



دانشکده فیزیک و مهندسی هسته ای رشته فیزیک.گرایش حالت جامد

رساله دکتری

# مورد استفاده در سلول Cu2(Zn,Sn)S4رشد و مشخصه یابی لایه های نازک های خورشیدی

نگارنده: ربيعه حسين پور سجيدان

استاد راهنما: دکتر مرتضی ایزدی فرد. دکتر محمد ابراهیم قاضی.

بهمن ۱۳۹۶

سپاس بیکران خدای بی همتا را که هرچه دارم از اوست.

**تقدیم** به پدر و مادر بزرگوارم که آموزگاران راستی و درستی اند.

به همسر عزیزم که که در این راه همواره یار و همراه مهربان من بوده است.

به دختر نازنینم که وجودش شادی بخش زندگی من است.

# من لم يشكر المخلوق لم يشكر الخالق.

از اساتید بزرگوارم جناب آقای دکتر ایزدی فرد و جناب آقای دکتر قاضی که با راهنمایی های ارزنده ایشان این پایان نامه به سرانجام رسید و در این راه صبورانه مرا یاری نمودند و از جناب آقای دکتر بهرامیان که زحمت مشاوره این پایان نامه را برعهده داشتند بسیار سپاسگزارم.

# تعهد نامه

اینجانب ربیعه حسین پور سجیدان دانشجوی دوره دکتری رشته فیزیک دانشکده فیزیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه رشد و مشخصه یابی لایه های نازک 4Cu<sub>2</sub>(Zn,Sn مورد استفاده در سلول های خورشیدی تحت راهنمائی.آقایان دکتر مرتضی ایزدی فرد و. دکتر محمدابراهیم قاضی متعهد می شوم .

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

#### تاريخ

#### امضای دانشجو

#### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است ) متعلق به دانشگاه 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.

Cu<sub>2</sub>(Zn,Sn)S4 یک ترکیب نیمرسانای چهارتایی از گروه ترکیبات I<sub>2</sub>-II-IV-VI4 میباشد که از مواد غیر سمی و ارزان و در دسترس تشکیل شده است. این ترکیب دارای ضریب جذب بیش از <sup>۱۰\*</sup>۲۰۰ در محدوده طیف مرئی و همچنین گاف نواری مستقیم در حدود ۱/۵۰e۷ در دمای اتاق است. این ویژگیها، این ترکیب را تبدیل به یک لایه جاذب مناسب برای استفاده در سلولهای خورشیدی نموده است. در این رساله ابتدا لایههای نازک (Cu2ZnSnS4(CZTS خالص و آلائیده با عناصر پتاسیم و سدیم تحت شرايط مختلف رشد با استفاده از روش سل-ژل چرخشي تهيه شدند و سپس خواص ساختاري، اپتیکی و الکتریکی آنها مورد بررسی قرار گرفت. همچنین چند قطعه فو توولتائیک با استفاده از لایه های رشد داده شده ساخته شد و پارامترهای فوتوولتایی آنها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مطالعه ساختاری نمونههای تهیه شده نشان داد که همه نمونهها (خالص و آلائیده) دارای ساختار بلوری کسترایت میباشند. مقایسه ساختار بلوری نمونه های خالص نشان داد که نمونه بازپخت شده در دمای ۵۰۰°C به مدت ۴۰min و نمونه گوگرددار شده در دمای ۵۰۰°C به مدت ۲۰min اندازه بلورک بزرگتری نسبت به دیگر نمونهها دارند. مقایسه نتایج ساختاری مربوط به نمونههای آلاییده با درصدهای مولی متفاوت روی و مس نشان داد که نمونههای تهیه شده با نسبتهای مولی Zn/Sn=۱/۱۳ و Cu/(Zn+Sn)=۰/۹۰ دارای اندازه بلورک بزرگتر و گاف نواری نزدیکتر (۱/۵۳ eV) به مقدار بهینه می باشند. بررسی خواص اپتیکی لایههای خالص و آلائیده نشان داد که گاف نواری نمونههای تهیه شده در محدوده eV های خالص نشان داد که فرایند. معایسه گاف نواری نمونههای خالص نشان داد که فرایند گوگرددهی سبب کاهش گاف نواری آنها به میزان ٪۹ میشود. بررسی خواص الکتریکی نمونهها نشان داد که همه آنها (خالص و آلائیده) دارای رسانندگی نوع p هستند و انجام آلایش سبب افزایش تراکم حامل ها در نمونهها میشود. همچنین تراکم حامل ها در نمونههای آلائیده با پتاسیم افزایش بیشتری (ده برابر) نسبت به نمونههای آلائیده با سدیم نشان داد. بررسی تاثیر استفاده از نمکهای مس و روی متفاوت (کلرید یا استات) بر ویژگیهای الکتریکی نمونهها نشان داد که چگالی حاملها در نمونههای

تهیه شده از نمکهای کلریدی به میزان ٪۵ بیشتر است. تمام قطعات فوتوولتائیک ساخته شده با استفاده از لایههای نازک CZTS رفتار دیودی از خود نشان دادند. مقایسه نتایج بدست آمده نشان داد بهترین ضریب پرشدگی (٪۴۹) مربوط به نمونه گوگرددار و بازپخت شده در دمای ۵۰۰°C به مدت ۲۰min می باشد.

کلمات کلیدی: (CZTS) ، Cu<sub>2</sub>ZnSnS4، روش سل-ژل چرخشی، ساختار بلوری کسترایت، لایه جاذب CZTS، سلول خورشیدی بر پایه CZTS.

ليست مقالات مستخرج

- ۱- حسین پور ربیعه، ایزدی فرد مرتضی، قاضی محمدابراهیم، (آبان ۱۳۹۴) "بررسی اثر تغییر نسبت نمک های فلزی روی و مس درمحلول سل- ژل بر روی خواص فیزیکی لایه های نازک 'نسبت نمک های فلزی روی و مس درمحلول سل- ژل بر روی خواص فیزیکی ایه های نازک 'Cu<sub>r</sub>ZnSnS<sub>\*</sub>
- ۲- حسین پور ربیعه، ایزدی فرد مرتضی، قاضی محمدابراهیم، (خرداد ۱۳۹۵) "مطالعه خواص ساختاری و اپتیکی لایههای نازک ۲۰۷۳ سنتز شده بروش سل- ژل چرخشی"، بیست و دومین کنفرانس ماده چگال، زنجان، ایران.
- ۳- حسین پور ربیعه، ایزدی فرد مرتضی، قاضی محمدابراهیم، بهرامیان بهرام، (بهمن CurZnSnSs)" مطالعه تاثیر آلاینده پتاسیم بر خواص ساختاری و اپتیکی لایههای نازک ۲۵۵۶ سنتز شده بروش سل- ژل چرخشی"، بیست و چهارمین همایش بلور شناسی و کانی شناسی ایران، شاهرود، ایران.
- ۴- حسین پور ربیعه، ایزدی فرد مرتضی، قاضی محمدابراهیم، بهرامیان بهرام، مطالعه خواص ساختاری و اپتیکی لایههای نازک Cu<sub>r</sub>ZnSnS<sub>F</sub> سنتز شده بروش سل- ژل چرخشی، پاییز ۹۶، مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران، سال۲۵، شماره ۴، ص. ۶۳۵–۶۴۶.
  - 5- Hosseinpour Rabie, Izadifard Morteza, Ghazi Mohammad Ebrahim, Bahramian Bahram, (2017)" Effect of Annealing Temperature on Structural, Optical, and Electrical Properties of Sol–Gel Spin-Coating-Derived Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Thin Films", Journal of Electronic Materials, 47, 2, pp.1080–1090.

### فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: معرفي تركيبCZTS و اثر فوتوولتائيك
۲	۱–۱مقدمه
٣	۱-۲ویژگی های ترکیب CZTS
۶	۱-۳تابش خورشیدی
۷	۱-۴ اصول کار سلول های خورشیدی
٨	P-n-۱ پیوندP-۱ در شرایط تعادل
۱۰	۲-۴-۱ پیوندP-n تحت بایاس مستقیم
۱۱	P-۱-۴ پیوند P-۱ تحت بایاس معکوس
١٢	p-۱-۴-۴ پیوندp-n تحت تابش
۱۳	۱-۵ ویژگی های مهم سلول های خورشیدی
١۶	۱-۵-۱ عوامل مؤثر بر بازدهی سلول خورشیدی
۱۸	۱-۶ سلول های خورشیدی لایه نازک
۱۹	۱-۷ روش های لایه نشانی لایه های نازک
۲۱	۱-۸ روش های مشخصه یابی
۲۱	۱-۸-۱ پراش پرتوX (XRD)
٢۶	۱-۸-۲ طیف سنجی رامان
۲۸	۱–۸–۳ آنالیز طیف سنجی پراش پرتو X (EDX)
٣٠	۱–۸–۴ میکروسکوپ الکترونی روبشی
۳۱	۱–۸–۵ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی
۳۱	۱-۸-۶ طیف سنجی ناحیه مرئی-فرابنفش (UV-Vis)

۳۹	۱-۸-۷ مشخصه یابی الکتریکی
	فصل دوم مروری بر کارهای دیگر
49	۲–۱مقدمه
49	۲-۲ روش های بر پایه خلا
49	۲-۲-۱ روش کندوپاش
۵۲	۲-۲-۲ روش تبخیر حرارتی
۵۶	۲-۲-۳ لايه نشاني ليزر پالسي
۶۰	۲-۳ روش های بدون نیاز به خلاء
۶۰	۲–۳–۱ الكتروانباشت
۶۴	۲–۳– ۲ لایه نشانی بروش تجزیه گرمایی افشانه ای
۶۷	۲-۳-۲ لایه نشانی بروش سل-ژل چرخشی
	فصل سوم روش های رشد لایه های نازک CZTS
٧٢	۳–۱ مقدمه
۷۲	۲-۳ تهیه لایه های ناز ک CZTS
۷۲	۳–۲–۱ آماده سازی زیر لایه
۷۳	۳-۲-۲ تهیه محلول لایه نشانی
٧۴	۳-۲-۳ تغییر نسبت عناصر فلزی در محلول
٧۴	۳-۲-۴ تغییر پارامتر سرعت چرخش
۷۵	۳–۲–۵ تغییر دمای خشک سازی
۷۵	۳-۲-۶ تاثیر عملیات بازپخت و گوگرددهی
VS	
17	۲-۲-۷ تغییر دما و زمان بازپخت

ΥΥ	۳-۲-۹ تغيير مواد اوليه
٧٧	۲-۲-۳ انجام آلایش با عناصر سدیم و پتاسیم
٧٨	۳-۲-۱۱ ساخت قطعه فوتوولتائيک
	فصل چهارم نتایج و بحث
٨٠	۱-۴ مقدمه
تهیه شده با نسبت های عنصری	۲-۴ خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک CZTS
٨٠	متفاوت
٨٠	۲-۴-۱ آنالیز XRD
۸۲	۴-۲-۲ أناليز رامان
۸۳	۲-۲-۴ آنالیز SEM
٨۴	EDX آنالیز ۴-۲-۴
٨۴	۴–۲–۵ ویژگی های اپتیکی
شده بروش سل– ژل چرخشی با	۴-۳ بررسی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک CZTS سنتز
λΥ	سرعت های چرخش متفاوت و دما خشک سازی متفاوت
λΥ	۴-۳-۱ تاثیر سرعت چرخش زیرلایه
٨٨	۲-۳-۴ آنالیز XRD
٨٩	۴–۳–۱–۲ ویژگی های اپتیکی
٩٠	۴–۳–۲ تاثیر دمای خشک سازی
٩٠	۲-۳-۴ آنالیز XRD
۹۱	۴-۳-۲ ویژگی های اپتیکی
اختاري و اپتيکي لايه هاي نازک	۴-۴ بررسی تاثیر عملیات بازپخت و گوگرددهی بر ویژگی های س
۹۳	

۹۳	۲-۴-۴ آنالیز XRD
۹۵	۲-۴-۴ آنالیز FESEM
٩۶	۴-۴-۳ ویژگی های اپتیکی
باختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک	۴–۵ تاثیر تغییر دما و زمان بازپخت بر ویژگی های س
۱۰۰	CZTS
ه های نازک CZTS بازپخت شده در دماهای	۴–۵-۱ بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایا
١٠٠.	۵۰۰°C ، ۴۵۰°C و ۵۵۰°C به مدت ۲۰min
١٠٠	۱-۱-۱-۵-۴ آنالیز XRD
۱۰۳	۴-۵-۱-۱-۲ آنالیز رامان
۱۰۴	۳-۱-۱-۵-۴ آنالیز SEM
۱۰۵	۴-۴-۱-۱-۴ ویژگی های اپتیکی
۱۰۸	۴-۴-۱-۱-۵ ویژگی های الکتریکی
یه های نازک CZTS بازپخت شده در دماهای	۴-۵-۱-۵ بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لا
۱۱۰	۵۰۰°C ، ۴۵۰°C و ۵۵۰°C به مدت ۴۰min
111	۲-۱-۵-۴ آنالیز XRD.
۱۱۳	۴-۵-۲-۲-۲ آنالیز رامان
۱۱۴	۲−۲−۱−۵−۴ تصاویر SEM
۱۱۵	۴-۲-۱-۵-۴ آنالیز EDX
۱۱۵	۴-۵-۱-۵-۵ ویژگی های اپتیکی
۱۱۹	۴-۵-۱-۵- ویژگی های الکتریکی
یه های نازک CZTS بازپخت شده در دماهای	۴-۵-۲-۳ بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لا
171	۵۰۰°C ، ۴۵۰°C و ۵۵۰°C به مدت ۶۰ min

١٢١	۲-۵-۴ آنالیز XRD
١٢٣	۴-۵-۱-۳-۲ آنالیز رامان
١٢۵	۳-۳-۱-۵-۴ آنالیز SEM
١٢۵	۴-۵-۱-۵-۴ ویژگی های اپتیکی
١٢٩	۴–۵–۳–۵ ویژگی های الکتریکی
ی های ساختاری، اپتیکی و الکتریکی	۴–۵–۲ بررسی اثر زمان بازپخت (۲۰٬۴۰ min و ۶۰) بر روی ویژگ
۱۳۱	لایه های نازک CZTS بازپخت شده در دمای C·۰ <sup>o</sup> C
۱۳۱	۲-۵-۴ آنالیز XRD
۱۳۳	۴-۵-۲-۱آنالیز رامان
۱۳۳	۲−۵−۴ آنالیز SEM
۱۳۴	۴-۲-۵-۴ آنالیز EDX
۱۳۵	۴-۵-۲-۵ ویژگی های اپتیکی
۱۳۶	۴-۴-۲-۶ ویژگی های الکتریکی
اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک	۴-۶ تاثیر دما و زمان گوگرددهی بر ویژگی های ساختاری،
١٣۶	CZTS
۲۰ r و ۴۰ ۲۰	nin. تاثیر دما و زمان گوگرددهی در دمای ۲°۵۰۰ به مدت
۱۳۷	۱-۱-۶-۴ آنالیز XRD
١٣٨	۴-۶-۲ آنالیز رامان
١٣٩	۳-۱-۶-۴ آنالیز SEM
۱۳۹	۴–۱-۶-۴ آنالیز EDX
14	۴-۶-۱-۵ ویژگی های اپتیکی
۱۴۳	۴-۶-۱-۶ ویژگی های الکتریکی

۲۰ r و ۴۰	۴-۶-۲ تاثیر دما و زمان گوگرددهی در دمای ۵۵۰oC به مدت .nin
۱۴۵	۲-۶-۴ آنالیز XRD
148	۴-۶-۲ آنالیز رامان
۱۴۷	SEM آنالیز ۳-۲-۶-۴
۱۴۷	EDX-۶-۴ آنالیز EDX
۱۴۸	۴–۶–۲–۵ ویژگی های اپتیکی
۱۵۱	۴-۶-۲-۶ ویژگی های الکتریکی
کی لایههای نازک CZTSم	۴-۷ تاثیر تغییر مواد اولیه بر ویژگیهای ساختاری، اپتیکی و الکتری
۱۵۳	۲-۲-۴ آنالیز XRD
۱۵۴	۴-۷-۴ آنالیز رامان
۱۵۵	۳-۷-۴ آنالیز SEM
۱۵۵	۴-۷-۴ ویژگی های اپتیکی
۱۵۸	۴–۷–۵ ویژگی های الکتریکی
،، اپتیکی و الکتریکی لایههای نازک	۴–۸ بررسی تاثیر آلایش سدیم و پتاسیم بر ویژگیهای ساختاری
۱۵۹	CZTS
۱۵۹	۲-۸-۴ آنالیز XRD
188	۴–۸–۲ آنالیز رامان
188	۳-۸-۴ آنالیز SEM
184	۴-۸-۴ آنالیز EDX
١۶۵	۴-۸-۵ ویژگی های اپتیکی
۱۷۱	۴-۸-۶ ویژگی های الکتریکی

باخته شده بر پایه لایه های جاذب CZTS مطالعه شده در	۴-۹ بررسی ویژگی های قطعه فوتوولتائیک س
١٧٣	اين رساله
, لایههای نازک ZnS	۴-۹-۱ بررسی ویژگیهای ساختاری و اپتیکی
۱۷۴	۲-۹-۴ آنالیز XRD
١٧۵	۴-۹-۱-۹ آنالیز رامان
١٧۵	۴-۹-۱-۲ ویژگی های اپتیکی
۲3	۴-۹-۲ بررسی قطعه ساخته شده برپایه نمونه
نه های TS32 و TS34	۴–۹–۳ بررسی قطعات ساخته شده بر پایه نمو
های نازک CZTS آلائیده با نسبت K/Cu برابر ٪۱/۵ و	۴-۹-۴ بررسی قطعه ساخته شده برپایه لایه
۱۷۹	Na/Cu برابر ۲٪
	فصل پنجم نتیجه گیری و پیشنهادات
۱۸۲	۵-۱ نتیجه گیری
لایه های نازک CZTS تهیه شده با نسبت های عنصری	۵-۱-۱ خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی
۱۸۲	متفاوت
ه های نازک CZTS سنتز شده بروش سل− ژل چرخشی	۵-۱-۲ بررسی خواص ساختاری و اپتیکی لای
ئىک سازى متفاوت	با سرعت های چرخش متفاوت، دما و زمان خد
دهی بر ویژگیهای ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایههای	۵-۱-۵ بررسی تاثیر عملیات بازپخت و گوگرد
۱۸۲	نازک CZTS
<u>ب</u> ژگی های ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک	۵–۱–۴ تاثیر تغییر دما و زمان بازپخت بر و
١٨٣	CZTS
۵۰۰°C به مدت .۲۰ min و ۴۰	۵-۱-۵ تاثیر دما و زمان گوگرددهی در دمای ۲
اختاری، ایتیکی و الکتریکی لایه های ناز ک CZTS	۵-۱-۵ تاثیر تغییر مواد اولیه بر ویژگی های س

ی های ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک	۵–۱–۷ بررسی تاثیر آلایش سدیم و پتاسیم بر ویژگ
١٨٣	CZTS
یه شده بر پایه لایههای جاذب CZTS مطالعه شده	۵-۱-۵ بررسی ویژگیهای قطعه فوتوولتائیک ساخ
١٨۴	در این رساله
١٨۴	۵–۲پیشنهادات
۱۸۵	مراجع

فهرست شكلها

شكل (۱-۱) طيف تابش خورشيد
شکل (۱-۲) الف-رابطه بین نیمرساناهای دوتایی، سه تایی و چهارتایی برای ایجاد ترکیب CZTS ، ب-
ساختارهای بلوری CZTS با دو ساختار استانایت و کسترایت۵
شکل (۱–۳) دیاگرام فاز رسم شده با Cu2S ،ZnS و SnS2، ناحیه پر شده کوچک مربوط به CZTS می
باشد که شامل ٪ CuS۵۰، CuS۵۰ و ٪ SnS ۲۵ است
شکل (۱-۴) تابش خورشید در شرایط AM1.5 و AM1.0
شکل (۱–۵) الف– پیوندگاه p-n و ناحیه تهی ایجاد شده در محل پیوند، ب-نمودار انرژی پیوند p-n در
حالت تعادل. در حالت تعادل، تراز فرمی در سراسر پیوند یکنواخت است۹
شکل (۱-۶) الف- پیوندگاه p-n تحت بایاس مستقیم و ناحیه تهی کوچک شده در محل پیوند، ب-
نمودار انرژی پیوند p-n تحت بایاس مستقیم. با اعمال بایاس مستقیم سد پتانسیل به اندازه ولتاژ اعمالی
کاهش می یابد
شکل (۱–۷) الف– پیوندگاه p-n تحت بایاس معکوس و پهن شدگی ناحیه تهی در محل پیوند، ب–
نمودار انرژی پیوند p-n تحت بایاس معکوس. با اعمال بایاس معکوس، سد پتانسیل به اندازه ولتاژ اعمالی
افزایش می یابد
شکل (۱–۸) الف-جذب نور تابیده به پیوندگاه p-n و ب- نمودار انرژی پیوند p-n تحت تابش. الکترونها
به سمت n و حفرهها به سمت p رانده می شوند و زوجهای الکترون-حفره ایجاد می شودn ا
شکل (۱-۹) الف- مدار ولتاژ باز و ب- مدار جریان کوتاه از یک پیوندگاه p-n تحت تابش
شکل (۱۰-۱۰) مشخصه ولتاژ- جریان سلول خورشیدی تحت تابش. بیشینه توان I <sub>M</sub> V <sub>M</sub> برابر مساحت
مستطیل داخلی و مساحت مستطیل خارجی برابر توان I <sub>sc</sub> V <sub>oc</sub> است. اگر FF برابر ۱ باشد منحنی ولتاژ
جریان به صورت منحنی خارجی خواهد بود

عنوان

۱۱۰) الف- تاثیر مقاومت سری و ب- مقاومت موازی برمنحنی مشخصه یک سلول خورشیدی	شکل (۱-
	نحت

١۶	تابش
رشیدی ایده آل به صورت تابعی از گاف نواری انرژی در شرایط	شکل (۱-۱۲) بازده یک سلول خو
۱۸	AM1.5 طيف خورشيدى
ای نمایش شرط براگ	شکل (۱–۱۳) نمایش طرحواره ای بر
ﻪ ﻧﻮﻋﻰ	شکل (۱۱–۱۴) نمودار W-H یک نمون
شبکه الف) بدون کرنش ب)تحت کرنش یکنواخت ج) کرنش غیر	شکل (۱-۱۵) طرحواره ای از یک
آن	یکنواخت و شکل قله پراش متناظر با
ای مختلف یک طیف سنج رامان ۱: ابزار اپتیکی برای تمرکز باریکه	شکل (۱–۱۶) طرح کلی از قسمت ه
ی جمع آوری تابش پراشیده	لیزر بر روی نمونه.۲-ابزار اپتیکی برای
ك ميكروسكوپ SEM	شکل (۱–۱۷) طرحواره ای از اجزا یک
الکترون ها بصورت تابعی از اندازه حرکت آن در یک الف) نیمرسانا	شکل (۱۱–۱۸) طرحواره ای از انرژی
۳۳	مستقيم و ب) غير مستقيم
ینه (TM) و کمینه (Tm)رسم شده بر منحنی طیف عبور (T)	شکل (۱۹-۱۹) منحنیهای پوش بیش
ربی و بدست آمده از روش پوما	شکل (۱–۲۰) مقایسه طیف عبور تج
<ul> <li>روش دونقطه ای و (ب) چهار نقطه ای برای بررسی مقاومت</li> </ul>	شکل (۱–۲۱) طرحواره ای از: (الف
۴۱	الكتريكى يک نمونه
ونه قرار گرفته در شرایط انجام آزمایش هالهال شوار گرفته در	شکل (۱-۲۲) طرحواره ای از یک نم
طیف رامان قرص های تهیه شده با نسبتهای مولی متفاوت از عنصر	شكل (۲-۱) الف) الگو XRD و ب) م
دت ۸۸	Cu سنتز شده در دمای ۶۰۰ <sup>o</sup> C به م

شکل (۲-۲) تصاویر SEM مربوط به قرص های تهیه شده با نسبتهای مولی متفاوت از ماده Cu الف)
Cu=۱/۸ ب) Cu=۱/۸ و Cu=۱ ، سنتز شده در دمای ۶۰۰ <sup>o</sup> C به مدت ۸h
شکل (۲-۳) الف) طیفهای XRD، ب) طیف های رامان لایه-های گوگرددار شده در WPهای متفاوت
و تصویر SEM لایه های تهیه شده با نسبت مولیCu=۱/۶ در WP=۱mtorr ج) قبل و د) پس از شستشو
در KCN
شکل (۲-۴) الگوهای XRD لایههای گوگرددار شده تهیه شده تحت فشار الف)۱۰mbar، ب)،
۵۱۱۰۰mbar
شکل (۲–۵) الگوهای XRD لایه های گوگرددار شده تهیه شده تحت فشار الف)۱۰mbar، ب)،
۵۴۱۰۰mbar
شکل (۲–۶) تصاویر SEM لایههای گوگرددار شده تهیه شده تحت فشار ۱۰mbar در دماهای الف)
دمای اتاق ب) C°۳۰۰° و ج) ۴۰۰۰°
شکل (۲-۲) تصاویر SEM لایههای گوگرددار شده تهیه شده تحت فشار ۱۰۰mbar در دماهای الف)
دمای اتاق ب) ℃۳۰۰ و ج) ℃۴۰۰
شکل (۲–۸) تصاویر SEM ایههای گوگرددار شده تهیه شده تحت فشار ۱۰۰mbar در دماهای الف)
دمای اتاق ب) C°۳۰۰ و ج) ۴۰۰°
شکل (۲-۹) الف) الگوهای XRD ب) طیف های رامان تود های چند بلوری تهیه شده در زمان های
متفاوت در دمای℃ ۹۵۰۹۵۰ متفاوت در دمای℃ ۹۵۰
شکل (۲–۱۰) الگوهای XRD لایه های CZTS تهیه شده با پالس های با انرژی متفاوت۵۹
شکل (۲–۱۱) تصاویر SEM لایه های CZTS تهیه شده با پالس های انرژی متفاوت۵۹

ر

شکل (۲–۱۲) الف) الگوهای XRD لایه های CZTS تهیه شده در pH های متفاوت، ب) طیف های
رامان لایه CZTS تهیه شده در pH=۲/۵
شکل (۲–۱۳) تصویر SEM لایههای CZTS تهیه شده در pH های متفاوت
شکل (۲–۱۴) منحنی تاوک لایههای CZTS تهیه شده در pH های متفاوت
شکل (۲-۱۵) منحنی I-V لایههای CZTS تهیه شده در pH های متفاوت
شکل (۲–۱۶) الگو XRD لایههای نازک CZTS بازپخت شده در زمانهای ۱، ۲ و ۳ دقیقه در دماهای
متفاوت
شکل (۲–۱۷) تغییر ثابتهای شبکه لایههای نازک CZTS : الف) ثابت شبکه c و ب) ثابت شبکه a بر
حسب زمان و دمای بازپخت۶۵
شکل (۲–۱۸) تصاویر SEM لایههای نازک CZTS تهیه شده در زمانها و دماهای بازپخت
متفاوت
شکل (۲-۱۹) منحنی تاوک لایههای نازک CZTS تهیه شده در زمانها و دماهای بازپخت متفاوت۶۶
شکل (۲-۲۰) الگوی XRD لایه نازک CZTS
شکل (۲–۲۱) طیف رامان لایه نازک CZTS اندازه گیری شده با لیزر الف)۵۳۲nm ب)۳۲۵ nm ۳۲۵
شکل (۲-۲۲) تصویر SEM لایه نازک CZTS تهیه شده در این کار
شکل (۲-۲۳) منحنی مشخصه چگالی جریان- ولتاژ (J-V) در شرایط تاریکی و تحت تابش
$V \cdot \dots V \cdot mW/cm^2$
شکل (۳-۱) مراحل انجام فرایند لایه نشانی سل -ژل چرخشی۷۲

شکل (۳-۲) طرحواره ای از کوره بازپخت و گوگرددهی لایههای نازک CZTS مورد استفاده در این
کار
شکل (۳-۳) طرحواره ای از قطعه ساخته شده
شکل (۴-۱) نقشهای پراش پرتو X (XRD) مربوط به لایههای نازک CZTS تهیه شده از محلولهایی
با درصد نسبی Zn/Sn مختلف، صفحات مشخص شده مربوط به ساختار کسترایت CZTS است. قلههای
مربوط به تشکیل فازهای ناخالصی Cu <sub>x</sub> SnSy و ZnS با علامت مناسب مشخص شده اند و سایر قلهها
مربوط به تشکیل فاز ناخالصی Cu2-xS می باشند
شکل (۴–۲) طیف رامان نمونه S2
شکل (۴–۳) تصویر SEM نمونه S2 در مقیاس های الف – ۵۰۰nm و ب – ۱µm
شکل (۴-۴) طیفهای عبوری لایههای نازک CZTS سنتز شده با نسبت های عنصری متفاوت۸۵
شکل (۴–۵) منحنی طیفهای بازتاب لایههای نازک CZTS سنتز شده با نسبت های عنصری
متفاوت۸۵
شکل (۴-۶) منحنی <sup>2</sup> (ahv) برحسب انرژی فوتون فرودی لایههای نازک CZTS سنتز شده با نسبت
های عنصری متفاوت
شکل (۴-۷) منحنی تغییرات ضرایب: (الف) شکست n و (ب) خاموشی k بر حسب انرژی فوتون فرودی
نمونه S2
شکل (۴-۸) منحنی تغییرات رسانش اپتیکی نمونه S2 برحسب انرژی فوتون (hv)

شکل (۴–۹) الگوهای XRD مربوط به نمونه های N220 و N225، صفحات مربوط به قله های ساختار
کسترایت CZTS و قله های مربوط به تشکیل فازهای ثانویه Cu4SnS4 ، ZnS ، SnSy در شکل مشخص
شده اند و سایر قله ها مربوط به فاز ناخالصی Cu <sub>2-x</sub> S می باشند
شکل (۴–۱۰) منحنی های طیف الف) عبور و ب) بازتاب برای لایههای N220 و N225
شکل (۴–۱۱) نمودار تغییرات <sup>2</sup> (۵ <i>hv</i> ) برحسب انرژی فوتون فرودی برای نمونه های N220 و
۹۰N205
شکل (۴-۱۲) نقش های پراش پرتو ایکس(XRD) مربوط به نمونه های N220 و N205 صفحات مربوط
به قله های ساختار کسترایت CZTS و قله های مربوط به تشکیل فازهای ثانویه Cu4SnS4 ،Cu2SnS3،
ZnS و SnSy در شکل مشخص شده اند و سایر قله ها مربوط به فاز ناخالصی Cu <sub>2-x</sub> S می باشند
شکل (۴–۱۳) طیف های: الف) عبور و ب) بازتاب برای لایههای نازک N220 و N205۹۲
شکل (۴–۱۴) منحنی ( <i>ahv</i> ) برحسب انرژی فوتون فرودی نمونه های N220 و N205
شکل (۴–۱۵) طیف های XRD لایه های نازک CZTS تهیه شده در شرایط بازپخت متفاوت، صفحات
مربوط به قله های ساختار کسترایت CZTS و قله های مربوط به تشکیل فازهای ثانویه ZnS،Cu4SnS4
و SnSy در شکل مشخص شده اند و سایر قله ها مربوط به فاز ناخالصی Cu <sub>2-x</sub> S می باشند
شکل(۴–۱۶) نمودارهای W-H لایههای نازک CZTS تهیه شده در حضور گوگرد (S2-s) و بدون حضور
گوگرد (S2-a)
شکل(۴–۱۷) تصاویر FESEM لایههای نازک CZTS: الف) (S2-a) و ب) (S2-s) در مقیاس
۹۶۱μm
شکل (۴–۱۸) طیف های: الف) عبور و ب) بازتاب برای لایههای نازک a-S2 و s-S2
شکل (۴–۱۹) منحنی <sup>2</sup> (ahv) بر حسب انرژی نمونههای الف) a-S2 و ب) S2-s

شکل (۴–۲۰) تغییرات ضرایب: الف) شکست و ب) خاموشی لایههای نازک a -S2 و s-S2 بر حسب
انرژی فرودی
شکل (۴–۲۱) تغییرات قسمت های: الف) حقیقی و ب) موهومی ثابت دی الکتریک بصورت تابعی از
انرژی برای لایه های ناز ک S2-a) CZTS و S2-s)
شکل (۴-۲۲) رسانندگی اپتیکی لایه های نازک CZTS بازپخت شده در حضور و بدون حضور گوگرد (۱
-S2 و S2-ي S2-
شکل (۴–۲۳) الگوهای XRD لایههای نازک CZTS بازپخت شده در دماهای متفاوت به مدت
۲۰min ۲۰
شکل (۴–۲۴) نمودار (W-H) نمونههای تهیه شده در دماهای متفاوت به مدت ۲۰min
شکل (۴–۲۵) طیفهای رامان نمونههای CZTS بازپخت شده در دماهای مختلف به مدت
۱۰۳۲۰min
شکل (۴–۲۶) تصاویر SEM نمونههای CZTS بازپخت شده در دماهای بازپخت متفاوت به مدت
۱۰۴۲۰min
شکل (۴–۲۷) طیفهای الف) عبور و ب) بازتاب نمونههای CZTS بازپخت شده در دماهای متفاوت به
مدت ۲۰min مدت ۲۰min
شکل (۴–۲۸)تغییرات hv - <sup>2</sup> (ahv) و ضریب جذب برحسب انرژی فوتون فرودی برای لایههای ناز <i>ک</i>
CZTS باز پخت شده در دماهای متفاوت به مدت ۲۰min۲۰۰
شکل (۴–۲۹) منحنی های الف)ضریب شکست و ب) ضریب خاموشی نمونه های CZTS بازپخت شده
در دماهای متفاوت به مدت ۲۰min

شکل (۴–۳۰) تغییرات قسمت الف) حقیقی و ب) موهومی ثابت دی الکتریک لایههای نازک CZTS
از پخت شده در دماهای متفاوت به مدت ۲۰min
شکل (۴–۳۱) تغییرات رسانندگی اپتیکی لایه های نازک CZTS بازپخت شده در دماهای متفاوت به
ىدت ۲۰min۲۰
شکل (۴-۳۲) نمودار I-V لایههای نازک CZTS بازپخت شده در دماهای متفاوت به مدت
۱۰۹۲۰mir
شکل (۴–۳۳) نمودار I-V لایههای نازک CZTS بازپخت شده در دماهای متفاوت در شرایط تاریکی و
لحت تابش
شکل (۴–۳۴) طیفهای پراش XRD نمونههای CZTS تهیه شده در دماهای بازپخت متفاوت در مدت
مان ۴۰min
شکل (۴–۳۵) نمودراهای W-H نمونههایCZTS بازپخت شده در دماهای متفاوت در مدت زمان
۱۱۲۴·mir
شکل (۴–۳۶) طیف رامان نمونههای CZTS بازپخت شده در دماهای مختلف در مدت زمان
۱۱۳۴۰mir
شکل (۴–۳۷) تصاویر SEM نمونه های CZTS بازپخت شده در دماهای مختلف در مدت زمان ۴۰min.
یک تصویر SEM از سطح مقطع نمونه T3 برای تخمین ضخامت آن نیز در تصویر از سطح این نمونه
ضمیمه شده است
شکل (۴–۳۸) منحنیهای طیف الف) عبور و ب) بازتاب نمونههای بازپخت شده در دماهای متفاوت در
مدت زمان ۴۰min

ب برحسب انرژی فوتون فرودی نمونههای CZTS تهیه	شکل (۴–۳۹) منحنیهای <sup>2</sup> (ahv) و ضریب جذ
۱۱۷۴۰mi	شده در دماهای بازپخت متفاوت در مدت زمان n
ب) خاموشی لایههای CZTS بازپخت شده در دماهای	شکل (۴-۴۰) تغییرات ضرایب: الف) شکست و
١١٢	متفاوت در مدت زمان ۴۰min متفاوت در
ب) موهومی ثابت دی الکتریک بصورت تابعی از انرژی	شکل (۴–۴۱) تغییرات قسمت الف) حقیقی و م
۱۱۸۴۰min ,	نمونه های تهیه شده در دماهای متفاوت در زمان
ک CZTS بازپخت شده در دماهای متفاوت در مدت	شکل (۴–۴۲) رسانندگی اپتیکی لایه های ناز
119	۴۰min
CZ بازپخت شده در دماهای متفاوت در مدت min	شکل (۴–۴۳) نمودارهای I-V نمونههای TS
١٢٠	۴۰.
C بازپخت شده در شرایط تاریکی و تحت تابش. نسبت	شکل (۴۴-۴) نمودارهای I-V نمونه های ZTS
171	I <sub>ph</sub> ./I <sub>d</sub> نمونهها نیز در هر شکل گزارش شده است
ی CZTS بازپخت شده در دماهای متفاوت به مدت	شکل (۴-۴۵) طیفهای پراش XRD نمونهها
177	۶∙min
CZT; بازپخت شده در دماهای متفاوت به مدت	شکل (۴-۴۶) نمودارهای W-H نمونههایS
177	۶۰min
CZTS بازپخت شده در دماهای مختلف در مدت	شکل (۴–۴۷) طیفهای رامان لایههای نازک
174	۶۰min
CZT بازپخت شده در دماهای متفاوت در مدت	شکل (۴–۴۸) تصاویر SEM نمونههای IS
١٢۵	۶·min

	مدت
179	۶۰min.
CZTS بازپخت شده در دماهای متفاوت به مدت	شکل (۴-۵۰) منحنیهای hv - <sup>2</sup> (۵۰-۴) نمونههای
۱۲۶	۶·min
ازپخت شده بر حسب انرژی در دماهای متفاوت به	شکل (۴–۵۱) ضریب جذب لایه های نازک CZTS ب
١٢٧	مدت ۶۰min
وهومی ثابت دی الکتریک لایه های نازک CZTS	شکل (۴–۵۲) تغییرات قسمت الف) حقیقی و ب) م
١٢٨	بازپخت شده در دماهای متفاوت به مدت ۶۰min
وهومی ثابت دی الکتریک بصورت تابعی از انرژی	شکل (۴-۵۳) تغییرات قسمت الف) حقیقی و ب) ه
۱۲۸۶۰۱	نمونه های تهیه شده در دماهای متفاوت به مدت nin
CZT بازپخت شده در دماهای متفاوت به مدت	شکل (۴–۵۴) رسانندگی اپتیکی لایههای نازک S
١٢٩	۶۰min
شده در دماهای متفاوت به مدت ۶۰minه۶۰	شکل (۴–۵۵) نمودار I-V نمونههای CZTS بازپخت ،
در دماهای متفاوت به مدت ۶۰min در شرایط	شکل (۴–۵۶) نمودار I-V نمونههای بازپخت شده
داده شده است	تاریکی و تحت تابش. نسبت I <sub>ph</sub> ./I <sub>d</sub> نیز در شکل نشان
یده در دمای ۵۰۰⁰C در مدت زمانهای ۲۰ ۲۰،	شکل (۴–۵۷) نقشهای XRD نمونه های بازپخت ش
۱۳۲	۴۰ و ۶۰

شکل (۴۹-۴۹) طیفهای الف) عبور و ب) بازتاب لایههای CZTS بازپخت شده در دماهای متفاوت به

ġ

شکل (۴–۵۸) طیفهای رامان نمونههای بازپخت شده در دمای ℃ ۵۰۰ در زمانهای .۲۰ min ۴، ۴۰ و
۶۰
شکل (۴–۵۹) تصاویر SEM نمونه های CZTS بازپخت شده در دمای ۵۰۰ <sup>°</sup> C به مدت ۲۰min، ۴۰ و
۶۰
شکل (۴-۶۰) منحنیهای طیفهای الف) عبور، ب) بازتاب نمونههای CZTS بازپخت شده در دمای
۵۰۰°C در زمانهای متفاوت
شکل (۴-۶۱) منحنی ضریب جذب نمونههای CZTS بازپخت شده در دمای℃ ۵۰۰ در زمانهای
متفاوت
١٣۶
شکل (۴-۶۲) الگوهای XRD نمونههای گوگرددار شده در دمای C° ۵۰۰ در زمانهای .min و
۱۳۷۴۰
شکل (۴–۶۳) طیفهای رامان نمونههای گوگرددار شده در دمای <sup>c</sup> ۵۰۰ در زمانهای min ۲۰ min و
۲۹۴۰
شکل (۴−۶۴) تصاویر SEM نمونه های گوگرد دارشده در دمای C° ۵۰۰ در زمان های .۳in ۲۰ و
۲۹۴۰
شکل (۴-۶۵) منحنیهای طیفهای الف) عبور و ب) بازتاب نمونههای کوگرددار شده و بدون گوگرددهی
در دمای ۵۰۰°C در زمانهای ۲۰min و ۴۰
شکل (۴-۶۶) منحنیهای hv− <sup>2</sup> (αhv) نمونههای گوگرددار شده در دمای ۵۰۰ <sup>°</sup> C در زمان های
۲۰min. ۴۰ و ۲۰

مکل (۴–۶۷) تغییرات ضرایب: الف) شکست و ب) خاموشی لایه های CZTS گوگرددار شده و بدون
نوگرددهی در دمای ۵۰۰ <sup>o</sup> C در زمان های ۲۰min و ۴۰
مکل (۴–۶۸) تغییرات قسمت الف) حقیقی و ب) موهومی ثابت دی الکتریک بصورت تابعی از انرژی
رای نمونههای CZTS گوگرددار شده و بدون گوگرددهی در دمای C۰۰°C و در زمانهای ۲۰min و
۱۴۳۴۰
نکل (۴–۶۹) نمودارهای I-V نمونههای CZTS گوگرددار شده در دمای C۰۰ <sup>o</sup> C و در زمان های
۲۰min و ۴۰ و ۴۰
یکل (۴–۷۰) نمودارهای I-V نمونههای گوگردار شده در دمای ℃ ۵۰۰ در زمانهای ۲۰min. و ۴۰
ر شرایط تاریکی و تحت تابش. نسبت Iph./Id نیز در شکل نشان داده شده است۱۴۵
مکل (۴–۷۱) الگوهای پراش XRD نمونه های CZTS گوگرددار شده در دمای ℃ ۵۵۰ در زمان های
۲۰ min و ۴۰
یکل (۴-۷۲) طیف رامان نمونه های CZTS گوگرددار شده در دمای C° ۵۵۰ در زمان های .min
۲۴۷۴۰
نکل (۴–۷۳) تصاویر SEM نمونههای گوگرددارشده در دمای ℃ ۵۵۰ در زمان های .min ۲۰ و
۲۴۷۴۰
مکل (۴–۷۴) منحنیهای طیفهای الف) عبور و ب) بازتاب نمونههای گوگرددار شده و بدون گوگرددهی
ر دمای ۵۵۰°C و در زمانهای ۲۰min و ۴۰
مکل (۴-۷۵) منحنیهای hv −4 (αhv) نمونه های CZTS گوگرددار شده در دمای ۵۵۰°C در زمان
مای ۲۰min و ۴۰

شکل (۴-۷۶) تغییرات ضرایب: الف) شکست و ب) خاموشی لایه های CZTS گوگرددار شده و بدون
گوگرددهی در دمای ۵۵۰ <sup>o</sup> C و در زمان های ۲۰min و ۴۰
شکل (۴–۷۷) تغییرات قسمت الف) حقیقی و ب) موهومی ثابت دی الکتریک بصورت تابعی از انرژی
برای نمونههای CZTS گوگرددار شده و بدون گوگرددهی در دمای C۵۰°C در زمانهای ۲۰min و
۴۰
شکل (۴–۷۸) نمودارهای I-V نمونه های CZTS گوگرددار شده در دمای C۵۰°C در زمان های ۲۰min.
و ۴۰
شکل (۴–۷۹) نمودارهای I-V نمونههای گوگرددار شده در دمای C۵۰ <sup>۰</sup> C در زمانهای ۲۰min و ۴۰
در شرایط تاریکی و تحت تابش. نسبت Iph./Id نیز در شکل نشان داده شده است
شکل (۴–۸۰) الگوهای پراش XRD نمونههای CZTS تهیه شده از مواد اولیه متفاوت
شکل (۴-۸۱) طیفهای رامان نمونه های CZTS تهیه شده از مواد اولیه متفاوت۱۵۵
شکل (۴–۸۲) تصاویر SEM نمونه های تهیه شده از مواد اولیه متفاوت
شکل (۴–۸۳) طیفهای الف) عبور و ب) بازتاب نمونه های تهیه شده از مواد اولیه متفاوت۱۵۶
شکل (۴–۸۴) منحنی الف)hv - <sup>2</sup> (ahv) نمونه AA و ب) تغییرات ضریب جذب نمونههای تهیه شده
از مواد متفاوت برحسب انرژی فوتون فرودی
شکل (۴–۸۵) تغییرات ضرایب الف) شکست و ب) خاموشی نمونههای تهیه شده از مواد متفاوت۱۵۷
شکل (۴–۸۶) تغییرات قسمت های الف) حقیقی و ب) موهومی ثابت دی الکتریک بصورت تابعی از
انرژی نمونه های تهیه شده از مواد متفاوت
شکل (۴–۸۷) رسانندگی اپتیکی نمونه های تهیه شده از مواد متفاوت

شکل (۴–۸۸) نمودار I-V نمونه AA در شرایط تاریکی و تحت تابش. نسبت Iph./Id نیز در شکل نشان
داده شده است
شکل (۴–۸۹) الگوهای پراش XRD نمونه های تهیه شده با درصدهای آلایش متفاوت با عنصر الف)
پتایسم و ب)سدیم. صفحات مربوط به قلههای ساختار کسترایت CZTS و قلههای مربوط به تشکیل فاز
۱۶۰ ثانویه $\operatorname{Cu}_{2-x}S$ در شکل نشان داده شده است
شکل (۴–۹۰) نمودارهای W-H نمونههای تهیه شده با درصدهای آلایش متفاوت عنصر الف) پتایسم و
ب) سديم
شکل (۴–۹۱) طیفهای رامان نمونههای تهیه شده با درصدهای آلایش متفاوت عنصر الف) پتایسم و
ب) سديم
شکل (۴–۹۲) تصاویر SEM نمونههای CZTS با درصدهای آلایش متفاوت عنصر پتایسم و بدون
آلايش
شکل (۴–۹۳) تصاویر SEM نمونههای با درصدهای آلایش متفاوت عنصر سدیم
شکل (۴–۹۴) منحنیهای طیف عبور نمونه های تهیه شده با درصدهای آلایش متفاوت عنصر الف)
پتايسم و ب) سديم
شکل (۴–۹۵) منحنیهای طیف بازتاب نمونههای تهیه شده با درصدهای آلایش متفاوت عنصر الف)
پتايسم و ب) سديم
شکل (۴–۹۶) منحنی <sup>2</sup> ( <i>ahv</i> ) برحسب انرژی فوتون فرودی نمونه های تهیه شده با درصدهای آلایش
متفاوت عنصر الف) پتایسم و ب) سدیم

شکل (۴–۹۷) تغیرات ضرایب الف) شکست و ب) خاموشی نمونه های تهیه شده با درصدهای آلایش
متفاوت پتاسیم
شکل (۴–۹۸) تغیرات ضرایب الف) شکست و ب) خاموشی نمونه های تهیه شده با درصدهای آلایش
متفاوت سديم
شکل (۴–۹۹) تغییرات قسمت الف) حقیقی و ب) موهومی ثابت دی الکتریک لایه های نازک CZTS با
درصدهای آلایش متفاوت عنصر پتایسم
شکل (۴–۱۰۰) تغییرات قسمت الف) حقیقی و ب) موهومی ثابت دی الکتریک لایه های نازک CZTS
درصدهای آلایش متفاوت عنصر سدیم
شکل (۴–۱۰۱) رسانندگی اپتیکی لایه های CZTS تهیه شده با درصدهای آلایش متفاوت الف) پتایسم
و ب) سديم
شکل (۴–۱۰۲) نمودارهای I-V لایه های CZTS تهیه شده با درصدهای آلایش متفاوت الف) پتایسم و
ب) ىىدىم
شکل (۴–۱۰۳) نمودارهای I-V نمونه های آلایش شده با الف) (٪K(۱/۵ و ب) (٪Na(۱ در شرایط
تاریکی و تحت تابش. نسبت Iph./Id نیز در شکل نشان داده شده است
شکل (۴–۱۰۴) الگوی XRD لایه نازک ZnS
شکل (۴–۱۰۵) طیف رامان نمونه ZnS تهیه شده
شکل (۴–۱۰۶) طیف¬های الف) عبور و ب) بازتاب نمونه ZnS
شکل (۴–۱۰۷) منحنی <sup>2</sup> (۵ <i>hv</i> ) برحسب انرژی فوتون فرودی نمونه ZnS

I-V قطعه ساخته شده بر پایه	شکل(۴–۱۰۸) الف) منحنی مشخصه I-V ، ب) نمودار نیمه لگاریتمی
١ ٧ ٧	نمونه T3
I-V بر پایه نمونه های TS32 و	شکل(۴–۱۰۹) الف) منحنی مشخصه I-V ، ب) نمودار نیمه لگاریتمی
١٧٨	TS42
I-V قطعات ساخته شده بر پایه	شکل(۴–۱۱۰) الف) منحنی مشخصه I-V ، ب) نمودار نیمه لگاریتمی
١٧٩	نمونه های ./K/Cu = ۱/۵ و ./Na/Cu = ۱۲

### فهرست جداول

عنوان
جدول(۲-۱) مقادیر گاف نواری و ویژگیهای الکتریکی لایههای CZTS گوگرددار شده در WPهای
ىتفاوت۵۱
جدول(۲-۲) مقایسه نسبت عناصر هدفهای فلزی، لایههای CZTS و لایههای CZTS گوگرددار شده
ر WP های متفاوت قبل و پس از شستشو در KCN WP های متفاوت قبل و پس از شستشو در
جدول (۲-۳) درصد ترکیبات و نسبت Zn/Sn و Cu/Zn+Sn در لایههای نازک CZTS بدست آمده از
وش EPMA
جدول (۲-۴) ویژگیهای الکتریکی لایههای نازک CZTS تهیه شده در زمانها و دماهای بازپخت
ـتفاوت
جدول (۲–۵) ترکیب لایه نازک CZTS تهیه شده در این کار
جدول (۳-۱) مواد اولیه بکار رفته در تهیه محلول برای لایه نشانی لایه های نازک CZTS
جدول (۳-۲) نسبت نمکهای فلزی محلول های سل – ژل بکار رفته در تهیه نمونههای CZTS
بدول (۳−۳) سرعت چرخش زیر لایه برای تهیه لایه های CZTS مورد نظر و نامگذاری آنها۷۴
جدول (۳-۴) دمای خشک سازی برای تهیه لایه های CZTS و نامگذاری آنها
جدول (۳–۵) نامگذاری لایه های CZTS بازپخت و گوگرددار شده در دمای C۰۰°C
جدول (۳-۶) دمای بازپخت بکار رفته برای تهیه لایه های نازک CZTS در زمان بازپخت ۲۰min.
جدول (۳-۷) دمای بازپخت بکار رفته برای تهیه لایه های نازک CZTS در زمان بازپخت .۴۰min

ﺖ .۶۰min €٠	زک CZTS در زمان بازپخ	ی تهیه لایه های نا	پخت بکار رفته برا	(۸-۳) دمای باز	جدول
ن شده در دمای	ی نازک CZTS بازپخت	ته برای لایه ها:	بازپخت بکار رف	۹-۳) زمان	جدول
٧۶				δ	۰۰°C
۷۷۵۵	گوگرددهی ℃۵۰۰ و ℃ <sup>•</sup>	ه شده در دماهای ٔ	ات نمونه های تهی	(۲۱۰-۳) مشخص	جدول
٧٨	Na متفاوت	ىبت K/Cu و a/Cu	ای تهیه شده با نس	(۱۱-۳) نمونه ه	جدول
تهیه شده با درصد	ی لایه های نازک CZTS	ی بدست آمدہ برا	ارامترهای ساختار	(۴–۱) مقادیر پا	جدول
۸۲			C	، عنصری متفاوت	تناسب
٨۴		، نمونه S2	يز EDX مربوط با	(۲-۴) نتایج آنال	جدول
٨۶	نازک CZTS تهیه شده	و ضخامت لایههای	اف نواری اپتیکی	(۴-۳) مقادیر گ	جدول
اده از روش شرر	N محاسبه شده با استف	N225 e N220	بلورک نمونەھای	(۴-۴) اندازه	جدول
٨٨					(Ds)
در این کار۹۰	نازک CZTS مطالعه شده	و ضخامت لایههای	اف نواري اپتيكي و	(۴–۵) مقادیر گا	جدول
۹۱	فاده از روش شرر (DS)	N2 و N205 با است	رک نمونههای 20	(۴-۶) اندازه بلور	جدول
۹۳	نازک N220 و .N205	و ضخامت لایههای	اف نواري اپتيكي	, (۲-۴) مقادیر گ	جدول
۹۴	ی شده در این بخش	های CZTS بررس	ی ساختاری نمونه	(۴–۸) پارامترها	جدول
٩٧	نازکa -S2 و S2-s	و ضخامت لایههای	ف نواري اپتيكي و	(۴–۹) مقادیر گا	جدول
C بازپخت شده در	ئوپی لایەھای نازک ZTS	و کرنش میکروسک	ميانگين بلور كها	(۴–۱۰) اندازه .	جدول
۱۰۲			ت ۲۰min ۲۰	ی متفاوت به مدن	دماهاء

جدول (۴–۱۱) ثابت های شبکه و حجم سلول واحد نمونه های تهیه شده در دماهای متفاوت به مدت
۱۰۳۲۰min
جدول (۴–۱۲) مقادیر گاف نواری و ضخامت لایههای نازک CZTS تهیه شده در دماهای مختلف به
مدت ۲۰min
جدول (۴–۱۳) پارامترهای الکتریکی اندازه گیری شده در دمای اتاق با استفاده از اثر هال برای لایه های
نازک CZTS شده در دماهای بازپخت شده متفاوت به مدت ۲۰min۲۰
جدول (۴–۱۴) اندازه متوسط بلورکها و کرنش میکروسکوپی نمونههای CZTS تهیه شده در دماهای
متفاوت به مدت ۴۰min۴۰min متفاوت به مدت
جدول (۴–۱۵) پارامترهای شبکه لایه های نازک CZTS تهیه شده در دماهای متفاوت در مدت زمان.
۱۱۳۴۰min
جدول (۴–۱۶) درصد اتمی عناصر و نسبت عناصر لایههای نازک CZTS پس از بازپخت در دماهای
۵۰۰۰°C و ۵۵۰ به مدت ۴۰ min
جدول(۴–۱۷) مقادیر گاف نواری و ضخامت لایههای نازک تهیه شده در دماهای مختلف
جدول (۴–۱۸) پارامترهای الکتریکی اندازه گیری شده در دمای اتاق با استفاده از اثر هال برای نمونههای
CZTS بازپخت شده در دماهای متفاوت در مدت ۴۰min
جدول (۴–۱۹) اندازه متوسط بلورکها و کرنش میکروسکوپی لایههای نازک CZTS تهیه شده در
دماهای بازپخت متفاوت به مدت .۶۰ min.
جدول (۴-۲۰) ثابتهای شبکه و حجم سلول واحد لایههای نازک CZTS تهیه شده در دماهای متفاوت
درمدت ۶۰min
جدول(۴–۲۲) مقادیر گاف نواری و ضخامت لایههای نازک CZTS بازپخت شده در دماهای مختلف
---
ىدت
۲۷۶۰mir
جدول (۴–۲۳) پارامترهای الکتریکی اندازه گیری شده در دمای اتاق با استفاده از اثر هال برای لایهها
ازک CZTS شده در دماهای بازپخت شده متفاوت به مدت ۶۰min میسیسیسیسیسیسیسی ۲۰
جدول (۴–۲۴) اندازه متوسط بلورکها و کرنش میکروسکوپی لایههای نازک CZTS بازپخت شده
مای C۰۰ °C در مدت زمانهای ۲۰ min، ۴۰ و ۶۰۲۰ سیسیسیسیسیسیسیسیسیسیسیسیسیسی
جدول (۴–۲۵) پارامترهای شبکه بلوری نمونههای CZTS بازپخت شده در دمای ℃ ۵۰۰ در زمانها
ىتفاوت٢
جدول (۴–۲۶) درصد اتمی و نسبت عناصر لایههای نازک CZTS بازپخت شده در دمای <sup>۰</sup> C ۵۰۰
مان های متفاوت۴۲
جدول(۴–۲۶) مقادیر گاف نواری اپتیکی لایه های نازک بازپخت شده در دمای C <sup>o</sup> C در زمان ها
ىتفاوت۵
جدول (۴–۲۷) پارامترهای الکتریکی اندازه گیری شده با استفاده از اثر هال در دمای اتاق نمونهها
از پخت شده در دمای C <sup>o</sup> C ۵۰۰ در زمانهای متفاوت۳۶
جدول (۴–۲۸) اندازه متوسط بلورکها و کرنش نمونههای گوگرددار شده در دمای ۵۰۰ <sup>°</sup> c در زمان ها
۲۰ و ۴۰
جدول (۴–۲۹) پارامترهای شبکه نمونههای CZTS گوگرددار شده در دمای ۵۰۰ <sup>o</sup> c در زمان های .in
۲۰ و ۴۰

جدول (۴–۳۰) درصد اتمی و نسبت عناصر لایه های CZTS گوگرددار شده در دمای C° ۵۰۰ در زمان
های ۲۰ min و ۴۰
جدول(۴–۳۱) مقادیر گاف نواری لایههای نازک CZTS گوگرددار شده در دمای C°۵۰۰ و در زمان های
۲۰min و ۴۰ د
جدول (۴–۳۲) پارامترهای الکتریکی اندازه گیری شده در دمای اتاق با استفاده از اثر هال برای لایههای
ازک CZTS گوگرددار شده در دمای ۲۰۰۵C و در زمانهای ۲۰min و ۴۰
جدول (۴–۳۳) اندازه میانگین بلورک و کرنش میکروسکوپی نمونههای CZTS گوگرددار شده در دمای
۵۵۰°c در زمانهای ۲۰و ۴۰
جدول (۴–۳۴) پارامترهای شبکه نمونههای CZTS گوگرددار شده در دمای ۵۵۰ <sup>۰</sup> c در زمانهای .min
۲۰ و ۴۰
جدول (۴–۳۵) درصد اتمی و نسبت عناصر موجود در لایه های نازک CZTS گوگرددار شده در دمای
۵۵۰ °C در زمان های ۲۰ min.
جدول(۴–۳۶) مقادیر گاف نواری لایههای نازک CZTS گوگرددار شده در دمای ۵۵۰ <sup>۰</sup> C در زمانهای
۲۰min و ۴۰ و ۲۰
جدول (۴–۳۷) پارامترهای الکتریکی اندازه گیری شده در دمای اتاق با استفاده از اثر هال برای لایههای
بازک CZTS گوگرددار شده در دمای ۵۵۰°C در زمانهای ۲۰min و ۴۰
حدول (۴–۳۸) اندازه میانگین یلورک، کرنش میکروسکویی، ثابتهای شبکه و حجم سلول واحد نمونه
۵۵۴AA
مديل (۳۹–۳۹) بالمتحلم الكتريك انداند كريم شده بالستفادة إز اثر هالرد. دماي اتلة نمونه
محلول (۲۰–۲۰) پراهنرهای الکترینی الکاره نیزی شده با استفاده از اثر مان در عدی الی مرد. AA

جدول (۴-۴۰) اندازه متوسط بلور کها و کرنش میکروسکوپی نمونههای تهیه شده با درصدهای آلایش
متفاوت عناصر پتایسم و سدیم
جدول (۴-۴۱) پارامترهای شبکه بلوری نمونههای CZTS آلایش شده با عناصر الف) پتایسم و ب)
سدیم با درصدهای متفاوت
جدول (۴-۴۲) درصد اتمی و نسبت عناصر لایههای نازک CZTS آلایش شده با (٪۲/۵ و
۱۶۵Na(۱٪)
جدول(۴–۴۳) مقادیر گاف نواری اپتیکی نمونه های تهیه شده با درصدهای آلایش متفاوت پتایسم و
سديم
جدول (۴-۴۴) چگالی حامل ها، ضریب و تحرک هال و مقاومت اندازه گیری شده لایه های CZTS
تهیه شده با درصدهای آلایش متفاوت پتایسم و سدیم و سدیم
جدول (۴–۴۵) نسبت IPhoton/Idark نمونه های آلایش شده با عناصر پتاسیم و سدیمIV۳
جدول (۴–۴۶) مشخصات نمونه های استفاده شده در ساخت قطعه فوتوولتائیک ناهمگون۱۷۳
جدول (۴–۴۷) پارامترهای دیودی قطعه ساخته شده از نمونه T3T3) پارامترهای دیودی قطعه ساخته شده از نمونه
جدول (۴–۴۸) پارامترهای دیودی قطعات ساخته شده از نمونه های T32و T42
جدول (۴–۴۹) پارامترهای دیودی قطعات ساخته شده از نمونه های (٪K(۱/۵ و (٪Na ا

# فصل اول

## معرفی ترکیب Cu2(Zn,Sn)S4 و اثر فوتوولتائیک

مقدمه ویژگی های ترکیب S4(Zn,Sn) سلول های خورشیدی لایه نازک تابش خورشیدی اصول کار سلول های خورشیدی ویژگی های مهم سلول خورشیدی روش های لایه نشانی لایه های نازک روش های آنالیز و مشخصه یابی لایه های نازک با توجه وابستگی شدید جهانی به انرژی حاصل از سوختهای فسیلی و کاهش منابع سوختهای فسیلی و افزایش تقاضا برای انرژی با افزایش جمعیت جهان و از سوی دیگر نشر آلایندههای مخرب بر محیط زیست در اثر مصرف گسترده سوختهای فسیلی و تأثیر آن بر آب و هوای زمین دسترسی به منابع دیگری برای تولید انرژی ضروری به نظر می سد. انرژی خورشید یکی از این منابع قابل دسترس می باشد. انرژی خورشیدی که روزانه به زمین می رسد تقریباً ده هزار برابر بیش از مقداری است که برای تأمین انرژی زمین در یک سال مورد نیاز می باشد. خورشید در نیمه راه تکامل خود به مرحله بعدی است. از نظر محاسبات علمی، خورشید تا هفت بیلیون سال دیگر خواهد درخشید؛ بنابراین می توان گفت که یک منبع عظیم انرژی پاک، ارزان، نامحدود، تجدید پذیر و قابل دسترس برای بشر باقی خواهد ماند. طیف تابش خورشیدی نزدیک به تابش از یک جسم سیاه با دمای تقریبی ۵۸۰۰ کلوین است و خورشید تقریباً در تمام گستره طیف الکترومغناطیسی تابش می کند در شکل (۱–۱) طیف توزیع انرژی خورشید نشان داده شده است. توان تابشی خورشید در خارج از اتمسفر زمین ۱۳۵۳ است. با



شكل(۱-۱) طيف تابش خورشيد.

در سال های آینده نیاز به تولید الکتریسیته از 'WPh در سال ۲۰۰۹ به WPh ۲۰۰۹ در سال ۲۰۳۵ افزایش خواهد یافت و در نتیجه تقاضا برای سوختهای فسیلی نیز افزایش خواهد یافت و مقررات احتمالی برای انتشار گازهای گلخانهای، سبب افزایش هزینههای عمده فروشی برق می شود [۱]. یکی از راههای استفاده از انرژی خورشیدی، بکارگیری دستگاههای فوتوولتائیک<sup>۲</sup> مانند سلولهای خورشیدی است که توسط آنها تابش الکترومغناطیسی خورشید قابل تبدیل به انرژی الکتریکی می باشد. با توجه به مشاهدات چهار دهه اخیر، هزینه های تولید برق فوتوولتائیک ثابت مانده و امکان کاهش آن نیز وجود به مشاهدات چهار دهه اخیر، هزینه های تولید برق فوتوولتائیک ثابت مانده و امکان کاهش آن نیز وجود دارد. محدودیت ظرفیت معادن و پالایش برخی عناصر، یکی از مسائل صنعت فوتوولتائیک در آینده خواهد بود. فناوری فوتوولتائیک به تعدادی از عناصر محدود مانند نقره برای سیلیکون بلوری، ایندیوم و گالیوم برای CIGS، تلوریوم برای CTTP، روتنیوم برای سلولهای خورشیدی رنگ دانهای، نقره و ایندیوم برای سیلیکون لوری، ایندیوم و برای سیلیکون لایه نازک، ژرمانیوم، طلله ایندیوم برای ابزارهای فوتوولتائیک V-۱۲۱ نیازمند است [۲].

#### ۲−۱ ویژگی های ترکیب Cu2(Zn,Sn)S4

<sup>۲</sup> Cu<sub>2</sub>(Zn,Sn)S4 ماده معدنی است که در طبیعت وجود دارد [۳] و نخستین بار در سال ۱۹۶۰ پامپلین <sup>۲</sup> ترکیب نیمرسانای چهارتایی استانایت Cu<sub>2</sub>FeSnS4 را معرفی کرد [۴]. در سال ۱۹۷۴ شفر و نیچه <sup>۲</sup> برای نخستین بار ترکیب نیمرسانای چهارتایی استانایت Cu<sub>2</sub>FeSnS4 را معرفی کرد [۴]. در سال ۱۹۷۴ شفر و نیچه ابرای نخستین بار ترکیب S4 را ترکیب Cu<sub>2</sub>Ca,Sn)S4 را تهیه نمودند [۵]. این ماده یک ترکیب نیمرسانای چهارتایی از گروه ۴] را ترکیب S4 را ترکیب Cu<sub>2</sub>Ca,Sn)S4 را تهیه نمودند [۵]. این ماده یک ترکیب نیمرسانای چهارتایی از گروه ۴] را ترکیب Cu<sub>2</sub>Ca,Sn)S4 را تهیه نمودند [۵]. این ماده یک ترکیب نیمرسانای چهارتایی از گروه ۴] را ترکیب S4 را ترکیب Cu<sub>2</sub>InS<sub>2</sub> دارد و از جانشینی نیمی از ایندیوم ها (In) از گروه II با روی (In) از گروه II و نیم دیگر با قلع (In) از گروه II با روی (In) از گروه II و نیم دیگر با قلع (In) از گروه VI بدست میآید البته مرتب کردن نظم کاتیونها به عنوان یک ماده چهارتایی بسیار پیچیده است (شکل I–۲ الف) [۶]. پیچیدگی رفتار این سیستم چهارتایی در رقابت اجزاء دوتایی آن مانند Cu<sub>2</sub>Sn و Cu<sub>2</sub>Sn و Sn یا اجزاء سه تایی مانند

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Watt per houres

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Photovoltaic

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Pamplin

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Schafer and Nitsche

Cu2SnS3 آشکار می شود. بعلاوه به دلیل شعاع مشابه یون های گوناگون در این ترکیب انواع نواقص نقطهای شامل تهی جاهای غیرجایگاهی، بین جایگاهی یعنی Zn<sub>Sn</sub>، V<sub>Zn</sub>، V<sub>Cu</sub>، Cu<sub>Zn</sub> و Cu<sub>Sn</sub> به آسانی در آن تشکیل می شوند، که می توانند منجر به تشکیل حالتهای تله ای درون گاف نواری شوند [۷]. ترکیب نیمرسانای CZTS در دو ساختار اصلی به نام های استانایت (گروه فضاییI42m) و کسترایت ا (گروه فضاییIA) متبلور می شود. این دو نوع ساختار مشابه یکدیگرند و تنها آرایش اتمهای Cu و Zn آنها متفاوت است. مشابه تركيبات ZnO يا ZnS آنيونها وكاتيونها در بلور(CZTS) Cu2ZnSnS4 داراي یپوند چهاروجهی مانند ساختار زینک بلند کهستند. در شکل (۱–۲ب) [۸] دو نوع ساختار کسترایت و استانایت نشان داده شده است. در ساختار CZTS از نوع کسترایت لایههای کاتیون Cu Zn ،Cu Sn، Cu Sn و Cu Zn به طور متناوب به ترتیب در نقاط ۲٬۳/۴، ۱/۲٬۳/۴ قرار می گیرند؛ در حالیکه در ساختار استانایت لایههای Zn Sn با لایههای Cu<sub>2</sub> به طورمتناوب قرار دارند [۹]. CZTS معمولا در فاز کسترایت متبلور می شود زیرا از لحاظ ترمودینامیکی نسبت به فاز استانایت پایدارتر است و براساس محاسبات انرژیهای نسبی مادلونگ'، ساختار حالت پایه است [۷]. CZTS را میتوان با استفاده از واكنش شيميايي حالت جامد بين ZnS، ZnS و SnS2 سنتز نمود. بررسي دياگرام فاز سيستم نشان میدهد که CZTS تک فاز تنها در ناحیه کوچکی شکل می گیرد (شکل۱–۳) [۱۰] و ناخالصیهای سه تایی و چهارتایی آسانتر از CZTS شکل می گیرند بنابراین تهیه بلور CZTS خالص بسیار مشکل است [11]. CZTS مادهای با گاف نواری مستقیم (۱/۵۰eV ~) و ضریب جذب بزرگ در محدوده طیف مرئي (^-voʰcm') است [١٣-١٢]. آلايش ماده CZTS با نواقص داخلي همراه است. چن و همكاران ْ با استفاده از محاسبات اصول اولیه آنرژی تشکیل ٌ و انرژی گذار ٌ نواقص نقطهای ذاتی و نواقص گروهی

<sup>1</sup>Stannite

- <sup>3</sup> Zinc blende
- <sup>4</sup>Relative Madelung energies
- <sup>5</sup> Chen etal.
- <sup>6</sup> First-principles calculation
- <sup>7</sup> Formation energy

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Kesterite

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Transition energy

در CZTS نشان دادند که جانشینی اتمهای Cu به جای اتمهای Zn (پادجایگاهی 'Cu<sub>Zn</sub>) موجب رسانش نوع p می شود که تراز پذیرنده نسبتاً عمیق تری نسبت به تهی جای Cu در کالکپریتهای <sup>۲</sup> سه تایی دارند. بدلیل اینکه انرژی تشکیل نواقص پذیرنده پایین تر است آلایش نوع n ماده CZTS دشوار است [۱۴].



شکل(۱-۲) الف-رابطه بین نیمرساناهای دوتایی، سه تایی و چهارتایی برای ایجاد ترکیب CZTS [۶]، ب- ساختارهای بلوری CZTS با دو ساختار استانایت و کسترایت [۸].



شکل(۱–۳) دیاگرام فاز رسم شده با Cu<sub>2</sub>S ،ZnS و SnS<sub>2</sub> ناحیه پر شده کوچک مربوط به CZTS می باشد که شامل. ٪ CuS۵۰، ZnS ۲۵٬ ،CuS۵۰ و ٪ SnS ۲۵ است [۱۰].

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Antisite

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Chalcopyrite

#### ۱-۳ تابش خورشیدی

ضریب جرم هوا<sup>۱</sup> نسبت طول مسیر مستقیم اپتیکی بعد از کاهش در اتمسفر هوا به طول مسیر مستقیم اپتیکی نور خورشید در بیرون جو تعریف می شود و از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$AM = \frac{1}{\cos\theta_z} \tag{1-1}$$



شکل(۱-۴) تابش خورشید در شرایط AM 1.5 و AM 1.0.

<sup>1</sup> Air Mass

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Zenith

#### ۱-۴ اصول کار سلول های خورشیدی

در دهه هفتاد میلادی پس از بحران جهانی نفت، علاقه به منابع دیگر انرژی رشد فزاینده ای یافت؛ و لذا تولید قطعات فوتوولتائیک و ترکیبات ارزان برای بهبود بازدهی این قطعات مورد توجه قرار گرفت. هزینه کمتر از طریق استفاده از موادی مانند سیلیکون چند بلوری<sup>۱</sup>، سیلیکون بی شکل<sup>۲</sup> و لایههای نازک نیمرسانا و نیمرساناهای آلی به منظور رسیدن به بازدهی بیشتر با استفاده از طراحی گافهای نواری متوالی<sup>7</sup> و چندگانه<sup>ئ</sup> میسر میشود [۱۵]. به طور کلی سلول خورشیدی کوچکترین واحد یک سیستم فتوولتائیک است که میتواند شامل یک پیوند n-q بر پایه مواد نیمرسانا و یا یک سلول خورشیدی فعال شده با رنگ<sup>°</sup>، که سیستمی الکتروشیمیایی شامل نیمرسانای حساس به رنگ و الکترولیت است، و یا یک سلول خورشیدی آلی<sup>۲</sup> باشد که در آن لایه فعال از مولکولهای آلی ساخته شده اند. امروزه بازده سلولهای خورشیدی بر پایه مواد نیمرسانا از سایر ترکیبات بیشتر بوده و احتمالاً این جایگاه را در آینده به خوبی حفظ خواهند کرد. با توجه به پر اهمیت شدن سلول<sup>–</sup>های خورشیدی میتوان آنها را به سه

نسل اول: سلولهای تک بلور، تک اتصال سیلیکونی. بازدهی این سلول حدود ٪۲۰ است. در سال ۲۰۰۹ این سلول ها ٪۸۵ از بازار سلولهای خورشیدی را در اختیار داشتند.

نسل دوم: سلولهای خورشیدی بر پایه لایه نازک چند بلوری و سیلیکون بی شکل. این سلولها با هدف تامین انرژی و کاهش هزینههای تولید سلولهای خورشیدی گسترش یافتهاند. برای تولید این ترکیبات از روشهای لایه نشانی متنوعی مانند لایه نشانی تبخیر شیمیایی<sup>۷</sup>، کندوپاش<sup>۸</sup>، آبکاری الکتریکی<sup>۹</sup> و یا چاپ پرده ای<sup>۱۰</sup> استفاده می شود که هزینههای تولید را بسیار کاهش میدهند. موفق ترین مواد نسل

- <sup>3</sup> Tandem band gap
- <sup>4</sup> Multiple band gap
- <sup>5</sup> Dye-sensitized
- <sup>6</sup> Organic solar cell
- <sup>7</sup> Chemical vapor deposition
- <sup>8</sup> Sputtering
- <sup>9</sup> Electroplating

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Polycrystalline

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Amorphous

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Screen printing

دوم شامل تلورید کادمیوم (CdTe)، که توانایی تولید آن در ابعاد وسیع امکان پذیر است، مس ایندیوم گالیوم سلینیوم(CuInGaSe2) که با وجود اینکه بازدهی بسیار بالایی در آزمایشگاه دارد اما هنوز موفقیت اقتصادی خوبی بدست نیاورده است، و مس روی قلع گوگرد (Cu2ZnSnS4) که با وجود بازدهی سلولی کم اما هزینه تولید پایین، میباشند. تا سال ۲۰۰۹ سلولهای خورشیدی لایه نازک ٪۱۵ از بازار سلول های خورشیدی را در اختیار داشتند.

نسل سوم: سلولهای نانو بلور ، پلیمری و رنگدانهای. این نسل از سلولهای خورشیدی با هدف کمک به کارایی الکتریکی متوسط نسل دوم با حفظ هزینه تولید بسیار پایین تولید شدهاند اما دارای پایداری و استحکام کمی هستند و بازدهی کمتری نسبت به سلول اهای نسل قبل دارند. روشهای اندکی برای بهبود بازدهی سلول اهای خورشیدی مانند جداسازی طیف (سلولهای خورشیدی اتصال چندگانه')، بهبود طیف فرودی (با استفاده از تمرکز دهندهها)، تولید زوج الکترون - حفره چندتایی با استفاده از یک تک فوتون وجود دارد. نیمرساناها ظرفیت جذب نور و انتقال قسمتی از انرژی فوتونهای جذب شده به حاملهای جریان الکتریکی، الکترونها و حفره ها را دارند. یک دیود نیمرسانا حاملها را جدا کرده و جمع آوری مینماید و جریان الکتریکی تولیدی را در یک جهت مشخص هدایت میکند. بنابراین، یک سلول خورشیدی دیودی نیمرسانا است که به دقت طراحی شده است و برای جذب مناسب و تبدیل انرژی نور خورشید به انرژی الکتریکی ساخته میشود. عملکرد سلولهای خورشیدی بر اساس اثر فوتو ولتائیک در یک اتصال نیمرسانا مار و است (p-in است (p-in است)

#### P-۱-۴-۱ پیوند P-۱ در شرایط تعادلی (بدون اعمال بایاس خارجی)

یک پیوند p-n زمانیکه یک ماده نیمرسانا نوع p با یک ماده نیمرسانا نوع n متصل می شود بوجود می آید. ناحیه p تعداد اضافی از حفره ها را دارد در حالیکه ناحیه n تعداد اضافی الکترون دارد، زمانیکه این دو ماده به یکدیگر متصل میشوند یک گرادیان تراکم در هر دو ناحیه به سبب بارهای اضافی بوجود

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Multijunction

می آید. حفرهها به سمت ناحیه با تراکم پایین تر در ناحیه n و الکترونها به ناحیه p پخش می شوند. سرانجام در قسمت میانی یک ناحیه تهی <sup>۱</sup> از الکترونها و حفرهها بوجود می آید. حضور اتمهای پذیرنده و بخشنده یونیزه شده به ترتیب در ناحیه p و n یک میدان الکتریکی ایجاد می کند. پتانسل داخلی در حالت تعادل با 0 نشان داده می شود. به سبب وجود این میدان الکتریکی، الکترونها و حفره یک جریان سوقی را تجربه می کنند. تعادل زمانی بوجود می آید که جریان سوقی به طور کامل با جریان پخشی مخالفت نماید و در نتیجه جریان خالص صفر می شود. چگالی جریان کل الکترونها و حفرهها از رابطه (۱–۲) و (۱–۳) بدست می آیند:

 $J_{n \ total} = J_{n \ Drift} + J_{n \ Diff.} \qquad 9 \qquad J_{p \ total} = J_{p \ Drift} + J_{p \ Diff.} \quad (\Upsilon-1)$  $J_{n} = qn\mu_{n}E + qD_{n}\frac{dn(x)}{dx} \qquad 9 \qquad J_{p} = qp\mu_{p}E - qD_{p}\frac{dp(x)}{dx} \quad (\Upsilon-1)$ 

در این روابط n و p به ترتیب تراکم الکترونها و حفرهها،  $\mu$  تحرک پذیری سوقی، E میدان الکتریکی و D<sub>n.p</sub> ضرایب پخش الکترونها و حفرهها هستند [۱۷]. در شکل (۱–۵) تصویری از یک پیوند p-n و نمودار تراز انرژی آن در حالت تعادل نشان داده شده است.



شکل(۱−۵) الف- پیوندگاه p-n و ناحیه تهی ایجاد شده در محل پیوند، ب-نمودار انرژی پیوند p-n در حالت تعادل. در حالت تعادل، تراز فرمی در سراسر پیوند یکنواخت است [۱۸–۱۹].

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Depletion region

۲−۴−۱ پیوندp-n تحت بایاس مستقیم ′

زمانیکه جریان مثبت به ماده نوع P اعمال می شود یک جریان در جهت مثبت بوجود می آید. در شکل (۱-۶) تصویری از یک پیوند p-n و نمودار تراز انرژی آن را تحت بایاس مستقیم نشان داده شده است.



شکل(۱-۶) الف- پیوندگاه p-n تحت بایاس مستقیم و ناحیه تهی کوچک شده در محل پیوند، ب-نمودار انرژی پیوند p-n تحت بایاس مستقیم. با اعمال بایاس مستقیم سد پتانسیل به اندازه ولتاژ اعمالی کاهش می یابد [۱۹–۱۹].

ولتاژ اعمالی، ۷، میدان الکتریکی را بوجود میآورد که با میدان داخلی در راستای ناحیه تهی مخالف است. این میدان سد پتانسیل را به اندازه ۷۵-۷۷ در حالت تعادل کاهش میدهد. تعدادی از حاملهای اکثریت در نوار رسانش انرژی کافی برای غلبه بر سد را دارند. تحت بایاس مستقیم، ارتفاع سد کاهش مییابد که سبب افزایش احتمال پخش حاملهای بار اکثریت با فاکتور <sup>(۹۷/</sup>kt) ع میشود. هنگامیکه حاملهای بار اکثریت از محل پیوندگاه عبور میکنند به درون نوع دیگر ماده تزریق میشوند و تبدیل به حاملهای بار اکثریت از محل پیوندگاه عبور میکنند به درون نوع دیگر ماده تزریق میشوند و تبدیل به حاملهای اقلیت میگردند. برخلاف جریان پخشی، جریان سوقی به بایاس اعمالی حساس نیست. تعداد بسیار کمی از حاملهای اقلیت به سوی سد منحرف شده و توسط میدان جاروب میشوند. می از بارها در جریان سوقی مشارکت دارند. جریان کل از جمع جریانهای سوقی و پخشی بدست میآید. در حالت تعادل جریان پخشی از لحاظ اندازه با قدرمطلق جریان سوقی برابر است. تحت بایاس

$$J_{diff.} = \left| I_{drift} \right| e^{qv/kt} \tag{(f-1)}$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Forward bias

بنابراین جریان کل برابر است با جریان پخشی منهای قدرمطلق جریان سوقی، زیرا جریان سوقی در جهت مخالف است:

$$I = I_s \left( e^{qv/kt} - 1 \right) \tag{(\Delta-1)}$$

که درآن  $I_s$  قدرمطلق جریان سوقی (جریان اشباع) است. این رابطه «معادله دیود ایده آل» نامیده می درآن معادله دیود بسیار دقیق می شود. با استفاده از معادله(۱–۳) و حل آن برای جریانهای اقلیت تزریق شده معادله دیود بسیار دقیق بدست می آید:

$$I = qA(\frac{D_p}{L_p}p_n + \frac{D_n}{L_n}n_p)(e^{qv/kt} - 1)$$
(9-1)

A که در آن  $L_{p,n}$  طول پخش الکترونها و حفرهها،  $p_n$  و  $p_n$  تراکمهای بار اقلیت، V ولتاژ اعمالی و A مساحت قطعه است.

## P-۴−۱ پیوندp-n تحت بایاس معکوس

در بایاس معکوس به قسمت p پتانسیل منفی و به قسمت n پتانسیل مثبت متصل می شود و بنابراین پتانسیل خارجی اعمالی در همان جهت پتانسیل پیوند است و سبب افزایش پتانسیل پخشی می شود. بایاس معکوس سبب افزایش پهنای ناحیه تهی می شود زیرا حاملهای اکثریت توسط پتانسیل خارجی جذب می شوند. با افزایش سد پتانسیل، جریان پخش از طریق پیوندگاه قابل چشم پوشی است؛ اگرچه جریان بسیار کمی از پیوند جریان می یابد، که جریان اشباع معکوس نامیده می شود. این جریان ثابت و مستقل از ولتاژ اعمالی است و توسط جریان سوقی ناشی از حاملهای اقلیت که در ناحیه تهی به صورت گرمایی تولید شدهاند، ایجاد می شود. این جریان سوقی از رابطه (۱–۷) بدست می آید:

$$I = qA(\frac{D_p}{L_p}p_n + \frac{D_n}{L_n}n_p) \tag{Y-1}$$

در شکل (۱-۷) تصویری از یک پیوند p-n و نمودار تراز انرژی آن تحت بایاس معکوس نشان داده شده است.

<sup>1</sup> Reverse bias



شکل(۱–۷) الف- پیوندگاه p-n تحت بایاس معکوس و پهن شدگی ناحیه تهی در محل پیوند، ب-نمودار انرژی پیوند -p n تحت بایاس معکوس. با اعمال بایاس معکوس، سد پتانسیل به اندازه ولتاژ اعمالی افزایش می یابد [۱۸–۱۹].

#### p-n یوند p-1 تحت تابش

با استفاده از نیمرساناها میتوان انرژی تابش خورشیدی را به انرژی الکتریکی تبدیل کرد. از لحاظ نظری هر کوانتوم نور جذب شده (فوتون) می تواند تحت شرایطی یک زوج الکترون-حفره تولید کند. اگر انرژی فوتون از انرژی گاف نواری بیشتر باشد، این تولید زوج اتفاق میافتد. انرژی اضافی نیز به گرما تبدیل میشود. اگر حامل اقلیت تولید شده از زوج الکترون-حفره به سمت پیوندگاه پخش شود، توسط میدان داخلی به سمت مخالف جاروب میشود. به سبب تعداد زیادتر حاملهایی که از پیوندگاه عبور می کنند، جریان سوقی افزایش مییابد سپس جریان در سمت دیگر تقویت میشود، حفره ها در سمت q و الکترونها در سمت n، سبب میشود قسمت q مثبت و قسمت n منفی شود. این مشابه بایاس مستقیم الکترونها در سمت n، سبب میشود قسمت q مثبت و قسمت n منفی شود. این مشابه بایاس مستقیم است و همان جریان دیودی معادلات (۱–۵) و (۱–۶) را تولید می کند. این حاملهای بار اکثریت اضافی از پیوندگاه به بیرون پخش میشوند و جریان پخشی به وجود میآورند که جریان تولید شده فوتونی <sup>۱</sup> و نمودار انرژی آن نشان داده شده است. اگر نور تابیده به نیمرسانا حفرهها (الکترونها) را با آهنگ G و نمودار انرژی آن نشان داده شده است. اگر نور تابیده به نیمرسانا حفرهها (الکترونها) را با آهنگ G  $s^n^1n^{-3}$  تولید نماید جریان فوتونی  $I_p$  از رابطه زیر بدست میآید:

$$I_{nh} = qAG(L_n + L_n) \tag{A-1}$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Photogeneration current



شکل(۱–۸) الف–جذب نور تابیده به پیوندگاه p-n و ب– نمودار انرژی پیوند p-n تحت تابش. الکترون ها به سمت n و حفره ها به سمت p رانده می شوند و زوج های الکترون–حفره ایجاد می شود [۱۸–۱۹].

#### ۱-۵ ویژگی های مهم سلول های خورشیدی

دو مشخصه مهم سلولهای خورشیدی ولتاژ مدار باز <sup>(</sup>( $_{oc}$ ) و جریان مدار کوتاه <sup>۲</sup>( $_{sc}$ ) آن است. تحت شرایط مدار کوتاه، بارها آزادانه در مدار حرکت میکنند و هیچ بایاس تقویت کننده ای تولید نمیشود. فرض میشود جریان فوتونی بیشینه است زیرا هیچ جریان دیودی مخالفی وجود ندارد. چون حاملهای اقلیت از زوجهای الکترون-حفره تولید میشوند، جریان فوتونی مستقیماً با شدت نور خورشید متناسب است. تحت شرایط تابش مستقیم خورشید،  $_{sc}$  مقدار بیشینه را دارد. تحت شرایط مدار باز تقویت بار در هر یک از دو سمت وجود دارد که یک جریان دیودی را تولید میکند. زمانیکه جریان دیودی برابر و مخالف با جریان فوتونی میشود قطعه به مقدار تعادل خود میرسد. به دلیل جریان دیودی، سد پتانسیل داخلی کاهش مییابد و مشابه ویژگیهای بایاس مستقیم است. شکل (۱–۹) شرایط مدار کوتاه و مدار باز را نشان میدهد.

جریان عبوری از مدار در حالتی که هیچ تابشی وجود ندارد جریان تاریکی<sup>7</sup> نامیده میشود:  $I_{dark} = I_s(e^{qV/kt} - 1)$ 

تحت تابش، جریان کل از تفاضل جریان دیودی و جریان فوتونی بدست میآید:

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Open circuit voltage

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Short circuit current

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Dark current

$$I = I_s \left( e^{qV/kt} - 1 \right) - I_{ph} \tag{(1.-1)}$$

با حل معادله (۱۰–۱۰) در شرایط مدار باز ولتاژ مدار باز بدست می آید:

$$I = I_s \left( e^{qV/kt} - 1 \right) - I_{ph} = 0 \Rightarrow V_{oc} = \frac{kt}{q} ln \left( \frac{I_{ph}}{I_s} + 1 \right) \tag{11-1}$$



شکل(۱-۹) الف- مدار ولتاژ باز و ب- مدار جریان کوتاه از یک پیوندگاه p-n تحت تابش [۱۷].



شکل(۱۰-۱) منحنی IV یک سلول خورشیدی تحت تابش را نشان میدهد.

شکل(۱۰-۱۰) مشخصه ولتاژ- جریان سلول خورشیدی تحت تابش. بیشینه توان I<sub>M</sub>V<sub>M</sub> برابر مساحت مستطیل داخلی و مساحت مستطیل خارجی برابر توان I<sub>sc</sub>V<sub>oc</sub> است. اگر FF برابر ۱ باشد منحنی ولتاژ جریان به صورت منحنی خارجی خواهد بود.

خروجی سلول حاصلضرب جریان و ولتاژ است. کیفیت یک سلول با ضریب پرشدگی<sup>۱</sup> (FF) اندازه گیری میشود. ضریب پر شدگی بصورت نسبت توان بیشینه به حاصلضرب ولتاژ مدار باز ضرب در جریان مدار کوتاه تعریف می شود:

<sup>1</sup> Fill Factor

$$FF = \frac{I_M V_M}{I_{sc} V_{oc}}$$
 (۱۲-۱)  
بازده (۱) نسبت توان بیشینه خروجی (Pout) به توان فوتونهای فرودی (Pin) به سلول است.

$$\eta = \frac{FF.I_{sc}V_{oc}}{P_{in}} \tag{11-1}$$

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}}$$
 (۱۳-۱)  
بنابراین  $I_{sc}$ ،  $V_{oc}$  و FF کارایی یک سلول خورشیدی را تعیین میکنند.

در یک سلول خورشیدی غیر ایدهآل مقاومتهای پارازیتی <sup>۱</sup> وجود دارند که کارایی سلول را کاهش می دهند این مقاومتها را می توان به دو دسته مقاومتهای سری <sup>۲</sup> و موازی <sup>۳</sup> تقسیم نمود. مقاومت سری در یک سلول خورشیدی بطور عمده به علت عبور جریان از درون قطعات نوع n و q، مقاومت بین اتصالات پشتی فلزی و ماده جاذب و نیز مقاومت اتصالات بوجود می آید. مقاومت سری ضریب پرشدگی را کاهش می دهد اما تاثیری بر ولتاژ مدار باز ندارد. مقاومت موازی عمدتاً بدلیل نواقص موجود در لایه ا را کاهش می دهد اما تاثیری بر ولتاژ مدار باز ندارد. مقاومت موازی عمدتاً بدلیل نواقص موجود در لایه ا بوجود می آید و با ایجاد مسیر جایگزین برای جریان تولیدی در سلول سبب کاهش جریان عبوی از اتصالات و ولتاژ سلول خورشیدی می گردد که در نتیجه توان سلول خورشیدی را کاهش می دهد. درنتیجه برای دست یافتن به بازدهی بالا باید مقاومت سری پایین و مقاومت موازی بالا در سلول ایجاد نمود. در شرایط ایده آل مقاومت سری صفر و مقاومت موازی بینهایت است. در شکل (۱–۱۱) تاثیر مقاومت سری و موازی بر منحنی مشخصه جریان ولتاژ یک سلول خورشیدی نشان داده شده است.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Parasetics resistance

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Series resistance

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Shunt resistance



هنگامیکه مقاومتهای پارازیتی وارد معادله دیود ایده آل میشوند معادله کلی دیود (۱–۹) به صورت زیر بازنویسی میشود:

$$I = I_{s} \left( e^{q(V - IR_{s})/kt} - 1 \right) + \frac{V - IR_{s}}{R_{sh}} - I_{ph}$$
(10-1)

معادله دیود در شرایط تاریکی (۱–۹) نیز با افزودن عامل ایده آل کنندگی<sup>۱</sup> اصلاح میشود

$$I = I_s \left( e^{qV/nkt} - 1 \right) \tag{19-1}$$

عامل ایده آل کنندگی کمیتی برای اندازه گیری کیفیت پیوند و نوع بازتر کیب در سلول خورشیدی است. در یک پیوند ایده آل که بازتر کیب ناشی از بازتر کیب حامل های اقلیت در نواحی شبه خنثی است n برابر یک است، اگرچه در شرایط غیر ایده آل زمانیکه سایر مکانیزمهای بازتر کیب به دلیل وجود نواقص رخ میدهند n می تواند ۲ و یا بیشتر از آن نیز باشد.

#### ۱-۵-۱ عوامل مؤثر بر بازدهی سلول خورشیدی

بهترین مقدار نظری بازدهی برای سلولهای معمول در حدود ۲۸٪-۲۰ است. دلیل این مقدار کم بازدهی این است که همه انرژی نور خورشید که به سلول خورشیدی میرسد به الکتریسیته تبدیل نمی شود. تقریباً ۲۵٪ از فوتون های فرودی انرژی کمتر از انرژی گاف نواری دارند و نمیتوانند یک زوج الکترون-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ideality factor

حفره تولید کنند و تقریباً ٪۳۰ فوتون ها انرژی خیلی زیادی دارند و دوباره گسیل می شوند و یا به صورت گرما تلف میشوند. در این صورت ٪۵۵ از انرژی کل قابل استفاده نیست. از تقریباً ٪۷۵ فوتون های جذب شده، در حدود ٪۴۳ انرژی را بصورت گرما هدر میدهند. علاوه بر این الکترونها به دلیل بازترکیب در درون ماده نیز از دست میروند. تأثیر این مسأله به نوع و خلوص ماده بستگی دارد. بدون هیچگونه عملیات اضافی روی سلول، تقریباً ٪۳۵ فوتونهای فرودی از سطح آن باز تابیده میشوند که مي توان تأثير اين مسأله را با استفاده پوشش ضد بازتاب ( و ايجاد بافت کتا حدود ٪۱ کاهش داد. مسأله دیگر مقاومت ذاتی در برابر جریان الکترونی است. اتصالات فلزی بزرگ بر روی سطح میتوانند این تأثیر را کاهش دهند اما خود مانند سدی در برابر نور فرودی عمل میکنند بنابراین اتصالات به صورت شبکههای رسانا طراحی میشوند. امروزه تحقیقات در زمینه بکارگیری اتصالات پشتی که شفاف نیز باشند در حال انجام است. گرما نیز بر کارایی سلول خورشیدی مؤثر است. هر چه قدر سلول گرمتر باشد بازدهی آن کاهش بیشتری می یابد [۲۰]. بازدهی یک سلول ایده آل را می توان تابعی از گاف انرژی و طيف تابش فرودی دانست. اگر طيف تابشی ثابت نگه داشته شود بازده فقط به گاف نواری بستگی دارد. گاف نواری خیلی کوچک یا خیلی بزرگ منجر به بازدهی پایین می شود زیرا در مورد اول ولتاژ کار خیلی کوچک خواهد بود ( $V_M$  و  $V_{oc}$  همواره کمتر از  $E_g$  هستند) و در مورد دوم جریان فوتونی خیلی کوچکی بوجود خواهد آمد. در هر طیف تابشی یک مقدار بیشینه برای بازده وجود دارد. در شکل (۱–۱۲) بازده یک سلول خورشیدی ایده آل به صورت تابعی از گاف انرژی در شرایط AM 1.5 طیف خورشیدی نشان داده شده است. بازده بیشینه /۳۳٪ در گاف نواری۱/۴ eV دیده می شود. بنابراین انتخاب ماده با گاف نواری مناسب مسئله اصلی در بهبود کارایی یک سلول خورشیدی است [۱۵].

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Antireflection

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Texturing



شکل(۱–۱۲) بازده یک سلول خورشیدی ایده آل به صورت تابعی از گاف نواری انرژی در شرایط AM1.5 طیف خورشیدی [۲۱].

۱-۶ سلول های خورشیدی لایه نازک

سلولهای خورشیدی لایه نازک از لایه نشانی یک یا چند لایه از لایه های نازک مواد نیمرسانا که به ندرت ضخامت چند میکرون دارند بر روی زیرلایههای شیشهای، پلیمر و یا استیل ساخته میشوند. مزیت استفاده از مواد کمتر سبب کاهش در هزینه تولید سلولهای خورشیدی میشود و اجازه تولید پنلهای منعطف و کم وزن را میدهد. با توجه به پیشرفت فناوری تولید لایههای نازک امکان تهیه سطوح با وسعت زیاد امکان پذیر شده است؛ در ضمن گاف نواری برخی لایههای مواد نیمرسانا لایه را نیز میتوان با تغییر نسبت ترکیبات آنها تغییر داد و برای جذب بیشتر طیف تابشی بهینه نمود. امروزه سلولهای خورشیدی لایه نازک بر پایه لایههای نازک سیلیکونی ( سیلیکون آمورف (iG-s) و سیلیکون بس بلور (iG-yig))، کادمیوم تلوراید (cdre)، مس ایندیوم گالیوم دی سلنیوم (iGo-s) و سیلیکون تجاری سازی رسیدهاند. به دلیل پر هزینه بودن تهیه عناصر In و Ga، کمیاب بودن عناصر In و Te مسائل زیست محیطی مربوط به عنصر Cd جستجو برای یافتن موادی که شامل عناصر در دسترس و ارزان و غیر سمی باشند در حال انجام است. با توجه به بازده بالای سلولهای خورشیدی بر پایه لایه های جاذب CIGS (بیش از ۲۰/۳٪) (۲۲]، ترکیب نیمرسانای چهارتایی Cu2znSnS4 (بی رایه ایه ساختار بلوری مشابه به عنوان یک گزینه مناسب مورد توجه قرار گرفته است. همه عناصرترکیب CZTS در طبیعت به فراوانی وجود دارند و سازگار با محیط زیست هستند.

۱-۷ روش های لایه نشانی لایه های نازک

برای لایه نشانی لایههای نازک از شیوههای گوناگونی استفاده میشود. در این بخش به برخی از روش های لایه نشانی رایج اشاره کوتاهی میکنیم:

تبخیر مستقیم <sup>۱</sup>: در این روش برای گرم کردن و تبخیر مواد از باریکه الکترونی استفاده میشود که مواد مورد نظر را در قطب مثبت قرار داده و جریان الکترونی(حدود چند میلی آمپر) را از قطب منفی به آن میتاباند. این روش به ویژه زمانیکه درجه ذوب و تبخیر مواد بالاست مناسب تر است و در ضمن چون نیازی به گرم کردن ظرف محتوی مواد نیست از تبخیر مواد غیر لازم جلوگیری شده و درجه خلوص لایه تشکیل شده بالا میرود.

**کندوپاش**<sup>۲</sup>: زمانیکه به سطح جامد، پرتوهای یونی با انرژی کافی بتابد، اتمهای تشکیل دهنده جسم از سطح آن آزاد شده و در فضا پراکنده میشوند. این پدیده به کندوپاش موسوم است. یونهای لازم برای فرایند کندوپاش توسط پلاسمایی که در دستگاه کندوپاش ایجاد میشود تأمین می گردد. مزیت این روش آن است که لایههای ایجاد شده همان نسبت عنصری<sup>۳</sup> ماده هدف را دارا میباشند و مزیت دیگر آن سرعت بالای لایه نشانی است.

بخار شیمیایی<sup><sup>3</sup>: لایه نشانی به روش بخار شیمیایی(CVD) شامل یک سطح واکنش پذیر بر روی سطح جامد و یک یا چند گاز واکنش دهنده است. مزیتهای روش CVD : عبارتند از توزیع یکنواخت روی سطوح بزرگ و عدم نیاز به شکستن خلأ برای تغییر منابع مواد اولیه. سطوح بسیاری را می توان به این روش لایه نشانی کرد زیرا انرژی فعال سازی برای واکنش با زیرلایههای گوناگون بالا است.</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Direct evaporation

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Sputtering

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Stoichiometry

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Chemical vapor deposition

**لایه نشانی لیزر پالسی**<sup>۱</sup>: لایه نشانی لیزر پالسی (PLD) یک روش لایه نشانی بخار فیزیکی<sup>۲</sup> (PVD) است که برای تهیه لایههای نازک با کیفیت بالا مورد استفاده قرار میگیرد. در روش PLD یک باریکه لیزر پالسی با توان بالا در یک محفظه خلاء بر روی یک هدف متشکل از مادهای که باید لایه نشانی شود متمرکز میشود آنرا تبخیر کرده و ذرات جدا شده با چسبندگی بالا به روی زیرلایه چسبیده و برای تهیه لایه نازک از ماده بر روی زیرلایه متراکم میشوند. جدا کردن ماده در بالاتر از چگالی انرژی آستانه که به هدف، طول موج لیزر و مدت زمان پالس بستگی دارد، اتفاق میافتد. بر خلاف روش تبخیر حرارتی که ترکیب بخار به فشار بخار عناصر در هر هدف بستگی دارد، اتفاق میافتد. بر خلاف روش تبخیر حرارتی میسازد. ویژگی اصلی روش DLP این است که مواد کنده شده در مدت زمان کرم اور یز میسازد. ویژگی اصلی روش DLP این است که مواد کنده شده در مدت زمان کمتر از چند میکرو ثانیه بعد از هر نانو ثانیه پالس لیزر به زیرلایه می سند و سرعت رشد لایههای نازک با مواد پیچیده را ممکن محدودیت روش PLD این است که مواد کنده شده در مدت زمان کمتر از چند میکرو ثانیه محدودیت روش OLP بسطح لایه نشانی کوچک (معمولا کمتر از <sup>۲</sup>m ۱) است اگرچه امروزه سیستم-هایی برای سطوح بزرگ نیز طراحی شدهاند محدودیت دیگر این روش آن است که پلاسمای÷ تشکیل

شده بسیار سمتی است و بنابراین برای لایه نشانی بر روی زیرلایه غیر مسطح مناسب نیست. **روش محلول آبی (لایه نشانی حمام شیمیایی**)<sup>۲</sup>: در لایه نشانی به این روش یک محلول آبی و مواد لازم برای تشکیل لایه مورد نظر با یکدیگر با نسبت مناسب مخلوط شده و واکنش شیمیایی منجر به تشکیل لایه مورد نظر بر روی زیرلایه می گردد. پارامترهای کنترل کننده فرایند لایه نشانی ترکیب محلول شیمیایی، PH و دمای محلول آن است.

**تبخیر حرارتی**<sup>1</sup>: در این روش ماده منبع درون یک محفظه خلأ درون ظرفی قرار می گیرد که تا نقطه ذوب ماده گرم و زیر لایه در بالای منبع قرار می گیرد. فاصله بین زیرلایه و منبع باید بگونهای باشد که ذرات بخار به زیرلایه برسند.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Pulsed laser deposition

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Physical vapor deposition

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Aqueous solution method (Chemical bath deposition)

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Thermal evaporation

**تجزیه گرمایی افشانه ای** <sup>(</sup>: تجزیه گرمایی افشانهای شامل اسپری کردن یک محلول آبی از نمکهای قابل حل اتم های تشکیل دهنده ترکیبات مورد نظر بر روی زیرلایههای از قبل گرم شده است. در این شیوه لایه نشانی معمولاً از گازهای آرگون یا هوا به عنوان گاز حامل استفاده میشود. مزیت عمده روش تجزیه گرمایی افشانهای بر سایر روشهای لایه نشانی در سهولت، ایمنی و هزینه پایین دستگاه و فراوانی مواد اولیه است. پارامترهای مؤثر بر ویژگیهای لایه نشانی در سهولت، ایمنی و هزینه پایین دستگاه و فراوانی مواد اولیه است. پارامترهای مؤثر بر ویژگیهای لایه نشانی در سهولت، ایمنی و هزینه پایین دستگاه و فراوانی مواد اولیه است. پارامترهای مؤثر بر ویژگیهای لایههای نازک تهیه شده به این روش عبارتند از: دمای زیرلایه، ترکیبات محلول، آهنگ اسپری کردن، مدت زمان اسپری و فاصله بین نازل اسپری و زیرلایه. **سل ژل**<sup>3</sup>: روش سل ژل یک روش دمای پایین برای ترکیب مواد معدنی و آلی است. فرایند شامل هیدرولیز و واکنش چگالش<sup>7</sup> ترکیبات آلی فلزی در محلول الکلی است. مزیتهای این روش عبارتند از: دمای میدرولیز و واکنش چگالش<sup>7</sup> ترکیبات آلی فلزی در محلول الکلی است. مزیتهای این روش عبارتند از: دمای میدرولیز و واکنش چگالش<sup>7</sup> محلوم درمای پایین برای ترکیب مواد معدنی و آلی اسپری و زیرلایه. این برای زیرلایه بزرگ و این می بران اسپری و نوان می مواد معدنی و آلی است. فرایند شامل میدرولیز و واکنش چگالش<sup>7</sup> مرکیبات آلی فلزی در محلول الکلی است. مزیتهای این روش عبارتند از: مای کنترل بسیار خوب ضرائب استوکیومتری، سادگی تغییر نسبت اجزا، قابلیت بهبود ریزساختار<sup>3</sup>، دمای بازیخت نسبتاً پایین، امکان پوشش دهی روی سطوح زیرلایه بزرگ و تجهیزات ساده و ارزان.

#### ۱-۸ روش های مشخصه یابی

در این بخش به معرفی و بررسی روشهای مورد استفاده برای مشخصه یابی لایههای نازک با تاکید بر روشهای مورد استفاده درا ین پایان نامه میپردازیم. روشهای مورد استفاده شامل مشخصه یابی لایههای نازک با استفاده از آنالیز XRD (بررسی ویژگیهای ساختاری)، تصاویر SEM (بررسی ریخت شناسی)، آنالیز EDX (بررسی نسبت عنصری)، آنالیز UV-VIS (بررسی ویژگیهای اپتیکی) و آنالیز I-V (بررسی ویژگیهای الکتریکی) میباشند.

## ۱−۸−۱ پراش پر توX (XRD) °

ساختار بلوری لایههای نازک ساخته شده با استفاده از پراش پرتو X (XRD) مطالعه شدند. با استفاده از تابش پرتو X می توان اطلاعات مفیدی مانند پارامترهای شبکه ساختارهای گوناگون، اندازه متوسط

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Sproy pyrolysis

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Sol-gel

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Condensation

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Microstructure

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> X-ray Diffraction

بلور کها، کرنش در ساختار بلوری و فازهای تشکیل شده را بدست آورد. پرتوهای X در محدوده طول موجی ۱/۰ تا ۱۰۰ آنگستروم قرار دارند. اگر الکترونی از پوسته K کنده شده و جای خالی آن با یک الکترون پوسته L که دارای انرژی بیشتر است پر شود، انرژی اضافی به صورت فوتونهای پرتو X آزاد می شود که Kα نامیده می شوند. پرتوهای گسیلی ناشی از پوستههای بالاتر را به ترتیب Kβ، γK و... می نامند. اگر یک الکترون از پوسته L کنده شود الکترونهای پوستههای بالاتر برای پر کردن جای خالی آن گذار انجام می دهند. فوتونهایی که در این گذار تولید می شوند پرتوهای x نامیده می شوند. معمولا تنها پرتوهای سری K برای پراش پرتو X مناسب هستند و طول موجهای بلندتر که از پوستههای بالاتر سرچشمه می گیرند به سادگی جذب می شوند. پدیده پراش به فاصله صفحات بلوری (d<sub>hkl</sub>) از یکدیگر و جهت آنها نسبت به باریکه فرودی (θ) بستگی دارد. اگر اختلاف راه پرتوهای بازتابیده از صفحات متوالی (۲dsinθ) مضرب صحیحی از طول موج تابیده (λ) باشد تداخل سازنده رخ می دهد:

$$n\lambda = 2d_{hkl}sin\theta$$
 (۱۷-۱)  
در این رابطه n یک عدد صحیح و (hkl) اندیس های میلر<sup>۱</sup> صفحات بلوری هستند و این نتیجه قانون  
براگ<sup>۲</sup> است. در شکل(۱–۱۳) طرحوارهای از پراش پرتو X از دو صفحه بازتابنده نشان داده شده است.  
با استفاده از رابطه براگ (۱–۱۷) و رابطه (۱–۱۸) مربوط به فاصله بین صفحات هم خانواده در سیستم  
چهارگوشی<sup>۳</sup> ، رابطه (۱–۱۹) مربوط به ساختار مکعبی و رابطه (۱–۲۰) ثابتهای شبکه بلوری و حجم  
سلول واحد محاسبه شدند:

$$1/d^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2 \tag{1A-1}$$

$$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2 \tag{19-1}$$

$$V = a^2 c \tag{(Y - 1)}$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Miller indices

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Bragg

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Tetragonal

برخی از ویژگیهای استفاده از الگو XRD برای بررسی خواص ساختاری نمونهها به شرح ذیل میباشند [۲۳]:

> به روش مخرب و یا ویژهای برای آماده سازی نمونهها نیاز نمیباشد. امکان انجام آن در اتمسفر خاص و یا شرایط دیگر مانند دمای بالا و یا فشار بالا وجود دارد. امکان کنترل عمق اندازه گیری با تغییر زاویه فرودی بر سطح امکانپذیر است. تخریب در اثر تابش در مواد آلی بسیار پایین است.



تعیین فاز با استفاده از پراش پرتو X اساسا بر پایه مکان قلهها در الگوی پراش استوار است اگرچه شکل قلهها نیز اطلاعات ارزشمندی در بر دارد. انحراف از بلورینگی کامل منجر به پهن شدگی قله پراش میشود. اندازه بلورک و کرنش شبکه دو ویژگی اصلی هستند که میتوان از تجزیه و تحلیل عرض قلهها استخراج کرد. پهنای قلهها با کاهش اندازه بلورکها افزایش مییابند. کرنش میکروسکوپی که بوسیله نواقص بلوری ایجاد میشوند نیز سبب پهن شدگی قلهها میشوند [۲۴]. میدانهای کرنشی ناشی از جابجایی اتمها از مکانهای تعادلی ممکن است بیش از صدها سلول واحد در بلور گسترش یابند این میدانها، کرنش میکروسکوپی نامیده میشوند زیرا در مقیاس طول از معکوس ضریب اتلاف باریکه اشعه ایکس تابیده کوچکتراند [۲۵]. اندازه بلورک و کرنش شبکه هر دو باعث افزایش عرض قله پراش می-شوند. برای محاسبه اندازه بلورک و اندازه کرنش میکروسکوپی میتوان از دو روش معمول شرر<sup>۲</sup> و

<sup>1</sup> Scherrer

ویلیامسون-هال<sup>۱</sup> (W-H) استفاده کرد. دو مقدار مهم در تحلیل الگو پراش تعیین مکان و پهنای قله پراش است. معمولا برای بیان پهنای قله از تمام پهنا در نیم بیشینه<sup>۲</sup> (FWHM) استفاده میشود. در روش شرر اثر پهن شدگی قله به سبب کرنش در نظر گرفته نمیشود و اندازه بلورک (D) برای هر قله به صورت جداگانه محاسبه میشود. رابطه شرر با معادله زیر بیان میشود [۲۴]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{(1-1)}$$

در این رابطه k یک ثابت،  $\lambda$  طول موج پرتو پراش  $\beta$ ،  $\lambda$  پهنا در نیم بیشینه (FWHM) بر حسب رادیان، و  $\beta$  زاویه براگ است.

علاوه بر چگونگی تعریف پهنای قله و توزیع اندازه بلورکها، شکل و راستای بلور نیز برثابت شرر تأثیر می گذارد [۲۶]. مقدار k دریک بلور با توزیع مکعبی، ۹۴/۰ است. با توجه به پیچیدگی تعیین عامل شکل ثابت شرر معمولا نزدیک به یک انتخاب می شود و به این دلیل که در بیشتر مواقع شکل واقعی بلورها ناشناخته است یا به خوبی تعریف نشده است، استفاده از یک عامل شکل میانگین معمولا برابر ۹/۰ کاربردی تر است. اندازه بلورک و کرنش شبکه به شکل متفاوتی بر قله براگ تاثیر می گذارند و هر دو باعث افزایش عرض و نیز باعث تغییر شدت و مکان ۲۵ می شوند [۲۷]. در سال ۱۹۵۳ویلیامسون و هال (H-W) یک روش انتگرال پهنا را ارائه کردند که در آن سهم هر دو نوع پهن شدگی در همه قلههای پراش در نظر گرفته شد [۸۸]. تحلیل H-W یک روش انتگرال پهنای ساده است که درآن افزایش پهنا به سبب اندازه بلورک و کرنش با در نظر گرفتن پهنا قله بصورت تابعی از ۴۵ به هم وابسته می شوند [۲۹]. اندازه بلورک به صورت ۱/cos0 و کرنش به صورت ۲۰۱۹ در پهنای قله تغییر ایجاد می کنند. نتایج را میتوان در قالب معادله (۱–۲۲) نشان داد:

 $\beta cos\theta = k\lambda/D + 4\varepsilon sin\theta \tag{(YT-1)}$ 

در این رابطه  $\mathfrak{s}$  کرنش شبکه،  $\beta$  پهن شدگی قله پراش و  $\theta$  زاویه براگ است.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Williamson-Hall

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Full Width at Half Maximum

این رابطه با این فرض بدست میآید که کرنش در همه جهات بلورشناسی یکسان است. اگر نمودار βcosθ بر حسب ۴sinθ رسم میشود، اندازه بلورک از عرض از مبداء و کرنش شبکه از شیب خط بدست میآید. در شکل (۱–۱۴) یک نمودار ویلیامسون – هال نوعی نشان شده است. در شکل (۱–۱۵) تاثیر کرنش بر روی قله پراش نشان داده شده است.





شکل (۱–۱۵) طرحواره ای از یک شبکه الف) بدون کرنش ب)تحت کرنش یکنواخت ج) کرنش غیر یکنواخت و شکل قله یراش متناظر با آن [۳۱].

در این رساله برای اندازه گیری الگوهای XRD نمونهها از کار از دستگاههای پراش سنج (مدل UNISANCE XMD۳۰۰) و (مدل Bruker, AXS) استفاده شد. اشعه X مورد استفاده در هر دو مدل دارای طول موج ۲۵٬۴۰۶ (Cu ka) بودند.

۱–۸–۲ طیف سنجی رامان

طیف سنجی رامان یک روش طیف نگاری بر پایه پراش ناکشسان نور تکفام است که در آن بسامد یک جزء کوچک از پرتوهای بازتابیده با بسامد موج تکفام تابیده متفاوت است. در روش رامان پراکندگی ناکشسان پرتوهای تابیده در اثر برهمکنش با مولکولهای مرتعش رخ میدهد. به عبارت دیگر طیف رامان از برهمکنش نور (فوتونها) با نوسانات شبکه (فونونها) نمونه سرچشمه می گیرد. نور پراشیدهای که بسامدی متفاوت با نور تابیده دارد طیف رامان را تشکیل میدهد. هنگامیکه یک تابش تکفام با مولکولهای نمونه برخورد می کند در همه جهات پراکنده می شود. بیشتر پرتوهای پراکنده شده بسامدی برابر بسامد پرتو تابیده دارند و پراکندگی رایلی ( را میسازند. تنها بخش کوچکی از تابش پراکنده شده بسامدی متفاوت با پرتو تابیده دارند و پراش رامان را میسازند. هنگامیکه بسامد پرتو تابیده بیشتر از بسامد پرتو پراکنده شده باشد، خطوط استوکس<sup>۲</sup> در طیف رامان دیده می شود. اما زمانیکه بسامد تابش فرودی کمتر از بسامد تابش یراکنده باشد خطوط یاد استوکس<sup>۳</sup> در طیف رامان ظاهر می شوند. تابش پراکنده شده تحت زاویه عمود نسبت به تابش فرودی اندازه گیری می شود. جابجایی استوکس نوارهای رامان شامل گذار از ترازهای انرژی ارتعاشی کمتر به بالاتر است و بنابراین نوارهای استوکس شدیدتر از نوارهای پاد استوکس هستند و از اینرو در طیف سنجیهای مرسوم اندازه گیری میشوند. مقدار تغییر مکان رامان به طول موج تابش فرودی بستگی ندارد. تغییر در قطبش پذیری مولکولهای نمونه در زمان ارتعاش نیاز اساسی در بدست آوردن طیف رامان نمونه است. طیف رامان به صورت شدت بر حسب

<sup>1</sup> Rayleigh

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Stokes lines

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Anti-Stokes lines

جابجایی طول موج ارائه می شود. طیف رامان را می توان در محدوه <sup>۲</sup>-۲۰۰ ۲۰ ۴۰۰۰ ثبت نمود. طیف سنجهای رامان میتوانند یاشنده ٔ یا غیر یاشنده ٔ باشند. طیف سنجهای رامان یاشنده از منشور و یا توری و طیف سنجهای رامان غیر پاشنده از تداخل سنج استفاده میکنند. استفاده از چشمه لیزری به جای لامپ جیوه از اواخر دهه ۶۰ میلادی آغاز شد. این باریکههای لیزری تابش پایدارتر و شدیدتری را ایجاد میکنند. لیزرهای گوناگونی مانند لیزر یون آرگون<sup>۳</sup> (۴۸۸ nm و ۵۱۴/۵) لیزر یون کریپتون<sup>۴</sup> (He-Ne)، لیزر دیودی نزدیک فرو سرخ<sup>۵</sup> (NIR) (NIR)، هلیوم-نئون<sup>۶</sup> (He-Ne)، ها ليزر سنگ نئودميم-ايتريم آلومينيوم<sup>۷</sup> (Nd: YAG) و نئودميم – ايتريم ارتو واناديت<sup>۸</sup> (Nd:YVO<sub>4</sub>). (۱۰۶۴ nm) و لیزر متناوب دوگانه Nd: YAG و Nd:YVO4) برای طیف سنجی رامان مورد استفاده قرار می گیرند. فیلترها و توریهای ایتیکی مختلف با کیفیت بالا مانند توریهای تکفام ساز دوتایی و سه تایی<sup>۰</sup>، فیلترهای شکافی پیشرفته <sup>۱</sup>٬ فیلترهای هولوگرافیک<sup>۱۱</sup> برای جداسازی خطوط رامان تقریبا ضعیف از تابشهای پراکنده رایلی بکار گرفته میشود. یک سیستم رامان نوعی شامل چهار جزء اصلي: چشمه تحريک (ليزر)، سيستم تابش به نمونه و قطعات جمع آوري نور، انتخاب کننده طول موج (فیلتر یا طیف سنج) و آشکارساز (آرایه فوتو دیود، CCD) است. سطح نمونه با باریکه لیزر در محدوده فرابنفش(UV)، مرئی (Vis) یا نزدیک فروسرخ (NIR) تحت تابش قرار می گیرد. نور پراکنده شده با یک لنز جمع آوری می شود و از میان یک فیلتر یا طیف سنج برای بدست آوردن طیف رامان عبور داده می شود. در شکل (۱–۱۶) یک طرحواره از قسمتهای مختلف یک دستگاه رامان نشان داده شده است [77-77].

<sup>5</sup> Near Infrared

<sup>8</sup> Neodymium–Yttrium Ortho-Vanadate
<sup>9</sup> Neodymium–Yttrium Ortho-Vanadate

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dispersive

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Non-dispersive

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Argon ion

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Krypton ion

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Helium–Neon

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Neodymium–Yttrium Aluminum Garnet

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Super notch filters

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Holographic filters



شکل (۱-۱۶) طرح کلی از قسمتهای مختلف یک طیف سنج رامان :-ابزار اپتیکی برای تمرکز باریکه لیزر بر روی نمونه.۲-ابزار اپتیکی برای جمع آوری تابش پراشیده [۳۲].

در این رساله برای تهیه طیف رامان نمونههای تهیه شده از یک دستگاه طیف سنجی رامان (مدل -Ava Raman-PRB-785) با طول موج تحریک ۷۸۵nm در دمای اتاق استفاده شد.

۱-۸-۳ آنالیز طیف سنجی پراش پر تو X (EDX) <sup>۱</sup>

طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس از آشکارسازی طیف پرتو X منتشر شده از نمونه جامد بمباران شده با باریکه متمرکز الکترونی برای تجزیه و تحلیل شیمیایی موضعی استفاده می کند. هنگامیکه نمونه با یک باریکه الکترونی بمباران میشود، الکترونها از اتمهای تشکیل دهنده سطح نمونه به بیرون پرتاب میشوند. تهی جاهای الکترونی بوجود آمده با الکترونهایی از حالتهای بالاتر پر میشوند، و انرژی آزاد شده توسط این فرایند به صورت پرتو X گسیل میشود. انرژی پرتو X مشخصه عنصری است که از آن گسیل شده است. تجزیه و تحلیل کمی (تعیین غلظت عناصر موجود) مستلزم اندازه گیری شدت خطوط هر عنصر در نمونه است. هر فوتون پرتو X که به آشکارساز میرسد، یک تپ<sup>۲</sup> قابل اندازه گیری و قابل شمارش را تولید می کند و آشکارساز فراوانی نسبی پرتو X را نسبت به انرژی آن اندازه گیری می کند. در آشکارسازی معمولا از سیلیکون آلاییده با لیتیوم (Li:S) و یا بلور ژرمانیوم (Ge) بسیار خالص استفاده میشود. به طور کلی، درون ماده آشکارساز جفتهای الکترون – حفره با تحریک پرتو X تولید میشوند. انرژی لازم برای تولید یک جفت الکترون حفره برای (Li:Si) برابر با AP است، و برای PV می و مواد انرژی لازم برای تولید یک بو X میتواند چند ke و بالاتر باشد (بسته به انرژی الکترون اولیه و مواد

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Pulse

بمباران شده) یک تک فوتون می تواند هزاران جفت الکترون حفره را تولید کند. بنابراین، تعداد الکترون ها و حفرهها مقیاسی مستقیم از انرژی پرتو X فرودی است. جفتهای الکترون - حفره بر اثر میدان الكتريكي ناشي از باياس منفى (تقريبا keV /٥-١) كه بر بلور Si اعمال مي شود، جدا مي شوند. هر پر تو X هنگام برخورد با آشکارساز یک تپ بار متناسب با انرژی پرتو X تابیده تولید میکند. تپ بار بوسیله یک تقویت کننده حساس به بار به تپ ولتاژ تبدیل می شود (که متناسب با انرژی پرتو X است). این سیگنال سپس به یک تحلیلگر چند کاناله <sup>(</sup>(MCA) فرستاده می شود که در آن تپها براساس ولتاژ دسته بندی می شوند و در نهایت انرژی هر پرتو X فرودی (که از ولتاژ اندازه گیری شده تعیین می شود) به یک رایانه برای بررسی و نمایش دادهها فرستاده میشود. بلور آشکارساز برای به حداقل رساندن سهم جفتهای الکترون – حفرهای گرمایی تولید شده و برای جلوگیری از پخش Li در بلور (Si:Li) با نیتروژن مایع سرد میشود. اشعههای ایکس با انرژیهای متفاوت در زمان ورود به آشکارساز به طور همزمان اندازه گیری می شوند تا یک طیف کامل بدست آید. که به تجزیه و تحلیل کیفی کمک می کند. این طیف برای تعیین ترکیب عنصری حجم نمونه بکار می رود. حداقل محدودیت تشخیص از ۰/۱ تا چند درصد اتمی است [۳۵–۳۵]. از روشهای دیگر آنالیز عنصری روش میکرو آنالیز روبش الکترونی ً است در این روش حجم کوچکی از ماده جامد ( ۱۰ nm -۱ μm) با پرتو الکترونی شتاب دار و متمرکز بمباران می شود و فوتون های اشعه ایکس تولید شده جمع آوری می شوند. روش (EPMA) برای عناصر سبک قابل استفاده است اما در مواد حجمی که همگن نیستند با خطای زیادی همراه است. در این تحقیق برای بررسی تناسب عنصری نمونه های تهیه شده از یک دستگاه میکروسکوپ روبشی (SEM) مدل (VEGA\\/TESCAN-XMU) مجهز به آناليزور EDX استفاده شد.

### ۱-۸-۴ میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۳</sup>

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بر اساس روبش تناوبی سطح نمونه توسط باریکه الکترونی کانونی

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Multichannel analyzer

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Electron-probe microanalysis

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Scanning electron microscope

شده کار می کند. در این روش باریکهای از الکترونهای گسیل شده از یک تفنگ الکترونی توسط سه عدد عدسي الكتروني كانوني مي شود. وقتى باريكه با سطح برخورد كند الكترون هاي ثانويه گسيل مي-شوند که بوسیله یک میدان الکتریکی به سمت جمع کننده هدایت می شوند. در هر لحظه شدت جریانی که توسط جمع کننده ثبت می شود با خواص گسیلی ناحیه ای که در برخورد در گیر شده، تعیین می شود. با توجه به ولتاژهای اعمال شده همه الکترونهای ثانویه و یا فقط الکترونهایی که بطور کشسان بازتابیدهاند را می توان جمع کرد. این سیگنال توسط تکثیر کننده الکترون تقویت می شود و یک تقویت کننده دیگر به طور سری به آن متصل است. این سیگنال روشنایی لکه را بر روی صفحه لامپ پرتو کاتدی تعیین می کند. روی صفحه لامپ، تصویری از سطح نمونه تشکیل می شود که اساسا متناظر با توزيع ضريب گسيل ثانويه و شكل هندسي سطح است كه به نوبه خود شكل ميدان الكتريكي نزديك سطح را تغییر میدهد. برای دستیابی به کنتراست کافی است، لازم است که تعداد کافی از الکترونهای اولیه به نمونه برخورد کنند تا اینکه اختلافهای واقعی در گسیل ثانویه توسط افت و خیزهای آماری جریان پوشیده نشوند. بنابراین هرچه چگالی جریان باریکه بیشتر باشد و زمان بررسی (مدت زمانیکه باریکه بر روی لکه معینی کانونی میشود) طولانیتر شود جزئیات بیشتری را میتوان مشاهده کرد. بزرگنمایی این میکروسکوپ را میتوان در گستره ۱۰ تا ۵۰۰۰۰۰ تغییر داد [۳۷]. در اثر برخورد باریکه الکترونی به نمونهها نیمرسانا و یا نارسانا، الکترونها بر روی سطح نمونه جمع شده و ميتوانند باعث تغيير مسير الكترونها از مسير مستقيم شوند اين پديده به شكل نقاط بسيار روشن در نمونه ديده مي شود؛ به همين علت، نمونهها توسط لايه بسيار نازكي از يك ماده رسانا كه معمولاً طلا،

پلاتین و یا کربن است، پوشش داده شوند تا سطح نمونهها با نمونه گیر، پایه و ... یک مدار الکتریکی تشکیل دهند [۳۸].

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Contrast



۱-۸-۵ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۱</sup>

I-۸-۹ طیف سنجی ناحیه مرئی-فرابنفش (UV-Vis)

اساس کار میکروسکوپ روبش گسیل میدانی (FESEM) مشابه میکروسکوپ الکترونی روبشی است و در آن منبع باریکه الکترونی یک منبع گسیل میدان<sup>۲</sup> است و میتواند عمق میدان و حد تفکیک بسیار بالاتری نسبت به میکروسکوپ الکترونی روبشی ایجاد کند.

در این رساله برای بررسی مورفولوژی نمونهها از یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (VEGA\\TESCAN-LMU) و یک دستگاه میکروسکوپ روبشی گسیل میدانی مدل (VEGA\\TESCAN-LMU) (S) استفاده شد.

طیف سنجی ناحیه مرئی-فرابنفش (UV-Vis) یک آنالیز مفید برای بررسی خواص اپتیکی انواع نمونهها است. هنگامیکه موج الکترو مغناطیسی با یک زیرلایه برخورد میکند، یک ناحیه از طول موج فرودی جذب میشوند و ناحیه دیگر عبور میکند. محدوده طیف UV-Vis بین حدود ۱۹۰ تا ۷۵۰ است. یک طیف سنج میتواند یک یا دو باریکهای باشد. در طیف سنج تک باریکهای، همه نور فرودی از میان نمونه میگذرد و در طیف سنج دو باریکهای، نور فرودی قبل از اینکه به نمونه برسد به دو باریکه جداگانه

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Field Emission Scanning Electron Microscopy

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Field Emission

ضریب جذب (α) که معیاری از فاصله انتشار باریکه نوری به داخل نمونه تا قبل ازکاهش شدت آن به ۱/eمقدار اولیه است برای لایهای به ضخامت d از رابطه (۱-۲۴) بدست آید:

$$\alpha = -\frac{1}{d}\ln(\frac{1}{T}) \tag{(74-1)}$$

در رابطه (۱–۲۴) اثرات بازتاب در نظر گرفته نشده است. با در نظر گرفتن بازتاب (R) از هر دو سطح جلویی و پشتی نمونه رابطه مربوط به ضریب جذب به شکل زیر اصلاح میشود.

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1-R)^2}{T} \right] \tag{7a-1}$$

راههای متفاوتی برای جذب نور توسط یک نیمرسانا وجود دارد: جذب بین نواری، جذب توسط آلایندهها، جذب اکسیتونی<sup>۱</sup>، جذب توسط حاملهای آزاد و جذب توسط شبکه بلوری. جذب بین نواری، که منجر به تولید جفت الکترون–حفره شده نتیجه برانگیختگی اپتیکی الکترونها از نواز ظرفیت به نوار رسانش است. فرایند جذب نور باید از قوانین پایستگی انرژی و اندازه حرکت پیروی کند و حداقل انرژی کوانتومی لازم برای تحریک الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش، برابر با گاف انرژی نیمرسانا است. تمام نیمرساناها را میتوان به دو گروه گاف نواری مستقیم<sup>۲</sup> و گاف نواری غیر مستقیم<sup>۳</sup> تقسیم کرد. در

<sup>1</sup> Exciton

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Direct band gap

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> In direct band gap
نیمرسانا با گاف نواری مستقیم، موقعیت بیشینه نوار ظرفیت و کمینه نوار رسانش در فضای k (فضای بردارهای موج) بر یکدیگر منطبقاند، در حالیکه در نیمرسانای با گاف نواری غیر مستقیم کمینه نوار رسانش و بیشینه نوار ظرفیت دارای k متفاوتی هستند. در نزدیکی لبه جذب اصلی در یک نیمرسانا با گاف نواری مستقیم تنها جذب فوتون برای گذار الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش کافی است. برعکس، در مورد یک نیمرسانا با گاف نواری مستقیم تنها جذب فوتون برای گذار الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش کافی است. الکترون و فوتون) برای حفظ بقای اندازه حرکت ضروری است. این ذره اضافی فونون میباشد. به این الکترون و فوتون) برای حفظ بقای اندازه حرکت ضروری است. این ذره اضافی فونون میباشد. به این تر تیب جذب نور در نیمرسانای مستقیم در نزدیکی لبه جذب، نسبت به نیمرسانای غیر مستقیم محتمل- تر خواهد بود [۳۰–۴۰]. حضور نواقص بلوری منجر به ایجاد ترازهای انرژی در گاف نواری میشود. گاف نواری نیمرساناها را میتوان با استفاده از رابطه تاوک<sup>۱</sup> (۱–۲۶) بدست آورد:

$$\alpha h v = A (E_g - h v)^m \tag{(YP-1)}$$

در این رابطه α ضریب جذب، hv انرژی فوتون فرودی و A یک ثابت است که به جرم مؤثر الکترون و حفره و ضریب شکست ماده بستگی دارد. برای گذارهای مستقیم و مجاز باشد مقدار m برابر ۱/۲ و برای گذارهای غیر مستقیم برابر با ۲ خواهد بود. بنابراین برای محاسبه گاف نواری میتوان از برازش قسمت خطی نمودار نمودار hv - <sup>m</sup>(αhv) با محور انرژی (hv) استفاده کرد. در شکل (۱–۱۸) نمودار انرزی الکترونها بر حسب اندازه حرکت در نیمرساناهای مستقیم و غیر مستقیم نشان داده شده است.



شکل (۱–۱۸) طرحواره ای از انرژی الکترون ها بصورت تابعی از اندازه حرکت آن در یک الف) نیمرسانا مستقیم و ب) غیر مستقیم [۴۱].

<sup>1</sup> Tauc

ثابتهای اپتیکی مانند ضرایب شکست (n) و ضریب خاموشی (k) را میتوان با استفاده از اندازه گیری طیف عبور و بازتاب لایه نازک بدست آورد. ضریب شکست یک ثابت اپتیکی مهم در مواد است و رابطه آن با طول موج نور فرودی به عنوان رابطه پاشندگی شناخته میشود. یک موج الکترو مغناطیسی هنگامیکه از درون یک ماده اتلاف کننده میگذرد تضعیف میشود. در محیطهای جاذب ضریب شکست به صورت n+ik تعریف میشود که در آن k و n به ترتیب ضرایب موهومی و حقیقی ضریب شکست هستند. k همچنین ضریب خاموشی<sup>1</sup> نامیده میشود که اتلاف کلی اپتیکی به سبب عبور و پراکندگی را نشان میدهد. ضریب خاموشی نشان دهنده کسری از نور است که به سبب پراکندگی درون ماده اتلاف میشود [۴۲].

با استفاده از رابطه ضریب شکست و بردار انتشار مختلط و رابطه پاشندگی میتوان ثابتهای اپتیکی ضریب شکست و ضریب خاموشی را بدست آورد.

$$\hat{n} = n + ik \tag{(YV-1)}$$

$$\hat{k} = k_r + k_i \tag{(YA-1)}$$

$$\hat{k} = \hat{n}\frac{\omega}{c} \tag{(Y9-1)}$$

با توجه به این روابط قسمت موهومی بردار انتشار ضریب خاموشی k<sub>i</sub> را بدست می دهد.

$$k_r = \frac{n\omega}{c} \tag{(1'-1)}$$

$$k_i = \frac{k\omega}{c} \tag{(1-1)}$$

رابطه بین ضریب خاموشی و ضریب جذب مطابق رابطه (۱–۳۱) میباشد:

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Extinction coefficient

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \tag{(T-1)}$$

ضریب فرنل انعکاس در تابش عمودی بین دو محیط از رابطه زیر بدست میآید:
$$r_{12}=rac{n_2-n_1}{n_2+n_1}$$

در نتیجه اگر محیط اول هوا باشد ( $n_1=1$ ) می توان بازتاب را با رابطه (1-7) نشان داد [77]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \tag{(7^{+}-1)}$$

رابطه بین ضریب شکست نمونه و بازتاب و ضریب خاموشی به صورت زیر بیان می شود:

$$n = \frac{1+R}{1-R} \pm \left[\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2\right]^{1/2}$$
(ran)

$$\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i \tag{(7.7)}$$

که قسمت حقیقی و موهومی آن با روابط زیر داده میشوند:

$$\varepsilon_r = n^2 - k^2 \tag{(Y-1)}$$

$$\varepsilon_i = 2nk$$
 (٣٨-١)

 $n^2$  بدلیل کوچک بودن مقدار k در نیمرساناها، مقدار  $k^2$  بسیار کوچک بوده و بنابراین قسمت حقیقی به  $n^2$  بستگی دارد. قسمت مقدار k بستگی داشته و رفتار مشابه آن از خود نشان میدهد. قسمت حقیقی

$$\sigma_{opt} = \alpha nc/4\pi \tag{(3-1)}$$

در این رابطه  $\alpha$  ضریب جذب اپتیکی، n ضریب شکست ماده و c سرعت نور در خلاءاست. برای تعیین ضخامت لایههای نازک میتوان از طیفهای عبور و جذب و بازتاب استفاده کرد. یکی از روشهای تعیین ضخامت با استفاده از طیفهای اپتیکی روشی است که توسط مانیفیسر و همکاران ۱ در سال ۱۹۷۶ ارائه شد[۴۳] و در سال ۱۹۸۳ بوسیله سوان-پل<sup>۲</sup> تصحیح و تکمیل گردید [۴۴]. برای محاسبه ضخامت و ضریب شکست در این روش از منحنی پوش رسم شده بر منحنی عبور و مشخص نمودن مقادیر بیشینه و کمینه عبور در منحنی پوش رسم شده، استفاده می شود. مقدار ضریب شکست با استفاده از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$n(\lambda) = \left[N + (N^2 - S^2)^{1/2}\right]^{\frac{1}{2}}$$
(4.-1)

$$N = 2S\frac{T_M - T_m}{T_m T_M} + \frac{1 + S^2}{2}$$
(f)-1)

در این روابط S ضریب شکست زیر لایه وپارامترهای T<sub>M</sub> و T<sub>m</sub> به ترتیب معرف مقادیر بیشینه و کمینه در پوش رسم شده بر طیف عبور هستند. ضریب شکست زیرلایه با استفاده از طیف عبور آن (T<sub>s</sub>) از رابطه زیر بدست میآید:

که در آن N با رابطه زیر بیان میشود:

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Manifacier et al.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Swanepoel

$$s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1\right)^{1/2} \tag{47-1}$$

برای محاسبه ضخامت از رابطه زیر استفاده می شود:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \tag{$\mathcal{F}^{-1}$}$$

در این رابطه  $n_1$  و  $n_2$  ضرایب شکست در دو کمینه (بیشینه) متوالی و  $\lambda_1$  و  $\lambda_1$  طول موجهای متناظر با این دو مقدار هستند. در شکل (۱۹–۱۹) منحنیهای پوش رسم شده بر منحنی طیف عبور یک نمونه نوعی نشان داده شده است.



شکل(۱–۱۹) منحنیهای پوش بیشینه (TM) و کمینه (Tm)رسم شده بر منحنی طیف عبور (T) [۴۵]. روش دیگر برای محاسبه ضخامت استفاده از نرم افزار پوما<sup>۱</sup> (رویکرد کمینه سازی بدون محدودیت معکوس) است. در این روش با استفاده از یک عملیات سه مرحله ای و با استفاده از طیفهای جذب و یا عبور ضخامت لایه بدست میآید. زیرلایه شیشهای با ضخامت بالا نسبت به ضخامت لایه سبب میشود که نیازبه اضافه کردن اثرات تداخل ناشی از بازتاب چندگانه در زیرلایه نباشد. عبور از یک لایه نازک انباشت شده بر روی یک زیرلایه شفاف و ضخیم با رابطه زیر بیان میشود:

$$T = T(\lambda, s(\lambda), d, n(\lambda), k(\lambda)) = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2}$$
(ff-1)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Pointwise Unconstrained Minimization Approach

$$A = 16s(n^2 + k^2) \tag{6a-1}$$

$$B = [(n+1)^2 + k^2][(n+1)(n+s^2) + k^2]$$
(\*8-1)

$$c = [(n^{2} - 1 + k^{2})(n^{2} - s^{2} + k^{2}) - 2k^{2}(s^{2} + 1)]2cos\varphi$$
  
- k[2(n^{2} - s^{2} + k^{2}) + (s^{2} + 1)(n^{2} - 1 + k^{2})]2sin\varphi (\*Y-1)

$$D = [(n-1)^2 + k^2][(n-1)(n-s^2) + k^2]$$
(\*\Lambda-1)

$$\varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda}$$
  $x = exp(-\alpha d)$   $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$  (fg-1)

در این رابطه s ضریب شکست زیرلایه، n و k قسمت حقیقی و موهومی ضریب شکست، b ضخامت لایه،  $\lambda_i, T^{meas}$  ( $\lambda_i, T^{meas}$  ( $\lambda_i$ ) با  $\lambda$  طول موج نور فرودی و  $\alpha$  ضریب جذب لایه است. مجموعه ای از دادههای تجربی(( $\lambda_i, T^{meas}$ ) با  $\lambda$  شرایط زیر بدست می آید که بر اساس آن d، ( $\lambda_i$ ) و  $n(\lambda)$  تخمین زده می شوند:

$$\lambda_{\min} \le \lambda_i < \lambda_{i+1} \le \lambda_{\max} \qquad i = 1, \dots, N \qquad (\Delta \cdot - 1)$$

فرایند بهینه سازی به دنبال دست یابی به ضخامتی است که اختلاف بین طیفهای اندازه گیری شده و تئوری را کاهش میدهد. کمینه کردن با تقسیم دامنه ضخامت  $\Delta d_R$  به گامهای ضخامت  $\Delta d_s$  آغاز می شود و فرایند کاهش  $\Delta d_R$  و  $\Delta d_R$  تا یافتن ضخامت بهینه شده ادامه می یابد. دادههای عبور تجربی با مقادیر تئوری بدست آمده از پوما مقایسه می شود . تفاوت بین دو مقدار تا زمانی که بهترین مقدار برای ضریب شکست n، ضریب خاموشی k و ضخامت d به دست نیاید، به حداقل می رسد . پولمان <sup>۱</sup> و همکاران روش پوما را مورد بررسی و آزمایش قرار دادند و نشان دادند که تخمین خوبی از ثابتهای اپتیکی لایههای نازک ارائه می کند [۴۶]. در شکل (۱–۲۰) منحنی طیف عبور تجربی و منحنی بدست آمده از روش پوما با یکدیگر مقایسه شده اند.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Poelman et al.



شکل (۱-۲۰) مقایسه طیف عبور تجربی و بدست آمده از روش پوما [۴۷].

در طیف سنج UV-VIS استفاده شده در این تحقیق منبع تابش نور فرابنفش لامپ زنون است که با تحریک الکتریکی در فشار پایین طیف پیوسته UV در محدوده nm-۱۶۰ ۳۷۵-۳۷۵ گسیل می کند. منبع تابش نور مرئی لامپ تنگستن است که طول موجی در محدوده mn-۳۵۰-۱۱۰۰ ایجاد می کند.

۱-۸-۷ مشخصه یابی الکتریکی

رفتار ماده نیمرسانا در برابر عبور جریان الکتریکی یکی از روشهای اولیه بررسی ویژگی الکتریکی ماده نیمرسانا است. مقاومت الکتریکی بطور معکوس با چگالی بار و تحرک حاملها متناسب است. تغییر در پیوندهای شیمایی برچگالی حالتها تاثیر گذاشته و تغییرات ساختاری، تحرک حاملها را تحت تاثیر قرار میدهد. برای اندازه گیری مقاومت الکتریکی میتوان از روش دو نقطهای و یا چهار نقطهای <sup>۱</sup> استفاده کرد. روش دو نقطهای (دو اتصالی) روشی ساده برای اندازه گیری مقاومت است در این روش پتانسیلی بین دو نقطه برقرار شده و جریان عبوری اندازه گیری میشود. برای نمونه چهار گوش مقاومت م رابطه زیر بدست میآید:

$$ho = \frac{VA}{Is}$$
 (۵۱-۱)  
در این رابطهV اختلاف پتانسیل بین دو نقطه، I جریان عبوری از میان نمونه، A سطح مقطع نمونه و s  
فاصله بین دو نقطه اتصال است. این روش زمانیکه مقاومت خیلی زیاد است کاربرد دارد.

<sup>1</sup> Four probe

روش چهار نقطهای یک روش بسیار معمول برای اندازه گیری مقاومت سطحی لایههای نازک و ویفرهای نیمرسانا است. دو پایه برای جریان و دو پایه برای اندازه گیری ولتاژ بکار میرود. استفاده از روش چهار نقطهای خطاهای ناشی از مقاومت پایهها و مقاومت اتصال بین هر پایه فلزی و ماده نیمرسانا را حذف می کند. این روش شامل چهار پایه با فاصله یکسان و همراستا است که با مادهای که مقاومت آن مشخص نیست اتصال برقرار می کنند. دو پایه خارجی منبع جریان و دو پایه داخلی ولتاژ نمونه را نشان میدهد. دو فرمول برای محاسبه مقاومت لایههای نازک بکار میرود. روش اول که بر اساس ضریب هندسی (F) برابر ۴/۵۳۲ است (رابطه ۱–۵۲) و روش دوم با استفاده از یک تابع هایپربولیک سینوسی است (رابطه ۱–۵۳).

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln(2)} \left( \frac{V}{I} \right) = 4.532 t \left( \frac{V}{I} \right) F_c \tag{(\Delta 7-1)}$$

$$\rho = \frac{V}{I} \frac{\pi t}{\ln(\frac{\sinh(\frac{t}{S})}{\sinh(\frac{t}{2S})})}$$
( $\Delta T - 1$ )

در این رابطه t ضخامت لایه نازک و Fc عامل تصحیح است که تابعی از پهنای نمونه، ارتفاع، طول، فاصله بین پایهها و موقعیت پایهها بر روی نمونه میباشد. است. مقاومت سطحی لایه نازک از این رابطه بدست میآید:

$$R_{s}(\Omega/sq) = \frac{\rho}{t} = 4.532(\frac{V}{I})F_{c}$$
 (۵۴-۱)  
معمولا Fc در صورت برقراری تقریبهای زیر یک در نظر گرفته میشود:  
1- $s << d$ ، ابعاد نمونه خیلی بزرگتر از فاصله بین پایهها است.  
1-  $s << t$ ، ضخامت لایه خیلی کمتر از فاصله بین پایهها است.  
در شکل (۱-۲۱) طرحوارهای از دو روش دونقطهای (الف) و چهار نقطه ای (ب) برای بررسی مقاومت  
لکتریکی یک نمونه رسم شده است.



شکل (۱–۲۱) طرحواره ای از: (الف) روش دونقطه ای و (ب) چهار نقطه ای برای بررسی مقاومت الکتریکی یک نمونه [۵۹–۴۹].

در این رساله از یک دستگاه چهار نقطهای (مدلRM3-AR ساخت شرکت JANDEL) برای اندازه گیری مقاومت سطحی لایههای نازک استفاده شد. در هنگام کار باید باید توجه داشت که نوک پایهها نباید به لبههای نمونه نزدیک باشند.

اگر یک رسانا حامل جریان الکتریکی در جهت x (Ix) در یک میدان مغناطیسی (Bz) ، عمود بر جهت جریان قرار گیرد (شکل ۱–۲۲)، آنگاه حاملهای بار تحت اثر نیروی منحرف کننده لورنتس<sup>۱</sup> که هم بر میدان مغناطیسی و هم بر جهت جریان عمود است (راستای y) قرار می گیرند. میدان عرضی ایجادشده (میدان هال) از رابطه (۱–۵۵) بدست می آید:

$$E_y = \frac{J_x B_z}{neA}$$
 (۵۵–۱)  
که در آن  $x$  چگالی جریان و n چگالی حاملهای بار است. اگر حاملهای بار حفرهها باشند در جهت  
y + و اگر الکترونها باشند در جهت y – حرکت میکنند. در نتیجه از این روش می توان برای تعیین  
نوع حامل بار در نیمرسانا نیز استفاده کرد. ولتاژ هال (V<sub>H</sub>) و ضریب هال (R<sub>H</sub>) برای نمونه با ضخامت t

$$V_H = \frac{IB}{net} \tag{$\Delta F-1$}$$

$$R_{\rm H} = \frac{E_{\rm y}}{J_{\rm x}B_{\rm z}} = \frac{1}{\rm ne} = \mu\rho \tag{\Delta V-1}$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Lorentz

zرفتن نمونه در شرایط آزمایش هال نشان داده شده است. z x x x x x y y x y y

در این روابط  $\mu$  تحرک پذیری حامل ها و ho رسانندگی نمونه است. در شکل (۱–۲۲) چگونگی قرار

شکل (۱-۲۲) طرحواره ای از یک نمونه قرار گرفته در شرایط انجام آزمایش هال [۵۱]. در این رساله برای ایجاد میدان مغناطیسی از آهنربای الکتریکی استفاده شد و سیم پیچهای آنها با سیم رابط بطور سری بسته شد بطوریکه جهت جریان در آنها عکس یکدیگر شده و قطبهای مغناطیسی مخالف ایجاد شد. دو قطب آهنربا در فاصله بسیار کمی از یکدیگر قرار داده شدند تا میدان یکنواختی بر روی نمونه ایجاد شود، شدت میدان مغناطیسی ایجاد شده بین دو قطب آهنربا بوسیله تسلامتر اندازه گیری شد و در مقدار ۴/۰تسلا ثابت نگه داشته شد.

از ابزارهای اندازه گیری دقیق منحنی ولتاژ- جریان، دستگاه آنالیز کننده الکتروشیمیایی<sup>۱</sup> است. یک پتانسیومتر سه الکترودی شامل الکترودهای کار<sup>۲</sup>، مرجع<sup>۳</sup> و شمارنده<sup>۴</sup> است. برای اندازه گیری رابطه ولتاژ- جریان، ولتاژ بین الکترود مرجع و الکترود کار اعمال میشود و جریان بین الکترود کار و الکترود شمارنده اندازه گیری می گردد. برای رسم منحنی ولتامتری چرخه ای<sup>۵</sup> پتانسیل اعمالی به الکترود کار به صورت خطی با زمان تغییر می کند و پس از رسیدن به ولتاژ تعیین شده، پتانسیل الکترود کار در جهت عکس تغییر می کند تا به پتانسیل اولیه باز گردد و نمودار جریان ایجاد شده در الکترود کار بر حسب ولتاژ الکترود کار رسم می شود. برای اندازه گیری مشخصه ولتاژ-جریان نمونه های تهیه شده از

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Electrochemical Analyzer

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Working electrode

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Reference electrode

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Counter electrode

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Cyclic voltammetry

یک دستگاه آنالیز کننده الکتروشیمیایی (Potentiostat/Galvanostat) ساخت شرکت مهندسی الکترونیک و کامپیوتر به پژوه (مدل PGS 2065) استفاده شد.

برای بررسی رفتار دیودی یک قطعه n-n از نتایج بدست آمده از منحنی ولتاژ- جریان قطعه تحت تابش و در شرایط تاریکی استفاده می شود. با توجه به مباحث فصل اول در بخش (۱-۴) می توان ولتاژ مدار باز، جریان مدار کوتاه را از نمودار ولتاژ- جریان بدست آمده تعیین کرد. با توجه به رابطه کلی جریان تاریکی (۱-۹) و دوباره نویسی آن به صورت رابطه (۱-۷۵)می توان با استفاده از نمودار نیمه لگاریتمی تاریکی (۱-۹) و دوباره نویسی آن به صورت رابطه (۱-۵۷)می توان با استفاده از نمودار نیمه لگاریتمی تاریکی (۱-۹) و دوباره نویسی آن به صورت رابطه (۱-۷۵)می توان با استفاده از نمودار نیمه لگاریتمی تاریکی (۱-۹) و دوباره نویسی آن به صورت رابطه (۱-۵۷)می توان با استفاده از نمودار نیمه لگاریتمی تاریکی (۱-۹) و دوباره نویسی آن به صورت رابطه (۱-۵۷)می توان با استفاده از نمودار نیمه لگاریتمی را-۷المی می توان با استفاده از نمودار نیمه لگاریتمی را-۷المی می توان با استفاده از نمودار نیمه لگاریتمی مرد ای در (۱-۹) و دوباره نویسی آن به صورت رابطه (۱-۵۷)می توان با استفاده از نمودار نیمه لگاریتمی تاریکی در ای می توان با استفاده از نمودار نیمه لگاریتمی در ای در (۱-۷) می توان با ستفاده از نمودار نیمه لگاریتمی مرد را میمه می می می در در (۱-۷) می می می در در در در (۱) و جریان اشباع (۱۰ (۱) می توان با می در در (۱۰ (۱) در ۱۰-۷) و می می می در می می در در ای می در در (۱-۵۰) می در در (۱-۵) و می می در می در می می در می می در می در می در در (۱-۵) و می می در در (۱-۵) و می می در می در می در می در می در در (۱۰ (۱) در (۱۰ (۱) و می در در رسم شده است.

$$\frac{dV}{d(\ln(I))} = \frac{nkT}{q}$$
 (۵۸–۱)  
در یک دیود جریان اشباع معکوس از رابطه (۱–۵۹) پیروی می کند:  
 $I_S = AA^* exp\left(\frac{-\phi}{kT}\right)$  (۵۹–۱)  
در این رابطه A مساحت دیود، <sup>\*</sup>A ثابت ریچاردسون<sup>۱</sup>،  $\varphi$  ارتفاع سد پتانسیل و T دمای اندازه گیری و  
x ثابت بولتزمن است. با بدست آوردن Is از نمودار V–۱) و رابطه (۱–۵۹) می توان ارتفاع سد در  
پیوند n-q را بدست آورد.  
تغییرات منحنی V-I دیود تحت تاثیر مقاومتهای سری و موازی اتصالات و مواد بکار رفته است. برای  
بدست آوردن مقاومتها از رابطه (۱–۹۹) استفاده میشود. با رسم منحنی <sup>\*</sup>R بر حسب V می توان  
مقاومتهای سری و موازی را بدست آورد. <sub>R</sub>s برابر مقدار ثابت <sup>\*</sup>R در ولتاژهای بایاس مستقیم زیاد و  
R<sup>sh</sup> برابرمقدار ثابت <sup>\*</sup>R در ولتاژهای بایاس معکوس است.

<sup>1</sup> Richardson constant

برای بررسی رفتار الکتریکی قطعه های n-n ساخته شده تحت تابش از یک دستگاه شبیه ساز خورشیدی استفاده شد. این دستگاه بر اساس نور ترکیبی هالوژن و LED عمل می کند. لامپهای هالوژن عمدتاً طیف ناحیه قرمز و مادون قرمز نزدیک را تأمین می کنند و LED ها بخشهای مرئی را پوشش می دهند. از LED های سفید و نیز تک طول موج در طول موجهای مختلف برای تأمین نور استفاده می شود. شدت نور LED های سفید و نیز تک طول موج در طول موجهای مختلف برای تأمین نور استفاده می شود. پایان نامه از دستگاه شبیه ساز ساخت شرکت شریف سولار استفاده شد. برای اطمینان از ایجاد طیف یایان نامه از دستگاه شبیه ساز ساخت شرکت شریف سولار استفاده شد. برای اطمینان از ایجاد طیف 1.5 MA در مکان نمونه از یک سلول کالیبراسیون (فتودیود) استفاده شد به صورتی که شدت

فصل دوم

مروری بر کارهای دیگر

## روش های لایه نشانی بر پایه خلاء روش های لایه نشانی بدون نیاز به خلاء

## ۲–۱ مقدمه

با توجه به اینکه روشهای شیمیایی و فیزیکی فراوانی برای لایه نشانی لایههای نازک CZTS مانند کندوپاش باریکه اتمی، تبخیر حرارتی، لیزر پالسی، اسپری پایرولیزیز، آبکاری و لایه نشانی سل-ژل چرخشی وجود دارد توجه در به بکارگیری روشهای کم هزینه برای تهیه لایههای جاذب پر بازده CZTS اهمیت فراوانی دارد. در این فصل به مرور برخی گزارشها در تهیه لایههای نازک CZTS در دو گروه بر پایه خلاء و بدون نیاز به خلاء میپردازیم.

۲-۲ روشهای بر پایه خلا

۲-۲-۱ لایه نشانی به روش کندوپاش:

ناکازاوا و آیتو<sup>((۱۹۸۸)</sup> برای اولین بار لایههای نازک CZTS را بروش کندوپاش با استفاده از باریکه آرگون از هدف فشرده ترکیب چهارتایی CZTS بدون عملیات گوگرددهی بر روی زیرلایه شیشهای در دمای CZTS تهیه نمودند [۵۲]. لایههای تهیه شده ساختار بلوری CZTS از نوع استانایت داشتند. در طیف XRD این لایهها یک قله تیز در راستای صفحات (۱۱۲) مشاهده گردید و گاف نواری لایه تهیه شده Va ۲۹۰<sup>0</sup> این لایهها یک قله تیز در راستای صفحات (۱۱۲) مشاهده گردید و گاف نواری لایه تهیه شده Va ۲۹<sup>6</sup> این لایهها یک قله تیز در راستای صفحات (۱۱۲) مشاهده گردید و گاف نواری لایه تهیه شده Va ۲۹<sup>6</sup> این لایهها یک قله تیز در راستای صفحات (۱۱۲) مشاهده گردید و گاف نواری لایه تهیه مهده Va ۲۹<sup>6</sup> این لایهها یک قله تیز در راستای صفحات (۱۱۲) مشاهده گردید و گاف نواری لایه تهیه مهرا ۱۹۵<sup>6</sup> ایندازه گیری شد اما گزارشی از مقدار بازدهی آن ارائه نگردید. بعدا همان گروه با عملیات بازپخت در اتمسفر آزمایشگاه ولتاژ مدار باز (۲۰۰۷) و چگالی جریان کوتاه (۱<sub>۳</sub>۵) را به ترتیب تا حدود mV بازپخت در اتمسفر آزمایشگاه ولتاژ مدار باز (۲۰۰۷) و چگالی جریان کوتاه (۱<sub>۳</sub>۵) را به ترتیب تا حدود r بازپخت در اتمسفر آزمایشگاه ولتاژ مدار باز (۲۰۰۷) و چگالی جریان کوتاه (۱<sub>۳</sub>۵) را به ترتیب تا حدود r بازپخت در اتمسفر آزمایشگاه ولتاژ مدار باز (۲۰۰۷) و چگالی جریان کوتاه (۱<sub>۳</sub>۵) را به ترتیب تا حدود r داد که لایههای نازک ZTS استفاده نمودند [۵۵]. الگوهای XRD و مطالعات اپتیکی نمونهها نشان داد که لایههای نازک ZTS استفاده نمودند [۵۵]. الگوهای XRD و مطالعات اپتیکی نمونهها نشان داد که لایههای تهیه شده دارای ساختار چند بلوری استانایت، گاف نواری Vo ۲۹ (۱ و ضریب جذب <sup>۱۰۹</sup> ۲۰۰۳ است. فرناندز و همکاران<sup>۲</sup> (۲۰۰۹) لایههای پی در پی فلزی Zn/Cu/Sn را بر را بر دار کر را بر

<sup>1</sup> Nakazava & Ito

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Zhang et al

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Fernandes et al

روی زیرلایههای شیشهای پوشیده شده با Mo انباشت و سپس در دمای ۵۲۰<sup>۰</sup>C به مدت ۱۰ min در محيط بخار N<sub>2</sub>+S<sub>2</sub> لايه نازک CZTS را بازيخت کردند [۵۴]. ابزار بريايه Zn/Sn/Cu بازدهي ./۱۶۸ را نشان داد. کاهش در بازدهی به ناهمواری و فراوانی نواقص در سطح لایه CZTS نسبت داده شد که به سبب از دست دادن عنصر Sn در هنگام گرمادهی ایجاد شده بودند. شاین و همکاران<sup>۱</sup> (۲۰۱۱) لایه نازک CZTS را به روش کندویاش بر روی زیرالیههای شیشهای با استفاده از مواد هدف ZnS ،Cu و SnS<sub>2</sub> در دمای اتاق تهیه نمودند، سه ترتیب (الف) Cu/SnS<sub>2</sub>/ZnS/glass و (ب) Cu/SnS<sub>2</sub>/Cu/glass و (ج) SnS2/ ZnS/Cu/glass در تهیه لایه نازک CZTS بکار گرفته شد [۵۵]. پس از لایه نشانی از سولفوردار کردن به روش تبخیر سریع در اتمسفری مخلوط از (٪۵) H<sub>2</sub>S و (٪۹۵) N2 در دمایC۰۰۵ مولفوردار کردن به روش استفاده شد. طيفهای XRD نشان داد لايههای نازک CZTS با ترتيب الف دارای ساختار بلوری کسترایت بدون هیچ فاز اضافی است در حالیکه ترتیبهای ب و ج فازهای ثانویه SnS<sub>2</sub> و Cu<sub>2-x</sub>S و SnS را نشان دادند. گاف نواری مستقیم نمونههای الف و ب و ج به ترتیب برابر ۱/۴۵eV، ۱/۳۵eV و ۱/۱e۷ بدست آمدند. سیم و همکاران<sup>۲</sup> در ۲۰۱۳ با نشاندن پی در پی لایههای ZnS/SnS/Cu بر روی زیرلایه Mo/SLG سپس بازپخت آن در دمای ۵۸۰°۵ به مدت min ۳۰ در محیط N₂+S₂، لایه نازک CZTS را تهیه کردند و بازدهی ٪۷/۴ برای سلول خورشیدی برپایه آن را گزارش کردند [۵۶]. روش كندوپاش براى تهيه لايه نازك CZTS با استفاده از هدف تك فاز CZTS داراى مزيت تركيب يكنواخت، سطح هموار و فرایند نسبتا آسان میباشد، اگرچه انحراف از ترکیب ماده هدف دشواری اساسی این روش است [۵۷]. لین و همکاران ۲۰ در سال ۲۰۱۶ ابتدا یک هدف ۱۲ اینچی برای کندوپاش را با استفاده از پودر CuS و ZnS و SnS و SnS با شرایط کمبود Cu و فزونی Zn ساخته و سپس از آن برای لایه نشانی لایههای نازک CZTS بر روی زیرلایه Mo/SLG در فشارهای متفاوت استفاده نمودند [۵۸] سپس لایههای تهیه شده در دمای ۲۰<sup>o</sup>C به مدت یک ساعت گوگرددهی شدند. این گروه برای تهیه قرص

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Shin et al.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Sim et al.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Lin et al.

های CZTS از نسبتهای مولی متفاوت Cu استفاده کردند. الگوهای پراش پرتو X این صفحات (شکل ۲-۱- الف) نشان داد که قرص با نسبت مولی مس ۱/۶ (Cu:Zn:Sn:S=۱/۶:۱:۱:۴) تنها شامل فاز کسترایت ماده CZTS است. در همه طیفهای رامان (شکل ۲–۱– ب) یک جابجایی رامان برابر <sup>۱</sup>-cm ۳۳۴ مشاهده می شود که متناسب با حالت A<sub>1</sub> ماده CZTS است که در آن تنها اتمهای S ارتعاش میکنند. این گروه علت دیده نشدن تک فاز CuS در طیف رامان را که در پراش XRD نمونههای با نسبت مولی ۲ و Cu=۱/۸ دیده شده بود را به کم بودن شدت قله آن نسبت دادند که نشان دهنده مقدار کم فاز CuS در نمونههای تهیه شده است. تصاویر SEM این نمونهها (شکل ۲-۲) نشان داد که تغییر در نسبت مولی Cu تغییر محسوسی در نحوه دانهبندی ساختار CZTS ندارد. نتایج EDS این قرصها نشان داد که تنها نمونه با نسبت مولی Cu=۱/۶ دارای کمبود Cu و فزونی Zn است و سایر ترکیبات دارای شرایط فزونی Cu و کمبود Zn هستند و نسبت عنصری عناصر نمونه با نسبت مولی Cu=۱/۶ به نسبت عنصری ایده آل نزدیک است. این گروه تاثیر دمای لایهنشانی بر روی نمونههای CZTS تهیه شده با نسبت مولی Cu=۱/۶ را بررسی کرده و نتایج آنها نشان داد بهترین دمای لایهنشانی، دمای ۶۰۰℃ است که در آن قرص دارای فاز CZTS است. تصاویر SEM از نمونهها نشان داد که نمونههای CZTS در زیر دمای <sup>C</sup>۴۰۰° دارای سطحی متخلل بوده و اندازه دانههای آنها غیر یکنواخت است. این گروه از نمونه هدف تهیه شده در دمای ۲۰۰°C و با نسبت مولی Cu=۱/۶ برای تهیه لایههای نازک CZTS استفاده کردند وتاثیر عملیات گوگرددهی در دمای ۵۷۰<sup>o</sup>C به مدت یک ساعت و همچنین تاثیر فشار کار <sup>۱</sup> (WP) را بروی ویژگیهای لایههای CZTS گوگرد دار شده مورد بررسی قرار دادند. الگوهای XRD و طیف رامان نمونه های CZTS/Mo/SLG تهیه شده در WP متفاوت (شکل های ۲-۳- الف و ب) نشان داد که همه نمونه ها دارای ساختار کسترایت تک فاز بوده و جابجایی رامان در <sup>۲</sup>-۲۸۸ cm و ۳۷۴cm دیده شد. تصاویر SEM لایه های CZTS گوگرددار شده در WPهای متفاوت نشان داد که گوگرددهی باعث بهبود بلورشدگی نمونهها میشود و نمونه گوگرددار شده در WP=۱۰mtorr بهترین بلورینگی را

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Working pressures

دارد. این گروه تاثیر شستشوی KCN<sup>۱</sup> را نیز بر ویژگیهای لایههای CZTS گوگرددار شده بررسی نمودند.



شکل (۲-۱) الف) الگو XRD و ب) طیف رامان قرصهای تهیه شده با نسبتهای مولی متفاوت از عنصر ۲۵ سنتز شده در دمای ۲۰۰۵ به مدت ۸۸ [۵۸]. نتایج بررسی تصاویر XEM (شکلهای ۲-۴- الف و ب) نشان داد که شستشو در KCN تاثیر چندانی بر نحوه دانهبندی لایههای SEM (شکلهای ۲-۴- الف و ب) نشان داد که شستشو در KCN تاثیر چندانی بر نحوه دانهبندی لایههای ZTS تهیه شده ندارد و نویسندگان آنرا به مقدار بسیار کم فاز <sub>2</sub>x-20 در لایهها نسبت دادند. آنالیز EDS نشان داد که پس از گوگرددهی مقدار 2 افزایش و مقادیر SR و Zn کاهش مییابد و ترکیب لایههای گوگرددار شده قبل و پس از شستشو در KCN یکسان است. این گروه نتیجه گرفتند که نمونه هدف کندوپاش با فزونی Zn و کمبود Lu برای حذف فاز <sub>2</sub>x-20 در تهیه در تههای ZTS کافی است و گوگرددهی لایههای ZTS موجب ایجاد مقدار بسیار کمی فاز ثانویه -20 در جدول (۲-۲) مقایسه ای از ترکیب نمونه هدف ZTS و کرددار شده در محدوده V۹ ۸/ است (جدول ۲-۱). در جدول (۲-۲) مقایسه ای از ترکیب نمونه هدف ZTS و کرددار شده در محدوده V۵ ۵/۱ است (جدول ۲-۱). در جدول (۲-۲) مقایسه ای از ترکیب نمونه هدف XCTS گوگرددار شده در محدوده V۶ گزارش شده است. در جدول (۲-۲) مقایسه ای از ترکیب نمونه هد کار کار اینه، لایههای ZTS و لایههای ZTS گوگرددار شده قبل و پس از شستشو در KCN بازای مقادیر متفاوت W گزارش شده است. در تعیج اثر هال نشان داد که لایههای ZTS گوگرددار شده رسانندگی نوع و دارند و افزایش WP از ۱

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Potassium cyanide

که این به افزایش مقدار Cu در لایه گوگرددار شده نسبت داده شد. این گروه برای ساختن سلولهای خورشیدی از لایههای CZTS گوگرددار شده در WP های متفاوت استفاده کردند نتایج بدست آمده نشان داد که لایهنشانی در فشار کم ۱mTorr موجب تشکیل لایههای نازک CZTS با کیفیت بالاتر میشود، لذا تاثیر مثبت WP پایین را به انرژی جنبشی بیشتر هستههای اولیه CZTS به سبب پویش آزاد میانگین طولانی تر نسبت دادند. انرژی بالاتر منجر به نظم بهتر هنگام فرایند انباشت و بنابراین کیفیت بهتر لایهها می شود. لایه تهیه شده دارای نسبت عنصری S<sub>50.37</sub> Sn<sub>10.75</sub> S<sub>50.37</sub> بود که به نسبت عنصری ایده آل L2/2nSn بود. گاف نواری این نمونه Va ۸/۱ بدست آمد. سلول به نسبت عنصری ایده آل SLG/Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/IZO/Al و مین بازدهی (//۲/۵) بود. ولتاژ مدار باز آن و چگالی جریان کوتاه و ضریب پرشدگی این سلول به ترتیب ۵/۵۲۷۹، (//۲/۵) بود. ولتاژ مدار باز آن و چگالی جریان کوتاه و ضریب پرشدگی این سلول به ترتیب ۵/۵۲۷۹



شکل (۲-۲) تصاویر SEM مربوط به قرص های تهیه شده با نسبتهای مولی متفاوت از ماده Cu الف) Cu = ۱/۶، ب) cu=1/۸ و cu =۲، سنتز شده در دمای ۶۰۰۰C به مدت ۸۸ [۵۸].



شکل(۲-۳) الف) طیفهای XRD، ب) طیفهای رامان لایههای گوگرددار شده در WPهای متفاوت [۵۸].



شکل (۲-۴) تصویر SEM لایههای تهیه شده با نسبت مولیCu=۱/۶ در WP =۱mtorr الف) قبل و ب) پس از شستشو در KCN [۵۸].

WP	$E_g$	Carrier	Resistivity	Carrier concentration	Mobility
(mtorr)	(eV)	type	(Ω-cm)	$(10^{17}  \mathrm{cm}^{-3})$	$(cm^2 \cdot V^{-1} \cdot sec^{-1})$
1	1.45	p	0.28	2.8	8.6
5	1.48	p	0.26	4.7	5.2
10	1.52	р	0.26	32.2	0.7

جدول(۲-۱) مقادیر گاف نواری و ویژگی های الکتریکی لایه های CZTS گوگرددار شده در WPهای متفاوت.

جدول(۲-۲) مقایسه نسبت عناصر هدفهای فلزی، لایههای CZTS و لایه های CZTS گوگرددار شده در WP های متفاوت قبل و پس از شستشو در KCN.

نمونه های CZTS		Cu	Zn	Sn	S	Cu/(7a+Sa)	7.0/5.0	S/(Cu+Zn+Sn)	
	(at.%)	(at.%)	(at.%)	(at.%)	Cw(Zn+Sn)	Zivsn			
هدف۲اينچ		26.55	15	12.32	46.14	0.97	1.22	0.86	
لایه های اولیه	WP = 1 mtorr	25.54	13.92	13.47	47.07	0.93	1.03	0.89	
	WP = 5 mtorr	22.32	15.65	13.69	48.34	0.76	1.14	0.94	
	WP = 10 mtorr	21.66	16.04	13.89	47.95	0.72	1.16	0.92	
لایه های گوگرددار شده بدون شستشو در KCN	WP = 1 mtorr	24.15	14.73	10.75	50.37	0.95	1.37	1.02	
	WP = 5 mtorr	25.38	15.28	10.24	49.11	0.99	1.49	0.96	
	WP = 10 mtorr	25.85	14.89	10.14	49.12	1.03	1.47	0.97	
الیه های گوگرددار شده پس از شستشو در KCN]	WP = 1 mtorr	24.41	14.95	10.89	49.91	0.94	1.37	0.99	
	WP = 5 mtorr	25.41	14.82	10.43	49.35	1	1.42	0.97	
	WP = 10 mtorr	25.59	14.59	10.44	49.38	1.02	1.40	0.98	

## ۲-۲-۲ لایه نشانی بروش تبخیر حرارتی

نخستین لایه CZTS لایه نشانی شده به روش تبخیر حرارتی توسط کاتاگیری و همکاران<sup>(</sup>(۱۹۹۷) گزارش شد [۵۹]. آنها لایههای با ترتیب Cu/Sn/Zn را به روش تبخیر باریکه یونی روی زیرلایه SLG با گوگرددار کردن در اتمسفر ( $N_2$ و  $N_2$ و  $N_2$ در دمای  $N_2$  $V_2$  تهیه نمودند. سلول خورشیدی ساخته شده  $N_2$ با استفاده از این لایهها (SLG/MO/CZTS/CdS/ZnO/AL) بازدهی ./٬۶۶٬ ا نشان داد. اندکی بعد اراکی و همکاران (۲۰۰۸) شش نوع از مواد با ترتیبهای مختلف را روی زیرلایههای شیشهای پوشیده با Mo را به همان روش تهیه نمودند و بازدهی تبدیل ٪۱/۷۹ را بدست آوردند [۶۰]. یاماگوچی و همکاران<sup>۳</sup>(۲۰۰۹) لایه نازک ترکیب CZTS را با تبخیر عناصر S و Sn و Zn و Cu بر روی زیرلایه SLG/Mo/Zno لایه نشانی کردند [۶۱]. بازیختها در محیط بخار گوگرد و در دماهای مختلف انجام گرفت. الگو XRF نمونهها نشان داد که همه لایهها تمایل به ساختاری با مقادیر Sn و Sn بیشتر دارند. از بررسی الگو XRD و محاسبه اندازه متوسط بلورک ها مشخص گردید که نمونههای بازپخت شده در دمای بالاتر در حضور گوگرد، اندازه بلورک بهتری دارند. وانگ و همکاران<sup>۴</sup> (۲۰۱۰) لایههای نازک CZTS را با روش تبخیر حرارتی در خلأ با استفاده از تبخیر عناصر Cu و Sn و Sn و Sn و SLG را با روی زیرلایه SLG پوشیده با Mo تهیه کردند [۶۲] سپس سلولهای خورشیدی با ترکیب -SLG/Mo/CZTS/CdS/i Zno/TCO/MgF<sub>2</sub>/Ni-Al و با ضخامت لایههای جاذب متفاوت ساخته شد و در نهایت سلول با ضخامت لایه جاذب کمتراز μm ۱ بازدهی ٪۶/۸ را نشان داد. اسکوبارت و همکاران<sup>۵</sup>(۲۰۱۱) از یک روش تبخیر همزمان<sup>6</sup> سریع با استفاده عناصر Cu و Sn و ترکیب ZnS در یک فرایند تک مرحله ای لایههای نازک CZTS را بر روی زیرلایههای SLG پوشیده شده با Mo در دمای ۵۵۰°۵ لایه نشانی کردند [۶۳]. لایههای CZTS با ساختار کسترایت پس از شستشو در محلول KCN ایجاد شدند. بازدهی سلول

<sup>4</sup>Wang et al.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Katagiri et al.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Araki et al.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Yamaguchi et al.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Schuber et al.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Fast coevaporation

خورشیدی بر پایه لایه CZTS تهیه شده با این روش ٪۴/۱ بدست آمد. چالایاتی و همکاران<sup>۱</sup> در سال ۲۰۱۷ ویژگیهای ساختاری، میکروساختاری و اپتیکی لایههای نازک CZTS تهیه شده با روش تبخیر حرارتی را بررسی نمودند [۶۴]. در این مطالعه لایههای نازک CZTS با استفاده از تبخیر حرارتی مواد اولیه Sn، ZnS و Cu و سپس بازپخت در اتمسفر گوگرد بر روی زیرلایه SLG تهیه شدند. برای تهیه لایههای یکنواخت، زیرلایه ها در حین لایه نشانی چرخانیده شدند. مواد اولیه با ترتیب ZnS-Sn-Cu در دماهای زیرلایه متفاوت (دمای اتاق، ۳۰۰°C، ۳۰۰°C) بر روی زیرلایههای SLG انباشت شدند. نویسندگان دلیل انتخاب این ترتیب را اینگونه توضیح دادند که لایه Cu مانند یک لایه یوششی عمل کرده، از تبخیر دوباره Sn جلوگیری میکند و همچنین می تواند بسیار سریع نفوذ کرده و بسرعت با Sn ترکیب می شود و ترکیب Cu-Sn را تشکیل می دهد و چسبندگی ZnS نیز به عنوان لایه زیرین بهبود می یابد. در این کار باز پخت ZnS-Sn-Cu در دمای ۵۵۰°C در اتمسفر گوگرد به مدت ۹۰ دقیقه انجام شد. همچنین گاز حامل N<sub>2</sub> مورد استفاده قرار گرفت. برای بررسی تاثیر فشار گاز N<sub>2</sub> در زمان بازپخت بر رشد لایه نازک CZTS فشار ۱۰mbar و ۱۰۰mbar مورد مطالعه قرار گرفت. آنالیز XRD نمونههای باز پخت شده در فشار ۱۰mbar و ۱۰۰mbar تشکیل ساختار کسترایت CZTS با جهت مرجح (۱۱۲) و افزایش اندازه دانهها با افزایش دمای زیرلایه (T<sub>s</sub>) را نشان داد (شکلهای۲–۵– الف وب). طیفهای رامان نشان داد که در همه نمونهها قله های متناظر با تشکیل ساختار CZTS وجود دارند. در نمونه انباشت شده در دمای <sup>C</sup> ۴۰۰<sup>o</sup>C برخی قلههای مربوط به فاز ثانویه ZnS دیده شد. ترکیب عنصری لایههای نازک CZTS رشد یافته در دماهای متفاوت نشان داد که با افزایش Ts درصد اتمی Sn اندکی کاهش و درصد اتمی Zn اندکی افزایش می یابد همچنین نسبت (Cu/(Zn+Sn اندکی کاهش و نسبت Zn/Sn اندکی افزایش یافت که نشان دهنده از دست دادن بیشتر Sn بود (شکلهای ۲-۶- الف و ب). در تصاویر SEM نمونه های رشد یافته در دمای اتاق و در فشار Mbar تعداد زیادی دانههای کروی (A) با تعداد اندکی دانههای بزرگ کشیده (B) دیده شد. بعضی نواحی کوچکی مانند حباب

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Chalapathi et al.

شکسته شامل دانههای گرد نیز دیده شد. این نواحی شکسته به وجود انفجار دانههای نیمکره ای شکل ترکیب Cu-Sn نسبت داده شد که طی فرایند انباشت تشکیل شدهاند. در نمونههای بازیخت شده در دمای زیرلایه C<sup>o</sup> ۳۰۰ دانهها متمایز تر و تعداد دانههای بزرگ (B) در بین بلورکهای ریز (C) افزایش یافت. در قرصهای بازپخت شده در دمای <sup>C</sup> ۴۰۰ اندازه دانهها افزایش یافته و تعداد کمی مناطق مشابه دهانه اَتشفشان دیده شد که ممکن است به دلیل هوازدگی در سطح باشد (شکل ۲-۷). تصاویر SEM نمونههای باز پخت شده در فشار ۱۰۰mbar مشابه نمونههای باز پخت شده در فشار ۱۰mbar بود به جز اینکه اندازه دانهها افزایش یافته است. در نمونه تهیه شده در دمای اتاق تعدادی مناطق شش گوشی(D) نیز دیده شد که به وجود سولفید مس ارتباط داده شد. افزایش تعداد فضاهای خالی در نمونه تهیه شده در دمای<sup>0</sup> ۴۰۰ به تبخیر دوباره نسبت داده شد(شکل ۲-۸). این گروه برای بررسی خواص ایتیکی نمونهها منحنیهای عبور و بازتاب آنها را مورد مطالعه قرار دادند (شکل۲-۹). عبور لایهها با افزایش T<sub>s</sub> افزایش یافت و تناوبی بودن رفتار طیف ها نشان داد که لایهها آینهای هستند. جابجایی اندک مشاهده شده در مکان بیشینه/کمینه به غیریکنواختی لایهها نسبت داده شد. تفاوت اندک در طول موج آغاز این لایهها ممکن است که به دلیل تغییر در بلورینگی و یا ترکیب لایهها باشد. همچنین آنها نتیجه گرفتند که کاهش همزمان در عبور و بازتاب در محدوده طول موجی کمتر از ۷۵۰nm به دلیل وجود فرایندهای



شكل(۲–۵) الكو هاى XRD لايه هاى كوكرددار شده تهيه شده تحت فشار الف)۱۰mbar، ب)، ۱۰mbar [۶۴].



شکل(۲-۶) طیفهای رامان لایههای گوگرددار شده تهیه شده تحت فشار الف)۱۰mbar، ب)، ۱۰۰mbar [۶۴].



شکل(۲-۷) تصاویر SEM لایه های گوگرددار شده تهیه شده تحت فشار ۱۰mbar در دماهای الف) دمای اتاق ب) ۳۰۰۰°C و ج) ۴۰۰۰° [۶۴].



شکل(۲–۸) تصاویر SEM لایههای گوگرددار شده تهیه شده تحت فشار ۱۰۰mbar در دماهای الف) دمای اتاق ب) ۲۰۰۰°C و ج) ۲۰۰۰°C [۶۴]



شکل(۲-۹) منحنی های عبور و بازتاب گوگرددار شده تهیه شده تحت فشار الف ۱۰mbar، ب)، ۱۰۰mbar [۶۴].

۲-۲-۳ لایه نشانی بروش لیزر پالسی

سی کی گوچی<sup>۱</sup> و همکاران (۲۰۰۶) برای نخستین بار رشد لایههای ناز ک CZTS بر آراستی<sup>۲</sup> با استفاده از روش لایهنشانی لیزر پالسی<sup>۳</sup> را گزارش نمودند [۶۵]. لایههای ناز ک CZTS بر روی زیرلایههای <sup>۹</sup>GaP<sup>۴</sup> با استفاده از هدف CZTS که از واکنش حالت جامد پودرهای Cu<sub>2</sub>S، Cu<sub>2</sub>S و SnS با نسبت مولی ۱:۱:۱ تهیه شده بود، لایه نشانی شدند. پودرهای به شکل قرص درآمده درون آمپولهای کوارتز خلاء به مدت تهیه شده بود، لایه نشانی شدند. پودرهای به شکل قرص درآمده درون آمپولهای کوارتز خلاء به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵<sup>°</sup>۲۰۰ و ۲۵<sup>°</sup>۲۰۰ انتخاب شد. الگوی CRN قلههای مربوط به پراش از دمای زیر <sup>°</sup>۲۰۰ (۲۰۰ و ۲۰<sup>°</sup>۲۰۰ و <sup>°</sup>۲۰۰ انتخاب شد. الگوی CZTS قلههای مربوط به پراش از مودیا و همکاران(۲۰۰۷) اولین سلول خورشیدی برپایه CZTS سنتز شده دارای گاف نواری ۷۹ ۵/۱ بودند. [۶۶]. با تغییر چگالی انرژی لیزر پالسی تا <sup>°</sup>ICD دا آنها لایههای ناز ک CZTS را از ماده هدف ساختند در الگوهای CZTS لایههای ناز ک قلههای متناظر با پراش از صفحات (۱۱۲)، (۲۰۰)، (۲۰۰)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Sekiguchi et al.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Epitaxial

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Pulsed laser deposition

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Gallium phosphide

برای سلولهای خورشیدی ساخته شده بر پایه لایههای نازک CZTS با پیکربندی ،Voc=۵۵/۴۶mV و با مقادیر SLG/Mo/CZTS/CdS/ZnO/Al J<sub>sc</sub>=۵۶/۷۸mA/cm<sup>2</sup> و FF=۵۰/۴۸ گزارش شد. پاوار و همکاران<sup>۱</sup> (۲۰۱۰) تاثیر انرژی لیزر فرودی بر روی ویژگیهای لایههای نازک CZTS لایه نشانی شده بر روی زیرلایه شیشهای با استفاده از روش PLD را بررسی نمودند [۶۷]. چگالی انرژی لیزر فرودی بین ۱/۰ J/cm<sup>۲</sup> تا ۳ J/cm<sup>۲</sup> تغییر داده شد. نتایج آنالیز XRD نشان داد که بلورینگی لایههای نازک CZTS تهیه شده با افزایش چگالی انرژی لیزر فرودی تا حد ۲/۵ J/cm<sup>۲</sup> بهبود یافته و شدت قلههای پراش نسبتا شدیدتر و تیزتر شدند و زمانیکه چگالی انرژی تا ۳J/cm<sup>۲</sup> افزایش یافت کیفیت بلورینگی کاهش یافت. لایهها پس از بازپخت در اتمسفر مخلوط ار در دمای  $^{\circ}C$  بازتابهای شدیدتری در راستای صفحات (۱۱۲)، (۲۰۰) و (۳۱۲) داشتند.  $N_2$ تصاویر SEM نشان دادند که اندازه متوسط دانهها زمانیکه انرژی لیزر فرودی از ۱ J/cm<sup>۲</sup> تا ۲/۵ J/cm افزایش یافت ،بیشتر شده و سطوح هموارتر میشوند. این گروه همچنین کاهش گاف انرژی با افزایش انرژی لیزر فرودی تا حد ۲/۵ J/cm را گزارش کردند. سان و همکاران ۲۰۱۲) در مقالهای به مقایسه بین لایههای نازک لایه نشانی شده به روش کندوپاش و لیزر پالسی از یک هدف چهارتایی سولفیدی پرداختند [۶۸]. نتایج XRD و رامان نشان داد که هر دو لایه نازک CZTS دارای ساختار کسترایت بودند اگرچه ترکیب لایههای CZTS تهیه شده بروش کندوپاش، بلورشدگی ضعیف و اندازه دانه کوچکتر را بر خلاف نمونههای تهیه شده بروش PLD به سبب انحراف از تناسب عنصری نشان دادند. در زمان لایهنشانی یکسان، لایه های CZTS تهیه شده بروش کندوپاش و PLD ضخامت یکسان داشتند، اما الیههای تهیه شده بروش کندوپاش نواقص ساختاری بیشتری را نسبت به نمونههای CZTS تهیه شده بروش PLD نشان دادند. این گزارش بر اهمیت روش PLD در تشکیل لایههای نازک CZTS تاکید دارد. واتانابه و همکاران<sup>۳</sup> (۲۰۱۵) از هدف های CZTS چندبلوری در روش PLD استفاده نمودند [۶۹].

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Pawar et al

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Sun et al

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Watanabe et al.

چند بلورهای CZTS از روش فاز جامد با استفاده از مواد اولیه پودرهای اولیه مس، روی، قلع و مس تهیه شدند. چگالی لیزر Nd:YAG بر روی سطح هدف در حدود ۸ mJ/mm<sup>۲</sup> و خلاء اتاقک کمتر از pa <sup>۴</sup>-۱۰ انتخاب شد، زمان لایه نشانی ۵ ساعت انتخاب شدو لایه نشانی در دمای C۰۰°C انجام گرفت. در الگو XRD مربوط به ساختار بس بلوری حجمی<sup>۱</sup>، قلههای مربوط به تشکیل CZTS دیده شدند و مشخص گردید که فازهای ناخالصی در بلورهای رشد یافته در دمای ۵<sup>۰</sup>۰۲ به مدت ۹۶ ساعت کاملا ناپدید شدهاند (شکل ۲–۱۰– الف). در طیف رامان بدست آمده از این تودهها قلههای <sup>۱</sup>-۲۸۹cm، <sup>-</sup>cm ۳۵۱cm<sup>-1</sup> و ۳۵۱cm<sup>-1</sup> دیده شد که این گروه آنها را متناظر با ساختار کسترایت یا استانایت CZTS در نظر گرفتند (شکل ۲–۱۰– ب). از نمونه تهیه شده در مدت زمان ۹۶ برای تهیه لایههای نازک استفاده شد. در طیفهای XRD مربوط به لایههای نازک تهیه شده بروش PLD، قلههای مربوط CZTS دیده شدند و فازهای ناخالصی با کاهش انرژی پالس کاهش یافته و در انرژی پالس ۵mJ/mm<sup>۲</sup> كاملا از بين رفتند (شكل ۲-۱۱) با استفاده از روش ميكرو آناليز روبش الكتروني (EPMA) كه براي تعیین ترکیب شیمیایی لایههای نازک استفاده شد مشخص گردید که لایههای تهیه شده با استفاده از چگالی انرژی ۳ mJ/mm –۵ دارای ترکیب با ویژگی فزونی مس و کمبود گوگرد هستند و نیز لایههای تهیه شده دارای تناسب عنصری نزدیک به ترکیب اولیه بوده و توزیع همواری نیز دارند (جدول ۲-۳). تصاویر FESEM در شکل (۲–۱۲) لایههای نازک تهیه شده با ۵ mJ/mm ۵ و ۸ mJ/mm نشان می دهد که ضخامت و اندازه دانهها با افزایش چگالی انرژی افزایش می یابد. چگالی انرژی فرودی بالا ممکن است منجر به چگالی پلاسما خیلی زیاد شود که میتواند منجر به دانههای حجیم و حفرههای گوگرد در لایه نازک شود.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Bulk polycrystals



شکل(۲–۱۰) الف) الگوهای XRD ب) طیف های رامان تودههای چند بلوری تهیه شده در زمانهای متفاوت در دمای<sup>0</sup> ۹۵۹ [۶۹].



شکل(۲-۱۱) الگوهای XRD لایه های CZTS تهیه شده با پالس های با انرژی متفاوت [۶۹].

نمونه	Cu [at.%]	Zn [at.%]	Sn [at.%]	S [at.%]	$\frac{Cu}{Zn + Sn}$	$\frac{Zn}{Sn}$
Α'	26.63	9.48	11.69	52.20	1.26	0.82
	±0.77	±0.71	±1.06	±1.24	±0.08	±0.10
B'	26.59	10.50	12.62	50.32	1.15	0.34
	±0.45	±0.62	±1.54	±1.66	±0.05	±0.15
C'	27.35	8.86	12.41	51.38	1.29	0.71
	±0.87	±0.60	±0.41	±0.57	±0.10	±0.04
D'	28.76	12.02	10.24	48.98	1.30	1.18
	±0.78	±0.52	±0.69	±0.66	±0.09	±0.07
هدف	23.99	13.36	11.41	51.24	0.96	1.18
	±0.54	±0.20	±0.37	±0.61	±0.03	±0.05

جدول (۲-۲) درصد ترکیبات و نسبت Zn/Sn و Cu/Zn+Snدر لایه های نازک CZTS بدست آمده از روش EPMA.



شکل (۲-۱۲) تصاویر SEM لایههای CZTS تهیه شده با پالسهای انرژی متفاوت [۶۹].

۲-۳ روش های بدون نیاز به خلاء

۲-۳-۱ لایه نشانی بروش الکتروانباشت

<sup>1</sup> Scragg et al.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Sorbitol

بدست آمد و سپس لایه بدست آمده در حضور گوگرد در دمای ۵۷۵<sup>۰</sup>C بازیخت گردید. بازدهی سلول بر پایه این لایه نازک CZTS برابر ٪/۲/۲ گزارش شد. فرایند تک مرحله ای روش الکتروانباشت همزمان برای مواد فلزی برای اولین بار توسط اراکی و همکاران<sup>(۲۰۰۹)</sup> انجام شد [۷۲]. آنها لایهنازک CZTS را با روش الكتروانباشت همزمان با استفاده از حمام الكتروليت شامل سولفات مس(II) پنج آبه ، سولفات روی هفت آبه<sup>۳</sup>، کلرید قلع(II)<sup>۴</sup>، سیترات تری سدیم<sup>۵</sup> تهیه کردند. گوگرددهی در دمای ۵۸۰ و <sup>°</sup> انجام گرفت. بازدهی سلول خورشیدی بر این پایه ٪۳/۱۶ بود. پاوار و همکاران <sup>۹</sup>(۲۰۱۱) لایه نشانی لایه های نازک CZTS را با استفاده از روش الکتروانباشت تک مرحلهای در دمای اتاق و بر روی زیرلایه  $N_2$  و  $N_2$  و  $N_2$  و  $N_2$  و  $N_2$  انجام دادند [ $\gamma \pi$ ]. لايه الم الم CZTS در محيط  $N_2$  و  $N_2$  و  $N_2$ بازیخت شدند. بررسی الگوهای XRD نشان داد که بلورینگی در اتمسفر  $H_2S$  و  $N_2$  بهتر صورت می گیرد و انرژی گاف نواری نواری آن eV ۱/۵۳ اندازهگیری شد. در سال ۲۰۱۲ دلیجیانی و همکاران<sup>۷</sup> تهیه لایههای CZTS آبکاری شده را با استفاده از روش سه مرحله ای گزارش کردند. [۷۴]. این گروه در ابتدا ترکیبهای فلزی Cu/Zn/Sn و Cu/Zn/Zn را آبکاری کردند و سپس در دمای پایین (C°۳۵۰-۲۱۰) در حضور گاز N2 برای تولید آلیاژهای همگن (Cu,Zn) و (Cu,Sn) بکار گرفته شدند. در آخر آلیاژهای Cu Zn و Sn در بخار گوگرد در دمای ۵۹۰۵−۵۵۰ به مدت ۵ تا ۱۵ دقیقه بازیخت شدند و یک تک فاز CZTS با بلورینگی بالا بدست آمد. سلول خورشیدی برپایه CZTS ساخته شده توسط این گروه بازدهی ٪۷/۳ را داشت که این بیشترین بازدهی گزارش شده در ابزارهای فوتوولتائیک تهیه شده بروش آبکاری است. سانی و همکاران<sup>۸</sup> (۲۰۱۷) با روش الکتروانباشت تک مرحلهای لایههای نازک CZTS را بر روی زیرلایههای (ITO) با استفاده از الکترولیت تیوسیانات سدیم<sup>۹</sup> (NaSCN) در pH های متفاوت

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Araki et al

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Copper(II) sulphate pentahydrate

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Zinc sulphate heptahydrate

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Tin(II) choloride dehydrate <sup>5</sup> Trisodium citrate

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Pawar et al.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Deligianniet al.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Sani et al.

<sup>9</sup> Sodium thiocyanate

تهیه کردند [۲۵]. بررسی آنالیز XRD نمونهها نشان داد که بلورینگی در pH برابر ۱/۵ آغاز می شود اما در مقادیر pH برابر ۲ و ۲/۵ تشکیل ذرات بلوری با فاز کسترایت دیده می شود و اندازه ذرات با افزایش pH، افزایش می یابد (شکل ۲–۱۳– الف). نتایج آنالیز EDX نشان داد که لایههای CZTS تهیه شده در pH برابر ۲/۵ به تناسب عنصری ۲:۱:۱:۲ (Cu:Zn:Sn:S)) نزدیک تر است نتایج آنالیز رامان در دمای اتاق قلههایی را در موقعیتهای ۲-۲۳– الف). ۲۰ ۲۲ و ۳۳۳ مربوط به تشکیل فاز کسترایت CZTS نشان دادند (شکل ۲–۱۳– ب). تصاویر SEM نمونهها نشان دادند که لایههای تهیه شده در pH برابر ۲/۵ دارای اندازه دانه یکنواخت تری هستند (شکل ۲–۱۴). با استفاده از اندازه گیریهای اپتیکی انجام شده گاف انرژی لایههای ZZTS تهیه شده حدود ۷۷–۱/۱/۱ با ستفاده از اندازه گیریهای اپتیکی انجام شده گاف انرژی لایههای ZZTS تهیه شده حدود ۷۷–۱/۱/۱ برای با متفاده از اندازه گیریهای ایتیکی انجام شده گاف انرژی لایههای ZZTS تهیه شده حدود ۷۷–۱/۱ بدست آمد (شکل ۲–۱۵). اندازه گیری V-۱ برای اندرژی لایههای ZZTS تهیه شده حدود ۱/۵–۱/۱ بدست آمد (شکل ۲–۱۵). اندازه گیری V-۱ برای سیستم ۲۰۲۱ نشان داد که با افزایش Hd مقاومت ایهها افزایش می یابد و ماهیت خطی منحنیها نشانه اهمی بودن اتصالات است (شکل ۲–۱۶). کاهش شدید مقاومت لایهها در اثر تابش دلیل مناسب بودن این لایها برای کاربرد در سلول های خورشیدی دانسته شد.



شکل (۲–۱۳) الف) الگوهای XRD لایه های CZTS تهیه شده در pH های متفاوت، ب) طیف های رامان لایه CZTS تهیه شده در pH های متفاوت، ب) طیف های رامان لایه TZTS تهیه شده در ۱۳–۲۲] الف) الف



شکل(۲-۱۴) تصویر SEM لایه های CZTS تهیه شده در pH های متفاوت [۷۵].



شکل (۲-۱۶) منحنی I-V لایههای CZTS تهیه شده در pH های متفاوت[۷۵].

## ۲-۳-۲ لایه نشانی بروش تجزیه گرمایی افشانه ای

در ابتدا ناکایاما و آیتو<sup>۱</sup>(۱۹۹۶) لایههای نازک CZTS را بر روی زیرلایههای SLG بروش تجزیه گرمایی افشانهای رشد دادند [۷۶]. لایههای با تناسب عنصری تهیه شده دارای ساختار استانایت با راستای ترجیحی (۱۱۲) بودند. گاف نواری لایهها پس از بازپخت در دمای C ۵۵۰°C در محیط Ar و H<sub>2</sub>S برابر ۱/۴۶eV بدست آمد. موریتیک و همکاران<sup>۲</sup>(۲۰۰۹) لایههای نازک CZTS را بر روی زیرلایههای SLG بروش تجزیه گرمایی افشانه ای لایهنشانی کردند[۷۷]. پارامترهای سلول خورشیدی ساخته شده بر پایه این لایه (Al/ZnO:Al/CdS/CZTS/Mo/SLG) عبارت بودند از Voc=۵۵۵mV این لایه (Al/ZnO:Al/CdS/CZTS/Mo/SLG) .// FF=۴۳/۴ و .// PCE این بالاترین مقدار بازدهی سلول خورشیدی بر پایه CZTS تحت شرایط بدون خلاء تا آن زمان بود. پرابهاکار و همکاران<sup>۳</sup>(۲۰۱۰) لایههای نازک CZTS را بر روی زیر لایه های SLG بروش تجزیه گرمایی افشانه ای فراصوت<sup>۴</sup> (USP) در دمای زیر لایه بین ۵۲۳ تا ۷۲۳ کلوین , شد دادند [۷۸]. طیفهای XRD لایهها نشان داد که لایههای نازک تهیه شده در دماهای پایین آمورف بوده و با افزایش دما تا ۶۶۳ K بلورینگی بهبود مییابد. تصاویر SEM از سطح نمونهها نشان داد که لایههای تشکیل شده در دماهای پایین غیر یکنواخت و متخلخل هستند و با افزایش دما اندازه دانهها افزایش می یابد. گاف انرژی اندازه گیری شده برای لایه ها ۱/۵۴ الکترون ولت بود. کیم و همکاران (۲۰۱۷) لایههای نازک CZTS را بااستفاده از روش تجزی گرمایی افشانه ای بر روی زیرلایههای SLG در دمای ℃۱۷۰ تهیه کرده و سیس عملیات بازیخت لایهها در اتمسفر آزمایشگاه را در دماهای ℃۳۵۰-۵۵۰ به مدت ۱، ۲ و ۳ دقیقه انجام دادند [۷۹]. الگوهای XRD لایه انشان داد که نمونههای بازیخت شده در دمای  $^{\circ}$ ۵۰۰ $^{\circ}$  به مدت یک دقیقه دارای بهترین کیفیت ساختاری باشند. بازیخت در زمانهای بالاتر، بلورینگی لایهها را کاهش داد که این به تبخیر Sn و Sn2S در دماهای بالا که موجب ناکافی شدن گوگرد برای تبلور CZTS می گردد، نسبت داده شد (شکل۲–۱۷). در محدوده دماهای C°۳۵۰ تا C°۰۰

<sup>1</sup> Nakayama & Ito

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Moritake et al.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Prabhakar et al.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Ultrasonic spray pyrolysis

دمای بازیخت بالاتر منجر به اندازه بلورک بزرگتر گردید. اندازه بلورکها برای لایههای نازک بازیخت شده در دمای ۵۰۰۵ دوباره کاهش یافت. ثابتهای شبکه a و c لایههای بازیخت شده در دمای ۵۰۰۵ شده در دمای ۵۰۰۵ مده در دمای ۵۰۰۴ و معده در دمای ۲۰/۹۴۱ و معده مد محمد آمد که این مقادیر با ثابتهای شبکه به مدت ۱ دقیقه به ترتیب برابر ۸۹۲۷ و ۸۹۴ ۱۰/۹۴۱ بدست آمد که این مقادیر با ثابتهای شبکه به مدت ۱ دقیقه به ترتیب برابر ۸۹۲۷ معلی و ۲۰/۹۴۱ بدست آمد که این مقادیر با ثابتهای شبکه به مدت ۱ دقیقه به ترتیب برابر ۸۹۲۷ معلی معنه داد که لایههای تهیه شده در دمای ۵۰۰۰ دارای تک بلور CZTS سازگار است. تصاویر SEM نشان داد که لایههای تهیه شده در دمای ۵۰۰۵ دارای منوبههای بازیخت شده در دمای ۵۰۰۵ دارای دمونههای بازیخت شده در دمای ۵۰۰۵ رشتهها و صفحههایی دیده شد که به حضور فازهای ثانویه نمونههای بازیخت شده در دمای ۵۰۰۵ ۵۰ رشتهها و صفحههایی دیده شد که به حضور فازهای ثانویه نمونههای بازیخت شده در دمای ۵۰۰۵ ۵۰۰ رشتهها و صفحههایی دیده شد که به حضور فازهای ثانویه دمونههای بازیخت شده در دمای ۵۰۰۵ رشتهها و صفحههایی دیده شد که به حضور فازهای ثانویه نمونههای بازیخت شده در دمای ۵۰۰۵ رشته ما و صفحههایی دیده شد که به حضور فازهای ثانویه نمونههای بازیخت شده در دمای ۵۰۰۵ رشته ما و صفحههایی دیده شد که به حضور فازهای ثانویه ایمونه مای بازیخت شده در دمای ۵۰۰۵ رشته ما و صفحههایی دایدی می در محدوده معری بازیخت شده در دمای ۲۰۹۱ رفتی و مار کرد ۲ مرای در محدوده اندازیش و با کاهش مدت زمان بازیخت کاهش می بابد (جدول مدمای بازیخت در مدت زمان یک دقیقه افزایش و با کاهش مدت زمان بازیخت کاهش می یابد (جدول مدمای بازیخت کاهش می یابد که این با بهبود ساختار بلوری ماده در دمای ۵۰۵۵ با افزایش دما و زمان بازیخت محمد در مای بازیخت کاهش می یابد که این به بهبود ساختار بلوری ماده CZTS با افزایش در او زمان بازیخت کاهش می یابد (جدول مده بازیخت شده در دمای ۵۰۵۵ با افزایش دما و زمان بازیخت مده در دمای ۵۰۵۵ با افزایش دما و زمان بازیخت شده در دمای ۵۰۵۵ با افزایش دما و زمان بازیخت شده در دمای ۵۰۵۵ با افزایش دا زمان بازیخت کاهش می یابد که این به بهبود ساختار بلوری ماده CZTS با افزایش دما و زمان بازیخت در مدم می مرد در ایهمای نازک کهبود مازم مازی مده در دمای ۲۰۵۰۵ با افزایش دا زمان بازیخت مده در دمای ۲



شکل (۲–۱۷) الگو XRD لایههای نازک CZTS بازپخت شده در زمانهای ۱، ۲ و ۳ دقیقه در دماهای متفاوت [۷۹].



شکل (۲-۱۹) منحنی تاوک لایههای نازک CZTS تهیه شده در زمانها و دماهای بازیخت متفاوت [۷۹].

۱-۱) ویژ کی های الگتریکی کایه های ناز ک C215 تهیه سده در زمان ها و دماهای بازیخت متفاوت.
--

دمای بازپخت(C°)		350			400			450			500			550	
زمان بازپخت(min)	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
تراکم (۱۰ <sup>۱۹</sup> cm <sup>-3</sup> )	0.003	2.714	0.113	1.119	0.253	0.435	1.284	0.813	1.607	1.122	0 <i>.5</i> 15	0.905	11.40	0.478	0.905
تحرک (cm²/Vs) مقاومت (Ωcm)	19 <i>.2</i> 7 10.31	0.096 2.387	0.612 9.091	0.312 1.789	1.277 1.934	5.880 0.244	0.054 9.091	2.779 0.276	2.292 0.169	1.963 0.283	18.18 0.067	21.83 0.032	0.257 0.213	236.7 0.006	21.83 0.020

۲-۳-۳ لایه نشانی بروش سل-ژل چرخشی

تاناکا و همکاران<sup>۱</sup>(۲۰۰۷) برای نخستین بار از روش سل-ژل چرخشی برای لایهنشانی لایههای نازک CZTS استفاده نمودند [۸۰]. لایههای تهیه شده در حضورH<sub>2</sub>S و H<sub>2</sub> در دمای ۲۰۰<sup>o</sup>C بازپخت گردید. الگوهای XRD نمونهها تشکیل تک فاز CZTS را بدون هیچ فاز اضافی نشان داد. گاف نواری اندازه گیری شده برای این نمونه در حدود ۱/۴۹ eV بود. تاناکا و همکاران(۲۰۰۹) پس از موفقیت در تهیه لايههای نازک CZTS، یک سلول خورشیدی بر پایه CZTS تهیه شده (SLG/Mo/CZTS/Cd/ZnO:Al/Al) ساختند [۸۱]. بازدهی سلول ساخته شده ٪۱/۰۱ بدست آمد که این بازدهی پایین به مقاومت بالای لایه ZnO:Al نسبت داده شد. یه و همکاران<sup>۲</sup>(۲۰۰۹) تأثیر دمای ترکیب بر روی خواص لایههای CZTS را بررسی نمودند [۸۲]. در این کار محلول سل با استفاده از حل کردن کلرید مس، کلرید روی، کلرید قلع و تیوره با نسبت ۲:۱:۱۶ در محلول اتانول/آب بدست آمد. این محلول روی زیرلایه SLG به روش لایه نشانی چرخشی انجام شد. الگوی XRD نمونهها قلههای متناظر با پراش از صفحات (۱۱۲)، (۲۰۰) و (۳۱۲) مربوط به تشکیل ساختار CZTS کسترایت را نشان داد. گاف نواری اندازه گیری شده برای نمونهها حدود ۱/۵۷eV بدست آمد. دانگ و همکاران<sup>۳</sup> (۲۰۱۷) لایههای نازک CZTS را بر روی زیرلایه انعطاف پذیر Mo با استفاده از روش سل-ژل چرخشی تهیه نمودند [۸۳]. این گروه برای تهیه محلول اولیه نمکهای استات مس و روی و کلرید قلع و تیووره را در ۲-متوکسی اتانول حل کردند و لایههای تهیه شده در دمای C۰۰°C در استوانه کوارتز در اتمسفر (H2S.(N2) با غلظت ٪۵ به مدت ۱/۵ ساعت بازیخت شدند. آنالیز XRD لایههای تهیه شده بازتابهایی را در راستای صفحات (۱۰۱)، (۱۱۲)، (۱۰۳)، (۲۲۰)، (۳۱۲) و (۲۰۰) متناظر با تشکیل ساختار کسترایت CZTS نشان دادند (شکل ۲–۲۰). در طیف آنالیز رامان با استفاده از لیزر nm ۵۳۲ قلههای <sup>-1</sup> ۲۸۷cm<sup>-1</sup> و ۳۳۶cm<sup>-1</sup> مربوط به ساختار کسترایت CZTS دیده شد و در طیف رامان اندازه. گیری شده با استفاده از لیزر ۳۲۵ nm سه قله ۳۴۶cm<sup>-1</sup> ۳۴۶cm و ۱۰۴۵cm مربوط به فازهای

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Tanaka et al.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Yeh et al.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Dong et al.

ثانویه ZnS دیده شد (شکل ۲–۲۱). از اندازه گیریهای ایتیکی گاف نواری لایهها در حدود ۱/۴۲ eV بدست آمد. تصاویر SEM لایههای CZTS انباشت شده بر روی زیرلایههای Mo، تشکیل دانههای بزرگ با اندازه در حدود SEM –۵/۵–۱/۵μ۳ را نشان داد. نقاط بسیار کوچک روشن در تصاویر SEM به وجود ذرات ZnS در سطح لایه ها نسبت داده شد (شکل ۲-۲۲). تناسب عنصری لایههای تهیه شده با استفاده از آنالیز EDS انجام شد و نشان داد که لایهها دارای فزونی Zn و کمبود Cu هستند (جدول ۲−۵). بررسی ویژگیهای الکتریکی لایههای CZTS تهیه شده برروی زیرلایههای شیشهای نشان داد که نمونهها از نوع p بوده و تراکم و تحرک حاملهای آن به ترتیب از مرتبه  $^{10}$  و  $^{10}$  است. مشخصههای J-V سلول خورشيدى ساخته شده بر پايه لايه ايه اي CZTS (Mo foil/CZTS/CdS/ZnO/AZO/Al) تحت تابش ، J<sub>sc</sub> =۱۳/۵۲mA/cm² ،V<sub>oc</sub>=۳۷۰mV ، PCE=۲/۲۵٪. عبارت بودند از: ۱۳/۵۲mA/cm² ،V<sub>oc</sub>=۳۷۰mV ، PCE=۲/۲۵٪ FF = ۰/۴۵ (شکل ۲–۲۳). پایین بودن بازدهی تبدیل این سلول به بالا بودن مقاومت سری و رسانندگی موازی قطعه به ترتیب به وجود فاز ثانویه ZnS با مقاومت سری بالا در سطح لایه جاذب و اتصال کوتاه یا نشت در قطعه نسبت داده شد. مقادیر محاسبه شده برای رسانندگی موازی، مقاومت سری، ضریب ایده آل سازی و چگالی جریان اشباع به ترتیب ۲/۷٬۹/۵۶٬ ۵/۴۹٬ ۲/۷٬ ۲/۴۲ و <sup>۳</sup>-۰۱×۵/۴۹ بدست آمد. این گروه رسانندگی موازی بالا را به بازترکیب حاملها در نقاط اتصال و جریان نشتی در لبه سلول نسبت دادند که منجر به کاهش ولتاژ مدار باز و عامل پرشدگی می شوند. مقدار بزرگ ضریب ایده آل سازی و چگالی جریان اشباع نیز به تعداد زیاد نواقص که منجر به بازترکیب در نقاط اتصال می شود نسبت داده شد.

جدول (۲-۵) درصد و نسبت اتمی عناصر لایه نازک CZTS تهیه شده در این کار.
(A	ىنصرى (%t	تراکم ع	نسبت			
Cu	Zn	Sn	S	[Cu]/[ Zn]	[Zn]/[ Sn]	[Cu]/([Zn]+[ Sn])
22.5±0.9	15.7±0.8	9.4±0.4	52.4±0.7	1.4	1.6	0.9



شكل (۲۱-۲) الكوى XRD لايه نازك CZTS [۸۳].



شكل (۲-۲۲) طيف رامان لايه نازك CZTS اندازه گيرى شده با ليزر الف)۵۳۲nm ب)۳۲۵ nm.



شکل (۲-۲۳) تصویر SEM لایه نازک CZTS تهیه شده در این کار [۸۳].



شکل (۲-۲۴) منحنی مشخصه چگالی جریان- ولتاژ (J-V)در شرایط تاریکی و تحت تابش ۱۰۰ mW/cm<sup>2</sup>].

فصل سوم

روش های رشد لایه های نازک CZTS

#### ۳–۱ مقدمه

در این فصل به بررسی شیوه تهیه لایههای نازک CZTS با استفاده از لایه نشانی سل ژل چرخشی و تاثیر پارامترهای گوناگون بر ویژگیهای نمونه های تهیه شده میپردازیم. روش سل – ژل روش شیمیایی برای تهیه لایههای نازک از مواد است که مزیت آن داشتن پارامترهای قابل کنترل موثر بر ویژگیهای لایههای نازک است. در این تحقیق از روش سل – ژل چرخشی برای تهیه لایههای نازک استفاده شد در شکل (۳–۱) مراحل روش لایه نشانی سل-ژل چرخشی نشان داده شده است.



عناوین کارهای انجام شده در این رساله به شرح ذیل می باشد:

الف- بررسی تاثیر تغییر نسبت مولی عناصر فلزی مس و روی بکار رفته در محلول، ب- بررسی تاثیر تغییر پارامتر سرعت چرخش، ج- بررسی تاثیر تغییر دما خشک سازی، د- بررسی تاثیر عملیات بازپخت و گوگرددهی، و گوگرددهی، ه- بررسی تاثیر تغییر دما و زمان بازپخت، و بررسی تاثیر تغییر دما و زمان گوگرددهی، ز- بررسی تاثیر تغییر مواد اولیه، ح- بررسی اثر آلایش عناصر سدیم و پتاسیم، ط- ساخت قطعه فوتوولتائیک اتصال ناهمگون p-n.

#### ۲-۳ تهیه لایه های نازک CZTS

**۳-۲-۱ آماده سازی زیرلایه** کیفیت زیرلایه بر چسبندگی ژل به زیرلایه تاثیر گذار است بنابراین قبل از آغاز لایه نشانی باید زیرلایه به دقت شستشو شود. به این منظور زیرلایههای شیشهای در ابعاد ۲/۵ cm × ۲/۵ cm ابتدا با ماده شوینده و آب دوبار تقطیر (DW) شسته شده و سپس از یک فرایند شستشو چند مرحلهای در دستگاه التراسونیک به ترتیب زیر استفاده شد:

شستشو در مخلوط اتانول (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) وآب دو بار تقطیر به مدت ۱۰min، شستشو با آب دوبار تقطیر (DW) ۱۰ min (DW، شستشو با استون (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO)» ۶۰ شستشو با آب دوبار تقطیر (DW) ۱۰min، سپس زیرلایهها بوسیله هوای داغ خشک شدند.

## ۲-۲-۳ تهیه محلول لایه نشانی

برای تهیه محلول سل – ژل باید دقت کافی بکار برد تا محلولی یکنواخت و قابل لایه نشانی و بدون هیچگونه رسوبی تهیه شود. برای تهیه محلول ابتدا کلرید روی (ZnCl<sub>2</sub>) در محلول ۲-متوکسی اتانول (2-metho) در مدت min ۳۰ بطور کامل حل شد و سپس کلرید قلع (SnCl<sub>2</sub>) به آن اضافه شد و محلول به مدت ۱۵min هم خورد تا کاملا حل شود، سپس کلرید مس (Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) به محلول اضافه شد و به مدت ۳۰min هم زده شد تا نمک آن کاملا حل شد و یک محلول سبز شفاف بدست آمد. در ادامه دمای محلول به آرامی به ۲۰<sup>°</sup> ۲۵<sup>°</sup> رسانده شد و تیوره با مقدار بسیار کم برای جلوگیری از ایجاد رسوب و خراب شدن محلول به آن اضافه شد و در مدت min ۵ حل شد و نهایتا مونو اتانول آمین (MEA) قطره قطره به محلول اضافه گردید تا یک محلول زرد شفاف بدست آید. محلول نهایی به مدت محسن ۳۰min در محای محلول اضافه گردید تا کاملا حل شد و تیوره با مقدار بسیار کم برای جلوگیری از رفته در ادامه دمای محلول به آن اضافه شد و در مدت min ۵ حل شد و نهایتا مونو اتانول آمین درصد خلوص و شرکت سازنده آنها ارائه شده است.

نام مادہ	فرمول شيميايى	شرکت سازنده
کلرید روی	ZnCl2, 98%	Merck
کلرید قلع دو آبه	SnCl2.2H2O, 98%	Merck
کلرید مس دو آبه	CuCl2.2H2O 99%	Merck
تيووره	SC(NH2)2, 99%	Merck
۲-متوکسی اتانول	HOCH2CH2OCH3, 99%	Merck
مونو اتانول آمين	C6H15NO3, 99.5%	Merck
استات مس تک آبه	Cu(CH3COO)2.H2O, 99%	Merck
استات روی دو آبه	Zn(CH3COO)2.2H2O, 99%	Merck

جدول (۳-۱) مواد اولیه بکار رفته در تهیه محلول برای لایه نشانی لایه های نازک CZTS.

-Y-T تغییر نسبت عناصر فلزی در محلول برای دست یابی به یک ساختار CZTS تک فاز نسبت مولی عناصر فلزی در محلول تغییر داده شد. بسیاری از محققان سلولهای خورشید پر بازده را بر اساس ماده CZTS غیر استوکیومتریک و با نسبت های دارای فزونی Zn و کمبود Cu گزارش کردهاند [۸۴، ۸۵] به همین دلیل نسبت مولی مواد بکار رفته برای تهیه نمونههای مورد نظر براساس نسبتهای دارای فزونی Zn و کمبود Cu تهیه شده و در جدول (۳–۲) گزارش شده است. از محلول تهیه شده هر بار به مقدار m ۲/۰ بر روی زیرلایههای شیشهای ریخته شد و سپس به مدت (s) ۳۰ با سرعت ۲۰۰۰۲ عمل لایه نشانی انجام شد. لایههای czts ریزی در دمای  $2^{\circ}$ ۰۰۲ در کوره به مدت ۱۰ دقیقه خشک شدند و این روند برای هریک از نمونهها ۱۰ بار تکرار شد.

جدول (۳–۲) نسبت نمکهای فلزی محلول های سل – ژل بکار رفته در تهیه نمونههای CZTS.

نمونه	S1	S2	<b>S</b> 3	S4	S5
Cu/(Zn+Sn)	•/94	٠/٩٠	٠/٩٠	۰/٨۶	١
Zn/Sn	1/18	١/١٣	۲/۰۳	۱/۰۳	١

۳-۲-۴ تغییر پارامتر سرعت چرخش

برای بررسی تاثیر پارامتر لایه نشانی سرعت چرخش بر ویژگیهای ساختاری و اپتیکی لایهها، نمونههایی در سرعتهای چرخش زیرلایه ۲۰۰۰۲pm ۲۵۰۰ تهیه گردید زیرا در سرعت کمتر از ۲۰۰۰۲pm در سرعتهای چرخش زیرلایه تعافی نداشت و در سرعت ۲۰۰۰۳pm دستگاه دقت کافی نداشت و در سرعت ۲۰۰۰۳pm روی ۳۰۰۰۳ لایه ها پس از سه تا چهار بار لایه نشانی از روی زیرلایه جدا می شدند. برای محلول سازی در این قسمت از درصد عناصر تهیه شده برای نمونه S2 استفاده شد. مراحل محلول سازی مانند فرایند محلول سازی بخش قبل است. نمونهها در دمای ۲۰۰۰ به مدت ۱۰min خشک شدند و فرایند لایه نشانی و خشک سازی برای هر نمونه ۵ بار تکرار شد. در جدول(۳–۳) مشخصات این نمونهها ذکر شده است.

نمونه	N220	N225
سرعت چرخش rpm	7	۲۵۰۰

جدول (۳-۳) سرعت چرخش زیر لایه برای تهیه لایه های CZTS مورد نظر و نامگذاری آنها.

۳-۲-۵ تغییر دمای خشک سازی برای تبخیر حلال از سطح لایه باید از روش خشک سازی لایه ها پس از هر بار لایه نشانی استفاده شود. دمای جوش۲- متوکسی اتانول( Metho ) و مونو اتانول آمین (MEA) به ترتیب ۲۵٬۵۷۲ و ۲۰۱۷ است، بنابراین برای تبخیر کامل این مواد باید دمایی بیش از ۲۰۰۵ برای خشک سازی انتخاب شود. به همین دلیل دو دمای خشک سازی ۲۰۰۰ و ۲۵۰۰ انتخاب شد. برای محلول سازی در این قسمت از درصد عناصر استفاده شده برای تهیه نمونه S2 استفاده شد. مراحل محلول سازی نیز مانند فرایند محلول سازی در بخش ۳-۲-۲ بود.

جدول (۳-۴) دمای خشک سازی برای تهیه لایه های CZTS و نامگذاری آنها.

نمونه	N220	N205
دمای خشک سازی (C°)	7	۲۵.

۳-۲-۶ بررسی تاثیر عملیات بازیخت و گوگرددهی

باتوجه به ضرورت انجام عملیات بازپخت، تاثیر بازپخت بر ویژگیهای لایههای نازک CZTS تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت. برای تهیه محلول از نسبت ترکیبات استفاده شده برای سنتز نمونه S2 استفاده شد و مراحل محلول سازی مانند فرایند محلول سازی در بخش ۳–۲–۳ بود، نمونهها در دمای ۲۰۰۵ به مدت ۱۰min خشک شدند و فرایند لایه نشانی و خشک سازی برای هر نمونه ۶ بار تکرار گردید. عملیات بازپخت و گوگرددهی در دمای ۲۰۰۵ با آهنگ Or/min ۵۰ انجام شد. برای انجام عملیات گوگرددار کردن در دمای ۲۰۰۵، ۳۰mg پودر گوگرد درون یک بوته آلومینا درون محفظه یک کوره الکتریکی تیوپی در زیر نمونه قرار داده شد و به مدت ۳۰ دقیقه در حضور گاز ۲۸ قرار گرفت. طرحوارهای از کوره استفاده شده در برای عملیات گوگرددهی در شکل (۳–۱) نشان شده است. ترتیب نامگذاری نمونهها در جدول (۳–۵) آورده شده است.

نمونه	S2-a	S2-s
عمليات انجام شده	بازپخت	بازپخت در حضور گوگرد

جدول (۳-۵) نامگذاری لایههای CZTS بازپخت و گوگرددار شده در دمای C·۰۰C.



شکل (۲-۳) طرحواره ای از کوره بازپخت و گوگرددهی لایههای نازک CZTS مورد استفاده در این کار.

#### ۳-۲-۷ تغییر دما و زمان بازیخت

	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,		<u></u> ۹ ۲۰ ۲۰	
نمونه	L1	L2	L3	L4
دمای بازپخت( C°)	۳۵۰	40.	۵۰۰	۵۵۰

جدول (۳-۶) دمای بازپخت بکار رفته برای تهیه لایههای نازک CZTS در زمان بازپخت .۲۰min.

نمونه	T1	T2	Т3	T4	
دمای بازپخت( C°)	۳۵۰	40.	۵۰۰	۵۵۰	
جدول (۳–۸) دمای بازپخت بکار رفته برای تهیه لایه های نازک CZTS در زمان بازپخت .۶۰min.					
نمونه	F1	F2	F3	F4	

جدول (۳-۷) دمای بازیخت بکار رفته برای تهیه لایههای نازک CZTS در زمان بازیخت .۴۰min.

جدول (۳-۹) زمان بازیخت بکار رفته برای لایه های نازک CZTS بازیخت شده در دمای C° ۵۰۰.

40.

۵۰۰

۵۵۰

دمای بازپخت( C°)

۳۵۰

نمونه	L3	T3	F3
زمان بازپخت ( min)	۲.	۴.	۶.

۳–۲–۸ تغییر دما و زمان گوگرددهی تاثیر عملیات گوگرددهی بر ویژگیهای لایههای نازک CZTS در دو دمای ℃۵۰۰ و ℃ ۵۵۰ و در زمانهای ۲۰min و ۴۰min مورد بررسی قرار گرفت. برای تهیه محلول از نسبت ترکیبات نمونه S2 تهیه شده در بخش ۳–۲–۳ استفاده شد. مراحل محلول سازی مانند فرایند محلولسازی اشاره شده در بخش ۳–۲–۲ بود. نمونهها در دمای ℃۲۰۰ به مدت ۲۰۰min خشک شدند و فرایند لایه نشانی و نشکسازی برای هر نمونه ۶ بار تکرار گردید. برای انجام عملیات گوگرددار کردن، ۳۰mg پودر گوگرد درون یک بوته آلومینا درون محفظه یک کوره الکتریکی تیوپی در زیر نمونه قرار داده شد. آهنگ گرم شدن در حین عملیات بازیخت ۳inn° انتخاب شد در جدول (۳–۱۰) زمان و دمای استفاده و ترتیب نامگذاری نمونهها آورده شده است.

نمونه	TS32	T S34	TS42	TS44
زمان بازپخت ( min <b>)</b>	۲.	4.	۲.	4.
دمای بازپخت( C°)	۵۰۰	۵۰۰	۵۵۰	۵۵۰

جدول (۳-۱۰) مشخصات نمونه های تهیه شده در دماهای گوگرددهی <sup>o</sup>c ۵۰۰ و <sup>c</sup>۵۵۰.

#### ۳–۲–۹ تغيير مواد اوليه

در روش سل – ژل یکی از پارامترهای تاثیر گذار در کیفیت لایههای تهیه شده، مواد اولیه مورد استفاده برای تهیه محلول است. لذا در این کار تاثیر نمکهای کلرید مس و روی و نمکهای استات مس و روی بر ویژگیهای ساختاری و اپتیکی لایه مورد بررسی قرار گرفت. برای تهیه محلول از نمکهای کلرید و استات اشاره شده با نسبتهای اشاره شده در تهیه نمونه S2 بخش ۳–۲–۳ استفاده گردید. مراحل محلول سازی نیز مانند فرایند محلول سازی در بخش ۳–۲–۲ است، نمونه ها در دمای  $^{\circ}$ ۰۰۲ به مدت محلول سازی نیز مانند فرایند محلول سازی در بخش ۳–۲۰ است، نمونه ها در دمای  $^{\circ}$ ۰۰۲ به مدت نمونههای تهیه شده در دمای  $^{\circ}$ ۰۰۲ و به مدت زمان ۳–۲۰ است، نمونه ۸ بار تکرار گردید. بازپخت نمونههای تهیه شده در دمای  $^{\circ}$ ۰۰۲ و به مدت زمان ۳۰۰۳ انجام شد آهنگ گرم شدن در حین عملیات بازپخت ۸۰۰۳ (انتخاب شد. نمونه تهیه شده در این قسمت نمونه AA نامیده شد.

۳-۲-۳ انجام آلایش با عناصر سدیم و پتاسیم
در این رساله اثر آلایش عناصر سدیم و پتاسیم بر ویژگی های لایههای نازک CZTS مورد بررسی قرار

گرفت. برای تهیه محلول از نسبت ترکیبات اشاره شده برای نمونه S2 اشاره شده در بخش ۳-۲-۳ استفاده گردید و مراحل محلول سازی نیز مانند فرایند محلول سازی بخش ۳-۲-۲ است و پس از تهیه محلول اولیه نسبت های مشخصی از سدیم و پتاسیم به آن اضافه گردید، نمونهها در دمای ۲۰۰<sup>o</sup>C به مدت ۲۰۰min خشک شدند و فرایند لایه نشانی و خشک سازی برای هر نمونه ۶ بار تکرار شد. نمونههای تهیه شده در دمای ۲۰۰<sup>o</sup>C و به مدت زمان ۴۰min بازپخت شدند. آهنگ گرم شدن در حین عملیات بازپخت ۳۰min آمده است.

(.//K/Cu)نسبت مولى	•	٠/۵	١	١/۵	٢
نمونه	K0	K0.5	K1	K1.5	K2
(./)Na/Cu(	•	۰/۵	١	١/۵	٢
نمونه	Na0	Na0.5	Na1	Na1.5	Na2

جدول (۳–۱۱) نمونههای تهیه شده با نسبت K/Cu و Na/Cu متفاوت.

۳-۲-۱۱ ساخت قطعه فوتوولتائيک

برای بررسی ویژگیهای اپتوالکترونیکی لایههای تهیه شده از نمونههایی که بهترین ویژگیهای ساختاری و اپتیکی و الکتریکی را نشان دادند برای تهیه قطعه اتصال ناهمگون n-p استفاده گردید. لایههای نازک CZTS با ویژگی مورد نظر بر روی زیرلایه مولیبدن لایه نشانی شدند و برای ایجاد اتصال n-p از لایه نشانی ZnS (نوع n) بر روی لایههای نازک CZTS (نوع q) استفاده شد. یک لایه مولیبدنی با استفاده از روش کندوپاش و با ضخامت nm ۵۰۰ بر روی زیرلایه شیشهای انباشت شد. برای لایه نشانی ZnS ازروش تبخیر حرارتی استفاده شد، برای اینکار مقدار ۳۶۹۲۰ از پودر ZnS (//۳۲۴ – Panreac) در یک بوته مولیبدنی ریخته شد. لایه ها در فاصله ۱۰ از بوته قرار داده شدند. عملیات لایهنشانی در فشار mba<sup>-1</sup> مولیبدنی ریخته شد. لایه ها در فاصله ۱۰ از بوته قرار داده شدند. عملیات لایه نشانی در فشار nba<sup>-1</sup>



شکل (۳-۳) طرحواره ای از قطعه ساخته شده.

فصل چهارم

نتايج و بحث

#### ۴–۱ مقدمه

در این بخش خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایههای نازک CZTS تهیه شده بروش سل – ژل چرخشی تحت شرایط لایه نشانی متفاوت اندازه گیری شده و مورد ارزیابی قرار گرفته اند. روش تهیه نمونهها و نامگذاری آنها در بخش (۳–۲–۳) به تفضیل شرح داده شده است. در ادامه نتایج این اندازه گیریها ارائه و مورد بحث و بررسی قرار گرفته اند.

# ۴-۲ خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک CZTS تهیه شده با نسبت های عنصری متفاوت

در این قسمت خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایههای نازک CZTS تهیه شده از محلولهای شامل درصد نسبی Zn/Sn و Cu/(Zn+Sn) متفاوت که در بخش (۳-۲-۳) Sl، Sl، Sl، و SS نامگذاری شدند مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

## XRD آناليز XRD

شکل (۴–۱) نمودارهای نقش های پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه ها نشان داده شده است. در الگوهای XRD لایهها، قلههای پراش ناشی از صفحات (۱۱۰)، (۱۱۲)، (۲۰۰)، (۲۰۰)، (۲۰۱)، (۲۰۱)، (۲۰۰) و XRD لایهها، قلههای پراش ناشی از صفحات (۱۱۰)، (۱۱۲)، (۲۰۰)، (۲۰۰)، (۲۰۱)، (۲۰۱)، (۲۰۰) و (۲۰۰) مربوط به تشکیل ساختار چند بلوری کسترایت CZTS مشاهده می شوند. همچنین قلههای ضعیف تری مربوط به تشکیل ساختار چند بلوری کسترایت STS مشاهده می شوند. همچنین قلههای ضعیف تری مربوط به تشکیل ساختار چند بلوری کسترایت CZTS مشاهده می شوند. همچنین قلههای ضعیف تری مربوط به تشکیل فازهای ثانویه ترکیبات سه تایی ۲۲SnS<sub>۴</sub>، Cu<sub>7</sub>SnS<sub>۴</sub>، Cu<sub>7</sub>SnS<sub>7</sub> و دوتایی ضعیف تری مربوط به تشکیل فازهای ثانویه ترکیبات سه تایی ۲SnS<sub>7</sub>، Cu<sub>7</sub>SnS<sub>7</sub>، cu<sub>7</sub>SnS<sub>7</sub> و دوتایی ضعیف تری مربوط به ساختار SnS<sub>7</sub> کیات سه تایی ۲Cu<sub>7</sub>SnS<sub>7</sub>، Cu<sub>7</sub>SnS<sub>7</sub>، cu<sub>7</sub>SnS<sub>7</sub> و دوتایی محمد در مربوط به ساختار SnS<sub>7</sub> کیات می در می شوند. موقعیت قلههای مربوط به ساختار بلوری کسترایت ZRD در طیفهای TCP در طیفهای CICP می تشده دیده می شوند. موقعیت قلههای مربوط به ساختار بلوری کسترایت Cu<sub>7</sub>SnS<sub>7</sub> در طیفهای SnS<sub>7</sub> کارت استاندارد (۵۷۵ – ۲۶ SICP) در توافق است. طرحهای پراش TRD بلوری کسترایت JCPDS در طیفهای تراز به انجام تمهیدات دیگری مانند عملیات بازیخت می باشد. با سرای رسیدن به یک فاز خالص ZTS دیاز به انجام تمهیدات دیگری مانند عملیات بازیخت می باشد. با استفاده از روشهای ویلیامسون-هال (۱–۲۱) اندازه متوسط بلورکها و کرنش میکروسکوپی در لایهها با استفاده از روشهای ویلیامسون-هال (۱–۲۲) و شرر (۲-۲) و روابط (۱–۱۸) و (۱–۲۰) کارس شده است.



شکل (۴-۱) نقشهای پراش پرتو X (XRD) مربوط به اایه های نازک CZTS تهیه شده از محلولهایی با درصد نسبی Zn/Sn مختلف، صفحات مشخص شده مربوط به ساختار کسترایت CZTS است. قلههای مربوط به تشکیل فازهای ناخالصی Cu<sub>x</sub>SnSy و ZnS با علامت مناسب مشخص شده اند و سایر قلهها مربوط به تشکیل فاز ناخالصی Cu<sub>2-x</sub>S می باشند.

چشمگیری را نشان میدهد که ثابت میکند استفاده از نسبتهای فلزی دارای عدم تناسب عنصری برای تهیه محلول مناسبتر است.

نمونه	<b>S</b> 1	S2	S3	<b>S</b> 4	S5
D <sub>W-H</sub> (nm)	13/04	۱۴/۵۰	17/88	۱۳/۵۰	18/88
D <sub>S</sub> (nm)	77/87	31/26	31/30	W1/V9	22/21
ε (W-H)× ١٠ <sup>-</sup>	-۴/۵۵	-۴/۴۷	$-\Delta/\Upsilon$ •	- <b>۴</b> /۹・	-٣/۶٣
a(Å)(±∙/•۳ Å)	۵/۴۲	۵/۴۱	۵/۴۳	۵/۴۳	۵/۴۱
c(Å)(±∙/•۳ Å)	۱۰/۸۶	۱ • /۹۵	۱۰/۸۴	۱۰/۸۲	۱۰/۳۱
صفحات مورد استفاده در	(114)	(117)	(114)	(117)	(711)
	و	و	و	و	و
محاسبه پارامىرھا	(11+)	(7 • • )	(770)	(7 • • )	(11+)
$V(1 \cdot f \times pm^r)$	۳۱۹/۰۲۸	۳۲۰/۴۹	819/82	۳۱۹/۰۲۷	W. 1/V24
c/2a	۱/۰۰	۱/• ۱	٠/٩٩۵	•/٩٩٨	٠/٩۵

جدول (۴–۱) مقادیر پارامترهای ساختاری بدست آمده برای لایههای نازک CZTS تهیه شده با درصد تناسب عنصری متفاوت.

برای ساختار کسترایت ثابتهای شبکه به ترتیب برابر Å ۵ = ۵ و Å ۱۰/۸۶۴ = c با خطای ۱٪ گزارش شده است [۸۶]. با توجه به خطای محاسباتی گزارش شده در جدول (۴–۱)، مقادیر ثابتهای a و c بدست آمده در این کار توافق بسیار خوبی با ثابتهای شبکه ساختار کسترایت دارند. نزدیک بودن نسبت c/۲a به مقدار یک (حالت ایده آل) نشان دهنده تشکیل ساختار بلوری چهارگوشی لایههای نازک CZTS میباشد. از نتایج نقشهای XRD نمونهها به نظر میرسد نمونه 22 نسبت به سایر نمونهها دارای کیفیت ساختاری بهتر (اندازه بلورک بزرگتر) است.

## ۴-۲-۴ آنالیز رامان

اگرچه آنالیز XRD برای تعیین فاز، ساختارهای تشکیل شده به کار میرود اما به دلیل نزدیکی محل تشکیل برخی از قلههای فاز CZTS و فازهای ناخالصی ZnS و Cu2SnS3، از طیف سنجی رامان برای کمک به تشخیص این ساختارها استفاده شد. با توجه به اینکه نمونه S2 دارای ویژگیهای ساختاری بهتری است این نمونه برای آنالیز رامان انتخاب شد. در شکل (۴-۲) طیف رامان این نمونه نشان داده شده است. همانگونه که در این شکل دیده می شود قله متناظر با ساختار کسترایت CZTS (<sup>-1</sup>-۳۳۰ m [۸۷] به همراه قلههای مربوط به فازهای ثانویه Cu<sub>2-x</sub>S (<sup>1-</sup>۲۶۲ m ۲۶۲) و ZnS (<sup>1-</sup>۴۵۰ cm) [۸۸] در طیف رامان حضور دارند. قله پهن مشاهده شده در موقعیت <sup>1-۳۵</sup>۳ m ۳۵۴ cm می توان شامل قله ناشی از ساختار رامان CZTS (<sup>1-۳</sup>۳ ۳۵۲) به همراه قلههای مربوط به فازهای Cu<sub>2</sub>SnS (<sup>1-۳۵</sup>۳ m) و ZnS (<sup>1-۳۵</sup> cm) و CnS (<sup>1-۳۵</sup> cm) دانست [۸۹].



## SEM آنالیز SEM

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح نمونه S2 در مقیاس های nm ۵۰۰ و µm در شکل (۴–۳) نشان داده شده است. در تصویر SEM تهیه شده از سطح نمونه S2 رشتهها با ابعاد در حدود µm ۴ و دانه های بسیار ریزی به ابعاد در حدود nm ۱۴۵دیده میشود که سطح زیرلایه را یوشانیده است.



شکل (۴–۳) تصویر SEM نمونه S2 در مقیاس های الف – ۵۰۰nm و ب – ۱μm.

## EDX آناليز

برای بررسی عناصر و نسبت عناصر موجود در نمونه S2 از آنالیز EDX استفاده شده است که نتایج آن در جدول (۴–۲) گزارش شده است. از دادههای گزارش شده در این جدول مشخص است که مقداری کاهش در عنصر Sn بوجود آمده است که ممکن است به دلیل تشکیل ماده SnS باشد که در آنالیز XRD نیز قلههای ضعیفی از آن مشاهده شده است.

نسبت عناصر موجود در نمونه			درصد اتمی عناصر موجود در لایه CZTS			
Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	S/metal	S	Cu	Zn	Sn
•/٩۶	1/77	1/•4	۵١	74	14	11

جدول (۴-۲) نتایج آنالیز EDX مربوط به نمونه S2.

## ۴-۲-۵ ویژگی های اپتیکی

برای بررسی خواص اپتیکی لایهها طیفهای تراگسیل و بازتاب نمونهها در بازه طول موجی ۱۰۰۰۳– ۱۰۳۰ اندازه گیری شدند. طیفهای تراگسیل و بازتاب نمونهها به ترتیب در شکل (۴–۴) و (۴–۵) نشان داده شده است. همانگونه که در این شکل دیده می شود طیف تراگسیل نمونهها در محدوده نور مرئی تقریبا نوسانی است. نوسانی بودن طیف تراگسیل این نمونهها بدلیل تداخلهای سازنده طیفهای تراگسیل بازتابی از فصل مشترک های صاف بین هوا–لایه نازک و لایه نازک زیرلایه رخ می دهد. همانگونه که در شکل (۴–۴) دیده می شود میزان عبور لایهها در ناحیه طول موجی اندازه گیری شده بیش از ٪۸۰ که در شکل (۴–۴) دیده می شود میزان عبور لایهها در ناحیه طول موجی اندازه گیری شده بیش از ٪۸۰ است. میزان عبور در نمونههای S1 و S4 مشابه می باشد و تغییر غلظت عناصر Zn و C در متوسط عبور نمونه تأثیر بسزایی نداشته است. در طیفهای عبور اندازه گیری شده یک جابجایی آبی در لبه جذب نمونههای S3 و S4 نسبت به نمونههای S1 و S2 نیز دیده می شود. با توجه به نوسانی بودن طیف تراگسیل لایهها ضخامت لایهها با استفاده از روش سوان پل بدست آمد که نتایج آن در جدول (۴–۳) گزارش شده است. برای تعیین گاف نواری اپتیکی مستقیم لایهها از رابطه تاوک رابطه (۱–۲۶) استفاده شد. منحنی تغییرات *h* م <sup>2</sup> (*αh*) برای محاسبه گاف نواری مستقیم نواری مستقیم نمونهها در شکل (۴–۲۶) استفاده شد. منحنی تغییرات *h* م ایر می می می در جدول (۴–۳۰) گزارش شده است.



## wavelength(nm)

شکل (۴-۴) طیفهای عبوری لایههای نازک CZTS سنتز شده با نسبت های عنصری متفاوت.

طیفهای بازتاب لایهها نیز در شکل (۴–۵) نشان داده شده است. همانگونه که در شکل دیده می شود طیف بازتابی نمونهها نیز تقریبا نوسانی است که نشان دهنده کیفیت خوب سطح مشترک لایه و زیرلایه است. با مقایسه گاف نواری اپتیکی لایههای نازک CZTS مشاهده شد که بطور کلی گاف نواری اپتیکی با افزایش نسبت (Zn+Sn) کاهش می یابد. بنابراین جابجایی قرمز مشاهده شده در طیف تراگسیل با افزایش نسبت (ZTS می تواند به دلیل حضور ناخالصیهایی مانند (Zn+Sn) ZnS با توجه به لایههای نازک Cu/(Zn+Sn) می تواند به دلیل حضور ناخالصیهایی مانند (Cu/(Zn+Sn) با توجه به تغییر نسبت (CZTS می تواند به دلیل حضور ناخالصیهایی مانند (Cu/SnS3) و S4 و S3 ممکن است مربوط به حضور درصدی از فازهای ثانویه (Pages) و  $g^{\rm cubic} = 1/7$  و Cu2SnS3) و Cu2SnS3 ( $E_{\rm g}^{\rm tetragonal} = 0.9$ 



شکل (۴–۵) منحنی طیفهای بازتاب لایههای نازک CZTS سنتز شده با نسبت های عنصری متفاوت.



شکل (۴-۶) منحنی <sup>2</sup>(ahv) برحسب انرژی فوتون فرودی لایههای نازک CZTS سنتز شده با نسبت های عنصری متفاوت.

جدول(۴-۳) مقادیر گاف نواری اپتیکی و ضخامت لایه های نازک CZTS تهیه شده.

نمونه	<b>S</b> 1	S2	S3	S4	S5
+√ ۱ meV/ ۱ meV) فاف نواری(eV)	۱/۳۵	۱/۵۳	1/18	١/١٨	۱/۱۳
t(nm)± い nm	۵۵۰	۵۹۰	۵۵۰	۵۷۰	۵۸۰

R ثابتهای اپتیکی نمونه S2 (ضرایب خاموشی k و شکست n) با استفاده از طیف عبور T و بازتاب x ثابتهای اپتیکی نمونه (-1) و (-1) محاسبه شدند. منحنیهای ضریب شکست و خاموشی مربوط به نمونههای مطالعه شده در شکل (-1) نشان داده شده است.



شکل (۴-۷) منحنی تغییرات ضرایب: (الف) شکست n و (ب) خاموشی k بر حسب انرژی فوتون فرودی نمونه S2.

تغییر در مقادیرضریب شکست (n) و ضریب خاموشی(k) می تواند ناشی از برهم کنشهای بین فوتون های فرودی و الکترونهای درون ماده باشد. با تغییر طول موج تابش فرودی همانگونه که انتظار داریم ضرایب شکست و خاموشی تغییر میکنند. منحنی رسانش اپتیکی نمونه 22 در شکل (۴–۸) نشان داده شده است. در نزدیکی لبه جذب مقادیر ضرایب شکست و خاموشی شروع به افزایش نموده و با افزایش انرژی فوتونهای فرودی روند افزایشی ضرایب ادامه مییابد. رسانندگی اپتیکی (σ<sub>opt</sub>) معیاری برای اندازه گیری پاسخگویی بسامدی نمونه به تابش نور فرودی است. این بررسی نشان داد که لایه S2 تهیه شده دارای پاسخگویی اپتیکی بسیار خوبی است.



شکل (۴-۸) منحنی تغییرات رسانش اپتیکی نمونه S2 برحسب انرژی فوتون (hv).

۴−۳ بررسی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک CZTS سنتز شده بروش سل- ژل چرخشی با سرعت های چرخش متفاوت و دما خشک سازی متفاوت در این کار برای دست یابی به شرایط تهیه لایههای نازک CZTS بروش سل ژل- چرخشی بهینه پارامترهای مختلفی از جمله سرعت چرخش زیرلایه و دمای خشک سازی بررسی شدند.

## ۴–۳–۱ تاثیر سرعت چرخش زیرلایه

برای بررسی اثر چرخش زیرلایه سرعتهای چرخش ۲۰۰۰rpm و ۲۵۰۰ انتخاب و نمونههای مورد نظر در زمان ۳۰۶ تهیه شدند، این نمونهها در دمای ۲۰۰<sup>o</sup>C تحت عملیات خشک سازی قرار گرفتند. نمونههای تهیه شده در سرعتهای چرخش ۲۰۰۰rpm و ۲۵۰۰ به ترتیب N220 و N225 نامگذاری شدند.

#### ۲-۳-۴ آناليز XRD

الگوی XRD نمونههای N220 و N225 در شکل (۴–۹) نشان داده شده است همانگونه که در این شکل دیده می شود این دو نمونه دارای الگو پراش یکسانی هستند اندازه بلور کها با استفاده از روش شرر (۱– (۲۱) برای تمام قلهها محاسبه شده و مقدار میانگین آن در جدول (۴–۴) گزارش شده است. مقایسه نتایج نشان می دهد نمونه تهیه شده در سرعت ۲۰۰۰rpm دارای اندازه بلور ک بزرگتری است. قلههای پراش از صفحات (۱۰۱)، (۱۱۲)، (۲۱۴)، (۲۲۴) و (۰۰۸) مربوط به تشکیل ساختار چندبلوری کسترایت C2-xS می باشد (کارت استاندارد ۵۵۲۵–۲۶ ICPDS) فازهای ثانویه SnS<sub>y</sub> رام XnS، رام SnS و SnS<sub>y</sub> رام SnS و SnS و نفاز این در ساختار حضور دارند.



شکل (۴–۹) نقشهای XRD مربوط به نمونههای N220 و N225، صفحات مربوط به قلههای ساختار کسترایت CZTS و قله های مربوط به تشکیل فازهای ثانویه SnSy ، ZnS ، Cu4SnS4 در شکل مشخص شدهاند و سایر قلهها مربوط به فاز ناخالصی Cu<sub>2-x</sub>S می باشند.

جدول(۴-۴) اندازه متوسط بلورکهای نمونههای N220 و N225 محاسبه شده با استفاده از روش شرر (Ds).

N220		N225
$D_s(nm) \pm \cdot \cdot \cdot \cdot \gamma Tnm$	٨/۶٨۵١	٨/۵・٩۶

## ۴-۳-۱-۲ ویژگی های اپتیکی

برای بررسی خواص اپتیکی لایهها طیفهای تراگسیل و بازتاب نمونهها در بازه طول موجی ۱۰۰۰۱– ۲۰۰۰ اندازه گیری شدند. بررسی طیف تراگسیل نمونهها رفتار نسبتا نوسانی این طیفها در محدوده نور مرئی را نشان میدهد. همانگونه که در شکل (۴–۱۰) دیده می شود میزان عبور لایهها در ناحیه طول موجی اندازه گیری شده بیش از ٪۸۰ است و در هر دو نمونه مشابه است و یک جابجایی آبی در لبه جذب نمونه 225 نسبت به نمونه N220 دیده میشود. افزایش ناگهانی طیف تراگسیل در محدوده طول موجی است ۷۰۰ نشانگر حضور ناخالصیهایی با لبه جذب در این محدوده طول موجی است که باعث بروز این رفتار میشوند. برای تعیین گاف نواری اپتیکی مستقیم لایهها از رابطه تاوک (۱–۲۶) استفاده شد. منحنیهای *h* – <sup>2</sup>(*αhν*) برای محاسبه گاف نواری مستقیم لایهها از رابطه تاوک (۱–۱۰) نشان داده شده است. مقادیر گاف نواری و ضخامت بدست آمده برای لایهها از رابطه تاوک (۱–۱۱) نشان داده شده است. مقادیر گاف نواری و ضخامت بدست آمده برای لایهها از رابطه تاوک (۱–۱۱) نشان داده شده است. مقادیر کاف نواری و ضخامت بدست آمده برای لایهها با استفاده از نرم افزار پوما میدهند. معمولا در نواحی که عبور افزایش می باید شاهده کاهش مقدار بازتاب هستیم. در حوالی گاف انرژی لایههای CZTS (حدود ۷۹ /۱) شاهد کاهش مقدار بازتاب برای هر دو نمونه هستیم.



شکل (۴-۱۰) منحنی های طیف الف) عبور و ب) بازتاب برای لایه های N220 و N225.



شکل (۴–۱۱) نمودار تغییرات  $^{2}(lpha hv)^{2}$  برحسب انرژی فوتون فرودی برای نمونه های N220 و N225.

طالعه شده در این کار.	نازک CZTS م	ضخامت لايههاي	نواري ايتيكي و	جدول(۴–۵) مقادیر گاف
-----------------------	-------------	---------------	----------------	----------------------

نمونه	N220	N225
eV / ۱ meV/ ۱ meV)	۱/۵۶	١/۵٧
t(nm)± ヽ・ nm	۳۸۰	۳۱۰

نتایج بدست آمده نشان میدهند که افزایش سرعت چرخش در ۲۰۰۰rpm به ۲۵۰۰rpm افزایش نسبتا کوچکی در حدود (۰/۰۱ eV) در گاف نواری آن ایجاد میکند همچنین با افزایش سرعت چرخش ضخامت لایه نیز کاهش مییابد. افزایش اندک گاف نواری با کاهش اندازه بلورکها ممکن است به دلیل اثر حبس کوانتومی و نیز حضور فازهای ثانویه رخ داده باشد. مشابه این نتایج توسط گروههای دیگر نیز گزارش شده است [۹۰].

## ۴-۳-۴ تاثیر دمای خشک سازی

در اینکار برای یافتن دمای خشک سازی بهینه، عملیات خشک سازی لایه ادر دماهای  $^{\circ}$  و  $^{\circ}$  ۲۰۰<sup>o</sup>C انجام گرفت و نمونه های سنتز شده به ترتیب N220 و N205 نامگذاری شدند. سرعت عملیات سل- ژل چرخشی ۲۰۰۰rpm انتخاب شد.

## XRD آناليز XRD

طیف پراش XRD نمونههای N220 و N205 در شکل (۴–۱۲) نشان از تشکیل ساختار چند بلوری کسترایت CZTS (کارت استاندارد ۱۲۵۰-۶۲ JCPDS) میدهد که تعداد قلههای مربوط به تشکیل فازهای ثانویه در نمونه تحت دمای خشک سازی بالاتر C°۲۵ افزایش یافته است و اندازه بلورکهای این نمونه نیز احتمالا به دلیل حضور این فازهای ناخالصی کوچکتر شده است. اندازه بلورکها با استفاده از روش شرر برای تمام قلههای CZTS محاسبه شده و مقدار میانگین آن در جدول (۴–۶) گزارش شده



شکل (۴–۱۲) نقشهای پراش پرتو ایکس(XRD) مربوط به نمونههای N220 و N205 صفحات مربوط به قلههای ساختار کسترایت CZTS و قلههای مربوط به تشکیل فازهای ثانویه Cu₄SnS₄ ، Cu₂SnS و SnS در شکل مشخص شده اند و سایر قلهها مربوط به فاز ناخالصی Cu₂-xS میباشند.

جدول(۴-۶) اندازه متوسط بلورکهای نمونههای N220 و N205 محاسبه شده با استفاده از روش شرر (Ds).

نمونه	N220	N205
$D_s(nm) \pm \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot fnm$	٨/۶٨۵١	81222

۴-۳-۲-۲ ویژگی های اپتیکی

است.

برای بررسی خواص اپتیکی لایهها طیفهای تراگسیل و بازتاب نمونهها در بازه طول موجی ۱۰۰۳– ۳۰۰ اندازه گیری شدند. که نتایج آن در شکل (۴–۱۳) نشان داده شده است. بررسی طیف تراگسیل نمونهها نشان میدهد که میزان عبور نمونه N205 در محدوده نور مرئی نسبت به نمونه N220 به مقدار قابل توجهی کاهش مییابد. کاهش میزان عبور در نزدیکی لبه جذب لایههای نازک خشک سازی در دمای ۲۵۰<sup>o</sup>C (نمونه N205) نشانگر حضور فازهای ثانویه بیشتری در این نمونه میباشد که باعث ایجاد ترازهای انرژی در زیر لبه جذب این نمونه شده و در نتیجه کاهش شیب طیف جذب و ایجاد پله در ناحیه طول موجی مرئی شده است که میتواند به دلیل اندازه بلورکهای کوچکتر این نمونه و در نتیجه افزایش پراکندگی از مرز دانهها باشد که باعث کاهش عبور میشود. برای تعیین گاف نواری اپتیکی مستقیم لایهها از رابطه تاوک (۱-۲۶) استفاده شد. منحنیهای hv – <sup>2</sup>(αhv) برای محاسبه گاف نواری نمونهها در شکل (۴–۱۴) نشان داده شده است. مقادیر گاف نواری و ضخامت لایهها بدست آمده با استفاده از نرم افزار پوما در جدول (۴–۲) گزارش شده است. شروع جذب در طیف بازتاب نمونهها قبل ار لبه جذب ذاتی ZnS ممکن است به دلیل حضور فازهای ثانویه موجود در لایهها مانند ZnS (با گاف نواری و فخامت لایهها مانند ZnS (با گاف از لبه جذب ذاتی ۲۸۶ ممکن است به دلیل حضور فازهای ثانویه موجود در لایهها مانند ZnS (با گاف نواری را با گاف نواری کاف نواری ۲/۸۴۹) و ۲۰ (۳/۸۴) و ۲۰ (۲/۱۳۹۷) باشد. همانگونه که در نتایج دیده می شود گاف نواری ۷۵/۸۴) و ۲۰ (۳/۸۴) و ۲۰ (۲/۱۳۹۷) باشد. همانگونه که در نتایج دیده می شود گاف نواری نمونه از ۲۰ (۲۰۱۳) و ۲۰ (۲۰ (۲۰ کاف نواری ۷۵)) باشد. همانگونه که در نتایج دیده می شود گاف نواری نمونه از در ازهای زاد واند به دلیل کاهش لبه جذب نواری نمونه و در از مان را داند کامی از در را گاف نواری ۱۳۰۷) باشد. همانگونه که در نتایج دیده می شود گاف نواری نمونه است که میتواند به دلیل کاهش لبه جذب ناشی از حضور ترازهای وابسته به فازهای ثانویه در گاف نواری این نمونه با افزایش فرایند خشک سازی داشی از حضور ترازهای وابسته به فازهای ثانویه در گاف نواری این نمونه با افزایش فرایند خشک سازی در مای بالاتر باشد.



شکل (۴–۱۴) منحنی  $(lpha h v)^2$  برحسب انرژی فوتون فرودی نمونه های N220 و N205.

جدول(۴-۷) مقادیر گاف نواری ایتیکی و ضخامت لایه های نازک N220 و N205.

نمونه	N220	N205
eV) ۱ meV/ ۱ meV)	۱/۵۶	۱/۳۳
t(nm)± ヽ・ nm	۳۸۰	۳۵۰

همانگونه که در نتایج دیده می شود گاف نواری نمونه N205 نسبت به نمونه N220 کاهش یافته است که میتواند به دلیل کاهش لبه جذب به دلیل حضور ترازهای وابسته به فازهای ثانویه در گاف نواری این نمونه با افزایش فرایند خشک سازی در دمای بالاتر باشد.

# ۴-۴ بررسی تأثیر عملیات بازپخت و گوگرددهی بر ویژگی های ساختاری و اپتیکی لایه های نازک CZTS برای بررسی تاثیر عملیات بازپخت و گوگرددهی بر کیفیت لایههای نازک CZTS، نمونههای تهیه شده

در دمای ۵۰۰°C به مدت ۳۰ دقیقه و با آهنگ ۵°C/min در حضور گوگرد و بدون وجود گوگرد بازپخت شدند. این نمونهها با نمادهای S2-a (بازپخت بدون گوگرد) و S2-s (بازپخت در حضور گوگرد) نشان داده شده اند.

#### ۲-۴-۱ آناليز XRD

همانگونه که در الگوی پراش نمونهها در شکل (۴–۱۵) دیده می شود قلههای مربوط به پراش از صفحات (۱۱۰)، (۱۱۲)، (۱۱۲)، (۱۰۰)، (۲۰۱)، (۲۱۲) و (۳۱۲) تشکیل ساختار چند بلوری کسترایت لایههای CZTS را تایید می کند. همچنین قلههای ضعیفتری مربوط به تشکیل فازهای ثانویه تر کیبات سه تایی ccars را تایید می کند. همچنین قلههای ضعیفتری مربوط به تشکیل فازهای ثانویه تر کیبات سه تایی و دوتایی را ZnS، Cu<sub>x</sub>Sy و SnS در طیفهای CR ثبت شده دیده می شود. موقعیت قلههای مربوط به ساختار بلوری کسترایت CTTS با کارت استاندارد (۵۹۵۰– ۲۶ ICPDS) در توافق است. مقایسه الگوهای XRD نمونهها نشان می دهد که اولاً با انجام عملیات بازپخت فازهای ثانویه نسبت به نمونه اولیه S2 بطور چشمگیری کاهش یافته است ثانیاً نمونهای که در حین بازپخت گوگرددار شده دارای فاز ثانویه کمتری است.



شکل (۴–۱۵) الگوهای XRD لایه های نازک CZTS تهیه شده در شرایط بازپخت متفاوت، صفحات مربوط به قلههای ساختار کسترایت CZTS و قله های مربوط به تشکیل فازهای ثانویه ZnS،Cu4SnS4 و SnS در شکل مشخص شده اند و سایر قلهها مربوط به فاز ناخالصی Cu2-xS می باشند.

اندازه متوسط بلورکها و کرنش در لایهها با استفاده از روش ویلیامسیون- هال (H-W) و همچنین رابطه شرر بدست آمدند. نتایج این محاسبات در جدول (۴–۸) گزارش شده است. در شکل (۴–۱۶) نمودارهای ویلیامسون-هال مربوطه (H-W) نشان داده شده اند. برای رسم این نمودارها از قلههای مربوط به بیشترین شدت در الگوی XRD استفاده شده است. پارامترهای ساختاری لایههای CZTS تهیه شده با استفاده از روابط مربوطه محاسبه شدند که نتایج آن در جدول (۴–۸) گزارش شده است. مقایسه نتایج بدست آمده نشان میدهد که در نمونههای گوگرددار شده در حین بازیخت میکروکرنش تراکمی به طور قابل توجهی کاهش یافته است و به همین دلیل اندازه متوسط بلورکهای بدست آمده از روابط شرر و ویلیامسون-هال توافق بیشتری نسبت به نمونههای دیگر دارد.

نمونه	D(nm) (شرر)	D(nm) (ويليامسون -هال)	$\epsilon$ (W-H) × $1 \cdot - r$	a(Å) (±∙/•۳Å)	c(Å) (±∙/∙۳Å)	صفحات مورد استفاده در محاسبه پارامترها	V (Å <sup>3</sup> )	c/2a
S2-a	4.11	۲۵/۲۱	-1/4.	0/41	۱ • /۹ ۱	(۱۱۲) و (۲۲۰)	319/23	۱/• ۱
S2-s	۲۸/۳۷	۲۵/۶۸	-•/۴	۵/۳۸	۱۰/۹۶	(۱۱۲) و (۲۲۰)	T1V/TT	۱/۰۲
S2	۳۱/۸۴	14/00	- <b>F</b> /FV	0/41	۱۰/۹۵	(۱۱۲) و (۲۰۰)	821.149	۱/• ۱

جدول (۴-۸) پارامترهای ساختاری نمونههای CZTS بررسی شده در این بخش.

با توجه به خطای محاسباتی گزارش شده در جدول (۴–۸)، مقادیر ثابتهای a و c بدست آمده در این کار توافق بسیار خوبی با ثابتهای شبکه ساختار کسترایت دارند. با ملاحظه دقت گزارش شده در انجام محاسبات، تغییرات جزئی در پارامترهای شبکه محاسبه شده برای نمونههای a-2S و aمچنین کاهش جزئی در حجم سلول واحد نمونه گوگرددار شده (s-S) نسبت به نمونه اولیه S2 را می توان به تشکیل فازهای ناخالصی ZnS و ZnS و در نتیجه احتمال کاهش گوگرد در شبکه بلوری نسبت داد. از آنجایی که شعاع یونی گوگرد بزرگتر از سایر عناصر موجود در ترکیب CZTS میباشد لذا کاهش گوگرد در شبکه اصلی بلور می تواند باعث کاهش حجم سلول واحد گردد. نزدیک بودن نسبت 20 به مقدار ایده آل یک نشان دهنده تشکیل ساختار بلوری چهارگوشی برای لایههای نازک CZTS رشد داده شده میباشد.



شکل(۴-۱۶) نمودارهای W-H لایههای نازک CZTS تهیه شده در حضور گوگرد (S2-s) و بدون حضور گوگرد (S2-a).

#### FESEM آناليز

به منظور ریخت شناسی ساختار نمونهها تصاویر FESEM از سطح آنها ثبت گردید. در شکل (۴–۱۷) تصاویر FESEM مربوط به نمونهها aS2-8 و S2-8 نشان داده شده است. بررسی این تصاویر نشان داد که در هیچ یک از لایهها ترک خوردگی وجود ندارد و لایههای بازپخت شده و گوگرددار شده دارای دانه بندی تقریباً یکنواختی نسبت به نمونه دیگر میباشند. پس از گوگرددهی نمونهها در حین بازپخت اندازه دانهها کمی بزرگتر و پوششدهی بسیار متراکمتر شده است. اندازه متوسط دانهها برای نمونه گوگرددار شده در حدود ۲۵ نانومتر میباشد.



شکل(۴–۱۷) تصاویر FESEM لایههای نازک CZTS: الف) (S2-s) و ب) (S2-s) در مقیاس μm.

## ۴-۴-۳ ویژگی های اپتیکی

برای بررسی خواص اپتیکی لایهها طیفهای تراگسیل و بازتاب نمونهها در بازه طول موجی ۱۰۰۰– ۳۰۰ اندازه گیری شدند و در شکل (۴–۱۸) نشان داده شده اند. بررسی طیفهای عبور و بازتاب به طور کلی نشان می دهد که رفتار لایههای نازک CZTS بازپخت شده (با حضور و بدون حضور گوگرد) نسبت به نمونههای بدون بازپخت تغییر کرده است کاهش رفتار نوسانی طیفها ممکن است حاکی از افزایش زبری در فصل مشترک لایهها بدلیل عملیات بازپخت باشد. همچنین شیب طیفهای تراگسیل در نواحی طول موجی کمتر از لبه جذب نسبت به نمونههای بدون بازپخت کاهش یافته است. برای تعیین گاف نواری اپتیکی مستقیم لایهها از رابطه تاوک استفاده شد. منحنیهای *n* – <sup>2</sup>(*αhv*) برای محاسبه گاف نواری اپتیکی مستقیم لایهها از رابطه تاوک استفاده شد. منحنیهای *n* – <sup>2</sup>(*αhv*) برای محاسبه گاف نواری اپتیکی مستقیم لایهها از رابطه تاوک استفاده شد. منحنیهای *n* – <sup>2</sup>(*αhv*) برای محاسبه گاف نواری اپتیکی مستقیم لایهها از رابطه تاوک استفاده شد. منحنیهای *n* – <sup>2</sup>(*nn*) برای محاسبه گاف نواری ایتیکی مستقیم لایه از رابطه تاوک استفاده شد. منحنیهای *n* – <sup>2</sup>(*nn*) برای محاسبه گاف نواری ایتیکی مستقیم لایه از رابطه تاوک استفاده شد. منحنیهای *n* – <sup>2</sup>(*nn*) برای محاسبه گاف نواری ایتیکی می محد و شکل (۴–۱۹) نشان داده شده است. مقادیر گاف نواری و ضخامت بدست آمده برای لایه ابا استفاده از نرم افزار پوما در جدول (۴–۹) گزارش شده است. کاهش در مقادیر عبور برای نمونه گوگرددار شده ممکن است بدلیل افزایش ضخامت آن باشد. نتایج این بررسیها نشان می دهد که پس از انجام عملیات بازپخت و گوگرددار کردن لایه ها، گاف نواری اپتیکی لایه های نازک ZTS به به حضور فاز ثانویه (Cu<sub>2</sub>S(*E*<sub>g</sub>=1/۲eV باشد. تغییرات ضرایب شکست n و خاموشی k نسبت به انرژی فوتون فرودی مربوط به نمونههای مطالعه شده در شکل (۴–۲۰) نشان داده شده است.



شکل (۴–۱۸) طیفهای: الف) عبور و ب) بازتاب برای لایههای نازک a-S2 و s2-s.

ﺎی ﻧﺎﺯک a -S2 و S2-s.	و ضخامت لایه ه	گاف نواری اپتیکی	جدول(۴–۹) مقادیر
-----------------------	----------------	------------------	------------------

نمونه	S2-a	S2-s
$Eg(eV) \pm \cdot / MeV$	۱/۴۰	۱/۵۰
t(nm)±1 • nm	240	۲۷۰



ضریب شکست نمونه گوگرددار شده در ناحیه مرئی بیش از سایر نمونههاست که میتواند نشان دهنده تراکم بیشتر و بلورینگی بهتر این نمونه در مقایسه با سایر نمونهها باشد. با استفاده از نمودار تغییرات ضریب شکست مقادیر n برای نمونهها (جایی که تغییرات n حداقل است) در محدوده ۱/۶۰–۱/۶۰ است.

ضريب خاموشي نمونهها تا محدوده انرژي ٢/٢eV تقريباً ثابت وسيس افزايش مي يابد. كاهش و افزايش مقدار k مستقیماً به مقدار جذب نور بستگی دارد. مقدار کمینه k در محدوده طیف مرئی نشان میدهد که این لایهها نور را در این نواحی به خوبی عبور میدهند. ضریب خاموشی لایههای تهیه شده در این بازه در حدود <sup>۳</sup>-۲/۹۸×۲۰<sup>-۵</sup>-۲/۹۸ قرار دارد. تغییر در مقادیرضریب شکست (n) و ضریب خاموشی (k) می تواند ناشی از برهم کنش های بین فوتون فرودی و الکترونهای درون ماده باشد. کاهش طول موج تابش فرودی همانگونه که به طور طبیعی انتظار داریم ضریب شکست افزایش مییابد بنابراین ضریب شکست برای نمونه گوگرددار شده (S2-s) به طور طبیعی با افزایش انرژی افزایش یافته است. اما در نمونه بدون گوگرددهی (S2-s) این تغییرات کمی غیر طبیعی به نظر میرسد که علت آن ممکن است به حضور بیشتر فازهای ثانویه در این نمونه باشد. در خصوص نمونه تهیه شده بدون فرایند گوگرددهی (S2-a) دمای بازپخت ( $^{\circ}C$ ) ممکن است سبب تبخیر گوگرد (با دمای تبخیر $^{\circ}C$ ۴۴۴/۶۷) از سطح نمونه گردیده و این باعث افزایش نواقص بلوری و در نتیجه پراکندگی از این نمونه شده باشد. چون ضریب شکست به چگالی لایه نیز بستگی دارد بنابراین یک ضریب شکست بزرگ می تواند نشان دهنده چگال تر بودن نمونه S2-s نسبت به نمونه دیگر باشد. همانگونه که اشاره شد معمولاً تغییرات ضریب شکست در محدوده لبه جذب (حدود انرژی ۱/۵eV) شدیدتر از نواحی انرژی دیگر است که این رفتار برای نمونههای S2-s به خوبی در شکل (۴-۲۰) قابل مشاهده است. تغییرات ضریب شکست برای نمونه S2-a در محدوده انرژی بررسی شده نسبت به نمونه S2-s آرامتر است. تغییرات قسمتهای حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک که نشان دهنده پراکندگی نور و اتلاف (جذب) نمونهها است در شکل (۴-۲۱) نشان داده شده است. تغییرات قسمت حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک در توافق با تغییرات ضرایب شکست و خاموشی بر حسب انرژی فوتون فرودی برای لایههای نازک CZTS سنتز شده می باشد.



شکل (۴-۲۰) تغییرات ضرایب: الف) شکست و ب) خاموشی لایه های نازکa -S2 و s-S2 بر حسب انرژی فرودی.



شکل (۴–۲۱) تغییرات قسمتهای: الف) حقیقی و ب) موهومی ثابت دی الکتریک بصورت تابعی از انرژی برای لایههای نازک CZTS (د S2-s).

رسانندگی اپتیکی (Gopt) معیاری برای اندازه گیری پاسخگویی بسامدی مواد به تابش نور است. تغییرات رسانش اپتیکی لایههای تهیه شده با انرژی فوتون فرودی در شکل (۴–۲۲) نشان داده شده است. لایههای تهیه شده دارای رسانندگی اپتیکی بسیار خوبی در حدود <sup>۱-۱۰</sup>۲۰<sup>-۱۰</sup>۱۰ میباشند. با افزایش انرژی فوتون موون موود این انرژی فوتون موودی این انرژی فوتون موردی این انرژی فوتون موردی این انرژی فوتون موردی این انرژی فوتون موردی این می ایمهای تهیه شده با انرژی این می اندر موادی در حدود انتها میباشند. با افزایش انرژی فوتون موردی در این اندر میباند می این اندر میباند. میباند می اندر میباند میباند می اندر میباند. با افزایش انرژی فوتون موردی در مورد انتهای در موردی در میباند. با افزایش انرژی فوتون مورد اندر این اندر میباند که این نشان دهنده جذب بالای لایههای CZTS تهیه شده در این اندر اندر اندر اندر اندر اندر میباند که این اندام گذار بین حالتهای مجاز توسط فوتونهای فرودی است.



شکل (۴-۲۲) رسانندگی اپتیکی لایههای نازک CZTS بازپخت شده در حضور و بدون حضور گوگرد (a-S2 و s2-8).

با توجه به نتایج بدست آمده انجام عملیات بازپخت بدون حضور گوگرد و بازپخت در حضور گوگرد سبب بهبود ویژگیهای لایههای نازک CZTS می شود در نتیجه برررسی پارامترهای موثر بر فرایند بازپخت مانند دما و زمان بازپخت ضروری بنظر میرسد.

# ۴-۵ تاثیر تغییر دما و زمان بازپخت بر ویژگی های ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک CZTS

در اینکار ابتدا لایههای نازک CZTS بروش اشاره شده در بخش ۳-۲-۲ تهیه شدند و سپس در دماهای ۲۰۰۵، ۳۵۰، ۵۰۰ و ۵۰۰ در زمان های ۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه بازپخت شدند. در ادامه به نتایج حاصل از بررسی خواص فیزیکی لایهها پرداخته شده است.

۴–۵–۱–۱ بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک CZTS بازپخت شده در دماهای ℃۳۵۰، ℃۴۵۰، ℃۵۰۰۵ و ℃۵۵۰ به مدت ۲۰min لایههای نازک CZTS بازپخت شده در دماهای ℃۳۵۰، ℃۴۵۰، ℃۰۰۰ و ℃۵۵۰ به ترتیبL1، L2،

L3 و L4 نامگذاری شدهاند.

## XRD آناليز XRD

همانگونه که در الگو پراش XRD نمونه ها در شکل (۴–۲۳) دیده می شود در همه نمونه ها قله های پراش از صفحات (۱۱۲)، (۲۲۰) و (۳۱۲) مربوط به تشکیل ساختار چند بلوری کسترایت CZTS رشد یافته است. در نمونههای بازپخت شده در دمای  $^{\circ}C$  قله مربوط به راستای (۲۰۲) ساختار کسترایت CZTS و همچنین قلههای مربوط به تشکیل فازهای ثانویه ,SnS،Cu<sub>2-x</sub>S و SnS نیز دیده می شود. با افزایش دمای بازیخت C°۴۵۰° قله مربوط به راستای (۲۱۲) پدیدار، فاز ثانویه SnS<sub>x</sub> ناپدید و شدت فاز ثانویه Cu<sub>2-x</sub>S کاهش می یابد لیکن فاز ثانویه ZnS ظاهر می شود که می تواند به دلیل ناکافی بودن دما برای انجام واکنش بین فازهای ZnS ، Cu<sub>2-x</sub>S و SnS<sub>x</sub> برای تشکیل CZTS باشد. با افزایش بیشتر دمای بازپخت به  $^{\circ}$ ۵۰۰ $^{\circ}$  و سپس  $^{\circ}$ ۵۵۰ مشاهده می شود فازهای ثانویه از بین میروند. اندازه متوسط بلورکها و میکروکرنش در شبکههای بلوری با استفاده از روابط ویلیامسیون-هال (W-H) و شرر محاسبه و نتایج آن در جدول (۴–۱۰) آورده شده است. در شکل (۴–۲۴) نمودارهای W-H مربوطه نشان داده شده است. مقایسه نتایج گزارش شده در جدول (۴–۱۰) نشان میدهد که افزایش دمای بازیخت تا دمای <sup>C</sup>۴۵۰° سبب افزایش اندازه بلور کها می شود و با افزایش بیشتر دمای باز پخت تا <sup>C</sup>۵۵۰° اندازه بلورکها مجدداً شروع به کاهش میکند. علامت منفی مقادیر کرنش نشان دهنده کرنش فشاری در لایه ها است. تغییرات مقادیر کرنش در نمونهها با تغییرات اندازه بلورکها در توافق است. بنابراین افزایش در اندازه بلورکها را می توان به کاهش در کرنش شبکه بلوری در اثر عواملی نظیر کاهش دررفتگی و یا کاهش مرز دانه ها نسبت داد. در جدول (۴–۱۱) ثابت های شبکه بلوری لایه ها و حجم سلول واحد که با استفاده از روابط (۱–۱۸) و (۱–۲۰) محاسبه شدند، گزارش شده است. بر اساس میزان خطا در محاسبه پارامترهای شبکه، این مقادیر با پارامترهای شبکه ساختار بلوری کسترایت CZTS توافق بسیار خوبی دارند. نزدیکی مقدار c/2a به یک نشان دهنده تشکیل ساختار بلوری چهارگوشی برای لایههای نازک CZTS رشد داده شده می باشد.



شکل (۴–۲۳) الگوهای XRD لایههای نازک CZTS بازپخت شده در دماهای متفاوت به مدت ۲۰min.



شکل (۴-۲۴) نمودار (W-H) نمونههای تهیه شده در دماهای متفاوت به مدت ۲۰min.

جدول (۴-۱۰) اندازه میانگین بلورکها و کرنش میکروسکوپی لایههای نازک CZTS بازپخت شده در دماهای متفاوت به مدت ۲۰min.

نمونه	L1	L2	L3	L4
دمای بازپخت (C°)	۳۵۰	40.	۵۰۰	۵۵۰
D (nm)(شرر) ±۰/۰۰۵	4/221	۵/۳۸۰	۵/۱۸۴	۵/۱۵۱
D (nm) (W-H) $\pm \cdot / \cdot \cdot \lambda$ )	۴/۴۸۸۷۷	۵/۰۲۵۹	4/3920	۴/۷۸۷۸
<sup>77</sup> • ℓ ×3	-•/18	- 1 / • A	_Ψ/•Υ	- 1 / Y ٩

نمونه	L1	L2	L3	L4	بر اساس کارت استاندارد (26 -0575JCPDS).
$a(A) \pm \cdot / \cdot \cdot \Delta$	۵/۴۳۰	۵/۴۰۲	0/421	0/421	۵/۴۲۷
$c(A) \pm \cdot / \cdot \cdot \Delta$	۱۰/۶۰۵	۱۰/۸۱۵	1./1.4	1.1/1.4	۱۰/۸۴۸
c/2a	٠/٩٨	۱/۰۰	۰/۹۸	۰/۹۸	•/٩٩
V (Å <sup>3</sup> )	817/89	W10/80	T10/VT	W10/VY	319/00

جدول (۴–۱۱) ثابت های شبکه و حجم سلول واحد نمونه های تهیه شده در دماهای متفاوت به مدت ۲۰min

## ۴–۵–۱–۱–۲ آنالیز رامان

برای تایید تشکیل ساختار CZTS طیف رامان لایهها اندازه گیری شدند. در شکل (۴–۲۵) طیف رامان این نمونهها نشان داده شده است. همانگونه که در طیفهای رامان نمونهها دیده میشود یک قله با شدت زیاد در موقعیت <sup>۱</sup>-۲۳۰ به همراه دو قله ضعیفتر در موقعیتهای <sup>۱</sup>-۲۸۰cm و <sup>۱</sup>-۳۶۶ مربوط به ساختار کسترایت CZTS در نمونه L4 دیده میشوند [۹۱]. در نمونه L1 این قلهها پهن تر شدهاند. در نمونههای L2 و L3 قلههای اصلی ساختار کسترایت CZTS<sup>1</sup> به همراه قلههای ضعیف تر <sup>1</sup>-۲۷۵cm و <sup>1</sup>-۲۵۰cm مربوط به فازهای ثانویه S<sub>2x</sub>-20 و ZnS دیده میشوند [۹۱]. قله ضعیفی که با علامت X در موقعیت <sup>۱</sup>-۲۸۰ مشخص شده است میتواند به زیرلایه شیشهای مربوط باشد.



شکل (۴-۲۵) طیفهای رامان نمونه های CZTS بازپخت شده در دماهای مختلف به مدت ۲۰min.

## SEM آناليز ۳-۱-۱-۵-۴

برای ریخت شناسی ساختار نمونه ها از ثبت تصاویر SEM استفاده شد. مقایسه تصاویر SEM نمونه ها نشان می دهد که افزایش دمای باز پخت تغییر قابل ملاحظه ای در دانه بندی نمونه ها ایجاد کرده است. در نمونه L1 ترکهایی بر روی سطح و خوشه هایی روی آن تشکیل شده است که با افزایش دما ابعاد دانه ها نیز افزایش یافته است. در نمونه های L2 و L3 تشکیل خوشه هایی در سطح نمونه به وضوح دیده می شود که تقریباً تمام سطح را پوشانده اند. در نمونه L4 شاهد حذف اکثر خوشه های مشاهده شده در تصاویر SEM نمونه های L2 و L3 هستیم. یکنواختی سطح تشکیل شده در نمونه L4 به جز چند خوشه مشاهده شده روی این سطح از سایر نمونه ها بهتر است.



شکل (۴-۲۶) تصاویر SEM نمونه های CZTS بازپخت شده در دماهای بازپخت متفاوت به مدت ۲۰min.
### ۴-۴-۱-۱-۴ ویژگی های اپتیکی

برای بررسی خواص اپتیکی لایهها طیفهای تراگسیل و بازتاب نمونهها در بازه طول موجی I۰۰۰– ۱۳۰۰ اندازه گیری شدند. همانگونه که در شکل (۴–۲۷) دیده می شود لایههای L2 و L4 به ترتیب بیشترین و کمترین میزان عبور در ناحیه طول موجی اندازه گیری شده را دارا می باشند. بالا بودن میزان عبور در نمونه L2 می تواند به دلیل ویژگی ریخت شناسی آن در مقایسه با سایر نمونهها باشد. پایین بودن میزان عبور نمونه L4 نیز می تواند به دلیل اندازه دانه کوچک و ویژگیهای ریخت شناسی آن باشد. تغییرات شیب طیف عبور نمونههای L3 و L4 در نواحی نزدیک لبه جذب CZTS نشانگر کاهش فازهای تانویه موجود در این نمونهها است که می تواند باعث ایجاد ترازهای ناخالصی در گاف نواری شود. میزان بازتاب نمونه L3 از سایر نمونهها است که می تواند باعث ایجاد ترازهای ناخالصی در گاف نواری شود. میزان بازتاب نمونه 13 از سایر نمونهها است که می تواند باعث ایجاد ترازهای ناخالصی در گاف نواری شود. میزان بازتاب نمونه 13 از سایر نمونهها بیشتر است که می تواند به دلیل ویژگی ریخت شناسی آن باشد. در جدول (۴–۱۲) گزارش شده است. منحنی های  $vh - 2(\alpha hv)$  برای محاسبه گاف نواری نمونهها در شکل (۴–۲۸) نشان داده شده است.



شکل (۴-۲۷) طیفهای الف) عبور و ب) بازتاب نمونههای CZTS بازپخت شده در دماهای متفاوت به مدت ۲۰min.



شکل (۴–۲۸)تغییرات hv -<sup>2</sup>(ahv) و ضریب جذب برحسب انرژی فوتون فرودی برای لایه های نازک CZTS بازپخت شده در دماهای متفاوت به مدت ۲۰min.

نمونه	L1	L2	L3	L4
Eg(eV)±•/\meV	١/٧۴	١/٨٩	١/۵٩	1/49
t(nm)± \ • nm	49.	4	۳۸۰	۳۹۰

جدول(۴-۱۲) مقادیر گاف نواری و ضخامت لایههای نازک CZTS تهیه شده در دماهای مختلف به مدت ۲۰min.

گافهای نواری بدست آمده برای نمونهها در محدوده گافهای نواری گزارش شده برای لایههای CZTS است [۹۴–۹۴]. علت گاف نواری بزرگتر نمونه L2 را می توان به حضور فازهای ناخالصی نظیر ZnS دانست که باعث جابجایی لبه جذب در آن شدهاند. ثابتهای اپتیکی نمونهها (ضرایب شکست n، و خاموشی k) با استفاده از طیف عبور T و بازتاب R عمودی و روابط (۱–۳۵) و (۱–۳۲) محاسبه شدند. منحنیهای ضریب شکست و خاموشی نمونهها در شکل (۴–۴۲) نشان داده شده است. همانگونه که در شکل (۴–۲۹) یشان داده شده است. همانگونه که در شکل (۴–۲۹) یا استفاده از طیف عبور T و بازتاب R عمودی و روابط (۱–۳۵) و (۱–۳۲) محاسبه شدند. منحنیهای ضریب شکست و خاموشی نمونهها در شکل (۴–۲۹) نشان داده شده است. همانگونه که در شکل (۴–۲۹) دیده میشود ضرائب خاموشی و شکست به دمای بازیخت بستگی دارد اگرچه رفتار ضریب شکست آن در محدوده طول موج شکل (۴–۲۹) دیده از نمونههای دیگر بیشتر است که ممکن است به دلیل ویژگی ریخت شناسی این اندازه گیری شده از نمونههای دیگر بیشتر است که ممکن است به دلیل ویژگی ریخت شناسی این نمونه باشد. رفتار ضریب شکست سایر نمونه ها L1 داد ای دیگر بیشتر است که ممکن است به دلیل ویژگی ریخت شناسی این نمونه باشد. رفتار ضریب شکست سایر نمونه ها L1 در سراسر بازه طول موجی اندازه گیری شده از سایر نمونهها کوچکتر است به دلیل ویژگی ریخت شناسی این نمونه باشد. رفتار ضریب شکست سایر نمونه ها L1 در سراسر بازه طول موجی اندازه گیری شده از سایر نمونهها کوچکتر است که ممکن است به دلیل ویژگی ریخت شناسی این نمونه باشد. رفتار ضریب شکست سایر نمونه ها L1 در سراسر بازه طول موجی اندازه گیری شده از سایر نمونهها کوچکتر است که ممکن است

بدلیل وجود دانههای کوچکتر و ترک خوردگیهای موجود در سطح این نمونه (شکل ۴-۲۶) باشد. بررسی رفتار ضریب خاموشی نمونهها حاکی از افزایش ضریب خاموشی در نزدیکی لبه جذب لایههای CZTS است. نمونه L2 دارای کمترین و بیشترین ضریب خاموشی در بازه انرژی اندازه گیری شده میباشد. رفتار ضریب خاموشی نمونه L3 متفاوت از سایر نمونهها و شبیه رفتار ضریب جذب آن (شکل ۴-۲۸) میباشد. مقادیر ضریب شکست اندازه گیری شده نمونهها در بازه ۵/۱-۲/۵ میباشد که با مقادیر گزارش شده برای لایه های نازک CZTS در توافق است [۹۵].

ثابتهای دی الکتریک حقیقی و موهومی نمونهها نیز برای بررسی ویژگیهای اپتیکی آنها محاسبه شدند. تغییرات قسمتهای حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک نمونهها در شکل (۴–۳۰) نشان داده شده است. رفتار قسمت حقیقی تابع دی الکتریک که معرف پراکندگی تابش فرودی میباشد با تغییرات ضریب شکست نمونه ها شبیه میباشد، به همین ترتیب رفتار ثابت دی الکتریک موهومی که معرف اتلاف تابش فرودی است مشابه رفتار ضریب خاموشی نمونهها میباشد.



شکل (۴–۲۹) منحنیهای الف)ضریب شکست و ب) ضریب خاموشی نمونههای CZTS بازپخت شده در دماهای متفاوت به مدت ۲۰min.



شکل (۴–۳۰) تغییرات قسمت الف) حقیقی و ب) موهومی ثابت دی الکتریک لایه های نازک CZTS بازپخت شده در دماهای متفاوت به مدت ۲۰min.

تغییرات رسانش اپتیکی لایه های تهیه شده با انرژی فوتون فرودی محاسبه و نتایج آن در شکل (۴-۳۱) نشان داده شده است. رسانندگی اپتیکی لایهها در بازه <sup>I-۱۴</sup> S<sup>-۱</sup> – <sup>۱۰۱۲</sup> قرار دارد که نشانگر جذب مناسب لایه ها میباشد و بطورکلی رسانندگی اپتیکی نمونهها با افزایش انرژی فوتون فرودی افزایش مییابد.



شکل (۴–۳۱) تغییرات رسانندگی اپتیکی لایه های نازک CZTS باز پخت شده در دماهای متفاوت به مدت ۲۰min.

## ۴-۴-۱-۱-۹ ویژگی های الکتریکی

برای بررسی ویژگیهای الکتریکی نمونهها اندازه گیری اثر هال انجام و مشخصه I-V آنها اندازه گیری شد. منحنیهای I-V نمونه ها در شکل (۴–۳۲) نشان داده شده است. همه منحنیهایI-V خطی بوده و نشان می دهند که نمونه L3 دارای کمترین مقاومت الکتریکی و نمونه L2 دارای بیشترین مقاومت الکتریکی است. نتایج اندازه گیری های اثر هال در جدول (۴–۱۳) گزارش شده است. اندازه گیری اثر هال نشان دهنده رفتار نوع q لایه های CZTS است و نشان می دهد که با افزایش دمای باز پخت تا  $^{\circ\circ\circ}$  بخانی دهنده رفتار نوع q لایه های CZTS است و نشان می دهد که با افزایش دمای باز پخت تا  $^{\circ\circ\circ}$  در قرال دهنده رفتار نوع q لایه های CZTS است و نشان می دهد که با افزایش دمای باز پخت تا  $^{\circ\circ\circ}$  مجدداً کاهش می یابد. چگالی حامل های بار افزایش و سپس با افزایش بیشتر دمای باز پخت تا  $^{\circ\circ\circ}$  مجدداً کاهش می یابد. دلیل مقاومت کمتر نمونه L3 می تواند به دلیل حذف فازهای ثانویه در آن باشد. دلیل مقاومت بیشتر نمونه 2L حضور فازهای ناخالصی در این نمونه به خصوص ناخالصی ZnS می باشد که می تواند پراکندگی نمونه L1 مواند یا را افزایش دهد. اگرچه چگالی حامل های نمونه L1 کوچک و مقاومت الکتریکی آن بزرگ است، اما تحرک حامل های آن در مقایسه با سایر نمونه ها بزرگتر است که این می تواند به دلیل وجود دامل های بار را افزایش دهد. اگرچه چگالی حامل های نمونه ای کوچک و مقاومت الکتریکی آن بزرگ است، اما تحرک حامل های آن در مقایسه با سایر نمونه ها بزرگتر است که این می تواند به دلیل وجود فاز ثانویه که دارای رسانش قابل توجهی است باشد [۹۶]. بطور کلی تحرک پایین حامل ها در این نمونه ها بز ژبتر است که این می تواند به دلیل وجود نمونهها می تواند به دلیل پراکندگی از مرز دانه های زیاد به دلیل اندازه بلور کهای کوچک باشد. مشابه نمونه ها می تواند به دلیل پراکندگی از مرز دانه های زیاد به دلیل اندازه بلور کهای کوچک باشد. مشابه نمونه ها می تواند به دلیل پراکندگی از مرز دانه های زیاد به دلیل اندازه بلور کهای کوچک باشد. مشابه می تواند به دلیل پراکندگی از مرز دانه های زیاد به دلیل اندازه بلور کهای کوچک و می تواند با دلی با در نمونه ها در خونه ها می تواند به دلیل پراکندگی از مرز دانه های زیاد به دلیل اندازه بلور کهای کوچک باشد. مشابه نمونه ها می تواند به دلیل پراکندگی از مرز دانه های زیاد به دلیل اندازه بلور کهای کوچک باشد.



شکل (۴-۳۲) نمودارهای I-V لایههای نازک CZTS بازیخت شده در دماهای متفاوت به مدت ۲۰min.

جدول (۴–۱۳) پارامترهای الکتریکی اندازه گیری شده در دمای اتاق با استفاده از اثر هال برای لایههای نازک CZTS شده در دماهای بازپخت شده متفاوت به مدت ۲۰min.

نمونه	L1	L2	L3	L4
p (cm <sup>-3</sup> )	4/•12×1•+18	$1/10 \times 1 \cdot 1^{+1}$	$\gamma/\gamma\chi \times 1 \cdot \gamma_{\gamma}$	$\gamma/\gamma\Lambda$
R <sub>H</sub> (cm <sup>3</sup> / Coulomb)	103/40	4/14	۲/۲۹	۲/۴۳
$\rho(\Omega \text{ cm})$	V0/V7	۸۷/۶۴	۱۹/۳۸	T0/1·1
$\mu$ (cm <sup>2</sup> /VS)	۲/۰۳	•/• ۴٨	•/\\X	٠/• ٩V

بدلیل کاربرد لایههای نازک CZTS در سلولهای خورشیدی، رفتار فوتوالکتریکی نمونهها در شرایط تاریکی و تحت تابش نور با شدت ۱۰۰mW/cm<sup>2</sup> مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل (۴–۳۳) نشان داده شده است. نسبت IPhoton/Idark که پاسخ جریان فوتونی به نور را بیان می کند نیز برای هر نمونه محاسبه شده است و نشان می دهد تحت تابش در همه نمونهها جریان افزایش یافته است که نشان دهنده افزایش رسانندگی تحت تابش به دلیل تحریک حاملهای بار توسط فوتونهای فرودی نشان دولای دهنده است و توانایی می کند نیز برای هر نمونه محاسبه شده است و نشان می دهد تحت تابش در همه نمونهها جریان افزایش یافته است که نشان دهنده افزایش رسانندگی تحت تابش به دلیل تحریک حاملهای بار توسط فوتونهای فرودی است. نمونه دادارای نسبت جریان روشنایی به تاریکی ۱۳۶۶ است که پاسخ نوری خوبی است و توانایی تولید جریان فوتونی لایههای نازک CZTS را نشان می دهد.



شکل (۴–۳۳) نمودارهای I-V لایههای نازک CZTS بازپخت شده در دماهای متفاوت در شرایط تاریکی و تحت تابش.

# ۴-۵-۱-۲ بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک CZTS بازپخت شده در دماهای ℃۳۵۰، ℃۴۵۰، ℃۵۰۰۵ و ℃۵۵۰ به مدت ۴۰ min

لایههای نازک CZTS بازپخت شده در دماهای °۳۵۰، °۵۰۰۵، °۵۰۰۵ و °۵۵۰۰ به ترتیبT1، T2، T3 و T4 نامگذاری شدهاند.

### XRD آناليز XRD

همانگونه که در الگو پراش XRD نمونهها در شکل (۴–۳۴) دیده می شود در همه نمونهها راستاهای (۱۱۲)، (۲۲۰)، (۲۰۲) و (۳۱۲) مربوط به ساختار کسترایت CZTS رشد یافته است. در نمونههای بازپخت شده در دمای <sup>C</sup> ۳۵۰ فازهای ثانویه ZnS،Cu<sub>2-x</sub>S, و SnS نیز دیده می شوند که با افزایش دمای بازپخت شده در دمای <sup>C</sup> ۴۵۰ کاهش یافته و در دماهای <sup>C</sup> ۳۰۰ و ۵۰۰ از بین می رود. اندازه متوسط بلورکها و میکروکرنش در شبکههای بلوری با استفاده از روابط ویلیامسیون-هال (H-W) و شر محاسبه و نتایج آن در جدول (۴–۱۴) گزارش شده است. نمودارهای (H-W) همه نمونهها در شکل (۴–۳۵) نشان داده شده است.



شکل (۴-۳۴) طیفهای پراش XRD نمونههای CZTS تهیه شده در دماهای بازپخت متفاوت در مدت زمان ۴۰min.

نتایج بدست آمده نشان میدهد که افزایش دمای بازپخت تا C<sup>0</sup>۰۰۰ سبب افزایش اندکی در اندازه بلورکها میشود. افزایش دمای بازپخت تا C<sup>0</sup>۰۵۵ مجدداً باعث کاهش اندازه بلورکها میشود. علامت منفی کرنش نشان دهنده کرنش فشاری در لایهها است در حالیکه کرنش مثبت در نمونه C<sup>0</sup>۰۵۳ نشان دهنده کرنش کششی در این لایه است. اندازه بلورک بدست آمده از روش شرر در نمونه C<sup>0</sup>۰۵۳ کوچکتر از مقدار بدست آمده از روش (H-W) است که میتواند به دلیل کرنش کششی باشد که در روش (-W H) به حساب آورده شده است. مقایسه مقادیر کرنش در نمونهها و همچنین مقادیر اندازه بلور کها نشان می دهد تغییرات اندازه بلور کها با تغییرات مقادیر کرنش در شبکه بلوری در توافق است. بنابراین تغییر در اندازه بلور کها را می توان به تغییر در کرنش شبکه بلوری در اثر عواملی نظیر کاهش دررفتگی و یا کاهش مرز دانهها نسبت داد.

جدول (۴-۱۴) اندازه متوسط بلورکها و کرنش نمونههای CZTS تهیه شده در دماهای متفاوت به مدت ۴۰min.

نمونه	T1	T2	T3	T4
دمای بازپ <i>خت</i> (C°)	۳۵۰	40.	۵۰۰	۵۵۰
D <sub>AV</sub> (nm) (شرر)±۰/۰۰۱۳	۴/۸۰۱۲	۵/۱۹۱۷	۵/۲۶۷۰	۵/۰۳۸۴
$D(nm)(W-H)\pm \cdot /\cdot \cdot \tau \lambda$	4/8222	۴/۸۶۷۷	4/9849	418000
$\epsilon$ (W-H) × $\iota$ - $r$	۰/۲۸	-1/71	-1/18	-1/21

در جدول (۴–۱۵) ثابتهای شبکه بلوری لایهها و حجم سلول واحد که با استفاده از روابط (۱–۱۸) و (۲۰–۱) محاسبه شدند، به همراه مقادیر مربوط به نمونه تک فاز CZTS گزارش شده است. با توجه به خطای محاسبات این مقادیر با پارامترهای ساختار کسترایت بلور CZTS در توافق هستند. نزدیکی نسبت cZT3 به مقدار ایده آل یک نشان دهنده تشکیل ساختار بلوری چهارگوشی برای لایههای نازک CZTS رشد داده شده میباشد.



شکل (۴–۳۵) نمودارهای W-H نمونه های CZTS بازپخت شده در دماهای متفاوت در مدت زمان ۴۰min.

نمونه	T1	T2	T3	T4	بر اساس کارت استاندارد (26 -0575JCPDS).
a, b (Å) $\pm \cdot / \cdot \cdot \gamma$	0/441	0/414	0/411	0/421	۴۲۷/۵
$c(A) \pm \cdot \cdot \cdot \tau$	۱۰/۶۳۷	1./206	۱•/۷٨•	۱ • / ۷ • ۲	۱۰/۸۴۸
c/2a	۰/۹۸	۱/۰۰	•/९९	•/९९	•/٩٩
V (Å3)	Ψ1Δ/V1	W10/TT	810/88	W10/8V	319/00

جدول (۴–۱۵) پارامترهای شبکه لایه های نازک CZTS تهیه شده در دماهای متفاوت در مدت زمان ۴۰min.

## ۴-۵-۱-۵-۲ آنالیز رامان

برای تایید تشکیل ساختار CZTS مشاهده شده در طیف XRD طیف رامان لایه اندازه گیری شدند. در شکل (۴–۳۶) طیف رامان نمونه ها نشان داده شده است. همانگونه که دیده می شود یک قله با شدت زیاد در موقعیت <sup>1-</sup>۳۳۰cm به همراه دو قله ضعیف تر در موقعیتهای <sup>1-</sup>۲۷۵cm و <sup>1-</sup>۳۳۶ مربوط به تشکیل ساختار کسترایت CZTS در طیف رامان همه نمونه ها دیده می شود [۹۹]. در طیف رامان نمونه T1 قله های دیگری در موقعیتهای <sup>1-</sup>۴۷۵cm مربوط به تشکیل فاز S<sub>2-2</sub>D و <sup>1-</sup>۳۰۰۴ مربوط به تشکیل فاز ZnS دیده می شود که در طیف رامان نمونه های دیگر دیده نمی شود [۹۹]. در طیف رامان نمونه تشکیل فاز ZnS دیده می شود که در طیف رامان نمونه های دیگر دیده نمی شود [۹۹]. در طیف رامان نمونه T4 یک قله ضعیف دیگر در موقعیت <sup>1-</sup>۲۱۵cm مربوط به تشکیل فاز Sn<sub>x</sub>S دیده می شود [۱۰۰].



شکل (۴–۳۶) طیفهای رامان نمونههای CZTS بازپخت شده در دماهای مختلف در مدت زمان ۴۰min.

#### SEM آناليز SEM

ریخت شناسی ساختار نمونههای CZTS تهیه شده با استفاده از تصاویر SEM انجام شد. همانگونه که در شکل (۴–۳۷) دیده میشود تجمع خوشهها در سطح نمونهها با افزایش دمای بازیخت افزایش یافته است. در نمونه T1 ترکهایی بر روی سطح و همچنین خوشههایی نیز روی آن دیده می شود. بررسی تصاویر SEM نشان میدهد که دمای بازیخت تا ۵۰۰۵ تجمع خوشهها و بهم پیوستگی آنها روی سطح بطور چشمگیری افزایش یافته است.این تراکم و پیوستگی خوشهها در سطح نمونه T3 از نمونه T2 بیشتر است. با افزایش دمای بازیخت تا ۵۰۵۵ (نمونه T4) مجدداً ترک خوردگیها روی سطح افزایش و تراکم خوشه ها کاهش مییابد. خلل و فرج روی سطح نمونه T3 از نمونه T3 ایسه تصاویر SEM نشان میدهد به طور کلی نمونه بازیخت شده در دماهای ۵۰۰۵ به مدت ۶۰ دقیقه از زنظر ساختاری کیفیت مطلوب تری دارد.



شکل (۴–۳۷) تصاویر SEM نمونه های CZTS بازپخت شده در دماهای مختلف در مدت زمان ۴۰min. یک تصویر SEM از سطح مقطع نمونه T3 برای تخمین ضخامت آن نیز در تصویر از سطح این نمونه ضمیمه شده است.

### EDX آناليز ۴-۲-۱-۵-۴

در جدول (۴–۱۶) درصد اتمی عناصر و نسبت عناصر لایههای نازک پس از بازپخت در دماهای ۲۰۰۵ و ۵۵۰ که از آنالیز EDX بدست آمده اند گزارش شده است.

جدول (۴–۱۶) درصد اتمی و نسبت عناصر لایههای نازک CZTS پس از بازپخت در دماهای C°۵۰۰ و ۵۵۰ به مدت ۴۰ min.

نمونه	نسبت عناصر موجود در لایه			اصر موجود در لایه( (at%)			عناه
	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	S/metal	S	Cu	Zn	Sn
Т3	٠/٩٩	۱/۳۳	•/९९	49/11	۲۵/۰۲	۱۴/۳۸	۱۰/۸۲
T4	۱/•۶	1/41	•/97	47/01	78/01	14/29	۱۰/۵۲

حضور عناصر اصلی در نمونههای CZTS با آنالیز EDX تایید می شود. با مقایسه نتایج گزارش شده در جدول (۴–۱۷) با نتایج مندرج در جدول (۴–۲) نشان می دهد، با انجام عملیات باز پخت مقدار گوگرد در لایهها کاهش می یابد. افزایش مقدار مس در نمونهها را می توان به تبخیر قلع و روی در دمای بالا نسبت داد. در نمونه T4 افزایش روی پس از باز پخت در دمای ۵۵۰<sup>۵</sup> را می تواند به نفوذ روی در سطح لایه در دمای بالا نسبت داد، اگرچه لایهها پس از عملیات باز پخت همچنان دارای فزونی روی هستند اما نسبت (Zn+Sn) به مقدار تناسب عنصری ترکیب اصلی نزدیک شده است. این نتایج در توافق با گزارش های گروههای دیگر می باشد [۱۰۱].

## ۴-۵-۱-۵-۵ ویژگی های اپتیکی

برای بررسی خواص اپتیکی لایهها طیفهای تراگسیل و بازتاب نمونهها در بازه طول موجی ۱۰۰۳– ۳۰۰ اندازه گیری شدند. همانگونه که در شکل (۴–۳۸) دیده می شود لایههای T1 و T2 به ترتیب دارای بیشترین و کمترین میزان عبور در ناحیه طول موجی اندازه گیری شده هستند. میزان عبور نمونه T1 نسبت به سایر نمونهها می تواند به دلیل تفاوت در شکل دانه بندی و ترکهای موجود در سطح آن باشد. تفاوت در میزان عبور نمونه های T3 و T4 نیز ممکن است به دلیل تفاوت در انداره بلورکها و کرنش میکروسکوپی آنها باشد. میزان بازتاب نمونه T3 ازسایر نمونههای بیشتر است که می تواند به دلیل متراکم بودن و بهم پیوستگی بیشتر سطح آن باشد. بالا بودن میزان بازتاب از سطح نمونه T1 نیز ممکن است به دلیل سطح صاف و یکنواخت تر آن در مقایسه با دیگر نمونهها باشد. ضخامت لایهها با استفاده از نرم افزار پوما بدست آمد و برای اطمینان از مقادیر ضخامت، یک تصویر SEM از سطح مقطع نمونه T3 نیز ثبت گردید که نشان داد ضخامت این نمونه حدود ۳۹۸nm میباشد. در جدول (۴–۱۷) مقادیر گاف نواری محاسبه شده لایهها و ضخامت آنها گزارش شده است. منحنیهای  $vh - {}^{2}(\alpha hv)$  برای محاسبه گاف نواری نمونهها نیز در شکل (۴–۳۹) نشان داده شده است. گافهای نواری بدست آمده در محدوده گافهای نواری گزارش شده برای لایههای نازک ZTS است. علت بزرگتر بودن گاف نواری بزرگتر نمونه T1 ممکن است به دلیل حضور فازهای ثانویه با گاف نواری بزرگتر مانند  $R_{r}$  (۷/۱۳ eV) Cu<sub>2-x</sub> روی تر گرد در این نمونه باشد که باعث جابجایی لبه جذب در این نمونه شدهاند. مقادیر ضرائب جذب نمونههای T3 و T1 زسایر نمونه ها بیشتر است (شکل ۴–۲۹ – ب) که یک مزیت کاربردی برای جذب نمونهها میباشد.

,				
v/۱meV±ځاف نواری(eV)	١/٧٨	١/۶٠	۱/۵۵	۱/۵۶
t(nm)± \ ∙ nm	44.	47.	۳۹۷	۳۸۰
35 30 25 20 15 10 5 0 400 600	800 10	T3 T1 T4 T2 20 0 400 400	600	T1 T3 T4 T2

جدول(۴–۱۷) مقادیر گاف نواری و ضخامت لایه های نازک تهیه شده در دماهای مختلف.

T2

Т3

Wavelength (nm)

T4

T1

Wavelength (nm)

نمەنە

ثابتهای اپتیکی نمونهها (ضرایب شکست n، و خاموشی k) با استفاده از طیف عبور T و بازتاب R عمودی و روابط (۱–۳۵) و (۱–۳۲) محاسبه شده است. منحنیهای ضریب شکست و خاموشی مربوط

شکل (۴–۳۸) منحنیهای طیف الف) عبور و ب) بازتاب نمونههای بازپخت شده در دماهای متفاوت در مدت زمان ۴۰min.

به نمونههای مطالعه شده در شکل (۴–۴۰) نشان داده شده است. همانگونه که در شکل (۴–۴۰) دیده می شود رفتار ضرائب خاموشی و شکست به دمای بازپخت وابسته است. ضرایب شکست و خاموشی نمونه T3 در محدوده طول موج اندازه گیری شده از نمونههای دیگر بیشتر است که می تواند به دلیل بلورینگی و تراکم بهتر و جذب بیشتر این نمونه نسبت به سایر نمونهها باشد. مقدار ضریب شکست اندازه گیری شده نمونهها در بازه ۱/۵–۲/۵ قرار دارد که با مقادیر گزارش شده برای لایههای نازک CZTS در توافق است [۱۰۲].



شکل (۴–۳۹) منحنیهای <sup>2</sup> (*ahv*) و ضریب جذب برحسب انرژی فوتون فرودی نمونه های CZTS تهیه شده در دماهای بازیخت متفاوت در مدت زمان ۴۰min.



شکل (۴-۴) تغییرات ضرایب: الف) شکست و ب) خاموشی لایه های CZTS باز پخت شده در دماهای متفاوت در مدت زمان ۴۰min.

رفتار ضریب خاموشی به رفتار ضریب جذب نمونهها شباهت دارد. ثابتهای دی الکتریک نمونهها نیز برای بررسی ویژگیهای اپتیکی آنها محاسبه شدند. تغییرات قسمتهای حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک بر حسب انرژی فوتون فرودی که بهترین نشان دهنده میزان پراکندگی نور و جذب در لایهها است در شکل (۴–۴۱) نشان داده شده است. تغییرات قسمت حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک در توافق با تغییرات ضرایب شکست و خاموشی بر حسب انرژی فوتون فرودی برای لایههای نازک CZTS سنتز شده میباشد.



شکل (۴-۴۱) تغییرات قسمت الف) حقیقی و ب) موهومی ثابت دی الکتریک بصورت تابعی از انرژی نمونه های تهیه شده در دماهای متفاوت در زمان ۴۰min.

تغییرات رسانش اپتیکی لایههای تهیه شده بر حسب انرژی فوتون فرودی در شکل (۴-۴۲) نشان داده شده است. این بررسی نشان میدهد رسانندگی اپتیکی لایهها در بازه <sup>1-1</sup> S<sup>-1</sup> – ۱۰<sup>۱۲</sup> قرار دارند و رسانندگی اپتیکی با افزایش انرژی فوتون فرودی افزایش مییابد. مقادیر رسانندگی لایهها نشان دهنده جذب مناسب آنها میباشد. رفتار طیف رسانندگی لایهها با رفتار طیفهای جذب و خاموشی آنها در توافق است.



شکل (۴-۴۲) رسانندگی اپتیکی لایههای نازک CZTS باز پخت شده در دماهای متفاوت در مدت ۴۰min.

## ۴-۵-۱-۵-۶ ویژگی های الکتریکی

برای مطالعه ویژگیهای الکتریکی نمونهها از اندازه گیریهای V-I و اثر هال استفاده شد. منحنیهای I-V مربوطه در شکل (۴–۴۳) خطی هستند و نتایج آزمایشات اثر هال در جدول ۴–۱۸ گزارش شده است. عکس شیب نمودارهای V-I نشان دهنده مقاومت الکتریکی نمونهها است که بر این اساس نمونه (۳–۱۸ کمترین و نمونه T1 بیشترین مقاومت الکتریکی را دارا می باشند. این موضوع با اندازه گیریهای اثر RT کمترین و نمونه T1 بیشترین مقاومت الکتریکی را دارا می باشند. این موضوع با اندازه گیریهای اثر معال نیز تایید شده است که بر این اساس نمونه (۳ معال نیز تایید شده است که بر این اساس نمونه RT کمترین و نمونه T1 بیشترین مقاومت الکتریکی را دارا می باشند. این موضوع با اندازه گیریهای اثر معال نیز تایید شده است (جدول ۴–۱۸). اندازه گیری اثر هال نشان داد که لایههای نیمرسانا CZTS از مع م هستند. نتایج اندازه گیری اثر هال نشان ماد که با افزایش دمای بازپخت تا 2°۰۰۰ چگالی نوع q هستند. نتایج اندازه گیری اثر هال نشان می دهد که با افزایش دمای بازپخت تا 2°۰۰۰ چگالی حاملهای بار افزایش می یابد و افزایش دمای بازپخت تا 2°۰۰۵ میالی حاملهای بار افزایش می یابد و افزایش دمای بازپخت تا 2°۰۰۵ میالی خاملهای بار افزایش می یابد و افزایش دمای بازپخت تا 2°۰۰۰ چگالی حاملهای بار افزایش می یابد و افزایش دمای بازپخت تا 2°۰۰۵ میافی کمتر نمونه 33 می و در آن می یابد و افزایش دمای بازپخت تا 2°۰۰۵ میافی کمتر نمونه 31 می و در نتیجه کاهش آن می میاد در آن باشد. تحرک حاملهای نمونههای بازپخت شده در دماهای را در در مایهای و حذف فازهای ثانویه در آن باشد. تحرک حاملهای نمونههای بازپخت شده در دماهای می تواند به وجود ناخالصی 8 می و دامله با دما افزایش یافته است. تحرک بالاتر در نمونه 11 از مرز دانهها) و حذف فازهای ثانویه در آن باشد. تحرک حاملهای نمونههای بازپخت شده در دماهای می تواند به دلیل به مود در آن که دارای رسانش الکتریکی بالایی است مربوط باشد می تواند به وجود ناخالصی 8 می تواند به دلیل پراکندگی در مرز دانهها به دلیل می تواند به دلیل پراکندگی در مرز دانهها به دلیل است مربوط باشد از ۲۰۱]. بطور کلی تحرک پایین حاملها در نمونهها می تواند به دلیل پراکندگی در مرز دانهها به دلیل ساختار چند بایل در مرز دانه می می تواند به دلیل پراکندگی در مرز دانهها به دلیل ساختار چانه در مرز دانهها به دلیل ساختار می تولی در مرز دا



شکل (۴–۴۳) نمودارهای I-V نمونه های CZTS باز پخت شده در دماهای متفاوت در مدت ۴۰min.

بدلیل کاربردی بودن لایههای جاذب CZTS رفتار فوتوالکتریکی آنها در شرایط تاریکی و تحت تابش نور با شدت ۱۰۰mW/cm<sup>2</sup> مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی در شکل (۴–۴۴) نشان داده شده است. پاسخ جریان الکتریکی به فوتونهای فرودی (نسبت IPhoton/Idark) نیز برای هر نمونه محاسبه شد. مقایسه نتایج نشان میدهد نمونه بازپخت شده در دمای ۵۰۰<sup>o</sup> دارای نسبت ۱/۴۰ است که یک پاسخ نوری خوب محسوب میشود و توانایی تولید جریان فوتونی لایههای نازک CZTS را نشان میدهد.

نمونه	T1	T2	Т3	Τ4
p (cm <sup>-3</sup> )	٣/۶۶×1.**	۴/۲۸×۱۰+۱۸	$\mathcal{P}/1\Delta \times 1 \cdot \cdot \cdot \cdot \lambda$	4/48×1•+11
R <sub>H</sub> (cm <sup>3</sup> / Coulomb)	۱۷/۰۵۵	۱/۴۵۸	۱/۰۱۵	۱/۴۰۰
ρ (Ω cm)	۳۳/۹ ۱	۱٩/۲۶	۱۰/۰۲	۱۷/۶۵
$\mu$ (cm <sup>2</sup> /V.S)	۰/۵۰۳۶	۰/۰۷۵۸	•/١•١٣	•/•٧٩۴

جدول (۴–۱۸) پارامترهای الکتریکی اندازه گیری شده در دمای اتاق با استفاده از اثر هال برای نمونه های CZTS بازپخت شده در دماهای متفاوت در مدت ۴۰min.



شکل (۴۴-۴۴) نمودارهای I-V نمونههای CZTS بازپخت شده در شرایط تاریکی و تحت تابش. نسبت I<sub>ph-</sub>/Id نمونهها نیز در هر شکل گزارش شده است.

۴-۵-۱-۵ بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک CZTS بازپخت شده در دماهای ۲۵۰°C ، ۴۵۰°C ، ۵۰۰۵ و ۲۵۵۰ به مدت ۶۰ min

لایههای نازک CZTS بازپخت شده در دماهای °۳۵۰ ° ۲۵۰ ° ۵۰۰۵ و °۵۰۰۵ به مدت ۶۰ دقیقه به ترتیبF3 ،F2 و F4 نامگذاری شدهاند.

### XRD آناليز ۲-۳-۱-۵-۴

همانگونه که در الگوی پراش XRD نمونه ها در شکل (۴–۴۵) دیده می شود در همه نمونه ها راستاهای (۱۱۲)، (۲۲۰) و (۳۱۲) مربوط به ساختار کسترایت CZTS رشد یافته است. در نمونه های باز پخت شده در دمای <sup>0</sup>° ۳۵۰ فازهای ثانویه ,S. و <sup>2</sup>u2-xS دیده می شود که با افزایش دمای باز پخت به <sup>6</sup>۵۰۰ و سپس کاهش می یابد و فاز ثانویه ZnS ظاهر می شود. با افزایش بیشتر دمای باز پخت به <sup>6</sup>۵۰۰ و سپس ۵۵۰۰<sup>۵</sup> مشاهده می شود که شدت قله های فازهای ثانویه کاهش می یابد. اندازه متوسط بلور کها و میکروکرنش در شبکههای بلوری با استفاده از روابط ویلیامسیون-هال (W-H) و شرر محاسبه و نتایج آن در جدول (۴–۱۹) آورده شده است. در شکل (۴–۴۶) نمودار مربوط به روش (W-H) همه نمونهها نشان داده شده است در مورد نمونه بازپخت شده در ۵°۳۵۰ چون فقط دو قله متناظر با ساختار CZTS وجود دارد از روش (W-H) استفاده نشد.



شکل (۴۵-۴) طیفهای پراش XRD نمونه های CZTS بازپخت شده در دماهای متفاوت به مدت ۶۰min.



شکل (۴-۴۶) نمودارهای W-H نمونه های CZTS باز پخت شده در دماهای متفاوت به مدت ۶۰min.

جدول (۴–۱۹) اندازه متوسط بلور کها و کرنش میکروسکوپی لایههای نازک CZTS تهیه شده در دماهای باز پخت متفاوت به مدت .۶۰ min

نمونه	F1	F2	F3	F4
دمای بازپخت (C°)	30.	40.	۵۰۰	۵۵۰
$D_{AV}\left( m ight) \pm \cdot / \cdot \cdot \cdot \delta \ nm$	۵/۲・۹۶	٧/۴٨٩٠	11/•189	٧/۵٠٧۵
D (W-H)(nm) $\pm \cdot / \cdot \cdot \forall \Delta$ nm	-	٨/١١۶٠	11/4920	8/19VV
$\mu_{-} \cdot l \times 3$	-	١/٩١	•/٣۵	-۲/۶・

جدول (۴–۲۰) ثابتهای شبکه و حجم سلول واحد لایههای نازک CZTS تهیه شده در دماهای متفاوت درمدت ۶۰min.

نمونه	F1	F2	F3	F4	بر اساس کارت استاندارد .(26 -0575JCPDS)
$a(A)\pm \cdot \cdot \cdot \cdot f$	0/44	0/44	0/47	0/42	۵/۴۲۷
$c(A) \pm \cdot / \cdot \cdot f$	۱۰/۳۵	۱۰/۷۴	۱۰/۸۲	۱۰/۸۳	۱۰/۸۴۸
c/2a	٠/٩۵	•/९९	۱/۰۰	۱/۰۰	•/٩٩
V (Å3)	۳۰۶/۲۹	۳۱۷/۸۴	۳۱۷/۸۵	۳۱۸/۱۵	319/00

مقایسه نتایج گزارش شده در جدول (۴–۱۹) نشان می دهد که افزایش دما سبب افزایش اندازه بلور ک ها شده و سپس در دمای بازپخت ۵۵٬۵۵ این مقادیر کاهش می یابد. کرنش در نمونه F4 فشاری و در نمونه های F3 و F2 کششی است. مقایسه مقادیر کرنش میکروسکوپی در نمونهها و همچنین مقادیر اندازه بلورکها نشان می دهد تغییرات اندازه بلورکها با تغییرات کرنش حاصل در شبکه بلوری در توافق است. بنابراین ممکن است تغییر در اندازه بلورکها به سبب تغییر در کرنش شبکه بلوری در اثر عواملی نظیر کاهش ویا افزایش دررفتگی و یا مرز دانهها باشد. در جدول (۴–۲۰) ثابتهای شبکه بلوری لایهها و حجم سلول واحد محاسبه شده و به همراه مقادیر مربوط به نمونه تک فاز CZTS گزارش شده است. بر اساس میزان خطا در محاسبه پارامترهای شبکه، این مقادیر با پارامترهای شبکه ساختار بلوری مسترایت CZTS در توافق خوبی است. نزدیکی نسبت 200 به مقدار ایده آل یک نشان دهنده تشکیل

۴-۵-۱-۳-۲ آنالیز رامان

برای تایید تشکیل ساختار CZTS مشاهده شده در طیف XRD از فازهای ZnS و Cu2SnS3 از اندازه گیری طیف رامان نمونهها استفاده شده است. در شکل (۴-۴۷) طیف رامان نمونههای بازپخت شده در زمان ۶۰ دقیقه مشاهده میشود. همانگونه که دیده میشود در نمونههای F2، F2 و F4 قله در موقعیت ا<sup>-1</sup> ۲۸۸cm<sup>-1</sup> مربوط به ساختار کسترایت CZTS است، در نمونه F4 دو قله دیگر در موقعیتهای <sup>1-</sup> ۲۸۸cm و <sup>1-</sup> ۳۶۶ و در نمونه F3 نیز قله پهن در موقعیت <sup>1-</sup> ۳۶۶cm مربوط به ساختار کسترایت CZTS دیده میشوند. در همه نمونهها فازهای ثانویه دیده میشود. در نمونه F1 قلهها در موقعیت <sup>1-</sup> ۳۲۷ دیده (۲۵ مربوط به فاز ثانویه ZnS به همراه قله ای در موقعیت <sup>1-</sup> ۴۹۰cm مربوط به ساختار کسترایت Cu<sub>2-x</sub>S دیده میشوند. در همه نمونهها فازهای ثانویه دیده میشود. در نمونه F1 قلهها در موقعیت <sup>1-</sup> ۳۲۷ دیده (۲۵ مربوط به فاز ثانویه ZnS به همراه قله ای در موقعیت <sup>1-</sup> ۲۷۸cm مربوط به فاز ثانویه Cu<sub>2-x</sub>S دیده میشود. در نمونه F2 قلههای در موقعیت <sup>1-</sup> ۲۷۸cm و ۲۷۴ به ترتیب مربوط به فاز ثانویه Cu<sub>2-x</sub>S دیده میشود. در نمونه ZTS به همراه دیده میشود. در نمونه ZnS قلههای در موقعیت <sup>1-</sup> ۲۷۸cm و ۲۷۴ به ترتیب مربوط به فاز ثانویه R-2 مربوط S ZnS و Zn<sub>2-x</sub>S دیده میشود. در نمونه ZnS قله های مربوط به ساختار کسترایت ZTS به همراه مربوط فازهای ثانویه ZnS (<sup>1-</sup> ۲۰۰ ۲۰۰ ) و Zn<sub>2-x</sub>S (<sup>1-</sup> ۲۰۰ ۲۰۰ ) دیده میشوند. در نمونه F4 قله مربوط فازهای ثانویه ZnS (<sup>1-</sup> ۲۰۰ ۲۰۰ ) و Zn<sub>2-x</sub>S (<sup>1-</sup> ۲۰۰ ۲۰۰ ) دیده میشوند. در نمونه F4 قله تا ۲۳۰ در نمونه فازهای ثانویه ZnS (<sup>1-</sup> ۲۰۰ ۲۰۰ ) و Zn<sub>2-x</sub>S (<sup>1-</sup> ۲۰۰ ۲۰۰ ) دیده میشوند. در نمونه F4 قله می تواند به علت مقدار کم این ناخالصی در این لایه باشد. قلههای پهن مشاهده شده در قله اصلی <sup>--</sup> ۲۰۰ در موقعیت <sup>1-</sup> ۲۰۰ مربوط به فاز Zn<sub>2-x</sub>S است که این فاز در الگوی پراش Cu<sub>2</sub>Sn دیده نمیشود که می تواند به علت مقدار کم این ناخالصی در این لایه باشد. قلههای پهن مشاهده شده در قله اصلی <sup>--</sup> ۲۰۰ و <sup>1-</sup> ۳۰۰ مکعبی) باشد. قلههای پهن نشان دهنده از بین رفتن نظم ساختاری در نمونهها است [۹۹–



شکل (۴–۴۷) طیفهای رامان لایههای نازک CZTS بازپخت شده در دماهای مختلف در مدت ۶۰min.

#### SEM آناليز ۳-۳-۱-۵-۴

برای بررسی ریخت شناسی نمونهها از تحلیل تصاویر SEM ثبت شده از سطح نمونهها استفاده شد. تصاویر SEM مربوطه در شکل (۴–۴۸) نشان داده شده است. در تصویر SEM نمونه F1 حضور دانههای بسیار ریزی به همراه دانههای بزرگتر تقریباً مکعبی و نیز کشیده که می تواند مربوط به حضور فازهای ناخالصی xs\_2 یه همراه دانههای بزرگتر تقریباً مکعبی و نیز کشیده که می تواند مربوط به حضور فازهای ناخالصی xs\_2 یه ممراه دانههای بزرگتر تقریباً مکعبی و نیز کشیده که می تواند مربوط به حضور فازهای و و ناخالصی xs\_2 یه ممراه دانههای بزرگتر تقریباً مکعبی و نیز کشیده که می تواند مربوط به حضور فازهای موازدگی سطوح باشد [۶۴]. حضور دانههای تقریبا چهار گوشی شکل روی سطح نمونههای F1 در نمونه F3 می تواند به دلیل تشکیل فاز ناخالصی ساختار ZnS و یا CTS چهارگوشی باشد که البته در نمونه F4 حذف شده اند. سطح نمونه F4 شامل دانههای ریزی است که به همراه ترک خوردگیهای کوچک در تصویر SEM آن مشاهده میشود.



شکل (۴–۴۸) تصاویر SEM نمونه های CZTS بازپخت شده در دماهای متفاوت در مدت ۶۰min. ۲-۵-۴ ویژگی های اپتیکی

طیفهای تراگسیل و بازتاب نمونهها برای بررسی خواص اپتیکی لایهها در بازه طول موجی ۱۱۰۰nm-۳۰۰ اندازه گیری شدند. همانگونه که در شکل (۴–۴۹) دیده می شود لایههای F1 و F2 میزان عبور بالاتری نسبت به نمونههای F3 و F4 دارند. تفاوت طیف عبور نمونههای F1 و F2 که دارای ضخامت بیشتری هستند نسبت به دو نمونه دیگر ممکن است به دلیل تفاوت در ویژگیهای ریخت شناسی آنها و وجود جاهای خالی بر روی سطوح آنها باشد. ضخامت لایهها با استفاده از نرم افزار پوما در جدول (۴-(۴) به همراه مقادیر گاف نواری بدست آمده از روش تاوک (رابطه ۱–۲۶) گزارش شده است. منحنی های  $h - 2^{(\alpha h \nu)}$  و ضریب جذب نمونهها به ترتیب در شکل های (۴–۵۵) و (۴–۵۱) نشان داده شده است. گاف نواری نمونهها در محدوده گافهای نواری گزارش شده برای CTS است و علت گاف نواری بزرگتر نمونههای F1 و Sac ممکن است به دلیل حضور ناخالصیهای مانند Sac (۲۰ و ۲۰۱۳) و ZnS است بزرگتر نمونههای F1 و Sac ممکن است به دلیل حضور ناخالصیهای مانند Sac (۲۰ و ۲۰۱۳) و ZnS است که دارای گاف نواری در حدود گافی شده در ناحیه ۲۰۰۳ مالی (۴–۵۰) محمور فاز ثانویه ZnS است که دارای گاف نواری در حدود کافی است.



شکل (۴–۴۹) طیفهای الف) عبور و ب) بازتاب لایههای CZTS بازپخت شده در دماهای متفاوت به مدت ۶۰min.



شکل (۴–۵۰) منحنیهای hv - <sup>2</sup> (*ahv*) نمونه های CZTS بازپخت شده در دماهای متفاوت به مدت ۶۰min.

		-		
نمونه	F1	F2	F3	F4
v/۱meV±ځاف نواری(eV)	١/٨۴	١/٩۶	1/49	1/88
t(nm)±1•nm	47.	٣٩٠	۳۸۰	۳۵۰



جدول(۴-۲۲) مقادیر گاف نواری و ضخامت لایه های نازک CZTS بازپخت شده در دماهای مختلف به مدت ۶۰min.

۳ ثابتهای اپتیکی نمونه ها (ضرایب شکست n، و خاموشی k) با استفاده از طیف عبور T و بازتاب R عمودی و روابط (۱–۳۵) و (۱–۳۲) محاسبه شدند. منحنیهای ضرایب شکست و خاموشی مربوط به نمونههای مطالعه شده در شکل (۴–۵۲) نشان داده شده است. همانگونه که در شکل (۴–۵۲) دیده می شود ضرائب خاموشی و شکست با تغییر دمای بازپخت تغییر می کنند. ضریب شکست نمونه F1 در محدوده طول موج اندازه گیری شده از نمونه های دیگر بیشتر است که با توجه به ویژگی ریخت شناسی آن می تواند به علت ضخامت بیشتر الیه باشد. مقادیر ضریب شکست اندازه گیری شده نمونهها در بازه ۵/۱–۲/۵ قرار دارد که با مقادیر گزارش شده برای ماده ZTTS در توافق است [۱۰۴]. رفتار ضریب خاموشی مشابه تغییرات ضریب جذب است و در نزدیکی لبه جذب ایههای ZTTS افزایش می یابد. ثابتهای دی الکتریک نیز برای بررسی ویژگیهای اپتیکی لیهها محاسبه شدند. تغییرات قسمتهای حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک که نشان دهنده پراکندگی نور و جذب در نمونهها

شکل (۴-۵۱) ضریب جذب لایههای نازک CZTS باز پخت شده بر حسب انرژی در دماهای متفاوت به مدت ۶۰min.



شکل (۴-۵۲) تغییرات قسمت الف) حقیقی و ب) موهومی ثابت دی الکتریک لایههای نازک CZTS بازپخت شده در دماهای متفاوت به مدت ۶۰min.



شکل (۴–۵۳) تغییرات قسمت الف) حقیقی و ب) موهومی ثابت دی الکتریک بصورت تابعی از انرژی نمونه های تهیه شده در دماهای متفاوت به مدت ۶۰min.

تغییرات رسانش اپتیکی لایههای تهیه شده با انرژی فوتون در شکل (۴–۵۴) نشان داده شده است. رسانندگی اپتیکی لایهها در بازه <sup>I</sup>-۱۰<sup>۱۴</sup> S<sup>-1</sup> قرار دارد. افزایش رسانندگی اپتیکی لایههای CZTS با انرژی فوتون نشان دهنده جذب مناسب این لایهها است.



شکل (۴-۵۴) رسانندگی اپتیکی لایه های نازک CZTS باز پخت شده در دماهای متفاوت به مدت ۶۰min.

## ۴-۵-۱-۵-۵ ویژگی های الکتریکی

برای بررسی ویژگیهای الکتریکی نمونهها از اندازه گیریهای V-I و اثر هال استفاده شده است. منحنی های I-V نمونه ها که در شکل (۴–۵۵) نشان داده شده اند، خطی هستند. اندازه گیریهای اثر هال نشان داد که لایههای نازک CZTS از نوع q هستند. نتایج اندازه گیری اثر هال در جدول (۴–۲۳) آورده شده است و نشان میدهد که با افزایش دمای بازپخت چگالی حاملهای بار کاهش مییابد که ممکن است به دلیل افزایش فازهای ثانویه باشد که باعث ایجاد نواقص ساختاری و مراکز به دام اندازی حاملها می شوند [۱۰۵].



شکل (۴–۵۵) نمودارهای I-V نمونه های CZTS باز پخت شده در دماهای متفاوت به مدت ۶۰min.

جدول (۴–۲۳) پارامترهای الکتریکی اندازه گیری شده در دمای اتاق با استفاده از اثر هال برای لایه های نازک CZTS شده در دماهای بازپخت شده متفاوت به مدت ۶۰min.

نمونه	F1	F2	F3	F4
p (cm <sup>-3</sup> )	$\gamma \cdot \lambda \times \gamma \cdot \lambda \cdot \lambda_{J}$	۱/۴×۱۰ <sup>+۱۸</sup>	٣/٩۴×١٠+١٧	۱/۴۵×۱۰ <sup>+۱۷</sup>
R <sub>H</sub> (cm <sup>3</sup> / Coulomb)	٠/۴۹۵	٧/١۴	۲۵/۳۸	<b>۶</b> ۸/۹۶
ρ (Ω cm)	10/94	19/88	۴۴/۷۱	۲۸۰/۸۲
$\mu$ (cm2/VS)	۰/۰۳۱	۰/٣۶۴	•/۵۶٨	۰/۲۴۵

رفتار فوتوالکتریکی نمونهها در شرایط تاریکی و تحت تابش نور با شدت IPhoton/Idark مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در شکل (۴–۵۶) نشان داده شده است. نسبت IPhoton/Idark که نشان دهنده پاسخ گویی الکتریکی به فوتونهای فرودی است نیز برای هر نمونه محاسبه شد. مقایسه نتایج نشان میدهد نسبت IPhoton/Idark نمونهها با افزایش زمان بازپخت نسبت به نمونههای بازپخت شده به مدت ۲۰ و ۴۰ دقیقه کاهش یافته است.



شکل (۴–۵۶) نمودارهای I-V نمونه های بازپخت شده در دماهای متفاوت به مدت ۶۰min. در شرایط تاریکی و تحت تابش. نسبت Iph./Id نیز در شکل نشان داده شده است.

۴-۵-۴ بررسی اثر زمان بازپخت (۲۰٬۴۰ min. و ۶۰) بر روی ویژگی های ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک CZTS بازپخت شده در دمای C°۵۰۰.

در این کار تاثیر زمان بازپخت بر روی ویژگیهای ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایههای نازک CZTS بازپخت شده بررسی شده است. برای بررسی اثر زمان بازپخت، لایههای تهیه شده در زمانهای ۲۰،۴۰min و ۶۰ بطور مجزا در دمای ۵۰۰۵ بدون حضور گوگرد بازپخت شدند. این نمونهها براساس آنچه در بخشهای قبلی اشاره شد به ترتیب T3،L3 و F3 نامگذاری شدند. علت انتخاب دمای بازپخت ۵۰۰۰۵ نتایج بدست آمده در آن پژوهش میباشد که به تفضیل در بخشهای قبلی ارائه شدند، بر اساس این نتایج نمونه بازپخت شده در دمای ۵۰۰۰۵ نسبت به سایر نمونهها دارای ویژگیهای ساختاری و این نتایج و الکتریکی مطلوبتری برای استفاده به عنوان لایه جاذب در سلولهای خورشیدی بود.

#### ۲-۵-۴ آنالیز XRD

همانگونه که در الگوی XRD نمونه ها در شکل (۴–۵۷) دیده می شود همه نمونهها دارای قلههای پراش ناشی از صفحات (۱۱۲)، (۲۲۰) و (۳۱۲) مربوط به تشکیل ساختار کسترایت CZTS میباشند. در نمونه بازپخت شده در زمان ۲۰۰۱ یک قله کوچک برای تشکیل فاز ثانویه ZnS نیز دیده می شود. اندازه متوسط بلورکها و کرنش در لایهها با استفاده از روشهای ویلیامسیون-هال (H-W) و شرر محاسبه شدند و نتایج آن در جدول (۴–۲۲) گزارش شده است. همانگونه که نتایج این بررسی نشان می دهد اندازه بلورکها با افزایش زمان بازپخت تا min. می دهد اندازه بلورکها با افزایش زمان بازپخت تا in. اندک بدست آمده با روابط ویلیامسون – هال و شرر حاکی از کوچک بودن میکروکرنشهای ایجاد شده اندک بدست آمده با روابط ویلیامسون – هال و شرر حاکی از کوچک بودن میکروکرنشهای ایجاد شده در شبکه بلوری است. نوع کرنش در نمونههای 21 و 13 از نوع فشاری و در نمونه 13 از نوع کششی پارامترهای ساختاری شبکه چندبلوری با استفاده از روابط (۱–۱۸) و (۱–۲۰) محاسبه شد و به همراه مقادیر مربوط به نمونه تک فاز ZTS گزارش شده است. با توجه به مقدار خطای محاسبات پارامترهای محاسبه شده و نزدیکی آن به مقدار ایده آل یک نشان دهنده تشکیل لایه های نازک CZTS با ساختار بلوری چهار گوشی میباشد.



شکل (۴–۵۷) نقشهای XRD نمونه های بازپخت شده در دمای ۲۰۰۵ در مدت زمان های ۲۰ min. و ۶۰.

جدول (۴–۲۴) اندازه متوسط بلورکها و کرنش میکروسکوپی لایههای نازک CZTS بازپخت شده در دمای C° ۵۰۰ در مدت زمانهای ۲۰۰ min، ۴۰ و ۶۰.

نمونه	L3	Т3	F3
زمان بازپخت در دمای C° ۵۰۰ (min)	۲.	4.	۶.
(nm)(شرر )	۵/۱۸	$\Delta/\Upsilon Y$	11/•7
D (W-H)(nm)	4/39	4/94	11/48
$\epsilon \times 10^{-3}$	-٣/ • V	-1/18	۰/۳۵

جدول (۴-۲۵) پارامترهای شبکه بلوری نمونه های CZTS بازپخت شده در دمای <sup>C</sup> ۵۰۰ در زمانهای متفاوت.

نمونه	L3	Т3	F3	بر اساس کارت استاندارد .(26 -0575JCPDS)
a(A)	۵/۴۳۱	0/411	0/47	۵/۴۲۷
c(A)	1./1.6	۱۰/۷۸۰	۱۰/۸۲	1•/848
c/2a	۰/۹۸	•/٩٩	۱/۰۰	•/٩٩
V (Å <sup>3</sup> )	W10/V7	810/88	311/10	319/00

۴–۵–۲–۱ آنالیز رامان

در شکل (۴–۵۸) طیف رامان نمونههای CZTS بازپخت شده در دمای C<sup>o</sup> ۵۰۰ در زمانهای متفاوت نشان داده شده است. همانگونه که در طیفهای رامان دیده میشود یک قله قوی در موقعیت <sup>1-</sup>۳۳۰cm درطیف هر سه نمونه به همراه دو قله ضعیفتر در موقعیت های <sup>1-</sup>۲۷۵cm و <sup>1-</sup>۳۳۶cm مربوط به ساختار کسترایت CZTS دیده میشود[۱۰۶]. در طیف رامان نمونه L3 مربوط به فاز X-20 در موقعیت <sup>1-</sup>۲۷۵cm دیده میشود. در طیف رامان نمونه F3 قلههای مربوط به فازهای X-20 و ZnS به ترتیب در موقعیتهای <sup>1-</sup>۴۷۵cm و <sup>1-</sup>۳۹۰ نیز دیده میشوند [۲۰۰–۱۱۴]. پهن شدگی قله اصلی نشان دهنده از بین رفتن نظم ساختاری در نمونههای L3 و F3 و امکان تشکیل ساختار سه تایی CTS نشان دهنده از بین رفتن نظم ساختاری در نمونههای L3 و F3 و امکان تشکیل ساختار سه تایی CTS



شکل (۴–۵۸) طیفهای رامان نمونههای بازپخت شده در دمای C ۵۰۰ در زمانهای ۲۰ min. و ۶۰.

#### SEM آناليز SEM

مقایسه تصاویر SEM نمونهها که در شکل (۴–۵۹) آمده است نشان میدهد که با افزایش زمان بازپخت الگوی دانهبندی در ساختارهای CZTS سنتز شده تغییر کرده است به گونهای که با افزایش زمان بازپخت خوشهها بزرگتر و متراکمتر میشوند حضور خوشههای مربوط به فازهای ثانویه در سطح

نمونههای L3 و F3 مشهودتر میباشد.



شکل (۴–۵۹) تصاویر SEM نمونههای CZTS بازیخت شده در دمای ۲۰ ۵۰۰ به مدت ۲۰min، ۴۰ و ۶۰.

## EDX آناليز ۴-۲-۵-۴

در جدول (۴–۲۵) درصد اتمی عناصر و نسبت آنها در لایههای نازک CZTS بازپخت شده در دمای ۵۰۰<sup>۰</sup>C در زمانهای متفاوت گزارش شده است. نمونه C گزارش شده در جدول (۴–۲۵) مربوط به ساختارهای چهار گوشی تشکیل شده بر روی سطح نمونهها است که در تصاویر SEM دیده شدهاند.

نمونه	نسبت عناصر موجود در لایه			(at	در لايه(%	صر موجود	عنا
	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	S/metals	S	Cu	Zn	Sn
L3	٠/٩٨	۱/۳۴	•/٩٩	49/29	۲۴/۸۵	14/41	١٠/٧٩
Т3	•/٩٩	۱/۳۳	•/९९	49/11	۲۵/۰۲	۱۴/۳۸	۱۰/۸۲
F3	1/•4	۱/۳۶	•/٩۶	49/18	78/••	14/30	1./04
С	۳/۹۸	۴۰/۱۸	1/77	۵۴/۸۸	36/18	٨/٨۴	•/77

جدول (۴-۲۶) درصد اتمی و نسبت عناصر لایههای نازک CZTS بازپخت شده در دمای ℃ ۵۰۰ در زمانهای متفاوت.

نتایج گزارش شده در جدول (۴–۲۵) نشان میدهد با افزایش زمان بازپخت مقدار گوگرد و روی در لایه ها کاهش و مقدار مس آنها افزایش می یابد. مقدار قلع نیز با افزایش زمان بازپخت تا ۴۰ دقیقه افزایش و سپس با افزایش زمان بازپخت تا ۶۰ دقیقه مجدداً کاهش یافته است. درصد قابل توجه عناصر اصلی ترکیب CZTS در آنالیز EDX تایید شد. از بررسی عنصری ساختارهای چهار گوش تشکیل شده بر روی سطح مشخص شد که این ساختار دارای ترکیب با فراوانی گوگرد و مس زیاد و قلع بسیار کم است که در جدول (۴–۲۵) با نام C آورده شده است.

### ۴–۵–۲–۵ ویژگی های اپتیکی

برای مقایسه ویژگیهای اپتیکی لایههای CZTS بازپخت شده در زمانهای متفاوت طیفهای تراگسیل و بازتاب اندازه گیری شده آنها در بازه طول موجی ۲۰۰۳–۳۰۰ در شکل ۴–۶۰ نشان داده شده است. همانگونه که در این شکل (۴–۶۰) دیده میشود لایه L3 عبور بالاتری نسبت به دو نمونه دیگر دارد که این ممکن است به دلیل تراکم کمتر دانهها در این لایه باشد (شکل۴–۵۹). رفتار طیفهای عبور، بازتاب و جدب نمونهها کاملاً تحت تاثیر زمان بازپخت تغییر میکند. میزان عبور و بازتاب در نمونه F3 از دو نمونه دیگر کمتر است. رفتار طیف جذب (شکل ۴–۶۱) این نمونه نیز متفاوت تر از دو نمونه دیگر است. همه نمونهها دارای ضریب جذب نسبتاً قابل قبول در محدوده طیف مرئی هستند. افزایش ضریب جذب نمونه T3 با افزایش انرژی از سایر نمونهها بیشتر است. مقادیر گاف نواری نمونهها بدست آمده از روش تاوک در جدول (۴–۴۲) گزارش شده است. مقایسه مقادیر گاف نواری نشان میدهد که



جدول(۴–۲۶) مقادیر گاف نواری اپتیکی لایههای نازک بازپخت شده در دمای ℃ ۵۰۰ در زمانهای متفاوت.

شکل (۴- ۶۰) منحنی های طیف های الف) عبور، ب) بازتاب نمونه های CZTS باز پخت شده در دمای℃ ۵۰۰ در زمان های متفاوت .



شکل (۴-۴۱) منحنی ضریب جذب نمونههای CZTS بازپخت شده در دمایC° ۵۰۰ در زمانهای متفاوت .

## ۴-۴-۲-۶ ویژگی های الکتریکی

پارامترهای الکتریکی نمونههای CZTS بازپخت شده در زمان های ۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه که از اندازه گیری اثر هال بدست آمده است در جدول (۴–۲۷) گزارش شده است. مقایسه این نتایج نشان میدهد که بازپخت در زمانهای مختلف تاثیر آشکاری بر خواص الکتریکی لایهها دارد. تراکم حاملها در نمونه T3 از نمونههای دیگر بیشتر و مقاومت الکتریکی این نمونه از سایر نمونهها کمتر است.

جدول (۴–۲۷) پارامترهای الکتریکی اندازه گیری شده با استفاده از اثر هال در دمای اتاق نمونه های بازپخت شده در دمای ℃ ۵۰۰ در زمان های متفاوت.

نمونه	L3	Т3	F3	
p (cm <sup>-3</sup> )	$\gamma/\gamma_{\star} + \gamma_{\star}$	$\mathcal{F}/\Delta \times 1 + 1 \lambda$	۳/۹۴×۱۰+۱۷	
RH (cm <sup>3</sup> / Coulomb)	<b>८/८</b> ४	۱/۰۱۵	۲۵/۳۸	
ρ (Ω cm)	۱۹/۳۸	۱۰/۰۱۸۵	44/1	
$\mu$ (cm <sup>2</sup> /VS)	•/\\٨	•/١•١٣	•/۵۶٨	

## ۴-۶ تاثیر دما و زمان گوگرددهی بر ویژگی های ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک CZTS

با توجه به نتایج بدست آمده در بخش اثرات بازپخت و مشاهده کاهش مقدار گوگرد در لایهها پس از انجام عملیات بازپخت، تاثیر گوگرددهی در حین عملیات بازپخت در دماهای ۲۰°۵۰ و ۲۵°۵۵ در دو زمان ۲۰ و ۴۰ دقیقه که نتایج بهتری را نشان داده بودند نیز مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی تاثیر عملیات گوگردهی بر ویژگیهای لایههای نازک CZTS بازپخت در حضور گوگرد و با استفاده از گاز حامل N<sub>2</sub> در دو دمای ۵۰۰<sup>o</sup>C و ۵۵۰ در زمان های ۲۰min و ۴۰ انجام شد. نحوه گوگرددهی و نامگذاری نمونهها در بخش ۳–۲–۸ شرح داده شده است.

۴-۶−۴ تاثیر دما و زمان گوگرددهی در دمای ۲۰۰۵C به مدت .min ۲۰ و ۴۰

۲-۶-۴ آنالیز XRD

همانگونه که در الگوهای XRD نمونه ها در شکل (۴-۶۲) دیده می شود در هر دو نمونه راستاهای (۱۱۲)، (۲۲۰) و (۲۱۲) مربوط به ساختار کسترایت CZTS با جهت مرجح (۱۱۲) رشد یافته است و در نمونه TS42 قله مربوط به راستای (۲۰۰) نیز دیده می شود. اندازه بلور کها و کرنش میکروسکوپی در لایهها با استفاده از روشهای ویلیامسیون-هال (H-W) و شرر محاسبه شدند و نتایج در جدول (۴- ۲۸) گزارش شده است. نتایج بدست آمده در جدول (۴–۲۸) نشان می دهد که افزایش زمان گوگرددهی در دماهای کژارش شده است. نتایج بدست آمده در جدول (۲۰) نشان می دهد که افزایش زمان گوگرددهی در دماهای CTS نشان می دهد که افزایش زمان گوگرددهی در در ماهای CTS فشاری است. نتایج بدست آمده در جدول (۴–۲۸) نشان می دهد که افزایش زمان گوگرددهی در دماهای CS34 فشاری است. نتایج بدست آمده در نمونه است. کرنش در نمونه TS34 کششی و درنمونه در در ماهای CTS34 فشاری است. مقایسه مقادیر کرنش در نمونهها و مقادیر اندازه بلور کها نشان می دهد تغییرات در در ماهای است. مقایسه مقادیر کرنش در نمونهها و مقادیر اندازه بلور کها نشان می دهد تغییرات اندازه بلور کها با تغییرات کرنش حاصل در شبکه بلوری در توافق است.



شکل (۴-۴) الگوهای XRD نمونههای گوگرددار شده در دمای ۲۰ ۵۰۰ در زمان های ۲۰ min و ۴۰.

نمونه	زمان گوگرددهی	DAV(شرر) (nm)±•/•••۳ nm	D(W-H) (nm) $\pm \cdot / \cdot \cdot $ f · nm	<sup>7</sup> • <i>ι</i> ×3
TS32	۲.	V/0879	۵/۹۹۴۶	-٣/۶·
TS34	4.	4/1	٧/٣٣۶٢	۲/۸۷

جدول (۴–۲۸) اندازه متوسط بلورکها و کرنش نمونههای گوگرددار شده در دمای ۵۰۰<sup>o</sup>c در زمانهای ۲۰ min. و ۴۰.

جدول (۴–۲۹) پارامترهای شبکه نمونه های CZTS گوگرددار شده در دمای ۵۰۰° در زمان های .min ۲۰ و ۴۰.

نمونه	TS32	TS34	بر اساس کارت استاندارد .(26 -0575JCPDS)
$a(A)\pm \cdot / \cdot \cdot Y$	0/419	۵/۴۰۲	۵/۴۲۷
$c(A) \pm \cdot / \cdot \cdot Y$	۱۰/۸۲۸	۱۰/۸۱۶	۱۰/۸۴۸
c/2a	•/९९	۱/۰۰	•/٩٩
V (Å3)	W1V/9V	810/88	۳۱۹/۵۰

در جدول (۴–۲۹) پارامترهای شبکه بلوری با استفاده از روابط (۱–۱۸) و (۱–۲۰) محاسبه شدند و به همراه مقادیر مربوط به نمونه تک فاز CZTS گزارش شده است. بر اساس خطای محاسبات که برای پارامترهای شبکه محاسبه شده است، این مقادیر با پارامترهای شبکه ساختار کسترایت بلور CZTS توافق بسیار خوبی دارند. نزدیکی نسبت ۲۵ مه مقدار ایده آل یک نشان می دهد که لایههای نازک CZTS گوگرددار شده با ساختار بلوری چهارگوشی رشد داده شده اند.

۴-۶-۱-۶ آنالیز رامان

برای تایید تشکیل ساختار CZTS طیف رامان لایهها اندازه گیری شدند. در شکل (۴–۶۳) طیف رامان نمونههای گوگرددار شده در دمای ۲۰۰<sup>۵</sup>C در زمانهای ۲۰ و ۴۰ دقیقه مشاهده می شود. در هر دو نمونه قلههای مربوط به ساختار کسترایت CZTS در موقعیت <sup>1-</sup>۳۳۰cm و ۳۶۰ وجود دارد و با افزایش زمان گوگرددهی فازهای ثانویه Cu<sub>2-x</sub>S و ZnS ظاهر می شود مشابه این نتایج توسط گروههای دیگر گزارش شده است [۱۰۹].



شکل (۴–۶۳) طیفهای رامان نمونههای گوگرددار شده در دمای C<sup>o</sup> ۵۰۰ در زمان های min. ۲۰ و ۴۰.

### SEM آنالیز SEM

برای بررسی ریخت شناسی نمونههای گوگرددار شده از ثبت تصاویر SEM استفاده شد. مقایسه تصاویر SEM در شکل (۴–۶۴) نشان میدهد که بر روی سطح همه نمونهها دانههایی دیده میشود که میتواند مربوط به تشکیل فازهای ناخالصی در اثر گوگرددهی باشد و در تصویر SEM نمونه TS34 خوشههایی بر روی سطح دیده میشوند.



شکل (۴-۶۴) تصاویر SEM نمونههای گوگرددارشده در دمای ℃ ۵۰۰ در زمانهای .min ۲۰ و ۴۰.

### EDX آناليز ۴–۱–۶

در جدول (۴-۳۰) درصد اتمی و نسبت عناصر لایههای نازک پس از گوگرددهی در دمای C۰۰<sup>o</sup>C و در زمان های ۲۰ و ۴۰ دقیقه که از آنالیز EDX بدست آمده اند، گزارش شده است.

جدول (۴–۳۰) درصد اتمی و نسبت عناصر لایههای CZTS گوگرددار شده در دمای ℃ ۵۰۰ در زمانهای ۲۰ min و . ۴۰.

نمونه	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	S/(Cu+Zn+Sn)	S	Cu	Zn	Sn
ST32	۰/۹۷	1/20	۱/۰۲	49/91	24/19	١٣/٨٣	۱۱/۰۵
ST34	•/९९	1/78	۱/۰۰	۵۰/۲۳	26/85	۱۳/۸۸	11/07

نتایج جدول (۴–۳۰) نشان میدهد که با افزایش زمان گوگرددهی در دمای ۲°۵۰۰ ، مقدار گوگرد در لایه ها افزایش یافته است. لایه ها پس از گوگرددهی همچنان دارای فزونی روی هستند و افزایش نسبت Zn/Sn ممکن است به بدلیل کاهش قلع با افزایش زمان بازپخت باشد. مشابه این نتایج توسط گروه های دیگر نیز گزارش شده است [۱۰۹–۱۱۰].

## ۴-۶-۱-۵ ویژگی های اپتیکی

برای بررسی خواص اپتیکی لایههای گوگرددار شده در دمای  $^{0} 0 0$  در زمان های ۲۰ و ۴۰ دقیقه طیفهای تراگسیل و بازتاب نمونهها در بازه طول موجی ۱۱۰۰۳–۳۰۰ اندازه گیری شدند و برای مقایسه بهتر به همراه طیف عبور و بازتاب نمونههای گوگرددار نشده در یک منحنی رسم شده اند. همانگونه که در شکل (۴–۶۵) دیده میشود با انجام عملیات گوگرددهی میزان عبور نمونهها نسبت به نمونههای گوگرددار نشده افزایش یافته است و افزایش زمان گوگرددهی میزان عبور لایهها را افزایش میدهد که این افزایش میتواند به دلیل افزایش اندازه بلور کها و بهبود ساختار تحت تاثیر گوگرددهی باشد. میزان بازتاب نمونهها نیز پس از گوگردهی افزایش یافته است. در جدول (۴–۳۱) مقادیر گاف نواری بدست آمده از روش تاوک (رابطه ۱–۲۶) گزارش شده است. منحنیهای h - 2(mn) برای محاسبه گاف نواری مستقیم نمونهها در شکل (۴–۴۶) نشان داده شده است. نتایج جدول (۴–۳۱) نشان محاسبه گاف نواری مستقیم نمونهها در شکل (۴–۶۶) نشان داده شده است. نتایج جدول (۴–۳۱) نشان


شکل (۴-۶۵) منحنیهای طیفهای الف) عبور و ب) بازتاب نمونههای گوگرددار شده و بدون گوگرددهی در دمای ۲۰۰۰ در زمانهای ۲۰min. و ۴۰.



شکل (۴–۴۶) منحنیهای  $hv^2$  -hv نمونههای گوگرددار شده در دمای  $^{\circ}C$  در زمانهای ۲۰min. و ۴۰

جدول(۴-۳۱) مقادیر گاف نواری لایههای نازک CZTS گوگرددار شده در دمای ۲۰۰۵C و در زمان های ۲۰min و ۴۰.

نمونه	TS32	TS34
v/۱meV ± گاف نواری(eV)	1/87	۱/۳۴

ثابتهای

(ضرایب شکست n و خاموشی k) با استفاده از طیف عبور T و بازتاب R عمودی و روابط (۱–۳۵) و (۱– ۳۲) محاسبه شدهاند. منحنیهای ضریب شکست و خاموشی مربوط به نمونههای گوگرددار شده در دمای ۵۰۰<sup>o</sup>C در زمانهای ۲۰ و ۴۰ دقیقه در شکل (۴–۶۷) نشان داده شده است. نتایج بدست آمده نشان میدهند که ضرائب خاموشی و شکست پس از گوگرددهی تغییر نمودهاند. ضریب شکست نمونه TS34 پس از گوگرددهی نسبت به نمونه گوگرددار نشده، T3 افزایش یافته است که نشان دهنده چگال تر شدن لایهها است. ضریب شکست نمونه TS32 پس از گوگرددهی نسبت به نمونه گوگرددار نشده، L3 کاهش یافته است که ممکن است به دلیل کاهش اندازه بلور کها و افزایش پراکندگی در مرز دانهها باشد. ضرایب خاموشی نمونههای TS32 و TS34 پس از گوگرددهی نسبت به نمونههای گوگرددار نشده، L3 و T3 کاهش یافته است که ممکن است به دلیل کاهش اندازه بلور کها و افزایش پراکندگی در مرز بازه ما باشد. ضرایب خاموشی نمونههای TS32 و TS34 پس از گوگرددهی نسبت به نمونههای گوگرددار نشده، L3 و T3 کاهش یافتهاند. مقادیر ضریب شکست اندازه گیری شده نمونههای گوگرددار شده در بازه مرا – مرایب خاموشی نمونههای حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک نیز برای بررسی ویژگیهای اپتیکی لایهها محاسبه شدند. تغییرات قسمت های حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک نیز برای بررسی ویژگیهای اپتیکی پراکندگی و جذب نور در نمونهها است در شکل (۴–۴۸) نشان داده شده است. نتایج بدست آمده نشان میدهند که تغییرات قسمتهای حقیقی و موهومی لایههای گوگرددار شده با تغییرات ضریب شکست میدهند که تغییرات قسمتهای حقیقی و موهومی لایههای گوگرددار شده با تایش دست آمده نشان و خاموشی در توافق هستند.



شکل (۴-۶۷) تغییرات ضرایب: الف) شکست و ب) خاموشی لایههای CZTS گوگرددار شده و بدون گوگرددهی در دمای ۵۰۰۰℃ در زمان های ۲۰min. و ۴۰.



شکل (۴–۶۸) تغییرات قسمت الف) حقیقی و ب) موهومی ثابت دی الکتریک بصورت تابعی از انرژی برای نمونه های CZTS گوگرددار شده و بدون گوگرددهی در دمای ۵۰۰۰ و در زمان های ۲۰min. و

## ۴-۵-۱-۹ ویژگی های الکتریکی

برای بررسی ویژگیهای الکتریکی نمونهها از اندازه گیریهای I-V مشخصه و اثر هال استفاده شده است. منحنیهای V-I که در شکل (۴–۶۹) نشان داده شده اند همگی خطی هستند. نتایج اندازه گیری های اثر هال نشان میدهد که لایههای گوگرددار شده در دمای C<sup>0</sup> ۲۰۰ از نوع q هستند. پارامترهای الکتریکی اندازه گیری شده با استفاده از اثر هال در جدول (۴–۳۲) گزارش شده است. با مقایسه این نتایج با نتایج جدول (۴–۲۲) و (۴–۲۷) مشخص میشود که انجام عملیات گوگرددهی سبب افزایش چگالی حاملهای بار نسبت به نمونههای گوگرددار نشده، شده است و افزایش زمان گوگردهی موجب فازهای ثانویه در نمونهها پس از گوگرددهی باشد که با نتایج گزارش شده توسط سایر گروهها در توافق است [۱۱۰].

جدول (۴–۳۲) پارامترهای الکتریکی اندازه گیری شده در دمای اتاق با استفاده از اثر هال برای لایههای نازک CZTS گوگرددار شده در دمای ۲۰۰۰C و در زمانهای ۲۰min. و ۴۰.

نمونه	TS32	TS34
p (cm <sup>-3</sup> )	۹/۲۶×۱۰ <sup>+۲.</sup>	۱/۲۱×۱۰ <sup>+۲.</sup>



شکل (۴-۶۹) نمودارهای I-V نمونه های CZTS گوگرددار شده در دمای ۵۰۰°C و در زمان های ۲۰min. و ۴۰.

با توجه به کاربرد لایههای CZTS به عنوان جاذب نور رفتار فوتوالکتریکی نمونهها در شرایط تاریکی و تحت تابش نوربا شدت N۰۰mW/cm<sup>2</sup> اندازه گیری شد. نتایج این اندازه گیریها در شکل (۴–۷۰) نشان داده شده است. نسبت IPhoton/Idark که پاسخ جریان الکتریکی به نور را بیان می کند نیز برای هر نمونه محاسبه شد. نمونه گوگرددار شده در دمای ۵۰۰<sup>o</sup>C در زمان ۲۰ min دارای نسبت IPhoton/Idark برابر ۲/۵۰ است که پاسخ نوری بسیار خوبی است و توانایی تولید جریان فوتونی لایههای نازک CZTS



شکل (۴-۷۰) نمودار های I-V نمونه های گوگردار شده در دمای ℃ ۵۰۰ در زمان های ۲۰min. و ۴۰ در شرایط تاریکی و تحت تابش. نسبت Iph./Id نیز در شکل نشان داده شده است.

۴-۶-۴ تاثیر دما و زمان گوگرددهی در دمای ۵۵۰°C به مدت .min و ۴۰

۲-۶-۴ آنالیز XRD



شکل (۴–۷۱) الگوهای پراش XRD نمونه های CZTS گوگرددار شده در دمای ۵۵۰<sup>o</sup>c در زمان های ۲۰ min. ۲۰

جدول (۴–۳۳) اندازه میانگین بلورکها و کرنش میکروسکوپی نمونههای CZTS گوگرددار شده در دمای ۵۵۰۰<sup>c</sup> در زمانهای .min ۲۰ و ۴۰.

نمونه	زمان گوگرددهی	DAV(nm)(شرر) ± ۰/۰۰۰۴ nm	D(nm) (W-H)±•/• \\\• nm	<sup>7</sup> • <i>Ι</i> × 3
TS42	۲.	۴/۵۸۸۷	۴/۳۸۷۸	-•/V۲
TS44	4.	۵/۰ ۷۶۲	_	-

در جدول (۴–۳۴) ثابتهای شبکه بلوری لایهها و حجم سلول واحد آنها محاسبه شده و به همراه مقادیر مربوط به نمونه تک فاز CZTS گزارش شده است. بر اساس خطای محاسبات که برای پارامترهای شبکه محاسبه شده است، این مقادیر به پارامترهای شبکه ساختار بلوری CZTS کسترایت بسیار نزدیک اند. نزدیکی نسبت c/۲۵ به مقدار یک ایده آل نشان دهنده تشکیل ساختار بلوری چهار گوشی برای لایههای نازک CZTS رشد داده شده می باشد.

جدول (۴-۳۴) پارامترهای شبکه نمونههای CZTS گوگرددار شده در دمای ۵۵۰<sup>o</sup>c در زمانهای .۴۰ ۲۰ و ۴۰.

نمونه	TS42	TS44	بر اساس کارت استاندارد .(26 -0575JCPDS)
$a(A) \pm \cdot / \cdot \cdot Y$	0/422	0/429	۵/۴۲۷
c(A)±•/••▼	1./947	۱۰/۸۷۲	۱۰/۸۴۸
c/2a	•/९९	۱/۰۰	•/٩٩
V (Å3)	371/40	871/87	۳۱۹/۵۰

# ۴-۶-۲-۲ آنالیز رامان

از اندازه گیری طیف رامان نمونههای گوگرددار شده برای تایید تشکیل ساختار CZTS استفاده شد. نتایج اندازه گیری طیف رامان نمونههای گوگرددار شده در دمای ۵۵۰<sup>o</sup>c در زمان های ۲۰و ۴۰ دقیقه در شکل (۴–۷۲) نشان داده شده است. در هر دو نمونه قلههای در موقعیتهای <sup>۱-</sup>۳۳۰ و ۳۳۰ cm در مربوط به مربوط به ساختار کسترایت CZTS دیده میشود و با افزایش زمان گوگرددهی شدت قلههای مربوط به تشکیل فازهای ثانویه Cu<sub>2-x</sub>S و ZnS افزایش مییابند.



شکل (۴-۷۲) طیفهای رامان نمونههای CZTS گوگرددار شده در دمای ۵۵۰<sup>o</sup>c در زمانهای .min ۲۰ و ۴۰.

SEM آناليز ۳-۲-۶-۴

بررسی ریخت شناسی نمونههای گوگرددار شده در دمای ۵۵۰°C به مدت ۲۰ و ۴۰ دقیقه با استفاده از ثبت تصاویر SEM انجام گرفت. تصاویر SEM نمونهها در شکل (۴–۷۳) نشان داده شده است. بر روی سطح نمونهها دانههایی دیده می شود که با افزایش زمان گوگرددهی اندازه دانهها کاهش یافته است.



شکل (۴-۷۳) تصاویر SEM نمونه های گوگرددارشده در دمای ℃ ۵۵۰ در زمان های .۴۰ ۲۰ و ۴۰.

### EDX آناليز ۴-۲-۶-۴

برای بررسی درصد اتمی و نسبت عناصر موجود در لایههای نازک CZTS پس از گوگرددهی در دمای ۵۰°C در زمانهای ۲۰ و ۴۰ دقیقه از آنالیز EDX استفاده می شود. نتایج آنالیز EDX در جدول (۴- ۳۵) گزارش شده است.

جدول (۴–۳۵) درصد اتمی و نسبت عناصر موجود در لایههای نازک CZTS گوگرددار شده در دمای C<sup>o</sup> ۵۵۰ در زمانهای .min ۲۰ و ۴۰.

نمونه	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	S/metal	S	Cu	Zn	Sn
ST42	1/•4	١/٢٧	1/•4	۵١	۲۵/۰۰	18/82	۱۰/۵۸
ST44	۱/•٣	1/34	۱/•٣	۵ • / ۸ ۵	۲۵/۰۰	۱۳/۸۵	۱۰/۳۰

همانگونه که نتایج جدول (۴–۳۵) نشان میدهد با افزایش زمان گوگرددهی در دمای <sup>C</sup>۵۰۵۵،تغییر محسوسی در مقدار گوگرد لایهها ایجاد نمی گردد. افزایش روی پس از بازپخت در نمونهها ممکن است به دلیل نفوذ روی در سطح لایه در دمای بالا و تشکیل ناخالصی ZnS باشد، کاهش قلع در لایهها با افزایش زمان گوگرددهی میتواند به دلیل تبخیر بیشتر در قلع با افزایش زمان باشد گروههای دیگر نیز مشابه این نتایج را گزارش نموده اند [۱۰۹–۱۱۱].

## ۴-۶-۲-۵ ویژگی های اپتیکی

بررسی خواص اپتیکی لایه ها با استفاده از اندازه گیری طیف های تراگسیل و بازتاب آنها در بازه طول موجی ۲۰۰۳ استال ۲۰۰۰ انجام شد. نتایج اندازه گیری های اپتیکی در شکل (۴–۲۹) به همراه طیف عبور و بازتاب نمونه های گوگرددار شده برای مقایسه بهتر نشان داده شده است. با انجام عملیات گوگرددهی میزان عبور نمونه های گوگرددار شده، ۲S42 و TS44 نسبت به نمونه های گوگرددار نشده، L4 و T4 افزایش یافته است. با افزایش زمان گوگرددهی میزان عبور لایه ها افزایش یافته است که این افزایش افزایش یافته است. با افزایش زمان گوگرددهی میزان عبور لایه ها افزایش یافته است که این افزایش میتواند به دلیل افزایش اندازه بلورک ها و بهبود ساختار تحت تاثیر گوگرددهی باشد. میزان بازتاب نمونه ها نیز پس از گوگردهی افزایش یافته است. در جدول (۴–۳۶) مقادیر گاف نواری نمونه ها در شکل روش تاوک گزارش شده است. منحنی های hv – <sup>2</sup>(αhv) برای محاسبه گاف نواری نمونه ها در شکل (۴–۷۵) نشان داده شده است. مقایسه نتایج جدول (۴–۳۶) نشان می دهد که انجام عملیات گوگرددهی در دمای <sup>2</sup>۵۵۸ در زمان های ۲۰ و ۴۰ دقیقه نسبت به نمونه های گوگرددار نشده سبب کاهش گاف در دمای توری شده است.



شکل (۴-۷۴) منحنیهای طیف های الف) عبور و ب) بازتاب نمونههای گوگرددار شده و بدون گوگرددهی در دمای ۵۵۰°C و ۵۰۰ و ۵۰۰



شکل (۴–۷۵) منحنیهای hv نمونههای CZTS گوگرددار شده در دمای ۵۵۰ $^{\circ}$  در زمانهای  $(ahv)^{2}$  -hv و ۴۰.

جدول(۴-۳۶) مقادیر گاف نواری لایههای نازک CZTS گوگرددار شده در دمای ۵۵۰°۵ در زمانهای ۲۰min. و ۴۰.

نمونه	TS42	TS44
eV/۱meV.±گاف نواری(eV)	١/٣٣	۱/۵۳

ثابتهای اپتیکی نمونهها (ضرایب شکست n و خاموشی k) با استفاده از طیف عبور T و بازتاب R عمودی و روابط (۱–۳۵) و (۱–۳۲) محاسبه شدهاند. منحنیهای ضرایب شکست و خاموشی مربوط به نمونههای مطالعه شده در شکل (۴–۷۶) نشان داده شده است. بررسی نتایج در شکل (۴–۷۶) نشان میدهد که ضرائب خاموشی و شکست پس از گوگرددهی تغییر نمودهاند. ضریب شکست نمونهها پس از گوگرددهی نسبت به نمونههای گوگرددار نشده افزایش یافته است که نشان دهنده چگال تر شدن لایه ها است و علت کاهش ضریب شکست در نمونه TS42 ممکن است به دلیل کاهش اندازه بلور کها و افزایش پراکندگی در مرزهای دانهها باشد. ضریب خاموشی در نمونهها پس از گوگرددهی نسبت به نمونههای گوگرددار نشده کاهش یافته است. مقدار ضریب شکست اندازه گیری شده در بازه (۱/۵–۲/۵) است که با مقادیر گزارش شده برای ماده CZTS در توافق است [۱۰۲].



شکل (۴-۷۶) تغییرات ضرایب: الف) شکست و ب) خاموشی لایه های CZTS گوگرددار شده و بدون گوگرددهی در دمای . ℃۵۵۰ و در زمان های .۲۰min و ۴۰.

ثابتهای دی الکتریک نیز برای بررسی ویژگیهای اپتیکی لایهها محاسبه شدند. تغییرات قسمتهای حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک در شکل (۴–۷۷) نشان داده شده است. رفتار قسمت حقیقی تابع دی الکتریک که معرف پراکندگی تابش فرودی میباشد با تغییرات ضریب شکست نمونهها شبیه می باشد، به همین ترتیب رفتار ثابت دی الکتریک موهومی که معرف اتلاف تابش فرودی است مشابه رفتار ضریب خاموشی نمونهها میباشد.



شکل (۴-۷۷) تغییرات قسمت الف) حقیقی و ب) موهومی ثابت دی الکتریک بصورت تابعی از انرژی برای نمونههای CZTS گوگرددار شده و بدون گوگرددهی در دمای ۵۵۰۰ در زمانهای ۲۰min. و ۴۰.

## ۴-۶-۲-۶ ویژگی های الکتریکی

برای بررسی ویژگیهای الکتریکی نمونهها اندازه گیری اثر هال انجام و مشخصه I-V آنها اندازه گیری شد. منحنیهای V-I نمونه ها در شکل (۴–۷۸) نشان داده شده است و نشان می دهد که نمونه ها دارای رفتار خطی هستند. نتایج اندازه گیریهای اثر هال نشان می دهد لایه ها از نوع p هستند. نتایج این اندازه گیری در جدول (۴–۳۷) آورده شده است. مقایسه این نتایج با نتایج جدول (۴–۲۷) و (۴–۲۷) نشان می دهد که انجام عملیات گوگرددهی سبب افزایش چگالی حاملهای بار می شود. با افزایش رامان زمان فادار فازیش مقان می دهد که انجام عملیات گوگردهی سبب افزایش یافته است که می تواند به دلیل افزایش مقدار فازهای ثانویه در نمونه های گوگردهی در دمای ۵۵۰۵ در زمان ۲۰ می تواند به دلیل افزایش مقدار فازهای ثانویه در نمونه ماندار فازیش مقدار می شود. با فزایش مقدار

جدول (۴–۳۷) پارامترهای الکتریکی اندازه گیری شده در دمای اتاق با استفاده از اثر هال برای لایههای نازک CZTS گوگرددار شده در دمای ۲۰۵۵ در زمانهای ۲۰min و ۴۰.

نمونه	TS42	TS44
p (cm <sup>-3</sup> )	۱/۹Y×۱۰ <sup>+۲.</sup>	۱/•۳×۱• <sup>+۱۸</sup>
RH (cm <sup>3</sup> / Coulomb)	•/•٣٢	۶/ • V
ρ (Ω cm)	•/۵۴	۲۱/۸۰
$\mu$ (cm <sup>2</sup> /VS)	•   • ۶	۰/۲۸



شکل (۴-۷۸) نمودارهای I-V نمونه های CZTS گوگرددار شده در دمای ۵۵۰°C در زمانهای ۲۰min و ۴۰.

با توجه به کاربرد لایههای نازک CZTS در ابزارهای فوتوولتائیک رفتار فوتوالکتریکی نمونهها در شرایط تاریکی و تحت تابش نور با شدت ۱۰۰mW/cm<sup>2</sup> در شکل (۴–۷۹) بررسی شد. نسبت I<sub>Photon</sub>/I<sub>dark</sub> که پاسخ جریان فوتونی به نور را بیان میکند نیز برای هر نمونه محاسبه شده نمونه گوگرددار شده در ۵۰۰۰°C در زمان ۲۰ min دارای نسبت ۲/۵۰ است که پاسخ نوری بسیار خوبی است و توانایی تولید جریان فوتونی لایههای نازک CZTS را نشان میدهد.



شکل (۴–۷۹) نمودار I-V نمونههای گوگرددار شده در دمای ۵۵۰°C در زمان های ۲۰min. و ۴۰ در شرایط تاریکی و تحت تابش. نسبت I<sub>ph</sub>./I<sub>d</sub> نیز در شکل نشان داده شده است.

با توجه به نتایج بدست آمده گوگرددهی در دماهای C°۵۰۰ و C۵۰°C به مدت ۲۰ دقیقه موجب بهبود ویژگیهای لایههای نازک CZTS می شود.

۲-۷ تاثیر تغییر مواد اولیه بر ویژگیهای ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایههای نازک CZTS به منظور بررسی تاثیر تغییر مواد اولیه بر ویژگیهای ساختاری و اپتیکی و الکتریکی لایههای نازک CZTS، برای تهیه محلول لایه نشانی بروش سل – ژل از نمکهای استات مس و استات روی به جای نمکهای کلرید مس و روی استفاده شد و لایه تهیه شده در دمای ۵۰۰° به مدت ۴۰ دقیقه بازپخت شد. جزئیات تهیه محلول و لایه نشانی آن در بخش ۳-۲-۹ شرح داده شده است.

### ۲-۷-۴ آنالیز XRD

نتایج آنالیز XRD نمونه تهیه شده از نمکهای استات روی و مس (AA) به همراه آنالیز XRD مربوط به نمونه T3 که در شرایط مشابه تهیه شده است در شکل (۴–۸۰) نشان داده شده است. الگو XRD نمونه AA نشان می دهد که قلههای پراش از صفحات (۱۱۲)، (۲۲۰) و (۳۱۳) مربوط به ساختار کسترایت CZTS رشد یافته است و هیچ قلهای مربوط به فازهای ناخالصی دیده نمی شود. اندازه بلور کها و کرنش در لایه با استفاده از روش های ویلیامسیون–هال (H-W) و شرر و نیز ثابتهای شبکه بلوری و حجم سلول واحد نمونه AA در جدول (۴–۳۸) آورده شده است. از مقایسه این نتایج با مقادیر بدست آمده برای نمونه T3 که در شرایط یکسان اما با نمکهای کلریدی تهیه شده است جداول (۴–۱۴) و (۴–۱۴) مشخص می شود که اندازه بلور کها اندکی کوچکتر شده اند و کرنش در لایه نیز افزایش یافته است. حجم سلول واحد نمونه AA در مرایط یکسان اما با نمکهای کلریدی تهیه شده است جداول (۴–۱۴) و در به در ایه نیز افزایش یافته در برای نمونه T3 می شود که اندازه بلور کها اندکی کوچکتر شده اند و کرنش در لایه نیز افزایش یافته است. حجم سلول واحد نمونه AA نسبت به نمونه T3 کوچکتر شده اند و کرنش در ایه نیز افزایش یافته



شکل (۴-۸۰) الگوهای پراش XRD نمونه های CZTS تهیه شده از مواد اولیه متفاوت.

جدول (۴–۳۸) اندازه میانگین بلورک، کرنش میکروسکوپی، ثابتهای شبکه و حجم سلول واحد نمونه AA.

D <sub>AV</sub> (nm) (شرر) ± •/••• \nm	D (nm) (W-H)± •/•••۶nm	ε(W-H) ×۱・ <sup>-۳</sup>	a(Å)±•/••۶	c(Å)±•/••۶	c/2a	V (Å <sup>3</sup> )
٧/۶٢٣۶	4/2716	-9/14	0/418	1.//٣٨۴	•/९९	۳۱۵/۰۳۷

## ۴-۷-۴ آنالیز رامان

با استفاده از آنالیز رامان تشکیل ساختار CZTS در لایه AA مورد بررسی قرا گرفت. طیف رامان نمونه های AA و T3 در شکل (۴–۸۱) نشان داده شده است. نتایج اندازه گیری طیف رامان نشان میدهد که قلهای با شدت بالا در موقعیت <sup>1</sup>-۳۳۰cm به همراه دو قله ضعیفتر در موقعیتهای <sup>1</sup>-۲۸۵cm و <sup>1</sup>-۳۶۴cm مربوط به ساختار کسترایت CZTS در هر دو نمونهها دیده میشود. در طیف رامان نمونه AA قلههای ضعیفی در موقعیت <sup>1</sup>-۴۷۵cm و <sup>1</sup>-۴۵۰cm به ترتیب مربوط به فازهای ناخالصی Cu<sub>2-x</sub>S و ZnS دیده میشود که در طیف رامان نمونه T3 دیده نمیشود.



شکل (۴-۸۱) طیفهای رامان نمونههای CZTS تهیه شده از مواد اولیه متفاوت.

### SEM آناليز SEM

برای ریخت شناسی ساختار نمونهها از ثبت تصاویر SEM استفاده شد. مقایسه تصاویر SEM در شکل (۴-۸۲) نمونهها نشان میدهد تغییر قابل ملاحظه ای در دانه بندی نمونهها با تغییر نمکهای عناصر مس و روی ایجاد شده است و اندازه دانهها در نمونه AA کوچکترتر و متراکمتر شده اند.



شکل (۴-۸۲) تصاویر SEM نمونههای تهیه شده از مواد اولیه متفاوت.

# ۴-۷-۴ ویژگی های اپتیکی

طیفهای تراگسیل و بازتاب نمونهها در بازه طول موجی ۲۰۰۳–۳۰۰ به منظور بررسی اپتیکی نمونه های تهیه شده از نمک های متفاوت اندازه گیری شد و در شکل (۴–۸۳) نشان داده شده است. همانگونه که در شکل دیده می شود نمونه T3 در محدوده نور مرئی دارای میزان عبور اندکی بالاتر از نمونه AA است. رفتار طیف بازتاب نمونه AA نسبت به نمونه T3 نوسانی تر است که ممکن است به دلیل کیفیت بهتر لایه و نبود ترک خوردگی بر روی سطح لایه است (شکل ۴–۸۲). منحنیهای hv – <sup>2</sup>(αhv) برای محاسبه گاف نواری مستقیم نمونه AA در شکل (۴–۸۴) به همراه ضریب جذب نمونهها نشان داده شده است. گاف نواری نمونه AA، VVeV اندازه گیری شده است که از گاف نواری نمونه T3 اندکی شده است. گاف نواری نمونه AA، VVeV اندازه گیری شده است که از گاف نواری نمونه T3 اندکی بزرگتر است که ممکن است به علت وجود فازهای ناخالصی با گاف نواری بالاتر مانند Vu<sub>2-x</sub>S (۲۱۳ رابت که ممکن است که ممکن است به علت وجود فازهای ناخالصی با گاف نواری بالاتر مانند T3 (Vu<sub>2-x</sub>S) و T1 (Vu<sub>2-x</sub>S) و T1 (Vu<sub>2-x</sub>S) بزرگتر است که ممکن است به علت وجود فازهای ناخالصی با گاف نواری بالاتر مانند T4 و T3 (Vu<sub>2-x</sub>S) و T1 (Vu<sub>2-x</sub>S) است که ممکن است به علت وجود فازهای ناخالصی با گاف نواری بالاتر مانند AA و T4 بزرگتر است که ممکن است به علت وجود فازهای ناخالصی با کاف نواری بالاتر مانند AA و T4 بزرگتر است که ممکن است به علت وجود فازهای ناخالصی با کاف نواری بالاتر مانند AA و T4 بزرگتر است که ممکن است به علت وجود فازهای ناخالصی با کاف نواری بالاتر مانند AA و AA و AA و T4 بنگل (۴–۸۵) نشان داده شده است. همانگونه که در شکل دیده می شود میزان ضریب شکست نمونه AA از نمونه T4 بزرگتر و میزان ضریب خاموشی آن کوچکتر است که می تواند به دلیل ویژگیهای ریخت شناسی بهتر این نمونه باشد.



شکل (۴-۸۳) طیفهای الف) عبور و ب) بازتاب نمونه های تهیه شده از مواد اولیه متفاوت.



شکل (۴–۸۴) منحنی الف)*hv - <sup>2</sup>(ahv)* نمونه AA و ب) تغییرات ضریب جذب نمونههای تهیه شده از مواد متفاوت برحسب انرژی فوتون فرودی.



شکل (۴-۸۵) تغییرات ضرایب الف) شکست و ب) خاموشی نمونه های تهیه شده از مواد متفاوت.

تغییرات قسمتهای حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک که نشان دهنده پراکندگی نور و جذب در نمونه ها است در شکل (۴–۸۶) نشان داده شده است. همانگونه که در شکل دیده می شودرفتار قسمت های حقیقی و موهومی ثابتهای دی الکتریک مشابه رفتار ضرایب شکست و خاموشی است.



شکل (۴–۸۶) تغییرات قسمتهای الف) حقیقی و ب) موهومی ثابت دی الکتریک بصورت تابعی از انرژی نمونههای تهیه شده از مواد متفاوت.

تغییرات رسانش اپتیکی لایههای تهیه شده با انرژی فوتون در شکل (۴–۸۷) نشان داده شده است. لایهها رسانندگی اپتیکی در بازه <sup>1-1</sup> S<sup>-1</sup> ۱۰<sup>۱۴</sup> دارند و رسانندگی اپتیکی نمونه T3 از نمونه AA بیشتر است.



۴-۷-۵ ویژگی های الکتریکی

پارامترهای الکتریکی نمونه AA با استفاده از اندازه گیری اثر هال بدست آمدند. نتیجه این اندازه گیری نشان دهنده رفتار نوع p نمونه AA است نتایج این اندازه گیری در جدول (۴–۳۹) آورده شده است و با توجه به نتایج جدول (۴–۲۷) نشان میدهد که نمونه AA دارای چگالی بار و تحرک حامل کمتر و مقاومت ویژه بیشتری نسبت به نمونه T3 است. که می تواند به علت اندازه بلورک کوچکتر نمونه AA و درنتیجه پراکندگی بیشتر در مرز دانه ها باشد.

نمونه	n (cm <sup>-3</sup> )	R <sub>H</sub> (cm <sup>3</sup> / Coulomb)	$\rho(\Omega \text{ cm})$	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /VS)
AA	$\Delta/\Lambda V \times 1 \cdot \cdot \cdot \cdot \Lambda$	۱/•۶۵	10/41	•/•٧

جدول (۴–۳۹) پارامترهای الکتریکی اندازه گیری شده با استفاده از اثر هال در دمای اتاق نمونه AA.

بدلیل اهمیت پاسخگویی الکتریکی لایههای نازک CZTS به فوتونهای تابیده شده، رفتار فوتوالکتریکی نمونهها در شرایط تاریکی و تحت تابش نور با شدت ۱۰۰mW/cm<sup>2</sup> مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه در شکل (۴–۸۸) نشان داده شده است. نتایج بدست آمده نشان میدهد که ویژگیهای لایههای نازک CZTS تحت تاثیر مواد بکار رفته در تهیه محلول اولیه است و لایههای بدست آمده از محلول تهیه شده از نمکهای کلریدی ویژگیهای بهتری را نشان دادند.



شکل (۴-۸۸) نمودار I-V نمونه AA در شرایط تاریکی و تحت تابش. نسبت Iph./Id نیز در شکل نشان داده شده است.

۴-۸ بررسی تاثیر آلایش سدیم و پتاسیم بر ویژگی های ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک CZTS

اثر آلایش سدیم و پتاسیم بر ویژگیهای لایههای نازک CZTS مورد بررسی قرار گرفت. نحوه تهیه و نامگذاری نمونههای آلایش شده در بخش ۳-۲-۱۰ توضیح داده شده است.

### ۲-۸-۴ آنالیز XRD

الگوهای پراش XRD لایههای نازک CZTS آلاییده با سدیم و پتاسیم با درصدهای مولی XRD/(N) در شکل (۸۹-۹) نشان داده شده است. نتایج این آنالیز نشان می دهد که در همه نمونهها، قلههای پراش در شکل (۴–۸۹) نشان داده شده است. نتایج این آنالیز نشان می دهد که در همه نمونهها، قلههای پراش از صفحات (۱۱۲)، (۲۲۰) و (۳۱۲) مربوط به ساختار کسترایت CZTS رشد یافته است. در نمونه آلاییده با (/۵/۰) X فاز ثانویه Xs. (۱۱۲) با (/۵/۰) X فاز ثانویه Lu<sub>2-x</sub>S نیز دیده می شود و با افزایش درصد آلاینده X تا /۱۵/۱ شدت قله اصلی (۱۱۲) افزایش و سپس در نمونه (/۲) کاهش می یابد. در الگوی پراش MaD نمونههای آلاییده با (/۵/۰) افزایش و سپس در نمونه (/۲) کاهش می یابد. در الگوی پراش Na نمونههای آلاییده با (/۵/۰) افزایش و سپس در نمونه (/۲) کاهش می یابد. در الگوی پراش Na نمونههای آلاییده با (/۵/۰) افزایش و سپس در نمونه (/۲) کاهش می یابد. در الگوی پراش MaD نمونههای آلاییده با (/۵/۰) افزایش و سپس در نمونه (/۲) کاهش می یابد. در الگوی پراش MaD نمونههای آلاییده با (/۵/۰) افزایش و سپس در نمونه (/۲) کاهش می یابد. در الگوی پراش Na نمونههای آلاییده با (/۵/۰) افزایش و سپس در نمونه (/۲) کاهش می یابد. در الگوی پراش MaD نمونههای آلاییده با (/۵/۰) افزایش و سپس در نمونه (/۲) کاهش می یابد. در الگوی پراش MaD نمونه (/۵/۰) افزایش و سپس کاهش می یابد. اندازه بلور کها و کرنش در لایه ا با استفاده از روشهای ویلیامسیون–هال (۱۱۲) افزایش و سپس کاهش می یابد. اندازه بلور کها و کرنش در لایه ا با استفاده از روشهای (۴-۹) و شرر محاسبه و نتایج آن در جدول (۴–۴۰) آورده شده است. در شکل (۴-۹) نمودارهای مربوط به روش H-W همه نمونهها نشان داده شده است.



شکل (۴–۸۹) الگوهای پراش XRD نمونههای تهیه شده با درصدهای آلایش متفاوت با عنصر الف) پتایسم و ب) سدیم. صفحات مربوط به قلههای ساختار کسترایت CZTS و قلههای مربوط به تشکیل فاز ثانویه Cu<sub>2-x</sub>S در شکل نشان داده شده است.



شکل (۴–۹۰) نمودارهای W-H نمونه های تهیه شده با درصدهای آلایش متفاوت عنصر الف) پتایسم و ب) سدیم.

با توجه به نمودارهای ویلیامسون – هال، کرنش میکروسکوپی در لایههای (۲٬، ۱٬۸) و (۲٬۱۱٬۱٬۱۰ زنوع فشاری و در لایههای (۱/۵/۱، ۲٬۵/۱) و (۲٬۵/۱/۱/۱/۱/۱/۱/۱/۱/۱) کششی است. در بین نمونههای آلاییده با پتاسیم، نمونه (۲/۵/۱) و در بین نمونههای آلاییده با سدیم نمونه (۲/۱) Na اندازه متوسط بلورک بزرگتری دارند. مقایسه مقادیر کرنش در نمونهها و همچنین مقادیر اندازه بلورکها نشان میدهد تغییرات اندازه بلورکها با تغییرات کرنش حاصل در شبکه بلوری در توافق است. مقدار متوسط اندازه بلورکهای نمونههای آلایش شده با پتاسیم و سدیم در حدود ۹۸۳-۷ است.

جدول (۴–۴۰) اندازه متوسط بلورک ها و کرنش میکروسکوپی نمونه های تهیه شده با درصدهای آلایش متفاوت عناصر پتایسم و سدیم.

نسبت)K/Cu	•	۰/۵	١	1/0	٢
$\mathrm{D}_{\mathrm{AV}}(\mathrm{nm})$ (شرر) ± $\cdot/\cdots$ ۶nm	۵/۲۶۷۰	4/8087	۵/۳۹۳۵	8/1847	۵/۷۰۸۶
D (nm) (W-H)± •/••۶۶nm	4/9849	36/2816	۴/۷۶۰۰	V/T9V8	4/1499
$\epsilon$ (W-H)×1·- <sup>r</sup>	-1/18	-۴/۹۴	-۲/۲۶	۲/۴۱	-٣/١۴
نسبتNa/Cu)Na/Cu	•	۰/۵	١	1/0	٢
$D_{AV}$ (Scherrer) (nm) $\pm \cdot/\cdot \cdot \gamma$ nm	۵/۲۶۷	۶/۴۸۹	۶/۳۸۷	۵/۲۹۱	۵/۷۸۸
$D(W-H) (nm) \pm \cdot / \cdot \cdot \lambda nm$	4/9849	۶/۹۷۸۴	V/1744	۵/۳۲۸۰	۴/۵۸۴۰
$\epsilon$ (W-H)×1· <sup>-<math>r</math></sup>	-1/18	۲/۰۴	1/87	•/1۵۵	-٣/۴۶

در جدول (۴–۴۱) ثابتهای شبکه بلوری لایهها و حجم سلول واحد نمونههای CZTS آلایش شده با عناصر سدیم و پتاسیم به همراه مقادیر مربوط به نمونه تک فاز CZTS گزارش شده است. نزدیکی نسبت c/۲۵ به عدد ایده آل یک نشان دهنده تشکیل ساختار بلوری چهارگوشی برای لایههای نازک CZTS آلایش شده میباشد. در نمونه های (٪/۵/) و (٪/۵/۱ امرامترهای شبکه بسیار به پارامترهای شبکه بلوری ساختار CZTS تک فاز نزدیک هستند.

جدول (۴–۴۱) پارامترهای شبکه بلوری نمونههای CZTS آلایش شده با عناصر الف) پتایسم و ب) سدیم با درصدهای متفاوت.

رىف	(	الف	
-----	---	-----	--

K/Cu(٪) ) K/Cu	•	•/۵	١	۱/۵	٢	بر اساس کارت استاندارد (0575JCPDS) 26-
a, b (Å) $\pm \cdot / \cdot \cdot \checkmark$	۵/۴۱۱	۵/۴۰۵	۵/۳۹۷	0/414	0/418	۵/۴۲۷
$c(A) \pm \cdot \cdot \cdot \cdot \tau$	۱ • /۷۸ •	1./1922	۱•/۸۸۰	1.//82	۱ • /۷۵۹	1•/እ۴٨
c/2a	•/٩٩	۱/۰۰	•/٩٩	•/٩٩	•/९९	•/٩٩
V (Å <sup>3</sup> )	810/88	814/17	318/88	۳۱۸/۳۷	810/84	۳۱۹/۵۰

(	ں	
``	÷	

(٪) Na/Cu	*	•/۵	١	۱/۵	۲	بر اساس کارت استاندارد (26 -0575JCPDS).
a, b (Å) $\pm \cdot / \cdot \cdot \gamma$	0/411	0/411	0/422	۵/۴۲۸	0/420	۵/۴۲۷
$c(A) \pm \cdot \cdot \cdot \cdot \gamma$	۱ • /۷۸ •	11/••۲	۱ • / ۸ • ۸	۱۰/۸۲۷	۱۰/۷۵۶	۱۰/۸۴۸
c/2a	•/९९	۱/۰۲	•/९९	•/٩٩	•/٩٩	•/٩٩
V (Å <sup>3</sup> )	810/88	۳۲۲/۱۰	W1V/V8	۳۱۸/۹۸	818/00	۳١٩/۵٠

#### ۴–۸–۲ آنالیز رامان

طیفهای رامان برای تایید تشکیل ساختار CZTS در لایههای نازک CZTS آلایش شده با عناصر سدیم و پتاسیم اندازه گیری شدند. در شکل (۴–۹۱) طیف رامان نمونههای آلایش شده نشان داده شده است. همانگونه که در طیفهای رامان نمونهها دیده میشود یک قله با شدت بالا در موقعیت <sup>1-</sup>۳۳۰cm به همراه دو قله ضعیفتر در موقعیتهای <sup>1-</sup>۲۸۳cm و<sup>1-</sup>۳۶۰ مربوط به تشکیل ساختار کسترایت CZTS در همه نمونهها دیده میشود. در نمونه های (٪۲) کا و (٪۱/۵ قله ای در موقعیت <sup>1-</sup>۴۷۵cm مربوط به فاز S<sub>x-2</sub>Cu دیده میشود که در نمونههای دیگر دیده نمیشود.



شکل(۴–۹۱) طیفهای رامان نمونههای تهیه شده با درصدهای آلایش متفاوت عنصر الف) پتایسم و ب) سدیم.

#### SEM آناليز SEM

ریخت شناسی ساختار نمونهها با استفاده از ثبت تصاویر SEM انجام شد. در شکل (۴-۹۲) تصاویر SEM نمونههای آلایش شده با پتاسیم و نمونه بدون آلایش نشان داده شده است. در لایه نازک CZTS بدون آلایش، سطح از دانههای بسیار ریز به همراه دانههای بزرگتر بر روی سطح تشکیل شده است. در تصاویر SEM دیده میشود که نمونه با آلایش (٪۲(۰) دارای سطح یکنواخت تر است و افزایش اندازه دانه در نمونه با آلایش (٪۲(۱) بوضوح دیده میشود و در نمونه (٪۲) کاهش اندازه دانه ها دیده می شود. در شکل (۴–۹۳) تصاویر SEM نمونههای آلایش شده با سدیم نشان داده شده است. در تصاویر SEM دیده میشود که یکنواختی سطح و اندازه دانه ها تا آلایش (٪۱)Na افزایش یافته و سپس کاهش می یابد. نمونه (٪Na(۱/۵ دارای دانه بندی یکنواختی با اندازه دانه زیر ۵۰nm می باشد.



شکل (۴-۹۲) تصاویر SEM نمونههای CZTS با درصدهای آلایش متفاوت عنصر پتایسم و بدون آلایش.



شکل (۴–۹۳) تصاویر SEM نمونه های با درصدهای آلایش متفاوت عنصر سدیم.

# EDX آناليز ۴–۸-۴

درصد اتمی و نسبت عناصر لایههای نازک پس ازآلایش با (٪K(۱/۵ و (٪Na با آنالیز EDX در دمای CO<sup>o</sup>C و در زمان های ۲۰ و ۴۰ دقیقه که از آنالیز EDX بدست آمده اند، گزارش شده است. در جدول Na(۱/۵) و در زمان های ۲۰ و ۲۰(۱/۵) و (٪Na(۱/۰) و (٪) آلایش شده با (٪K(۱/۵) و (٪) آلورده شده است.

نمونه	نسبت عناصر موجود در لایه			عناصر موجود در لایه(%at)			
	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	S/metal	S	Cu	Zn	Sn
K(\/Δ'/.)	•/٩٩	١/٣٢	•/९९	41/22	۲۵/۰	14/30	۱۰/۸۳
.Na(1%)	•/९९	١/٣٢	•/९९	۴٩/٨٠	26/98	14/37	۱۰/۸۵
بدون آلايش	•/٩٩	۱/۳۳	•/९९	49/11	۲۵/۰۲	14/38	۱۰/۸۲

جدول (۴-۴۲) درصد اتمی و نسبت عناصر لایه های نازک CZTS آلایش شده با (//۱/۵ و (//۱) e.

نتایج جدول (۴–۴۲) نشان میدهد با انجام آلایش نسبت Zn/Sn در لایهها نسبت به نمونه بدون آلایش کاهش مییابد که نشان دهنده کاهش تبخیر عنصر قلع پس از آلایش است. لایهها پس از آلایش همچنان دارای کمبود Cu هستند که ممکن است به علت جانشینی اتمهایCu با اتمهای K(Na) در ساختار کسترایت باشد.

## ۴-۸-۵ ویژگی های اپتیکی

برای بررسی خواص اپتیکی لایهها طیف های تراگسیل و بازتاب نمونهها در بازه طول موجی ۱۰۰۰–۱۰ ۳۰۰ اندازه گیری شده است. همانگونه که در شکل (۴–۹۴) دیده میشود نمونه آلایش شده با (٪/۵/) دارای بیشترین میزان عبور در بین لایهها است که میتواند به علت اندازه بلورک های بزرگتر و در نتیجه مرز دانههای کوچکتر در این نمونه باشد. در نمونههای آلایش شده با پتاسیم نمونه با آلایش (٪/۵/) کمترین میزان عبور در ناحیه طول موجی اندازه گیری شده را دارد که با ویژگی اندازه بلورکهای کوچک و ناخالصیهای موجود در آن تطابق دارد. در بین نمونههای آلایش شده با پتاسیم نمونه با آلایش (٪/۵/ شده با (٪/۱) میزان عبور در ناحیه طول موجی اندازه گیری شده را دارد که با ویژگی اندازه بلورکهای کوچک و ناخالصیهای موجود در آن تطابق دارد. در بین نمونههای آلایش شده با سدیم نمونه آلایش شده با (٪/۱) Na و (٪/۲) Na به ترتیب دارای بیشترین و کمترین میزان عبور هستند که با ویژگیهای ریخت شناسی و ساختاری آنها در توافق است. از نحوه تغییرات منحنی طیف بازتاب نمونههای آلایش در شکل (۴–۹۵) مشخص است که نمونههای (٪/۱/۱) در بین نمونههای آلایش شده با پتاسیم و نمونه (٪/۱) Na در بین نمونههای آلایش شده با سدیم دارای میزان بازتاب بیشتری هستند که نشان دهنده (٪/۱) Na در بین نمونههای آلایش شده با سدیم دارای میزان بازتاب بیشتری هستند که نشان دهنده ریزان عبور مستند که نمونههای (٪/۱) میزان بازتاب بیشتری هستند که نشان دهنده در شکل (۴–۹۵) مشخص است که نمونههای (٪/۱) در بین نمونههای آلایش شده با پتاسیم و نمونه ریزان میزان بازتاب بیشتری هستند که نشان دهنده در شکل (۴–۹۵) مشخص است که نمونههای (٪/۱) میزان بازتاب بیشتری هستند که نشان دهنده در ریزان وزون میزان بازی بین میزان بازتاب بیشتری ه نمان دهنده از دروش تاوک در جدول (۴–۹۲) گزارش شده است. منحنیهای *h* – <sup>2</sup>(سازی بازی بازی بازی محاسبه گاف نواری



شکل (۴–۹۴) منحنیهای طیف عبور نمونه های تهیه شده با درصدهای آلایش متفاوت عنصر الف) پتایسم و ب) سدیم.



شکل (۴–۹۵) منحنی های طیف بازتاب نمونه های تهیه شده با درصدهای آلایش متفاوت عنصر الف) پتایسم و ب) سدیم.

از نحوه تغییرات منحنی طیف بازتاب نمونههای آلایش در شکل (۴–۹۵) مشخص است که نمونههای (//۸/) در بین نمونههای آلایش شده با پتاسیم و نمونه (//۱)N در بین نمونههای آلایش شده با سدیم دارای میزان بازتاب بیشتری هستند که نشان دهنده کیفیت مناسب سطح مشترک لایه با زیرلایه در این نمونهها است. مقادیر گاف نواری بدست آمده از روش تاوک در جدول (۴–۴۰) گزارش شده است. منحنیهای hv – <sup>2</sup>(αhv) برای محاسبه گاف نواری نمونهها در شکل (۴–۹۰) نشان داده شده است. ژائو<sup>1</sup> و همکارش بر اساس محاسبات تئوری نشان دادند اگر Na جانشین کاتیونها در ساختار CZTS شود لبه جذب جابجایی آبی خواهد داشت و اگر در مکانهای بینابینی قرار گیرد سبب جابجایی قرمز لبه جذب خواهد شد [۱۱۲]. در مورد نمونههای آلاییده با پتاسیم، کاهش گاف نواری (//۱) و (//۲) لبه جذب خواهد شد [۱۱۲]. در مورد نمونههای آلاییده با پتاسیم، کاهش گاف نواری (//۱۵) و (//۲) و مکن است به دلیل اندازه بلورک بزرگتر آنها و قرار گرفتن بخشی از اتمهای پتاسیم در مکانهای بینابینی باشد. گاف نواری نمونههای آلایش شده با سدیم نسبت به نمونه بدون آلایش کاهش یافته است مرکن است به دلیل اندازه بلورک بزرگتر آنها و قرار گرفتن بخشی از اتمهای پتاسیم در مکانهای بینابینی باشد. گاف نواری نمونههای آلایش شده با سدیم نسبت به نمونه بدون آلایش کاهش یافته است به دلیل جانشینی اتمهای Na(۱/۱) می اندی ای دارد.

K/Cu(٪) K/Cu	•	۰/۵	١	۱/۵	۲
E <sub>g</sub> (eV)	۱/۵۵	١/۵٩	۱/۵۸	۱/۵۳	۱/۵۲
(٪) Na/Cu	•	۰/۵	١	۱/۵	۲
E <sub>g</sub> (eV)	۱/۵۵	1/48	۱/۶۱	۱/۴۸	۱/۳۶

جدول( ۴-۴۳) مقادیر گاف نواری اپتیکی نمونه های تهیه شده با درصدهای آلایش متفاوت پتایسم و سدیم.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Zhao etal.



شکل (۴–۹۶) منحنیهای <sup>2</sup> (*ahv*) برحسب انرژی فوتون فرودی نمونه های تهیه شده با درصدهای آلایش متفاوت عنصر الف) پتایسم و ب) سدیم.

تغییرات ضریب شکست و خاموشی مربوط به نمونههای آلایش شده با پتاسیم و سدیم به ترتیب در شکل های (۴–۹۷) و (۴–۹۸) نشان داده شده است. همانگونه که در شکل دیده می شود ضرائب خاموشی و شکست نمونهها با تغییر درصد و نوع آلایش تغییر می نماید. ضریب شکست نمونههای آلایش شده با سدیم در بازه ۲/۲۸–۱/۲ و در نمونههای آلایش شده با پتاسیم در بازه ۳/۷۸–۱/۲ است.



شکل (۴-۹۷) تغیرات ضرایب الف) شکست و ب) خاموشی نمونه های تهیه شده با درصدهای آلایش متفاوت پتاسیم.



شکل (۴–۹۸) تغیرات ضرایب الف) شکست و ب) خاموشی نمونههای تهیه شده با درصدهای آلایش متفاوت سدیم.

تغییرات قسمتهای حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک که نشان دهنده پراکندگی و جذب نور در نمونههای CZTS آلایش شده با عناصرپتاسیم و سدیم است به ترتیب در شکل های (۴–۹۹) و (۴– ۱۰۰) نشان داده شده است. مقایسه نتایج بدست آمده نشان میدهد که تغییرات قسمت حقیقی و موهومی ثابت دی الکتریک با تغییرات ضرایب شکست و خاموشی لایههای آلایش شده در تطابق است.



شکل (۴–۹۹) تغییرات قسمت الف) حقیقی و ب) موهومی ثابت دی الکتریک لایههای نازک CZTS با درصدهای آلایش متفاوت عنصر پتایسم.



شکل (۴–۱۰۰) تغییرات قسمت الف) حقیقی و ب) موهومی ثابت دی الکتریک لایه های ناز ک CZTS درصدهای آلایش متفاوت عنصر سدیم.

تغییرات رسانش اپتیکی لایههای تهیه شده با انرژی فوتون در شکل (۴–۱۰۱) نشان داده شده است. لایههای آلایش شده با سدیم رسانندگی اپتیکی در بازه S<sup>-1</sup> S<sup>-1</sup> ا ۱۰<sup>۱۰</sup> دارند و رسانندگی اپتیکی لایههای آلایش شده با پتاسیم در بازه S<sup>-1</sup> ۱۰<sup>۱۴</sup> S<sup>-1</sup> است. این نتایج نشان میدهد که لایههای آلایش شده نیز ویژگی جذب نور را دارا می باشند.



شكل (۴-۱۰۱) رسانندگی اپتيكی لايه های CZTS تهيه شده با درصدهای آلايش متفاوت الف) پتايسم و ب) سديم.

# ۴-۸-۶ ویژگی های الکتریکی

برای بررسی ویژگیهای الکتریکی نمونه ها اندازه گیری اثر هال انجام و مشخصه V-I آنها اندازه گیری شد. منحنیهای V-I نمونه ها در شکل (۴–۱۰۲) نشان داده شده است. همه منحنیهای V-I خطی بوده و نشان می دهند که در بین نمونههای آلایش شده با پتاسیم نمونه (٪K(۱/۵/) دارای کمترین مقاومت الکتریکی و نمونه (٪K(۱/۵/) دارای بیشترین مقاومت الکتریکی است و همه نمونههای آلایش شده دارای مقاومت کمتری نمونههای آلایش شده با پتاسیم نمونه (٪K(۱/۵/) دارای کمترین مقاومت الکتریکی است و همه نمونههای آلایش شده دارای مقاومت کمتری نسبت به نمونه بدون آلایش هستند و در بین نمونههای آلایش شده با سدیم نمونه مقاومت کمتری نسبت به نمونه بدون آلایش هستند و در بین نمونههای آلایش شده با سدیم نمونه مقاومت کمتری نسبت به نمونه بدون آلایش هستند و در بین نمونههای آلایش شده با سدیم نمونه (٪۱۸) Na دارای کمترین مقاومت الکتریکی است و همه نمونههای آلایش شده با سدیم نمونه (٪۱۸) Na دارای کمترین مقاومت الکتریکی است و همه نمونههای آلایش شده با سدیم نمونه در (٪۱۰) Na دارای کمترین مقاومت الکتریکی و نمونه (٪۱۸) Na دارای بیشترین مقاومت الکتریکی است. مقاومت الکتریکی است و همه نمونه با سدیم نمونه ری ای ایش شده با سدیم نمونه در ای ای ای ای ای مناز دهنده در (٪۱۰) Na دارای بیشترین مقاومت الکتریکی است. مقاومت الکتریکی است. در اینان دهنده در ای ای اینان دهنده در این می ده داست. اندازه گیری اثر هال نشان دهنده رفتار نوع q لایه های CZTS آلایش شده است و نشان می دهد که پس از آلایش با پتاسیم تا ٪۸/۸ رفتار نوع q لایه های CZTS آلایش شده است و نشان می دهد که پس از آلایش با پتاسیم تا گرالی حاملها افزایش و مقاومت نمونههای آلاییده کاهش می یابد و سپس در نمونه (٪۲) چگالی حاملها کاهش می یابد که ممکن است به دلیل افزایش مراکز به دام اندازی بار به سبب اتمهای پتاسیم حاملها کاهش می مایز به سای می می نداز می می با به سبب اتم های پتاسیم قرار گرفته در مکانهای بینابینی باشد. در نمونههای آلاییده با سدیم چگالی حاملها پس از آلایش تا حاملها کاهش می یابد که ممکن است به دلیل افزایش مراکز به دام اندازی بار به سبب اتم های پتاسیم حرامل ما زمان می می به در مکانهای بینابینی باشد. در نمونههای آلاییده با سدیم چگالی حاملها پس از آلایش

(٪۱)Na افزایش و سپس کاهش می یابد که ممکن است به دلیل افزایش نواقص ساختاری با افزایش اتم های سدیم بینابینی باشد.



شكل (۴-۱۰۲) نمودارهای I-V لایه های CZTS تهیه شده با درصدهای آلایش متفاوت الف) پتایسم و ب) سدیم.

(٪)نسبتK/Cu	*	۰/۵	١	1/0	۲
p (cm <sup>-3</sup> )	$\mathcal{P}/\Delta \times 1 + 1\lambda$	۱/λ۵×۱۰ <sup>+۱۹</sup>	۲/۱۳×۱۰ <sup>+۱۹</sup>	۸/۲۲×۱۰ <sup>+۱۹</sup>	1/• 4×1•+19
R <sub>H</sub> (cm <sup>3</sup> / Coulomb)	۱۰/۰۱۵	•/٣٣٩	•/۲۹۳	• / • ٧۶	• /8 • ۲
$\rho(\Omega \text{ cm})$	۱۰/۰۱۸	<b>λ/۲۱۳</b>	۷/۰۱۱	•/8•٣	۶/۳۷۵
$\mu (\mathrm{cm}^2/\mathrm{VS})$	•/١•١٣	•/• 417	•/•۴١٨	•/1787	•/•944
(٪)نسبتNa/Cu	*	۰/۵	١	1/0	۲
p (cm <sup>-3</sup> )	$P/10 \times 1 \cdot 1^{+11}$	$\gamma/\chi \not \sim \gamma \cdot \gamma \gamma$	1/74×1+ <sup>+19</sup>	$\gamma/\chi\gamma \times 1.1^{+1}$	$\mathcal{P}/\cdot \mathcal{V} \times \mathcal{V}^{+\mathcal{V}}$
R <sub>H</sub> (cm <sup>3</sup> / Coulomb)	١/•١۵	•/٧٩٧٢	•/۵•۴•	•/٨۵٨۵	۱/۰۲۵
$\rho(\Omega \text{ cm})$	۱۰/۰۱۸	F/9FT	4/314	۱۰/۴۱۸	۱•/٩٨٨
$\mu (\text{cm}^2/\text{VS})$	•/١٠١٣	•/1144	•/1188	•/١•٢•	۰/۹۳۷۱

جدول (۴-۴۴) چگالی حاملها، ضریب و تحرک هال و مقاومت اندازه گیری شده لایههای CZTS تهیه شده با درصدهای آلایش متفاوت پتایسم و سدیم.

بدلیل کاربرد لایههای نازک CZTS در سلولهای خورشیدی، رفتار فوتوالکتریکی نمونههای آلایش شده در شرایط تاریکی و تحت تابش نور با شدت ۱۰۰mW/cm<sup>2</sup> مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مربوط به IPhoton/Idark همه نمونهها در جدول (۴–۴۵) نشان داده شده است. در شکل (۴–۱۰۳) منحنی I-V در شرایط تاریکی و تحت تابش نور با شدت ۱۰۰mW/cm<sup>2</sup> مربوط به نمونههای آلایش شده با (٪۱/۵) و (٪/)Na آورده شده است که بیشترین افزایش جریان تحت تابش را نسبت به شرایط تاریکی دارند نشان داده شده است. نتایج بدست آمده نشان میدهد که آلایش سبب افزایش پاسخگویی الکتریکی لایههای CZTS به فوتونهای فرودی شده است.

(٪)نسبتK/Cu	*	۰/۵	١	۱/۵	٢
I photon/I dark	1/4.	١/٢١	١/١١	١/٧۵	1/18
Na/Cu)نسبت (٪)	•	۰/۵	١	1/0	۲
I photon/I dark	۱/۴۰	1/49	١/٦١	1/48	۱/۳۶

جدول (۴۵–۴) نسبت IPhoton/Idark نمونه های آلایش شده با عناصر پتاسیم و سدیم.



شکل (۴–۱۰۳) نمودارهای I-V نمونه های آلایش شده با الف) (٪K(۱/۵ و ب) (٪Na(۱ در شرایط تاریکی و تحت تابش نسبت Iph./Id نیز در شکل نشان داده شده است.

# ۴-۹ بررسی ویژگی های قطعه فوتوولتائیک ساخته شده بر پایه لایه های جاذب CZTS مطالعه شده در این رساله

در این کار ابتدا یک قطعه فوتوولتائیک بر پایه لایههای نازک CZTS تهیه شده در این رساله ساخته شده از نمونههای TS32 و TS32 و S32 و نمونههای آلایش شده (//۱/۵ و (//۱) که ویژگیهای ساختاری و اپتیکی و الکتریکی بهتری نسبت به سایر نمونه ها داشتند برای تهیه این قطعه ناهمگون استفاده شده و سپس پارامترهای دیودی مربوط به هر قطعه اندازه گیری گردید. مشخصات نمونههای استفاده شده در جدول (۴-۹) گزارش شده است.

نمونه	مشخصات نمونه
Т3	نمونه S2 بازپخت شده در دمای C° ۵۰۰ و به مدت ۴۰ دقیقه
TS32	نمونه S2 گوگرددار شده در دمای C <sup>۰</sup> ۵۰۰ و به مدت ۲۰ دقیقه
TS42	نمونه S2 گوگرددار شده در دمای C <sup>o</sup> ۵۵۰ و به مدت ۲۰ دقیقه
K(1/۵′́.)	نمونه S2 آلایش شده با پتاسیم با نسبت K/Cu برابر ٪۱/۵٪ بازپخت شده در دمای C° ۵۰۰ و به مدت
	۴۰ دقیقه
Na(1%)	نمونه S2 آلایش شده با سدیم با نسبت Na/Cu برابر ٪ ۱/۰ بازپخت شده در دمای C° ۵۰۰ و به مدت
	۴۰ دقیقه

جدول (۴-۴۶) مشخصات نمونه های استفاده شده در ساخت قطعه فوتوولتائیک ناهمگون.

برای ایجاد اتصال p-n یک لایه نازک ZnS از نوع n بروش تبخیر حرارتی بر روی لایه نازک CZTS لایه نشانی گردید. در ادامه نتایج بررسی ویژگیهای ساختاری و اپتیکی این لایهها گزارش شده است.

۴-۹-۱ بررسی ویژگیهای ساختاری و اپتیکی لایههای نازک ZnS استفاده شده برای ساخت قطعات

### XRD آناليز ۱-۱-۹-۴

الگوی XRD لایه نازک ZnS در شکل (۴–۱۰۴) نشان داده شده است. در این الگو قله پراش از صفحه (۱۱۱) مربوط به تشکیل ساختار مکعبی بلند<sup>'</sup> دیده می شود.



<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Blende

## ۴-۹-۱-۲ آنالیز رامان

در شکل (۴–۱۰۵) طیف رامان لایه نازک ZnS نشان داده شده است. در این طیف حضور قلههای <sup>--</sup> cm مربوط ۲۸۶۰ ۲۰۰<sup>-۱</sup>،۲۸۶ ۳۵۴۲۳ [۱۱۳]، همچنین قلههای ۴۸۰۰cm<sup>-۱</sup>،۴۵۰cm و ۵۵۴cm<sup>-۱</sup> مربوط (۱۱۴] مربوط به تشکیل ساختار مکعبی ZnS را تایید می کنند.



شکل (۴–۱۰۵) طیف رامان نمونه ZnS تهیه شده.

# ۴-۹-۱-۲ ویژگی های اپتیکی

طیفهای تراگسیل و بازتاب لایه نازک ZnS در بازه طول موجی ۳۰۰۰۳–۱۱۰۰ اندازه گیری شدند و نتایج آن در شکل (۴–۱۰۶) نشان داده شده است منحنی عبور نمونه نشان دهنده عبور قابل توجهی (بیش از ٪۸۰) در بازه نور مرئی است همچنین رفتار نسبتا نوسانی منحنی بازتاب نشان دهنده کیفیت مناسب سطح مشترک لایه و زیرلایه است. گاف نواری نمونه ZnS از رابطه تاوک (۱–۲۶) بدست آمد شکل (۴–۱۰۷). گاف نواری بدست آمده (۷۶ eV) در محدوده گاف نواری گزارش شده برای لایههای نازک ZnS است [۱۵۰–۱۱۶].



# T3 بررسی قطعه ساخته شده برپایه نمونه

در شکل (۴–۱۰۸) منحنی مشخصه قطعه Au/ZnS/Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>/Mo/glass ساخته شده بر پایه لایه نازک T3 نشان داده شده است (نمودارهای I-V و I-V). با استفاده از روابط ارائه شده در فصل اول((۱–۵۷)، (۱–۵۸) و (۱–۵۹)) پارامترهای دیودی این قطعه مانند جریان مدار کوتاه (Isc)، ولتاژ مدار باز (۷۰۰)، عامل پر کنندگی (FF)، عامل ایده آل کنندگی (n)، جریان اشباع (Is)، مقاومت موازی (Rsh) و مقاومت سری (Rs) محاسبه شده و در جدول (۴–۴۷) گزارش شده است.


شكل(۴–۱۰۸) الف) منحنى مشخصه I-V ، ب) نمودار نيمه لگاريتمي I-V قطعه ساخته شده بر پايه نمونه .T3.

			,				
$I_{sc}(mA)$	$V_{oc}(V)$	FF	n	$\Phi_b(eV)$	$I_{s}(A)$	$R_{sh}(k\Omega)$	$R_s(\Omega)$
۱/• ۱	•/41	۰/۳۵	$\lambda/\Upsilon \lambda$	۰/۵۹	$\gamma/\gamma_{x}$ · · -0	202	40

.T3	نمونه	;	شده	ساخته	قطعه	ديودي	هاي	امتر	یا,	(4)	1-4)	١, ١	جدوا	-
						<u> </u>	$\sim$			•			,, .	

با توجه به مقدار بسیار بزرگ عامل ایده آل کنندگی (n) مشخص می شود که در قطعه ساخته شده سازکارهای بازترکیب بسیاری به دلیل جریانهای نشتی، نواقص موجود در لایه جاذب و همچنین مرز دانهها که می توانند به صورت مراکز به دام اندازی حاملها عمل می کنند، فعال هستند.

۲S42 و TS32 و TS32 و TS42 و TS32 و TS42 و TS42

منحنی مشخصه قطعه p-n ساخته شده از لایههای نازک گوگرددار شده TS32 و TS32 در شکل (۴-۱۰۹) نشان داده شده است. پارامترهای دیودی محاسبه شده این دو قطعه در جدول (۴–۴۸) گزارش شده است.



شكل(۴–۱۰۹) الف) منحنى مشخصه I-V ، ب) نمودار نيمه لگاريتمي I-V بر پايه نمونه هاي TS32 و TS42.

نمونه	I <sub>sc</sub> (mA)	$V_{oc}(V)$	FF	n	$\Phi_{b}\left( eV\right)$	$I_{s}(A)$	$R_{sh}\left(k\Omega\right)$	$R_{s}\left(\Omega ight)$
TS32	۳ ۱/۰	•/4٣	•/٣٢	۳/۵۴	•/87	$1/\cdot\Delta\times1\cdot^{-\Delta}$	۷/•۶×۱۰ <sup>۳</sup>	۳۲۰
TS42	•/٨۵	•/44	•/۴٩	۳/۱۶	• /8 •	۱/۶۲×۱۰ <sup>-۵</sup>	118/74	36

جدول (۴-۴۸) پارامترهای دیودی قطعات ساخته شده از نمونههای T32و T42.

نتایج بدست آمده نشان میدهند که با انجام فرایند گوگرددهی عامل ایده آل کنندگی (n) برای قطعه ساخته شده بر پایه نمونههای گوگرددار شده نسبت به نمونه گوگرددار نشده T3 (قسمت ۴–۹–۱) کاهش یافته است که نشان دهنده کاهش مراکز بازترکیب به دلیل کاهش نواقص مربوطه در قطعه است. در قطعه برپایه نمونه TS32 مقاومت موازی (Rsh) افزایش قابل توجهی یافته است که نشان دهنده کیفیت خوب سطح مشترک ایجاد شده بین لایههای CZTS و ZnS است. البته مقاومت سری (Rs) بزرگ این قطعه ممکن است ناشی از وجود ناخالصی ZnS در درون لایه CZTS باشد که مقاومت در برابر عبور جریان را افزایش میدهد و سبب کاهش عامل پرکنندگی قطعه (FF) شده است. در قطعه بر پایه نمونه TS42 مقاومت موازی نسبت به نمونه گوگرددار نشده کاهش یافته است که ممکن است به

	نمونه	I <sub>sc</sub> (mA)	$V_{oc}\left(V ight)$	FF	n	$\Phi_{b}\left( eV ight)$	$I_{s}(A)$	$R_{sh}\left(k\Omega\right)$	$R_{s}\left(\Omega ight)$
ł	K(1/۵′/.)	۱/۵۸	۰/۵۳	۰/٣٩	١/٩٩	•/۴•	٣/• <b>۶</b> ×١• <sup>-9</sup>	۶۷۸	4.
]	Na(1%)	1/17	۰/۴۸	۰/۳۶	۵/۷۳	•/47	۱/۱۸×۱۰ <sup>-۵</sup>	48.	41

جدول (۴۹-۴) پارامترهای دیودی قطعات ساخته شده از نمونه های (٪K(۱/۵ و (٪) Na



شکل(۴–۱۱۰) الف) منحنی مشخصه I-V ، ب) نمودار نیمه لگاریتمی I-V قطعات ساخته شده بر پایه نمونههای .Na/Cu=۱/۵ و K/Cu=۱/۵

نتایج بدست آمده نشان میدهد که با انجام آلایش پتاسیم و سدیم در لایههای ناز ک CZTS عامل ایده آل کنندگی (n) نسبت به نمونه بدون آلایش T3 نیز کاهش قابل توجهی یافته است این مسئله نشان دهنده کاهش مراکز بازترکیب و نواقص موجود در قطعه ساخته شده میباشد. در قطعه ساخته شده بر پایه لایه ناز ک CZTS آلائیده با پتاسیم عامل ایده آل کنندگی(n) کاهش بیشتری داشته و مقدار آن به ۲ نزدیک شده است. این می تواند نشان دهنده وجود مراکز بازترکیب درنزدیکی تراز فرمی باشد. کاهش مقدار  $\Phi_b$  نشان دهنده کاهش ارتفاع سد پتانسیل در برابر حرکت حاملهای بار در اتصال p-n است. جریان اشباع (I<sub>s</sub>) در قطعه که به گسیل گرمایی حاملها در برابر سد پتانسیل و یا تونل زنی به دلیل نواقص بستگی دارد نسبت به قطعه ساخته شده بر پایه نمونه بدون آلایش T3 کاهش یافته است که نشان دهنده بهبود کیفیت لایهها پس از آلایش و کیفیت اتصال بین لایههای CZTS و ZnS است.

فصل پنجم

نتیجه گیری و پیشنهادات

۵-۱ نتیجه گیری

۵-۱-۱ بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایههای نازک CZTS تهیه شده با نسبتهای عنصری متفاوت

نتایج نشان میدهد که با تغییر نسبت عناصر فلزی در محلول اولیه ویژگیهای ساختاری و اپتیکی لایههای تهیه شده از آنها تغییر مینماید. با توجه به الگو پراش XRD و بررسیهای اپتیکی لایههای بدست آمده از مواد اولیه با نسبت عنصری دارای فزونی روی و کمبود مس برای تهیه یک لایه CZTS با فازهای ثانویه کمتر مناسبترند و با افزایش نسبت (Zn+Sn)اندازه بلورک و کرنش کاهش مییابد. از بررسی گاف نواری نمونهها مشخص شد که گاف نواری اپتیکی با افزایش نسبت (Zn+Sn) کاهش مییابد. نتایج نشان دادند که لایههای نازک CU/(Zn+Sn تهیه شده از محلول با مواد اولیه دارای نسبت ۹/۰ مییابد. نتایج نشان دادند که لایههای نازک ZTS تهیه شده از محلول با مواد اولیه دارای نسبت ۹/۰ داد که فاز Zn/Sn=۱/۱۳ ویژگیهای بهتری نسبت به سایر لایهها دارند. طیف رامان این لایه نشان

۵-۱-۲ بررسی خواص ساختاری و اپتیکی لایه های نازک CZTS سنتز شده بروش سل−ژل چرخشی با سرعت های چرخش متفاوت، دما و زمان خشک سازی متفاوت نتایج بررسی تغییر پارامترهای سرعت لایه نشانی و زمان خشکسازی نشان داد که سرعت لایه نشانی بالاتر سبب کاهش اندازه بلورک می شود و تاثیری بر گاف نواری لایه اندارد و افزایش دمای خشک سازی سبب افزایش فازهای ثانویه و کاهش اندازه بلورک و گاف نواری لایه ما می شود.

# ۵-۱-۵ بررسی تاثیر عملیات بازپخت و گوگرددهی بر ویژگیهای ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایههای نازک CZTS

نتایج بدست آمده از انجام بازپخت در حضور و بدون حضور گوگرد نشان میدهد که ویژگیهای ساختاری و اپتیکی لایههای نازک CZTS پس از بازپخت در هر دو شرایط به شرایط آیدهال نزدیک شده و از مقدار فازهای ثانویه کاسته می شود و انجام گوگرددهی تاثیر بیشتری در بهبود ویژگیهای لایههای نازک دارد. ۵-۱-۹ تاثیر تغییر دما و زمان بازپخت بر ویژگیهای ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایههای نازک CZTS

نتایج مربوط به تغییر دما و زمان بازپخت نشان میدهد که ویژگیهای ساختاری و ریخت شناسی و اپتیکی و الکتریکی لایههای نازک CZTS شدیداً تحت تاثیر دما و زمان بازپخت قرار دارد. نتایج نشان دهنده تشکیل فاز CZTS کسترایت در نمونهها در همه دماهای بازپخت است و گاف نواری نمونهها در بازه گاف نواری ترکیب CZTS است. بررسی ویژگی الکتریکی لایهها نشان داد که همه لایههای تهیه شده دارای رسانش نوع p میباشند. بررسی پاسخگویی اپتیکی این لایهها نشان داد که جریان عبوری با تابش نور افزایش می یابد.

### ۵-۱-۵ تاثیر دما و زمان گوگرددهی در دمای ۵۰۰۰C به مدت ۲۰ min و ۴۰

نتایج بدست آمده از بررسی ویژگیهای لایه های نازک CZTS نشان داد که ویژگیهای ساختاری لایهها تحت تاثیر گوگرددهی قرار گرفته و سبب افزایش اندازه بلورکها در لایهها شده است و گوگرددهی در دمای بالا سبب ایجاد فازهای ثانویه دوتایی گوگرددار در لایهها میشود. بررسی ویژگیهای اپتیکی نشان داد که گاف نواری لایهها با افزایش دما و زمان گوگرددهی کاهش یافته است. بررسی ویژگیهای الکتریکی نشان داد که این لایهها از نوع p بوده و چگالی حاملها با انجام عملیات گوگرددهی افزایش یافته است.

۵–۱–۹ تاثیر تغییر مواد اولیه بر ویژگیهای ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایههای نازک CZTS
درسی نتایج مربوط به تغییر مواد نمکهای کلرید مس و روی با نمکهای استات مس و روی نشان داد که لایه تهیه شده از محلول نمکهای استات دارای ساختار CZTS چهارگوشی کسترایت بوده و در طیف رامان آن فازهای ثانویه دیده شد. گاف نواری این لایه نسبت به لایه تهیه شده از نمکهای کلریدی افزایش داشته و رسانندگی اپتیکی این لایه کاهش داشته است. نتایج بررسیهای الکتریکی نشان داد افزایش داشته و رسان آن فازهای ثانویه دیده شد. گاف نواری این لایه نسبت به لایه تهیه شده از نمکهای کلریدی کلریدی افزایش داشته و رسانندگی اپتیکی این لایه کاهش داشته است. نتایج بررسیهای الکتریکی نشان داد افزایش داشته و رسانندگی ایت که مای حاملها و تحرک این لایه کاهش یافته است.

۵-۱-۷ بررسی تاثیر آلایش سدیم و پتاسیم بر ویژگیهای ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه های نازک CZTS

بررسی نتایج نشان داد که نمونههای آلایش شده با سدیم و پتاسیم دارای ساختار کسترایت چهار گوشی هستند. آلایش سبب تغییر گاف نواری لایه ها شده و قرار گرفتن اتم های آلایش در مکانهای بینابینی سبب کاهش گاف نواری و قرار گرفتن به جای اتمهای مس سبب افزایش گاف نواری شده است. بررسیهای الکتریکی نشان داد که چگالی حاملها تحت تاثیر آلایش افزایش می یابد و در نمونههایی که اتمهای آلایش در مکانهای بینابینی قرار گرفتهاند، کاهش مییابد. برای رفتار فوتوالکتریکی نمونهها نشان داد که جریان در نمونهها پس از قرار گرفتن تحت تابش افزایش یافته است.

CZTS بررسی ویژگیهای قطعه فوتوولتائیک ساخته شده بر پایه لایههای جاذب CZTS مطالعه شده در این رساله

بررسی منحنی مشخصه ولتاژ- جریان در شرایط تاریکی و تحت تابش بدست آمده از قطعه اتصال ناهمگون p-n (CZTS/ZnS) نشان داد که قطعه ساخته شده ویژگیهای دیودی داشته و جریان فوتونی تحت تابش نسبت به شرایط تاریکی افزایش یافته است. قطعه ساخته شده از نمونههای گوگرددار شده پارامترهای دیودی بهتری را نشان دادند. قطعه ساخته شده از نمونههای آلایش شده جریان اشباع و ارتفاع سد پتانسیل کمتری را نشان دادند که نتیجه بهینه شدن ویژگی های ساختاری، اپتیکی و ارتفاع ساختای گوگرددار شده از نمونههای آلایش شده جریان اشباع و ارتفاع سد پتانسیل کمتری را نشان دادند که نتیجه بهینه شدن ویژگی های ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه پس از آلایش است.

### ۵-۲ پیشنهادات

با توجه به پژوهش انجام شده و نتایج بدست آمده موارد زیر برای ادامه تحقیقات پیشنهاد می شود: ۱- بازپخت لایههای CZTS تحت فشار و آهنگ شارش کنترل شده یک گاز خنثی.
۲- استفاده از زیرلایههای انعطاف پذیر فلزی و غیر فلزی برای تهیه لایههای نازک CZTS.

۲- انجام عملیات آلایش و گوگرددهی نمونههای CZTS بطور همزمان.
۴- انجام عملیات پیش گرمادهی بر روی محلول ژل اولیه تحت یک گاز خنثی و سپس استفاده از رای داد.

منابع

1-Delbos S. (2012)" Kesterite thin films for photovoltaics: a review", **The European Physical Journal (EPJ) Photovoltaics, 3, 35004, pp.1-13**.

2-Feltrin A., Freundlich A. (2008)" Material considerations for terawatt level deployment of photovoltaic", **Renewable Energy**, **33**, pp.180-185.

3-Kissin S. A. (1989) "A Reinvestigation of the stannite (Cu<sub>2</sub>FeSnS<sub>4</sub>)-kesterite (Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>) pseudo binary system", *Canadian Mineralogist*, *27*, pp.689–697.

4-Pamplin B. R., (1960) "Super-cell structure of semiconductors", Nature, 188, 4745, pp.136–137.

5-Schafer W. and Nitsche R. (1974) "Tetrahedral quaternary chalcogenides of the type Cu<sub>2</sub>IIIVS<sub>4</sub>(Se<sub>4</sub>)", **Materials Research Bulletin**, **9**, **5**, **pp. 645–654**.

6-Zhou H., Hsu W.C., Duan h.S., Bob B., Yang W., Song T.B., Hsu C.J., Yang Y. (2013) "CZTS nanocrystals: a promising approach for next generation thin film photovoltaic", **Energy Environ. Sci., 6, pp.2822-2838**.

7-Catlow C.R.A., Guo Z.X., Miskufova M., Shevlin S.A., Smith A.G.H., Sokol A.A., Walsh A., Wilson D.J., Woodley S.M., Trans Phil., (2010)"REVIEW: Advances in computational studies of energy materials" **R. Soc. A, 368, pp.3379–3456**.

8-Walsh A., Chen S., Wei S.H., Gong X.G., (2012) "Kesterite Thin-Film Solar Cells: Advances in Materials Modelling of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>", Adv. Energy Mater., 2, pp.400–409.
9-Paier J., Asahi R., Nagoya A., Kresse G., (2009)"Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study", Phys. Rev. B, pp. 115-126.

10-Katagiri H., Jimbo K., Tahara M., Araki H. and Oishi K. (2009)"The influence of the composition ratio on CZTS-based thin film solar cells" **Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1165**, **M04-01**.

11-Wang H. (2011) "Progress in Thin Film Solar Cells Based on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>", **International Journal of Photoenergy, 201, 1, pp.1-10**.

12-Nakayama N., Ito K., (1996) "Sprayed films of stannite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>", Applied Surface Science, 92, pp.171–175.

13-Moriya K., Watabe J., Tanaka K., H. Uchiki., (2006) "Characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films prepared by photo-chemical deposition" **Phys. status solidi (c), 3, pp. 2848**.

14-Chen S., Yang J.H., Gong X. G., Walsh A., Wei S.H., (2010) "Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>", **Physical Review B**, **81**, **pp. 245204**.

15-Nelson J., (2003) "**The Physics of Solar Cells**", 1st Edition, Imperial College Press, UK, pp. 2-5.

16-Avrutin V., Izyumskaya N., Morkoç H. (2011) "Semiconductor solar cells: Recent progress in terrestrial applications", **Super lattices and Microstructures**, **49**, **pp. 337 - 364**.

17-Kasap S. O. (1997) "**Principles of Electrical Engineering Materials and Devices**", Irwin McGraw- Hill, Boston, pp.150-405.

18-Streetman Ben G. (1990) "**Solid State Electronic Devices**", 3<sup>rd</sup> edition, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, pp.212-220.

19-SZE M.S. (2002)"**Semiconductor devices physics and technology**" 2nd edition, Wiley Interscience, New York, pp.97-321.

20-Gottschalg R. (2001), **The Solar Resource and the Fundamentals of Radiation for Renewable Energy Systems**, 2<sup>nd</sup> Edition, Sci-Notes Ltd, Oxford, pp.1-67.

21-Nehaoua N., Chergui Y. and Mekki D. E. (2011) **"Solar Cells – Silicon Wafer-Based Technologies**", INTECH Open Access Publisher, pp.53-66.

22-Jackson P., Hariskos D., Lotter E., Paetel S., Wuerz R., Menner R., Wischmann W., Powalla M. (2011) "New world record efficiency for Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells beyond 20 %", **Prog. Photovolt Res. Appl. 19, pp. 894–897**.

23-Inaba K., (2008) "X-ray thin film measurement technique", **The Rigaku Jornal, 24, 1, pp.10-15**.

24-Scherrer P., (1918)" Determination of the size and internal structure of colloidal particles using X-rays", **Göttinger Nachrichten Math. Phys. 2, pp.98-100**.

25-Birkholz M., (2006)"**Thin Film Analysis by X-Ray Scattering** "WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp.85-86.

26-Langford J.I., Wilson A.J.C., (1978) "Seherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size", **J. Appl. Cryst., 11, pp. 102-113**. 27-PrabhuY. T., Rao K. V., Kumar V. S. S., Kumari B. S.,(2014) "X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation", **World Journal of Nano Science and Engineering, 4, PP.21-28**.

28-Williamson G. K., Hall W. H., (1953) "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram", Acta Metall., 1, PP. 22–31.

29-Suryanarayana C., Grant Norton M. (1998) "**X-ray Diffraction: A Practical Approach**", plenum press, New York, pp.207-222.

30-Prabhu, Y.T., Rao, K.V., Kumar, V.S.S. and Kumari, B.S. (2014) "X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation", **World Journal of Nano Science and Engineering**, **4**, **PP.21-28**.

31-Bagherian S., Khorsand Zak A., (2016)" X-ray peak broadening and optical properties analysis of SnO<sub>2</sub> nanosheets prepared by sol-gel method", **Materials Science in Semiconductor Processing, 56, PP.52-58**.

32-Bumbrah G. S., Sharma R. M., (2016) "Raman spectroscopy–Basic principle: instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse", **Egyptian Journal of Forensic Sciences, 6, PP. 209–215**.

33-Schie I. W., Huser T., (2012), "Methods and Applications of Raman Micro spectroscopy to Single-Cell Analysis", **Applied Spectroscopy, OA 67, 3, PP. 813-827**. 34-Vandenabeele P., (2013) "**Practical raman spectroscopy - an introduction**", John Wiley & Sons, Ltd, United Kingdom, pp.1-75.

35-Goldstein J. I, Romig A.D., Joy D. C., (2003) "Scanning Electron Microscopy and X-ray Micronalysis", 3rd ed, Plenum Press, New York.chapter 5, pp.155-213

36-Russ, J. C. (1984) "**Fundamentals of Energy Dispersive X-ray Analysis**", Butter worths.London. Scott, V.pp.17-25.

37-Eckertova L., (1977) "Physics of thin films", Press, New York, pp. 128-135.

38-Echlin P.(2009) "Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", Springer Science+Business Media, New York, pp.11-45.

39-Birgin E. G., Chambouleyron I., M.Martınez J., (1999) "Estimation of the Optical Constants and the Thickness of Thin Films Using Unconstrained Optimization," **Journal of Computational Physics**,151, 2, pp. 862-880.

40-Heavens O. S., (1991) "**Optical Properties of Thin Films**", Dover, New York, pp. 55.

41-Wurfel P.,(2005)" **Physics of Solar Cells From Principles to new Concepts**", WILY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, pp.41-43.

42-Reitz John R., Milford Fredrick .J., Cheristy Robert W.,(1979) "Foundation of Electromagnetic Theory", Thired Edition, Addison-Wesley, U.S.A., pp. 412-484.

43-Manifacier J.C., GasiotJ., Fillard J.P., (1976) A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film, **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, **9**, **11**, **pp**. **1002–1004**.

44-Swanepoel R.,(1983) "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon", J. Phys. E, 16, PP.1214-1222.

45-JIN Y., SONG B., JIA Z., ZHANG Y., LIN C., WANG X., DAI S.,(2017) Improvement of Swanepoel method for deriving the thickness and the optical properties of chalcogenide thin films, **Optics Express**, **25**, **1**, **PP.441**.

46-Poelman D, Smet P. F., (2003)"Methods for the Determination of the Optical Constants of Thin Films from Single Transmission Measurements: A Critical Review,"Journal of Physics D:Applied Physics, 36, pp. 1850-1857.

47-Birgin E. G., Chambouleyron I., Martinez J. M., (1999)"Estimation of the Optical Constants and the Thickness of Thin Films Using Unconstrained Optimization," J. Computational Physics, 151, 2, pp. 862-880.

48-Schroder Dieter K., (2006)"**Semiconductor material and device characterization**", A Wiley-Interscience Publication, New Jersey, United States of America, pp. 21.

49-Smits F.M., (1958)"Measurement of Sheet Resisitivities with the Four-Point Probe", **The Bell System Technical Journal, 37, pp.711-718.** 

**50-Singh Y. (2013),**"Electrical Resistivity Measurements: A REVIEW", International Journal of Modern Physics: Conference Series, 22, pp.745–756.

51-Preston D. W., Dietz E. R., (1991)"**The Art of Experimental Physics**", John Wiley & Sons pp.303–315.

52-Ito K, Nakazawa T., (1988)"Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films," **Japanese Journal of Applied Physics**, 27, 11, pp. 2094–2097.

53-Zhang J., Shao L.X., Fu Y.J., Xie E.Q., (2006) "Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films prepared by sulfurization of ion beam sputtered precursor and their electrical and optical properties". **Rare Met.**, **25**, **pp.315–319**.

54-Fernandes P.A., Salomé P.M. P, Cunha A. F, (2009)"Precursors' order effect on the properties of sulfurized Cu2ZnSnS4 thin films", **Semicond. Sci. Tech., 24, pp. 105013**.

55-Shin B., Gunawan O., Nestor Y. Z., Bojarczuk A., Jay Chey S., Guha S., (2011)"Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> absorber" **Prog. Photovolt. Res. Appl., 21, 1, pp. 72-76**.

56-Sim J.H., Son D.H., Kim D.H., Yang K.J., Park S.N., Kang J.K., (2013) "Development of 7.41% efficiency CZTS solar cell by sputtering process", **28<sup>th</sup> European Photovoltaic** Solar Energy Conference and Exhibition., p 38, Paris, France.

57-He J., Sun L., Zhang K., Wang W., Jiang J., Chen Y., Yang P., Chu J., (2013) "Effect of post sulfurization on the composition, structure and optical properties of Cu2ZnSnS4 thin films deposited by sputtering from a single quaternary target", **Appl. Surf. Sci., 265**, **pp.133-138**.

58-Lin Y.P., Chi Y.F., Hsieh T.E., Chen Y.C., Huang K.P., (2015)"Preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) Sputtering Target and Its application to the Fabrication of CZTS Thin film Solar Cells", **Journal of Alloys and Compounds**, **654**, **2015**, **pp. 498-508**.

59-Katagiri H., Sasaguchi N., Hando S., Hoshino S, Ohashi J., Yokota T., (1997)"Preparation and evaluation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by sulfurization of e-b evaporated precursors", **Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 49, pp.407–414**.

60-Araki, H., Mikaduki, A., Kubo, Y., Sato, T., Jimbo, K., Maw, W.S., Katagiri, H., Yamazaki, M., Oishi, K., Takeuchi, A. (2008)"Preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by sulfurization of stacked metallic layers". **Thin Solid Films, 517, pp. 1457–1460**.

61-Yamaguchi T., Kubo T, Maeda K., Niiyama S., Imanishi T., Wakahara A., (2009)"Fabrication of Cu2ZnSnS4 thin films by sulfurization process from quaternary compound for photovoltaic device applications ", **The International Conference on Electrical Engineering.**, pp. 1, Shenyang, China.

62-Wang K., Gunawan O., Todorov T., Shin B., Chey S. J., Bojarczuk N. A., Mitzi D., Guha S.,( 2010) "Thermally evaporated CZTSS solar cells". Appl. Phys. Lett., 97, pp.143508.

63-Schubert B.-A., Marsen B., Cinque S., Unold T., Klenk R., Schorr S., Schock H.W.,( 2011)" Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cells by fast co-evaporation" **Prog. Photovolt. Res. Appl., 19, pp.93–96**.

64-Chalapathi U, Uthanna S, Raja V. S., Structural, microstructural and optical properties of  $Cu_2ZnSnS_4$  thin films prepared by thermal evaporation: effect of substrate temperature and annealing, **Bull. Mater. Sci., 40, 5, pp. 887–895.** 

65-Sekiguchi K., Tanaka K., Moriya K., Uchiki H.,(2006)"Epitaxial growth of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by pulsed Laser deposition" **Phys. Stat. Sol. C., 3C, 8, 2618–2621**. 66-Moriya K., Tanaka K., Uchiki H., (2007)"Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films annealed in H<sub>2</sub>S atmosphere for solar cell absorber prepared by pulsed laser deposition", **Jpn J. Appl. Phys., 46, pp. 5780–5781**.

67-Pawar S.M., Moholkar A.V., Kim I.K., Shin S.W., Moon J.H., Rhee J.I., Kim J.H., (2010)"ffect of laser incident energy on the structural, morphological and optical properties of  $Cu_2ZnSnS_4$  (CZTS) thin films" **Curr. Appl. Phys., 10, pp. 565–569**.

68-Sun L., He J., Chen Y., Yue F., Yang P., Chu J., (2012) "Comparative study on  $Cu_2ZnSnS_4$  thin films deposited by sputteringand pulsed laser deposition from a single quaternary sulfide target," Journal of Crystal Growth, 361, pp. 147–151.

69- Watanabe Y., Miura H., Shim Y., Wakita K., (2015) Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film deposited by pulse laser deposition, **Phys. Status Solidi C, 12, 6, pp. 733-736**.

70-Scragg J.J., Dale P.J., Peter L.M., Zoppi G., Forbes I., (2008)"New routes to sustainable photovoltaics: evaluation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> as an alternative absorber material" **Phys. Status Solidi B, 245B, pp.1772–1778**.

71-Scragg J. J., Berg D. M., Dale P. J., (2010)"A 3.2% efficient Kesterite device from electrodeposited stacked elemental layers" **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 646, (1-2), p.p.52-59.

72- Araki H., Kubo Y., Jimbo K., Maw W. S., Katagiri H., Yamazaki M., Oishi K., Takeuchi A., (2009)"Preparation of. Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by sulfurizing electroplated precursors",**Phys. Status Solidi C, 6, pp. 1266–1268**.

73-Pawar B. S., Pawar S. M., Gurav K. V., Shin S.W., Lee J. Y., Kolekar S. S., Kim J. H., (2011)"Effect of Annealing Atmosphere on the Properties of Electrochemically Deposited Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) Thin Films", **International Scholarly Research Network ISRN Renewable Energy**, 934575, pp.1-5.

74- Ahmed S., Reuter K. B., Gunawan O., Guo L., Romankiw L. T., H. Deligianni, (2012)"A high efficiency electrodeposited Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cell"Adv. Energy. Mater, 2, pp.253-259.

75-Sani R, . Manivannan R, Victoria S. N., (2017) "One step electrochemical deposition of CZTS for solar cell applications" **Chalcogenide Letters**, 14, 5, pp. 165-170.

76- Nakayama N., Ito K., (1996) "Sprayed films of stannite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>," Applied Surface Science, 92, pp. 171–175.

77-Moritake N., Fukui Y., Oonuki M., Tanaka K., Uchiki H., (2009) ,"Preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cells under non-vacuum condition "**Phys. Status Solidi C, 6**, **5**, **pp.1233–1236**.

78-Prabhakar T., Nagaraju J., (2010)"Ultrasonic spray pyrolysis of CZTS solar cell absorber layers and characterization studies", Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 35<sup>th</sup> IEEE, p 001964, Honolulu, HI, USA.

79-Kim C., Hong S.(2017) "Optical and electrical properties of  $Cu_2ZnSnS_4$  thin films grown using spray pyrolysis technique and annealing in air", **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, 645, 1,pp. 217-224.

80-Tanaka K., Moritake N., Uchiki H., (2007)"Preparation of thin films by sulfurizing sol–gel deposited precursors", **Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 91, 13, pp. 1199–1201**.

81-Tanaka K, Oonuki M., Moritake N., Uchiki H., (2009)"Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cells prepared by non-vacuum processing", **Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 93, 583–587**.

82-Yeh M.Y., Lee C.C., Wuu D.S., (2009)"Influences of synthesizing temperatures on the properties of Cu2ZnSnS4 prepared by *sol-gel* spin-coated deposition" **J. Sol-Gel Technol., 52, pp.65–68**.

83-Dong L., Cheng S., Lai Y., Zhang H., Jia H.,(2017)" Sol-gel processed CZTS thin film solar cell on flexible molybdenum foil", **Thin Solid Films, 626, pp. 168-172**.

84-Chen S., Gong X.G., Walsh A., Wei S.H., (2009)" Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI 2 compounds." **PHYSICAL REVIEW B**, **79**, **165211**, **pp.1-10**.

85-Maeda K., Tanaka K., Nakano Y., Fukui Y., Uchiki H., (2011)"Annealing Temperature Dependence of Properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Thin Films Prepared by Sol–Gel Sulfurization Method" **Jpn. J. Appl. Phys., 50, 5, pp.05FB09-1. 05FB09-4**.

86-Li C. R., Li Y. F., Yao B., Yang G., Ding Z. H., Deng R., Liu L., (2013) "Electronic and optical properties of kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> under in-plane biaxial strains: First-principles calculations", **Physics Letters A 377**, **pp. 2398-2402**.

87-Fernandes P. A., Salome P. M. P., Cunha A. F., (2009)"Growth and Raman scattering characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin flms", **Thin Solid Films, 5, 17, pp.2519-2523**.

88-G.Munce. Carolyn, K.Parker. Gretel, A.Holt. Stephen, A.Hope. Gregory, (2007)" A Raman spectroelectrochemical investigation of chemical bath deposited  $Cu_xS$  thin films and their modification" Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 295, pp.152-158.

89-Zhao Y., Tao W., Chen X., Liu J., Wei A., (2015)"Synthesis and characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> nanocrystals prepared by microwave irradiation method", *Journal* of Materials *Science*: Materials in *Electronics*, 26, 8, pp. 5645-5652.

90-Islam S., Hossain M.A., Kabir H., Rahaman M., Bashar M.S., Gafur M. A., Kabir A., Bhuiyan M.M.R., Ahmed F., Khatun N.,(2015) "Optical, Structural and Morphological Properties of Spin Coated Copper Zinc Tin Sulfide Thin Films", **Int. J. Thin. Fil. Sci. Tec. 4, 3, pp. 155-161**.

91-Xia Y., Chen Zh., Zhang Zh., Fang X. Liang G. (2014)"A nontoxic and low-cost hydrothermal route for synthesis of hierarchical  $Cu_2ZnSnS_4$  particles", Nanoscale Research Letters, 9, 208, pp.1-7.

92-Ansari M., Khare N., (2014)" Structural and optical properties of CZTS thin films deposited by ultrasonically assisted chemical vapour deposition" **J. Phys. D: Appl. Phys.**, **47, pp. 185101-185107**.

93-Seo D., Lim S., (2013) "Effect of sulfur and copper amounts in sol-gel precursor solution on the growth, crystal properties, and optical properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films", **Materials Science: Materials in Electronics, 24, pp.3756–3763**.

94-Yoo H., Kim J., Zhang L.,(2012)"Sulfurization temperature effects on the growth of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film", **Current Applied Physics**, 12, pp. 1052-1057.

95-Babichuk I.S., Yukhymchuk V.O., Semenenko M.O., Klyui N.I., Caballero R., Hreshchuk O.M., Lemishko I.S., Babichuk I.V., Ganus V.O., Leon M., (2014) "Optical and morphological properties of tetragonal Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films grown from sulphide precursors at lower temperatures", **Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics**, **17**, **pp.284-290**.

96-Amal M.I., Kim K.H., (2013)"Structural and optical properties of sulfurized Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films from Cu–Zn–Sn alloy precursors" **J. Mater. Sci. Mater. Electron**, **24**, **pp.559-566**.

97-Wang G. Q., Chen P., Tseng C. M.,(2013)" Facile one-pot synthesis of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> quaternary nanoparticles with microwave-assisted method", **IEEE Nanotechnology** Materials and Devices Conference (IEEE NMDC), pp.2, Tainan, Taiwan.

98-Boutebakh F Z, Batibay D, Aida M S, Ocak Y S, Attaf N, (2018) "Thermal sulfurization effect on sprayed CZTS thin filmsproperties and CZTS/CdS solar cells performances", Mater. Res. Express, 5, 015511, pp. 1-11.

**99-**Valakh M. Y., Kolomys O. F., Ponomaryov S. S., Yukhymchuk V. O., Babichuk I. S., Izquierdo-Roca V., Saucedo E., Perez-Rodriguez A., Morante J. R., Schorr S., Bodnar I. V., (2013), Raman scattering and disorder effect in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>, **Phys. Status Solidi RRL**, **7**, **4**, **pp. 258–261**.

100-Price L. S., Parkin I. P.,\*, Hardy A. M. E., Clark R. J. H., Hibbert T. G., Molloy K. C., (1999)"Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Tin Sulfides (SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and SnS<sub>2</sub>) on Glass" *Chem. Mater.*, **11**, **7**, **pp 1792–1799**.

101-Deepa. K.G., Jampana N., (2015)"Development of an automated ultrasonic spray pyrolysis system and the growth of Cu2ZnSnS4 thin films", **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, **117** pp. **141-146**.

102-Maheshwari B. Uma , Senthil Kumar V., (2014)" Influence of annealing on p-type Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film by dip coating solution growth technique for the application of solar cell", **Journal of Modern Optics**, **61-**, **pp. 1225-1230**.

103- Zhou S., Tan R., Jiang X., Shen X., Xu W., Song W., (2013)" Growth of CZTS thin films by sulfurization of sputtered single layered Cu–Zn–Sn metallic precursors from an alloy target", **J Mater Sci: Mater Electron, 24, PP. 4958–4963**.

104-Nabeel A. Bakr\*, Ziad T. Khodair, Hussein I. Mahdi,( 2016) "Influence of Thiourea Concentration on Some Physical Properties of Chemically Sprayed Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Thin Films", **International Journal of Materials Science and Applications, 5, pp. 261-270**. 105-Feng Y., Lau T., Cheng G., Yin L., Li Z., Luo H., Liu Z., Lu X., Yang C., Xiao X., (2016) "A low-temperature formation path toward high efficiency Se-free Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells fabricated through sputtering and sulfurization "**CrystEngComm, Vol.18 , pp. 1070-1077**.

106-Su Z., Yan C., Sun K., Han Z., Liu F., Liu J., Lai Y., Li J., Liu Y., (2012)"Preparation of Cu2ZnSnS4 thin films by sulfurizing stacked precursor thin films via successive ionic layer adsorption and reaction method", Applied Surface Science, 258, PP. 7678–7682.

107-Chen G., Wang W., Zhang J., Chen S., Huang Z., (2016)" Formation mechanism of secondary phases in  $Cu_2ZnSnS_4$  growth under different copper content", Materials Letters, 186, pp.98-101.

108-Berg D. M., Djemour R., Gütay L., Siebentritt S., Dale P. J., Fontane X., Izquierdo-Roca V., Pérez-Rodriguez A., (2012)" Raman analysis of monoclinic Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> thin films", **Appl. Phys. Lett.**, 100, 192103, pp. 1-4.

109- Long Bo, Cheng S., Lai Y., Zhou H., Yu J., Zheng Q., (2014), "Effects of sulfurization temperature on phases and opto-electrical properties of Cu2ZnSnS4 films prepared by sol–gel deposition", **Thin Solid Films, 573, pp. 117–121**.

110-Chen G., Wang W., Zhang J., Chen S., Huang Z., Jia R., (2017)"Ultra-high sulfurization temperature drives the growth of oxide-derived Cu2ZnSnS4 thin film with very large grain", **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, 9, 013501, pp.1-7.

111-Aldalbahi A., Mkawi E. M., Ibrahim K., Farrukh M. A., (2016) "Effect of sulfurization time on the properties of copper zinc tin sulfde thin flms grown by electrochemical deposition", **Scientific Reports**, **6**, **32431**, **pp. 1-9**.

112- Zhao Z.Y., Zhao X., (2014) "First-Principles Study on Doping Effects of Sodium in Kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>", **Inorg. Chem., 53, 17, pp 9235–9241.** 

113- Díaz-Reyes J., Castillo-Ojeda R., Martínez-Juárez J., Zaca-Moran O., Flores-Mena J. E., Galván-Arellano M., (2014) Growth and characterization of ZnS nanofilms grown by RF magnetron sputtering on GaAs, **International Journal of Circuits, Systems and Signal processing, 8, pp. 15-21**.

114-Bodke M. R., Gawai U. P., Khawal H. K., Dole B. N., (2015) Structural, Photoluminescence and Raman spectroscopy studies on Cr substituted ZnS nanocrystals, **BIONANO FRONTIER Vol. 8, 3, pp.131-133**.

115- Benyahia K., Benhaya A., Aida M. S., (2015) "ZnS thin films deposition by thermal evaporation for photovoltaic applications", **J. Semicond. 36, 10, pp.1-5**.

116-Martínez-Martínez S., Mayen-Hernandez S.A., de Moure-Flores F., Arenas-Arrocena Ma.C., Campos-Gonzalez E., Zamora-Antunano M.A., Arellano-Badillo V.M., Santos-Cruz J., (2015)"Sulfiding effects on ZnS thin films obtained by evaporation technique", **Vacuum**, 130, pp. 154-158.

#### Abstract

Cu<sub>2</sub>(Zn,Sn)S<sub>4</sub> is a quaternary semiconductor compound of the I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub> group, which is formed of non-toxic, inexpensive and available materials. It has an absorption coefficient of about 104 cm-1 in the visible range, and also a direct band gap of about 1.50 eV at the room temperature. These features have transformed this compound into an absorber layer suitable for use in solar cells. In this dissertation, at first, pure and doped-Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) thin films with potassium and sodium elements were prepared under different growth conditions with spin coating method and then the structural, optical and electrical properties of them were studied. Also, several photovoltaic devices were made using CZTS layers and their photovoltaic parameters were investigated. The results of the structural analysis of the prepared samples (pure and doped) showed that all samples have a *kesterite* structure. Comparison of the crystal structure of pure samples showed that the annealed sample at a temperature of 500°C for 40 min and the sulfurized sample at 500 °C for 20 min have a bigger crystalline size than other samples. Comparison of the results for the samples prepared with different molar ratio of zinc (Zn) and copper (Cu) showed that the samples prepared with molar ratio of Zn/Sn = 1.13 and Cu/(Zn+Sn) = 0.90 have a greater crystalline size and its band gap (1.53eV) is closer to the optimum value. Investigation of optical properties of all samples (pure and doped) showed that their band gaps changes in the range of 1.33-1.96 eV. The comparison of the band gap of pure samples showed that the sulfurization process reduced band gap by 9%. Study of electrical properties of the pure and doped- samples showed that all samples have p-type conductivity, and doping increases the carrier concentrations. Also, the carrier concentration of potassium doped-samples was higher (ten times) than the sodium dopedsamples. Investigating of the effect of change in copper and zinc salts type (chloride or acetate) on the electrical properties of the samples showed that the carrier concentrations in the samples prepared by chloride salts, are more than 5%. All photovoltaic devices that made of CZTS thin films showed a diode behavior. The comparison of the results showed that the best fill factor (49%) has related to the sulfurized and annealed samples in 500°C for 20 min.

Key words: Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS), Sol-gel Spin Coating Method, Kesterite Structure, CZTS Absorber Layer, Solar Cells based on CZTS.



Shahrood University of Technology

**Faculty of Physics** 

PhD Dissertation in Solid State Physics....

# Growth and characterization of copper (zinc, tin) sulfide (CZTS) thin film for solar cell application

By: Rabie Hosseinpour Sajidan

Supervisor(s): Dr. Mortaza Izadifard Dr. Mohammad Ebrahim Ghazi

January 2018