

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای

گرایش: علوم و فناوری نانو

پایان نامه کارشناسی ارشد

مطالعه خواص فیزیکی نانو ساختارهای CuInS_2 سنتز شده بر روی اکسیدهای
رسانای شفاف

نگارنده: مینا دامغانی

اساتیدراهنما:

دکتر مرتضی ایزدی فرد

دکتر محمد ابراهیم قاضی

استاد مشاور:

دکتر محمد حسین عامریون

تیر ۱۳۹۸

شماره:
تاریخ:

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

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

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم **میانا دامغانی** با شماره دانشجویی **۹۵۰۵۸۰۴** رشته علوم و فناوری نانو گرایش نانو فیزیک تحت عنوان **مطالعه خواص فیزیکی نانو ساختارهای $CuInS_2$ سنتز شده بر روی اکسیدهای رسانای شفاف** که در تاریخ **۹۸/۴/۲۳** با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با درجه: عالی) <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> مردود			
نوع تحقیق: نظری <input type="checkbox"/> عملی <input checked="" type="checkbox"/>			
عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر مرتضی ایزدی فرد	دانشیار	
۲- استاد راهنمای دوم	دکتر محمد ابراهیم قاضی	دانشیار	
۳- استاد مشاور	دکتر محمد حسین عامریون	دکتری	
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر محمد باقر رحمانی	استادیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر حسین عشقی	استاد	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر سعید حسامی پيله رود	استادیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر سعید حسامی پيله رود

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیلی) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع

مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).



با احترام تقدیم به؛

پدرم، اول اسادم، که همواره پتر محبتش بر سرم است،

بزرگواری که الفبای زندگی را از او آموختم.

مادرم، بلندنکیه گاهم، که دامان پر مهرش یگانه پناهم است،

مهربانی که عشق ورزیدن را از او آموختم.

تشکر و قدردانی

به مصداق «من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق» بسی شایسته است از اساتید فرهیخته و فرزانه ام،

جناب آقای دکتر مرتضی ایزدی فرد و جناب آقای دکتر محمد ابراهیم قاضی و جناب آقای دکتر محمد حسین عامریون تقدیر و تشکر نمایم چرا که بدون راهنمایی های ایشان تائین این پایان نامه بسیار مشکل می نمود. همچنین از جناب آقای مهندس عسکری و جناب آقای مهندس شهیدی، مسئولین محترم آزمایشگاه تحقیقاتی فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود که بی منت مراد در این راه همراهی کردند، کمال تشکر را دارم.

در آخر از خانواده عزیزم و تمامی دوستان و یاران به پاس همراهی و محبت های بی دریغشان صمیمانه تقدیر و تشکر می نمایم.

تعهد نامه

اینجانب مینا دامغانی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته علوم و فناوری نانو دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه مطالعه خواص فیزیکی نانو ساختارهای CuInS_2 سنتز شده بر روی اکسیدهای رسانای شفاف تحت راهنمایی دکتر مرتضی ایزدی فرد و دکتر محمد ابراهیم قاضی و دکتر محمد حسین عامریون متعهد می شوم .

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

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

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

چکیده

در این پایان نامه لایه‌های نانوساختار CuInS_2 (CIS) با دو روش سولوترمال و اسپری پایرولیز بر روی زیرلایه‌های مختلف شیشه‌ای، ITO، FTO و AZO سنتز شدند. سپس خواص ساختاری، مورفولوژی و اپتیکی نمونه‌های تهیه شده با کمک آنالیزهای XRD، Raman، FESEM، UV-Vis بررسی شدند. بررسی خواص ساختاری لایه‌های CIS سنتز شده به روش سولوترمال بر روی زیرلایه‌های FTO که در سنتز آن‌ها از اسید سولفوریک، اسید اگزالیک و سورفکتانت (به طور مجزا) استفاده شد، تشکیل فاز چهارگوشی CIS را تایید کرد. بررسی مورفولوژی نمونه حاوی سورفکتانت تشکیل نانوساختارهای CIS را تایید کرد. بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها نشان داد که گاف نواری لایه‌ها مستقیم و در محدوده $1/56 - 1/24$ الکترون ولت می‌باشند. نمونه خالص (سنتز شده بدون حضور اسید و سورفکتانت) دارای بیشترین گاف نواری (برابر $1/56 \text{ eV}$) و نمونه حاوی سورفکتانت دارای کمترین گاف نواری (برابر $1/24 \text{ eV}$) بودند.

بررسی خواص ساختاری لایه‌های CIS سنتز شده بر روی زیرلایه‌های فوق الذکر، به روش اسپری پایرولیز با آهنگ لایه‌نشانی 2 ml/min در دمای زیرلایه 370°C نشان داد این لایه‌ها آمورف بوده و عملیات بازپخت در دماهای 400°C و 450°C به مدت ۱ ساعت در اتمسفر آزمایشگاه نیز تاثیر قابل توجهی بر روی بلورینگی این لایه‌ها ندارد. افزایش آهنگ لایه‌نشانی به 5 ml/min و دمای زیرلایه به 370°C نیز تغییر محسوسی در بهبود ساختار بلوری لایه‌ها ایجاد نکرد. لیکن بررسی خواص ساختاری لایه‌های سنتز شده با آهنگ لایه‌نشانی 5 ml/min در دمای 300°C ، تشکیل نانوساختار چهارگوشی CIS بر روی زیرلایه‌های مختلف فوق الذکر را تایید کرد. بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها نشان داد که لایه سنتز شده بر روی زیرلایه شیشه‌ای دارای بیشترین عبور (کمترین ضخامت: $1/3 \mu\text{m}$) و لایه سنتز شده بر روی AZO دارای کمترین میزان عبور (بیشترین ضخامت: $3/6 \mu\text{m}$) است. ضرایب جذب لایه‌ها

نیز بزرگ و از مرتبه 10^4 cm^{-1} بودند. مقادیر گاف نواری نمونه‌ها در محدوده $1/49 - 1/23 \text{ eV}$ می‌باشد. مقادیر گاف نواری لایه‌ها و همچنین مقادیر ضریب جذب لایه‌ها نشان دادند که نمونه‌های سنتز شده برای استفاده در سلول‌های خورشیدی به عنوان لایه جذب کاندیدهای مناسبی هستند. در ادامه این کار برای بهبود بیشتر خواص ساختاری، لایه‌های CIS سنتز شده، در شرایط خلاء تحت عملیات بازپخت در دمای 500°C قرار گرفتند. لیکن بررسی طرح‌های پراش پرتو X نمونه‌های بازپخت شده نشان دادند که عملیات بازپخت باعث تضعیف فاز چهارگوشی CIS شده است.

کلمات کلیدی: CuInS_2 (CIS)، روش سولوترمال، روش اسپری پیرولیز، لایه‌های نانوساختار CIS، اکسیدهای رسانای شفاف.

مقالات مستخرج از این پایان نامه

۱- دامغانی مینا، ایزدی فرد مرتضی، قاضی محمد ابراهیم، (۱۳۹۷)، "بررسی خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک CuInS_2 سنتز شده به روش سولوترمال" پنجمین کنفرانس رشد بلور ایران، ۲۴ آبان، دانشگاه صنعتی مالک اشتر (اصفهان).

۲- دامغانی مینا، ایزدی فرد مرتضی، قاضی محمد ابراهیم، (۱۳۹۸)، "مطالعه خواص ساختاری و اپتیکی نانوساختارهای نیمرسانای CuInS_2 سنتز شده به روش سولوترمال" بیست و پنجمین گردهمایی فیزیک ماده چگال، ۲۳ و ۲۴ خرداد، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان.

فهرست مطالب

فصل اول	۱
۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ نانو ساختارها	۲
۳-۱ معرفی ترکیب $CuInS_2$ و خواص فیزیکی آن	۴
۴-۱ اکسیدهای رسانای شفاف (TCO)	۵
فصل دوم	۷
۱-۲ مقدمه	۸
۱-۱-۲ روش سولوترمال	۸
۲-۱-۱-۲ انواع واکنش‌های درگیر در فوایند سولوترمال	۹
۲-۱-۲ روش اسپری پایرولیز	۹
۲-۱-۳ روش تبخیر حرارتی	۱۰
۲-۲ دستگاه‌ها و روش‌های مشخصه‌یابی	۱۱
۲-۲-۱ پراش پرتو ایکس (XRD)	۱۱
۲-۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)	۱۵

- ۱۷-----۳-۲-۲ طیف‌نگاری فرابنفش - مرئی (UV-Vis)-----
- ۱۷-----۱-۳-۲-۲ ضریب جذب-----
- ۱۸ -----۲-۳-۲-۲ گاف نواری-----
- ۲۰-----۴-۲-۲ مشخصه یابی الکتریکی-----
- ۲۱-----۵-۲-۲ طیف سنجی رامان-----
- ۲۲ -----۶-۲-۲ طیف سنجی تفکیک انرژی (EDX)-----
- ۲۴ -----فصل سوم-----
- ۲۵ -----۱-۳ مقدمه-----
- ۲۵ -----۲-۳ بررسی نمونه‌های CuInS_2 تهیه شده به روش سولوترمال-----
- ۳۹ -----۳-۳ مروری بر مقالات لایه‌های نازک CuInS_2 تهیه شده به روش اسپری پایزولیز-----
- ۴۸ -----فصل چهارم-----
- ۴۹ -----۱-۴ مقدمه-----
- ۴۹ -----۲-۴ زیرلایه‌های مورد استفاده-----
- ۵۰-----۱-۲-۴ رشد و مشخصه‌یابی زیرلایه ZnO -----
- ۵۰-----۱-۱-۲-۴ رشد ZnO به روش کندوپاش-----
- ۵۱-----۱-۱-۱-۲-۴ بررسی الگوی پراش پرتو X نمونه S450-----
- ۵۱-----۲-۱-۱-۲-۴ بررسی طیف رامان-----

- ۴-۲-۱-۱-۳ بررسی خواص نوری ----- ۵۲
- ۴-۲-۱-۱-۴ بررسی خواص الکتریکی ----- ۵۴
- ۴-۲-۱-۲ رشد لایه‌های ZnO به روش تبخیر حرارتی ----- ۵۴
- ۴-۳-۱ رشد لایه‌های CuInS₂ (CIS) به روش سولوترمال ----- ۵۵
- ۴-۳-۱ روش سنتز ----- ۵۶
- ۴-۳-۲ خواص ساختاری نمونه‌های A1، A2 و A3 ----- ۵۸
- ۴-۳-۱ الگوی XRD نمونه‌ها ----- ۵۸
- ۴-۳-۲ طیف‌های رامان نمونه‌ها ----- ۶۱
- ۴-۳-۲-۳ بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها ----- ۶۱
- ۴-۳-۳-۱ بررسی اثر حضور سورفکتانت ----- ۶۳
- ۴-۳-۳-۱ بررسی خواص ساختاری نمونه B ----- ۶۴
- ۴-۳-۳-۲ بررسی طیف رامان نمونه B ----- ۶۶
- ۴-۳-۳-۳ بررسی خواص اپتیکی نمونه B ----- ۶۷
- ۴-۳-۳-۴ بررسی مورفولوژی نمونه B ----- ۶۹
- ۴-۳-۳-۵ بررسی طیف EDX نمونه B ----- ۷۱
- ۴-۴ رشد لایه‌های CIS به روش اسپری پایرولیز ----- ۷۱
- ۴-۴-۱ تهیه محلول لایه‌نشانی و عملیات انباشت لایه‌های CIS ----- ۷۲

- ۷۲-۴-۴ بررسی اثر تغییر آهنگ لایه نشانی روی خواص فیزیکی لایه‌های نانوساختار CIS ۷۲
- ۷۳ ----- ۱-۲-۴-۴ بررسی الگوی XRD نمونه‌ها
- ۷۷ -- ۳-۴-۴ بررسی اثر تغییر دمای زیر لایه روی خواص فیزیکی لایه‌های نانوساختار CIS -- ۷۷
- ۷۸ ----- ۱-۳-۴-۴ بررسی الگوی XRD نمونه‌ها
- ۸۱ ----- ۲-۳-۴-۴ بررسی طیف رامان
- ۸۳ ----- ۳-۳-۴-۴ بررسی مورفولوژی لایه‌ها
- ۸۸ ----- ۴-۳-۴-۴ بررسی خواص اپتیکی
- ۹۱----- ۵-۳-۴-۴ بررسی طیف EDX
- ۹۲ ۴-۴-۴ بررسی اثر بازپخت بر روی خواص روی خواص فیزیکی لایه‌های نانوساختار CIS ۹۲
- ۹۲ ----- ۱-۴-۴-۴ بررسی خواص ساختاری
- ۹۴ ----- ۵-۴ نتیجه‌گیری
- ۹۸ ----- ۶-۴ پیشنهادات
- ۹۹ ----- منابع

فهرست جداول

- جدول ۱-۳: متغیرهای فرآیند رشد برای نمونه های مختلف [۵۱]----- ۲۵
- جدول ۲-۳: مقادیر درصد اتمی Cu, In, S و نسبت مولی Cu/ In/ S [۵۱].----- ۲۷
- جدول ۳-۳: ضخامت، درصد جذب و گاف نواری نمونه های A1-A6 [۵۳].----- ۳۷
- جدول ۴-۳: شرایط آماده سازی لایه های CIS [۵۶].----- ۴۴
- جدول ۵-۳: گاف نواری (Eg)، ضریب شکست (n)، ضریب خاموشی (K) و ثابت دی الکتریک حقیقی (ε) و موهومی (ε_۲) برای CuInS₂ سنتز شده [۵۶].----- ۴۷
- جدول ۱-۴: پارامترهای الکتریکی اندازه گیری شده از اثرهال برای نمونه S450.----- ۵۴
- جدول ۲-۴: اطلاعات پخت نمونه های ZnO سنتز شده با تبخیر حرارتی ----- ۵۵
- جدول ۳-۴: پارامترهای لایه نشانی برای تهیه لایه های نازک CIS سنتز شده به روش سولوترمال.----- ۵۷
- جدول ۴-۴: نتایج حاصل از طیف پراش پرتو ایکس برای نمونه های A1, A2 و A3.----- ۶۰
- جدول ۵-۴: نتایج حاصل از طیف پراش پرتو ایکس برای نمونه B.----- ۶۶
- جدول ۶-۴: درصد وزنی و اتمی عناصر موجود در نمونه B.----- ۷۱
- جدول ۷-۴: پارامترهای ساختاری محاسبه شده با استفاده از داده های XRD، ضخامت و گاف نواری برای نمونه های سنتز شده در دمای ۳۰۰ °C.----- ۸۱
- جدول ۸-۴: درصد وزنی و اتمی عناصر موجود در نمونه های G3, J3, F3 و Z3.----- ۹۲

فهرست اشکال

شکل ۱-۱: بالا به ترتیب از راست به چپ طرح‌های شماتیک از انواع نانو ساختارهای صفر، یک، دو و سه بعدی، پایین به ترتیب از چپ به راست تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانو ساختارهای صفر، یک و دو بعدی. ----- ۳

شکل ۲-۱: ساختار الف) کالکوپیریت و ب) زینک بلند و ج) ورتسایت [۱۷]. ----- ۵

شکل ۲-۱: راکتور ساخته شده از فولاد ضد زنگ و محفظه تفلنی مورد استفاده در این پایان نامه. ----- ۸

شکل ۲-۲) الف: یک طرحواره از قطعات دستگاه اسپری پایرولیز و ب: تصویری از دستگاه اسپری پایرولیز موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود. ----- ۱۰

شکل ۲-۳: طرحواره‌ای از دستگاه تبخیر حرارتی. ----- ۱۱

شکل ۲-۴: طرحواره‌ای از پراش پرتو ایکس از صفحه‌های مختلف اتمی [۳۵]. ----- ۱۲

شکل ۲-۵: طیف نوعی پراش پرتو ایکس نمونه $CuInS_2$ سنتز شده در این پایان نامه. -- ۱۳

شکل ۲-۶: الف) تصویری از دستگاه پراش پرتو X مدل (D8-Advance)، ب) محل قرار گرفتن نمونه. ----- ۱۵

شکل ۲-۷: الف) : دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مستقر در شرکت دی پترونیک ب) طرحواره‌ای از اجزای داخلی و مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه. ----- ۱۶

شکل ۲-۸: طیف نگار UV-Vis مدل (Shimadzo,1800) مستقر در دانشگاه صنعتی شاهرود. ----- ۱۷

شکل ۲-۹: اتصال فلز-نیمرسانا برای اندازه‌گیری رسانندگی نمونه‌ها.-----۲۰

شکل ۲-۱۰: دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی مدل PGS 2065 واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

-----۲۰

شکل ۲-۱۱: دستگاه طیف سنجی رامان موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود.-----۲۲

شکل ۳-۱: الف، ب، پ و ت: تصاویر SEM از سطح لایه‌های CIS تهیه شده با غلظت‌های مختلف تیوره (نمونه‌های A 1-4)، ج و د: تصاویر SEM از مقطع نمونه‌های A3 و A4 [۵۱]. ۲۶

شکل ۳-۲: الگوهای XRD لایه‌های CIS سنتز شده با غلظت‌های متفاوت تیوره [۵۱]. -- ۲۷

شکل ۳-۳: طیف‌های رامان لایه‌های CIS سنتز شده با غلظت‌های متفاوت تیوره [۵۱]. - ۲۷

شکل ۳-۴: طیف‌های الف) بازتاب و ب) عبور لایه‌های CIS سنتز شده با استفاده از غلظت‌های مختلف تیوره [۵۱].----- ۲۸

شکل ۳-۵: منحنی $\alpha(h\nu)$ برحسب $h\nu$ برای لایه‌های CIS سنتز شده با استفاده از غلظت‌های مختلف تیوره [۵۱].----- ۲۸

شکل ۳-۶: تصاویر SEM از سطح لایه‌های CIS سنتز شده با استفاده از غلظت‌های مختلف سایر پیش ماده‌ها [۵۱].----- ۲۹

شکل ۳-۷: الگوهای XRD لایه‌های CIS سنتز شده با استفاده از غلظت‌های مختلف سایر پیش ماده‌ها [۵۱].----- ۳۰

شکل ۳-۸: الگوی پراش پرتو ایکس لایه CIS سنتز شده حاوی ۱ میلی‌مول تیوره توسط گروه لیوپینگ چن [۵۲].----- ۳۱

شکل ۳-۹: تصویر EDX لایه CIS سنتز شده حاوی ۱ میلی‌مول تیوره توسط گروه لیوپینگ چن [۵۲].----- ۳۲

شکل ۳-۱۰: تصاویر SEM لایه‌های CIS سنتز شده با یک میلی‌مول تیوره در مقیاس‌های الف) ۵۰۰ nm و ب) ۲ μm [۵۲]. ----- ۳۲

شکل ۳-۱۱: تصاویرهای SEM لایه‌های CIS سنتز شده با دو میلی‌مول تیوره [۵۲]. --- ۳۳

شکل ۳-۱۲: الف) طیف‌های رامان حاصل از نانوصفحات CIS و ب) طیف حاصل از نانوکرم‌های CIS [۵۲]. ----- ۳۳

شکل ۳-۱۳: طیف‌های جذب (UV-Vis) از نانوکرم‌ها و نانوصفحات CIS [۵۲]. ----- ۳۴

شکل ۳-۱۴: منحنی گاف نواری نانوکرم‌ها و نانوصفحات CIS [۵۲]. ----- ۳۴

شکل ۳-۱۵: الگوهای XRD لایه‌های CIS با غلظت‌های مختلف اسید اگزالیک، الف) ۰ میلی‌مول، ب) ۰/۵ میلی‌مول، ج) ۲ میلی‌مول [۵۲]. ----- ۳۵

شکل ۳-۱۶: تصاویر FESEM لایه‌های CIS با غلظت‌های مختلف اسید اگزالیک، الف) ۰ میلی‌مول، ب) ۰/۵ میلی‌مول، ج) ۲ میلی‌مول [۵۲]. ----- ۳۵

شکل ۳-۱۷: الگوهای XRD نمونه‌های CIS (A1-A6) [۵۳]. ----- ۳۶

شکل ۳-۱۸: تصاویر SEM حاصل از نمونه‌های A1-A6 [۵۳]. ----- ۳۷

شکل ۳-۱۹: طیف‌های UV-Vis لایه‌های سنتز شده توسط فن و همکاران [۵۳]. ----- ۳۸

شکل ۳-۲۰: الگوهای پراش پرتو ایکس لایه‌های CIS بدون بازپخت و بازپخت شده با نسبت‌های $Cu/In = 1/1 - 1/0$ [۵۴]. ----- ۴۰

شکل ۳-۲۱: الگوهای XRD لایه‌های CIS سنتز شده برای لایه‌های غنی از ایندیوم [۵۴]. ۴۰

شکل ۳-۲۲: طیف‌های رامان لایه‌های CIS سنتز شده با نسبت‌های مختلف Cu/In قبل از بازپخت [۵۴]. ----- ۴۰

- شکل ۳-۲۳: طیف‌های رامان لایه‌های CIS سنتز شده با نسبت‌های مختلف Cu/In بعد از بازپخت در دمای ۵۲۵°C تحت اتمسفر H₂S [۵۴]. ----- ۴۱
- شکل ۳-۲۴: پراش پرتو X لایه‌های CIS رشد یافته بر روی الکترودهای تجاری ITO (۱-۳) و TiO₂ (۴) برای نسبت‌های مولی متفاوت Cu/In [۵۵]. ----- ۴۲
- شکل ۳-۲۵: الگوهای XRD لایه‌های CIS رشد یافته بر روی زیرلایه‌های ZnO (۱-۳) [۵۵]. ----- ۴۳
- شکل ۳-۲۶: الگوهای XRD لایه‌های CIS رشد یافته بر روی زیرلایه‌های TiO₂ [۵۵]. ----- ۴۳
- شکل ۳-۲۷: تصاویر مقطعی SEM لایه‌های CIS رشد داده روی زیرلایه‌های (الف) TiO₂ و (ب) ZnO [۵۵]. ----- ۴۴
- شکل ۳-۲۸: نمودارهای $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ برای محاسبه گاف نواری لایه‌ها [۵۶]. ----- ۴۵
- شکل ۳-۲۹: طیف‌های جذب لایه‌های CuInS₂ [۵۶]. ----- ۴۵
- شکل ۳-۳۰: طیف‌های عبور لایه‌های CuInS₂ [۵۶]. ----- ۴۵
- شکل ۳-۳۱: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج در برای نمونه‌های مختلف [۵۶]. ۴۶
- شکل ۳-۳۲: تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای نمونه‌های مختلف [۵۶]. ----- ۴۶
- شکل ۳-۳۳: تغییرات بخش حقیقی ثابت دی‌الکتریک بر حسب طول موج [۵۶]. ----- ۴۷
- شکل ۳-۳۴: تغییرات بخش موهومی ثابت دی‌الکتریک بر حسب طول موج [۵۶]. ----- ۴۷
- شکل ۴-۱: الگوی XRD نمونه S450. ----- ۵۱
- شکل ۴-۲: طیف‌های رامان نمونه S450 و S1 (بدون بازپخت). ----- ۵۲

- شکل ۴-۳: الف) طیف‌های جذب و ب) عبور نمونه S450 و S1. ----- ۵۳
- شکل ۴-۴: نمودار تغییرات $(\alpha hv)^2$ بر حسب hv برای نمونه‌های S450 و S1. ----- ۵۳
- شکل ۴-۵: نمودار I-V نمونه S450. ----- ۵۴
- شکل ۴-۶: محلول اولیه تهیه شده در این کار برای لایه نشانی لایه‌های نازک CIS به روش سولوترمال. ----- ۵۷
- شکل ۴-۷: الگوی XRD نمونه‌های A1، A2 و A3. ----- ۵۹
- شکل ۴-۸: نمودارهای $4\sin\theta - \beta\cos\theta$ برای نمونه‌های A1، A2 و A3. ----- ۶۰
- شکل ۴-۹: طیف‌های رامان نمونه‌های A1، A2، A3. ----- ۶۱
- شکل ۴-۱۰: طیف‌های بازتاب نمونه‌های A1، A2 و A3. ----- ۶۲
- شکل ۴-۱۱: منحنی‌های تغییرات $(F(R)hv)^2$ بر حسب hv برای محاسبه گاف نواری نمونه‌های A1، A2 و A3. ----- ۶۳
- شکل ۴-۱۲: الگوهای XRD نمونه‌های A2 (نمونه بدون سورفکتانت) و نمونه B (حاوی سورفکتانت). ----- ۶۵
- شکل ۴-۱۳: نمودارهای $4\sin\theta - \beta\cos\theta$ برای نمونه B. ----- ۶۶
- شکل ۴-۱۴: طیف‌های رامان نمونه‌های A2 (نمونه بدون سورفکتانت) و نمونه B (حاوی سورفکتانت). ----- ۶۷
- شکل ۴-۱۵: طیف جذب نمونه B. ----- ۶۷
- شکل ۴-۱۶: طیف عبور نمونه B. ----- ۶۸

- شکل ۴-۱۷: طیف بازتاب نمونه‌های A2 و B. ----- ۶۸
- شکل ۴-۱۸: منحنی تغییرات ضریب جذب بر حسب طول موج برای نمونه B. ----- ۶۹
- شکل ۴-۱۹: منحنی تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه B. ----- ۶۹
- شکل ۴-۲۰: تصویر FESEM از مقطع نمونه‌ی B در مقیاس ۲۰۰ nm. ----- ۷۰
- شکل ۴-۲۱: تصاویر FESEM از سطح نمونه‌ی B در مقیاس‌های الف) ۲۰۰ nm و ب) $1 \mu\text{m}$. ----- ۷۰
- شکل ۴-۲۲: طیف EDX نمونه B. ----- ۷۱
- شکل ۴-۲۳: طیف XRD لایه F1 (زیرلایه FTO). ----- ۷۴
- شکل ۴-۲۴: طیف XRD لایه I1 (زیرلایه ITO). ----- ۷۵
- شکل ۴-۲۵: الف) طیف‌های XRD لایه‌های G1 و G2 (زیرلایه شیشه) و ب) طیف‌های XRD لایه‌های G1 و G2 بزرگنمایی شده در محدوده 26° - 30° به جهت مشاهده بهتر. ----- ۷۵
- شکل ۴-۲۶: الف) طیف‌های XRD لایه‌های Z1 و Z2 (زیرلایه AZO) و ب) طیف‌های XRD لایه‌های Z1 و Z2 بزرگنمایی شده در محدوده 5° - 33° برای مشاهده بهتر. ----- ۷۶
- شکل ۴-۲۷: الف) طیف‌های XRD لایه Z1 و لایه‌های بازپخت شده Z1-400 و Z1-450 و ب) طیف‌های XRD لایه‌های Z1 و Z1-400 و Z1-450 بزرگنمایی شده در محدوده 5° - 33° برای مشاهده بهتر. ----- ۷۷
- شکل ۴-۲۸: الگوی XRD لایه G3 (زیرلایه شیشه). ----- ۷۸
- شکل ۴-۲۹: طیف XRD لایه I3 (زیرلایه ITO در دمای 300°C). ----- ۷۹
- شکل ۴-۳۰: طیف XRD لایه F3 (زیرلایه FTO در دمای 300°C). ----- ۸۰

شکل ۴-۳۱: طیف XRD لایه Z3 (زیرلایه AZO در دمای ۳۰۰°C). ----- ۸۰

شکل ۴-۳۲: طیف‌های رامان لایه‌های I3 (زیرلایه ITO)، Z3 (زیرلایه AZO)، F3 (زیرلایه FTO) و G3 (زیرلایه شیشه) سنتز شده در دمای زیرلایه ۳۰۰°C. ----- ۸۲

شکل ۴-۳۳: تصاویر FESEM نمونه‌ی G3 (الف) از مقطع نمونه (ب) از سطح نمونه در مقیاس ۲۰۰ nm. ----- ۸۴

شکل ۴-۳۴: تصاویر FESEM نمونه‌ی I3 (الف) از مقطع نمونه در مقیاس ۲۰۰ nm، (ب و ج) از سطح نمونه در مقیاس‌های ۲۰۰ nm و ۱ μm. ----- ۸۵

شکل ۴-۳۵: تصاویر FESEM نمونه‌ی F3 (الف) از مقطع نمونه در مقیاس ۱ μm، (ب و ج) از سطح نمونه در مقیاس‌های ۲۰۰ nm و ۱ μm. ----- ۸۶

شکل ۴-۳۶: تصاویر FESEM نمونه‌ی Z3 (الف) از مقطع نمونه در مقیاس ۲ μm، (ب و ج) از سطح نمونه در مقیاس‌های ۲۰۰ nm و ۱ μm. ----- ۸۷

شکل ۴-۳۷: طیف‌های عبور نمونه‌های I3 (زیرلایه ITO)، Z3 (زیرلایه AZO)، F3 (زیرلایه FTO) و G3 (زیرلایه شیشه) سنتز شده در دمای زیرلایه ۳۰۰°C. ----- ۸۸

شکل ۴-۳۸: طیف‌های جذب نمونه‌های I3 (زیرلایه ITO)، Z3 (زیرلایه AZO)، F3 (زیرلایه FTO) و G3 (زیرلایه شیشه) سنتز شده در دمای زیرلایه ۳۰۰°C. ----- ۸۹

شکل ۴-۳۹: نمودارهای ضریب جذب نمونه‌های I3 (زیرلایه ITO)، Z3 (زیرلایه AZO)، F3 (زیرلایه FTO) و G3 (زیرلایه شیشه) سنتز شده در دمای زیرلایه ۳۰۰°C. ----- ۸۹

شکل ۴-۴۰: منحنی‌های تغییرات $\alpha(h\nu)$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه‌های I3 (زیرلایه ITO)، Z3 (زیرلایه AZO)، F3 (زیرلایه FTO) و G3 (زیرلایه شیشه) سنتز شده در دمای زیرلایه ۳۰۰°C. ----- ۹۰

شکل ۴-۴۱: طیف EDX نمونه‌های (الف) G3، (ب) I3، (ج) F3 و (د) Z3. ----- ۹۱

شکل ۴-۴۲: طیف‌های XRD لایه G3 (قبل از بازیخت) و G3-500 (بعد از بازیخت). --- ۹۳

شکل ۴-۴۳: طیف‌های XRD لایه I3 (قبل از بازیخت) و I3-500 (بعد از بازیخت). ---- ۹۳

شکل ۴-۴۴: طیف‌های XRD لایه F3 (قبل از بازیخت) و F3-500 (بعد از بازیخت). ---- ۹۴

فصل اول

مقدمه و مفاهیم اولیه

۱-۱ مقدمه

ریچارد فاینمن^۱ (برنده‌ی جایزه نوبل فیزیک سال ۱۹۶۵) در سال ۱۹۶۰، در گردهمایی انجمن فیزیک آمریکا، نظریه‌ای با عنوان « فضای زیادی در سطوح پایین وجود دارد» مطرح کرد که در آن فرضیه‌ای راجع به امکان و ظرفیت موادی با اندازه نانو مطرح شده بود. در طی سال‌های بعد از آن به علم نانو توجه بسیاری شد [۱]. علم نانو، علم مطالعه پدیده‌ها و دستکاری مواد در مقیاس‌هایی در ابعاد اتمی، مولکولی و میکرومولکولی است که منجر به تغییر شدید خواص مواد (نسبت به مواد در ابعاد بزرگ) می‌شود. در مقیاس نانو، ابعاد ماده در خصوصیات آن بسیار تاثیرگذار است و خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی آن با خواص حالت کپه‌ای^۲ ماده متفاوت است.

۱-۲ نانو ساختارها

هر ماده در فضا دارای سه بعد طول، عرض و ارتفاع است. اگر در ماده‌ای حداقل یکی از این سه بعد در محدوده 100 nm یا کوچکتر باشد، به آن ماده نانو ساختار می‌گویند. بر این اساس مواد به چهار دسته تقسیم می‌شوند که از جهات سنتز و تولید، و همچنین خواص و کاربرد، تفاوت‌های اساسی با یکدیگر دارند [۲]. به طور کلی خواص الکتریکی، نوری، مغناطیسی و سطحی این ساختارها با یکدیگر تفاوت‌های اساسی دارند.

الف) نانو ساختارهای صفر بعدی:

منظور از نانو ساختارهای صفر بعدی موادی هستند که هر سه بعد آن (طول، عرض و ارتفاع) زیر 100 نانومتر باشند. این نانو ساختارها شبیه به یک نقطه در علم هندسه تعریف می‌شوند. نانوذرات، معروف‌ترین نانو ساختارهای صفر بعدی می‌باشند [۳].

ب) نانو ساختارهای یک بعدی:

^۱ Richard Feynman

^۲ Bulk

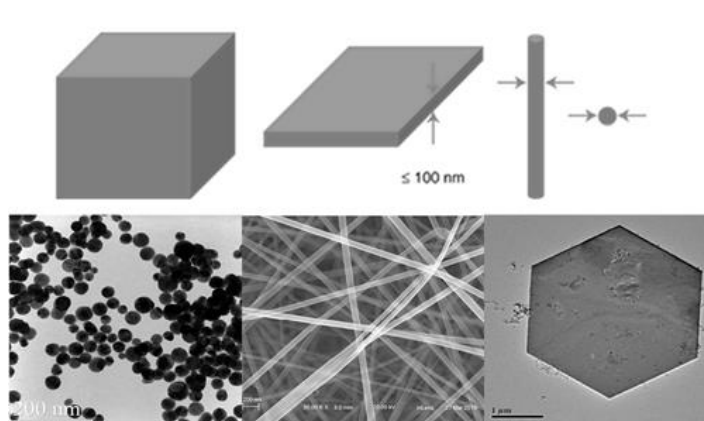
در یک نانو ساختار یک بعدی، اندازه دو بعد از سه بعد آن کمتر از ۱۰۰ نانومتر است. این نانو ساختارهای یک بعدی مشابه خط در علم هندسه می‌باشند. نانوسیم‌ها^۱، نانومیله‌ها^۲ و نانولوله‌ها^۳ مثال‌هایی از نانو ساختارهای یک بعدی هستند.

ج) نانو ساختارهای دوبعدی:

اگر ضخامت یک لایه کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد، آنگاه با یک نانو ساختار دوبعدی روبرو هستیم که معادل تعریف یک صفحه در علم هندسه است. لایه‌های نازک^۴ با ضخامتی در حد نانو از دسته نانو ساختارهای دوبعدی محسوب می‌شوند [۴-۶].

ت) نانو ساختارهای سه بعدی:

دسته آخر از نانو ساختارها، نانو ساختارهای سه بعدی هستند. نانو ساختارهای سه بعدی به دسته‌ای از مواد اطلاق می‌شود که در ساختار آنها یکی از نانو ساختارهای صفر یا یک یا دو بعدی وجود داشته باشد [۴-۶]. در شکل ۱-۱ طرح شماتیک و تصویر میکروسکوپ الکترونی تعدادی از نانو ساختارها نشان داده شده است.



شکل ۱-۱: بالا به ترتیب از راست به چپ طرح‌های شماتیک از انواع نانو ساختارهای صفر، یک، دو و سه بعدی، پایین به ترتیب از چپ به راست تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانو ساختارهای صفر، یک و دو بعدی.

^۱ Nanowire

^۲ Nanorod

^۳ Nanotube

^۴ Thin-films

۳-۱ معرفی ترکیب CuInS_2 و خواص فیزیکی آن

مواد نیمرسانای موسوم به کالکوژناید از گروه ترکیبات نیمرسانای I-III-VI هستند که دارای شبکه چهار وجهی کالکوپیریت^۱، زینک بلند^۲ و ورتسایت^۳ می‌باشند. این ترکیبات نیمرسانا به دلیل خواص منحصر به فرد نوری کاربردهای گسترده‌ای در صنایع اپتوالکترونیک به خصوص در تولید دیودهای نورگسیل^۴ (LED) و سلول‌های فتوولتائیک^۵ دارند [۷-۸].

این خواص شامل ضریب جذب بالا ($>10^5 \text{ cm}^{-1}$)، حامل‌های بار نوع p یا نوع n (با توجه به ترکیب شیمیایی) [۹] و گاف نواری مستقیم حدود 1.5 eV در دمای اتاق و زیست سازگاری آنها می‌باشد. ساختار نواری CuInS_2 ترکیبی از اوربیتال‌های S ایندیوم و p گوگرد در نوار رسانش و اوربیتال‌های d مس و اوربیتال p گوگرد در نوار ظرفیت می‌باشد [۱۰-۱۲].

امروزه جهت تولید انرژی پاک، تحقیقات زیادی برای توسعه قطعات فتوولتائیک در حال انجام است [۱۳]. ترکیبات سه تایی CuInS_2 (CIS) به دلیل ویژگی‌های اشاره شده از جمله گاف نواری مستقیم (حدود 1.52 eV در دمای اتاق) نامزدهای مناسبی برای استفاده بعنوان لایه جذب در سلول‌های خورشیدی است [۱۴-۱۵]. ترکیب CIS از دمای محیط تا دمای 980°C دارای ساختار کالکوپیریت، بین دماهای 980°C تا 1045°C دارای ساختار ورتسایت و از دمای 1045°C تا دمای 1090°C (دمای ذوب) دارای ساختار زینک بلند پایدار است [۱۶].

در شکل ۱-۲ طرحواره‌ای از این ساختارها نشان داده شده است [۱۷].

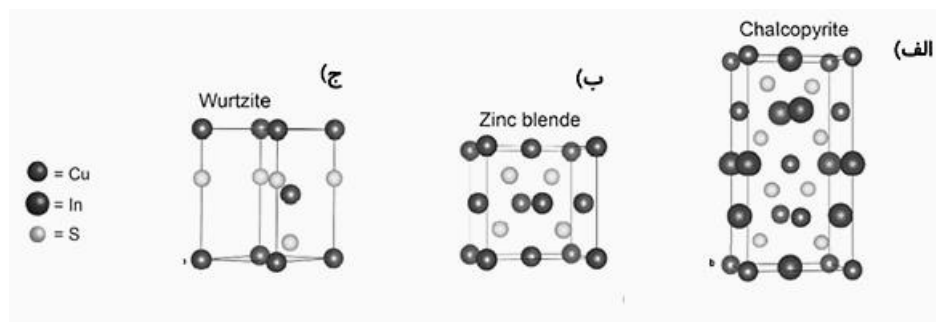
^۱ Chalcopyrite

^۲ Zinc blende

^۳ Wurtzite

^۴ Light emitting diode

^۵ Photovoltaic cells



شکل ۱-۲: ساختار الف) کالکوپیریت و ب) زینک بلند و ج) ورتسایت [۱۷].

برای تهیه نمونه‌های CIS روش‌های رشد مختلفی وجود دارد که برخی از آنها عبارتند از: حمام شیمیایی^۱ [۱۸]، الکتروانباشت^۲ [۱۹]، تبخیر حرارتی^۳ [۲۰]، کندوپاش مغناطیسی^۴ [۲۱]، اسپری پایرولیز^۵ [۲۲] و سولوترمال^۶ [۲۳-۲۵]. با استفاده از این روش‌ها می‌توان نمونه‌های نانوساختار CIS را بطور مستقیم بر روی زیرلایه‌های مختلف، مانند شیشه یا اکسیدهای رسانای شفاف مانند FTO، ITO و ZnO رشد داد. خواص الکتریکی و اپتیکی لایه‌های نانوساختار CIS به شدت متأثر از شرایط لایه‌نشانی نظیر روش لایه‌نشانی، جنس و دمای زیرلایه است.

۴-۱ اکسیدهای رسانای شفاف^۷ (TCO)

اکسیدهای رسانای شفاف (TCO)، نزدیک به یک قرن است که شناخته شده‌اند. اکسیدهای رسانای شفاف بطور همزمان دارای شفافیت اپتیکی (بیشتر از ۸۰٪) و رسانایی الکتریکی مناسبی (حدود ۱۵ اهم بر مربع) هستند [۲۶]. تا سال ۱۹۶۰ اکسید اینیدیوم آلییده شده با قلع (ITO)، به دلیل دارا بودن خواص الکتریکی و اپتیکی مناسب‌ترین استفاده در ساخت قطعات اپتوالکترونیک را داشت [۲۷].

^۱ Chemical bath

^۲ Electrodeposition

^۳ Thermal evaporation

^۴ Magnetron sputtering

^۵ Pyrolysis spray

^۶ Solvothermal

^۷ Transparent conductive oxides

از TCO های دیگر می توان به اکسید روی (ZnO) و اکسید قلع آلائیده با فلئوئور (FTO) اشاره کرد. FTO نیز همانند ITO یک نیمه رسانای نوع n با گاف نواری پهن است که دارای خواص منحصر به فردی مانند شفافیت در منطقه نور مرئی، ضریب انعکاس بزرگ در منطقه مادون قرمز، ضریب هدایت الکتریکی و تحرک حامل های بار بزرگ و پایداری مکانیکی خوب می باشد. این نیم رسانا برتری هایی نسبت به ITO دارد، از جمله این برتری ها می توان به مقاومت بیشتر در برابر خوردگی، درصد عبور نور مرئی بیشتر و مقاومت الکتریکی پایین تر اشاره کرد [۲۸].

همچنین، اکسید روی ماده ای ارزان و غیرسمی است که همواره تمایل به استفاده از آن بسیار زیاد بوده است. اکسید روی نیز از دسته مواد اکسید رسانای شفاف می باشد که به دلیل ویژگی های منحصر بفردی مانند استحکام مکانیکی و مقاومت نسبت به واکنش های شیمیایی، روش تهیه آسان و هزینه تولید کم مورد توجه قرار گرفته است. اکسید روی یک نیم رسانای نوع n با گاف انرژی پهن و مستقیم 3.37 eV است که دارای ساختار هگزاگونال می باشد. برای کاهش مقاومت الکتریکی اکسید روی آن را با یون های فلزی مانند آلومینیم (ZnO:Al) آرایش می کنند و سپس از لایه های آلائیده به عنوان زیرلایه استفاده می شود [۲۹-۳۲].

فصل دوم

CIS

-روش های ستر نمونه های CIS

-روش های مشخصه یابی نمونه های ستر شده

۱-۲ مقدمه

در این فصل به بررسی روش سنتز نمونه‌های CIS سنتز شده در این پایان‌نامه پرداخته شده است. پس از تهیه نمونه‌های CIS مورد نظر، خواص ساختاری و اپتیکی آن‌ها بررسی شدند. در ادامه به روش‌های تهیه نمونه‌های CIS مورد نظر و همچنین روش‌های مشخصه‌یابی آنها پرداخته شده است.

۱-۱-۲ روش سولوترمال

روش سولوترمال شامل واکنش‌های شیمیایی در محیط بسته در حضور حلال و در دمای بالاتر از نقطه جوش حلال و فشار بالا می‌باشد. می‌توان گفت که روش سولوترمال شبیه به روش گرما آبی^۱ بوده و تنها تفاوت آن این است که محلول پیش ماده آبی نیست. سنتز به روش سولوترمال اجازه کنترل دقیق بر اندازه، توزیع شکل و بلورینگی نانوساختارها را فراهم می‌کند. این ویژگی‌ها را می‌توان با تغییر پارامترهای تجربی مانند دمای واکنش، زمان واکنش، نوع حلال، نوع سورفکتانت^۲ و نوع پیش ماده تغییر داد. همچنین لازم به ذکر است که غلظت پیش ماده می‌تواند بر روی مورفولوژی نمونه‌های سنتز شده تاثیرگذار باشد [۳۳].

برای رشد نانوساختارهای CIS مورد نظر به کمک این روش، به قطعاتی شامل راکتور ساخته شده از فولاد ضد زنگ و محفظه تفلنی نیاز می‌باشد که نمونه‌ای از آنها در شکل (۱-۲) نشان داده شده است.



شکل ۱-۲: راکتور ساخته شده از فولاد ضد زنگ و محفظه تفلنی مورد استفاده در این پایان‌نامه.

^۱ Hydrothermal

^۲ Surfactant

۲-۱-۱-۱ شاخص‌های اصلی حاکم بر واکنش‌های سولووترمال

دو نوع شاخص شیمیایی و ترمودینامیکی در واکنش‌های سولووترمال نقش دارند. دو شاخص ماهیت واکنش‌گر و ماهیت حلال جز شاخص‌های شیمیایی محسوب می‌شوند. شاخص‌های ترمودینامیکی عبارتند از: دما، فشار و زمان. دما و فشار در اکثر موارد حلالیت را بهبود می‌بخشد. افزایش این شاخص‌ها باعث افزایش غلظت پیش ماده در حلال می‌شود که این خود به فرایند رشد (به خصوص میکرو یا نانوبلورها) کمک می‌کند. آنالیز دقیق فاکتورهای اساسی واکنش‌های سولووترمال، مشخص کرده است که ماهیت حلال انتخاب شده به خصوص در کنترل سازوکار واکنش، نقشی کلیدی ایفا می‌کند [۳۳].

۲-۱-۱-۲ انواع واکنش‌های درگیر در فوایند سولووترمال

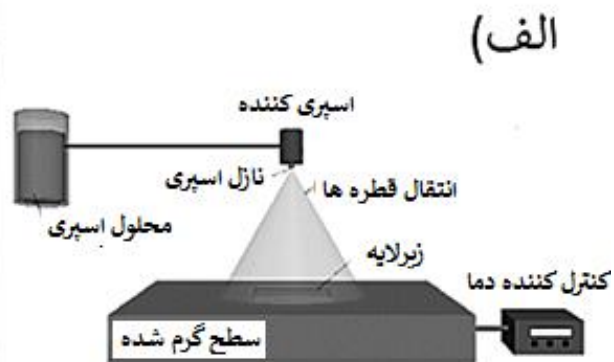
واکنش‌های سولووترمال را می‌توان به پنج دسته اکسایش-کاهش، هیدرولیز، تجزیه گرمایی،^۱ تشکیل کمپلکس و واکنش‌های جانشینی تقسیم کرد [۳۳]. توسعه این واکنش‌ها منجر به کنترل دقیق شیمی حلال‌های غیر آبی و به دست آوردن اطلاعات بیشتر از خواص فیزیکی-شیمیایی این حلال‌ها می‌شود.

۲-۱-۲ روش اسپری پایرولیز

اسپری پایرولیز یک روش لایه نشانی با استفاده از فرایند اسپری نمودن محلول اولیه بر روی زیرلایه مورد نظر می‌باشد. محلول اولیه، محلولی آبی است که از نمک‌های عناصر مورد نظر تشکیل شده است و توسط یک نازل بر روی یک زیرلایه گرم پاشیده می‌شود. ذرات خیلی ریز محلول پس از برخورد با سطح داغ زیرلایه تجزیه می‌شوند، سپس بعضی از اتم‌ها طی فرآیند مشخصی با هم ترکیب شده و یک لایه روی سطح زیرلایه انباشت می‌شود. عناصر اضافی دیگر به صورت بخار یا گاز از سطح واکنش خارج می‌شوند. دستگاه لایه نشانی استفاده شده در این پایان‌نامه، همانگونه که در شکل (۲-۲) نشان داده شده است، شامل یک نازل اسپری، گاز حامل، مخزن محلول اسپری، صفحه داغ و سیستم تهویه برای خروج

^۱Thermal decomposition

گازهای ایجاد شده درون محفظه حین لایه نشانی می باشد.

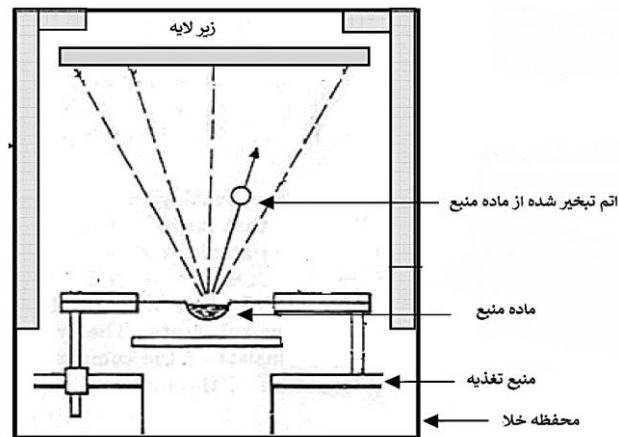


شکل ۲-۲) الف: یک طرحواره از قطعات دستگاه اسپری پایرولیز و ب: تصویری از دستگاه اسپری پایرولیز موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۲-۱-۳ روش تبخیر حرارتی

تبخیر حرارتی روشی است که در محیط خلاء و به کمک اعمال جریان الکتریکی برای تبخیر ماده لایه‌نشانی صورت می‌گیرد و انتقال ماده تبخیر شده به سمت زیرلایه بر اساس اختلاف فشار میان محلی که ماده و زیرلایه قرار دارند، اتفاق می‌افتد. پارامترهایی که معمولاً در این نوع لایه‌نشانی کنترل می‌شوند عبارتند از: فاصله زیرلایه تا بوته، میزان خلا و دمای بوته‌ای که ماده هدف در آن قرار می‌گیرد. در این روش، ماده هدف در یک بوته (قایقک یا فیلامان) که از جنس فلزات مقاوم مانند مولیبدن یا تنگستن است، قرار می‌گیرد. با عبور جریان برق از بوته و داغ شدن آن، ماده هدف که در محیط خلاء قرار دارد تبخیر شده و با انتقال بخار ایجاد شده تا زیرلایه، یک لایه نازک بر روی زیرلایه انباشت می‌شود. در

شکل ۲-۳ طرحواره‌ای از دستگاه تبخیر حرارتی نشان داده شده است.



شکل ۲-۳: طرحواره‌ای از دستگاه تبخیر حرارتی.

۲-۲ دستگاه‌ها و روش‌های مشخصه‌یابی

۱-۲-۲ پراش پرتو ایکس^۱ (XRD)

پراش پرتو X برای مطالعه‌ی ساختار مواد بلوری استفاده می‌شود. پرتو X در طیف امواج الکترومغناطیسی در محدوده بین پرتو γ و فرابنفش قرار دارد. با استفاده از این ناحیه‌ی طیفی می‌توان اطلاعاتی در خصوص ساختار بلوری، جنس ماده و نیز تعیین فازهای بلوری تشکیل شده به دست آورد. برای یک ماده خالص، الگوی پراش پرتو X، همانند اثر انگشت برای آن ماده است. تاکنون پراش بیش از ۷۵۰۰۰ ترکیب معدنی و آلی جمع‌آوری شده است. با استفاده از این پایگاه داده موسوم به JCPDS^۲ و با کمک روش جستجو و تطبیق می‌توان ترکیب هر ماده را مشخص نمود.

خواص الکتریکی و اپتیکی لایه‌ها تا حد زیادی تحت تأثیر طبیعت بلوری آن‌ها قرار می‌گیرند. پراش پرتو X وسیله‌ی بسیار کارآمدی برای مطالعه آرایش اتم‌ها در بلورهاست، که در سال ۱۹۱۲ توسط فون لاهه کشف و در سال ۱۹۱۳ توسط ویلیام هنری و ویلیام براگ برای بررسی بلورها به کار گرفته شد [۳۴].

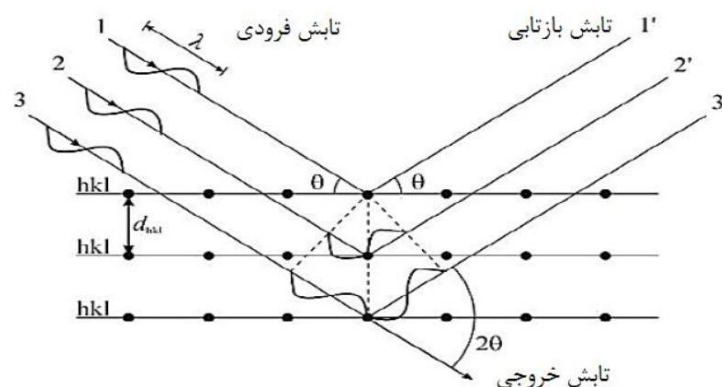
^۱ X-ray diffraction

^۲ Joint Committee of Powder Diffraction Society (JCPDS)

یک روش ساده برای آنالیز ساختاری مبتنی بر مدل پراش براگ^۱ است. قانون براگ تعیین کننده شرایطی است که در آن خروج باریکه‌های پراشیده‌ی پرتو X از بلور امکان پذیر است. این روش بر پایه خواص طول موجی اشعه X استوار است. شبکه بلوری یک مجموعه‌ای از صفحات موازی را تشکیل می‌دهد. هنگامی که موج فرودی به خانواده‌ای از صفحات می‌تابد برای هر مجموعه این صفحات بازتابش آینه‌وار در یک زاویه معینی (θ) اتفاق می‌افتد. مغزهای یونی اتم‌ها در یک بلور در فاصله کمی (چند آنگستروم) از یکدیگر قرار گرفته‌اند که نقش همین صفحات متوالی را بازی می‌کنند. بازتابش پرتو ایکس از این صفحات متوالی منجر به تداخل سازنده یا ویرانگر می‌شود. در حالت تداخل سازنده (شکل ۲-۴) با استفاده از فرمول براگ (رابطه ۱-۲) می‌توان فاصله صفحات بلوری را به دست آورد [۳۶،۳۵]:

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

در این رابطه d_{hkl} فاصله‌ی بین صفحات موازی و متوالی با اندیس‌های میلر (hkl)، λ طول موج پرتوهای فرودی، n مرتبه پراش (عدد صحیح) و θ زاویه‌ی براگ است.



شکل ۲-۴: طرحواره‌ای از پراش پرتو ایکس از صفحه‌های مختلف اتمی [۳۵].

در مواد بلوری، پهنای قله پراش اشعه ایکس با کاهش ضخامت صفحات بلوری افزایش می‌یابد. مفیدترین الگو برای استفاده از روش XRD برای محاسبه اندازه متوسط دانه‌ها، استفاده از پهنای قله در نیم بیشینه

^۱ Bragg diffraction

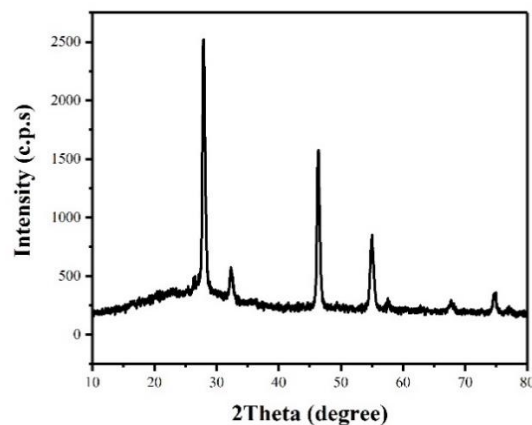
(FWHM)^۱ است. پهنای قله به تعداد صفحات انعکاس دهنده بلوری بستگی دارد. با استفاده از فرمول

شرر^۲ (رابطه ۲-۲) می‌توان اندازه متوسط بلورکها (D) را بدست آورد [۳۷]:

$$D = \frac{0.19 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2-2)$$

در این رابطه، λ طول موج اشعه ایکس (nm) 0.15406 و β پهنای قله در نیم بیشینه (FWHM) است.

در شکل ۲-۵ یک الگوی پراش پرتو X نوعی از نمونه‌های CuInS_2 سنتز شده در این پایان‌نامه نشان داده شده است.



شکل ۲-۵: طیف نوعی پراش پرتو ایکس نمونه CuInS_2 سنتز شده در این پایان‌نامه.

با استفاده از طیف به دست آمده و اطلاعات ثبت شده در بانک اطلاعاتی دستگاه، نوع ماده و جهت صفحات بلوری مشخص می‌شود. همچنین امکان تعیین راستای ترجیحی رشد صفحات بلوری وجود دارد. اکنون با استفاده از رابطه‌های (۲-۳-الف) و (۲-۴) زیر می‌توان ثابت‌های شبکه (a و c) را برای یک ساختار چهار گوشه و با استفاده از رابطه (۲-۳-ب) برای ساختار شش گوشه به دست آورد [۳۸]:

^۱ Half the maximum

^۲ Scherrer equation

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2-3-الف)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2-3-ب)$$

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2-4)$$

از نتایج مربوط به آنالیز ساختاری نمونه‌ها، می‌توان کمیت‌های دیگری مانند کرنش (ε) در شبکه بلوری و چگالی دررفتگی (δ) را محاسبه کرد. کمیت کرنش ε با استفاده از اطلاعات مربوط به قله‌های پراش از رابطه‌ی (2-5) به دست می‌آید [38]:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (2-5)$$

همچنین چگالی دررفتگی‌ها (تعداد دررفتگی‌ها در واحد حجم بلور) را می‌توان از رابطه‌ی (2-6) به دست آورد [38]:

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

کاهش اندازه بلورک‌ها سبب افزایش پهنای قله‌های پراش شده و بر اثر جهت‌گیری ترجیحی دانه‌ها در ساختار، ممکن است شدت برخی از قله‌ها افزایش و برخی دیگر کاهش یابد. یکی از ایرادهای استفاده از روش شرر برای محاسبه اندازه بلورک‌ها این است که پهن‌شدگی قله‌ها را تنها به اندازه بلورک‌ها مربوط می‌کنند در حالیکه مطالعات نشان می‌دهد که پهنای قله علاوه بر اندازه بلورک‌ها به کرنش شبکه بلوری نیز مربوط است. ویلیامسون - هال^۱ اندازه بلورک‌ها و کرنش درون شبکه‌ای را عامل پهن‌شدگی قله‌های حاصل از پراش پرتو ایکس معرفی کردند [39]. بر اساس نظر ارائه شده توسط ویلیامسون - هال پهنای قله در نصف شدت بیشینه (β) تابعی از اندازه بلورک و هم‌چنین کرنش درون شبکه‌ای است:

$$\beta = \beta_S + \beta_D \quad (2-7)$$

^۱Williamson - Hall

در این رابطه β_D و β_S به ترتیب پهنا در نیم بیشینه قله پراش بر اثر اندازه بلورک و کرنش‌های شبکه‌ای است.

برای تعیین اندازه متوسط بلوک‌ها و کرنش می‌توان از رابطه ویلیامسون-هال (۸-۲) استفاده نمود:

$$\beta \cos \theta = \frac{0.19\lambda}{D} + \epsilon \sin \theta \quad (8-2)$$

اگر نمودار $\beta \cos \theta$ بر حسب $\sin \theta$ رسم شود می‌توان از مقدار شیب این نمودار مقدار کرنش و از مقدار عرض از مبدا آن اندازه متوسط بلورک‌ها را تعیین نمود.

الگوی پراش پرتو X نمونه‌های تهیه شده در این پایان‌نامه توسط یک دستگاه پراش پرتو X مدل (BurkerAxs D8-Advance) اندازه‌گیری شدند که تصویر آن در شکل ۲-۶ آمده است.



شکل ۲-۶: الف) تصویری از دستگاه پراش پرتو X مدل (D8-Advance)، ب) محل قرار گرفتن نمونه.

۲-۲-۲ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)^۱

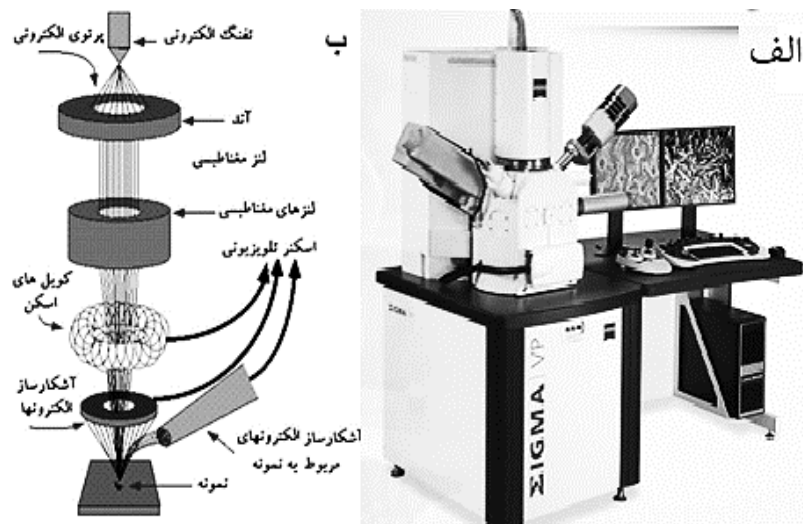
بر خلاف میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی که باریکه الکترونی مورد استفاده بر اثر گسیل گرما یونی در فیلامان یا رشته تنگستنی حاصل می‌شود در میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی اثر میدانی از اعمال یک میدان الکتریکی قوی برای تولید پرتو الکترونی مبتنی بر پدیده تونل زنی استفاده می‌شود (شکل ۲-۷). با اعمال یک میدان الکتریکی قوی بر سطح فلز شار بزرگی از الکترون‌ها فراهم می‌گردد. در این

^۱ Field Emission Escanning Electron Microscopy (FESEM)

فرآیند مقدار بار گسیل شده به بزرگی میدان الکتریکی اعمال شده بستگی دارد. معمولاً برای به دست آوردن بهره هر چه بیشتر برای تولید جریان الکتریکی لازم است از فلزی با نوک تیز استفاده کرد و برای جلوگیری از اکسید شدن نوک فلز به خلأ بسیار بالا نیاز است.

الکترون‌های ایجاد شده را می‌توان به کمک میدان مغناطیسی (موسوم به لنز مغناطیسی) کانونی کرده و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد. بر اثر برخورد باریکه الکترونی با ماده الکترون‌های ثانویه تولید می‌شوند. علاوه بر الکترون‌های ثانویه الکترون‌های بازگشتی نیز وجود دارند. پرتو الکترون‌های ثانویه که از نزدیکی سطح گسیل می‌شوند، حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا توپوگرافی سطح نمونه هستند، در صورتی که پرتو الکترون‌های بازگشتی حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده می‌باشند [۴۰-۴۱].

در آماده سازی مواد نارسانا معمولاً سطح نمونه را با لایه نازکی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش می‌دهند. علت این امر آن است که باید بین نمونه و پایه، اتصال الکتریکی برقرار شود. در مورد نمونه‌های پودری باید ابتدا آن‌ها بر روی یک لایه نازک رسانا پخش شده و کاملاً خشک شوند. نمونه‌ها باید عاری از مایعاتی با فشار بخار بالا نظیر آب، محلول‌های پاک کننده آلی و لایه‌های روغنی باقی مانده باشند.



شکل ۲-۷: (الف) دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مستقر در شرکت دی‌پترونیک (ب) طرحواره‌ای از اجزای داخلی و مسیر عبور باریکه الکترونی تا سطح نمونه.

۲-۲-۳ طیف‌نگاری فرابنفش - مرئی (UV-Vis)^۱

با اندازه‌گیری طیف عبور و بازتاب لایه های نازک و روابط فیزیکی وابسته می توان برخی از خصوصیات اپتیکی آنها نظیر ضریب شکست، ضریب خاموشی، ضریب جذب، گاف نواری و همچنین ضخامت را به دست آورد. همچنین طیف بازتابی نمونه‌ها می تواند اطلاعات مفیدی راجع به ویژگی بازتابی لایه‌ها در ناحیه ی طول موج مورد نظر ارائه نماید. این کار غالباً توسط یک دستگاه بیناب سنج^۲ انجام می‌شود. یک نمونه از دستگاه بیناب سنجی دو باریکه‌ای در شکل ۲-۸ نشان داده شده است. این دستگاه شامل دو مسیر یکی برای قرارگیری نمونه مرجع و دیگری برای قرارگیری نمونه شاهد (زیرلایه به تنهایی) می‌باشد. پس از پردازش داده‌ها دستگاه ضریب عبوری نمونه‌ی مورد آزمایش را نسبت به نمونه‌ی شاهد به دست می‌دهد.



شکل ۲-۸: طیف نگار UV-Vis مدل (Shimadzu,1800) مستقر در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۲-۲-۳-۱ ضریب جذب

میزان جذب یک لایه نازک توسط ضریب جذب α آن تعیین می شود که معمولاً با یکای cm^{-1} سنجش می شود. با استفاده از قانون بیر^۳ تغییرات ضریب جذب با طول موج با رابطه (۲-۹) داده

^۱ Ultraviolet-visible

^۲ Spectrophotometer

^۳ Beer law

می‌شود [۴۲]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{T} \right] \quad (۹-۲)$$

که در این رابطه d ضخامت لایه، T و R به ترتیب میزان عبور و بازتاب از لایه می‌باشند.

۲-۲-۳-۲ گاف نواری

هرگاه انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) از انرژی گاف نواری (E_g) بیشتر یا برابر باشد، الکترون‌ها از نوار ظرفیت به حالت‌های خالی در نوار رسانش برانگیخته شده و این انرژی جذب می‌شود، و اگر کمتر از گاف نواری باشد از ماده عبور می‌کند. فرآیند جذب در نیمرساناها به نوع گاف نواری (مستقیم یا غیرمستقیم) ماده بستگی دارد. بین گاف نواری و ضریب جذب (α) رابطه (۲-۱۰) موسوم به رابطه تاوک^۱ وجود دارد [۴۳].

$$(ah\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (۲-۱۰)$$

که در این رابطه $h\nu$ انرژی فوتون فرودی و A یک ثابت است. در صورتی که گاف نواری لایه مورد نظر مستقیم باشد ضریب m برابر ۲ و در صورت غیرمستقیم بودن آن برابر $\frac{1}{2}$ است. با رسم نمودار $(ah\nu)^m$ بر حسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) و برون‌یابی بخش خطی این نمودار با محور انرژی می‌توان گاف نواری نمونه را به دست آورد.

عوامل گوناگونی می‌تواند بر مقدار گاف نواری ماده نیمرسانا تأثیر بگذارند که از آن جمله می‌توان به اثر حبس کوانتومی^۲ و دنباله نواری^۳ ناشی از حضور ناخالصی‌ها و ناراستی‌های بلوری اشاره کرد. در ادامه به اختصار به معرفی این پدیده‌ها پرداخته شده است.

^۱ Tauc

^۲ Quantum Confinement

^۳ Band Tail

الف- اثر حبس کوانتومی

اثر حبس کوانتومی در مواد هنگامی قابل مشاهده است که ابعاد ذرات تشکیل دهنده نمونه بسیار کوچک باشند، در این ابعاد خواص اپتیکی و الکتریکی آنها تفاوت اساسی با حالت حجمی آنها دارند [۴۴]. با کاهش ابعاد، نوعاً در مقیاس کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر، طیف انرژی پیوسته تبدیل به ترازهای گسسته انرژی شده و در نتیجه گاف نواری که وابسته به ابعاد ذره در این حالت می باشد نسبت به گاف نواری ماده حجمی افزایش می یابد. بدین ترتیب کاهش ابعاد ذرات منجر به تغییر طول موج جذبی (ویا گسیلی) به سوی طول موجهای کوتاه تر (انتقال آبی^۱) می گردد.

ب- ترازهای دهنده^۲ و گیرنده^۳ تشکیل دهنده لبه های نواری

در یک بلور واقعی ناکاملی هایی^۴ وجود دارد که ممکن است ناشی از نواقص ذاتی^۵ (تهی جاه^۶، نواقص نقطه ای^۷ و...) و یا غیر ذاتی^۸ (ناخالصی های شیمیایی) در ساختار بلوری باشند. وجود ناخالصی ها و ناکاملی ها می توانند سبب ایجاد ترازهای انرژی در داخل گاف نواری ماده گردند. این ترازها می توانند نقش ترازهای دهنده یا پذیرنده الکترونی را به عهده داشته باشند. ترازهای انرژی پذیرنده (E_a) از لبه نوار ظرفیت (E_v) و تراز انرژی دهنده (E_d)، از لبه نوار رسانش (E_c) اندازه گیری می شوند [۴۵]. وجود چنین ترازهایی در حد تراکم های بالا می تواند منجر به تشکیل ترازهای انرژی جدید در لبه نوار ظرفیت یا رسانش شده و در نتیجه باعث جابجایی لبه جذب و کاهش گاف نواری گردد. وجود ترازهای ناخالصی یا ناکاملی در گاف نواری می تواند منجر به ایجاد دنباله نواری در طیف جذب نمونه گردد.

^۱ Blue Shift

^۲ Donor

^۳ Acceptor

^۴ Imperfection

^۵ Intrinsic defects

^۶ Vacancy

^۷ Point defects

^۸ Extrinsic defects

۴-۲-۲ مشخصه یابی الکتریکی

برای تعیین مقاومت سطحی نمونه‌ها از یک دستگاه پتانسیو استات/گالوانو استات استفاده می‌شود. برای این کار ابتدا دو الکتروود روی سطح نمونه ایجاد می‌گردد و سپس دو عدد سیم مسی با استفاده از چسب نقره به الکتروودها متصل می‌شوند (شکل ۲-۹). در مرحله‌ی بعد سیم‌های مسی نمونه را به پایانه‌های دستگاه وصل می‌گردد. سپس با اعمال ولتاژ در یک بازه‌ی معین و با سرعت روبش قابل تنظیم، جریان عبوری از نمونه‌ها اندازه‌گیری می‌شود. در شکل ۲-۱۰ تصویری از دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی مدل PGS 2065 واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود که جهت مشخصه‌یابی جریان-ولتاژ نمونه‌ها استفاده شد نشان داده شده است.



شکل ۲-۹: اتصال فلز-نیمرسانا برای اندازه‌گیری رسانندگی نمونه‌ها.



شکل ۲-۱۰: دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی مدل PGS 2065 واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود.

این دستگاه شامل مدهای مختلفی از جمله مد CV, CPC, CHC می‌باشد که ما در این کار از مد CV دستگاه استفاده کرده‌ایم. تنظیمات دستگاه به این صورت است که ابتدا محدوده‌ای از پتانسیل E_1 تا E_2

را مشخص کرده و تعداد گام‌های این روبش و دفعات تکرار این چرخه پتانسیل را تعیین می‌کنیم. در ادامه با متصل کردن اتصالات الکتریکی دستگاه به پایانه‌های خروجی قطعه با اعمال ولتاژ در بازه مشخص، میزان جریان عبوری از نمونه را اندازه‌گیری می‌کنیم. با اندازه‌گیری نمودار تغییرات I بر حسب V مقدار مقاومت سطحی (Ω/\square) و مقاومت ویژه نمونه ($\Omega.cm$) را با استفاده از روابط ۲-۱۱ و ۲-۱۲ به دست آورد:

$$R_s = \frac{V}{I} \quad (2-11)$$

$$\rho = R_s t \quad (2-12)$$

۲-۲-۵ طیف سنجی رامان^۱

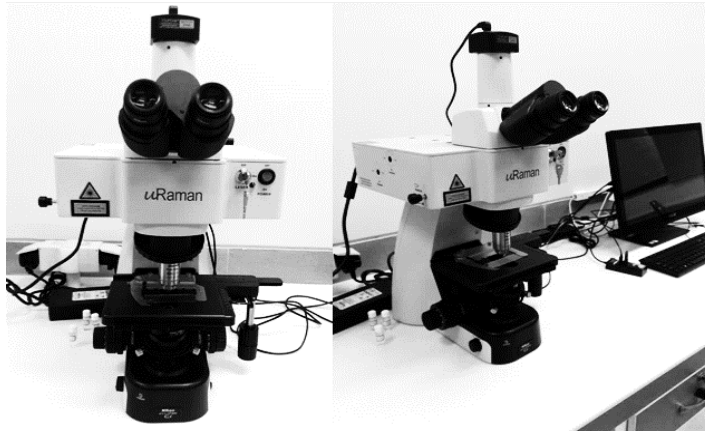
طیف سنجی رامان مطالعه برهم کنش بین نور و ماده است که در آن نور دچار پراکندگی غیر کشسان می‌شود. در طیف سنجی رامان، فوتون‌های تک طول موج غالباً گسیل شده از یک چشمه لیزری را روی نمونه متمرکز می‌کنند فوتون‌ها با مولکول‌ها برهمکنش کرده و بازتابیده، جذب یا پراکنده می‌شوند. طیف‌سنجی رامان فوتون‌های پراکنده شده را مطالعه می‌کند. غالباً فوتون‌هایی که با مولکول‌ها برهمکنش می‌کنند، بطور کشسان پراکنده می‌شوند. به این نوع پراکندگی، پراکندگی رایلی^۲ گفته می‌شود و فوتون‌های پراکنده شده همان طول موج نور فرودی را دارند. اما تقریباً از هر یک میلیون فوتون، یک فوتون به طور غیر کشسان پراکنده می‌شود. در پراکندگی رامان، فوتون فرودی با ماده برهمکنش کرده و طول موج آن به سمت طول موج‌های بلندتر یا کوتاه‌تر جا به جا می‌شود. جا به جایی به طول موج‌های بیشتر غالب است و این پراکندگی را پراکندگی استوکس^۳ می‌گویند. طیف‌های رامان هر مولکول، منحصر به فرد است. از این رو می‌توان از آن مانند اثر انگشت در تشخیص ترکیبات مولکولی روی سطح،

^۱ Raman Spectroscopy

^۲ Rayleigh scattering

^۳ Stokes-Raman spectroscopy

درون یک مایع یا در هوا استفاده کرد [۴۶-۴۸]. شکل ۲-۵ تصویری از دستگاه طیف سنجی رامان (محصول شرکت Avantes مدل uRaman-532-Ci) موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۱۱: دستگاه طیف سنجی رامان موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۲-۲-۶ طیف سنجی تفکیک انرژی^۱ (EDX)

میکروسکوپ‌های الکترونی با قابلیت‌های خود، تحولی عظیم در زمینه شناسایی مواد ایجاد کرده‌اند. امروزه یکی از بزرگترین مزیت آن‌ها مجهز بودن به سیستم EDX است. طیف سنجی تفکیک انرژی (EDX) یک روش کمی جهت تعیین درصد عناصر موجود در نمونه می‌باشد [۴۹]. در این روش هنگامی که پرتو الکترونی به نمونه برخورد می‌کند خطوط پرتو X تولید می‌شوند. این وضعیت زمانی رخ می‌دهد که جای خالی الکترون‌های جدا شده از اتم به وسیله الکترون دیگر از لایه‌های بالا جایگزین شود. میزان انرژی از دست داده پرتوی الکترونی ورودی در برخورد ناکشسان با الکترون‌های اتم می‌تواند برابر با انرژی پیوند الکترون‌های لایه‌های K، L و M باشد و منجر به خروج الکترون لایه‌های مذکور و تابش پرتو X شود که مشخصه عنصرهای موجود در نمونه است [۵۰].

طیف سنجی تفکیک انرژی در واقع بخشی از دستگاه SEM می‌باشد. در این سیستم منبع الکترونی تولید شده در دستگاه FESEM با نمونه برخورد کرده و پرتوهای X مشخصه عناصر موجود در ترکیب

^۱ Energy-dispersive X-rayspectroscopy

نمونه تابش می‌شوند. از مزایای دستگاه EDX سرعت بالای آنالیز است، یعنی به محض اینکه محفظه خلأ شده و آماده تصویربرداری گردد در همان لحظه می‌توان آنالیز نمونه را انجام داد. می‌توان این آنالیز را برای عناصر یک ماده با مقدار کم وضخامت بسیار کم انجام داد [۵۰]. با این دستگاه درصد عناصری که زیر نیم درصد وزنی باشند را نمی‌توان بررسی کرد.

فصل سوم

مروری بر کارهای انجام شده

۱-۳ مقدمه

همانطور که در فصل‌های قبلی ذکر گردید روش‌های مختلفی برای تهیه نانوساختارها CuInS_2 استفاده می‌شود. تا به امروز، تلاش‌های زیادی برای ساختن نانوساختارهای CIS با روش‌های سولوترمال و اسپری پایرولیز انجام شده که در ادامه به برخی از این نتایج پرداخته شده است.

۲-۳ بررسی نمونه‌های CuInS_2 تهیه شده به روش سولوترمال

وی^۱ و همکارانش لایه‌های نانوساختار CIS را بر روی زیر لایه FTO با استفاده از روش سولوترمال تهیه کردند. در اینکار تغییرات غلظت تیوره $(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)$ و همچنین غلظت سایر پیش ماده‌ها بر روی ساختار بلوری، مورفولوژی و خواص اپتیکی لایه‌ها بررسی شد [۵۱]. نتایج این بررسی نشان داد که با تغییر غلظت تیوره و سایر پیش ماده‌های مورد استفاده می‌توان لایه‌های نازک CIS با ساختارهای متفاوتی را بر روی زیرلایه FTO تهیه کرد. مشخصات نمونه‌های تهیه شده در این کار در جدول ۱-۳ گزارش شده است.

جدول ۱-۳: متغیرهای فرآیند رشد برای نمونه‌های مختلف [۵۱]

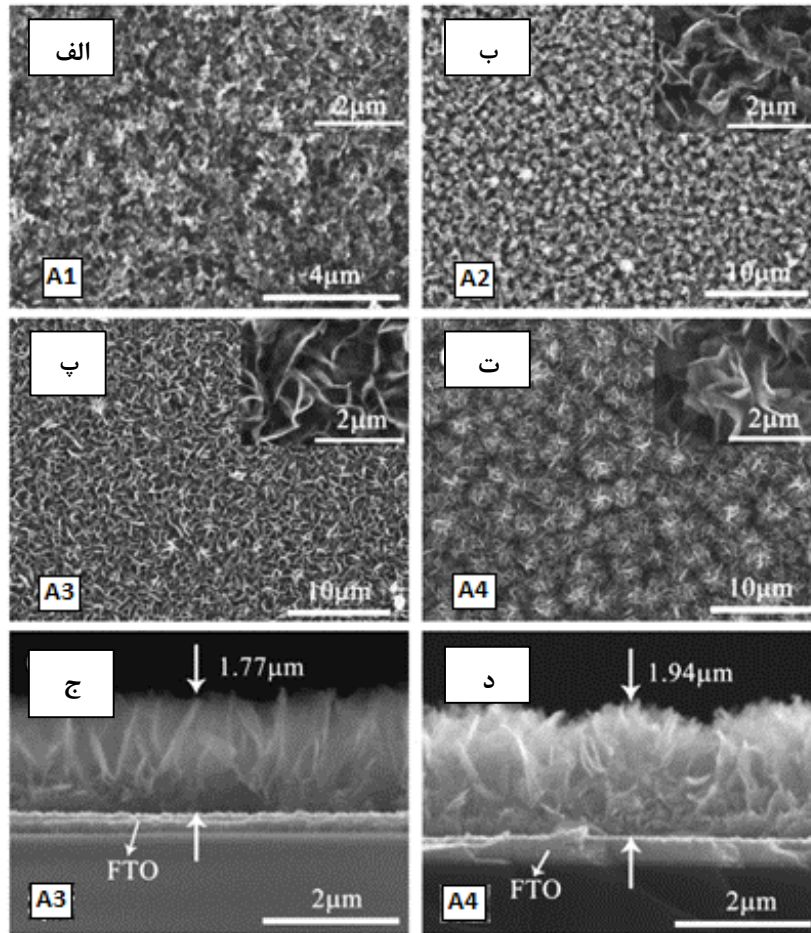
Sample no.	CuCl_2 M	InNO_3 M	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ M	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ M	CTAB mmol	Ethanol ml	Time h	Temperature °C
A1	0.023	0.023	0.069	0.045	0.227	40	20	200
A2	0.023	0.023	0.082	0.045	0.227	40	20	200
A3	0.023	0.023	0.104	0.045	0.227	40	20	200
A4	0.023	0.023	0.115	0.045	0.227	40	20	200
B1	0.023	0.023	0.082	0.045	0.227	40	20	200
B2	0.035	0.035	0.123	0.068	0.341	40	20	200
B3	0.046	0.046	0.164	0.090	0.454	40	20	200
B4	0.058	0.058	0.205	0.112	0.568	40	20	200

تصاویر SEM از لایه‌های نازک CIS سنتز شده با استفاده از غلظت‌های مختلف تیوره (نمونه‌های ۴-۱) در شکل ۱-۳ نشان داده شده است. بررسی این تصاویر نشان می‌دهد که غلظت تیوره بر روی شکل نانو ساختارها موثر است. زمانی که غلظت تیوره کم است، لایه‌های CIS از تعداد زیادی نانو صفحه^۲ تشکیل شده است و اندازه نانوذرات با افزایش غلظت تیوره افزایش می‌یابد. زمانی که غلظت تیوره به M

^۱ A.X. Wei

^۲ Nanosheet

۰/۱۱۵ افزایش می‌یابد، لایه‌های CIS به صورت کره‌های گل مانند^۱ تشکیل می‌شوند [۵۱].

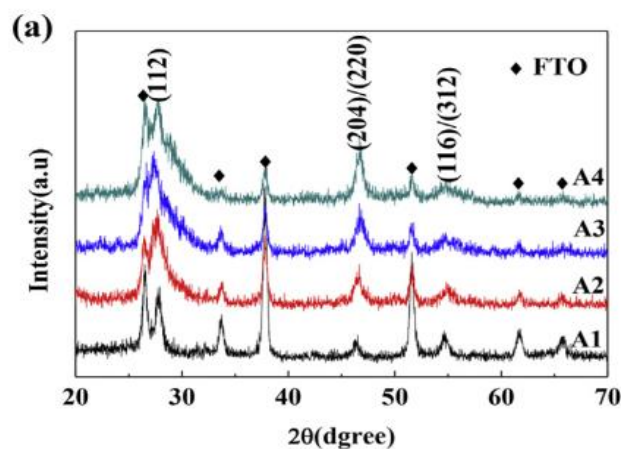


شکل ۱-۳: الف، ب، پ و ت: تصاویر SEM از سطح لایه‌های CIS تهیه شده با غلظت‌های مختلف تیوره (نمونه‌های A 1-4)، ج و د: تصاویر SEM از مقطع نمونه‌های A3 و A4 [۵۱].

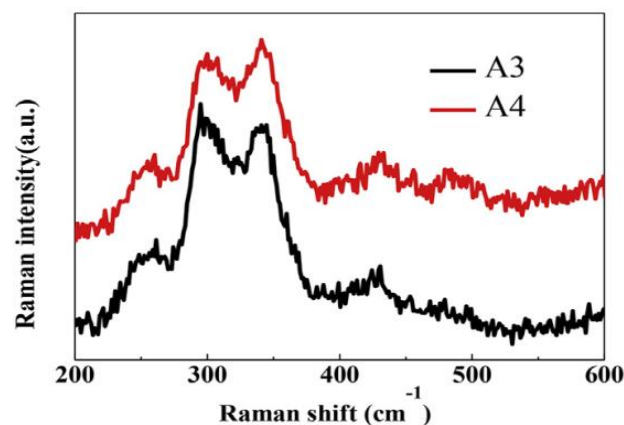
طرح پراش پرتو ایکس لایه‌های نازک CIS برای غلظت‌های متفاوت تیوره در شکل ۲-۳ ارائه شده است. در این شکل علاوه بر قله‌های حاصل از زیرلایه FTO، قله‌های پراش از صفحات (۱۱۲)، (۲۰۴)، (۲۲۰)، (۱۱۶) و (۳۱۲) مطابق با شماره کارت استاندارد (JCPDS 27-0159) وجود دارد که نشان دهنده فاز چهارگوشی CIS است [۵۱]. همچنین شکل ۳-۳ طیف‌های رامان حاصل از لایه‌های CIS را نشان می‌دهد. قله‌های موجود در ۲۶۰ و ۲۹۹ و 340 cm^{-1} به مدهای ارتعاشی A1 و B2 و ELO فاز کلکوپیریت CIS مربوط می‌باشند. قله‌های ضعیف ظاهر شده در 430 cm^{-1} و 480 cm^{-1} مربوط به زیرلایه FTO

^۱flower-like microspheres

است [۵۱].



شکل ۳-۲: الگوهای XRD لایه‌های CIS سنتز شده با غلظت‌های متفاوت تیوره [۵۱].



شکل ۳-۳: طیف‌های رامان لایه‌های CIS سنتز شده با غلظت‌های متفاوت تیوره [۵۱].

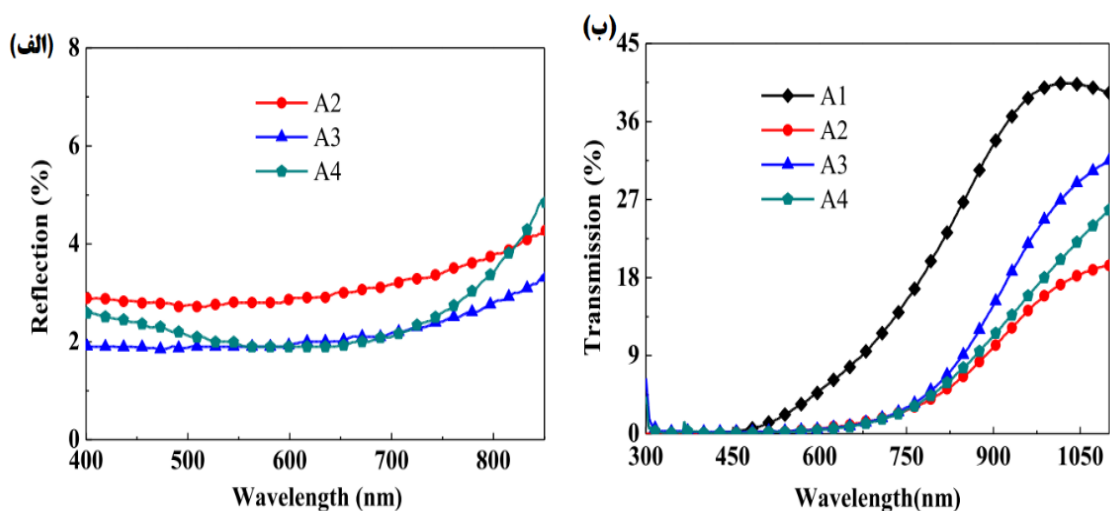
درصد عناصر موجود در لایه‌های CIS سنتز شده با کمک آنالیز EDX مشخص شدند که مقادیر آنها برای هر نمونه در جدول ۳-۲ گزارش شده است. مقایسه نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت تیوره،

مقادیر مس در نمونه‌ها کاهش و مقادیر ایندیوم و گوگرد افزایش می‌یابد [۵۱].

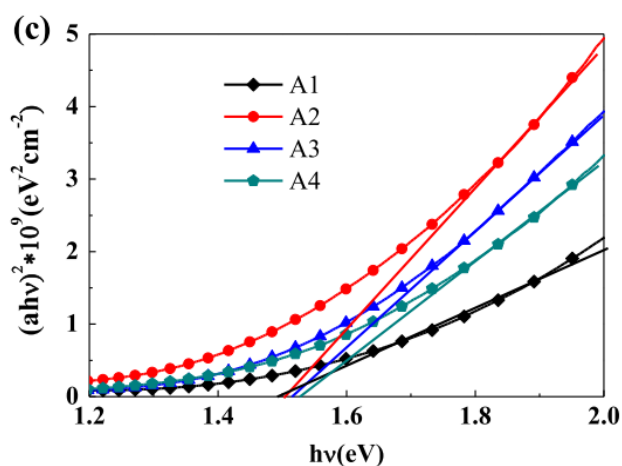
جدول ۳-۲: مقادیر درصد اتمی S، Cu، In و نسبت مولی Cu/In/S [۵۱].

Sample No.	Cu (at%)	In (at%)	S (at%)	Cu/In/S
A1	52.09	15.51	32.40	3.21/0.96/2.0
A2	38.88	18.86	42.26	1.84/0.89/2.0
A3	27.69	22.88	49.43	1.12/0.93/2.0
A4	23.68	25.19	51.13	0.93/0.99/2.0
B1	38.88	18.86	42.26	1.84/0.89/2.0
B2	30.16	22.68	47.16	1.28/0.96/2.0
B3	26.44	24.04	49.52	1.07/0.97/2.0
B4	26.00	25.00	49.00	1.06/1.02/2.0

طیف‌های بازتاب و عبور لایه‌های CIS سنتز شده با استفاده از غلظت‌های مختلف تیوره در شکل ۳-۴ نشان داده شده است. بازتاب لایه‌های CIS در محدوده ۴۰۰-۹۰۰ نانومتر در حدود ۰.۲٪ تا ۰.۵٪ می‌باشد. عبور نمونه A1 نسبت به بقیه نمونه‌ها بیشتر است. همچنین شکل ۳-۵ منحنی $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ را نشان می‌دهد. مقادیر گاف نواری بدست آمده با استفاده از این منحنی‌ها برای نمونه‌های A1، A2، A3 و A4 به ترتیب برابر ۱/۴۹ و ۱/۵۰ و ۱/۵۱ و ۱/۵۳ eV بدست آمدند [۵۱].



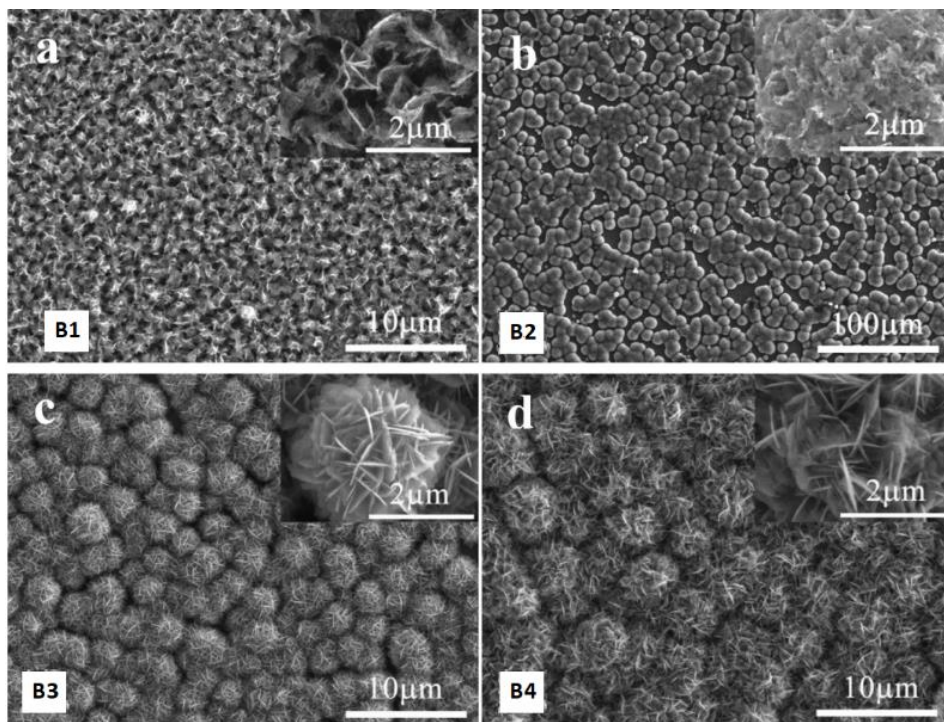
شکل ۳-۴: طیف‌های الف (بازتاب و ب) عبور لایه‌های CIS سنتز شده با استفاده از غلظت‌های مختلف تیوره [۵۱].



شکل ۳-۵: منحنی $(\alpha h\nu)^2$ برحسب $h\nu$ برای لایه‌های CIS سنتز شده با استفاده از غلظت‌های مختلف تیوره [۵۱].

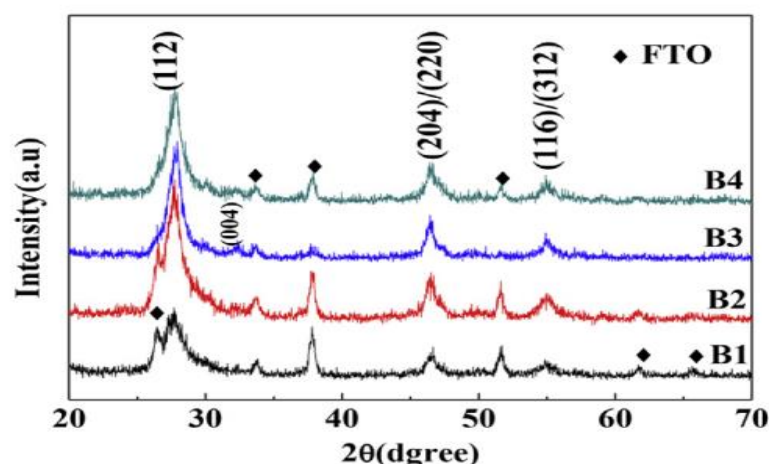
در شکل ۳-۶ تصاویر SEM از سطح لایه‌های CIS سنتز شده با استفاده از غلظت‌های مختلف سایر پیش ماده‌ها (نمونه‌های B1, B2, B3 و B4) نشان داده شده است. هنگامی که غلظت واکنش دهنده به ۱/۵ برابر (نمونه B2) افزایش می‌یابد. سطح زیر لایه FTO توسط میکروکره‌هایی با قطر ۷-۸ نانومتر پوشیده شده است. زمانی که غلظت‌ها به ۲ یا ۲/۵ برابر غلظت اولیه (نمونه‌های B3 و B4) افزایش می‌یابد، لایه‌های CIS بطور عمده از میکروکره‌های بزرگ و یکنواخت با قطر تقریبی ۳-۴ نانومتر تشکیل می‌شود [۵۱].

الگوهای XRD لایه‌ها در شکل ۳-۷ نشان داده شده است. در این شکل نیز، علاوه بر قله‌های حاصل از زیرلایه FTO، قله‌های پراش از صفحات (۱۱۲)، (۲۰۴)، (۲۲۰)، (۱۱۶) و (۳۱۲) مربوط به تشکیل فاز چهارگوشی CIS است. قله‌های پراش نمونه‌های B2, B3 و B4 با نمونه B1 بخوبی همخوانی دارند [۵۱].



شکل ۳-۶: تصاویر SEM از سطح لایه‌های CIS سنتز شده با استفاده از غلظت‌های مختلف سایر پیش ماده‌ها [۵۱].

^۱ Microspheres



شکل ۳-۷: الگوهای XRD لایه‌های CIS سنتز شده با استفاده از غلظت‌های مختلف سایر پیش ماده‌ها [۵۱].

علاوه بر این‌ها، هنگامی که غلظت پیش ماده‌ها به تدریج افزایش می‌یابد، مقدار مس در لایه‌های CIS کاهش می‌یابد. درحالی که مقدار ایندیوم و گوگرد به تدریج افزایش می‌یابد [۵۱].

نتیجه کار گروه وی و همکاران نشان داد که به طور کلی تغییر غلظت تیوره یا سایر پیش ماده‌ها بطور قابل توجهی بر روی میکروساختارها و مورفولوژی سطح لایه‌های CIS تاثیر بسزایی دارد. تمام لایه‌های CIS تهیه شده توسط این گروه به صورت بس بلور رشد کرده و دارای ساختار چهارگوشی و گاف نواری آن‌ها بین $1/49 - 1/53$ eV هستند [۵۱].

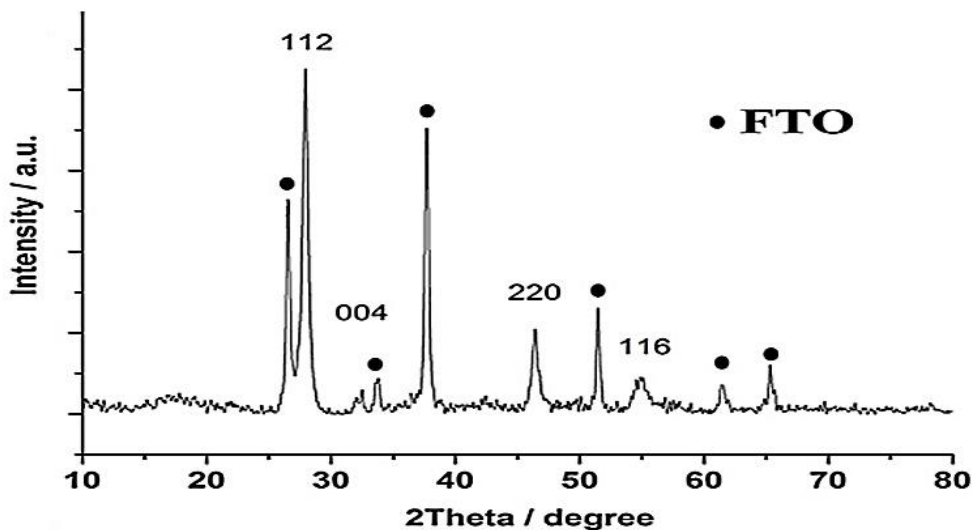
در کار دیگری، خواص ساختاری لایه‌های نازک CIS سنتز شده به روش سولوترمال روی زیرلایه‌های FTO توسط گروه لیوپینگ چن^۱ و همکاران بررسی شده است [۵۲]. برای سنتز لایه‌ها در این کار از محلولی که از ترکیب $0/5$ میلی‌مول نیترات ایندیوم $4/5$ آب و $0/5$ میلی‌مول کلرید مس دو آب و 1 میلی‌مول تیوره و $0/125$ میلی‌مول CTAB^۲ و 1 میلی‌مول اگزالیک اسید دو آب در 22 میلی‌لیتر اتانول در دمای اتاق بدست آمد، استفاده شده است. فرآیند سولوترمال در دمای 200°C و به مدت 24 ساعت در کوره الکتریکی انجام شده است. بعد از اتمام واکنش راکتور در دمای اتاق خنک و لایه با آب مقطر و

^۱ Liuping Chen

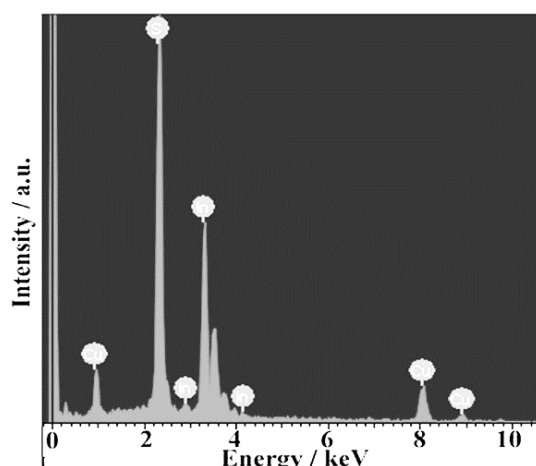
^۲ Hexadecyl trimethyl ammonium Bromide

اتانول شسته شده و سپس برای ۶ ساعت در خلاء و در دمای 60°C خشک سازی شده است. الگوی XRD این نمونه در شکل ۳-۸ نشان داده شده است. تمامی قله‌های پراش ظاهر شده در الگوی XRD مبین تشکیل فاز چهارگوشی منطبق با شماره کارت JCPDS 27-0159 و ثابت های شبکه $a = b = 5.523 \text{ \AA}$, $c = 11.141 \text{ \AA}$ می‌باشند [۵۲]. ترکیب شیمیایی لایه CIS سنتز شده حاوی ۱ میلی‌مول تیوره با استفاده از اندازه‌گیری EDX مورد بررسی قرار گرفته است (شکل ۳-۹). درصد اتمی عناصر Cu, In, S, موجود در این لایه به ترتیب برابر $52/32$, $21/12$ و $52/32$ گزارش شده است که بسیار نزدیک به تناسب عنصری CuInS_2 (۱:۱:۲) می‌باشد [۵۲].

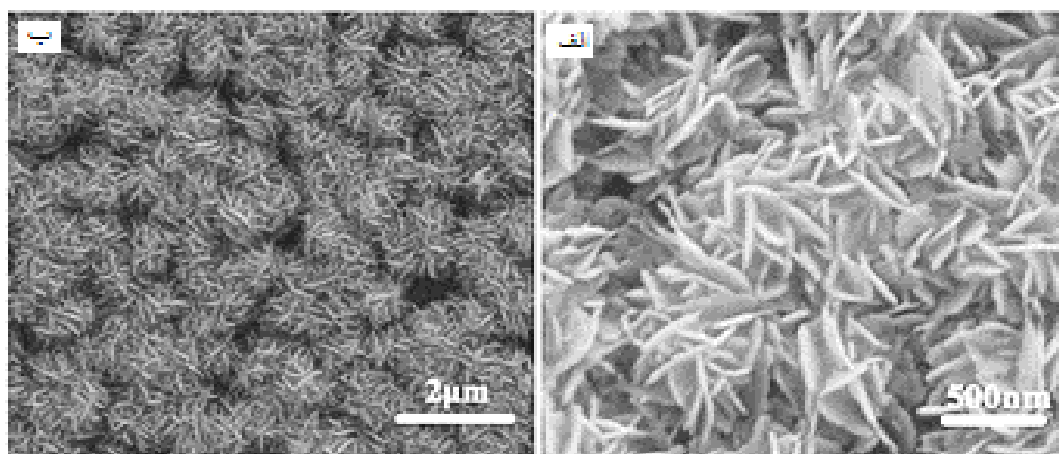
در شکل ۳-۱۰ تصاویر SEM از سطح لایه‌های CIS سنتز شده با مقدار یک میلی‌مول تیوره در مقیاس‌های 500 nm و $2 \mu\text{m}$ را نشان داده شده است که حضور نانوصفحات CIS بر روی زیرلایه FTO نشان می‌دهد. این نانو صفحات حدود 20 نانومتر ضخامت داشته که از تجمع آنها میکروکره‌های گل مانند به قطر حدود یک میکرومتر تشکیل شده است [۵۲].



شکل ۳-۸: الگوی پراش پرتو ایکس لایه CIS سنتز شده حاوی ۱ میلی‌مول تیوره توسط گروه لیوپینگ چن [۵۲].



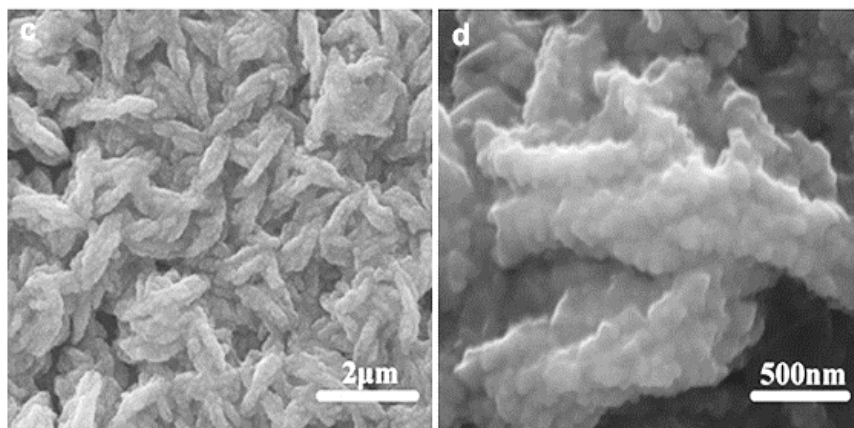
شکل ۳-۹: تصویر EDX لایه CIS سنتز شده حاوی ۱ میلی مول تیوره توسط گروه لیوپینگ چن [۵۲].



شکل ۳-۱۰: تصاویر SEM لایه‌های CIS سنتز شده با یک میلی مول تیوره در مقیاس‌های الف) ۵۰۰ nm و ب) ۲ μm [۵۲].

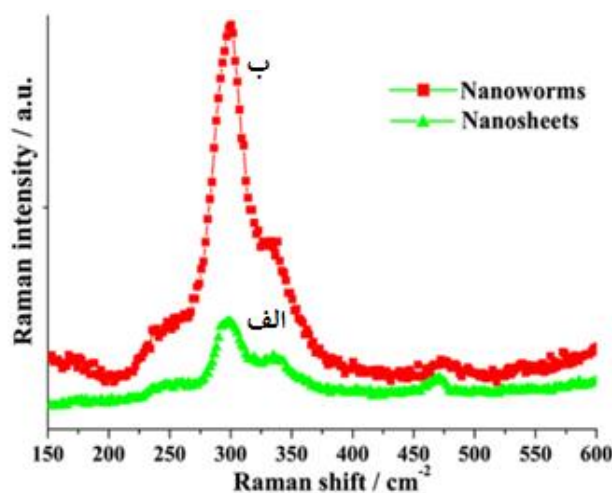
چن و گروهش برای بررسی اثر تیوره بر روی لایه‌های CIS، در طی فرآیند تهیه محلول لایه‌نشانی از دو میلی مول تیوره استفاده کردند و تمامی مراحل را مشابه قبل تکرار نمودند. آنها مشاهده کردند که زمانی که ۲ میلی مول تیوره اضافه می‌گردد، سطح لایه از نانو کرم‌های^۱ CIS به قطر متوسط ۲۰۰ nm و طول ۲ μm پوشیده می‌شود. تصاویر SEM از سطح این لایه‌ها در شکل ۳-۱۱ نشان داده شده است [۵۲].

^۱ Nanoworm



شکل ۳-۱۱: تصویرهای SEM لایه‌های CIS سنتز شده با دو میلی‌مول تیوره [۵۲].

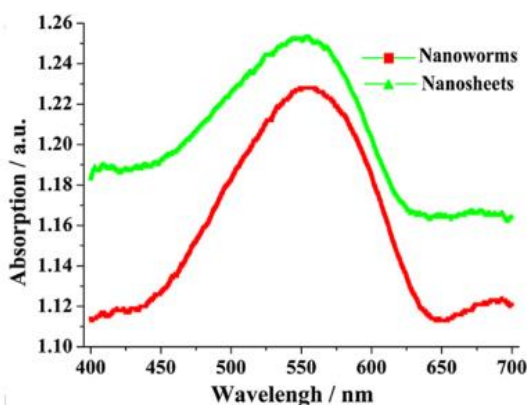
در شکل ۳-۱۲ الف و ب طیف‌های رامان حاصل از نانوصفحات و نانوکرم‌های CIS نشان داده شده است. قله تیز در موقعیت 295 cm^{-1} مربوط به مد ارتعاشی A_1 فاز کلکوپیریت CIS و قله ضعیف‌تر در موقعیت 305 cm^{-1} به مد A_1^* پیوند Cu-Au مربوط است. مدهای فرکانس پایین در موقعیت‌های 321 cm^{-1} و 328 به ترتیب به مدهای B_2 و E_{LO} فاز کلکوپیریت CIS مربوط می‌باشد. علاوه بر این نانوکرم‌ها دارای شدت رامان بیشتری از نانوصفحات هستند [۵۲].



شکل ۳-۱۲: الف) طیف‌های رامان حاصل از نانوصفحات CIS و ب) طیف حاصل از نانوکرم‌های CIS [۵۲].

طیف‌های جذب نانوکرم‌ها و نانوصفحات CIS در محدوده طیف مرئی-فرابنفش (UV-Vis) در شکل ۳-۱۳ نشان داده شده است. هر دو نمونه دارای جذب قوی در ناحیه طول موجی $425-645$ نانومتر هستند

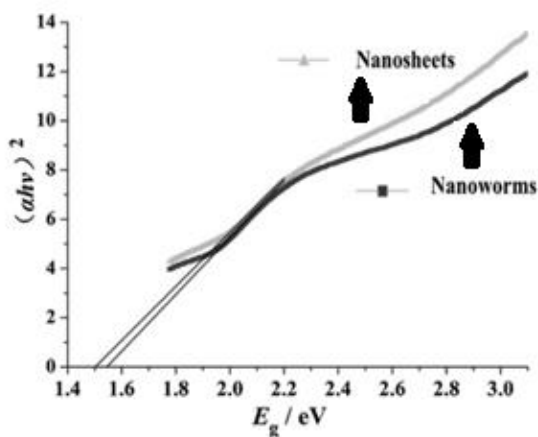
[۵۲].



شکل ۳-۱۳: طیف‌های جذب (UV-Vis) از نانوکرم‌ها و نانوصفحات CIS [۵۲].

همچنین گاف انرژی محاسبه شده از طریق رابطه تاوک برای نانوصفحات و نانوکرم‌های CIS به ترتیب

برابر $1/50 \text{ eV}$ و $1/55 \text{ eV}$ می باشد که در شکل ۳-۱۴ نشان داده شده است [۵۲].

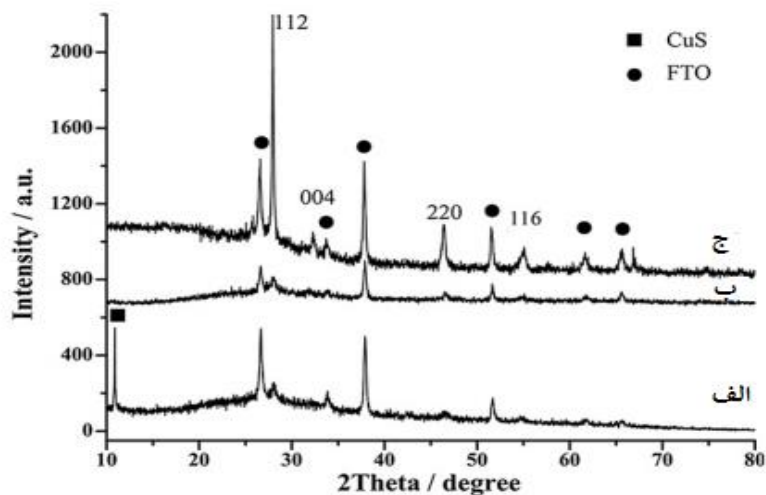


شکل ۳-۱۴: منحنی گاف نواری نانوکرم‌ها و نانوصفحات CIS [۵۲].

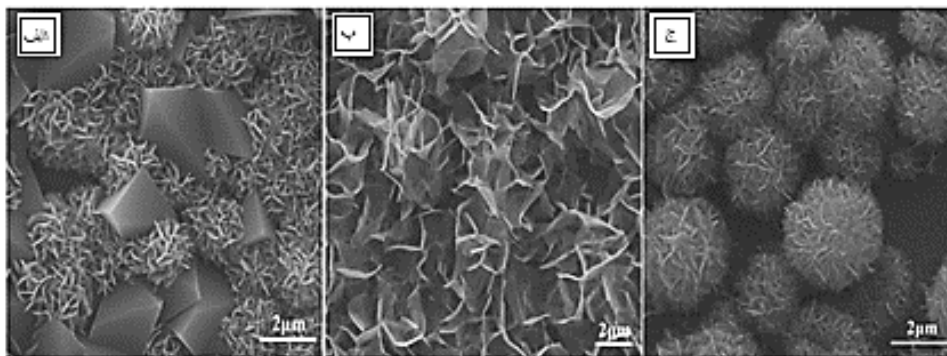
چن و همکاران همچنین گزارش کردند که در فرایند سولوترمال، اگزالیک اسید نقش بسیار مهمی در کنترل رشد لایه‌های نازک CIS ایفا می‌کند. اگزالیک اسید نه تنها به عنوان کاهش دهنده عمل می‌کند بلکه به خالص سازی فاز و تشکیل ساختار کروی کمک می‌کند. آنها لایه‌های جدیدی با غلظت‌های مختلف اسید اگزالیک برابر ۰، ۰/۵ و ۲ میلی مول و سایر شرایط ثابت، سنتز کردند [۵۲].

هنگامی که هیچ اسید اگزالیکی اضافه نشد، پس از ۲۴ ساعت واکنش سولوترمالی، در الگوی XRD نمونه فاز قالب CuS همراه با قله‌های پراش CIS ضعیف است. الگوی XRD نمونه‌ها در شکل ۳-۱۵ و

تصاویر SEM آنها در شکل ۳-۱۶ نشان داده شده است. در تصاویر SEM نمونه‌ها، ساختار گل مانند به CIS و ساختار دانه‌ای^۱ مانند ناهمگن مربوط به تشکیل فاز CuS است. نتایج این بررسی نشان می‌دهد که افزایش اسید اگزالیک از تشکیل فاز CuS جلوگیری می‌کند و برای تشکیل نانو ساختارهای گل مانند CIS مفید است [۵۲].



شکل ۳-۱۵: الگوهای XRD لایه‌های CIS با غلظت‌های مختلف اسید اگزالیک، الف) ۰ میلی مول، ب) ۰/۵ میلی مول، ج) ۲ میلی مول [۵۲].



شکل ۳-۱۶: تصاویر FESEM لایه‌های CIS با غلظت‌های مختلف اسید اگزالیک، الف) ۰ میلی مول، ب) ۰/۵ میلی مول، ج) ۲ میلی مول [۵۲].

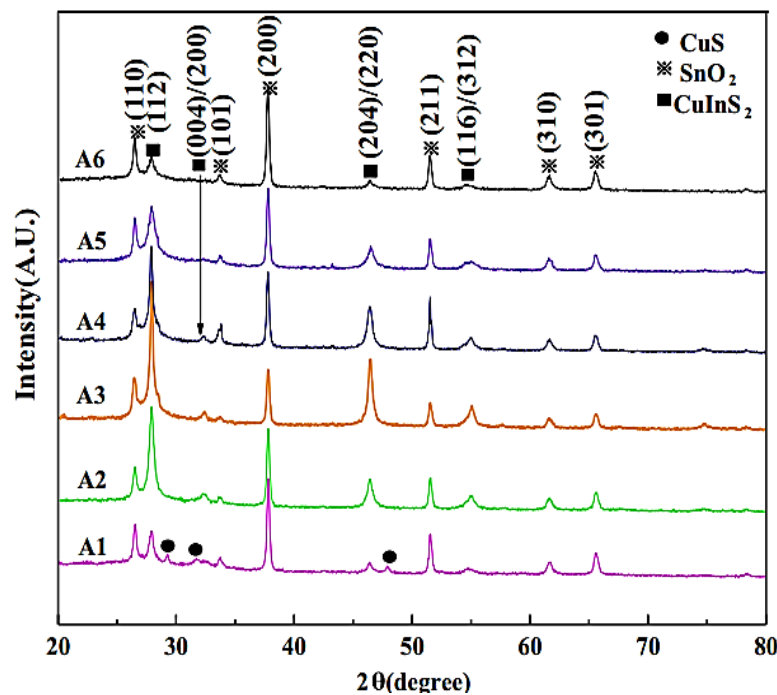
فن‌آو همکاران نیز از طریق روش سولوترمال با استفاده از پیش ماده‌های کلرید مس، کلرید ایندیوم،

^۱ Grain

^۲ Ximei Fan

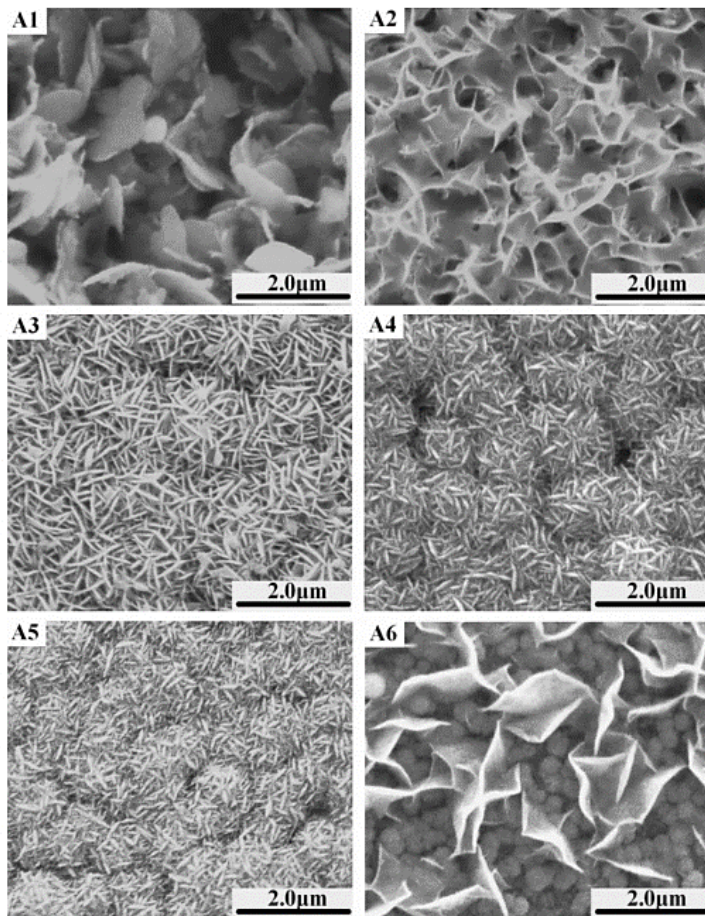
تیوره، اتانول و همچنین FTO به عنوان زیرلایه، لایه‌های نازک CIS را سنتز کردند [۵۳]. برای اینکار آن‌ها محلولی شامل 0/025 Mol/L کلرید مس، 0/025 Mol/L کلرید ایندیوم و 0/05-0/5 Mol/L تیوره و ۱۵ میلی‌لیتر اتانول تهیه کردند. عملیات لایه نشانی به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۱۸۰°C انجام شد. در این کار نمونه‌ها بر اساس غلظت‌های مختلف تیوره (۰/۰۵ ، ۰/۱ ، ۰/۲ ، ۰/۳ ، ۰/۴ ، ۰/۵ مول) آماده و به ترتیب A1 ، A2 ، A3 ، A4 ، A5 و A6 نامگذاری شدند [۵۳].

شکل ۳-۱۷ الگوهای XRD نمونه‌ها را نشان می‌دهد. مطابق کارت (JCPS 89-6095) فاز کلکوپیریت CIS تشکیل شده است. اندازه بلورک‌ها با استفاده از قله (۱۱۲) و رابطه شرر برای نمونه‌های (A1-A6) به ترتیب برابر ۴۱/۵۹ ، ۴۴/۹۵ ، ۴۹/۳۸ ، ۴۹/۹۰ ، ۲۹/۸۹ و ۲۳/۱۹ نانومتر گزارش شده است [۵۳].



شکل ۳-۱۷: الگوهای XRD نمونه‌های CIS (A1-A6) [۵۳].

مقایسه نتایج نشان می‌دهد که اندازه بلورک‌ها با افزایش غلظت تیوره کاهش یافته است. تصاویر SEM حاصل از نمونه‌ها در شکل ۳-۱۸ نشان داده شده است. این تصاویر نشان می‌دهد که غلظت تیوره در محلول اولیه تاثیر واضح و آشکاری بر روی مورفولوژی و بلورینگی لایه‌های نازک CIS دارد [۵۳].



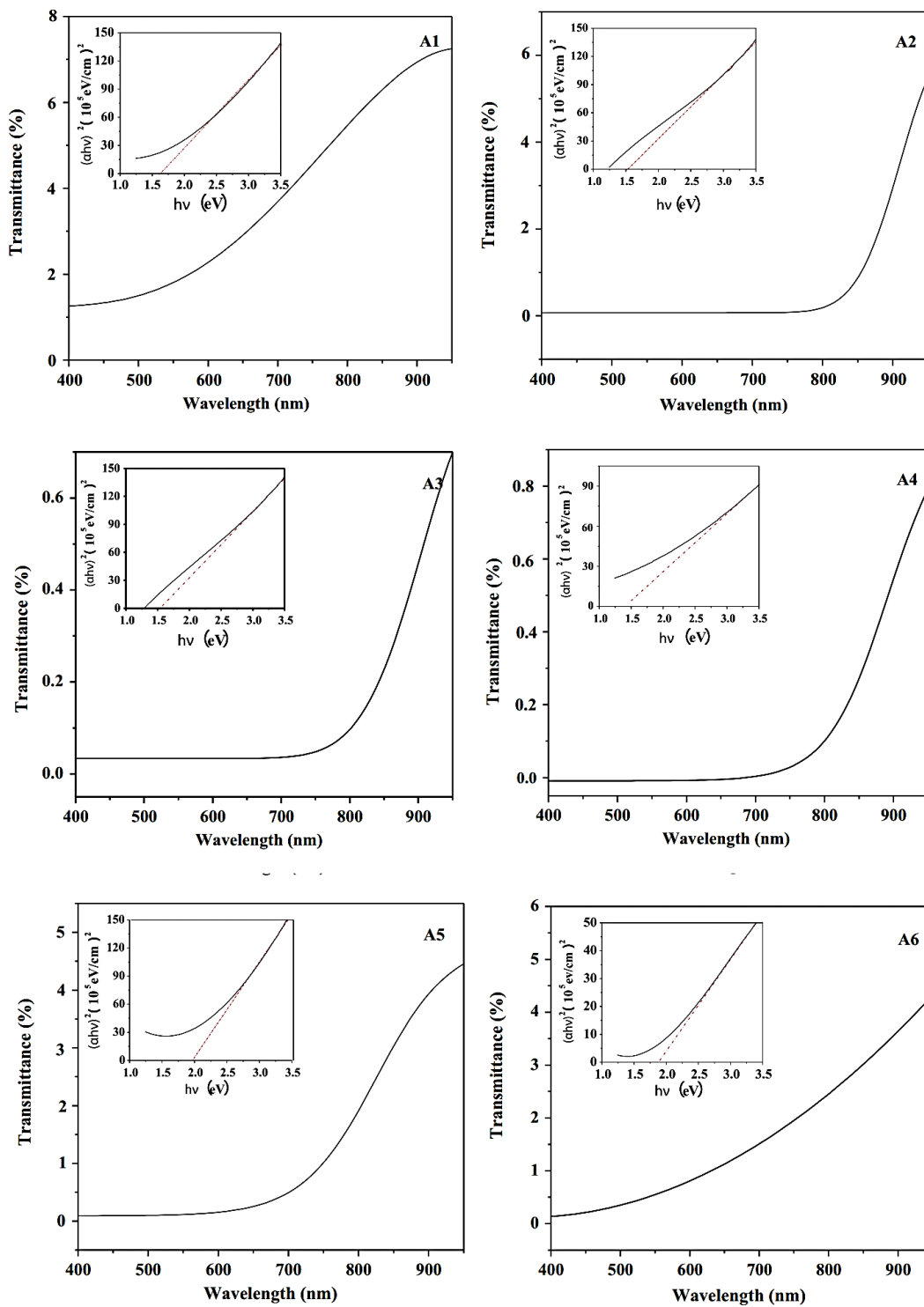
شکل ۳-۱۸: تصاویر SEM حاصل از نمونه‌های A1-A6 [۵۳].

طیف‌های عبور نمونه‌ها در محدوده طول موجی ۴۰۰-۱۱۰۰ nm در شکل ۳-۱۹ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، نمونه‌ها در این محدوده طول موجی دارای میزان عبور پایینی (کمتر از ۱۰٪) هستند. همچنین ضخامت، میزان درصد جذب و گاف نواری نمونه‌ها در جدول ۳-۳ گزارش شده

است [۵۳].

جدول ۳-۳: ضخامت، درصد جذب و گاف نواری نمونه‌های A1-A6 [۵۳].

Sample no.	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Thickness (μm)	1.23	1.34	2.05	2.02	1.96	0.33
Absorbance (%) (400-950 nm)	93.2	95.74	99.35	99.2	95.7	95.5
Band gap (eV)	1.75	1.52	1.54	1.52	1.90	1.90



شکل ۳-۱۹: طیف‌های UV-Vis لایه‌های سنتز شده توسط فن و همکاران [۵۳].

۳-۳ مروری بر مقالات لایه‌های نازک CuInS₂ تهیه شده به روش اسپری پایزولیز

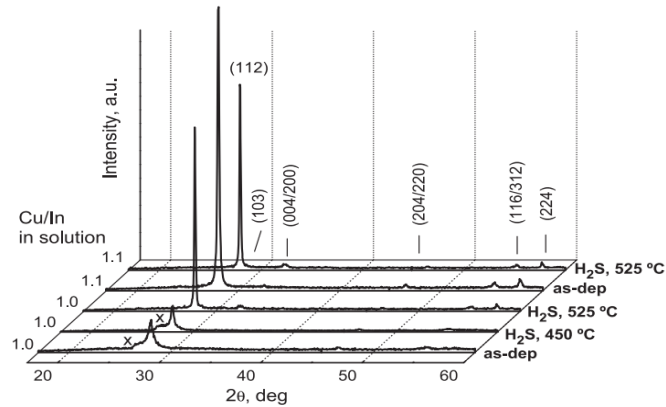
اوجا^۱ و همکاران لایه‌های نازک CuInS₂ را با روش اسپری پایزولیز و با استفاده از پیش ماده‌های کلرید مس (CuCl₂)، کلرید ایندیوم (InCl₃) و تیوره (SC(NH₂)₂) بازای نسبت‌های مختلف Cu/In بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای سنتز کردند [۵۴]. در این کار آنها ۵۰ میلی‌لیتر محلول لایه‌نشانی را با سرعت 5 ml/min و با استفاده از گاز حامل نیتروژن بر روی زیرلایه شیشه‌ای با دمای ۳۷۰°C اسپری کرده و سپس لایه‌های رشد داده شده را به مدت ۵ دقیقه در محلول KCN ۰.۵٪ برای حذف فازهای اضافی Cu_xS قرار دادند. سپس این لایه‌ها تحت اتمسفر گازهای H₂S و H₂ در دماهای ۴۵۰°C و ۵۲۵ بازپخت شدند [۵۴].

در شکل‌های ۲۰-۳ و ۲۱-۳ الگوهای پراش پرتو X این لایه‌ها نشان داده شده است. مقایسه الگوی XRD نمونه‌ها نشان می‌دهد که لایه‌هایی با نسبت مولی ۱/۰ - ۰/۸ Cu/In دارای بلورینگی ضعیفی هستند و همچنین عملیات بازپخت تا دمای ۵۰۰°C اثری ناچیز بر ساختار لایه‌های CIS داشته است. عملیات حرارتی تحت گاز H₂S در دمای بالای ۵۰۰°C باعث بلورینگی بهتری در راستای ترجیحی (۱۱۲) شده است. پراش پرتو ایکس از صفحات (۱۰۳)، (۲۰۰)/(۰۰۴) و (۲۲۰)/(۲۰۴) که به وضوح در مورد لایه‌های Cu/In = 1.0 مشاهده می‌شود، مربوط به تشکیل ساختار کالکوپیریت CIS است [۵۴].

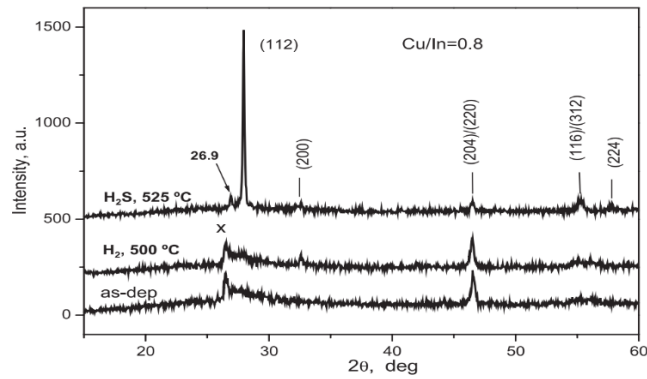
شکل ۲۲-۳ طیف‌های رامان لایه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که شدیدترین قله‌های رامان شامل مد A1 حاصل از فاز کلکوپیریت (CH) در موقعیت ۲۹۰ cm⁻¹ و مد A1* حاصل از پیوند Cu-Au (CA) در موقعیت ۳۰۰ cm⁻¹ می‌شوند. علاوه بر این در لایه‌های غنی از ایندیوم، قله دیگری در موقعیت ۳۴۰ cm⁻¹ مشاهده می‌شود. مدهای فرکانس پایین در موقعیت‌های ۳۲۱ cm⁻¹ و ۳۳۸ cm⁻¹ به ترتیب به مدهای B₂ و E_{LO} ساختار کلکوپیریت مربوط باشند. همچنین قله

^۱ I. Oja

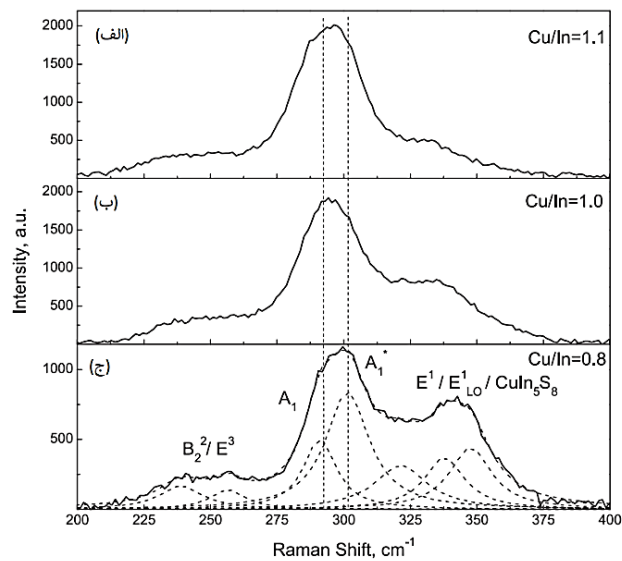
موجود در موقعیت 348 cm^{-1} مربوط به فاز CuIn_5S_8 است [۵۴].



شکل ۳-۲۰: الگوهای پراش پرتو ایکس لایه‌های CIS بدون بازپخت و بازپخت شده با نسبت‌های $\text{Cu/In} = 1/0 - 1/1$ [۵۴].

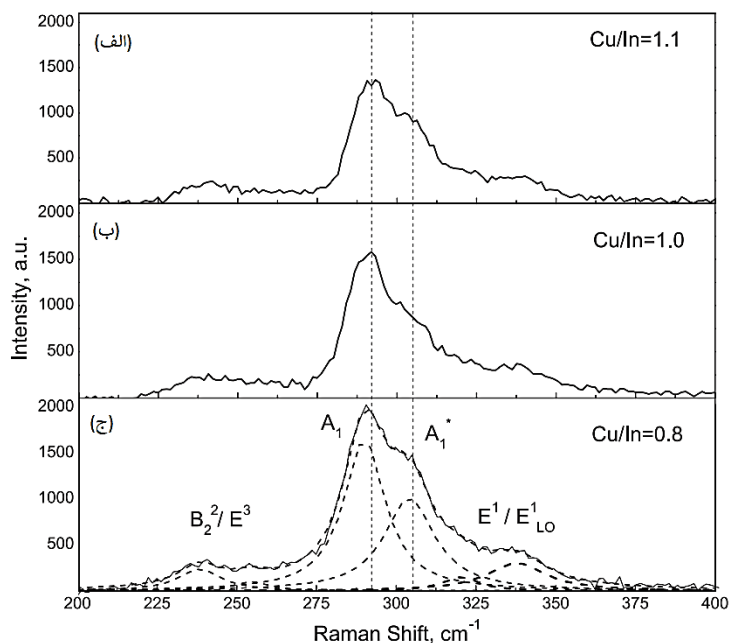


شکل ۳-۲۱: الگوهای XRD لایه‌های CIS سنتز شده برای لایه‌های غنی از ایندیوم [۵۴].



شکل ۳-۲۲: طیف‌های رامان لایه‌های CIS سنتز شده با نسبت‌های مختلف Cu/In قبل از بازپخت [۵۴].

طیف‌های رامان لایه‌های CIS بعد از بازپخت در دمای 525°C در اتمسفر H_2S به مدت ۲ ساعت در شکل ۳-۲۳ نشان داده شده است. مقایسه نتایج نشان می‌دهد که پس از عملیات حرارتی، قله‌های رامان باریکتر از قله‌های رامان لایه‌های رشد داده اولیه (شکل ۳-۲۲) هستند. همچنین شدت مد A_1 (فاز CH) نسبت به مد A_1^* (فاز CA) افزایش یافته است اما هیچ جابجایی در مکان قله‌های مد A_1 نمونه‌های بازپخت شده در مقایسه با نمونه‌های بدون بازپخت مشاهده نمی‌شود. تغییر مهم دیگر در طیف رامان لایه‌های بازپخت شده، خصوصاً در مورد لایه‌های غنی از ایندیوم، ناپدید شدن قله‌ی موجود در موقعیت 348cm^{-1} مربوط به تشکیل فاز CuIn_5S_8 است [۵۴].



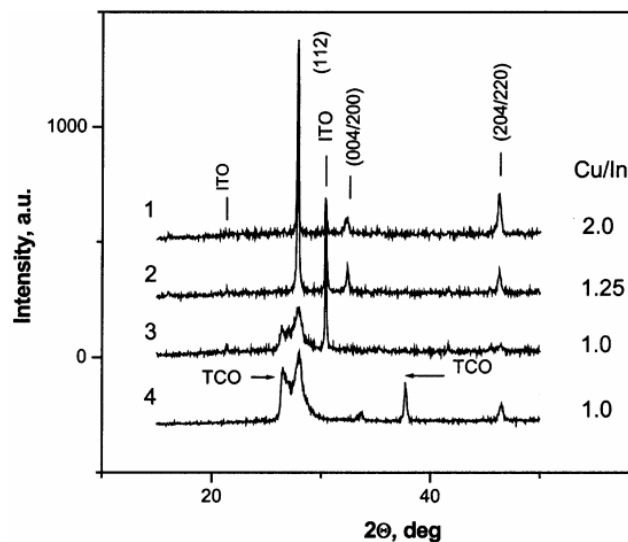
شکل ۳-۲۳: طیف‌های رامان لایه‌های CIS سنتز شده با نسبت‌های مختلف Cu/In بعد از بازپخت در دمای 525°C تحت اتمسفر H_2S [۵۴].

کرانکز^۱ و همکاران لایه‌های CuInS_2 را بروش اسپری با استفاده از یک محلول آبی شامل CuCl_2 ، InCl_3 و $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ تهیه کردند. نسبت مولی پیش ماده‌ها در محلول اولیه برابر $\text{Cu: In: S} = 1: 1: 3$ انتخاب شد. در این کار از زیرلایه‌های اکسید فلزی شامل ITO، TiO_2 و ZnO استفاده شد [۵۵].

^۱ Krunks

الگوهای پراش پرتو X لایه‌های CIS در شکل ۳-۲۴ نشان داده شده است [۵۵]. محلول‌های غنی از مس (Cu/In=1.1–1.2) منجر به تشکیل لایه‌هایی با راستای ترجیحی (۱۱۲) و بلورک‌های بزرگتر نسبت به لایه‌های تهیه شده از محلول Cu: In: S = 1:1:3 می‌شوند. اگر چه محلول‌های غنی از مس منجر به لایه‌هایی با بلورینگی بسیار بالا می‌شود، لکن سطوح آنها دارای ترکیب و همچنین مورفولوژی نایکناختی می‌باشند [۵۵].

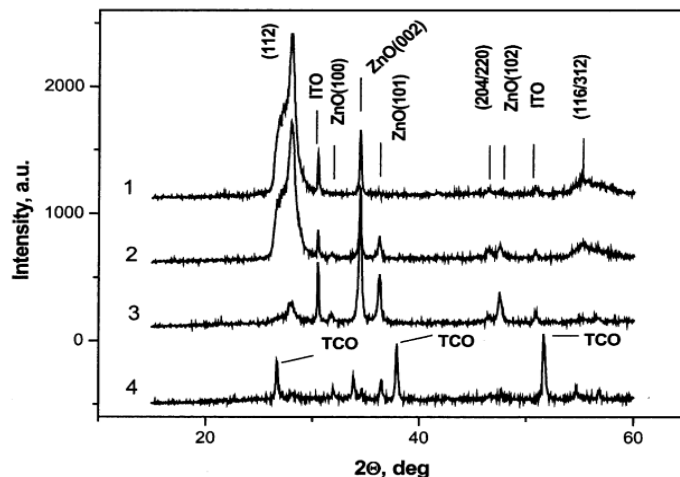
نمودارهای I-V از نمونه‌های ITO/CIS و TiO₂/CIS دارای رفتار خطی بوده و لذا می‌توانند به عنوان اتصال‌های مهمی برای لایه‌های CIS استفاده شوند [۵۵].



شکل ۳-۲۴: پراش پرتو X لایه‌های CIS رشد یافته بر روی الکترودهای تجاری ITO (۱-۳) و TiO₂ (۴) برای نسبت‌های مولی متفاوت Cu/In [۵۵].

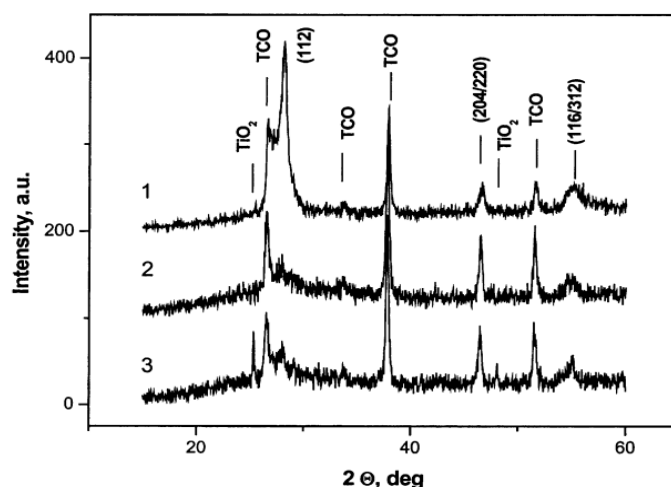
همچنین کرانکز و همکاران لایه‌های CIS را روی زیرلایه‌های ZnO به روش اسپری رشد داده‌اند. الگوهای XRD ساختار ZnO-CIS در شکل ۳-۲۵ (منحنی‌های ۱ و ۲) ارائه شده است. الگوهای پراش پرتو X لایه‌های CIS در هر دو نوع از لایه‌های ZnO شبیه به لایه‌هایی است که بر روی ITO و TiO₂ رشد داده شده‌اند. رشد لایه‌های CIS بر روی زیر لایه‌های ZnO جهت‌دار کند است و لایه‌های CIS نازکتری در طول فرآیند رشد تحت شرایط ثابت شکل می‌گیرند. لایه‌های CIS رشد یافته روی زیرلایه‌های ZnO:In / ZnO نازک هستند و بلورینگی ضعیفی دارند (شکل ۳-۲۵، منحنی ۳) [۵۵].

منحنی‌های I-V لایه‌های ZnO:In/CIS رفتار خطی دارند که نشان می‌دهد امکان استفاده از لایه آلیپدهی اسپری شده ZnO به عنوان یک الکتروود رسانا وجود دارد [۵۵].



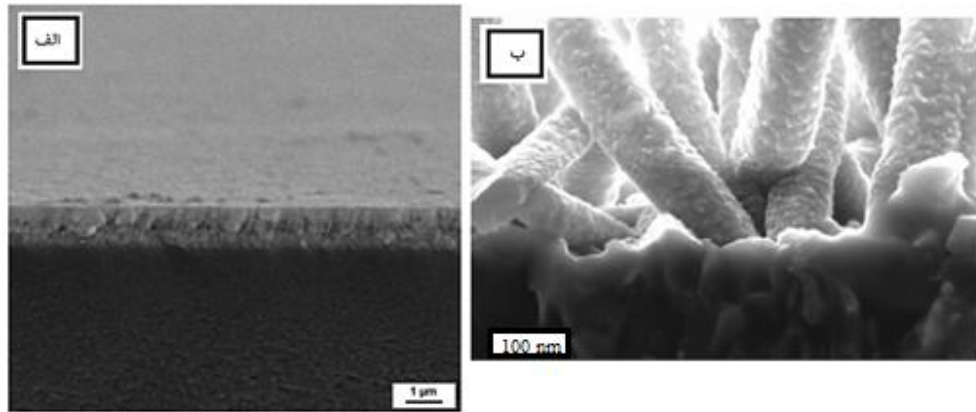
شکل ۳-۲۵: الگوهای XRD لایه‌های CIS رشد یافته بر روی زیرلایه‌های ZnO (۱-۳) [۵۵].

رشد بلوری و راستای ترجیحی لایه‌های CIS، رشد داده شده بر روی زیرلایه TiO_2 ، به ضخامت زیرلایه بستگی دارد (شکل ۳-۲۶، منحنی‌های ۱ و ۲). الگوی XRD لایه‌های CIS رشد یافته بر روی TiO_2 (شکل ۳-۲۶) شبیه به زیرلایه‌های دیگر است. در مورد زیرلایه TiO_2 نازک‌تر، بلورها در لایه CIS به ترتیب در راستای (۲۰۴/۲۰۴) متبلور می‌شوند. مشخصه‌یابی I-V از لایه‌های CIS/ TiO_2 رفتار دیود مانند آنها را نشان داد [۵۵].



شکل ۳-۲۶: الگوهای XRD لایه‌های CIS رشد یافته بر روی زیرلایه‌های TiO_2 [۵۵].

تصاویر SEM از مقطع لایه‌های CIS رشد داده شده در شکل ۳-۲۷ ارائه شده است. این تصاویر نشان داد که می‌توان با روش اسپری لایه‌های ضخیم با سطح صاف بر روی زیرلایه‌های مسطح مستقل از نوع اکسید فلزی تهیه کرد [۵۵].



شکل ۳-۲۷: تصاویر مقطعی SEM لایه‌های CIS رشد داده شده روی زیرلایه‌های (الف) TiO_2 و (ب) ZnO [۵۵].

احمد کتبی^۱ و همکاران لایه‌های نازک $CuInS_2$ را بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای، با استفاده از روش اسپری پایرولیز با آهنگ ۱ میلی لیتر در دقیقه، رشد دادند. برای اینکار از محلول آبی شامل پیش ماده‌های $(11mM) CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ، $(11mM) InCl_3$ و $(31mM) SC(NH_2)_2$ استفاده شد. شرایط آماده سازی نمونه‌ها در جدول ۳-۴ گزارش شده است [۵۶].

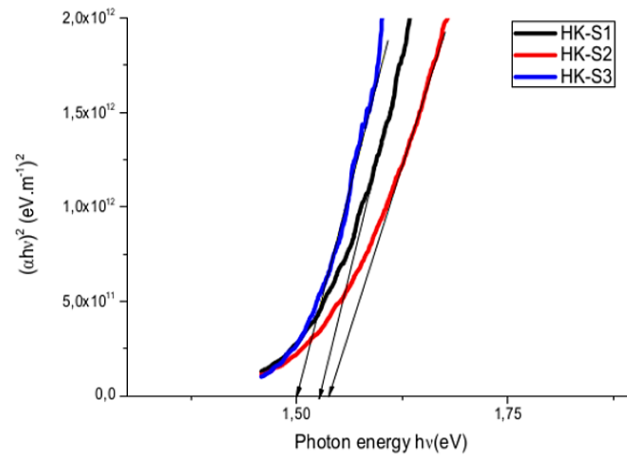
جدول ۳-۴: شرایط آماده سازی لایه‌های CIS [۵۶].

Name	$T_s(^{\circ}C)$	Time (min)	P(bar)	Film thickness (μm)
HK-S1	350	45	2.5	1.42
HK-S2	375	30	3	1.57
HK-S3	400	60	2	1.72

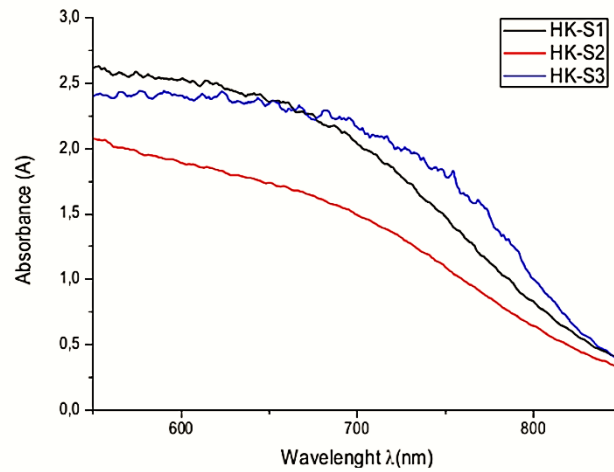
در شکل ۳-۲۸ نمودارهای $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ برای محاسبه گاف نواری لایه‌ها نشان داده شده است. طیف‌های جذب لایه‌ها نیز در شکل ۳-۲۹ نشان داده شده‌اند. مقادیر گاف نواری بدست آمده در جدول ۳-۵ گزارش شده است. مقادیر گاف نواری لایه‌ها نشان می‌دهند که لایه‌های نازک $CuInS_2$ سنتز شده برای

^۱ Ahmed Kotbi

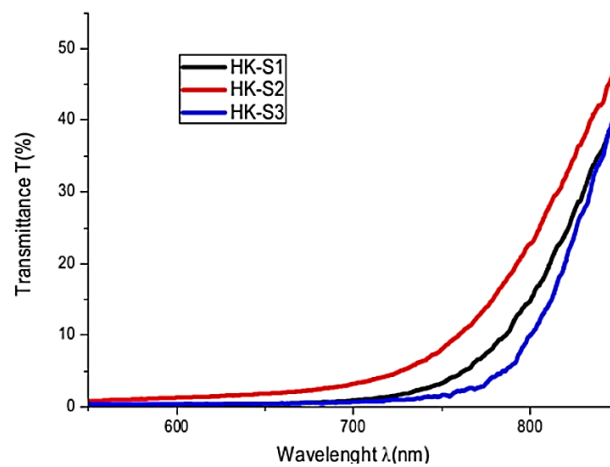
جذب طیف خورشید مناسب هستند. شکل ۳-۳۰ طیف های عبور لایه ها را نشان می دهد [۵۶].



شکل ۳-۲۸: نمودارهای $(\alpha hv)^2 - hv$ برای محاسبه گاف نواری لایه ها [۵۶].

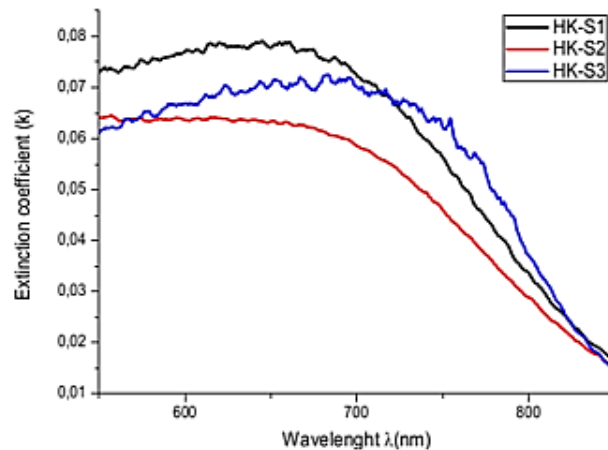


شکل ۳-۲۹: طیف های جذب لایه های $CuInS_2$ [۵۶].

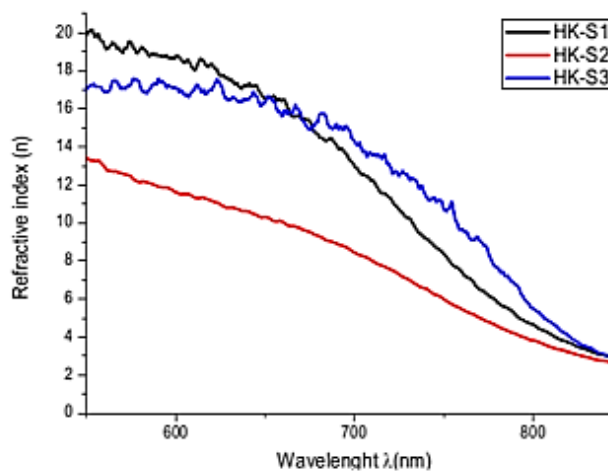


شکل ۳-۳۰: طیف های عبور لایه های $CuInS_2$ [۵۶].

تغییرات ضریب خاموشی (k) و ضریب شکست (n) بر حسب طول موج در شکل‌های ۳-۳۱ و ۳-۳۲ نشان داده شده است. ثابت‌های نوری n و k لایه‌ها نشان می‌دهند که با افزایش طول موج، وابستگی آنها به تغییرات طول موج کاهش می‌یابد [۵۶].



شکل ۳-۳۱: تغییرات ضریب خاموشی بر حسب طول موج در برای نمونه‌های مختلف [۵۶].



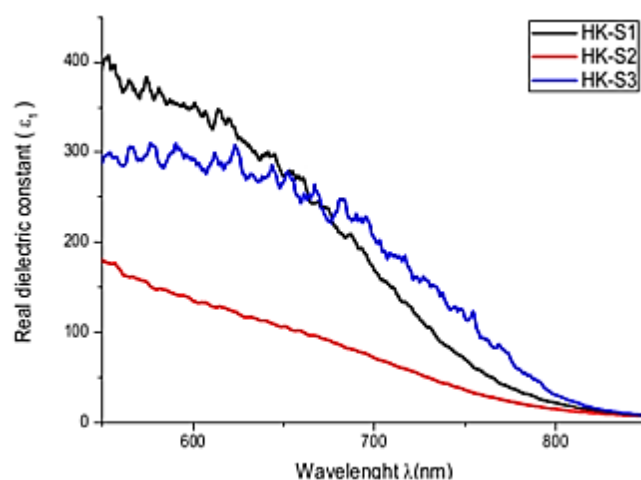
شکل ۳-۳۲: تغییرات ضریب شکست بر حسب طول موج برای نمونه‌های مختلف [۵۶].

مقادیر ضریب خاموشی (k) و ضریب شکست (n) در طول موج 834 nm محاسبه شدند که نتایج آن در جدول ۳-۵ گزارش شده است. همچنین در شکل‌های ۳-۳۳ و ۳-۳۴ نمودار تغییرات ثابت‌های دی‌الکتریک حقیقی و موهومی بر حسب طول موج برای نمونه‌های سنتز شده نشان داده شده است [۵۶]. همانطور که در این شکل‌ها دیده می‌شود، مقادیر ϵ_1 و ϵ_2 با افزایش طول موج کاهش می‌یابند. مقادیر

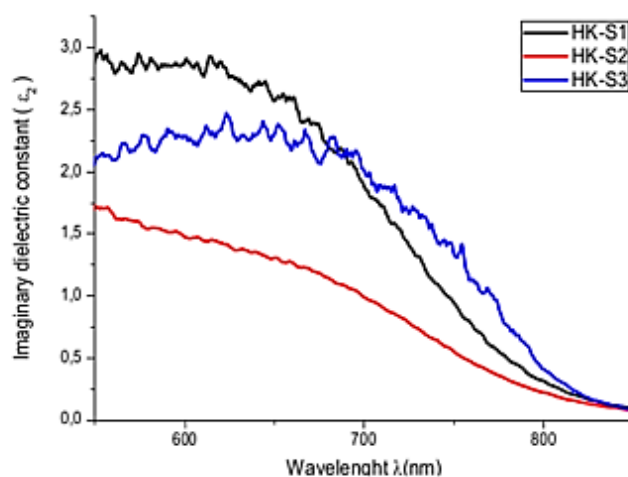
ϵ_1 و ϵ_2 در طول موج 834 nm، در جدول ۳-۵ گزارش شده است [۵۶].

جدول ۳-۵: گاف نواری (E_g)، ضریب شکست (n)، ضریب خاموشی (K) و ثابت دی الکتریک حقیقی (ϵ_1) و موهومی (ϵ_2) برای CuInS_2 سنتز شده [۵۶].

Sample name	n	k	ϵ_1	ϵ_2	E_g (eV)
HK-S1	3,17	0,0205	10,06	0,130	1,53
HK-S2	2,83	0,018	8,03	0,105	1,54
HK-S3	3,32	0,0201	11,03	0,134	1,50



شکل ۳-۳: تغییرات بخش حقیقی ثابت دی الکتریک بر حسب طول موج [۵۶].



شکل ۳-۴: تغییرات بخش موهومی ثابت دی الکتریک بر حسب طول موج [۵۶].

فصل چهارم

- سنتز نمونه های CuInS_2

- نتایج و بحث

۴-۱ مقدمه

در این فصل ابتدا به نحوه سنتز لایه‌های CuInS_2 (CIS) به دو روش سولوترمال و اسپری پایرولیز بر روی زیرلایه‌های مختلف پرداخته شده است. سپس خواص ساختاری، مورفولوژی، اپتیکی و الکتریکی نمونه‌های تهیه شده ارائه و مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. برای بررسی خواص ساختاری نمونه‌ها از دستگاه پراش پرتو ایکس (مدل XRD-D8 Advance-Bruker با طول موج $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) و دستگاه میکرو رامان (مدل uRaman-532-Ci) استفاده شده است. همچنین برای بررسی مورفولوژی نمونه‌ها از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) استفاده گردید. با کمک طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو X (EDX)، نوع و درصد عناصر موجود در نمونه‌ها بررسی شد. برای بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها از یک دستگاه طیف سنج ناحیه مرئی-فرابنفش (مدل Shimadzu UV-Vis-1800) استفاده شد. برای بررسی خواص الکتریکی لایه‌ها از دستگاه اندازه‌گیری اثر هال استفاده گردید.

۴-۲ زیرلایه‌های مورد استفاده

در این کار برای سنتز لایه‌های نانوساختار CIS از زیرلایه‌های مختلف شامل شیشه (لام میکروسکوپ به ضخامت ۱ میلی‌متر)، FTO، ITO و ZnO استفاده شده است. زیرلایه‌های FTO (ضخامت ۱/۶ میلی‌متر، مقاومت سطحی حدود ۱۵ اهم بر مربع و شفافیت بالای ۸۳ درصد) و ITO (ضخامت ۱/۱ میلی‌متر، مقاومت سطحی حدود ۱۵ اهم بر مربع و شفافیت بالای ۸۴ درصد) مورد استفاده، از شرکت نانوگستر سپاهان خریداری شدند. زیرلایه‌های ZnO مورد نیاز به دو روش کندوپاش و تبخیر حرارتی سنتز شدند که البته به دلیل عدم دستیابی به مقاومت سطحی پایین (همانند زیرلایه‌های FTO و ITO)، زیرلایه اکسیدروی آلاییده با آلومینیوم (AZO) از شرکت نانوگستر سپاهان (ضخامت ۲/۲ میلی‌متر، مقاومت سطحی کمتر از ۱۰ اهم بر مربع و شفافیت بالای ۸۰ درصد) خریداری و مورد استفاده قرار گرفت. در ادامه به تفصیل روش سنتز لایه‌های ZnO و نتایج مشخصه‌یابی آن‌ها بیان شده است.

۴-۲-۱ رشد و مشخصه‌یابی زیرلایه ZnO

برای رشد لایه‌های ZnO بر روی زیرلایه شیشه‌ای، از دو روش تبخیر حرارتی و کندوپاش استفاده شد. زیرلایه‌های شیشه‌ای ابتدا با مایع ظرفشویی چربی‌زدایی شده و سپس در محلولی حاوی استون، اتانول و آب مقطر قرار گرفتند. سپس در دستگاه التراسونیک به مدت ۱۵ دقیقه، تحت دمای 50°C قرار داده شدند و در نهایت توسط سشوار خشک شدند.

۴-۲-۱-۱ رشد ZnO به روش کندوپاش

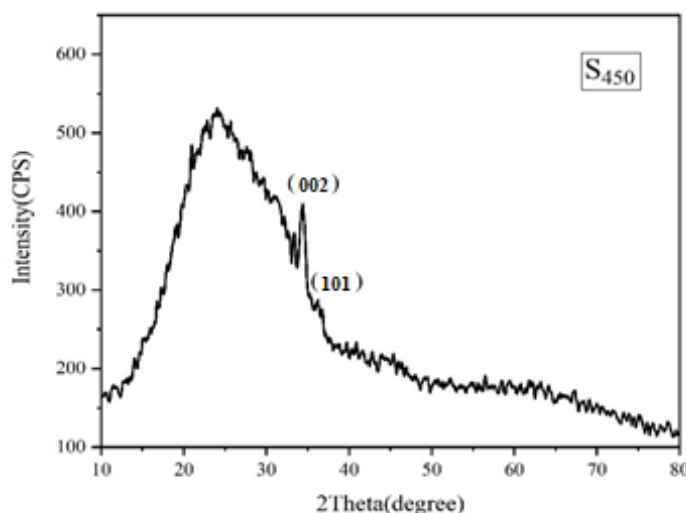
برای رشد لایه‌های ZnO به روش کندوپاش از ماده هدف^۱ ZnO (محصول شرکت مرک آلمان، خلوص ۹۹/۹۹۹٪، قطر ۲ اینچ و ضخامت ۰/۱۲۵ اینچ) استفاده شد. برای اینکار زیرلایه‌های شیشه‌ای در فاصله ۷ سانتیمتری از ماده هدف قرار داده شدند. فشار محیط دستگاه کندوپاش تا حدود $3 \times 10^{-4} \text{Torr}$ کاهش داده شد. سپس با تزریق گاز آرگون، فشار محیط به حدود $5.5 \times 10^{-3} \text{Torr}$ افزایش داده شد. توان RF دستگاه روی حدود ۸۰ وات تنظیم شد. سپس عملیات لایه‌نشانی به مدت ۱۶۰۰ ثانیه انجام شد.

بررسی مقاومت سطحی لایه‌ها نشانگر مقاومت سطحی بسیار بالا آن‌ها بود. لذا جهت کاهش مقاومت سطحی، نمونه‌ها در دماهای 350°C ، 400°C و 450°C تحت اتمسفر آرگون به مدت ۱ ساعت بازپخت شدند. لایه‌های تهیه شده به ترتیب S₃₅₀، S₄₀₀ و S₄₅₀ نامگذاری شدند. نمونه بدون بازپخت نیز با S₁ نامگذاری شد. بررسی مقاومت سطحی لایه‌ها نشان داد که لایه‌های S₃₀₀ و S₄₀₀ همچنان دارای مقاومت سطحی بزرگی هستند. مقاومت نمونه S₄₅₀ کمی کمتر از دو نمونه دیگر (در حدود $1 \text{M}\Omega$) بود. خواص ساختاری و الکتریکی این نمونه (S₄₅₀) با اندازه‌گیری XRD، رامان، اثر هال و مشخصه‌یابی I-V آن مورد بررسی قرار گرفت که در ادامه به بررسی نتایج بدست آمده پرداخته‌ایم.

^۱ Target

۱-۱-۱-۲-۴ بررسی الگوی پراش پرتو X نمونه S₄₅₀

الگوی پراش XRD نمونه S₄₅₀ در شکل ۱-۴ نشان داده شده است. قله‌های پراش ضعیف در موقعیت‌های $34/35^\circ$ و $36/19^\circ$ به ترتیب به دسته صفحات (۰۰۲) و (۱۰۱) ساختار شش‌گوشی^۱ اکسیدروی (کارت استاندارد شماره ۳۶-۱۴۵۱ JCPD) مربوط می‌باشد. ثابت‌های شبکه این ساختار برابر $a = b = 3/24^\circ \text{A}$ و $c = 5/20^\circ \text{A}$ و اندازه متوسط بلورک‌های آن برابر $23/22 \text{ nm}$ بدست آمدند (با استفاده از اطلاعات قله (۰۰۲) و روابط شرر (۲-۲) و (۲-۳-ب)) [۵۷].



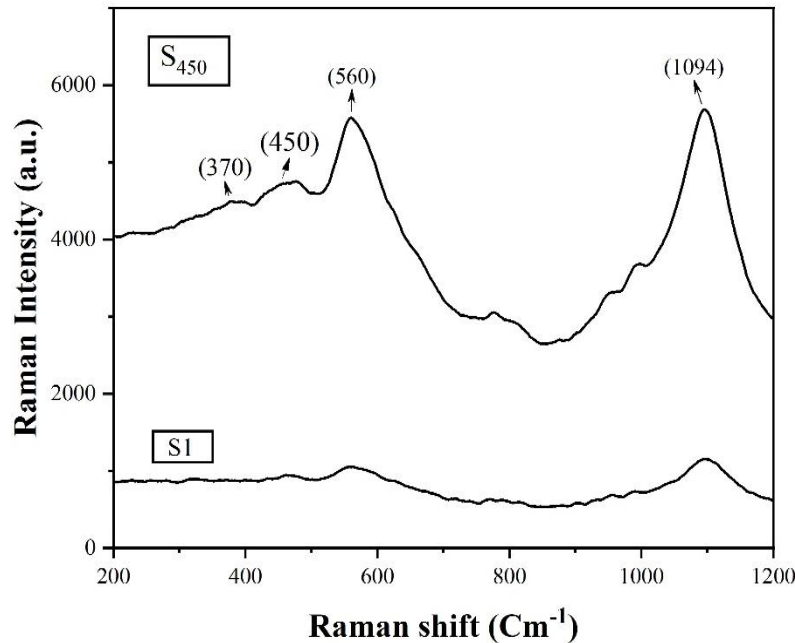
شکل ۱-۴: الگوی XRD نمونه S₄₅₀.

۲-۱-۱-۲-۴ بررسی طیف رامان

طیف‌های رامان نمونه‌های سنتز شده در گستره $1100-200 \text{ cm}^{-1}$ اندازه‌گیری شد. در طیف‌های رامان نمونه‌های S₄₀₀ و S₃₅₀ قله‌های مربوط به ساختار ZnO مشاهده نشد. شکل ۲-۴ طیف‌های رامان مربوط به نمونه‌های S₄₅₀ و S₁ (بدون بازپخت) را نشان می‌دهد. قله‌های تشکیل شده در موقعیت‌های 370 cm^{-1} و 450 cm^{-1} و 560 cm^{-1} تشکیل ساختار بلوری ZnO را تایید می‌کند [۵۸]. قله موجود در

^۱ Hexagonal

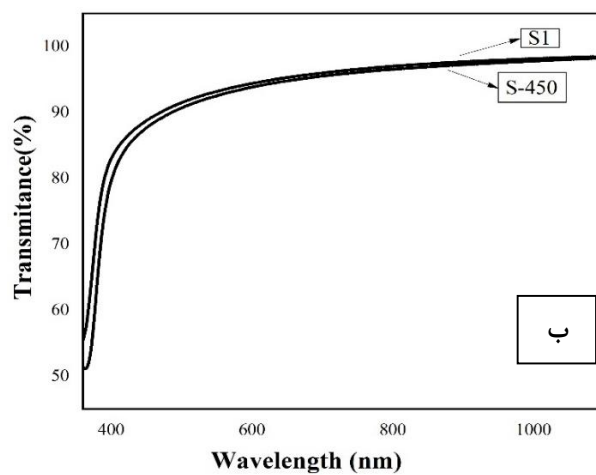
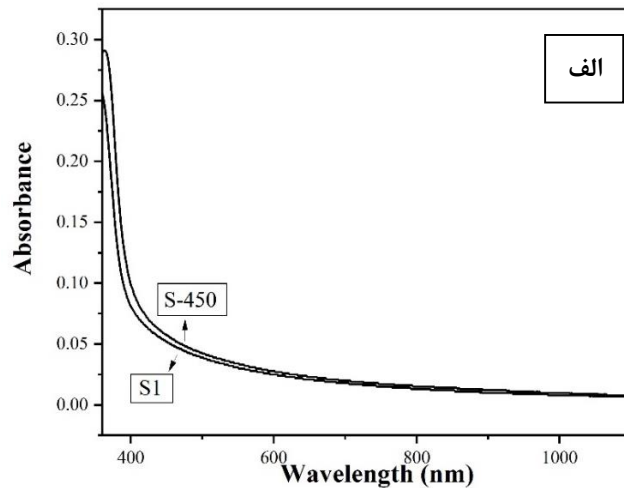
1094 cm^{-1} مربوط به زیرلایه شیشه‌ای می‌باشد. مقایسه طیف‌های رامان نشان می‌دهد که عملیات بازپخت باعث بهبود کیفیت بلوری نمونه شده است.



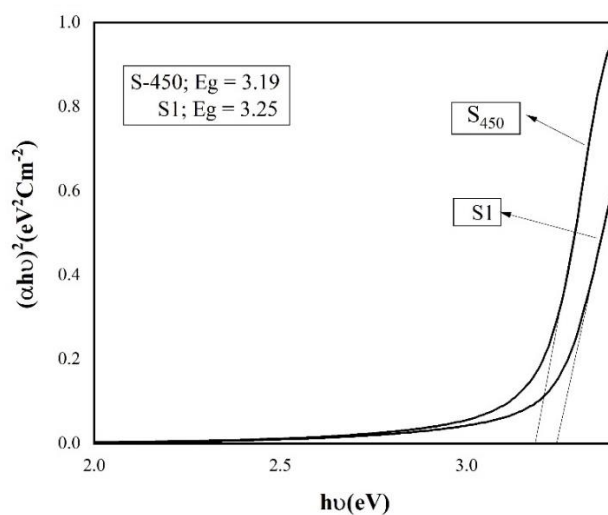
شکل ۴-۲: طیف‌های رامان نمونه S_{450} و S_1 (بدون بازپخت).

۴-۱-۱-۲-۳ بررسی خواص نوری

طیف‌های جذب و عبور نمونه‌های S_1 و S_{450} در ناحیه طول موجی $350-1100 \text{ nm}$ اندازه‌گیری شدند که نتایج آن‌ها در شکل ۴-۳ نشان داده شده است. مقایسه طیف‌های جذب و عبور دو نمونه، نشانگر رفتار نوری تقریباً یکسان دو نمونه می‌باشد. هر دو لایه در محدوده طول موجی $500-1100 \text{ nm}$ کاملاً شفاف (عبور بالای ۹۰٪) هستند. گاف نواری مستقیم این نمونه‌ها از رابطه تاوک (۲-۱۰) بدست آمد (شکل ۴-۴). مقدار گاف انرژی مستقیم نمونه‌های S_1 و S_{450} به ترتیب 3.19 eV و 3.25 eV به دست آمد. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که گاف نواری در اثر عملیات بازپخت کاهش یافته است که نشان می‌دهد بلورینگی افزایش یافته است و این در توافق با نتایج رامان و XRD است.



شکل ۳-۴: الف) طیف‌های جذب و ب) عبور نمونه S₄₅₀ و S₁.



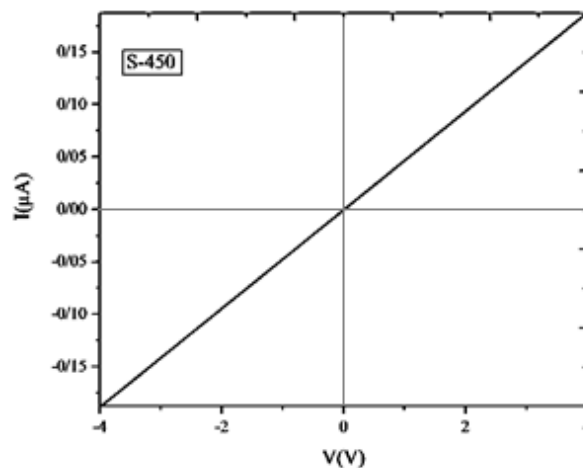
شکل ۴-۴: نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه های S₄₅₀ و S₁.

۴-۱-۲-۴ بررسی خواص الکتریکی

خواص الکتریکی نمونه S₄₅₀ با استفاده از دستگاه آنالیز اثرهال و رسم منحنی I-V بررسی شد که نتایج آن‌ها در جدول ۴-۱ و شکل ۴-۵ نشان داده شده است. اگرچه مقاومت الکتریکی نمونه بازپخت شده نیز هنوز تا مقادیر مطلوب فاصله زیادی دارد، مقایسه مقادیر نشان می‌دهد که عملیات بازپخت باعث بهبود خواص الکتریکی نمونه S₄₅₀ شده است. علامت منفی در ضریب هال نشان داد که نمونه نیم‌رسانای نوع n است.

جدول ۴-۱: پارامترهای الکتریکی اندازه‌گیری شده از اثرهال برای نمونه S₄₅₀.

نمونه	مقاومت ویژه (KΩ.cm)	رسانندگی (Ω.cm) ⁻¹	تحرک (cm ² /v.s)	چگالی حامل‌های بار
S ₄₅₀	۴/۱۸	۲/۳۹×۱۰ ^{-۴}	۵/۷۳	-۲/۰۳×۱۰ ^{-۱۳}



شکل ۴-۵: نمودار I-V نمونه S₄₅₀.

۴-۱-۲-۴ رشد لایه‌های ZnO به روش تبخیر حرارتی

برای رشد لایه‌های ZnO به روش تبخیر حرارتی، ابتدا پودر Zn (شرکت مرک، با خلوص ۹۹.۹۹۹٪) را توسط دستگاه پرس، فشرده کرده و قرص فلزی با قطر ۱ cm و ضخامت ۳ mm تهیه کردیم. سپس

این قرص را به تکه‌های کوچکتر تقسیم کرده و تکه کوچکی از آن (حدود ۰/۲g) را در بوته دستگاه تبخیر ریختیم. زیرلایه‌های شیشه‌ای از پیش تمیز شده را در فاصله ۱۵ cm از بوته قرار داده شدند و سپس فشار محفظه دستگاه تا 10^{-5} Torr پایین آورده شد. برای تبخیر پودر Zn بطور آهسته جریان عبور از بوته تا ۱۵۰ A افزایش داده شد تا عملیات تبخیر انجام شود. لایه انباشت شده روی زیرلایه‌های شیشه‌ای بسیار یکنواخت و در عین حال کدر بود. این لایه کاملاً فلزی و دارای مقاومت سطحی 1Ω بود. برای ایجاد اکسیدروی، لایه‌ها مطابق شرایط ذکر شده در جدول ۲-۴ پخت شدند. سطح نمونه‌های P1 و P2 بعد از پخت کاملاً ناهموار و متخلخل شدند. اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی نشان داد که دارای مقاومت سطحی بسیار بزرگی هستند و لذا مشخصه‌یابی الکتریکی از طریق اثرهال امکان پذیر نشد. لذا در ادامه برای رشد لایه‌های $CuInS_2$ از زیرلایه‌های AZO خریداری شده استفاده شد.

جدول ۲-۴: اطلاعات پخت نمونه‌های ZnO سنتز شده با تبخیر حرارتی

نام نمونه	دمای بازپخت (°C)	اتمسفر محیط بازپخت	زمان بازپخت (h)	رنگ نهایی نمونه
P1	۴۵۰	هوا	۱	تیره
P2	۴۵۰	اکسیژن	۱	تیره
P3	۴۵۰	هوا	۳	سفید
P4	۴۵۰	اکسیژن	۳	سفید

۳-۴ رشد لایه‌های $CuInS_2$ (CIS) به روش سولوترمال

در سالهای اخیر روش سولوترمال، به دلیل امکان استفاده از حلال‌های مختلف و همچنین امکان کنترل پارامترهای لایه نشانی مانند دما و فشار، در سنتز نانوساختارها مورد توجه زیادی قرار گرفته است. در این پایان‌نامه برای تهیه لایه‌های CIS، از لایه‌های اکسید رسانای شفاف مانند FTO، ITO و

AZO به عنوان زیرلایه استفاده شد. برای این کار ابتدا زیرلایه‌های مورد استفاده مطابق مراحل زیر شسته و تمیز شدند:

الف) شستشوی زیرلایه با آب و مایع ظرفشویی جهت چربی زدایی.

ب) شستشوی زیرلایه‌ها با آب مقطر و اتانول.

ج) قرار دادن در دستگاه التراسونیک در محلولی حاوی اتانول و آب مقطر به مدت ۲۰ دقیقه.

د) خشک سازی زیرلایه‌ها توسط پمپ هوا.

۴-۳-۱ روش سنتز

برای تهیه محلول انباشت، مقدار 0.23 mol کلرید ایندیوم ۴ آبه ($\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck, 97%)، 0.23 mol کلرید مس ۲ آبه ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Merck, Purity $\geq 99.0\%$)، 0.104 mol تیوره ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ Merck) به عنوان منبع گوگرد و 40 ml اتانول (شرکت مرک) به عنوان حلال استفاده شد. این محلول به مدت ۲ ساعت در دمای 50°C هم زده شد تا محلول همگن و شفاف بدست آمد (شکل ۴-۶).

زیرلایه‌های شیشه‌ای و FTO از پیش شسته شده بطور شیبدار در کنار دیواره داخلی یک ظرف تفلونی 50 ml ، بطوری که طرف رسانا FTO به سمت پایین باشد، قرار داده شدند و سپس محلول انباشت به این ظرف اضافه گردید. ظرف تفلونی به راکتوری از جنس فولاد ضد زنگ منتقل و به خوبی مهر و موم شد. این مجموعه به مدت ۱۶ ساعت در دمای 190°C در کوره حرارت داده شد. بعد از پایان زمان واکنش ظرف بطور طبیعی در محیط اتاق خنک شد.

پس از انجام مراحل سنتز مشاهده گردید که بر روی زیرلایه شیشه‌ای لایه‌ای تشکیل نشده، لیکن بر روی زیرلایه FTO لایه سیاه رنگی تشکیل شده است. این لایه با محلولی شامل آب مقطر و اتانول شسته شد و در محیط خشک گردید. این نمونه با علامت A1 نامگذاری شد.



شکل ۴-۶: محلول اولیه تهیه شده در این کار برای لایه نشانی لایه‌های نازک CIS به روش سولوترمال.

در ادامه نمونه‌های دیگر، با حضور بعضی اسیدها مانند اسید اگزالیک آبدار ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$) و اسید سولفوریک (H_2SO_4) سنتز شدند. برای این کار، محلول لایه‌نشانی با مولاریته‌های ذکر شده در جدول ۴-۳ ساخته شد و فرآیند سولوترمال، مانند آنچه قبلاً ذکر شد انجام گردید. در این وضعیت نیز فقط لایه سیاه رنگی بر روی زیرلایه FTO تشکیل شد. نمونه‌های سنتز شده جدید با علامت‌های A2 و A3 نامگذاری شدند (جدول ۴-۳). لازم به ذکر است که چسبندگی لایه‌های CIS سنتز شده به زیرلایه در تمامی نمونه‌های تهیه شده در این سری (A1، A2 و A3) بسیار ضعیف بود. در ادامه نتایج مشخصه‌یابی ساختاری و اپتیکی نمونه‌ها ارائه شده است.

جدول ۴-۳: پارامترهای لایه نشانی برای تهیه لایه‌های نازک CIS سنتز شده به روش سولوترمال.

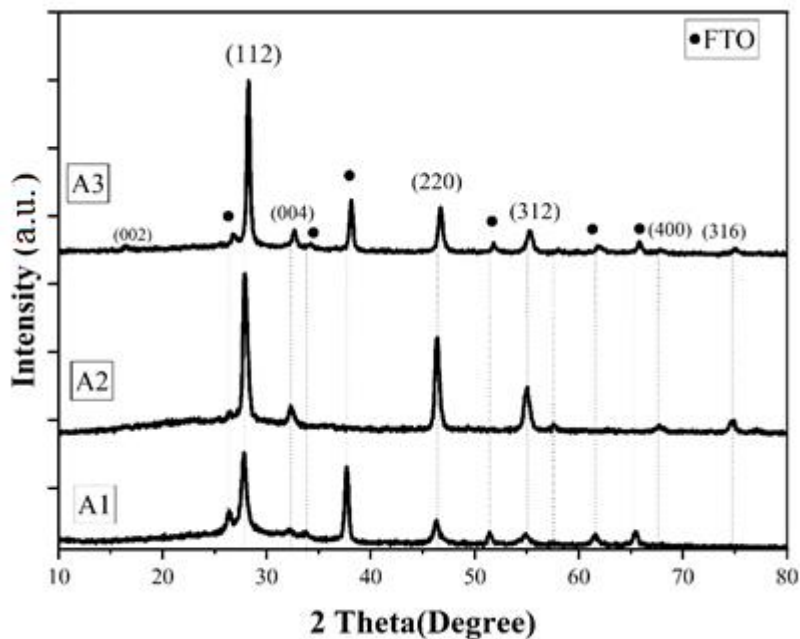
نام نمونه	مولاریته کلرید ایندیوم M	مولاریته کلرید مس M	مولاریته تیوره M	مولاریته اسید اگزالیک M	مولاریته اسید سولفوریک M
A1	۰/۰۲۳	۰/۰۲۳	۰/۱۰۴	۰	۰
A2	۰/۰۲۳	۰/۰۲۳	۰/۱۰۴	۰/۰۴۵	۰
A3	۰/۰۲۳	۰/۰۲۳	۰/۱۰۴	۰	۰/۰۴۵

۴-۳-۲ خواص ساختاری نمونه‌های A1، A2 و A3

۴-۳-۲-۱ الگوی XRD نمونه‌ها

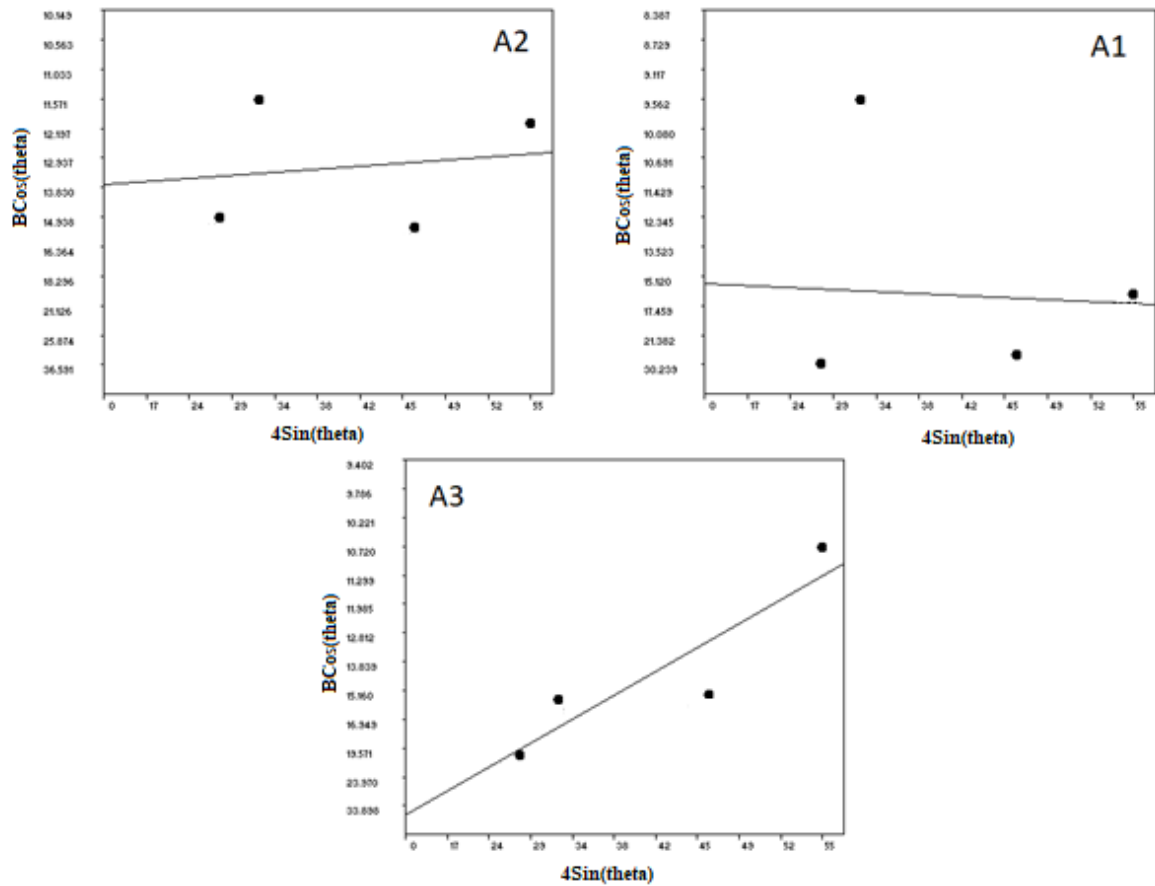
برای مطالعه خواص ساختاری نمونه‌های سنتز شده (A1، A2 و A3)، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) آن‌ها اندازه‌گیری شد. الگوی XRD اندازه‌گیری شده در شکل ۴-۷ نشان داده شده است. در طرح‌های پراش ثبت شده علاوه بر قله‌های پراش مربوط به زیرلایه FTO که در شکل با علامت دایره مشخص شده‌اند، قله‌هایی در موقعیت‌های 2θ $^{\circ}$ ۲۷/۸۰، $32/19$ ، $46/31$ و $55/21$ به ترتیب مربوط به پراش از صفحات (۱۱۲)، (۰۰۴)، (۲۲۰) و (۳۱۲) ساختار چهارگوشی CIS مطابق با کارت استاندارد (JCPDS 27-0159) حضور دارند. بررسی طرح پراش نمونه‌ها نشان داد که همه‌ی آن‌ها دارای فاز خالص چهارگوشی CIS بوده و هیچگونه فاز ثانویه و یا ناخالصی مشاهده نگردید. همچنین مقایسه الگوی پراش نمونه‌ها نشان می‌دهد که به طور کلی استفاده از اسید (اگزالیک یا سولفوریک) در محلول لایه نشانی سبب ظهور قله‌های پراش جدید فاز چهارگوشی CIS در زوایای 2θ $^{\circ}$ ۱۶/۲۸، $57/84$ و $74/79$ به ترتیب مربوط به صفحات (۰۰۲)، (۲۲۴) و (۳۱۶) شده است که این می‌تواند به منزله بهبود کیفیت بلوری نمونه‌ها تلقی گردد. در اثر حضور اسید اگزالیک چسبندگی لایه به زیرلایه به شدت کاهش یافت و لایه از روی زیرلایه جدا شد. این نمونه به صورت پودری آنالیز شد، به همین دلیل قله‌های مربوط به زیرلایه FTO در طیف XRD مربوط به این نمونه مشاهده نشد. مقادیر اندازه متوسط بلورک‌ها (D) و ثابت‌های شبکه (a و c) بلوری CIS با استفاده از روابط شرر (۲-۲)، (۳-۲) و (۴-۲) به کمک مشخصه‌های قله‌های (۱۱۲)، (۰۰۴) و (۲۲۰) محاسبه شدند که نتایج بدست آمده در جدول ۴-۴ گزارش شده است. این محاسبات نشان می‌دهد که اندازه متوسط بلورک‌ها در بازه‌ی ۱۳/۱۶ - ۲۰/۰۸ nm تغییر می‌کنند. مقایسه اندازه بلورک‌ها نشان می‌دهد که استفاده از اسید موجب کاهش ثابت‌های شبکه بلوری (به خصوص C) و باعث افزایش قابل توجه اندازه بلورک‌ها (حدود ۵۲/۵۸٪ برای نمونه A2 و ۲۲/۱۸٪ برای نمونه A3) شده است. مقایسه پارامترهای ساختاری نمونه‌ها نشان می‌دهد که با حضور اسید در محلول

لایه‌نشانی چگالی دررفتگی‌ها و کرنش در شبکه بلوری کاهش یافته است. ثابت‌های شبکه a و c تغییر محسوسی نداشته و تمامی نتایج در توافق با نتایج تحقیقات قبلی است [۵۱-۵۳].



شکل ۴-۷: الگوی XRD نمونه‌های A1، A2 و A3.

اندازه متوسط بلورک‌ها و همچنین کرنش در شبکه بلوری برای نمونه‌های سنتز شده با استفاده از داده‌های XRD با روش ویلیامسون-هال (رابطه ۲-۸) نیز بدست آمد. برای این کار از قله‌های پراش (۱۱۲)، (۰۰۴) و (۲۲۰) استفاده شد. در شکل ۴-۸ نمودارهای $\beta \cos \theta$ بر حسب $4 \sin \theta$ برای نمونه های A1، A2 و A3 نشان داده شده است. نتایج بدست آمده از این نمودارها در جدول ۴-۴ گزارش شده است. مقایسه نتایج ویلیامسون-هال با شرر نشان می‌دهد که برای نمونه‌های A1 و A2، اندازه متوسط بلورک‌ها تقریباً یکسان می‌باشد و برای نمونه A3 اندازه متوسط بلورک‌ها افزایش یافته است. کرنش در شبکه بلوری نیز با افزودن اسید اگزالیک به محلول اولیه لایه‌نشانی کاهش یافته، در حالی که با افزودن اسید سولفوریک به محلول اولیه لایه‌نشانی، کرنش در شبکه بلوری بطور چشمگیر افزایش یافته است.



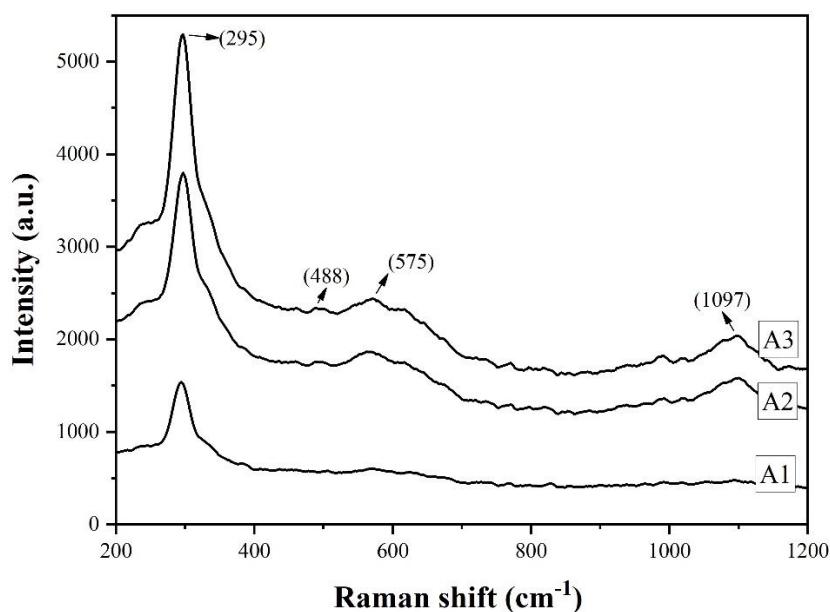
شکل ۴-۸: نمودارهای $4\sin\theta - \beta\cos\theta$ برای نمونه‌های A1، A2 و A3.

جدول ۴-۴: نتایج حاصل از طیف پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های A1، A2 و A3.

نام نمونه	ثابت شبکه a (Å)	ثابت شبکه c (Å)	اندازه متوسط بلورک‌ها (شرر) (nm)	چگالی دررفتگی $(10^{-3})(\text{nm}^{-2})$	اندازه متوسط بلورک‌ها (ویلیامسون- هال) (nm)	کرنش (10^{-4})
A1	۵/۵۵۰	۱۱/۱۱۶	۱۳/۱۶	۵/۷	۱۴/۸۴	-۲۷
A2	۵/۵۲۹	۱۱/۰۵۷	۱۶/۰۸	۳/۸	۱۳/۸۹	۱/۰۸
A3	۵/۵۱۶	۱۱/۰۴۷	۲۰/۰۸	۲/۴	۴۶/۶۸	۴۶

۲-۲-۳-۴ طیف‌های رامان نمونه‌ها

طیف رامان لایه‌های CIS تهیه شده (A1، A2 و A3) در محدوده $1200-200\text{ cm}^{-1}$ اندازه‌گیری شدند که نتایج آن در شکل ۹-۴ گزارش شده است. قله واضح مشاهده شده در موقعیت 295 cm^{-1} مربوط به فاز چهارگوشی CIS می‌باشد. قله ضعیف‌تر در 488 cm^{-1} مربوط به زیر لایه FTO است. مقایسه طیف‌های رامان نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزودن اسید به محلول لایه‌نشانی شدت نسبی رامان مربوط به فاز اصلی (CIS) افزایش قابل توجهی یافته است که این نشانگر بهبود بلورینگی در این نمونه‌ها است و با نتایج XRD نیز در توافق است. نتایج بدست آمده در توافق با گزارش‌های دیگران است [۵۲]. قله‌های موجود در موقعیت 575 cm^{-1} و 1097 cm^{-1} مربوط به شیشه استفاده شده به عنوان زیرلایه برای FTO است.



شکل ۹-۴: طیف‌های رامان نمونه‌های A1، A2، A3.

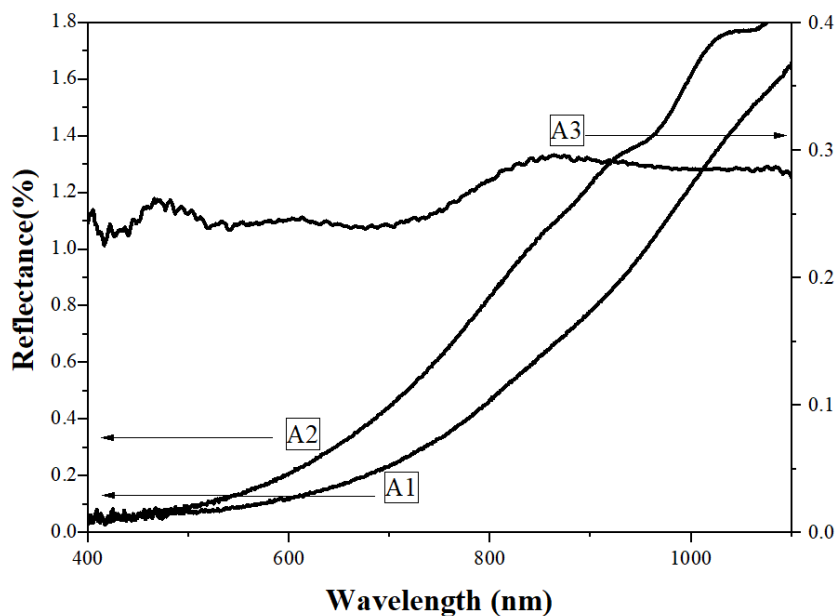
۳-۲-۳-۴ بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها

برای بررسی خواص اپتیکی نمونه‌ها (A1، A2 و A3)، طیف‌های بازتاب آن‌ها در ناحیه طول موجی $400-1100$ نانومتر اندازه‌گیری شدند که نتایج آن در شکل ۱۰-۴ نشان داده شده است. رفتار طیف

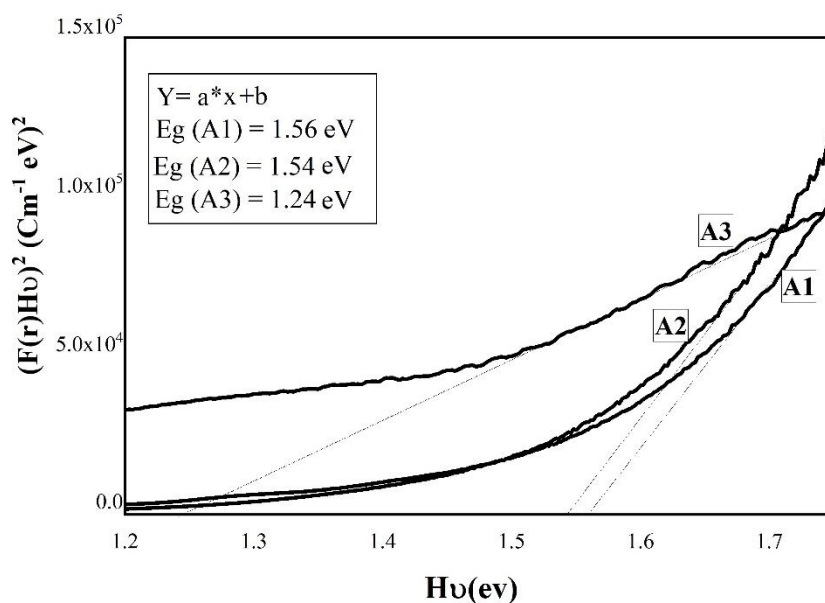
بازتاب نمونه A3 متفاوت از دو نمونه دیگر است که این ممکن است به دلیل تفاوت مورفولوژی سطح این نمونه با دو نمونه دیگر باشد که البته نیاز به بررسی بیشتر دارد. اندازه‌گیری طیف جذب و عبور نمونه‌ها به دلیل عدم چسبندگی لایه به زیرلایه امکان پذیر نبود.

مقادیر گاف انرژی نمونه‌ها با استفاده از رابطه کوبلکا مانک $(F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R})$ و رابطه تاوک (۲)-

(10) و رسم نمودار $(F(R)hv)^2 - hv$ و برون‌یابی بخش خطی این نمودار (شکل ۴-۱۱) با محور انرژی محاسبه شدند. مقادیر گاف انرژی برای نمونه‌های A1، A2 و A3 به ترتیب برابر $1/56 \text{ eV}$ و $1/54 \text{ eV}$ و $1/24 \text{ eV}$ بدست آمد. مقادیر بدست آمده در توافق با مقادیر گزارش شده برای لایه‌های CIS سنتز شده به روش‌های مختلف می باشد [۵۱-۵۳]. کاهش گاف نواری نمونه‌های A2 و A3 نسبت به نمونه A1 میتواند به افزایش اندازه متوسط بلورک‌های این نمونه‌ها مربوط باشد. محدوده مقادیر گاف‌های نواری بدست آمده نشان می‌دهد که لایه‌های CIS سنتز شده برای استفاده در سلول‌های خورشیدی به عنوان لایه جذب مناسب می باشند.



شکل ۴-۱۰: طیف‌های بازتاب نمونه‌های A1، A2 و A3.



شکل ۴-۱۱: منحنی‌های تغییرات $(F(R)h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای محاسبه گاف نواری نمونه‌های A1، A2 و A3.

۳-۳-۴ بررسی اثر حضور سورفکتانت

برای رفع مشکل چسبندگی ضعیف لایه CIS به زیرلایه در نمونه‌های A1، A2 و A3، نمونه بعدی را در حضور سورفکتانت رشد دادیم. برای اینکار محلول اولیه لایه‌نشانی را مطابق محلول لایه‌نشانی برای نمونه A2 ساخته و به آن مقدار ۰/۲۲۷ mmol CTAB ($\text{BrN}_{44}\text{H}_{19}\text{C}$) به عنوان سورفکتانت اضافه کردیم. زیرلایه‌های ITO، FTO و AZO را همانند آنچه در قسمت‌های قبلی ذکر شد شسته، خشک کرده و به اتوکلاو منتقل کردیم. سپس آن‌ها را درون محلول لایه‌نشانی قرار داده و ظرف تفلونی شامل زیرلایه‌ها را به مدت ۲۰ ساعت در دمای 200°C درون کوره قرار دادیم. پس از سرد شدن اتوکلاو نمونه‌ها را از درون آن خارج کردیم. احتمالاً به دلیل pH بسیار کم محلول اولیه (برابر $-1/40$) و در نتیجه محیط اسیدی آن، زیرلایه‌های ITO و AZO دچار خوردگی شده و لایه‌ای بر روی آنها تشکیل نشده بود. لیکن به دلیل سختی بیشتر زیرلایه FTO، لایه CIS فقط بر روی این زیرلایه تشکیل شده بود. این نمونه با علامت B نامگذاری شد. به نظر می‌رسد حضور سورفکتانت باعث افزایش چسبندگی لایه CIS به زیرلایه FTO گردیده و لایه‌ای سیاه رنگ و یکنواخت روی آن تشکیل شده است.

در ادامه برای تحقیق بیشتر جهت کاهش خاصیت اسیدی محلول لایه‌نشانی، مقدار ۱/۵ ml محلول NaOH (شرکت مرک) را بطور آهسته و قطره قطره به محلول اولیه اضافه کردیم تا pH آن را به ۳ رساندیم. در این مرحله رنگ محلول لایه‌نشانی از بی‌رنگ به قهوه‌ای تغییر کرد و دانه‌های ریز قهوه‌ای رنگ نیز در محلول مشاهده شد. سپس عملیات رشد همانند مراحل اشاره شده قبلی تکرار شد. پس از اتمام مراحل رشد و خشک سازی مشاهده گردید که زیرلایه‌های ITO و AZO مجدداً دچار خوردگی شدند و لایه CIS بر روی آنها تشکیل نگردید. لذا به نظر می‌رسد عدم تشکیل لایه CIS روی زیرلایه‌های ITO و AZO به خاصیت اسیدی زیاد درون محلول لایه‌نشانی مربوط نباشد که این البته نیاز به بررسی بیشتری دارد.

۴-۳-۱ بررسی خواص ساختاری نمونه B

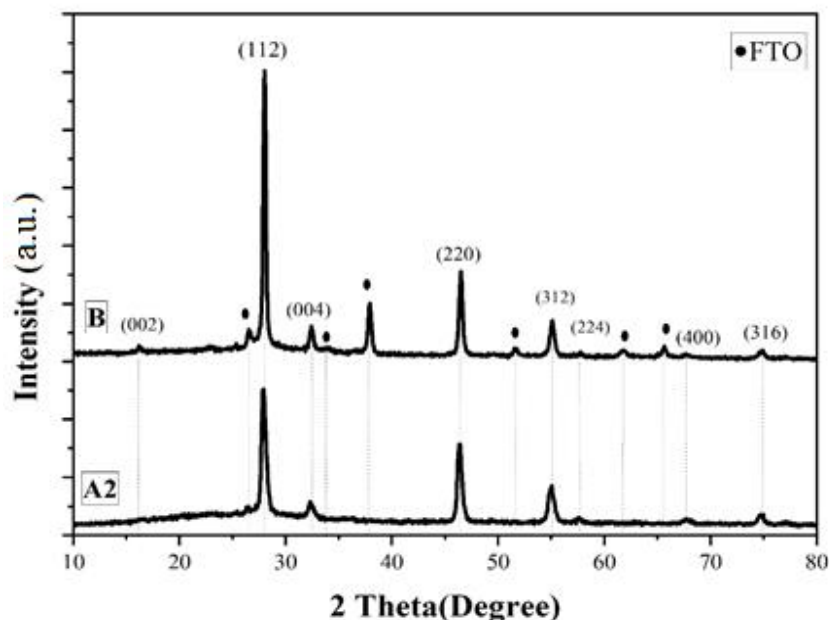
برای مطالعه خواص ساختاری نمونه آماده شده با حضور CTAB روی زیرلایه FTO (نمونه B) الگوی پراش پرتو X آن اندازه‌گیری شد که نتایج آن در شکل ۴-۱۲ نشان داده شده است. جهت مقایسه الگوی XRD مربوط به نمونه A2 نیز در این شکل آمده است.

قله‌های مشاهده شده در طرح پراش نمونه B نشان دهنده تشکیل ساختار چهارگوشی CIS می‌باشند که با اطلاعات کارت استاندارد (JCPDS 27-0159) مطابقت دارد. قله‌های پراش مشخص شده با علامت دایره روی طیف XRD مربوط به زیرلایه FTO می‌باشد. مقایسه الگوی XRD نمونه‌ها نشان می‌دهد که افزودن سورفکتانت به محلول انباشت باعث افزایش نسبی شدت قله‌های پراش و همچنین ظهور قله پراش جدید فاز چهارگوشی CIS در زاویه $16/28^\circ$ مربوط به صفحات (۰۰۲) شده است که این می‌تواند به منزله بهبود کیفیت بلوری نمونه B تلقی گردد.

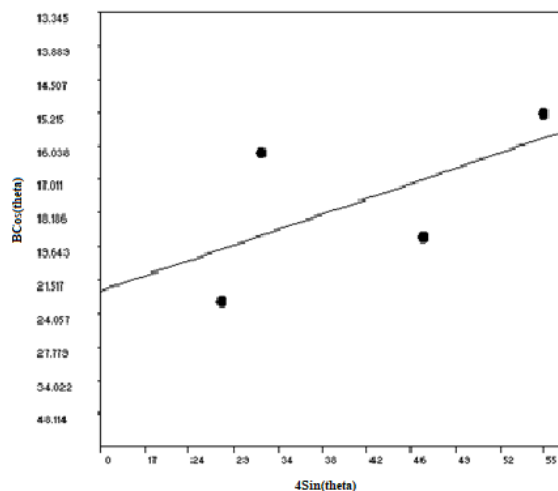
با استفاده از داده‌های طیف XRD مربوط به قله‌های (۱۱۲)، (۰۰۴)، (۲۲۰) و (۳۱۲) اندازه متوسط بلورک‌ها با استفاده از رابطه شرر (۲-۲) و ثابت‌های شبکه با استفاده از روابط (۳-۲) و (۴-۲) محاسبه و نتایج آن‌ها در جدول ۴-۵ گزارش شده است. جهت مقایسه پارامترهای ساختاری مربوط به نمونه A2

نیز در این جدول ذکر شده است. نتایج این محاسبات از رابطه شرر نشان می‌دهد که اندازه متوسط بلورک‌ها در نمونه B حدود ۲۲/۲۵ nm می‌باشد، یعنی افزودن سورفکتانت باعث افزایش اندازه متوسط بلورک‌ها شده است. ثابت‌های شبکه a و c در نمونه B نسبت به نمونه A2 نیز به میزان بسیار کمی کاهش یافته است. این مقادیر با مقادیر گزارش شده در کارت استاندارد (JCPDS 27-0159) در توافق است. با افزایش اندازه بلورک‌ها چگالی دررفتگی‌ها نیز در نمونه B نسبت به نمونه A2 نیز بطور عمومی کاهش یافته است.

همچنین اندازه متوسط بلورک‌ها و کرنش در شبکه بلوری برای نمونه B نیز با استفاده از داده‌های XRD با روش ویلیامسون-هال بدست آمد. برای این کار از قله‌های پراش (۱۱۲)، (۰۰۴) و (۲۲۰) استفاده شد. در شکل ۴-۱۳ نمودار $\beta \cos\theta$ بر حسب $4\sin\theta$ برای این نمونه نشان داده شده است. نتایج بدست آمده از این نمودار در جدول ۴-۵ گزارش شده است. مقایسه نتایج ویلیامسون-هال با شرر نشان می‌دهد که اندازه متوسط بلورک‌ها کمی افزایش یافته است. کرنش در شبکه بلوری با افزودن اسید اگزالیک به محلول اولیه لایه‌نشانی تغییر محسوسی نداشته است.



شکل ۴-۱۲: الگوهای XRD نمونه‌های A2 (نمونه بدون سورفکتانت) و نمونه B (حاوی سورفکتانت).



شکل ۴-۱۳: نمودارهای $4\text{Sin}\theta - \beta\text{Cos}\theta$ برای نمونه B.

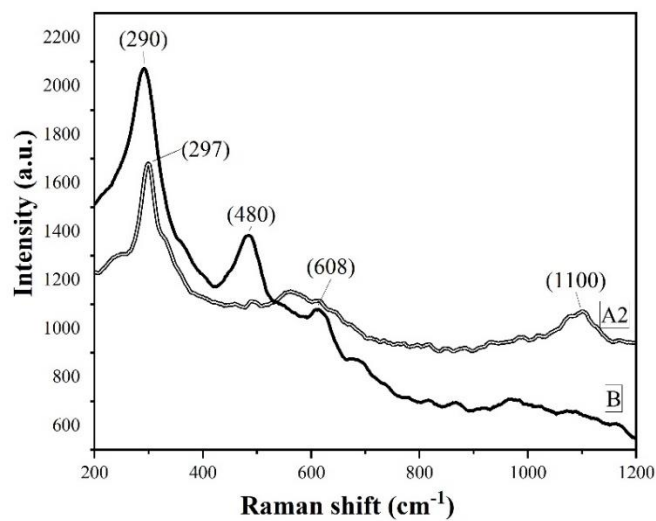
جدول ۴-۵: نتایج حاصل از طیف پراش پرتو ایکس برای نمونه B.

نام نمونه	ثابت شبکه a (Å)	ثابت شبکه c (Å)	اندازه بلورک (شرر) (nm)	چگالی دررفتگی $(10^{-3})(\text{nm}^{-3})$	اندازه متوسط بلورکها (ویلیامسون- هال) (nm)	کرنش (10^{-4})
A2	۵/۵۲۹	۱۱/۰۵۷	۱۶/۰۸	۳/۸	۱۳/۸۹	۱/۰۸
B	۵/۵۱۳	۱۱/۰۳۷	۲۲/۲۵	۲/۰	۳۰/۴۷	۱۳

۴-۳-۳-۲ بررسی طیف رامان نمونه B

شکل ۴-۱۴ طیف رامان نمونه B را نشان می‌دهد. قله واضح مشاهده شده در موقعیت 290 cm^{-1} مربوط به فاز چهارگوشی CIS می‌باشد. قله ضعیف‌تر در 480 cm^{-1} نیز مربوط به زیر لایه FTO است [۵۱-۵۲]. همانطور که مشاهده می‌شود با افزودن سورفکتانت شدت نسبی قله‌های طیف رامان نمونه B افزایش یافته است که نشانگر بهبود بلورینگی در این نمونه است و این در توافق با نتایج XRD است. قله موجود در موقعیت 608 cm^{-1} مربوط به شیشه است. جابجایی کوچک مشاهده شده در قله رامان دو نمونه CIS سنتز شده (290 cm^{-1} و 297 cm^{-1}) ممکن است به دلیل تغییر محسوس در پارامترهای

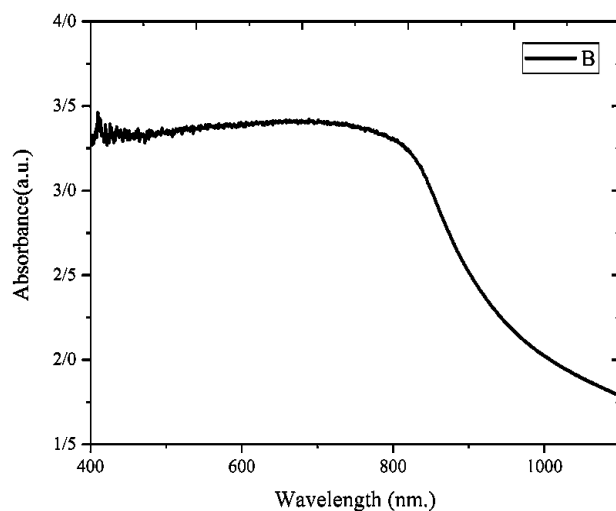
شبهه و کرنش در شبهه بلوری دو نمونه باشد.



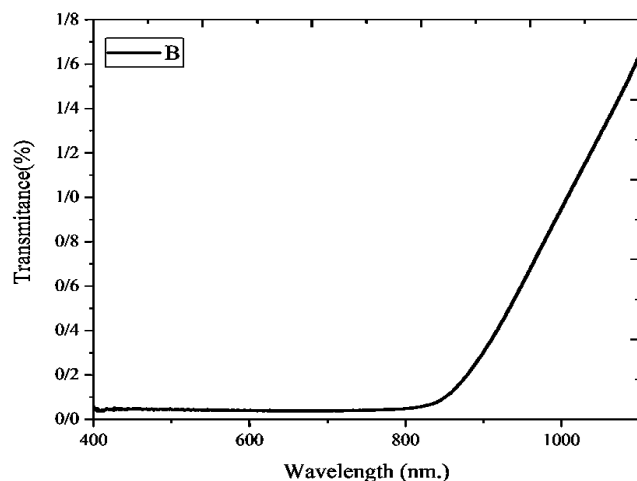
شکل ۴-۱۴: طیف‌های رامان نمونه‌های A2 (نمونه بدون سورفکتانت) و نمونه B (حاوی سورفکتانت).

۳-۳-۳-۴ بررسی خواص اپتیکی نمونه B

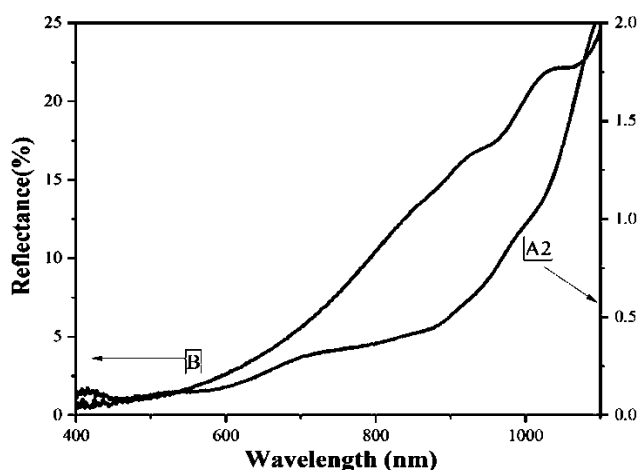
برای بررسی خواص اپتیکی نمونه B، طیف‌های جذب و عبور آن در ناحیه طول موجی ۴۰۰-۱۱۰۰ nm اندازه‌گیری شدند. شکل‌های ۴-۱۵ و ۴-۱۶ به ترتیب طیف‌های جذب و عبور این نمونه را نشان می‌دهند. به جهت مقایسه، طیف‌های بازتاب نمونه B و A2 در شکل ۴-۱۷ نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۵: طیف جذب نمونه B.

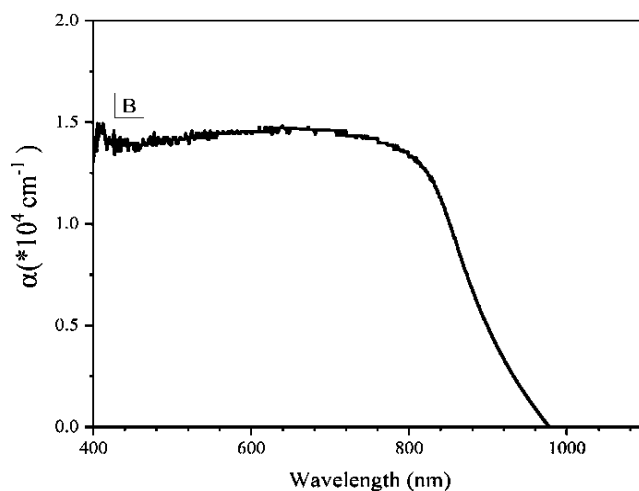


شکل ۴-۱۶: طیف عبور نمونه B.

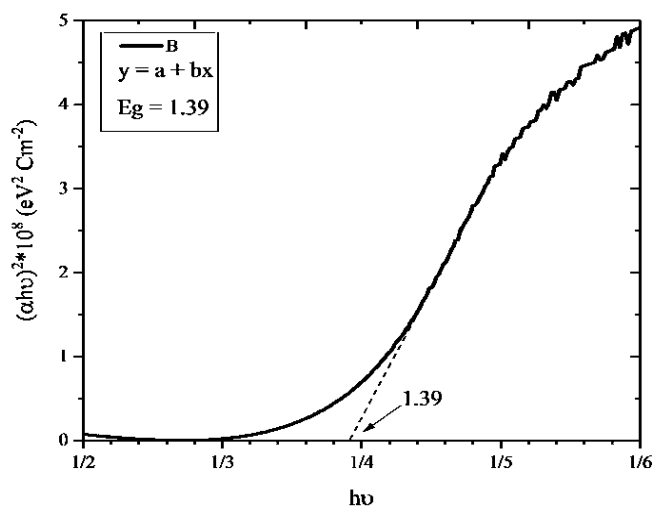


شکل ۴-۱۷: طیف بازتاب نمونه‌های A2 و B.

گاف نواری مستقیم نمونه B با استفاده از محاسبه ضریب جذب (شکل ۴-۱۸) از روابط (۲-۹) و (۲-۲) و (۱۰) و برون‌یابی بخش خطی این نمودار با محور انرژی محاسبه شد که نتایج آن در شکل ۴-۱۹ نشان داده شده است. مقادیر ضریب جذب این نمونه (حدود $10^4 * 1/5$) نشانگر جذب قوی این ماده در ناحیه نزدیک گاف نواری است که این یک خاصیت مطلوب برای استفاده در سلول‌های خورشیدی است. گاف انرژی نمونه B برابر $1/39 \text{ eV}$ بدست آمد. مقایسه گاف انرژی نمونه B با گاف انرژی نمونه A2 حاکی از کاهش گاف نواری این نمونه به دلیل افزایش اندازه متوسط بلورک‌های آن می‌باشد.



شکل ۴-۱۸: منحنی تغییرات ضریب جذب بر حسب طول موج برای نمونه B.

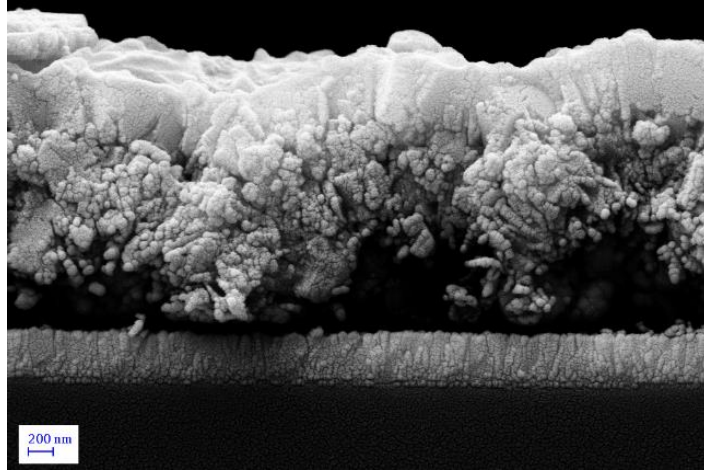


شکل ۴-۱۹: منحنی تغییرات $(\alpha hc)^2$ بر حسب hc برای نمونه B.

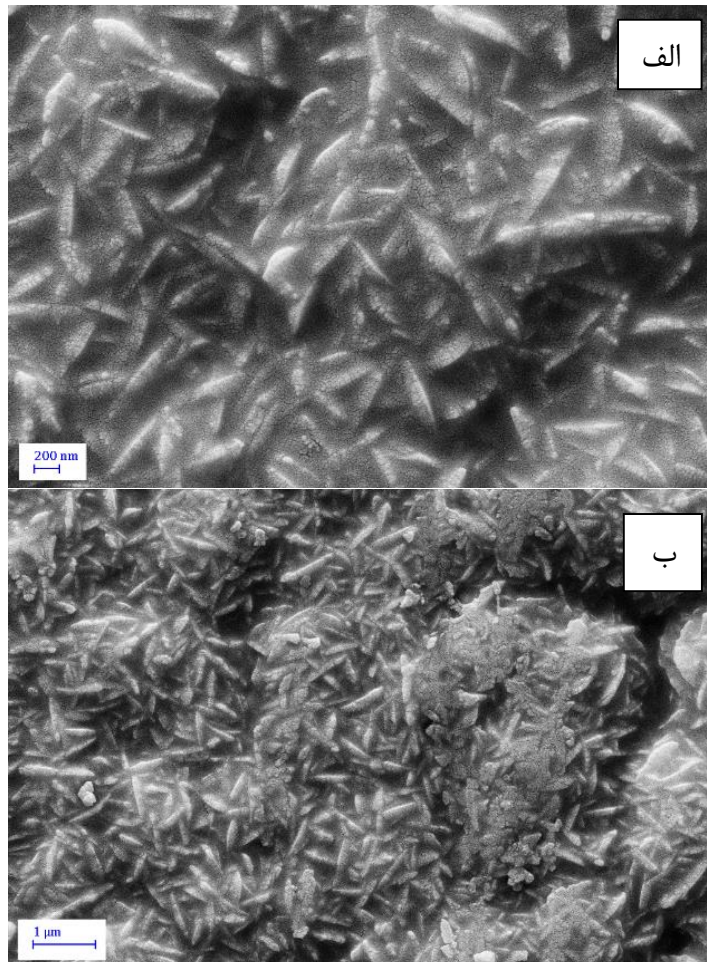
۴-۳-۳-۴ بررسی مورفولوژی نمونه B

شکل‌های ۴-۲۰ و ۴-۲۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدان (FESEM) از مقطع و سطح نمونه B در مقیاس‌های مختلف می‌باشند. بررسی تصاویر FESEM نمونه B نشان می‌دهد که سطح لایه از دانه‌های سوزنی شکل به قطر متوسط 109 nm و طول متوسط $1 \mu\text{m}$ تشکیل شده است. دانه‌های سوزنی شکل خود شامل ذرات ریزتری با ابعاد متوسط 23 nm می‌باشند. همچنین ضخامت

لایه CIS تشکیل شده حدود $2/18 \mu\text{m}$ می باشد.



شکل ۴-۲۰: تصویر FESEM از مقطع نمونه‌ی B در مقیاس 200 nm .



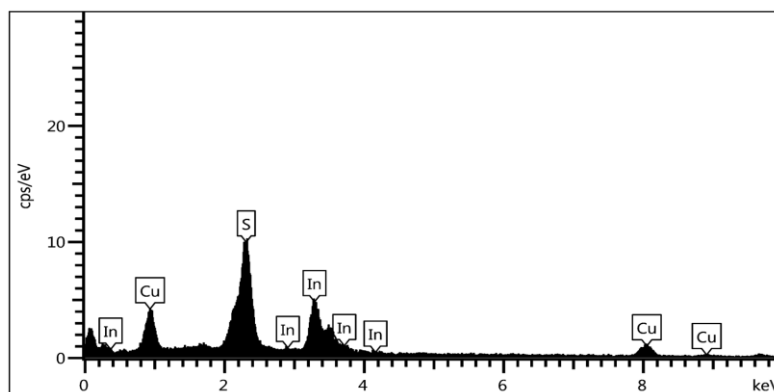
شکل ۴-۲۱: تصاویر FESEM از سطح نمونه‌ی B در مقیاس‌های الف (200 nm) و ب ($1 \mu\text{m}$).

۵-۳-۳-۴ بررسی طیف EDX نمونه B

نتایج مربوط به طیف EDX نمونه B در شکل ۲۲-۴ نشان داده شده است. آنالیز ترکیب عنصری وجود عناصر In، Cu و S را در نمونه سنتز شده تایید می‌کند. درصد وزنی و اتمی عناصر موجود در نمونه که توسط آنالیز EDX بدست آمده در جدول ۴-۶ آورده شده است.

جدول ۴-۶: درصد وزنی و اتمی عناصر موجود در نمونه B.

نمونه B	In	Cu	S
درصد وزنی	۵۲/۰	۲۱/۴	۲۶/۶
درصد اتمی	۲۷/۹۷	۲۰/۸۰	۵۱/۲۳



شکل ۲۲-۴: طیف EDX نمونه B.

۴-۴ رشد لایه‌های CIS به روش اسپری پایرولیز

در ادامه این کار برای سنتز لایه‌های CIS بر روی زیرلایه‌های AZO و ITO که در روش سولوترمال روی این زیرلایه‌ها تشکیل نشدند از روش اسپری پایرولیز استفاده کردیم. برای این منظور قبل از انجام عملیات اسپری، زیرلایه‌های شیشه، FTO، ITO و AZO را همانند آنچه در بخش ۳-۴ ذکر شد، شستشو داده شدند.

۴-۴-۱ تهیه محلول لایه‌نشانی و عملیات انباشت لایه‌های CIS

برای سنتز لایه‌های CIS به روش اسپری و تهیه محلول اولیه لایه‌نشانی از 0.30 mmol کلرید ایندیوم چهار آبه، 0.33 mmol کلرید مس دو آبه، 0.120 mmol تیوره و 50 ml آب مقطر سه بار تقطیر (شرکت مرک به عنوان حلال) استفاده شد. برای تهیه محلول، ابتدا کلرید ایندیوم را در دمای $^{\circ}\text{C}$ در 30 ml آب مقطر حل کرده و سپس کلرید مس به آن اضافه شد. تیوره را بطور جداگانه در 20 ml آب مقطر در دمای 50°C حل کرده و سپس به محلول فوق اضافه گردید و مدت ۲ ساعت هم خورد تا محلول یکنواختی برای عملیات لایه‌نشانی بدست آمد. سنتز لایه‌های نانوساختار CIS به روش اسپری بر روی زیرلایه‌های مختلف شیشه‌ای (لام میکروسکوپ)، ITO، FTO و AZO تحت تاثیر پارامترهای گوناگونی به شرح زیر انجام شد.

الف. تغییر آهنگ لایه نشانی 2 ml/min و 5 ml/min .

ب. تغییر دمای زیرلایه 370°C و 300°C .

ج. بازپخت لایه‌های سنتز شده در دمای 400°C ، 450°C و 500°C .

سایر پارامترهایی که در زیر ذکر شده‌اند، در طی عملیات لایه نشانی ثابت در نظر گرفته شدند:

الف. حجم محلول لایه‌نشانی برابر 50 ml و نسبت مولی پیش ماده‌های Cu:In:S برابر $4:0.9:1$.

ب. فشار گاز حامل (هوا) برابر با $2/5 \text{ bar}$.

ج. چرخش صفحه داغ برابر با ۳ دور بر دقیقه.

د. ارتفاع افشانه تا صفحه داغ برابر با 35 cm .

۴-۴-۲ بررسی اثر تغییر آهنگ لایه نشانی روی خواص فیزیکی لایه‌های

نانوساختار CIS

لایه‌های نانو ساختار CIS بر روی زیرلایه‌های شیشه، FTO، ITO و AZO در دمای 370°C با دو آهنگ لایه نشانی 2 ml/min و 5 ml/min سنتز شدند. سایر پارامترهای لایه نشانی همانند آنچه در

قسمت قبل ذکر گردید، ثابت در نظر گرفته شدند. نمونه‌هایی که با آهنگ لایه نشانی ۲ ml/min سنتز شدند، به ترتیب G1 (زیرلایه شیشه)، I1 (زیرلایه ITO)، F1 (زیرلایه FTO) و Z1 (زیرلایه AZO) نامگذاری شدند. همچنین برای بررسی بیشتر نمونه‌هایی با آهنگ لایه نشانی ۵ ml/min سنتز شدند که به ترتیب G2 (زیرلایه شیشه) و Z2 (زیرلایه AZO) نامگذاری شدند.

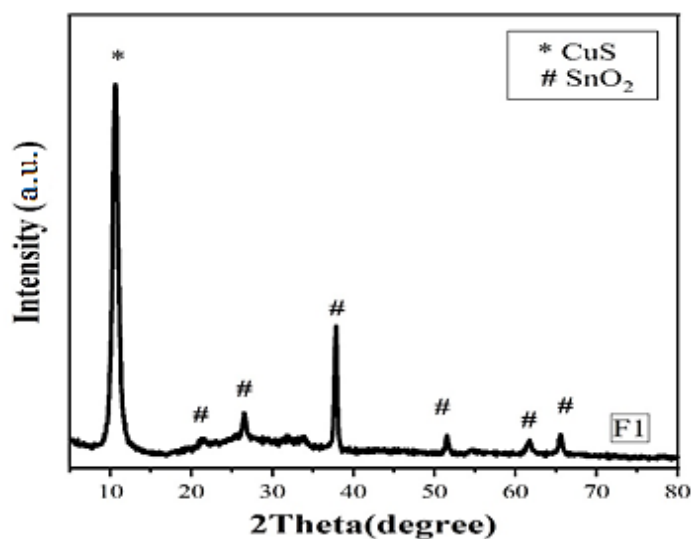
۴-۲-۱ بررسی الگوی XRD نمونه‌ها

برای مطالعه خواص ساختاری نمونه‌ها طرح‌های پراش پرتو X آن‌ها اندازه‌گیری شدند. الگوهای XRD نمونه‌ها در شکل‌های (۴-۲۳)، (۴-۲۴)، (۴-۲۵-الف و ب) و (۴-۲۶-الف و ب) نشان داده شده است. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که نمونه‌های G1، I1 و F1 (سنتز شده با آهنگ لایه‌نشانی ۲ ml/min) آمورف بوده و ساختار CIS تشکیل نشده است و قله‌های پراش مربوط به تشکیل فاز ثانویه CuS در الگوی XRD هر سه نمونه مشاهده می‌شود. قله‌های مشخص شده با علامت # در الگوی XRD لایه‌های I1 و F1 و Z1 و Z2 مربوط به زیرلایه‌های مورد استفاده است. در طرح پراش پرتو X حاصل از نمونه Z1 و Z2 (شکل‌های ۴-۲۶-الف و ب) یک قله پراش در موقعیت $17/91^\circ$ حاصل از پراش از صفحات (۱۰۱) مربوط به تشکیل ساختار چهارگوشی CIS و قله‌های مربوط به تشکیل فازهای ثانویه In_2O_3 ، CuSO_4 و گوگرد مشاهده می‌شود.

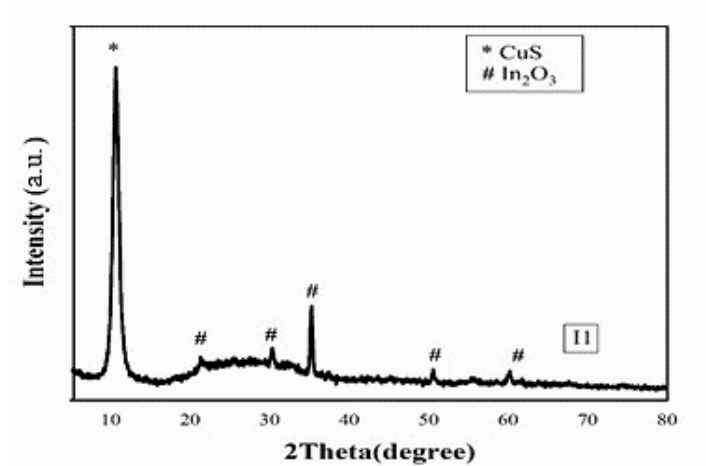
افزایش آهنگ لایه نشانی از ۲ ml/min به ۵ ml/min روی زیرلایه AZO (نمونه Z2) تغییر محسوسی ایجاد نکرده است (شکل‌های ۴-۲۶-الف و ب)، در الگوی پراش پرتو X حاصل از نمونه Z2، قله‌های پراش مربوط به ساختار CIS بصورت ضعیف و قله‌های مربوط به فاز ثانویه In_2O_3 ، CuS و گوگرد مشاهده می‌شود. اما در طرح پراش پرتو X حاصل از نمونه G2 (شکل ۴-۲۵-الف و ب) دو قله پراش حاصل از صفحات (۱۱۲) و (۱۰۳) به ترتیب در موقعیت‌های $27/75^\circ$ و $28/90^\circ$ مربوط به تشکیل ساختار چهارگوشی CIS و همچنین قله‌های پراش مربوط به تشکیل فازهای ثانویه In_2O_3 ، CuS و گوگرد مشاهده می‌شود.

به منظور تلاش برای بهبود خواص ساختاری لایه‌های سنتز شده، نمونه Z1 را به علت قوی‌تر بودن قله‌های پراش مربوط به ساختار CIS در طرح XRD این نمونه، آن را در اتمسفر محیط تحت دو دمای 400°C و 450°C هریک به مدت یک ساعت بازپخت شد. این نمونه‌ها به ترتیب Z1400 و Z1450 نامگذاری شدند. الگوی XRD این نمونه‌ها در شکل ۴-۲۷-الف و ب نشان داده شده است. بررسی الگوی XRD نمونه Z1400، حضور قله پراش ضعیف حاصل از صفحات (۱۱۲) مربوط به ساختار چهارگوشی CIS و همچنین قله‌های پراش مربوط به تشکیل فازهای ثانویه CuS ، In_2O_3 و گوگرد و حذف قله پراش مربوط به فاز ثانویه CuSO_4 را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که در این نمونه قله پراش (۱۰۱) مربوط به لایه CIS که در نمونه Z1 مشاهده شد بسیار ضعیف شده است. اما بررسی طیف پراش نمونه Z1450 نشان می‌دهد که ساختار این نمونه آمورف بوده و فقط قله‌های مربوط به فازهای ثانویه CuS و گوگرد در آن مشاهده می‌شود.

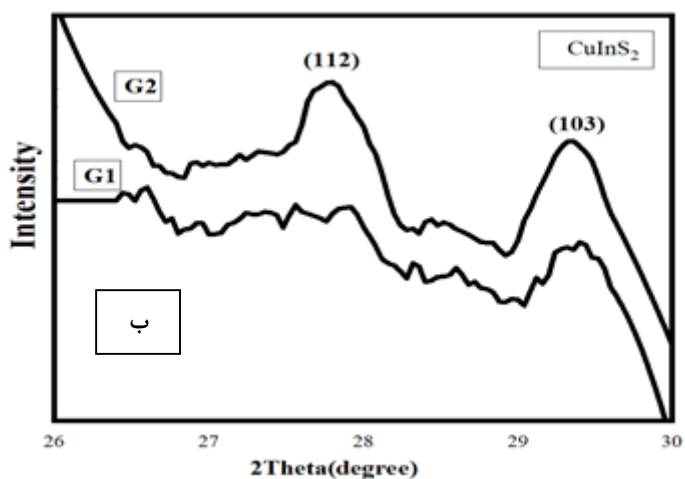
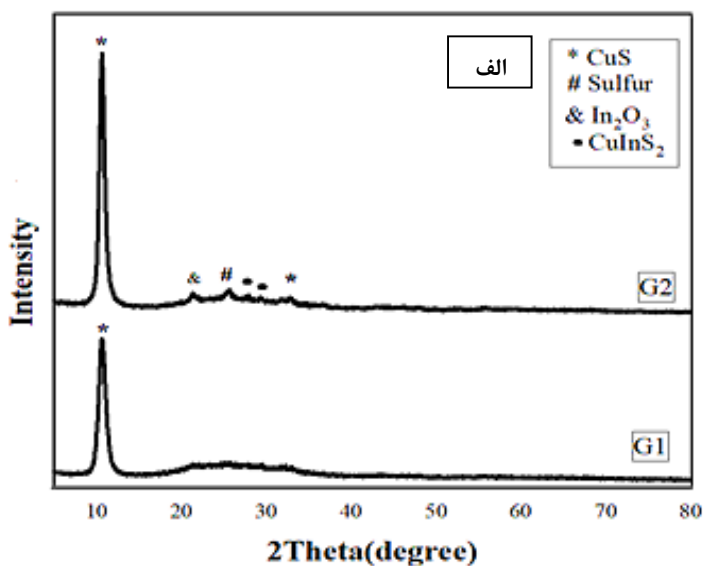
بطور کلی این بررسی نشان می‌دهد که افزایش آهنگ لایه‌نشانی تا حدی (البته نه قابل توجه) باعث بهبود ساختار بلوری لایه‌ای که روی زیرلایه شیشه‌ای رشد داده شد (G2)، شده است. همچنین عملیات بازپخت در دماهای 400°C و 450°C تاثیر قابل توجهی در بهبود ساختار لایه‌های CIS نداشته است.



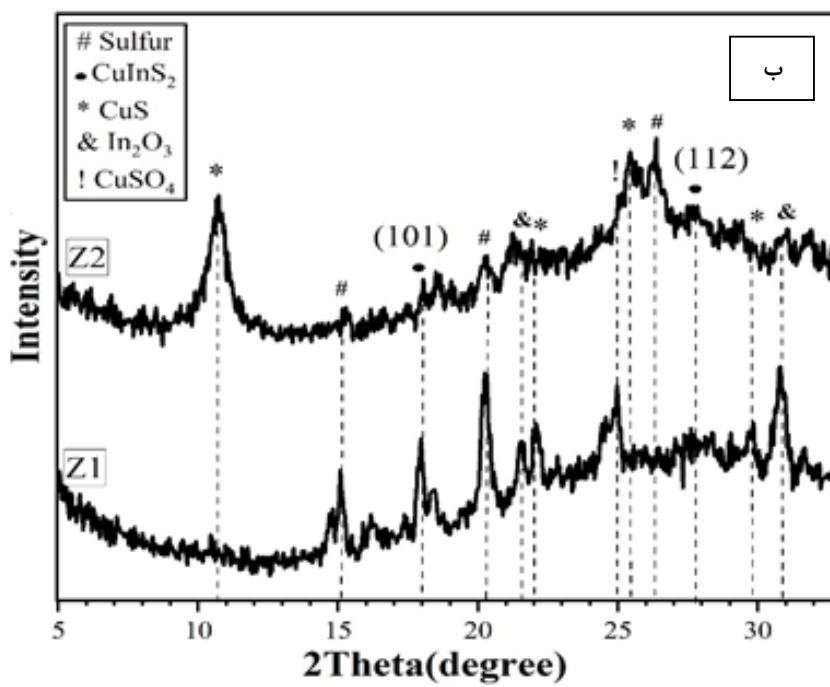
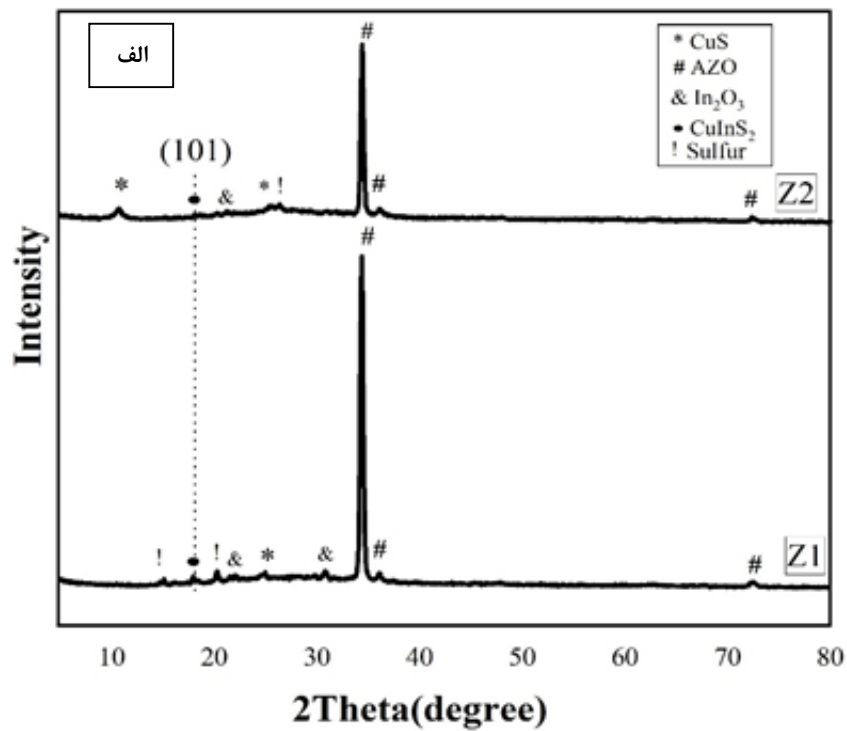
شکل ۴-۲۳: طیف XRD لایه F1 (زیرلایه FTO).



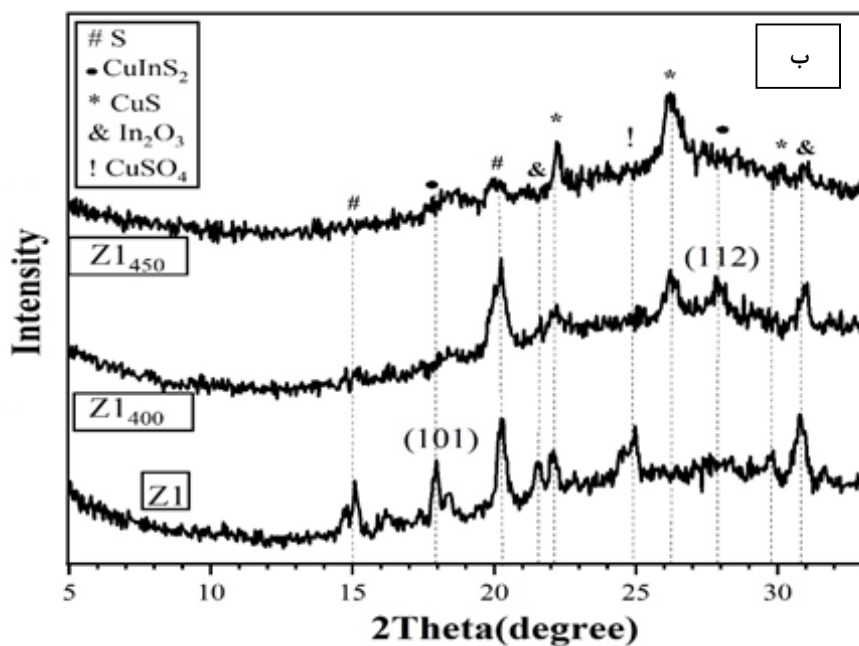
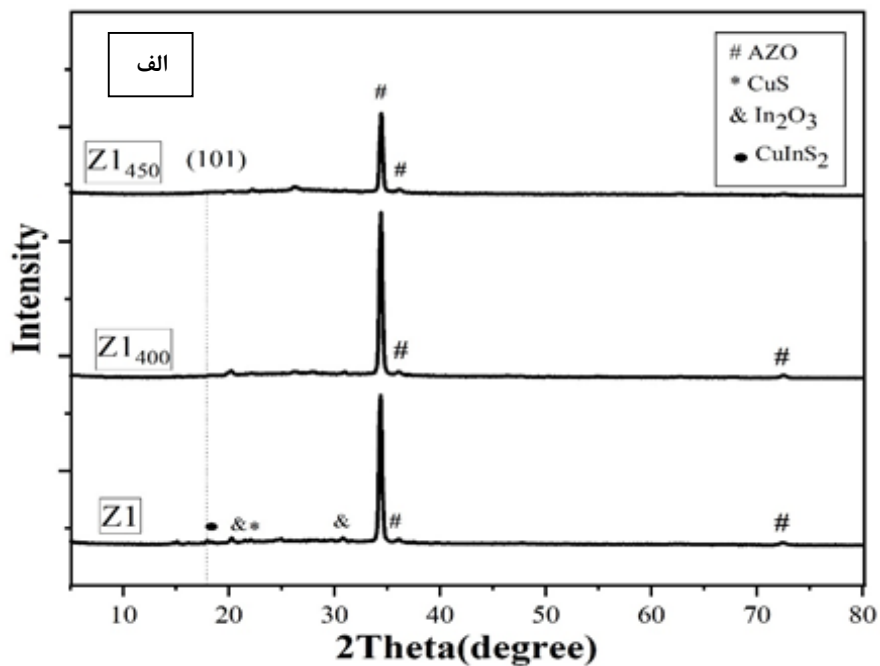
شکل ۴-۲۴: طیف XRD لایه I1 (زیرلایه ITO).



شکل ۴-۲۵: الف) طیف‌های XRD لایه‌های G1 و G2 (زیرلایه شیشه) و ب) طیف‌های XRD لایه‌های G1 و G2 بزرگنمایی شده در محدوده 26° – 30° به جهت مشاهده بهتر.



شکل ۴-۲۶: الف) طیف‌های XRD لایه‌های Z1 و Z2 (زیر لایه AZO) و ب) طیف‌های XRD لایه‌های Z1 و Z2 بزرگنمایی شده در محدوده 5° - 33° برای مشاهده بهتر.



شکل ۴-۲۷: الف: طیف‌های XRD لایه Z1 و لایه‌های بازیخت شده Z1-400 و Z1-450 و ب) طیف‌های XRD لایه‌های Z1 و Z1-400 و Z1-450 بزرگنمایی شده در محدوده ۵-۳۳° برای مشاهده بهتر.

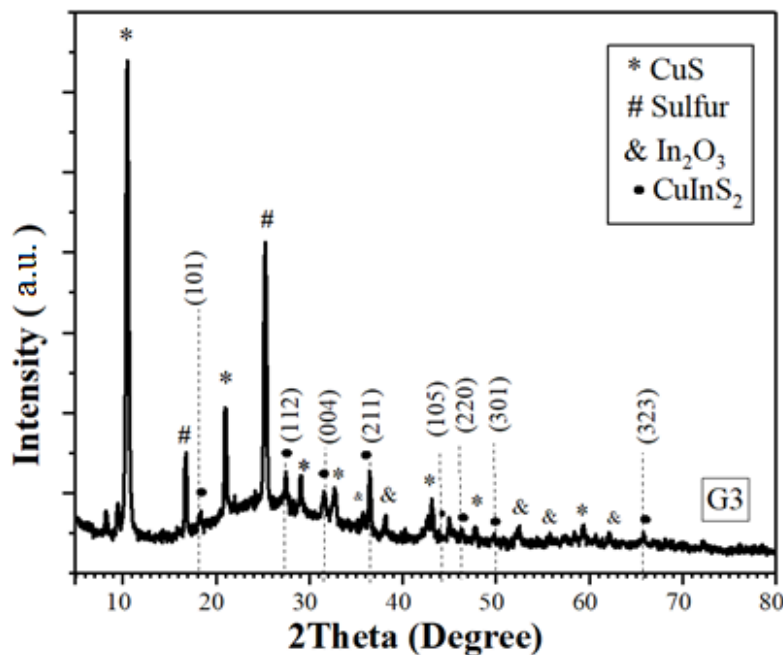
۳-۴-۴ بررسی اثر تغییر دمای زیرلایه روی خواص فیزیکی لایه‌های نانوساختار CIS

به منظور رشد لایه‌های با کیفیت ساختاری بهتر، نمونه‌های جدیدی در دمای زیرلایه ۳۰۰ °C و

آهنگ لایه‌نشانی ۵ ml/min بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای، FTO، ITO و AZO سنتز شدند. سایر پارامترهای لایه‌نشانی شامل ارتفاع نازل افشانه تا زیرلایه (۳۵ cm)، فشار گاز حامل (۲/۵ bar) ثابت در نظر گرفته شدند. نمونه‌های تهیه شده در این بررسی به ترتیب G3 (زیرلایه شیشه)، I3 (زیرلایه ITO)، F3 (زیرلایه FTO) و Z3 (زیرلایه AZO) نامگذاری شدند.

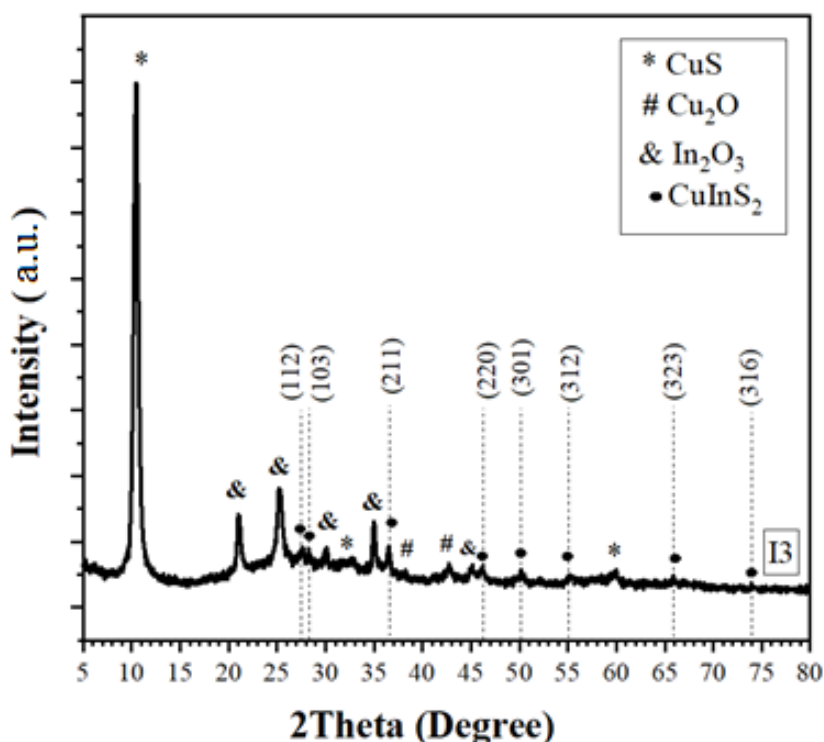
۴-۳-۱ بررسی الگوی XRD نمونه‌ها

خواص ساختاری لایه‌ها با ثبت طرح پراش پرتو X نمونه‌ها بررسی شد. طرح پراش نمونه G3 در شکل ۲۸-۴ نشان داده شده است. قله‌های مشاهده شده در طیف پراش نمونه G3 که به خوبی با کارت استاندارد (JCPDS 27-0159) مطابقت دارد نشان دهنده تشکیل ساختار چهارگوشی CIS می‌باشند. سایر قله‌های مشخص شده مربوط به تشکیل فازهای ثانویه CuS ، In_2O_3 و گوگرد می‌باشند.



شکل ۲۸-۴: الگوی XRD لایه G3 (زیرلایه شیشه).

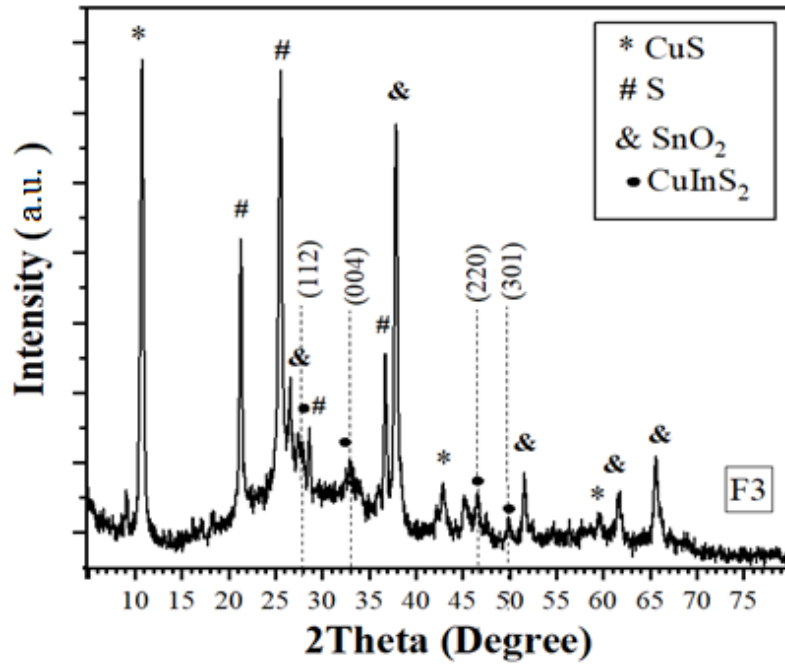
طرح پراش پرتو X نمونه I3 در شکل ۲۹-۴ نشان داده شده است. بررسی طیف پراش نمونه I3 نیز تشکیل ساختار چهارگوشی CIS را نشان می‌دهد. قله‌های مشخص شده با علامت & مربوط به زیرلایه ITO و سایر قله‌ها نشان دهنده تشکیل فازهای ثانویه CuS و Cu_2S می‌باشند.



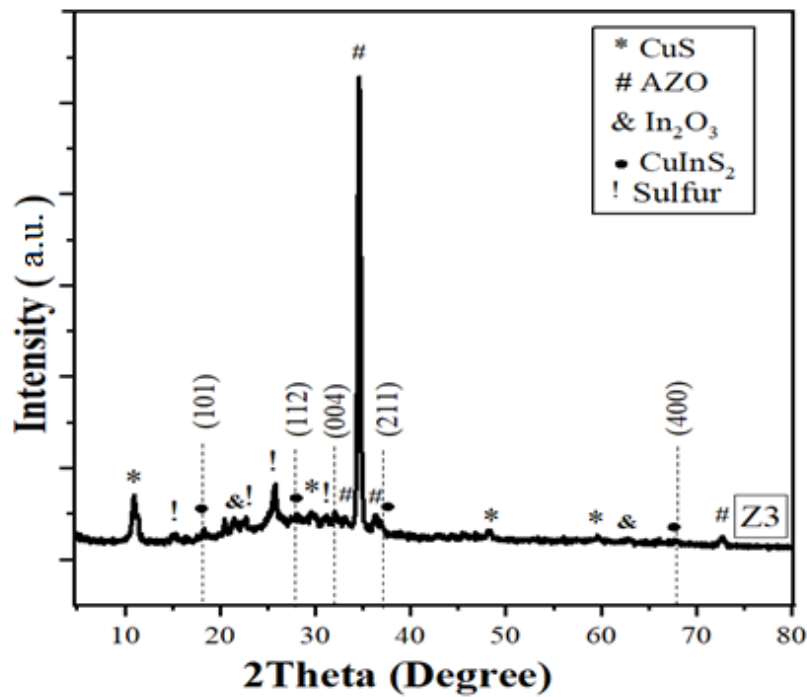
شکل ۴-۲۹: طیف XRD لایه I3 (زیر لایه ITO در دمای ۳۰۰°C).

طرح‌های پراش پرتو X نمونه‌های F3 و A3 به ترتیب در شکل‌های ۴-۳۰ و ۴-۳۱ نشان داده شده است. بررسی طیف‌های پراش هر دو نمونه تشکیل ساختار چهارگوشی CIS را نشان می‌دهد. قله‌های مشخص شده با علامت & در طرح پراش نمونه F3 مربوط به زیر لایه FTO و سایر قله‌ها نشان دهنده تشکیل فازهای ثانویه گوگرد و CuS می‌باشند. در الگوی XRD نمونه Z3، قله‌های مشخص شده با علامت # مربوط به زیر لایه AZO و سایر قله‌ها نشان دهنده حضور فازهای ثانویه گوگرد، CuS و In₂O₃ در ساختار CIS می‌باشند.

با استفاده از داده‌های طیف XRD نمونه‌ها، اندازه متوسط بلورک‌ها، کرنش شبکه بلوری و چگالی در رفتگی‌ها در واحد حجم، محاسبه و نتایج آن‌ها در جدول ۴-۷ گزارش شده است.



شکل ۴-۳۰: طیف XRD لایه F3 (زیر لایه FTO در دمای ۳۰۰°C).



شکل ۴-۳۱: طیف XRD لایه Z3 (زیر لایه AZO در دمای ۳۰۰°C).

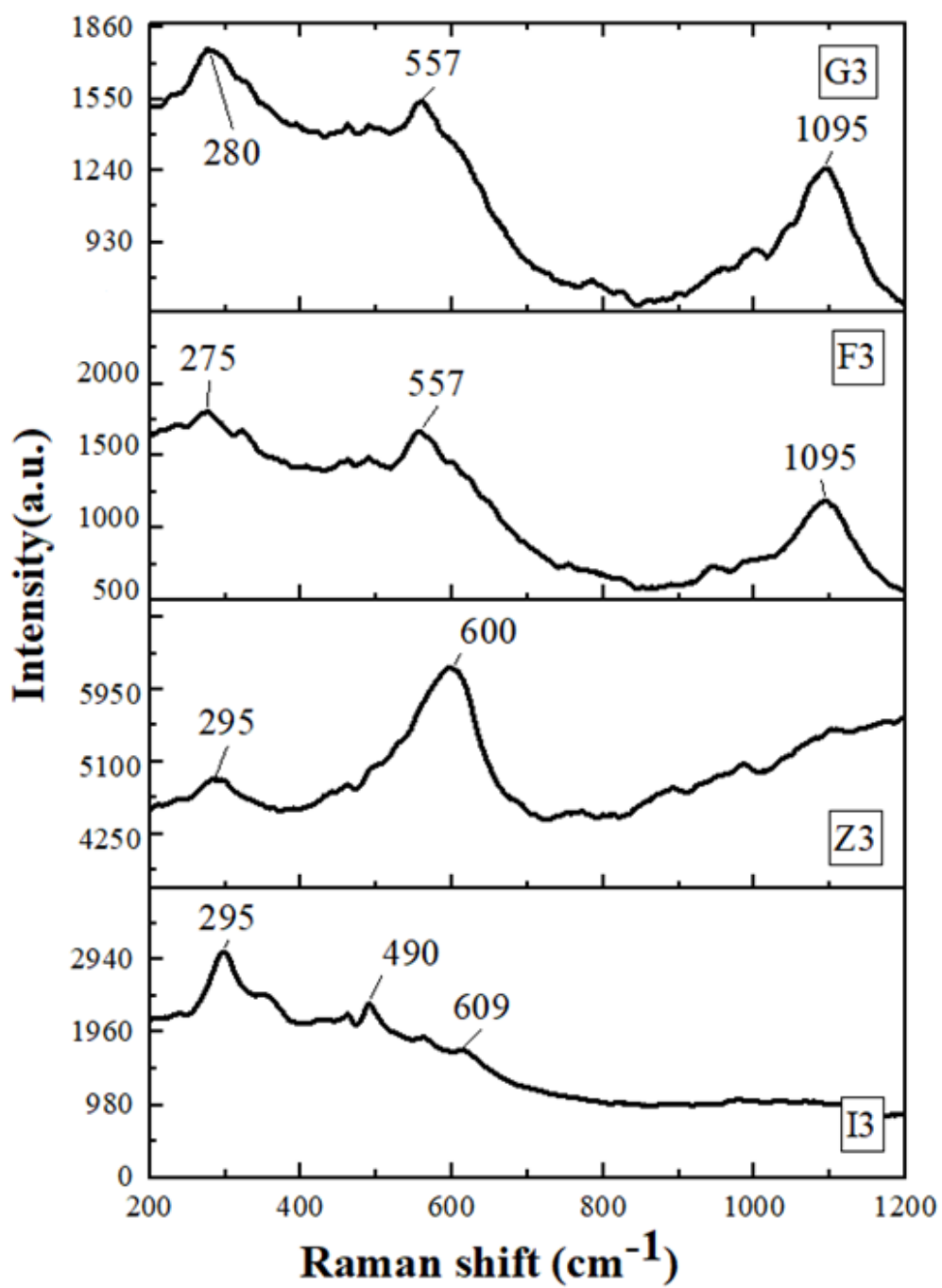
جدول ۴-۷: پارامترهای ساختاری محاسبه شده با استفاده از داده‌های XRD، ضخامت و گاف نواری برای نمونه‌های سنتز شده در دمای ۳۰۰ °C.

نام نمونه	ثابت شبکه a (Å)	ثابت شبکه c (Å)	اندازه بلورک شرر (nm)	کرنش (10^{-4})	چگالی دررفتگی (10^{-3})(nm ⁻²)	ضخامت (μm)	گاف نواری (eV)
G3	۵/۵۹	۱۱/۳۲	۲۴	-۶۲	۱/۷	۱/۳	۱/۴۸
I3	۵/۵۵	۱۱/۳۲	۱۸	۵۵	۳	۲/۱۳	۱/۴۹
F3	۵/۵۱	۱۱/۰۱	۲۲	۲۴	۲	۳/۶۸	۱/۲۴
Z3	۵/۳۸	۱۱/۱۵	۱۳	۶۴	۶	۳/۶۲	۱/۲۳

۴-۳-۲ بررسی طیف رامان

برای بررسی بیشتر ساختار بلوری طیف رامان نمونه‌ها اندازه‌گیری شدند. در شکل ۴-۳۲ طیف‌های رامان نمونه‌های G3، I3، F3 و Z3 نشان داده شده است. قله‌های رامان مشاهده شده در موقعیت‌های 295 cm^{-1} و 283 cm^{-1} مربوط به ساختار چهارگوشی CIS می‌باشد. شدت نسبی قله‌های رامان نمونه‌های Z3 و I3 مربوط به لایه CIS نسبت به نمونه‌های G3 و F3 بیشتر است. همچنین یک جابجایی به سمت اعداد موج کوچکتر در موقعیت قله‌های رامان لایه‌های CIS در نمونه‌های F3 و G3 نسبت به قله‌های رامان متناظر در نمونه‌های Z3 و I3 مشاهده می‌شود. این جابجایی می‌تواند بیانگر وجود کرنش در نانوساختار CIS انباشت شده روی زیرلایه‌های FTO و شیشه باشد، که این با مقادیر کرنش محاسبه شده برای نمونه‌ها در توافق است (جدول ۴-۷). قله مشاهده شده در 490 cm^{-1} در نمونه I3 مربوط به زیرلایه ITO و قله‌های رامان موجود در موقعیت‌های 560 cm^{-1} ، 555 cm^{-1} و 600 cm^{-1} و 1100 cm^{-1} مربوط به شیشه است.

به‌طور کلی بررسی طیف رامان نیز تشکیل چهارگوشی CIS و البته حضور سایر فازهای ثانویه را تایید می‌کند که این در توافق با نتایج XRD می‌باشد.



شکل ۴-۳: طیف‌های رامان لایه‌های I3 (زیرلایه ITO)، Z3 (زیرلایه AZO)، F3 (زیرلایه FTO) و G3 (زیرلایه شیشه) سنتز شده در دمای زیرلایه 300°C .

۳-۳-۴-۴ بررسی مورفولوژی لایه‌ها

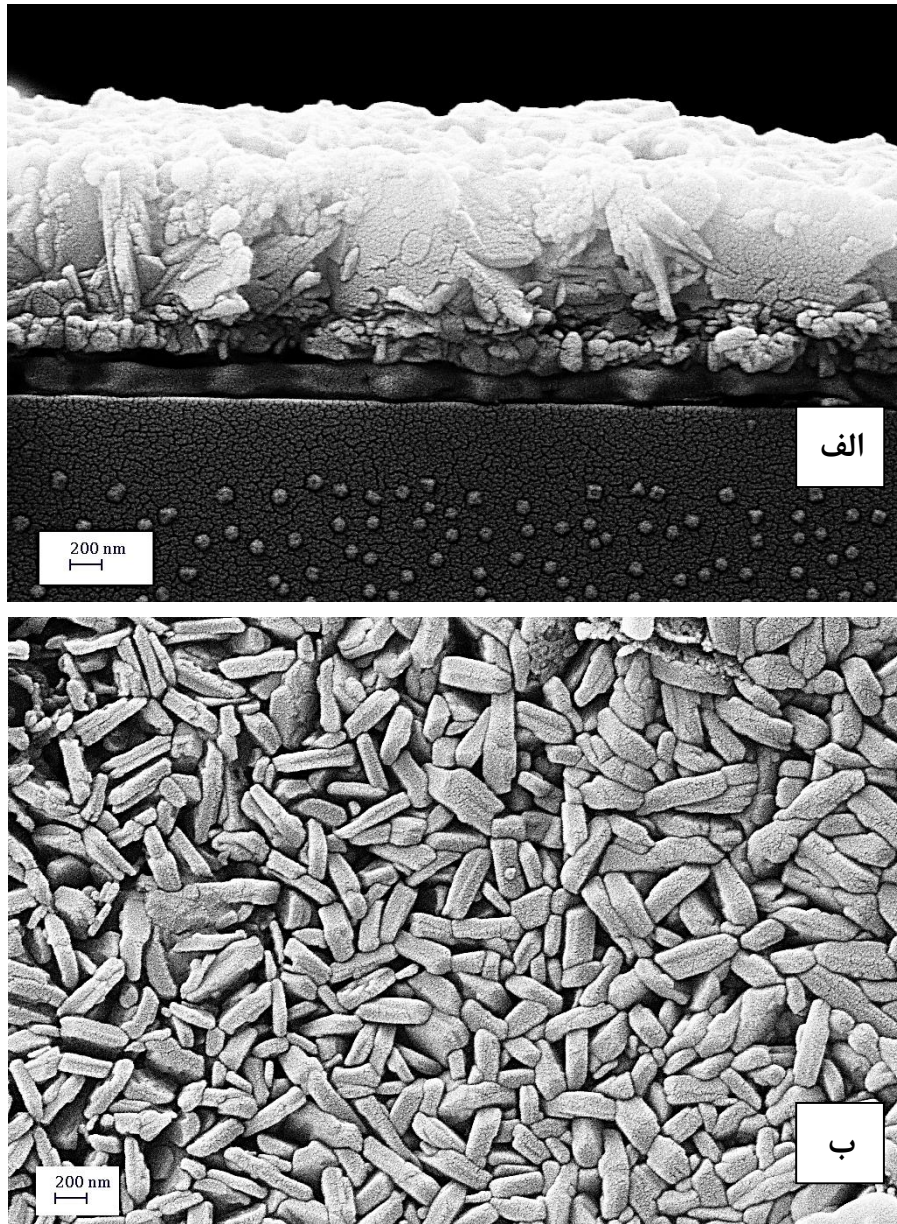
برای بررسی نحوه دانه بندی (مورفولوژی) نمونه‌ها و همچنین ضخامت لایه‌ها تصاویر FESEM از سطح و مقطع آن‌ها ثبت گردید. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح و مقطع نمونه‌های I3, G3 و F3 به ترتیب در شکل‌های ۳۳-۴، ۳۴-۴، ۳۵-۴ و ۳۶-۴ در مقیاس‌های مختلف نشان داده شده است.

بررسی تصاویر FESEM نمونه G3 نشان می‌دهد که سطح این نمونه شامل نانوصفحاتی با عرض و ضخامت متوسط ۲۰۰ nm و ۷۰ nm می‌باشد. هریک از این نانو صفحات، خود از دانه‌های تقریباً کروی ریزتری با ابعاد متوسط ۲۰ nm تشکیل شده‌اند. ضخامت این لایه براساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی از مقطع لایه (شکل ۳۳-۴ الف) حدود $1/3 \mu\text{m}$ برآورد شد.

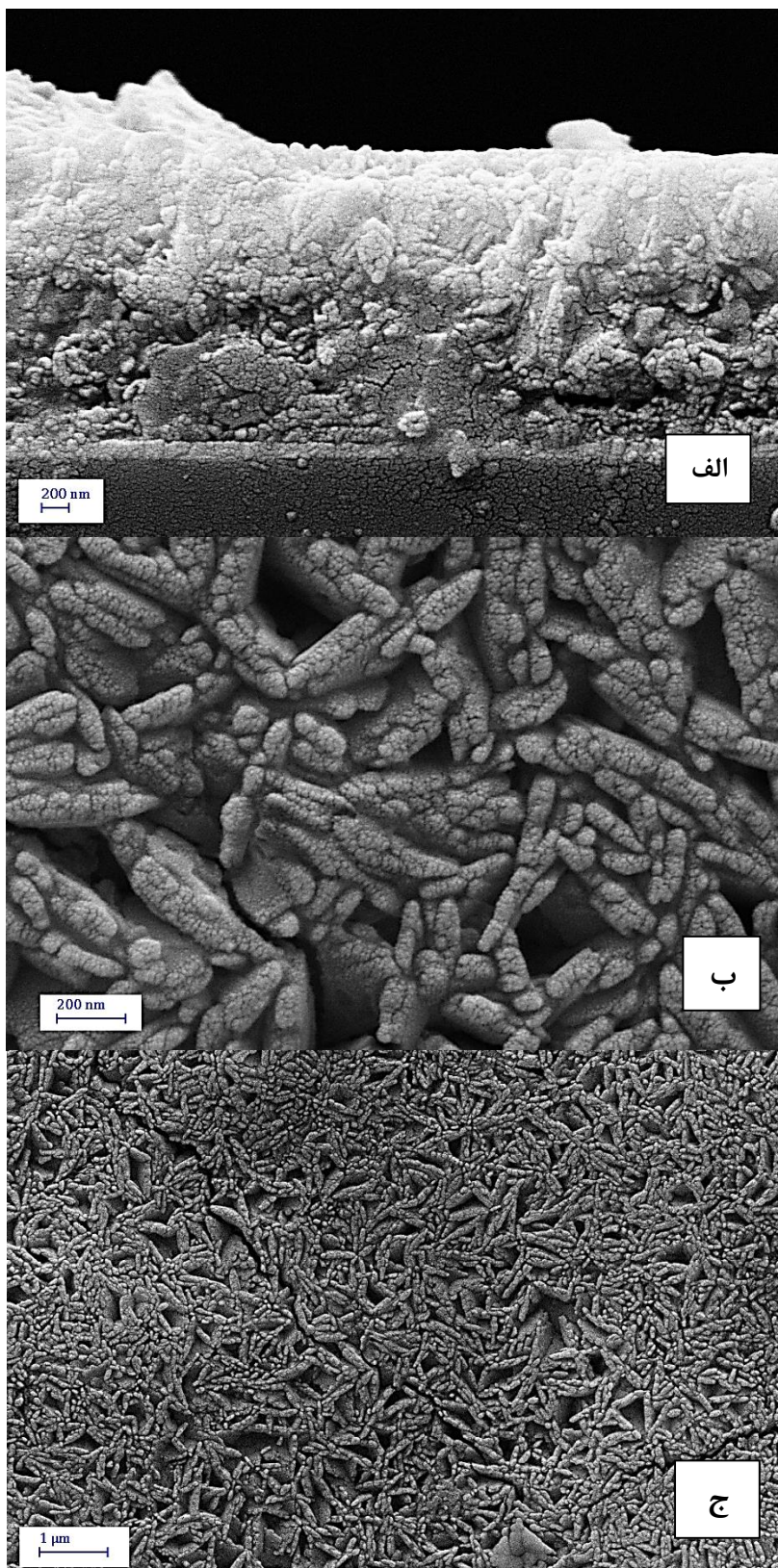
بررسی تصاویر FESEM نمونه I3 نشان می‌دهد که سطح زیرلایه از نانوکرم‌هایی به طول متوسط ۳۰۰ nm و قطر متوسط ۷۷ nm پوشیده شده است. هریک از این نانوکرم‌ها نیز از دانه‌های کروی با قطر متوسط حدود ۲۰ nm تشکیل شده‌اند. ضخامت این لایه $2/133 \mu\text{m}$ بدست آمد شکل (۳۴-۴ الف).

بررسی تصاویر FESEM نمونه F3 نشان می‌دهد که سطح زیرلایه از دانه‌های تقریباً بیضی شکل به هم چسبیده به قطر متوسط ۶۸ nm تشکیل شده است. هریک از این دانه‌های بیضی شکل از دانه‌های کروی شکل به ابعاد تقریبی ۱۵ nm تشکیل شده است. ضخامت این لایه $3/684 \mu\text{m}$ برآورد شد (شکل ۳۵-۴ الف). همچنین روی سطح دانه‌ها، قطعات بلوری اضافی با مقطع تقریباً چهارگوشی که احتمالاً حاصل از حضور فازهای ثانویه است، دیده می‌شود.

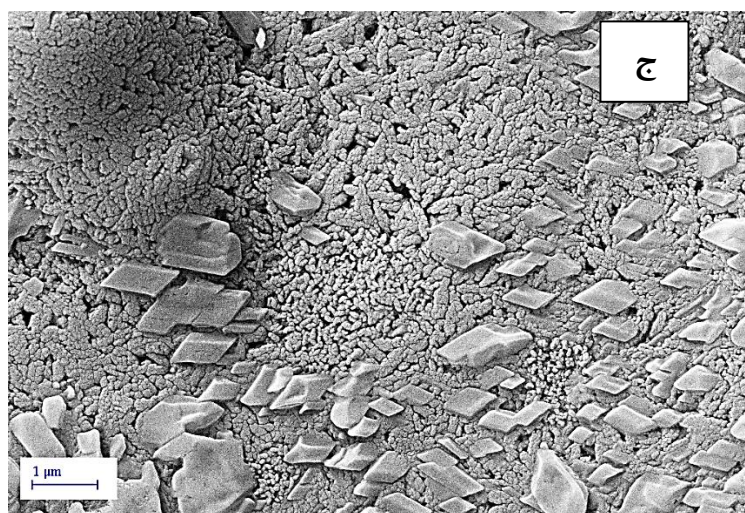
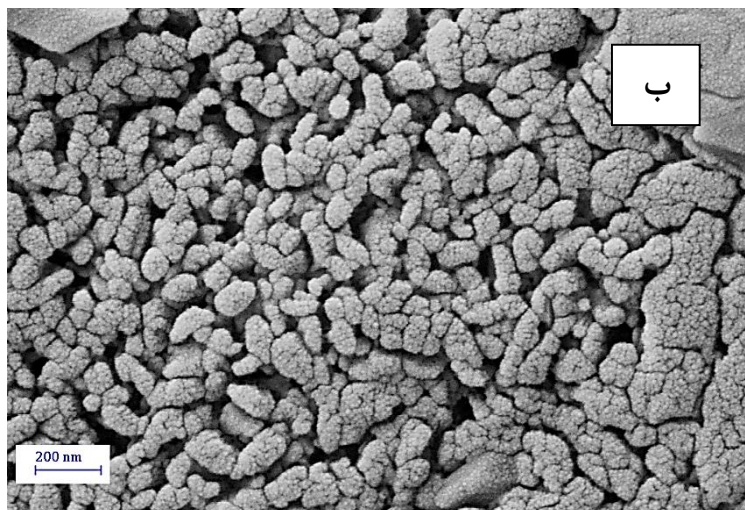
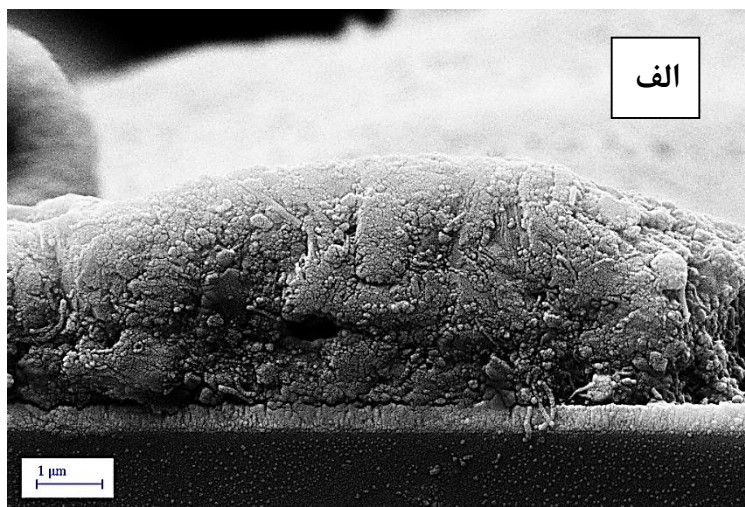
بررسی تصاویر FESEM نمونه Z3 نیز نشان می‌دهد که سطح زیرلایه از کلوخه‌های بهم چسبیده تقریباً کروی شکل با قطر متوسط ۳۵۰ nm که خود متشکل از دانه‌های ریزتر به قطر متوسط ۲۷ nm هستند، تشکیل شده است. ضخامت این لایه $3/627 \mu\text{m}$ بدست آمد.



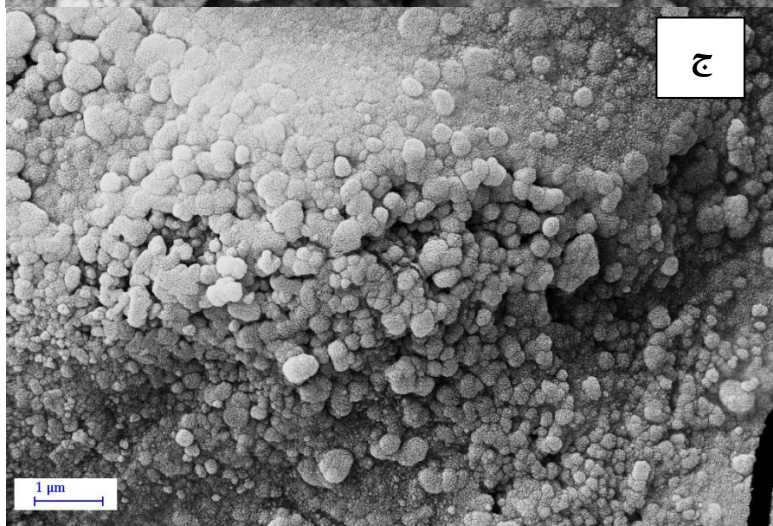
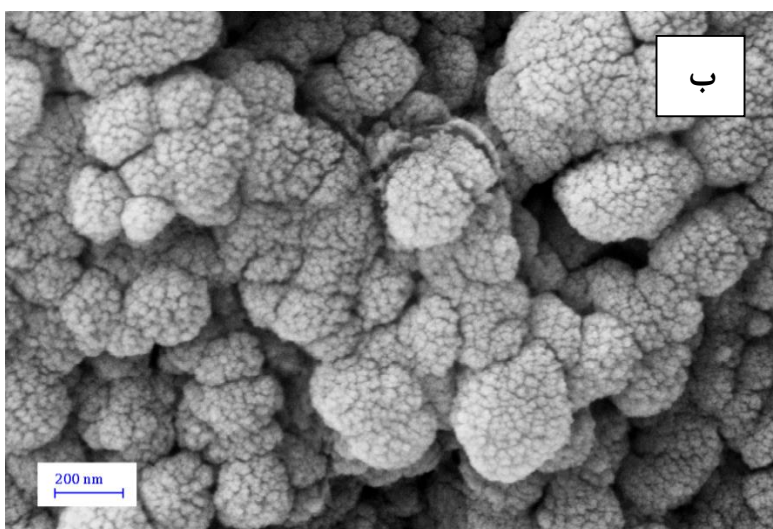
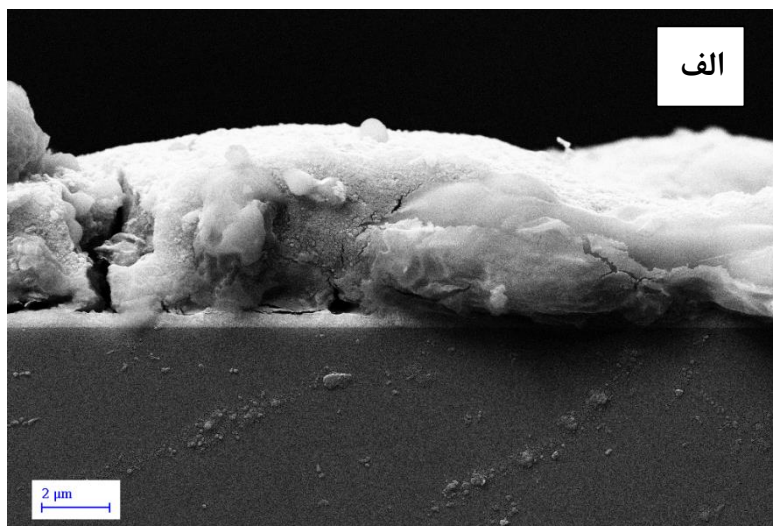
شکل ۴-۳۳: تصاویر FESEM نمونه‌ی G3 الف) از مقطع نمونه ب) از سطح نمونه در مقیاس ۲۰۰ nm.



شکل ۴-۳۴: تصاویر FESEM نمونه‌ی I3 الف) از مقطع نمونه در مقیاس ۲۰۰ nm، ب و ج) از سطح نمونه در مقیاس‌های ۲۰۰ nm و ۱ μm.



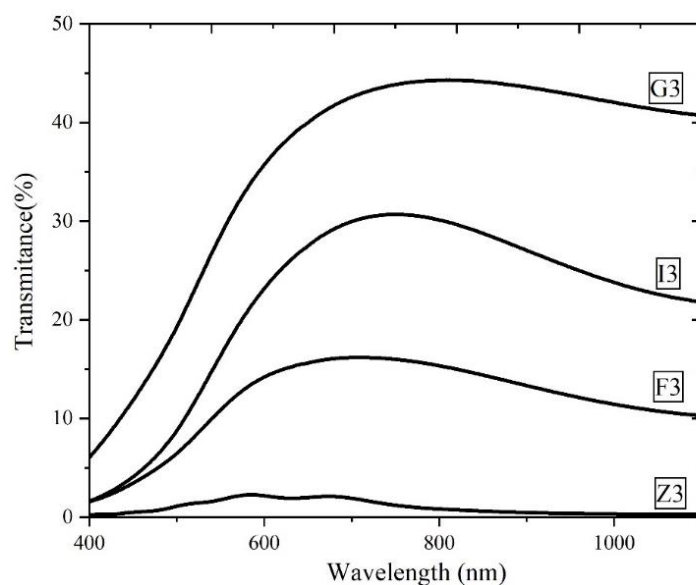
شکل ۴-۳۵: تصاویر FESEM نمونه‌ی F3 الف) از مقطع نمونه در مقیاس $1\ \mu\text{m}$ ، ب و ج) از سطح نمونه در مقیاس‌های $200\ \text{nm}$ و $1\ \mu\text{m}$.



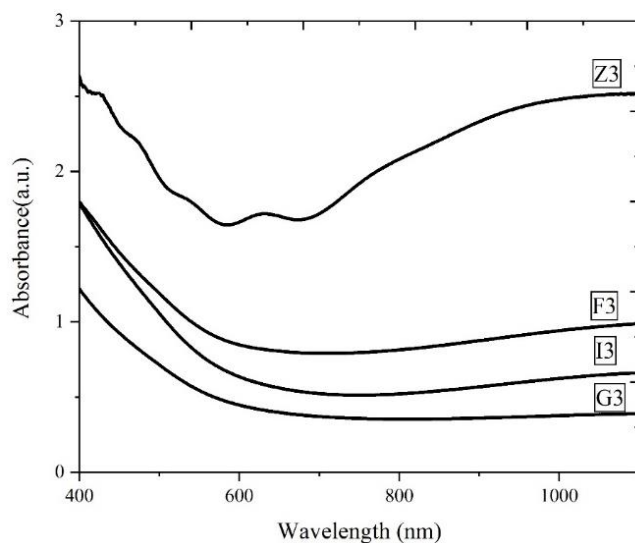
شکل ۴-۳۶: تصاویر FESEM نمونه‌ی Z3 (الف) از مقطع نمونه در مقیاس $2\ \mu\text{m}$ ، (ب و ج) از سطح نمونه در مقیاس‌های $200\ \text{nm}$ و $1\ \mu\text{m}$.

۴-۳-۴-۴ بررسی خواص اپتیکی

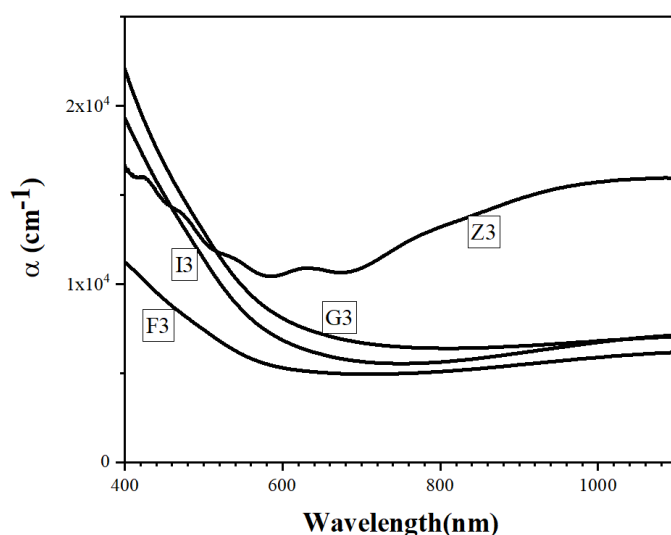
خواص اپتیکی نمونه‌ها، طیف‌های جذب و عبور در ناحیه طول موجی ۴۰۰-۱۱۰۰ nm اندازه‌گیری شدند. شکل‌های ۴-۳۷ و ۴-۳۸ طیف‌های عبور و جذب نمونه‌ها را نشان می‌دهند. مقایسه طیف عبور نمونه‌ها نشان می‌دهد که نمونه G3 (زیرلایه شیشه) در محدوده طول موجی اندازه‌گیری شده دارای بیشترین عبور و نمونه Z3 (زیرلایه AZO) دارای کمترین میزان عبور می‌باشند. رفتار تقریباً نوسانی طیف عبور نمونه Z3 احتمالاً به هموار بودن فصل مشترک لایه و زیرلایه مربوط می‌باشد. این رفتار با نحوه تغییرات ضخامت لایه‌ها در توافق است (جدول ۴-۷). لایه با کمترین ضخامت دارای بیشترین عبور و بالعکس نمونه با بیشترین ضخامت دارای کمترین میزان عبور است. رفتار طیف جذب لایه‌ها نیز با رفتار طیف عبور آن‌ها در توافق است. لایه با کمترین میزان عبور دارای بیشترین میزان جذب در ناحیه طول موجی اندازه‌گیری شده است. ضرایب جذب بدست آمده برای لایه‌ها (شکل ۴-۳۹) از مرتبه حدود 10^4 cm^{-1} می‌باشد که برای کارهای اپتوالکترونیکی مقدار نسبتاً مناسبی است.



شکل ۴-۳۷: طیف‌های عبور نمونه‌های I3 (زیرلایه ITO)، Z3 (زیرلایه AZO)، F3 (زیرلایه FTO) و G3 (زیرلایه شیشه) سنتز شده در دمای زیرلایه 300°C .



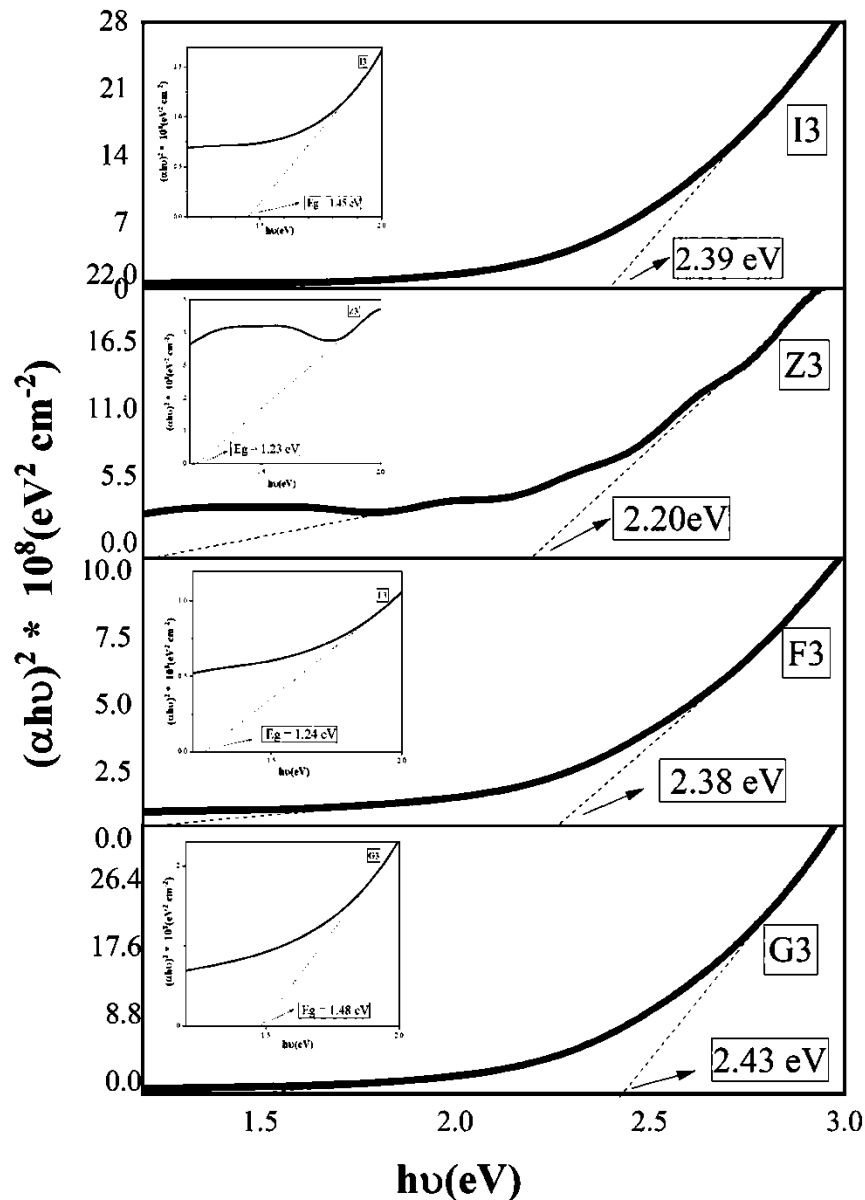
شکل ۴-۳۸: طیف‌های جذب نمونه‌های I3 (زیرلایه ITO)، Z3 (زیرلایه AZO)، F3 (زیرلایه FTO) و G3 (زیرلایه شیشه) سنتز شده در دمای زیرلایه 300°C .



شکل ۴-۳۹: نمودارهای ضریب جذب نمونه‌های I3 (زیرلایه ITO)، Z3 (زیرلایه AZO)، F3 (زیرلایه FTO) و G3 (زیرلایه شیشه) سنتز شده در دمای زیرلایه 300°C .

گاف نواری مستقیم این نمونه‌ها با استفاده از محاسبه ضریب جذب از رابطه (۲-۹) و رابطه (۲-۱۰) و برون‌یابی بخش خطی این نمودار با محور انرژی محاسبه شد. نمودار ضریب جذب نمونه‌ها در شکل ۴-۳۹ و منحنی تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ در شکل ۴-۴۰ نشان داده شده است. مقادیر گاف نواری نمونه‌ها در محدوده $1/49 \text{ eV} - 1/23 \text{ eV}$ می‌باشد (جدول ۴-۷). تفاوت در گاف نواری لایه‌های سنتز شده

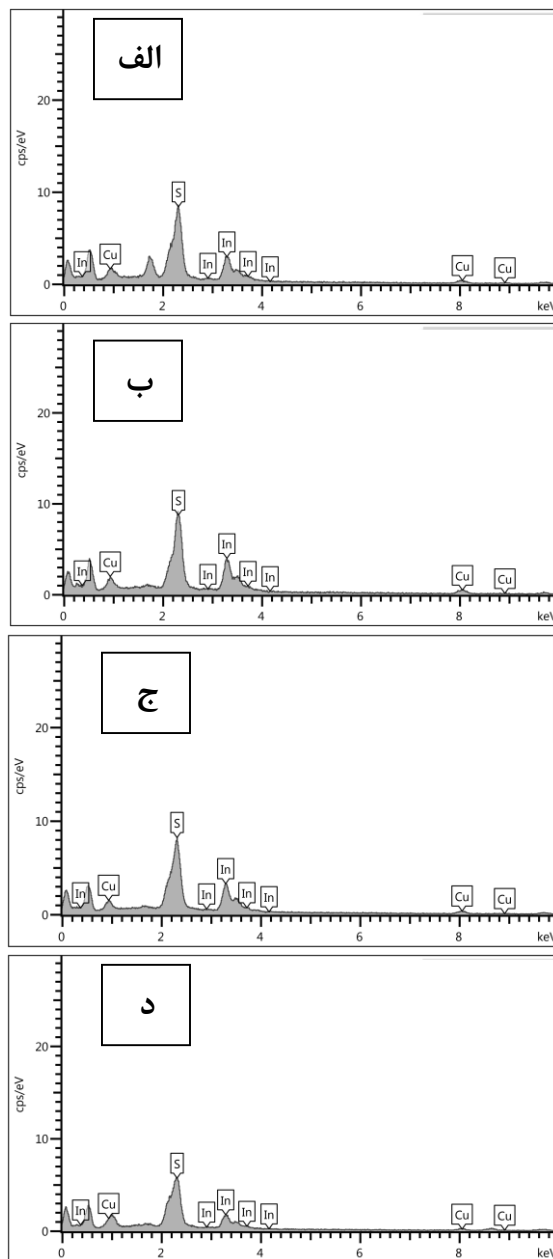
روی زیرلایه‌های مختلف ممکن است به دلیل کرنش و نقص‌های موجود در لایه‌ها و نیز ناهمواری فصل مشترک بین لایه و زیرلایه‌ها مربوط باشد که البته نیاز به بررسی بیشتری دارد. گذارهای دیگر مشاهده شده در گاف نواری این نمونه‌ها در محدوده $2/20 - 2/43$ eV (نزدیک گاف نواری CuS) [۵۹] ممکن است مربوط به حضور فازهای ثانویه غالب CuS در نمونه باشد.



شکل ۴-۴: منحنی‌های تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای نمونه‌های I3 (زیرلایه ITO)، Z3 (زیرلایه AZO)، F3 (زیرلایه FTO) و G3 (زیرلایه شیشه) سنتز شده در دمای زیرلایه 300°C .

EDX طیف ۵-۳-۴-۴

نتایج مربوط به طیف EDX نمونه‌های G3، I3، F3 و Z3 به ترتیب در شکل ۴-۴۱ نشان داده شده است. آنالیز ترکیب عنصری نمونه‌ها وجود عناصر غالب In، Cu و S را در نمونه‌های سنتز شده تایید می‌کند. درصد وزنی و درصد اتمی عناصر موجود در نمونه‌ها که توسط آنالیز EDX بدست آمده در جدول ۴-۸ گزارش شده است. درصد وزنی عناصر موجود در همه نمونه‌ها تقریباً یکسان است.



شکل ۴-۴۱: طیف EDX نمونه‌های الف (G3، ب (I3، ج (F3 و د (Z3.

جدول ۴-۸: درصد وزنی و اتمی عناصر موجود در نمونه‌های G3, I3, F3 و Z3

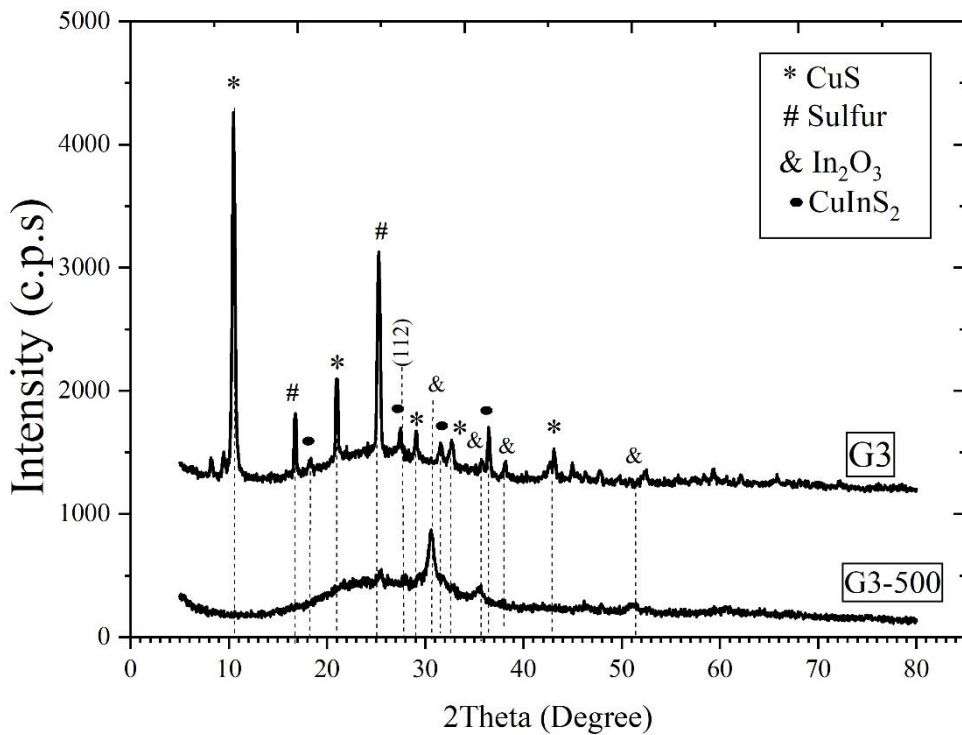
نام نمونه	درصد وزنی In	درصد وزنی Cu	درصد وزنی S	درصد اتمی In	درصد اتمی Cu	درصد اتمی S
G3	۵۰/۷	۱۱/۷	۳۷/۶	۲۴/۵۶	۱۰/۲۴	۶۵/۲۰
I3	۵۵/۴	۱۱/۶	۳۲/۹	۲۵/۱۰	۹/۵۰	۶۵/۴۰
F3	۵۴/۸	۱۱/۳	۳۳/۸	۲۷/۹۲	۱۰/۴۰	۶۱/۶۸
Z3	۴۶/۰	۱۳/۶	۴۰/۴	۲۱/۴۸	۱۱/۵۰	۶۷/۰۲

۴-۴-۴ بررسی اثر بازپخت بر روی خواص فیزیکی لایه‌های نانو ساختار CIS

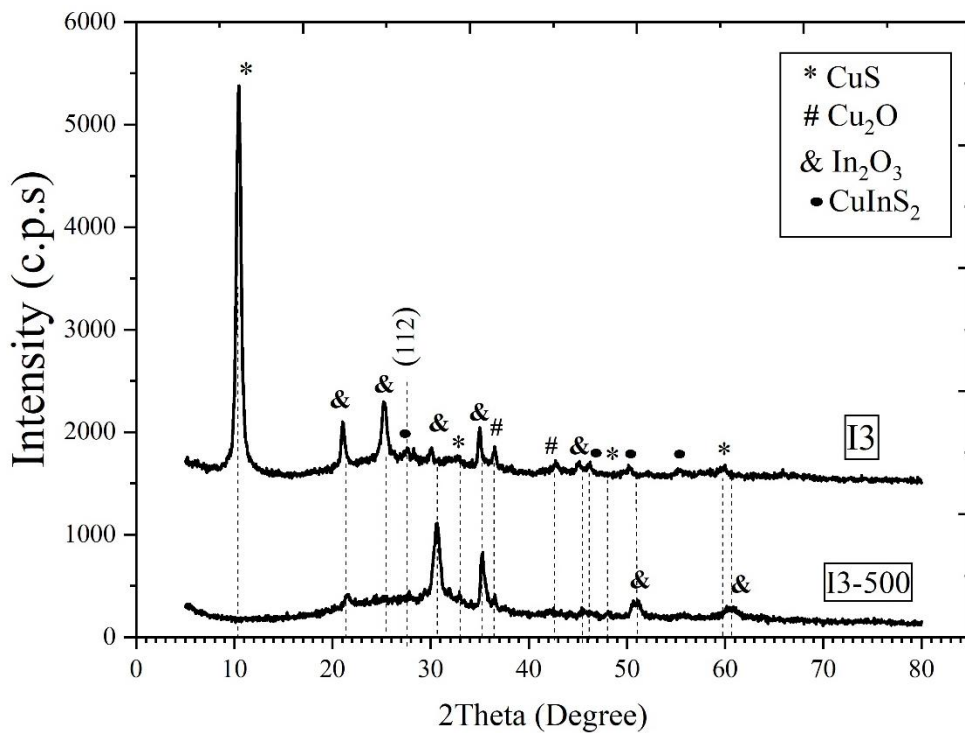
در ادامه این کار، اثر بازپخت روی خواص فیزیکی لایه‌ها بررسی شد. این کار به منظور بررسی امکان بهبود خواص ساختاری نمونه‌های G3، I3 و F3 سنتز شده، انجام پذیرفت. برای این منظور، این نمونه‌ها را تحت دمای °C ۵۰۰ در محیط خلا به مدت یک ساعت بازپخت شدند. نمونه‌های تهیه شده به ترتیب G3-500 (زیرلایه شیشه)، I3-500 (زیرلایه ITO) و F3-500 (زیرلایه FTO) نامگذاری شدند.

۴-۴-۴-۱ بررسی خواص ساختاری

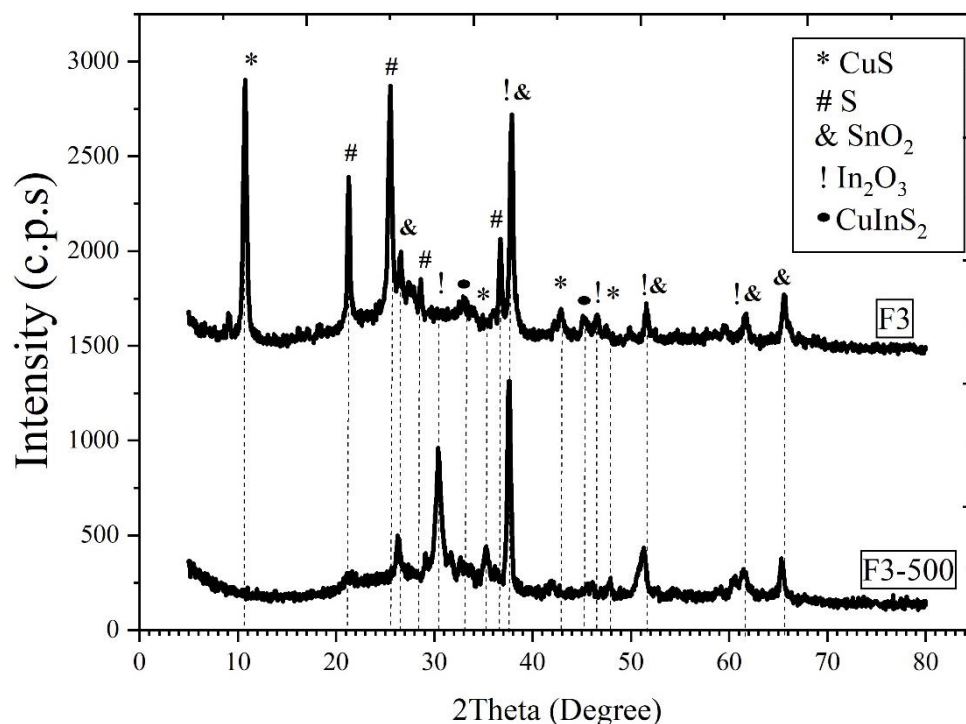
در شکل‌های ۴-۴۲، ۴-۴۳ و ۴-۴۴ به ترتیب الگوهای XRD اندازه‌گیری شده برای نمونه‌های G3، I3 و F3 نشان داده شده است. بررسی و مقایسه نتایج به دست آمده از طرح‌های پراش پرتو X نمونه‌ها حاکی از این است که به‌طور کلی عملیات بازپخت باعث تضعیف فاز چهارگوشی CIS و تقویت فاز ثانویه In_2O_3 می‌شود. لذا به نظر می‌رسد شرایط عملیات بازپخت انجام شده به منظور رسیدن به ساختار بلوری بهتر مناسب نبوده است. برای پیدا کردن شرایط مطلوب انجام عملیات بازپخت نیاز به بررسی و انجام آزمایش‌های بیشتری است.



شکل ۴-۴۲: طیف‌های XRD لایه G3 (قبل از بازپخت) و G3-500 (بعد از بازپخت).



شکل ۴-۴۳: طیف‌های XRD لایه I3 (قبل از بازپخت) و I3-500 (بعد از بازپخت).



شکل ۴-۴: طیف‌های XRD لایه F3 (قبل از بازپخت) و F3-500 (بعد از بازپخت).

۴-۵ نتیجه‌گیری

در این پایان نامه خواص ساختاری، مورفولوژی و خواص اپتیکی لایه‌های CuInS_2 (CIS) سنتز شده به دو روش سولوترمال و اسپری پایرولیز بر روی زیرلایه‌های ITO، FTO، AZO و شیشه بررسی شده است.

در این کار ابتدا لایه‌های نانوساختار CIS به روش سولوترمال سنتز شدند. در ضمن این کار اثر حضور اسید سولفوریک و اسید اگزالیک در محلول لایه‌نشانی بر روی خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. به علت محیط اسیدی محلول اولیه لایه‌نشانی، زیرلایه‌های ITO و AZO دچار خوردگی شده و سنتز لایه CIS بر روی آن‌ها مقدور نشد. لذا در این روش لایه CIS تنها بر روی زیرلایه FTO رشد داده شد. مطالعه الگوی پراش پرتو X نمونه‌ها نشان داد که هر سه نمونه (نمونه خالص، نمونه حاوی اسید سولفوریک و نمونه حاوی اسید اگزالیک) دارای ساختار چهارگوشی با راستای ترجیحی (۱۱۲) بودند و هیچ فاز ثانویه‌ای در طرح‌های پراش لایه‌ها وجود نداشت. بنابراین افزودن اسید باعث

بهبود بلورینگی لایه‌ها شد. مطالعه خواص نوری این نمونه‌ها نشان داد که با افزودن هر دو نوع اسید، گاف نواری نمونه‌ها کاهش می‌یابد. مطالعه طیف رامان نمونه‌ها، حضور قله 295 cm^{-1} حاصل از ساختار تتراگونال CIS را نشان داد. به علت چسبندگی بسیار ضعیف این لایه‌ها به زیرلایه قادر به بررسی مورفولوژی سطح این نمونه‌ها نشدیم. به همین علت در ادامه نمونه جدیدی در حضور سورفکتانت با کمک روش سولوترمال بر روی زیرلایه FTO رشد داده شد و اثر سورفکتانت روی خواص ساختاری و اپتیکی این نمونه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مطالعه ساختاری نشان داد که این نمونه دارای ساختار چهارگوشی با جهت ترجیحی (۱۱۲) است. کیفیت ساختار بلوری و چسبندگی لایه به زیرلایه با استفاده از سورفکتانت بطور چشمگیری بهبود یافت. بررسی اپتیکی نشان داد که این نمونه دارای ضریب جذب از مرتبه 10^4 cm^{-1} در ناحیه طیف مرئی، نزدیک به گاف نواری نمونه است. مقایسه گاف انرژی نمونه حاوی سورفکتانت و بدون سورفکتانت نشان داد که با افزودن سورفکتانت مقدار گاف نواری کاهش یافته است. بررسی مورفولوژی سطح این نمونه (حاوی سورفکتانت) نشان داد که سطح زیرلایه از دانه‌های سوزنی شکل CIS به قطر متوسط 109 nm و طول متوسط $1\text{ }\mu\text{m}$ پوشیده شده است. دانه‌های سوزنی شکل نیز خود از ذرات تقریباً کروی ریزی با ابعاد متوسط 23 nm تشکیل شده اند. بررسی طیف EDX این نمونه حضور عناصر اصلی In، Cu و S را در نمونه سنتز شده تایید کرد.

در ادامه به منظور سنتز لایه‌های CIS بر روی سایر اکسیدهای رسانای شفاف (ITO، FTO و AZO) از روش اسپری پایرولیز استفاده شد. سپس خواص فیزیکی لایه‌های CIS رشد داده شده تحت شرایط مختلف لایه‌نشانی (تغییر آهنگ لایه‌نشانی و تغییر دمای زیرلایه) بررسی شدند:

۱. اثر آهنگ لایه نشانی

لایه‌های CIS مورد نظر با آهنگ‌های لایه نشانی متفاوت 2 ml/min و 5 ml/min در دمای $370\text{ }^\circ\text{C}$ روی زیرلایه‌های ITO، FTO، AZO و شیشه سنتز شد. بررسی الگوی XRD نمونه‌ها نشان داد لایه‌هایی که با آهنگ 2 ml/min روی زیرلایه‌های ITO، FTO و شیشه سنتز شدند، آمورف بوده و

فازهای ثانویه CuS و In₂O₃ در ساختار این لایه‌ها بطور قوی مشاهده می‌شود. تنها لایه‌ای که روی زیرلایه AZO سنتز شد، دارای ساختار ضعیف چهارگوشی CIS با جهت ترجیحی (۱۰۱) بود. به منظور بهبود خواص ساختاری، این نمونه در دماهای ۴۰۰ °C و ۴۵۰ °C، هر یک به مدت ۱ ساعت در اتمسفر آزمایشگاه بازپخت شد. بررسی طیف XRD این نمونه‌ها نشان داد که نمونه بازپخت شده در دمای ۴۰۰ °C دارای ساختار بسیار ضعیف چهارگوشی با جهت ترجیحی (۱۱۲) و نمونه بازپخت شده در دمای ۴۵۰ °C دارای آمورف بودند.

افزایش آهنگ لایه نشانی از ۲ ml/min به ۵ ml/min تغییر محسوسی در ساختار لایه‌های سنتز شده بر روی زیرلایه‌های ITO، FTO و AZO ایجاد نکرد و تنها در لایه سنتز شده بر روی زیرلایه شیشه، افزایش آهنگ لایه نشانی باعث تشکیل ساختار بسیار ضعیف چهارگوشی CIS با جهت ترجیحی (۱۱۲) شد.

۲. تغییر دمای زیرلایه

به منظور بررسی اثر دمای زیرلایه روی خواص فیزیکی لایه‌های CIS، عملیات لایه نشانی روی زیرلایه‌های ITO، FTO، AZO و شیشه در دمای ۳۰۰ °C با آهنگ لایه‌نشانی ۵ ml/min انجام شد. سایر شرایط لایه‌نشانی همانند قبل ثابت در نظر گرفته شدند. بررسی طرح‌های XRD تشکیل ساختار چهارگوشی CIS و حضور فازهای ثانویه CuS و In₂O₃ و گوگرد را در هر چهار نمونه نشان داد. ثبت طیف رامان نمونه‌ها، حضور قله ۲۹۵ cm⁻¹ حاصل از ساختار چهارگوشی CIS و همچنین قله‌های مربوط به فازهای ثانویه را تایید کرد. همچنین یک جابه‌جایی به سمت اعداد طول موج کوچکتر در قله‌های رامان نمونه‌های سنتز شده روی شیشه و FTO مشاهده گردید که می‌تواند بیانگر وجود کرنش در شبکه بلوری لایه‌های نانوساختار CIS سنتز شده باشد، این نتیجه با مقادیر کرنش محاسبه شده برای نمونه‌ها در توافق بود. در این کار مورفولوژی نمونه‌ها و همچنین ضخامت آن‌ها به کمک تصاویر FESEM ثبت شده از سطح و مقطع آن‌ها بررسی گردید. سطح نمونه سنتز شده بر روی شیشه شامل نانو صفحاتی با

عرض و ضخامت متوسط حدود ۲۰۰ nm و ۷۰ nm که خود از دانه‌های تقریباً کروی ریزتری با ابعاد متوسط ۲۰ nm تشکیل شده بودند، پوشیده شده بود. ضخامت این لایه حدود $1/3 \mu\text{m}$ برآورد شد. بررسی تصاویر FESEM نمونه سنتز شده بر روی ITO نشان داد که سطح لایه از نانوکرم‌هایی به طول و قطر متوسط ۳۰۰ nm و ۷۷ nm تشکیل شده بود. هریک از این نانوکرم‌ها نیز از دانه‌های کروی با قطر متوسط حدود ۲۰ nm تشکیل شده بودند. ضخامت این لایه $2/133 \mu\text{m}$ بدست آمد. سطح نمونه سنتز شده روی زیرلایه FTO از دانه‌های تقریباً بیضی شکل به هم چسبیده به قطر متوسط ۶۸ nm تشکیل شده بود. هریک از این دانه‌های بیضی شکل از دانه‌های کروی شکل به ابعاد تقریبی ۱۵ nm تشکیل شده بود. ضخامت این لایه $3/684 \mu\text{m}$ برآورد شد. همچنین روی سطح دانه‌ها، قطعات بلوری اضافی با مقطع تقریباً چهارگوشی که احتمالاً حاصل از حضور فازهای ثانویه است، دیده شد. بررسی تصاویر FESEM نمونه سنتز شده بر روی زیرلایه AZO نیز نشان داد که این نمونه از کلوخه‌های بهم چسبیده تقریباً کروی شکل با قطر متوسط ۳۵۰ nm که خود متشکل از دانه‌های ریزتر به قطر متوسط ۲۷ nm هستند، تشکیل شده بود. ضخامت این لایه $3/627 \mu\text{m}$ بدست آمد.

بررسی اپتیکی مقایسه طیف عبور نمونه‌ها نشان داد که نمونه سنتز شده روی زیرلایه شیشه‌ای در محدوده طول موجی اندازه‌گیری شده دارای بیشترین عبور و نمونه سنتز شده روی زیرلایه AZO دارای کمترین میزان عبور می‌باشند. این رفتار با نحوه تغییرات ضخامت لایه‌ها در توافق است. لایه با کمترین ضخامت دارای بیشترین عبور و بالعکس نمونه با بیشترین ضخامت دارای کمترین میزان عبور بود. رفتار طیف جذب لایه‌ها نیز با رفتار طیف عبور آن‌ها در توافق بود. همچنین لایه با کمترین میزان عبور دارای بیشترین میزان جذب در ناحیه طول موجی اندازه‌گیری شده بود. ضرایب جذب بدست آمده برای لایه‌ها در محدوده طول موج مرئی از مرتبه حدود 10^4 cm^{-1} بود که نشان می‌دهد لایه‌های سنتز شده برای استفاده در سلول‌های خورشیدی به عنوان لایه جاذب مناسب است. بررسی طیف EDX این نمونه‌ها حضور عناصر Cu، In و S را در نمونه‌های سنتز شده تایید کرد. در نهایت به منظور

بهبود کیفیت بلوری نمونه‌ها و حذف فازهای ثانویه، نمونه‌ها در دمای 500°C و در خلاء به مدت یک ساعت بازپخت شدند. بررسی طیف XRD نشان داد که عملیات بازپخت برخلاف آنچه انتظار می‌رفت باعث تضعیف ساختار CIS و تقویت چشمگیر فاز ثانویه In_2O_3 می‌شود.

۴-۶ پیشنهادات

با توجه به کارهای انجام شده و نتایج بدست آمده در این تحقیق موارد زیر جهت ادامه کار پیشنهاد می‌گردد:

الف) استفاده از سایر گازهای حامل مانند آرگون و نیتروژن برای انجام عملیات لایه‌نشانی لایه‌های CIS به روش اسپری پیرولیز و مشخصه‌یابی خواص فیزیکی نمونه‌ها.

ب) استفاده از اسید اگزالیک در تهیه محلول لایه‌نشانی برای انجام عملیات لایه‌نشانی به روش اسپری پیرولیز و بررسی اثر آن روی خواص فیزیکی لایه‌های CIS سنتز شده.

ج) انجام عملیات بازپخت در حضور گازهای Ar ، N_2 ، H_2 و یا H_2S .

د) بررسی اثر تغییر نسبت‌های مولی پیش ماده‌های مورد استفاده در تهیه محلول لایه‌نشانی برای سنتز لایه‌های نانوساختار CIS به روش سولوترمال.

ه) افزودن ناخالصی‌هایی مانند گرافیت و گرافن به ترکیب CIS و بررسی اثر حضور آن‌ها روی گاف نواری این ترکیب.

و) طراحی و ساخت سلول خورشیدی با استفاده از لایه‌های CIS سنتز شده به عنوان لایه جاذب و بررسی پارامترهای فوتوولتایی آن.

منابع

- [۱] چارلز پی. پول، فرانک جی. اونسز، ۱۹۳۷، "مقدمه‌ای بر نانو فناوری"، نیما تقوی نیا، چاپ چهارم، موسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف، ص ۳.
- [۳] فرزاد حسینی نسب، محسن افسری ولایتی، سید معصومه قاسمی نژاد لیجانی، (۱۳۹۲)، "شنایی با علوم و فناوری نانو"، جلد اول، انتشارات کوچک آموز، تهران.
- [40] ی. خ. و. ا. ش. غفور، ۱۳۸۰، "بزار شناسایی ساختار مواد"، چاپ اول، تهران: دانشگاه علم و صنعت ایران.
- [2] Bréchnignac, C., Houdy, P., & Lahmani, M. (Eds.). (2008). *Nanomaterials and nanochemistry*. Springer Science & Business Media.
- [4] Edelstein, A. S., & Cammaratra, R. C. (1998). *Nanomaterials: synthesis, properties and applications*. CRC press.
- [5] Owens, F. J., & Poole Jr, C. P. (2008). *The physics and chemistry of nanosolids*. John Wiley & Sons.
- [6] Tanaka, M., & Takeda, J. (2008). *Nano-and micromaterials* (Vol. 9). K. Ohno, & Y. Kawazoe (Eds.). New York, NY: Springer.
- [7] Ortega-Lopez, M., & Morales-Acevedo, A. (1998). Characterization of CuInS₂ thin films for solar cells prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 330(2), 96-101.
- [8] Wei, S. H., Zhang, S. B., & Zunger, A. (1999). Band structure and stability of zinc-blende-based semiconductor polytypes. *Physical Review B*, 59(4), R2478..
- [9] Kazmerski, L. L., Ayyagari, M. S., & Sanborn, G. A. (1975). CuInS₂ thin films: Preparation and properties. *Journal of Applied Physics*, 46(11), 4865-4869.
- [10] Shay, J. L., Tell, B., Kasper, H. M., & Schiavone, L. M. (1972). p-d Hybridization of the Valence Bands of I-III-VI₂ Compounds. *Physical Review B*, 5(12), 5003.
- [11] Su, D. S., & Wei, S. H. (1999). Transmission electron microscopy investigation and first-principles calculation of the phase stability in epitaxial CuInS₂ and CuGaSe₂ films. *Applied physics letters*, 74(17), 2483-2485.

- [12] Shay, J. L., & Jack, H. (1975). Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications, (Vol. 7 of *International Series on Science of the Solid State*).
- [13] Sheng, X., Wang, L., Luo, Y., & Yang, D. (2011). Synthesis of hexagonal structured wurtzite and chalcopyrite CuInS₂ via a simple solution route. *Nanoscale research letters*, 6(1), 562.
- [14] Norako, M. E., & Brutchey, R. L. (2010). Synthesis of metastable wurtzite CuInSe₂ nanocrystals. *Chemistry of Materials*, 22(5), 1613-1615.
- [15] Qi, Y., Liu, Q., Tang, K., Liang, Z., Ren, Z., & Liu, X. (2009). Synthesis and characterization of nanostructured wurtzite CuInS₂: a new cation disordered polymorph of CuInS₂. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(10), 3939-3944.
- [16] Der Wu, J., Wang, L. T., & Gau, C. (2012). Synthesis of CuInGaSe₂ nanoparticles by modified polyol route. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 98, 404-408.
- [17] Leach, A. D., & Macdonald, J. E. (2016). Optoelectronic properties of CuInS₂ nanocrystals and their origin. *The journal of physical chemistry letters*, 7(3), 572-583.
- [18] Pan, G. T., Lai, M. H., Juang, R. C., Chung, T. W., & Yang, T. C. K. (2010). The preparation and characterization of Ga-doped CuInS₂ films with chemical bath deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(10), 1790-1796.
- [19] Tang, Y., Ng, Y. H., Yun, J. H., & Amal, R. (2014). Fabrication of a CuInS₂ photoelectrode using a single-step electrodeposition with controlled calcination atmosphere. *RSC Advances*, 4(7), 3278-3283.
- [20] Zhao, Y., Peng, X., Ding, Y., Liang, X., Min, J., Wang, L., & Shi, W. (2013). Influence of annealing temperature on the phase composition and optical properties of CuInS₂ films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(6), 1472-1477.
- [21] Yan, C., Liu, F. Y., Lai, Y. Q., Li, Y., Li, J., & Liu, Y. X. (2011). Structure and electrical property of CuInS₂ thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering. *Wuji Cailiao Xuebao (Journal of Inorganic Materials)*, 26(12), 1287-1292.
- [22] Lee, D. Y., & Kim, J. (2010). Characterization of sprayed CuInS₂ films by XRD and Raman spectroscopy measurements. *Thin solid films*, 518(22), 6537-6541.
- [23] Khan, M. M., Kumar, S., Alsalhi, M. S., Ahamed, M., Alhoshan, M., Alrokayan, S. A., & Ahamad, T. (2012). Morphology and non-isothermal crystallization kinetics of

CuInS₂ nanocrystals synthesized by solvo-thermal method. *Materials Characterization*, 65, 109-114.

[24] Long, F., Wang, W. M., Tao, H. C., Jia, T. K., Li, X. M., Zou, Z. G., & Fu, Z. Y. (2010). Solvothermal synthesis, nanocrystal print and photoelectrochemical properties of CuInS₂ thin film. *Materials Letters*, 64(2), 195-198.

[25] Kharkwal, A., Sharma, S. N., Jain, K., & Singh, A. K. (2014). A solvothermal approach for the size-, shape-and phase-controlled synthesis and properties of CuInS₂. *Materials Chemistry and Physics*, 144(3), 252-262.

[26] Chopra, K. L., Major, S., & Pandya, D. K. (1983). Transparent conductors—a status review. *Thin solid films*, 102(1), 1-46.

[27] Shin, J. H., Shin, S. H., Park, J. I., & Kim, H. H. (2001). Properties of dc magnetron sputtered indium tin oxide films on polymeric substrates at room temperature. *Journal of Applied Physics*, 89(9), 5199-5203.

[28] Kuantama, E., Han, D. W., Sung, Y. M., Song, J. E., & Han, C. H. (2009). Structure and thermal properties of transparent conductive nanoporous F: SnO₂ films. *Thin Solid Films*, 517(14), 4211-4214.

[29] Bhoomanee, C., Nilphai, S., Sutthana, S., Ruankham, P., Choopun, S., & Wongratanaphisan, D. (2015). Effect of gallium interlayer in ZnO and Al-doped ZnO thin films. *Integrated Ferroelectrics*, 165(1), 121-130.

[30] Lin, Y. S., & Huang, Y. H. (2013). Study of optoelectronics and microstructures on the AZO/nano-layer metals/AZO sandwich structures. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24(8), 3058-3062.

[31] Hu, C. C., Lu, T. W., Chou, C. Y., Wang, J. T., Huang, H. H., & Hsu, C. Y. (2014). Optimization of AZO films prepared on flexible substrates. *Bulletin of Materials Science*, 37(6), 1275-1282.

[32] Chen, C. C., & Wu, H. C. (2016). Electronic structure and optical property analysis of Al/Ga-codoped ZnO through first-principles calculations. *Materials*, 9(3), 164.

[33] edu.nano.ir/paper/476

[34] Singh, A. K. (Ed.). (2005). *Advanced x-ray techniques in research and industry*. IOS press.

[35] Fultz, B., & Howe, J. M. (2012). *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. Springer Science & Business Media.

- [36] Fultz, B., & Howe, J. M. (2012). *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*. Springer Science & Business Media.
- [37] Ashour, A., Kaid, M. A., El-Sayed, N. Z., & Ibrahim, A. A. (2006). Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Applied Surface Science*, 252(22), 7844-7848.
- [38] Cullity, B. D. (1978). *Elements of X-ray diffraction*, Addison. *Wesley Mass.*
- [39] Monshi, A., Foroughi, M. R., & Monshi, M. R. (2012). Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. *World journal of nano science and engineering*, 2(3), 154-160.
- [41] ai Hu, Z., Xu, T., jiang Liü, R., & lin Li, H. (2004). Template preparation of high-density, and large-area Ag nanowire array by acetaldehyde reduction. *Materials Science and Engineering: A*, 371(1-2), 236-240.
- [42] Alver, U., Kılınç, T., Bacaksız, E., Küçükömeroğlu, T., Nezir, S., Mutlu, I. H., & Aslan, F. (2007). Synthesis and characterization of spray pyrolysis Zinc Oxide microrods. *Thin Solid Films*, 515(7-8), 3448-3451.
- [43] Rao, T. P., & Santhoshkumar, M. C. (2009). Effect of thickness on structural, optical and electrical properties of nanostructured ZnO thin films by spray pyrolysis. *Applied Surface Science*, 255(8), 4579-4584.
- [44] Hosono, H., Mishima, Y., Takezoe, H., & MacKenzie, K. J. (Eds.). (2006). *Nanomaterials: Research Towards Applications* (Vol. 161). Elsevier.
- [45] S. M. Sze, (1981), *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley and Sons, NewYork,.
- [46] Holler, F.J., Skoog D.A, and Crouch S.R ,(2007), “Principles of instrumental analysis”. Belmont: Thomson.
- [47] Dragnea, B. (2014). Near-Field Scanning Optical Microscopy: Chemical Imaging. In *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Seven Volume Set* (pp. 3371-3379). CRC Press.
- [48] Ohno, T., Suzuki, D., Suzuki, H., & Ida, T. (2004). Size Effect for Barium Titanate Nano-particles [Translated]. *KONA Powder and Particle Journal*, 22, 195-201.
- [49] Mutalib, M. A., Rahman, M. A., Othman, M. H. D., Ismail, A. F., & Jaafar, J. (2017). Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy. In *Membrane Characterization* (pp. 161-179). Elsevier.

- [50] M.D.A. Pereira-da-Silve, F.A. Ferri,(2017), " Scaninig Electron Microscopy ", *Nano Characterization Techniquse*, pp 1-35.
- [51] Zhuang, M. X., Wei, A. X., Zhao, Y., Liu, J., Yan, Z. Q., & Liu, Z. (2015). Morphology-controlled growth of special nanostructure CuInS₂ thin films on an FTO substrate and their application in thin film solar cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(1), 806-814.
- [52] Xia, J., Liu, Y., Qiu, X., Mao, Y., He, J., & Chen, L. (2012). Solvothermal synthesis of nanostructured CuInS₂ thin films on FTO substrates and their photoelectrochemical properties. *Materials Chemistry and Physics*, 136(2-3), 823-830.
- [53] Wu, X., Huang, Y., Bai, Q., Fan, Q., Li, G., Fan, X., ... & Liu, H. (2015). Investigation of CuInS₂ thin films deposited on FTO by one-pot solvothermal synthesis. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 37, 250-258.
- [54] Oja, I., Nanu, M., Katerski, A., Krunk, M., Mere, A., Raudoja, J., & Goossens, A. (2005). Crystal quality studies of CuInS₂ films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 480, 82-86.
- [55] Kijatkina, O., Krunk, M., Mere, A., Mahrov, B., & Dloczik, L. (2003). CuInS₂ sprayed films on different metal oxide underlayers. *Thin solid films*, 431, 105-109.
- [56] Kotbi, A., Ridah, A., Hartiti, B., & Thevenin, P. (2015, December). The optical parameters of CuInS₂ thin films deposited by spray pyrolysis method for photovoltaic applications. In *2015 3rd International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)* (pp. 1-4). IEEE.
- [57] Zak, A. K., Majid, W. A., Abrishami, M. E., Yousefi, R., & Parvizi, R. (2012). Synthesis, magnetic properties and X-ray analysis of Zn_{0.97}X_{0.03}O nanoparticles (X= Mn, Ni, and Co) using Scherrer and size-strain plot methods. *Solid State Sciences*, 14(4), 488-494.
- [58] Khan, A. (2010). Raman spectroscopic study of the ZnO nanostructures. *J. Pak. Mater. Soc*, 4(1).
- [59] Ghribi, F., Alyamani, A., Ayadi, Z. B., Djessas, K., & Mir, L. E. (2015). Study of CuS thin films for solar cell applications sputtered from nanoparticles synthesised by hydrothermal route. *Energy Procedia*, 84, 197-203.

Abstract

In this thesis, nanostructured CuInS₂ (CIS) films were grown on various substrates including glass, ITO, FTO, and AZO using solvothermal and spray pyrolysis. The structural, morphological and optical properties of the films were characterized by XRD, Raman, FESEM and UV-Vis analyses.

Investigation in structural properties of the CIS nanostructured films were grown directly on FTO using solvothermal method at different precursors including sulfuric acid, oxalic acid, and surfactant (separately) confirmed the formation of tetragonal CIS structure. The morphology examination of the surfactant-containing sample confirmed the formation of CIS nanostructures. The study of the optical properties of the samples showed that the bandgaps of the films were direct, and in the range of 1.24-1.56 eV. The pure sample (without the presence of acids and surfactant) had the highest bandgap (1.56 eV) and the sample containing the surfactant had the lowest bandgap (1.24 eV).

Investigation of the structural properties of CIS films synthesized on the mentioned substrates (glass, ITO, FTO, and AZO) by spray pyrolysis with deposition rate of 2 ml/min and 370 °C substrate temperature, showed that the films were amorphous and annealing treatment at 400 °C and 450 °C for 1 hour in the laboratory atmosphere had no significant effect on the films' structures. Increasing the deposition rate to 5 ml/min (same substrate temperature: 370 °C) also did not cause a noticeable change in the structural properties of the films. However, the study of the structural properties of the films synthesized at 5 ml/min deposition rate at 300 °C confirmed the formation of CIS tetragonal nanostructure on the various mentioned substrates. Optical examination of the samples showed that the film synthesized on glass/AZO had the highest transmission (minimum thickness: 1.3 μm)/ lowest transmission (highest thickness of 3.6 μm), respectively. The absorption coefficients of the films were also large in order of 10⁴ cm⁻¹. The bandgap values of the samples were in the range of 1.23 - 1.49 eV. The values of the bandgap, as well as the film's absorption coefficient values, showed that the

synthesized samples are suitable candidates for using in the solar cells as an absorber layer. To further work, the synthesized CIS films were annealed at 500 °C under vacuum to improve the structural properties. However, X-ray diffraction patterns of the annealed samples showed that this treatment weakened CIS tetragonal phase.

Keywords: CuInS₂ (CIS), Solvothermal method, Spray Pyrolysis method, Nanostructured CIS layers, Transparent conductive oxides.



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics and Nuclear Engineering

M.Sc. Thesis in Nano Physics

Study on physical properties of CuInS₂ nanostructures synthesis on conducting transparent oxides

By: Mina Damghani

Supervisors:

Dr. Morteza Izadifard

Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

Advisor:

Dr. Mohammad Hosein Amerioun

June-2019