هالو الگوی پراش اشعه X می توان اندازه دانه و کرنش ذرات را

بدست آورد. رابطه ۳-۳ معادله ویلیامسون-سون-هال را نشان می دهد:

$$\beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 2A\varepsilon \sin \theta \quad (3-3)$$

که در این رابطه λ طول موج پرتو X، D اندازه بلورک، A ثابت (معمولا برابر ۱)، β FWHM (بر

حسب رادیان) و θ زاویه براگ است.

همان طور که از نوع معادله مشخص است اگر داده های مربوط به $\beta \cos \theta$ برحسب $\sin \theta$

برای چندین قله در الگوی پراش پرتو X در زوایای مختلف (که نمی بایست کمتر از سه قله باشد) رسم

شود، آنگاه می توان با برازش خطی این نقاط و با استفاده از شیب و عرض از مبدا آن اندازه بلورک ها و

کرنش را تعیین کرد. چنین خطی به نمودار ویلیامسون هال موسوم است:

$$\begin{cases} Y = \beta \cos \theta \\ X = \sin \theta \\ a = 2A\varepsilon \\ b = 0.9\lambda/D \end{cases}, \quad \beta \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{D} + 2A\varepsilon \sin \theta \quad Y = aX + b \quad (4-3)$$

پس چنانچه خط ویلیامسون هال رسم شود می توان از روی عرض از مبدا (b) اندازه بلورک را

(D) محاسبه کرد. برای تعیین اندازه بلورک چه با استفاده از روش شرر و چه ویلیامسون هال می-

بایست β را با دقت بالایی تعیین کرد.

برای مشخص کردن مقدار β می توان ابتدا قله مورد نظر را به تنهایی توسط نرم افزارهای مختلف

(Sigma plot, Origin) رسم کرد. سپس با استفاده از این نرم افزارها، قله ها را با توابع متفاوت

(Gaussian, Lorentz, Voigt) که شبیه ترین تابع به شکل قله می باشد برازش و فرمول ریاضی

قله به همراه برخی پارامترهای آماری نظیر Rsqr (ضریب برازش) را بدست آورد. یکی از پارامترهای مستخرج از این فرایند، همان مقدار FWHM است. با در اختیار داشتن β ، θ می توان اندازه بلورک را به هر دو روش ذکر شده شرر و روش ویلیامسون هال محاسبه کرد.

چنانچه محاسبه کرنش (به جز استفاده از روش ویلیامسون هال) مد نظر باشد، می توان از رابطه (۵-۳) کمک گرفت:

$$\varepsilon = \beta \cos \theta / 4 \quad \text{معادله (۵-۳)}$$

۲-۱-۳-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی

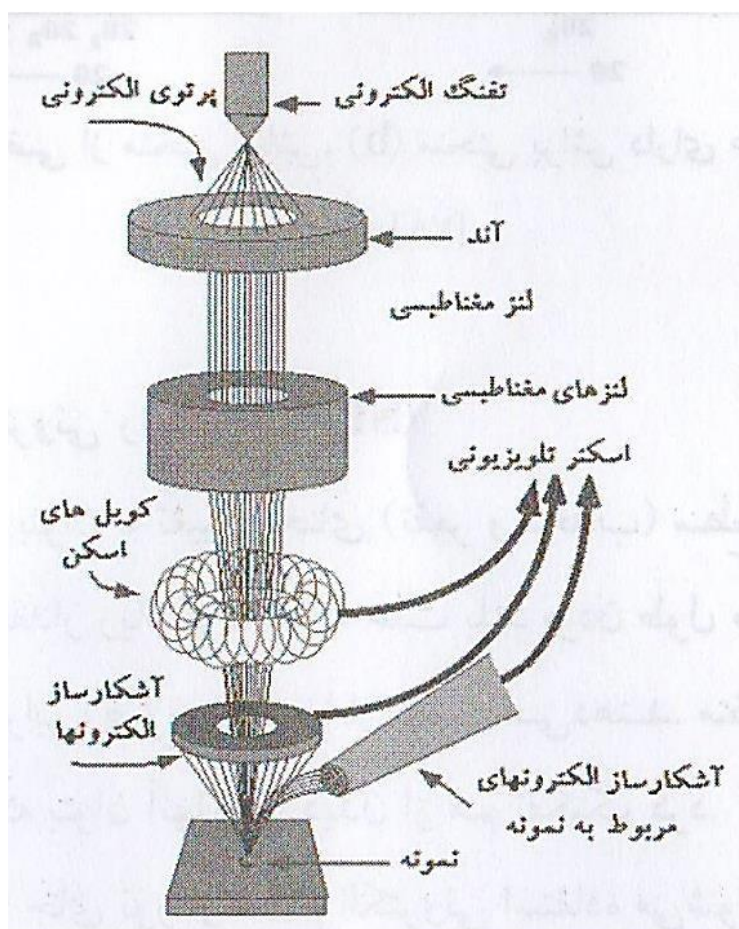
در میکروسکوپ نوری شاید بتوان با تغییر انحنای (تقعر و تحدب) سطح عدسی ها و تعداد آنها بزرگنمایی تصویر را به هر مقدار زیاد کرد، اما به علت بلند بودن طول موج نور، عملاً تصاویر در بزرگنمایی های بالای ۲۰۰۰ برابر وضوح خود را از دست می دهند. منظور از وضوح کمترین فاصله بین دو نقطه ای است که بتوان آنها را با دیدن از هم تفکیک کرد.

در میکروسکوپ الکترونی به جای نور از اشعه الکترونی استفاده می شود. چون طول موج الکترون بسیار کوتاه است می توان در میکروسکوپ های الکترونی بزرگنمایی تصاویر را بسیار بالا برد (در بعضی میکروسکوپ های الکترونی تا حد یک میلیون برابر یا بیشتر). اما استفاده از پرتو الکترونی، محدودیت های خاصی نیز ایجاد می کند، اول این که پرتو الکترونی تک طول موج می باشد و تصاویر حاصله سیاه و سفید خواهند بود. دوم این که الکترون برخلاف نور نمی تواند به آسانی در هوا حرکت کند، در نتیجه باید در مسیر حرکت الکترون و محفظه نمونه، خلا بسیار بالا ایجاد کرد. با استفاده از یک پمپ چرخشی^۱ و یک پمپ پخشی^۲، می توان خلا مورد نیاز را تامین کرد [۹۰].

¹Rotary Pump

²Diffusion Pump

در میکروسکوپ الکترونی روبشی الکترون به سطح نمونه تابیده و پس از انعکاس توسط آشکارسازها جمع‌آوری می‌شود. الکترون‌های جمع‌آوری شده به فوتون نوری تبدیل شده تا تصویری مرئی ایجاد شود. به عبارت دیگر این نوع میکروسکوپ فقط از ساختار سطح تصویر می‌گیرد. حداکثر ولتاژی که توسط این نوع میکروسکوپ‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد حدود 30 kV می‌باشد. این ولتاژ برای شتاب دادن الکترون استفاده می‌شود تا شتاب و انرژی بیشتری داشته باشد [۹۱]. طرح‌واره‌ای از این میکروسکوپ در شکل (۳-۸) نشان داده شده است.

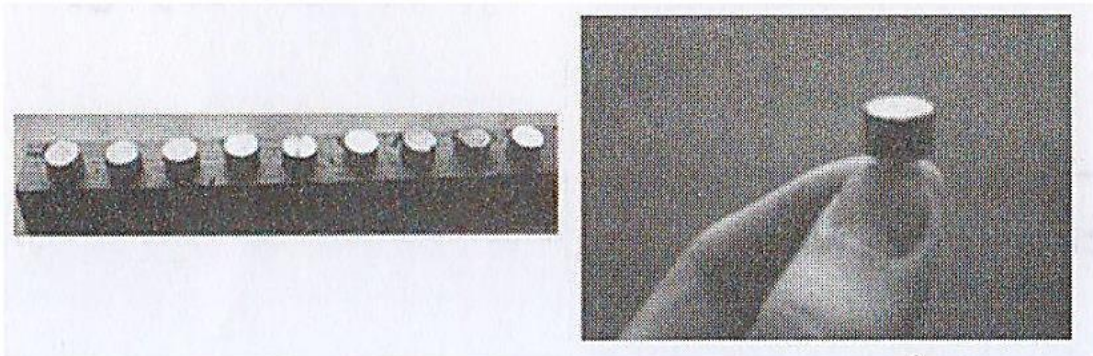


شکل (۳-۸) طرح‌واره‌ای از میکروسکوپ الکترونی روبشی [۹۱].

- نحوه آماده‌سازی نمونه‌ها

برای ثبت تصاویر نمونه‌ها باید در ابعادی تهیه شوند که روی نگهدارنده دستگاه قرار گیرند. پایه

نگهدارنده نمونه‌ها در شکل (۳-۹) نشان داده شده است. این پایه از سطحی مدور با قطری حدود ۲cm تشکیل شده که در کنار هم در داخل محفظه SEM قرار می‌گیرند. قبل از قرارگرفتن نمونه‌ها در داخل دستگاه SEM بر روی تمامی آن‌ها لایه نازکی از ماده رسانا مانند طلا به ضخامت حدود ۱۰۰ آنگستروم بروش کندوپاش لایه‌نشانی می‌شود [۹۰ و ۹۱].



شکل (۳-۹) نگهدارنده‌های نمونه در میکروسکوپ الکترونی روبشی.

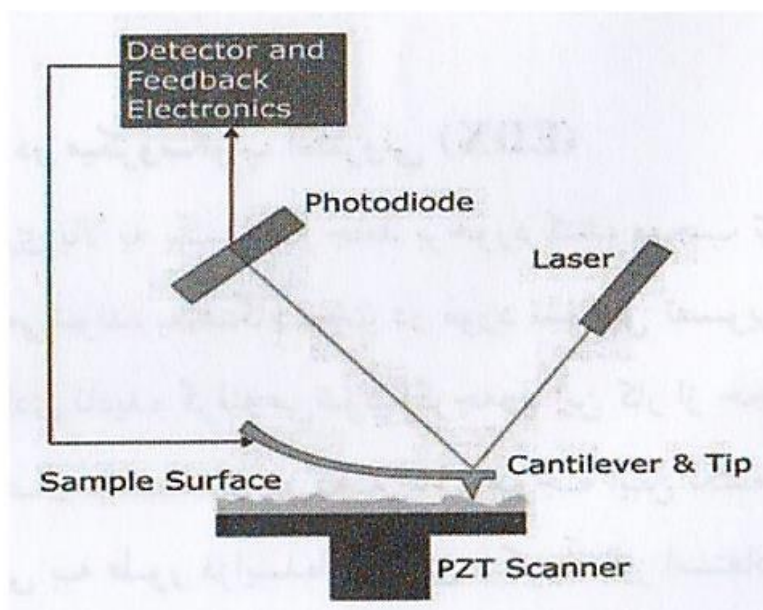
سطح نمونه‌هایی که با میکروسکوپ الکترونی بررسی می‌شوند باید دارای هدایت الکتریکی باشند و گرنه الکترونی که به سطح نمونه تابیده می‌شود، دفع نگردیده و روی سطح نمونه باقی مانده و الکتریسیته ساکن ایجاد می‌کند. الکترون‌های بعدی، با بار ساکن تولید شده که همانام است برهم‌کنش می‌کنند و دفع یا منحرف می‌شوند و در نتیجه تصویر حاصله ناپایدار می‌گردد و پدیده‌ای به نام اثر شارژ رخ می‌دهد. در بعضی مکان‌ها در سطح، روشنایی تصویر با ایجاد شارژ ساکن زیاد شده و دوباره با دفع ناقص آن تیره می‌شود. با نشان دادن لایه نازکی از طلا و یا کربن، سطح نمونه‌های غیررسانا، هدایت الکترونی پیدا می‌کند و الکترون‌های سطحی دفع می‌گردند و در نتیجه وضوح تصویر بهبود می‌گردد.

در این مطالعه از تصاویر FESEM ثبت شده از سطح و مقطع لایه‌ها به منظور بررسی ساختار

سطح لایه، ضخامت لایه‌ها استفاده شد.

۳-۱-۳-۳ میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

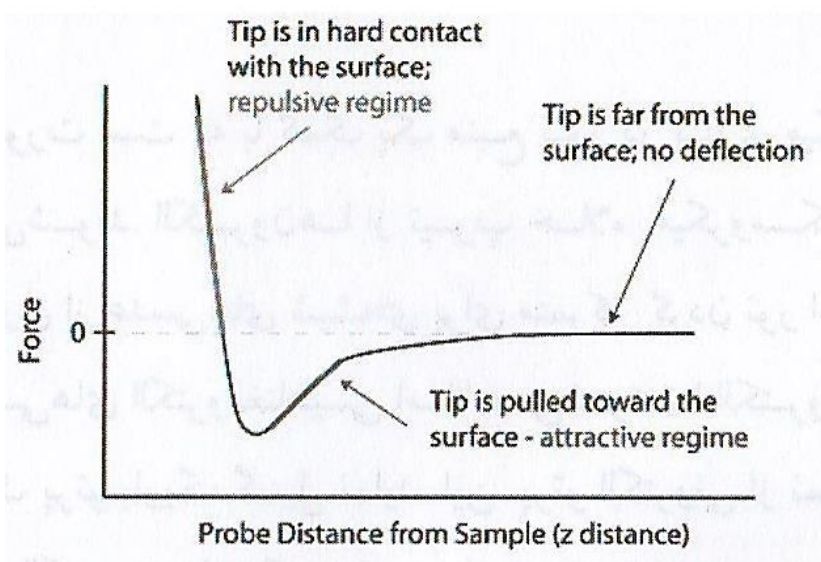
میکروسکوپ نیروی اتمی به دلیل قابلیت‌های منحصربه‌فرد گاهی به‌عنوان، چشم نانوفناوری نامیده می‌شود. این دستگاه به کمک یک نشانگر فوق‌العاده ریز با طول حدود $2\mu\text{m}$ که در انتها به قطر 20nm می‌رسد ویژگی‌های سطح نمونه را اندازه‌گیری می‌نماید [۹۲]. این دستگاه می‌تواند تحت محیط خلا، اتمسفر آزمایشگاه و حتی در یک سل مایع نیز کار کند [۹۳]. طرح‌واره‌ای از عملکرد دستگاه AFM در شکل (۳-۱۰) نشان داده شده است. زمانی که نوک نشانگر تحت اندرکنش نیروی بین اتم‌های سطح نمونه با اتم‌های نوک نشانگر منحرف می‌گردد، نور لیزری که به سطح بازوی نشانگر تابیده می‌شود نیز منحرف می‌گردد (بازوی نشانگر با لایه نازکی از طلا پوشیده شده است). توسط انحراف پرتو لیزر و یا الگوی تداخلی ایجاد شده از پرتو نور، که از یک فیبر نوری عبور می‌کند، می‌توان اطلاعاتی در خصوص زبری سطح نمونه بدست آورد [92].



شکل (۳-۱۰). طرح‌واره‌ای از یک میکروسکوپ AFM.

چندین نیرو در انحراف پرتو AFM سهیم می‌باشند که شامل اندرکنش ضعیف واندروالس و نیروی دافعه الکتروستاتیکی است. این که کدام یک از نیروها در انحراف نوک نشانگر دخالت دارند

وابسته به فاصله بین نوک سوزن و سطح نمونه است. همان‌طور که در شکل نشان داده شده زمانی که فاصله نوک سوزن نسبت به سطح کمتر از چند آنگستروم باشد، اندرکنش بین سوزن و سطح نمونه از نوع دافعه الکتروستاتیکی بوده و اگر این فاصله بین ۱۰۰-۱۰ آنگستروم باشد نیروی جاذبه واندروالس خواهد بود. بر اساس این فاصله و نیروها مدهای تماسی و غیر تماسی برای میکروسکوپ AFM تعریف می‌شود. در حالت تماسی نیروی غالب نیروی دافعه بین هسته‌ها است در حالی که فاصله بین نوک نشانگر تا سطح نمونه بیش از ۱۰ آنگستروم است حالت غیر تماسی را خواهیم داشت.



شکل (۳-۱۱) نمودار نیروی وارد شده به نشانگر بر اساس فاصله نوک پراب تا سطح نمونه.

در این رساله از آنالیز AFM جهت بررسی زبری سطح نمونه‌ها که به‌عنوان پارامتری اساسی در ساختار سلول‌های خورشیدی شناخته می‌شود، استفاده گردیده است. نتایج مربوط به این آنالیزها در فصل چهارم به تفصیل گزارش شده است.

۴-۱-۳-۳ طیف‌سنجی رامان

طیف‌سنجی رامان مطالعه نوعی از برهم‌کنش بین نور و ماده است که در آن نور دچار پراکندگی غیرالاستیک می‌شود. در آزمایش‌های طیف‌سنجی رامان، فوتون‌های تک طول موج روی

نمونه متمرکز شده و عموماً لیزر به عنوان چشمه تکفام شدت بالا به کار می‌رود. فوتون‌ها با مولکول‌ها برهم‌کنش می‌کنند و بازتابیده، جذب یا پراکنده می‌شوند. طیف سنجی رامان، فوتون‌های پراکنده شده را مطالعه می‌کند. غالباً فوتون‌هایی که با مولکول‌ها برهم‌کنش می‌کنند، به‌طور الاستیک پراکنده می‌شوند. به این نوع پراکندگی پراکندگی ریلی^۱ گفته می‌شود و فوتون‌های پراکنده شده همان طول موج نور فرودی را دارند. اما تقریباً از هر یک میلیون فوتون، یک فوتون به‌طور غیرالاستیک پراکنده می‌شود. در پراکندگی رامان، فوتون فرودی با ماده برهم‌کنش می‌کند و طول موج آن به سمت طول موج‌های بیشتر یا کمتر منتقل می‌شود. انتقال به طول موج‌های بیشتر غالب است و این پراکندگی را رامان استوکس^۲ می‌گویند. اتفاقی که در اینجا می‌افتد این است که فوتون با ابرالکترونی پیوندهای گروه‌های عاملی برهم‌کنش می‌کند و الکترون را به حالت مجازی برانگیخته می‌کند. سپس الکترون از حالت مجازی به یک حالت ارتعاشی یا چرخشی برانگیخته واهلش می‌کند. این باعث می‌شود تا فوتون مقداری از انرژی خود را از دست بدهد و به‌صورت پراکندگی رامان استوکس آشکارسازی شود. انرژی از دست داده شده رابطه مستقیمی با گروه عاملی، ساختار مولکولی متصل به آن، نوع اتم‌های مولکول و محیط دارد. طیف‌های رامان هر مولکول، منحصر به فرد است از این رو می‌توان از آن مانند اثر انگشت در تشخیص ترکیبات مولکولی روی یک سطح، درون یک مایع یا در هوا استفاده کرد [۹۴ و ۹۵].

۲-۳-۳ مشخصه‌یابی اپتیکی

۱-۲-۳-۳ بیناب‌سنج UV-Visible

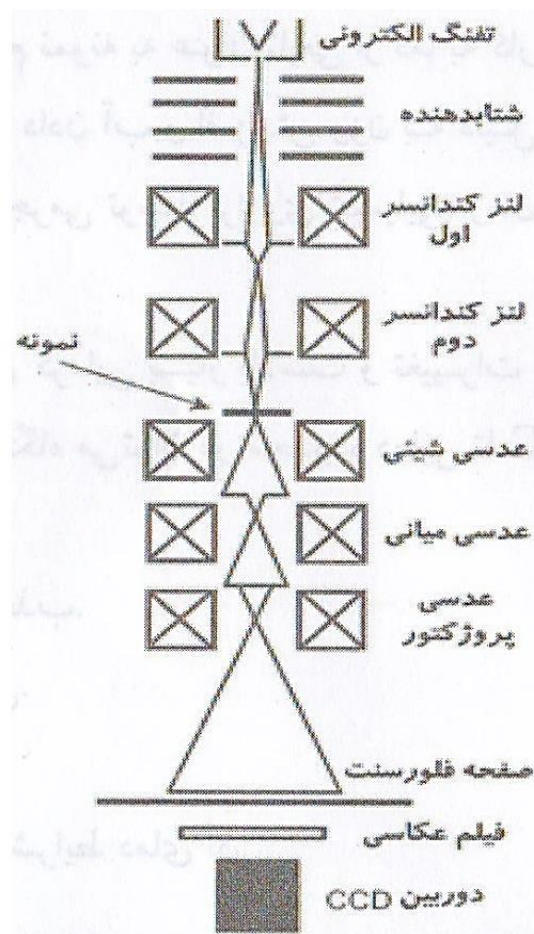
سیستم بیناب‌سنج‌های UV-Visible به دو دسته تک باریکه و دو باریکه تقسیم می‌شوند.

طرحی از اجزای بیناب‌سنج دو باریکه در شکل (۳-۱۲) نشان داده شده است. در این نوع بیناب‌سنج‌ها

¹Rayleigh scattering

²Stokes Raman

دو منبع نور مورد استفاده قرار می‌گیرد: الف) منبع نور فرابنفش. ب) منبع نور مرئی. که به ترتیب برای تامین آن‌ها از لامپ دوتریوم (D2) و تنگستن استفاده می‌شود. بعد از برخورد پرتو دو منبع به یک آینه و بازتاب آن، از شکافی عبور کرده و به توری پراش یا منشور، برای جداسازی مولفه‌های طول موج برخورد می‌کند. توری پراش برای تولید پرتو تکفام مورد استفاده قرار می‌گیرد. این توری می‌تواند حول محورش بچرخد و سبب انتخاب پرتوهایی تکفام با طول موج‌های متفاوت شود.



شکل (۳-۱۲) طرح مربوط به بیناب‌سنج UV-Visible [۹۶].

بعد از آن که باریکه از شکاف دوم عبور کرد به فیلتر می‌رسد. فیلتر برای مرتبه‌های بالاتر پراش که مدنظر نیست به کار می‌رود. بعد از بازتاب از آینه دوم، پرتو به وسیله نیم آینه برخورد کرده، به طوری که این نیم آینه سبب انعکاس نیمی از پرتو و عبور نیم دیگر می‌شود. در این حالت شدت پرتوهای بازتابیده و عبوری با یکدیگر یکسان است. پرتو نمونه از سل حاوی حلال شفاف و یا لایه

نازک عبور می‌کند و پرتو مرجع نیز از همان حلال که نمونه در آن حل شده، و یا از زیرلایه مربوط به لایه نازک عبور کرده و توسط آشکارساز الکترونیکی اندازه‌گیری شده و با یکدیگر مقایسه می‌شوند. طول موج ناحیه فرابنفش ۲۰۰-۴۰۰nm و طول موج ناحیه مربوط به نور مرئی ۴۰۰-۸۰۰nm است که توسط بیناب‌سنج‌های UV-Visible روبش می‌شوند [۹۶ و ۹۷].

در تمامی مطالعات انجام شده در این رساله از این دستگاه برای اندازه‌گیری طیف‌های عبور، جذب و بازتاب لایه‌های نازک، تعیین گاف نواری لایه‌ها، تخمین ضخامت لایه‌های نازک استفاده گردیده است و از نتایج آن برای تعیین ضرایب شکست و خاموشی استفاده شده است که در ادامه به توضیح در مورد هر کدام از آن‌ها پرداخته می‌شود.

• ضریب جذب (α)

عدد موج در حالت کلی یک عدد مختلط است و می‌توان آن را به صورت زیر نوشت:

$$k = k_R + ik_I \quad (۶-۳)$$

و با استفاده از این عدد موج مختلط، معادله موج به شکل زیر نوشته می‌شود:

$$E = E_0 e^{i(k_R z + ik_I z - \omega t)} = E_0 e^{-k_I z} e^{i(k_R z - \omega t)} \quad (۷-۳)$$

در این رابطه جمله $\exp(-k_I z)$ تضعیف دامنه موج را نشان می‌دهد. اگر از رابطه فوق برای

نوشتن رابطه بین شدت‌های مربوطه استفاده شود داریم:

$$I = I_0 e^{-\alpha z} \quad (۸-۳)$$

این رابطه به قانون بیر-لامبرت^۱ شهرت دارد، که در آن I_0 شدت اولیه و I شدت نور پس از

طی مسافت z در ماده است. در این رابطه α ، $\alpha = 2k$ را ضریب جذب می‌نامند که نشان‌دهنده

¹Beer-Lambert law

میزان کاهش نور در ماده به دلیل پدیده جذب است. با استفاده از رابطه (۳-۸) می‌توان ضریب جذب را برای لایه‌ای به ضخامت d بدست آورد:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \rightarrow e^{-\alpha d} = \frac{I}{I_0} \quad (9-3)$$

اگر به جای شدت‌ها در رابطه بالا از معادلشان یعنی درصد عبور استفاده کنیم، با توجه به این که در غیاب لایه میزان عبور واحد (۱۰۰٪) خواهد بود، داریم [۹۸]:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (10-3)$$

که در این رابطه T میزان عبور را نشان می‌دهد و از آنجا که عبور به طول موج بستگی دارد $T = T(\lambda)$ ، بنابراین ضریب جذب نیز به طول موج بستگی خواهد داشت:

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T(\lambda)} \right) \quad (11-3)$$

در اکثر کارهای عملی برای بدست آوردن ضریب جذب از رابطه فوق استفاده می‌شود. رابطه بالا از مقدار بازتاب نمونه‌ها صرف نظر شده است. در بازتاب‌های کمتر از ۱۵ درصد تاثیر کوچکی بر روی مقدار بدست آمده از رابطه (۳-۱۱) ضریب جذب خواهد داشت. با در نظر گرفتن مقدار بازتاب R در طول موج مفروض برای ضریب جذب داریم:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \frac{1-R}{T} \quad (12-3)$$

برای دقت بیشتر و حذف اثر زیرلایه روی مقادیر عبور و بازتاب باید طبق روش داده شده در مرجع [۹۹] مقادیر بازتاب را از هر دو سمت سیستم لایه/زیرلایه اندازه‌گیری کرد.

اما باز هم رابطه فوق دقیق نیست چراکه در حقیقت همواری و یکنواختی سطح لایه روی طیف عبور اندازه‌گیری شده تاثیر می‌گذارد و اگر هدف بدست آوردن مقدار دقیق‌تری برای ضریب

جذب باشد، می‌بایست مقدار نور پراکنده شده در اثر ناهمواری‌های سطح را نیز در نظر گرفت. با توجه به این که پراکندگی یک کره دی‌الکتریک به‌طور معکوس با توان چهارم طول موج و به‌طور مستقیم با حجم کره متناسب است، بنابراین می‌توان مقدار عبور واقعی با رابطه زیر داده می‌شود:

$$T = T_{\text{measured}} + \frac{KNV^2}{\lambda^4} \quad (13-3)$$

که در این رابطه N چگالی کره‌های پراکنده در سطح لایه است و K ثابتی از مرتبه ۱۰۰ می‌باشد که به ضریب شکست ذرات بستگی دارد.

• ضریب خاموشی (K)

ضریب خاموشی که معمولاً آن را با K نمایش می‌دهند قسمت موهومی ضریب شکست مختلط است. بین ضریب شکست و ضریب خاموشی رابطه زیر برقرار است:

$$k = \left(\frac{\omega}{c}\right) n \quad (14-3)$$

ضریب خاموشی را می‌توان بر حسب قسمت‌های موهومی و حقیقی به صورت زیر نوشت:

$$k_R = \frac{\omega}{c} n_R \quad (15-3)$$

$$k_I = \frac{\omega}{c} n_I \quad (16-3)$$

برای قسمت موهومی آن نیز داریم:

$$k_I = \frac{\omega}{c} n_I = \frac{2\pi\nu}{c} n_I = \frac{2\pi c}{\lambda c} n_I \quad (17-3)$$

$$n_I = \frac{\lambda}{2\pi} K_I \quad (18-3)$$

با توجه به این که ضریب جذب با رابطه زیر به قسمت موهومی ضریب خاموشی مربوط می‌شود:

$$k_1 = \frac{\alpha}{2} \quad (19-3)$$

بنابراین داریم:

$$K = n_1 = \frac{\lambda}{2\pi} \frac{\alpha}{2} \quad (20-3)$$

$$K = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (21-3)$$

برای بدست آوردن ضریب خاموشی، به ضریب جذب نیاز است و بنابراین دقت‌هایی که در مورد ضریب جذب بیان شد به‌طور غیرمستقیم بر روی ضریب خاموشی نیز تاثیر دارند.

• ضریب شکست

برای ضریب شکست روابط مختلفی بر حسب طول موج، مقادیر عبور و بازتاب و حتی جذب ارائه شده است که هر کدام برای مواد یا شرایط خاصی بیان شده‌اند. به عنوان مثال رابطه کوشی به-صورت زیر ضریب شکست را به طول موج مربوط می‌کند [۱۰۰]:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots \quad (22-3)$$

برای یک تک‌لایه بدون در نظر گرفتن جذب ضریب شکست را به صورت زیر نوشت [۱۰۱]:

$$R = \left(\frac{n_1 - n_0}{n_1 + n_0} \right)^2 \quad (23-3)$$

با در نظر گرفتن ضریب خاموشی K برای لایه، ضریب شکست بر حسب بازتاب با رابطه زیر داده می‌شود [۱۰۱]:

$$R = \frac{(n_1 - n_0)^2 + K_1^2}{(n_1 + n_0)^2 + K_1^2} \quad (24-3)$$

برای بدست آوردن ضریب شکست از روی طیف بازتاب و ضریب خاموشی روابط دیگری مانند

رابطه زیر ارائه شده است [۱۰۲]:

$$n = \frac{1+R}{1-R} \pm \left[\left(\frac{R+1}{R-1} \right)^2 - (1 + K^2) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (۲۵-۳)$$

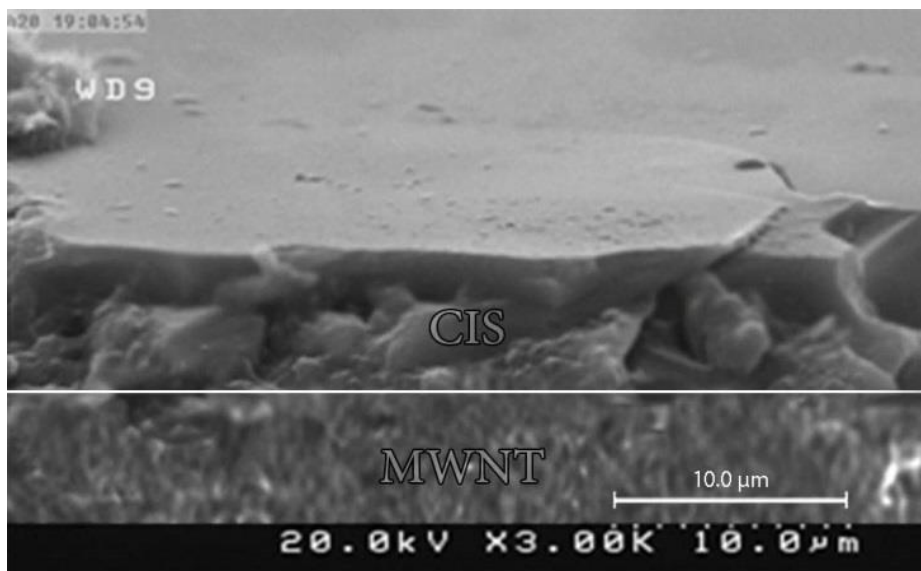
انای و همکارانش [102] برای تعیین ثابت‌های اپتیکی CdO از رابطه زیر استفاده کرده‌اند:

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \left[\frac{4R}{(1-R)^2} - K^2 \right] \quad (۲۶-۳)$$

• تعیین ضخامت لایه‌های نازک

برای بسیاری از کاربردهای الکترونیکی، خواص اپتیکی و ضخامت فیلم‌ها نقش مهمی را ایفا می‌کنند. در این کار از سه روش برای تعیین ضخامت لایه‌های نازک استفاده شد.

(۱) تصاویر FESEM: شاید بتوان ضخامت بدست آمده به این طریق را مطمئن‌ترین و دقیق‌ترین ضخامت در نظر گرفت. در این روش (همان‌طور که در شکل ۳-۱۳ نشان داده شده است) از مقطع لایه‌ها عکسبرداری می‌شود.



شکل (۳-۱۳). تعیین ضخامت لایه با استفاده از تصاویر FESEM.

بدین طریق می‌توان هم ضخامت لایه‌ها و هم چگونگی جداسازی لایه‌ها از یکدیگر را به خوبی

مشاهده کرد. تصویر SEM نشان داده شده در شکل (۳-۱۳) مربوط به برش مقطعی یکی از نمونه‌های بررسی شده در این رساله می‌باشد.

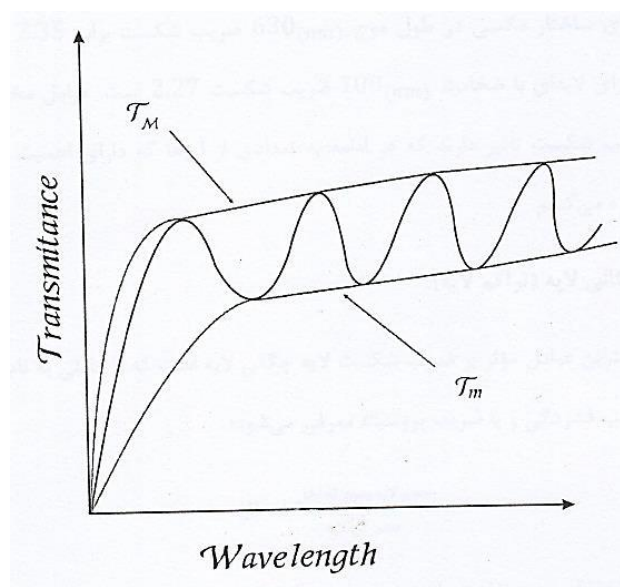
(۲) روش سوآن‌پل: یکی از روش‌های تعیین ضخامت و البته دیگر ثابت‌های اپتیکی روش پوش منحنی یا روش سوآن‌پل می‌باشد [۱۰۲]. در روش پوش منحنی ضریب شکست از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$n = (N + \sqrt{N^2 - n_s^2})^{1/2} \quad (۳-۲۷)$$

که در آن:

$$N = \frac{1}{2} (1 + n_s^2) + \frac{8 \left(\frac{1}{T_{\max}} - \frac{1}{T_{\min}} \right) n_s^2}{1 + n_s^2} \quad (۳-۲۸)$$

T_{\min} و T_{\max} به ترتیب مقدار بیشینه و کمینه عبور در پوش منحنی هستند. درحقیقت در روش پوش منحنی با استفاده از کمینه‌ها و بیشینه‌های طیف عبور، دو منحنی رسم می‌کنیم که نمودار اصلی را دربرمی‌گیرند.



شکل (۳-۱۴) روش بدست آوردن عبور کمینه و بیشینه بر اساس روش پوش منحنی.

با این روش برای هر طول موج در طیف عبور یک بازه عبور بین نمودار پایینی و نمودار بالایی خواهیم داشت که از مقادیر کمینه و بیشینه این بازه (T_{\max} و T_{\min}) در رابطه مربوط به پوش منحنی استفاده می‌شود.

در رابطه (۲۸-۳) n_s معرف ضریب شکست زیرلایه است که با رابطه زیر داده می‌شود:

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{1/2} \quad (29-3)$$

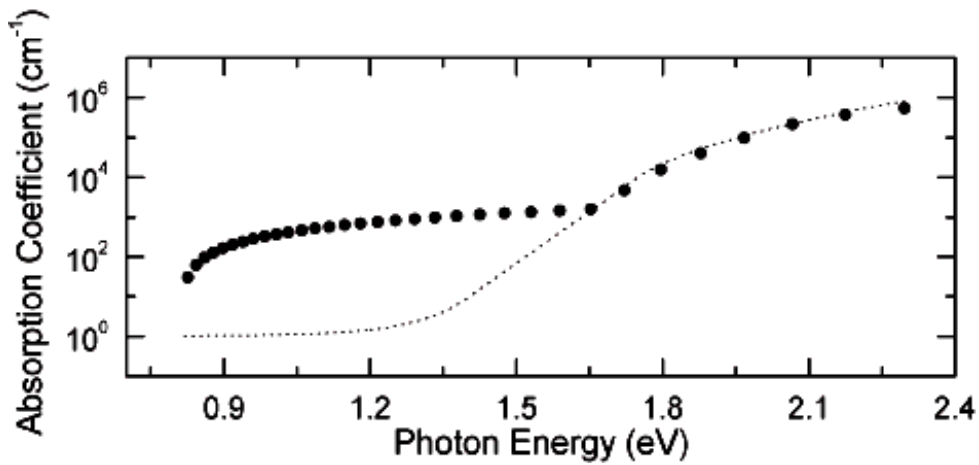
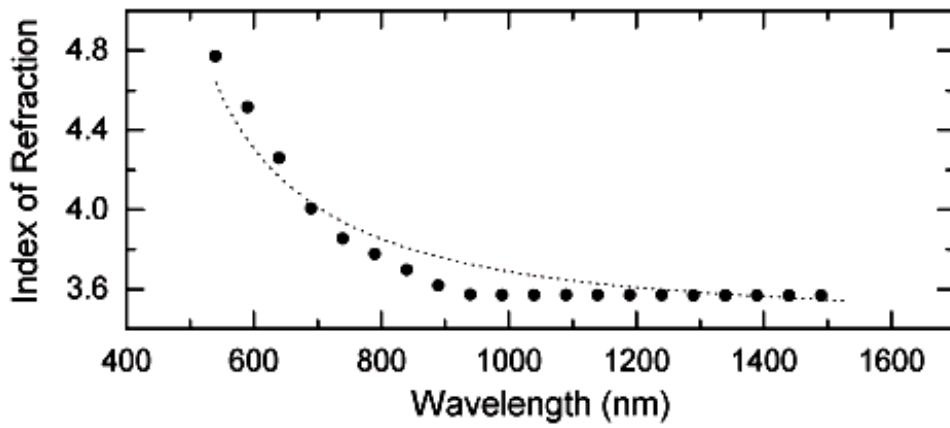
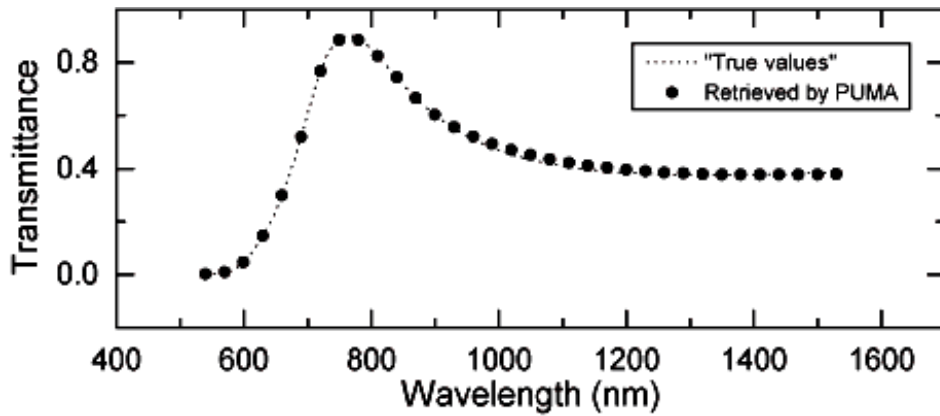
ضخامت لایه را می‌توان از دو بیشینه یا کمینه متوالی به صورت زیر محاسبه کرد:

$$d = M\lambda_1\lambda_2 / 2\lambda_1 n(\lambda_2) - \lambda_2 n(\lambda_1) \quad (30-3)$$

که در این رابطه M تعداد نوسانات بین دو اکستریم λ_1 و λ_2 می‌باشد. $n(\lambda_1)$ و $n(\lambda_2)$ نیز به ترتیب ضرایب شکست مربوط به هر λ می‌باشند.

۳) استفاده از نرم‌افزار پوما: این نرم‌افزار قادر به ارائه مقادیر ضخامت و ثابت‌های اپتیکی در انتهای یک فرایند سه‌مرحله‌ای است. در نرم‌افزار پوما کاربر ابتدا طیف جذب و عبور (یا یکی از آن‌ها) را که به صورت تجربی و با استفاده از بیناب‌سنج UV-Visible به دست آورده است رسم می‌کند. سپس با تعریف پارامترها در فایل متنی و انتقال آن به نرم‌افزار، داده‌هایی را به صورت تئوری و با استفاده از روابط مربوطه تولید می‌کند.

در مرحله اول این داده‌ها (تئوری) با داده‌های تجربی مقایسه می‌شوند. چنانچه لبه‌های جذب مربوطه همپوشانی خوبی داشته باشند (شکل ۳-۱۵) کاربر می‌بایست مرحله دوم را اجرا کند.

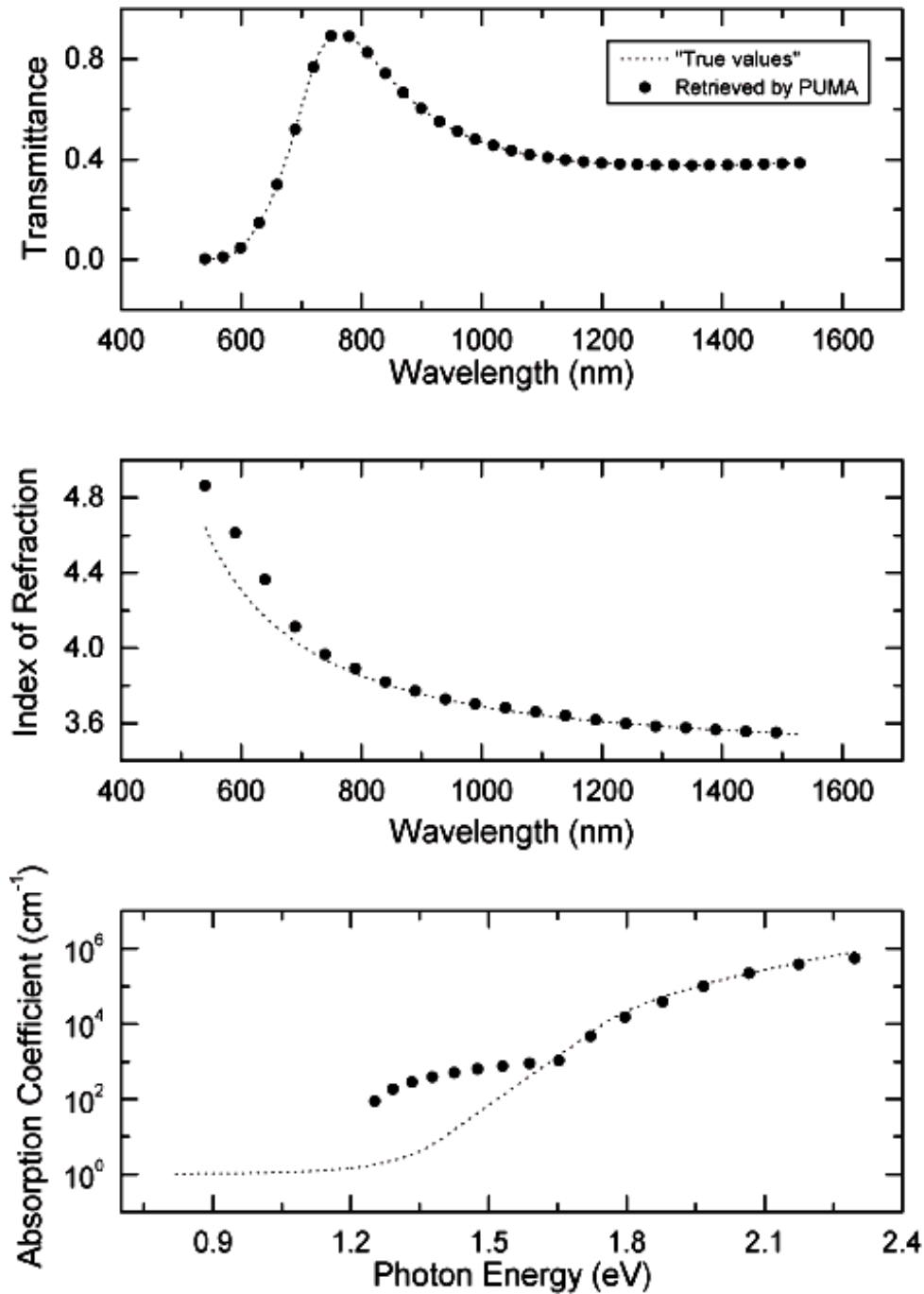


شکل (۳-۱۵). مقایسه داده‌های تجربی و تئوری تولید شده توسط نرم‌افزار پوما پس از مرحله اول.

در مرحله دوم با در نظر گرفتن خطای بدست آمده از مرحله قبل و تغییر پارامترهای لازم دوباره

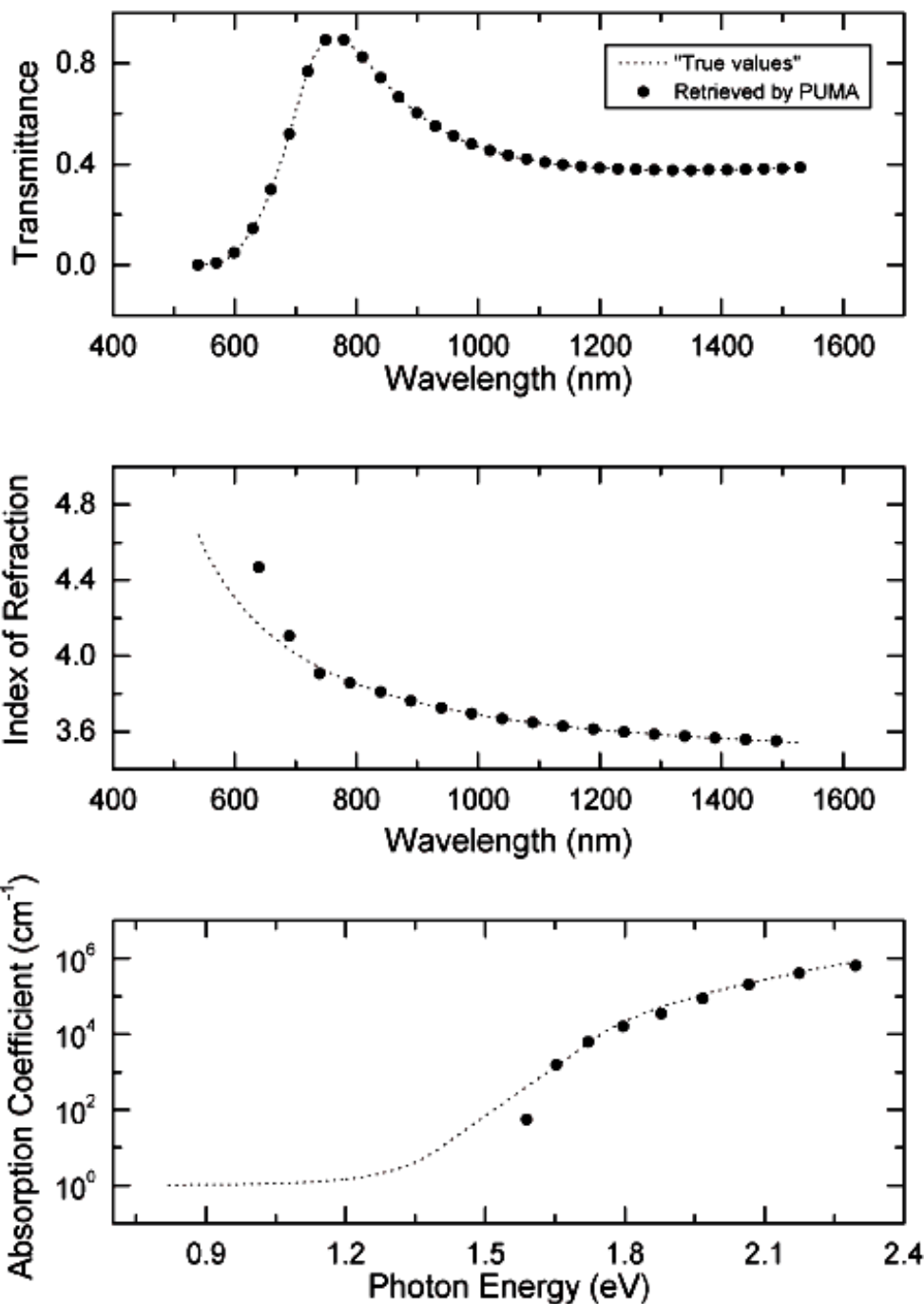
نرم‌افزار شروع به تولید داده می‌کند. سپس کاربر با رسم مجدد نمودار تئوری و مقایسه آن با تجربی از

همپوشانی بهتر داده‌ها اطمینان حاصل می‌کند (شکل ۳-۱۶).



شکل (۳-۱۶) مقایسه داده‌های تجربی و تئوری تولید شده توسط نرم‌افزار پوما پس از مرحله دوم.

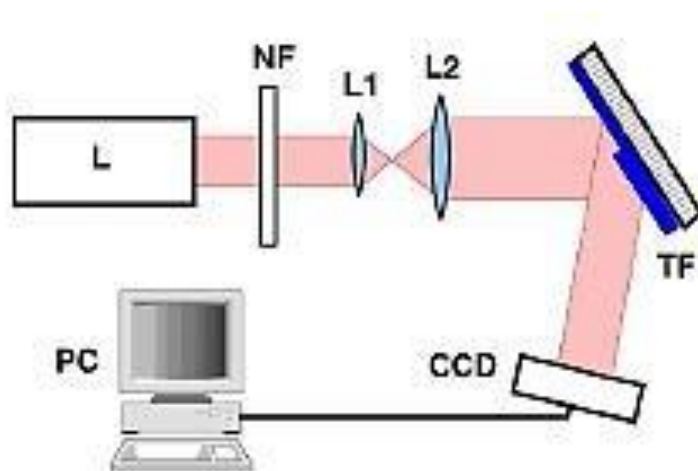
این مرحله و مرحله سوم برای تعیین هرچه دقیق‌تر پارامترهای اپتیکی و ضخامت اجرا می‌شود. همین روند در مرحله سوم نیز تکرار شده و داده‌های خروجی که شامل ضرایب شکست و خاموشی و ضخامت لایه نازک می‌باشد توسط نرم‌افزار ارائه می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود (شکل ۳-۱۷)، در مرحله سوم همپوشانی ایده‌آلی بین نتایج تئوری و تجربی وجود دارد.



شکل (۳-۱۷) مقایسه داده‌های تجربی و تئوری تولید شده توسط نرم‌افزار پوما پس از مرحله سوم.

(۴) استفاده از دستگاه ضخامت‌سنج: روش دیگر در تعیین ضخامت لایه نازک استفاده مستقیم از دستگاه ضخامت‌سنج می‌باشد. اساس کار این دستگاه استفاده از پراش فرنل از پله فازی است. هنگامی که یک موج تخت، تکفام و همدوس بر پله‌ای بتابد به دلیل تغییرناگهانی فاز در مرز پله فازی، نور بازتابیده پراشیده می‌شد و فریزهایی ایجاد می‌گردد که به کمک انتگرال فرنل-

کریشهف^۱ قابل توصیف می‌باشد. حال با داشتن نقش پراش تجربی از روی برآزش رابطه تئوری به توزیع شدت در نقشپراش تجربی می‌توان ضخامت لایه نازک را به دست آورد، علاوه بر این نمایانی فریزهای پراش تابعی دوره‌ای از زاویه فرود نور بوده و مستقل از ضخامت لایه می‌باشد. بنابراین، با داشتن منحنی تجربی نمایانی بر حسب زاویه فرود و مقایسه با رابطه تئوری می‌توان ضخامت لایه نازک را با دقت کمتر از ۱۰ نانومتر بدست آورد. شکل (۳-۱۸) شمایی از چیدمان این دستگاه را نشان می‌دهد.



شکل (۳-۱۸). طرح‌واره‌ای از دستگاه ضخامت‌سنج.

- تعیین گاف نواری

فوتون‌ها در یک ماده ممکن است به دلیل هر یک از فرایندهای زیر اتفاق بیفتد؛ انتقال نوار به نوار، انتقال بین ترازهای یک باند، انتقال بین ترازهای ناخالصی، برهم‌کنش با حامل‌های آزاد داخل نوار، تشدید نوسانات شبکه و یا تشدید نوسانات ناخالصی. این فرایندها منجر به جذب و در نتیجه وجود قله‌هایی در طیف جذبی ماده می‌شود. در عایق‌ها جذب عموماً تحت دو فرایند رخ می‌دهد؛

(۱) انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش

(۲) تشدید نوسانات شبکه

¹Fresnel-Kirchhoff integral

با استفاده از نتایج فرایند دوم می‌توان اطلاعاتی راجع به پارامترهای شبکه، بار موثر اتم‌های شبکه و فرکانس ویژه نوسانات شبکه بدست آورد. از نتایج فرایند اول می‌توان ساختار ترازهای الکترونی ماده را بدست آورد. اما نتیجه جالب‌ترین جاست که از فرایند اول می‌توان راحت‌تر از روش‌های الکتريکی انرژی گاف ماده را بدست آورد که نسبت به روش‌های الکتريکی از دقت بیشتری هم برخوردار است. از روش‌های الکتريکی با استفاده از روش جرم موثر گاف نواری را بدست می‌آوریم که خود جرم موثر به پارامترهای الکتريکی وابسته است و اعمال میدان الکتريکی موجب تغییر در مقدار واقعی جرم موثر و در نتیجه تفاوت در مقدار اندازه‌گیری شده گاف انرژی و مقدار واقعی آن می‌شود، بنابراین می‌توان گفت انرژی گافی که از روش اپتیکی بدست می‌آید نسبت به روش الکتريکی از عدم قطعیت بیشتری برخوردار است.

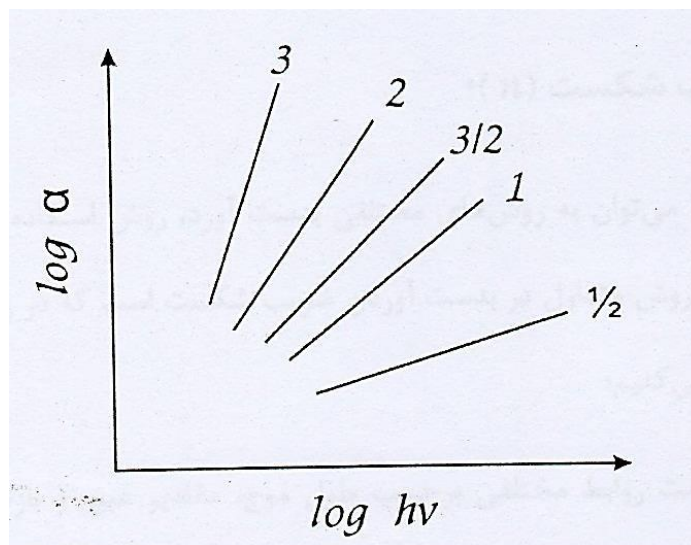
در یک دی‌الکتريک یا نیم‌رسانای ذاتی، الکترون‌ها در نوار ظرفیت محبوس هستند، اگر هیچ انرژی گرمایی وجود نداشته باشد، یعنی در دمای مطلق تنها جذبی که می‌تواند رخ دهد مربوط به فوتون‌هایی است که انرژی کافی برای انتقال الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش را داشته باشند و ماده برای بقیه طیف‌ها شفاف خواهد بود. نتیجه این پدیده، حضور یک قله نسبتاً تیز در طیف جذبی ماده است. اگر در ماده هیچ‌گونه نقص شبکه‌ای یا ناخالصی وجود نداشته باشد، فقط گذارهای مستقیم رخ می‌دهد ولی اگر در ماده نقص شبکه‌ای یا هرگونه ناخالصی وجود داشته باشد آنگاه باید آن‌ها را نیز به حساب آورد و برهم‌کنش‌های آن‌ها با یکدیگر و با فونون‌ها را در نظر گرفت. در این صورت احتمال گذارهای غیرمستقیم نیز وجود دارد.

گذار مستقیم و غیرمستقیم به ترتیب به گذارهایی گفته می‌شود که در آن‌ها پایین‌ترین نقطه رسانش و بالاترین نقطه نوار ظرفیت در فضای تکانه روی یک خط عمودی در نمودار انرژی-تکانه باشند یا نباشند. هر کدام از این گذارها به نوبه خود می‌توانند مجاز یا ممنوع باشند، که مجاز یا ممنوع بودن گذار به احتمال گذار مربوط می‌شود، پارامتر گذار (ρ) توسط رابطه زیر به انرژی گاف بستگی

پیدا می کند [۹۸]:

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^p \quad (31-3)$$

که در آن p بسته به نوع گذار دارای مقادیر گسسته است، برای مثال برای گذار مستقیم و مجاز $p=0/5$ ، برای گذار مستقیم و ممنوع $p=3/2$ ، برای گذار غیرمستقیم و مجاز $p=2$ و برای گذار غیرمستقیم و غیرمجاز p می تواند ۳ یا بیشتر باشد. با رسم نمودار $\log \alpha$ بر حسب $\log h\nu$ نموداری خطی بدست می آید که از روی شیب آن می توان نوع گذار اتفاق افتاده را تعیین کرد (شکل (۳-۱۹)).



شکل (۳-۱۹) بررسی نوع گذار بین نوارهای ظرفیت و رسانش با استفاده از ضریب جذب

در این مطالعه برای تعیین انرژی گاف نواری نمونه‌ها از دو روش استفاده شده است:

(۱) برازش ناحیه خطی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$.

بر طبق رابطه تائوک^۱ داریم:

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^p \quad (32-3)$$

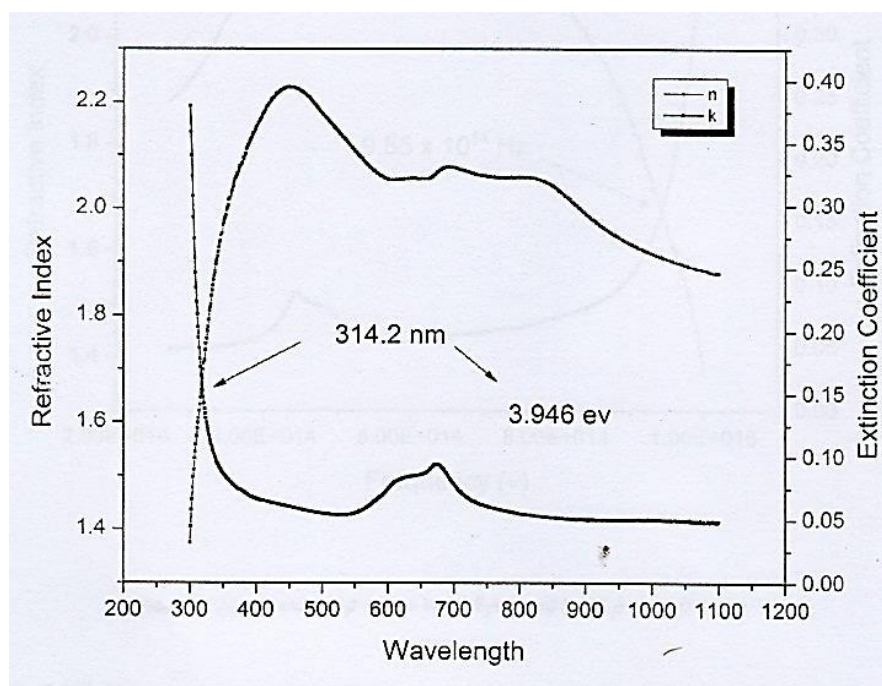
¹Taouk

در این رابطه p همان احتمال گذار است که قبلا بدان اشاره شد. اگر نمودار $(\alpha h\nu)^{1/p}$ بر حسب $h\nu$ رسم شود و ناحیه خطی آن ادامه داده شود تا محور انرژی را قطع کند، محل تقاطع این خط با محور $h\nu$ همان گاف انرژی ماده می‌باشد. از طرفی برای گذار مجاز و غیر مستقیم $p=2$ است و در نتیجه نمودار رسم شده $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ خواهد بود.

۲) تعیین گاف نواری با استفاده از تقاطع نمودارهای ضریب شکست و خاموشی بر حسب طول

موج

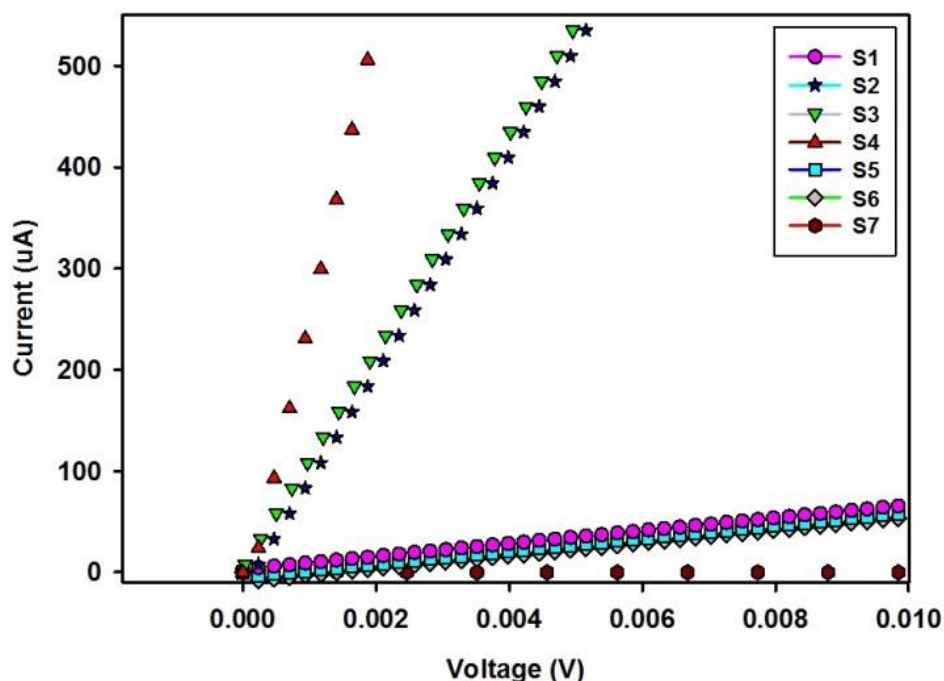
یک تقریب نسبتا دقیق برای تخمین گاف انرژی برای نیمرساناها، استفاده از محل تلاقی نمودار ضریب شکست (n) و ضریب خاموشی رسم شده بر حسب طول موج و یا فرکانس است. محل تلاقی این نمودارها مقدار گاف نواری نیمرسانا را بدست می‌دهد (شکل (۳-۲۰)).



شکل (۳-۲۰) تقریب گاف انرژی از روی نقطه تلاقی نمودارهای ضریب شکست و خاموشی برای یک نیمرسانای نوعی.

الف) نمودار I-V

در این رساله (به جز مطالعه پنجم مربوط به سلول خورشیدی) از دستگاه پتانسیومتر جهت تعیین مقاومت خطی نمونه‌های لایه نازک استفاده شده است. برای این هدف ابتدا دو طرف لایه‌های نازک آماده شده یک لایه مسی به روش PVD لایه‌نشانی شده و سپس سیم‌هایی از جنس مس توسط چسب نقره بر روی آن‌ها چسبانده شدند. با اعمال ولتاژ به دو سر نمونه، نرم‌افزار مربوطه شروع به خواندن جریان عبوری از لایه نازک می‌کند. سپس می‌توان با رسم نمودار I-V مقاومت نمونه‌ها را محاسبه کرد. در شکل (۳-۲۱) نمودار I-V نمونه‌های مطالعه شده در این رساله نشان داده شده است.



شکل (۳-۲۱) یک نمونه از نمودارهای I-V اثبات شده برای لایه‌های نازک بررسی شده در این رساله.

در مطالعه سلول‌های خورشیدی ساخته شده در این کار، از شبیه‌ساز خورشیدی (AM:1.5) جهت رسم نمودارهای J-V نمونه‌ها استفاده شد. با استفاده از این نمودارها می‌توان اطلاعاتی در مورد V_{oc} ، J_{sc} و FF و η قطعه سلول خورشیدی بدست آورد. در این دستگاه از نور ترکیبی هالوژن و

LED استفاده می‌شود. لامپ‌های هالوژن عمدتاً طیف ناحیه قرمز و مادون قرمز نزدیک را تامین می‌کنند و LED بخش‌های طیف مرئی را پوشش می‌دهند. از LEDهای سفید و نیز تک‌طول موج در طول موج‌های مختلف برای تامین نور مورد نظر استفاده می‌شود. لامپ‌ها و LEDها به‌گونه‌ای تنظیم می‌شوند که حداکثر انطباق با طیف خورشیدی ایجاد شود. با اعمال نور مطلوب به نمونه‌ها و با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری I-V اطلاعات به رایانه منتقل و نمودار رسم می‌شود. سپس همان‌طور که در فصل ۲ توضیح داده شد می‌توان بازده قطعه ساخته شده را بدست آورد.

۴-۳-۳ مشخصه یابی ترموالکتریکی

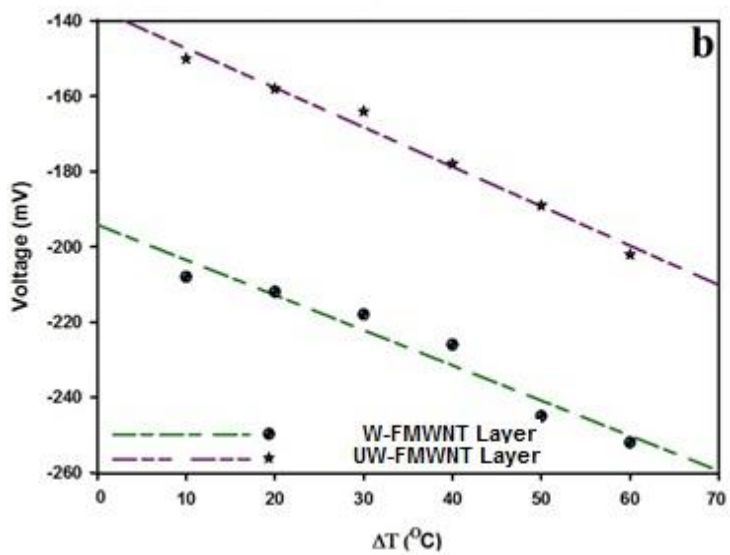
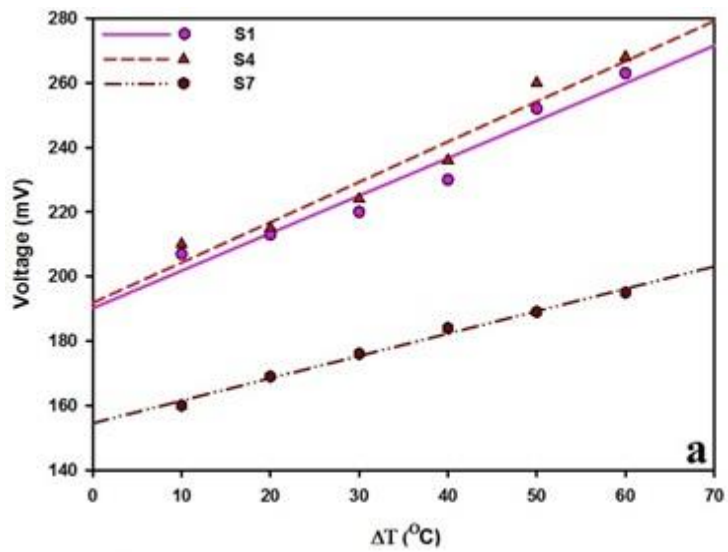
اثر سبک

ضریب سبک یکی از خواص ترابرد یک ماده نوعی است که می‌تواند جهت تعیین نوع حامل‌ها مورد استفاده قرار گیرد. رابطه سبک به شکل زیر است:

$$E_{emf} = -S\nabla T \quad (3-33)$$

که در این رابطه E و ∇T به ترتیب ولتاژ القا شده و تغییرات دمایی می‌باشند.

مقادیر مثبت و منفی S به ترتیب مربوط به حامل‌های نوع p و n هستند. برای تعیین نوع حامل‌ها از پیکره‌بندی خاصی جهت انجام آزمایش استفاده شد. نمونه‌هایی که برای تعیین نمودار $I-V$ از آن‌ها استفاده شد را بر روی دو سطح سرد و داغ که در مجاورت هم هستند به‌گونه‌ای قرار دادیم که نیمی از آن بر روی صفحه سرد و نیم دیگر بر روی صفحه داغ باشد. دو سر سیم از دو طرف نمونه به ولتمتری جهت ثبت تغییرات ولتاژ متصل شدند. با افزایش دمای صفحه داغ و در نتیجه نیمی از نمونه، ولتمتر شروع به ثبت داده‌ها می‌کند. با رسم نمودار $V - \nabla T$ می‌توان نوع حامل را در نمونه‌های لایه‌نشانی شده مشخص کرد. در شکل (۳-۲۲) نمونه‌ای از این نمودارها برای نمونه‌های تهیه شده در این کار جهت تعیین نوع حامل‌ها نشان داده شده است.



شکل (۳-۲۲) نمودارهای نوعی اثر سبک جهت تعیین نوع حامل‌های نمونه‌های مطالعه شده در این کار.

فصل چہارم

✓ نتایج و بحث

مقدمه

در این فصل به بررسی نتایج به دست آمده از ۵ مطالعه انجام شده در این رساله پرداخته شده است. در هر مطالعه تمامی خواص ساختاری، اپتیکی، الکتریکی و ترموالکتریکی لایه‌های نازک مورد بررسی قرار داده شد.

۱-۱۰ آماده‌سازی و مشخصه‌یابی لایه‌های نازک جاذب CIS_2 به روش سل‌ژل چرخشی بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای.

در فصل سوم فرایند محلول‌سازی را برای تهیه نمونه‌های مورد نظر تشریح شد. مشخصات نمونه‌های CIS_2 مطالعه شده در این کار در جدول (۱-۴) آمده است.

جدول (۱-۱۰). نامگذاری و مشخصات نمونه‌های CIS_2

نام نمونه	S1	S2	S3	S4
تعداد دفعات لایه‌نشانی	۲۵	۵۰	۲۵	۵۰
مقدار pH	۱۰/۵	۱۰/۵	۹/۵	۹/۵
ضخامت (nm)	۱۰۰	۱۲۰	۱۰۰	۱۲۰

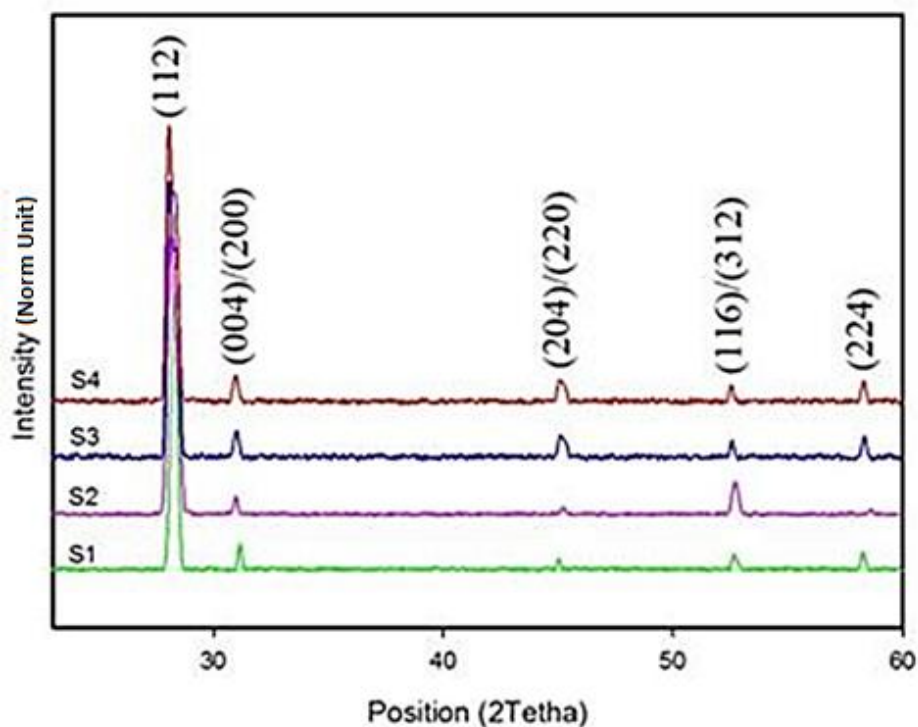
آنالیز ساختاری

الف) طرح پراش اشعه X

ساختار بلوری نمونه‌ها در گام نخست توسط اندازه‌گیری طرح پراش اشعه X مورد مطالعه قرار داده شدند. در این مطالعه جهت تخمین اندازه بلورک‌ها و همچنین مقدار کرنش از رابطه ویلیامسون-هال استفاده شده است.

شکل (۱-۴) نشانگر طرح‌های پراش اشعه X برای چهار نمونه S1-S4 مورد نظر می‌باشد.

همان‌طور که طرح‌های پراش نشان می‌دهند، قله ترجیحی ناشی از پراش از صفحات (۱۱۲) برای تمامی نمونه‌ها در موقعیت $2\theta = 27,8^\circ$ واقع است. این نتیجه در توافق با گزارش جی پودر^۱ و همکارانش برای لایه‌های جاذب CIS₂ لایه‌نشانی شده به روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای انجام می‌باشد [۱۰۳ و ۱۰۴]. دیگر قله‌های مشخصه تشکیل ساختار تتراگونال CIS₂ از قبیل (۲۰۴)/(۲۲۰)، (۲۰۴)/(۲۰۰) و (۲۲۴) نیز در این طیف‌ها قابل مشاهده هستند. یکی از دغدغه‌های موجود در ساخت لایه‌های نازک چند عنصری، وجود فازهای ثانویه در لایه نهایی می‌باشد. در این کار با حساسیت ویژه-ای که در فرایند محلول‌سازی و لایه‌نشانی انجام شد، همان‌طور که در شکل (۴-۱) مشاهده می‌شود، هیچ قله ناشی از حضور ناخالصی یا فازهای ثانویه در طرح‌های پراش اشعه X نمونه‌ها مشاهده نشد.



شکل (۱-۱۰) طیف پراش اشعه X نمونه‌های S1-S4

پارامترهای ساختاری (اندازه بلورک، کرنش، چگالی دررفتگی و ثابت‌های شبکه) محاسبه شده با استفاده از داده‌های طیف‌های XRD برای نمونه‌های S1-S4 در جدول (۴-۲) گزارش شده است.

¹ J Podder

وجود اتم‌هایی همچون Ga و Al در ساختار سه‌تایی CIS سبب کاهش کیفیت بلورینگی لایه-های رشد داده شده می‌شود. در ساختار CIS مورد مطالعه در کار جی. پودر و همچنین کار گروه بی‌کویتا و همکارانش کمیت (2-c/a) به‌عنوان معیاری برای انحراف از حالت تتراگونال به‌ترتیب حدود 0/005 و 0/13 گزارش شده است. افزایش این کمیت کاهش بلورینگی لایه جاذب را به‌دنبال خواهد داشت. در این کار، علیرغم این‌که از هیچ‌گونه آلیشی در ساختار CIS استفاده نشده، مقدار بزرگتری برای کمیت (2-c/a) بدست آمد (جدول 4-2). تفاوت در مقادیر گزارش شده توسط گروه‌های تحقیقاتی مختلف احتمالاً به‌دلیل استفاده از روش و شرایط رشد متفاوت است که می‌تواند سبب ایجاد کرنش ناخواسته‌ای در لایه شود.

جدول (2-10). داده‌های مستخرج از طرح پراش اشعه X لایه‌های جاذب CIS₂.

نمونه	FWHM (Deg)	اندازه بلورک (nm)	کرنش ϵ (10^{-3})	چگالی دررفتگی ($10^{-3}/\text{nm}^2$)	تعداد بلورک‌ها (N/nm^2)
S1	0/570	13/35	2/1929	5/6110	0/0420
S2	0/561	15/64	2/1586	4/0881	0/0314
S3	0/554	16/38	2/1313	3/7271	0/0228
S4	0/550	16/62	2/1160	3/6202	0/0261

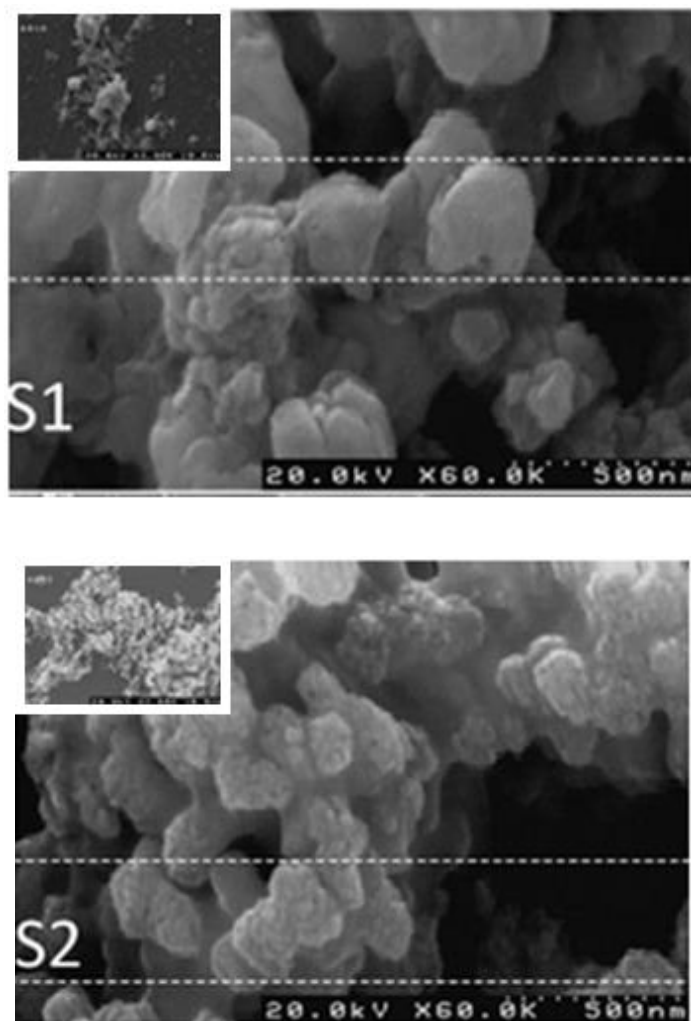
ادامه جدول (2-4)

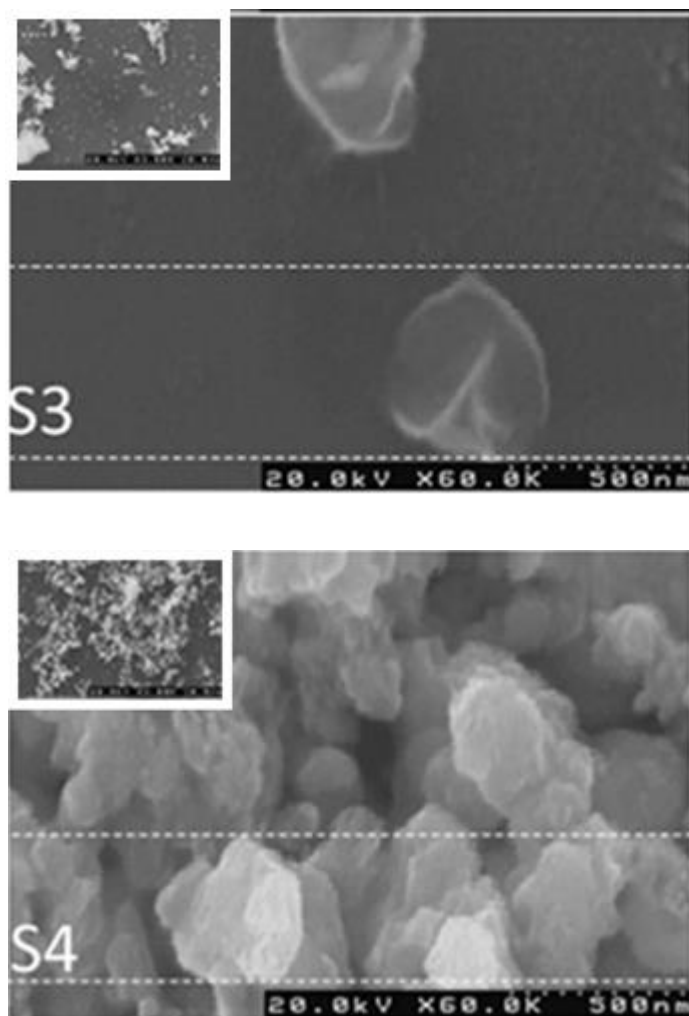
انحراف از شبکه تتراگونال 2-c/a	ثابت‌های شبکه (nm)		نمونه
	c	a=b	
0/2573	9/9984	5/7372	S1
0/2571	9/9115	5/6871	S2
0/2480	10/1109	5/7712	S3
0/2476	10/1230	5/7766	S4

نتایج بدست آمده در این کار نشان داد که افزایش ضخامت از مقدار 100nm به مقدار 120nm منجر به افزایش اندازه بلورک و کاهش کرنش و چگالی دررفتگی می‌شود. کاهش کرنش در نمونه‌ها نیز به انحراف کمتری در ثابت‌های شبکه از حالت تتراگونال منجر می‌شود. ثابت‌های شبکه گزارش شده در این مطالعه نزدیک به مقادیر گزارش شده توسط گروه ریو و همکارانش بوده و در مقادیر pH پایین کمی بیشتر شده‌اند [۱۰۵].

ب) تصاویر FESEM

شکل (۲-۴) نشانگر تصاویر FESEM ثبت شده از سطح تمامی نمونه‌های مطالعه شده در مقیاس‌های $10\mu\text{m}$ و 500nm است.





شکل (۱۰-۲) تصاویر FESEM نمونه‌های S1-S4. شکل‌های ضمیمه در مقیاس $10\mu m$ هستند.

بررسی مقایسه تصاویر FESEM نمونه‌ها در حالی که pH آنها ثابت و ضخامت آنها افزایش می‌یابد نشان داد که با افزایش تعداد دفعات لایه‌نشانی (و در نتیجه افزایش ضخامت)، به هم پیوستگی دانه‌ها بیشتر شده و لایه‌ها نیز یکنواخت‌تر می‌شوند. علاوه بر این به نظر می‌رسد که اندازه دانه‌ها با افزایش ضخامت نمونه‌ها افزایش می‌یابد. از سوی دیگر بررسی و مقایسه تصاویر FESEM نشان می‌دهند که با کاهش مقدار pH در نمونه‌های با ضخامت یکسان تخلخل و اندازه دانه‌ها کاهش می‌یابد.

در حالت کلی به نظر می‌رسد که اندازه دانه‌ها در نمونه S1 کوچک‌تر از دیگر نمونه‌ها است. هر چه اندازه دانه کوچک‌تر باشد، تجمع بالاتر و تخلخل بیشتری ایجاد می‌شود که این می‌تواند کمینه بودن طیف عبور این نمونه را در مقایسه با دیگر نمونه‌ها توجیه کند. این ادعا در شکل (۴-۳) آورده

شده است.

تصویر FESEM نمونه S2 که برای آن $\text{pH}=10/5$ است، نشان می‌دهد که اندازه دانه‌های آن نسبت به S1 بزرگتر است. تصویر FESEM نمونه S3 نشان‌گر یکنواختی ساختار دانه‌ای این نمونه می‌باشد. همان‌طور که در تصویر FESEM این نمونه با مقیاس 500nm مشاهده می‌شود، اندازه دانه‌ها در این نمونه به‌طور قابل توجهی بزرگتر از دیگر نمونه‌ها است. بنابراین این موضوع می‌تواند منجر به کاهش مراکز پراکندگی و در نتیجه افزایش میزان طیف عبور اپتیکی شود. تصویر مربوط به نمونه S4 نشانگر تجمع ذرات بیشتر از نمونه S2 می‌باشد و این‌گونه به نظر می‌رسد که دانه‌ها نیز بزرگتر شده‌اند.

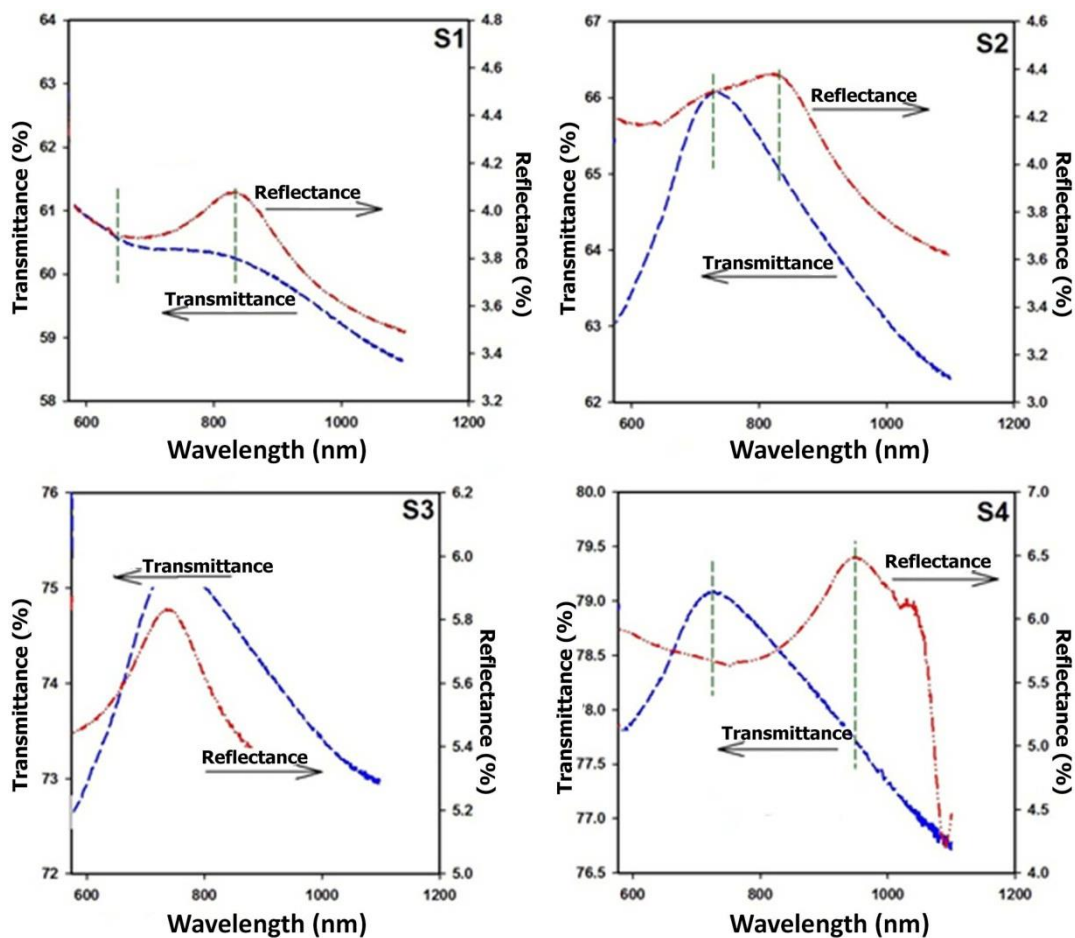
۱۰-۱-۱ آنالیز اپتیکی

الف) طیف عبور و بازتاب نمونه‌ها

طیف‌های عبور و بازتاب اندازه‌گیری شده برای نمونه‌ها در بازه طول موجی $1100-550\text{nm}$ در شکل (۳-۴) آورده شده است. عبور اپتیکی نمونه به‌شدت تحت تاثیر ترکیب اولیه مربوط به لایه نازک می‌باشد [۱۰۴].

همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، به‌ازای pH محلول ثابت، با افزایش ضخامت، طیف عبور نیز افزایش می‌یابد. این موضوع احتمالاً می‌تواند ناشی از کاهش مراکز پراکننده در اثر افزایش اندازه بلورک و همچنین کاهش چگالی در رفتگی در نمونه‌ها باشد (جدول ۲-۴). مقادیر بیشینه عبور مربوط به ضخامت‌های بیشتر می‌باشد (S2, S4).

از سوی دیگر با افزایش pH از $9/5$ به $10/5$ در ضخامت ثابت، طیف عبوری نمونه‌ها کاهش می‌یابد. همان‌طور که در جدول ۲-۴ مشخص است، اندازه بلورک نمونه‌های S3 و S4 با $\text{pH}=9/5$ بیشتر از مقدار آن‌ها در نمونه‌های S1 و S2 با $\text{pH}=10/5$ است.



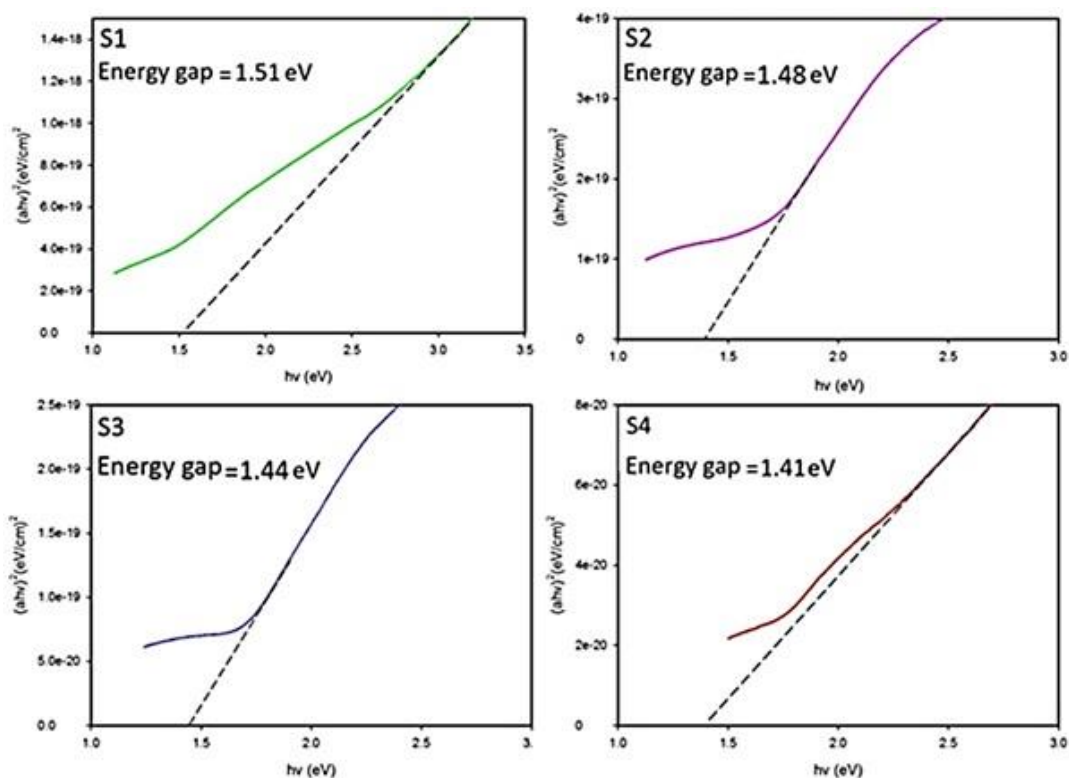
شکل (۱۰-۳) طیف‌های عبور و بازتاب مربوط به نمونه‌های S1-S4.

علاوه بر این، اندکی کاهش در طیف عبور اپتیکی در ناحیه طول موجی ۶۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر نیز می‌تواند با افزایش طیف بازتابی نمونه‌ها مرتبط باشد. همان‌طور که در شکل (۳-۴) دیده می‌شود، افزایش میزان بازتابی و کاهش طیف عبوری در این بازه طول موجی برای همه نمونه‌ها (به جز S3) قابل مشاهده است.

ب) ضخامت و گاف نواری نمونه‌ها

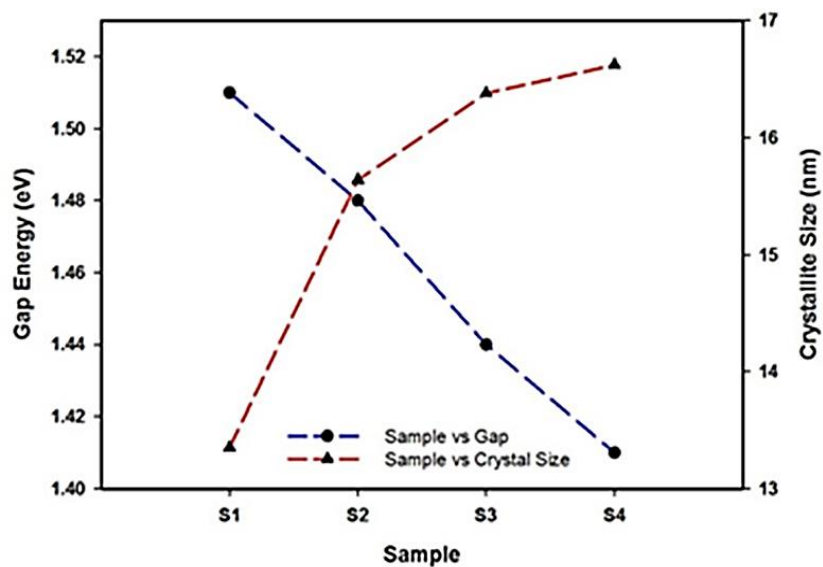
گاف‌های نواری نمونه‌ها با استفاده از طیف‌های عبور و بازتاب برای هر نمونه تعیین شدند. ضخامت نمونه‌های S1 و S3 حدود ۱۰۰ nm و ضخامت نمونه‌های S2 و S4 حدود ۱۲۰ nm با استفاده از نرم‌افزار پوما تخمین زده شد. برای محاسبه انرژی گاف نواری لایه‌های نازک ClS_2 از برآزش

قسمت خطی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ استفاده شد (شکل ۴-۴).



شکل (۴-۱۰) محاسبه انرژی‌های گاف نواری نمونه‌های CIS₂.

این نتایج نشان می‌دهد که در pH ثابت با افزایش ضخامت، انرژی گاف کاهش می‌یابد.

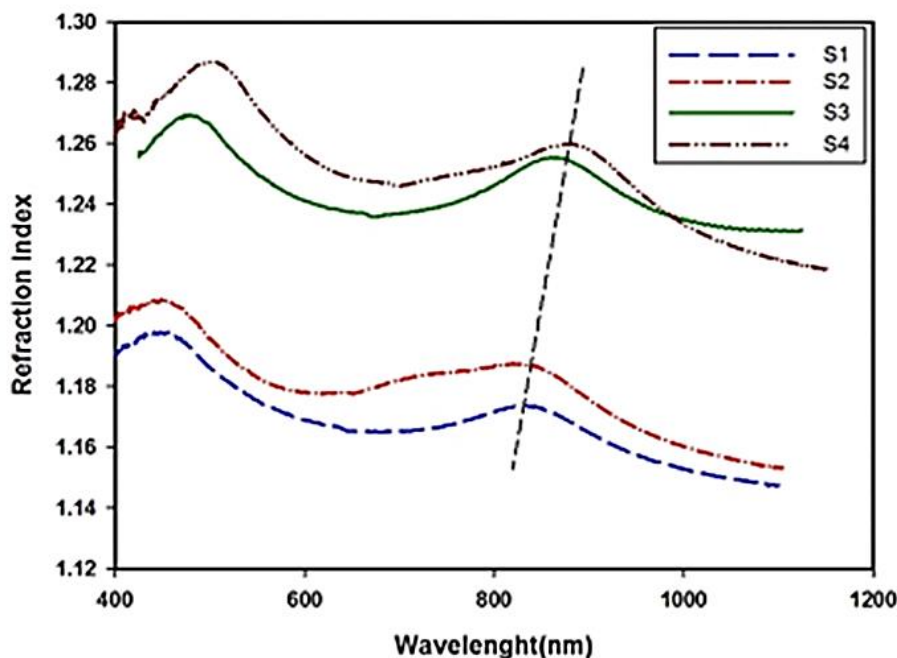


شکل (۵-۱۰) تغییرات انرژی گاف و اندازه بلورک در نمونه‌های S1-S4.

این نتیجه با چگونگی تغییرات اندازه بلورکها در توافق است. با افزایش اندازه بلورک لبه جذب به سمت انرژیهای کمتر جابجا شده و در نتیجه گاف انرژی کاهش می یابد (شکل ۴-۵). افزایش گاف نواری با کاهش اندازه بلورکها ممکن است به دلیل اثر حبس کوانتومی باشد.

ج) ضریب شکست

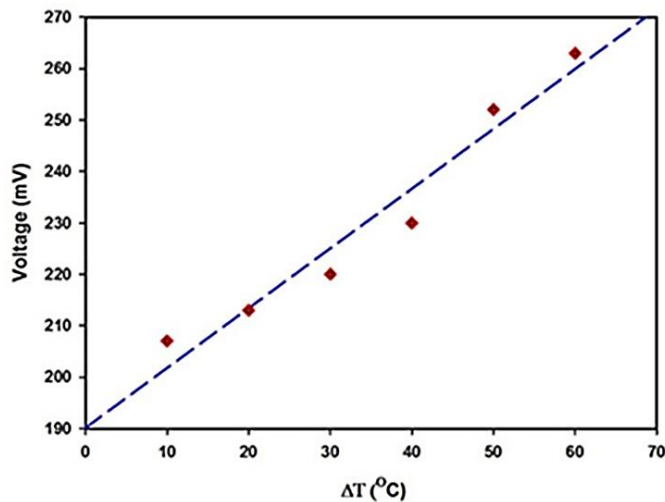
در شکل (۴-۶) تغییرات ضریب شکست لایه های نازک CIS_2 بر حسب طول موج نشان داده شده است. قله موجود در انرژیهای پایین تر به سبب چگالی بالای الکترون ها در نوار رسانش می باشد که منجر به افزایش ضریب شکست در این ناحیه شده است. بررسی تغییرات ضریب شکست نشان می دهد که با افزایش ضخامت لایه، و همچنین با تغییر pH از ۹/۵ به ۱۰/۵، یک انتقال در موقعیت قله انرژی به سمت انرژیهای کمتر وجود دارد (انتقال طول موجی حدود از ۸۲۰nm به ۸۸۰nm). با محاسبه انرژی مربوط به مکان قله، کاهش گاف نواری نمونه های S1 نسبت به S2 را تایید می کند.



شکل (۱۰-۶) نمودارهای ضریب شکست بر حسب طول موج برای نمونه های S1-S4.

اثر سیبک

در این کار جهت تعیین نوع حامل‌ها در نمونه‌ها از اثر سیبک استفاده شد.

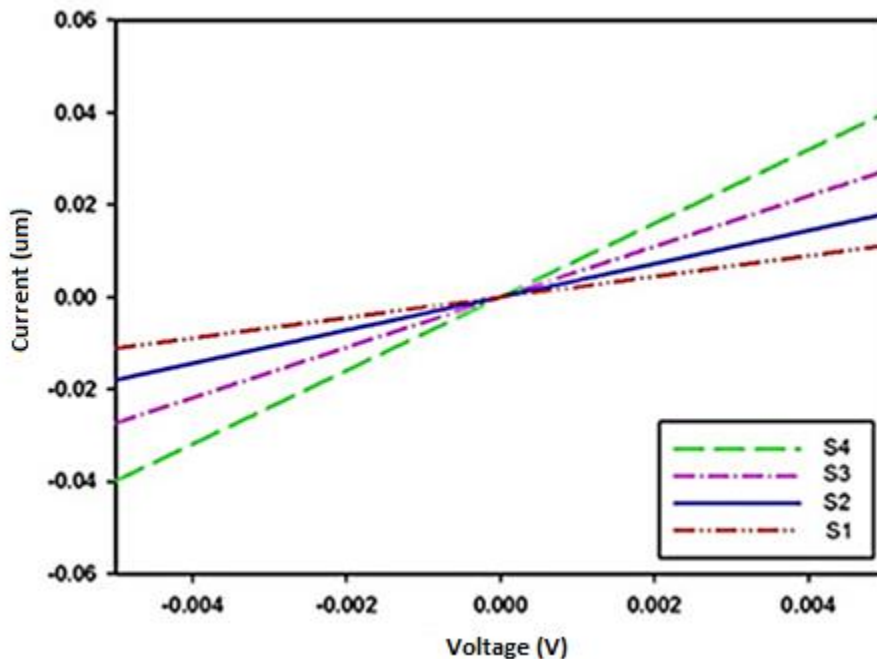


شکل (۷-۱۰) نمودار اثر سیبک نمونه S4.

در شکل (۷-۴) تغییرات پتانسیل بر حسب گرادیان دما برای نمونه S4 نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود شیب خط مثبت است و این نشان می‌دهد که حامل‌های بار در لایه نازک رشد داده شده در این مطالعه از نوع p (حفره) می‌باشند.

منحنی I-V

برای مشخصه‌یابی الکتریکی نمونه‌ها، ابتدا الکترودهایی از جنس مس در دو طرف نمونه‌ها به روش PVD ایجاد شدند و سپس سیم‌های مسی توسط چسب نقره به این الکترودها متصل گردید و نمونه‌ها در دستگاه پتانسیومتر قرار داده شدند. نمودار I-V ثبت شده برای نمونه‌ها در شکل (۸-۴) نشان داده شده است.



شکل (۸-۱۰) نمودارهای جریان-ولتاژ نمونه‌های S1-S4.

بررسی منحنی I-V نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش تعداد دفعات لایه‌نشانی و در نتیجه افزایش ضخامت به ازای pH ثابت (S1 به S2 و S3 به S4)، مقاومت خطی کاهش می‌یابد. با کاهش مقدار pH از ۱۰/۵ به ۹/۵ نیز این رفتار قابل مشاهده است. این رفتار نشان می‌دهد که نمونه‌های با مقادیر pH کوچک‌تر و ضخامت بزرگتر از رسانندگی بالاتری برخوردار هستند. با توجه به نتایج XRD نمونه‌ها (جدول ۴-۲) که بر اساس آن مشاهده گردید که چگالی دررفتگی از S1 به S4 کاهش می‌یابد، لذا کاهش خطی مقاومت الکتریکی نمونه‌ها با این نتیجه در توافق است. این رفتار می‌تواند با توجه به این حقیقت که کاهش چگالی دررفتگی در نتیجه افزایش اندازه بلورک‌ها و کاهش مرزخانه‌ها سبب افزایش در تحرک حامل‌ها لایه‌های CIS₂ شود توضیح داده شود.

۱۰-۲ بررسی خواص فیزیکی لایه‌های جاذب CIS₂ رشد داده شده به روش سل

ژل چرخشی بر روی زیرلایه‌های متفاوت صلب و انعطاف پذیر.

نحوه محلول‌سازی و تهیه نمونه‌ها در فصل قبل به تفصیل بیان شد. نمونه‌های مطالعه شده در

این کار در جدول (۳-۴) معرفی شده‌اند. در ادامه به بررسی خواص ساختاری، الکتریکی، اپتیکی پرداخته شده است.

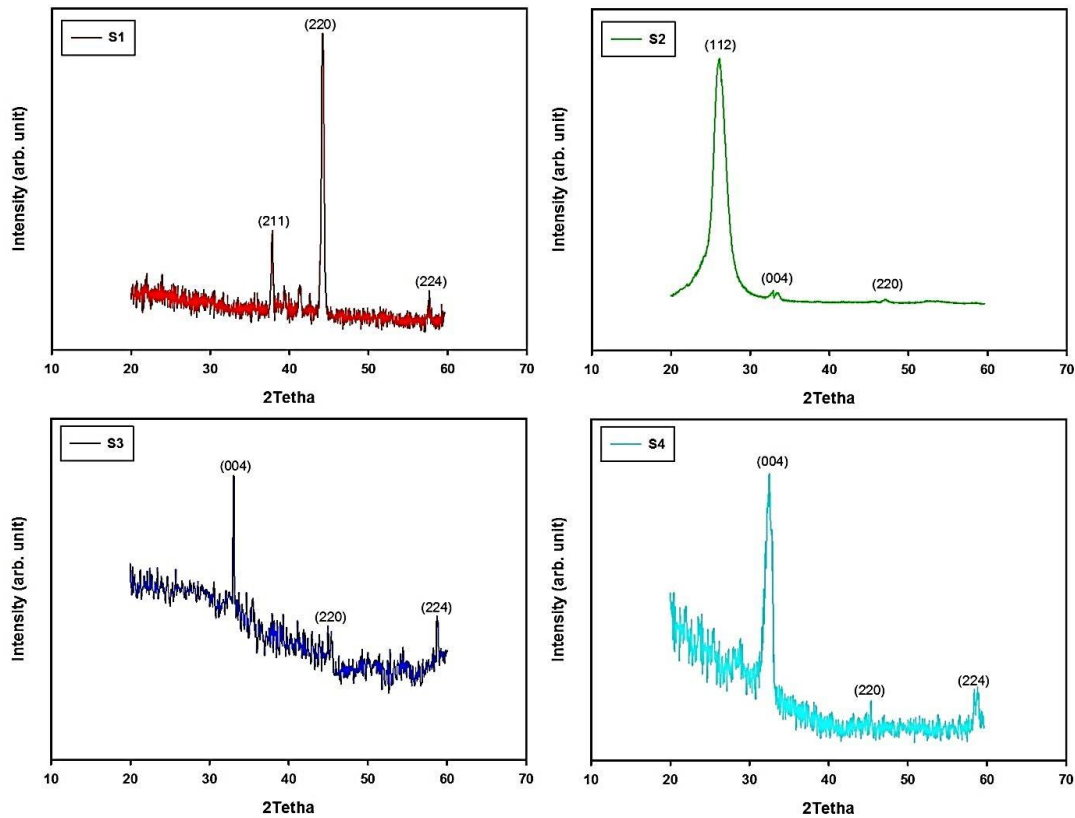
جدول (۳-۱۰). نامگذاری نمونه‌های CIS₂ لایه‌نشانی شده بر روی زیرلایه‌های متفاوت.

نام نمونه	زیرلایه
S1	Al
S2	PET
S3	Glass
S4	SLG

۱-۲-۱۰ آنالیز ساختاری

الف) طرح پراش اشعه X

طرح‌های پراش اشعه X نمونه‌ها جهت تعیین خواص ساختاری آن‌ها ثبت گردید. نتایج اندازه‌گیری‌های XRD نمونه‌ها در شکل (۹-۴) نشان داده شده است. این بررسی نشان داد که تمامی نمونه‌ها دارای ساختار تتراگونال هستند. در طیف نمونه‌های S3 و S4 قله‌های مربوط به پراش از صفحات (۰۰۴)، (۲۲۰) و (۲۲۴) با راستای ترجیحی (۰۰۴) قابل مشاهده هستند ولی نمونه‌های S1 و S2 دارای راستاهای ترجیحی متفاوتی می‌باشند. در نمونه S1، قله‌های پراش (۲۱۱)، (۲۲۰) و (۲۲۴) با راستای ترجیحی (۲۲۰) که (۲۲۰) راستای ترجیحی و برای نمونه S2 قله‌های پراش از صفحات (۱۱۲)، (۰۰۴) و (۲۲۰) با راستای ترجیحی (۱۱۲) ظاهر شده‌اند.



شکل (۹-۱۰) طرح‌های پراش اشعه X نمونه‌های CIS₂ با زیرلایه‌ای متفاوت.

بنابراین ساختار تمامی نمونه‌ها بس‌بلور بود و تغییر در نوع زیرلایه صلب باعث تغییر در طرح پراش اشعه X و راستای ترجیحی نشده است. ولی با تغییر در نوع زیرلایه انعطاف‌پذیر، از Al به PET در نمونه‌های S1 و S2، راستاهای رشد متفاوت بوده و راستای ترجیحی از (۲۲۰) به (۱۱۲) تغییر می‌کند. در تمامی طرح‌های پراش، هیچ قله‌ای ناشی از فاز ثانویه یا ناخالصی وجود ندارد. اندازه بلورک‌ها، کرنش، چگالی دررفتگی و ثابت‌های شبکه با استفاده از طرح‌های پراش اشعه X محاسبه شده و نتایج آن‌ها در جدول (۴-۴) گزارش شده است.

لازم به ذکر است که اندازه متوسط بلورک‌ها که در جدول (۴-۴) گزارش شده است با استفاده از رابطه ویلیامسون‌هال محاسبه گردیده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که به ترتیب با تغییر زیرلایه از Al به PET به Glass به SLG، اندازه بلورک‌ها به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. همچنین کرنش در نمونه‌های با زیرلایه‌های صلب کاهش می‌یابد. این تغییرات در کرنش لایه‌های CIS₂ می-

تواند به دلیل اختلاف ضریب انبساط حرارتی^۱ TEC لایه و زیرلایه باشد.

جدول ۱۰-۴). داده‌های مستخرج از طرح‌های پراش اشعه X نمونه‌های S1-S4

نمونه	اندازه بلورک (nm)	کرنش ϵ (10^{-3})	چگالی دررفتگی ($10^{-3}/\text{nm}^2$)	گاف نواری (eV)
S1	۴/۰۳	۴/۲۱۱۷	۶۱/۵۷	۱/۳۷
S2	۵/۰۶	۴/۶۳۱۵	۳۹/۱۰۰	۱/۲۰
S3	۹/۹۱	۳/۴۵۴۲	۱۰/۲۰۰	۱/۱۰
S4	۱۴/۰۷	۲/۰۶۲۹	۵/۰۵۱۴	۱/۰۴

ادامه جدول (۴-۴)

انحراف از شبکه تتراگونال 2-c/a	ثابت‌های شبکه (nm)		نمونه
	c	a=b	
۰/۱۰۲۹	۱۰/۹۸۳۱	۵/۷۸۹۵	S1
۰/۰۱۱۷	۱۱/۰۱۹۲	۵/۵۴۲۱	S2
۰/۰۵۸۷	۱۰/۸۳۲۴	۵/۵۷۹۹	S3
۰/۳۳۴۴	۱۲/۷۵۱۶	۵/۴۶۲۵	S4

در مقاله‌ای که توسط جی. برندت^۲ و همکارانش تحت عنوان تحلیل طرح‌های پراش اشعه X نیم‌رساناهای سه‌تایی CuInS، CuAlS و AgGaS انجام شد، ثابت‌های $a=5/523\text{nm}$ و $c=11/12\text{nm}$ به عنوان پارامترهای شبکه برای ساختار CIS گزارش شده است [۱۰۶]. این مقادیر با ثابت‌های شبکه محاسبه شده در کار حاضر، به‌ویژه نمونه S3 با زیرلایه شیشه‌ای که در جدول (۴-۴) گزارش شده است در توافق است. در کار دیگری که توسط اسپایس^۳ و همکارانش در موسسه ماکس

¹Thermal Expansion Coefficient

²G. Brandt

³H.W. Spiess

پلانک تحت عنوان رزونانس مغناطیسی هسته‌ای در نیمرساناهای سه‌تایی بر پایه Al, Ga, S, In, Cu و Ag انجام شد، مقادیر ثابت شبکه در توافق با نتایج این گزارش است [۱۰۷].

همچنین در مطالعه دیگری که به مشخصه‌یابی لایه‌های جاذب CIS با روش تجزیه گرمایی افشانه‌ای توسط تی. سباستین^۱ انجام شد، لایه‌های CIS بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای لایه‌نشانی شدند. راستای ترجیحی گزارش شده در این کار راستای (۱۱۲) گزارش شده است که بر اساس تغییر سر نازل دستگاه این راستا جای خود را به راستای (۲۲۰) می‌دهد. در این کار، راستای (۱۱۲) مربوط به لایه‌نشانی بر روی زیرلایه PET می‌باشد که احتمالاً به روش رشد و شرایط متفاوت لایه‌نشانی مرتبط است. با این وجود، راستای رشد ترجیحی (۲۲۰) در نمونه‌های لایه‌نشانی شده در این کار، مرتبط به نمونه S1 با زیرلایه Al است [۱۰۸].

در جدول (۴-۵) مقادیر TEC زیرلایه‌ها و لایه‌های جاذب CIS₂ ذکر شده است. ستون سوم در جدول شامل قدر مطلق مقدار اختلاف TEC بین زیرلایه و لایه CIS₂ است. عدم تطابق مقادیر TEC لایه و زیرلایه یک چالش مهم در طی فرایند لایه‌نشانی است. این عدم تطابق می‌تواند منجر به ایجاد کرنش‌هایی در لایه جاذب در طی فرایند گرمادهی شده و در نتیجه سبب ایجاد اتصال کوتاه بین لایه‌های سلول خورشیدی گردد. کرنش ایجاد شده بین لایه‌های یک قطعه سلول خورشیدی می‌تواند به دمای رشد نیز بستگی داشته باشد. هرچه دما بیشتر شود، کرنش بیشتری در طی فرایند خنک‌سازی نمونه ایجاد شده و بنابراین شاید بتوان گفت که دمای پایین‌تر برای چسبندگی بهتر لایه‌ها در قطعه سلول خورشیدی بهتر است. این در حالی است که دماهای پایین‌تر از ۳۵۰°C نیز جهت رشد لایه‌ای خوب از CIS/CIGS مناسب نمی‌باشد [۱۰۹]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در نمونه‌هایی که اختلاف TEC بین زیرلایه و لایه CIS₂ کمترین مقدار است، کرنش بدست آمده نیز کمینه است. بیشترین و کمترین مقدار TEC مربوط به نمونه‌های S2 و S4 می‌باشد. مقادیر TEC زیرلایه S4 و لایه

¹ T. Sebastian

CIS₂ بسیار به هم نزدیک بوده و بنابراین کمینه کرنش در این نمونه قابل مشاهده می‌باشد.

جدول ۱۰-۵). ضریب انبساط حرارتی لایه جاذب و زیرلایه‌ها

Material	TEC (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	TEC Differences (10 ⁻⁶ K ⁻¹)
Substrate		
Al (S1)	۲۳/۱	۱۱/۹
PET (S2)	۵۹/۴	۴۸/۲
Glass (S3)	۳/۳	۱۷/۹
SLG (S4)	۹	۲/۲
Absorber Layer		
CIS	۱۱/۲	

ب) تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی AFM

جهت مطالعه اثر نوع زیرلایه بر میزان زبری لایه‌های جاذب رشد داده شده، تصاویر AFM از

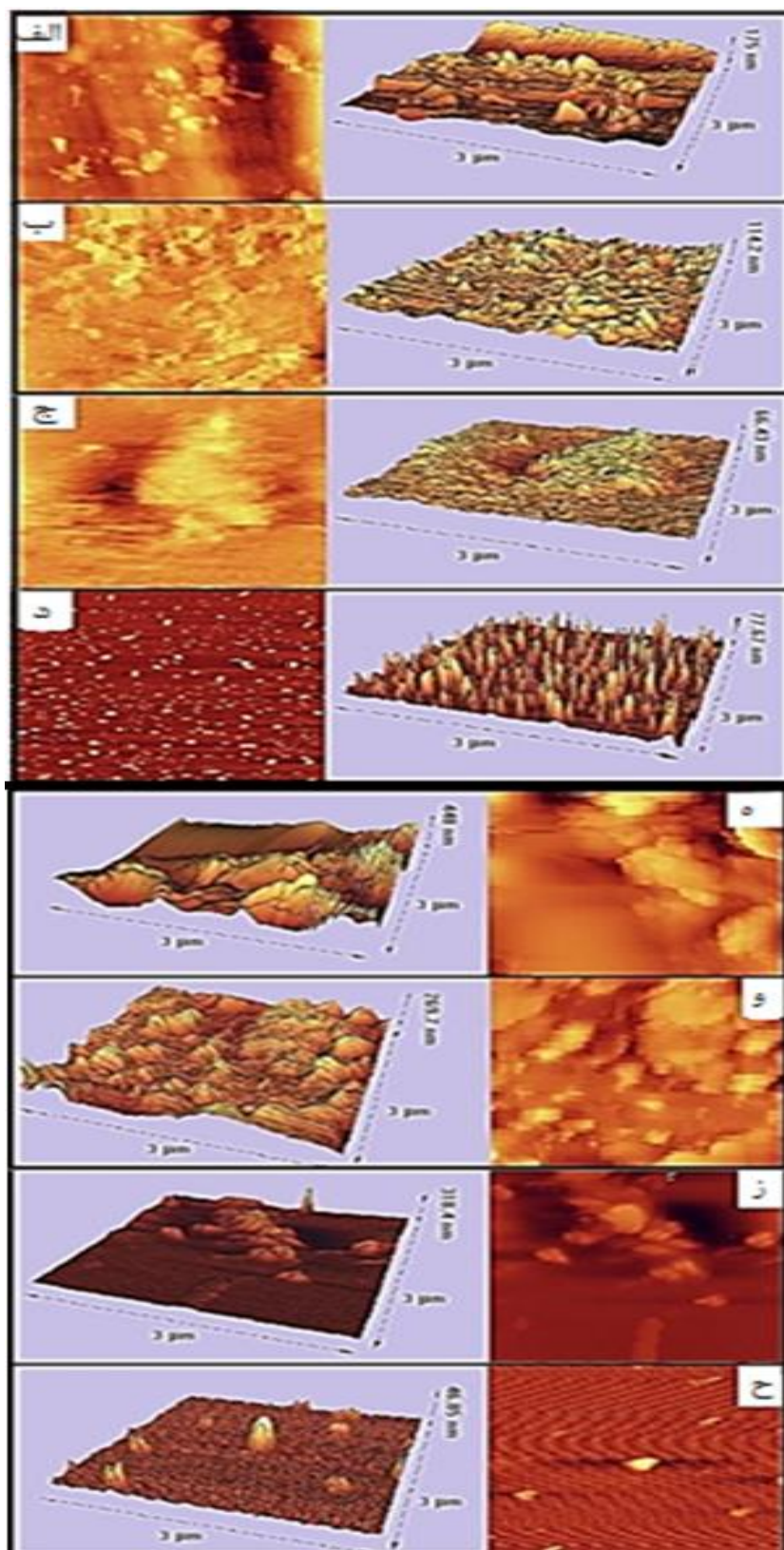
سطح تمامی زیرلایه‌ها و لایه‌های CIS₂ رشد داده شده ثبت گردید.

شکل ۴-۱۰ تصاویر AFM سطوح زیرلایه‌ها و لایه‌ها را نشان می‌دهد. برای زیرلایه SLG و Al

به ترتیب مقادیر زبری در حدود ۷/۲۷nm و ۲۵/۹۲nm بدست آمد (شکل ۴-۱۰ الف و د). مقادیر

زبری برای زیرلایه‌های Glass و PET به ترتیب برابر ۷/۶۲nm و ۱۱/۱۶nm بدست آمدند (تصاویر

۴-۱۰ ج و ب). تصاویر AFM برای نمونه‌های S1-S4 نیز در شکل ۴-۱۰ (ه-ح) نشان داده شده‌اند.



شکل (۱۰-۱۰) تصاویر AFM سطوح زیرلایه‌ها. سمت چپ تصاویر الف-د به ترتیب مربوط به Al، PET، Glass و SLG می‌باشند و سمت راست تصاویر ه-ح به ترتیب مربوط به نمونه‌های S1 تا S4 هستند.

در لایه‌های یکنواخت‌تر برهم کنش بین لایه جاذب و لایه پنجره در قطعه کاهش یافته و بنابراین جریان تاریکی و چگالی سطح مشترک که برای ساخت سلول خورشیدی با کیفیت بالا الزامی می‌باشد کاهش دهند [۱۱۰].

مقادیر زبری اندازه‌گیری شده برای زیرلایه‌ها و نمونه‌های انباشت شده روی آن‌ها در جدول (۴-۶) گزارش شده است.

جدول (۶-۱۰) مقادیر زبری بدست‌آمده از تصاویر AFM برای لایه و زیرلایه

زیرلایه	مقدار زبری (nm)	نام نمونه	مقدار زبری (nm)
Al	۲۵/۹۲۱	S1	۶۰/۴۷
PET	۱۱/۱۵۸	S2	۳۰/۵۰
Glass	۷/۶۱۵۱	S3	۱۹/۳۵۷
SLG	۷/۲۷	S4	۲/۸۱۷۷

بر طبق نتایج ذکر شده در جدول فوق، بیشینه و کمینه مقدار زبری لایه CIS_2 ، در نمونه‌هایی است که به ترتیب دارای زیرلایه با بیشینه و کمینه زبری است. کامون آلونج^۱ و همکارانش لایه CIS_2 را بر روی Glass به روش اسپری پایرولیز لایه‌نشانی کرده و به زبری کمتر از ۱۵۰ nm دست یافته‌اند [۱۱۱]. درحالی‌که زبری بدست آمده در این مطالعه به‌طور قابل توجهی (۱۹/۳۵۷) کمتر از مقدار گزارش شده در این کار است. این گونه به‌نظر می‌رسد که روش سنتز منجر به دستیابی به زبری پایین‌تر شده است. همچنین مشاهده شده است که تغییر نسبت Cu/In می‌تواند تاثیر به‌سزایی در مورفولوژی سطح و اندازه دانه‌ها داشته باشد. یک سطح صاف CIS_2 زمانی حاصل می‌شود که نسبت

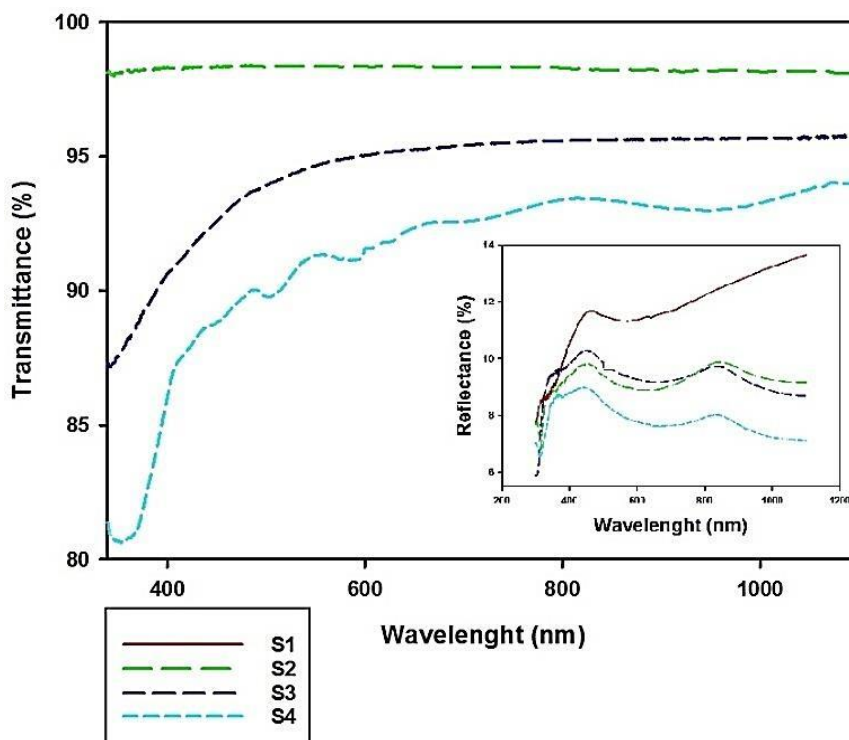
¹N. Kamoun Allouche

Cu/In برابر ۱ باشد به گونه‌ای که با افزایش این نسبت، اندازه دانه بزرگتر شده و بر روی زبری سطح تاثیر می‌گذارد [۱۱۲ و ۱۱۳].

مقدار زبری گزارش شده توسط گوین^۱ برای لایه CIS₂ رشد داده شده بر روی SLG، با روش تبخیر همزمان عناصر، حدود ۱۳ تا ۲۴ نانومتر [۱۱۴] کاهش زبری تا حدود ۲/۸۲nm در مورد نمونه ما، می‌تواند یک مزیت برای عملکرد نهایی قطعه ساخته شده بر روی زیرلایه SLG محسوب شود. علاوه بر این، زبری عمدتاً می‌تواند بر روی طیف عبور نمونه‌ها تاثیر بگذارد.

۲-۲-۱۰ آنالیز اپتیکی

الف) طیف عبور و بازتاب نمونه‌ها



شکل (۱۱-۱۰) طیف‌های عبور و بازتاب (نمودار درونی) مربوط به لایه‌های CIS₂ رشد داده شده بر روی زیرلایه‌های متفاوت

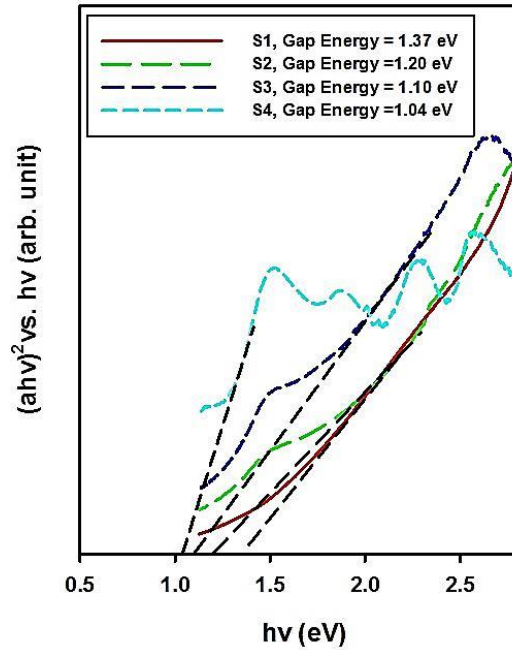
جهت مطالعه خواص اپتیکی نمونه‌های آماده شده، طیف‌های جذب، عبور و بازتاب نمونه‌های S2-S4 و همچنین طیف بازتابی نمونه S1 (به دلیل عدم امکان ثبت طیف عبور) ثبت گردید. در شکل (۴-۱۱) طیف‌های عبور و بازتاب تمام نمونه‌ها نشان داده شده است.

همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود مقادیر عبور برای لایه‌ها با تغییر نوع زیرلایه از SLG(S4) به Glass(S3) و سپس به PET(S2) کاهش می‌یابد. مقدار عبور برای نمونه S4 بیشینه است. این نتایج به خوبی با مقادیر اندازه بلورک‌ها (جدول (۴-۴)) مطابقت دارد. همان‌طور که در مقادیر گزارش شده در آن جدول نشان می‌دهد، اندازه بلورک‌ها با تغییر زیرلایه تغییر می‌کند. برای نمونه S4 اندازه بلورک بیشترین مقدار است. بیشینه طیف عبوری مشاهده شده برای نمونه S4 می‌تواند با کاهش پراکندگی نور از مرزخانه‌ها به دلیل کاهش آن‌ها در ارتباط باشد. علاوه بر این طیف عبور بیشینه برای نمونه S4 با کمینه مقدار زبری و کرنش مشاهده شده برای این نمونه در توافق است. با افزایش مقدار زبری از S4 به S2، طیف عبور کاهش می‌یابد.

با رجوع به مقادیر گزارش شده در جدول ۴-۴ و ۴-۶، این گونه به نظر می‌رسد که زبری سطح نمونه از S1 به S4 کاهش، اندازه بلورک افزایش و در نتیجه عبور نمونه‌ها افزایش یافته است.

ب) ضخامت و انرژی گاف نواری نمونه‌ها

با استفاده از ضرایب جذب که در فصل قبل بدان اشاره شد و همچنین با توجه به مقادیر طیف عبور و بازتاب، گاف انرژی نواری نمونه‌ها توسط برازش ناحیه خطی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ رسم گردید (شکل (۴-۲)).



شکل (۱۰-۱۲) نمودارهای $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv برای نمونه‌های CIS_2 رشد داده شده بر روی زیرلایه‌های متفاوت.

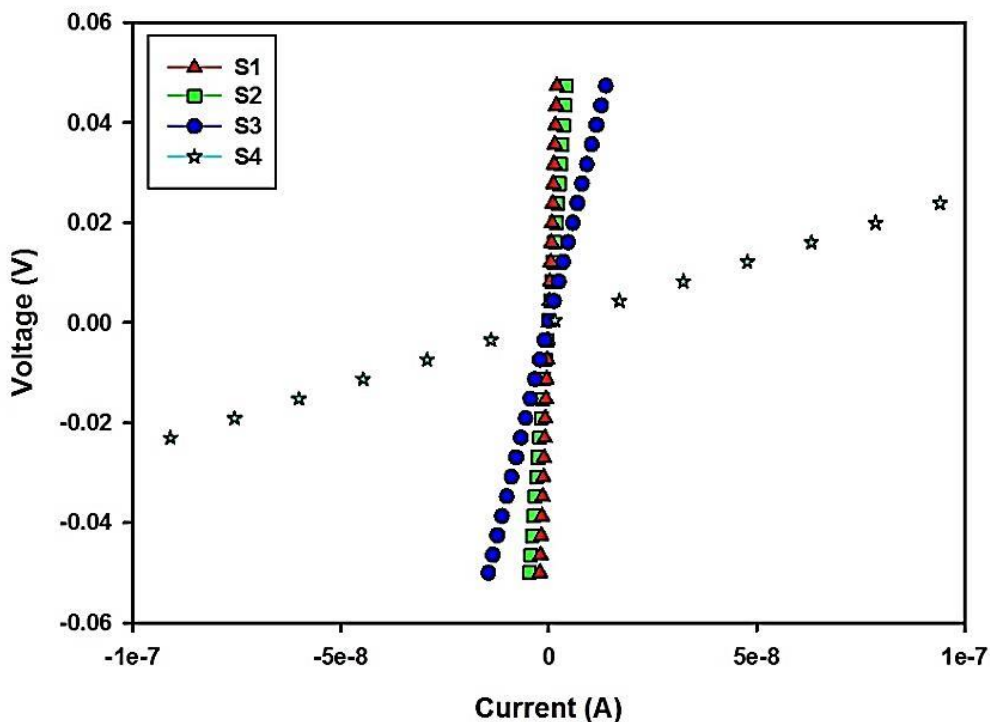
ضخامت محاسبه شده لایه‌ها با نرم افزار پوما، در حدود $1/2 \mu m$ تخمین زده شده است. مقدار انرژی گاف نواری به دست آمده برای نمونه‌ها بین $1/37 eV$ تا $1/04 eV$ تغییر می‌کند.

بیشترین انرژی گاف مربوط به نمونه‌ای است که دارای کمترین اندازه بلورک می‌باشد که این موضوع احتمالا می‌تواند به دلیل پدیده محدودیت کوانتومی باشد. این نتایج نشان می‌دهد که احتمالا نوع زیرلایه از طریق تغییری که در ساختار لایه ایجاد می‌کند می‌تواند در مقدار گاف تاثیر داشته باشد.

۳-۲-۱۰ آنالیز الکتریکی

منحنی I-V

جهت مطالعه خواص الکتریکی نمونه‌ها، از پیکره‌بندی استفاده شده در مطالعه قبلی استفاده شده است. شکل (۴-۱۳) نشانگر تغییرات جریان بر حسب ولتاژ هر یک از نمونه‌ها می‌باشد.

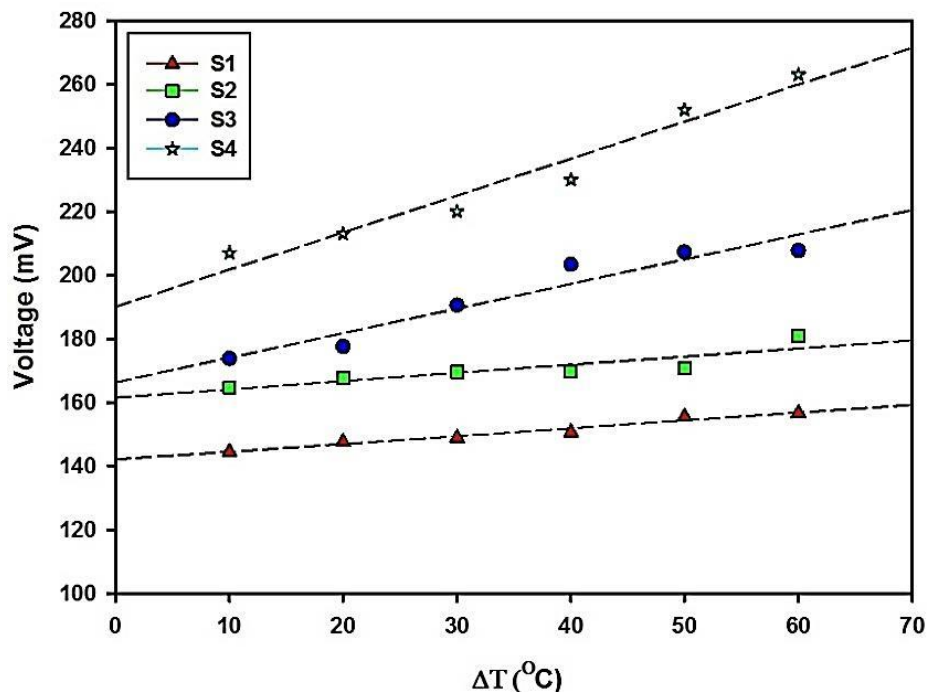


شکل (۱۰-۱۳) نمودار جریان بر حسب ولتاژ نمونه‌های S1-S4 رشد داده شده بر روی زیرلایه‌های متفاوت. بررسی منحنی I-V نمونه‌ها نشان می‌دهد که شیب منحنی I-V که معرف مقاومت الکتریکی می‌باشد، از نمونه S1 به S4 کاهش یافته است. بر اساس نتایج گزارش شده در جدول (۴-۴)، چگالی‌های دررفتگی‌ها که توسط مقادیر XRD محاسبه شدند به خوبی با داده‌های مستخرج از اندازه‌گیری‌های I-V در تطابق هستند. مرزخانه‌ها و چگالی دررفتگی از نمونه S1 به S4 کاهش می‌یابد که این موضوع منجر به کاهش مقاومت الکتریکی نمونه‌ها شده است.

۴-۲-۱۰ تحلیل ترموالکتریکی

اثر سیبک

از اثر سیبک جهت تعیین نوع حامل‌ها در نمونه‌ها استفاده شده است. زمانی که یک طرف نمونه داغ‌تر از طرف دیگر آن باشد، انتقال بار رخ می‌دهد. چنانچه الکترون‌ها از طرف داغ‌تر حرکت کنند، ماده نوع n خواهد شد و چنانچه حفره‌ها از طرف سردتر انتقال پیدا کنند ماده نوع p می‌شود.



شکل (۱۰-۱۴) نمودار ولتاژ بر حسب گرادیان دما برای نمونه‌های CIS₂ رشد داده شده بر روی زیرلایه‌های متفاوت.

باتوجه به روابط اشاره شده در فصل سوم در قسمت اثر سبیک، چنانچه $\Delta s > 0$ باشد ماده

نوع p و اگر منفی باشد ماده نوع n است.

مقادیر ضریب سبیک برای فلزات و نیمرساناها متفاوت می‌باشد. نیمرساناها به موادی با ضریب

سبیک بزرگ و رسانندگی الکتریکی بالا با رسانش گرمایی کم معروف هستند. شکل (۴-۱۴) تغییرات

ولتاژ بر حسب گرادیان دما را برای نمونه‌ها نشان می‌دهد. لایه جاذب CIS₂ می‌تواند به هر دو صورت p

و n رشد داده شود [۱۱۵]. دمای زیرلایه و مقدار مس یا ایندیوم می‌تواند بر روی نوع نیمرسانا اثر

داشته باشد [۱۱۶، ۱۱۷ و ۱۱۸]. ژائویی و همکارانش لایه‌هایی غنی از مس را در دمای کمتر از ۴۰۰°C

و لایه‌هایی غنی از ایندیوم را در دمای بالا رشد دادند که بر طبق ادعای آن‌ها لایه‌های گروه اول از نوع

p و لایه‌های دوم از نوع n بودند [۱۱۹]. در کار دیگری که ای. اچ. سوپارجو^۱ و همکارانش تحت

عنوان ساخت مواد پایه‌ای در سلول‌های خورشیدی CIS چاپ کردند، نوع حامل بار در این نیمرسانا به

¹ A.H. Soepardjo

میزان حضور عناصر در ترکیب مرتبط شده است. بر خلاف ادعای ژائویی، تنها در یک مقدار میانی از میزان حضور مس (۲۲/۹٪) نیمرسانا نوع n می‌باشد.

جدول (۷-۱۰) مقادیر ضریب سیبک محاسبه شده برای نمونه‌های مورد مطالعه.

زیرلایه	مقدار ΔS (Volt/ $^{\circ}$ C)
SLG (S4)	۸/۹۷۶۱
Glass (S3)	۷/۵۴۹۸
PET (S2)	۶/۸۶۰۵
Al (S1)	۶/۰۴۴۶

نیمرساناهایی با مقادیر کمتر و بیشتر از این مقدار از نوع p می‌باشند که احتمالاً این موضوع با دمای مورد استفاده در تهیه لایه‌ها مرتبط است [۱۲۰]. مقادیر محاسبه شده برای ΔS در جدول (۴-۷) گزارش شده است. مقادیر گزارش شده نشان می‌دهند که تمامی نمونه‌ها از نوع p می‌باشند.

نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که نمونه‌های S1 و S4 به ترتیب دارای کمترین و بیشترین مقدار ΔS هستند. بر طبق منحنی V-I، بیشترین و کمترین مقدار ΔS به نمونه‌هایی با بیشترین و کمترین رسانندگی مرتبط است.

۱۰-۳ ساخت لایه‌های جاذب CIS₂/CNTs با استفاده از روش سل ژل

شیوه محلول‌سازی و فلوجارت انجام این کار در فصل سوم بیان شده است.

در این مطالعه تعداد ۷ نمونه با ویژگی‌های متفاوت رشد داده شدند. ویژگی این نمونه‌ها در جدول (۴-۸) گزارش شده است. نمونه اول مربوط به لایه CIS₂ بدون حضور هیچ نانولوله کربنی عاملدار شده FMWCNT است. شش نمونه دیگر به دو گروه تقسیم‌بندی شدند. گروه A مربوط به

لایه‌های رشد داده شده ترکیبی از CIS₂ و FMWCNT است که برای افزایش مقدار pH در آن‌ها شستشو داده شدند.

جدول (۸-۱۰). نامگذاری و مشخصات نمونه‌های CIS₂ با افزودن FMWCNT.

		Group A (W-FMWCNT)			Group B (UW-FMWCNT)		
Name	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
CIS ₂ :FMWCNT ratio	بدون FMWCNT	1:0.5	1:1	1:1.5	1:0.5	1:1	1:1.5

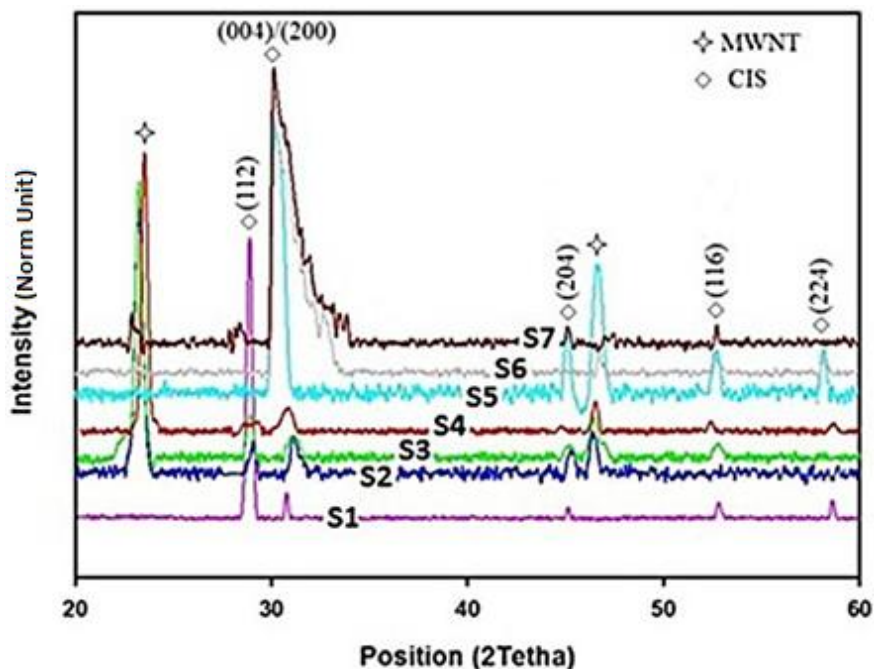
سه نمونه دیگر (گروه B) مربوط به لایه‌های رشد داده شده ترکیبی از CIS₂ و FMWCNT هستند که pH آن‌ها اسیدی باقی ماند. در هر گروه از سه نمونه استفاده شده است که در آن‌ها نسبت CIS₂:FMWCNT برابر ۰/۵:۱، ۱:۱، ۱:۱/۵ است. در ادامه خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی نمونه‌ها بررسی و نتایج حاصل این بررسی گزارش شده است.

نمونه‌ها مطابق ترکیب آورده شده در جدول ۴-۸ و شرایط ذکر شده در فصل سوم لایه‌نشانی و مطالعات زیر بر روی آن‌ها انجام گردید.

۱۰-۳-۱ آنالیز ساختاری

الف) طرح پراش اشعه X

برای تعیین ساختار بلوری، ثابت‌های شبکه، اندازه متوسط بلورک‌ها و کرنش، طرح‌های پراش اشعه X نمونه‌ها ثبت گردید. در شکل (۴-۱۵) طرح‌های پراش اشعه X اندازه‌گیری شده برای نمونه‌ها نشان داده شده است.



شکل (۱۰-۱۵) طرح‌های پراش اشعه X نمونه‌های S1-S7.

در این شکل قله‌های ناشی از پراش از صفحات (۲۰۰)/(۰۰۴)، (۲۲۰)/(۲۰۴) و (۳۱۲)/(۱۱۶) مربوط به تشکیل ساختار تتراگونال CIS_2 برای تمامی نمونه‌ها مشخص می‌باشند. قله‌های پراش (۱۱۲) و (۲۲۴) نیز در طرح‌های پراش همه نمونه‌ها به جز نمونه S7 قابل مشاهده هستند. علاوه بر این قله‌های موجود در زوایای $22,7^\circ$ و $46,5^\circ$ در نمونه‌های S2-S7 احتمالاً بدلیل وجود MWNTها می‌باشند. از آنجا که نمونه S1 تنها شامل لایه CIS_2 می‌باشد، هیچ قله‌ای که نشانگر MWNT باشد در آن وجود ندارد. قله (۲۰۰)/(۰۰۴) در نمونه‌های S6 و S7 دارای یک شانه در سمت راست است که احتمالاً به دلیل وجود CNTهای اسیدی می‌باشد.

مقادیر اندازه بلورکها (D)، کرنش و چگالی دررفتگی ($1/D^2$) و ثابت‌های شبکه (a=b, c) که توسط طیف‌های پراش اشعه X محاسبه شده‌اند در جدول (۴-۹) گزارش شده است. در این مطالعه برای محاسبه اندازه بلورکها از رابطه شرر استفاده شد.

مقادیر بدست آمده نشان می‌دهند که با اضافه کردن W-FMWCNT به محلول CIS_2 ، اندازه

متوسط بلورک‌ها در لایه‌های CIS₂ با افزایش مقدار CNT افزایش می‌یابد. رفتاری معکوس در نمونه-های گروه B به‌هنگام اضافه کردن UW-FMWCNT قابل مشاهده است.

جدول (۹-۱۰). داده‌های مستخرج از طرح‌های پراش اشعه X نمونه‌های S1-S7

نمونه	اندازه بلورک (nm)	کرنش ε (10^{-3})	چگالی دررفتگی ($10^{-3}/\text{nm}^2$)
S1	15	۲/۱۱۷	۴/۴۴۰
S2	۱۷	۲/۰۳۶	۳/۴۶۰
S3	۲۰	۱/۷۴۸	۲/۵۰۰
S4	۲۴	۱/۶۳۲	۱/۷۳۰
S5	۱۲	۲/۹۳۸	۶/۹۴۴
S6	۸	۳/۷۰۲	۱۵/۶۲۵
S7	۷	۴/۷۳۹	۲۰/۴۰۸

ادامه جدول (۹-۴)

انحراف از شبکه تتراگونال $2-c/a$	ثابت‌های شبکه (nm)		نمونه
	c	a=b	
۰/۴۶۲۷	۹/۵۲۰۷	۶/۱۹۳۱	S1
۰/۳۵۹۸	۹/۷۲۷۴	۵/۹۳۰۷	S2
۰/۳۳۷۲	۹/۶۹۷۰	۵/۸۳۱۷	S3
۰/۳۲۵۶	۹/۸۰۱۶	۵/۸۵۳۸	S4
۰/۶۸۰۴	۸/۴۳۷۷	۶/۳۹۴۱	S5
۰/۸۶۵۸	۸/۲۶۲۶	۷/۲۸۵۱	S6
۰/۸۷۲۶	۸/۲۴۳۳	۷/۳۱۱۸	S7

این‌طور به نظر می‌رسد که با افزایش گروه‌های عاملی به محلول CIS₂، احتمال تشکیل دانه-

هایی با شعاع بحرانی افزایش می‌یابد و این سبب افزایش اندازه بلورک نمونه‌های شامل W-FMWCNT می‌شود.

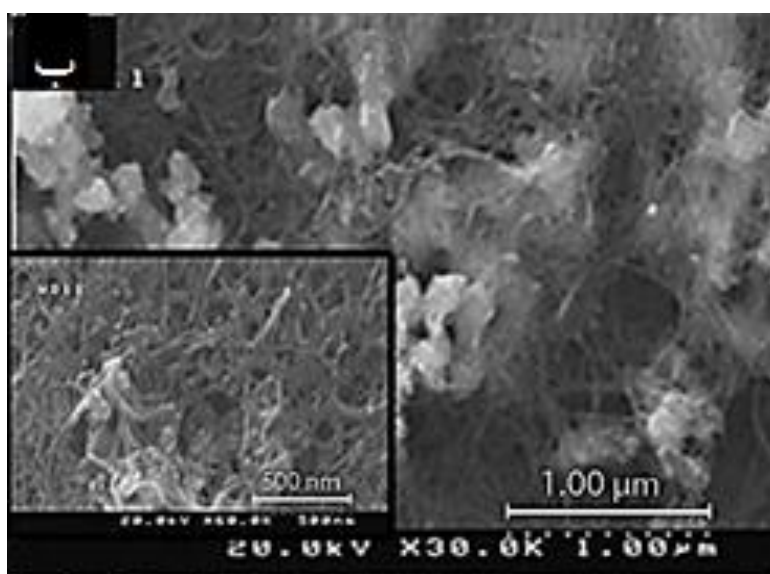
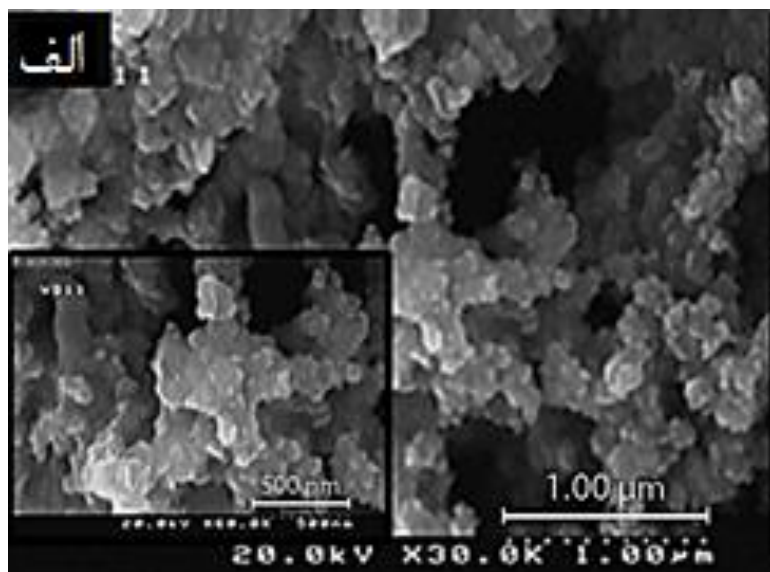
در لایه‌های گروه B (شامل UW-FMWCNT)، افزایش گروه‌های عاملی حالت اسیدی محلول FMWCNTها را کاهش داده و بنابراین حمایت کننده مناسب جهت تشکیل دانه‌هایی با اندازه مناسب کاهش می‌یابد. بررسی و مقایسه نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که روند تشکیل دانه‌ها تضعیف شده و بنابراین اندازه بلورک‌ها کاهش می‌یابد.

بزرگتر بودن اندازه بلورک در نمونه S1 در مقایسه با نمونه‌های گروه B (S5, S6, S7) می‌تواند ناشی از عدم حضور نانولوله‌های کربنی اسیدی در محلول CIS_2 باشد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که اندازه بلورک S1 بزرگتر از اندازه بلورک نمونه‌های گروه B و کوچکتر از آن در نمونه‌های گروه A است.

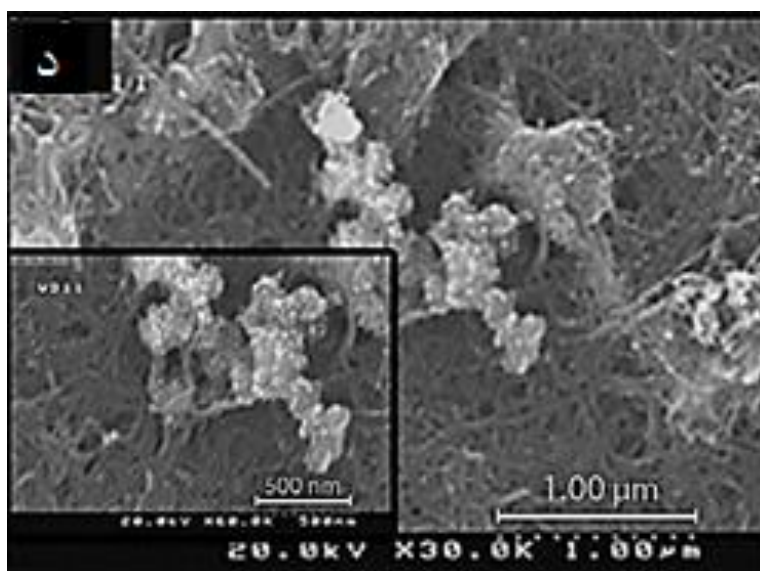
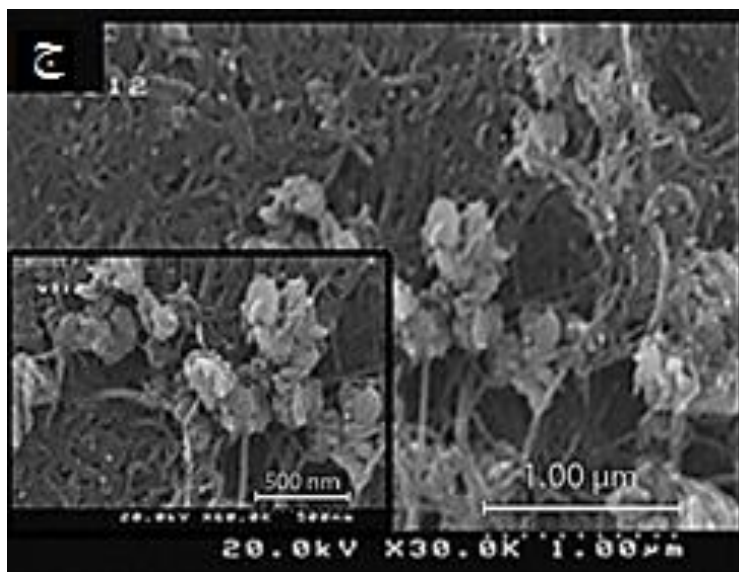
مقادیر کرنش محاسبه شده در نمونه‌ها نشان می‌دهد که اضافه کردن W-FMWCNT به محلول CIS_2 جهت تهیه نمونه‌های گروه A، کرنش را در مقایسه با دیگر نمونه‌ها کاهش می‌دهد. بنابراین این‌گونه به نظر می‌رسد که حالت اسیدی نمونه‌های گروه B در مقایسه با دیگر نمونه‌ها سبب بی‌نظمی و اختلال در تشکیل لایه‌ها می‌شود. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که در نتیجه افزایش کرنش در لایه‌ها، مقدار انحراف از حالت تتراگونال نیز افزایش می‌یابد. چنین تغییری در ثابت‌های شبکه نمونه‌های گروه B نیز مشاهده می‌شود (افزایش در اندازه ثابت‌های شبکه در صفحه ab و کاهش ثابت شبکه در راستای C). این تغییرات در مقادیر ثابت شبکه سبب یک جابجایی کوچک در مکان قله‌های مشاهده شده در طرح‌های پراش اشعه X نمونه‌ها شده است.

ب) تصاویر FESEM

تصاویر FESEM نمونه S1 و نمونه‌های گروه A در شکل (۴-۱۶) نشان داده شده است.



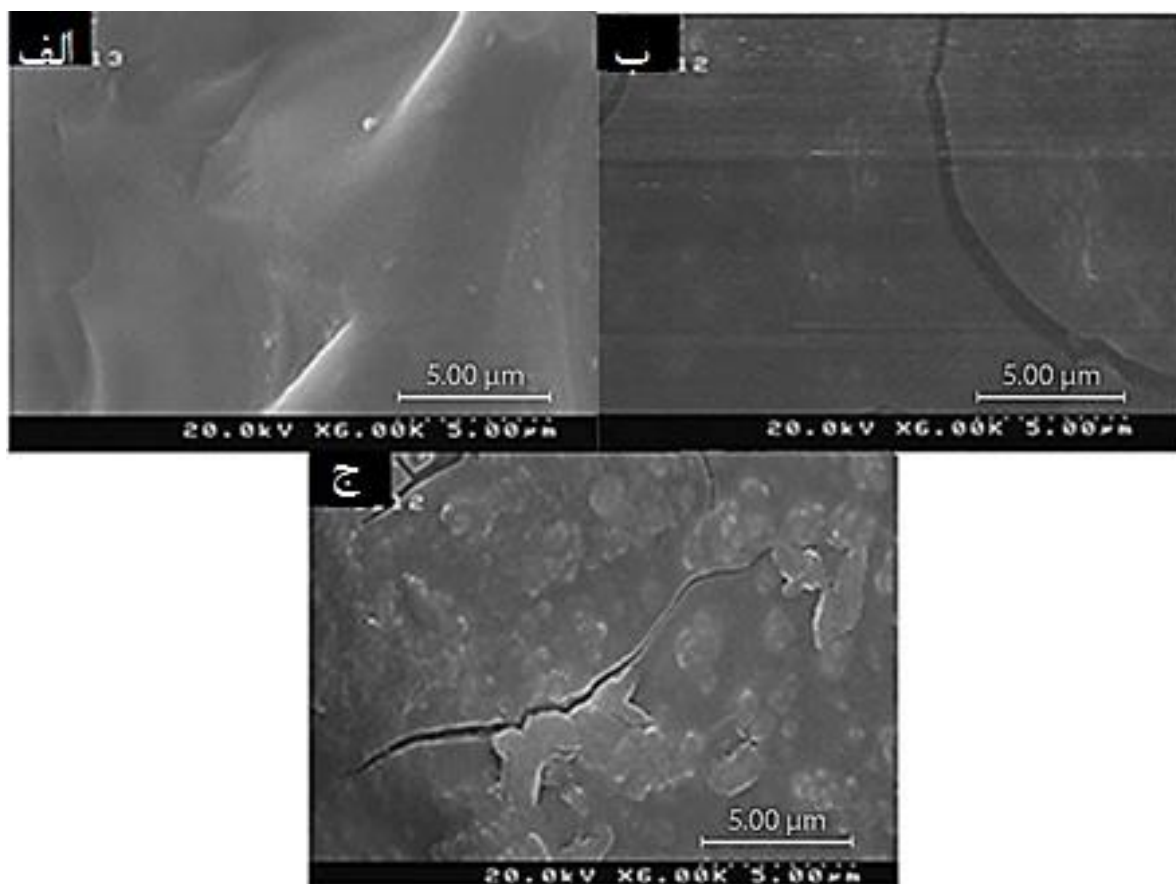
شکل (۴-۱۶ الف) مربوط به نمونه S1 است که در آن از CNT استفاده نشده و بر روی شیشه لایه‌نشانی شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، سطح نمونه متخلخل بوده و از دانه‌های کوچکی تشکیل شده است. تصاویر ب، ج و د در شکل (۴-۱۶) مربوط به نمونه‌های S2، S3 و S4 هستند. این تصاویر نشان‌گر حضور دانه‌های CIS₂ و CNT می‌باشند. بررسی تصاویر نشان می‌دهد که CNT‌ها توسط دانه‌های CIS₂ پوشانده شده‌اند. همان‌طور که در تصاویر نمونه‌های گروه A قابل مشاهده است، با افزایش مقدار W_FMWCNT از ۰/۵ به ۱/۵، تعداد بیشتری از دانه‌های CIS₂ بر روی CNT رشد کرده‌اند.



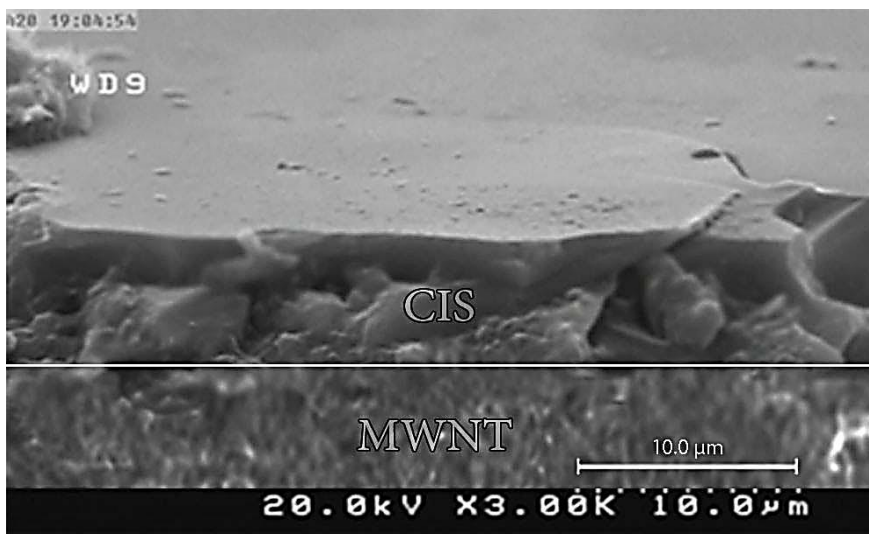
شکل (۱۰-۱۶) تصاویر FESEM نمونه فاقد CNT، S1 (الف) و نمونه‌های گروه A دارای CNT (ب، ج و د). در این فرایند تنها درصدی از CNTها عاملدار شده و قادر به تشکیل گروه‌های کربوکسیلیک می‌باشند که می‌توانند تشکیل یک پیوند با اتم‌های مس و ایندیوم حاضر در ساختار CIS_2 دهند. به-عنوان نتیجه، انتظار می‌رود که با افزایش این گروه‌های عاملی، مقدار دانه‌های CIS_2 تشکیل شده بر روی سطح افزایش یابد.

در شکل (۴-۱۷) تصاویر FESEM نمونه‌های گروه B که در انباشت لایه CIS_2 از نانوله‌های کربنی شستشو نشده استفاده شده است، در شکل (۴-۱۷) نشان داده شده‌اند. بررسی و مقایسه

تصاویر نشان می‌دهند که احتمالاً حالت اسیدی محلول سبب تخریب گروه‌های عاملی شده و در نتیجه باعث تهنشین شدن CNTها می‌گردد. با افزایش میزان حضور UW-FMWCNT ها به محلول CIS_2 ، تخریب در سطح لایه افزایش می‌یابد. شکل (۴-۱۸) نشان‌گر تصویر سطح جانبی نمونه S4 است. این تصویر نشان می‌دهد که بیشتر CNTها به‌عنوان حمایت‌کننده برای لایه CIS_2 در پایین سطح بر روی زیرلایه شیشه تشکیل یک اتصال ناهمگون داده‌اند که این موضوع در ادامه بررسی شده است.



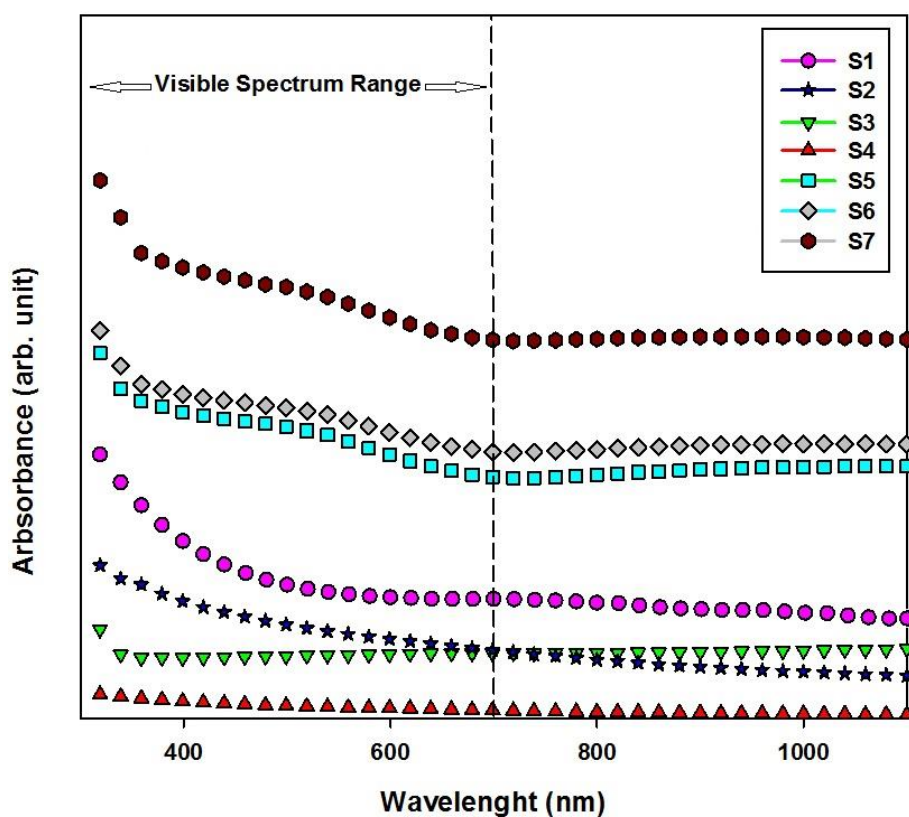
شکل (۱۰-۱۷) تصاویر FESEM نمونه‌های گروه B (الف، ب و ج).



شکل (۱۸-۱۰) تصویر FESEM از سطح مقطع نمونه S4.

۲-۳-۱۰ تحلیل اپتیکی

الف) طیف جذب اپتیکی



شکل (۱۹-۴) مقایسه طیف جذبی نمونه‌های S1-S7.

جهت تعیین خواص اپتیکی لایه‌ها، طیف‌های جذبی آن‌ها در گستره طول موجی 1100nm - 300 ثبت شدند. نتایج بدست آمده در شکل (۴-۱۹) نشان داده شدند. مقایسه طیف‌ها نشان می‌دهد که طیف جذبی شدیداً تحت تاثیر ترکیب اولیه نمونه‌ها می‌باشد. همچنین میزان جذب مشاهده شده در نمونه‌های گروه A ($S2, S3, S4$) که با W_FMWCNT ها ساخته شده‌اند در مقایسه با نمونه S1 و نمونه‌های گروه B کمتر است. کمترین و بیشترین مقدار جذب به ترتیب مربوط به نمونه‌های S4 و S7 می‌باشد. همان‌طور که در جدول (۴-۹) گزارش شده است، این نمونه‌ها دارای کمترین و بیشترین مقدار چگالی دررفتگی هستند.

علاوه‌براین، همان‌طور که قبلاً ذکر شد، در نمونه‌های گروه B، حالت اسیدی محلول سبب تخریب گروه‌های عاملی شده و این باعث می‌شود تا بیشتر CNTها بر روی زیرلایه در پایین لایه CIS₂ ته‌نشین شوند. بنابراین، افزایش جذب در نمونه‌های گروه B احتمالاً به سبب پراکندگی سطحی یا ضریب جذب بالاتر می‌باشد.

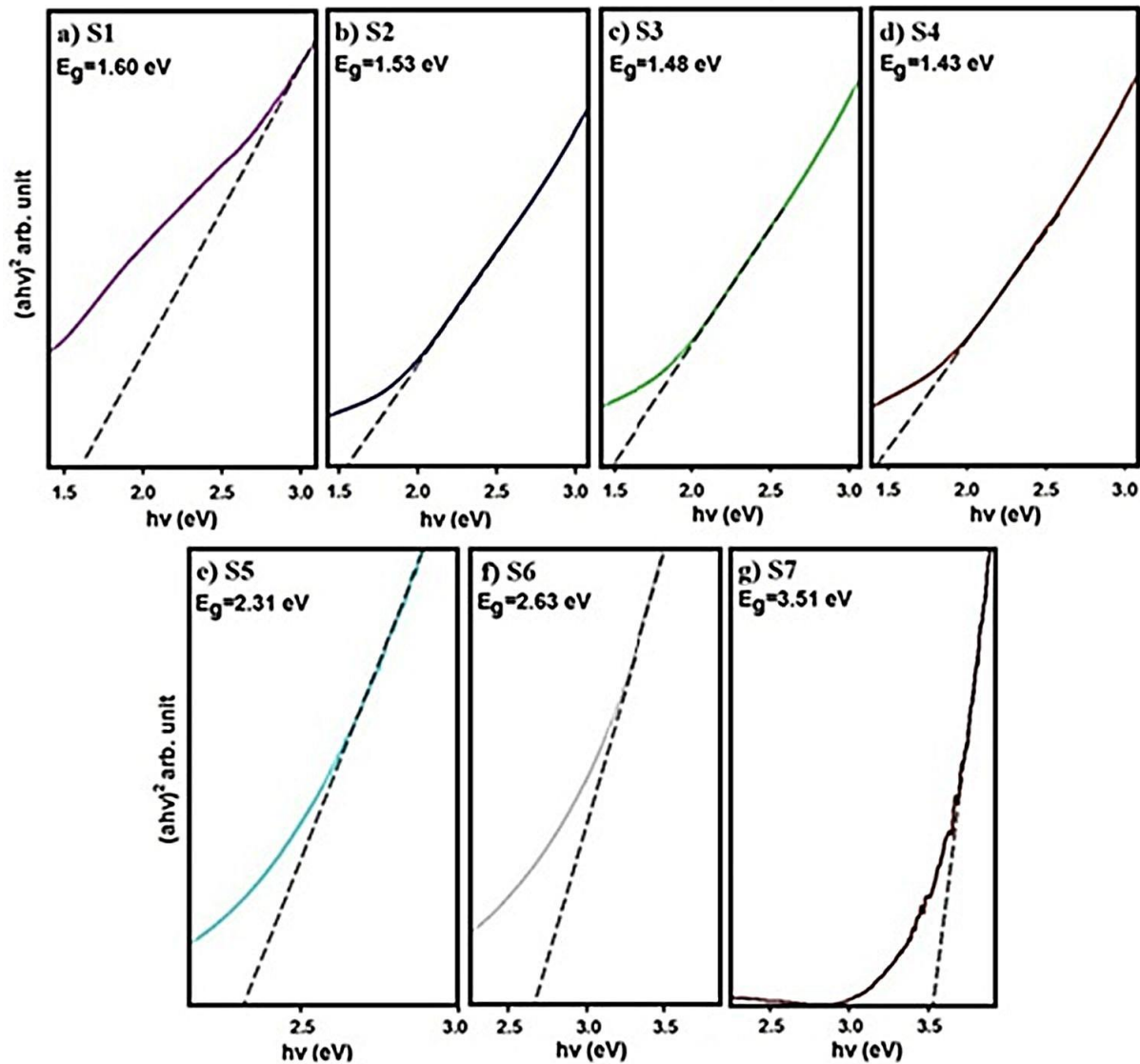
ب) تعیین انرژی گاف نواری

جهت محاسبه انرژی گاف نواری نمونه‌ها، ابتدا ضخامت لایه‌ها که با استفاده از نرم‌افزار پوما با استفاده از طیف‌های بازتابی و عبوری تخمین زده شدند حدود $5\mu\text{m}$ بدست آمد. اگرچه با استفاده از تصویر FESEM از سطح مقطع نمونه‌ها نیز این مقدار تایید شد (شکل ۴-۱۸).

سپس با برازش قسمت خطی منحنی $ahv)^2 - hv$ گاف انرژی نمونه‌ها بدست آمدند.

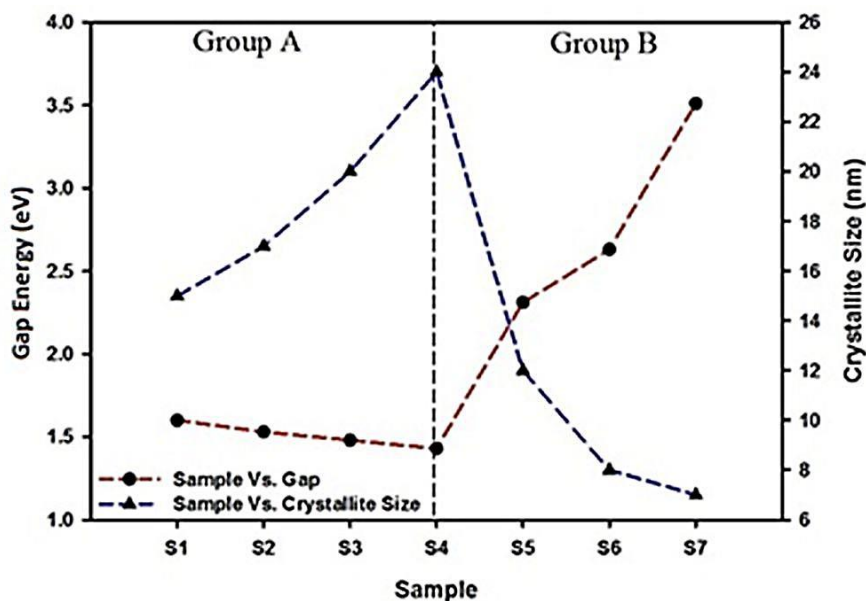
مقادیر بدست آمده نشان می‌دهد که گاف انرژی نمونه S1 (بدون CNT) برابر 1.60eV است، این درحالیست که این مقدار با اضافه کردن UW-FMWCNT به محلول CIS₂ افزایش و سپس با اضافه کردن W-FMWCNT کاهش یافته است. تغییرات گاف نواری گروه‌ها با تغییرات اندازه بلورک-ها با اثر حبس کوانتومی در توافق نیست. تغییرات گاف نواری و اندازه بلورک برای نمونه‌های S1 تا

S7 در شکل (۴-۲۱) نشان داده شده است. مقادیر کمتر گاف انرژی برای نمونه‌های گروه A نسبت به نمونه S1 احتمالاً به نقص‌های موجود آمده در طی تشکیل لایه‌ها و در نتیجه تشکیل پیوندهای آویزان^۱ به سبب تعداد ناکافی اتم‌ها مرتبط باشد. این نقوص می‌تواند حالات جایگزیده در گاف نواری ایجاد کرده که در نتیجه لبه جذب اپتیکی را کاهش دهد.



شکل (۱۰-۲۰) نمودارهای $(ahv)^2 - hv$ برای محاسبه گاف انرژی نمونه‌های S1-S7.

¹ Dangling



شکل (۱۰-۲۱) تغییرات انرژی گاف نواری و اندازه بلورک برای نمونه‌های S1-S7.

۳-۳-۱۰ تحلیل الکتریکی

منحنی I-V

برای تعیین رفتار الکتریکی نمونه‌ها، همانند مطالعات قبلی از دستگاه پتانسیومتر استفاده شد.

نمودارهای I-V تمامی نمونه‌ها در شکل (۴-۲۱) نشان داده شده است.

مقایسه نمودارهای I-V نشان می‌دهد که میزان رسانندگی در لایه‌هایی شامل W-FMWCNT

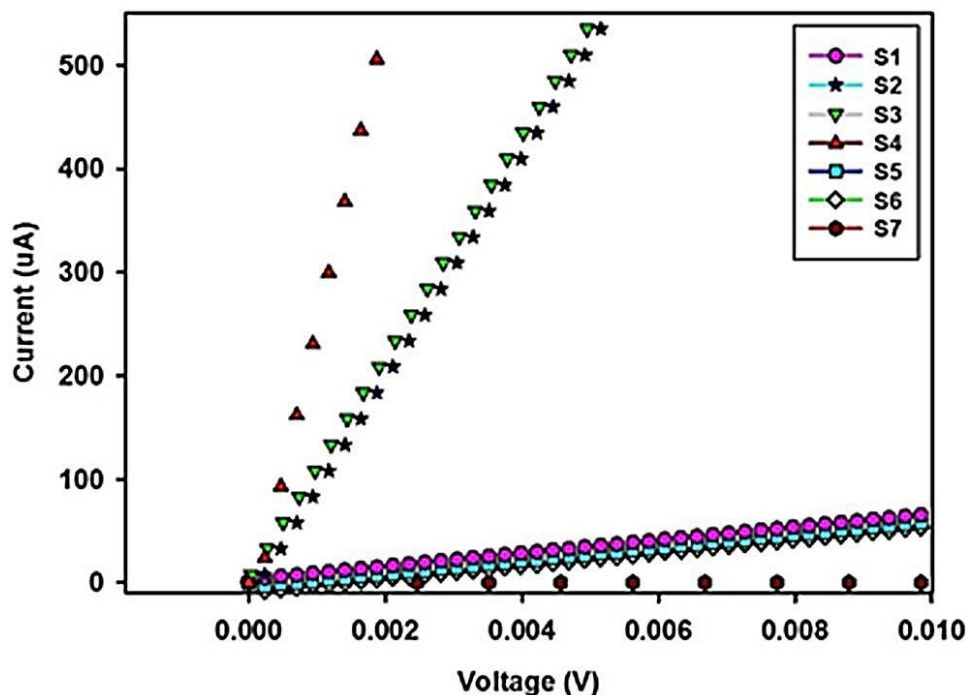
(نمونه‌های S2، S3 و S4) در مقایسه با دیگر نمونه‌ها بیشتر است. بر طبق داده‌های مستخرج از

اطلاعات XRD، نمونه‌های گروه A دارای چگالی‌های دررفتگی کمتری در مقایسه با دیگر نمونه‌ها

هستند و مقدار آن از نمونه S5 تا S7 افزایش می‌یابد. کاهش رسانندگی با نتایج XRD در توافق است.

این کاهش رسانندگی می‌تواند به دلیل افزایش پراکندگی حاملی در نتیجه تغییر اندازه بلورک (یا

دررفتگی‌ها) توجیه شود.



شکل (۱۰-۲۲) نمودار جریان برحسب ولتاژ برای نمونه‌های S1-S7

اگرچه احتمالاً بهبود رسانندگی در نمونه‌های گروه A در مقایسه با بقیه، نیز می‌تواند ناشی از بهبود تماس‌های داخلی بین ذرات CIS₂ باشد. مقاومت لایه‌های CIS₂ با استفاده از FMWCNT ها با شستن آنها در حمام یخ تغییر می‌کند.

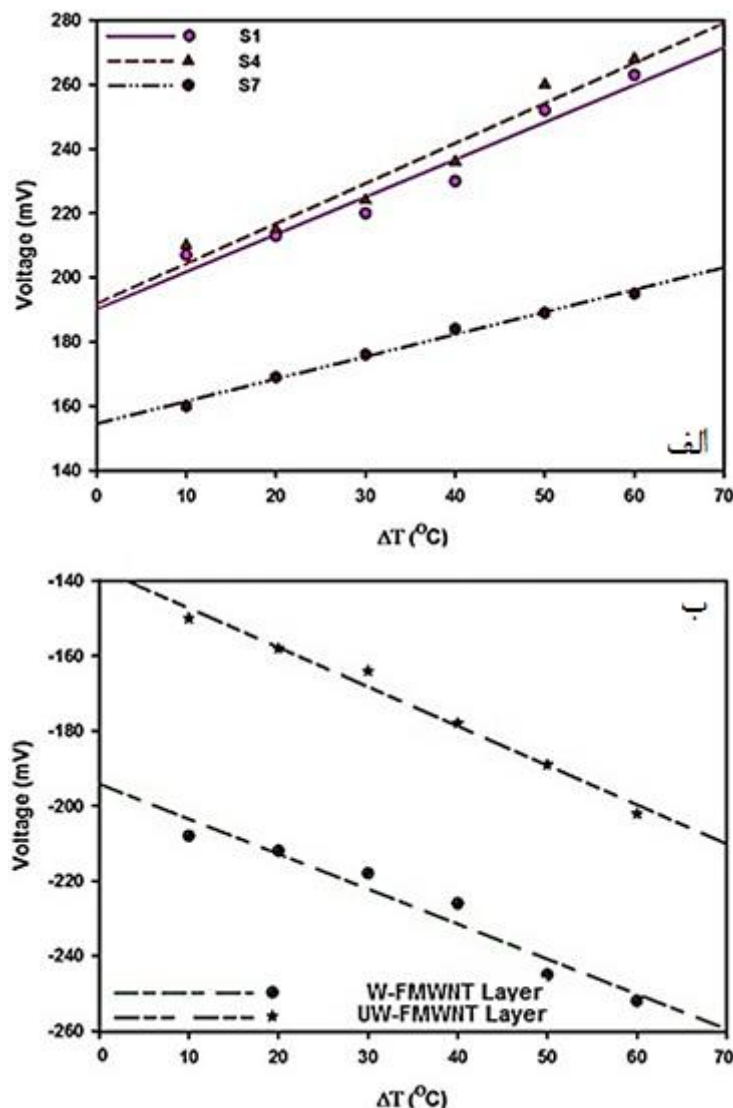
۱۰-۳-۴ تحلیل ترموالکتریکی

اثر سیبک

در اینجا نیز همانند دو مطالعه قبل از اثر سیبک جهت تعیین نوع حامل‌ها استفاده شد. در این مطالعه علاوه بر نمونه‌های مورد بحث S1-S7، لایه‌های W-FMWCNT و UW-FMWCNT که فاقد CIS₂ می‌باشند مورد مطالعه قرار گرفتند.

همان‌طور که در گزارشات آمده است [۱۲۱]، لایه‌های جاذب CIS₂ می‌توانند با دو نوع حامل p یا n وجود داشته باشد که این موضوع سبب کاربردهای وسیع آن در قطعات الکترونیکی و اپتوالکترونیکی شده است. در نتیجه تعیین نوع حامل بسیار با اهمیت می‌باشد. در این مطالعه این‌گونه

فرض شده است که با استفاده از روش مذکور (اضافه کردن FMWCNT به محلول CIS₂) می‌توان یک اتصال ناهمگون p-n ساخت. از آنجاکه تنها کسری از CNTها در روند عامل‌دار سازی شرکت می‌کنند، CNTهای باقیمانده به سبب چگالی بالاتری که نسبت به ذرات CIS₂ دارند، به عنوان لایه‌ای حامل برای لایه CIS₂ در فرایند پوش‌دهی چرخشی لایه‌نشانی می‌شوند. تایید این موضوع در تصویر FESEM از مقطع نمونه S4 (شکل ۴-۱۸) قابل مشاهده است.



شکل (۱۰-۲۳) نمودار ولتاژ بر حسب گرادیان دما (الف) نمونه‌های S1, S4, S7 و (ب) لایه نازک W, UW-FMWNT

از سوی دیگر، با توجه به ساختار هیبریدی SP² و SP³ مربوط به نانولوله‌های کربنی، همیشه

یک تشدید بین اتم‌های کربن مجاور ناشی از انتقال الکترون از یک اتم به دیگری وجود دارد. بنابراین، احتمالاً نوع حامل در CNTها n است. در شکل (۴-۲۳) نتایج بدست آمده از اندازه‌گیری‌های ضریب سیبک (SC) برای همه نمونه‌ها و در شکل (۴-۲۳الف) تغییرات پتانسیل بر حسب گرادیان دما برای نمونه‌های S1 (فاقد CNT)، S4 و S7 نشان داده شده است. شیب مثبت منحنی‌ها این موضوع را که لایه CIS₂ (S1) و ساختار ترکیبی (S4 و S7) از نوع p می‌باشند را تایید می‌کند. همان‌طور که در شکل (۴-۲۳) دیده می‌شود، ضریب سیبک در نمونه S4 بیشتر از S1 و S7 است. این موضوع در توافق با داده‌های مستخرج از طیف پراش اشعه X نمونه‌هاست، که کمترین و بیشترین چگالی دررفتگی مربوط به نمونه‌های S4 و S7 می‌باشد. به‌همین ترتیب، رسانندگی نمونه‌های S4 و S7 می‌بایست بیشتر از آن برای نمونه S7 باشد. ضریب سیبک در لایه ترکیبی تولید شده توسط W_FMWCNT بیشتر از دیگری می‌باشد. احتمالاً یک محیط اسیدی قوی می‌تواند ساختار MWCNTها را تغییر داده و پیوندهای بین اتم‌های کربن را بشکند.

شکل (۴-۲۳ ب) نشانگر اثر سیبک لایه‌هایی تنها شامل FMWCNTها می‌باشد. برای این کار دو لایه جداگانه از W-FMWCNTها و UW-FMWCNTها با استفاده از همان شرایط لایه‌های CIS₂ تهیه شدند. برای مطالعه نوع حامل‌ها در این دو لایه، از آن‌ها نیز اندازه‌گیری اثر سیبک به‌عمل آمد. همان‌طور که در شکل (۴-۲۳ ب) دیده می‌شود، تغییرات پتانسیل بر حسب گرادیان دما منفی است. شیب منفی خط، نوع n بودن حامل‌ها در این لایه‌ها را تصدیق می‌کند.

نتایج بدست آمده از تصاویر FESEM و اندازه‌گیری‌های اثر سیبک این ایده را تایید می‌کند که اضافه کردن FMWCNTها به محلول CIS₂، باعث می‌شود که لایه CIS₂:FMWCNT بر روی لایه-ای از FMWCNT رشد پیدا کرده و این دو لایه یک اتصال p-n همگون تشکیل دهند. بنابراین روش موردبحث در این مطالعه قادر به دستیابی به اتصالی p-n است که می‌تواند برای ساخت سلول‌های خورشیدی به‌عنوان راهی ساده‌تر از روش‌های مرسوم (لایه‌نشانی دوباره لایه‌ای با تراکم حاملی

متفاوت) مورد توجه قرار گیرد.

۱۰-۴ آماده‌سازی و مشخصه‌یابی لایه‌های جاذب $\text{CuIn}(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})\text{S}_2$.

همان‌گونه که قبلاً بیان شد، نیمرساناهای کالکپیریت بطور موفقیت‌آمیزی به عنوان لایه جاذب در سلول‌های خورشیدی به‌کار گرفته شده‌اند. CIS_2 به عنوان یکی از این لایه‌های جاذب با گاف انرژی در حدود 1.5eV و ترکیبی تقریباً غیرسمی معرفی شده است. در ساخت سلول‌های خورشیدی، جهت افزایش بازده قطعه، محققان به دنبال ترکیباتی با گاف انرژی بزرگتر و در نتیجه طیف جذبی بالاتر هستند. بدست آوردن گاف انرژی بالاتر با افزودن Al ، Ga و S به ترکیب CIS_2 قابل دسترس است. در نتیجه ترکیبات CuInGaS_2 (CIGS) و CuInAlS_2 (CIAS)، نامزدهایی قابل اعتماد جهت رسیدن به یک منبع انرژی کم هزینه با بازدهی بالاتر از CIS_2 هستند. هرچند حضور Ga و Al در ترکیب سبب افزایش گاف نواری می‌شود، لیکن افزایش چگالی دررفتگی با حضور این عناصر از چاش‌های پیش‌رو می‌باشد. از طرف دیگر، در مقایسه با Ga ، Al ارزانتر بوده و گاف انرژی و طیف جذبی مورد نظر را بیشتر افزایش می‌دهد؛ همچنین سلول‌های ساخته شده بر پایه CuInAlS جریان مدار کوتاه و ولتاژ مدار باز بیشتری را در مقایسه با سلول‌های ساخته شده بر پایه نیمرسانای CuInGaS از خود نشان می‌دهند که این موارد می‌تواند دلیل خوبی برای جایگزین شدن Ga با Al باشد.

در این کار، ابتدا لایه‌های نازک $\text{CuIn}(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})\text{S}_2$ با مقادیر متفاوت x که به روش سل ژل بر روی زیرلایه‌های SLG لایه‌نشانی شدند، و سپس خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی آن‌ها بررسی شدند. در این مطالعه مقدار In موجود در ترکیب را ثابت نگه داشته و مقادیر Al و Ga برای مقادیر متفاوت x تغییر داده شدند. نمونه‌های رشد داده شده در این کار در جدول (۴-۱۰) معرفی شده‌اند.

جدول (۱۰-۱۰). نحوه نامگذاری نمونه‌های $\text{CuIn}(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})\text{S}_2$.

Sample	Absorber Layer
S1	CIS_2
S2	CIGS_2
S3	$\text{CIA}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{S}_2$
S4	$\text{CIA}_{0.5}\text{G}_{0.5}\text{S}_2$
S5	$\text{CIA}_{0.75}\text{G}_{0.25}\text{S}_2$
S6	CIAS_2

شیوه محلول‌سازی و رشد لایه‌ها در فصل سوم به تفصیل آمده است.

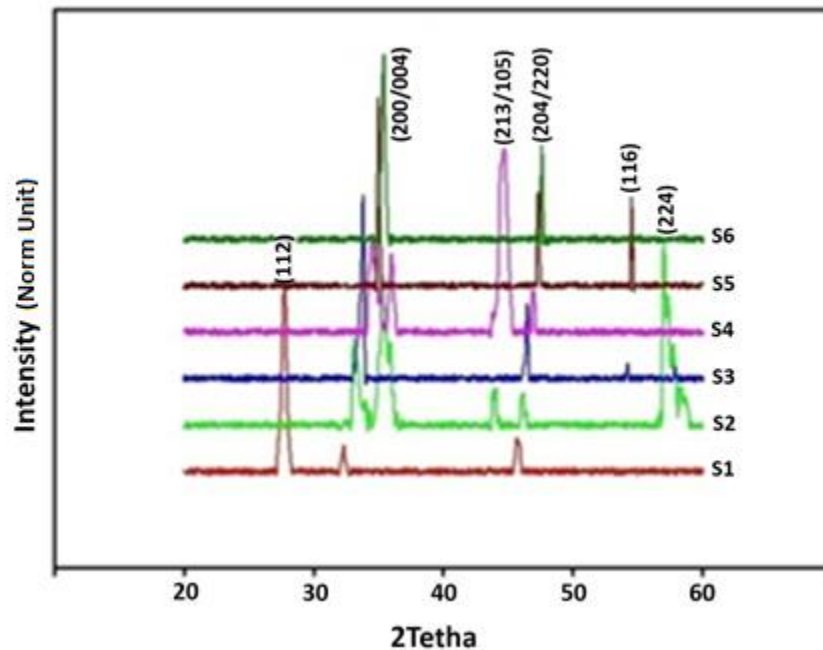
۱۰-۴-۱ آنالیز ساختاری

الف) طرح پراش اشعه X

جهت تعیین بلورینگی لایه‌های نازک مورد بحث در این مطالعه در گام اول از طیف پراش اشعه X استفاده شد. در شکل (۴-۲۴) مربوط به این طیف‌های XRD برای نمونه‌های S1-S6 نشان داده شده است. در طیف XRD نمونه S1 سه قله مشخصه ساختار تتراگونال یعنی (۱۱۲)، (۲۰۰)/(۰۰۴) و (۲۲۰)/(۲۰۴) به خوبی قابل مشاهده می‌باشند. در طیف XRD نمونه‌های S2-S6 تنها قله (۱۱۲) نمونه S1 قابل مشاهده نیست.

همان‌طور که در طیف‌های مربوط به نمونه S2 تا S6 مشخص است با افزایش میزان حضور Al در ترکیب پنج‌تایی $\text{Cl}(\text{Al},\text{Ga})\text{S}_2$ قله‌های مشخصه به سمت زوایای بزرگتر جابجا می‌شوند. این موضوع می‌تواند به دلیل جایگزینی اتم‌های Al و Ga به جای اتم‌های In در ترکیب CIS_2 باشد. از آنجاکه Al و Ga دارای شعاع اتمی کمتری نسبت به In هستند، در نتیجه این جایگزینی کاهش مطابق رابطه براگ فاصله بین صفحات (d) کاهش و در نتیجه شاهد انتقال قله‌ها به سمت زوایای

بزرگتر هستیم. میزان این جابجایی برای نمونه‌های شامل Al که شعاع اتمی کمتری نسبت به Ga دارند بیشتر است.



شکل (۱۰-۲۴) طرح‌های پراش اشعه X نمونه‌های S1-S6

از طرف دیگر، همانطور که در طیف‌های XRD نمونه‌ها دیده می‌شود، افزایش حضور Ga و Al در ترکیب سبب پهن‌شدگی قله (۲۰۴)/(۲۲۰) از نمونه S1 به S6 شده است. این موضوع به کاهش اندازه بلورک‌ها و در نتیجه پایین آمدن کیفیت بلورینگی لایه‌ها مرتبط است.

با استفاده از روابط ذکر شده در فصل قبل، اندازه بلورک، کرنش، چگالی دررفتگی و ثابت‌های شبکه برای تمامی نمونه‌ها محاسبه شدند. نتایج بدست آمده در جدول (۴-۱۱) گزارش شده است.

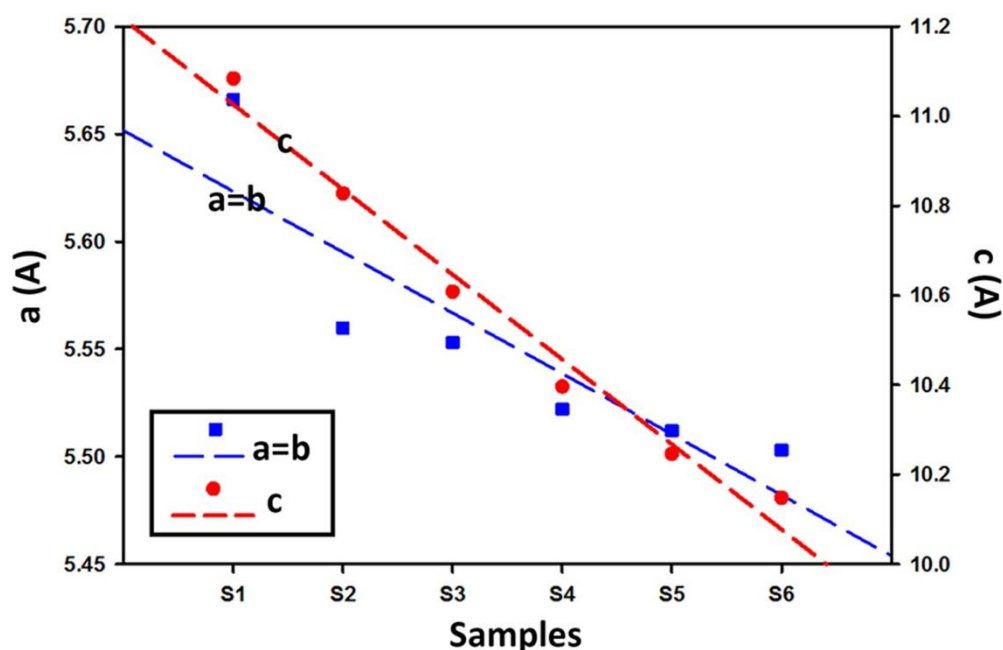
تمامی محاسبات این مطالعه با قله مشخصه (۰۰۴)/(۲۰۰) انجام شد. برای محاسبه اندازه بلورک‌ها از رابطه شرر استفاده شد. همان‌طور که در ستون دوم جدول (۴-۱۱) مشاهده می‌شود، مقدار 2θ با افزایش میزان Al به سمت مقادیر بیشتر افزایش یافته و اندازه بلورک‌ها نیز با درصد حضور Al کاهش یافته است؛

جدول (۱۰-۱۱). داده‌های مستخرج از طرح‌های پراش اشعه X نمونه‌های $\text{CuIn}(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})\text{S}_2$

چگالی دررفتگی ($10^{-4}/\text{nm}^2$)	کرنش ϵ (10^{-4})	اندازه بلورک (nm)	FWHM (10^3 Radian)	2Tetha	نمونه
۳/۰۸۰۲	۶/۰۸۳۶	۵۶/۹۷۸۸	۲/۵۳۳۴	۳۲/۳۰۴	S1
۴/۶۹۳۸	۷/۵۰۹۹	۴۶/۱۵۶۹	۳/۱۳۳۷	۳۳/۰۹۳۹	S2
۵/۷۸۰۸	۴/۷۷۵۷	۴۵/۷۵۹۶	۳/۱۶۶۸	۳۳/۷۸۸۲	S3
۵/۷۸۸۲	۴/۸۲۰۵	۴۵/۵۴۶۵	۳/۱۸۷۷	۳۴/۵۰۷۹	S4
۵/۸۱۱۹	۹/۳۰۷۰	۳۲/۷۹۹۰	۴/۴۳۵۳	۳۵/۰۰۱۸	S5
۵/۷۹۵۲	۱۰/۱۴۴۰	۳۱/۳۹۷۰	۴/۴۳۵۴	۳۵/۳۸۱۵	S6

ادامه جدول (۴-۱۱)

انحراف از شبکه تتراگونال 2-c/a	ثابت‌های شبکه (nm)		نمونه
	c	a=b	
۰/۰۴۳۷	۱۱/۰۸۴۹	۵/۶۶۶۲	S1
۰/۱۱۲۸	۱۰/۸۲۸۰	۵/۷۳۷۵	S2
۰/۱۶۴۹	۱۰/۶۰۸۵	۵/۷۸۰۸	S3
۰/۲۰۳۸	۱۰/۳۹۶۸	۵/۷۸۸۲	S4
۰/۲۳۷۱	۱۰/۲۴۶۰	۵/۸۱۱۹	S5
۰/۲۴۸۹	۱۰/۱۴۸۰	۵/۷۹۵۲	S6

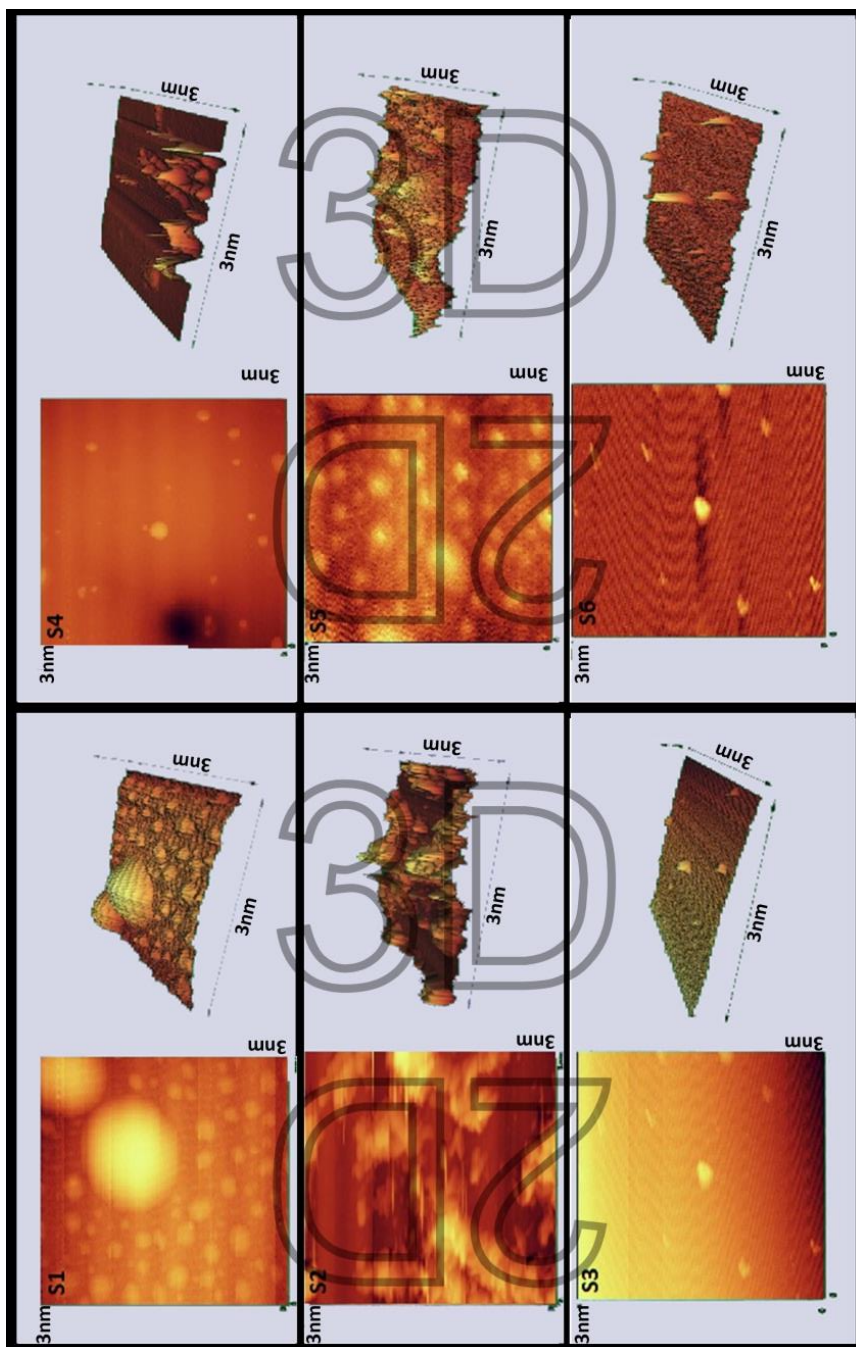


شکل (۴-۲۵) تغییرات پارامترهای شبکه برای نمونه‌های آماده شده S1-S6.

پارامترهای شبکه $a=b$ و c نیز نشان‌گر رفتاری کاهشی به ازای افزودن اتم‌های Al/Ga به ترکیب می‌باشند و بنابراین انحراف از حالت تتراگونال $(2-c/a)$ افزایش می‌یابد. این نتیجه (که در شکل (۴-۲۵) نشان داده شده است، می‌تواند توسط شعاع یونی کوچکتر $Ga = 0.62 \text{ \AA}$ و $Al = 0.50 \text{ \AA}$ در مقایسه با $In = 0.81 \text{ \AA}$ توضیح داده شود. این موضوع سبب انتقال قله‌های XRD به سمت زوایای بیشتر خواهد شد.

ب) تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی AFM

برای بررسی زبری سطح لایه‌ها از تصاویر AFM در مقیاس 9 nm^2 از سطح آن‌ها ثبت گردید. در شکل (۴-۲۶) تصاویر AFM ثبت شده نشان داده شده است. با استفاده از این تصاویر و نرم‌افزار مربوطه، مقدار زبری لایه‌ها محاسبه و نتایج آن در جدول (۴-۱۲) گزارش شده است.



شکل (۱۰-۲۶) تصاویر AFM ثبت شده از سطح نمونه‌های S1-S6

همان‌طور که از نتایج گزارش شده در جدول (۴-۱۲) مشخص است تغییرات میزان زبری با افزایش میزان حضور Al از یک روند منظم تبعیت نمی‌کند. احتمالاً مقادیر زبری تا حد زیادی به شرایط رشد لایه‌های نازک مرتبط می‌باشد. جهت بررسی این تاثیر می‌توان به تصاویر مربوط به طیف عبور اپتیکی نمونه‌ها (شکل ۴-۲۵) رجوع کرد. همان‌گونه که این نتایج نشان می‌دهند، بیشترین و

کمترین میزان عبور اپتیکی مربوط به کمترین و بیشترین مقدار زبری گزارش شده می‌باشد. چنانچه روند تغییرات مقدار زبری رابا تغییرات میزان عبور اپتیکی مقایسه کنیم، روند یکسان و معکوسی قابل مشاهده است.

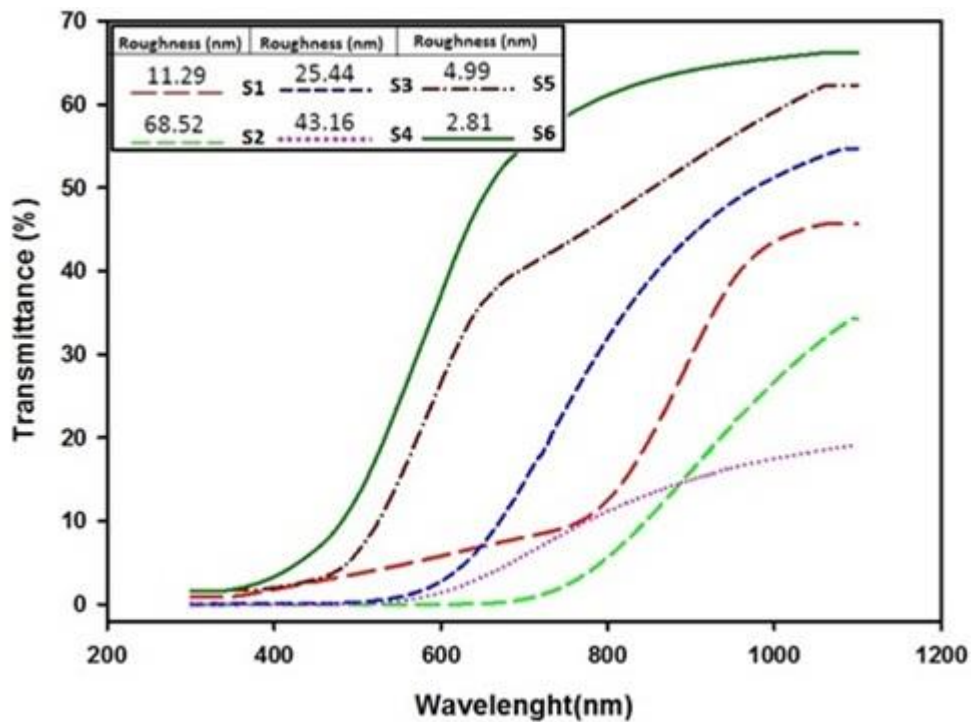
جدول (۱۰-۱۲). مقادیر زبری محاسبه شده از تصاویر AFM

Sample	Roughness (nm)
S1	۱۱/۲۹
S2	۶۸/۵۲
S3	۲۵/۴۴
S4	۴۳/۱۶
S5	۴/۹۹
S6	۲/۸۱

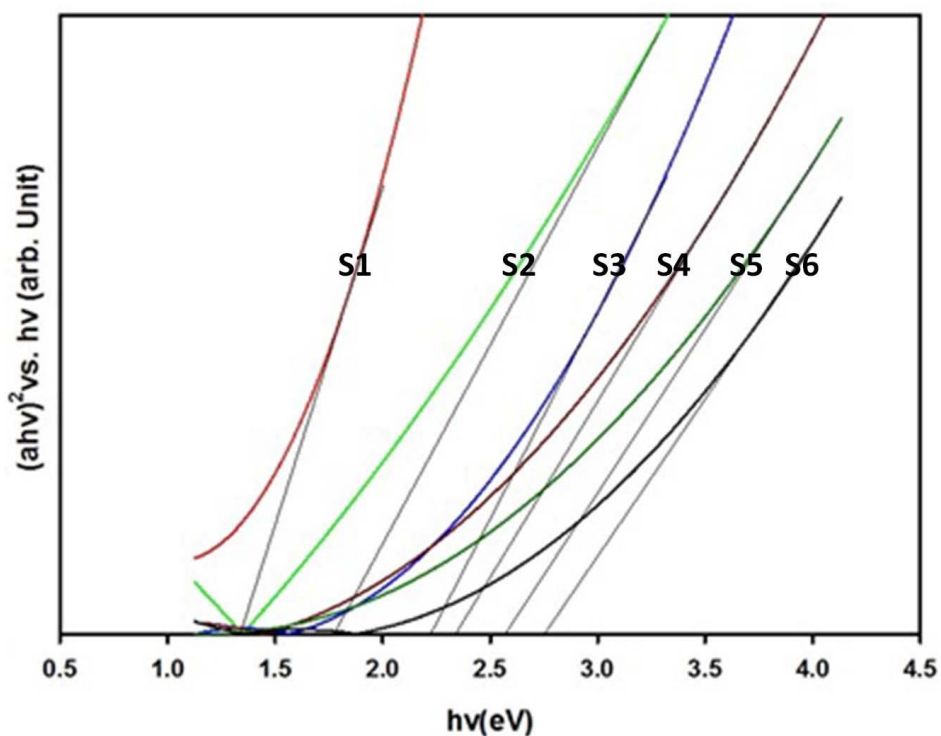
۱۰-۴-۲ تحلیل اپتیکی

الف) اندازه‌گیری طیف تراگسیل

طیف عبور اپتیکی نمونه‌های S1-S6 در شکل (۴-۲۷) نشان داده شده است. در قسمت ضمیمه شکل (۴-۲۷)، مقدار زبری بدست آمده از تصاویر AFM نیز جهت تحلیل داده‌های عبور داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار زبری، میزان عبور اپتیکی نمونه‌ها کاهش می‌یابد که نشان می‌دهد که تغییرات این دو پارامتر با یکدیگر مرتبط می‌باشند.



شکل (۱۰-۲۷) تغییرات طیف‌های عبور با طول موج برای نمونه‌های S1-S6.



شکل (۱۰-۲۸) تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv جهت محاسبه انرژی گاف نواری نمونه‌های S1-S6.

جهت تعیین انرژی گاف نواری از دو روش مجزا (که هر دو روش در فصل قبل توضیح داده

شده‌اند) استفاده شده است. در گام نخست، همانند مطالعات قبلی از برازش قسمت خطی نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv استفاده شد. برای این کار ابتدا ضریب جذب α با استفاده از رابطه (۳-۳۲) محاسبه و سپس نمودار (۴-۲۸) رسم شد. همان‌طور که مقادیر بدست آمده نشان می‌دهند، با افزایش میزان حضور Al در ترکیب CIS_2 انرژی گاف نواری افزایش یافته است.

در روشی دیگر، از تقاطع نمودارهای ضریب شکست و ضریب خاموشی جهت تعیین گاف انرژی نمونه‌ها استفاده شده است. تقاطع بین این دو منحنی می‌تواند طول موج مربوط به گاف انرژی نمونه‌ها را در اختیار قرار دهد. نتایج بدست آمده در شکل (۴-۲۹) نشان داده شده‌اند.

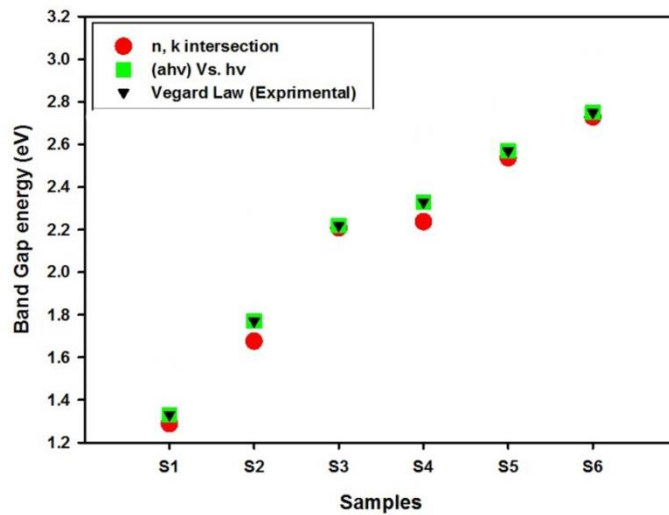
در بسیاری از سیستم‌های نیم‌رسانای دوتائی، گاف نواری تقریباً به صورت خطی گاف نواری ترکیبی محاسبه می‌شود (قانون وگارد). بدین منظور داریم:

$$E_{g_{A_xB_{1-x}}} = xE_{g_A} + (1-x)E_{g_B}$$

که در آن E_{g_A} و E_{g_B} به ترتیب انرژی گاف نواری

$$CIAS_2 (= 2.75 \text{ eV}) \text{ and } CIGS_2 (= 1.77 \text{ eV})$$

می‌باشند. همان‌طور که در شکل (۴-۲۸) دیده می‌شود، انرژی گاف نواری بدست آمده از سه روش تقریباً مشابه یکدیگر می‌باشند. این نتایج در جدول (۴-۱۳) نیز آورده شده‌اند. به وضوح روشن است که انرژی گاف نواری با کاهش اندازه بلورک (مقادیر x بیشتر)، افزایش می‌یابد. مراکز پراکندگی با کاهش اندازه بلورک افزایش یافته که این موضوع منجر به انتقال لبه جذب به سمت انرژی‌های بالاتر و در نتیجه افزایش گاف انرژی می‌شود.



شکل (۴-۲۹) تغییرات انرژی‌های گاف نواری برای نمونه‌ها. تقاطع منحنی‌های n و k (دایره)، نمودار $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ (مربع) و قانون وگارد (مثلث).

جدول (۴-۱۳) انرژی‌های گاف نواری محاسبه شده برای نمونه‌های S1-S6.

Sample	Band gap energy (eV)		
	$(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ plot	n,k intersection plot	Vegard's Law
S1	۱/۳۳۰۰	۱/۲۸۷۹	۱/۳۳
S2	۱/۷۷۰۰	۱/۶۷۵۴	۱/۷۷
S3	۲/۲۲۰۰	۲/۲۰۸۷	۲/۲۲۰۰
S4	۲/۳۳۰۰	۲/۲۳۷۳	۲/۳۳۰۰
S5	۲/۵۷۰۰	۲/۵۳۷۲	۲/۵۷۰۰
S6	۲/۷۵۰۰	۲/۷۲۸۹	۲/۷۵۰۰

همان طور که در شکل (۴-۳۰) مشاهده می‌شود، انرژی گاف نواری با کاهش اندازه بلورک افزایش یافته است. مدل تقریب جرم موثر (معادله (۴-۱)) معمولاً برای محاسبه تغییرات انرژی گاف نواری با اندازه ذره مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۲۲]:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{8D^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 D} \quad (۴-۱)$$

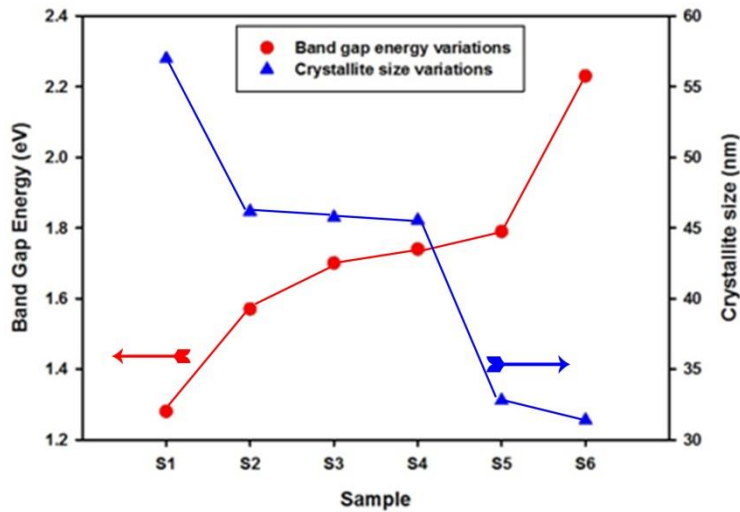
که در آن D ، m_e (m_h)، ϵ و به ترتیب جرم‌های موثر الکترون (حفره)، اندازه بلورک و ثابت دی‌الکتریک هستند. جرم موثرها برابر $m_e = 0,2m_0$ و $m_h = 0,8m_0$ می‌باشند که معمولاً برای مواد با گاف نواری مستقیم مورد استفاده قرار می‌گیرند.

با جایگذاری مقادیر انرژی گاف نواری نمونه‌ها در معادله فوق، این گونه دریافت می‌شود که رفتار متناقض انرژی گاف به ازای کاهش اندازه بلورک نمی‌تواند تماماً ناشی از پدیده محدودیت کوانتومی باشد. بر طبق اثر برشتین موس، تغییرات انرژی گاف نواری با چگالی حامل‌ها به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}}{2\mu} \quad (۴-۲)$$

که در آن n و μ به ترتیب چگالی حامل‌ها و جرم موثر کاهش یافته هستند.

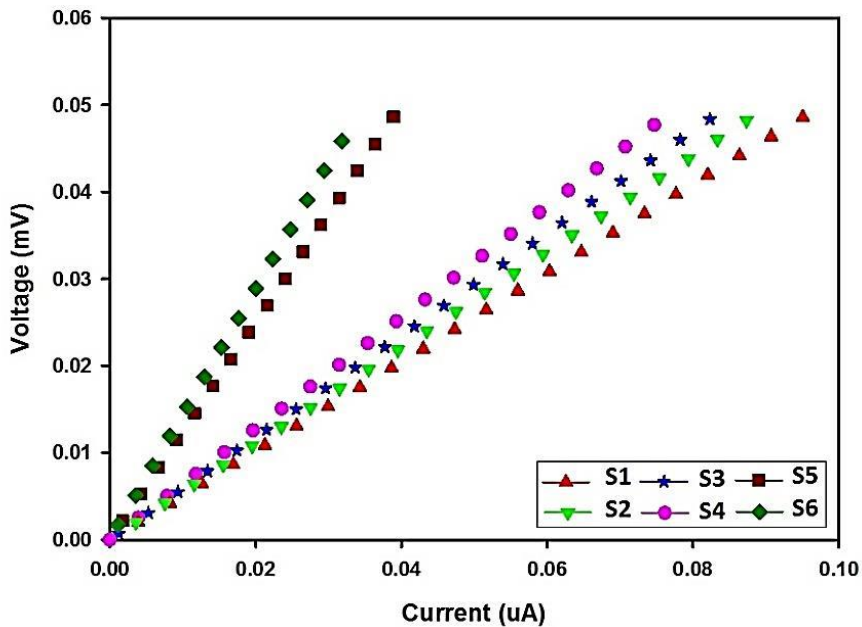
بنابراین تغییر مشاهده شده در انرژی‌های گاف نواری نمونه‌ها می‌تواند احتمالاً به سبب هر دو پدیده محدودیت کوانتومی و افزایش چگالی حامل‌ها با آرایش لایه‌ها به سبب اثر برشتین موس باشد.



شکل (۳۰-۴): تغییرات انرژی گاف نواری و اندازه بلورک نمونه‌ها

۳-۴-۱۰ آنالیز الکتریکی

منحنی I-V



شکل (۳۱-۱۰) نمودار جریان برحسب ولتاژ نمونه‌های S1-S6.

جهت اندازه‌گیری مقاومت نمونه‌ها از دستگاه پتانسیومتر استفاده شد. بدین منظور اتصالات

مسی در دو طرف نمونه‌ها ایجاد گردید.

شکل (۴-۳۱) نمودارهای I-V نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود حضور Al و Ga مقاومت نمونه‌ها را افزایش داده است. ولی با افزایش Al و کاهش Ga مقاومت نمونه‌ها افزایش می‌یابد. با رجوع به نتایج بدست آمده از تصاویر XRD مشخص می‌شود که افزایش Al و Ga سبب افزایش چگالی دررفتگی در نمونه‌ها شده است که احتمالاً رفتار افزایشی مقاومت خطی در نمونه‌ها می‌تواند به دلیل افزایش چگالی دررفتگی‌ها و کرنش در شبکه بلوری باشد.

۴-۴-۱۰ تحلیل ترموالکتریکی

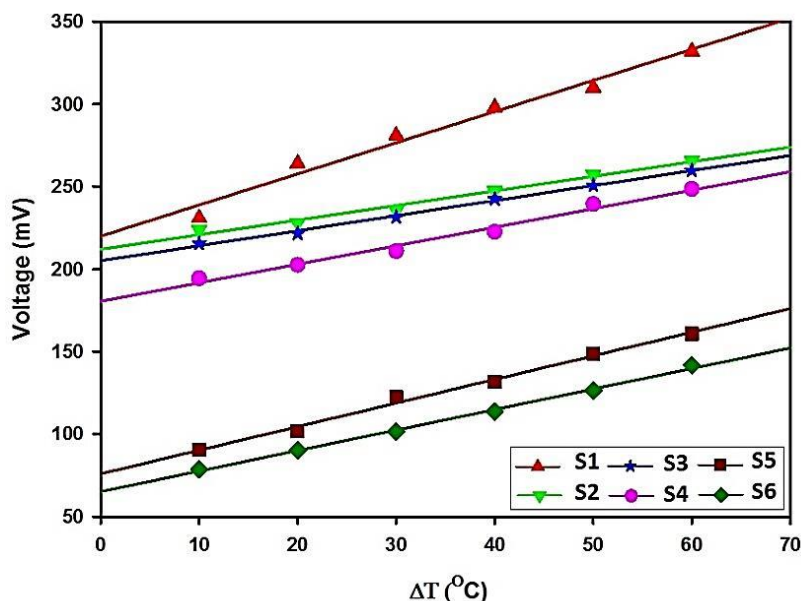
اثر سیبک

برای تعیین نوع حامل‌ها در نمونه‌ها از آنالیز ترموالکتریک استفاده شد. نتایج این اندازه‌گیری‌ها در شکل (۴-۳۰) نشان داده شده است. از بررسی شیب خطوط در این شکل مشاهده می‌گردد، علاوه بر این که نوع حامل‌های تمامی نمونه‌ها از نوع p است، همچنین با افزایش میزان حضور Ga و Al (به-ویژه Al) مقدار ضریب سیبک نمونه‌ها کاهش یافته است.

جدول (۴-۱۴) مقادیر ضریب سیبک نمونه‌های S1-S6.

نام نمونه	ضریب سیبک ΔS_{CIS} (mV/°C)
S1	۱۰/۸۰۸۳
S2	۹/۵۶۴۶
S3	۹/۲۹۵۳
S4	۸/۵۱۶۳
S5	۴/۵۲۸۹
S6	۳/۹۱۴۱

همان‌طور که قبلاً بیان شد، در یک نیم‌رسانای ایده‌آل، روند تغییرات ضریب سیبک در رسانندگی الکتریکی برخلاف فلزات می‌باشد. این روند تغییرات با مقایسه شکل‌های (۴-۳۱) و (شکل ۴-۳۲) به خوبی قابل مشاهده است. مقادیر ضریب سیبک بدست آمده برای نمونه‌ها در جدول (۴-۱۴) گزارش شده است.



شکل (۱۰-۳۲) نمودار تغییرات ولتاژ بر حسب گرادیان دما نمونه‌های S1-S6.

بیشترین و کمترین مقدار ضریب سیبک به ترتیب مربوط به نمونه‌های S1 و S6 می‌باشد. با رجوع به نمودار شکل (۴-۲۹)، کمترین و بیشترین رسانندگی مربوط به نمونه‌های S1 و S6 است.

۱۰-۵ ساخت و مشخصه‌یابی سلول‌های خورشیدی تهیه شده بر پایه لایه‌های

جاذب $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{S}_2$

هدف در این مطالعه جمع‌آوری تمامی اطلاعات بدست آمده در مطالعات قبلی و بررسی کارکرد لایه‌های نازک سه‌تایی/چهارتایی بر پایه $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ در یک قطعه سلول خورشیدی است. در این مطالعه سعی بر این بود که دیگر لایه‌های به کار رفته در ساخت قطعه در شرایطی کاملاً یکسان رشد

داده شوند و تنها مطالعه بر مبنای تغییر مقدار X در ترکیب (به ترتیب از CIS₂ تا CGS₂) باشد.

بدین منظور تعداد پنج نمونه تهیه شد که مشخصات و نام گذاری آنها در جدول (۴-۱۵) آمده

است:

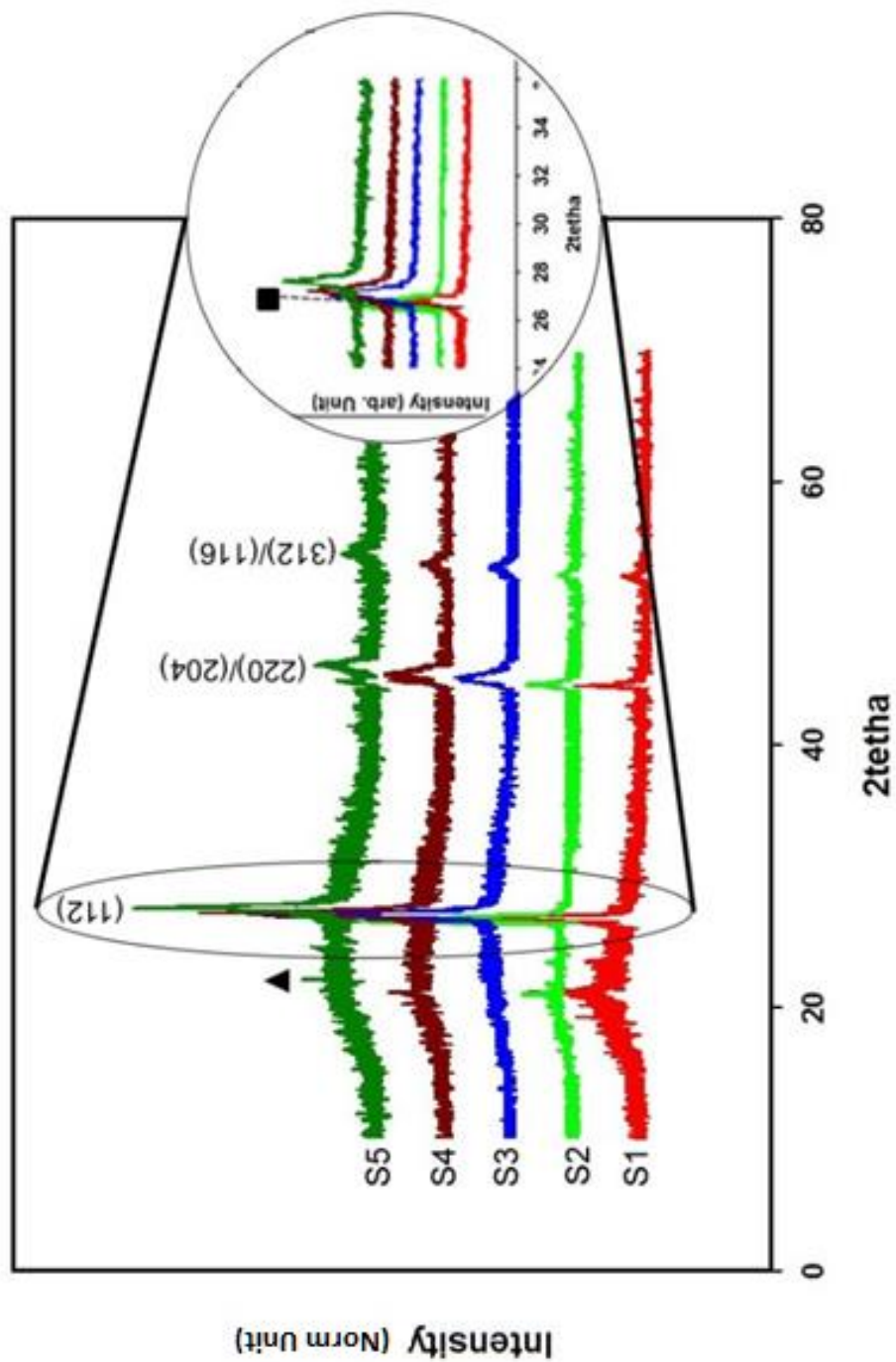
جدول (۱۰-۱۵) نامگذاری نمونه‌های S1-S6.

Sample	Absorber Layer
S1	CIS ₂
S2	Cl _{0.75} G _{0.25} S ₂
S3	Cl _{0.25} G _{0.5} S ₂
S4	Cl _{0.25} G _{0.75} S ₂
S5	CGS ₂

۱-۵-۱۰ تحلیل ساختاری

الف) طرح پراش اشعه X

در شکل (۴-۳۳) نشانگر طرح‌های پراش اشعه X نمونه‌های مورد بررسی در این مطالعه نشان داده شده است. همان‌طور که در این مشاهده می‌شود تمامی لایه‌ها در راستای ترجیحی (۱۱۲) رشد پیدا کرده‌اند. قله " Δ " موجود در طیف‌های پراش احتمالاً مربوط به حضور اتم‌های گوگردی است که در ترکیب سه‌تائی/چهارتائی شرکت نکرده‌اند. بررسی الگوهای XRD نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش میزان حضور Ga در ترکیب از مقدار صفر به یک، قله‌های پراش به سمت زوایای بالاتر انتقال یافته‌اند. این موضوع همانند مطالعه قبلی می‌تواند مربوط به به جایگزینی اتم‌های Ga به جای اتم‌های In در ترکیب به سبب شعاع اتمی کمتر آن باشد. شکل درونی (۴-۳۰) الف) طیف پراش اشعه X مربوط به قله (۱۱۲) را به تنهایی نشان می‌دهد. جابجایی این قله تقریباً از $26/78^\circ$ برای S1 به $27/61^\circ$ برای S5 قابل مشاهده است. قله ■ مربوط به فاز ناخالصی Cu_{2-x}S می‌باشد.



شکل ۱۰-۳۳ طرح‌های پراش اشعه X لایه‌های جاذب S1-S5.

در این مطالعه، مبنای محاسبات ساختاری بر اساس قله مربوط به پراش از صفحات (۱۱۲) موجود در تمامی طیف‌های پراش نمونه‌ها قرار داده شد. بر این اساس، اندازه بلورک‌ها، مقدار FWHM، کرنش، چگالی دررفتگی و ثابت‌های شبکه نمونه‌ها محاسبه شده‌اند. اطلاعات مربوط به

داده‌های مستخرج از طیف‌های پراش در جدول (۴-۱۶) آورده شده است.

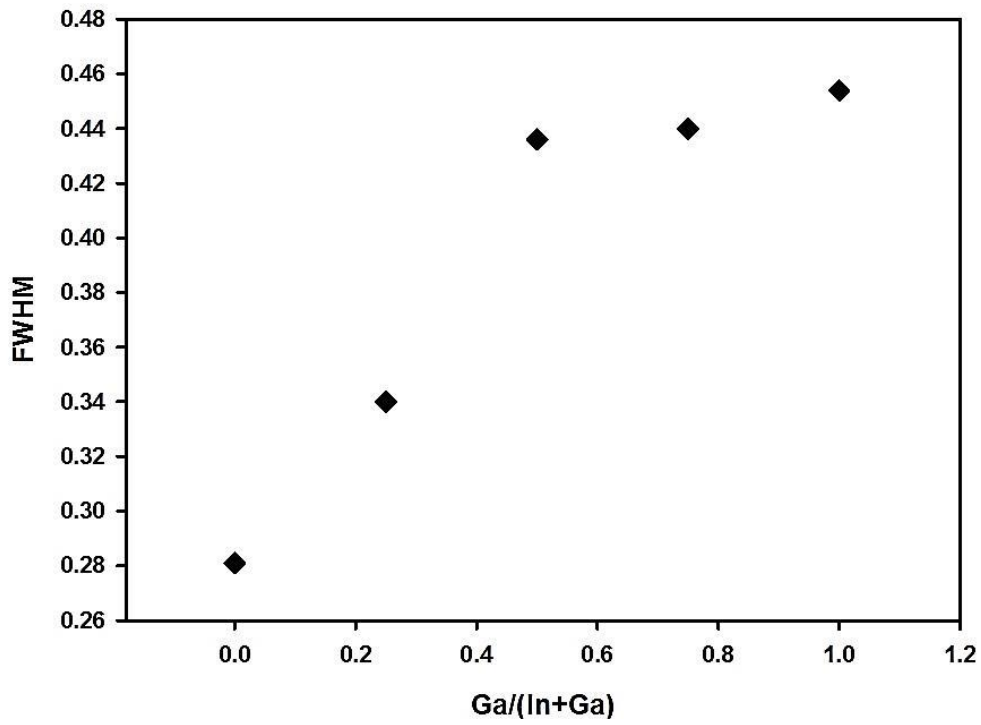
شکل (۴-۳۴) نشانگر تغییرات FWHM برحسب افزایش میزان Ga در ترکیب می‌باشد. بررسی این شکل نشان می‌دهد که با افزایش جایگزینی اتم‌های Ga در ترکیب، مقدار FWHM افزایش می‌یابد. این موضوع اشاره بر این مطلب دارد که با افزایش مقدار Ga، کیفیت بلوری (بلورینگی) لایه‌های CIGS کاهش یافته است.

جدول (۱۰-۱۶). داده‌های مستخرج از طرح‌های پراش اشعه X لایه‌های جاذب CIGS

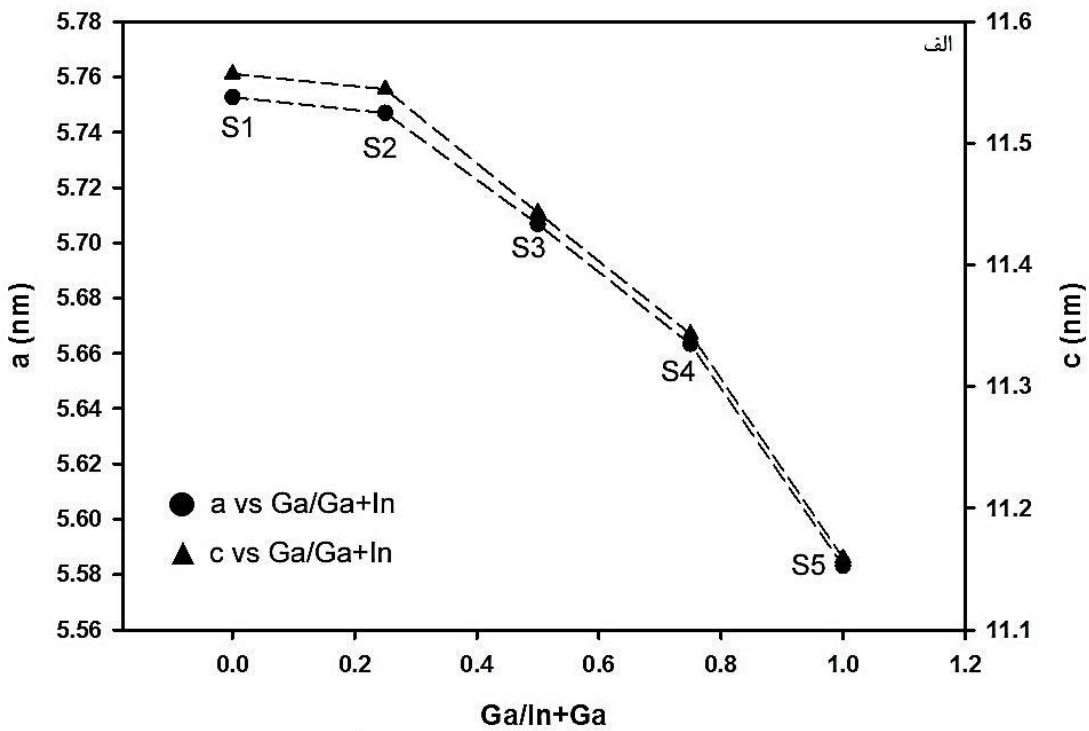
چگالی دررفتگی ($10^{-3}/\text{nm}^2$)	کرنش ε (10^{-3})	اندازه بلورک (nm)	FWHM	2Tetha	نمونه
۱/۱۸۴۵	۱/۱۹۲۵	۲۹/۰۵۵۷	۰/۲۸۱	۲۶/۷۸	S1
۱/۷۳۳۸	۱/۴۴۲۸	۲۴/۰۱۶۱	۰/۳۴۰	۲۶/۸۳	S2
۲/۸۴۸۵	۱/۸۴۹۳	۱۸/۷۳۶۸	۰/۴۳۶	۲۷/۰۵	S3
۲/۸۹۸۹	۱/۸۶۵۶	۱۸/۵۷۳۱	۰/۴۴۰	۲۷/۲۲	S4
۳/۰۸۱۲	۱/۹۲۳۴	۱۸/۰۱۵۳	۰/۴۵۴	۲۷/۶۱	S5

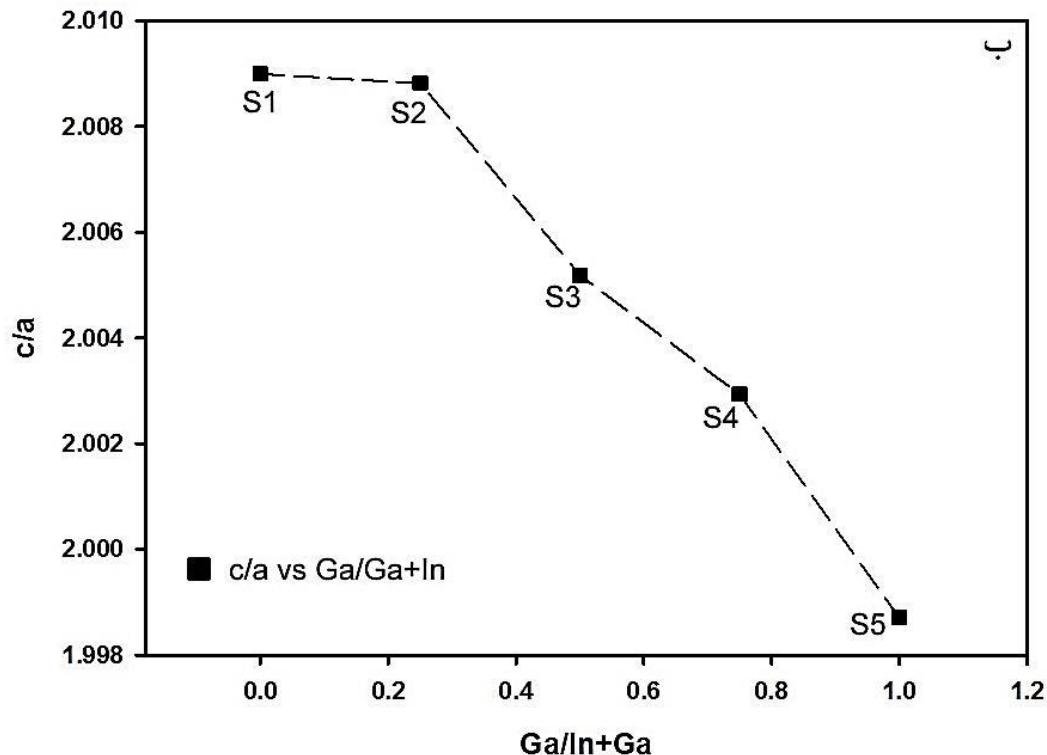
ادامه جدول (۴-۱۶)

انحراف از شبکه تتراگونال c/a	ثابت‌های شبکه (nm)		نمونه
	c	a=b	
۲/۰۰۹۰	۱۱/۵۵۷۲	۵/۷۵۲۷	S1
۲/۰۰۸۸	۱۱/۵۴۴۷	۵/۷۳۷۰	S2
۲/۰۰۵۲	۱۱/۴۱۷۷	۵/۶۹۸۷	S3
۲/۰۰۲۹	۱۱/۳۷۹۲	۵/۶۴۶۴	S4
۱/۹۹۸۷	۱۱/۲۱۲۶	۵/۵۸۲۲	S5



شکل (۱۰-۳۴) تغییرات مقدار FWHM بر حسب افزایش مقدار Ga در ترکیب CIGS





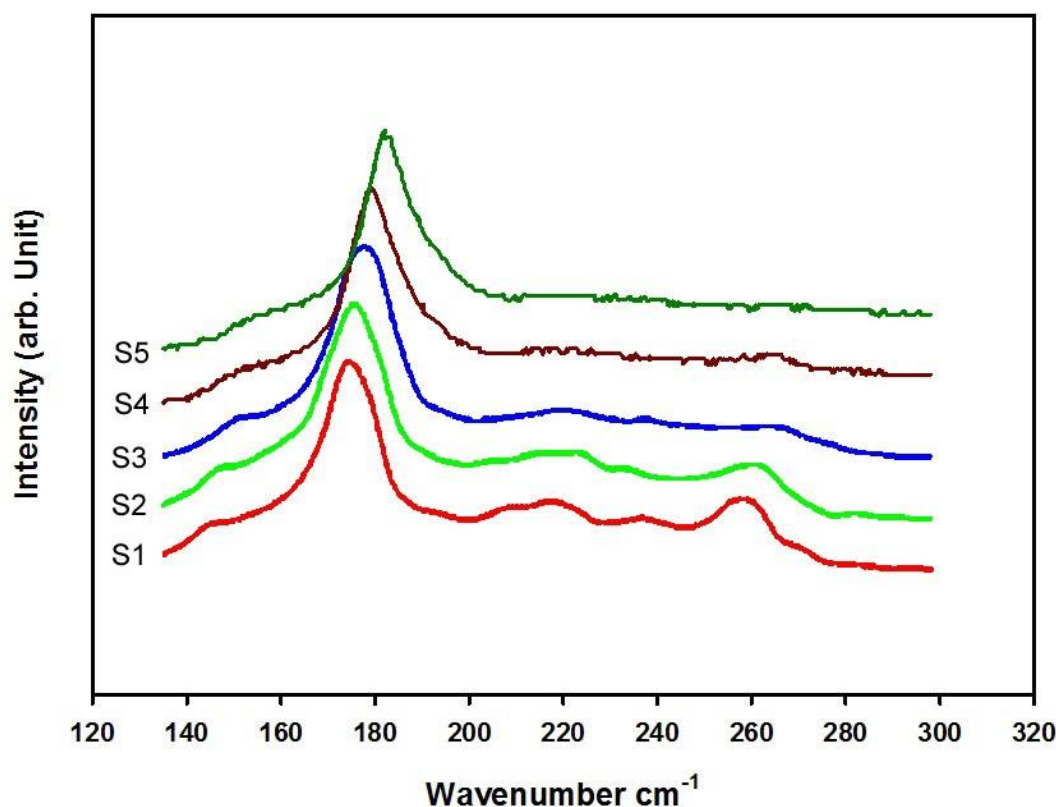
شکل (۱۰-۳۵ الف) تغییرات پارامترهای شبکه برحسب افزایش حضور Ga در ترکیب CIGS و (ب) کاهش بلورینگی (افزایش انحراف از حالت تتراگونال) با افزایش مقدار Ga در ترکیب.

شکل (۴-۳۵ الف و ب) نشانگر تغییرات از ثابت‌های شبکه بر حسب افزایش اتم‌های Ga در ترکیب می‌باشد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود با افزایش میزان حضور Ga، هر دو ثابت شبکه کاهش و در نتیجه مقدار c/a نیز کاهش می‌یابد. همان‌طور که قبلاً ذکر شد در ساختار تتراگونال CIS/CIGS، کمیت c/a در حالت ایده‌آل می‌بایست برابر ۲ باشد. بنابراین قدر مطلق رابطه $2-(c/a)$ میزان انحراف از حالت تتراگونال را نشان خواهد داد. با افزایش Ga در ترکیب، این کمیت افزایش یافته و در نتیجه نشان‌دهنده کاهش کیفیت بلوری نمونه می‌باشد، که در نمودار FWHM برحسب افزایش اتم‌های Ga در ترکیب به آن اشاره شد.

ب) طیف رامان

در این مطالعه از طیف‌سنجی رامان برای مشخص کردن فازهای ناخالصی/ثانویه موجود در ترکیب سه‌تایی/چهارتایی $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}$ استفاده شده در شکل (۴-۳۶) طیف‌های رامان اندازه‌گیری

شده برای ۵ نمونه مورد بحث در این مطالعه نشان داده شده است. قله‌ای در 174cm^{-1} مربوط به مد " A_1 " ارتعاشات شبکه برای ساختار سه‌تایی CIS می‌باشد. حضور این قله در گزارش گروه‌های تحقیقاتی دیگر نیز آمده است [125-123]. این قله در تمامی طیف‌ها نسبت به دیگر قله‌ها غلبه دارد. بررسی نمودارهای رامان نشان می‌دهد که با افزایش میزان حضور Ga در ترکیب، مکان این قله به سمت فرکانس‌های بالاتر منتقل شده است. به‌همین ترتیب نمونه S5 (CGS) دارای قله‌ای در موقعیت 182cm^{-1} می‌باشد.



شکل (۱۰-۳۶) طیف رامان مشاهده شده برای لایه‌های جاذب S1-S5.

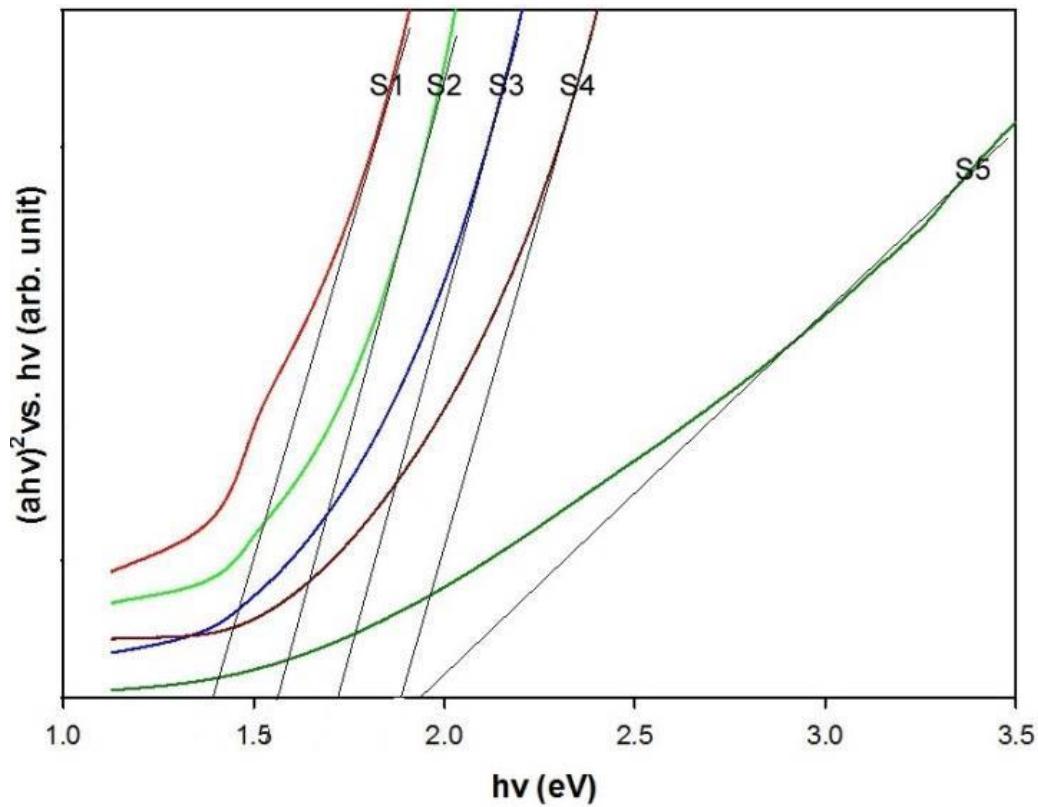
همان‌طور که در طیف‌های پراش اشعه X نیز بدان اشاره شد، تقریباً در تمامی ساختارها فاز ثانویه Cu_{2-x}S قابل مشاهده است. این قله در طیف‌های رامان نیز با وضوح بیشتری قابل مشاهده است.

همان‌طور که مشاهده شد، در حدود موقعیت 257cm^{-1} به ارتعاشات فاز ترکیبی مس/گوگرد

مربوط می‌باشد. این قله در نمونه‌هایی با Ga بیشتر، کمتر رویت می‌شود.

الف) اندازه‌گیری گاف انرژی

شکل (۴-۳۷) نشانگر نودارهای $(ahv)^2 - hv$ برای نمونه‌ها می‌باشد. از برآزش قسمت خطی این نمودارها گاف نواری نمونه‌ها محاسبه شدند. همان‌طور که قبلاً ذکر شد افزایش S و Ga سبب افزایش انرژی گاف نواری نمونه‌ها می‌شود. مقدار گاف نواری بدست آمده برای نمونه‌های S1-S5 به ترتیب برابر 1.38eV ، 1.50eV ، 1.73eV ، 1.88eV و 1.94eV می‌باشد.



شکل (۱۰-۳۷) انرژی گاف نواری نمونه‌های S1-S5

مقادیر بدست آمده نشان می‌دهند که با افزایش میزان حضور Ga در ترکیب، گاف نواری افزایش یافته است.

منحنی I-V

• جریان مدار کوتاه

جریان مدار کوتاه در سلول خورشیدی به جریان بدست آمده در زمانیکه ولتاژ در طول قطعه سلول صفر می‌باشد اطلاق می‌شود (یعنی زمانی که سلول خورشیدی به صورت مدار کوتاه است). معمولاً آن را با I_{SC} نشان می‌دهند.

جریان مدار کوتاه ناشی از تولید و جمع‌آوری حامل‌های تولید شده توسط نور می‌باشد. برای یک سلول خورشیدی ایده‌آل، جریان مدار کوتاه و جریان تولید شده توسط نور برابر می‌باشند. بنابراین جریان مدار کوتاه به صورت بزرگترین جریانی که می‌تواند از سلول خورشیدی خارج شود می‌باشد.

جریان مدار کوتاه به تعدادی از عوامل که در زیر بیان شده‌اند بستگی دارد:

مساحت سلول خورشیدی: مرسوم این است که برای حذف بستگی مساحت سلول خورشیدی، چگالی جریان مدار کوتاه به جای جریان مدار کوتاه بیان می‌شود.

تعداد فوتون‌ها (یعنی توان منبع نور فرودی). جریان مدار کوتاه یک سلول خورشیدی به‌طور مستقیمی با شدت نور بستگی دارد.

طیف نور فرودی: در بسیاری از اندازه‌گیری‌های سلول خورشیدی، طیف استاندارد AM: 1.5 مورد استفاده واقع می‌شود.

خواص اپتیکی (جذب و بازتاب) سلول خورشیدی

احتمال جمع‌آوری سلول خورشیدی که به طور عمده‌ای به عدم تاثیرپذیری سطح و طول عمر حامل اقلیت بستگی دارد.

در حالیکه جریان مدار کوتاه با افزایش گاف نواری کاهش می‌یابد، ولتاژ مدار باز با افزایش آن افزایش خواهد یافت. در یک قطعه ایده‌آل، V_{oc} به وسیله باز ترکیب تابشی محدود می‌شود.

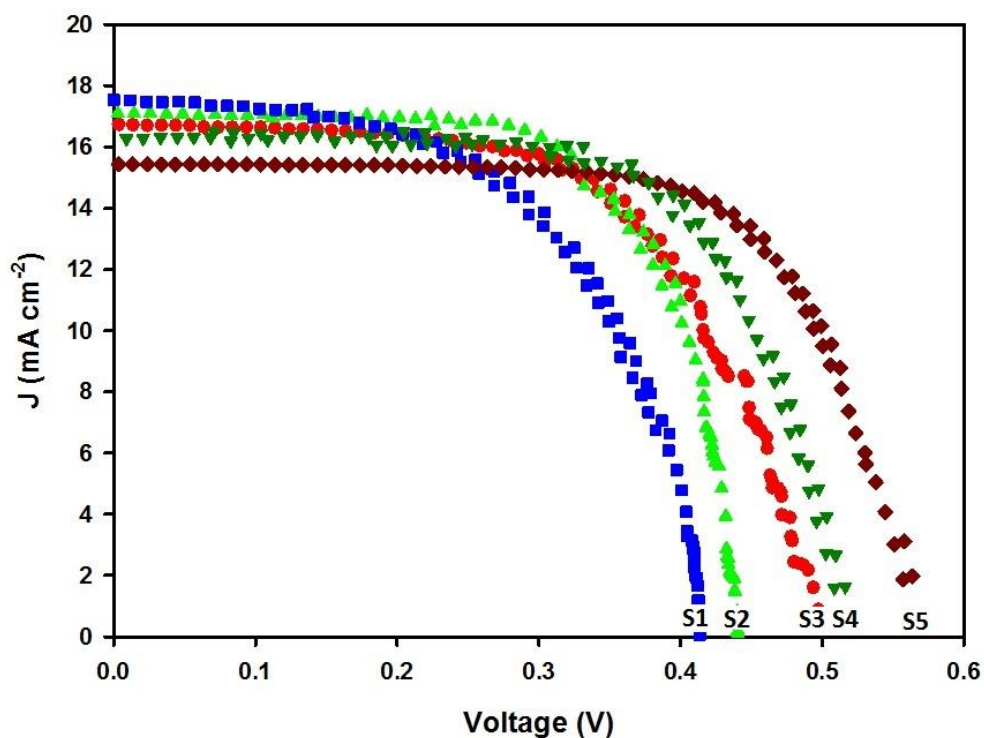
کمینه مقدار جریان اشباع دیودی برای J_0 به صورت:

$$J_0 = \frac{q}{k} \frac{15\sigma}{\pi^4} T^3 \int_u^\infty \frac{x^2}{e^x - 1} dx \quad (3-4)$$

می‌باشد که در آن q بار الکترون، σ ثابت استفان-بولتزمن، k ثابت بولتزمن، T دما و

$$u = \frac{E_g}{kT} \quad (4-4)$$

می‌باشند. با حل معادله فوق و جایگذاری کران‌ها در آن، روند کاهشی چگالی جریان مدار کوتاه با افزایش مقدار گاف انرژی قابل مشاهده است.



شکل (۱۰-۳۸) نمودار چگالی جریان برحسب ولتاژ قطعه سلول خورشیدی ساخته شده بر پایه لایه‌های جاذب رشد داده شده در مطالعه پنجم

برای قطعات تهیه شده میزان تغییرات چگالی جریان برحسب ولتاژ آن‌ها اندازه‌گیری شدند.

نتیجه این اندازه‌گیری‌ها در شکل (۴-۳۸) نشان داده شده است. با استفاده از شبیه‌ساز سلول خورشیدی (AM:1.5) تغییرات چگالی جریان بر حسب ولتاژ نمونه‌ها رسم و مقادیر ولتاژ مدار باز (V_{oc})، چگالی جریان مدار کوتاه (J_{sc}) و ضریب پرشدگی (FF) مربوط به هر نمونه تعیین شدند.

در جدول (۴-۱۷) مقادیر بدست آمده برای هر نمونه با افزایش میزان Ga موجود در ترکیب گزارش شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که با افزایش مقدار Ga و در نتیجه افزایش گاف انرژی، مقدار V_{oc} افزایش و مقدار J_{sc} کاهش می‌یابد. این موضوع به خوبی با تئوری تغییرات جریان مدار کوتاه و ولتاژ مدار باز با گاف انرژی مطابقت دارد. با استفاده از روابط اشاره شده در فصل سوم بازده هر کدام از قطعات مورد بحث در این مطالعه محاسبه گردید. این نتایج نشان می‌دهد که مقدار بازده با افزایش میزان حضور اتم‌های Ga افزایش یافته است. کمترین و بیشترین مقدار بازده به ترتیب مربوط به نمونه S1 (CIS) با $4/2150\%$ و نمونه S5 (CGS) با $6/0480\%$ می‌باشد.

جدول (۱۰-۱۷) مقادیر بدست آمده از نمودار J-V

	V_{oc}	I_{sc}	V_{mp}	I_{mp}	FF%	Eff%
S1	0/4137	17/7594	0/3039	13/8704	57/37	4/2150
S2	0/4404	17/2442	0/3348	15/2349	67/16	5/1005
S3	0/4972	17/0268	0/3607	14/2348	60/66	5/1350
S4	0/5162	16/5023	0/3949	14/4241	66/87	5/6959
S5	0/5642	15/4646	0/4373	13/8290	69/32	6/0480

نتیجه گیری

در این رساله رشد و خواص فیزیکی لایه‌های جاذب CIGS/CIS مورد توجه قرار داده شد. مبنای اصلی کار، لایه‌نشانی با استفاده از روش‌های مبتنی بر سل - ژل همانند (پوشش‌دهی چرخشی و غوطه‌وری) بوده است.

در ابتدا فاز سه‌تایی CIS با استفاده از تیوره به عنوان منبع گوگرد و نمک‌های هر کدام از عناصر Cu و In در حلال‌ها و پایدارسازهایی همچون اتانول، اتانول آمین، دراتانول آمین و پروپیلن گلیکول مورد مطالعه قرار داده شد. pH و ضخامت به عنوان ابتدایی‌ترین پارامترها در مطالعه اول این رساله مورد بحث قرار گرفتند. ماحصل نتایج بدست آمده از این مطالعه در مقاله‌ای تحت عنوان Preparation and characterization of CuInS₂ absorber layers by sol-gel method for solar cell applications در ژورنال Eur. Phys. J. Plus به چاپ رسید.

در مرحله دوم و پس از اطمینان نسبی از کیفیت لایه‌های CIS نسبت به عدم وجود فازهای ثانویه در آن، چهار نوع زیرلایه (فویل آلومینیوم و پلی اتیلن ترفتالات به عنوان زیرلایه‌های انعطاف‌پذیر و شیشه و سودالایم به عنوان زیرلایه‌های صلب) جهت بستر لایه جاذب CIS در نظر گرفته شده و خواص فیزیکی لایه‌های حاصل مورد مطالعه قرار داده شد. با پیگیری هدف (که تاثیر زیرلایه بر روی کیفیت بلورینگی لایه جاذب CIS بوده است) می‌توان تاثیر شاخص ضریب انبساط حرارتی زیرلایه و لایه را در بین دیگر خواص فیزیکی بطور واضح‌تری مشاهده کرد. البته دیگر ویژگی‌های فیزیکی نیز به سبب تغییر زیرلایه‌ها تغییراتی قابل بحث داشته‌اند. این نیز در مطالعه‌ای تحت عنوان

Studying Physical Properties of CuInS₂ Absorber Layers Grown by Spin Coating Method on Different Kinds of Substrates

برای چاپ در ژورنال Material Science in Electronic ارسال شده است. در مطالعه دیگری که مبنای آن باز هم فاز سه‌تایی CIS بوده است، تاثیر همنشینی نانولوله‌های کربنی چند جداره به‌صورت

دو فاز اسیدی و خنثی و با درصد حضورهای مختلف در ژل CIS مورد بررسی قرار داده شد. از نتایج جالب و قابل توجه این مطالعه، بستر واقع شدن نانولوله‌های کربنی عاملدار شده در ترکیب CIS/FMWCNT و در نتیجه تشکیل دو لایه‌ای p-n بوده است. تغییرات گاف نواری و لبه جذب که از پارامترهای مورد بحث در سلول‌های خورشیدی می‌باشد نیز از دیگر مواردی است که در این مطالعه مورد بررسی قرار داده شده است. این کار در مقاله‌ای تحت عنوان “Fabrication of CuInS₂/CNTs absorber layers by sol-gel method”

در ژورنال Materials Science in Semiconductor Processing به چاپ رسیده است.

در مطالعه چهارم تاثیر حضور همزمان Al و Ga به عنوان عناصر آلایش در فاز سه‌تایی CIS به منظور بررسی و بهبود خواص اپتیکی این لایه مورد بحث قرار داده شد. در واقع در این مطالعه، ترکیب سه‌تایی CIS در کنار فازهای چهارتایی CIGS و CIAS و پنج‌تایی CI(AI,Ga)S مطالعه شده است. جایجائی قله‌های پراش مشخصه تتراگونال کالکپیریت CI(AI,Ga)S از مواردی است که می‌تواند به‌خوبی جایگزینی Ga و Al را در ترکیب سه‌تایی توجیه کند. این کار در مقاله‌ای تحت عنوان

Preparation and Charactrization of Dip Coated CuIn(AI_xGa_{1-x})S₂ absorber layers for solar cell applications

برای ژورنال Materials Science in Semiconductor Processing ارسال شده است. در نهایت و به منظور تکمیل فرایند استفاده از لایه جاذب CIS/CIGS در سلول‌های خورشیدی، قطعه‌ای از آن نیز در مطالعه پنجم ساخته و مورد بررسی قرار داده شد. لازم به ذکر است به‌دلیل مشکلاتی که بر سر راه قطعه‌سازی با استفاده از زوش سل - ژل وجود داشت، تمامی لایه‌های مورد استفاده بوسیله روش اسپری پایرولیزی سنتز شده‌اند. قطعات در ابعاد 1 × 1 cm آماده شده و جهت تعیین بازده نهایی تحت تابش AM: 1,5 قرار داده شد. نتایج حاصل حاکی از بازده‌ای حدوداً بین ۲-۷٪ بسته به میزان حضور Ga در ترکیبات CIS بوده است.

- [1]M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop, Prog. Photovolt. Res. Appl. , 2012, 20, 12.
- [2]U. Rau and H. W. Schock, in Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation, eds. T.Markvart and L. Castaner, Elsevier, Great Britain, 2005, pp.305-349.
- [3]J. Parkes, R. D. Tomlinson and M. J. Hampshire, J. Crystal Growth, 1973, 20, 315.
- [4]R. A. Mickelsen and W. S. Chen, Appl. Phys. Lett. , 1980, 36, 371.
- [5]P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann and M. Powalla, Prog. Photovolt: Res. Appl., 2011, 10.1002/pip.1078.
- [6]I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To and R. Noufi, Prog. Photovolt: Res. Appl., 2008, 16, 235.
- [7]B. J. Stanbery, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2002, 27, 73.
- [8]P. Würfel, Physics of solar cells: from basic principles to advanced concepts, WILEY-VCH, Germany, 2009.
- [9]K.Wasa, M.Kitabatake, H.Adachi,"Thin Film Materials Technology", William Andrew, Inc, (20A4), J.L.Vossenand W.Kern, Thin Film Processes II', Academic Press, (1991)
- [10]Y.Xu, X.T.Yan, "Chemical Vapour Deposition", Springer, (2010). K.S.Sree Harsha, "Principles of physical Vapour Deposition of Thin Films", Elsevier, (2006).
- [11]<http://www.pvd-coatings.co.uk/theory.h>
- [12]L.I. Maisdel, R. Glang, "Handbook of Thin Film Technolog/", McGraw-Hill, (1970).
- [13]M.H. Habibi, N. Talebian, Acta Chim. Slov. 52, 53-59, (2005)
- [14]K.L. Chopra; (1e6e).hin film Phenomena", New York MC Graw- Hill
- [15]L.C.Klein, "Sol-Gel Technolog,, for Thin Films, Fibers, preforms, Electronics, and Special Stapes",Noyes Pul., (1985)
- [16]F.E. Ghodsi, F.Z. Tepehan, G.G. Tepehan, Surface Science. 601,4497-450t, (2007)
- [17]S.Sakka, "Handbook of Sol-Gel Science and Technology", Kluwea Academic Publ., (2005)
- [18]Sol-gel Technalogies for Glass Procedures and users) M.A.Aegerter, M.Menning, Springer, 2004.www.mtixtl.com
- [19]P.S. Patil, Materials Chemistry and Physic\$. 59, 185-198, (1999).K.L.Chopra and S.R.Das, Thin Films Solar cells, plenam Press, 1983
- [20]E. Elangovan, K. Ramamurthi, Journal of optoelectronics and Advanced Materials. 5, 45 -54, (2003)
- [21]M. Green, Solar cells: operating principles, technolog, and s ystem applications , Prentice-Hall, 1982.
- [22] A. M. Gabor, J. R. Tuttle, D. S. Albin, M. A. Contreras, R. Noufi and A. M. Hermann, Appl. Phys. Lett. , 1994, 65, 198.
- [23]H. Rau and A. Rabenau, J. Solid State Chem., 1970, 1, 515.

-
- [24]J. Schmidtke, *Optics Express*, 2010, 18, A477.
- [25]J. A. Frantz, R. Y. Bekele, V. Q. Nguyen, J. S. Sanghera, A. Bruce, S. V. Frolov, M. Cyrus and I. D. Aggarwal, *Thin Solid Films* , 2011, 519, 7763.
- [26]M. Marudachalam, H. Hichri, R. Klenk, R. W. Birkmire, W. N. Shafarman and J. M. Schultz, *APpl. Phys. Lett* , 1995, 67, 3978.
- [27]N. G. Dhere and K. W. Lynn, *Solar Energy Materials and solar cells* , 1996, 41/42, 271.
- [28]H.-R. Hsu, S.-C.Hsu and Y. S. Liu, *solar Energy*, 2012, 86, 48.
- [29]A. Halbe, P. Johnson, S. Jackson, R. Weiss, U. Avachat, A. Welsh and A. P. Ehiasarian, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* , 2010, 1210.
- [30]J. H. Shi, Z. Q. Li, D. W. Zhang, Q. Q. Liu, Z. Sun and S. M. Huang, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* , 2011, 19, 160.
- [31]A. N. Y. Samaan, R. Vaidhyanathan, R. Noufi and R. D. Tomlinson, *Solar Cells*, 1985, 16, 181.
- [32]L. Eldada, M. Taylor, B. Sang, S. McWilliams, R. Oswald and B. J. Stanbery, *Proc. of SPIE*, 2008, 7039, 70390M-70391.
- [33]Jiang Liu, Daming Zhuangn, Hexin Luan, Mingjie Cao, Min Xie, Xiaolong Li, Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ thin film by sputtering from Cu(In,Ga)Se₂ quaternary targe, *Progress in Natural Science: Materials International* 2013;23(2):133–138.
- [34]A.M. Hermann, M. Mansour, V. Badri, B. Pinkhasov, C. Gonzales, F. Fickett, M.E. Calixto, P.J. Sebastian, C.H. Marshall, T.J. Gillespie, Deposition of smooth Cu(In,Ga)Se₂ films from binary multilayers, *Thin Solid Films* 361–362 (2000) 74–78.
- [35]Dhego Banga, Brian Perdue, and John Stickney, Formation of CuIn(1-x)Ga_xSe₂ (CIGS) by Electrochemical Atomic Layer Deposition (ALD), *Journal of The Electrochemical Society*, 161 (4) D141-D146 (2014).
- [36]R. Sakdanuphab , C. Chityuttakan, A. Pankiew, N. Somwang , K. Yoodee , S. Chatraphornn, Growth characteristics of Cu(In,Ga)Se₂ thin films using 3-stage depositionprocess with a NaF precursor, *Journal of Crystal Growth* 319 (2011) 44–48.
- [37]M. Kaelin, D. Rudmann, F. Kurdesau, T. Meyer, H. Zogg and A. N. Tiwari, *Thin Solid Films* , 2003, 431-432, 58.
- [38]N. Inc, in 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Tokyo, Japan, 2007.
- [39]B. M. Sager, D. Yu and M. R. Robinson, *Nanosolar Inc.*, US, 2008, p. 15.
- [40]S. Yoon, T. Yoon, K.-s. Lee, S. Yoon, J. M. Ha and S. Choe, *Solar Energy Materials & Solar Cells* , 2009, 93, 783.
- [41]V. K. Kapur, M. Fisher and R. Roe, in *Mat. Res. Soc. Symp. Proc* , 2001, p. H2.6.1.
- [42]V. K. Kapur, A. Bansal, P. Le and O. I. Asensio, *Thin Solid Films* , 2003, 431-432, 53.
- [43]C. Eberspacher, K. Pauls and J. Serra, in 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anchorage, Alaska, 2000, p. 517.
- [44]Q. Guo, S. J. Kim, M. Kar, W. N. Shafarman, R. W. Birkmire, E. A. Stach, R. Agrawal and H. W. Hillhouse, *Nano Letters*, 2008, 8, 2982.
- [45]M. G. Panthani, V. Akhavan, B. Goodfellow, J. P. Schmidtke, L. Dunn, A. Dodabalapur, P. F. Barbara and B. A. Korgel, *J. Am. Chem. Soc.* , 2008, 130, 16770.

-
- [46]W. Shockley and H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.*, 1961, 32, 510.
- [47]Q. Guo, G. M. Ford, H. W. Hillhouse and R. Agrawal, in 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Philadelphia, PA, 2009, p. 002126.
- [48]Q. Guo, G. M. Ford, H. W. Hillhouse and R. Agrawal, *Nano Letters*, 2009, 9, 3060.
- [49]Q. Guo, G. M. Ford, H. W. Hillhouse and R. Agrawal, in 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Seattle, WA, 2011, p. 003522.
- [50]V. A. Akhavan, M. G. Panthani, B. W. Goodfellow, D. K. Reid and B. A. Korgel, *Optics Express*, 2010, 18, A411.
- [51]Ball Mill, http://en.wikipedia.org/wiki/Ball_mill.
- [52]T. Arita, N. Suyama, Y. Kita, S. Kitamura, T. Hibino, H. Takada, K. Omura, N. Ueno and M. Murozono, in 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Las Vegas, NV, 1988, p. 1650.
- [53]A. Vervaet, M. Burgelman, I. Clemminck and M. Casteleyn, in 10th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Lisbon, Portugal, 1991, p. 900.
- [54]T. Wada, Y. Matsuo, S. Nomura, Y. Nakamura, A. Miyamura, Y. Chiba, A. Yamada and M. Konagai, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2006, 203, 2593.
- [55]C. B. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* , 1993, 115, 8706.
- [56]B. Li, Y. Xie, J. Huang and Y. Qian, *Adv. Mater.* , 1999, 11, 1456.
- [57]X. Gou, F. Cheng, Y. Shi, L. Zhang, S. Peng, J. Chen and P. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* , 2006, 128, 7222.
- [58]D. L. Schulz, C. J. Curtis, R. A. Flitton, H. Wiesner, J. Keane, R. J. Matson, K. M. Jones, P. A. Parilla, R. Noufi and D. S. Ginley, *J. Elec. Mater.* , 1998, 27, 433.
- [59]D. Lincot, J. F. Guillemoles, S. Taunier, D. Guimard, J. Sicx-Kurdi, A. Chaumont, O. Roussel, O. Ramdani, C. Hubert, J. P. Fauvarque, N. Bodereau, L. Parissi, P. Panheleux, P. Fanouillere, N. Naghavi, P. P. Grand, M. Benfarah, P. Mogensen and O. Kerrec, *Solar Energy*, 2004, 77, 725.
- [60]G. Hodes, T. Engelhard, D. Cahen, L. L. Kazmerski and C. R. Herrington, *Thin Solid Films* , 1985, 128, 93.
- [61]J. Herrero and J. Ortega, *Solar Energy Mater.* , 1990, 20, 53.
- [62]R. N. Bhattacharya, *J. Electrochem. Soc.*, 1983, 130, 2040.
- [63]J. F. Guillemoles, J. P. Connolly, O. Ramdani, O. Roussel, D. Guimard, V. Bermudez, N. Naghavi, P. P. Grand, L. Parissi, J. Kurdi, J. Kessler, O. Kerrec and D. Lincot, *J. Nano Res.*, 2008, 4, 79.
- [64]R. N. Bhattacharya, W. Batchelor, J. F. Hiltner and J. R. Sites, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75, 1431.
- [65]D. B. Mitzi, in *Solution processing of inorganic materials* , ed. D. B. Mitzi, John Wiley & Sons, Inc., 2009, pp. 77-102.
- [66]D. B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu, A. Kellock, S. J. Chey, V. Deline and A. G. Schrott, *Adv. Mater.* , 2008, 20, 3657.
- [67]D. B. Mitzi, M. Yuan, W. Liu, A. J. Kellock, S. J. Chey, L. Gignac and A. G. Schrott, *Thin solid films* , 2009, 517, 2158.
- [68]T. K. Todorov, O. Gunawan, T. Gokmen and D. B. Mitzi, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* , 2012, In press.

[69]L. Oliveira, T. Todorov, E. Chassaing, D. Lincot, J. Carda and P. Escribano, *Thin Solid Films*, 2009, 517, 2272.

[70]M. Kaelin, D. Rudmann, F. Kurdesau, H. Zogg, T. Meyer and A. N. Tiwari, *Thin solid films*, 2005, 480-481, 486.

[71]Liu Ying, Kong Deyi, Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ thin film by non-vacuum mechanochemical and spin-coating process, 978-1-4244-6255-1/11/\$26.00 ©2011 IEEE.

[72]E. Zaretskaya, "Raman spectroscopy of CuInSe₂ thin films prepared by selenization," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 64, pp. 1989-1993, 2003.

[73]J. H. Shi, et al., "Fabrication of Cu(In, Ga)Se₂ thin films by sputtering from a single quaternary chalcogenide target," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, pp. n/a-n/a, 2010.

[74]A. Ruanthona, C. Thanachayanont and T. Sarakonsri, PREPARATION OF CIGS P-TYPE SEMICONDUCTOR USED AS THERMOELECTRIC MATERIAL BY SOL-GEL, A. Ruanthon et al./*Journal of Material Science and Applied Energy* 2(3) (2013) 10-13.

[75]Dong-Yeup Lee, SeJun Park, JunHo Kim, Structural analysis of CIGS film prepared by chemical spray deposition, *Current Applied Physics* 11 (2011) S88eS92.

[76]M.R. Baboul, H.W. Schock, S.A. Fayak, A. Abdel El-Aal, J.H. Werner, A.A. Ramadan, *Appl. Phys. A* 92 (2008) 557

[77]S. Jeong, B.-S.Lee, S. Ahn, K. Yoon, Y.-H.Seo, Y. Choi and B.-H. Ryu, *Energy & Environmental Science*, 2012, 5, 7539-7542.

[78]Z. Talaei, A.R. Mahjoub, A.M. Rashidi, A. Amrollahi, M.E. Meibodi, *Int.Commun. Heat Mass Transfer* 38 (4) (2011) 513–517, <http://dx.doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2010.12.035>.

[79]L. Zhang, Q.Q. Ni, Y. Fu, T. Natsuki, *Appl. Surf. Sci.* 255 (15) (2009) 7095–7099, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.03.052>

[80]I. Mazov, V.L. Kuznestov, I.A. Simonova, A.I. Stadnichenko, A.V. Ishchenko, A.I. Romanenko, E.N. Tkachev, O.B. Anikeeva, *Appl. Surf. Sci.* 258 (17) (2012) 6272–6280, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.03.021>.

[81]S. Kundu, Y. Wang, W. Xia, M. Muhler, *J. Phys. Chem. C* 112 (43) (2008) 16869–16878, <http://dx.doi.org/10.1021/jp804413a>.

[82]G. Ovejero, J.L. Sotelo, M.D. Romero, A. Rodriguez, M.A. Ocana, G. Rodriguez, J. Garcia, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (7) (2006) 2206–2212, <http://dx.doi.org/10.1021/ie051079p>.

[83]S. Bai, J. Zhao, L.Wang, Z. Zhu, *Catal. Today* 158 (3/4) (2010) 393–400, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.002>.

[84]K.H. Chuang, C.Y. Lu, M.Y. Wey, Y.N. Huang, *Appl. Catal., A: Gen.* 397 (1/2) (2011) 234–240, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2011.03.003>.

[85]L. Gucci, G. Stefler, O. Geszti, Z.s. Koppány, Z. Konya, E. Molnar, M. Urban, I. Kiricsi, *J. Catal.* 244 (1) (2006) 24–32, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2006.08.012>.

[86]Y. Hou, Y. Cheng, T. Hobson, J. Liu, *Nano Lett.* 10 (7) (2010) 2727–2733, <http://dx.doi.org/10.1021/nl101723g>.

[87]C. Suryanarayana and M.G.Norton, "X-Ray Diffraction (A Practical Approach)", Plenum Press (1998).

[۸۸] پای‌ان‌نامه کارشناسی ارشد، رشد و مشخصه‌یابی لایه‌ای نازک

نانوساختار اکسید قلع تهیه شده بوسیله تبخیر با اشعه الکترونی، طیبه قاسم پور قاضی محله، استادان راهنما: دکتر سید محمد روضاتی، دکتر صابر فرجامی شایسته، دانشگاه گیلان، مرداد ۱۳۸۸.

[۸۹] پایان‌نامه کارشناسی ارشد، مطالعه خواص ساختاری، الکتریکی. اپتیکی لایه‌های نازک بدست آمده $Sb:SnO_2$ توسط روش سل ژل، ایرج محمودی استادان راهنما: دکتر سید محمد روضاتی، دکتر عبدالجواد نوین روز، بهمن ۱۳۸۲.

[90] R.W. :elsall, I.W. Hamlay, M. Geoghegan, "Nanoscale Science and Technology", John Wiley & Sons Ltd, (2005).

[91] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer and J. Michael, "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", Kluwer Academic/Plenum Publishers, (2003).

[92] P. Eaton, P. West, "Academic Force Microscopy", Oxford Uni. Press, (2010).

[93] A.J. Carrat-Reed and D.C. Bell, "Energy Dispersive X-Ray Analysis", BIOS Scientific Publishers Limi (2003).

[94] Raman. C. V, Krishnan. K. S, Nature, 122, 1928, 12.

[95] Raman. C. V, Krishnan. K. S, Nature, 121, 1928, 711.

[96] B.J. Clark, T. Frost and M. A. Russel, "UV Spectroscopy", Chapman and Hall, (1993). <http://www.cem.msu.edu/resuch/virtualtext/spectrpy/uv-vis/uvspec.htm>.

[97] Electronica and Electrical Engineering Laboratory, "Semiconductor Electronics Division", National Institute of standards and Technology, (2005).

[۹۸] پایان‌نامه کارشناسی ارشد، بررسی خواص اپتیکی نانولایه دی اکسید تیتانیوم تولید شده به روش اسپاترینگ، محمد رنجیر، استادان راهنما: دکتر حسن مهدیان، دکتر سید محمود سادات کی‌ای، دانشگاه خوارزمی، اسفند ۱۳۹۱.

[99] Y. Laaziz, A. Bennouna, N. Chahboun, A. Outzourhit., 2000, thin Solid films, 372, 149.

[100] F. L. Pedrotti, L. S. Pedrotti, "Introduction to optics", 2nd Edition, 1993, 290-320, 560-610.

[101] Reza, A. Physics and technology of thin films, 2004, K.N. Toosi Uni Press, 199-250, 300-333.

[102] D. Dorrani, L. Dejam, G. Mosayebian, "Optical characterization of Cu₃N thin film with swanepoel method, Journal of Theoretical and applied physics, springer, 2013.

[103] K. Balakrishnan, and D. Muthusamy, The effect of pH adjustments on the structural and optical properties of CIAS thin films, J. Sci. Technol. Vol. 18, 61 (2010).

[104] K. M. A. Hussain, J. Podder, D. K. Saha, and M. Ichimura, structural, electrical and optical characterization of CuInS₂ thin films deposited by spray pyrolysis, Indian journal of Pure & Applied Physics. Vol 50, 117 (2012).

[105] T. Ryo, D. C. Nguyen, M. Nakagiri, N. Toyoda, H. Matsuyoshi, and S. Ito, Characterization of separate type CuInS₂ solar cells by spray pyrolysis method, J. Thin Solid Films, Vol. 519, 7084 (2011).

[106]G. Brandt, A. Räuber, J. Schneider, 1973, ESR and x-ray analysis of the ternary semiconductors CuAlS₂, CuInS₂ and AgGaS₂, Solid State Communications, **12**, 481-483, doi:10.1016/0038-1098(73)90638-8

[107]H.W. Spiess, U. Haebleren, G. Brandt, A. Rauber, J. Schneider, 1974, phys. stat. sol. b 62, 183.

[108]T. Sebastian, R. Jayakrishnan, C. Sudha Kartha, K. P. Vijayakumar, 2009, Characterization of Spray Pyrolysed CuInS₂ Thin Films, **6**, 1-6, doi:10.2174/187653190090101000.

[109]D. Brémaud; D. Rudmann; M. Kaelin; K. Ernits; G. Bilger; M. Döbeli; H. Zogg; A.N. Tiwari, 2007, Flexible Cu(In,Ga)Se₂ on Al foils and the effects of Al during chemical bath deposition, Thin Solid Films,515, 5857-5861, doi: 10.1016/j.tsf.2006.12.152.

[110]A.M.Hermann, M.Mansour, V.Badri, B.Pinkhasov, C. Gonzales, F.Fickett, M.E.Calixto, P.J.Sebastian, C.H. Marshall, T.J.Gillespie, 2000, Deposition of smooth Cu(In,Ga)Se₂ films from binary multilayers, Thin Solid Films 361–362, 74–78, doi:10.1016/S0040-6090(99)00848-2.

[111]N. Kamoun Allouche, T. Ben Nasr, N. Kamoun Turki, M. Castagne, 2010, Characterization of heterojunctions based on airless spray deposited CuInS₂ thin films on different underlayers, Energy Procedia, **2**, 91-101, doi:10.1016/j.egypro.2010.07.015

[112]Y.B. He; T. Krämer, A. Polity, R. Gregor, W. Kriegseis, I. Österreicher, D. Hasselkamp, B.K. Meyer, 2003, Preparation and characterization of highly (1 1 2)-oriented CuInS₂ films deposited by a one-stage RF reactive sputtering process, Thin Solid Films,431-432, 231-236, doi:10.1016/S0040-6090(03)00164-0.

[113]M. Krunks, O. Kijatkina, A. Mere, T. Varema, I. Oja, V. Mikli, 2005, Solar Energy Materials and Solar Cells, **87**, 207-214, doi:10.1016/j.solmat.2004.07.024

[114]C. Guillén, 2009, CuInS₂ thin films grown sequentially from binary sulfides as compared to layers evaporated directly from the elements, **21**, 709-712, doi:10.1088/0268-1242/21/5/025

[115]L. L. Kazmerski, M. S. Ayyagari, G. A. Sanborn, 1975, CuInS₂ thin films: Preparation and properties, Journal of Applied Physics, **46**, 4865, 1975, doi:10.1063/1.321521

[116]W.Z. Shen, S.C. Shen, Y. Chang, W.G. Tang, L.S. Yip, W.W. Lam, I. Shih, 1996, Photoluminescence studies of CuInSe₂, Infrared Physics & Technology, **37**, 509-512, doi:10.1016/1350-4495(95)00124-7

[117]T. Yamagushi, J. Matsufusa, A. Yoshida, 1992, Solar Energy Mater. Solar Cells **27** 25.

[118]R.D.L. Kristensen, S.N. Sahu, D. Haneman, 1988, Flash evaporation of CuInSe₂ films, Solar Energy Mater. 17, 329-345, doi: 10.1016/0165-1633(88)90015-9.

[119]A. Zouaoui, M. Lachab, M.L. Hidalgo, A. Chaffa, C. Llinarès, N. Kesri, 1999, Structural, compositional and photoluminescence characteristics of CuInSe₂ thin films prepared by close-spaced vapor transport, Thin Solid Films, 339, 10-18, doi:10.1016/S0040-6090(98)00893-1

[120]A.H. Soepardjo, Ingot fabrication of base material for solar cell CuInSe₂, Journal of Applied Sciences,2009,(9),3,593-596. DOI: 10.3923/jas.2009.593.596.

[121]Y.A. Ono, Electroluminescent Display, (World Scientific, Singapore, 1995).

[122] M. Gloeckler, A. L. Fahrenbruch, and J. R. Sites, NUMERICAL MODELING OF CIGS AND CdTe SOLAR CELLS: SETTING THE BASELINE, J. IEEE, 1 (2003) 491-494.

[123]S. Yamanaka, M. Konagai and K. Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys., 1989, 28,L1337.

[124]S. Yamanaka, M. Tanda, N. Nakada, A. Yamada, M. Konagai and K.Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys., 1991, 30, 442.

[125]S. Shirakata, H. Kubo, C. Hamaguchi and S. Isomura, Jpn. J. Appl. Phys.,1997, 36, L1394.

Abstract

Cu(In,Ga)S₂ thin layer is a good candidate as absorber layer in solar cell application, which devoted much attention due to its high efficiency and low manufacturing cost in comparison with solar cell based Si. As a cheaper method than the vacuum-based methods, procedures based solutions have been successfully used for the manufacture of electronic components such as transistors and solar cells.

In this study, the CIS₂ absorber layers with different values of thickness and pH were investigated. The results showed a decrease in the band gap energies by increasing the thickness of the thin film in the constant pH. And it's also shown that the resistivities of layers decrease in lower pH and higher the thickness. The depositing of these layers on different substrates (as rigid and flexible substrates) was also done. Their results were shown that the prepared layers on flexible substrates have lower conductivity. In the other work, the CIS₂/CNT and CuIn_x(Al_yGa_{1-y})_{1-x}S₂ compositions were grown and the physical characterization of the thin layers were performed. The results showed that adding CNT led to formation of p-n junction. Finally, the preparation and characterization of Cu(In_xGa_{1-x})S₂ based solar cell were done to complete the investigation. The prepared solar cells with about 6% efficiency were obtained by using Cu(In_xGa_{1-x})S₂ as absorber layer. The used ink is commercially available and its composition and solutions can deposit by several technique on different substrates. In current study, the prepared layers are free from CuS phase and amorphous carbon which it's a serious problem in most of solution based methods.

Key words: Cu(In,Ga)S absorber layer, Solar cell, Sol gel method, spin coating deposition



Shahrood University of technology
Faculty of Physics

Doctor of Philosophy Thesis

Growth and Physical Investigation of $\text{Cu(In,Ga)}\text{S}_2$ Layers
for solar cell applications

By:
Mohammad Hosein Amerioun

Supervisors:
Dr. M. E. Ghazi
Dr. M. Izadifard

Advisor:
Dr. Bahram Bahramian

July2016

