



دانشگاه صنعتی شریف

گزارش نهایی طرح پژوهشی:

# ساخت سلول‌های خورشیدی ارزان قیمت بر پایه مواد اکسیدی

مجری طرح: راحله محمدپور

همکار طرح: دکتر اعظم ایرجی زاد

پژوهشکده علوم و فناوری نانو

۱۳۹۷



## چکیده

هدف از انجام این طرح ساخت سلول های خورشیدی اکسیدی برپایه مواد موجود در کشور با روش های مقیاس پذیر و نیز ارزان قیمت بوده است. لایه جاذب مورد بحث در این طرح تحقیقاتی پوشش های اکسید مس است که با دو روش اکسیداسیون حرارتی از فویل مس تولید شده در کشور (مس سرچشمه) و همچنین ترسیب الکتروشیمیایی در مقیاس نیمه ماجول (۲\*۱۰ سانتی متر مربع) ساخته شده اند. لایه های ساخته شده در دو قالب سلول خورشیدی و نیز سلول فوتوالکتروشیمیایی به کار گرفته شده اند. در این راستا لایه های شفاف رسانای با مقاومت الکتریکی کمتر از ۱۰۰ اهم سانتی متر مربع و شفافیت بالاتر از ۸۰ درصد با قابلیت تولید در دماهای پایین (کمتر از ۱۰۰ درجه) ساخته شده است که امکان تولید انبوه آن نیز وجود دارد. جهت ارزیابی دقیقتر و تعیین تعداد حامل های بار اکثریت در لایه های مختلف روش موت شاتکی- اصلاح شده ارائه شد که به این منظور مشخصه یابی لایه ها برای اولین بار در الکترولیت های آلی انجام شد و روشی نوین برای آنالیز حامل های بار برای لایه های نیمه هادی غیرپایدار در آب ارائه شد. در ادامه سلول های خورشیدی و فوتوالکتروشیمیایی بر پایه لایه جاذب اکسید مس، لایه انتقال دهنده الکترون و بافر اکسید روی، پروسکایت، سولفید قلع، نانوکره های اکسید مس، اکسید روی آلاییده شده با مس و نیز لایه های شفاف رسانا برپایه اکسید روی آلاییده شده در مقیاس آزمایشگاهی ساخته شد. علاوه بر آن روش های ساخت برای تولید بزرگ مقیاس این لایه ها با ساخت کوره حرارتی متحرک فراهم شد. با ساخت مینی سلول های کوچک و موازی و سری کردن آنها به شکل ماجول در نهایت بیشینه جریان ۲۵ میلی آمپر در سانتی متر مربع و ولتاژ ۲ ولت از سلول ها حاصل شد.

کلمات کلیدی: سلول خورشیدی، اکسید مس، اکسید روی، اکسید روی آلاییده شده با آلومینیوم، موت شاتکی

۱	مقدمه.....	۸
۱-۱	معرفی سلول‌های خورشیدی لایه نازک.....	۸
۲-۱	نحوه عملکرد سلول‌های خورشیدی لایه نازک.....	۱۰
۳-۱	مواد فتوولتایی مورد استفاده در سلول‌های خورشیدی لایه نازک.....	۱۱
۴-۱	معرفی اجزای تشکیل دهنده سلول‌های خورشیدی لایه نازک.....	۱۲
۱-۴-۱	زیرلایه.....	۱۳
۲-۴-۱	اکسید هادی شفاف (TCO).....	۱۴
۳-۴-۱	لایه پنجره‌ای.....	۱۴
۴-۴-۱	لایه جاذب.....	۱۵
۵-۴-۱	اتصال الکتریکی نهایی.....	۱۶
۵-۱	آینده‌ی سلول‌های خورشیدی لایه نازک.....	۱۶
۶-۱	سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی.....	۱۷
۷-۱	معرفی نیم‌رسانای اکسیدی فلزی $Cu_2O$ .....	۲۰
۸-۱	ساخت پوشش‌های $Cu_2O$ .....	۲۵
۱-۸-۱	تهیه لایه $Cu_2O$ به روش اکسیداسیون حرارتی.....	۲۶
۲-۸-۱	تهیه لایه اکسید مس به روش ترسیب الکتروشیمیایی.....	۳۲
۱-۲-۸-۱	ساخت پوشش $Cu_2O$ از نوع p و n به روش ترسیب الکتروشیمیایی.....	۳۴
۲-۲-۸-۱	ساختار و مورفولوژی پوشش $Cu_2O$ به روش ترسیب الکتروشیمیایی.....	۳۵
۹-۱	اصول سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی.....	۴۰
۱۰-۱	نقش نانو ساختارها در سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی.....	۴۶
۱۱-۱	مروری بر سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی بر پایه اکسید مس.....	
۱-۱۱-۱	مروری بر سلول‌های خورشیدی بر پایه $Cu_2O$ ساخته شده به روش اکسیداسیون حرارتی.....	۴۹
۲-۱۱-۱	مروری بر سلول‌های خورشیدی بر پایه $Cu_2O$ ساخته شده به روش ترسیب الکتروشیمیایی.....	۶۲
۲	روش تحقیق / مواد و روش‌های آزمایش:.....	۸۱
۱-۲	ساخت پوشش $Cu_2O$ در این تحقیق.....	۸۱
۱-۱-۲	روش اکسیداسیون حرارتی.....	۸۱
۲-۱-۲	روش ترسیب الکتروشیمیایی.....	۸۷

۸۸	۲-۲ پوشش متشکل از نانو ساختارهای $\text{Cu}_2\text{O}$ .....
۹۰	۳-۲ لایه انتقال دهنده الکترون ..... ۳-۲
۹۱	۱-۳-۲ پوشش AZO و ZnO به روش شیمیایی.....
۹۳	۲-۳-۲ لایه نشانی ZnO به روش ترسیب الکتروشیمیایی.....
۹۴	۳-۳-۲ پوشش AZO و ZnO به روش کندوپاش رادیو فرکانسی.....
۹۵	۴-۲ ساخت سلول خورشیدی ..... ۴-۲
۱۰۳	۱-۴-۲ ساخت سلول خورشیدی با بکارگیری $\text{Cu}_2\text{O}$ به روش اکسیداسیون حرارتی.....
۱۰۴	۲-۴-۲ ساخت سلول خورشیدی با بکارگیری $\text{Cu}_2\text{O}$ به روش ترسیب الکتروشیمیایی.....
۱۰۶	۳-۴-۲ تجهیزات بکار رفته در ساخت سلول خورشیدی تمام اکسیدی.....
۱۰۷	۴-۴-۲ سلول خورشیدی پروفسکایتی.....
۱۰۸	۵-۲ مواد مصرفی و ابزارهای استفاده شده ..... ۵-۲
۱۰۸	۱-۵-۲ مواد مصرفی.....
۱۰۹	۲-۵-۲ ابزارهای استفاده شده برای ساخت و مشخصه یابی نمونه ها در این تحقیق.....
۱۱۹	<b>۳ نتایج</b> ..... ۱۱۹
۱۱۹	۱-۳ مشخصه یابی لایه جاذب $\text{Cu}_2\text{O}$ به روش اکسیداسیون حرارتی.....
۱۱۹	۱-۱-۳ آنالیز XRD.....
۱۲۱	۲-۱-۳ آنالیزهای سطح ساختار.....
۱۲۴	۳-۱-۳ آنالیزهای نوری.....
۱۲۶	۴-۱-۳ آنالیز مت-شاتکی.....
۱۲۶	۱-۴-۳ الکترو لیت فرو/فریت.....
۱۲۸	۲-۴-۳ الکترو لیت آبی هیدروکسید پتاسیم.....
۱۳۰	۵-۱-۳ آنالیز فتوالکتروشیمیایی.....
۱۳۱	۲-۳ مشخصه یابی پوشش $\text{Cu}_2\text{O}$ به روش ترسیب الکتروشیمیایی.....
۱۳۲	۱-۲-۳ آنالیز پراش اشعه ایکس و آنالیز ایتیکی.....
۱۳۳	۲-۲-۳ مشخصه یابی سطح پوشش $\text{Cu}_2\text{O}$ .....
۱۳۴	۳-۳ چالش آنالیز مت-شاتکی اکسید مس در الکترو لیت آبی.....
۱۴۰	۱-۳-۳ آنالیز فتوالکتروشیمیایی.....
۱۵۴	۴-۳ مشخصه یابی لایه انتقال دهنده الکترون به روش شیمیایی.....
۱۵۵	۱-۴-۳ مشخصه یابی پوشش ZnO به روش ترسیب الکتروشیمیایی.....
۱۵۶	۵-۳ مشخصه یابی لایه انتقال دهنده الکترون به روش کندوپاش رادیو فرکانسی.....
۱۵۷	۶-۳ مشخصه یابی سلول های خورشیدی ساخته شده بر پایه $\text{Cu}_2\text{O}$ .....

- ۱-۶-۳ سلول‌های خورشیدی ساخته شده بر پایه  $\text{Cu}_2\text{O}$  به روش اکسیداسیون حرارتی ..... ۱۹۲
- ۲-۶-۳ سلول‌های خورشیدی ساخته شده بر پایه  $\text{Cu}_2\text{O}$  به روش ترسیب الکتروشیمیایی ..... ۱۹۷
- ۱-۲-۶-۳ لایه بافر  $\text{SnS}_2$  ..... ۱۹۹
- ۲-۶-۳ لایه بافر  $\text{Zn:Cu}_2\text{O}$  ..... ۲۰۳
- ۳-۲-۶-۳ لایه بافر نانوکره های  $\text{Cu}_2\text{O}$  ..... ۲۰۵
- ۴-۲-۶-۳ سلول خورشیدی پروفسکایتی ..... ۲۰۷

#### ۴ بحث، نتیجه گیری و کاربرد ..... ۲۱۵

۱-۴ پیشنهادها ..... **Error! Bookmark not defined.**

۲-۴ دستاوردها ..... ۲۱۸

۱-۲-۴ مقالات منتشر شده: ..... ۲۱۸

۲-۲-۴ کنفرانسهای بین المللی ..... ۲۱۸

۳-۲-۴ کنفرانسهای داخلی ..... ۲۱۹

۵ منابع و ماخذ ..... ۲۲۰

۶ چکیده انگلیسی ..... ۲۲۰

۷ صفحه عنوان انگلیسی

# مقدم

## ۱- مقدمه

با توجه به افزایش نیازمندی انرژی در جهان و تمایل زیادی که به تولید انرژی های پاک وجود دارد، سیستم های فتوولتائیکی<sup>۱</sup> (PVS) بعنوان یکی از منابع تولید انرژی در این حوزه بسیار مورد توجه است. ایران کشوری با وجود ۳۰۰ روز آفتابی است که در بیش از دو سوم روزهای آن، متوسط تابش KW/h ۴/۵-۵/۵ است؛ بنابراین پتانسیل بالایی جهت استفاده از انرژی خورشیدی در ایران وجود دارد. بر این اساس ساخت سلول های خورشیدی در کشور ما مورد توجه بوده است و لازم است که ساز و کار آنها بررسی شود و با توجه به پتانسیل های موجود در کشور، ساخت و توسعه آنها در دست اقدام قرار گیرد.

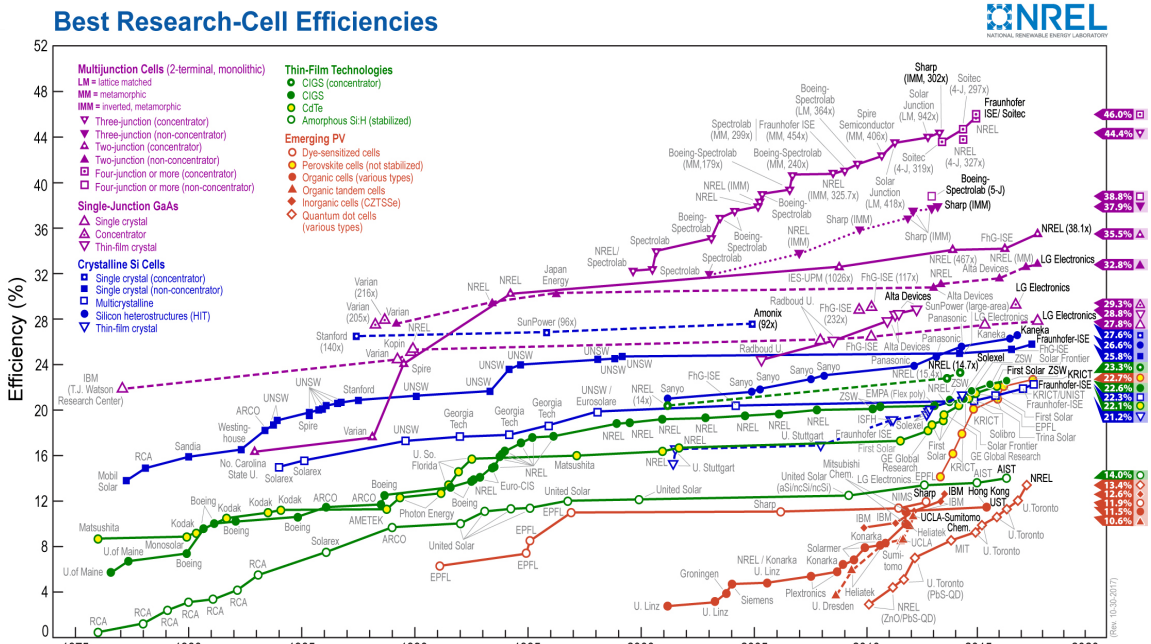
### ۱-۱ معرفی سلول های خورشیدی لایه نازک

با توجه به محدود بودن منابع فسیلی و افزایش نیازمندی ها، استفاده از انرژی های تجدید ناپذیر، توجه زیادی به ساخت سلول های خورشیدی شده است. روند رشد انواع سلول های خورشیدی و همچنین عملکرد آنها در طول سال های مختلف در شکل ۱-۱ نشان داده شده است [۱]. این تغییرات علاوه بر مشخص کردن مقدار بازده سلول های خورشیدی و نحوه رشد آنها در طی سال های مختلف و همچنین پیش بینی مقدار آنها را در سال های آتی، جایگزین کردن سلول های خورشیدی را بعنوان منابع تجدید پذیر در مقابل سوخت های فسیلی را نوید می دهد. در همین راستا پیش بینی می شود مطابق شکالالف، با تولید ۱۴ TW/y تا سال ۲۰۷۰، انرژی خورشیدی موثرترین منبع تولید انرژی باشد [۲].

---

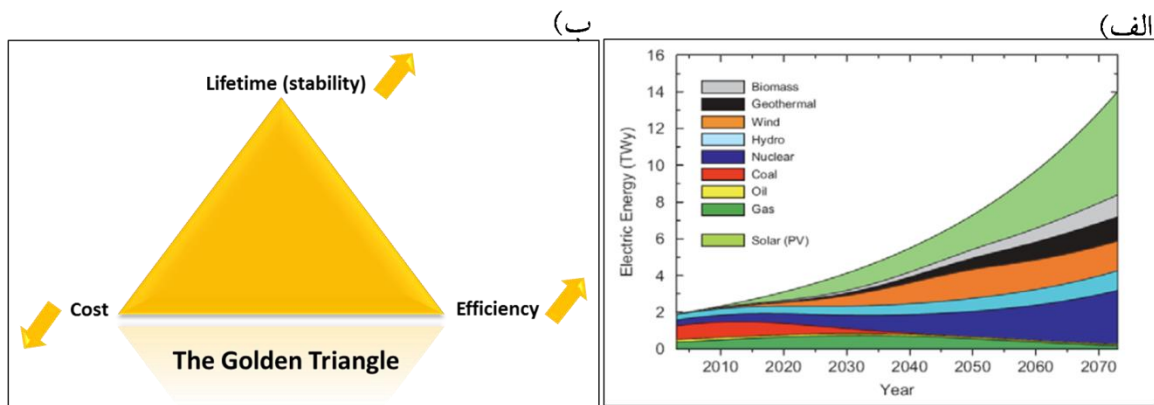
<sup>۱</sup> Photovoltaics





شکل ۱-۱ نمودار نحوه‌ی رشد سلول‌های خورشیدی موجود در طول سال‌های مختلف [۱]

برای توسعه موثر سلول‌های خورشیدی باید سه فاکتور مهم بازده، هزینه‌ی ساخت و پایداری سلول خورشیدی بطور همزمان در نظر گرفته شود؛ این عوامل مثلث طلایی برای سلول‌های خورشیدی را تشکیل می‌دهد که در شکل آمده است [۳].



شکل ۱-۲ نمودار تغییرات انرژی تولید شده توسط منابع تولید انرژی مختلف در سال‌های مختلف

[۲] و [ب] مثلث طلایی در سلول‌های خورشیدی [۳]

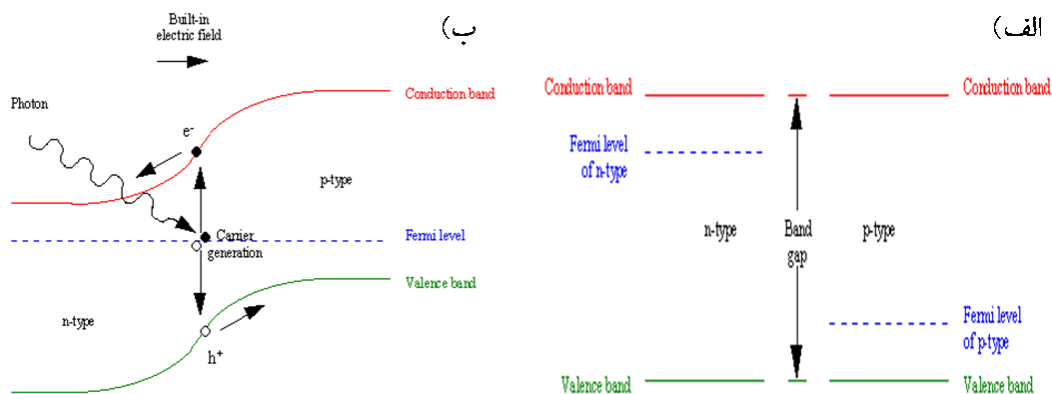
پارامترهای پایداری و بازده برای سلول‌های خورشیدی سیلیکونی که از اتصال نیم‌رسانایی نوع n و p فراهم شده است مقدار قابل قبولی است. بطوریکه در حال حاضر بازده سلول‌های خورشیدی سیلیکونی

بیشتر از ۲۷٪ است [۴]؛ اگرچه پارامتر بازده و پایداری در این نوع سلول‌های خورشیدی مناسب است، هزینه ساخت و تولید آن‌ها همچنان زیاد است و در مصرف خانگی مقرون به صرفه نیست. برای برطرف کردن این مشکل، استفاده از مواد با فراوانی زیاد و تکنولوژی ارزان‌قیمت مورد توجه قرار گرفت و سلول‌های خورشیدی لایه نازک (نسل دوم و سوم) بوجود آمد که تحقیقات بر روی آن‌ها همچنان ادامه دارد. مقدار مواد مصرفی در این سلول‌ها در مقایسه با سلول‌های خورشیدی سیلیکونی (نسل اول)، بسیار کم، فراوانی مواد مورد استفاده در آن‌ها زیاد است و عمدتاً دارای انرژی گاف مستقیم هستند که با تابش فوتون بهره بالاتری را نسبت به سلول‌های خورشیدی سیلیکونی با انرژی گاف غیر مستقیم فراهم می‌کنند. همچنین برای ساخت این سلول‌ها، سعی بر استفاده از روش‌های بدون خلا و کم هزینه شده است تا انرژی تولیدی بصرفه باشد [۵، ۶].

اولین سلول خورشیدی لایه نازک که در آن از مواد ارزان و فرآیند ساخت کم هزینه استفاده شد، سلول خورشیدی  $Cu_2S/CdS$  بوده که بازده این سلول از مرتبه ۱۰٪ گزارش شده بود [۷، ۸]. تحقیقات گسترده‌ای در زمینه‌ی این نوع سلول‌ها انجام شده است که برای شناخت و توسعه سلول‌های خورشیدی لایه نازک مفید بوده است [۹، ۱۰].

## ۱-۲ نحوه عملکرد سلول‌های خورشیدی لایه نازک

سلول خورشیدی یکی از انواع کاربردهای اتصال  $p-n$  است که از جایگذاری دو ماده الکترونیکی نیم رسانای نوع  $p$  و  $n$  در کنار یکدیگر فراهم می‌شود. هنگام قرارگیری دو نیم رسانا در کنار هم، تراز فرمی آن‌ها که تابعی از میزان حامل‌های اکثریت آن‌ها است یکسان می‌شود و لذا بین این دو ماده خمش نواری رخ می‌دهد. در حالت تعادل و در محل اتصال، یک منطقه خالی از بار و در نتیجه میدان الکتریکی ایجاد می‌شود. شکل، ترازهای انرژی نیم‌رسانای نوع  $p$  و  $n$ ، نحوه خمش نواری آن‌ها در اتصال با یکدیگر را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۱ طرحواره‌ای از (الف) ترازهای انرژی نیم رسانای نوع n و p و (ب) خمش نواری ایجاد شده در این اتصال p-n

در محل اتصال p-n یک منطقه خالی از بار<sup>۱</sup> و میدان الکتریکی تشکیل می‌شود. با تابش نور جفت الکترون-حفره تولید می‌شود که در اثر حضور این میدان الکتریکی، همانطور که از شکل ب مشخص است، الکترون‌ها به سمت نیم رسانای نوع n و حفره‌ها به سمت نیم رسانای نوع p هدایت می‌شوند. لذا اتصال p-n باعث جدایش حامل‌های بار شده و امکان جمع‌آوری این بارها را در اتصالات الکتریکی فراهم می‌کند. [۹]

### ۳-۱ مواد فتوولتایی مورد استفاده در سلول‌های خورشیدی لایه نازک

مواد فتوولتایی بطور کلی شامل آن دسته از نیم رساناهای معدنی است که با در معرض قرار گرفتن نور خاصیت الکتریکی از خود نشان می‌دهند و همچنین قابلیت اتصال مناسب با ماده‌ی دیگری را دارند. نیم-رساناهای زیادی خاصیت فتوولتایی دارند، اما تعداد محدودی از آنها از حیث اقتصادی مورد توجه هستند. بطور کلی برای داشتن یک سلول خورشیدی با بازده بالا ویژگی‌هایی که ماده فعال لازم است داشته باشد، عبارتند از: گاف انرژی مستقیم، ضریب جذب اپتیکی بالا از مرتبه  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ، طول نفوذ زیاد و سرعت بازترکیب کم حامل‌های بار و همچنین جذب نور باید توانمندی ایجاد انواع اتصالات مانند اتصال شاتکی<sup>۲</sup>، اتصال غیر همگن<sup>۳</sup> و اتصال همگن<sup>۱</sup> را داشته باشد.

<sup>۱</sup> Depletion layer

<sup>۲</sup> Schottky

<sup>۳</sup> Heterjunction

## ۱-۴ معرفی اجزای تشکیل دهنده سلول‌های خورشیدی لایه نازک

سلول خورشیدی لایه نازک عموماً دارای دو ساختار سابستریت<sup>۲</sup> و سوپرستریت<sup>۳</sup> هستند که طرحواره‌ای از آن‌ها به ترتیب در شکل الف و ب آمده است. پیکره بندی ساختار اول به ترتیب شامل زیرلایه، اتصال الکتریکی پشتی<sup>۴</sup>، لایه جاذب<sup>۵</sup>، لایه پنجره‌ای<sup>۶</sup> و لایه اکسید هادی شفاف (TCO)<sup>۷</sup> است.

در پیکره بندی سلول خورشیدی سابستریت، اتصال الکتریکی پشت بر روی زیرلایه‌ای همدمتاً فلزی قرار می‌گیرد و سپس لایه جاذب و لایه پنجره‌ای بر روی آن لایه نشانی می‌شوند و لایه TCO آخرین قسمت این ساختار را تشکیل می‌دهد. در حالیکه ساختار سوپرستریت متشکل از زیرلایه، لایه اکسید هادی شفاف، لایه پنجره‌ای، لایه جاذب و اتصال الکتریکی پشتی است. در هر دو پیکره‌بندی لازم است که نور از قسمت شفاف تابیده شود

هر کدام از این بخش‌ها دارای خواص شیمیایی و فیزیکی متفاوتی هستند که بر عملکرد نهایی سلول خورشیدی تاثیر می‌گذارند. از آنجائیکه هر لایه دارای ساختار کریستالی، ثابت شبکه، تحرک‌پذیری<sup>۸</sup> و چسبندگی<sup>۹</sup> منحصر بفردی است، هنگامی که لایه‌ها در مجاورت یکدیگر قرار می‌گیرند دچار تنش شده و در سطح مشترک آن‌ها نقص‌های ساختاری و شبکه‌ای ایجاد می‌شود که مراکز بازترکیب حامل‌های بار و فرآیندهای اپتیکی (مانند انعکاس/عبور/پراکندگی نور) را فراهم می‌آورد [۶].

---

<sup>۱</sup> Homojunction

<sup>۲</sup> Substrate

<sup>۳</sup> Superstrate

<sup>۴</sup> Back contact

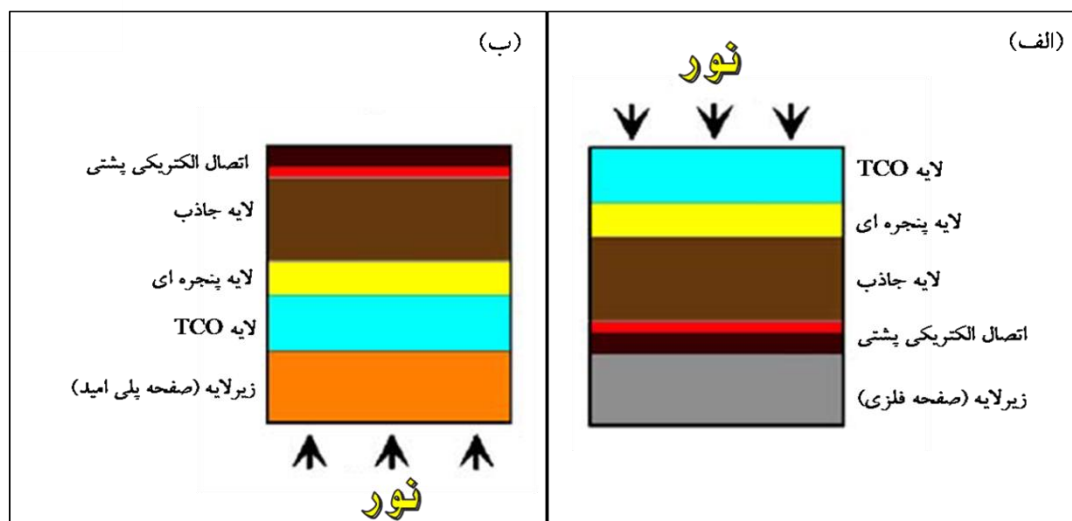
<sup>۵</sup> Absorber Layer

<sup>۶</sup> Window Layer

<sup>۷</sup> Transparent Conducting Oxide

<sup>۸</sup> Mobility

<sup>۹</sup> Adhesion



شکل ۱-۴ طرحواره ای از سلول های خورشیدی لایه نازک با ساختار الف) سابسٹریٹ و ب) سوپرسٹریٹ [۱۱]

در ادامه به معرفی بخش های مختلف سلول خورشیدی لایه نازک می پردازیم.

#### ۱-۴-۱ زیرلایه

در پیکربندی سابسٹریٹ که نور از بالا تابیده می شود (شکل الف)، زیرلایه، ماده ای شفاف است که با پوشش اکسید هادی به روی آن، اتصال الکتریکی<sup>۱</sup> ایجاد می شود. در پیکربندی دیگر (شکل ب) اتصال الکتریکی از وجود لایه فلزی بر روی زیرلایه شیشه/پلیمر فراهم می شود. اگرچه زیرلایه در سلول خورشیدی بخشی غیر فعال<sup>۲</sup> است، لازم است از حیث مکانیکی پایدار باشد و دارای ضریب انبساط حرارتی قابل تطابق با پوشش روی آن باشد و همچنین در فرآیند ساخت همواره خواص آن بدون تغییر باقی بماند. با در نظر گرفتن این پارامترها و همچنین فرآیندهای لایه نشانی مورد نظر زیرلایه مناسب انتخاب می شود. بعنوان مثال برای لایه نشانی های در مقیاس های گسترده، زیرلایه های انعطاف پذیر<sup>۳</sup>، فویل استیل زنگ نزن استفاده می شود. همچنین برای تهیه پوشش های پلیمری و پوشش هایی که نیازمند فرآیندهای دمای بالا است، زیرلایه های محکم ضرورت دارد در حالیکه برای لایه نشانی در دماهای پایین

<sup>۱</sup>Contact

<sup>۲</sup>Passive

<sup>۳</sup>Flexible

زیرلایه‌های ارزانقیمت و انعطاف‌پذیر مناسب است؛ در فناوری سلول‌های خورشیدی لایه نازک، زیرلایه هزینه‌ی عمده‌ای را در برمی‌گیرد [۶].

### ۱-۴-۲ اکسید هادی شفاف<sup>۱</sup> (TCO)

پوشش‌های اکسید هادی شفاف باید دارای هدایت الکتریکی مناسب و درصد عبور بالا در محدوده‌ی مرئی باشند. هدایت پوشش‌های TCO بستگی به تعداد حامل‌های بار و تحرک‌پذیری<sup>۲</sup> آن‌ها دارد که با بهبود ساختار کریستالی اکسید هادی شفاف، این پارامترها نیز افزایش می‌یابند. جدول مقاومت و میزان عبور در ناحیه مرئی برای TCO های مورد توجه در سیستم‌های فتوولتایی را نشان می‌دهد. همچنین با تشکیل لایه‌های دوگانه از مواد TCO می‌توان ساختارهایی با مقاومت کم و خواص متفاوت تهیه کرد. کاهش ضخامت با بکارگیری ترکیبی از  $ZnO \cdot In_2O_3$  و یا  $Zn_2SO_4$  به مقدار کمتر از ۲۰nm بطور چشمگیری باعث بهبود در پاسخ به طول موج فرودی در سلول‌های خورشیدی می‌شود. [۶].

جدول ۱-۱ مقاومت نوعی و درصد نور عبوری در ناحیه مرئی برای مواد

TCO مختلف که در سلول خورشیدی لایه نازک کاربرد دارند [۶].

Material	Resistivity ( $\Omega$ cm)	Transparency (%)
SnO <sub>2</sub>	$8 \times 10^{-4}$	80
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Sn (ITO)	$2 \times 10^{-4}$	>80
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Ga (IGO)	$2 \times 10^{-4}$	85
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :F	$2.5 \times 10^{-4}$	85
Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> (CTO)	$2 \times 10^{-4}$	85
Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> (ZTO)	$10^{-2}$	90
ZnO:In	$8 \times 10^{-4}$	85

### ۱-۴-۳ لایه پنجره‌ای

اولین عملکرد یک لایه پنجره‌ای ایجاد اتصال مناسب با لایه‌ی جاذب است بطوریکه هیچ‌گونه جریان نوری در لایه‌ی پنجره‌ای رخ ندهد [۱۲]. برای اینکه عبور اپتیکی زیاد و اتلاف مقاومتی کمی از لایه

<sup>۱</sup> Transparent Oxide Conductive

<sup>۲</sup> Mobility

پنجره‌ای فراهم شود، لازم است انرژی گاف این لایه تا جاییکه ممکن است زیاد و ضخامت آن تا جایی که امکان دارد نازک باشد تا مقاومت سری هم کم باشد. همچنین برای کاهش عدم تطابق شبکه‌ای در محل اتصال و اثرات متعاقب آن، استفاده از روش‌های لایه نشانی مناسب ضرورت می‌یابد.

در سلول‌های خورشیدی CIGS بصورت نوعی از لایه‌ی پنجره‌ای CdS استفاده می‌شود. در جدول ۱-۱ مجموعه‌ای از لایه‌های پنجره‌ای مناسب جهت استفاده در سلول خورشیدی لایه نازک ارائه شده است.

جدول ۱-۱. معرفی لایه‌های پنجره‌ای قابل استفاده در سلول‌های خورشیدی لایه

نازک [۶]

Alternate buffer Material	Deposition technique
$In_xSe_y$ , $In_2Se_3$	Co-evaporation
$Ga_xSe_y$ , $Ga_2S_3$ , $Ga_2Se_3$	Co evaporation
$In(OH)_xS_y$ , $In(OH)_3$	CBD
$ZnIn_xSe_y$	ALD
$Sn(S,O)_2$	Spray
$ZrO_2$	CBD, PLD
$ZnO$ , $GaZnO$ , $ZnO:B$	RF/DC/DC sputtering
$ZnSe$ , $ZnS$	Sputter, co-evaporation
$(ZnCd)S$	Spray, PVD, CBD
a-CdS:O	Sputtering

#### ۱-۴-۴ لایه جاذب

همانطور که از شکل مشخص است، لایه جاذب در اتصال با لایه پنجره‌ای است، و معمولاً از نوع نیم رسانای نوع p است. این پوشش باید دارای ضریب جذب بالا باشد تا بتواند انرژی فوتون‌ها را جذب کند و منجر به تولید جریان زیاد شود. همچنین باید انرژی گاف مناسبی داشته باشد که ولتاژ مناسبی را در سلول خورشیدی فراهم کند. بطور متداول ضخامت‌های مورد استفاده برای این لایه از مرتبه  $2\ \mu m$  - ۱ است.

نیم‌رساناهای مشتکل از مواد I-III-VI بر پایه مس، خواص منحصری در کاربرد فتوولتایی دارند که در سلول‌های CIGS دیده می‌شود. ترکیب  $CuInS_2$  با گاف انرژی  $1.53\ eV$  به عنوان لایه جاذب سلول‌های خورشیدی، ماده‌ای ایده‌آل محسوب می‌شود. همچنین،  $CuInSe_2$  با گاف انرژی  $1\ eV$  یکی دیگر از کاندیدهای مناسب برای این سلول‌ها است. این ماده با ضریب جذب  $6 \times 10^5/cm$  تا  $3$  و ایجاد اتصال

فوق‌العاده مناسب یکی از پرمصرفترین لایه‌های جاذب در سلول‌های خورشیدی بحساب می‌آید. این لایه حتی با حضور نواقص، دارای خاصیت الکتریکی منحصر بفردی است و رفتار الکتریکی ساختار چند کریستالی آن به خوبی رفتار ساختار تک کریستالی آن است. تغییر گاف انرژی این ماده با آلیاژسازی موادی همچون Al، S، و Ga امکانپذیر است و با تغییر انرژی گاف این ماده می‌توان بازده سلول خورشیدی ایجاد شده مبتنی بر آن را تغییر داد. بطوریکه بازده سلول خورشیدی با بکارگیری این ماده انرژی گاف زیاد برابر ۱۹/۲٪ در سطح مقطع کوچک و برابر ۱۳/۱٪ برای مقیاس‌های بزرگ ( $\text{cm}^2$ )  $90 \times 60$  بدست آمده است [۱۳].

#### ۱-۴-۵ اتصال الکتریکی نهایی<sup>۱</sup>

برای سلول‌های خورشیدی پلی کریستالیتی CdTe، CIGS اتصال الکتریکی نهایی در هر دو پیکربندی از بالا و از پایین، بر روی نیم‌رسانای نوع p اعمال می‌شود. برای ایجاد اتصال اهمی، فلزی که برای این اتصال بکار می‌رود باید تابع کار بیشتری نسبت به نیم‌رسانای نوع p داشته باشد؛ یعنی تراز فرمی فلز بالاتر از تراز والانس نیم‌رسانا قرار بگیرد. در پیکربندی سابستریست سلول خورشیدی CIGS، از Mo، بعنوان اتصال الکتریکی استفاده شد. میزان چسبندگی لایه Mo به زیرلایه، مقاومت الکتریکی و همچنین میزان تحمل تنش آن بستگی شدیدی به شرایط لایه‌نشانی دارد. جالب است که این ماده در پیکربندی از بالای سلول خورشیدی CIGS اتصال اهمی را ایجاد نمی‌کند؛ این امر ممکن است ناشی از عدم شکل‌گیری  $\text{MoSe}_2$  در این ساختار باشد. در این شرایط پوشش‌های Ti و Pt بکار گرفته می‌شود [۱۳].

#### ۱-۵ آینده‌ی سلول‌های خورشیدی لایه نازک

در حال حاضر تلاش‌های زیادی در راستای صنعتی شدن سلول‌های خورشیدی لایه نازک بالاخص سلول‌های خورشیدی CIGS، CdTe صورت گرفته است. سلول‌های خورشیدی CIGS از حیث پایداری و بازده، بسیار تکرار پذیر می‌باشند. اما وجود المان‌های زیاد آلیاژسازی در این نوع سلول‌های

---

<sup>۱</sup>Back Contact



خورشیدی باعث پیچیده شدن پروسه‌ی ساخت می‌شود و بنابراین استفاده از روش‌های لایه‌نشانی دقیق و خاص که مقدار ترکیب را در حین فرآیند کنترل کند، ضرورت می‌یابد. علاوه بر وجود روش‌های لایه‌نشانی پرهزینه، به‌کارگیری مواد نایاب و گرانبه‌ی In و Ga باعث افزایش هزینه‌های موجود می‌شود [۱۴]. برای کاهش هزینه مواد اولیه، به‌کارگیری اکسیدهای فلزی در سلول‌های خورشیدی گزینه مناسبی است. بر این اساس در سال‌های اخیر سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۵]. در ادامه به معرفی این سلول‌های خورشیدی می‌پردازیم.

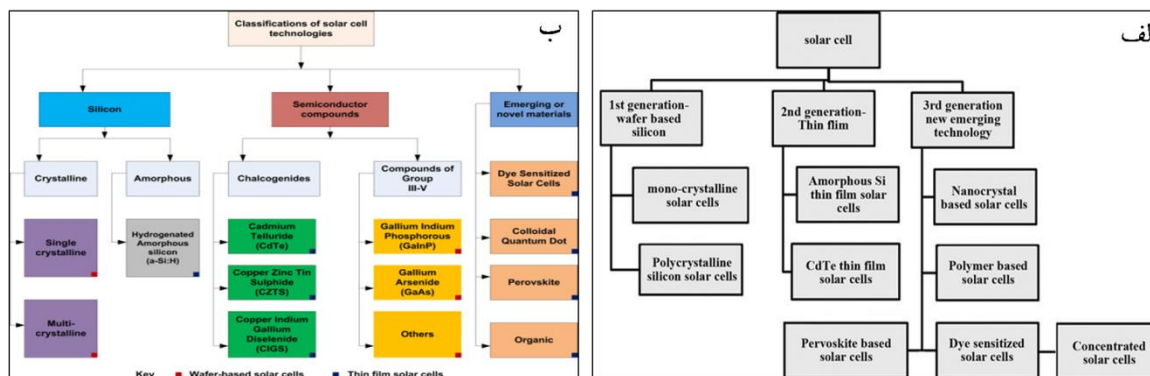
### ۱-۶ سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی

در دهه‌ی اخیر سیستم‌های فتوولتائی توسعه چشمگیری داشته است، بطوریکه پیش بینی می‌شود اگر این روند ادامه داشته باشد این سیستم‌ها به اصلی ترین منابع تولید الکتریسیته پاک تبدیل شوند. اما تولید جریان الکتریسیته توسط این قطعات هزینه‌ی بالایی در پی دارد و برای تولید انبوه، مواد اولیه و تکنولوژی‌های ساخت ارزان قیمت ضرورت دارد. بدین منظور در حال حاضر زمینه‌ی جدیدی در این حوزه مورد توجه قرار گرفته است که سلول‌های خورشیدی تمام- اکسیدی<sup>۱</sup> نام دارد و برپایه‌ی نیم-رساناهای اکسیدهای فلزی است. از منظر مباحث اپتیکی برخی از اکسیدهای فلزی در سلول‌های فتوولتائی قابل استفاده هستند و این در حالیست که از حیث الکترونیکی اکسیدهای فلزی که پایداری جفت الکترون-حفره آن‌ها کم است و حامل‌های بار در آن‌ها تحرک پذیری کمی دارد که مناسب نیست. علت علاقمندی و توجه به نیم‌رساناهای اکسیدی، فراوانی در طبیعت، غیر سمی بودن، پایداری شیمیایی نسبتاً بالا آن‌ها و همچنین روش‌های ساخت در دمای اتاق و اتمسفر معمولی است که هزینه‌ی کمی را در پی دارد و بنابراین اگر محدودیت‌های موجود برای دستیابی به بازده مناسب در این سیستم‌های فتوولتائی رفع شود، گزینه‌ی مناسب در بازار توسعه انرژی‌های خورشیدی محسوب می‌شوند [۱۵، ۱۶]. دسته‌بندی سلول‌های خورشیدی می‌تواند به گونه‌های مختلفی انجام شود. در شکل زیر دو نوع تقسیم

---

<sup>۱</sup> All Oxide solar cells

بندی از سیستم‌های فتوولتائیکی مبتنی بر نسل‌های مختلف سلول خورشیدی (شکل الف) [۱۷] و دیگری بر مبنای مواد بکار رفته در آن‌ها (شکل ب) نشان داده شده است [۱۸].



شکل Error! No text of specified style in document. ۱-۵ تقسیم بندی سلول‌های خورشیدی بر مبنای (الف) نسل‌های مختلف [۱۷] و (ب) مواد مورد استفاده [۱۸]

با در نظر گرفتن این تقسیم‌بندی ها، می‌توان گفت که اکسیدهای فلزی در اکثر سلول‌های خورشیدی ایفای نقش می‌کنند بطوریکه در سلول‌های خورشیدی و مازول‌ها، اکسیدهای فلزی عمدتاً بعنوان اکسیدهای فلزی شفاف<sup>۱</sup> (TCO) استفاده می‌شوند. اکسید قلع آلیبده شده با فلورین<sup>۲</sup> (FTO)، اکسید ایندیوم-قلع<sup>۳</sup> (ITO) و اکسید زینک آلیبده شده با آلومینیوم<sup>۴</sup> (AZO) از معروفترین TCO ها بحساب می‌آیند. با بکارگیری TCO ها در سلول‌های خورشیدی تجاری شده بر پایه CdTe، CIGS و سلول‌های خورشیدی کریستالی و آمورف سیلیکونی، بازده این سلول‌ها خورشیدی به ترتیب برابر ۲۰٪، حدود ۱۱٪ درصد شده است [۱۹، ۲۰]. همچنین اکسید فلزی SnO<sub>۲</sub> نیز در سلول‌های خورشیدی سیلیکونی بکار می‌رود [۲۱، ۲۲]. از آنجائیکه که در این سلول‌های خورشیدی اتصال SnO/Si وجود دارد، عمدتاً ساختار شاتکی فراهم می‌شود.

در سلول‌های خورشیدی رنگدانه‌ای‌ها<sup>۵</sup> (DSCs)، موارد زیادی از اکسیدهای فلزی مانند ZnO [۲۳] و TiO<sub>۲</sub> [۲۴] و همچنین SnO<sub>۲</sub> بعنوان لایه انتقال دهنده بکار می‌رود. همچنین استفاده از برخی اکسیدهای

<sup>۱</sup> Transparent Conductive Oxide

<sup>۲</sup> Flourin doped Tin Oxide

<sup>۳</sup> Indium Tin Oxide

<sup>۴</sup> Al doped ZnO (Al:ZnO)

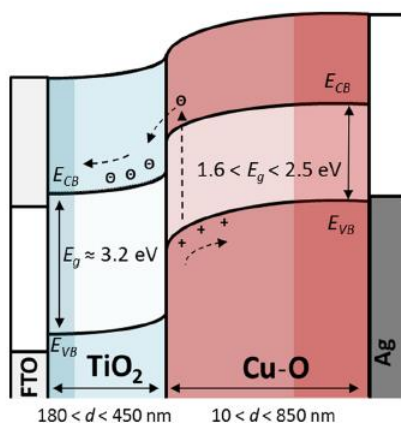
<sup>۵</sup> Dye Sensitized Solar Cells

فلزی مانند  $Nb_2O_5$  [۲۵] و همچنین  $V_2O_5$  [۲۶] در این نوع سلول های خورشیدی بعنوان اصلاح کننده های ساختار باعث بهبود عملکرد آنها می شود. برخی از اکسیدهای فلزی در سلول های خورشیدی نقش لایه انتقال دهنده حفره را دارد که  $NiO$  از جمله آنها است و در سلول های خورشیدی رنگدانه ای حالت جامد [۲۵] و پروفسکایتی [۲۷] استفاده شده است. همچنین در سلول های خورشیدی پروفسکایتی اکسید فلزی  $Al_2O_3$  بعنوان پوششی جهت جلوگیری از بازترکیب الکترون ها بکار می رود که بازده سلول خورشیدی را در حدود ۱۱٪ بهبود بخشیده است [۲۸]. دیگر اکسیدهای فلزی مانند  $WO_3$  [۲۹] و  $MoO_3$  [۳۰] بعنوان لایه های انتقال دهنده حفره عمدتاً در سلول های خورشیدی پلیمری بکار می روند. بنابراین اکسیدهای فلزی از بخش های مهم در سیستم های فتوولتائیکی بشمار می روند.

در سلول های خورشیدی تمام اکسیدی که تاکنون مورد مطالعه گسترده ای قرار نگرفته اند، لایه انتقال دهنده الکترون و حفره و همچنین لایه بافر بکار رفته از نوع اکسید فلزی است.

شکل ۱-۱ طرحواره ای از ساختار دولایه ای سلول های خورشیدی تمام اکسیدی و ترازهای انرژی نیم-رساناهای بکار رفته در آنها را با در نظر گرفتن پوشش مس-اکسید بعنوان لایه جاذب و اکسید روی، بعنوان لایه انتقال دهنده الکترون، نشان می دهد.

در این سلول های خورشیدی، ترکیبات دیگری مانند  $Co-O$  و  $Fe-O$  می توانند نقش لایه جاذب و پوشش های  $ZnO$ ،  $WO_3$  و  $NiO$  نقش لایه پنجره ای را دارند. با آلیاژسازی اکسیدهای فلزی مختلف با انرژی گاف های متفاوت و همچنین با بکارگیری فلزات می توان به ترکیبات جدیدی جهت استفاده بعنوان لایه های جاذب و پنجره ای دست یافت.



شکل. **Error! No text of specified style in document.** ۱-۱ طرحواره‌ای از سلول خورشیدی تمام

اکسیدی متشکل از لایه جاذب نیم رسانای اکسید مس و لایه پنجره ای اکسید تیتانیوم [۳۱].

بیشترین بازده سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی از ساختار لایه جاذب  $\text{Cu}_2\text{O}$ ، لایه پنجره‌ای  $\text{i-ZnO}$  و لایه بافر  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}$ ، برابر ۸/۱٪ بدست آمده است. تحقیقات نشان داده است که دیگر اکسیدهای مس یعنی  $\text{CuO}$  و  $\text{Cu}_2\text{O}$  علیرغم انرژی گاف مناسبی که برای جذب طیف نور خورشیدی دارند عملکرد مناسبی در سلول‌های خورشیدی نداشته اند. این موضوع از تناقضات موجود در محاسبات تئوری و عملی و همچنین از مستقیم و غیرمستقیم بودن انرژی گاف آن‌ها ناشی می‌شود [۳۲]

همانطور که اشاره شد،  $\text{Cu}_2\text{O}$  موثرترین لایه جاذب مس-اکسید در سلول‌های خورشیدی بوده است، لذا در ادامه فصل ابتدا به معرفی این نیم‌رسانای اکسید فلزی می‌پردازیم و سپس اصول سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی را مطرح کرده و در ادامه سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی مبتنی بر این لایه جاذب را بازنگری می‌کنیم.

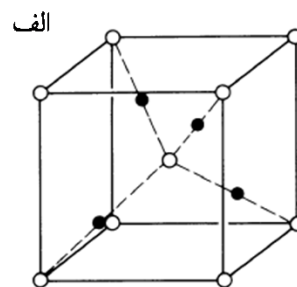
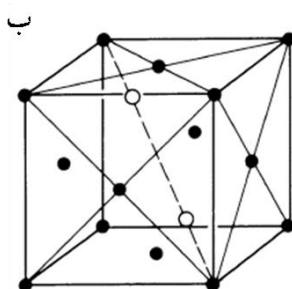
#### ۷-۱ معرفی نیم‌رسانای اکسیدی فلزی $\text{Cu}_2\text{O}$

نیم‌رسانای اکسید مس گسترده‌ای در حوزه سیستم های فتوالکتروشیمیایی، سیستم های فتوولتائیکی و هم همچنین کاتالیست‌ها دارد و لذا شناخت آن ضرورت دارد [۳۳]. ساختار کریستالی  $\text{Cu}_2\text{O}$  در حالت خالص مکعب ساده است و به اصطلاح کپوریت<sup>۱</sup> نام دارد که در شکل ۱-۲ الف و ب به ترتیب با مرکزیت گونه‌های اکسیژن و گونه‌های  $\text{Cu}$  نشان داده شده است. درون واحد شبکه، یون‌های اکسیژن و یون‌های مس به ترتیب در زیر شبکه‌های  $\text{fcc}$  و  $\text{bcc}$  قرار دارند. با انتخاب مبدا مختصات بر روی اکسیژن، یون‌های مس در موقعیت  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ،  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ ،  $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ ،  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$  و  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  با ثابت شبکه‌ای  $a$  هستند؛ بعبارت دیگر زیر شبکه  $\text{fcc}$  دارای انتقال  $\frac{1}{4}$  نسبت به زیر شبکه  $\text{bcc}$  می‌باشد شبکه براونی  $\text{Cu}_2\text{O}$  دارای تقارن گروه فضایی  $22\bar{2}th$   $(O_h^4, Pn\bar{3}m)$  است که مشابه با ساختار دیگر

---

<sup>۱</sup> Cuprit

ترکیبات  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{CN})_2$  و  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  است [۳۴, ۳۵]. ثابت شبکه برای این نیم‌رسانا مقدار  $a = 4/\text{\AA}^{27}$  است؛ همچنین طول پیوند  $\text{Cu-O}$ ,  $\text{O-O}$  و  $\text{Cu-Cu}$  به ترتیب برابر  $1/\text{\AA}^{85}$ ,  $3/\text{\AA}^{68}$  و  $3/\text{\AA}^{02}$  است. شکل فیزیکی این ساختار در شکل ۱-۲ ج نشان داده شده است. چگالی این ماده برابر  $\rho = 6.10 \text{ g/cm}^3$  و مولاریته آن برابر  $M = 143.092 \text{ g/mol}$  و همچنین جرم مولی آن  $V_m = 23.46 \text{ g/mol}$  است.



شکل **Error! No text of specified style in document.** ۱-۲. واحد شبکه‌ای اکسید مس (ساختار کوپریت) (الف) با انتخاب مبدا مختصات اکسیژن و (ب) با انتخاب مبدا مختصات مس. خط چین‌ها نشان‌دهنده پیوندها هستند در حالیکه خطوط پیوسته برای هدایت چشم در ساختار هستند. [۳۶] (ج) تصویری از ساختار شبکه‌ای اکسید مس

خطوط پراش اشعه ایکس از کریستال  $\text{Cu}_2\text{O}$  در جدول ۱-۲ آمده است.

ساختار  $\text{Cu}_2\text{O}$  با حضور فشار تغییر می‌کند بطوریکه از حالت کوپریت در فشار  $10 \text{ GPa}$  به ساختار شش ضلعی با ثابت شبکه‌ای  $a = 4/\text{\AA}^{18}$  تغییر می‌کند. این حالت شش گوشه در فشار  $13 \text{ GPa}$  تا  $18 \text{ GPa}$  به گونه‌ای دیگری از ساختار شش گوشه مشابه ساختار  $\text{CdCl}_2$  تبدیل می‌شود. با افزایش فشار تا  $24 \text{ GPa}$  که فشار بسیار زیادی است، هیچ‌گونه تجزیه‌ای از  $\text{Cu}_2\text{O}$  به  $\text{CuO}$  و  $\text{Cu}$  مشاهده نمی‌شود؛ باید تاکید شود که مقادیر شرح داده شده معمولاً مستقل از میزان دما است زیرا  $\text{Cu}_2\text{O}$  دارای ضریب انبساط بسیار کمی است بطوریکه از دمای  $0 \text{ K}$  تا  $600 \text{ K}$  حدود  $0.05\%$  افزایش مشاهده می‌شود.

جدول. **Error! No text of specified style in document.** ۲-۱. الگوی پراش اشعه ایکس  $\text{Cu}_2\text{O}$  در فشار اتمسفر و دمای اتاق. نقاط ستاره‌دار مربوط به پیک‌ها مشهودند. JCPDS داده پراش مرکز بین الملل با شماره [۳۶]. (۱۹۹۶). ۰۵-۰۶۶۷.

$2\theta$	Int	$h$	$k$	$l$
29.579*	9	1	1	0
36.450*	100	1	1	1
42.334*	37	2	0	0
52.501*	1	2	1	1
61.400*	27	2	2	0
69.635	1	3	1	0
73.597*	17	3	1	1
77.400*	4	2	2	2
92.480*	2	4	0	0
103.882	4	3	3	1
107.688	3	4	2	0
124.402	3	4	2	2
139.541	3	5	1	1

برخی پارامترهای اساسی  $\text{Cu}_2\text{O}$  عبارت از هدایت گرمایی در حدود  $k = 4.5 \text{ w/Km}$ ، ظرفیت گرمایی ویژه  $C_p = 70 \text{ J/Kmol}$  و نفوذ حرارتی حدود  $\alpha = 0.015 \text{ cm}^2/\text{s}$  است [۳۶].

ساختار الکتریکی یون  $\text{Cu}^+$  به اربیتال  $3d^1$ ،  $4s^1$  ختم می‌شود که  $4s$  دارای انرژی بیشتری از تراز  $3d$  است. در واقع تراز  $3d$   $\text{Cu}$  تراز ظرفیت  $\text{Cu}_2\text{O}$  را فراهم می‌آورد و  $4s$   $\text{Cu}$  تراز هدایت را باعث می‌شود [۳۷]. همچنین می‌توان نشان داد که  $\text{Cu}_2\text{O}$  نیم‌رسانایی با انرژی گاف مستقیم در مرکز ناحیه برولین است و مقدار این انرژی در دمای  $4/2 \text{ K}$  برابر  $E_g = \Delta E(\mu_7^+ - \mu_6^+) = 2.1720 \text{ eV}$  و متعلق به گسیل طول موج زرد است. بطور متداول انرژی گاف به میزان دما وابسته است بطوریکه با افزایش دما کاهش می‌یابد (شکل )

معادله‌ای که با آن میتوان این تغییرات را تطابق داد بر اساس مدل توپوزاوا<sup>۱</sup> بصورت زیر است [۳۸]

$$E_g(T) = E_g(0) - S\eta w - S\eta w \coth(\eta w / 2kT)$$

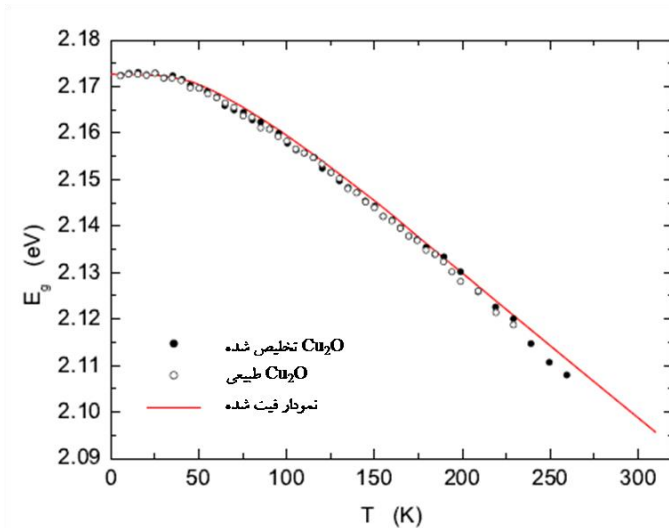
**Error! No )  
text of  
specified  
style in**

<sup>۱</sup> Toyozawa

-<sup>۱</sup> document.

(۱)

که در آن انرژی گاف ماده در دمای  $T=0K$  و  $S=1,89$  که پارامتری ثابت مربوط به ماده است و  $\eta w=13.6mV$  است که مربوط به انرژی گسیل شده فونون است



شکل **Error! No text of specified style in document.** تغییرات انرژی گاف بر حسب دماهای مختلف برای دو نوع ماده  $Cu_2O$  طبیعی و تخلیص شده. منحنی قرمز رنگ نمودار تطابق داده شده<sup>۱</sup> را نشان می-دهد [۳۸].

تغییرات انرژی گاف با دما هنگامی که در محدوده دمای میانی و دمای بالا هستیم، بصورت فرمول زیر که توسط وارشنی<sup>۲</sup> ارائه شده است تغییر می کند [۳۹].

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}$$

**Error! No )  
text of  
specified  
style in  
-<sup>۱</sup> document.  
(۲**

که در آن  $\alpha$  و  $\beta$  دو ثابت تجربی هستند که بواسطه ضریب انبساط و برهمکنش الکترون-فونون حاصل شده و برای  $Cu_2O$  به ترتیب برابر  $\alpha = 4.8 \times 10^{-4} eV/K$  و  $\beta = 275K$  است [۳۹, ۴۰].

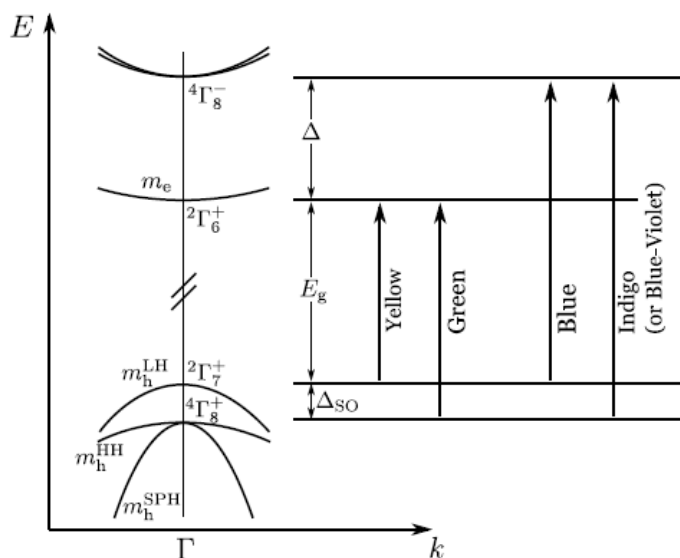
<sup>۱</sup> Fitting plot

<sup>۲</sup> Varshni

برای نیم‌رسانای  $\text{Cu}_2\text{O}$  چندین زیرگذار داخلی وجود دارد که انرژی مختلف تولید کرده و متناسب با

طول موج رنگ‌ها می‌باشد؛ بعنوان مثال  $\Delta E = 2.30\text{eV}$  متناسب با تابش سبز،  $\Delta E = 2.62\text{eV}$

متناسب با تابش آبی و  $\Delta E = 2.75\text{eV}$  متناسب با تابش نارنجی است (شکل ۱-۳). هرکدام از این



#### زیرترازها نیز

شکل ۱-۳ ساختار تراز انرژی  $\text{Cu}_2\text{O}$  نزدیک ناحیه بریلوئن<sup>۱</sup> (نقطه  $\Gamma$ ). جرم موثر متناظر با ترازهای انرژی برچسب گذاری شده  $\text{Cu}_2\text{O}$ . در سمت راست گذارهای متناظر با حالت‌های گذار (زرد، سبز، آبی و نارنجی) نیز نشان داده شده است. [۳۶]

می‌توانند در تعیین جرم موثر حفره‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  نقش داشته باشند؛ جرم موثر حامل‌های بار آزاد از آزمایش سیکلوترونی بدست می‌آید که نتایج آن در جدول ۱-۳ نشان داده شده است.

جدول ۱-۳ مقادیر جرم موثر حفره در  $\text{Cu}_2\text{O}$  نسبت به جرم الکترون آزاد برای نواحی مختلف بریلوئن بصورت محاسباتی و آزمایشگاهی [۳۶]

	band	theory			experiment
		$\Gamma X$	$\Gamma M$	$\Gamma R$	
$m_e$	$\Gamma_6^+$	0.92	0.92	0.92	0.99
$m_h^{LH}$	$\Gamma_7^+$	0.36	0.36	0.36	0.58
$m_h^{HH}$	$\Gamma_7^+$	2.83	0.91	0.72	
$m_h^{SPH}$	$\Gamma_7^+$	0.21	0.25	0.27	

<sup>۱</sup> Brillouin



حامل‌های بار آزاد  $\text{Cu}_2\text{O}$  با ابری از فونون‌ها محصور شده است که باعث می‌شود جرم موثر آن‌ها را چند درصدی به میزان خالص اولیه افزایش می‌دهد. جرم موثر خالص حامل‌ها فقط به انحنای ترازها مربوط می‌شود [۴۱]. با استفاده از جرم موثر الکترون و سبکترین جرم موثر حفره می‌توان چگالی حالت موثر  $N_C$  و  $N_V$  را بدست آورده و سپس با استفاده از روابط زیر، پایینترین تراز هدایت و بالاترین تراز ظرفیت را بدست آورد.

$$N_C(T) = 2 \left( \frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} = 4.76 \times 10^{15} T^{3/2} \text{cm}^{-3}$$

**Error! No )**  
**text of**  
**specified**  
**style in**  
**- \document.**  
 (۱)

$$N_V(T) = 2 \left( \frac{2\pi m_h^{LH} kT}{h^2} \right)^{3/2} = 2.13 \times 10^{15} T^{3/2} \text{cm}^{-3}$$

**Error! No )**  
**text of**  
**specified**  
**style in**  
**- \document.**  
 (۴)

لذا در دمای اتاق مقادیر این پارامترها بصورت زیر می‌شود:

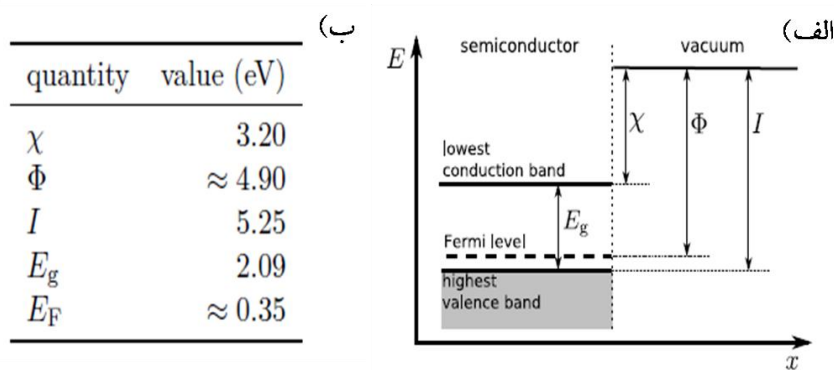
$$N_C(300K) = 2.47 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$$

**Error! No )**  
**text of**  
**specified**  
**style in**  
**- \document.**  
 (۲)

$$N_V(300K) = 1.11 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$$

**Error! No )**  
**text of**  
**specified**  
**style in**  
**- \document.**  
 (۳)

مشخصه‌های سطحی  $\text{Cu}_2\text{O}$  در شکل زیر نشان داده شده است.



شکل **Error! No text of specified style in document.** (الف) نمایشی از ترازهای انرژی یک نیم-رسانای نوعی در نزدیکی سطح.  $\chi$  الکترون‌خواهی،  $\Phi$  تابع کار،  $I$  انرژی حدآستانه نوری،  $E_g$  انرژی گاف و پتانسیل الکتروشیمیایی  $\mu = \chi + E_g - \phi$  (ب) مقادیر پارامترهای سطحی معرفی شده در برای  $\text{Cu}_2\text{O}$  در دمای اتاق [۳۶].

## ۸-۱ ساخت پوشش‌های $\text{Cu}_2\text{O}$

اکسیدهای مس ( $\text{CuO}$  و  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) نیم‌رسانا ذاتی نوع p محسوب می‌شوند و علت آن وجود تهی جاهای Cu در ساختار است. خواص الکتریکی این نیم‌رساناها، به شرایط ساخت و لایه‌نشانی بستگی دارد. ساخت لایه‌ی  $\text{Cu}_2\text{O}$  کریستالی به روش‌های مختلفی امکانپذیر است؛ که عمده‌ترین آن‌ها، روش اکسیداسیون مس<sup>۱</sup> در کوره، ترسیب الکتروشیمیایی<sup>۲</sup> و کندوپاش<sup>۳</sup> است. روش‌های دیگر مانند رشد هیدروترمال<sup>۴</sup> [۴۲] و فلوتینگ زون<sup>۵</sup> [۴۳] هم برای بهبود ساختار کریستالی و افزایش سایز کریستالی در روش اکسیداسیون حرارتی و همچنین خالص‌سازی قابل استفاده است. دو روش بسیار متداول که برای ساخت سلول‌های خورشیدی برپایه  $\text{Cu}_2\text{O}$  از آن استفاده می‌شود روش اکسیداسیون حرارتی و ترسیب الکتروشیمیایی است که در ادامه به شرح آن‌ها می‌پردازیم.

<sup>۱</sup> Thermal Oxidation

<sup>۲</sup> Electrodeposition

<sup>۳</sup> Sputtering

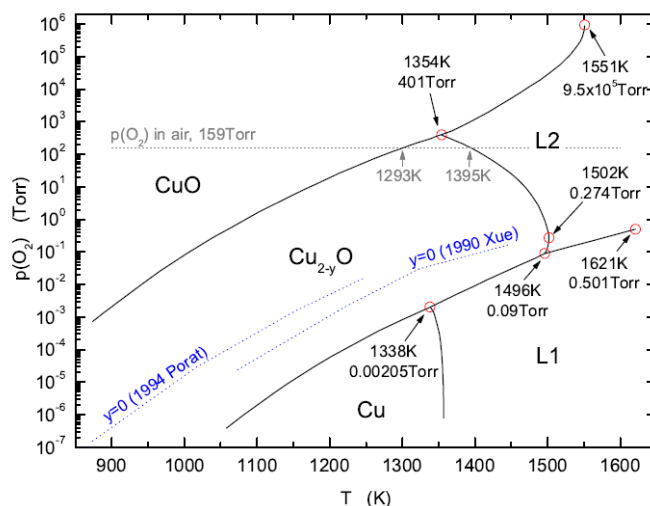
<sup>۴</sup> Hydrothermal

<sup>۵</sup> Floting Zone

## ۱-۸-۱ تهیه لایه $\text{Cu}_2\text{O}$ به روش اکسیداسیون حرارتی

تهیه پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  به روش اکسیداسیون حرارتی، از حرارت دادن فویل‌های مس در دماهای بالاتر می‌شود. در این روش، کیفیت مس اولیه اهمیت زیادی دارد و همچنین دما و میزان اکسیژنی که در این فرآیند انتخاب می‌شود مشخصاً باید در ناحیه پایداری  $\text{Cu}_2\text{O}$  باشد؛ این موضوع با توجه به دیاگرام فازی سیستم دو تایی  $\text{Cu-O}$  حاصل می‌شود (شکل ۵-۱). از این شکل مشخص است که ماهیت  $\text{Cu}_2\text{O}$  در دمای اتاق و فشار هوا ناپایدار است؛ البته سینتیک گذار  $\text{Cu}_2\text{O}$  به  $\text{CuO}$  آنقدر کند است که فرض می‌شود برای  $\text{Cu}_2\text{O}$  همه کاربردهای عملی در دمای اتاق پایدار است. [۴۴]

قبل از فرآیند اکسیداسیون صفحات مس که دارای دانه‌بندی تجاری و خلوص ۹۹/۹۹٪ است معمولاً توسط اسید نیتریک ۳۰٪ تمیز شده و در سایزهای مناسب بریده می‌شود و سپس با آب DI شستشو می‌شوند. فرآیند اکسیداسیون مس در فشار اتمسفر و در کوره‌ی دمای بالا اتفاق می‌افتد. بصورت تجربی، مشخص شده است که فلز مس مانند غالب فلزات دیگر می‌تواند بصورت لایه‌ای و بطور یکنواخت اکسید شود. به شرط آنکه فشار جزئی اکسیژن و دما ثابت باشد، افزایش در ضخامت اکسید فلز بصورت توان دوم با زمان رابطه دارد که یک فرآیند نفوذ را پیشنهاد می‌کند. [۳۶]



شکل ۵-۱. نمودار فازی  $\text{Cu}_2\text{O}$  بر حسب دما و فشار [۳۶]. در فرآیند اکسید شدن مس عمدتاً دو ناحیه مشاهده می‌شود. ناحیه اول جایی است که مس در فشار کمتر از فشار انحلال اکسید مس قرار می‌گیرد (خط بین  $\text{Cu}_2\text{O}$  و  $\text{CuO}$  در دیاگرام فشار-دما -

شکل ۱-۱۱). در این حالت یک لایه از  $Cu_2O$  بر روی فویل مس قرار می‌گیرد. ناحیه دوم در منطقه‌ای است که فویل مس در فشار اکسیژنی بالاتر از انحلال اکسید مس است؛ در این حالت اکسیداسیون دولایه‌ای بر روی آن شکل می‌گیرد. زیرا ابتدا یک لایه  $CuO$  روی مس قرار می‌گیرد و متعاقباً یک لایه  $Cu_2O$  بین مس و اکسید مس شکل می‌گیرد و ضخامت هر دو لایه با افزایش زمان بیشتر می‌شود. در این مطالعه رشد تک لایه اکسید مس مدنظر است که شامل اکسیداسیون مس در ناحیه پایدار  $Cu_2O$  می‌شود. سرعت رشد اکسید مس با افزایش دما، سریعاً افزایش می‌یابد که البته این موضوع به فشار اکسیژن هم بستگی دارد. در فشار بالا اکسیژن، میتوان مشاهدات آزمایشگاهی را بصورت زیر دسته‌بندی کنیم.

$$L = \sqrt{2k_p t} \quad k_p = k_p^0 P_{O_2}^{1/4} e^{-E_p/KT}$$

**Error! No )  
text of  
specified  
style in  
document.  
(۴-۱)**

که در آن  $L$  ضخامت فیلم اکسیدی است بطوریکه در زمان  $t=0$ ، صفر است.  $k_p$  آهنگ رشد فیلم است. همچنین احتمال  $P_0^{1/4}$  از این واقعیت ناشی می‌شود که اکسید شدن مس ناشی از حضور تهی‌جای یون‌های مس است. جدیدترین داده‌های آزمایشگاهی که توسط ژو<sup>۱</sup> و همکارانش بررسی شده است، پارامترهای موجود در معادله را بصورت  $k_p^0 = 3.19 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1/4}$  و  $E_p = 1.02 \text{ eV}$  تخمین زده شده است. [۴۵] مجموعه دیگری از داده‌ها توسط ماسمورا<sup>۲</sup> و همکارانش، برای دماهای کم یعنی  $200^\circ\text{C} < T < 350^\circ\text{C}$  محاسبه شده است که مقادیر  $k_p^0 = 2.14 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1/4}$  و انرژی فعالسازی را برابر  $E_p = 0.94 \text{ eV}$  بدست آورده‌اند. [۴۶]

این مطلب نشان می‌دهد که بعنوان مثال در دمای  $1040^\circ\text{C}$  و با فشار جزئی  $159 \text{ torr}$  (هوا) زمان لازم برای اینکه اکسیداسیون کامل یک فویل مس با ضخامت  $100 \mu\text{m}$  انجام شود، برابر  $t = L^2 / 2k_p \approx 17 \text{ Min}$  است. همچنین ضخامت نهایی  $Cu_2O$  برابر  $165 \mu\text{m}$  است که از فاکتور  $\frac{V_m(Cu_2O)}{2V_m(Cu)} = 1.65$  ناشی می‌-

<sup>۱</sup> Zhu

<sup>۲</sup> Matsumura

شود. این زمان تخمین زده شده برای اکسیداسیون فویل مس هنگامی اعتبار دارد که اکسید شدن فویل مس از یک سمت آن شروع شود و این درحالیست که اکسیداسیون از دو سمت فویل مس شروع به رشد کردن می‌کند. بنابراین زمان اکسیداسیون را باید تقسیم بر ۴ کرد. در این مثال تنها ۴ دقیق برای زمان اکسیداسیون لازم است [۴۷].

تئوری اکسیداسیون فلز که توسط وگنر [۴۸] ارائه شده است بر این فرض است که اگر اکسید ایجاد شده دارای هدایت الکتریکی باشد، رشد اکسیداسیون از طریق نفوذ شبکه‌ای یون‌ها اتفاق می‌افتد، بطوریکه یون‌های فلزی به سمت سطح مشترک اکسید/اکسیژن و یون‌های اکسیژن به سمت سطح مشترک فلز/اکسید حرکت می‌کنند. مدل واگنر فرض می‌کند که تعادل شیمیایی و ترمودینامیکی در مرزهای مشترک اتفاق می‌افتد. بطور خاص در مورد  $\text{Cu}_2\text{O}$ ، اکسیداسیون از طریق نفوذ یون مس به سمت مرز مشترک اکسید/اکسیژن اتفاق می‌افتد. برای درک این موضوع یک تکنیک عملی پیاده‌سازی می‌شود که در آن یک فویل ضخیم مسی که در حالت افقی قرار دارد بوسیله چند فویل پلاتینی که روی سطح آن قرار دارد اکسید می‌شود. بعد از اکسیداسیون اگر سیم‌ها داخل اکسید قرار داشته باشند، معلوم است که فرآیند اکسیداسیون از طریق نفوذ یون فلز بسمت مرز مشترک است، در حالیکه اگر سیم‌ها روی سطح اکسید مشاهده شود، اکسیداسیون از طریق نفوذ اکسیژن به سمت فلز رخ می‌دهد؛ برای اکسید مس حالت اول مشاهده می‌شود [۴۹، ۵۰].

در شرح فرآیند اکسیداسیون می‌توان گفت ابتدا اکسیداسیون در مرز  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{O}_2$  بین اکسیژن هوا و یون‌های مس اتفاق می‌افتد؛ این یون‌ها از فلز مس به سمت اکسید مس حرکت کرده از آن عبور کرده و به مرز مشترک  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{O}_2$  می‌رسند. اتم‌های مس از سطح به فلز به این دلیل مهاجرت<sup>۲</sup> می‌کنند که نفوذی از جاهای خالی مس در جهت مخالف یعنی از سطح اکسید به فلز وجود دارد. این نفوذ بعلاوه گرادیان غلظت جای خالی اتم مس که در سطح مشترک  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  (دارای غلظت کم) و در سطح مشترک  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{O}_2$  (که دارای فزون غلظت) است، ایجاد می‌شود. تعادل غلظت جای خالی اتم مس به فشار

<sup>۱</sup> Wagner

<sup>۲</sup> Migrate

اکسیژن در ناحیه تماس اکسید بستگی دارد اما از میزان ضخامت اکسید مستقل است. واکنشی که در روی سطح اتفاق می افتد  $4Cu + O_2 \Rightarrow 2Cu_2O + 4V_{Cu}^0$  است. اگر بخشی از جای خالی اتم مس یونیزه شود، جریان الکتریسته با شارش حفره ها از سمت سطح اکسیژن به فلز خنثی مس شود. به این صورت تعادل در جریان بارهای منفی جای خالی مس که در جهت مخالف است حفظ می شود.

در ادامه حالت ساده‌ای از مدل وگنر را ارائه می دهیم. بدین ترتیب  $dL$  که المان طول است را در نظر گرفته که در واقع افزایش در ضخامت اکسید بعد از گذشت زمان  $dt$  است. آنگاه تعداد اتم‌های مس در این لایه اکسیدی بی نهایت کوچک، بصورت زیر است

$$[Cu]SdL = \phi(Cu)Sdt \quad (5-1)$$

که در آن  $\phi(cu)$  شارش مس به سمت سطح  $S$  و  $[Cu]$  چگالی اتم مسی در لایه اکسیدی است، لذا آهنگ رشد لایه اکسیدی بقرار زیر است:

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\phi(Cu)}{[Cu]}$$

**Error! No )  
text of  
specified  
style in  
document.  
(6-1)**

اگر بخشی از جاهای خالی یونیزه شود، از آنجائیکه میزان کل بار الکتریکی باید ثابت باقی بماند، لذا جریانی از حفره‌ها از سمت اکسیژن سطح به فلز بوجود می آید که جریان بارهای منفی ناشی از نبود اتم‌های مس را که در واقع در جهت عکس هستند را خنثی می کند. بنابراین شارش مس  $\phi(cu)$  برابر شارش جاهای خالی اتم‌های مس در جهت خلاف است  $\phi(cu) = -\phi(V_{Cu})$  است. شارش جاهای خالی اتم‌های مس مجموع دو بخش است؛ یک بخش مشتمل بر جاهای خالی خنثی مس است و و بخش دوم شامل نفوذ جاهای خالی مس با بار منفی است

رابطه شارش جاهای خالی خنثی مس با گرادیان غلظت جاهای خالی مس خنثی بصورت زیر ارائه می - شود.

$$\phi(V_{Cu}^0) = -D_{V_{Cu}^0} \frac{\partial [V_{Cu}^0]}{\partial x}$$

**Error! No )**  
**text of**  
**specified**  
**style in**  
**document.**  
 (۷-۱)

شارش جاهای خالی مس با بار منفی که تحت تاثیر گرادیان غلظت حرکت می کنند و با اعمال میدان الکتریکی نیز بهبود بخشیده می شود. همچنین با شارش حفره ها که در خلاف جهت خلاف و مقدار مساوی است خشی می شود. بنابراین معادله آن بصورت زیر است.

$$\phi(V_{Cu}^-) = -2D_{V_{Cu}^-} \frac{\partial [V_{Cu}^-]}{\partial x}$$

**Error! No )**  
**text of**  
**specified**  
**style in**  
**document.**  
 (۸-۱)

با فرض اینکه  $[V_{Cu}] = [V_{Cu}^0] + [V_{Cu}^-]$  و  $[V_{Cu}^-] = \alpha [V_{Cu}]$  که در آن  $\alpha$  درجه یونیزاسیون جاهای خالی مس است. با در نظر گرفتن  $D_{V_{Cu}^-} = D_{V_{Cu}^0} \equiv D_{V_{Cu}}$  معادله زیر بدست می آید

$$\phi(V_{Cu}) = -(1 + \alpha) D_{V_{Cu}} \frac{\partial [V_{Cu}]}{\partial x}$$

**Error! No )**  
**text of**  
**specified**  
**style in**  
**document.**  
 (۹-۱)

اگر شرایط موجود شرایط حالت پایدار<sup>۱</sup> باشد، گرادیان غلظت نواقص نسبت به زمان تغییری نمی کند و با در نظر گرفتن میزان کمی از نواقص و همچنین وجود تعادل موضعی در مرزهای مشترک، یک گرادیان خطی بصورت زیر فراهم می شود.

$$\frac{\partial [V_{Cu}]}{\partial x} = \frac{\Delta V_{Cu}}{L}$$

**Error! No )**  
**text of**  
**specified**  
**style in**

<sup>۱</sup> Steady state

document.

(۱۰-۱)

که با در نظر گرفتن معادلات پیشین می توان به معادله نهایی زیر دست یافت

$$\frac{dL}{dt} = \frac{k_p}{L}$$

$$k_p = (1 + \alpha) D_{V_{Cu}} \frac{\Delta[V_{Cu}]}{[Cu]}$$

Error! No )

text of

specified

style in

document.

(۱۱-۱)

این معادله که با مشاهدات و نتایج تجربی سازگار است، همچنان تصحیحاتی نیز دارد که توسط ویگنر انجام شده است [۴۸].

فرآیند های زیادی برای اکسیداسیون حرارتی اکسید مس وجود دارد؛ ساده ترین آن ها حرارت دهی فویل مس در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  است که منجر به ساختار چند کریستالی می شود. مهم ترین مطالعه در این حوزه توسط تات<sup>۱</sup> و همکارانش انجام شده است که در آن رشد مرزدانه ها مورد بررسی قرار گرفته است [۵۱]. در این مطالعه آن ها متوجه شدند، که ساختار تک کریستال از فیلم  $\text{Cu}_2\text{O}$  به این روش هنگامی ایجاد می شود که آنیل کردن ساختار در فشار های بالا و تحت فشار جزئی اکسیژن اتفاق بیافتد. همچنین هرچه قدر نمونه ضخیم تر باشد، زمان بیشتر و دمای کمتری برای رشد مرز دانه ها احتیاج است. نمونه ها با ضخامت کمتر از  $400\ \mu\text{m}$  نیازمند آنیل شدن در دمای  $1120^{\circ}\text{C}$  در معرض هوا ۱۰ ساعت بودند، در حالیکه یک فویل  $670\ \mu\text{m}$  نیازمند آنیل شدن ۱۴۴ ساعته در دمای  $1090^{\circ}\text{C}$  بوده است. در مدل تات و همکارانش نمونه های  $\text{Cu}_2\text{O}$  آماده شده از دمای آنیل شدن به دمای محیط فرونشاند<sup>۲</sup> می شود و این کار از قرار دادن فیلم ایجاد شده در محیط آب انجام می شود. روند ساخت فیلم به این روش مستقل از کاهش دما بصورت آرام و یا ناگهانی لایه ی بسیار مقاومی از مرتبه  $10^4 - 10^5\ \Omega\text{cm}$  را فراهم می آورد. سپس تریویچ<sup>۳</sup> و همکارانش نشان دادند که با استفاده از فرآیند آنیل شدن در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  و بالاتر برای

---

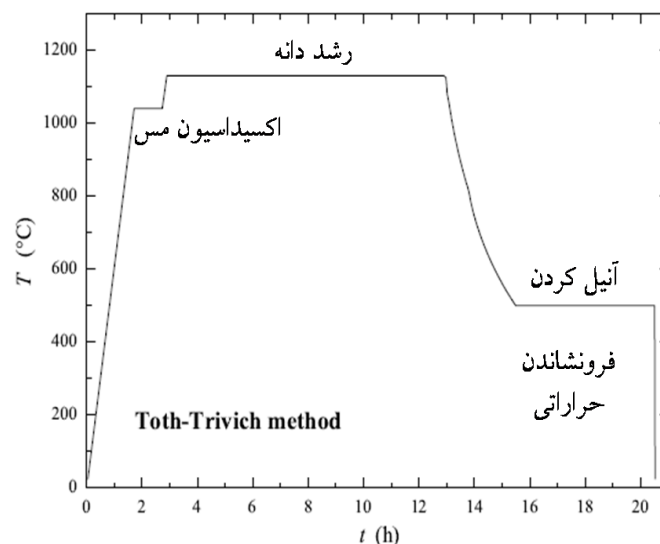
<sup>۱</sup> Toth

<sup>۲</sup> Quench

<sup>۳</sup> Trivich



چندین ساعت می توان کاهش مقاومت در فیلم نهایی را مشاهده کرد [۵۲]. در شکل ۱-۶ نحوه فرآیند حرارت دهی تات و ترویج آمده است



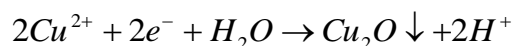
شکل. Error! No text of specified style in document. نحوه فرآیند حرارت دهی پیشنهاد شده توسط تات و ترویج [۵۲]

#### ۱-۸-۲ تهیه لایه اکسید مس به روش ترسیب الکتروشیمیایی

یکی از روش های ساخت پوشش  $Cu_2O$  استفاده از رسوب دهی به روش الکتروشیمیایی است که روشی کم هزینه و مورد توجه است و در آن می توان کنترل مناسب در رشد ساختار و مورفولوژی نهایی داشت. همچنین علی رغم روش های فیزیکی با استفاده از این روش امکان شکل گیری اکسیدهای فلزی در دمای کمتر از  $1000^{\circ}C$  فراهم می شود. از آنجائیکه در این فرآیند ماهیت نفوذ یون ها اثرگذار است، می توان با استفاده از آن پوشش دهی بر زیرلایه هادی با اشکال پیچیده را فراهم نمود که در ادوات الکترونیکی نیز قابل استفاده است. همچنین لایه نشانی در دمای پایین فرصت استفاده از زیرلایه های منعطف را ممکن می سازد. اکسیدهای فلزی از طریق فرآیند آندی و یا کاتدی شکل می گیرند؛ در هر صورت دوسازوکار برای این لایه نشانی می توان در نظر گرفت. سازوکار اول از طریق کاهش شدن جزئی یون های فلزی و گذار به تراز ظرفیت پایینی آنها است که در این حالت می توانند با آب بگونه ای

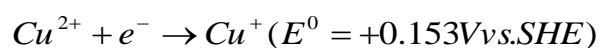
وارد واکنش شود که تشکیل رسوب داده و اکسید فلزی شکل گیرد؛ و در سازوکار دوم در اثر تغییر pH موضعی محلول در مجاورت الکترود کار، ترسیبی از اکسید فلزی در مجاورت آن اتفاق می‌افتد. [۵۳]

ترسیب الکتروشیمیایی  $Cu_2O$  مطابق با سازوکار اول و مطابق با واکنش زیر توصیف می‌شود



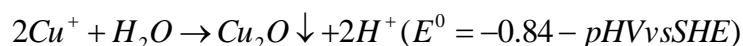
**Error! No )**  
**text of**  
**specified**  
**style in**  
**document.**  
 (۱۲)

که این معادله خود شامل دو مرحله اساسی دیگر است



کاهیده شدن الکتروشیمیایی  
 اولیه

**Error! No )**  
**text of**  
**specified**  
**style in**  
**document.**  
 (۱۳)



**Error! )**  
**No text of**  
**specified**  
**style in**  
**document.**  
 (۱۴-۱)

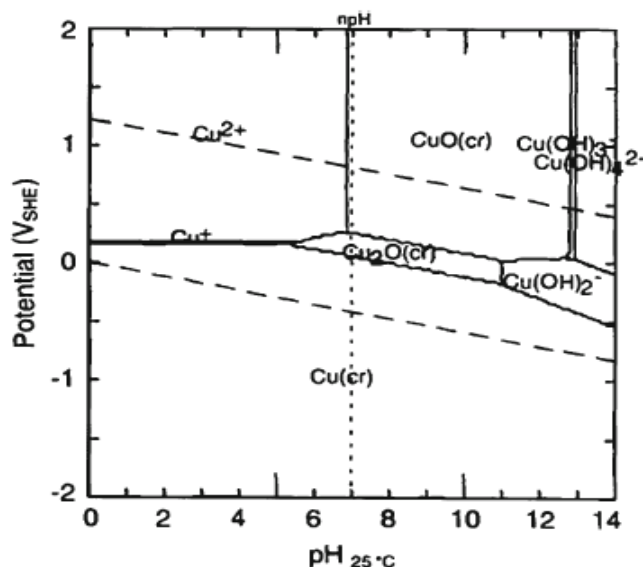
که در آن  $E^0$  پتانسیل استاندارد است. فرآیند رسوب‌دهی شیمیایی اکسید هنگامی اتفاق می‌افتد که غلظت کاتیون  $Cu^{+}$  بیشتر از میزان حد انحلال آن است. در مورد سینتیک رشد  $Cu_2O$  از نوع p اطلاعات محدودی موجود است [۵۴, ۵۵].

امکان انحلال پذیری  $Cu^{+}$  و  $Cu^{2+}$  در محلول از طریق نمودار پوربه<sup>۱</sup> قابل بررسی است؛ این نمودار که بطور کلی، میزان تغییرات پتانسیل بر حسب pH را نشان می‌دهد ناحیه پایداری گونه‌ها و احتمال تشکیل آن‌ها در نواحی مختلف را مشخص می‌کند؛ اما آهنگ رشد لایه مورد نظر را بررسی نمی‌کند. بعنوان مثال

<sup>۱</sup> Pourbaix

نمودار پوریه برای گونه‌های اکسید مس که در شکل ۱-۷ آمده است، نشان می‌دهد که امکان تشکیل  $\text{Cu}_2\text{O}$  در دمای اتاق در ولتاژ  $200\text{mV}$  بسته به میزان pH وجود دارد [۵۶, ۵۷].

هسته‌زایی  $\text{Cu}_2\text{O}$  می‌تواند بصورت همگن در الکترولیت و یا غیر همگن رو زیر لایه شکل گیرد، البته اطمینان از واقعیت شکل‌گیری مشکل است و جزئیات آن تاکنون مشخص نیست. فرآیند لایه‌نشانی همگن با تئوری DLVO قابل بررسی است [۵۸]. بطوریکه مجموعه‌ای از گونه‌های کلوئیدی با برآیند بین نیروی دافعه الکتروستاتیکی و نیروی واندروالسی پایدار شده سپس این مجموعه توسط نیروی الکتروفورسیس به سمت فیلم حرکت کرده و در آنجا رسوب را تشکیل می‌دهد. در هسته‌زایی غیرهمگن که هسته‌زایی روی زیر لایه اتفاق می‌افتد نظریه DLVO از حیث افت ولتاژ در ناحیه لایه دوگانه عمل می‌کند و سپس واکنش‌های اضافی با زیرلایه اتفاق می‌افتد. جزئیات این نظریه نیز تاکنون مشخص نیست و در اکثر تحقیقات سعی بر آن شده است که از مفاهیم اولیه هسته‌زایی و رشد در این لایه‌نشانی بتوانند روند موفولوژی و جهت‌گیری لایه  $\text{Cu}_2\text{O}$  و میکرو کریستال‌های آن را پیش‌بینی کنند. [۵۷, ۵۹]



شکل Error! No text of specified style in document. ۱-۷. نمودار پوریه محاسبه شده برای Cu

در محلول آبی در دمای  $25^\circ\text{C}$ . [۵۶, ۵۷]

<sup>1</sup> Derjagui, Landau, Verway, Overbeek

#### ۱-۲-۸-۱ ساخت پوشش $\text{Cu}_2\text{O}$ از نوع p و n به روش ترسیب الکتروشیمیایی

همانطور که قبلاً نیز اشاره شد، تمایل اکسید مس به داشتن نواقص کاتیونی است که منجر به هدایت حفره‌ها در این ماده می‌شود و لذا این ماده ذاتاً نیم‌رسانای نوع p می‌باشد. ترکیب  $\text{Cu}^{2+}$  با لاکتیک  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$  در سال ۱۹۸۷ توسط رخشانی و ورقس<sup>۱</sup> برای رشد  $\text{Cu}_2\text{O}$  استفاده شد و منجر به فیلم‌های چند کریستالی مرغوب شد [۶۰].

ترسیب الکتروشیمیایی  $\text{Cu}_2\text{O}$  از نوع نیم‌رسانای نوع n، اولین بار توسط سیرپالا<sup>۲</sup> و جایاکودی<sup>۳</sup> انجام شد که از محلول ۱ mM از  $\text{CuSO}_4$  و مقدار کمی هیدروکسید سدیم استفاده شده است تا اطمینان کافی از خاصیت کم بازی بودن الکترولیت حاصل شود؛ میزان جریان اعمالی  $5 \text{ mA/cm}^2$  بود که پارامتر مهمی در آن تحقیق محسوب نمی‌شد [۶۱]. نوع n شدن پوشش‌های این نیم‌رسانا ناشی از تشکیل تهی‌جای‌های اکسیژن در ترکیب نهایی گزارش شد که از میزان pH قابل بررسی بود، بطوریکه میزان زیاد  $[\text{OH}^-]$  که در محلول‌های الکلی ظاهر می‌شود عموماً به ساخت نیم‌رسانای نوع p منجر می‌شود. [۵۵]. در همین راستا ترسیب الکتروشیمیایی اکسید مس از محلول استات مس (II) با (  $0.01 \text{ M}$  استات مس و  $0.1 \text{ M}$  استات سدیم) با  $\text{pH}=5/7$  و  $\text{pH}=6/5$  در دمای  $55^\circ\text{C}$  مورد بررسی قرار گرفتند که بنابر آنالیز ولتاژ-خازن لایه ایجاد شده در هر دو pH خاصیت نیم‌رسانا بودن نوع n را نشان می‌دهد [۶۲]. همچنین در گزارش دیگری نشان داده شد، که پوشش ایجاد شده از الکترولیت استات مس با  $\text{pH}=4/9$  منجر به تولید  $\text{Cu}_2\text{O}$  از نوع n شده است [۵۹, ۶۱, ۶۳] در کار دیگری سیرپالا و همکارانش [۶۴] نشان داده‌اند که با آنیل کردن لایه‌های نوع n از الکترولیت استات مس در هوا و دمای بالاتر از  $300^\circ\text{C}$ ، پوشش‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  ویژگی نوع p را از خود نشان می‌دهند.

<sup>۱</sup> Varghese

<sup>۲</sup> Siripala

<sup>۳</sup> Jayakody

در این بخش به بررسی تغییرات مورفولوژی ساختار بدست آمده از روش ترسیب الکتروشیمیایی می-پردازیم. تغییرات در جهت گیری مرجح صفحات کریستالوگرافی  $\text{Cu}_2\text{O}$  تاثیر چشمگیری در خواص فیزیکی-شیمیایی این نیم رسانای اکسید فلزی دارد. بنابراین تعادل ترمودینامیکی، ساختار کریستالی هنگامی شکل می گیرد که انرژی سطحی آن به حداقل برسد؛ این شیوه ساخت را تولید ولف<sup>۱</sup> می گویند [۶۵].

این امر از طریق روابط ریاضی مرتبط با به حداقل رساندن انرژی بصورت زیر توصیف می شود.

$$\sum_{hkl} \sigma_{shkl} A_{(hkl)} = \min$$

**Error! No )**

**text of**

**specified**

**style in**

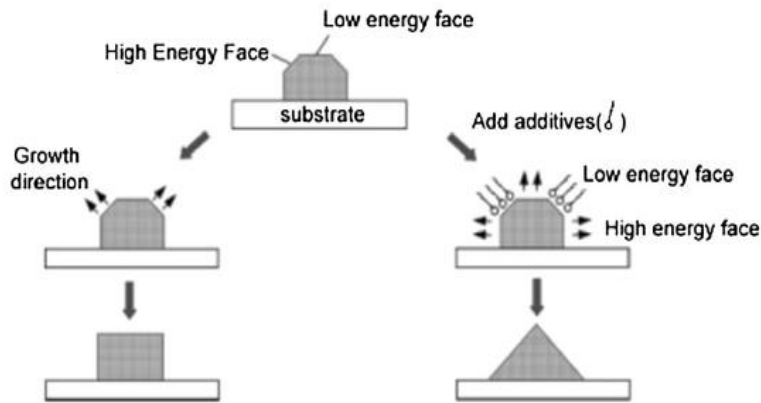
**document.**

(۱۵-۱)

که در آن  $\sigma_{shkl}$  انرژی سطحی صفحات با اندیس میلر (hkl) هستند و  $A_{(hkl)}$  سطح متناظر با آن است و جمع بروی تمامی صفحات انجام می شود. شکل ساختار، از طریق رشد صفحات متمایز ایجاد می شود و آهنگ رشد نسبی صفحات در شکل گیری آن نقش دارد. در واقع صفحاتی که دارای رشد سریع هستند تمایل به ناپدید شدن دارند، درحالیکه صفحات با رشد کند باقی مانده و شکل نهایی ساختار را ایجاد می کنند [۶۶]. صفحات مرجح<sup>۲</sup> دارای انرژی سطحی کمینه با میزان پکیدگی اتمی و استحکام بالا هستند. البته انرژی های سطحی تخمین زده برای شکل گیری کریستال در خلا با مقادیر آنها در محلول متفاوت بوده و همچنین در ترسیب الکتروشیمیایی باید میزان جذب گونه های موجود در آب و دیگر ترکیبات موجود در الکترولیت را نیز در نظر گرفت. در واقع، جذب انتخابی ترکیبات می تواند در رشد سریع و یا ممانعت رشد یک صفحه و یا صفحات خاص موثر باشد. طرحواره ی زیر نحوه رشد و شکل گیری یک ساختار را بسته به سرعت رشد صفحات کریستالی آنرا نشان می دهد [۶۷].

<sup>۱</sup> Wulff

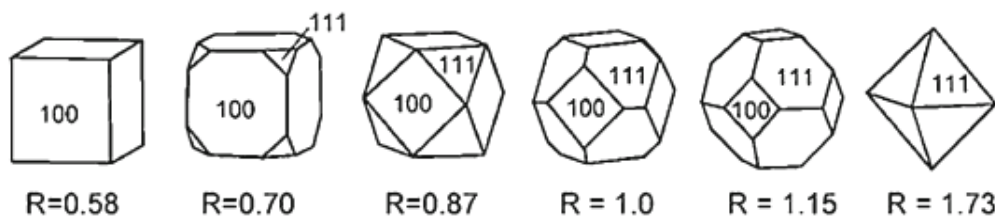
<sup>۲</sup> Exposed facets



شکل. **Error! No text of specified style in document.** ۸-۱. طرحواره‌ای از شکل‌گیری ساختار کریستال (سمت راست) با استفاده از جذب انتخابی و (سمت چپ) با توجه به آهنگ رشد متفاوت [۶۷]. در شرایط رشد سریع یعنی هنگامیکه آهنگ رشد بیشتر از انتقال جرم در محلول است، مفاهیم ترمودینامیکی نمی‌توانند برقرار باشند و در این حالت باید رشد و نفوذ یون‌های فلزی را کنترل کرد. در مورد پوشش‌های ترسیبی  $\text{Cu}_2\text{O}$ ، آهنگ رشد سریع، منجر به ایجاد ساختارهای عموماً دندردینی ساده و از نوع ستاره‌دار می‌شود [۵۷].

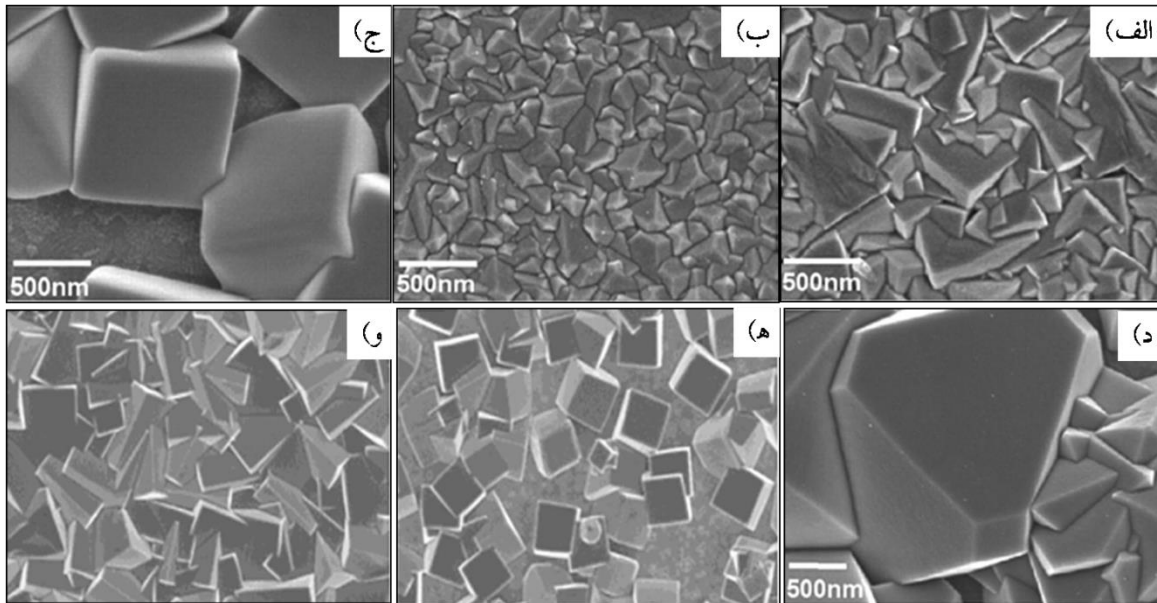
فرآیند ترسیب الکتروشیمیایی از یک الکترولیت غیر پیچیده مانند نیترات مس  $20\text{mM}$ ، معمولاً رشد ساختار  $\text{Cu}_2\text{O}$  باعث کمینه سرعت در راستای  $\langle 100 \rangle$  می‌شود که در نهایت رشد صفحات  $\{100\}$  را در پی دارد. حال اگر در این الکترولیت کمی نمک سولفات دودسیل سدیم<sup>۱</sup> (SDS) اضافه شود، جذب ترجیحی منجر به رشد صفحات  $\{111\}$  می‌شود و آهنگ رشد در راستای همین صفحات منجر به ایجاد کریستال‌های اکتاهدرال می‌شود. آهنگ رشد نسبی در طول  $\langle 100 \rangle$  و  $\langle 111 \rangle$  می‌تواند بصورت مستمر تغییر کند تا نسبت‌های دلخواه از صفحات  $\{100\}$  و  $\{111\}$  ایجاد شود. همچنین با اضافه کردن یون  $\text{Cl}^-$  و SDS می‌توان رشد در جهات  $\langle 100 \rangle$  و  $\langle 111 \rangle$  را تغییر داد و بنابراین با تغییر دادن نسبت این دو می‌توان رشد‌های نسبی از صفحات  $\{100\}$  و  $\{111\}$  را فراهم کرد. شکل ۹-۱ نمونه‌ای از مورفولوژی دانه‌های ایجاد شده در ساختار  $\text{Cu}_2\text{O}$  را با تغییر جهات مرجح نشان می‌دهد، بطوریکه می‌توان تغییر ساختار از مکعب ساده به یک هشت وجهی را مشاهده کرد [۶۷].

<sup>۱</sup> Sodium Dodecyl Sulfate



شکل Error! No text of specified style in document. ۹-۱. طرحواره‌ای از تغییرات شکل‌گیری کریستال‌ها از حالت مکعب به هشت وجهی با تغییر پیوسته  $R$  بطوریکه این پارامتر برابر نسبت آهنگ رشد در جهت  $\langle 100 \rangle$  به آهنگ رشد در جهت  $\langle 111 \rangle$  است [۶۷].

لازم است که یادآوری شود این نتایج در مورد شرایطی است که چگالی هسته‌زایی کم است و ذرات  $\text{Cu}_2\text{O}$  با سایز میکرونی و بصورت ایزوله شده شکل می‌گیرند. برای آنکه بتوان بینش صحیحی از نحوه شکل‌گیری فیلم داشت باید بگونه‌ای این مفاهیم را با مفاهیم رشد پیوسته نسبت داد؛ بدین ترتیب چگالی هسته‌زایی که با تنظیم دما تغییر می‌کند و همچنین تغییرات پتانسیل که بر تغییرات جریان اثر می‌گذارد نیز بر رشد مورفولوژی موثر خواهد بود [۵۷]. اگرچه این رویکرد امکان‌پذیر است، اما نتایج بدست آمده به وضوح آنچه که برای یک تک ذره وجود دارد نیست و لذا باعث می‌شود نتوان پوششی با جهت‌گیری مشخص در کل سطح داشت. همانطور که در شکل ۱-۱۰ نشان داده شده است، در بسیاری از موارد، پوشش‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  دارای سطوح مشخص با دانه-بندی‌های درشت‌اند که هر یک بعنوان یک تک کریستال ظاهر می‌شود [۶۸, ۶۹]. این موضوع که به انحلال‌پذیری بالا یون مس در محلول مورد استفاده مربوط است، یک تقابل واضح با دیگر اکسیدهای فلزی که دارای ساختارهای نانوکریستالی و یا آمورف است، را پدید می‌آورد [۷۰].



شکل ۱-۱۰ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  نوع p به روش الکتروشیمیایی از الکترولیت شامل الف و ج) سولفات مس  $0.02\text{M}$  و اسید لاکتیک  $0.4\text{M}$ ، ب و د) سولفات مس  $0.4\text{M}$  و اسید لاکتیک  $3\text{M}$  و ه و و) سولفات مس  $0.2\text{M}$  و اسید لاکتیک  $3\text{M}$ ؛ بطوریکه pH الکترولیت ها برابر الف و ب) ۱۱ و ج و د) ۱۳ و ه و و)  $12/5$ ، زمان لایه‌نشانی در ه و و) به ترتیب برابر ۶۰۰ و ۲۰۰۰ ثانیه [۵۷].

بنابراین مشخص است که مورفولوژی لایه‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  بسیار تحت تاثیر پارامترهای موجود در ترسیب الکتروشیمیایی است. وابستگی مورفولوژی ساختار به pH الکترولیت در شکل Error! No text of specified style in document. نشان داده شده است. همانطور که از این شکل مشخص است و

در دیگر گزارش‌ها نیز آمده است، با افزایش غلظت سولفات مس و اسید لاکتیک به ترتیب به میزان  $0.4\text{M}$  و در pH=۸ و ۹ دانه‌های هرمی ۴ وجهی شکل می‌گیرند و با افزایش pH به ۱۰ تا ۱۲ ابعاد این هرم‌ها کوتاه می‌شود [۷۱]. همچنین اگر از الکترولیتی با  $0.02\text{M}$  سولفات مس استفاده شود پوشش

$\text{Cu}_2\text{O}$  با دانه‌بندی‌هایی مربعی شکل و با صفحات مرجح  $\{100\}$  اند مشابه شکل Error! No text of specified style in document. ج ۱-۱۰ تشکیل می‌شود؛ درحالی‌که در pH ثابت، با افزایش غلظت به

میزان  $0.4\text{M}$ ، مشابه شکل Error! No text of specified style in document. ۱-۱۰، کریستال‌های هشت ضلعی ساده<sup>۱</sup> و یا برپایه مربع<sup>۲</sup> تشکیل می‌شوند که در این ساختار هر دو صفحه مرجح  $\{111\}$  و

<sup>۱</sup> Octahedral

<sup>۲</sup> Cuboctahedral



{100} وجود دارند. همچنین گزارش شده است که لایه نشانی از الکترولیت  $0.2M$  استات مس و  $0.1M$  استات سدیم در  $pH=4/8$  منجر به پیدایش مورفولوژی ستاره‌ای و در  $pH=5/8-5$  مورفولوژی دندریتی از ساختارها را باعث می‌شود [۷۲]. بصورت یک قاعده کلی سایزدهانه‌ها با میزان  $pH$  و دما ارتباط مستقیم و با مقدار چگالی جریان و یا اعمال ولتاژ، نسبتی معکوس دارند [۷۳, ۶۸, ۵۵].

از دیگر پارامترهای مهم در ترسیب الکتروشیمیایی زیرلایه مورد استفاده است بعنوان مثال اگر  $Cu_2O$  بدست آمده از لایه نشانی اکسیداسیون حرارتی بعنوان زیرلایه‌ای با دانه‌بندی درشت استفاده شود رشد اپیتکسی<sup>۱</sup> از اکسید مس بر روی آن فراهم می‌آید و این درحالیست که در شرایط مشابه، لایه‌نشانی بر روی زیرلایه‌های هادی شفاف منجر به ایجاد ساختارهای ستاره‌ای و پلی‌هیدرال می‌شود [۷۴].

همچنین عامل موثر دیگر در مورفولوژی ساختارها، حضور برخی افزودنی‌ها مانند CTAB<sup>۲</sup> در الکترولیت مورد استفاده است که یک سورفکتانت کاتیونی بشمار می‌رود؛ در این صورت رشد برگری ساختارها بصورت موازی فراهم می‌شود [۷۵]. با افزودن PVP<sup>۳</sup> که پلیمر حلال در آب است، می‌توان گذار در ساختار نانومیله‌های  $Cu_2O$  به نانوکره‌ها را داشت؛ همچنین با افزایش میزان نسبت  $PVP/Cu^{2+}$  می‌توان نانوذرات مکعبی را فراهم آورد [۷۶].

برای آنکه بتوان از ترسیب‌های الکتروشیمیایی در افزاره‌های<sup>۴</sup> الکترونیکی استفاده کرد باید اطلاعات از مشخصات آن‌ها مانند مقاومت الکتریکی را دانست. لذا تحقیقات زیادی برای مشخصه‌یابی الکتریکی لایه‌های  $Cu_2O$  به روش ترسیب الکتروشیمیایی انجام شده است و گستره‌ی زیادی از مقاومت‌های سطحی برای آن بدست آمده است که به  $pH$  الکترولیت، دمای حمام لایه‌نشانی و پتانسیل اعمالی بستگی دارد. بطوریکه گزارش شده است که مقاومت لایه‌های نوع p با افزایش  $pH$  و دما و کاهش ولتاژ اعمالی، کاهش می‌یابد. این تغییرات احتمالاً به جهت‌گیری صفحات {111} مربوط می‌شود. کمترین میزان مقاومت اندازه‌گیری شده حدود  $3 \times 10^9 \Omega cm$  برای لایه  $Cu_2O$  از نوع p و در حدود  $2 \times 10^7 \Omega cm$  برای

<sup>۱</sup> Epitaxi

<sup>۲</sup> Cetyl Trimethylammonium Bromide

<sup>۳</sup> Polyvinyl Pyrolidone

<sup>۴</sup> Devices

لایه نوع n می‌باشد. این مقاومت بالا که از نواقص این روش ناشی می‌شود، استفاده از لایه‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  را در افزاره‌های الکترونیکی محدود می‌کند. با این وجود فرآیندهای حرارتی بر روی این پوشش‌ها می‌تواند مقاومت لایه‌ها را تا سه مرتبه کاهش دهد [۷۷]

پس از آشنایی با ماهیت فیزیکی  $\text{Cu}_2\text{O}$  و نحوه‌ی ساخت آن به دو روش اکسیداسیون حرارتی و ترسیب الکتروشیمیایی به بررسی موارد موجود در سیستم‌های فتوولتائی برپایه این اکسید فلزی می‌پردازیم.

### ۹-۱ اصول سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی

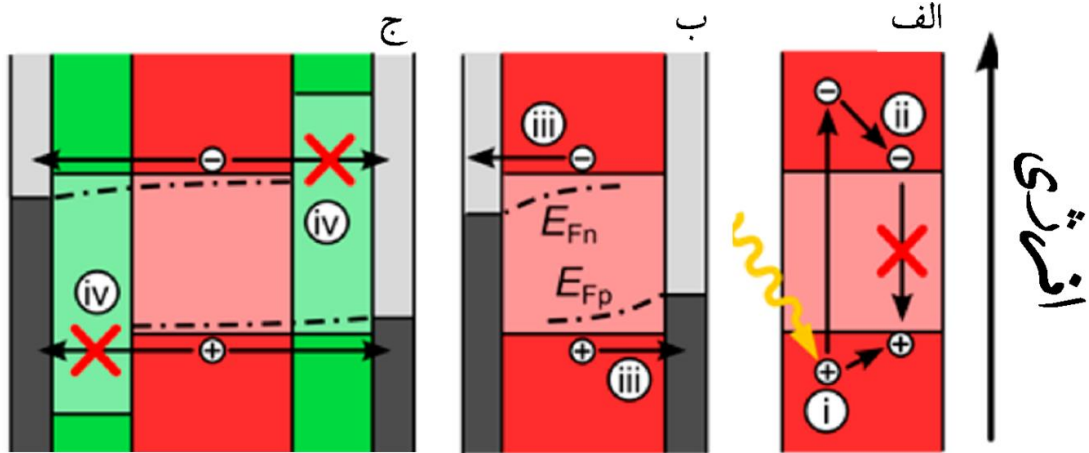
همانطور که در بخش‌های قبل اشاره شد سلول خورشیدی تمام اکسیدی از انواع سلول‌های خورشیدی لایه نازک محسوب می‌شود که در آن لایه نیم رسانای اکسید فلزی لایه جاذب محسوب می‌شود. ماهیت لایه جاذب بگونه‌ای است که مطابق شکل ۱-۱۱ الف با تابش نور، الکترون‌ها از حالتی که در تعادل ترمودینامیکی هستند به تراز بالاتر از جذب فوتونی برانگیخته می‌شوند و از آنجاییکه این تراز برانگیخته بصورت ذاتی نیمه‌پایدار است الکترون‌ها می‌توانند به تراز (نیم‌پایدار) با انرژی کمتر و حفره‌ها به تراز (نیم‌پایدار) با انرژی بیشتر منتقل شوند.

همانطور که در شکل ۱-۱۱ ب آمده است، برای آنکه انتقال<sup>۱</sup> حامل‌های اقلیت از لایه جاذب اتفاق بیافتد، لازم است که الکترون‌ها بتوانند به یک اتصال الکتریکی<sup>۲</sup> با "انرژی زیاد یعنی پتانسیل منفی" انتقال یابند و این درحالیست که برای انتقال حفره‌ها یک نیروی پیشران به سمت اتصالات الکتریکی با "انرژی پایین" ضرورت دارد.

---

<sup>۱</sup> Transport

<sup>۲</sup> Contacts



شکل. Error! No text of specified style in document. ۱-۱۱. اصول عملکرد سلول های فتوولتائی. الف) با جذب فوتون، یک الکترون برانگیخته شده و به تراز با انرژی بالاتر رفته و یک بار مثبت (حفره) در تراز انرژی پایین تر فراهم می شود (فرآیند i). ب) یک نیروی پیشران لازم است که بتواند با گرادیان تراز شبه فرمی  $E_{Fn}$  الکترون ها را به اتصال خارجی با انرژی بیشتر و با گرادیان تراز شبه فرمی  $E_{Fp}$  حفره را به اتصال با انرژی کمتر برساند (فرآیند iii). ج) علاوه بر این اتصالات خارجی باید نسبت به یک گونه حامل های حامل بار الکتریکی انتخاب پذیر باشد، بطوریکه از رسیدن بازهای منفی و مثبت به اتصالات مخالف جلوگیری کند (فرآیند iv) [۱۵].

لازم است اتصالات الکتریکی بگونه ای باشند که در جمع آوری حامل های بار امکان انتخاب گزینی وجود داشته باشد و حامل های بار مثبت نتوانند به سمت اتصال با پتانسیل منفی تر انتقال یابند و همینطور تمایل حرکت الکترون ها به سمت اتصال الکتریکی دیگر کم باشد (شکل Error! No text of specified style in document. ۱-۱۱ ج). اگر نیم رسانای ذاتی و یا آلاییده شده نوع n در مجاورت اتصالات با انرژی بالا قرار گیرند، بعلت فراهم شدن یک خمش نواری در تراز ظرفیت VB<sup>۱</sup> شرایطی فراهم می شود که حفره ها سدی را در مقابل خود احساس کنند که نمی توانند از آن عبور کنند. این حالت برای شرایطی که حفره ها می خواهند به اتصال الکتریکی مطلوب خود یعنی FC<sup>۲</sup> منتقل شوند، نیز وجود دارد. خمش نواری تراز هدایت CB<sup>۳</sup> که بین لایه نوع n و اتصال الکتریکی مربوط به آن وجود دارد، نیز مانع باز ترکیب الکترون در سطح BC<sup>۴</sup> می شود [۷۸].

<sup>۱</sup> Valance Band

<sup>۲</sup> Front Contact

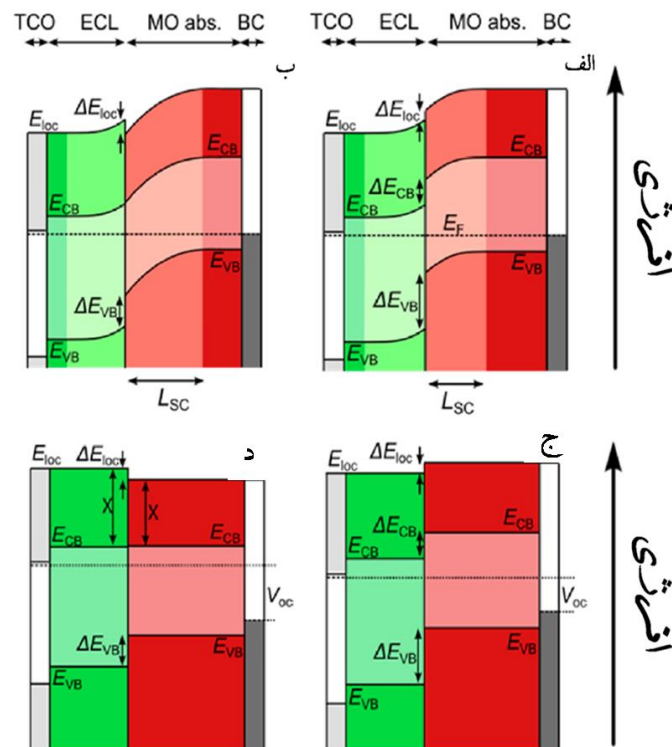
<sup>۳</sup> Conduction band

<sup>۴</sup> Back Contact

اگرچه موارد بالا نیازمندی‌های اساسی عملکرد سلول فتوولتائی را مطرح می‌کنند، اما پیش‌بینی در مورد بازده آن‌ها فراهم نمی‌کنند. در واقع برای بهبود عملکرد سلول‌های خورشیدی تک لایه‌ای لازم است انرژی گاف لایه جذب در محدوده  $1.9\text{ eV} - 1.2\text{ eV}$  باشد؛ به تعبیری لبه جذب ماده باید در طول موج  $1380\text{ nm}$  تا  $730\text{ nm}$  تغییر کند. در اینصورت بازده تئوری بیشتر از  $30\%$  تخمین زده می‌شود. این مطلب نتیجه محاسبات تعادل جزئی است که در آن نه تنها فوتون‌ها با انرژی کمتر از انرژی گاف ( $h\nu - E_g$ ) جذب نمی‌شوند بلکه فقط بخشی از فوتون‌ها با انرژی بیشتر از انرژی گاف جذب و به ماهیت جریان تبدیل می‌شود و این درحالیست که کسر  $(h\nu - E_g)/h\nu$  عمدتاً به گرما تبدیل می‌شود.

همچنین لازم است که عکس پارامتر ضریب جذب  $\alpha^{-1}$  در لایه جذب از طول نفوذ حامل‌های اقلیت LD آن کمتر باشد. این موضوع نشان می‌دهد که با توجه به طول نفوذ حامل‌های اقلیت‌ها، اغلب فوتون‌های تابیده شده باید جذب شوند و با استفاده از ساز و کاری مشابه پدیده نفوذ، حامل‌های بار به اتصالات الکتریکی برسند. این مورد می‌تواند در توسعه لایه‌های جذب جدید موثر باشد، زیرا پارامترهای  $\alpha^{-1}$  و LD از خواص ذاتی ماده به‌شمار می‌آیند و قبل از دستیابی به سلول خورشیدی کامل، می‌توانند ارزیابی شوند.

هنگام انتقال حامل‌های بار از لایه جذب به اتصالات الکتریکی مربوط به الکترون‌ها و حفره، اختلاف انرژی ناشی از عدم پیوستگی تراز والانس و تراز هدایت باید به حداقل برسد. در شکل ۱-۱۲ طرحواره‌ای از ترازهای انرژی ساختار ناهمگون n-p نوعی، هنگامی که در دو حالت نامطلوب و مطلوب در شرایط مدار باز و اتصال کوتاه است، نشان داده شده است.



شکل. **Error! No text of specified style in document.** ۱۲-۱. سلول های خورشیدی ناهمگون با اتصال نیم- رسانای n-p مشتمل بر TCO به عنوان اتصال جلویی، بخش ECL، لایه جاذب MO و بخش BC (الف) ساختار ترازى حالت نامطلوب که در اثر خمش تراز هدایت  $\Delta E_{CB}$  در اتصال ناهمگون دچار اتلاف می شود. (ب) سیستم مطلوب که نشان می دهد که دو قطبی  $\Delta E_{Loc}$  اختلاف الکترون خواهی لایه ECL و MO را جبران می کند. (ج) تحت تابش نور سلول خورشیدی نامطلوب با ولتاژ مدار-باز کمتری در قیاس با حالت مطلوب (د) مشاهده می شود [۱۵].

پارامتر  $\Delta E_{loc}$  اختلاف میدان الکتریکی سطح مشترک دو نیم رسانا را نشان می دهد.  $\Delta E_{CB}$  میزان ناپیوستگی تراز هدایت در سطح مشترک دو نیم رساناست که به علت اختلاف الکترون خواهی آنها در اتصال با یکدیگر بوجود می آید.  $\Delta E_{VB}$  که اختلاف میزان ناپیوستگی تراز ظرفیت دو لایه نیم رسانا است که ناشی از اختلاف انرژی گاف دو ماده بکار رفته در ساختار سلول خورشیدی است.

همچنین شکل. **Error! No text of specified style in document.** ۱۲-۱ نشان می دهد که دستیابی به فتوولتاژ بیشتر هنگامی حاصل می شود که  $\Delta E_{CB}$  بین لایه جاذب و لایه دیگر به کمینه خود و  $\Delta E_{VB}$  مربوطه به بیشینه خود برسد. علاوه بر این موارد میزان تولید حامل های بار در لایه جاذب نیز در نحوه عملکرد سلول های خورشیدی نیز موثر است. در واقع میزان تولید جفت الکترون-حفره از قانون بیرر-

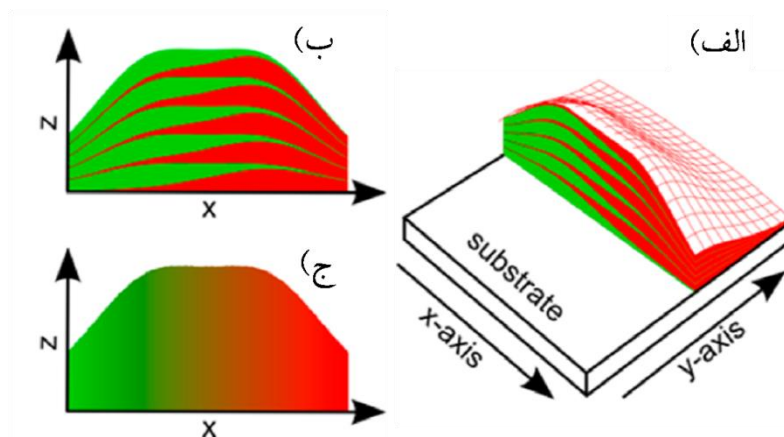
لامبرت<sup>۱</sup> یعنی  $G_0 \exp(-\alpha x)$  تبعیت می‌کند. که در آن  $G_0$  شدت تولید حامل‌ها در لایه جاذب در محلی که نور به آن می‌تابد، است. اگر اتصال شاتکی وجود داشته باشد اغلب جفت الکترون-حفره‌ها که در نزدیکی اتصال جلویی<sup>۲</sup> (FC) ایجاد می‌شوند تحت تاثیر انتخاب گزینی اتصال جلویی قرار می‌گیرند و بنابراین حفره‌ها به این اتصال الکتریکی نخواهند رسید. با اعمال ولتاژ بایاس سد شاتکی کاهش و احتمال حضور حفره‌ها در نزدیکی اتصال FC بیشتر و در نتیجه بازترکیب افزایش می‌یابد که خود باعث کاهش فاکتور پرکنندگی  $FF^*$  و ولتاژ نوری است، اما با بکارگیری لایه پنجره‌ای مانند ZnO بین لایه جاذب و اتصال الکتریکی جلو، می‌توان بطور موثر، سدی در مقابل انتقال حفره‌ها فراهم آورد [۱۵].

اگرچه انقلاب سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی یک شروع مناسب برای بررسی نیم‌رساناهای اکسیدی قابل استفاده در سیستم‌های فتوولتائی است، اما بهبود فتوولتاژ و فتوجریان آن‌ها همچنان نیازمند پیشرفت و توسعه است. در سال‌های اخیر سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی دو لایه‌ای مشتمل بر CuO و  $Co_3O_4$  بعنوان لایه جاذب نور که در مقایسه با لایه  $Cu_2O$  انرژی گاف بهتری برای جذب نور خورشید دارند مورد استفاده قرار گرفته‌اند. همچنین برای استفاده از ترکیب  $Fe_2O_3$  بعلت فراوانی و پایداری شیمیایی بعنوان لایه جاذب تمایل زیادی فراهم است [۱۵]. برای داشتن سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی با بازده مناسب، نیم‌رساناهایی جدید با انرژی گاف و تحرک پذیری مناسب حامل‌های بار ضرورت دارد تا بکارگیری آن‌ها در سلول‌های خورشیدی بازده مناسبی داشته باشد. همچنین لازم است این مواد تابع کار، ضریب جذب اپتیکی و ترازهای انرژی مناسب را در سلول خورشیدی مورد نظر را فراهم آورند. با استفاده از علم مواد می‌توان نیم‌رساناهای دو، سه و حتی چهار جزئی را فراهم آورد؛ اگرچه MO های دوتایی بیشتر شناخته شده هستند، اما ترکیبات  $A_kB_lO_m$  و  $A_kB_lC_mO_n$  که در آن A و B و C فلز هستند و  $d, k, m$  و  $n$  اعداد صحیح هستند، نیز قابل دسترس اند. همچنین برای دستیابی به اکسیدهای فلزی ترکیبی، را از طریق لایه نشانی می‌توان پوششی از منابع فلزی مختلف را بر روی زیر

<sup>۱</sup> Beer-Lambert law

<sup>۲</sup> Front Contact

لایه فراهم آورده و پروفایل ترکیب ایجاد شده متشکل از آن را بررسی کرد. برای کنترل ضخامت پوشش ایجاد شده هم می توان تعداد دفعات لایه نشانی را کنترل نمود. عمدتاً با پروسه حرارت دهی می توان به ساختاری همگن از ترکیب اکسیدی در راستای محور عمودی دست یافت در حالیکه در راستای افقی ترکیب اکسید فلزی می تواند از  $MO_1$  تا  $MO_2$  تغییر کند. طرحواره ی زیر چگونگی تغییرات این اکسید فلزی را در سه راستا، قبل و بعد از حرارت دهی را نشان می دهد [۷۹, ۸۰]



شکل ۱۳-۱. ساخت مواد ترکیبی برای دستیابی به اکسیدهای فلزی جدید (الف) نمایش سه بعدی از سطح مقطع عرضی پوشش ترکیبی به رنگ سبز و قرمز به روش پالس لیزری (ب) نمایشی از پروفایل سطح مقطع عرضی پوشش ترکیبی در راستای محور  $x$ ، (ج) نمایشی از درهم آمیختگی کامل پوشش های ترکیبی با گرادینان جانبی بعد از اعمال فرآیند حرارت دهی [۱۵]

بعنوان جمع بندی این بخش می توان گفت سلول های خورشیدی تمام اکسیدی از منظر تولید افزاره فتوولتائی ارزان قیمت و قابل اطمینان هستند. تاکنون سلول های خورشیدی دو لایه ای  $Cu_2O$ ،  $CuO$ ،  $Co_3O_4$ ،  $Fe_2O_3$  و  $BiFeO_3$  مورد بررسی قرار گرفته اند که بهترین بازده ایجاد شده از بکارگیری لایه جاذب  $Cu_2O$  فراهم شده است [۱۵]. اگر بکارگیری  $MO$  های جدید بازده مناسبی را برای سلول های خورشیدی تمام اکسیدی فراهم کند، آن ها جایگزین مناسبی برای سلول های خورشیدی لایه نازک متداول خواهد بود. انتقال از مفهومی بودن پروژه به حالت عملی و توسعه PV های جدید و همچنین استفاده از روش های محاسباتی، راهگشای مناسبی برای تولید و مشخصه یابی مواد مناسب در مدت زمان کوتاه می باشد.

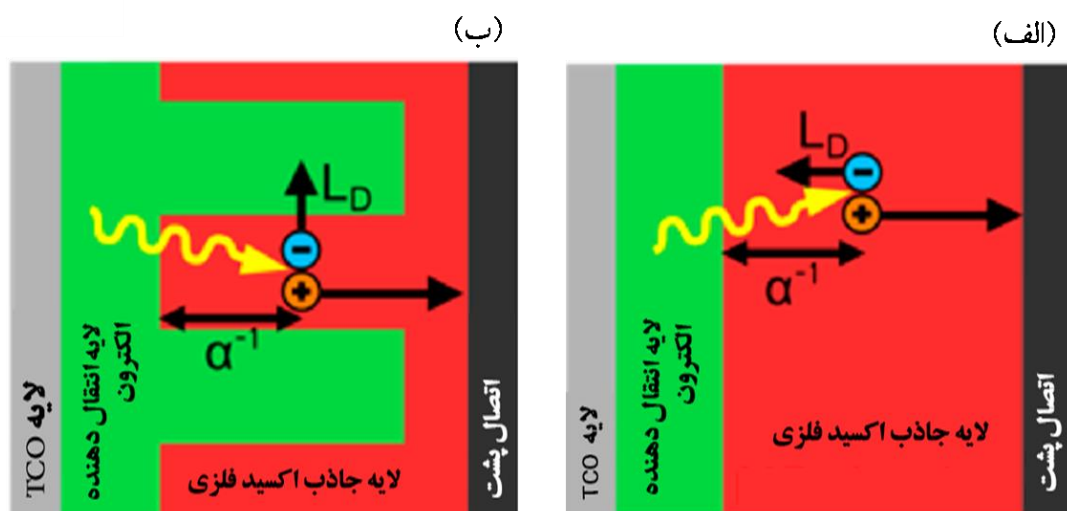
## ۱-۱۰ نقش نانو ساختارها در سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی

اکسید فلزی  $\text{Cu}_2\text{O}$  ترکیبی است که در آن طول نفوذ حامل‌های اقلیت نسبت به عمق نفوذ طول موج فوتون فرودی بسیار کوچکتر است. بالاخص اگر از روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی برای تهیه اکسید مس استفاده شود این تمایز بیشتر خواهد شد. پاراچینو<sup>۱</sup> و همکارانش طول نفوذ حامل‌های بار اقلیت (LD) در این پوشش‌ها را از مرتبه ۸۸-۵۳ nm تخمین زده‌اند، در حالیکه معکوس ضریب جذب ( $\alpha^{-1}$ ) برای  $\text{Cu}_2\text{O}$  در طول موج‌های بیشتر از انرژی گاف آن ( $\lambda = 600$ ) از مرتبه ۲/۲  $\mu\text{m}$  است [۸۱]. مشخص است که بالاخص در این نوع لایه‌نشانی، بازترکیب حامل‌های بار اقلیت بسیار محتمل می‌شود. برای بهبود جدایش موثر حامل‌های بار و کاهش مسیر حرکت حامل‌های بار اقلیت قبل از بازترکیب، استفاده از نانو ساختارها یک راهکار مناسب است؛ همانطور که از شکل ۱-۱۴ مشخص است با استفاده از نانو ساختارها، بویژه ساختارهای یک بعدی و شبه یک بعدی در مرز اتصال دو نیم رسانا، میتوان با متعامد کردن مسیر حرکت حامل‌های بار و مسیر نور فرودی، حامل‌های اقلیت بیشتری را به نیم‌رسانای نوع n رسانید و لذا میزان بازترکیب حامل‌های بار را کاهش داد؛ در واقع در این حالت احتمال اینکه حامل‌های بار پس از طی مسیر عمودی به لایه‌ی پنجره‌ای برسد، زیاد است [۱۵، ۸۲، ۸۳]؛ همچنین بکارگیری نانو ساختارها باعث افزایش سطح موثر و جذب تعداد فوتون‌های بیشتری می‌شود. بررسی‌ها نشان می‌دهد با بکارگیری نانوسیم‌های ZnO، جریان مدار کوتاه در مورد مشابه بدون استفاده از نانو ساختارها افزایش پیدا می‌کند. بیشترین بازده برای این ساختارها ۱/۵۲٪ گزارش شده است که از مورد دو لایه‌ای آن کمی بیشتر است [۸۴].

---

<sup>۱</sup> Parachino





شکل ۱. Error! No text of specified style in document. ۱۴. طرحواره‌ای از سلول خورشیدی تمام اکسیدی نوعی  $\text{Cu}_2\text{O}$  (الف) با ترکیب حامل‌های بار اقلیت در لایه‌ی جاذب، بعلت بیشتر بودن عمق نفوذ فوتون فرودی ( $\alpha^{-1}$ ) در مقایسه با طول نفوذ این حامل‌ها  $L_D$ . (ب) چگونگی تاثیر بکارگیری نانوساختارهای یک بعدی در مرز اتصال در جمع‌آوری بهتر حامل‌های اقلیت لایه‌ی جاذب [۱۵].

### ۱-۱۱ مروری بر سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی بر پایه اکسید مس

هدف از ساخت سلول‌های خورشیدی لایه نازک گریز از محدودیت‌های مواد اولیه و همچنین هزینه‌های ساخت است، بطوریکه برای کاهش هزینه پوشش نازکی از ماده جاذب استفاده می‌شود. همانطور که اشاره شد اکسیدهای فلزی کاندیدای مناسبی برای لایه جاذب هستند و در میان آن‌ها،  $\text{Cu}_2\text{O}$  با فراوانی زیاد و تولید هزینه کم از معروفترین آن‌ها است. اولین آثار فتوولتائی این نیم رسانا در دهه‌ی ۱۹۴۰، در آزمایشگاه بل<sup>۱</sup>، باردین<sup>۲</sup>، براتین<sup>۳</sup> و شاکلی<sup>۴</sup> با دستیابی به یکسوسازهای این نیم‌رسانا محقق گشت. اما در همین دوره مدل‌های سد شاتکی گسترش پیدا کردند و سلول‌های خورشیدی سیلیکونی مورد توجه قرار گرفتند و تلاش‌ها برای ساخت سلول‌های خورشیدی  $\text{Cu}_2\text{O}$  متوقف ماند. بازده تئوری

<sup>۱</sup>Bell

<sup>۲</sup>Bardeen

<sup>۳</sup>Brattain

<sup>۴</sup>Shockley

سلول‌های خورشیدی بر اساس محدوده‌ی بازده شاکلی-کوئیزر<sup>۱</sup> برای سلول‌های خورشیدی تک اتصالی تخمین زده می‌شود و لذا  $\text{Cu}_2\text{O}$  با انرژی گاف شناخته شده  $2\text{eV}$  منجر به سلول خورشیدی با بازده بیشینه‌ی تئوری ۲۰٪ می‌شود [۸۵].

سلول خورشیدی بر پایه اکسید مس در مقایسه با نیم‌رسانای دیگر که مناسب با طیف تابش نور خورشید است و انرژی گاف آن حدود  $1/34\text{ eV}$  است حدود ۳۰٪ کمتر است؛ اگرچه بازده تئوری پیش-بینی شده این نوع سلول خورشیدی که حدود ۱۸-۲۰٪ است، اما از مقادیر بدست آمده در آزمایشگاه هنوز فاصله زیادی دارد [۸۵]. سه ساختار قابل حصول برای این نوع سلول‌های خورشیدی عبارت از اتصال شاکلی<sup>۲</sup> (اتصال یکسو ساز فلز-نیم‌رسانا)، اتصال همگون<sup>۳</sup> (اتصال p-n از یک نوع نیم‌رسانا) و اتصال ناهمگون<sup>۴</sup> (اتصال p-n از نیم رساناهای مختلف) است.

از آنجائیکه اکسید مس بصورت ذاتی نیم‌رسانای نوع p می‌باشد، و روش‌های قابل اعتمادی برای دستیابی به اکسید مس نوع n وجود ندارد، ساخت سلول‌های خورشیدی با اتصال همگون از آن بر راحتی امکان‌پذیر نیست. اولین علائم حیاتی سلول‌های خورشیدی  $\text{Cu}_2\text{O}$  از اتصال ناهمگون این نیم‌رسانا با دیگر نیم‌رساناهای نوع n مانند اکسید زینک و یا ترکیبات آلاییده شده، در اوایل قرن ۲۰ ام حاصل شد. نحوه رشد این نوع سلول‌های خورشیدی از سال ۲۰۰۷ تا سال ۲۰۱۵ با در نظر گرفتن روش‌های لایه نشانی خلا و غیر خلا در شکل ۱-۲۱ نشان داده شده است. همچنین این نمودار بازده این نوع سلول-های خورشیدی با اتصال همگون و همچنین بکارگیری نانو ساختارها را نیز نشان می‌دهد. [۸۶] و [۸۴]

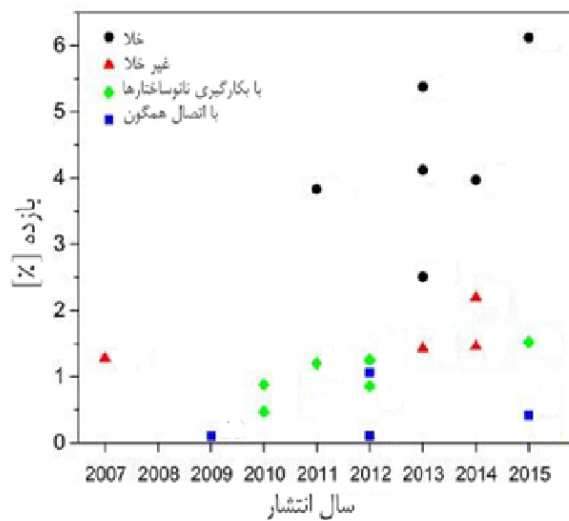
---

<sup>۱</sup> Schockley-Quisser

<sup>۲</sup> Schottky Junction

<sup>۳</sup> Homojunction

<sup>۴</sup> Heterojunction



شکل ۱-۱۵. نحوه تغییرات بازده سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی بر پایه اکسید مس در سال‌های اخیر. برچسب‌های رنگی، روش‌های لایه نشانی مبتنی بر خلاء و غیر خلاء را نشان می‌دهد. همچنین در این نمودار پیشرفت سلول‌های خورشیدی با اتصال همگون و بکارگیری نانوساختارها نشان داده شده است [۸۴].

همانطور که از این نمودار هم مشخص است، هنگامی که از روش‌های ساخت مبتنی بر خلاء استفاده نمی‌شود، معمولاً بازده سلول‌خورشیدی به ندرت کمتر از ۱٪ افزایش پیدا می‌کند که علت اصلی آن کیفیت نامناسب ساختارها در اتصال به یکدیگر می‌باشد.

در ادامه، روند تحقیقات انجام شده در ساخت این نوع سلول‌های خورشیدی را از اواخر دهه ۱۹۸۰ تاکنون بررسی می‌شود. دسته‌بندی این مطالعات بر اساس ساخت لایه جاذب  $\text{Cu}_2\text{O}$  به دو روش اکسیداسیون حرارتی و ترسیب الکتروشیمیایی است.

۱-۱۱-۱ مروری بر سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی بر پایه  $\text{Cu}_2\text{O}$  ساخته شده به روش اکسیداسیون

### حرارتی

گزارش‌های اولیه در مورد سلول‌های خورشیدی بر پایه  $\text{Cu}_2\text{O}$  به روش اکسیداسیون حرارتی بر مبنای ساختار دو لایه‌ای  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$  است؛ اولین گزارش‌های ارائه شده با بکاربردن  $\text{Cu}_2\text{O}$  از اکسیداسیون حرارتی فویل مس به ضخامت  $500\ \mu\text{m}$  بوده است که در دمای  $1050^\circ\text{C}$  و مدت زمان دو دقیقه تهیه شده و فرآیند فرونشاندن حرارتی آن در آب انجام شد. لایه‌ی پنجره‌ای در این سلول خورشیدی  $\text{ZnO}$

آلاییده شده با ایندیوم است که به روش کندوپاش<sup>۱</sup> در فشار  $2 \times 10^4$  pa فراهم شده بود. برای اتصال جلویی از پوشش طلا به ضخامت ۱۰nm استفاده شد. در این گزارش عمدتاً واکنش شیمیایی که بین لایه انتقال دهنده الکترون و لایه جاذب فراهم می‌شود بررسی شده است و بهترین بازده حدود ۰/۲۱٪ اعلام شده است. در این مطالعه نحوه عملکرد سلول خورشیدی به سد شاتکی  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  شباهت داده شده است که Cu از کاهیده شدن  $\text{Cu}_2\text{O}$  در حین لایه نشانی ZnO در فرآیند کندوپاش ناشی می‌شود که البته با افزایش مناسب اکسیژن محفظه می‌توان این روند را کاهش داد. [۸۷]

در سال ۲۰۰۴ گزارش دیگری در همین راستا از سلول‌های خورشیدی دو لایه‌ای توسط مینامی<sup>۲</sup> و همکارانش [۸۸] ارائه شد. از آنجائیکه سطح مشترک  $\text{Cu}_2\text{O}$  و لایه پنجره‌ای در عملکرد سلول خورشیدی بسیار موثر است، دو روش کندوپاش رادیو فرکانسی (r.f.s)<sup>۳</sup> و لایه نشانی لیزری<sup>۴</sup> (PLD) برای پوشش ZnO و AZO (اکسید قلع آلاییده با آلومینیوم) استفاده شد. در این روش لایه جاذب از حرارت دهی فویل مس ضخامت  $200 \mu\text{m}$  در دمای دمای  $1000^\circ\text{C}$  به مدت زمان ۲ ساعت ایجاد شد. بدون در نظر گرفتن نوع فرآیند لایه‌نشانی، سلول‌های خورشیدی ایجاد شده رفتار دیودی مناسبی در محدوده ولتاژ متقارن ۱V تا ۱V- از خود نشان داد. در روش پالس لیزری برای تهیه پوشش ZnO تعداد حامل‌های بار پوشش تهیه شده متأثر از تغییرات فشار محیط محفظه است بطوریکه در این تحقیق تعداد حامل‌های بار آن در فشار ۱Pa برابر  $10^{19} \times 1/3 \text{ cm}^{-3}$  است که با افزایش فشار به ۱۲ Pa به مقدار  $10^{18} \times 1 \text{ cm}^{-3}$  کاهش می‌یابد که باعث افزایش مقاومت لایه نیز می‌شود. البته بهترین بازده سلول خورشیدی با لایه پنجره‌ای ZnO در فشار ۱۲pa فراهم شد و بازده ۰/۹٪ با ولتاژ مدار باز ۰/۳V و جریان اتصال کوتاه  $6/62 \text{ mA/cm}^2$  بدست آمد. برای کاهش مقاومت لایه‌ی پنجره‌ای از پوشش AZO استفاده شد، این پوشش علاوه بر مقاومت کمتر نسبت به ZnO، تابع کار کمتری نیز دارد که از تعداد حامل‌های بار بیشتر آن حاصل می‌شود. در این مقاله اشاره می‌شود که استفاده از روش کندوپاش احتمالاً منجر به تخریب

<sup>۱</sup> Sputtering

<sup>۲</sup> Minami

<sup>۳</sup> Radio frequency sputtering

<sup>۴</sup> Pulse laser deposition

زیرلایه مورد استفاده می‌شود و لذا روش PLD جایگزین بهتری است. برای لایه‌نشانی AZO به روش کندوپاش بازده حدود ۱٪، ولتاژ مدار باز  $0/31 V$ ، جریان اتصال کوتاه  $7/45 mA/cm^2$  و فاکتور پرکنندگی ۴۱٪ بدست آمد، در حالیکه در روش PLD، بازده حدود ۱/۲٪ با ولتاژ مدار باز  $0/41 V$ ، جریان اتصال کوتاه  $7/45 mA/cm^2$  و فاکتور پرکنندگی ۰/۴۲٪ گزارش شد [۸۸].

ادامه تحقیقات در مورد سلول خورشیدی  $Cu_2O/AZO$  در سال ۲۰۰۵ توسط تاناکا<sup>۱</sup> و همکارانش انجام شد. در این مطالعه، میزان حرارت دهی زیرلایه در حین لایه‌نشانی PLD و کندوپاش رادیوفرکانسی بررسی شد و دمای  $200^\circ C$  بعنوان بهترین دما برای حرارت دهی اکسید مس در این فرآیند گزارش شد، بطوریکه در دمای  $250^\circ C$  افت در عملکرد سلول خورشیدی مشاهده شد [۸۹]. در سال ۲۰۰۶، مینامی و همکارانش همین تحقیق را برای ساختار  $ZnO/Cu_2O$  ادامه دادند و تاثیر دما و جهت گیری زیرلایه و هدف را بررسی کردند. اگرچه در شرایطی که هدف و زیرلایه در حالت عمود به یکدیگر قرار دارند، پوشش حاصل شده با کیفیت‌تر و رفتار سلول خورشیدی ساخته شده بهتر است، اما تاثیری که دمای اعمالی بر زیرلایه در حین فرآیند لایه‌نشانی داشت، در عملکرد سلول خورشیدی نهایی موثرتر بود. بهترین بازده سلول خورشیدی برای لایه‌نشانی  $ZnO$  با روش PLD و کندوپاش مستقیم<sup>۲</sup> به ترتیب برابر ۱/۳۹٪ و ۱/۲۴٪ بود. همچنین با بکارگیری پوشش  $GZO^3$  که اکسید زینک آلانیده شده با گالیوم است بازده حدود ۱/۵٪ گزارش شد [۹۰].

در سال ۲۰۰۸ میتیگا<sup>۴</sup> و همکارانش با استفاده از فویل  $100 \mu m$  مسی و فرآیند حرارت دهی در دمای  $1100^\circ C$  در حضور گاز اکسیژن، با اضافه کردن یون  $Cl^-$  در فرآیند دیگری که بعد از اکسیداسیون حرارتی اعمال شد، مقاومت لایه  $Cu_2O$  را کاهش دادند. سلول خورشیدی تمام اکسیدی با در نظر گرفتن دو لایه ITO و  $ZnO$  که به روش کندوپاش باریکه یونی<sup>۵</sup> فراهم شد، ساخته شدند. اتصال جلویی

<sup>۱</sup> Tanaka

<sup>۲</sup> DC Sputtering

<sup>۳</sup> Ga dope ZnO

<sup>۴</sup> Mitiga

<sup>۵</sup> Ion Beam Sputtering

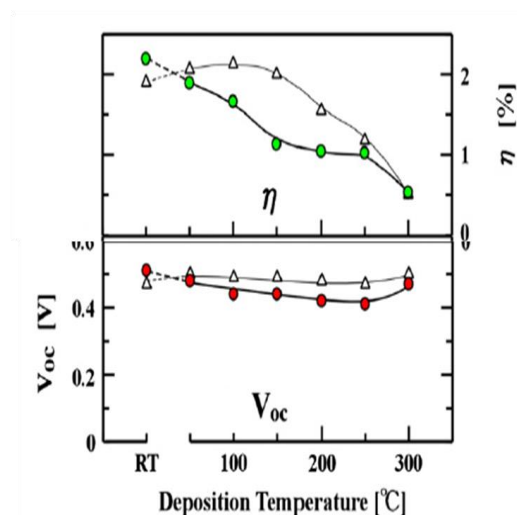
در آن  $MgF_2$  بود که نقش پوشش ضد انعکاس نور در سلول خورشیدی بحساب می‌آید. ساختار دو لایه‌ای سلول خورشیدی  $ITO/Cu_2O$  بازده  $1.07\%$  و ساختار سه لایه‌ای  $ITO/ZnO/Cu_2O$  بازده  $2.01\%$  را تولید کرد که در آن ضخامت لایه  $ZnO$  فقط  $50\text{ nm}$  بود [۹۱]. پس از این بررسی سلول‌های خورشیدی با ساختار سه لایه‌ای در گزارش‌ها بسیار مشاهده شدند. بطوریکه در سال ۲۰۱۱، گروه مینامی با توجه به این که حضور لایه نازک میانی منجر به کاهش تخریب زیرلایه در فرآیند لایه‌نشانی می‌شود، ساختار  $Cu_2O/ZnO/AZO$  را برای سلول خورشیدی تمام اکسیدی پیشنهاد دادند که بازده  $3.83\%$  را فراهم کرد. در این تحقیق، لایه جاذب  $Cu_2O$  به روش اکسیداسیون حرارتی بگونه‌ای ساخته شده است که دانه‌بندی ساختارها به  $100\text{--}1\text{ mm}^2$  افزایش یافته بود. تعداد حامل‌های بار از مرتبه  $10^{13}\text{ cm}^{-3}$  و موصلیتی آن‌ها حدود  $100\text{ cm}^2/V$  اندازه‌گیری شده بود. برای لایه نشانی لایه‌ی بافر و لایه  $AZO$  از روش  $PLD$  استفاده شده است بطوریکه اتصال پشتی طلا و  $Cu_2S$  و از نوع اهمیک بودند و محدوده‌ی تغییرات ضخامت  $ZnO$  در حدود  $30\text{--}50\text{ nm}$  گزارش شد [۹۲]. همین گروه تحقیقات خود را ادامه دادند و در سال ۲۰۱۲ در مقاله‌ای ضخامت‌های مختلفی از لایه بافر و همچنین شرایط حرارت دهی زیرلایه در روش  $PLD$  را بررسی کردند [۹۳]. بازده  $4\%$  از سلول‌های خورشیدی در ضخامت  $50\text{ nm}$  نانومتری لایه  $ZnO$  در شرایط حرارت دهی  $100^\circ\text{C}$  و لایه  $AZO$  در دمای  $150^\circ\text{C}$  به روش  $PLD$  بدست آمد. همچنین در همین سال، گزارش‌هایی مبنی بر بررسی قرارگیری ترازهای  $Cu_2O$  در کنار  $GaN$  و  $ZnO$  بر اساس طیف سنجی فتوالکترون انجام شد؛ این مطالعه نشان داد که اختلاف زیاد بین تراز رسانش  $Cu_2O$  و  $ZnO$  که برابر  $0.9\text{ eV}$  است، منجر به بازده کم در سلول‌های خورشیدی  $Cu_2O/ZnO$  می‌شود، درحالی‌که با جایگزاری  $GaN$  به جای  $ZnO$ ، این مقدار اختلاف برای  $Cu_2O$  و  $GaN$  برابر  $0.24\text{ eV}$  است که بصورت چشمگیری کمتر است [۹۴].

در سال ۲۰۱۳، نیشی<sup>۱</sup> و همکارانش به بهینه کردن شرایط لایه نشانی  $AZO$  و  $ZnO$  در ساختار  $Cu_2O/ZnO/AZO$  به روش  $PLD$  پرداختند و متوجه شدند که با افزایش میزان دمای زیرلایه به مقدار  $300^\circ\text{C}$  در فرآیند لایه نشانی  $AZO$  به روش  $PLD$ ، بازده سلول خورشیدی کاسته می‌شود.

<sup>۱</sup> Nishi

همانطور که از شکل ۱-۲۲ بالا، مشخص است، بیشینه بازده سلول خورشیدی  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AZO}$  برابر ۲/۱۹٪ و ولتاژ مدار باز برابر ۰/۵۷ در دمای اتاق بود. اگرچه اختلاف ولتاژ مدار باز برای سلول‌های خورشیدی ساخته شده کم بود (شکل پایین) اما این گروه میزان اختلاف موجود در دمای ۲۵۰°C را ناشی از پتانسیل گستردگی<sup>۱</sup> ساخته شده در ساختار p-n موجود در این دما دانستند؛ این اختلاف پتانسیل می‌تواند ناشی از اختلاف تابع کار  $\text{Cu}_2\text{O}$  و  $\text{AZO}$  باشد.

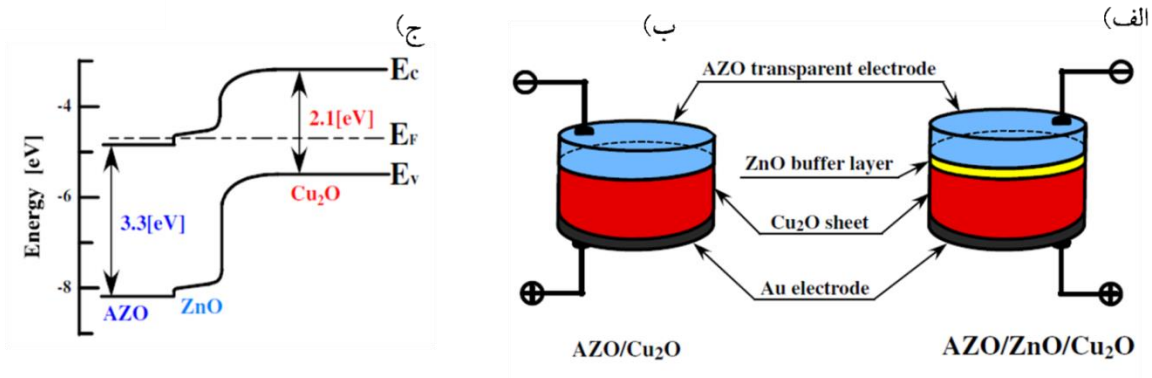
برای داشتن بازده بالاتر در این ساختار، سطح  $\text{Cu}_2\text{O}$  با کاتالیست Pd-Sn پایدار شد و سپس با بهینه کردن دیگر شرایط لایه‌نشانی لایه بافر ZnO و لایه پنجره‌ای AZO بازده ۴/۱۲٪ ایجاد شد [۹۵].



شکل ۱-۲۲. تغییرات بازده و ولتاژ مدار باز برای سلول خورشیدی ساخته شده  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AZO}$  بر اساس دمای لایه‌نشانی پوشش AZO (نقاط کروی) و ساختار  $\text{Cu}_2\text{O}$  (پوشش داده شده با AZO/Pd-Sn) (نقاط مثلثی شکل) [۹۵]

در شکل زیر طرحواره‌ای از این نوع سلول‌های خورشیدی و همچنین ترازهای سلول خورشیدی با ساختار  $\text{AZO}/\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$  نشان داده شده است. همانطور که از شکل ۱-۲۳ مشخص است، حضور لایه بافر ZnO باعث پهن شدن ناخیه تهی ساختار سلول خورشیدی می‌شود که در جدایش حامل‌های بار موثر است.

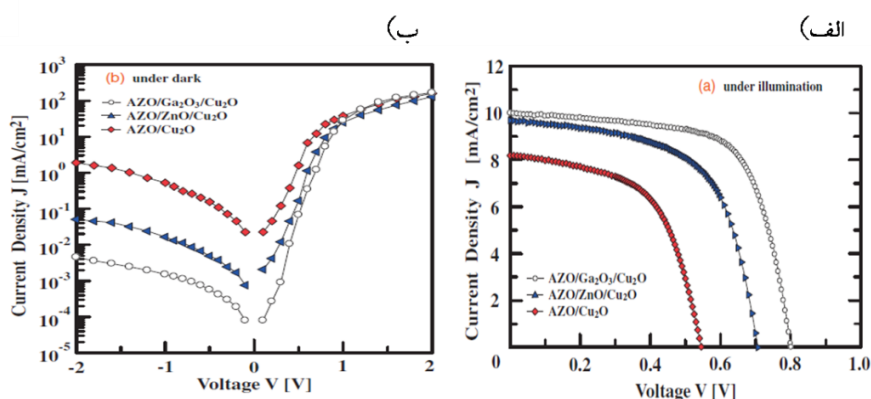
<sup>۱</sup> Built-in Voltage



شکل ۱-۲۳. طرحواره‌های از سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی با ساختار الف) AZO/ZnO/Cu<sub>2</sub>O و ب) AZO/Cu<sub>2</sub>O و ج) نمایش ترازهای انرژی سه لایه ZnO و Cu<sub>2</sub>O و AZO در کنار یکدیگر [۹۳].

در همین سال مجدداً مینامی و دیگر همکارانش، با بکار بردن لایه بافر Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> توانستند بازده سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی را به مقدار ۵/۳۸٪ برسانند. از آنجائیکه الکترون خواهی Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> نسبت به ZnO کمتر است، بگونه‌ای می‌توان آنرا مشابه تراز هدایت Cu<sub>2</sub>O در نظر گرفت و لذا ناپیوستگی بین تراز هدایت دو لایه بافر و لایه جاذب در این حالت کمتر می‌شود که در افزایش بازده بسیار موثر است [۹۴]. در این مطالعه لایه Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> که با روش PLD در بهترین شرایط لایه نشانی با فشار اکسیژن محفظه برابر ۱/۷ Pa و به ضخامت بهینه ۷۵nm فراهم شد؛ با این روش احتمال تخریب زیرلایه کم شد. افزایش فشار اکسیژن در محفظه که ناشی از اکسیژن محفظه و همچنین استخراج اکسیژن از پوشش Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> است، می‌تواند با فعال کردن اکسیژن‌های سطحی Cu<sub>2</sub>O اثر نامطلوبی بر آن بگذارد. در شکل زیر مشخصه‌یابی جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی ساخته شده تحت نور AM1,5 و تاریکی و همچنین جدول شاخصه‌های سلول خورشیدی نشان داده شده است. [۹۶]





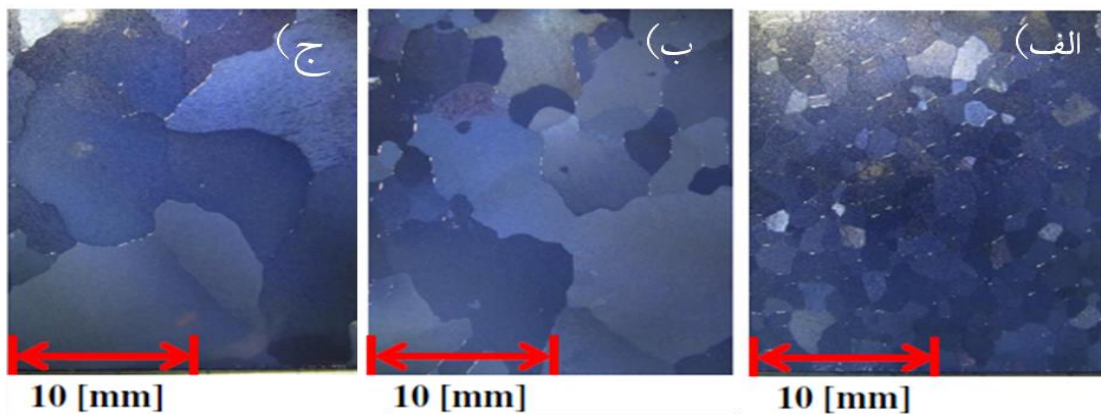
جدول شاخصه های سلول خورشیدی ساخته شده

$\eta$ (%)	FF	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	
۵/۳۸	۰/۶۷	۹/۹۹	۰/۸۰	AZO/Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Cu <sub>2</sub> O
۴/۱۳	۰/۶۰	۹/۶۹	۰/۷۱	AZO/ZnO/Cu <sub>2</sub> O
۲/۵۳	۰/۵۷	۸/۱۹	۰/۵۵	AZO/Cu <sub>2</sub> O

شکل ۱-۲۴. نمودار چگالی جریان- ولتاژ الف) تحت نور ۱،۵ AM و ب) تحت تاریکی برای سلول‌های خورشیدی ساخته شده AZO/Cu<sub>2</sub>O، AZO/ZnO/Cu<sub>2</sub>O و AZO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu<sub>2</sub>O (ج) جدول شاخصه‌های سلول‌های خورشیدی [۹۶]

گزارش دیگر این گروه بررسی تاثیر حضور لایه بافر Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O با روش PLD، بر عملکرد سلول خورشیدی نهایی بود. بهترین بازده در شرایط لایه‌نشانی با فشار محفظه ۰/۹ Pa، محفظه و میزان ضخامت ۵۰ nm از لایه بافر، با بکارگیری مقدار X=۰/۰۹، برابر ۴/۳۱٪ گزارش شد. در این حالت مقدار Voc برابر ۰/۷۳ V بود. با تغییر ضخامت لایه بافر Voc ثابت بود درحالی‌که دیگر پارامترهای فتوولتائی تغییر می‌کردند. [۹۷]

این گروه در سال ۲۰۱۴ در مورد ساختار Cu<sub>2</sub>O تهیه شده به روش اکسیداسیون حرارتی گزارشی ارائه دادند که یکی از نکات جالب آن، تفاوت میزان دانه‌بندی کریستال Cu<sub>2</sub>O از XRD با دانه‌بندی ساختار Cu<sub>2</sub>O در تصاویر میکروسکوپی (شکل) بود.



شکل Error! No text of specified style in document. ۱-۲۵ تصاویر میکروسکوپ نوری از صفحات  $\text{Cu}_2\text{O}$  ساخته شده به روش اکسیداسیون حرارتی مختلف [۹۸]

البته در واقعیت سایز دانه‌هایی که بر خواص الکتریکی پوشش‌ها و در نهایت عملکرد سلول خورشیدی تاثیرگذار است سایز کریستال‌های بدست آمده از XRD است. بطوریکه با سایز دانه‌بندی، بازده نهایی نیز افزایش می‌یابد.

برسی‌ها نشان داده بود که برای دستیابی به بازده بیشتر از ۱٪ در ساختار  $\text{AZO}/\text{Cu}_2\text{O}$  (که AZO نیز به-روش PLD تهیه شود) سایز دانه‌های کریستال  $\text{Cu}_2\text{O}$  لازم است حداقل از مرتبه ۲۰۰nm باشد. همچنین بررسی‌های این گروه نشان داد که با افزایش ناحیه تهی (L) بین دو لایه  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AZO}$ ، که ساختار دیودی با اتصال سد شاتکی است، بازده سلول خورشیدی افزایش می‌یابد. اگرچه بررسی دقیق علمی این موضوع برای آن‌ها میسر نبود، اما این بهبود می‌توانست با کاهش نواقص در سطح مشترک  $\text{AZO}/\text{Cu}_2\text{O}$  که خود ناشی از بهبود ساختار کریستالی  $\text{Cu}_2\text{O}$  است، مرتبط باشد [۹۸].

کار دیگری که در سال ۲۰۱۴ توسط این گروه ارائه شد، آلائیده کردن پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  با سدیم بود که باعث مقاومت کمتر ساختار و افزایش تعداد حامل‌های بار آن شد. در واقع تعداد حامل بار  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$  در حدود  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  در مقایسه با حامل‌های بار  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  لایه  $\text{Cu}_2\text{O}$  خالص ساخته شده بود که همچنان از تهی‌جا‌های Cu در ساختار شبکه  $\text{Cu}_2\text{O}$  ناشی می‌شد. بازده سلول خورشیدی بدست آمده از

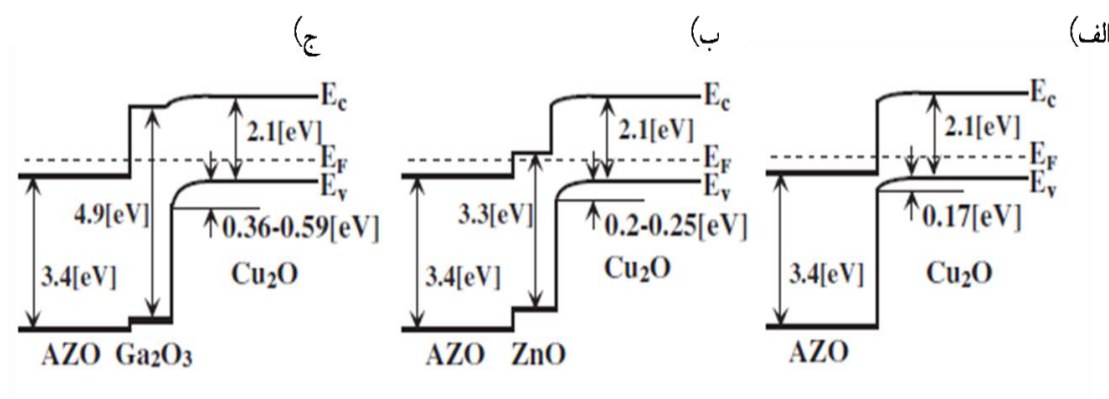
<sup>۱</sup> Depletion Length

Cu<sub>2</sub>O:Na با بکارگیری لایه بافر Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> برابر ۵/۵۳٪ گزارش شد در حالیکه بازده سلول خورشیدی با همین ساختار و بکارگیری Cu<sub>2</sub>O غیر آلائیده شده برابر ۵/۳۸٪ بود [۹۹]. این گروه در گزارش دیگری تاثیر حضور لایه‌های بافر اکسید فلزی متفاوت را که به روش PLD در ساختار سلول خورشیدی را بررسی کردند [۱۰۰]. جدول ۱- شاخصه‌های عملکرد این سلول‌های خورشیدی را با جزئیات نشان داده است که در آن  $\rho$  و  $d$  به ترتیب مقاومت سطحی و سایز دانه‌بندی ساختار لایه‌ها است.

جدول ۱- Error! No text of specified style in document. شاخصه‌های عملکرد سلول‌های خورشیدی با ساختار Cu<sub>2</sub>O/لایه بافر/AZO. لایه‌های بافر، لایه‌های اکسید فلزی هستند [۱۰۰].

Oxide	$P_o$ (Pa)	$\rho$ ( $\Omega$ cm)	$d$ (nm)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$n$ (%)
ZnO	1.0	$3.5 \times 10^3$	50	0.71	9.69	0.60	4.13
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.7	$10^5-10^6$	75	0.80	9.99	0.67	5.38
TiO <sub>2</sub>	0.6		50	0.47	7.98	0.55	2.07
	(vacuum)	$(2.4 \times 10^{-1})$	(50)	(0.41)	(6.64)	(0.41)	(1.09)
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	$5.3 \times 10^{-4}$	50	0.37	8.33	0.35	1.08
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.0		50	0.03	0.06	0.27	0.00
	(vacuum)	$(4.7 \times 10^{-1})$	(50)	(0.36)	(5.83)	(0.49)	(1.03)
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.0		50	0.00	0.02	0.25	0.00
	(vacuum)	(2.7)	(50)	(0.29)	(5.58)	(0.52)	(0.84)
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.0		50	0.38	6.14	0.50	1.16
	(vacuum)	$(1.1 \times 10^{-1})$	(50)	(0.36)	(3.42)	(0.55)	(0.68)
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0		50	0.02	0.00	0.35	0.00
	(vacuum)	-	(50)	(0.43)	(5.34)	(0.28)	(0.64)
SnO <sub>2</sub>	0.5		50	0.48	8.14	0.34	1.32
	(vacuum)	-	(50)	(0.40)	(0.53)	(0.31)	(0.07)
WO <sub>3</sub>	1.0	$1.0 \times 10^{-2}$	50	0.32	6.16	0.47	0.91
	(vacuum)	$(8.8 \times 10^{-2})$	(50)	(0.51)	(6.21)	(0.51)	(1.10)
MoO <sub>3</sub>	1.7	$1.0 \times 10^{-1}$	50	0.04	1.92	0.25	0.02
	(vacuum)	$(2.4 \times 10^{-3})$	(50)	(0.37)	(4.63)	(0.47)	(0.81)

نحوه قرارگیری ترازهای انرژی در سلول‌های ساخته شده با استفاده از لایه پنجره‌ای AZO و با حضور لایه بافر ZnO و Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در شکل ۱- ۲۶ آمده است.



شکل ۱-۲۶. طرحواره‌ای از انرژی ترازهای ظرفیت و رسانش در سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی الف) AZO/Cu<sub>2</sub>O، ب) AZO/ZnO/Cu<sub>2</sub>O و ج) AZO/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu<sub>2</sub>O [۱۰۰].

مشخص است که با حضور لایه بافر حامل‌های بار مسیر انتقال حرکت را بصورت پله‌ای طی می‌کنند و هر چقدر اختلاف EC لایه Cu<sub>2</sub>O و لایه بافر کمتر باشد این انتقال موثرتر است. مشاهده می‌شود که با بکارگیری لایه Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> انتقال حامل‌های بار موثرتر است که این امر با بازده بوجود آمده در این نوع سلول خورشیدی نیز قابل مشاهده است.

در سال ۲۰۱۴ گروه دیگری از دانشگاه کمبریج موفق به ساخت سلول خورشیدی Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O/Cu<sub>2</sub>O شدند که در آن از فویل مس بسیار خالص با ضخامت ۱۰۰ μm استفاده شده بود و تحت فرآیند حرارت دهی ۱۰۰۰°C اکسیداسیون حرارتی قرار گرفت [۱۰۱]. سپس لایه‌های بافر ZnO و Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O به روش ALD بر روی آن پوشش دهی شدند. در نهایت لایه ITO به ضخامت ۱۸۰ nm به روش کندوپاش به مدت ۵ دقیقه حاصل شد. بازده و ولتاژ مدار باز سلول خورشیدی ساخته شده توسط این گروه با لایه بافر ZnO و Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O به ترتیب برابر ۲/۲٪ با Voc=۰/۴۹V و ۱/۴۶٪ با Voc=۰/۶۵V گزارش شد.

در همین سال گروه اتواتر<sup>۱</sup> از دانشگاه کلتک<sup>۲</sup> آمریکا، روشی بر اساس طیف‌نگاری فوتوالکترون پرتو اشعه ایکس<sup>۳</sup> (XPS) برای کنترل حالت شیمیایی Cu<sub>2</sub>O بکار رفته در مرز مشترک ساختار Cu<sub>2</sub>O/ZnO ارائه داد. این کار از طریق کنترل فشار گاز ورودی O<sub>2</sub> در محفظه کندوپاش رادیو فرکانسی پوشش ZnO انجام شد. آن‌های با آنالیز XPS حالت‌ها مختلف CuO، Cu<sub>2</sub>O و Cu را بسته به شرایط لایه‌نشانی در مرز مشترک Cu<sub>2</sub>O/ZnO را مشاهده کردند و با اندازه‌گیری میزان خمش نواری ترازها تشخیص دادند که در صورت شکلگیری CuO در مرز در حدود ۰/۴ eV تغییر در خمش تراز ظرفیت سلول خورشیدی Cu<sub>2</sub>O/ZnO مورد نظر ایجاد می‌شود. این گروه، علت محدود بودن بازده سلول‌های خورشیدی بر پایه Cu<sub>2</sub>O را نداشتن یک روش مناسب برای دستیابی به سطح تکرارپذیر و استوکیومتر بین Cu<sub>2</sub>O و لایه غیر همگون آن اعلام کردند. از آنجائیکه ساختار Cu<sub>2</sub>O بعلت آنتالپی کم برابر مقدار

<sup>۱</sup> Atwater

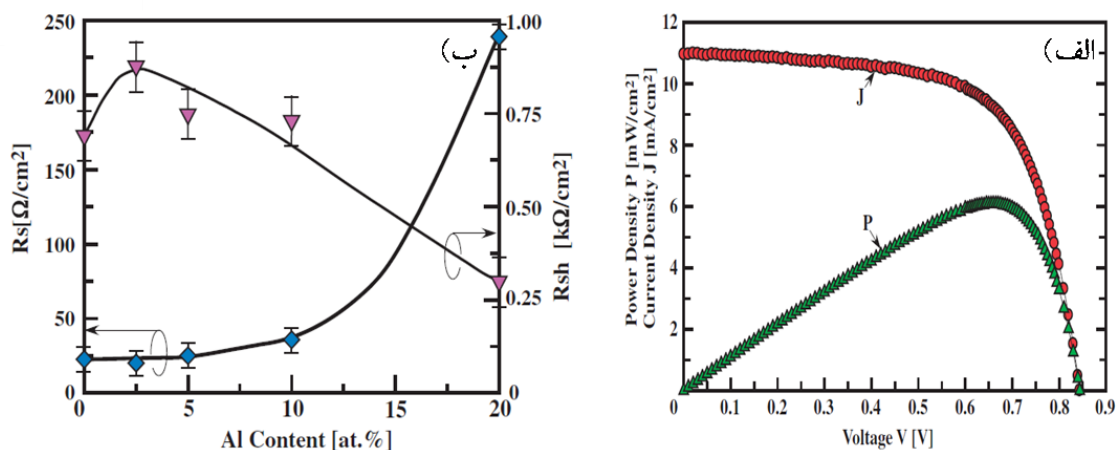
<sup>۲</sup> Caltech

<sup>۳</sup> X-Ray photoelectron spectroscopy

$168/7 \text{ kJmol}^{-1}$  - و همچنین داشتن ترازهای مختلف اکسیداسیون، نیم رسانای فعالی به حساب می‌آید، دستیابی به یک مرز مشترک تکرارپذیر در ساختار ناهمگون بسیار در عملکرد ساختار تاثیر گذار است [۱۰۲].

در سال ۲۰۱۵، مینامی و همکارانش با بهره‌گیری از ترکیب Al-Ga-O بعنوان لایه بافر و همچنین جایگزین کردن لایه جاذب  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$  به روش اکسیداسیون حرارتی، بازده  $6/1\%$  را برای سلول خورشیدی با ساختار  $\text{MgF}_2/\text{AZO}/\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{O}/\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$  را ثبت کردند [۱۰۳]. لایه بافر نوع n و لایه پنجره‌ای AZO به ترتیب با ضخامت  $50 \text{ nm}$  و  $200 \text{ nm}$  به روش PLD فراهم شدند. قرص هدف از فشار سرد مخلوط پودر  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  با نسبت صفر به ۲۰ درصد مولی ساخته و در دمای  $1000^\circ\text{C}$  سینتر شد. در شکل نمودار چگالی جریان برای بهترین نمونه سلول خورشیدی ساخته شده و همچنین نحوه تغییرات مقاومت شانت و سری برای مقادیر مختلف Al نشان داده شده است. همانطور که مشخص است در مقدار بهینه Al به میزان  $0/25$  درصد وزنی، مقاومت شانت  $R_{sh}$  به بیشینه خود و مقاومت سری  $R_s$  به حداقل مقدار خود می‌رسد.

در سال ۲۰۱۶، نیشی و همکارانش با دستکاری کردن ساختار با استفاده از ترسیب الکتروشیمیایی بازده سلول خورشیدی را ارتقا بخشیدند [۷۴]. از آنجائیکه در ترسیب الکتروشیمیایی همانطور که پیشتر نیز توضیح داده شد، پوشش ایجاد شده بسیار متاثر از زیرلایه است، با بکارگیری زیرلایه  $\text{Cu}_2\text{O}$  ساخته شده به روش اکسیداسیون حرارتی، می‌توان لایه‌ای اپتیکی از  $\text{Cu}_2\text{O}$  فراهم کرد که میزان حامل‌های بار آن در مقایسه با  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$  اکسیداسیون حرارتی کمتر است. برای ترسیب الکتروشیمیایی از الکترولیت  $0/2 \text{ M}$  سولفات مس، اسید لاکتیک  $3 \text{ M}$  استفاده شد که pH آن با استفاده از NaOH برابر مقدار ۱۲ تنظیم شد.

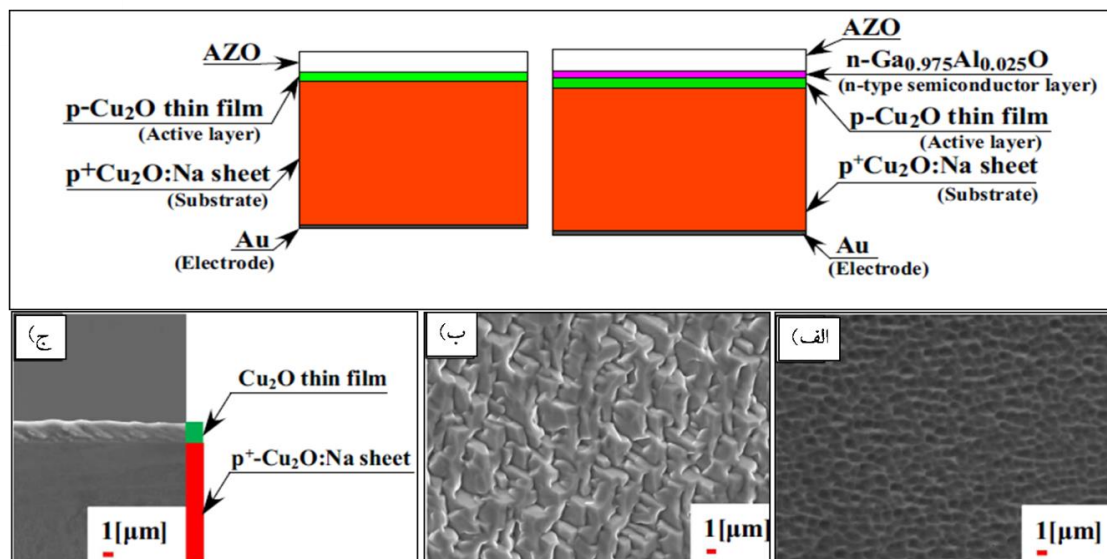


شکل ۱- ۲۷. الف) نمودار چگالی-جریان سلول خورشیدی تهیه شده با ساختار  $\text{MgF}_2/\text{AZO}/\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{O}/\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$  و ب) چگونگی تغییرات مقاومت سری و مقاومت شانت در سلول خورشیدی ساخته شده با لایه بافر  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}$  [۱۰۳].

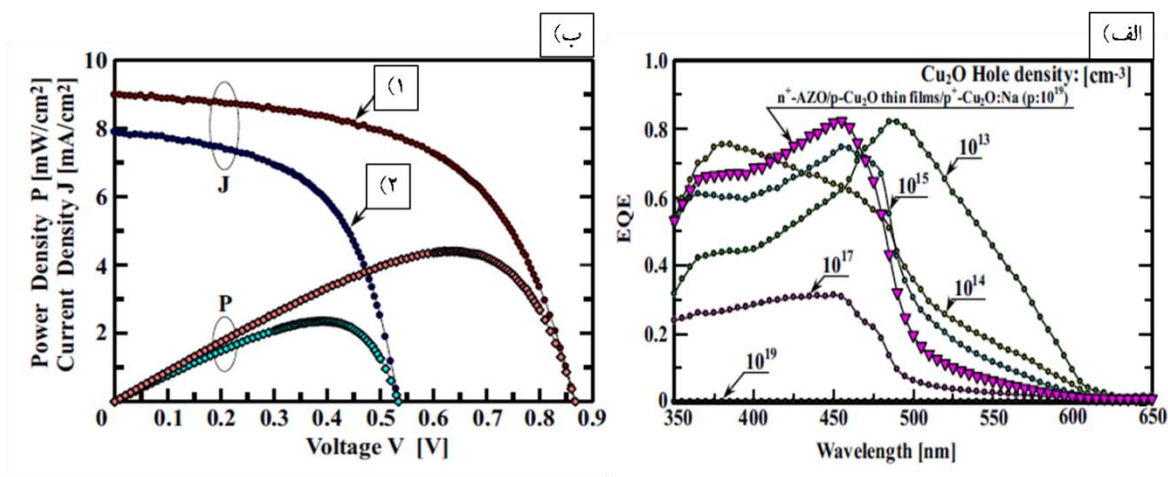
سلول خورشیدی نهایی دارای دو ساختار با حضور لایه بافر و بدون آن بصورت  $\text{AZO}/\text{p-Cu}_2\text{O}/\text{p}^+$  و  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$  و  $\text{AZO}/\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{O}/\text{p-Cu}_2\text{O}/\text{p}^+$  بود. در شکل ۱-۲۸ قسمت بالایی طرحواره‌ای از دو سلول خورشیدی مورد نظر و در پایین آن، تصاویر SEM از پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$  و لایه اپیتکسی اکسید مس رشد یافته به میزان  $0.8\ \mu\text{m}$  بر روی آن نشان داده شده است.

تعداد حامل‌های بار  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$  از مرتبه  $10^{19}\ \text{cm}^{-3}$  است، در حالیکه تعداد حامل‌های بار  $\text{Cu}_2\text{O}$  با ترسیب الکتروشیمیایی می‌تواند در محدوده  $10^{13}$  تا  $10^{17}\ \text{cm}^{-3}$  تغییر کند. با استفاده از این شیوه می‌توان به ساختار همگون سلول‌های خورشیدی بر پایه  $\text{Cu}_2\text{O}$  نزدیک شد.

آنالیز بازده کوانتومی در شکل ۱-۲۸ الف از این ساختارها نشان داد که هرچقدر اختلاف حامل‌های بار با لایه جاذب  $\text{Cu}_2\text{O}:\text{Na}$  بیشتر باشد بازده کوانتومی آن بیشتر خواهد بود. نمودار چگالی-جریان-ولتاژ سلول‌های خورشیدی ساخته شده در این تحقیق که در شکل ب آمده است، بازده دوبرابری نسبت به حالت متداول آنرا نشان می‌دهد.



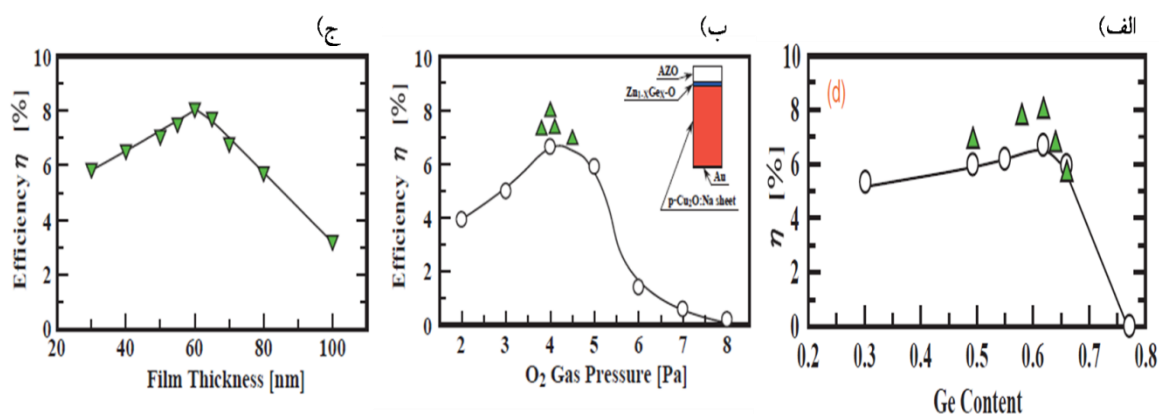
شکل ۱-۲۸. قسمت بالا: طرحواره‌ای از سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی با ساختار سمت راست) AZO/p-Cu<sub>2</sub>O/p<sup>+</sup>-Cu<sub>2</sub>O:Na (چپ) و AZO/Al<sub>0.۰۲۵</sub>Ga<sub>۰.۹۷۵</sub>O/p-Cu<sub>2</sub>O/p<sup>+</sup>-Cu<sub>2</sub>O:Na (قسمت پایین. الف) تصویر SEM از الف) ساختار صفحه p<sup>+</sup>-Cu<sub>2</sub>O:Na و ب) لایه Cu<sub>2</sub>O ترسیب شده به روش الکتروشیمیایی بر روی صفحه p<sup>+</sup>-Cu<sub>2</sub>O:Na و ج) سطح مقطع عرضی از لایه نازک Cu<sub>2</sub>O بر روی صفحه زیرلایه p<sup>+</sup>-Cu<sub>2</sub>O:Na [۷۴].



شکل ۱-۲۹. نمودار تغییرات بازده کوانتومی بر حسب طول موج فرودی برای مقادیر مختلف تعداد حامل‌های بار پوشش Cu<sub>2</sub>O به روش ترسیب الکتروشیمیایی ب) نمودار چگالی جریان برای سلول خورشیدی ایجاد شده با دو ساختار (۱) AZO/p-Cu<sub>2</sub>O/p<sup>+</sup>-Cu<sub>2</sub>O:Na (۲) و AZO/Al<sub>۰.۰۲۵</sub>Ga<sub>۰.۹۷۵</sub>O/p-Cu<sub>2</sub>O/p<sup>+</sup>-Cu<sub>2</sub>O:Na [۷۴]

بهترین بازده ارائه شده برای سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی بر پایه Cu<sub>2</sub>O توسط گروه مینامی و در سال ۲۰۱۶ با مقدار ۱/۸٪ با ساختار MgF<sub>2</sub>/AZO/Zn<sub>۰.۳۸</sub>Ge<sub>۰.۶۲</sub>O/p-type/Cu<sub>2</sub>O:Na ثبت شده است. پارامترهای موثر در عملکرد سلول خورشیدی مقادیر Ge در لایه بافر، ضخامت لایه بافر و فشار اکسیژن

محفظه لایه نشانی PLD بود. شکل ۱-۳۰ روند تاثیر گذاری مقادیر Ge در عملکرد سلول خورشیدی را نشان می‌دهد؛ افزایش مقدار Ge در بهبود Voc نیز تاثیرگذار بود، بطوریکه در حالت بهینه Voc ساختار برابر ۰/۶۲۷ بود. همچنین با توجه به شکل ۱-۳۰ مشخص است که بهترین شرایط لایه نشانی لایه بافر در فشار ۴ Pa ایجاد شده است. و شکل ۱-۳۰ نشان می‌دهد که لایه بافر به ضخامت ۶۰ nm بیشترین اثرگذاری در بهبود عملکرد سلول خورشیدی را دارد. همچنین لایه MgF<sub>۲</sub> در این ساختار نیز اثر گذار است؛ بطوریکه بدون حضور لایه MgF<sub>۲</sub> بازده ۷/۹۴٪ گزارش شده است [۱۰۴].



شکل ۱-۳۰. الف) نمودار تغییرات عنصر Ge ، ب) تاثیر میزان فشار گاز ورودی در لایه نشانی PLD (ج) نحوه تغییرات ضخامت لایه بافر مورد استفاده بر بازده سلول خورشیدی نهایی [۱۰۴].

۱-۱۱-۲ مروری بر سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی بر پایه Cu<sub>۲</sub>O ساخته شده به روش ترسیب

#### الکتروشیمیایی

اولین گزارش سلول خورشیدی مبنی بر تهیه پوشش Cu<sub>۲</sub>O به روش ترسیب الکتروشیمیایی به سال ۲۰۰۲ که توسط جورجیوا<sup>۱</sup> و همکارانش منتشر شد بر می‌گردد. در این گزارش ترسیب الکتروشیمیایی در سل دو الکترودی با الکترولیت آبی از سولفات مس بدون آب، اسید لاکتیک و هیدروکسید سدیم در pH=۹ و در دمای حمام ۶۰°C بر روی زیرلایه ITO انجام شد. در این تحقیق که لایه نشانی در جریان ثابت ۰/۵۷ mA/cm<sup>۲</sup> انجام شد، بر اساس قوانین فارادی ضخامت لایه تشکیل شده حدود ۵/۸ μm اعلام

<sup>۱</sup> Georgiva



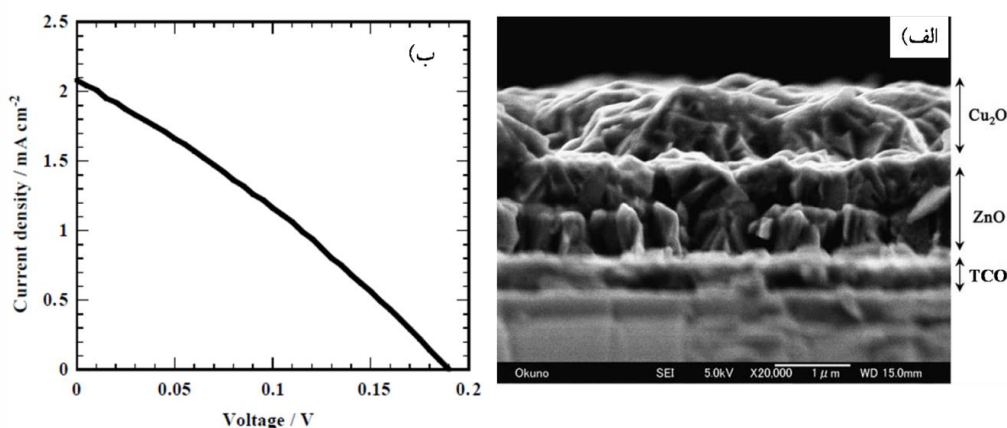
شده بود. سلول خورشیدی نهایی از پوشش دهی لایه گرافیت تهیه شد و بازده  $0.23\%$  با ولتاژ مدار باز  $340\text{mV}$  و چگالی جریان  $245\mu\text{A}/\text{cm}^2$  حاصل شده بود [105].

در سال 2004 ماتسوکا<sup>۱</sup> و همکارانش با توجه به عملکرد سلول خورشیدی دو لایه‌ای تمام اکسیدی  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$  متوجه شدند با توجه به کاهیده شدن جزئی لایه  $\text{Cu}_2\text{O}$  توسط پوشش  $\text{ZnO}$ ، لایه‌نشانی اکسید روی براحتی بر روی  $\text{Cu}_2\text{O}$  میسر نمی‌شود [106]. لذا تهیه ساختار ناهمگون  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$  ابتدا با ترسیب الکتروشیمیایی پتانسیواستات پوشش  $\text{ZnO}$  بر روی زیرلایه هادی شفاف با استفاده از الکترولیت  $0.1\text{M}$  از نیترات زینک در سلول سه الکترودی با الکتروود رفرنس  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  در ولتاژ  $0.8\text{V}$  - انجام شد و سپس ترسیب الکتروشیمیایی  $\text{Cu}_2\text{O}$  از الکترولیت سولفات مس و مالیک اسید ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ) و هیدروکسید سدیم در  $\text{pH}=9$  در دمای  $60^\circ\text{C}$  در حالت گالوانواستاتیک در سیستم سه الکترودی و میزان جریان  $3\text{mA}/\text{cm}^2$  - بر روی آن فراهم شد. در این سلول خورشیدی اتصال پشتی چسب کربن و بصورت شانه‌ای بود. سلول خورشیدی نهایی ساخته شده در دمای  $427\text{K}$  به مدت 30 دقیقه در هوا آنیل شد. همانطور که از تصویر SEM این سلول خورشیدی شکل 1-31 الف مشخص است، ضخامت هر دو لایه، حدود  $1\mu\text{m}$  است. نمودار چگالی-جریان این سلول در شکل 1-31 ب آمده است نشان می‌دهد که بازده نهایی  $0.117\%$  است؛ از آنجائیکه نواقص ناشی از عدم تطابق شبکه‌ای از مراکز اصلی بازترکیب محسوب می‌شوند، این پارامتر و همچنین انعکاس نور از سطح زیرلایه و میزان کم عبور نور فرودی از لایه  $\text{ZnO}$  از عوامل کاهش بازده بحساب می‌آید.

همچنین در این سال گزارشی در مورد تشکیل ساختار ناهمگون  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CdO}$  به‌روش ترسیب الکتروشیمیایی منتشر شد که هر دو به روش الکتروشیمیایی لایه‌نشانی شدند. الکترولیت مورد استفاده

---

<sup>۱</sup> Matsuoka

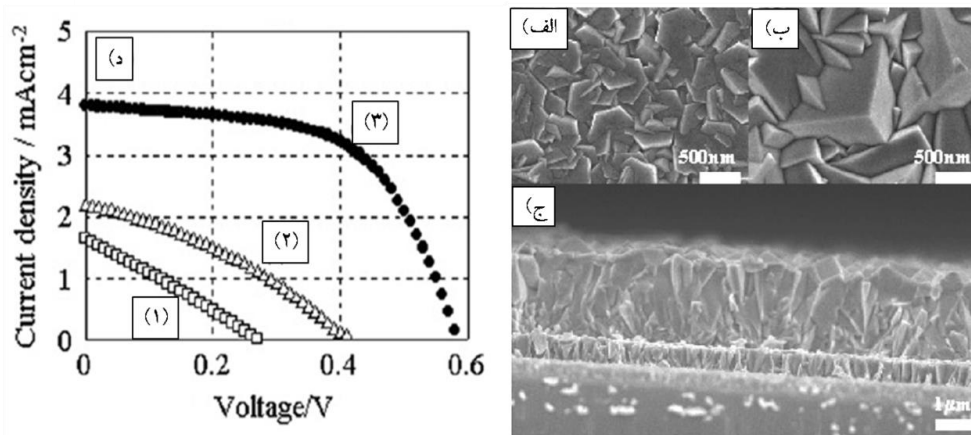


شکل ۳۱-الف) تصویر SEM از سطح مقطع عرضی و (ب) نمودار چگالی-جریان از سلول خورشیدی ساخته شده ZnO/Cu<sub>2</sub>O [۱۰۶]

برای لایه نشانی Cu<sub>2</sub>O شامل سولفات مس یک مولار و ۴۰۰ میلی لیتر از Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با مولاریته ۱ بود؛ که بهترین نتایج با مقادیر V<sub>OC</sub> و J<sub>SC</sub> به ترتیب برابر ۱/۵۶ mV و ۱/۰۲ μA گزارش شد [۱۰۷].

در سال ۲۰۰۷ ایزاکی<sup>۱</sup> و همکارانش سلول خورشیدی Cu<sub>2</sub>O/ZnO با بازده ۱/۲۸٪ را به روش ترسیب الکتروشیمیایی ساختند که در آن ابتدا لایه نشانی اکسید روی به ضخامت ۴۰۰ nm بر زیرلایه شیشه SnO<sub>2</sub>/ با اعمال جریان ثابت پالسی ۱/۴ mA/cm<sup>2</sup> - و دمای ۶۰ °C انجام شد و سپس پوشش Cu<sub>2</sub>O در دمای ۴۰°C و از الکترولیت شامل ۰/۲M از نمک سولفات مس و ۳M اسید لاکتیک با pH=۱۲/۵ که توسط محلول یک مولار KOH بدست آمده بود، بر روی آن لایه نشانی شد. در این تحقیق سایز دانه‌های اکسید روی و اکسید مس به ترتیب در حدود ۲۰۰ nm و ۳۵۰ nm گزارش شدند [۱۰۸]. شکل زیر تصاویر SEM از پوشش‌های تشکیل شده و ساختار سلول خورشیدی و نمودار J-V خورشیدی که با اعمال جریان‌های مختلف اعمالی در حین لایه نشانی الکتروشیمیایی ساخته شده است را نشان می‌دهد.

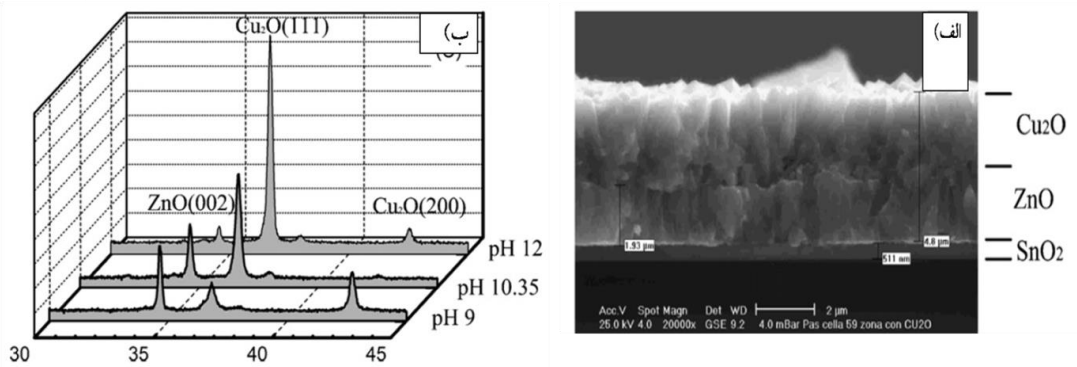
<sup>۱</sup> Izaki



شکل ۱-۳۲ تصاویر SEM از الف) پوشش ZnO و ب) پوشش Cu<sub>2</sub>O به روش ترسیب الکتروشیمیایی و ج) ساختار سلول خورشیدی TCO/ZnO/Cu<sub>2</sub>O. د) نمودار چگالی-جریان برای سلولهای خورشیدی بر پایه Cu<sub>2</sub>O که در آن ترسیب الکتروشیمیایی لایه جذب در جریان ثابت با مقدار ۱)  $-0.8 \text{ mA/cm}^2$ ، ۲)  $-4 \text{ mA/cm}^2$  و ۳)  $-1 \text{ mA/cm}^2$  انجام شده است. [۱۰۸]

گروه میتیگا و پاسرینی در سال ۲۰۰۸، پارامترهای موجود ساختار دو لایه‌ای Cu<sub>2</sub>O/ZnO را از حیث پارامترهای لایه‌نشانی اکسید مس، بررسی کردند؛ در این گزارش بسیار جالب، پوشش ZnO که از محلول ۰/۰۵M نیترات روی و به ضخامت ۱-۲ μm فراهم شده بود و دارای گاف انرژی ۳/۴ eV بود که میزان عبوری ۸۰٪ نور فرودی را داشت که تقریباً معادل میزان عبور زیرلایه شفاف هادی شیشه SnO<sub>2</sub> بود. ترسیب الکتروشیمیایی Cu<sub>2</sub>O از الکترولیت ۰/۲۵M سولفات مس و اسید لاکتیک بدست آمد. در شکل ۱- ساختار ناهمگون Cu<sub>2</sub>O/ZnO ساخته شده در این مطالعه را نشان می‌دهد.

همچنین این گروه نشان داد که میزان جهت‌گیری صفحات کریستالی لایه Cu<sub>2</sub>O به روش ترسیب الکتروشیمیایی به pH الکترولیت بسیار وابسته است بطوریکه همانطور که در شکل ۱-ب نشان داده شده است با تنظیم مقدار pH با هیدروکسید پتاسیم به میزان ۹ و کمتر از آن، جهت مرجح <100> و در مقدار ۱۲، جهت مرجح <111> است، که در اولی سایز کریستال‌ها کوچک است.



شکل ۱-۳۲. الف) تصویر SEM از پوشش ZnO و Cu<sub>2</sub>O در ساختار ناهمگون سلول خورشیدی نهایی و ب) نمودار تاثیر میزان pH الکترولیت بر شدت پیک‌های مرجح شکل گرفته در ساختار Cu<sub>2</sub>O

البته اگر جهت گیری پوشش ZnO بعنوان زیرلایه در راستای  $\langle 0001 \rangle$  باشد؛ در اغلب موارد پوشش Cu<sub>2</sub>O ترجیح می‌دهد با تبعیت از زیرلایه خود در راستای  $\langle 111 \rangle$  رشد کند که در این صورت، کمترین مقدار عدم تطابق شبکه‌ای فراهم می‌شود. در بهترین سلول خورشیدی ساخته شده در این تحقیق، میزان عدم تطابق حدود ۷/۱٪ است. بنابراین همانطور که انتظار می‌رود pH الکترولیت در عملکرد نهایی سلول خورشیدی هم بسیار موثر بود. بطوریکه در pH=۱۰ جریان نوری سلول کمتر و مقاومت سری آن نسبت به pH=۱۲ بیشتر شد. این گروه نشان دادند که با افزایش pH، پوشش Cu<sub>2</sub>O از میزان اکسیژن بیشتری برخوردار بوده و در نتیجه رسانش آن بیشتر می‌شود؛ این موضوع می‌تواند از افزایش تعداد جاهای خالی یون مس باردار و در نتیجه افزایش تعداد حامل‌های بار Cu<sub>2</sub>O ناشی شده باشد بطوریکه با تغییر pH از مقدار ۹/۵ به ۱۲/۵، هدایت لایه از مقدار  $3 \times 10^{-7} \Omega \text{cm}^{-1}$  به  $3/7 \times 10^{-5}$  افزایش می‌یابد؛ که مطابق افزایش تعداد حامل‌های بار از  $10^{12} \text{cm}^{-3}$  به  $10^{14}$  است. مقدار تحرک‌پذیری حامل‌های بار از  $0/4 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  به  $1/8$  می‌رسد. همچنین این گروه مقدار دمای حمام را هم در سلول ناهمگون نهایی موثر دانستند؛ بطوریکه با افزایش دما به مقادیر بالاتر از  $50^\circ \text{C}$  دیودهایی با Voc پایین بدست آمد. بهترین سلول خورشیدی ساخته شده در pH=۱۲ و دمای  $50^\circ \text{C}$  با بازده ۰/۴۱٪ حاصل شد که جریان اتصال کوتاه آن  $2/8 \text{mA/cm}^2$ ، ولتاژ مدار باز ۲/۶۷ و فاکتور پرکنندگی آن ۰/۵۵ بود. [۱۰۹]

در سال ۲۰۰۹ هان<sup>۱</sup> و تئو<sup>۲</sup> در گزارشی ساختار همگون از اکسید مس فراهم کردند [۱۱۰]. آنها با اشاره به به گزارش‌های دیگری که با استفاده از الکترولیت ۰/۴M سولفات مس و ۳M اسید لاکتیک با pH کمتر از ۸، پوشش Cu<sub>2</sub>O از نوع n فراهم شده بود [۶۴، ۱۱۱]، الکترولیتی برپایه استات مس و ۰/۱M استات سدیم تهیه کردند که pH آن با استفاده از اسید استیک بین ۴/۶ تا ۵/۲ تنظیم شد. در این گزارش شرایط لایه‌نشانی بر مقاومت لایه‌های Cu<sub>2</sub>O از هر دو نوع بررسی و سپس سلول خورشیدی برپایه آن‌ها ساخته شده است. اتصال پشتی از کروم و سپس طلا بر روی شیشه بدست آمد و اتصال جلویی از لایه‌نشانی ITO بصورت کامل فراهم شده و سپس بصورت نقطه‌ای آلومینیوم از طریق کندوپاش لایه‌نشانی شد. بهترین بازده برابر ۰/۱۰۳٪ با مقدار جریان اتصال کوتاه ۱/۲۲ mA/cm<sup>۲</sup> گزارش شد.

در سال ۲۰۱۰، سیرپالا و همکارانش مجدداً برای تهیه ساختار همگون سلول خورشیدی Cu<sub>2</sub>O تلاش کردند [۶۸]. در این تحقیق آن‌ها تاثیر مورفولوژی پوشش نیم‌رسانای نوع p را که تاثیر بسزایی در چگونگی مرز مشترک با نیم‌رسانای نوع n داشت را بررسی کردند. بهترین بازده سلول خورشیدی برابر ۰/۲۹٪ بدست آمد و شاخصه‌های J<sub>sc</sub>=۲/۵ mA/cm<sup>۲</sup> و Voc=۰/۴۲ V از آن حاصل شد. تابش نور از طرف زیرلایه شفاف و تحت تابش AM۱/۵ بود.

در همین سال گروه موسلمن<sup>۳</sup> و همکارانش تحقیق جامعی از استفاده نانو ساختارهای یک بعدی در سلول خورشیدی تمام اکسیدی در مقایسه با ساختار تخت آن انجام دادند [۸۴]. این گروه کم بودن جریان اتصال کوتاه این نوع سلول‌های خورشیدی را زیاد بودن طول نفوذ نور<sup>۴</sup> (یعنی ضخامتی که لازم است ۹۰٪ عمده نور فرودی را جذب می‌کند) در مقایسه با طول موثر جمع آوری<sup>۵</sup> (Lc) حامل‌های بار اقلیت تولید شده دانستند و اعلام کردند که کم بودن جریان اتصال کوتاه، خود موثرترین پارامتر در پایین بودن عملکرد سلول‌های خورشیدی است. بازده ۰/۳۶٪ با بکارگیری نانوسیم‌های ZnO با طول

---

<sup>۱</sup> Han

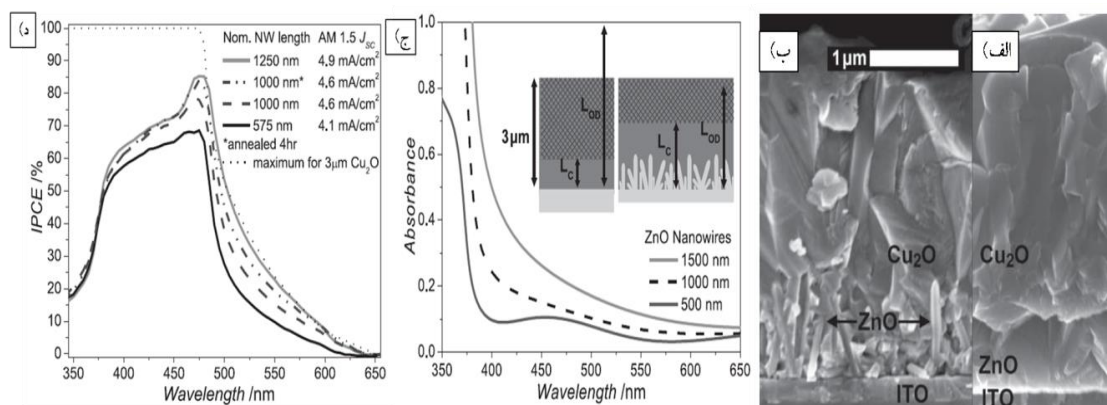
<sup>۲</sup> Teo

<sup>۳</sup> Musselman

<sup>۴</sup> Optical Depth Length

<sup>۵</sup> Charge collection length

۱ μm و لایه‌ی Cu<sub>2</sub>O به ضخامت ۲ μm که هر دو به روش ترسیب الکتروشیمیایی فراهم شده بودند، گزارش شد. شکل ۱- الف و ب به ترتیب تصویر SEM از ساختار سطحی ZnO/Cu<sub>2</sub>O و ساختار NW ZnO/Cu<sub>2</sub>O را نشان می‌دهد. این گزارش نشان می‌دهد، با بکار بردن آرایه‌ای از نانوسیم‌ها در ساختار ناهمگون مورد نظر، میزان جذب طول موج فرودی با افزایش طول نانوسیم‌ها بهبود یافته است (شکل ۱-ج). همچنین طرحواره‌ی درونی شکل ۱-ج، نقش نانوساختارهای یک بعدی را نشان می‌دهد، زیرا با جذب نور بیشتر، مقدار LOD در سلول خورشیدی کاهش می‌یابد؛ همچنین درصد بیشتری از حامل‌های بار تولید شده جمع‌آوری شده و در عملکرد سلول خورشیدی نقش ایفا می‌کنند و باعث بهبود LC می‌شود. این گروه مشاهده کردند که با افزایش طول نانوسیم‌ها در ساختار مدنظر علاوه بر افزایش جذب نور فرودی در مرز مشترک ZnO و Cu<sub>2</sub>O، تقریباً از تمام قسمت‌های پوشش Cu<sub>2</sub>O حامل‌های اقلیت، قابلیت جمع‌آوری را داشته و لذا میزان IPCE حاصل از سلول خورشیدی افزایش می‌یابد (شکل ۱-ج).



شکل ۱-Error! No text of specified style in document. ۳۳. تصویر SEM از ساختار ناهمگون ZnO/Cu<sub>2</sub>O با بکار بردن ساختار الف) صفحه ای و ب) نانوسیم‌های ZnO (ج) نمودار جذب بر حسب طول موج برای طول‌های مختلف نانوسیم‌ها در سلول خورشیدی؛ طرحواره داخلی نحوه تاثیر نانوسیم‌ها را در طول میزان جذب نوری و طول جمع‌آوری حامل‌های بار نشان می‌دهد. د) نمودار IPCE بر حسب طول موج. [۸۴]

در سال ۲۰۱۱، ساخت سلول خورشیدی با لایه پنجره‌ای اکسید روی به ضخامت ۵ μm به روش کندوپاش گزارش شد که در آن لایه جاذب Cu<sub>2</sub>O با روش ترسیب الکتروشیمیایی بر روی آن فراهم شده بود. پوشش‌دهی این لایه از الکترولیت بر پایه CuSO<sub>4</sub> با pH=۱۱/۵ حاصل شده بود و آنالیز XRD از آن نشان داد که شدت پیک مرجح <110> نسبت به پیک‌های دیگر کمینه بود. از آنجائیکه حضور

این پیک، نواقص سطحی در مرز مشترک  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$  را پیش‌بینی می‌کند، بنابراین ساخت این سلول خورشیدی در حالت بهینه فراهم شده بود و بازده آن در این شرایط با اتصال جلویی ITO، برابر ۰/۲۴٪ گزارش شد که با حرارت‌دهی کل افزاره، بازده می‌تواند تا میزان دو برابر افزایش یابد [۱۱۲].

در همین سال لیو<sup>۱</sup> و همکارانش با یک مطالعه تجربی-تئوری نشان دادند که برای سلول خورشیدی برپایه لایه جاذب  $\text{Cu}_2\text{O}$  به‌روشن ترسیب الکتروشیمیایی، طول موثر جمع‌آوری و یا طول انتقال حامل‌های بار<sup>۲</sup> در حدود ۴۳۰ nm است، درحالی‌که ضخامت لایه جاذب  $\text{Cu}_2\text{O}$  و لایه پنجره‌ای ZnO بکاررفته عمدتاً به ترتیب برابر ۱۶۰۰ nm و ۷۲۰ nm بود [۱۱۳]. بنابراین آن‌ها استفاده از نانوساختارها در کاهش طول انتقال حامل‌های اقلیت یعنی الکترون‌ها را، برای کاهش بازترکیب حامل‌های بار موثر دانستند. در همین راستا گروه دیگری سه ساختار (فیلم  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$  (فیلم  $\text{ZnO}$  (نانوسیم)  $\text{ZnO}$  و (فیلم  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$  (نانوتیوپ)  $\text{ZnO}$  را بررسی کردند که بهترین بازده مربوط به ساختار (فیلم  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$  (نانوسیم)  $\text{ZnO}$  با مقدار ۰/۱۳٪ بود که در مقایسه با بازده ۰/۰۲٪ برای ساختار صفحه‌ای  $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$  پیشرفت قابل‌قبولی بوده است. [۱۱۴]

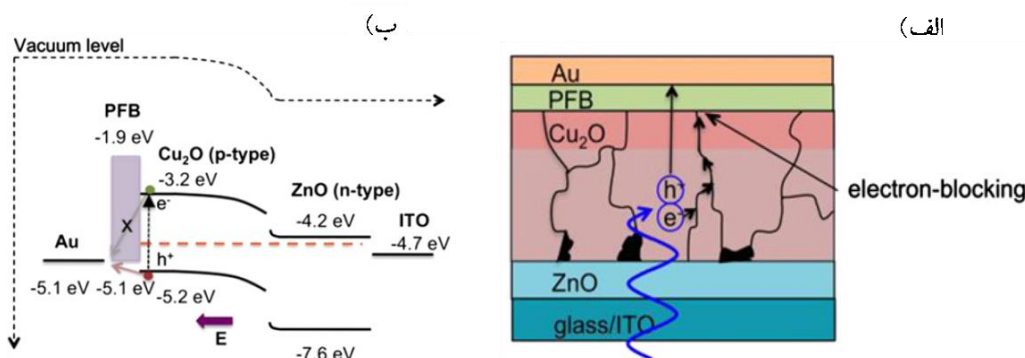
گرشن<sup>۳</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۲ تحقیقی برای افزایش طول انتقال حامل‌های اقلیت و بهبود میزان جذب نور با طول موج‌های کم در سلول‌های خورشیدی  $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$  انجام دادند [۱۱۵]. در این گزارش از یک لایه پلیمرنیم‌رسانا PFB<sup>۴</sup> بین لایه جاذب و اتصال پشتی آن که از جنس طلا بود، استفاده شد که مانع رسیدن الکترون‌ها به اتصال پشتی شده بود (شکل ۱-). همچنین استفاده از این پلیمر کاهش ضخامت لایه جاذب از ضخامت ۳ μm به ۱/۳۵ μm را باعث شد. بازده بدست آمده با حضور لایه پلیمری برابر ۰/۳۶٪ در مقایسه با بازده ۰/۲۴٪ بدون حضور آن بود که تقریباً ۳۳٪ افزایش را نشان داده بود و با بهینه کردن ضخامت لایه جاذب در سلول خورشیدی بازده بیشینه ۰/۴۶٪ حاصل شد.

<sup>۱</sup> Liu

<sup>۲</sup> Carrier transport length

<sup>۳</sup> Gershon

<sup>۴</sup> poly(9,9-dioctylfluorene-co-bis-N,N'-(4-butylphenyl)-bis-N,N'-phenyl-1,4-phenylenediamine)/



شکل ۱-۳۴. طرحواره‌ای از سلول خورشیدی صفحه‌ای ZnO/Cu<sub>2</sub>O با بکارگیری بافر پلیمری PFB که مانع رسیدن الکترون به اتصال پشتی می‌شود و (ب) نمایش ترازهای انرژی PFB Au /Cu<sub>2</sub>O/ZnO /ITO [۱۱۵].

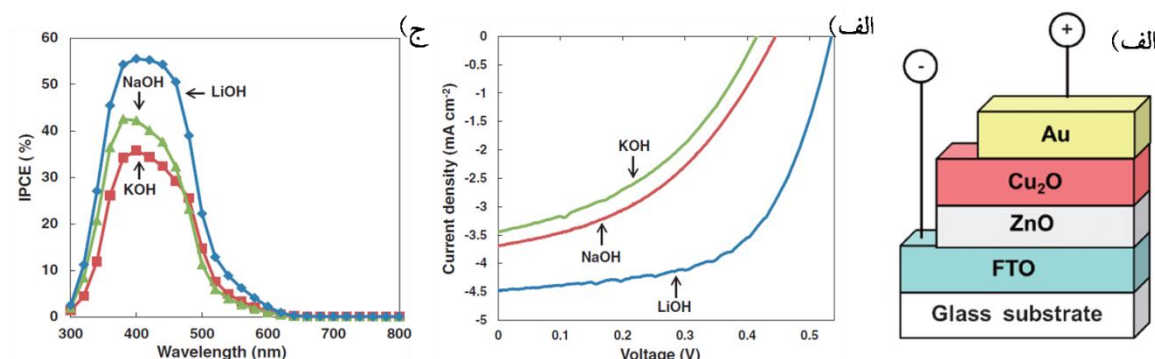
در همین سال نیز گزارشی در مورد استفاده از ساختارهای کربنی (C<sub>۶۰</sub>) بعنوان لایه انتقال دهنده الکترون در حضور لایه ترسیبی Cu<sub>2</sub>O به روش الکتروشیمیایی ارائه شد. استفاده از این ساختار امکان جدایش الکترون در مرز مشترک و انتقال آن به لایه اتصال جلویی که در این تحقیق Al بود را باعث شده بود [۱۱۶].

گروه دیگری در سال ۲۰۱۲ برای بهبود ساختار لایه پنجره‌ای ZnO از لایه‌نشانی به روش کندوپاش و سپس ترسیب الکتروشیمیایی استفاده کردند. سپس لایه جاذب Cu<sub>2</sub>O به روش ترسیب الکتروشیمیایی از محلول آبی CuSO<sub>۴</sub> بر روی آن پوشش داده شد. با استفاده از این روش علاوه بر تامین ضخامت ZnO مورد نظر بعنوان لایه پنجره‌ای از ایجاد هر گونه خلل و فرج در ساختار جلوگیری شد. سلول خورشیدی که در آن از لایه‌نشانی کندوپاش با توان ۸۰w برای پوشش دهی ZnO استفاده شده بود، بیشینه بازده با مقدار ۱/۰۲٪ را فراهم کرد [۱۱۷].

همانطور که در گزارش‌های ارائه شده در این فصل مشخص است، برای تنظیم pH الکتروولیت مورد استفاده برای لایه نشانی Cu<sub>2</sub>O، از نمک هیدروکسیدی استفاده می‌شود. در مطالعه‌ای تاثیر این نمک تنظیم کننده pH، در عملکرد سلول خورشیدی نهایی مورد بررسی قرار گرفت [۱۱۸]. در این بررسی مشخص شد که استفاده از نمک LiOH در سلول خورشیدی ZnO/Cu<sub>2</sub>O (شکل ۱-۳۵ الف)، عملکرد بهتری را نسبت به NaOH و KOH باعث می‌شود (شکل ۱-۳۵ ب). استفاده از این ماده منجر به بیشینه شدن شدت پیک صفحه <111> به <200> شده بود که این امر باعث کاهش چشمگیر مقاومت



سری یعنی حرکت موثر حامل‌های بار و افزایش IPCE شد (شکل ۱-۳۵ ج). همچنین در این سلول خورشیدی با بازده ۰/۵٪ و ولتاژ مدار باز برابر ۰/۵ V، جریان نشتی کمترین میزان و در نتیجه مقاومت شانت بیشترین مقدار را نشان داده بود.

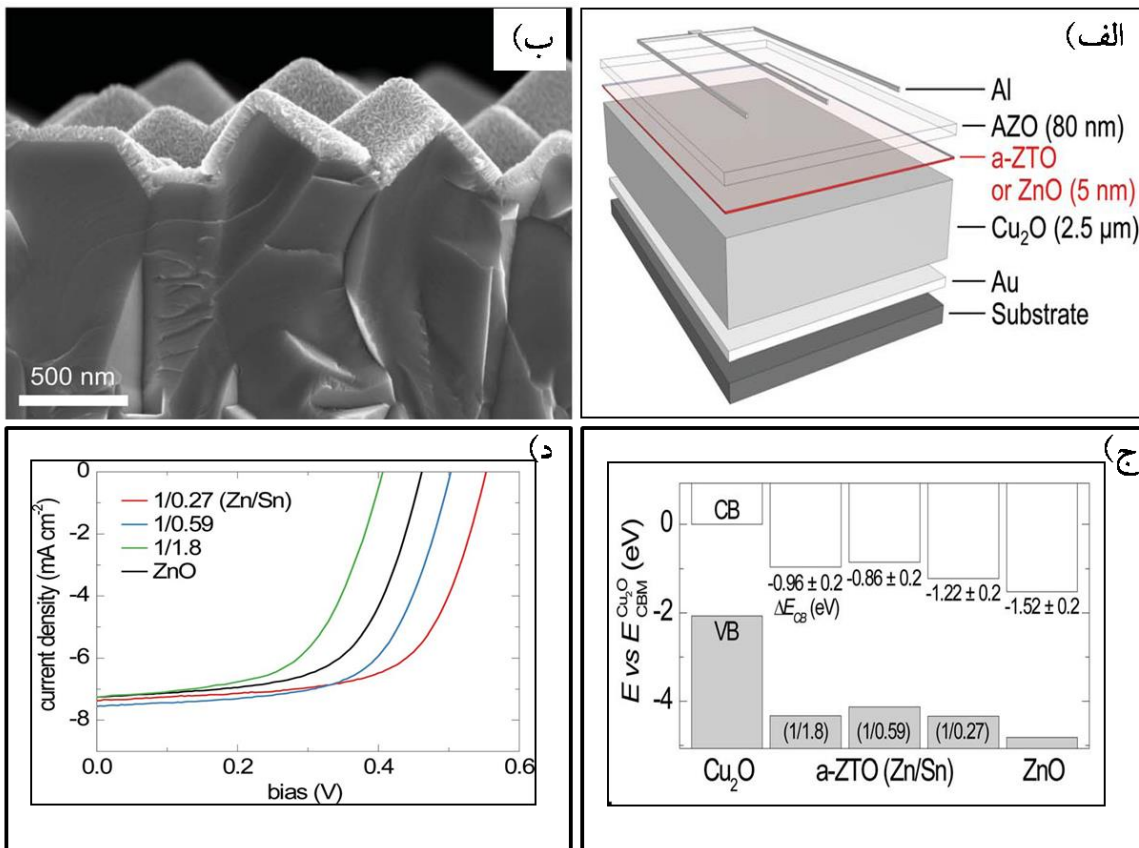


شکل ۱-۳۵. Error! No text of specified style in document. (الف) طرحواره‌ای از سلول خورشیدی تمام اکسیدی ZnO/Cu<sub>2</sub>O، (ب) نمودار چگالی جریان-ولتاژ و (ب) نمودار IPCE از سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی با استفاده از نمک اضافه شده مختلف در حین لایه نشانی Cu<sub>2</sub>O [۱۱۸].

بوناسیسی<sup>۱</sup> و همکارانش نشان دادند که استفاده از یک لایه بافر ۵۰nm اکسید فلزی سه گانه می‌تواند از بازترکیب در سطح مشترک لایه جاذب و لایه انتقال دهنده الکترون جلوگیری کند و ولتاژ مدار باز و جریان اتصال کوتاه را بهبود بخشد [۱۱۹]. در این گزارش لایه بافر آمورف اکسید ترکیبی از قلع و روی با نسبت‌های مختلفی از Zn/Sn و لایه پنجره‌ای آمورف AZO به روش ALD<sup>۲</sup> لایه نشانی شده بودند. در شکل ۱-۳۶ الف و ب و ج به ترتیب طرحواره‌ای از سلول خورشیدی، تصویر SEM از ساختار تهیه شده و تغییرات ترازهای انرژی سلول خورشیدی با مقادیر مختلف Zn/Sn نشان داده شده است.

<sup>۱</sup> Buonassisi

<sup>۲</sup> Atomic Layer Deposition



شکل ۱-۳۶ الف) طرحواره‌ای از سلول خورشیدی تمام اکسیدی با حضور لایه بافر آمورف. ب) تصویر SEM از سطح مقطع عرضی از لایه ترسیبی Cu<sub>2</sub>O و پوشش آمورف ZTO و لایه AZO، ج) همبستگی ترازهای انرژی هدایت و ظرفیت برای Cu<sub>2</sub>O، ZnO و لایه های بافر با نسبت‌های مختلف Zn/Sn که با آنالیز XPS بدست آمده است. د) نمودار چگالی-جریان برای سلول‌های خورشیدی ساخته شده با نسبت‌های مختلف Zn/Sn [۱۱۹].

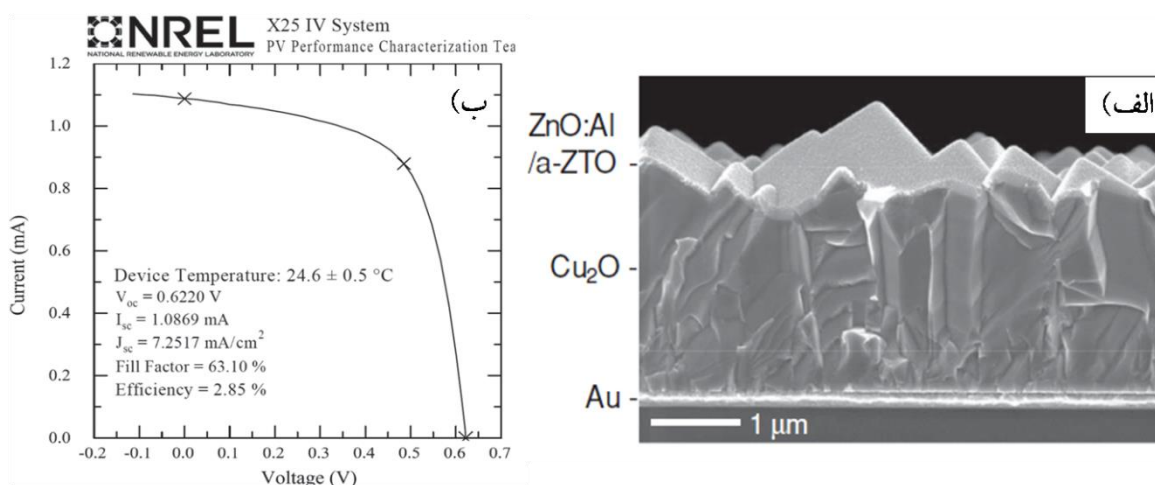
شکل ۱-۳۶ د) نمودار چگالی-جریان سلول‌های خورشیدی ساخته شده با مقادیر مختلف Zn/Sn را نشان می‌دهد؛ بازده سلول خورشیدی ساخته شده برابر ۲/۶۵٪ و ولتاژ مدار باز آن برابر ۰/۵۵ V شده است.

در همین راستا در سال ۲۰۱۴ گوردن<sup>۱</sup> و بوناسیسی لایه Cu<sub>2</sub>O به ضخامت ۲/۵ μm به روش ترسیب الکتروشیمیایی را بر زیرلایه Ti/SiO<sub>2</sub>/Au که سطح مقطع ۳×۵ mm<sup>۲</sup> توسط فرآیند لیتوگرافی برای آن مشخص شده بود را پوشش دادند. سپس لایه بافر آمورف اکسید قلع-روی ZTO<sup>۲</sup> و لایه پنجره‌ای

<sup>۱</sup> Gordon

<sup>۲</sup> Zinc Tin Oxide

AZO به روش ALD بر روی آن پوشانده شد؛ از لایه  $MgF_2$  که خاصیت ضدانعکاسی دارد هم استفاده شد [۱۲۰]. روش ALD باعث می شود کنترل بیشتری بر روی لایه نشانی وجود داشته باشد و از کاهیده شدن  $Cu_2O$  به  $Cu$  جلوگیری شود. تصویر SEM این ساختار و همچنین نمودار J-V آن که توسط NREL<sup>۱</sup> هم به ثبت رسیده است، در شکل ۱-۳۷ شان داده شده است.



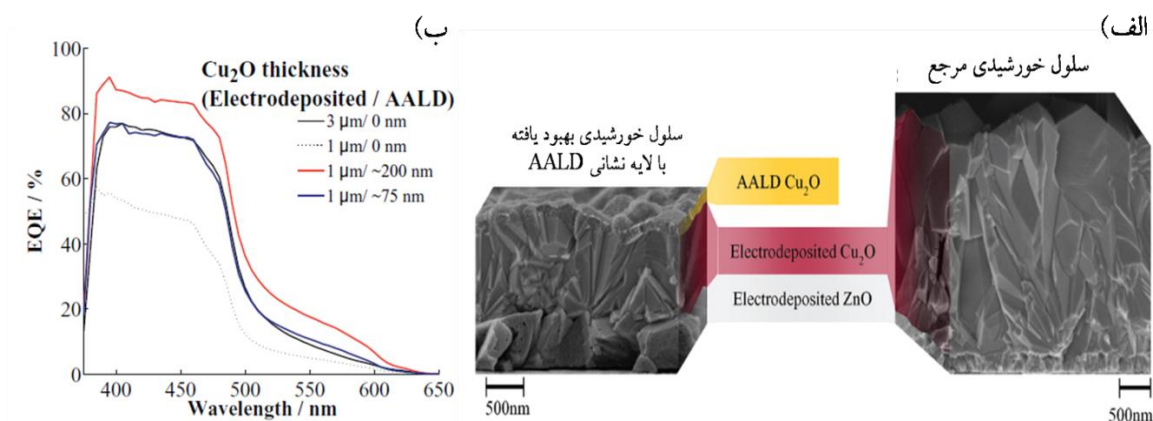
شکل ۱-۳۷. Error! No text of specified style in document. (الف) تصویر SEM از سطح مقطع عرضی و (ب) نمودار J-V ثبت شده توسط NREL از بهترین سلول خورشیدی با ساختار  $Cu_2O/a-ZTO/AZO$  [۱۲۰]

مارین<sup>۲</sup> و همکارانش از لایه نشانی  $Cu_2O$  به روش AALD<sup>۳</sup> بر روی همین ترکیب به روش ترسیب الکتروشیمیایی گزارش کردند [۱۲۱]. پوشش نهایی علاوه بر اینکه حامل های بار بیشتری نسبت به لایه فقط ترسیب الکتروشیمیایی  $Cu_2O$  داشت، ضخامت کمتری از لایه جاذب را فراهم کرده بود. بطوریکه با این روش لایه نهایی دارای ضخامت ۱ μm به روش ترسیب الکتروشیمیایی و ضخامت ۲۰۰ nm به روش AALD داشت، درحالیکه در صورت استفاده از لایه فقط ترسیب الکتروشیمیایی ضخامت لایه جاذب نهایی برابر ۳ μm بود (شکل ۱-۳۸ الف). از آنجائیکه طول موثر جمع آوری حامل های بار اقلیت در سلول های خورشیدی بر پایه  $Cu_2O$  ترسیبی الکتروشیمیایی  $> 1 \mu m$  است، در عملکرد این سلول

<sup>۱</sup> National Renewable Energy Laboratory

<sup>۲</sup> Marin

<sup>۳</sup> Atmospheric Atomic Layer Deposition



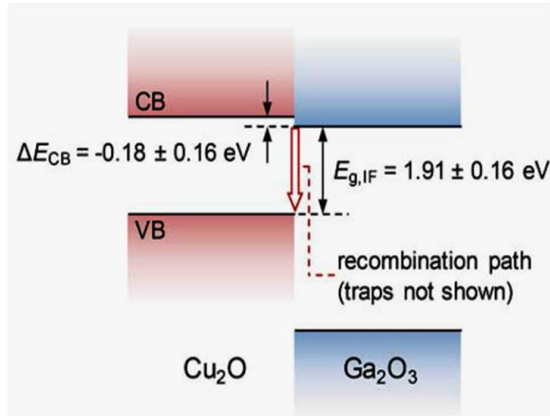
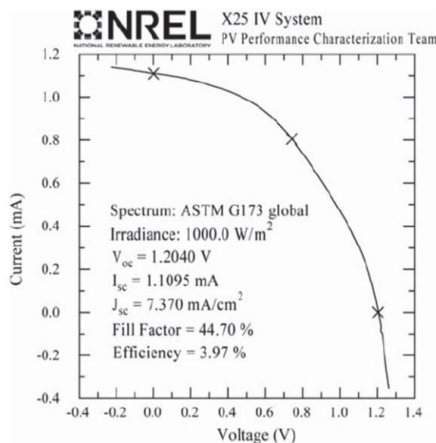
شکل ۳۸-۱. Error! No text of specified style in document. تصویر SEM از سلول خورشیدی سمت راست ZnO/Cu<sub>2</sub>O و سمت چپ ZnO/Cu<sub>2</sub>O/Cu<sub>2</sub>O<sup>+</sup> و (ب) نمودار بازده کوانتومی از سلول‌های خورشیدی ساخته شده با ضخامت‌های مختلف از لایه‌ی Cu<sub>2</sub>O جاذب [۱۲۱].

خورشیدی با ساختار جدید مقدار بیشتری از حامل‌های بار اقلیت حضور دارند که بازده کوانتومی (EQE) سلول در شکل ۳۸-۱، این موضوع را نشان می‌دهد.

در همین سال، گروه گوردن و بونانسی و همکارانشان با بکارگیری پوشش Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به ضخامت ۱۰ nm در سلول خورشیدی بر پایه Cu<sub>2</sub>O ترسیب الکتروشیمیایی، به ولتاژ مدار باز ۱/۲ V دست یافتند. بنظر می‌رسد حضور این لایه با بهبود بخشیدن به خمش ترازهای انرژی ساختار مطابق شکل ۳۹-۱ الف، باز ترکیب‌های درونی را کاهش می‌دهد. بازده سلول خورشیدی بهینه با ساختار (۸۰ nm)/AZO(۱۰ nm)/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(۲,۵ μm)/Cu<sub>2</sub>O(۲,۵ μm)/Au که لایه بافر و لایه پنجره‌ای به روش ALD و لایه جاذب به روش ترسیب الکتروشیمیایی فراهم شده بود برابر ۳/۹۷٪ گزارش شده که مقدار چگالی جریان اتصال کوتاه آن برابر ۷/۳۷ mA/cm<sup>۲</sup> بود و همانطور که در شکل ۳۹-۱ ب مشخص است توسط NREL ثبت شده است [۱۲۲].

در راستا تولید نانوساختارهای یک بعدی ZnO/Cu<sub>2</sub>O جهت بهبود جدایش جفت الکترون-حفره گزارشی در این سال ارائه شد.

<sup>۱</sup> External Quantum Efficiency



شکل ۱-۳۹. طرحواره‌ای از ترازهای انرژی هدایت و ظرفیت لایه جاذب  $\text{Cu}_2\text{O}$  و لایه بافر  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  در کنار یکدیگر و (ب) نمودار چگالی-جریان از سلول خورشیدی ساخته شده  $[\text{Au/Cu}_2\text{O/Ga}_2\text{O}_3/\text{AZO}]$  [۱۲۲].

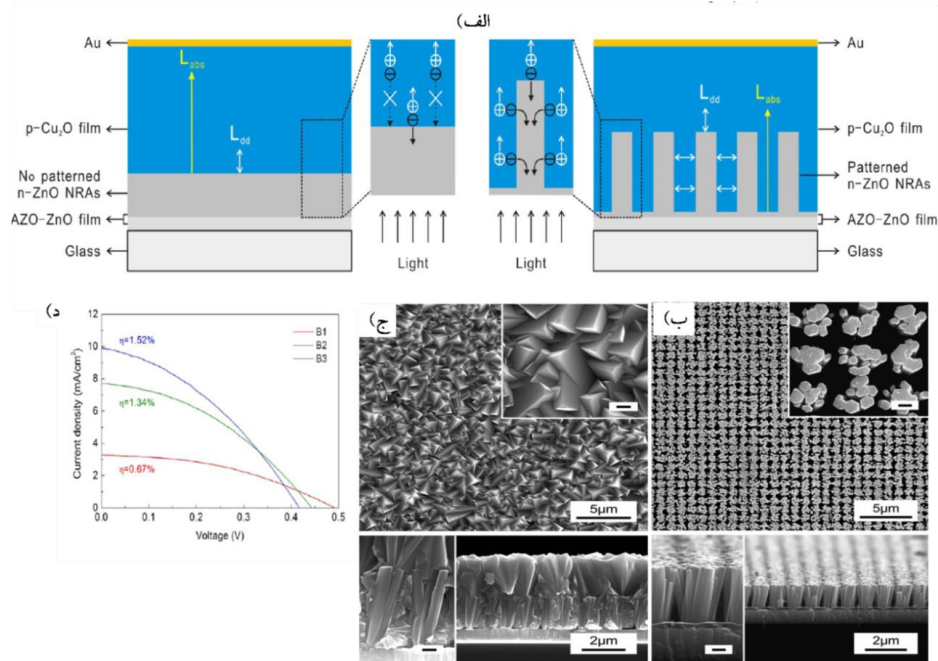
در شکل ۱-۴۰ الف طرحواره‌ای از نحوه جدایش حامل‌های بار نشان داده شده است. در این مطالعه، الگوهای مختلفی از نانومیله‌های  $\text{AZO/ZnO}$  با استفاده از کندوپاش و سپس لیتوگرافی آماده شدند که برای رشد آرایه‌ای از نانومیله‌های  $\text{ZnO}$  که از محلول روی نیترات و هگزامتیلن تترامین<sup>۱</sup> با غلظت  $0.05\text{M}$  تهیه شده بودند، بکار رفتند؛ رشد در دمای  $95^\circ\text{C}$  و به مدت  $3\text{h}$  انجام شد که تصویر SEM آن در شکل ۱-۴۰ ب آمده است. سپس از محلول سولفات مس  $0.4\text{M}$  و اسید لاکتیک  $3\text{M}$  با حضور  $4\text{M}$  هیدروکسید سدیم با  $\text{pH}=12/5$  لایه نشانی اکسید مس انجام شد؛ مورفولوژی آن مطابق شکل ۱-۴۰ ج است. برای اتصال جلویی از طلا به میزان  $100\text{nm}$  استفاده شد. نمودار چگالی جریان-ولتاژ برای سلول های خورشیدی مختلف ساخته شده در شکل ۱-۴۰ د آمده است؛ مشخص است که بهترین بازده مربوط به ساختار ایجاد شده با نانومیله‌های  $\text{ZnO}$  با الگویی مربعی است که برابر  $1/52\%$  بود [۱۲۳].

همچنین در همین راستا، در گزارشی در این سال، گروه لیو<sup>۲</sup> نانوسیم‌های  $\text{ZnO}$  تهیه شده به روش الکترورسی<sup>۳</sup> را بر روی لایه‌ی پکیده‌ی  $\text{ZnO}$  به روش چرخشی لایه‌نشانی کرد و سپس لایه‌ی  $\text{Cu}_2\text{O}$  را به روش ترسیب الکتروشیمیایی را بر روی آن فراهم و از پوشش نقره برای اتصال جلویی استفاده کردند [۸۳].

<sup>۱</sup> hexamthylentertramine

<sup>۲</sup> Liu

<sup>۳</sup> Electrospinning



شکل 1. الف طرحواره‌ای از نحوه جدایش الکترون-حفره در ساختارهای سطحی (شکل سمت چپ) و ساختارهای یک بعدی (شکل سمت راست) در سلول خورشیدی ZnO/Cu<sub>2</sub>O و تصویر SEM از (ب) آرایه‌های تهیه شده یک بعدی مربعی شکل از AZO/ZnO (ج) سلول خورشیدی ساخته شده از Cu<sub>2</sub>O ترسیب شده بر روی آرایه یک بعدی مربعی شکل AZO/ZnO و (د) نمودار چگالی جریان-ولتاژ برای ZnO (B<sub>1</sub>) بدون الگو، (B<sub>2</sub>) با الگوی خطی و (B<sub>3</sub>) با الگوی مربعی [۱۲۳]

با توسعه تحقیقات در زمینه ساخت نانو ساختارهای یک بعدی، در سال ۲۰۱۶، لونگ<sup>۱</sup> و همکارانش نانومیله‌ها و نانوتیوپ‌های ZnO را به روش الکتروشیمیایی ترسیب دادند و سپس پوشش Cu<sub>2</sub>O را به همین روش بر روی آن فراهم آوردند تا هزینه‌های ساخت را کاهش دهند. بررسی چگونگی اتصال‌های ZnO و Cu<sub>2</sub>O در این ساختار ناهمگون با توجه به نشت جریان تاریک بررسی شد؛ در این بین نانوتیوپ‌های ZnO بازده دوبرابری را نسبت به ساختار تشکیل شده، توسط نانومیله‌های این نیم رسانای اکسیدی را باعث شدند [۱۲۴].

در سال ۲۰۱۴ سلول‌های خورشیدی همگون Cu<sub>2</sub>O توسط شو<sup>۲</sup> و همکارانش مجدداً مورد بررسی قرار گرفت؛ آن‌ها با کنترل میزان بار منتقل شده در لایه نشانی ترسیب الکتروشیمیایی، به ترتیب به مقدار ۰/۱۳۵C/cm<sup>۲</sup> و ۰/۲۰۸C/cm<sup>۲</sup> برای پوشش‌های اکسید مس نوع n و نوع p، موفق به ساخت سلول خورشیدی همگون با بازده ۰/۴۲ درصد شدند [۱۲۵]. سپس در سال ۲۰۱۶ پنزر<sup>۳</sup> و ژو<sup>۱</sup> و همکارانش با

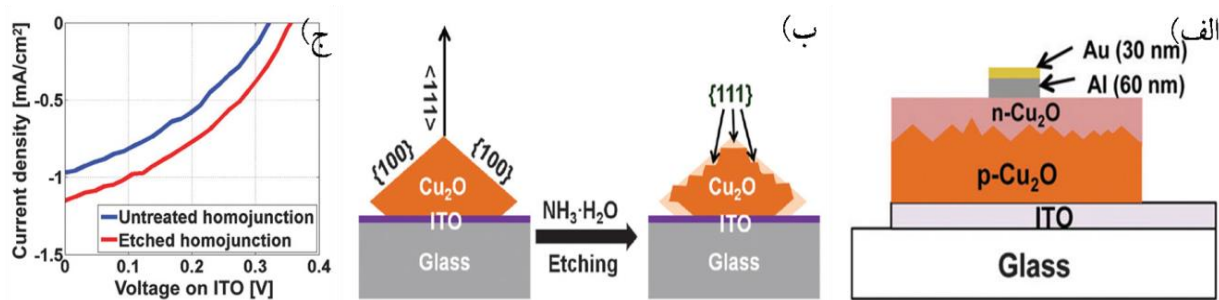
<sup>۱</sup> Luengh

<sup>۲</sup> Hsu

<sup>۳</sup> Panzer

دستکاری<sup>۲</sup> ساختار  $\text{Cu}_2\text{O}$  به روش ترسیب الکتروشیمیایی، تاثیر مورفولوژی‌های مختلف این لایه جاذب را در عملکرد سلول خورشیدی همگون بررسی کردند [۱۲۶]. در این گزارش ابتدا پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  به ضخامت  $750\text{ nm}$  از الکترولیت آبی  $0.02\text{ M CuSO}_4$  و لاکتیک سدیم  $0.34\text{ M}$  با  $\text{pH}=11$  در ولتاژ  $0.4\text{ V}$  - بر حسب الکتروود  $\text{Ag/AgCl}$  فراهم شد. برخی از این لایه‌ها بصورت عمودی در محلول هیدروکسید آمونیوم برای مدت زمانی جهت خوردگی سطحی قرار گرفتند. سپس لایه  $\text{Cu}_2\text{O}$  نوع n از الکترولیت  $0.01\text{ M CuSO}_4$  و استات سدیم  $0.1\text{ M}$  با  $\text{pH}=5.8$  در ولتاژ  $0.1\text{ V}$  - بر حسب الکتروود  $\text{Ag/AgCl}$  پوشش داده شد. در نهایت پوشش  $60\text{ nm}$  از آلومینیوم همراه با  $30\text{ nm}$  طلا طبق طرحواره شکل ۱-۱-۴۱ الف بعنوان اتصال پشتی فراهم شد. نمودار چگالی سلول‌های خورشیدی ساخته شده با در نظر گرفتن فرآیند خوردگی و بدون آن در شکل ۱-ج آمده است.

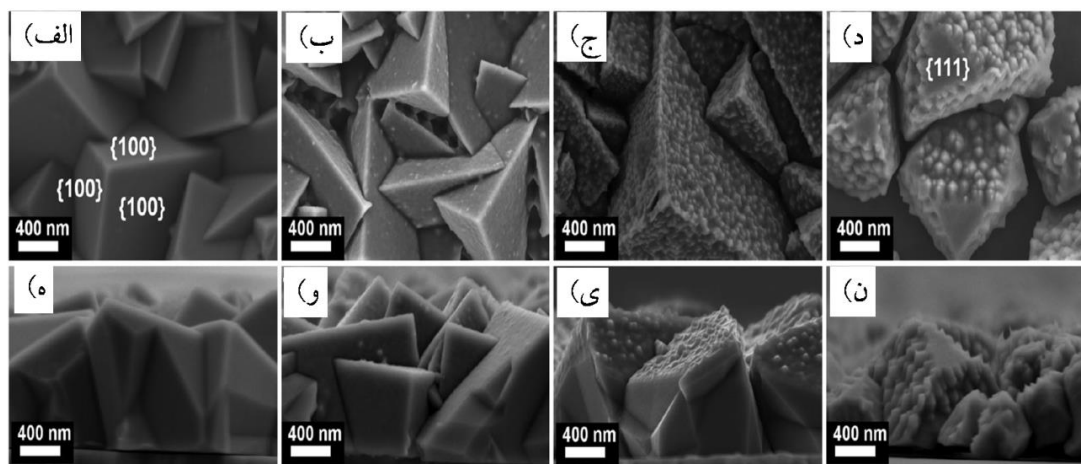
شکل ۱-۴۲ تصاویر SEM از مورفولوژی پوشش‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  که برای مدت‌های زمان مختلفی در محلول خوردگی هیدروکسید آمونیوم قرار گرفته است را نشان می‌دهد؛ در واقع حضور  $\text{NH}_3$  موجود در محلول باعث خوردگی صفحات  $\{100\}$  از اکسید مس می‌شود و در نتیجه صفحات مرجح  $\{111\}$  که مورفولوژی هرم‌های هشت ضلعی است و در کاربرد سلول خورشیدی مطلوب‌تر است را نمایان می‌کند.



<sup>۱</sup> Zhu

<sup>۲</sup> manipulate

شکل **Error! No text of specified style in document.** ۱-۴۱. الف) طرحواره‌ای از سلول خورشیدی همگون ساخته شده در این مطالعه، ب) طرحواره‌ای از نحوه‌ی تاثیر خوردگی لایه  $\text{Cu}_2\text{O}$  ترسیب شده به روش الکتروشیمیایی در محلول هیدروکسید آمونیوم بر صفحات مرجح این فیلم، ج) نمودار J-V از سلول خورشیدی تهیه شده با در نظر گرفتن فرآیند خوردگی و بدون آن [۱۲۶]



شکل **Error! No text of specified style in document.** ۱-۴۲ تصاویر SEM از پوشش‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  خورده شده در محلول هیدروکسید آمونیوم ردیف بالا تصویر از بالا و ردیف پایین تصویر سطح مقطع عرضی الف) و ه) برای مدت زمان ۰ دقیقه، ب) و ۲ دقیقه، ج) و ۴ دقیقه، د) و ۶ دقیقه [۱۲۶]

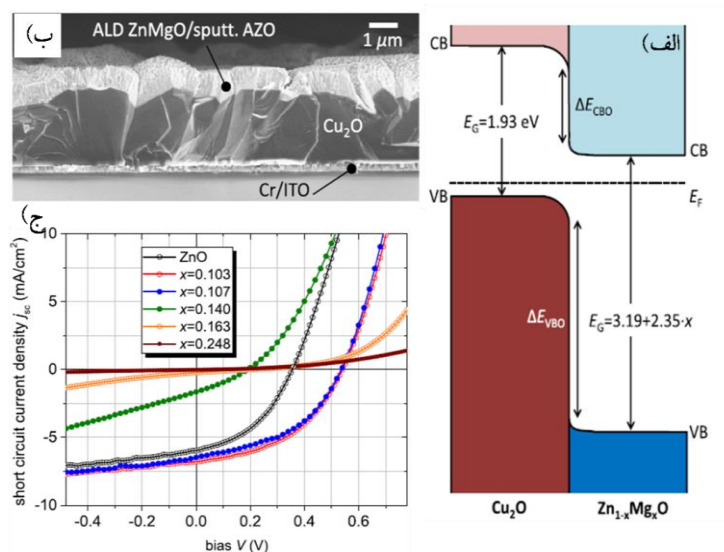
لی<sup>۱</sup> و همکارانش، نشان دادند که سلول‌های خورشیدی بر پایه  $\text{AZO}/\text{Cu}_2\text{O}$  هنگامی رفتار دیودی نشان می‌دهد که ساختار مرجح  $\text{Cu}_2\text{O}$  در راستای  $\langle 111 \rangle$  باشد. ترسیب الکتروشیمیایی از الکترولیت شامل  $0.083 \text{ M}$  از  $\text{CuSO}_4$  و  $0.22 \text{ M}$  اسید لاکتیک بر روی زیرلایه شیشه  $\text{AZO}$  تجاری شده، لایه نشانی شد. این گروه علت اینکه جهت مرجح  $\langle 111 \rangle$  بهترین عملکرد سلول خورشیدی را نشان می‌دهد تطابق بیشتر در این جهت با صفحات کریستالی مرجح  $\langle 0001 \rangle$  از  $\text{ZnO}$ ، گزارش کردند که منطبق بر ساختار هگزاگونال این پوشش است. در این حالت عدم تطابق شبکه‌ای بین  $\text{Cu}_2\text{O}$  و  $\text{ZnO}$  در حدود ۱۰٪ است که نواقص بین مرزی کمتر شده و در نتیجه انتقال بار راحتتر اتفاق می‌افتد [۱۲۷].

آخرین گزارش در حوزه سلول‌های خورشیدی ساخته شده به روش ترسیب الکتروشیمیایی، گزارشی است که مبنی بر چگونگی تاثیر مقدار  $\text{Mg}$  در عملکرد سلول خورشیدی بر پایه  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnMgO}$  است [۶۹]. در این مقاله ترسیب الکتروشیمیایی  $\text{Cu}_2\text{O}$  از محلول سولفات مس با  $\text{pH}=12$  بر روی

<sup>۱</sup> Lai



ITO/کروم/ شیشه که با روش کندوپاش آماده شده است، انجام شده بود. سپس لایه بافر  $Zn_{1-x}Mg_xO$  با مقادیر مختلف Mg به روش ALD لایه نشانی شد. بیشترین بازده برابر  $1/67\%$  برای مقدار Mg به میزان  $x=0/1$  حاصل شد که نسبت به ساختار  $ZnO/Cu_2O$  بدون حضور لایه بافر با بازده  $1\%$ ، پیشرفت قابل ملاحظه‌ای داشت. در شکل زیر طرحواره‌ای از نحوه‌ی قراگیری تراز انرژی لایه بافر  $Zn_{1-x}Mg_xO$  در معرض لایه جاذب  $Cu_2O$ ، تصویر SEM از ساختار و تغییرات چگالی جریان برای سلول‌های خورشیدی ساخته شده در این تحقیق نشان داده شده است.



شکل Error! No text of specified style in document. (الف) طرحواره‌ای از ترازهای انرژی لایه بافر  $Zn_{1-x}Mg_xO$  در معرض پوشش  $Cu_2O$  و (ب) تصویر SEM سلول خورشیدی مورد بررسی در این تحقیق و (ج) چگالی جریان سلول‌های خورشیدی ساخته شده با مقادیر مختلف Mg در پوشش لایه بافر [69].

بنابراین مشاهده می‌شود که بررسی‌ها و مطالعات در حوزه ساخت سلول‌های خورشیدی برپایه  $Cu_2O$  در طول سال‌های مختلف، علی‌رغم بازده پایین آن‌ها ادامه دارد و پیشرفت‌های ابل بازده ای در عملکرد آن‌ها ارائه شده است.

در فصل آینده روش‌های آزمایشگاهی مورد استفاده در این تحقیق در حوزه ساخت پوشش‌های مس اکساید به منظور استفاده در سیستم‌های فتوولتائی ارائه و سپس مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.

# روش تحقیق / مواد و

## ۲ روش آزمایشگاهی

در این فصل ابتدا نحوه تهیه پوشش‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  به روش اکسیداسیون حرارتی و ترسیب الکتروشیمیایی توضیح داده خواهد شد؛ چگونگی تهیه نانوساختارهای اکسید مس به روش اکسیداسیون آندی و همچنین ساخت لایه انتقال دهنده الکترون در ادامه شرح داده می‌شود. در نهایت نحوه ساخت سلول‌های خورشیدی مبتنی بر پوشش‌های تهیه شده و ملزومات بکار رفته در آن بررسی خواهد شد. در انتهای این فصل، مواد و تجهیزات بکار رفته در این تحقیق معرفی می‌شوند.

### ۲-۱ ساخت پوشش $\text{Cu}_2\text{O}$ در این تحقیق

در این تحقیق از دو روش اکسیداسیون حرارتی و ترسیب الکتروشیمیایی برای دستیابی به پوشش‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  استفاده شد که در ادامه به آن‌ها می‌پردازیم.

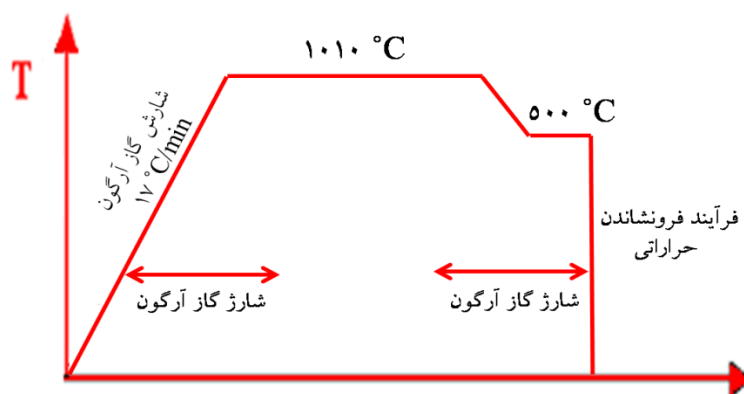
#### ۲-۱-۱ روش اکسیداسیون حرارتی

ساده‌ترین روش دستیابی  $\text{Cu}_2\text{O}$  در آزمایشگاه، اکسیداسیون فویل مس در کوره است. برای بررسی خلوص فویل مسی که در این تحقیق استفاده شده است، از آنالیز پلاسمای جفت شده القایی-طیف‌سنج نشر اتمی<sup>۱</sup> ICP استفاده شد. فویل مس اولیه در ابعاد  $1/5 \times 1/5 \text{cm}^2$  بریده شده، با آب DI و مایع شستشو، استون و اتانول در حمام آلتراسونیک به ترتیب به مدت ۱۰، ۵ و ۵ دقیقه قرار می‌گیرد؛ بین هر مرحله با آب دیونیزه<sup>۲</sup> (DI) آبکشی و سپس با گاز آرگون و یا نیتروژن خشک شدند. فویل‌های مس در اسیدنیتریک رقیق شده به نسبت ۱:۱ به مدت چند ثانیه قرار گرفته تا هرگونه اکسید مس از بین رفته و سپس با آب DI آبکشی شده و با گاز آرگون- نیتروژن خشک شدند.

<sup>۱</sup> Inductively Coupled Plasma-Optical Emission spectroscopy

<sup>۲</sup> Di Ionized

کوره مورد استفاده در این تحقیق دارای امکان افزایش دما با آهنگ‌های مختلف است و بگونه‌ای طراحی شده است که خود کوره قابلیت جابجایی در هر دمایی را دارد. گاز حامل در این کوره گاز آرگون بوده که فشار آن با استفاده از فلومترهای آنالوگی در حدود ۲۰۰bar تنظیم شد. روند حرارتی در روش اکسیداسیون حرارتی در این مطالعه در شکل ۱-۲ نشان داده شده است.



شکل ۱-۲. روند حرارتی برای تهیه اکسید مس به روش اکسیداسیون حرارتی در این تحقیق

از آنجائیکه بنابر معادله  $L = \sqrt{2k_p t}$ ، با در نظر گرفتن  $k_p = 2.24 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  در دمای  $1010^\circ\text{C}$  و در نظر گرفتن فشار هوا در حدود ۱۵۹torr، مدت زمان لازم برای اکسیداسیون فلز مس از حیث تئوری حدود ۴۰ Min بدست می‌آید، زمانی که فویل مس در معرض هوا قرار می‌گیرد تا کل فویل مس بکار رفته اکسید شود از همین مرتبه در نظر گرفته و بقیه مراحل در معرض شارش گاز آرگون انجام شد.

همانطور که در بخش مروری بر منابع نیز شرح داده شد در فرآیند اکسیداسیون حرارتی، مرحله فرونشاندن دما که در معرض هوا انجام می‌شود منجر به تشکیل لایه CuO می‌شود. در این حالت سطح بدست آمده از لحاظ فیزیکی سیاه‌رنگ بوده و برای حذف آن از اسید نیتریک رقیق شده با اب DI به نسبت (۱:۱) استفاده شد. برای حذف این مرحله، جهت دستیابی به لایه‌ای با سطح یکنواخت و همگن، فرآیند فرونشاندن حرارتی پوشش‌ها با جابجایی کوره متحرک و رساندن ناگهان دمای  $500^\circ\text{C}$  به دمای اتاق میسر گشت، در حالیکه نمونه در معرض شارش گاز آرگون بود. بدین ترتیب انتظار می‌رفت که

کمترین اثر ممکن از لایه CuO، فراهم شده باشد و استفاده از اسیدهای خورنده بالاخص اسید نیتریک به شرایط خاص محدود کرد. پوشش‌های Cu<sub>2</sub>O تشکیل شده دارای ظاهری یکنواخت و همگن بودند که بعلت ماهیت سرامیکی آن، ساختاری بسیار ترد و شکننده داشتند. برای به حداقل رساندن امکان رشد لایه CuO بر روی پوشش ایجاد شده این ویفرهای Cu<sub>2</sub>O، در دسیکاتوری که قابلیت خالی کردن هوای درون و پر شدن با گاز نجیب را داشت، نگهداری شدند.

بعلت ترد بودن لایه‌ها، این ساختارها بصورت پودر شدند و برای آنالیز XRD بکار آمدند؛ برای تشخیص فاز و جهت صفحات مرجع از نرم افزار HighXpert استفاده شد. مشخصه یابی اپتیکی پوشش‌ها مشتمل بر میزان عبور، جذب و انعکاس بر اساس طول موج‌های فرودی مختلف انجام شد و با استفاده از معادلات و نمودار تاک<sup>۱</sup>، ضریب جذب پوشش‌ها بر حسب طول موج و همچنین گاف انرژی آن محاسبه شد.

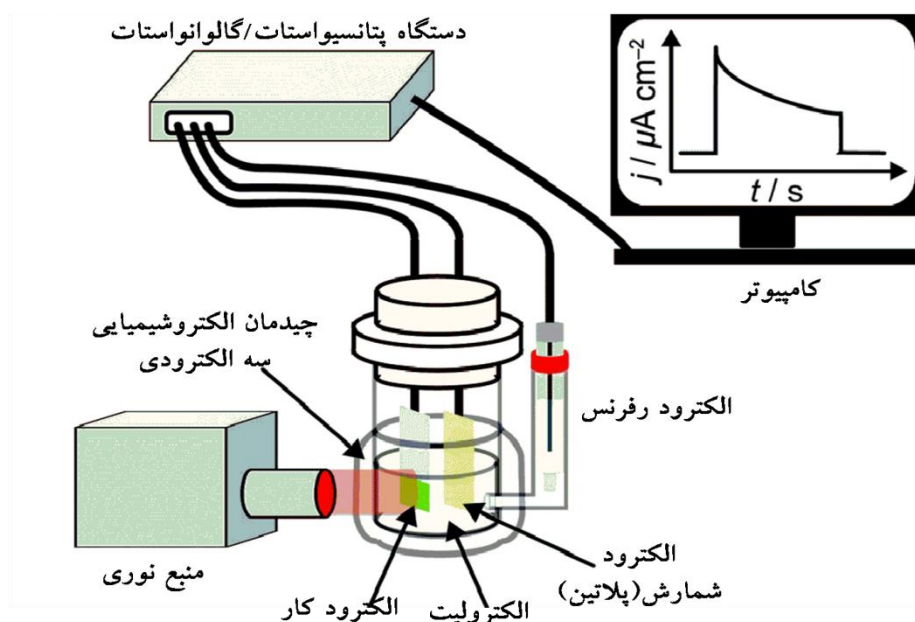
استفاده از فرآیندهای خوردگی شیمیایی -بالاخص در زمان‌های طولانی- ساختار سطح را تغییر می‌دهد با حذف مرحله فرونشاندن دما در هوا می‌توان زبری-نرمی سطح را کنترل کرد. میزان زبری-نرمی سطح Cu<sub>2</sub>O ساخته شده با استفاده از آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>۲</sup> (AFM) بررسی شد. همچنین با استفاده از آنالیز SEM، دانه‌بندی پوشش و همچنین سایز دانه‌های موجود در آن قابل تشخیص است.

از آنجائیکه اکسیدهای مس از بهترین کاندیدهای بکار رفته در سیستم‌های فتوالکتروشیمیایی جهت ذخیره‌سازی انرژی خورشیدی و تجزیه آب است، بنابراین آنالیزهای فتوالکتروشیمیایی جهت ارزیابی عملکرد پوشش‌های ساخته شده انجام شد. برای بررسی پاسخ فتوالکتروشیمیایی یک سیستم سه الکترودی شامل الکترود مرجع، الکترود شمارش و الکترود کار و همچنین الکترولیت مناسب نیاز است تحت تابش نور ورودی قرار گیرد. در شکل ۲-۲ طرحواره‌ای از چیدمان آنالیز فتوالکتروشیمیایی آمده است.

---

<sup>۱</sup> Tauc

<sup>۲</sup> Atomic Force Microscopy



شکل ۲-۲. طرحواره‌ای از چیدمان سیستم فتوالکتروشیمیایی و منبع نوری پالسی

شکننده بودن پوشش‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  به روش اکسیداسیون حرارتی، منجر به این شد که برای آنالیز فتوالکتروشیمیایی آن‌ها از چیدمان عمودی که در آزمایشگاه طراحی شده بود، استفاده شود. در این چیدمان منبع نور فرودی یک لامپ LED سفید رنگ به توان  $10\text{W}$  بود که در فاصله  $5\text{cm}$  از الکتروود کار قرار گرفت؛ ولتاژ کاری آن برابر  $10\text{V}$  بود و با اتصال به دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات اتولب<sup>۱</sup> بگونه‌ای برنامه ریزی شده بود که امکان خاموش-روشن شدن آن با فرکانس  $0.2$  ممکن شده بود. الکتروود نقره/کلرید نقره در محلول  $3\text{M}$  از  $\text{KCl}$  بعنوان الکتروود مرجع، الکتروود پلاتین بعنوان الکتروود شمارش و پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  بعنوان الکتروود کار استفاده شدند و الکتروولیت مورد استفاده محلول  $1\text{M}$  از سولفات سدیم بود که قبل از آنالیز به مدت  $10$  دقیقه تحت شارش گاز آرگون قرار گرفت تا اکسیژن-های آن آزاد شوند. ثبت جریان ناشی از الکتروود کار با پتانسیواستات/گالوانواستات دستگاه میکرواتولب<sup>۲</sup> انجام شد.

<sup>۱</sup> AutoLab

<sup>۲</sup> Micro AutoLab

یکی از راه های تشخیص نوع و تعداد حامل های بار لایه های پوشش داده شده بالاخص بر روی زیرلایه TCO، استفاد از روش متشاتکی<sup>۱</sup> است. هنگامی که یک نیم رسانا در معرض الکترولیت قرار می گیرند بر اساس تعداد حامل های بار نیم رسانای موردنظر، یون هایی از الکترولیت در کنار سطح قرار می گیرد تا ناحیه تهی از بار<sup>۲</sup> (SCL) و ناحیه هلمهولتز<sup>۳</sup> ایجاد شود (شکل ۲-۳ الف). هر کدام از این نواحی خازنی را تشکیل می دهند و بنابراین دو خازن متوالی در کنار یکدیگر تشکیل می شود. لذا ظرفیت خازن نهایی از رابطه Error! No text of specified style in document. ۱۶ حاصل می شود.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SCL}} + \frac{1}{C_H}$$

**Error! )  
No text of  
specified  
style in  
document.  
(۱-۲**

از آنجائیکه ظرفیت خازن هلمهولتزی در مقابل ظرفیت خازنی ناحیه تهی از بار، بسیار بزرگتر است، در این رابطه می توان از آن صرفنظر نمود و بنابراین ظرفیت خازن نهایی را معادل ظرفیت خازن ناحیه تهی از بار در نظر گرفت.

از طرفی با اعمال ولتاژ به اتصال نیم رسانا و الکترولیت، سایز ناحیه تهی  $w$  بصورت زیر تغییر می کند

$$w = \left[ \frac{2\epsilon_0\epsilon}{qN_D} \left( V + V_{bi} - \frac{k_B T}{q} \right) \right]$$

**Error! )  
No text of  
specified  
style in  
document.  
(۲-۲**

که در آن  $V_{bi}$  ولتاژ تولید شده در اتصال الکترولیت-نیم رسانا که معادل همان  $V_{fb}$  است و ولتاژ گسترده نامیده می شود،  $N_D$  تعداد حامل های بار نیم رسانا،  $\epsilon$  ثابت دی الکتریک خلا و  $\epsilon$  ثابت دی الکتریک نیم رساناست و  $q$  میزان واحد بار است.  $k_B$  ثابت بولتزمن و  $T$  دمای انجام واکنش در واحد کلوین است.

<sup>۱</sup> Mott-Schottky

<sup>۲</sup> Space Charge Layer

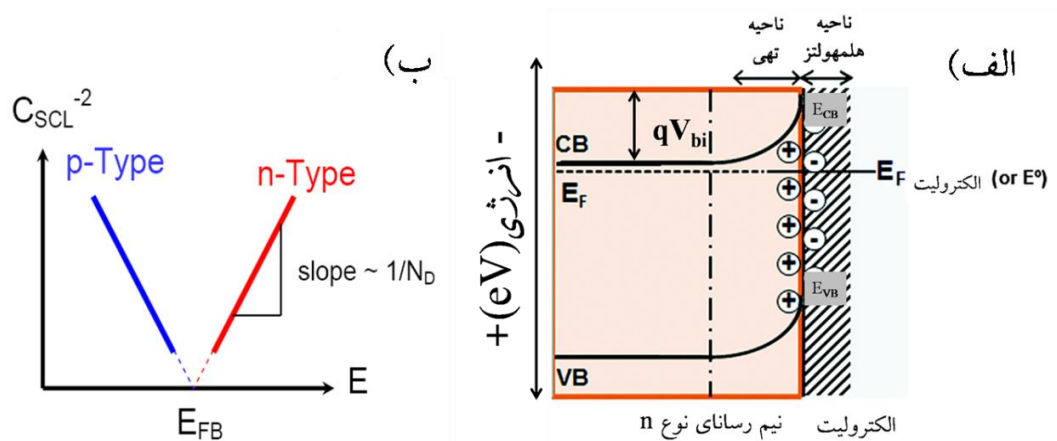
<sup>۳</sup> Helmholtz Layer

خازن ناحیه تهی یک خازن دی الکتریکی است و بنابراین رابطه  $C = A\epsilon_0\epsilon/w$  برای آن صدق می‌کند.

با جایگذاری رابطه ۱،۲ در رابطه ۲،۲، معادله مت-شاتکی بصورت زیر بدست می‌آید

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\epsilon\epsilon_0 N_A A^2} (V - V_{fb} - \frac{k_B T}{q}) \quad (3-2)$$

اگر نیم‌رسانای مورد نظر نوع p باشد در اینصورت تعداد حامل‌های بار موثر در آن حامل‌های بار پذیرنده است و لذا  $N_D$  در این معادله ظاهر می‌شود. در این آنالیز اگر نیم‌رسانا نوع p باشد، همانطور که در شکل ۲-۳ آمده است، شیب خط  $1/C^2$  بر حسب ولتاژ اعمالی، منفی است و اگر نیم‌رسانا نوع n باشد شیب خط، مثبت است [۱۲۸].



شکل ۲-۳. Error! No text of specified style in document. طرحواره‌ای از الف) چگونگی قرارگیری نیم رسانای نوع n و نحوه شکل‌گیری ناحیه تهی، ناحیه هلمهولتز و میزان ولتاژ تولید شده در اثر خمش ترازها و ب) نمودار مت شاتکی برای نیم رسانا نوع n و نوع p [۱۲۸]

در این تحقیق برای بررسی نوع اکسید مس تهیه شده و همچنین ارزیابی تعداد حامل‌های بار آن، از این روش استفاده شد. در این آنالیز داشتن الکترولیت مناسبی که در محدوده پتانسیل اعمالی شناسایی شده با با سطح مورد نظر، وارد واکنش نشود ضرورت دارد. ثابت دی الکتریک  $\epsilon$  برای این پوشش برابر ۷/۶ در نظر گرفته می‌شود. [۱۲۸]

برای آنالیز  $Cu_2O$  ساخته شده به روش اکسیداسیون حرارتی، از دو الکترولیت فرو/فریت و همچنین الکترولیت آبی ۰/۳M سولفات سدیم استفاده شد. الکترولیت فرو/فریت به دلیل خاصیت اکسایش-کاهش ناشی از تبدیل  $Fe^{3+}$  به  $Fe^{2+}$  و بالعکس، در آنالیزهای الکتروشیمیایی بسیار مورد استفاده قرار

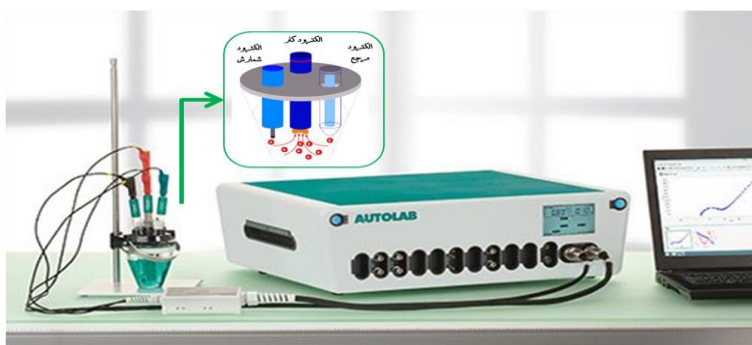


می‌گیرد. در مورد  $\text{Cu}_2\text{O}$  ترسیب شده به روش الکتروشیمیایی از دو الکترولیت آبی  $0.05\text{M Na}_2\text{SO}_4$  و الکترولیت غیرآبی  $0.1\text{M}$  تتراپوتیل آمونیوم-تترافلوروبورات در  $3\text{-M}$  متوکسیپروپیلونیتریل استفاده شد. الکتروود رفرنس در الکترولیت آبی الکتروود  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  در محلول  $3\text{M}$  از  $\text{KCl}$  و در الکترولیت آلی الکتروود  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  در استونیتریل بود. و الکتروود شمارش در هر دو حالت الکتروود پلاتین بود. آنالیزهای امپدانس الکتروشیمیایی نیز در چیدمان سه الکتروودی انجام شد و در دستگاه پتانسیواستات/گالوانوستات، محیط نرم افزاری آن FRA بود.

اهمیک بودن اتصال پشتی به الکتروود کار در این آنالیز اهمیت بسیار زیادی دارد؛ بهمین سبب لایه نشانی طلا به روش کند و پاش جریان مستقیم در پشت لایه  $\text{Cu}_2\text{O}$  فراهم شد. از آنجائیکه لایه اکسید مس تولید شده ترد است نحوه‌ی قرارگیری آن در چیدمان مورد استفاده از حساسیت خاصی برخوردار بود.

## ۲-۱-۲ روش ترسیب الکتروشیمیایی

همانطور که در بخش مروری بر منابع گذشت، لایه نشانی ترسیب الکتروشیمیایی، روشی کم هزینه و قابل دسترس است و با توجه به امکانات موجود، با استفاده از این روش دستیابی به پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  فراهم شد. بطور کلی ترسیب الکتروشیمیایی در چیدمان سه الکتروودی انجام می‌شود. الکتروود مرجع در این تحقیق، الکتروود  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  در محلول  $3\text{M}$  از  $\text{KCl}$  بود، پلاتین الکتروود شمارش، و زیرلایه مورد نظر، الکتروود کار بود. در این تحقیق از دو زیر لایه  $\text{ITO}$  و  $\text{FTO}$  استفاده شد. از دستگاه پتانسیواستات-گالوانوستات اتولب در مد پتانسیواستات برای انجام لایه نشانی استفاده شد. در شکل ۲-۴ سیستم الکتروشیمیایی مورد استفاده همراه با طرحواره‌ای از چیدمان سه الکتروودی نشان داده شده است.



شکل **Error! No text of specified style in document.** ۲-۴. تصویری از سیستم الکتروشیمیایی سه الکترودی بکاررفته در این تحقیق با بکارگیری دستگاه پتانسیواستات- گالوانواستات اتولب

در ادامه مراحل مختلف کار معرفی می شود

➤ تمیزکاری زیر لایه

شششو زیرلایه ITO ابتدا به مدت زمان ۱۰ دقیقه در محلول آب و مایع شستشو، ۵ دقیقه در استون و ۵ دقیقه در ایزوپروپانول در حمام الکتراسونیک انجام شد. بین مرحله اول و دوم، آبکشی با آب DI وجود داشت. و سپس زیرلایه‌ها با گاز نیتروژن خشک شدند. شستشو FTO نیز مطابق روند بالا بود با این تفاوت که به جای ایزوپروپانول از اتانول استفاده شد.

➤ الکترولیت لایه نشانی

این محلول شامل  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  به میزان ۰/۲M و اسید لاکتیک ۳M بود. که ابتدا نمک سولفات مس در آب DI کاملاً حل و سپس اسید لاکتیک به آن اضافه شد. در نهایت برای تنظیم pH محلول، از قرص NaOH استفاده شد. بهترین شرایط لایه نشانی در  $\text{pH}=12$  بدست آمد.

➤ پارامترهای لایه نشانی

لایه نشانی در شرایط پتانسیواستات و در ولتاژ  $0/5\text{ V}$  - بر حسب  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  انجام شد. این ولتاژ با بررسی‌های نمودار جریان-ولتاژ پوشش اکسید مس تعیین شد. پارامتر کنترل کننده لایه‌نشانی، تغییرات میزان بار منتقل شده در واحد سطح، در حین فرآیند لایه نشانی بود. دمای حمام در حدود  $60^\circ\text{C}$  تنظیم شد.

## ۲-۲ پوشش متشکل از نانوساختارهای $\text{Cu}_2\text{O}$

همانطور که پیشتر نیز توضیح داده شد، حضور نانوساختارها در سلول خورشیدی می‌تواند در جدایش موثر حامل‌های بار و کاهش طول موثر جمع‌آوری آن‌ها و همچنین افزایش سطح فعال تاثیر گذار باشد؛ لذا یکی از گام‌های این تحقیق دستیابی به نانوساختارهای ترجیحاً یک بعدی و شبه یک بعدی از نیم

رسانای جاذب بود که در نهایت بتوان از آن‌ها بعنوان سطح اصلاح کننده لایه جاذب استفاده کرد. برای دستیابی به این نانوساختارها از روش کم هزینه اکسیداسیون آندی<sup>۱</sup> استفاده شد. همچنین از نانوکوره‌های پایدار در محلول اتانول-آب که بصورت تجاری شده خریداری شده بود نیز بهره برده شد. سایز نانوکوره‌های موجود در سوسپانسیون از مرتبه  $350\text{nm}$  بود.

در ادامه به نحوه ساخت اکسیدهای مس شبه یک بعدی به روش اکسیداسیون آندی می‌پردازیم و فعالیت‌های انجام شده برای دستیابی به نانوساختارهای  $\text{Cu}_2\text{O}$  را شرح می‌دهیم.

اکسیداسیون آندی یک فرآیند سطحی موثر، برای ایجاد و رشد نانوساختارهای متنوع بر روی فلزات، است که پوشش‌های ایجاد شده از آن کاربردهای فراوانی دارد. تهیه پوشش‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  بوسیله‌ی اکسیداسیون آندی از فویل مس  $\text{Cu}$  نیز از این قاعده مستثنی نبوده و می‌تواند ساختارهایی بدون محدودیت دمایی را تولید کند.

در این تحقیق برای انجام فرآیند اکسیداسیون آندی از چیدمان دو الکترودی عمودی، با در نظر گرفتن فلز مس بعنوان کاتد و پلاتین صفحه‌ای بعنوان آند استفاده شد. همچنین منبع تغذیه‌ی که مورد استفاده قرار گرفت توانایی اعمال ولتاژ تا  $30$  ولت را داشت.

فویل مس باهنر در ابعاد  $2 \times 2\text{cm}^2$  بریده شده، پس از فرآیند تمیزکاری مشابه آنچه که در بخش تمیزکاری زیرلایه شفاف آمد، تحت فرآیند صیقل کاری با بکارگیری پود آلومینا  $500\text{nm}$  قرار گرفت. فرآیند صیقل کاری باید بسیار آرام انجام شود که سطح فویل مورد نظر آسیب نبیند. فرآیند صیقل کاری علاوه بر ایجاد سطح آینه‌ای شکل و کاهش زبری-نرمی سطح، لایه  $\text{CuO}$  ذاتی شکل گرفته بر روی فویل را نیز حذف می‌کند. برای انجام فرآیند اکسیداسیون آندی وجود سطح آینه‌ای از فلز مورد استفاده از ضروریات است.

سه الکترولیت مورد استفاده در این تحقیق، ولتاژ و زمان فرآیند اکسیداسیون وابسته به آن در جدول آمده است.

---

<sup>۱</sup> Anodization

جدول Error! No text of specified style in document. ۱-۲ الکترولیت های به کار گرفته شده برای ساخت نانو ساختارهای اکسید مس			
شماره الکترولیت	الکترولیت مورد استفاده	ولتاژ عملی (V)	زمان (min)
(۱)	الکترولیت بر پایه اتیلن گلیکول مشتمل بر $0/1M NH_4F + 0/15M KOH$ + $3H_2O$ /حجمی	۳۰	۵
(۲)	الکترولیت آبی مشتمل بر $0/1 M NH_4F + 0/2M KOH$	۶	۵
(۳)	الکترولیت آبی مشتمل بر KOH با ایجاد pH های مختلف ۱۱ و ۱۱/۵ و ۱۲	۱۰	۱۰

با توجه به مقاله های اکسیداسیون آندی در محیط اتیلن گلیکول با حضور ماده خورنده ای مانند  $NH_4F$  انتظار می رود با اعمال ولتاژ و زمان ساختارهای متخلخلی در الکتروود فلزی کار اتفاق بیافتد [۱۲۹]. همچنین برای دستیابی به ساختارهای شبه یک بعدی از الکترولیت آبی هیدروکسید پتاسیم استفاده شد. گزارش های موجود در زمینه اکسیداسیون آندی از محلول آبی KOH نشان می دهد الکترولیت مورد استفاده بسیار به pH حساس بوده بطوریکه برای  $pH \leq 10$  لایه ای مشاهده نمی شود و فقط فویل مس در این شرایط بطور مداوم در حال حل شدن است و لذا تغییرات جریان بر حسب زمان افزایش نسبتاً خطی را نشان می دهد [۱۲۹].

### ۲-۳ لایه انتقال دهنده الکترون و بافر

با توجه به اینکه در این پروژه لازم است عملکرد لایه های  $Cu_2O$  را در سیستم های فتوولتائیکی بررسی شود، بکارگیری لایه انتقال دهنده نوع n در مجاورت این لایه اکسیدی ضرورت دارد. با توجه به فصل پیش، عمدتاً پوشش اکسید روی ( $ZnO$ )، بعنوان لایه انتقال دهنده الکترون در این ساختارها استفاده می - شود؛ که این امر می تواند از تطابق مناسب ساختار شبکه ای  $ZnO$  و  $Cu_2O$  فراهم شود که در گزارش - های عدم تطابق شبکه ای تا ۱۰-۷٪ گزارش شده است. همچنین انرژی تراز ظرفیت و هدایت این نیم

رسانا بگونه‌ای است که در مجاورت با  $\text{Cu}_2\text{O}$  خمش نواری مناسبی جهت انتقال حامل‌های بار فراهم می‌شود. استفاده از لایه  $\text{ZnO}$  در ساختار دولایه‌ای سلول خورشیدی بعلت یکسان نبودن الکترون خواهی اکسید روی با اکسید مس، یک ناپیوستگی ذاتی در تراز هدایت ساختار فراهم می‌کند. برای کم شدن این مشکل یک راه حل استفاده از لایه  $\text{ZnO}^+$  است که در این تحقیق با بکارگیری لایه  $\text{AZO}$  محقق شده است؛ بعلت حضور آلاینده  $\text{Al}$ ، انتظار می‌رود تعداد حامل بارهای پوشش ایجاد شده بیشتر از لایه  $\text{ZnO}$  باشد. در اینصورت لایه  $\text{ZnO}$  در ضخامت‌های چند ۱۰۰ نانومتری بعنوان لایه بافر در این ساختارها محسوب می‌شود.

دستیابی به لایه  $\text{ZnO}$  و  $\text{AZO}$  با استفاده از روش‌های شیمیایی اگرچه هزینه‌های ساخت سیستم مورد نظر را کاهش می‌دهد اما از حیث شرایط ساخت و پایداری آن قابل دسترس نمی‌باشد. لذا در این تحقیق بعد از بررسی روش‌های ساخت شیمیایی برای پوشش‌های  $\text{ZnO}$  و  $\text{AZO}$ ، این دو پوشش با روش فیزیکی و با استفاده از کندوپاش رادیو فرکانسی مورد بررسی قرار گرفتند.

### ۲-۳-۱ پوشش $\text{AZO}$ و $\text{ZnO}$ (لایه بافر و انتقال دهنده الکترون) به روش شیمیایی

روش‌های شیمیایی مختلفی برای تهیه محلول  $\text{AZO}$  و  $\text{ZnO}$  در دما کم وجود دارد. با توجه به امکانات موجود با استفاده روش شیمیایی کم دما، ساخت پوشش اکسید روی ( $\text{ZnO}$ ) و اکسید روی آلاییده شده به آلومنیوم ( $\text{AZO}$ ) مورد بررسی قرار گرفت.

#### ➤ روش اول

برای محلول‌پایه اول مقدار  $0.57\text{g}$  از هیدروکسید پتاسیم در  $50\text{ml}$  آب  $\text{DI}$  حل شد. سپس باید محلول دومی تهیه شود که جهت تهیه محلول  $\text{ZnO}$  در  $100\text{ mL}$  اتانول، مقدار  $1/1\text{g}$  استات روی، برای تهیه محلول ( $10\%$ )  $\text{AZO}$ ، در همین مقدار اتانول  $0.99\text{g}$  استات روی و  $0.11\text{g}$  نترات آلومنیوم و برای تهیه محلول ( $5\%$ )  $\text{AZO}$ ،  $1/05\text{g}$  از استات روی و  $0.05\text{g}$  نترات آلومنیوم استفاده شد؛ سپس محلول‌های دوم هر کدام که ساخته شدند، به مدت ۳۰ دقیقه در حمام آب و در دمای  $60^\circ\text{C}$  قرار گرفتند.

سپس محلول اول بصورت قطره قطره و در مدت زمان 5min به محلول دوم اضافه شد. محلول نهایی به مدت ۲ ساعت، در دمای ۶۰°C تحت فرآیند رفلکس قرار گرفت؛ در این مرحله محلولی کاملاً شفاف و بیرنگ حاصل می‌شود. پس از گذشت ۸-۱۰ روز که زمان پیری<sup>۱</sup> محلول بود، ظاهر محلول از حالت بیرنگ به حالت شیری و کاملاً کدری تبدیل شد. سپس سانتریفیوژ شده و در محلول کلروفوم و ۲- پروپانول پخش می‌شود.

#### ➤ روش دوم

برای تهیه محلول ZnO در ۱۰ mL اتانول، مقدار ۰/۰۹۸g استات روی و برای تهیه محلول ۲٪ AZO در همین میزان اتانول، ۱/۰۹۷g استات روی و ۰/۰۹۳g نترات آلومینیوم ریخته شد و به مدت ۳۰ دقیقه بر روی استیرر قرار گرفت. سپس ۰/۴۸ml از دی اتیل آمین<sup>۲</sup> (DEA) بصورت قطره‌ای ریخته شد و به مدت ۳۰ دقیقه بر روی استیرر قرار گرفت، با اضافه کردن دی اتیل آمین که بعنوان پایدار کننده حلال، محلول از حالت شیری رنگ به محلولی بی‌رنگ تغییر یافت.

مقدار ۱۵۰۱ μ از این محلول‌ها به روش لایه‌نشانی چرخشی بر روی شیشه لام<sup>۳</sup> (SLG) لایه‌نشانی شدند، و سپس به مدت ۴ دقیقه در دمای ۲۳۰°C قرار گرفتند و در نهایت در دمای ۵۰۰°C آنیل شدند.

در جدول ۲-۲ و ۳-۲ برخی از آزمایش‌های انجام شده برای لایه‌نشانی به ترتیب در روش اول و روش دوم آمده است.

---

<sup>۱</sup> Aging

<sup>۲</sup> Diethylamine

<sup>۳</sup> Soda Lime Glass

جدول Error! No text of specified style in document. ۲-۲ برخی از آزمایشات انجام شده برای پوشش دهی AZO

از محلول اول

شرح	تکرار فرآیند	دمای حرارت دهی و زمان آن	زمان لایه نشانی	سرعت لایه نشانی اول (rpm)	زمان لایه نشانی	سرعت لایه نشانی اول (rpm)	کد نمونه
قطره گذاری و سپس لایه نشانی چرخشی	بدون تکرار	۵۰ °C@۱۰ min	۲۰s	۱۰۰۰	۲۰s	۵۰۰	Cp-AZO-1
"	"	"	۴۰s	"	"	"	Cp-AZO-2
"	"	"	۲۰s	۲۰۰۰	"	"	Cp-AZO-3
"	"	"	۴۰s	"	"	"	Cp-AZO-4
"	۱	"	۲۰s	۱۰۰۰	"	"	Cp-AZO-5
"	"	"	۴۰s	"	"	"	Cp-AZO-6
"	"	"	۲۰s	۲۰۰۰	"	"	Cp-AZO-7
"	"	"	۴۰s	"	"	"	Cp-AZO-8
لایه نشانی چرخشی و سپس قطره گذاری	بدون تکرار	۵۰ °C@۱۰ min	۲۰s	۱۰۰۰	۲۰s	۵۰۰	Cp-AZO-9
"	"	"	۴۰s	"	"	"	Cp-AZO-10
"	"	"	۲۰s	۲۰۰۰	"	"	Cp-AZO-11
"	"	"	۴۰s	"	"	"	Cp-AZO-12
"	۱	"	۲۰s	۱۰۰۰	"	"	Cp-AZO-13
"	"	"	۴۰s	"	"	"	Cp-AZO-14

جدول Error! No text of specified style in document. ۲-۳ برخی از آزمایشات انجام شده برای پوشش دهی AZO

و ZnO از محلول دوم

شرح	تکرار فرآیند	دمای حرارت دهی و زمان آن	زمان لایه نشانی	سرعت لایه نشانی اول (rpm)	زمان لایه نشانی	سرعت لایه نشانی اول (rpm)	کد نمونه
قطره گذاری و سپس لایه نشانی چرخشی	بدون تکرار	۲۳۰ °C@۴ min	۴۰s	۱۰۰۰	۲۰s	۵۰۰	ZnO1(AZO1)
"	"	"	۴۰s	۲۰۰۰	"	"	ZnO2(AZO1)
"	۱	"	۴۰s	۱۰۰۰	"	"	ZnO3(AZO1)
"	"	"	۴۰s	۲۰۰۰	"	۱۰۰۰	ZnO4(AZO1)
"	"	"	۲۰s	۳۰۰۰	"	"	ZnO5(AZO1)

## ۲-۳-۲ لایه نشانی ZnO (لایه بافر) به روش ترسیب الکتروشیمیایی

از آنجائیکه روش ترسیب الکتروشیمیایی روشی مناسب و کم هزینه است، در این مطالعه از آن بعنوان آخرین روش شیمیایی مورد استفاده برای لایه نشانی لایه انتقال دهنده الکترون استفاده شد.

مطابق آنچه که در ترسیب الکتروشیمیایی  $\text{Cu}_2\text{O}$  گذشت، لایه نشانی اکسید روی در چیدمان سه الکترودی انجام می‌شود که الکتروود کار FTO/شیشه و الکتروولیت مورد استفاده، محلول آبی  $0.08\text{M}$  از  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  بود. دمای حمام در حین لایه نشانی در حدود  $70^\circ\text{C}$  نگهداری شد. همچنین پارامتر کنترل کننده لایه نشانی میزان بار منتقل شده در حین فرآیند لایه نشانی بود

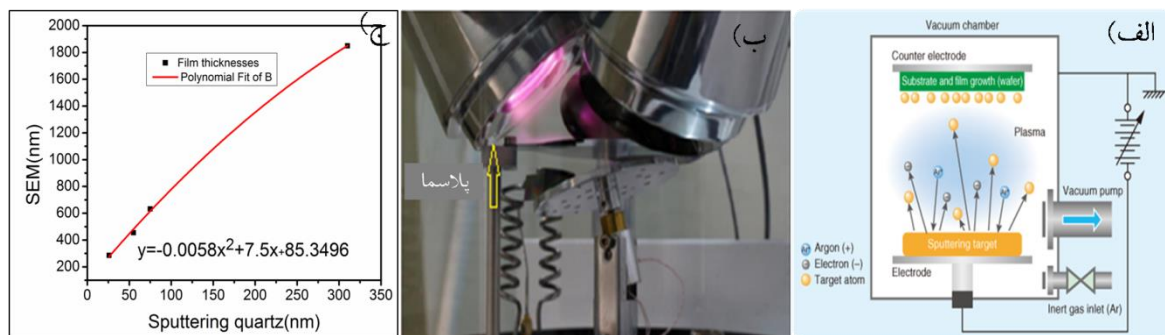
## ۲-۳-۳ پوشش AZO و ZnO (لایه بافر و انتقال دهنده الکترون) به روش کندوپاش رادیو

### فرکانسی

روش کند و پاش برای لایه نشانی اکسید روی و اکسید روی آلائیده شده با آلومینیوم نیز استفاده شد. شکل الف طرحواره‌ای از این لایه نشانی را نشان می‌دهد اگرچه امکان تخریب سطح زیرلایه با استفاده از روش کندوپاش وجود دارد اما تنها امکان موجود در این تحقیق برای ساخت AZO و ZnO به روش فیزیکی، استفاده از همین روش بوده است. بنابراین سعی بر آن شد که ضخامت‌های بهینه برای لایه نشانی AZO و ZnO جهت استفاده در سلول خورشیدی تمام اکسیدی با بکارگیری لایه  $\text{Cu}_2\text{O}$  اکسیداسیون حرارتی، بدست آید؛ بطوریکه علاوه بر لایه همگن و یکنواخت، عبور بالا پوشش‌ها فراهم شود. زیرلایه‌های مورد استفاده در لایه نشانی کندوپاش فرکانس رادیویی،  $\text{Cu}_2\text{O}$  و شیشه لام بوده است. ماده هدف مورد نظر قرص ZnO و  $\text{ZnO}:\text{Al}(2\text{wt}\%)$  به قطر ۵ سانتی متر بود و فاصله زیرلایه تا هدف ۵ سانتی متر و فشار زمینه محفظه  $1 \times 10^{-4}$  تور تعیین شد. پیش از لایه نشانی، به جهت تمیز شدن ماده هدف، روی زیرلایه پوشانده شده و بمدت ۵ دقیقه بر روی ماده هدف کندوپاش انجام شد. فشار گاز محفظه در دو مقدار  $4 \times 10^{-2}$  Torr و  $2 \times 10^{-3}$  Torr تعیین شدند که فشار حالت دوم به گونه‌ای است که کمتر از آن پلاسمای ایجاد شده از برخورد گاز آرگون با ماده هدف خاموش می‌شود. شکل ۲-۵ تبیین تصویری از دستگاه کندوپاش مورد استفاده در این تحقیق با پلاسمایی که در آن شکل گرفته است را



نشان می‌دهد. از آنجائیکه پوشش ZnO بعنوان لایه بافر هم استفاده می‌شود، سعی بر آن شده است که کمترین توان ممکن برای آن استفاده شود و لذا از توان ۳۰w بکار گرفته شد. برای لایه نشانی AZO با توجه به تحقیقاتی که انجام شده بود، کمترین مقاومت در توان ۱۱۰w بدست آمده بود؛ لذا این توان نیز بعنوان پارامتر ثابت لایه نشانی انتخاب شد. ضخامت‌های مختلف از ZnO و AZO بعنوان پارامترهای اصلی که در عملکرد سلول خورشیدی تاثیر گذارند، بررسی شدند. از آنجائیکه دستگاه کندو پاش مورد استفاده از حیث ضخامت پوششی که فراهم می‌آورد کالیبره نبود، با توجه به ضخامت‌های بدست آمده از آنالیز SEM ضخامتی که توسط کوارتز دستگاه به ثبت می‌رسد کالیبره شد که نمودار کالیبراسیون آن در شکل ۲-۵ نشان داده شده است.



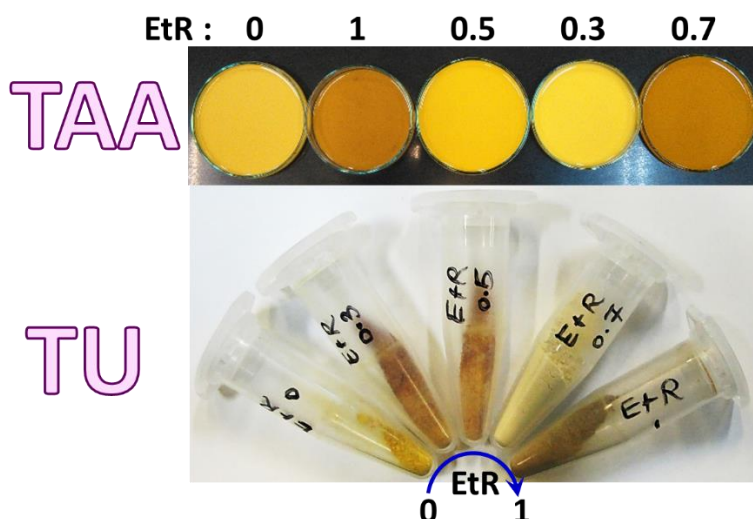
شکل ۲-۵. Error! No text of specified style in document. الف) طرحواره ای از لایه نشانی به روش کندوپاش، ب) تصویری از دستگاه کندوپاش مورد استفاده در این تحقیق و پلاسمای شکل گرفته در آن و ج) نمودار کالیبراسیون ضخامت دستگاه با استفاده از آنالیز SEM

## ۲-۴ ساخت لایه بافر بر پایه SnS<sub>۲</sub>

در این طرح جهت بررسی اثر لایه نانو ساختاری SnS<sub>۲</sub> بعنوان لایه بافر در عملکرد سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی، ابتدا نانوپودر SnS<sub>۲</sub> به روش سالوو/هیدروترمال بدون استفاده از هیچ سورفکتانت یا لیگاندی تهیه شد و سپس جوهری پایدار از آن بدست آمد. در ادامه، لایه‌های نازک SnS<sub>۲</sub> به دو روش پوشش دهی چرخشی و اسپری پیرولیز تهیه و خصوصیات آنها بررسی و با یکدیگر مقایسه شد. سپس، در ساختمان سلول خورشیدی اکسیدی بکار گرفته شد.

## ۲-۴-۱ ساخت پودر $\text{SnS}_2$

پودر نانوذرات  $\text{SnS}_2$  با استفاده از روش هیدرو/سالووترمال ساخته شد. در این روش بطور معمول از تیواستامید<sup>۱</sup> (TAA) و تیوره<sup>۲</sup> (TU) بعنوان منبع گوگرد و ترکیبات  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  نیز بعنوان مرسومترین پیشماده های قلع استفاده می شوند. بر اساس گزارش ها، در میان این دو پیشماده قلع، ترکیب  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  تنها فاز خالص  $\text{SnS}_2$  را تشکیل می دهد [۸۱]. در این پژوهش نیز، ماده  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  بعنوان منبع قلع، تیواستامید و تیوره بعنوان منبع گوگرد و نسبت های مختلف آب و اتانول بعنوان حلال مورد استفاده قرار گرفت. در روش هیدرو/سالووترمال، منبع قلع با هر یک از منابع گوگرد با نسبت مولی ۴:۱ در نسبت های مختلف آب DI و اتانول (EtR=Ethanol/(Ethanol+Water) ratio) بعنوان حلال (۳۵ml) بر روی استیرر حل شدند. پس از حل شدن مواد و تشکیل یک محلول شفاف، این محلول به داخل اتوکلاو Teflon-lined stainless steel (۵۰ml) منتقل شد بطوریکه ۷۰٪ حجم ظرف پر شد. سپس، به مدت ۲۴ ساعت تحت دمای  $180^\circ\text{C}$  در داخل آن نگهداری شد. ماده حاصل به مدت ۱۵ دقیقه با دور  $8000\text{rpm}$  سانتریفیوژ و سپس به مدت ۱۰ دقیقه در اتانول اولتراسونیک شده و دوباره به مدت ۱۵ دقیقه با دور  $8000\text{rpm}$  در اتانول سانتریفیوژ شد. در نهایت، پودر  $\text{SnS}_2$  به مدت ۴ ساعت در دمای  $50^\circ\text{C}$  خشک شد [۲۱۵]. در شکل ۲-۶ تصاویر پودرهای حاصل از EtR های مختلف با منابع گوگرد تیواستامید و تیوره قابل مشاهده است.



شکل ۲-۶ پودرهای  $\text{SnS}_2$  حاصل از EtR های مختلف با منابع گوگرد تیواستامید و تیوره.

<sup>۱</sup> Thioacetamide

<sup>۲</sup> Thiourea

## ۲-۴-۲ تهیه جوهر کلوئیدی پایدار از پودر SnS<sub>۲</sub>

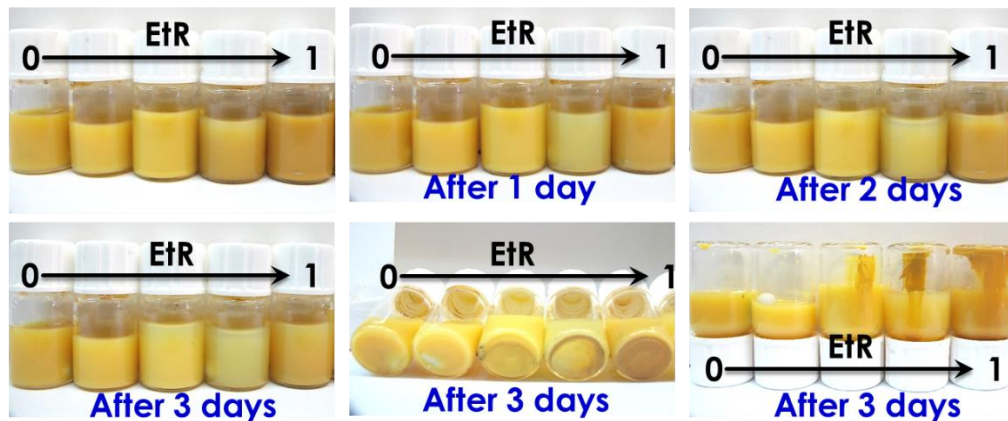
بطور معمول، در تهیه ترکیبات Sn-S مبتنی بر محلول، از سورفکتانت یا لیگاند استفاده می‌شود. بطوریکه، انتخاب درست سورفکتانت متناسب با شرایط واکنش، عاملی کلیدی برای کنترل فاز و مورفولوژی نانوذرات است. شکل و اندازه نانوذرات وابسته به نوع و مقدار سورفکتانت‌های مورد استفاده در واکنش هستند. تعداد زیادی از حلال‌های اتصال‌دهنده مانند آمین‌ها یا فسفین‌های آلی به عنوان لیگاندها و حلال‌ها در تهیه نانوذرات دو عنصری و سه عنصری قلع استفاده می‌شوند. ترکیبات اولئیل آمین<sup>۱</sup> (OLA)، تری اتیل آمین (TEA)، اتیلن دی آمین (EDA) و تری اوکتیل فسفین (TOP) رایج ترین حلال‌ها برای تولید نانوذرات Sn-S هستند. با اصلاح فضایی از طریق سورفکتانت‌ها می‌توان از تجمع نانوذرات جلوگیری کرد. سورفکتانت‌های مورد استفاده در واکنش به سطح ذرات جذب شده و با اضافه کردن زنجیره چربی دوست<sup>۲</sup> به حلال از تجمع ذرات جلوگیری می‌کنند. طیف گسترده‌ای از سورفکتانت‌های آلی در تهیه کالکوژن‌های بر پایه قلع، از حلال‌های کربنی زنجیره کوتاه تا ترکیبات کربنی زنجیره بلند، استفاده شده است [۲۶، ۹۳-۹۵].

از سوی دیگر، استفاده از ترکیبات و سورفکتانت‌های کربنی بلند زنجیره علاوه بر ایجاد مشکل در خلوص نانوذرات، عملکرد دستگاه را نیز کاهش می‌دهند. زیرا حضور آنها منجر به تشکیل یک لایه کربنی ضخیم در پایین لایه شده که باعث کاهش بازدهی می‌شود. بنابراین، پژوهشگران بدنبال روش‌های بدون کربن و کم هزینه‌ای برای تهیه و ساخت آنها می‌باشند. در سال‌های اخیر، در زمینه فتوولتائیک، جهت جلوگیری از آلودگی‌های کربنی، رشد نانوکریستالیت‌ها در محلول‌های آبی، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش، با توجه به اثرات مخرب باقی ماندن لیگاند/سورفکتانت‌ها در لایه، در حین فرایند ساخت و تهیه نانوذرات SnS<sub>۲</sub> با مورفولوژی‌های مختلف از هیچگونه لیگاند یا سورفکتانتی استفاده نشده است. در نتیجه برای تهیه جوهر کلوئیدی پایدار از نانوذرات SnS<sub>۲</sub>، نیاز به بررسی حلال‌های مختلف و یافتن مناسبترین حلال بود.

---

<sup>۱</sup> C<sub>۱۸</sub>H<sub>۳۷</sub>NH<sub>۲</sub>

<sup>۲</sup> Lyophilic chains



شکل ۲-۷ کاهش میزان پایداری محلول کلئیدی پودرها در DMF با افزایش ETR.

برای تهیه جوهر کلئیدی پایدار پودرها از حلال‌های قطبی (DMF)<sup>۶۴</sup>، میانی (کلروفرم<sup>۶۵</sup> و تولوئن<sup>۶۶</sup>) و غیرقطبی (n-هپتان<sup>۶۷</sup>) استفاده شد که با توجه به نتایج (فصل بعد) بهترین حلال، DMF می‌باشد. با توجه به اینکه در فرایند ساخت نانوذرات از لیگاند یا سورفکتانت استفاده نشده و همچنین قطبیت حلال‌ها در پراکندگی و پایداری جوهر تاثیرگذار بوده، در نتیجه پایداری این محلول کلئیدی از نوع فضایی (استریکی) نبوده و فقط الکتریکی می‌باشد که البته صحت این امر با اعمال ولتاژ و رسوب نانوذرات بر روی الکترود بررسی شده است. در نهایت، محلول ۰,۵ wt% از پودرها در داخل حلال DMF ساخته و سپس بمدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰ °C تحت همزدن شدید قرار گرفته است. در شکل ۲-۷ مشاهده می‌شود که با افزایش ETR، میزان پایداری محلول‌های کلئیدی کاهش یافته است. همچنین، جهت افزایش شفافیت و پایداری جوهر از روش مکانیکی همزدن فراصوتی<sup>۶۸</sup> نیز استفاده شده است بطوریکه، محلول بمدت ۱۵ دقیقه با توان ۵۵ وات با امواج فراصوتی همزده شده است (شکل ۲-۸). این محلول بمدت یک ماه کاملاً پایدار است و پس از آن نیز می‌توان پایداری آن را با استفاده از همزن فراصوتی مجدداً احیا کرد. جوهر کلئیدی پایدار SnS<sub>۲</sub> در DMF، امکان لایه‌نشانی لایه‌هایی شفاف و یکنواخت را فراهم می‌کند که مناسب برای دستگاه‌های سلول خورشیدی است.

<sup>۶۴</sup> Dimethylformamide

<sup>۶۵</sup> Chloroform

<sup>۶۶</sup> Toluene

<sup>۶۷</sup> n-heptane

<sup>۶۸</sup> Ultrasonic Homogenizer Sonicator

## After ultrasonic homogenizing



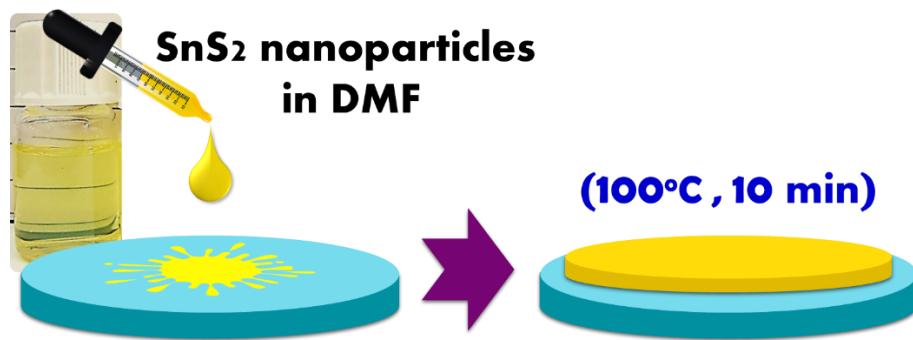
شکل ۲-۸ شفاف شدن محلول کلوئیدی  $\text{SnS}_2$  پس از همزدن با امواج فراصوتی.

### ۲-۴-۳ لایه‌نشانی $\text{SnS}_2$

#### روش قطره اندازی<sup>۱</sup>

با توجه به جایگیری لایه  $\text{SnS}_2$  بعنوان لایه ETL در لایه‌های فوقانی سلول خورشیدی، یکی از خصیصه‌های مهمی که باید به آن توجه شود، شفافیت این لایه نسبت به طیف خورشید است. بعبارت دیگر، لایه ETL باید نسبت به بخش عمده طیف خورشیدی شفاف باشد. فرض بر این است که هر فوتون جذب شده یک جفت الکترون حفره تولید می‌کند و فوتون‌های جذب شده در لایه ETL، از دست می‌روند، بطوریکه حامل‌های بار تولیدشده در این لایه تنها در بخش کوچکی از فوتوجریان مشارکت می‌کنند. برای گزینش پودر مناسب جهت دستیابی به لایه شفاف در گام نخست لایه‌ها به روش قطره اندازی لایه‌نشانی شدند. با توجه به نتایج حاصل از بخش قبل، محلول کلوئیدی با درصد وزنی یکسان (۰,۵ درصد وزنی) از تمامی پودرهای  $\text{SnS}_2$  در حلال DMF تهیه شد و سپس به روش قطره اندازی برای لایه‌نشانی روی سطح شیشه استفاده شد (شکل ۲-۹). پس از لایه‌نشانی، لایه‌ها بمدت ۱۰ دقیقه در دمای  $100^\circ\text{C}$  تحت هوا حرارت دهی شد تا حلال DMF خارج شود و سپس به مدت ۵ دقیقه در دمای  $300^\circ\text{C}$  عملیات بازپخت تحت هوا انجام شد. پس از تعیین پودر مناسب، اثر دمای بازپخت بر خواص ساختاری و نوری لایه حاصل بررسی شد. جهت انجام این امر، لایه‌ها بمدت ۵ دقیقه در دماهای  $100^\circ\text{C}$ ،  $150^\circ\text{C}$ ،  $250^\circ\text{C}$ ،  $350^\circ\text{C}$ ،  $430^\circ\text{C}$  و  $500^\circ\text{C}$  در اتمسفر هوا بازپخت شدند.

<sup>۱</sup> Drop Cast

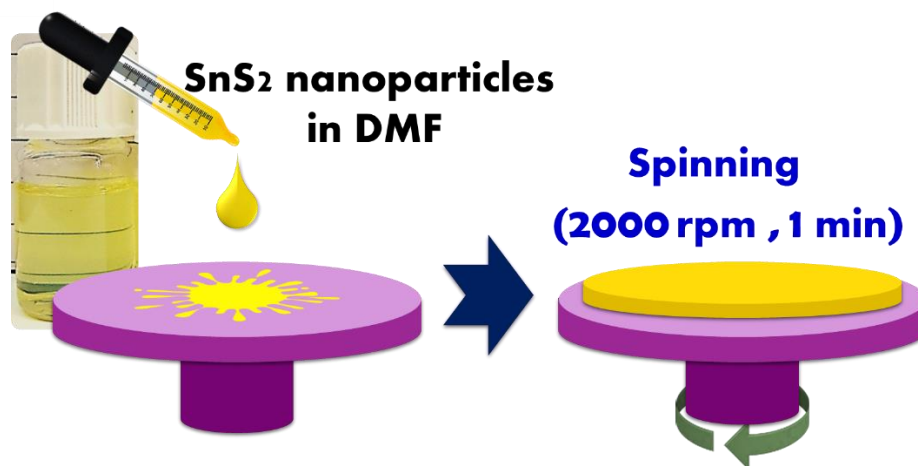


شکل ۹-۲ طرحواره‌ای از لایه‌نشانی  $\text{SnS}_2$  به روش قطره اندازی.

### روش پوشش‌دهی چرخشی<sup>۱</sup>

برای تهیه لایه نازک  $\text{SnS}_2$  روش‌های مختلفی از جمله پوشش‌دهی چرخشی نیز بررسی شد که طرحواره‌ای از این روش در شکل ۱۰-۲ قابل مشاهده است. در این روش نیز همانند روش قبلی از جوهر کلوتیدی پایدار پودر حاصل از  $\text{EtR}=\text{O}$  با منبع گوگرد تیواستامید (۱,۲ درصد وزنی) استفاده شد. در این روش، دمای زیرلایه در هنگام لایه‌نشانی برابر با  $100^\circ\text{C}$  بوده و دور چرخش و مدت زمان آن برابر با  $2000\text{ rpm}$ ،  $1\text{ min}$  بود تا لایه در حین چرخش تا حدودی خشک شود. همچنین با حرارت دهی  $100^\circ\text{C}$  پس از لایه‌نشانی، امکان لایه‌نشانی مجدد جهت افزایش ضخامت نیز فراهم شد. پس از لایه‌نشانی نهایی، لایه‌ها بمدت  $10$  دقیقه در دمای  $100^\circ\text{C}$  تحت هوا حرارت دهی شد تا حلال DMF خارج شود و سپس به مدت  $5$  دقیقه در دمای  $430^\circ\text{C}$  عملیات بازپخت تحت هوا انجام شد.

<sup>۱</sup> Spin Coat



شکل ۱۰-۲ طرحواره‌ای از لایه‌نشانی  $\text{SnS}_2$  به روش پوشش‌دهی چرخشی.

### روش اسپری پیرولیز

روش اسپری پیرولیز، روشی کم هزینه است که برای لایه‌نشانی پوشش‌های یکنواخت بر روی سطوح بزرگ مقیاس استفاده می‌شود. در این روش پارامترهای زیادی از جمله، دما، فاصله، نرخ لایه‌نشانی، قطر نازل، حجم و غلظت محلول، نوع پیشماده و حلال دخیل است. با توجه به اینکه ما بدنال لایه‌ای به ضخامت حدودا  $50 \text{ nm}$  نانومتر هستیم در نتیجه قطر نازل و نرخ لایه‌نشانی بایستی به اندازه‌ای باشند تا ذرات پیشماده و حلال بصورت مخروطی مه‌آلود از نازل خارج شود، بنابراین، از تفنگ اسپری با نازلی به قطر  $0.2$  میلیمتر و نرخ لایه‌نشانی  $4 \text{ ml/min}$  استفاده شده است. با توجه به تاثیرپذیری پارامترها نسبت به یکدیگر، فاصله نازل تا سطح زیرلایه در بازه  $15-20 \text{ cm}$  مناسب بوده است. فاصله بهینه، درواقع فاصله ایست که حلال و پیشماده‌ها در حین جوانه زنی به سطح زیرلایه برسند. در فواصل بیشتر از فاصله بهینه، قبل از رسیدن به سطح، فرایند جوانه زنی رخ داده و فرایند رشد شروع می‌شود. در نتیجه، با افزایش فاصله از مقدار بهینه، با افزایش رشد، کلوخه‌هایی با اندازه بزرگتر به سطح خواهند رسید و همچنین، حلال قبل از رسیدن به سطح تبخیر خواهد شد در نتیجه نفوذ سطحی ذرات کاهش یافته و جزیره‌هایی از ذرات را خواهیم داشت. از طرفی در فواصل کمتر از فاصله بهینه، حلال و پیشماده قبل از فرایند جوانه زنی به سطح می‌رسند که در اثر تبخیر حلال قبل از جوانه زنی، اتلاف پیشماده‌ها را خواهیم داشت. در صورتیکه در فاصله بهینه، در هنگام رسیدن به سطح، جوانه زنی رخ می‌دهد و حلال به‌مراه جوانه‌ها به سطح می‌-

رسد و پس از نفوذ سطحی جوانه‌ها، تبخیر حلال و فرایند رشد ماده اتفاق می‌افتد (شکل ۲-۱۱ الف)).



شکل ۲-۱۱ الف) طرحواره ای از اثر پارامتر فاصله در روش اسپری. در فاصله بهینه (با نقطه چین مشخص شده است) حلال به همراه جوانه‌ها به سطح می‌رسد ولی در فواصل بیشتر کلوخه‌هایی از ماده را خواهیم داشت. همچنین، در فواصل کمتر، قبل از جوانه زنی حلال به همراه پیشماده به سطح می‌رسد که در اثر تبخیر حلال اتلاف پیشماده‌ها را خواهیم داشت. (ب) طرحواره‌ای از لایه‌نشانی  $\text{SnS}_2$  به روش اسپری پیرولیز.

برای بررسی پارامترهای نوع پیشماده گوگرد، نوع حلال و دمای لایه‌نشانی ابتدا پیشماده قلع با هر یک از پیشماده‌های گوگرد با نسبت مولی ۸:۱ در حلال‌های مختلف آب DI و اتانول بر روی استیرر حل شد. پس از حل شدن مواد، این محلول با نرخ ۴ ml/min از فاصله تقریباً ۱۵-۲۰ cm در دماهای  $^{\circ}\text{C}$  ۱۵۰، ۲۵۰، ۳۵۰ و ۴۵۰ بر روی زیرلایه FTO اسپری شد (شکل ۲-۱۱ ب)). پس از تعیین دما، نوع پیشماده گوگرد و حلال مناسب، اثر غلظت مولی محلول و نسبت مولی S/Sn نیز بررسی شد. برای این امر، شرایط اسپری و لایه‌نشانی طبق جدول ۲-۴ و ۲-۵ در نظر گرفته شده است.



جدول ۲-۴ شرایط اسپری و لایه‌نشانی جهت بررسی اثر غلظت مولی محلول.

شرایط لایه‌نشانی	پیشماده‌ها و حلال	نسبت مولی S/Sn	غلظت مولی
دما: ۴۵۰ °C	منبع S: TU	۸	۱۰۰ mmolar
حجم محلول: ۴ ml	منبع Sn: SnCl <sub>۴</sub> .۵H <sub>۲</sub> O		۵۰ mmolar
نرخ: ۴ ml/min	حلال: DI Water		۲۵ mmolar

جدول ۲-۵ شرایط اسپری و لایه‌نشانی جهت بررسی اثر نسبت مولی S/Sn محلول.

شرایط لایه‌نشانی	پیشماده‌ها و حلال	غلظت مولی	نسبت مولی S/Sn
دما: ۴۵۰ °C	منبع S: TU	۵۰ mmolar	۸
حجم محلول: ۴ ml	منبع Sn: SnCl <sub>۴</sub> .۵H <sub>۲</sub> O		۶
نرخ: ۴ ml/min	حلال: DI Water		۴
			۲

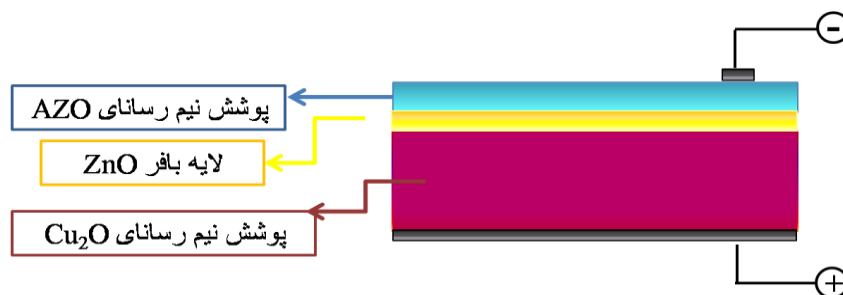
## ۲-۵ ساخت سلول خورشیدی

در این بخش ساختارهای مختلف سلول‌های خورشیدی ساخته شده و همچنین لوازمات جانبی که در ساخت آن‌ها موثر بودند، معرفی می‌شود. تفکیک این نوع سلول‌های خورشیدی بر اساس روش ساخت لایه جاذب Cu<sub>۲</sub>O در آن‌ها است؛ لذا در هر بخش لایه‌های انتقال دهنده و لایه بافر مورد استفاده شرح داده می‌شود.

### ۲-۵-۱ ساخت سلول خورشیدی با بکارگیری Cu<sub>۲</sub>O به روش اکسیداسیون حرارتی

پس از ساخت پوشش‌های Cu<sub>۲</sub>O به روش اکسیداسیون حرارتی، این لایه‌ها در محفظه دستگاه کندوپاش قرار می‌گیرند و لایه انتقال دهنده و لایه بافر به روش لایه‌نشانی کندوپاش رادیو فرکانسی روی آن‌ها پوشش داده می‌شوند. شرایط لایه‌نشانی لایه ZnO و AZO قبلاً شرح داده شد. لایه ZnO در گروه

بندی لایه ضخیم در سه ضخامت  $300\mu\text{m}$ ،  $400$  و  $600$  پوشش دهی شد و در دسته‌بندی لایه نازک، لایه‌نشانی با کنترل زمان لایه‌نشانی به مدت  $5\text{min}$ ،  $10$ ،  $15$  و  $20$  و  $25$  دقیقه انجام شد. در شکل طرحواره‌ای از این نوع سلول‌های خورشیدی نشان داده شده است.



شکل ۲-۱۲. طرحواره‌ای از سلول خورشیدی تمام اکسیدی بر پایه  $\text{Cu}_2\text{O}$  به روش اکسیداسیون حرارتی در این تحقیق

#### ۲-۵-۲ ساخت سلول خورشیدی با بکارگیری $\text{Cu}_2\text{O}$ به روش ترسیب الکتروشیمیایی

لایه پنجره‌ای در این نوع سلول‌های خورشیدی  $\text{ZnO}$  است که به روش الکتروشیمیایی با میزان بار مختلفی بر روی زیرلایه FTO ترسیب داده شد. میزان بار منتقل شده در حین لایه‌نشانی، ضخامت‌های مختلفی را نیز باعث می‌شود. در ۱۳ طرحواره‌ای از این نوع سلول‌های خورشیدی مشاهده می‌شود.

همچنین در این پروژه برای این نوع سلول‌های خورشیدی بر پایه اکسید مس، از لایه بافرهای مختلفی استفاده شد که از جمله آن لایه نازکی از  $\text{SnS}_2$  بود؛ موقعیت تراز هدایت این نیم‌رسانا که مشابه  $\text{CdS}$  و  $\text{In}_2\text{S}_3$  است این ماده را کاندیدای مناسبی جهت بکاربردن لایه بافر در سلول‌های خورشیدی لایه نازک می‌سازد؛ در این تحقیق نیز از آن در سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی استفاده شد.



شکل ۲-۱۳. طرحواره‌ای از سلول خورشیدی تمام اکسیدی بر پایه  $\text{Cu}_2\text{O}$  به روش ترسیب الکتروشیمیایی در این تحقیق

برای تهیه پودر  $\text{SnS}_2$  از روش سولوترمال استفاده شد؛ بطوریکه از  $0.767\text{g}$   $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  و  $0.657$  تیواسنات امید<sup>۱</sup> (TAA) با نسبت مولی ۱:۴ در ۳۵ml آب DI استفاده شد. به این ترتیب محلولی شفاف به دست آمد یک ساعت پس از قرارگیری در اتوکلا به مدت ۲۴h و در دمای  $180^\circ\text{C}$  برای ۱۵min در دور  $8000\text{rpm}$  سانترفیوژ شد. نانوپودر  $\text{SnS}_2$  بدست آمده از خشک کردن این محلول در دمای  $50^\circ\text{C}$  حاصل و سپس از انحلال آن در  $5\text{wt}\%$  DMF<sup>۲</sup> سل  $\text{SnS}_2$  فراهم شد. برای پوشش دهی سل  $\text{SnS}_2$  آهنگ‌های لایه‌نشانی مختلف  $1000\text{rpm}$ ،  $2000$  و  $3000$  استفاده شدند. پوشش‌های ایجاد شده در دمای  $100^\circ\text{C}$  خشک و سپس به مدت ۵ دقیقه در دمای  $300^\circ\text{C}$  آنیل شدند.

در این تحقیق از سه لایه بافر  $\text{SnS}_2$ ،  $\text{Zn}:\text{Cu}_2\text{O}$  و همچنین پوششی از نانوکره‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  نیز استفاده شد. برای دستیابی به لایه بافر دوم که پوشش  $\text{Zn}:\text{Cu}_2\text{O}$  بود از گزارش ارائه شده توسط پنزرو<sup>۳</sup> استفاده شد. در این روش امکان لایه‌نشانی همزمان  $\text{ZnO}$  و  $\text{Cu}_2\text{O}$  به روش ترسیب الکتروشیمیایی از محلول حاوی سدیم پرکلرات  $\text{NaClO}_4$  که اکسیدان قوی است، فراهم می‌شود. این ماده با افزایش موضعی pH

<sup>۱</sup> Thioacetamide

<sup>۲</sup> Dimethylformamide

<sup>۳</sup> Panzer

در مجاورت الکتروود کار امکان لایه‌نشانی ZnO در پنجره‌ی ولتاژ پایین تری که لایه‌نشانی Cu<sub>2</sub>O اتفاق می‌افتد را ممکن می‌سازد. همچنین در این گزارش آنالیز XPS نشان داده است در صورت عدم حضور سدیم پرکلرات، مقدار قابل گزارشی برای Zn در پوشش نهایی مشاهده نمی‌شود [۱۳۰].

روش آماده‌سازی محلول اولیه با توجه به گزارش ارائه شده عبارت از محلول آبی با حضور ۰/۰۱M از CuSO<sub>4</sub>·۵H<sub>2</sub>O، ۰/۱M سدیم استات، ۰/۰۳M نیترات روی و مقادیر ۰/۰۰۴ M و ۰/۰۱۶ سدیم پرکلرات است؛ pH این محلول در حدود ۵/۸ است. لایه‌نشانی در سلول الکتروشیمیایی سه الکتروود با اعمال ولتاژ ثابت ۰/۱V و ۰/۰۸V بر حسب Ag/AgCl اعمال شد. میزان بار منتقل شده در این لایه‌نشانی برابر ۰/۰۵C، ۰/۱ و ۰/۲ بود.

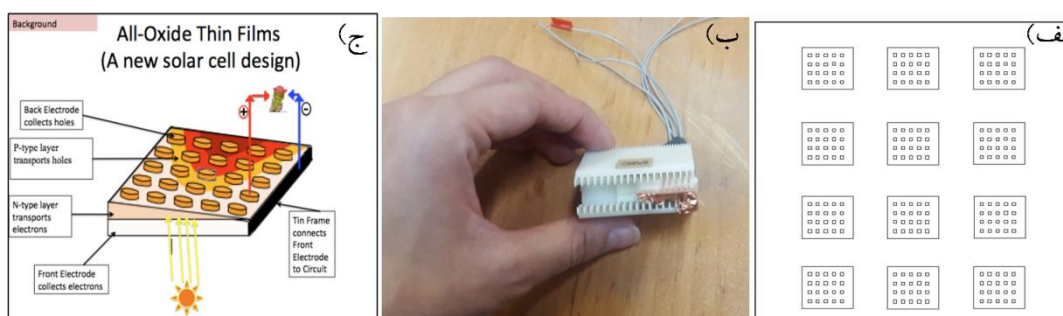
در نهایت برای دستیابی به پوشش نازکی از نانوکره‌های Cu<sub>2</sub>O، بعنوان آخرین لایه بافر بکار رفته در این تحقیق، لایه‌نشانی چرخشی استفاده شد. بطوریکه در هر بار لایه‌نشانی مقدار ۵μl از سوسپانسیون تجاری شده از این نانوکره‌ها بر لایه ZnO قطره‌گذاری و سپس لایه‌نشانی ابتدا به مدت ۱۰ ثانیه در دور ۵۰۰rpm و سپس به مدت ۳۰ ثانیه در آهنگ ۱۰۰۰rpm انجام شد. پس از هر بار لایه‌نشانی ساختارها به مدت ۱۰min در دمای ۵۰°C بر روی هیتر حرارت داده شدند.

برای تکمیل ساختار سلول خورشیدی، در همه‌ی ساختارهای این دسته از سلول‌های خورشیدی، پوشش جاذب Cu<sub>2</sub>O به روش ترسیب الکتروشیمیایی در ولتاژ ۰/۵ V- بر حسب Ag/AgCl بر روی لایه انتقال دهنده و یا لایه بافر، لایه‌نشانی شد.

## ۲-۶ تجهیزات بکار رفته در ساخت سلول خورشیدی تمام اکسیدی

اتصال پشتی در ساختار سلول خورشیدی با بکارگیری لایه Cu<sub>2</sub>O به روش اکسیداسیون حرارتی، از پوششی از طلا با ضخامت ۲۵nm به روش کندوپاش فراهم شد. در همین ساختار اتصال جلویی نیز طلا بود که به روش تبخیر حرارتی و به ضخامت ۵۰nm لایه‌نشانی شد. این پوشش با همین ضخامت برای اتصال پشتی در سلول خورشیدی Cu<sub>2</sub>O بر پایه ترسیب الکتروشیمیایی استفاده شد. جهت استفاده از سطح مقطع مشخص، استفاده از ماسک در این نوع لایه‌نشانی ضرورت داشت. در این تحقیق ماسک-

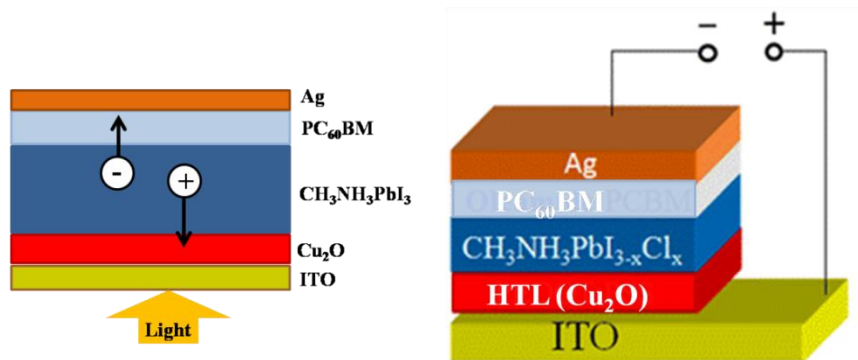
های مختلفی طراحی و مورد استفاده قرار گرفتند. در نهایت ماسکی انتخاب شده که در آن سطح مقطع اتصال طلا  $1\text{mm}^2$  بود. برای برقراری اتصال هم از گیره الکتریکی که در شکل ۲-۱۴ آمده است استفاده شد تا در حین اندازه‌گیری سلول خورشیدی آسیبی نبیند و آنالیز هم دقیق و تکرارپذیر باشد. طرح‌های از اتصالات بکار رفته در سلول خورشیدی در شکل ۲-۱۴ ج آمده است.



شکل ۲-۱۴. الف) طرح‌های از ماسک مورد استفاده برای اتصال طلا، ب) گیره الکتریکی برای برقراری اتصالات الکتریکی و ج) طرح‌های از نحوه‌ی اتصالات الکتریکی سلول خورشیدی مورد تحقیق

## ۲-۷ سلول خورشیدی پروفوسکایتی

سلول خورشیدی پروفوسکایتی که در این تحقیق استفاده شد دارای ساختار معکوس بود. ساختار معکوس مشتمل بر لایه انتقال دهنده حفره بر روی زیرلایه شفاف هادی، لایه پروفوسکایت، لایه انتقال دهنده الکترون است که در ساختار معکوس ابتدا لایه انتقال دهنده حفره ساخته می‌شود و سپس لایه‌های دیگر بر روی آن قرار می‌گیرند. طرح‌های از سلول خورشیدی پروفوسکایتی مورد استفاده در این تحقیق در شکل الف آمده است. ابتدا به روش ترسیب الکتروشیمیایی لایه  $\text{Cu}_2\text{O}$  بر روی ITO قرار می‌گیرد. این لایه‌نشانی مطابق آنچه که در گذشته شرح داده شد انجام می‌شود. پوشش‌های تهیه شده به مدت  $10\text{min}$  در جعبه Uv-Ozen قرار می‌گیرد تا هر گونه آلودگی حذف شود. سپس ابتدا پوشش پروفوسکایتی  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  بعنوان لایه جاذب و بعد لایه انتقال دهنده الکترون PCBM پوشش داده می‌شود. در نهایت لایه نازکی از نقره به روش لایه‌نشانی تبخیر حرارتی بعنوان اتصال الکتریکی جلویی در ساختار قرار می‌گیرد. در شکل ۲-۱۵ ب نحوه جدایش جفت الکترون-حفره‌ای که با تابش نور در لایه جاذب پروفوسکایتی حاصل شده است، نشان داده شده است.



شکل ۲-۱۵. الف) طرحواره‌ای از سلول خورشیدی پروفسکایتی معکوس ساخته شده در این تحقیق. ب) ساز و کار جدایش جفت الکترون-حفره تولید شده در سلول خورشیدی پروفسکایتی مورد نظر

لایه جاذب اکسید مس بر روی زیرلایه ITO تمیز شده، به روش ترسیب الکتروشیمیایی به شرحی که گذشت انجام می‌شود. سپس به مدت ۱۰ دقیقه در جعبه Uv-Ozon قرار می‌گیرد که عاری از هرگونه آلودگی گردد. برای کنترل ضخامت پوشش بروی زیرلایه هادی شفاف  $\text{Cu}_2\text{O}$ ، از پارامتر زمان لایه‌نشانی به مدت ۳۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۵۰ ثانیه استفاده شد. محلول اولیه پروفسکایت از انحلال مواد اولیه  $\text{PbI}_2$  به نسبت ۱:۱ در الکترولیت‌های  $\text{DMFO}$  و  $\text{DMSO}$  حاصل شد. سپس لایه‌ی پروفسکایتی از لایه‌نشانی چرخشی با دور  $4000\text{rpm}$  و مدت زمان ۵۰ ثانیه فراهم شد؛ در زمان‌های انتهایی لایه‌نشانی چرخشی کلرو بنزن برای خارج کردن حلال‌های اضافی  $\text{DMFO}$  و  $\text{DMSO}$  از روی سطح بکار گرفته شد. سپس پوشش ایجاد شده در دمای  $100^\circ\text{C}$  قرار گرفت تا تغییر رنگ لایه پروفسکایت بصورت کامل انجام شود؛ لایه‌ی  $\text{PCBM}$  از محلول  $0.1\text{M}$  این ماده در کلروبنزن فراهم و سپس لایه‌نشانی به روش چرخشی با آهنگ  $1000\text{rpm}$  و به مدت ۳۰ ثانیه انجام شد. در نهایت اتصال پشت از لایه‌نشانی تبخیری نقره فراهم شد و بدین ترتیب سلول خورشیدی نهایی شکل گرفت.

## ۲-۸ مواد مصرفی و ابزارهای استفاده شده

### ۲-۸-۱ مواد مصرفی

فویل مس: ساخت شرکت باهنر ایران

پودر آلومینیا با قطر  $300\text{ nm}$  و  $100\text{ nm}$ : شرکت آلفا<sup>۱</sup> آمریکا

اسیدنیتریک: ساخت شرکت مرک<sup>۲</sup> آلمان و کم لب<sup>۳</sup> بلژیک

پتاسیم هیدروکسید: ساخت شرکت مرک آلمان

سدیم هیدروکسید: ساخت شرکت مرک آلمان

اتیلن گلاکول: ساخت شرکت مرک آلمان

آمنیوم فلورید: ساخت شرکت مرک آلمان

سولفات مس ( $\text{CuSO}_4$ ): ساخت شرکت سیگما-آلدریچ<sup>۴</sup> آلمان

اسیدلاکتیک: ساخت شرکت مرک آلمان

نیترات روی  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : مرک آلمان

تترا متیل آمونیوم-تترافلوروبورات: آلدریچ آلمان

۳-متوکسیپروپیلنیتریل: آلدریچ آلمان

سوسپانسیون نانو کره با ابعاد  $> 350\text{ nm}$ : آلدریچ آلمان

ماده هدف ( $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (۹۸,۲ wt%): از شرکت پوشش های نانو ساختار خریداری شده است.

## ۲-۸-۲ ابزارهای استفاده شده برای ساخت و مشخصه یابی نمونه ها در این تحقیق

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM): تصاویر نمایش داده در این تحقیق به وسیله میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی مدل MIRA<sup>۳</sup> ساخت شرکت TE-SCAN کشور چک گرفته شده است.

---

<sup>۱</sup> alfta

<sup>۲</sup> Merck

<sup>۳</sup> Chem Lab

<sup>۴</sup> Sigma-Aldrich

پراش اشعه ایکس (XRD): دستگاه مورد استفاده ساخت شرکت بروکر<sup>۱</sup> کشور آلمان، مدل D $\epsilon$ ENDEAVOR با طول موج ۱/۵۴ انگستروم Cu: K $\alpha$  است.

طیف سنجی نوری: طیف‌های عبوری و انعکاس به کمک دستگاه طیف‌سنج نوری UV-Vis مدل Lambda ۲۵ ساخت شرکت Perkin Elmer کشور سنگاپور اندازه‌گیری شده است.

حمام فراصوت<sup>۲</sup>: تمیز کردن و پخش کردن مواد در حلال‌ها به کمک حمام فراصوت GENEVE micro۱۰+sonic ساخت صایران انجام شده است. فرکانس دستگاه ۲۸-۳۴Hz است.

دستگاه تولید آب بدون یون (DI): آب مورد نیاز در این تحقیق، آب دوبار تقطیر شده است که بوسیله دستگاه MILIPORE Simplicity ساخت فرانسه و دستگاه زلالان ساخت کشور ایران، مقاومت آب به ۱۰ M $\Omega$  افزایش داده می‌شود.

ترازو: اندازه‌گیری جرم مواد با استفاده از دستگاه A&D GF-۳۰۰ ساخت ژاپن با دقت  $\pm 0.001$ g انجام شده است.

کوره: کوره متحرک استفاده شده در این تحقیق ساخت شرکت آذر کوره ساخت ایران است.

دستگاه پتانسیوستات/گالوانوستات Auto Lab: برای لایه نشانی ترسیب الکتروشیمیایی، اندازه‌گیری منحنی جریان-ولتاژ و آنالیز آمپدانس الکتروشیمیایی ازین دستگاه استفاده شده است.

دستگاه لایه نشانی تبخیر حرارتی: برای تبخیر و لایه نشانی طلا از دستگاه Edward-۳۰۶ استفاده شده است.

دستگاه کندو پاش رادیو فرکانسی: برای لایه نشانی پوشش‌های AZO و ZnO از دستگاه کندو پاش ساخت شرکت پوشش‌های نانو ساختار کشور ایران انجام شده است.

---

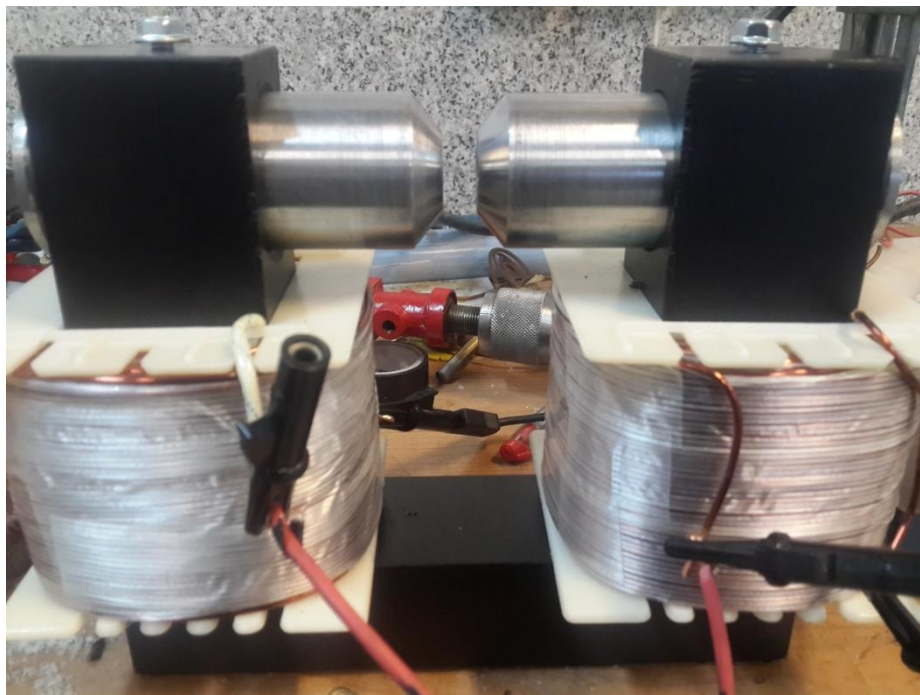
<sup>۱</sup> BRUKER

<sup>۲</sup> Ultrasonic Bath



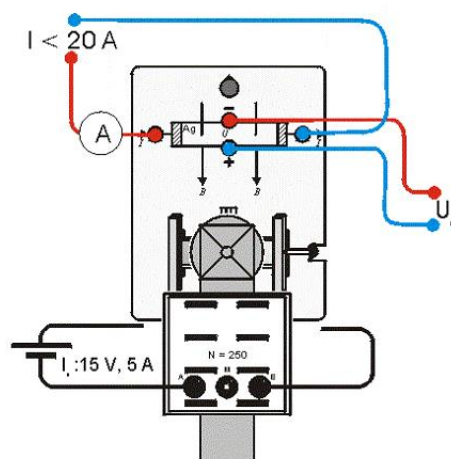
## ساخت دستگاه اثرهال

برای انجام مشخصه یابی های الکتریکی و تعیین چگالی حامل های بار و موبیلیتی آنها دستگاه اثرهال ساخته شد.



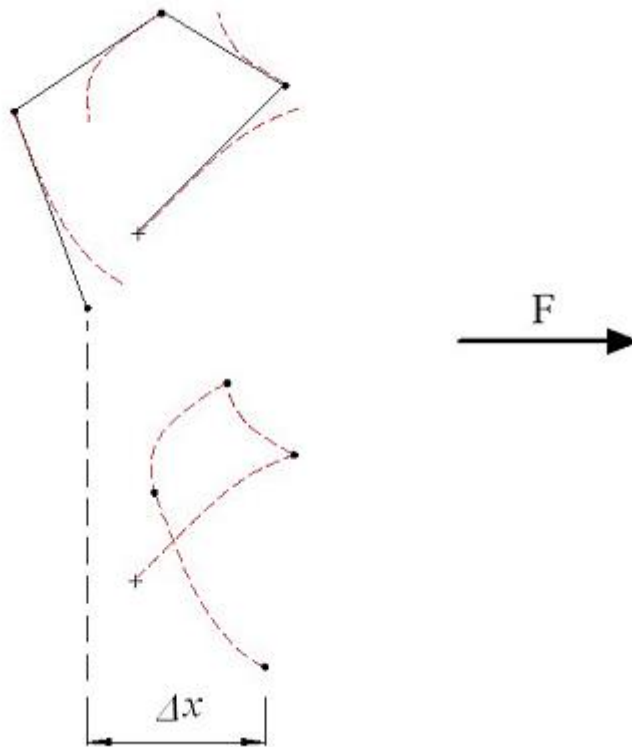
شکل ۲-۱۶- ستاپ دستگاه اثرهال برای اندازه گیری خواص الکترونیکی لایه های سلول خورشیدی

اثر Hall یک روش تجربی مهم برای تعیین پارامترهای میکروسکوپی انتقال بار در فلزات یا نیمه‌هادی‌های دوپ شده است. بطور مستقیم علامت حامل‌های بار (الکترون یا حفره) و دانسیته آن‌ها را در یک نمونه مشخص می‌کند. شماتیک ساده این دستگاه در شکل ۱ نشان داده شده است: یک نوار نازک (به ضخامت  $\delta$ ) از ماده‌ی مورد مطالعه در زاویه مستقیم در یک میدان مغناطیسی ( $B$ )، جریان  $I$  در نوار از چپ به راست جریان می‌یابد و اختلاف ولتاژ بین پایین و بالا اندازه‌گیری می‌شود. زمانی که  $B=0$  باشد، اختلاف ولتاژ صفر را نشان می‌دهد. جریان  $I$  در پاسخ به میدان الکتریکی اعمال شده ایجاد می‌شود و جهت آن قراردادی می‌باشد. در مقیاس میکروسکوپی،  $I$  ناشی از حرکت بارهای مثبت در جهت  $I$  و یا ناشی از حرکت بارهای منفی در خلاف جهت  $I$  می‌باشد. در هر دو مورد، نیروی مغناطیسی لورنتز  $qv \times B$  موجب منحرف شدن حامل‌های بار به سمت بالا می‌شود. بنابراین، بار نمی‌تواند بالا یا پایین نوار را ترک کند. این عدم تعادل بار، یک میدان الکتریکی عمودی تولید می‌کند که برخلاف میدان مغناطیسی می‌باشد و به یک حالت پایا می‌رسد. میدان الکتریکی عمودی می‌تواند بصورت اختلاف پتانسیل عرضی با ولتمتر اندازه‌گیری شود. اکنون، تصور کنید حامل‌های بار الکترون‌ها هستند ( $q=-e$ ). در این صورت، بار منفی در بالای نوار تجمع می‌کند و ولتمتر یک اختلاف پتانسیل منفی را می‌خواند. اگر حامل‌ها بار حفره‌ها باشند ( $q=+e$ ) پتانسیل مثبت اندازه‌گیری می‌شود. قبل از بررسی اثر میدان مغناطیسی بر رساناها، به مدلی نیاز داریم تا چگونگی جریان را در پاسخ به میدان الکتریکی توضیح دهد. برای این منظور از تئوری Drude در رساناها استفاده می‌شود. در مدل Drude، یک رسانا به شکل گازی از حامل‌های بار آزاد تصور می‌شوند. حامل‌های بار آزاد در متوسط زمانی  $\tau$  ثانیه بطور تصادفی به یکدیگر برخورد می‌کنند. پارامتر  $\tau$  زمان آسایش<sup>۱</sup> نامیده می‌شود و تنها خصوصیتی است که پدیده‌های برخورد را توضیح می‌دهد. شکل ۲ این ایده را نشان می‌دهد. خطوط مشکی توپر مسیر ویژه حامل بار را در غیاب هرگونه نیروی خارجی نشان می‌دهد. ذرات با سرعت ثابت در برخی جهات حرکت می‌کنند تا اینکه یک برخورد حرارتی رخ دهد. خطوط نقطه چین قرمز نشان می‌دهند چگونه هر کدام از این مسیرها تحت تاثیر یک نیروی خارجی  $F$  قرار می‌گیرند. ذره در جهت نیروی  $F$  شتاب می‌گیرد. نیروی  $F$  موجب یک جابجایی خالص  $\Delta x$  پس از چهار برخورد می‌شود.



<sup>۱</sup> Relaxation time

شکل ۲-۱۷ طرحواره ای ساده از آزمایش اثر هال



شکل ۲-۱۸ مسیر حرکت حامل‌های بار پس از چهار برخورد.

برای مقادیر ماکروسکوپی، تنها یک متوسط‌گیری روی تمام ذرات مورد علاقه است. با فرضیات بالا، می‌توان معادله حرکت را برای متوسط تکانه  $P$  بدست آورد:

$$\frac{dP}{dt} + \frac{1}{\tau}P = F$$

در این معادله،  $P$  یک گروه از حامل‌های بار می‌باشد (تقریباً  $10^{23} / \text{cm}^3$ ) با متوسط تکانه  $P_0$  در  $t=0$  (مقدار اولیه)، تکانه متوسط گروه در هر زمان بعدی  $P(t)$ ، با این مقدار اولیه و معادله درجه اول بالا تعیین می‌شود. در پاسخ به یک میدان الکتریکی ثابت ( $F=qE$ )، جریان ثابتی از حامل‌های بار وجود دارد. تعداد  $n$  حامل بار در واحد حجم با متوسط سرعت  $V=P/m$ ، دانسیته جریان  $J=nqV=nq \times \tau qE/m$  می‌باشد. بنابراین، طبق قانون اهم:

$$J = \frac{\tau q^2 n}{m} E \equiv \sigma E$$

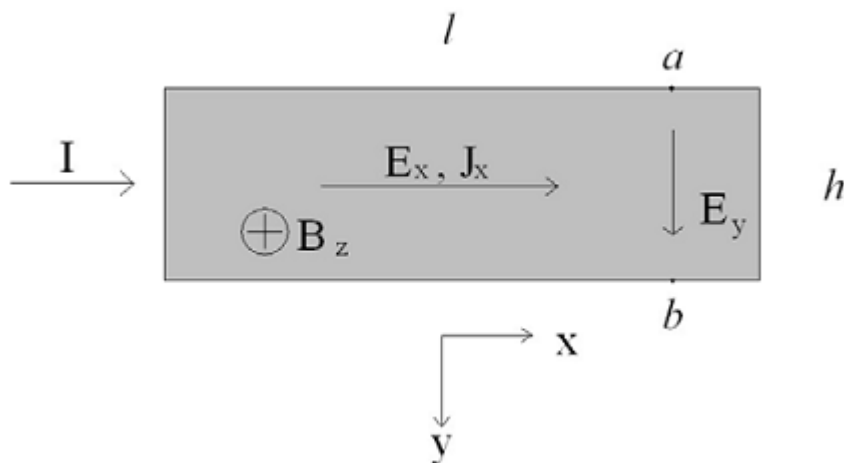
$$E = \rho J$$

در این معادله،  $\sigma$  رسانایی است و  $\rho = 1/\sigma$

$$\rho = \frac{m}{\tau q^2 n}$$

توجه شود که  $\rho$  با زمان آسایش نسبت عکس دارد. بنابراین انتظار داریم  $\tau$  با افزایش دما کاهش پیدا کند همچنین انتظار داریم مقاومت فلز با دما افزایش یابد.

اکنون، آنچه که طی اعمال میدان مغناطیسی  $B$  به یک نواری از ماده که طی آن جریان جاری می‌شود را بررسی می‌کنیم. همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود:



شکل ۲-۱۹ هندسه اثر Hall: نوار با ضخامت  $\delta$  طول  $l$  و ارتفاع  $h$

در این تصویر، میدان  $B$  تنها در جهت  $Z$  (به داخل کاغذ) می‌باشد. جزء  $x$  میدان  $E$  موجب جریان  $I$  در جهت  $x$  می‌شود و بنظر می‌رسد جزء  $y$  میدان  $E$  نیروی لورنتز روی حامل‌های بار را موازنه می‌کند: معادله حرکت در واحد  $SI$  بصورت:

$$\frac{dV}{dt} + \frac{1}{\tau} V = \frac{q}{m} [E + V \times B]$$

با ضرب معادله بالا در  $\tau q n$ ، نتیجه مستقل از زمان می‌تواند به شکل  $J$  نوشته شود:

$$J = \sigma E + \frac{\tau q}{m} (J \times B)$$

جریان ثابت می‌تواند در جهت  $x$  باشد، درحالی‌که  $B$  در جهت  $Z$  باشد:

$$\sigma E_x = J$$

$$\sigma E_y = \frac{\tau q}{m} J B$$

ضریب یا ثابت Hall ( $R_H$ ) بصورت زیر تعریف می‌شود:

$$E_y = R_H J B$$

بنابراین مدل Drude پیش‌بینی می‌کند:

$$R_H = \frac{1}{nq}$$

ثابت Hall علامت حامل‌های بار را تعیین می‌کند، که برای الکترون‌ها منفی و برای حفره‌ها مثبت است. باید توجه داشت که اثر Hall در فلزات سخت‌تر از نیمه‌هادی‌ها تعیین می‌شود.

میدان Hall،  $E_y$ ، توسط اختلاف ولتاژ بین نقاط a و b (شکل ۳) اندازه‌گیری می‌شود. بنابراین،  $\Delta V_H = V_a - V_b = E_y h$  در این معادله h ارتفاع نمونه است. جریان کل عبوری از نوار  $I = J \times (h\delta)$  می‌باشد. بنابراین، تعریف معادل  $R_H$  از نظر ولتاژ و جریان Hall:

$$\Delta V_H = \frac{R_H}{\delta} I B$$

در این معادله،  $\delta$  ضخامت نوار است در سیستم SI، واحد ضریب Hall بصورت (volt m)/(amp tesla) یا  $\Omega m/T$  می‌باشد. در اینجا لیستی از مقادیر برای برخی از مواد رسانا گزارش شده است.

عنصر	$R_H$ ( $10^{-12} \Omega cm/G$ )	$\rho$ ( $\mu\Omega cm$ ) @ 20C
Ag	-۰/۸	۱/۶۳
Al	-۰/۴	۲/۶۷
Au	-۰/۷	۲/۲۰
Co	+۲/۵	۶/۳۴
Cu	-۰/۵	۱/۶۹
Fe	+۱۱/۰	۱۰/۱
Mg	-۰/۹	۴/۲
Mo	+۱/۳	۵/۷
Ni	-۵/۱	۶/۹
Sb	+۲۰۰/۰	۴۰/۱
W	+۱/۲	۵/۴
Zn	+۱/۰	۵/۹۶

تعیین  $R_H$  و  $\rho$  اطلاعاتی راجع به ماهیت رساتش در جامدات ارائه می‌دهد. به عنوان مثال، نقره در دمای اتاق:

$$R_H = -0.8 \times \frac{10^{-12} Vcm}{AG} = -0.8 \times 10^{-10} Vm/AT$$

$$\rho = 1.6 \mu\Omega cm$$

علامت منفی ضریب Hall بیانگر اینست که حامل‌های بار الکترون‌ها هستند. از مقدار آن، می‌توان به غلظت حامل‌ها پی‌برد.

$$n = \frac{1}{|R_H|e} = 7.8 \times 10^{28} m^{-3} = 7.8 \times 10^{22} cm^{-3}$$

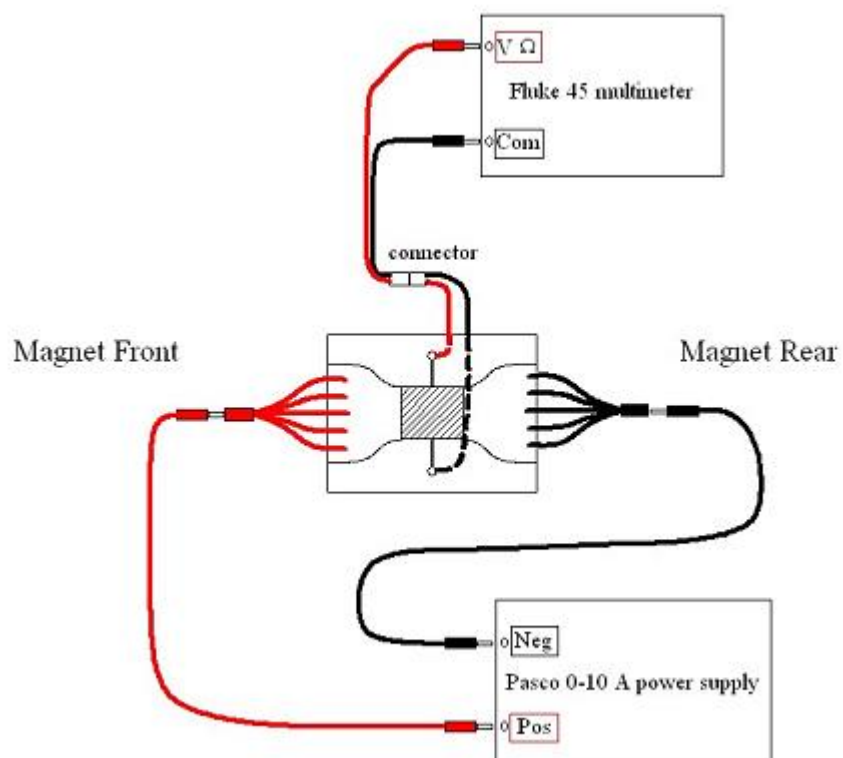
می‌توان این مقدار را با دانسیته اتم‌های نقره مقایسه کرد که از دانسیته ( $10.5 g/cm^3$ ) و عدد اتمی ( $107.87 g/mole$ ) بدست می‌آید. از این مقادیر دانسیته اتمی بدست می‌آید،  $5.9 \times 10^{23} cm^{-3}$ .

### اندازه‌گیری ضریب Hall در نیمه‌هادی‌ها

به دلیل اینکه دانسیته حامل‌های بار ( $n$ ) به راحتی با دما تغییر می‌کند در بحث نیمه‌هادی‌ها رسانش بصورت معادله زیر تعریف می‌شود:

$$\sigma = \mu n$$

در این معادله،  $\mu$  تحرک می‌باشد. تحرک یک ویژگی مهم نیمه‌هادی است. با اندازه‌گیری ثابت Hall ( $n$  بدست می‌آید) و رسانایی میتوان تحرک را بدست آورد. این دو اندازه‌گیری در تحقیقات و صنعت بسیار متداول و مهم می‌باشند. روش اندازه‌گیری اثر Hall در نیمه‌هادی‌ها با تغییرات کمی شبیه به روش اندازه‌گیری فلزات می‌باشد. نمونه‌های Si و Ge روی نوارهای مسی با استفاده از لایه‌های ایندیم متصل می‌شوند. پوششی از اپوکسی برای حفاظت بکار می‌رود. به دلیل اینکه نمونه‌های نیمه‌رسانا مقاومت بیشتری نسبت به نمونه‌های فلزی دارند، تنها جریان کمی را می‌توان از آن‌ها عبور داد. برای این منظور، از یک منبع جریان ثابت  $20-0 mA$  استفاده شد. به همین دلیل مقاومت بالا می‌باشد (مقدار  $n$  کمتر) و ولتاژ Hall بزرگتری اندازه‌گیری خواهد شد. به دلیل گران بودن اتصال ایندیم، می‌توان از چسب نقره نیز برای این منظور استفاده کرد.



شکل ۲-۲۰ نحوه ایجاد اتصال جهت اندازه‌گیری اثر Hall برای نمونه نیمه‌هادی.

# بحث و بررسی نتایج



### ۳ بحث و بررسی نتایج

در این فصل ابتدا مشخصه‌یابی لایه‌های جاذب و لایه‌های انتقال دهنده الکترون و سپس نانوساختارهای اکسید مس به روش اکسیداسیون آندی بررسی می‌شود و در انتها شاخصه‌های بدست آمده از سلول‌های خورشیدی ساخته شده را بررسی شده و شرایط بهینه در آن‌ها مشخص می‌شود.

#### ۳-۱-۳ مشخصه‌یابی لایه جاذب $\text{Cu}_2\text{O}$ به روش اکسیداسیون حرارتی

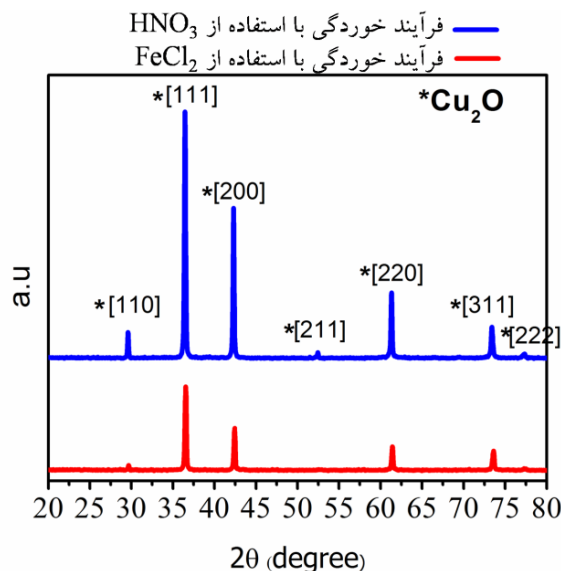
##### ۳-۱-۳-۱ آنالیز XRD

طیف پراش اشعه X از نمونه  $\text{Cu}_2\text{O}$  مرجع با استفاده نرم افزار High X'pert در جدول ۳-۱ آمده است.

جدول ۳-۱. داده‌های پراش اشعه ایکس از نمونه $\text{Cu}_2\text{O}$ با استفاده از نرم افزار High X'pert						
شماره	h	k	l	d(A°)	$2\theta(\text{degree})$	I%
۱	۱	۱	۰	۳/۰۲	۲۹/۵	۹/۰
۲	۱	۱	۱	۲/۴۶	۳۶/۴	۱۰۰
۳	۲	۰	۰	۲/۱۳	۴۲/۲	۳۷
۴	۲	۱	۱	۱/۷۴	۵۲/۴	۱
۵	۲	۲	۰	۱/۵۱	۶۱/۳	۲۷
۶	۳	۱	۰	۱/۳۵	۶۹/۵	۱
۷	۳	۱	۱	۱/۲۸	۷۳/۵	۱۷/۰
۸	۲	۲	۲	۱/۲۳	۷۷/۳	۴

از آنجائیکه نمونه‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  ساخته شده به روش اکسیداسیون حرارتی، ساختار ترد دارند براحتی می‌توان آن‌ها را پودر کرد و آنالیز XRD را انجام داد؛ نمودار XRD نمونه‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  با استفاده از فویل مس  $100\mu\text{m}$ ، بعد از فرآیند خوردگی برای حذف  $\text{CuO}$  در شکل ۳-۱ نشان داده شده است. فرآیند

خوردگی از دو محلول انجام شده است؛ که اولی  $\text{HNO}_3$  رقیق شده با نسبت ۱:۱ با آب DI، بود و محلول دوم ترکیبی از دو نمک  $\text{FeCl}_2$  و  $\text{NaCl}$  و همچنین اسید کلریدریک است.

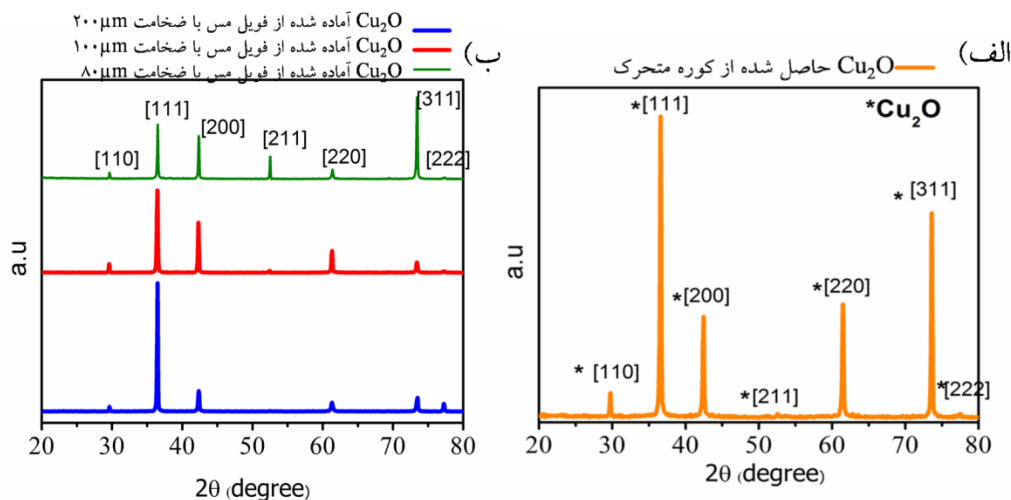


شکل ۳-۱ آنالیز XRD از لایه‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  ناشی از فرآیند اکسیداسیون حرارتی پس از فرآیند خوردگی شیمیایی با الف) اسید نیتریک و ب) ترکیبی از  $\text{FeCl}_2$  و اسید کلریدریک جهت حذف لایه  $\text{CuO}$  تشکیل شده بر سطح آن

این آنالیز نشان می‌دهد که خوردگی شیمیایی به هردو روش باعث حذف کامل  $\text{CuO}$  شده و تمام پیک-ها مربوط به فازهای ساختار  $\text{Cu}_2\text{O}$  است. اما بنظر می‌رسد که استفاده از  $\text{HNO}_3$  رقیق شده تاثیر بهتری در ساختار ایجاد شده دارد. تحقیقات گذشته نشان می‌دهد که اگرچه خوردگی‌های شیمیایی مختلفی برای حذف لایه  $\text{CuO}$  وجود دارد، اما اسیدنیتریک بعلاوه قدرت اکسیدانی که دارد کمک می‌کند که سطح خورده شده استوکیومتری یکسانی را داشته باشد. علاوه بر آن اسید نیتریک سطح  $\text{Cu}_2\text{O}$  را آرام تخریب می‌کند و فقط کاری می‌کند که لایه  $\text{CuO}$  حذف شود. واکنش  $\text{CuO}$  با اسید نیتریک واکنشی گرمازا است که منجر به تشکیل رسوب نترات مس آبی رنگ می‌شود. در حالیکه استفاده از اسید کلریدریک سطح ناهمگن را فراهم می‌آورد و لازم است که مجدداً در اسیدنیتریک قرار بگیرد [۳۶].

اما از آنجائیکه استفاده از اسید برای حذف  $\text{CuO}$ ، در داخل مرزخانه‌ها ساختار نفوذ می‌کند و می‌تواند مورفولوژی آن را تغییر می‌دهد، در این پروژه سعی بر آن شد که حضور این لایه را به حداقل برسد.

بنابراین از کوره متحرک استفاده شد که فرآیند خنک سازی در مجاورت گاز آرگون باشد. آنالیز XRD از حالت پودری این ساختارها در شکل ۲-۳ الف آمده است.

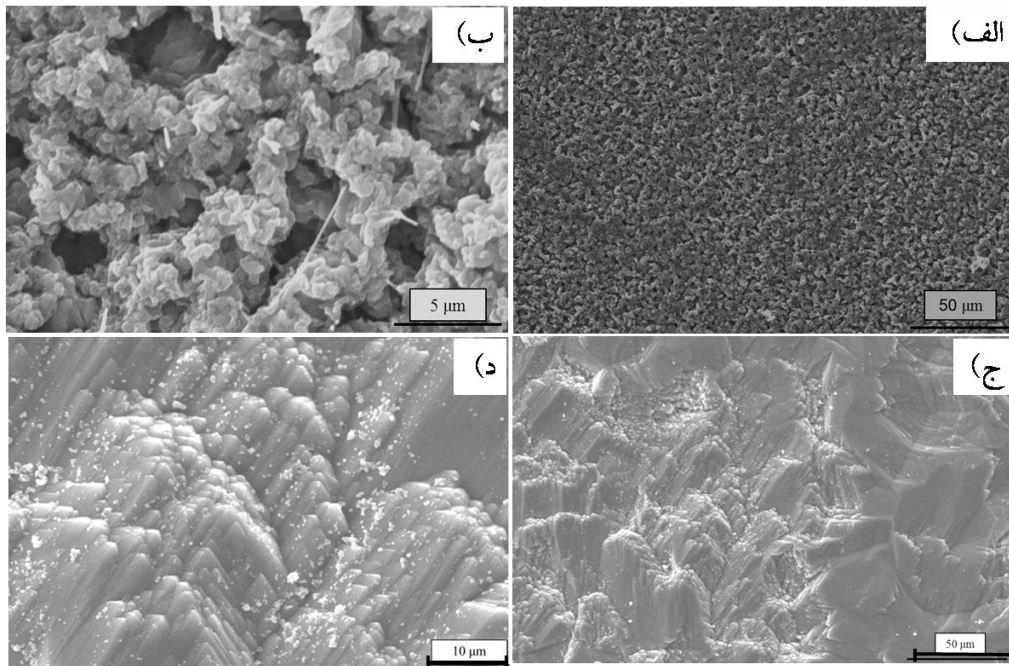


شکل ۲-۳ آنالیز XRD از نمونه‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  ساخته شده به روش اکسیداسیون حرارتی (الف) نمونه نوعی و (ب) برای ضخامت‌های مختلف  $80\ \mu\text{m}$ ،  $100\ \mu\text{m}$  و  $200\ \mu\text{m}$  از فویل مس اولیه

مشخص است که در این نمونه اثری از حضور فاز  $\text{CuO}$  نیست. اما جهت صفحات  $\{311\}$  مشخص‌تر از حالتی است که از خوردگی با اسید نیتریک ایجاد می‌شود. همچنین برای ضخامت‌های مختلف از فویل مس باهنر آنالیز XRD انجام شد که در شکل ۲-۳ document. نشان داده شده است. بنابراین بنظر می‌رسد که استفاده از کوره متحرک، بتواند روشی موثر برای حذف لایه  $\text{CuO}$  در این روش باشد.

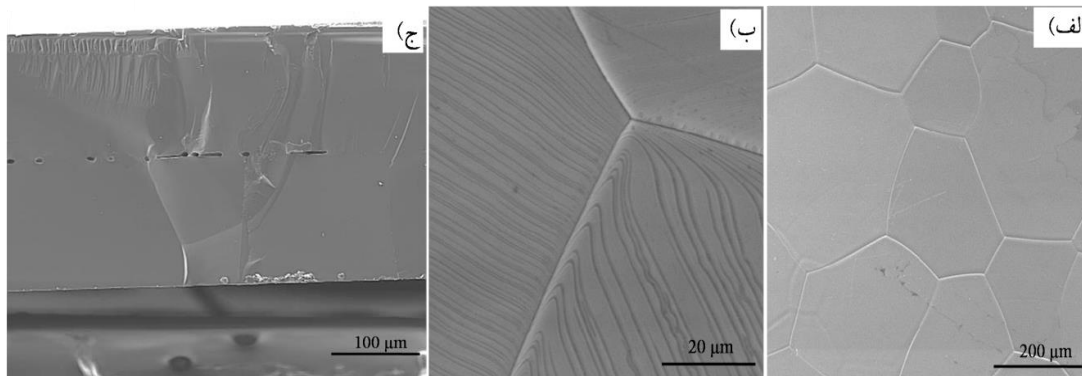
### ۲-۱-۳ آنالیزهای سطح ساختار

شکل ۳-۳ الف و ب تصاویر SEM از سطح  $\text{CuO}$  که از فویل  $200\ \mu\text{m}$  در فرآیند اکسیداسیون حرارتی ایجاد شده است، را در بزرگنمایی‌های مختلف نشان می‌دهد. مشخص است که این ترکیب لایه متخلخل یکنواختی را بر روی سطح فراهم می‌آورد. همچنین شکل ۳-۳ ج و د تصاویر SEM از پوشش‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  بعد از فرآیند خوردگی شیمیایی را نشان می‌دهد



شکل ۳-۳. تصاویر SEM از پوشش CuO در مقیاس بزرگنمایی الف) ۵۰ μm و ب) ۵ μm، و پوشش Cu<sub>۲</sub>O در مقیاس بزرگنمایی ج) ۵۰ μm و د) ۵ μm

مشخص است که مورفولوژی سطح با استفاده از اسید نیتریک، همگنی خود را از دست می‌دهد. شکل ۳-۴ تصاویر FESEM از سطوح Cu<sub>۲</sub>O تشکیل شده در کوره متحرک را نشان می‌دهد. از شکل ۳-۴ الف مشخص است که سطح لایه کاملاً یکنواخت و همگن است و دانه‌های شش گوشه‌ای شکل گرفته است که پایدارترین حالت دانه برای ساختارهای کریستالی می‌باشد. در شکل ۳-۴ ب چگونگی اتصال مرزدانه‌های موجود در ساختار نشان داده شده است.؛ همانطور که شکل ۳-۴ ج نشان می‌دهد که ضخامت Cu<sub>۲</sub>O نهایی از مرتبه ۳۰۰ μm است؛ ابعاد دانه‌ها از مرتبه چند ۱۰۰ نانومتر است که در حدود ضخامت فیلم است. طبق محاسبات تئوری انتظار می‌رود ضخامت اکسید مس Cu<sub>۲</sub>O تشکیل شده از حرارت دهی فویل مس بعلت میزان حضور جاهای خالی اکسیژن و مس، ۱/۶۵ برابر ضخامت فویل مس اولیه باشد؛ که با این محاسبات تطابق خوبی دارد. از این تصویر مشخص است که در وسط لایه اکسید مس، که متمرکزترین بخش نواقص در Cu<sub>۲</sub>O بحساب می‌رود، حفراتی دیده می‌شود؛ این بخش را لایه متخلخل درونی نیز می‌نامند.

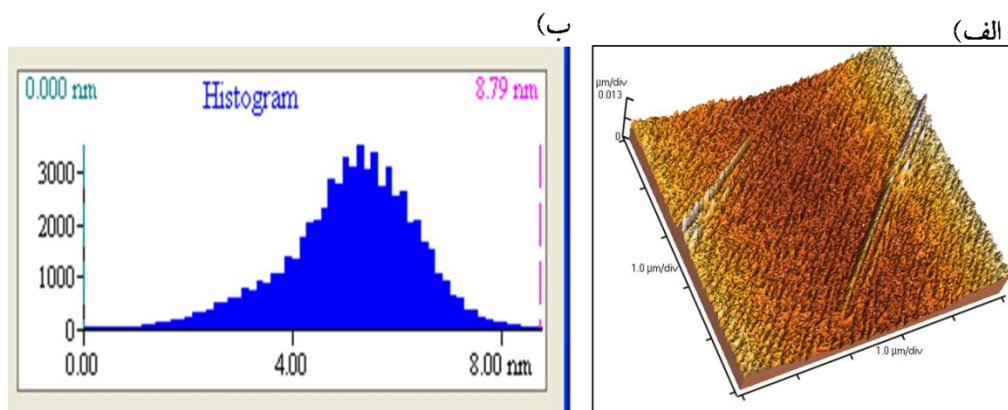


شکل ۳-۴ تصاویر FESEM از الف) دانه بندی پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  و ب) نحوه اتصال دانه‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  و ج) سطح مقطع عرضی از  $\text{Cu}_2\text{O}$  ایجاد شده از اکسیداسیون حرارتی فویل مس  $200\ \mu\text{m}$

همانطور که در فصل‌های گذشته مرور شد، در زمان اکسید شدن، یون‌های مس از سمت فلز مس به سمت سطح مشترک  $\text{O}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  مهاجرت می‌کند و در انتهای اکسیداسیون دو لایه رشد یافته  $\text{Cu}_2\text{O}$  در مرکز فویل مس اولیه یکدیگر را ملاقات می‌کنند. در این صفحه مشترک، حفرات کوچک با ابعاد کمتر از  $10\ \mu\text{m}$  میکرومتر مشاهده می‌شوند. ساده‌ترین علت برای تشکیل این حفرات را می‌توان به مسطح نبودن کامل سطح فلز/اکسید فلز نسبت داد؛ احتمالاً این امر از مورفولوژی اولیه سطح مس تبعیت می‌کند. این نواقص می‌توانند برای نمونه‌های اکسید شده در فشارهای بالا مانند فشار هوا بوجود آیند. از آنجائیکه در این روش ساخت، اکسید مس فقط دارای رشد عمودی است، انبساط در اثر تبدیل مس به اکسید مس در جهت موازی فویل مس اتفاق نمی‌افتد و لذا استرس فشاری بزرگی در نمونه بوجود می‌آید. بطوریکه اگر آهنگ اکسید شدن در کل نمونه یکنواخت نباشد این استرس باعث خمش در آن می‌شود. که در نمونه‌های ساخته شده به وضوح قابل مشاهده است [۱۳۱].

زبری-نرمی<sup>۱</sup> سطح پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$ ، با استفاده از آنالیز AFM بررسی شد. شکل ۳-۵ الف آنالیز AFM از سطح  $\text{Cu}_2\text{O}$  حاصل شده بدون فرآیند خوردگی را نشان می‌دهد.

<sup>۱</sup> Roughness

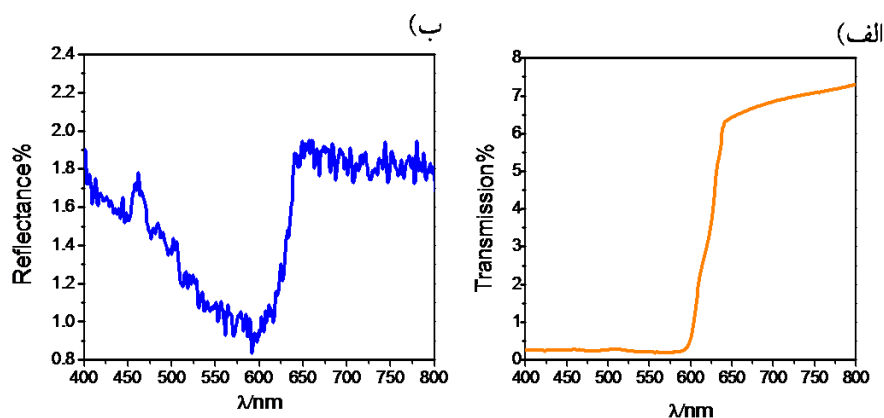


شکل ۳-۵ الف تصویری از آنالیز AFM پوشش‌های اکسیداسیون حرارتی در پنجره  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ ، ب) متوسط میزان زبری-نرمی سطح  $\text{Cu}_2\text{O}$

این آنالیز نشان می‌دهد که متوسط زبری و نرمی سطح  $\text{Cu}_2\text{O}$  در پنجره‌ی  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  حدود  $8\text{nm}$  است و بطور مشاهده‌ای سطح ساختار صیقلی و آینه‌ای است. در واقع با استفاده از کوره متحرک و حذف فرآیند خوردگی شیمیایی، این امکان فراهم می‌شود که زبری-نرم پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  کاهش یابد.

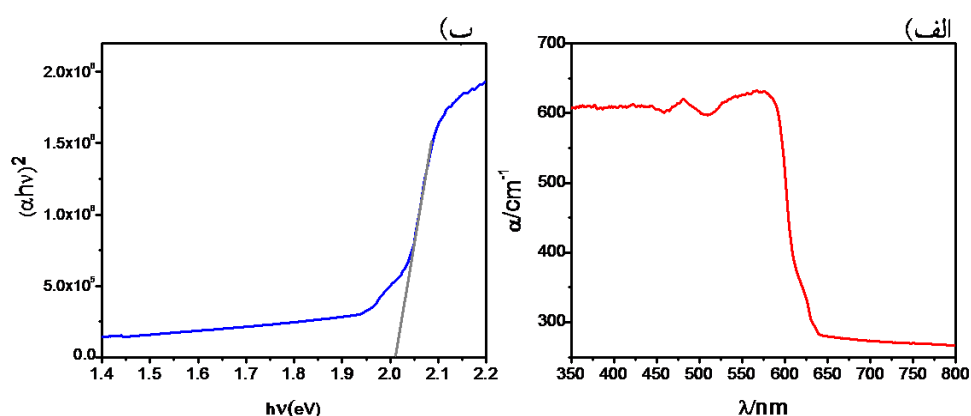
### ۳-۱-۳ آنالیزهای نوری

برای دستیابی به گاف انرژی پوشش‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  از نمودار عبور و انعکاس لایه‌ها (شکل ۳-۶ الف و ب) استفاده شد. این نمودارها در شکل ۳-۶ نشان داده شده است.



شکل ۳-۶ الف) طیف عبور و ب) طیف انعکاسی از سطح پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  به روش اکسیداسیون حرارتی

این نمودار نشان می‌دهد که میزان نور عبوری و انعکاس یافته از لایه جذب، بسیار کم بوده و در طول موج‌های حدوداً بیشتر از  $600\text{ nm}$  به ترتیب دارای مقادیر حدود  $0.8\%$  و  $0.2\%$  است؛ بنابراین بیشتر نور فرودی در این محدوده جذب ساختار می‌شود. با در نظر گرفتن  $\alpha = -\frac{\ln(T/1-R)}{d}$  که در آن  $\alpha$  ضریب جذب،  $T$  و  $R$  درصد عبور و انعکاس لایه و  $d$  ضخامت آن است. به این ترتیب همانطور که شکل ۳-۷ نشان می‌دهد، می‌توان تغییرات ضریب جذب پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  نسبت به طول موج فرودی را بدست آورد. مشخص است که بیشینه مقدار ضریب جذب در طول موج  $600\text{ nm}$  و در حدود  $600\text{ cm}^{-1}$  است. با در نظر گرفتن رابطه  $\alpha = \frac{\beta}{h\nu} (h\nu - E_g)^n$  که معادله تاک<sup>۱</sup> نام دارد، می‌توان انرژی گاف ساختار را محاسبه کرد. در این معادله  $\beta$  ثابت معادله،  $E_g$  انرژی گاف نوری ساختار و  $n$  فاکتور گذار ساختار است که به ماهیت ساختار بستگی دارد. برای مواد با انرژی گاف مستقیم و غیر مستقیم میزان  $n$  به ترتیب برابر  $1/2$  و  $1$  است. از آنجائیکه نیم‌رسانای  $\text{Cu}_2\text{O}$  دارای انرژی گاف مستقیم است، نمودار بدست آمده از این رابطه برای پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  بصورت شکل ۳-۷ خواهد شد.



شکل ۳-۷ الف) نمودار تغییرات میزان ضریب جذب بر حسب طول موج و ب) نمودار تاک برای پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  به روش اکسیداسیون حرارتی

به این ترتیب انرژی گاف ساختار برابر  $2.01\text{ eV}$  است که با گزارشات ارائه شده در این زمینه مطابقت دارد.

<sup>۱</sup> Tauk

### ۳-۱-۴ آنالیز مت-شاتکی<sup>۱</sup>

در آنالیز مت شاتکی الکترولیت مورد استفاده و پنجره‌ی ولتاژ اعمالی برای مشخصه‌یابی صحیح ضرورت می‌یابد. بنابراین از دو الکترولیت فرو/فریت و الکترولیت آبی  $0/3M$  هیدروکسید سدیم استفاده و برای تعیین محدوده‌ی مناسبی از ولتاژ اعمالی، پس از قرارگیری الکتروود در معرض الکترولیت، ابتدا آنالیز حلقه‌ای جریان ولتاژ  $CV^2$  انجام شد، تا محدوده‌ای که در آن پیک کاتدی و آندی تیزی وجود ندارد، شناسایی شود و در آنالیز مت-شاتکی مورد استفاده قرار گیرد. سپس مجدداً آنالیز  $CV$  انجام می‌شود که میزان تغییرات سطح شناسایی شود.

مرحله بعدی پیدا کردن فرکانس قابل قبولی است که در آن بتوان آنالیز مت-شاتکی را انجام داد. مدار معادلی که از قرارگیری نیم‌رسانا در معرض الکترولیت در نظر گرفته می‌شود، در ساده‌ترین حالت شامل خازن دی الکتریک و مقاومت سری است، بنابراین اختلاف فاز متناسب به مدار معادل هرچقدر به  $90^\circ$  درجه نزدیک باشد، خازن ایجاد شده به شرایط ایده آل نزدیک تر است. بدین منظور تغییرات زاویه فاز بر حسب لگاریتم فرکانس اعمالی بررسی شد که این نمودار را نمودار بُد<sup>۳</sup> می‌نامند. بازه‌ی تغییرات فرکانس  $0/01-10000\text{Hz}$  بود و آنالیز ولتاژ مدار باز سیستم بدون اعمال ولتاژ به سیستم انجام شد. از این نمودار فرکانس مناسب که در بیشینه‌ی زاویه‌ی فاز اتفاق می‌افتد شناسایی و در آنالیز مت-شاتکی مورد نظر استفاده قرار گرفت

### ۳-۱-۴-۱ الکترولیت فرو/فریت

بررسی تغییرات جریان-ولتاژ برای الکتروود  $Cu_2O$  در معرض فرو/فریت انجام شد. در ابتدا این آنالیز در پنجره‌ی بزرگی از ولتاژ مطابق شکل ۳-۸ الف انجام شد تا محدوده تغییرات جریان کاتدی و آندی ساختار مشخص شود. بازه‌ی مناسبی که در آن هیچ پیک کاتدی و آندی مشاهده نشد، پنجره‌ی  $0/5\text{V}$  تا

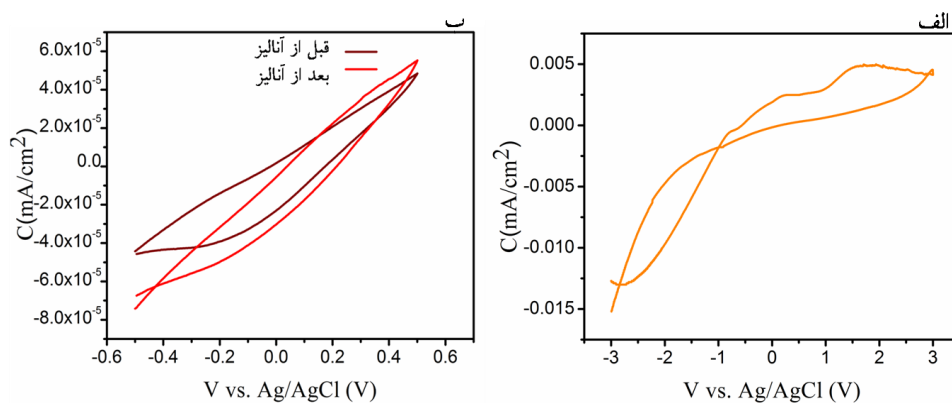
<sup>۱</sup> Mott-Schottky

<sup>۲</sup> Current-Voltage

<sup>۳</sup> Bode plot



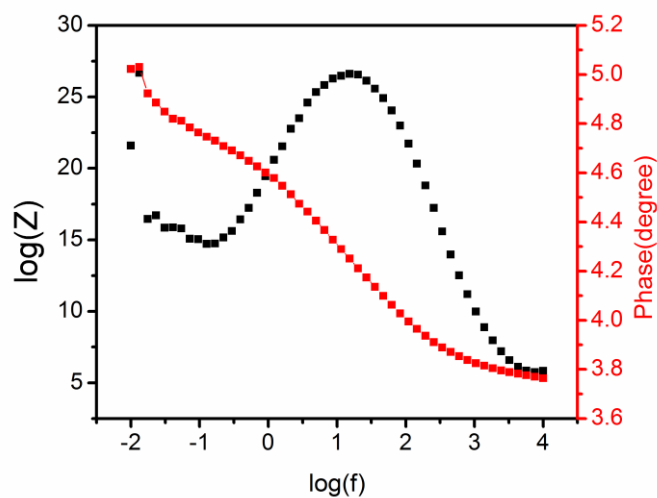
۰/۵V- بود که بنظر محدوده‌ی مناسبی برای آنالیز مت-شاتکی پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  در این الکترولیت است. همچنین نمودار جریان-ولتاژ برای نمونه‌ی آنالیز شده بعد الکتروشیمیایی انجام شده در این قسمت، در شکل ۳-۸. **Error! Reference source not found.** نشان داده شده است



شکل ۳-۸ نمودار جریان-ولتاژ از نمونه‌ی  $\text{Cu}_2\text{O}$  در معرض الکترولیت فرو-فریت (الف) در محدوده‌ی وسیع ولتاژ (ب) در محدوده‌ی مناسب ولتاژی قبل و بعد از انجام آنالیز الکتروشیمیایی

نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ نشان می‌دهد که تغییر محسوسی در این نمودار بعد از انجام فرآیند الکتروشیمیایی نسبت به قبل آن وجود ندارد و لذا محدوده ولتاژ اعمالی مناسب است.

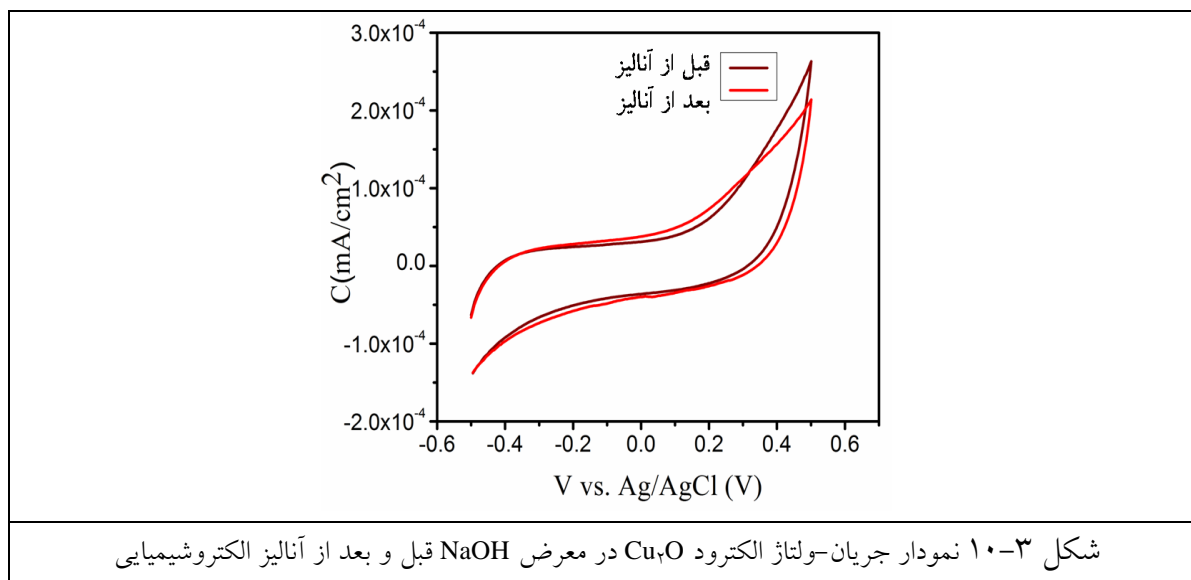
نمودار تغییرات فاز بر حسب فرکانس اعمالی این سیستم در شکل ۳-۸ آمده است، مشخص است که مقدار بیشینه‌ی زاویه اختلاف فاز در ولتاژ مدار باز سیستم در حدود ۵ درجه و بسیار مقدار کمی است. بنابراین بنظر می‌رسد الکترولیت فرو/فریت برای پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  موجود نمی‌تواند خازن مناسبی را فراهم آورد و لذا آنالیز مت-شاتکی از حیث نمایش حامل بارها و بالاخص ولتاژ گستردگی  $V_{fb}$  بین دو ماده، داده‌های مناسبی را فراهم نمی‌کند



شکل ۳-۹ نمودار تغییرات اختلاف فاز سیستم بر حسب لگاریتم فرکانس اعمالی برای پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  در مجاورت الکتrolیت فرو/فریت

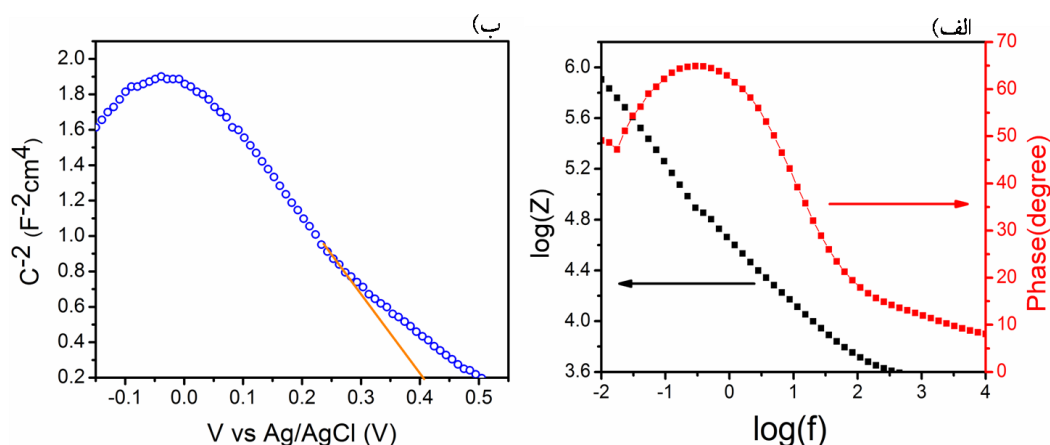
### ۳-۱-۴ الکتrolیت آبی هیدروکسید پتاسیم

در این قسمت روند مطالعاتی مطابق آنچه در قسمت بالا ذکر شد برای الکتrolیت آبی  $0.3\text{M}$  هیدروکسید پتاسیم بررسی می‌شود. ابتدا تغییرات جریان-ولتاژ در این الکتrolیت در شکل ۳-۱۰ آمده است.



شکل ۳-۱۰ نمودار جریان-ولتاژ الکتrolیت  $\text{Cu}_2\text{O}$  در معرض  $\text{NaOH}$  قبل و بعد از آنالیز الکتروشیمیایی

مشخص است که در این محدوده هیچ تغییر خاصی در سطح لایه رخ نمی‌دهد و پنجره‌ی ولتاژ اعمالی مناسب در محدوده‌ی  $0.4V$  تا  $-0.4V$  است. سپس نمودار بُد این سیستم در شکل الف نشان داده شده است، بررسی شد. مشخص است که بیشینه تغییر فاز در حدود زاویه  $70^\circ$  درجه است که زاویه ای قابل قبولی است؛ لذا آنالیز مت شاتکی در فرکانس  $0.3/Hz$  که بیشینه‌ی زاویه فاز و در نتیجه ایده آل‌ترین حالت خازنی بین الکتروود و الکترولیت ایجاد شده است، انجام می‌شود.



شکل ۱۱-۳ (الف) نمودار تغییرات فاز بر حسب فرکانس اعمالی (نمودار بُد) در ولتاژ صفر ب) نمودار مت-شاتکی لایه  $Cu_2O$  در معرض الکترولیت  $NaOH$  و نمودار خطی فیت شده با آن

از شکل ۱۱-۳ مشخص است که نمودار مت-شاتکی دارای شیب منفی است، لذا اکسید فلزی  $Cu_2O$  ساخته شده همانطور که انتظار می‌رود، نیم رسانای نوع  $p$  است. همچنین ولتاژ گستردگی  $V_{fb}$  بین الکترولیت آبی و  $Cu_2O$  برابر  $0.4V$  بر حسب الکتروود نقره/کلرید نقره بدست آمد. برای دستیابی به تعداد حامل‌های بار موثر این نیم-رسانا -تعداد حامل‌های پذیرنده  $N_A$  -کافی است که از شیب خط انطباق یافته شده با نمودار مت-شاتکی مطابق شکل ۱۱-۳ استفاده شود و در رابطه

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon_r \epsilon_0 e N_A} \left( V - V_{fb} - \frac{K_B T}{e} \right)$$

های بار و یفر  $Cu_2O$  ساخته شده در این مطالعه به روش اکسیداسیون حرارتی، در حدود  $4 \times 10^{12} cm^{-3}$  در واحد سانتی متر مکعب بدست آمد.

### ۳-۱-۵ آنالیز فتوالکتروشیمیایی

یکی از چالش‌هایی که در حوزه انرژی خورشیدی وجود دارد ذخیره سازی انرژی با هزینه پایین است که پارامتر مهمی برای گسترش انرژی‌های تجدیدپذیر مانند انرژی خورشیدی محسوب می‌شود. از این جهت استفاده از سیستم‌های فتوالکتروشیمیایی (PEC)<sup>۱</sup> ضرورت می‌یابد. همچنین امروزه برای تولید هیدروژن در مقیاس صنعتی، از تکنولوژی‌های آلاینده یعنی از انرژی‌های تجدیدناپذیر استفاده می‌شود، درحالی‌که استفاده از تفکیک کننده فتوالکتروشیمیایی آب که از نور خورشید برای شکستن مولکول‌های آب به گازهای هیدروژن و اکسیژن استفاده می‌کند، به عنوان یکی از بهترین تکنولوژی‌ها برای تولید پاک و تجدیدپذیر هیدروژن مطرح است. در این تکنولوژی یک لایه جاذب فعال بکار می‌رود که هنگامی که نور خورشید به آن می‌رسد، جفت الکترون-حفره تولید می‌شود که می‌توانند در واکنش‌های تجزیه آب بصورت زیر شرکت کنند.

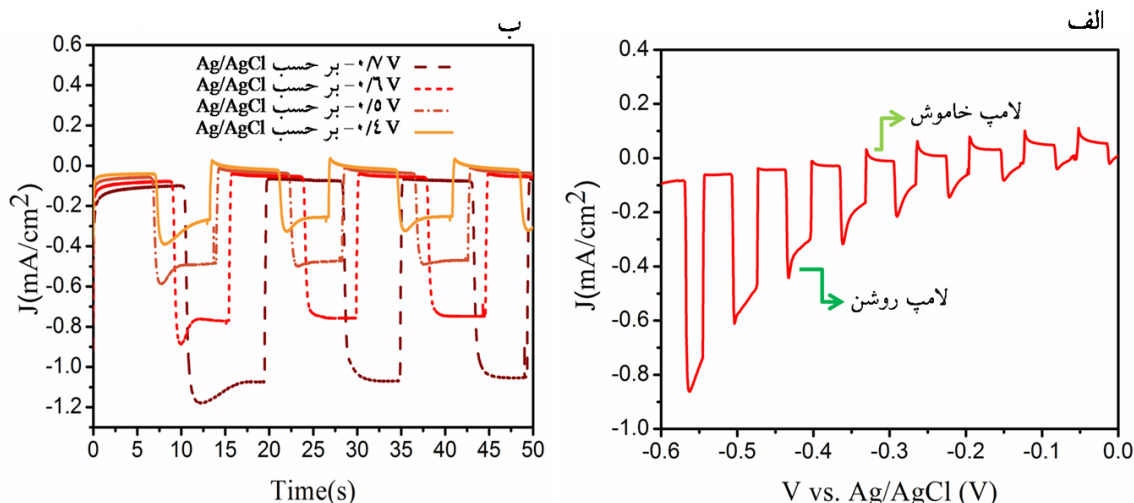


که در آن  $E^0$  حداقل ولتاژ لازم برای انجام این واکنش را نشان می‌دهد. بدین منظور استفاده از نیم-رسانای مناسب که هزینه کمی برای تولید و ساخت آن نیاز باشد، ضرورت می‌یابد. در میان نیم رساناهای اکسید فلزی،  $Cu_2O$  کاندیدای مناسبی برای تبدیل انرژی خورشیدی به حساب می‌آید. وادیا<sup>۲</sup> و همکارانش نشان داد که هزینه‌ی خام مواد فتوولتایی مشتمل بر مس (شامل  $Cu_2O$ ) دارای هزینه‌های بسیار پایینی است [۱۳۱].

در چیدمان طراحی شده و با خاموش و روشن شدن نور فرودی LED، در معرض الکتروولت  $Na_2SO_4$  ۱M تغییرات چگالی جریان-زمان در شکل ۳-۱۲ الف نشان داده شده است همچنین آنالیز دیگری که برای لایه  $Cu_2O$  انجام شد، بررسی تغییرات جریان-زمان برای ولتاژهای مختلف بود که در شکل ۳-۱۲ ب نشان داده شده است

<sup>۱</sup> Photoelectrochemical cell

<sup>۲</sup> Wadia



شکل ۳-۱۲ تغییرات چگالی جریان الف) بر حسب تغییرات ولتاژ با خاموش و روشن شدن نور فرودی و ب) بر حسب زمان با خاموش و روشن شدن نور فرودی برای ضخامت‌های مختلف

از شکل ۳-۱۲ الف مشخص است که با اعمال نور، جریان کاتدی که در سیستم ظاهر شده است در ولتاژ  $-0.6\text{ V}$  جریان به مقدار بیشتر از  $0.8\text{ mA/cm}^2$  رسیده است. از آنجائیکه با اعمال پالس نور فرودی با فرکانس  $0.2\text{ Hz}$ ، جریان کاتدی تولید شده است مجدداً تأیید می‌شود که پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  از نوع فتوکاتد است. علت تولید جریان با تابش نور به کاهیده شدن  $\text{Cu}_2\text{O}$  مربوط است و هنگامی که نور قطع می‌شود فرآیند اکسیداسیون این لایه رخ می‌دهد. از شکل ۳-۱۲ ب) بنظر می‌رسد هر چقدر ولتاژ منفی اعمالی بیشتر باشد، فرآیند کاهیده شدن بیشتر اتفاق می‌افتد بطوریکه در ولتاژ  $-0.7\text{ V}$ ، جریان کاتدی برابر  $1.2\text{ mA/cm}^2$  تولید می‌شود در حالیکه بیشینه جریان تولید شده در ولتاژ  $-0.4\text{ V}$  فقط در حدود  $0.4\text{ mA/cm}^2$  است و حدود  $0.5\%$  کاهش یافته است. نحوه‌ی تغییرات جریان نشان می‌دهد که پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  در این سیستم دارای رفتار خازنی است که با تابش نور در حال پرشدن و با قطع آن در حال تخلیه بار است.

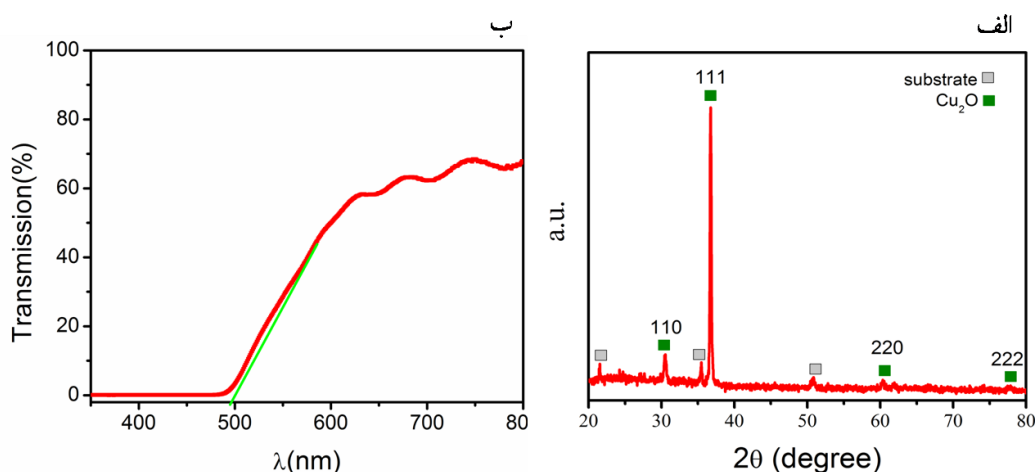
### ۳-۲ مشخصه یابی پوشش $\text{Cu}_2\text{O}$ به روش ترسیب الکتروشیمیایی

همانطور که در بخش آزمایشگاهی گذشت، لایه نشانی  $\text{Cu}_2\text{O}$  به روش ترسیب الکتروشیمیایی در ولتاژ  $-0.5\text{ V}$  و دمای ثابت حمام در حدود  $60^\circ\text{C}$ ، با کنترل میزان بار  $1\text{ C/cm}^2$ ،  $0.5$  و  $0.8$  بر روی ITO و

FTO پوشش داده شد. در این بخش مشخصه یابی پوشش‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  به روش ترسیب الکتروشیمیایی ارائه می‌شود.

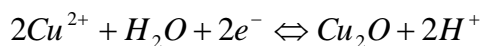
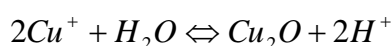
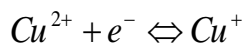
### ۱-۲-۳ آنالیز پراش اشعه ایکس و آنالیز ایتیکی

شکل ۳-۱۳ آنالیز XRD و میزان عبور نور فرودی در طول موج‌های مختلف ۴۰۰-۸۰۰ nm را برای پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  به روش ترسیب الکتروشیمیایی بر روی زیر لایه هادی شفاف ITO به میزان بار منتقل شده به مقدار  $1\text{C}/\text{cm}^2$  را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۱۳ آنالیز پراش اشعه ایکس و (ب) طیف عبوری از از پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  بر روی زیرلایه ITO

آنالیز XRD نشان می‌دهد که  $\text{Cu}_2\text{O}$  در روش ترسیب الکتروشیمیایی در دمای پایین ساختار کریستالی دارد، بطوریکه پیک مرجح برای این پوشش دارای جهت‌گیری {111} است که همانطور که قبلاً اشاره شد در کاربرد سلول خورشیدی با حضور ZnO کمترین میزان عدم تطابق شبکه‌ای را فراهم می‌کند. سازوکار تشکیل فاز  $\text{Cu}_2\text{O}$  از معادلات زیر پیروی می‌کند.



**Error! No text of )  
specified style in  
(۲-۳ document.**

**Error! No text of )  
specified style in  
(۳-۳ document.**

**Error! No text of )**

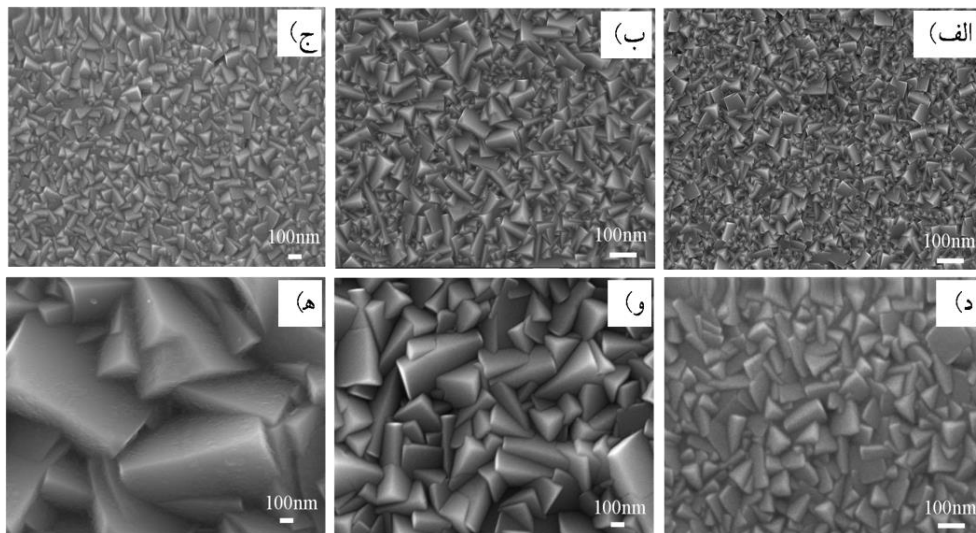
specified style in  
document. (۳-۴)

در طیف عبور از پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  با میزان لایه نشانی  $1\text{C}/\text{cm}^2$  مشخص است که میزان عبور کمتر از  $0.8\%$  است که البته خود زیرلایه ITO در این کاهش نیز موثر است. با محاسبات ساده- مشابه آنچه که برای نمودار تاک برای پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  به روش اکسیداسیون حرارتی انجام شد، انرژی گاف  $\text{Cu}_2\text{O}$  در حدود  $2.5\text{ eV}$  بدست آمد.

### ۳-۲-۲ مشخصه یابی سطح پوشش $\text{Cu}_2\text{O}$

با استفاده از آنالیز پروفیلومتری مشخص شد، ضخامت پوشش‌های تهیه شده با عبور بار به میزان  $1\text{C}/\text{cm}^2$ ،  $0.5$  و  $0.8$  به ترتیب برابر با  $0.2 \pm 0.1, 2/2 \pm 0.1, 0.47 \pm 0.1$  و  $0.23 \pm 0.1$  است. تصاویر SEM از پوشش‌های ایجاد شده با ضخامت‌های مختلف در شکل ۳-۱۴ آمده است.

از این تصاویر مشخص است که ترسیب الکتروشیمیایی  $\text{Cu}_2\text{O}$  در این روش منجر به پوششی همگن با مورفولوژی هشت وجهی است که دیواره‌های مشخصی دارند، از شکل ۳-۱۴ مشخص است که چنین مورفولوژی تاکید کننده حضور صفحات  $\{111\}$  است. همچنین مشخص است که با افزایش میزان بار منتقل شده در حین لایه نشانی که با افزایش زمان لایه نشانی همراه هست، نوع مورفولوژی تغییری نمی‌کند، اما سایر دانه بندی با افزایش ضخامت، بصورت محسوسی بیشتر می‌شود. همچنین از نحوه تغییرات بنظر می‌رسد که زبری-نرمی سطح نیز با افزایش  $\text{Cu}_2\text{O}$  تغییر کند.



شکل ۳-۱۴. تصاویر SEM از سطح پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  با بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ بالا و ۱۰۰۰۰۰ پایین با ضخامت الف و د)  $0.23\mu\text{m}$ ، ب و و)  $0.47\mu\text{m}$  و ج و ه)  $0.94\mu\text{m}$

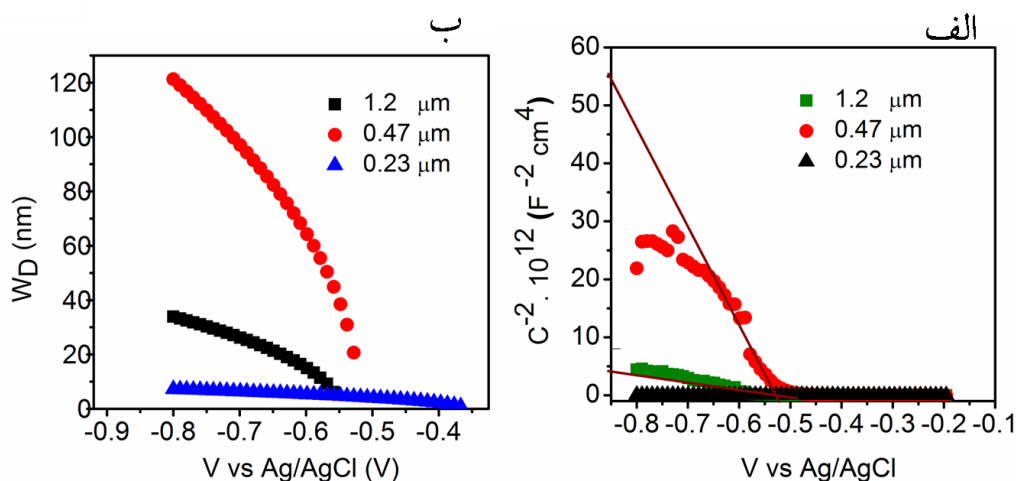
### ۳-۳ چالش آنالیز مت-شاتکی اکسید مس در الکترولیت آبی

آنالیزهای الکتروشیمیایی از نیم‌رساناها غالباً در الکترولیت‌های آبی انجام می‌شود اما برخی از نیم‌رساناهای در محیط آبی بالاخص هنگام تابش نور فرودی و یا اعمال پتانسیل ناپایدار می‌شوند [۱۳۲]. پوشش اکسید مس نیز از این حیث یکی از پرچالش‌ترین نیم‌رساناها است [۸۱].

در این بخش آنالیز مت شاتکی به منظور دستیابی به تعداد حامل‌های بار، از پوشش‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  بر روی ITO به روش ترسیب الکتروشیمیایی با ضخامت‌های  $0.23\mu\text{m}$ ،  $0.47\mu\text{m}$  و  $0.94\mu\text{m}$  انجام شد. مانند بخش قبل ابتدا محدوده ولتاژ اعمالی در الکترولیت آبی در محدوده  $0.2\text{ V}$  تا  $0.8\text{ V}$  تعیین شد؛ فرکانس اعمالی مناسب برای این سیستم  $10\text{ Hz}$  بود.

این آنالیز در الکترولیت آبی برای هر ضخامت ۴ بار تکرار شد و در هر بار آزمایش نمونه‌های تازه استفاده شدند. نمودار مت-شاتکی بدست آمده برای مجموعه‌ای از آزمایش‌ها در شکل ۳-۱۵ الف و نحوه تغییرات پهنای ناحیه تهی بر حسب ولتاژ در شکل ۳-۱۵ ب نشان داده است.





شکل ۳-۱۵. الف) نمودار مت-شاتکی و ب) نمودار **Error! No text of specified style in document.**

تغییرات پهنای ناحیه تهی بر حسب ولتاژ اعمالی برای پوشش‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  با ضخامت‌های مختلف در محیط آبی این نمودارها نشان می‌دهد که تغییرات عکس مجذور ظرفیت خازنی و همچنین پهنای ناحیه تهی ایجاد شده از قرارگیری  $\text{Cu}_2\text{O}$  در معرض الکترولیت، روند مناسب و تکرارپذیری را ندارند. از آنجائیکه که روش پوشش‌دهی برای تهیه فیلم‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  در شرایط آزمایشگاهی یکسان بوده است، انتظار می‌رفت تعداد حامل‌های بار بدست آمده از آنالیز مت-شاتکی برای این پوشش‌ها در واحد  $\text{cm}^{-3}$  یکسان باشد. البته این موضوع وقتی صحت دارد که ضخامت پوشش‌های مورد بررسی بیشتر از ابعاد ناحیه تهی ایجاد شده از قرارگیری نیم‌رسانا در معرض الکترولیت باشد. همانطور که از شکل ۳-۱۵ ب مشخص است ابعاد این ناحیه در حالت بیشینه در محدوده چند ۱۰۰ نانومتر است. جدول ۳-۲ نتایج تعداد حامل‌های بار و ولتاژ گستردگی منتج شده از آنالیز مت-شاتکی را نشان می‌دهد. از این جدول مشخص است که نتایج بدست آمده از آنالیز در محیط آبی برای آزمایش‌های انجام شده، روند منظمی نداشته و جواب‌ها قابل اعتماد نیستند.

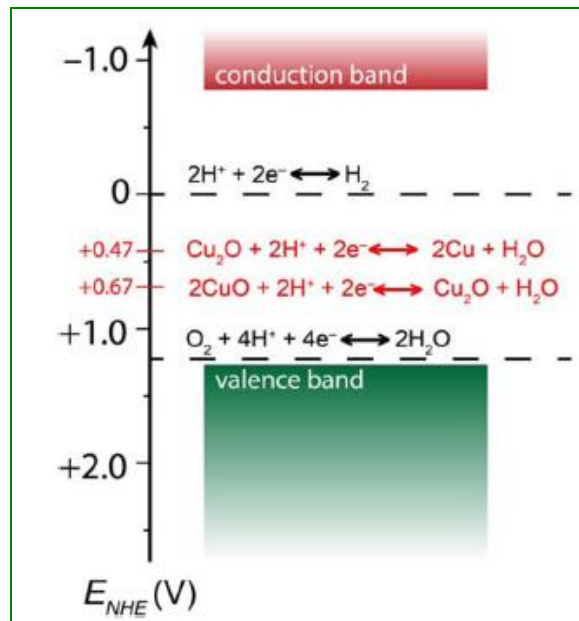
یکی از عوامل موثری که باعث بهم ریختگی داده‌ها می‌شود، وجود تراز اکسایش-کاهش خود پوشش اکسید مس است که در میان گاف انرژی این ماده است (شکل ۳-۱۶) و بنابراین احتمال دارد ماهیت این اکسید فلزی در معرض الکترولیت آبی در حین آنالیز الکتروشیمیایی و یا فتوالکتروشیمیایی تغییر کند.

جدول ۳-۲ جدول تغییرات حامل‌های بار و تراز فرمی ضخامت‌های مختلفی از پوشش Cu <sub>2</sub> O در الکترولیت آبی				
آزمایش (۴)	آزمایش (۳)	آزمایش (۲)	آزمایش (۱)	ضخامت فیلم Cu <sub>2</sub> O
				تعداد حامل‌های بار Vfb ولتاژ گسترده‌گی
$4 \times 10^{16} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$3 \times 10^{18} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$1.8 \times 10^{18} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$1 \times 10^{18} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	۱/۲ μm
-۰,۰۸۱ (V)	-۰,۱۱۲ (V)	-۰,۰۵۵ (V)	-۰,۰۴۷ (V)	
$4 \times 10^{15} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$1 \times 10^{15} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$1.6 \times 10^{17} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$8 \times 10^{16} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	۰/۴۷ μm
-۰,۰۹۹ (V)	-۰,۰۲۲ (V)	-۰,۰۵۲ (V)	-۰,۰۴۳ (V)	
$2 \times 10^{18} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$4 \times 10^{18} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$7 \times 10^{19} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$6 \times 10^{19} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	۰/۲۳ μm
-۰,۱۳ (V)	-۰,۰۲۵ (V)	-۰,۰۳۶ (V)	-۰,۰۳۴ (V)	

برخی گزارشات نیز به تغییر ماهیت Cu<sub>2</sub>O در آنالیز فتوالکتروشیمیایی اشاره کردند و رخداد تبدیل

Cu<sup>۲+</sup> به Cu را در این واکنش‌ها را با آنالیز XPS را بررسی کرده‌اند [۸۱, ۸۲, ۱۳۱]

همچنین در حین آزمایش کردن در این محیط آبی، بارها مشاهده شد که پوشش Cu<sub>2</sub>O، در حین آزمایش و مشاهدات فیزیکی پایدار نبوده است؛ به این معنی که پوشش‌های ترسیب الکتروشیمیایی در این محیط پس از اعمال ولتاژ تغییر رنگ داده و نقاط سیاه‌رنگی بر روی آن‌ها ایجاد می‌شد که در گزارشات اشاره شده است که این امر ناشی از تشکیل فلز مس در اثر فرآیند کاهیده شدن Cu<sub>2</sub>O است [۸۱]؛ در بعضی موارد هم جدا شدن لایه‌ها از روی زیرلایه مشاهده شد. البته در مورد Cu<sub>2</sub>O های به روش اکسیداسیون حرارتی بنظر می‌رسد بعلت ضخامت بالای زیاد این پوشش، ماده فعالی که در آنالیز مت-شاتکی در معرض الکترولیت قرار می‌گیرد، همچنان ماده Cu<sub>2</sub>O باشد و لذا در آن آنالیز خطای اندازه‌گیری مشاهده نشد.

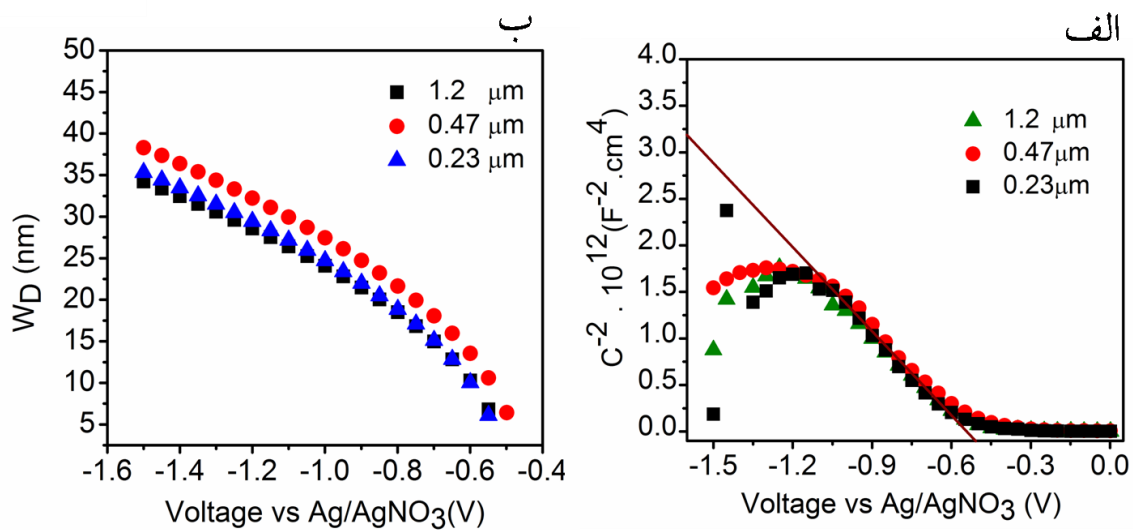


شکل ۳-۱۶. طرحواره ای از ترازهای هدایت و ظرفیت و همچنین ترازهای انرژی اکسایش و کاهش  $Cu_2O$  در محیط آبی بر حسب  $NHE^1$

این مشاهدات، جایگزین کردن الکترولیت غیر آبی به جای الکترولیت متداول آبی را برای آنالیز مت-شاتکی، پیشنهاد داد. بدین منظور از حلال پروتئین دوقطبی استفاده کردیم؛ این گروه از حلال‌ها مانند ۳-متوکسی پروپیونیتریل ثابت دی‌الکترونیک نسبی بیشتر از ۲۰ دارند و تمایلی در انتقال پروتون‌ها ندارند و بنابراین احتمال رخ داد فرآیند اکسایش کاهشی  $Cu_2O$  خیلی کم می‌شود [۱۳۳]. همچنین الکترولیت‌هایی که شامل یون تترافلوروبورات هستند، هدایت الکترونیکی بالایی دارند، پنجره پتانسیلی آن‌ها گسترده است بطوریکه پتانسیل کاهشی الکترولیت بر پایه این یون حدود  $3/045 V$  بر حسب  $Ag/AgCl$  است. البته میزان پتانسیل اکسایش کاهش به غلظت ماده بکار رفته و همچنین به خلوص الکترولیت و پارامترهای دیگر بستگی دارد [۱۳۴]. بنابراین تا جایی که اطلاعات ما موجود است این اولین گزارشی است که برای آنالیز الکتروشیمیایی  $Cu_2O$  در محیط برپایه ۳-متوکسی پروپیونیتریل ارائه شده است. پنجره ولتاژ اعمالی  $0/2 V$  تا  $1/6 V$  بود و فرکانس اعمالی همان  $10 Hz$  بود. آزمایش‌ها در این محیط سه بار تکرار شد و هر بار از نمونه‌های تازه استفاده شد.

نمودار تغییرات مت-شاتکی و پهنای ناحیه تهی برای یکی از آزمایش‌ها در شکل ۳-۱۷ آمده است.

<sup>1</sup> Normal Hydrogen Electrode



شکل ۳-۱۷. الف) نمودار مت-شاتکی و ب) نمودار تغییرات پهنای ناحیه تهی بر حسب ولتاژ اعمالی برای پوشش‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  با ضخامت‌های مختلف در محیط غیر آبی

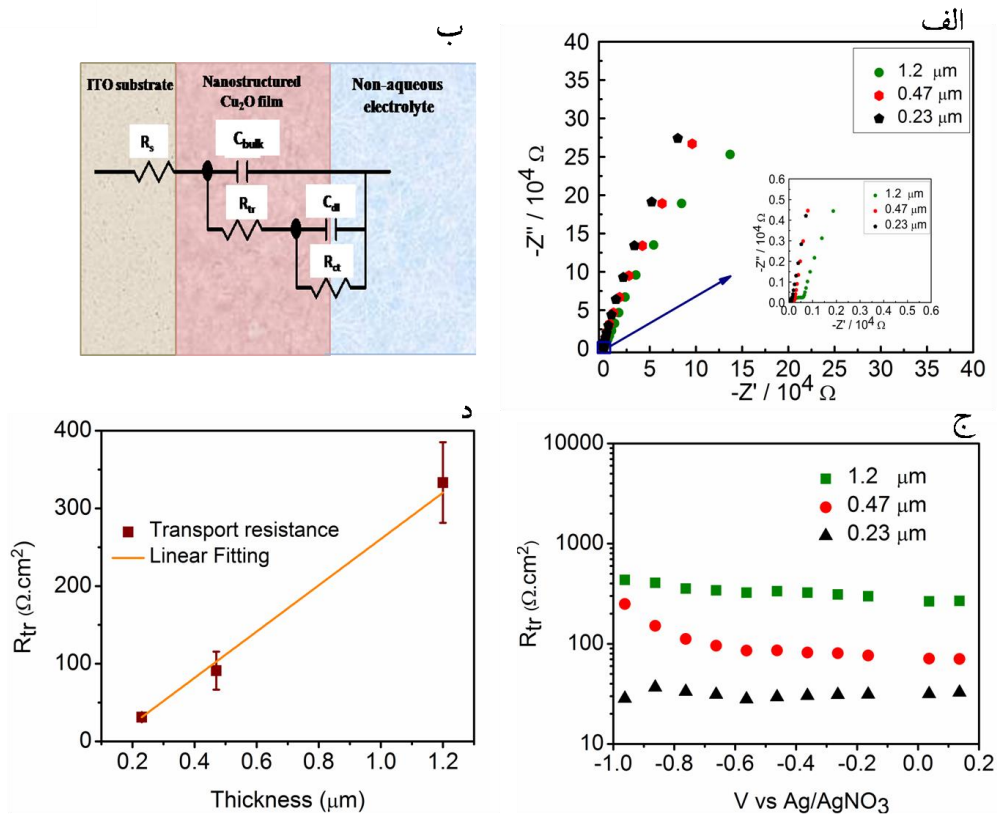
همچنین جدول ۳-۳ داده‌های بدست آمده از تکرار آزمایش‌ها را نشان می‌دهد. از جدول داده‌ها مشخص است که می‌توان تعداد حامل‌های بار برای پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  به روش ترسیب الکتروشیمیایی در این تحقیق را از مرتبه  $10^{18} \text{cm}^{-3}$  دانست. این مقدار با داده‌های بدست آمده از گزارش‌های دیگر مطابقت دارد [۶۱، ۱۳۵]. همچنین ولتاژ گستردگی بدست آمده در حدود  $0/5\text{V}$  - بوده و ابعاد ناحیه تهی در بسته به ولتاژ اعمالی در محدوده  $6\text{nm}$  تا  $40\text{nm}$  تغییر می‌کند.

برای شناسایی بهتر الکتروولیت غیر آبی بکار رفته، آنالیز آمپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس اعمالی  $10^6 \text{Hz}$  تا  $0/01$  در این سیستم اعمال شد. منحنی نایکوئیست بدست آمده که در شکل ۳-۱۸ نشان داده شده است، با مدار معادلی مشتمل بر مقاومت سری  $R_s$ ، مقاومت انتقال حامل بار در فیلم  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $R_{tr}$ ) و ظرفیت خازن توده‌ای فیلم ( $C_{Bulk}$ )، خازن ناحیه تهی ( $C_{dl}$ ) و مقاومت انتقال بار در بین دو محیط نیم رسانا و الکتروولیت ( $R_{ct}$ ) معادل سازی شد؛ این مدار معادل یکی از متداولترین مدارهایی است که برای اتصال نیم رسانا و الکتروولیت بکار می‌رود. از میان این پارامترها انتظار می‌رود که مقاومت

جدول ۳-۳. تغییرات حامل‌های بار و تراز فرمی پوشش‌های Cu <sub>2</sub> O با ضخامت‌های مختلف در الکترولیت غیر آبی			
آزمایش (۳)	آزمایش (۲)	آزمایش (۱)	تعداد حامل‌های بار
			ضخامت فیلم Cu <sub>2</sub> O
			Vfb ولتاژ گسترده‌گی
$6,2 \times 10^{18} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	$3,6 \times 10^{18} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	$3,4 \times 10^{18} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	۱/۲ μm
-۰,۵۰ (V)	-۰,۵۱ (V)	-۰,۵۰ (V)	
$7,7 \times 10^{17} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	$3,2 \times 10^{18} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	$3,2 \times 10^{18} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	۰/۴۷ μm
-۰,۴۹ (V)	-۰,۵۹ (V)	-۰,۵۱ (V)	
$6 \times 10^{18} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	$3,4 \times 10^{18} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	$3,0 \times 10^{18} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	۰/۲۳ μm
-۰,۵۰ (V)	-۰,۵۵ (V)	-۰,۵۷ (V)	

در مقابل انتقال حامل‌های بار در پوشش نیم‌رسانا در یک ضخامت مشخص نسبت به تغییرات ولتاژ ثابت باشد. بررسی تغییرات  $R_{tr}$  با ولتاژ اعمالی برحسب  $Ag/AgNO_3$  برای پوشش  $Cu_2O$  در سیستم بکار رفته در شکل ۳-۱۸ نشان داده شده است. مشخص است که علاوه بر ثابت بودن  $R_{tr}$  با اعمال ولتاژ برای یک پوشش، با افزایش ضخامت پوشش، مقدار آن افزایش می‌یابد. با در نظر گرفتن رابطه‌ی معروف  $R_{tr} = L/\sigma A$  که در آن  $L$  ضخامت فیلم و  $A$  مساحت فیلم است، می‌توان تغییرات این پارامتر بر حسب ضخامت فیلم را بررسی کرد که در شکل ۳-۱۸ آمده است.

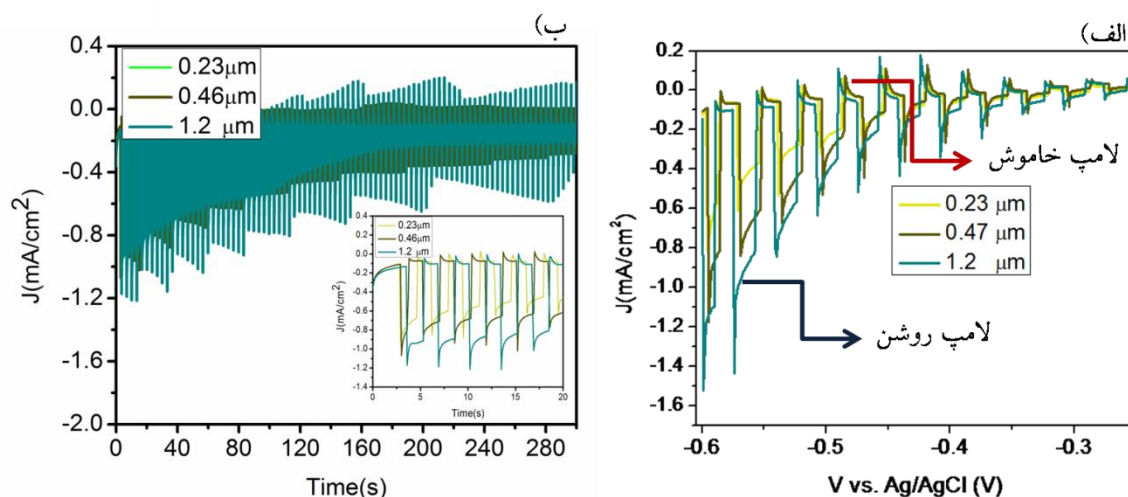
با برازش کردن نمودار خطی از این سه نقطه می‌توان، هدایت فیلم  $Cu_2O$  را در حدود  $4 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  بدست آورد. اگرچه مقدار هدایت الکتریکی ساختار بسیار به شرایط ساخت آن بستگی دارد، اما مقدار بدست آمده در تطابق با گزارش‌های دیگران نیز هست [۱۳۶، ۱۳۷].



شکل ۳-۱۸. الف) منحنی نایکوئیست، ب) طرحواره‌ای از المان‌های مدار معادل ناشی از قرارگیری پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  در معرض الکترولیت غیر آبی بر پایه ۳-متوکسی پروپیلنتریل. نحوه‌ی تغییرات مقاومت پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  در مقابل عبور حامل‌های بار (ج) بر حسب ولتاژ برای ضخامت‌هایی مختلفی از این پوشش و د) بر حسب ضخامت پوشش‌ها

### ۳-۳-۱ آنالیز فتوالکتروشیمیایی

در این بخش به بررسی عملکرد فتوالکتروشیمیایی پوشش‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  ترسیب داده شده بر روی ITO به روش الکتروشیمیایی می‌پردازیم. چیدمان مورد استفاده سیستم سه الکترودی با الکترولیت  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ۰/۵M و منبع نور لامپ زنون با شدت نور ۱/۵AM بود. تغییرات جریان-ولتاژ نسبت به ولتاژ، برای ضخامت‌های مختلفی از این پوشش‌ها در شکل ۳-۱۹ نشان داده شده است. همچنین بررسی پایداری پوشش‌ها از دیگر آنالیزهای مهم در سیستم‌های فتوالکتروشیمیایی است که در شکل ۳-۱۹ ب آمده است.



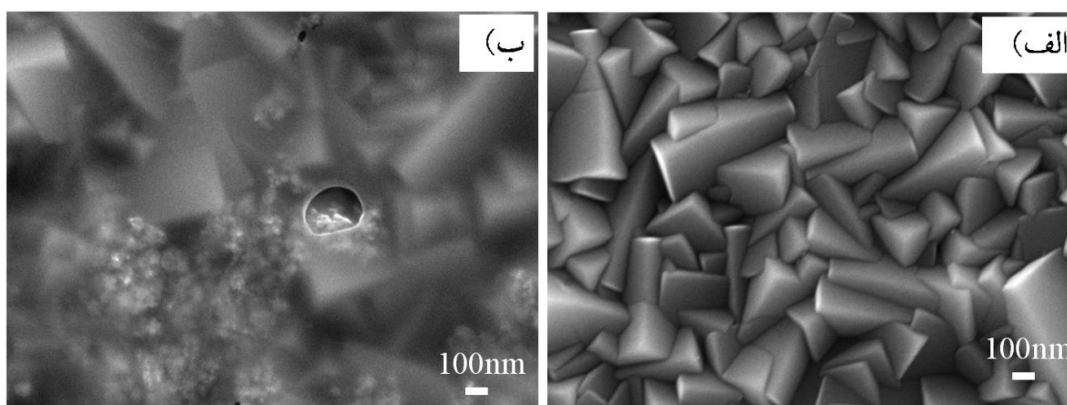
شکل ۳-۱۹. نحوه تغییرات چگالی جریان بر حسب الف) ولتاژ اعمالی و ب) برحسب زمان برای پوشش‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  با ضخامت‌های مختلف. نمودار داخلی تغییرات جریان را در بازه‌ی زمانی کمتر نشان می‌دهد.

شکل ۳-۱۹ الف نشان می‌دهد که بیشینه‌ی جریان فتوکاتدی حاصل شده در اثر تابش نور به پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  با ضخامت‌های  $1/2 \mu\text{m}$  و  $0/47$  و  $0/23$  در ولتاژ  $-0/67\text{V}$  - که بیشینه ولتاژ اعمالی در این آنالیز است، حاصل می‌شود و به ترتیب برابر  $1/52 \text{mA/cm}^2$ ،  $1/17$  و  $0/76$  است. بنظر می‌رسد یکی از عوامل موثر در تولید جریان فتوالکتروشیمیایی با اعمال نور تبدیل شدن  $\text{Cu}^{+2}$  به  $\text{Cu}$  باشد [۱۳۸] و لذا هر چقدر امکان حضور  $\text{Cu}^{+2}$  بیشتر باشد مقدار جریان تولید شده بیشتر است و بنابراین با افزایش ضخامت فیلم، میزان جریان کاتدی اولیه افزایش می‌یابد. مجدداً با اعمال نور جریان کاتدی و با خاموش کردن آن جریان آندی تولید می‌شود که مجدداً دلیلی بر این است که  $\text{Cu}_2\text{O}$  تولید شده با استفاده از الکترولیت سولفات مس با  $\text{pH}=12$ ، نیم رسانای نوع p است.

شکل ۳-۱۹ ب نشان می‌دهد که  $\text{Cu}_2\text{O}$  ساخته شده حتی در ضخیم‌ترین حالت خود پایداری زیادی نسبت به زمان ندارد. به همین دلیل از پوشش‌های نیم رسانای نوع n مانند  $\text{TiO}_2$  جهت محافظت لایه  $\text{Cu}_2\text{O}$  باید استفاده شود تا میزان پایداری این فتوکاتد بهبود بخشیده شود [۶۱].

از آنجائیکه نانوساختارها با افزایش سطح موثر دستیابی به سطح فعال بیشتر در معرض الکترولیت و همچنین کاهش طول موثر جمع آوری حامل‌های بار اقلیت در مقایسه با نمونه حجمی را باعث می‌شوند، تاثیر آن‌ها در پوشش‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  ساخته شده نیز بررسی شد. در این بخش پوششی از

نانوساختارهای  $\text{Cu}_2\text{O}$  به روش لایه نشانی چرخشی از مقادیر مختلفی از سوسپانسیون تجاری شده در محیط اتانول/ آب که حاوی نانوکره‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  با قطر  $350\text{ nm}$  استفاده شد. شکل ۳-۲۰ الف و ب به ترتیب تصویری از سطح پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  توده‌ای و همچنین سطح ساختار ایجاد شده  $\text{Cu}_2\text{O}$  نانوکره/ پوشش توده‌ای را نشان می‌دهد.

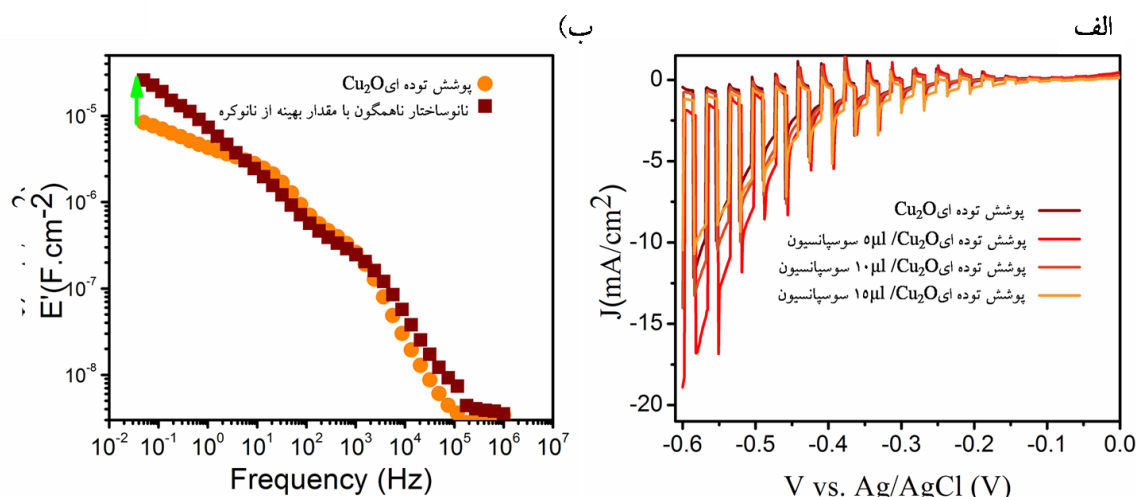


شکل ۳-۲۰. مورفولوژی پوشش‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  (الف) قبل و (ب) بعد از لایه نشانی نانوکره‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  تجاری شده

بنظر می‌رسد نانو کره‌ها فاصله بین دانه‌های هرمی شکل سطح  $\text{Cu}_2\text{O}$  را می‌پوشاند و باعث افزایش سطح ساختار می‌شوند. همچنین چسبندگی مناسبی به سطح ساختار دارند.

آنالیز فتوالکتروشیمیایی بدست آمده برای مقادیر مختلف در شکل ۳-۲۱ آمده است. همچنین آنالیز EIS از منظر بررسی تغییرات ظرفیت خازن ایده‌آل ساختار بر حسب فرکانس برای نانوساختارهایی که از پوشش دهی  $5\mu\text{l}$  از سوسپانسیون نانوکره‌ها فراهم شده است در شکل ۳-۲۱ ب آمده است. این آنالیز در محیط غیر آبی و با بکارگیری الکترولیت ۳- متوکسی پروپیونیتریل انجام شد.





شکل ۳-۲۱. نمودار تغییرات جریان بر حسب ولتاژ برای نمونه‌ی توده‌ای و همچنین ساختارهای ایجاد شده از لایه نشانی نانوکوره‌های با مقادیر اولیه متفاوت و (ب) تحوی تغییرات ظرفیت خازنی بر حسب فرکانس اعمالی برای نمونه‌ی توده‌ای و نمونه ساخته شده با مقدار بهینه نانوکوره‌ها

بهترین عملکرد از نانوساختار ایجاد شده از پوشش دهی ۵ μl از سوسپانسیون نانوکوره‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$ ، بر پوشش توده‌ای است و میزان بیشینه جریان  $8 \text{ mA/cm}^2$  را تولید می‌کند که نسبت به حالت اولیه که حالت توده‌ای است، افزایش ۲۸٪ در جریان را نشان می‌دهد. همچنین با افزایش مقدار به ۱۰ μl جریان  $13 \text{ mA/cm}^2$  بدست می‌آید که همچنان بیشتر از مقدار حالت توده‌ای است. اما افزایش مقدار اولیه نانو کوره‌های باعث کاهش چگالی جریان نسبت به نمونه توده‌ای و بدون حضور نانوکوره‌های می‌شود، بنظر می‌رسد این امر بعلت آگلومره شدن نانوکوره‌ها است که سطح موثر فعال ساختار را کاهش می‌دهد.

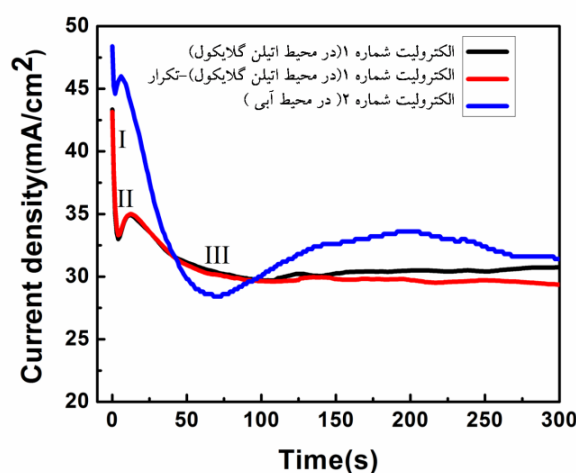
برای بررسی علت افزایش جریان آنالیز امپدانس الکتروشیمیایی از نمونه توده‌ای و نمونه نانوساختار با میزان ۵ μl انجام شد. از آنجائیکه با اتصال نیم رسانا به الکترولیت خازن دی الکتریک و خازن شیمیایی شکل می‌گیرد، از بررسی این تغییرات می‌توان تاثیر حضور نانوکوره‌ها در سطح را متوجه شد. شکل ۳-۲۱ نشان می‌دهد که افزایش ظرفیت خازنی در فرکانس‌های پایین اتفاق افتاده است. از آنجائیکه افزایش در ظرفیت خازن با افزایش در سطح رابطه مستقیمی دارد، می‌توان این افزایش در سطح را به حضور نانوکوره‌ها در ساختار ربط داد؛ بطوریکه بنظر می‌رسد حضور آن‌ها باعث افزایش سطح موثر شده است.

علاوه بر افزایش سطح موثر در اثر استفاده از نانوساختارها، همانطور که پیشتر هم صحبت شد، حضور آن‌ها می‌توانند در جدایش موثر حامل‌های بار و همچنین کوتاه شدن طول میسر حامل‌های بار اقلیت در نانوساختارهای ناهمگون نهایی موثر باشند؛ بنابراین اگر بتوان نانوساختارهای اولیه‌ای فراهم کرد که مسیر جذب نور فرودی و جدایش حامل‌های بار بر هم عمود باشد، می‌توان کوتاهترین مسیر را برای جمع‌آوری حامل‌های بار اقلیت در ساختارهای ناهمگون ایجاد کرد. از آنجائیکه یکی از اهداف این پروژه ساخت لایه‌های جاذب ارزان قیمت بوده است، یکی از کم‌هزینه‌ترین راه‌های تولید نانوساختارهای اکسید فلزی، استفاده از روش اکسیداسیون آندی است؛ در بخش آزمایشگاهی نحوه استفاده از الکترولیت‌های مختلف برای انجام این فرآیند شرح داده شد. در این بخش به بررسی نتایج بدست آمده از فرآیند اکسیداسیون آندی در الکترولیت‌های مختلف می‌پردازیم.

#### ➤ الکترولیت شماره ۱ و ۲

همانطور که اشاره شد الکترولیت شماره ۱ و ۲ به ترتیب عبارت از الکترولیت برپایه اتیلن گلیکول مشتمل بر  $0/15M KOH + 0/1M NH_4F + 3\% H_2O$  حجمی و الکترولیت آبی مشتمل بر  $0/2M KOH + 0/1M NH_4F$  است. نحوه‌ی تغییرات جریان در الکترولیت بر پایه اتیلن گلیکول، در شکل ۳-۲۲ نشان داده شده است، تغییرات جریان برای الکترولیت دوم هم مشابه این نمودار است که در همین شکل آمده است.

برای تشکیل لایه اکسیدی  $Cu_2O$  به روی فلز مس در مجاورت الکترولیتی که در آن آب حضور دارد مشابه آنچه که برای فلزات  $Ti$  و  $Ta$  اتفاق می‌افتد، دو سازوکار پیشنهاد می‌شود. در حالت اول مطابق شکل ۳-۲۳ الف، فلز مس در الکترولیت مورد نظر در پتانسیل مدار باز قرار دارد یعنی ولتاژی اعمال نمی‌شود.

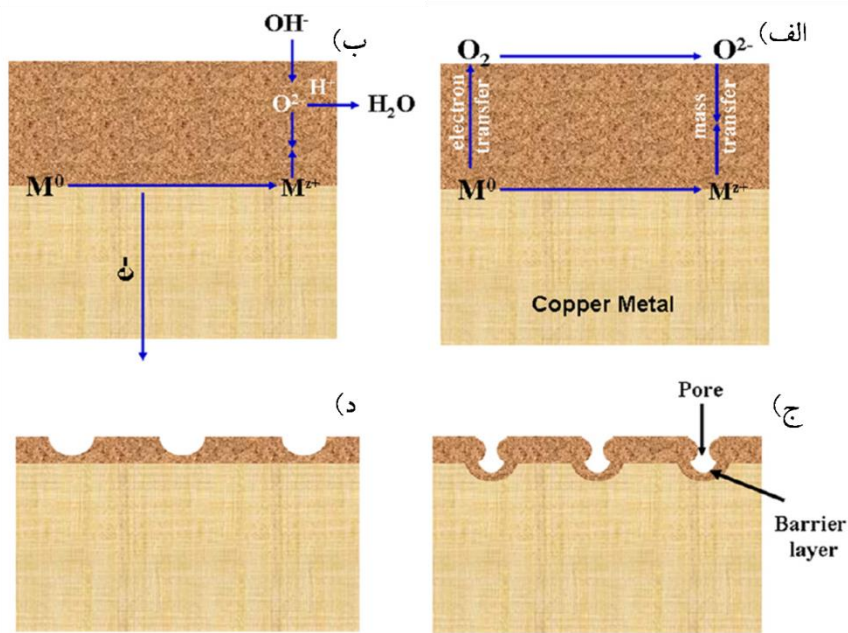


شکل ۳-۲۲. نمودار تغییرات جریان برحسب زمان برای الکترولیت شماره ۱ (سیاه و قرمز رنگ) و الکترولیت شماره ۲ (آبی رنگ)

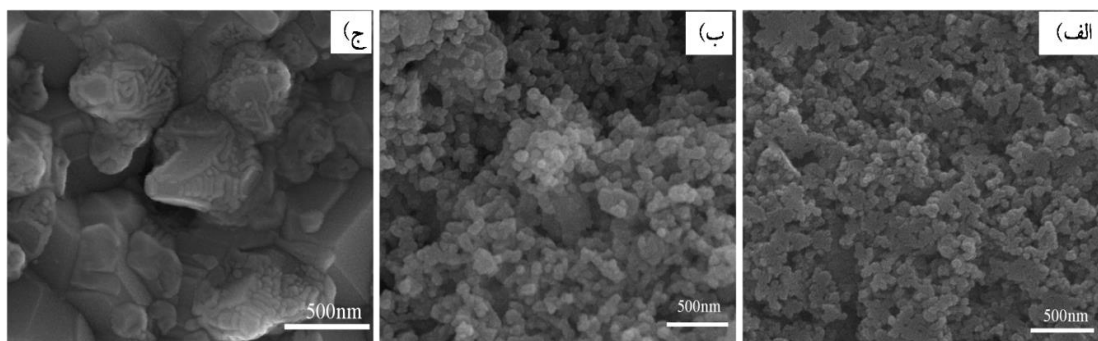
در این حالت دو فرآیند اکسیداسیون مس در سطح داخلی و کاهیده شدن اکسیژن در سطح خارجی به تعادل رسیده و لایه اکسیدی شکل می‌گیرد؛ سازوکار دوم (شکل ۳-۲۳ ب) در حالتی است که ولتاژ اعمال می‌شود، در اینصورت رشد لایه اکسیدی طبق رابطه‌ی  $2Cu + 2OH^- \rightarrow Cu_2O + 2e^- + H_2O$  فراهم می‌شود [۱۳۹].

کاهش ناگهانی در جریان ثبت شده در نمودار تغییرات جریان- زمان، مربوط به شکل‌گیری لایه‌ی اکسیدی نازک است که نقش لایه محافظ را هم دارد و در نمودار با مرحله I مشخص شده است. بعد از تشکیل شدن لایه اکسیدی، این لایه در اثر حضور ماده خورنده، شروع به حل شدن و تشکیل حفره‌های کوچک می‌کند که با ادامه فرآیند، این حفره‌ها به تخلخل در سطح تبدیل می‌شود. این اتفاق با افزایش ناگهانی در مقدار جریان همراه است.

تشکیل چاله‌های کوچک و تشکیل لایه متخلخل بصورت ترکیبی با یکدیگر در حالت (II) و (III) در شکل ۳-۲۲ نشان داده شده است. وجود چنین سازوکاری استفاده از الکترولیت شماره ۱ و ۲ را برای دستیابی به نانوساختارهای متخلخل را ممکن می‌سازد؛ لذا در این تحقیق دو محیط آبی و آلی مشتمل بر لایه خورنده  $NH_4F$  و نمک هیدروکسیدی استفاده شد.



شکل ۳-۲۳ طرحواره‌ای از الف و ب) نحوه شکل‌گیری لایه اکسید مس در معرض الکترولیت و ج) شکل‌گیری حفره در و سپس د) شکل‌گیری تخلخل در لایه اکسیدی  
 شکل ۳-۲۴ الف و ب تصاویر SEM حاصل شده از نمونه‌های ایجاد شده در محیط اتیلن گلیکول را با بکارگیری در دو زمان ۹۰۰ ثانیه و ۳۰۰ ثانیه و شکل ۳-۲۴ ج مورفولوژی حاصل شده از الکترولیت شماره ۲ که شامل ۰/۱M از  $NH_4F$  است را نشان می‌دهد.

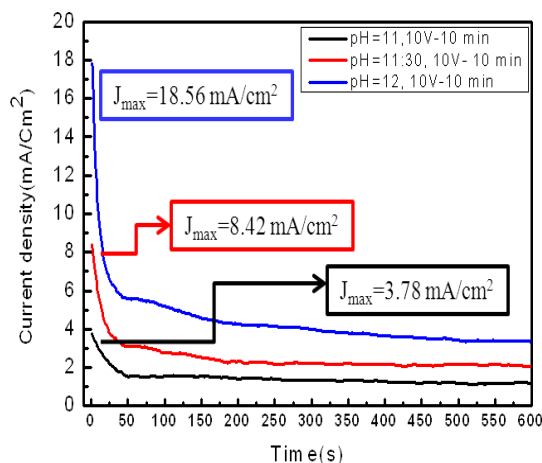


شکل ۳-۲۴. تصاویر SEM از ساختارهای تولید شده از اکسیداسیون آندی از فویل مس با الکترولیت ۱ با ولتاژ اعمالی ۳۰V به مدت زمان الف) ۳۰۰ ثانیه و ب) ۹۰۰ ثانیه با و ج) ساختار تولید شده از اکسیداسیون آندی از الکترولیت ۲ با اعمال ولتاژ ۶V

مشخص است که زمان فرآیند اکسیداسیون آندی در تخلخل سطح تاثیر چشمگیری داشته که باعث شکل‌گیری ساختارهای بسیار ریزی از مرتبه ۵۰ نانومتر در ساختار می‌شود و با افزایش زمان، میزان حضور این نانوذره‌ها بیشتر می‌شود. همچنین در محیط آبی تاثیر ماده خورنده  $\text{NH}_4\text{F}$  باعث بوجود آمدن خوردگی سطحی ساختار نهایی می‌شود.

➤ الکترولیت سوم:

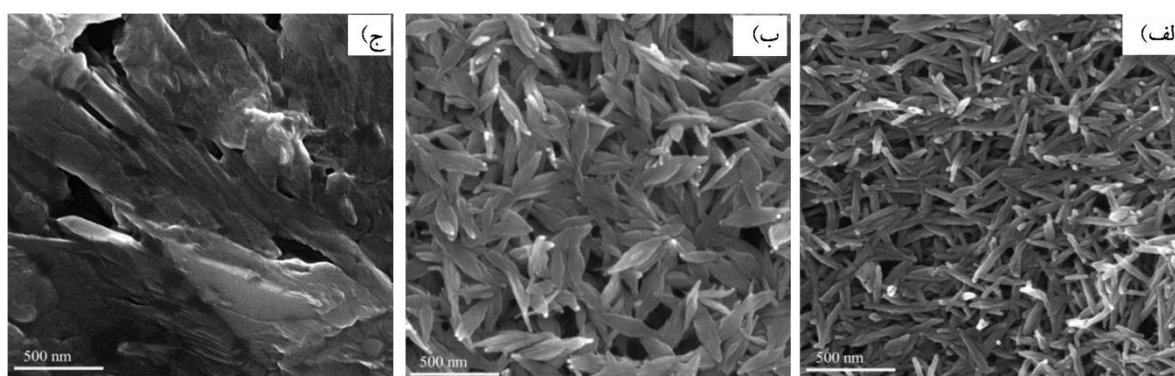
از آنجائیکه این ساختارها، موفولوژی‌های یک بعدی و شبه بعدی نداشتند، بنابراین فرآیند اکسیداسیون آندی در الکترولیت سوم که الکترولیت آبی متشکل از KOH مورد بررسی قرار گرفت. گزارش‌ها نشان داده اند که اکسیداسیون آندی فویل مس در الکترولیت هیدروکسید پتاسیم به میزان pH آن بستگی دارد. در واقع اگر pH الکترولیت کمتر و یا مساوی ۱۰ باشد، هیچ فیلمی بر روی فویل مس تشکیل نمی‌شود. و در این حالت فقط فویل مس دچار انحلال می‌شود و این موضوع با افزایش پیوسته‌ی جریان با زمان مشاهده می‌شود [۱۲۹]. بنابراین در این تحقیق از الکترولیت آبی مشتمل بر KOH با pHهای ۱۱، ۱۱/۵ و ۱۲ استفاده شد. نمودار تغییرات جریان-زمان برای فرآیند اکسیداسیون آندی در ولتاژ اعمالی ۱۰V در شکل ۳-۲۵ آمده است.



شکل ۳-۲۵. نمودار تغییرات جریان بر حسب زمان برای اکسیداسیون آندی فویل مس در الکترولیت آبی شامل KOH با pHهای مختلف ۱۱، ۱۱/۵ و ۱۲

افت چگالی جریان در زمان‌های اولیه در این شکل، حکایت از تشکیل لایه اکسیدی در مجاورت الکتروود کار را دارد. بطوریکه با گذشت زمان چگالی جریان تقریباً ثابت شده است که نشان دهنده عدم رشد ساختار جدید روی فویل مس است. همچنین از این نمودار مشخص است با افزایش pH الکتروولیت، چگالی جریان نیز افزایش شد.

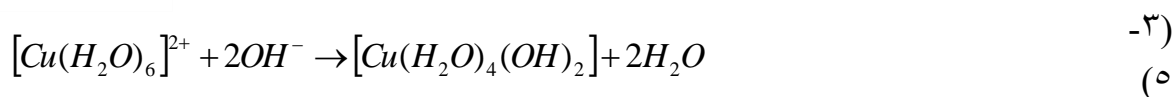
رسوبات تشکیل شده در این فرآیند جمع‌آوری و بر روی لام شیشه‌ای فطره گذاری شد. آنالیز SEM این ساختارها در شکل ۳-۲۶ آمده است.



شکل ۳-۲۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نانو ساختارهای تهیه شده در الکتروولیت آبی KOH با الف) pH=۱۱، ب) pH=۱۱/۵ و ج) pH=۱۲

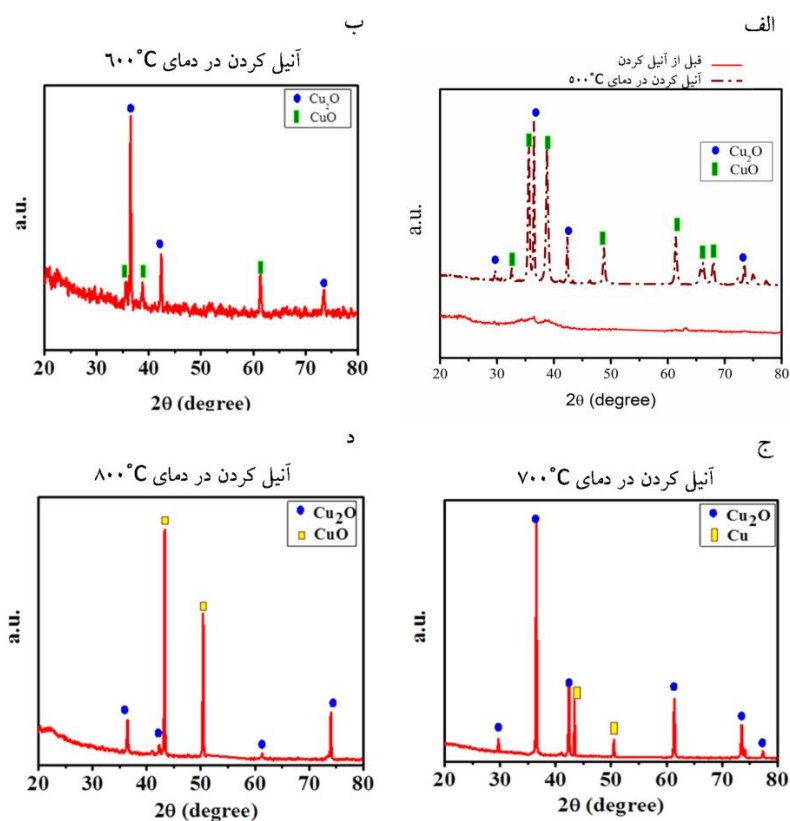
تصاویر SEM نشان می‌دهد، مورفولوژی نانو ساختارهای تشکیل شده از اکسیداسیون آندی با استفاده از الکتروولیت آبی با pH=۱۱ بصورت سوزنی/ریبونی می‌باشد. ابعاد این ساختار در حدود ۱۵۰ nm می‌باشد. بنظر می‌رسد این ساختارهای شبه یک بعدی بتوانند نقش قابل توجهی را بعنوان اصلاح کننده‌ی لایه مسطح  $Cu_2O$  در سلول‌های خورشیدی مبتنی بر این نیم رساناها داشته باشند.

اگرچه بنا بر واکنش  $2Cu^{2+} + H_2O \rightarrow Cu_2O + 2H^+$  انتظار داشتیم که رسوبات تولید شده  $Cu_2O$  باشند، اما همانطور که در ادامه نشان داده می‌شود، آنالیز XRD، پیک‌های مبتنی بر این ماده را نشان نمی‌دهد. ساده ترین یونی که از قرار گرفتن مس در معرض الکتروولیت آبی حاصل می‌شود یون هیدروکسیدی  $[Cu(H_2O)_6]^{+2}$  است؛ هنگامی که این یون در معرض هیدروکسید پتاسیم قرار می‌گیرد می‌تواند در واکنش زیر شرکت کند



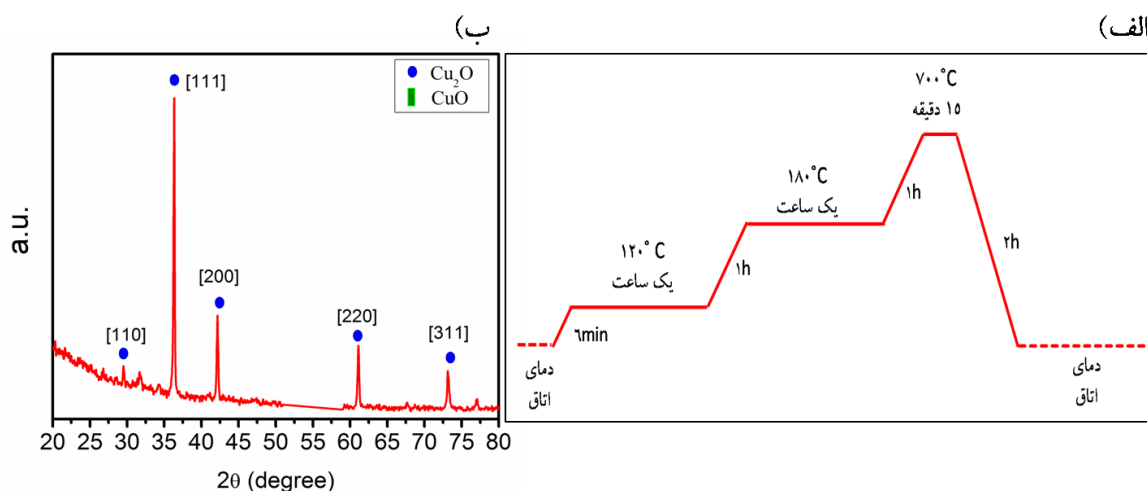
محصول نهایی این واکنش آبی رنگ است.

البته فرآیند های شیمیایی دیگری نیز برای از معرض قرار گرفتن یون مس در الکترولیت آبی وجود دارد، اما چون همانطور که از شکل ۳-۲۷ الف نمودار پیوسته، مشخص است، برای محصول نهایی ایجاد شده، پیک کریستالی خاصی مبنی بر تشکیل اکسید مس فراهم نشده است، لذا این فرآیند مدنظر قرار می گیرد و حرارت دهی در دماهای مختلف ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ به مدت ۲ ساعت تحت شارش گاز آرگون انجام شد تا ساختار اکسید مس حاصل شود. شکل ۳-۲۷ آنالیز پراش اشعه ایکس از این نمونه ها را نشان می دهد.



شکل ۳-۲۷. پراش اشعه ایکس از نمونه آندایز شده الف) بعد از تشکیل شدن و نمودار خط چین بعد از فرآیند حرارت دهی در دمای ۵۰۰°C، ب) در دمای ۶۰۰°C و ج) ۷۰۰°C و د) ۸۰۰°C

از شکل ۳-۲۷ الف نمودار نقطه چین، مشخص است با آنیل کردن نمونه‌ها در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  هر دو فاز  $\text{Cu}_2\text{O}$  و  $\text{CuO}$  شکل می‌گیرد. با افزایش حرارت دهی به  $600^{\circ}\text{C}$  و سپس  $700^{\circ}\text{C}$  شدت پیک‌های کریستالی مربوط به ساختار  $\text{CuO}$  کمتر می‌شود و با افزایش به دمای  $800^{\circ}\text{C}$  مجدداً حضور فاز کریستالی  $\text{CuO}$  بیشتر می‌شود؛ بنابراین حرارت دهی باید در محدوده  $700^{\circ}\text{C}$  باشد. لذا فرآیند حرارت دهی مطابق شکل ۳-۲۸ الف برای نمونه‌ها انجام شد که در آن آهنگ حرارت دهی تا دمای  $700^{\circ}\text{C}$  ملایم است و نمونه‌ها در این دما به مدت ۱۵ دقیقه و در معرض گاز آرگون قرار می‌گیرند. آنالیز XRD بدست آمده از نمونه‌های اکسیداسیون آندی که تحت این فرآیند حرارتی قرار گرفته اند در شکل ۳-۲۸ ب نشان داده شده است.

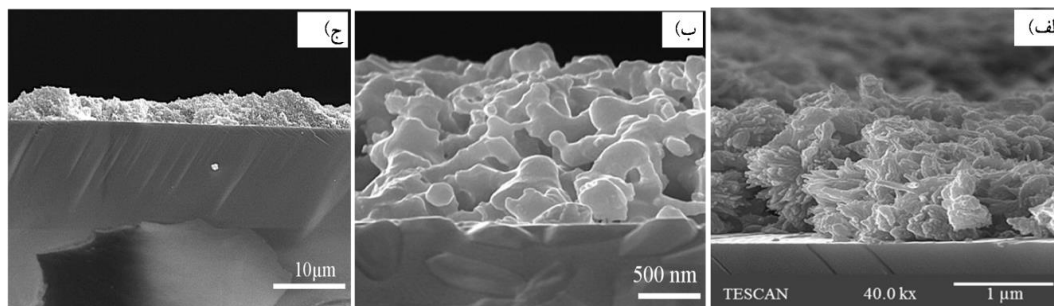


شکل ۳-۲۸ الف) فرآیند بهینه شده برای حرارت‌دهی نمونه‌های اکسیداسیون حرارتی در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۵ دقیقه و ب) آنالیز پراش اشعه ایکس از نمونه‌ی اکسیداسیون آندی حرارت دیده در فرآیند حرارتی بهینه شده مشخص است که هیچ فازی مبنی بر حضور  $\text{CuO}$  وجود ندارد. همچنین این ساختار دارای پیک مرجح  $\{111\}$  است. بنابراین بهترین شرایط برای دستیابی به نانوساختارهای شبه یک بعدی، استفاده از حرارت دهی در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۵ دقیقه بود.

برای تهیه فتوالکتروود بر مبنی این نانومیله‌ها، با استفاده از فرآیند لایه نشانی چرخشی این نانوساختارها بر روی فیلم  $\text{Cu}_2\text{O}$  ساخته شده به‌روش اکسیداسیون حرارتی قرار گرفته و سپس کل ساختار در شرایط



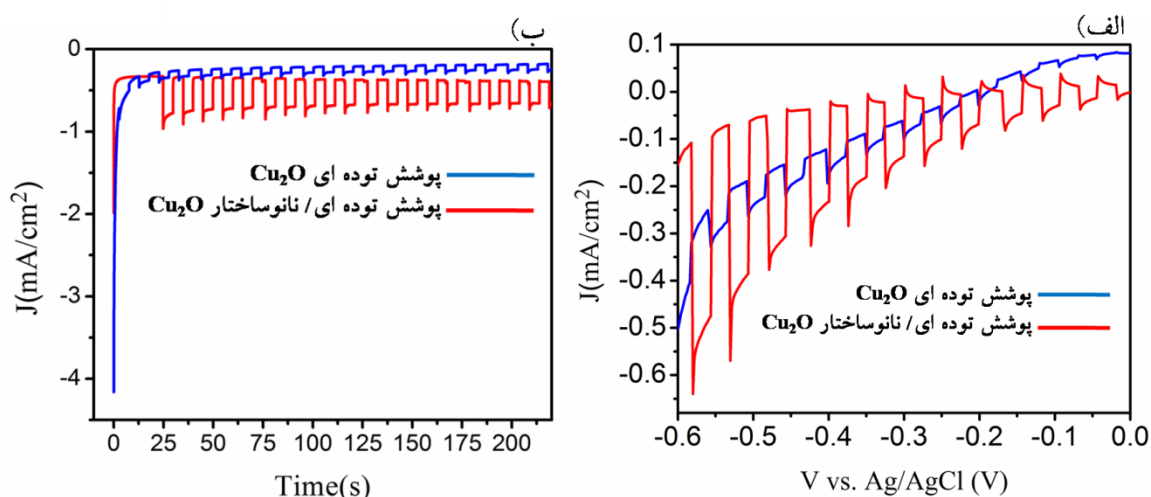
بهینه حرارت داده می‌شود. در شکل ۳-۲۹، تصاویر FESEM این ساختارها را قبل و بعد از فرآیند حرارت‌دهی نشان می‌دهد.



شکل ۳-۲۹ تصاویر FESEM از نانو ساختار تهیه شده از نانومیله‌های اکسید مس به روش اکسیداسیون آندی بر روی پوشش توده‌ای  $\text{Cu}_2\text{O}$  به روش اکسیداسیون حرارتی (الف) قبل و (ب) بعد از انجام فرآیند حرارت‌دهی. (ج) تصویری از سطح مقطع عرضی از نانو ساختار تهیه شده بعد از فرآیند حرارت‌دهی

شکل ۳-۲۹ الف که پوشش نانو ساختاری را قبل از فرآیند حرارت‌دهی است، نشان می‌دهد که تعداد زیادی از نانومیله‌ها در کنار همدیگر بر روی  $\text{Cu}_2\text{O}$  توده‌ای فراهم شده است که چسبندگی مناسبی به یکدیگر و سطح زیرلایه دارند؛ با حرارت‌دهی در دمای  $700^\circ\text{C}$  به مدت ۱۵ دقیقه، همانطور که شکل ۳-۲۹ ب نشان می‌دهد، ساختارها علاوه بر حفظ مورفولوژی، چسبندگی بیشتری به زیرلایه ایجاد کرده‌اند. شکل ۳-۲۹ ج نشان می‌دهد که لایه نشانی نانومیله‌ها بر روی  $\text{Cu}_2\text{O}$  توده‌ای پوشش نسبتاً یکنواخت به ضخامت متوسط  $1/5\mu\text{m}$  تا  $2$  را فراهم می‌کند.

آنالیز فتوالکتروشیمیایی در سلول الکتروشیمیایی سه الکترودی ساخته شده در آزمایشگاه، با اعمال نور از LED سفید رنگ بصورت پالسی با فرکانس  $0/1\text{Hz}$  و حضور الکتrolیت آبی  $1\text{M}$  از  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  انجام شد. تغییرات جریان برحسب ولتاژ و همچنین تست پایداری برای نانو ساختار تهیه شده و ساختار توده-ای  $\text{Cu}_2\text{O}$  در شکل ۳-۳۰ نشان داده شده است. نمودار تغییرات جریان-ولتاژ نشان می‌دهد نانو ساختار همگون  $\text{Cu}_2\text{O}$  ساخته شده، منجر به افزایش چشمگیر  $76\%$  تغییرات جریان کاتدی نسبت به جریان ساختار توده‌ای  $\text{Cu}_2\text{O}$  در ولتاژ  $-0/6\text{V}$  بر حسب  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  شده است؛ بطوریکه تغییرات جریان از حدود  $0/2\text{mA}/\text{cm}^2$  به حدود  $0/5\text{mA}/\text{cm}^2$  افزایش پیدا کرده است.

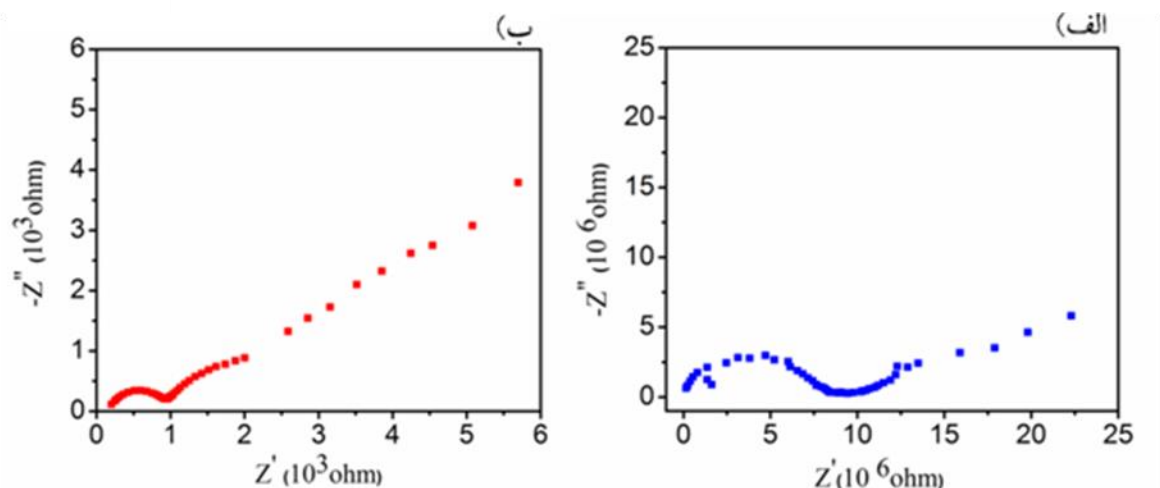


شکل ۳-۳. نمودار تغییرات چگالی جریان برای نانوساختار تهیه شده نانومیله / پوشش توده‌ای  $\text{Cu}_2\text{O}$  و ساختار توده‌ای  $\text{Cu}_2\text{O}$  بروش اکسیداسیون حرارتی الف) برحسب ولتاژ و ب) بر حسب زمان

همچنین بررسی تغییرات جریان بر حسب زمان نشان می‌دهد که حضور این نانومیله‌ها در نانوساختار همگون در روند پایداری ساختار چالشی ایجاد نمی‌کنند. بنابراین نانوساختار همگون  $\text{Cu}_2\text{O}$  از حیث کاربردهای PEC، ساختار بهتری را نسبت به ساختار توده‌ای این ترکیب فراهم کرده است.

برای بررسی علت افزایش جریان در نانوساختار  $\text{Cu}_2\text{O}$ ، از آنالیز امپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. این آنالیز در الکترولیت آبی ۱M از  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  و در ولتاژ مدار باز و تحت فرکانس  $10^1 - 10^6$  Hz انجام شد. منحنی نائیکویست بدست آمده برای این پوشش توده‌ای و نانوساختار در شکل ۳-۳۱ نشان داده شده است.

بررسی این دو منحنی نائیکویست نشان می‌دهد که مقاومت انتقال بار برای پوشش توده‌ای  $\text{Cu}_2\text{O}$  در حدود  $7 \times 10^1 \Omega$  است در حالیکه این مقدار برای ساختار نانومیله / فیلم  $\text{Cu}_2\text{O}$  در حدود  $1 \times 10^3 \Omega$  است که در مقایسه با مقاومت فیلم اکسید مس در حدود  $10^3 \Omega$  کاهش یافته است. کاهش مقاومت می‌تواند ناشی از افزایش سطح باشد اما بررسی دقیق سطح موثر ناشی از رسوبات بدست آمده بدلیل سبک

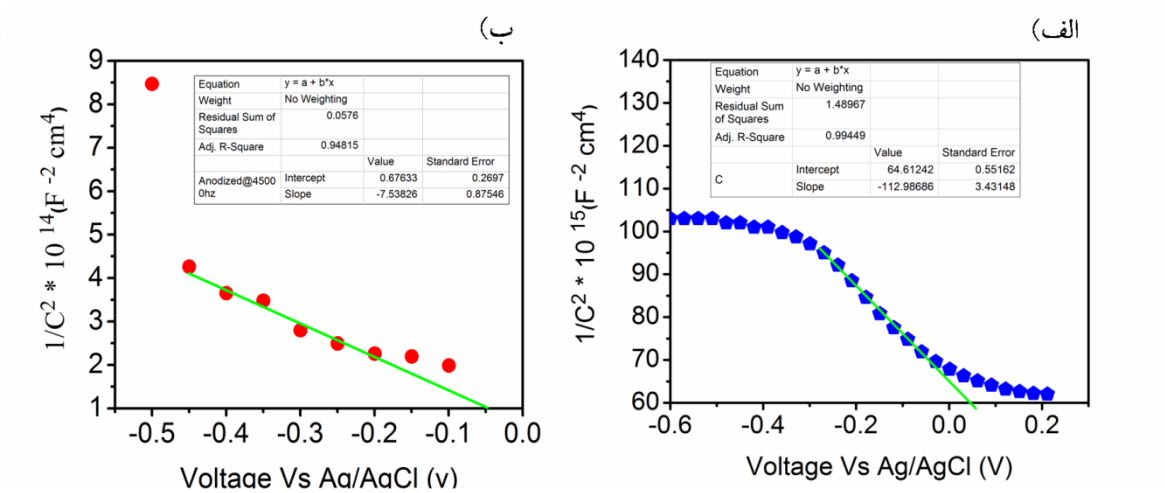


شکل ۳-۳۱ منحنی نایکوئیست برای الف) پوشش توده‌ای و ب) نانوساختار همگون بر پایه نانومیله‌های / پوشش توده‌ای  $\text{Cu}_2\text{O}$  در الکترولیت  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  آبی.

بودن آن‌ها با آنالیزهایی مانند  $\text{BET}^1$  امکانپذیر نبود. از آنجائیکه یکی از تاثیرات افزایش سطح، افزایش در تعداد حامل‌های بار می‌باشد، بطوریکه با توسعه سطح فعال، میزان جذب نور بیشتر و در نتیجه تعداد حامل‌های بار بیشتری فراهم می‌شود، لذا با استفاده از آنالیز مت-شاتکی تعداد حامل‌های بار ساختارها را بررسی کردیم. آنالیز مت-شاتکی برای نمونه‌ی توده‌ای و نانوساختار تهیه شده، در الکترولیت  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  یک مولار در فرکانس ۴۵ KHz انجام شد که در شکل ۳-۳۱ الف و ب چگونگی تغییرات آن‌ها، نشان داده شده است.

با پیدا کردن بهترین خط منطبق شده و همچنین استفاده از معادلات مت-شاتکی و جایگذاری مقدار دی الکتریک اکسید مس برابر ۷/۶ برای هر دو ساختار، تعداد حامل‌های بار برای پوشش توده‌ای و نانوساختار همگون به ترتیب برابر با  $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$  و  $3 \times 10^{16}$  بدست آمد؛ که افزایش دو مرتبه‌ای تعداد حامل‌های بار نانوساختار همگون نسبت به حالت توده‌ای  $\text{Cu}_2\text{O}$  را نشان می‌دهد؛ بنابراین بنظر می‌رسد بکارگیری نانومیله‌های اکسید مس منجر به افزایش سطح موثر ساختار نهایی شده و در نتیجه بهبود در جریان فتوالکتروشیمیایی را باعث می‌شوند.

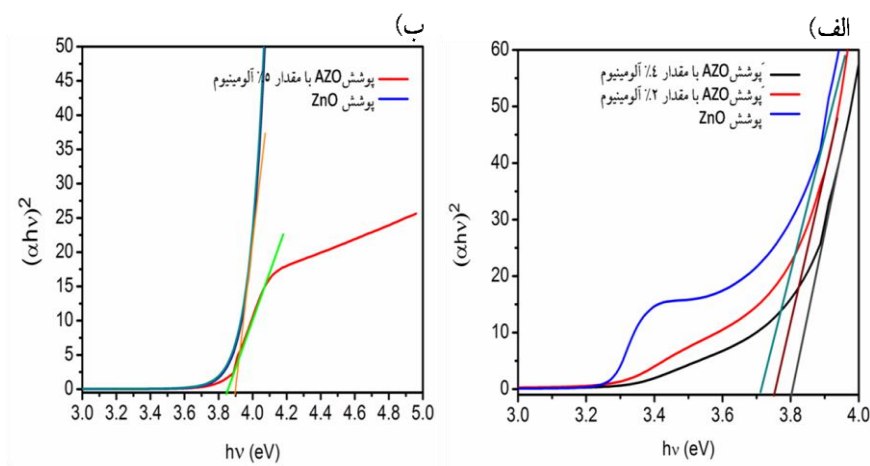
<sup>1</sup> Brunauer-Emmett-Teller



شکل ۳-۳۲ نمودار مت-شاتکی از الف) پوشش توده‌ای و ب) نانوساختار همگون بر پایه نانومپله‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  در الکترولیت آبی

### ۳-۴ مشخصه یابی لایه انتقال دهنده الکترون به روش شیمیایی

در این تحقیق تهیه پوشش‌های  $\text{ZnO}$  و  $\text{AZO}$  به روش شیمیایی با دو محلول انجام شده است که شرح آن‌ها در قسمت آزمایشگاهی آمده است. شکل زیر نتایج منحنی تاک برای پوشش‌های  $\text{AZO}$  با درصد‌های مختلف نمک حاوی آلومینیوم و روی اولیه برای هر دو روش اول و دوم را نشان می‌دهد.



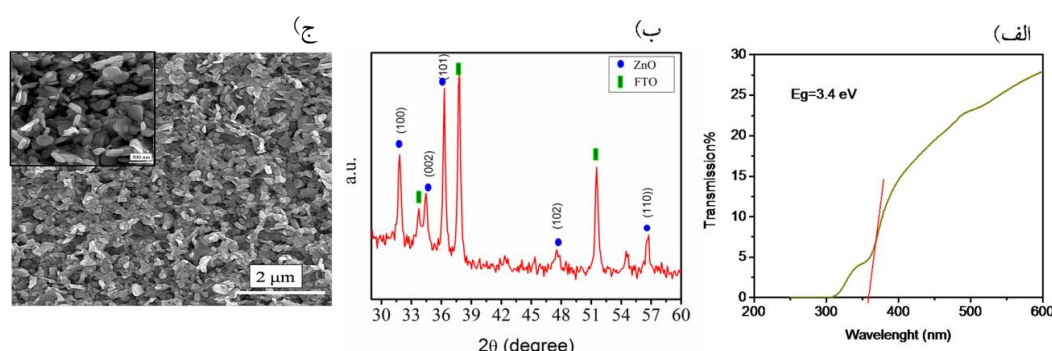
شکل ۳-۳۳ نمودار تاک برای پوشش‌های  $\text{AZO}$  و  $\text{ZnO}$  ساخته شده به روش شیمیایی از روش الف) اول و ب) دوم

مشخص است که با افزایش در صد آلومینیوم در هر دو روش، گاف انرژی پوشش‌ها بیشتر شده است. بطوریکه در روش شیمیایی اول، گاف انرژی پوشش ZnO، AZO با میزان ۲٪ آلومینیوم و AZO با میزان ۴٪ آلومینیوم به ترتیب برابر ۳/۷۵ eV، ۳/۸۴ و ۳/۸۴ eV است. و در روش دوم گاف انرژی ZnO برابر ۳/۷۶ eV و پوشش AZO با میزان ۵٪ آلومینیوم برابر ۳/۸۷ eV است.

اگرچه آنالیزهای ایتیکی صحت گذاری‌های اولیه مبنی بر تشکیل پوشش‌های ZnO و AZO را فراهم می‌کنند، اما آنالیز XRD از نمونه‌ها هیچ گونه پیک مبنی بر حضور ZnO را نشان نداد. به همین ترتیب با استفاده از آنالیز پروب ۴ نقطه‌ای، هدایتی از پوشش‌های AZO فراهم نشد. همچنین از آنجائیکه سطح Cu<sub>2</sub>O در واکنش با حلال‌ها می‌تواند ناپایدار باشد لذا استفاده از این روش برای تهیه پوشش‌های انتقال دهنده الکترون میسر نبود و در ادامه کار استفاده نشد.

### ۳-۴-۱ مشخصه یابی پوشش ZnO به روش ترسیب الکتروشیمیایی

ترسیب الکتروشیمیایی جهت ساخت پوشش‌های ZnO، روشی کم هزینه است که قابلیت دسترسی با امکانات ارزانقیمت را دارد. شکل ۳-۳۴ الف، ب و ج به ترتیب طیف عبور، آنالیز XRD و تصاویر FESEM از پوشش نوعی ZnO بر روی FTO در ولتاژ ۰/۸۵V- بر جیب Ag/AgCl با کنترل بار منتقل شده به مقدار ۰/۶۵ C/cm<sup>2</sup>، را نشان می‌دهد.

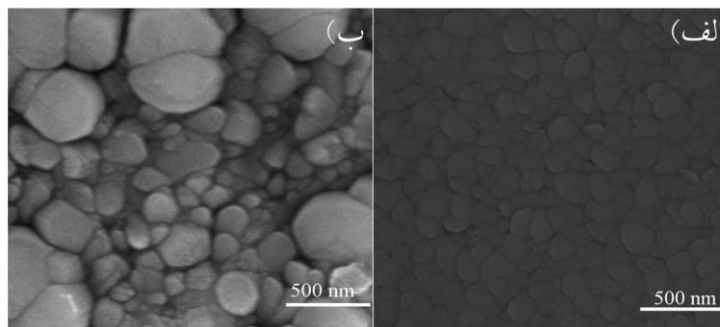


شکل ۳-۳۴ الف) طیف عبوری، ب) آنالیز پراش اشعه ایکس و ج) تصویر FESEM از پوشش نوعی ZnO ترسیب شده به روش الکتروشیمیایی؛ تصویر داخل شکل ج) مورفولوژی درونی پوشش را نشان می‌دهد.

از این شکل مشخص است که میزان عبور پوشش در حدود ۳۰٪ و گاف انرژی آن در حدود ۳/۴ eV است. همچنین نمودار پراش اشعه ایکس نشان می‌دهد که در این روش پوشش ZnO با ساختار شکل گرفته است و بیشینه شدت فاز مربوط به پیک مرجح {101} است. حضور این پیک می‌تواند کمترین میزان عدم تطابق شبکه‌ای را با Cu<sub>2</sub>O ساخته شده بروش ترسیب الکتروشیمیایی که دارای پیک مرجح {111} است را فراهم کند. همچنین تصویر FESEM، پوششی یکنواخت و متخلخل از ZnO را نشان می‌دهد؛ تصویر داخل نیز نشان می‌دهد که پوشش ZnO از ریزساختارهایی در حدود ۲۰۰nm تشکیل شده است.

### ۳-۵ مشخصه یابی لایه انتقال دهنده الکترون به روش کندوپاش رادیوفرکانسی

در شکل زیر تصاویر FESEM از پوشش‌های ZnO و AZO با استفاده از روش لایه نشانی کندوپاش رادیو فرکانسی، آمده است.



شکل ۳-۳۵. تصویر FESEM از الف) پوشش ZnO و ب) پوشش AZO ساخته شده به روش کندوپاش رادیو فرکانسی

شکل ۳-۳۵ نشان می‌دهد که پوشش تشکیل شده برای ZnO بسیار یکنواخت تر از پوشش AZO است.

شکل ۳-۳۶ الف و ب عبور پوشش‌های AZO و ZnO ایجاد شده بر روی لام شیشه‌ای را نشان می‌دهد.

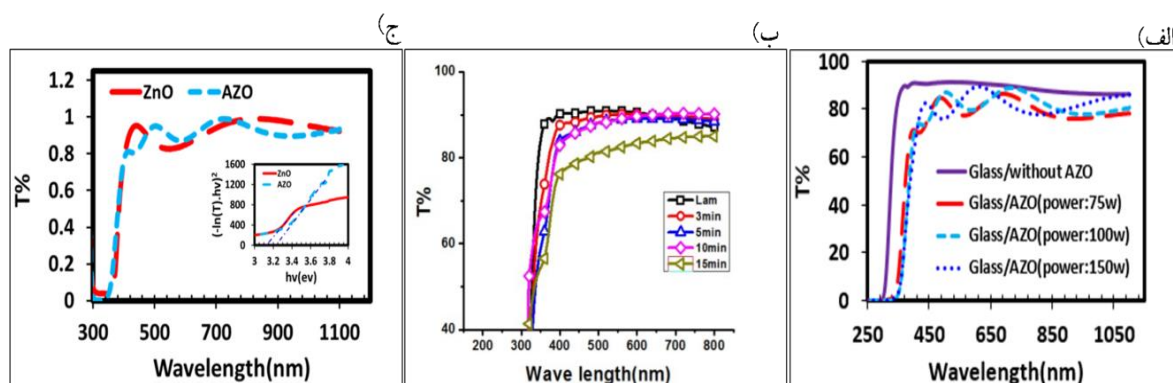
همچنین در شکل ۳-۳۶ ج نحوه تغییرات گاف انرژی برای پوشش‌های AZO و ZnO آمده است.

از تصاویر الف و ب مشخص است که میزان عبور نور فرودی برای پوشش AZO با توان‌های اعمالی

متفاوت تغییر زیادی نمی‌کند، بطوریکه در حدود ۸۰٪ نور فرودی را از خود عبور می‌دهد؛ که عمدتاً این

میزان جذب به زیرلایه بکار رفته (لام شیشه‌ای) مربوط می‌شود.

همچنین تغییرات طیف عبور برای پوشش ZnO که با توان ۱۰۰ وات ایجاد شده است، نشان می‌دهد که افزایش در زمان لایه نشانی منجر به کاهش میزان عبور می‌شود که ناشی از افزایش ضخامت پوشش‌های ایجاد شده است.



شکل ۳-۳۶. نمودار طیف عبور از الف) پوشش‌های AZO که در فشارهای و ب) پوشش‌های ZnO که در زمانی‌های مختلف لایه‌نشانی شده‌اند. ج) نمودار طیف عبور از پوشش ZnO و AZO نوعی؛ تصویر داخلی منحنی تاک برای این دو پوشش را نشان می‌دهد

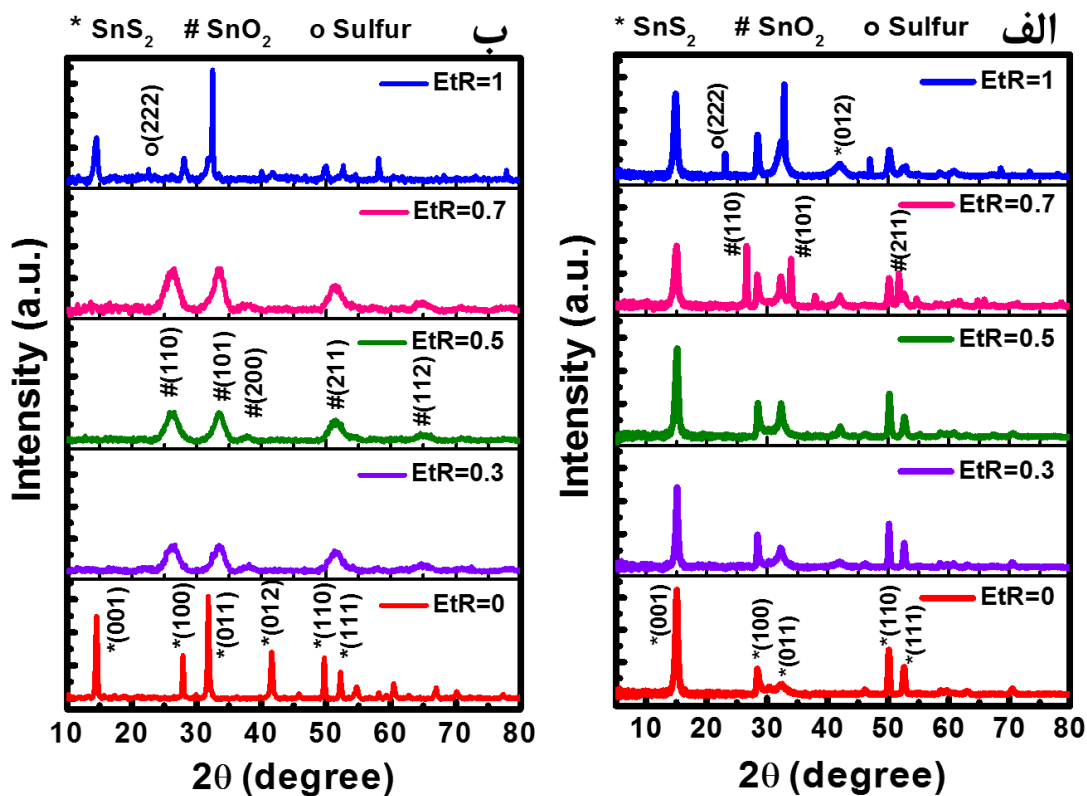
شکل ۳-۳۶ ج نشان می‌دهد که میزان نور عبوری برای پوشش‌های ZnO و AZO تقریباً مشابه با یکدیگر است؛ تصویر داخلی که نمایانگر منحنی تاک برای ZnO و AZO است، انرژی گاف برای پوشش ZnO و AZO را به ترتیب برابر  $3/15$  eV و  $3/25$  تخمین می‌زند.

### ۳-۶ مشخصه‌یابی $SnS_2$ بعنوان لایه بافر

#### ۳-۶-۱ ساختار و مورفولوژی سطح پودرها

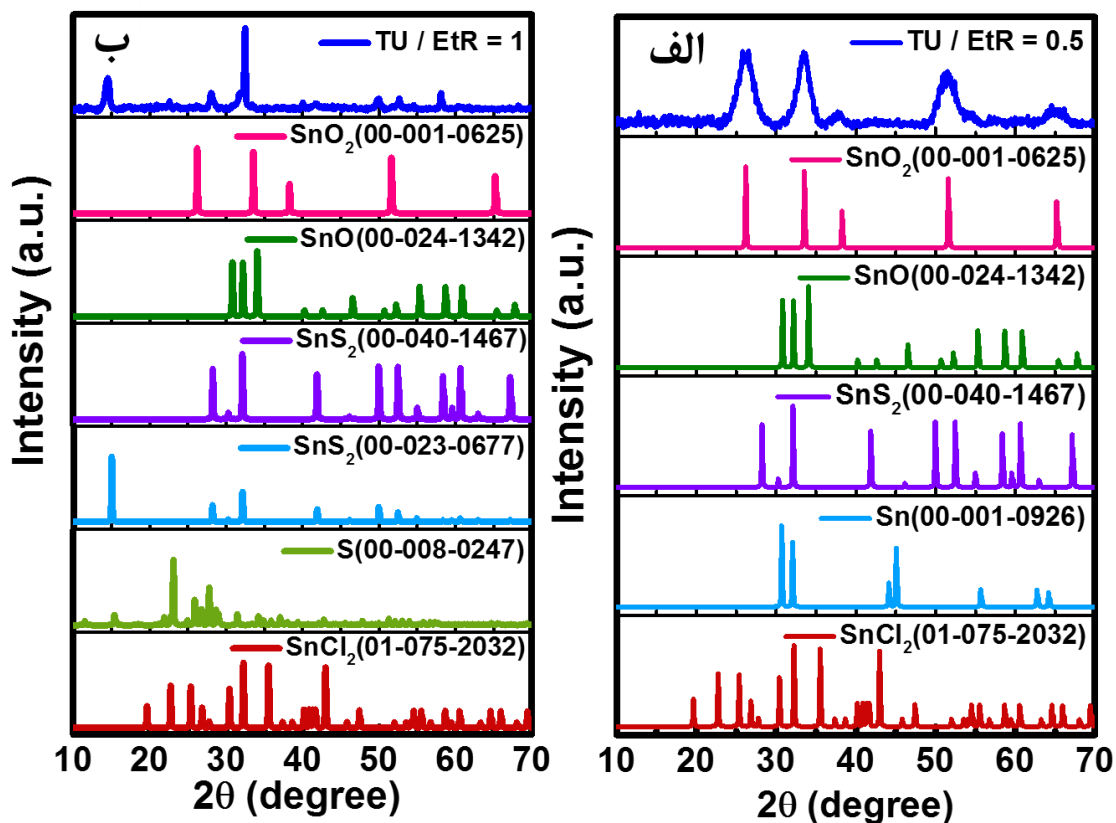
ترکیبات فازی و ساختار بلوری پودرها با استفاده از طیف XRD در شکل ۳-۳۷ مشاهده می‌شود. همانگونه که در شکل ۳-۳۷ (الف) قابل مشاهده است، قله‌های طیف XRD تمامی پودرهای حاصل از  $EtR$ ‌های مختلف منبع گوگرد تیواستامید، بر اساس کارت‌های استاندارد (JCPDS.NO. ۲۳-۰۶۷۷) با ساختار شش‌وجهی  $SnS_2$  مطابقت دارند. هیچ یک از قله‌های ترکیبات سولفیدی  $SnS$  و  $Sn_2S_3$  شناسایی نشد. با بررسی طیف XRD پودرها، با افزایش  $EtR$ ، شدت قله‌های صفحات بلوری (۱۰۰)، (۰۱۱)، (۰۱۲) افزایش و صفحات بلوری (۱۱۰)، (۱۱۱) کاهش

یافته اند. همچنین در طیف XRD پودر حاصل از EtRهای ۰,۷ و ۱ بترتیب، قله‌های ناخالصی ترکیب  $\text{SnO}_2$  تتراهدرال و گوگرد اورتورومبیک نیز قابل مشاهده است.



شکل ۳-۳۷ طیف XRD تمامی پودرهای حاصل از EtRهای مختلف برای منابع گوگرد (الف) تیواستامید و (ب) تیوره.





شکل ۳-۳۸ بررسی فازهای ناخالصی طیف XRD پودرهای حاصل از EtRهای (الف) ۰,۵، (ب) ۱ برای منبع گوگرد تیوره.

نسبت اتمی S/Sn در ترکیب پودرهای  $\text{SnS}_x$  حاصل از منبع گوگرد تیواستامید با استفاده از آنالیز EDS بررسی شد (جدول ۳-۴). همانطور که در جدول ۳-۴ قابل مشاهده است، نسبت S/Sn در همه پودرهای حاصل تقریباً برابر ۲ اما در پودر حاصل از  $\text{EtR}=0,7$  کمتر از این مقدار و برابر با ۱,۷ است. بنابراین، نتایج حاصل از EDS با نتایج XRD کاملاً مطابقت دارد.

جدول ۳-۴ میزان S، O، Sn و نسبت S/Sn تمامی پودرهای حاصل از نسبت‌های مختلف آب DI و اتانول (EtR) با منبع گوگرد تیواستامید.

درصد جرمی				
S/Sn	O	S	Sn	EtR
۲,۲	۱۲	۶۰	۲۷	۰
۲,۱	۵	۶۴	۳۱	۰,۳
۲,۱	۸	۶۲	۳۰	۰,۵

۱,۷	۱۵	۵۳	۳۲	۰,۷
۲,۱	۴	۶۵	۳۱	۱

جدول ۳-۵ میزان S، O، Sn و نسبت S/Sn و O/Sn تمامی پودرهای حاصل از نسبت‌های مختلف آب DI و اتانول (EtR) با منبع گوگرد تیوره.

درصد جرمی						
O/Sn	S/Sn	Cl	O	S	Sn	EtR
-	۱,۹	۰	۱۲	۵۸	۳۰	۰
۲,۲	-	۴	۶۱	۷	۲۸	۰,۳
۲,۹	-	۳	۶۹	۴	۲۴	۰,۵
۲,۳	-	۰	۶۹	۱	۳۰	۰,۷
<b>(S+O)/Sn = ۲,۷۲</b>		۷	۳۵	۳۳	۲۵	۱

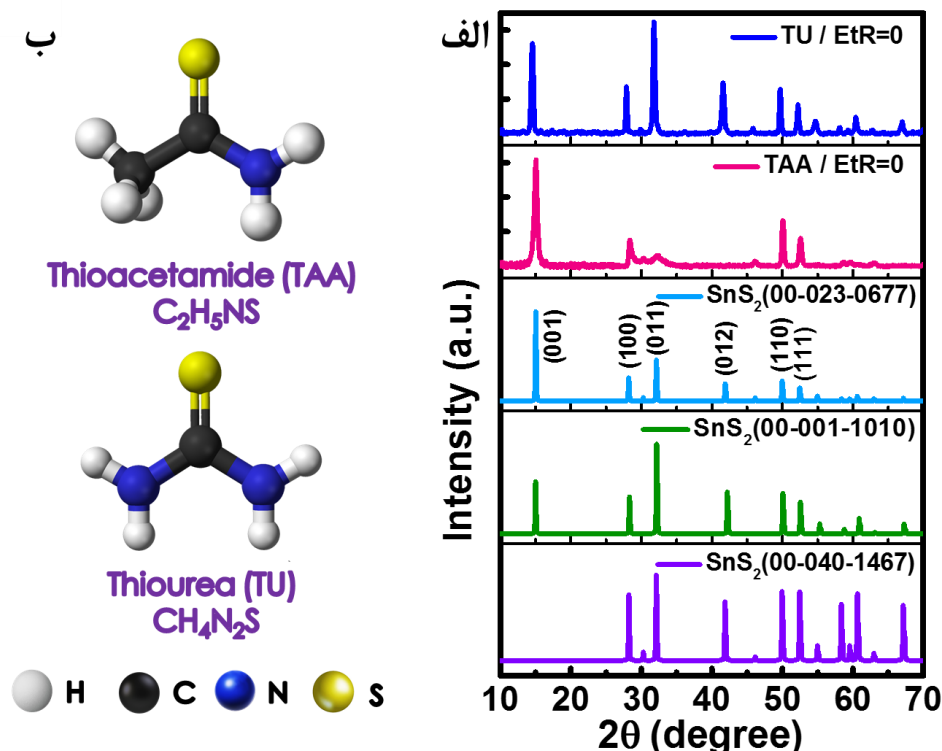
همچنین، با توجه به نتایج در شکل ۳-۳۷ (ب)، قله‌های طیف XRD پودر حاصل از  $EtR=0$  و منبع گوگرد تیوره، بر اساس کارت استاندارد (JCPDS.NO. ۲۳-۰۶۷۷ و JCPDS.NO. ۴۰-۱۴۶۷) با ساختار شش‌وجهی  $SnS_2$  مطابقت دارند. هیچ یک از قله‌های ترکیبات سولفیدی  $SnS$  و  $Sn_2S_3$  در این پودر شناسایی نشد. اما، با افزودن اتانول، با بررسی طیف XRD پودرها ( $EtR \neq 0$ )، علاوه بر ساختار شش‌وجهی  $SnS_2$ ، فازهای ناخالصی بسیاری مشاهده شده است. در طیف XRD پودر حاصل از  $0,3$  و  $0,5$   $EtR$ ، ناخالصی‌های ترکیب‌های  $SnO_2$  تتراگونال،  $SnO$  اورتورومبیک، مقدار جزئی  $SnCl_2$  اورتورومبیک (با توجه به نتایج آنالیز EDS) و  $Sn$  تتراگونال در طیف XRD پودر حاصل از  $0,7$   $EtR$ ، ناخالصی‌های ترکیب‌های  $SnO_2$  تتراگونال،  $SnO$  اورتورومبیک و  $Sn$  تتراگونال قابل مشاهده است (شکل ۳-۳۷ (ب) و ۳-۳۸ (الف)). همچنین، در طیف XRD پودر حاصل از  $1$   $EtR$ ، ناخالصی‌های ترکیب‌های  $SnO$  اورتورومبیک،  $SnO_2$  تتراگونال، مقدار جزئی  $SnCl_2$  اورتورومبیک (با توجه به نتایج آنالیز EDS) و گوگرد اورتورومبیک مشهود است (شکل ۳-۳۸ (ب) و ۳-۳۸ (ب)).

جدول ۳-۶ خلاصه‌ای از تمامی فازهای موجود در پودرهای مختلف بر اساس نتایج طیف XRD.

کارت‌های مرجع	فازهای موجود	EtR	منبع گوگرد
$SnS_2$ (Hexagonal): JCPDS. NO. ۰۰۰۰۲۳-۰۶۷۷	$SnS_2$	۰	تیواستامید
$SnS_2$ (Hexagonal): JCPDS. NO. ۰۰۰۰۰۱-۱۰۱۰	$SnS_2$	۰,۳	
$SnS_2$ (Hexagonal): JCPDS. NO. ۰۰۰۰۴۰-۱۴۶۷	$SnS_2$	۰,۵	
$SnO$ (Orthorhombic): JCPDS. NO. ۰۰۰۰۲۴-۱۳۴۲	$SnS_2$	۰,۵	

SnO <sub>2</sub> (Tetragonal): JCPDS. NO. ۰۰-۰۰۱-۰۶۲۵	SnS <sub>۲</sub> , SnO <sub>۲</sub>	۰,۷	تیوره
SnCl <sub>۲</sub> (Orthorhombic): JCPDS. NO. ۰۱-۰۷۵-۲۰۳۲	SnS <sub>۲</sub> , S	۱	
Sn (Tetragonal): JCPDS. NO. ۰۰-۰۰۱-۰۹۲۶	SnS <sub>۲</sub>	۰	
S (Orthorhombic): JCPDS. NO. ۰۰-۰۰۸-۰۲۴۷	SnS <sub>۲</sub> , SnO <sub>۲</sub> , SnO, SnCl <sub>۲</sub> , Sn	۰,۳	
	SnS <sub>۲</sub> , SnO <sub>۲</sub> , SnO, SnCl <sub>۲</sub> , Sn	۰,۵	
	SnS <sub>۲</sub> , SnO <sub>۲</sub> , SnO, Sn	۰,۷	
	SnS <sub>۲</sub> , SnO <sub>۲</sub> , SnO, SnCl <sub>۲</sub> , S	۱	

نسبت اتمی S/Sn در ترکیب پودرهای SnS<sub>۲</sub> حاصل از منبع گوگرد تیوره نیز با استفاده از آنالیز EDS بررسی شد (جدول ۳-۵). همانطور که در جدول ۳-۵ قابل مشاهده است، نسبت S/Sn در پودر حاصل از EtR=۰ و منبع گوگرد تیوره تقریباً برابر ۲ (نشان دهنده تشکیل فاز خالص SnS<sub>۲</sub>) اما در سایر پودرها این نسبت مقداری ناچیز بوده که نشان دهنده غالب بودن فازهای ناخالصی نسبت به فاز SnS<sub>۲</sub> است. بطوریکه، نسبت O/Sn در پودر حاصل از ۰,۳ و ۰,۷ EtR تقریباً برابر با ۲ می‌باشد که نشان می‌دهد ناخالصی SnO<sub>۲</sub> نسبت به سایر ترکیب‌های احتمالی غالبتر است. همچنین، نسبت O/Sn در پودر حاصل از EtR=۰,۵ تقریباً برابر با ۳ می‌باشد که نشان می‌دهد ناخالصی‌های SnO و SnO<sub>۲</sub> نسبت به سایر ترکیب‌های احتمالی غالبتر هستند. در پودر حاصل از EtR=۱ نسبت (O+S)/Sn تقریباً برابر با ۲,۷۲ می‌باشد (O/S=۱,۰۶) که نشان می‌دهد ناخالصی‌های اکسیدی همراه فاز SnS<sub>۲</sub> وجود دارند. البته برخلاف پودرهای ۱ و ۰,۵، ۰,۳ EtR، در پودر EtR=۰,۷ هیچگونه ناخالصی کلر مشاهده نشده است. بنابراین، نتایج حاصل از EDS با نتایج XRD کاملاً مطابقت دارد. خلاصه‌ای از تمامی فازهای موجود در پودرهای مختلف بر اساس نتایج طیف XRD در جدول ۳-۶ آورده شده است.



شکل ۳-۳۹ (الف) بررسی طیف XRD پودرهای  $\text{EtR}=0$  برای منابع گوگرد تیواستامید و تیوره، (ب) ساختار مولکولی تیواستامید و تیوره.

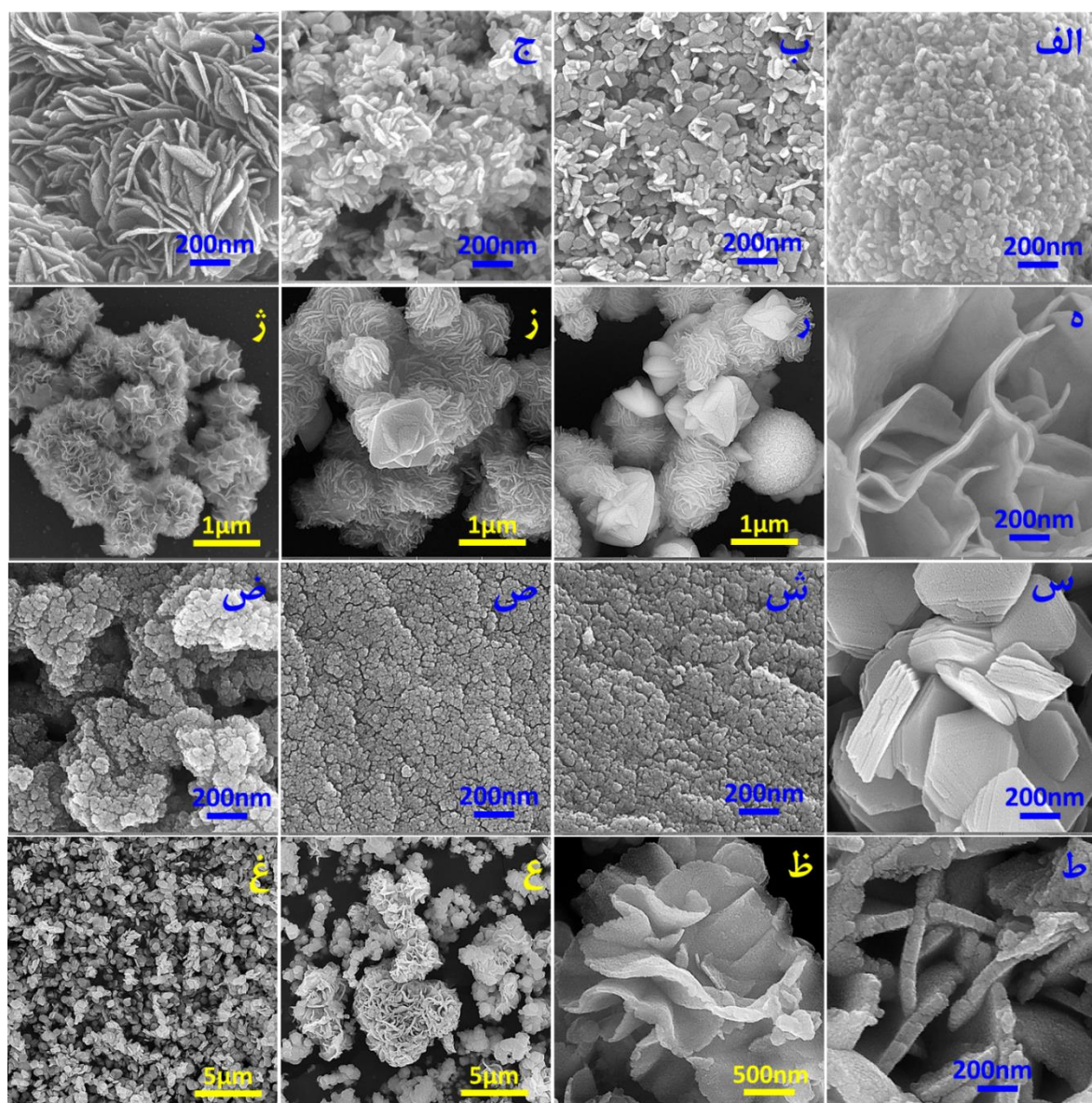
همچنین، با توجه به نتایج پودرهای  $\text{EtR}=0$  حاصل از منابع تیواستامید و تیوره، می‌توان اثر منبع گوگرد را بررسی کرد. در شکل ۳-۳۹ (الف) طیف‌های XRD این دو پودر با یکدیگر مقایسه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، در هر دو حالت طیف‌های XRD بر اساس کارت‌های استاندارد ( $\text{JCPDS.NO. } 01-1010$ ،  $\text{JCPDS.NO. } 23-0677$  و  $\text{JCPDS.NO. } 40-1467$ ) ساختار شش‌وجهی  $\text{SnS}_2$  را نشان می‌دهند و هیچ یک از قله‌های ترکیبات سولفیدی  $\text{SnS}$  و  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  در این پودرها شناسایی نمی‌شود. با تغییر منبع گوگرد از تیواستامید به تیوره، شدت و تعداد قله‌ها افزایش یافته است که نشان دهنده بلورینگی و رشد بیشتر ذرات پودر حاصل از تیوره است. همچنین با تغییر منبع گوگرد از تیواستامید به تیوره، جهت مرجح نیز، از صفحه (۰۰۱) به (۰۱۱) تغییر می‌یابد. دلیل این امر، تفاوت در ساختار و خواص تیواستامید و تیوره است. در مقایسه با تقارن مولکول تیوره با دو گروه اصلی آمین، تیواستامید دارای یک گروه متیل متصل به کربن  $\text{C}=\text{S}$  است (شکل ۳-۳۹ (ب)) که بعنوان یک گروه دهنده الکترون عمل می‌کند. بدلیل تفاوت در الکترونگاتیوی گروه عاملی بین تیوره و تیواستامید، کربن  $\text{C}=\text{S}$  در مولکول‌های تیواستامید الکترون-دوست‌تر و گوگرد هسته-دوست‌تر می‌باشند. بهمین دلیل، پیوند کربن-گوگرد در تیواستامید بسیار قطبی می‌باشد و موجب تجزیه خیلی راحت تیواستامید در محیط آبدار بازی می‌شود. در نتیجه، آزادسازی گوگرد در تیواستامید نسبت به تیوره سریعتر است که موجب جوانه زنی

بیشتر می‌شود [۲۹۰, ۲۹۱]. در اثر افزایش جوانه زنی، رشد و اندازه ذرات کاهش می‌یابد [۲۹۲, ۲۹۳]. در این فرایند سالوو/هیدروترمال، تیواستامید در محلول آبی هیدرولیز شده و یون‌های گوگرد در دمای بالا رها می‌شوند. رهایش انفجاری یون‌های گوگرد در طول فرآیند حرارت‌دهی سریع، منجر به جوانه زنی همگن می‌شود [۲۰۶]. در نتیجه، اندازه نانوصفحات حاصل از تیواستامید (تقریباً ۳۰ نانومتر) بسیار کوچکتر از نانوصفحات حاصل از تیوره (تقریباً ۵۰۰ نانومتر الی یک میکرومتر) است (شکل ۳-۴۰ (الف)، (س) و (غ)).

همانطور که اشاره شد، در طیف‌های XRD پودرهای  $EtR=1$  حاصل از منابع تیواستامید و تیوره (شکل ۳-۳۷)، ناخالصی گوگرد مشاهده شده است. این ناخالصی در پودرهایی که در حلال آنها آب وجود داشته، دیده نمی‌شود. دلیل این امر، واکنش پذیری کمتر اتانول نسبت به آب با منابع گوگرد مورد استفاده است که قبلاً نیز در مورد اثر واکنش پذیری حلال و منبع گوگرد در تهیه ترکیبات Sn-S گزارش شده است [۲۹۲]. کاهش واکنش پذیری حلال و منبع گوگرد، جوانه زنی را کاهش می‌دهد و در نتیجه بخشی از پیشماده گوگرد در پودر حاصل باقی می‌ماند. همچنین، در اثر کاهش جوانه زنی، رشد و اندازه ذرات افزایش می‌یابد (شکل ۳-۴۰ (ه)، (ژ)، (ط)، (ظ) و (ع)) [۲۹۲, ۲۹۳]. همانطور که در بالا ذکر شد، بدلیل آزادسازی سریعتر گوگرد در تیواستامید نسبت به تیوره، [۲۹۰, ۲۹۱] در پودر حاصل از تیواستامید مقدار ناخالصی گوگرد بیشتر بوده و شدت قله مربوط به ناخالصی گوگرد در آن بیشتر مشاهده می‌شود (شکل ۴-۱).

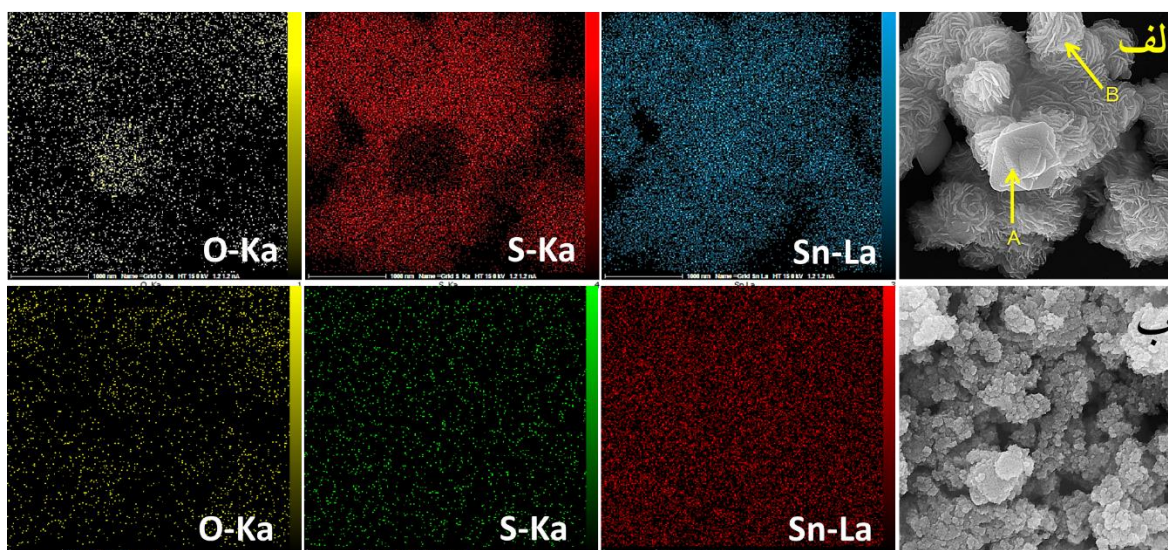
مورفولوژی و ساختار پودرهای حاصل از منابع تیواستامید و تیوره با  $EtR$ های مختلف در تصاویر FESEM شکل ۳-۴۰ مشاهده می‌شود. با افزایش  $EtR$  در منبع گوگرد تیواستامید، مورفولوژی ذرات از نانوصفحه به ساختارهای گل-شکل (شکل ۳-۴۰ (ر) و (ز)) و سپس اسفنجی-شکل (شکل ۳-۴۰ (ژ)) تغییر می‌کند. بنظر می‌رسد، اتانول بر قطبش سیستم حلال و حل پذیری واکنشگرها و واسطه‌ها در سنتز سالووترمال تاثیرگذار است و گروه  $-OH$  اتانول، انرژی سطحی  $SnS_2$  را تغییر می‌دهد. بعبارت دیگر، پیوندهای شیمیایی بین اتم‌های Sn سطحی نانوکریستال‌های  $SnS_2$  و گروه‌های  $-OH$  تشکیل می‌گردد [۲۱۵]. علاوه بر این، ممکن است تغییرات جزئی pH محیط واکنش در  $EtR$ های مختلف (جدول ۳-۳) نیز یکی دیگر از عوامل تغییر اندازه و مورفولوژی باشد که اثر تغییرات جزئی این پارامتر بر اندازه و مورفولوژی قبلاً نیز گزارش شده است [۸۴]. همچنین، در تصویر FESEM پودر حاصل از  $EtR=0,7$  علاوه بر ساختار گل-شکل  $SnS_2$ ، صفحه‌های بزرگتر و متفاوت  $SnO_2$  نیز قابل مشاهده است. برای اثبات وجود ترکیب  $SnO_2$  در پودر مورد نظر از آنالیز نقشه عنصری استفاده شد که کمبود گوگرد و

تجمع اکسیژن در قسمت مربوط به نانوصفحه‌های  $\text{SnO}_2$  کاملاً مشهود است (شکل ۳-۴۱ (الف)) و تطابق کامل با نتایج XRD و EDS دارد (طیف‌های EDS نقاط A و B مشخص شده در شکل ۳-۴۱ (الف)) در پیوست B موجود است). همچنین، در شکل ۳-۴۰ (ر) علاوه بر ساختارهای گل-شکل، کره‌های میکرونی از ترکیب  $\text{SnS}_2$  دیده می‌شود که بنظر می‌رسد ساختارهای گل-شکل در حین واکنش بر روی سطح میکروکره‌ها شکل می‌گیرند که می‌توان اینطور استنباط کرد که در  $\text{EtR}=0,7$  واکنش ناقص انجام شده است که دلیل این امر در ادامه توضیح داده خواهد شد.



شکل ۳-۴۰ تصاویر FESEM تمامی پودرهای حاصل از  $\text{EtR}$ های (الف) ۰، (ب) ۰،۳، (ج) ۰،۵، (د) ۰،۷، (ه) ۱ با منبع گوگرد تیوریه، (س، غ) ۰، (ش) ۰،۳، (ص) ۰،۵، (ض) ۰،۷ و (ط-ع) ۱ با منبع گوگرد تیوریه. شکل‌های ۳-۴۰ (س) و (غ) مورفولوژی پودر حاصل از  $\text{EtR}=0$  و منبع گوگرد تیوریه را نشان می‌-

دهند. در این شکل‌ها ساختارهای دوبعدی پولک‌های شش ضلعی به قطر تقریباً ۴۰۰ nm الی ۱ μm دیده می‌شود که تعدادی از آنها بوسیله نیروی واندروالسی بر روی هم به ضخامت تقریباً ۱۸۰ nm قرار گرفته‌اند. در پودرهای حاصل از منبع تیوره، با افزودن اتانول به آب (۰,۷ و ۰,۵ و ۰,۳ EtR)، نسبت به EtR=۰ نانوذرات بسیار ریزی (زیر ۱۰ نانومتر) تشکیل می‌شود بطوریکه با افزایش EtR از ۰,۳ به ۰,۷ اندازه ذرات کوچکتر و ساختار متخلخلتر می‌شود. البته، با توجه به نتایج طیف XRD شکل‌های ۳-۳۷ (ب) و ۳-۳۸ (الف) ترکیبات اکسیدی بر سولفیدی غالب هستند (آنالیز نقشه عنصری پودر حاصل از EtR=۰,۷ در شکل ۳-۴۱ (ب) آورده شده است). شکل‌های ۳-۴۰ (ط)، (ظ) و (ع) مورفولوژی پودر حاصل از EtR=۱ و منبع گوگرد تیوره را نشان می‌دهند. در این شکل‌ها ساختارهایی با شکل و اندازه مختلف (شکل ۳-۴۰ (ع)) را نشان می‌دهند بطوریکه برخی از آنها ساختارهای اسفنجی-شکلی هستند که از صفحات در هم فرو رفته به ضخامت حدوداً ۱۰۰ nm (شکل ۳-۴۰ (ط)) و گاهی دارای انحنا (شکل ۳-۴۰ (ظ)) تشکیل شده‌اند.

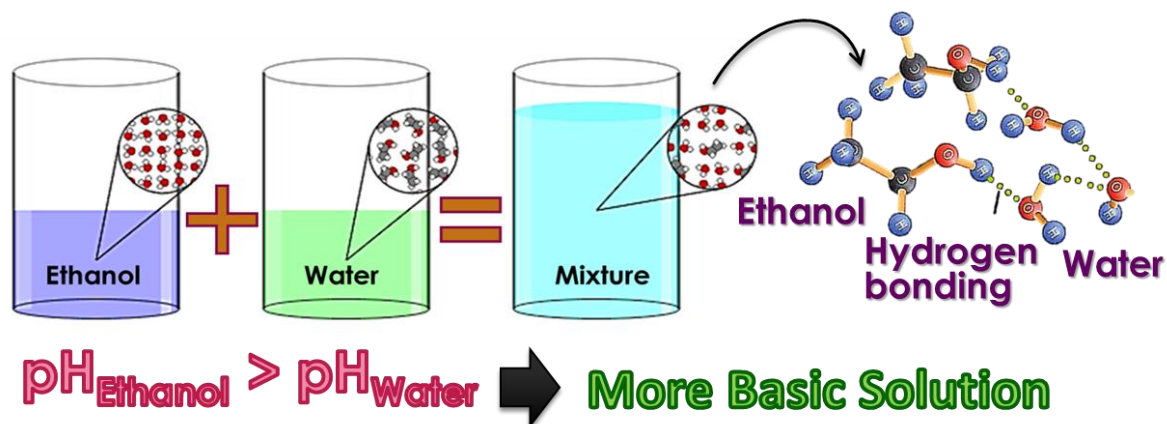


شکل ۳-۴۱ نقشه عنصری پودر حاصل از EtR=۰,۷ و منبع گوگرد (الف) تیواستامید و (ب) تیوره.

در نسبت‌های مختلف آب و اتانول، بدلیل برهمکنش‌های پیوند هیدروژنی<sup>۱۲</sup> قوی، خوشه‌های مولکولی آب-اتانول تشکیل می‌شوند. اینگونه بنظر می‌رسد که این برهمکنش قوی بین مولکول‌های آب و اتانول موجب ضعیف شدن برهمکنش آب با پیشماده‌ها می‌شود. بهمین خاطر، در نسبت EtR=۰,۷ در اثر همپوشانی مولکول‌های آب توسط مولکول‌های اتانول و بیشتر بودن pH اتانول نسبت به آب، محیط بازی‌تر شده و در نتیجه، احتمال تشکیل SnO<sub>۲</sub> بیشتر می‌شود (شکل ۳-۴۲). در جدول ۳-۷ مقدار pH

<sup>۱۲</sup> Hydrogen bonding interactions

محلول قبل و بعد از تشکیل نانوذرات SnS<sub>2</sub> برای نسبت‌های مختلف آب و اتانول آورده شده است. برای کاهش میزان تشکیل



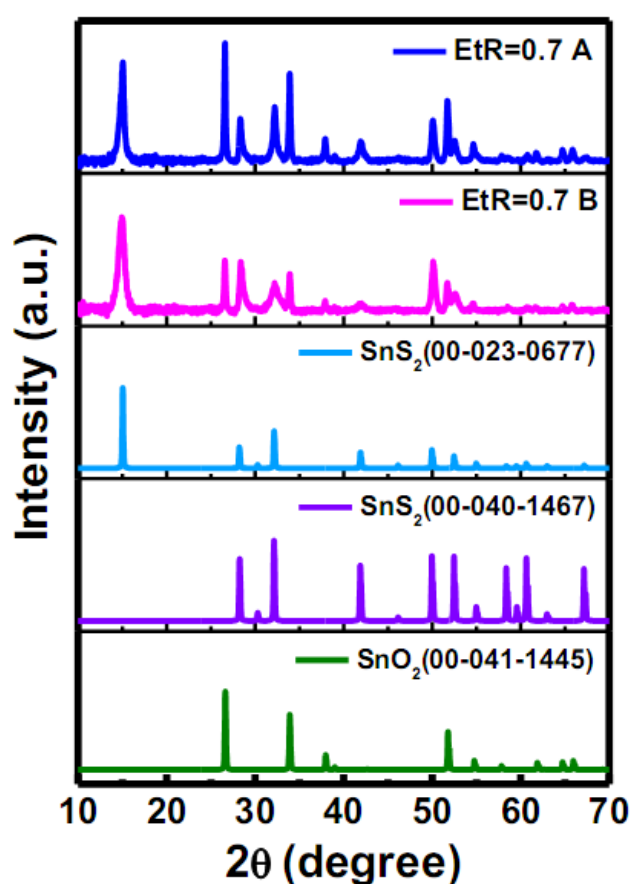
شکل ۳-۴ طرحواره‌ای از برهمکنش مولکول‌های آب و اتانول. بدلیل برهمکنش‌های پیوند هیدروژنی قوی، خوشه‌های مولکولی آب-اتانول تشکیل می‌شوند. در نسبت  $\text{EtR}=0,7$  در اثر همپوشانی مولکول‌های آب توسط مولکول‌های اتانول و بیشتر بودن pH اتانول نسبت به آب، محیط بازی‌تر می‌شود.

ابتدا پیشماده‌ها در داخل آب حل و سپس اتانول قطره-قطره اضافه شد تا احتمال برهمکنش آب و اتانول و تشکیل خوشه‌های مولکولی آب-اتانول کاهش یابد. برای بررسی اثر ترتیب افزودن پیشماده‌ها و اتانول، از آنالیز XRD استفاده شد (شکل ۳-۴)، که با افزودن قطره-قطره اتانول پس از حل شدن پیشماده‌ها در آب، شدت قله‌های مربوط به SnO<sub>2</sub> کاهش یافته است. همچنین، بر اساس سایر گزارش‌ها، اگر در اثر استفاده از حلالی خاصیت بازی محیط واکنش افزایش یابد، موجب انجام ناقص واکنش و کاهش خلوص محصول می‌شود [۸۳]. علاوه بر این، میزان pH نیز می‌تواند بر روند واکنش تا حد زیادی تاثیر گذارد، بطوریکه با تغییر جزئی آن مورفولوژی و ساختار محصول تغییر کرده است [۸۴]. البته در مورد اتانول گزارش‌هایی وجود دارد که این حلال به تنهایی خاصیت بازی یا کیت کردن ندارد [۸۳] ولی اینطور بنظر می‌رسد که با قرار گرفتن این ماده در کنار آب (بطوریکه نسبت اتانول به آب بیشتر از یک باشد) ماهیت محیط واکنش نسبت به حالت‌هایی که حلال آب خالص یا اتانول خالص باشد، بازی‌تر است.

در حالتی که منبع گوگرد تیوره است، بجز پودر حاصل از  $\text{EtR}=0$ ، در باقی پودرها، فازهای ناخالصی وجود دارد. در  $\text{EtR}=1$ ، همانطور که قبلاً اشاره شد، بنظر می‌رسد اتانول واکنش پذیری کمی با منابع گوگرد مورد استفاده دارد و علاوه بر این با تغییر منبع از تیواستامید به تیوره، آزادسازی گوگرد و جوانه زنی کاهش می‌یابد، در نتیجه احتمال تشکیل فازهای ثانویه اکسیدی و کلریدی افزایش می‌یابد. در



EtRهای ۰,۳، ۰,۵ و ۰,۷، علاوه بر برهمکنش‌های پیوند هیدروژنی و تشکیل خوشه‌های مولکولی آب و اتانول (بازی شدن محیط واکنش)، آزادسازی گوگرد توسط تیوره نیز کاهش می‌یابد. در نتیجه همه این عوامل از قبیل، برهمکنش آب و اتانول، کاهش برهمکنش حلال و پیشماده گوگردی، افزایش pH، افزایش خاصیت بازی محیط و کاهش آزادسازی گوگرد، منجر به کاهش جوانه زنی و در نتیجه کاهش خلوص محصول می‌گردد بطوریکه بخش بیشتر محصول را ترکیبات اکسیدی تشکیل می‌دهند. بر همین اساس، با افزایش EtR از ۰,۳ به ۰,۷، میزان تشکیل ترکیبات سولفیدی و کلریدی کم و اکسیدی افزایش می‌یابد که منطبق بر نتایج آنالیز EDS می‌باشد (جدول ۳-۵).



شکل ۳-۴ طیف XRD پودر  $\text{SnS}_2$  با  $\text{EtR}=0,7$  و منبع گوگرد تیواستامید برای حالت‌های مختلف افزودن اتانول و پیشماده‌ها. (A)  $\text{EtR}=0,7$ : پیشماده‌ها به محلول آب و اتانول افزوده شده است. B)  $\text{EtR}=0,7$ : ابتدا پیشماده‌ها در آب حل شد و سپس اتانول بصورت قطره-قطره افزوده شده است.

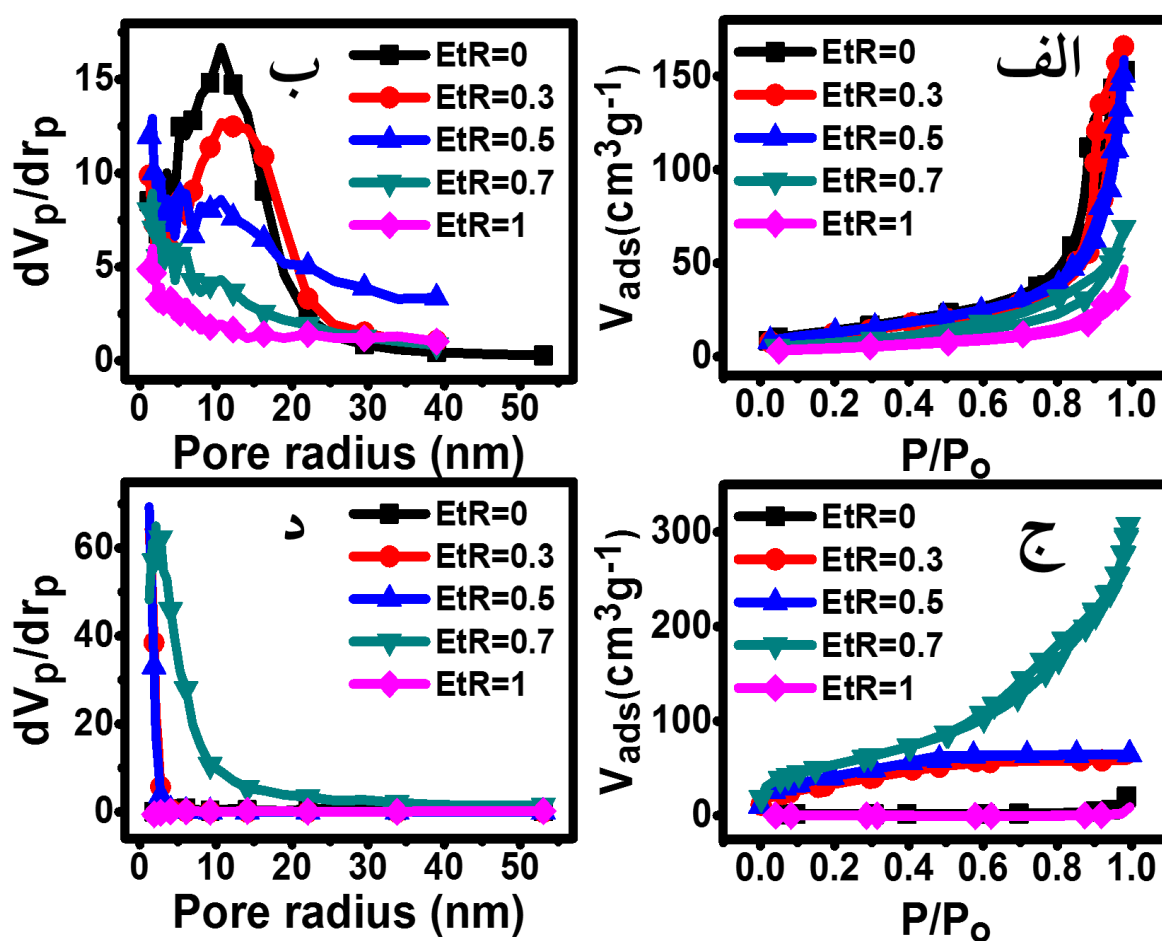
جدول ۳-۷ مقدار pH محلول قبل و بعد از تشکیل نانوذرات SnS<sub>۲</sub> برای Etr های مختلف و منبع گوگرد تیواستامید.

Etr	مقدار pH قبل از حرارت‌دهی	مقدار pH بعد از حرارت‌دهی
۰	۱,۰	۲,۳
۰,۳	۱,۰	۲,۳
۰,۵	۱,۰	۲,۴
۰,۷	۱,۲	۲,۶
۱	۰,۶	۲,۲

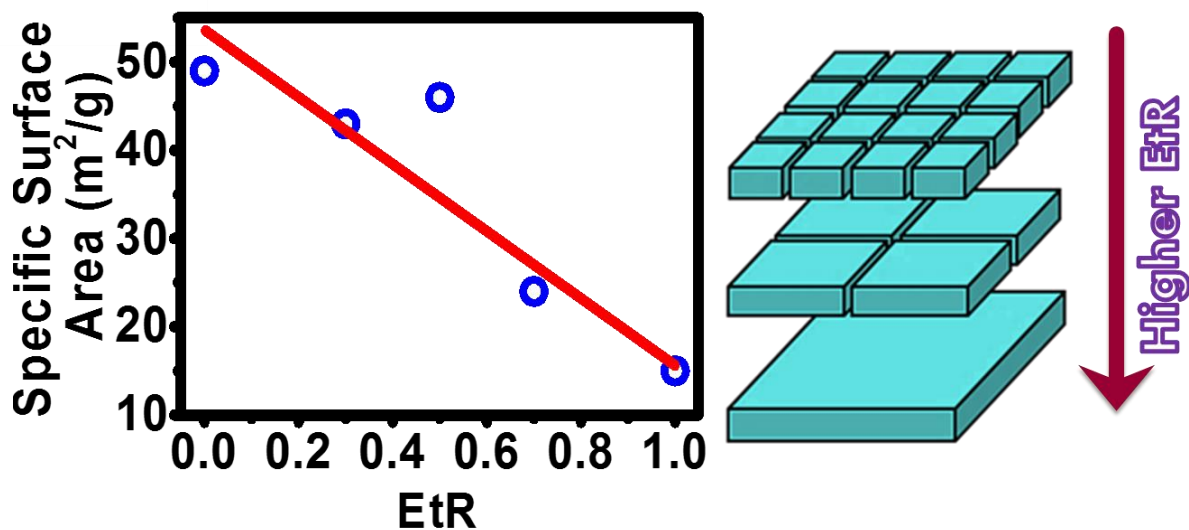
مساحت سطح موثر (BET) و توزیع قطر حفره‌ها (BJH) (شکل ۳-۴۴) پودرهای تهیه شده با ایزوترم-های جذب و واجذب نیتروژن در ۷۷K بررسی شده است. تمامی پودرهای حاصل از منبع تیواستامید و از پودرهای حاصل از منبع تیوره، فقط پودرهای ۰,۷ و ۰,۵ و ۰,۳ Etr=۰ بصورت ایزوترم‌های نوع IV با یک حلقه پسماند رفتار می‌کنند که نشان دهنده حضور مزوحفره‌ها است. پودرهای ۱ و Etr=۰ حاصل از منبع تیوره با ساختارهای میکرونی، دارای حلقه پسماند نبوده که در واقع نشان دهنده عدم وجود مزوحفره‌ها است. تشکیل ساختارهای مزومتخلخل در پودرها می‌تواند بدلیل تجمع ذرات اولیه SnS<sub>۲</sub> باشد [۱, ۲۸, ۲۹, ۳۰, ۳۱, ۳۲, ۳۳, ۳۴, ۳۵, ۳۶, ۳۷, ۳۸, ۳۹, ۴۰]. مساحت سطح موثر BET، قطر متوسط و حجم حفره در جدول ۳-۵ آورده شده است. قابل ذکر است که در پودرهای حاصل از منبع تیواستامید، برای پودرهای با Etr کمتر، مساحت سطح موثر BET بیشتری مشاهده شده است. برای پودر حاصل از Etr=۰ (حلال آب خالص)، مساحت سطح برابر با ۴۹ m<sup>۲</sup>/g است که نشان می‌دهد اندازه ذرات مکعبی برابر با ۲۷,۲ nm است ( $\rho \cdot d = 6/pS$ : چگالی، S: مساحت سطح موثر). این مقدار با اندازه ذرات حاصل از تصاویر FESEM پودر Etr=۰ (شکل ۳-۴۰ الف)) مطابقت دارد. تصاویر FESEM برای Etrهای بیشتر، ساختار صفحه‌ای با تخلخل بیشتر را نشان می‌دهد که انتظار می‌رود همانگونه که از آنالیز BET بدست آمده، مساحت سطح کمتری داشته باشند. برای ساختار صفحه‌ای دو بعدی (۲D)، مساحت سطح موثر بصورت  $d \cdot d = 2/pS$ : ضخامت صفحه) تخمین زده می‌شود [۲۹۶]. همانطور که اندازه صفحه کاهش می‌یابد، مساحت سطح موثر تمایل به تطبیق با فرمول مکعبی ( $S = 6/pd$ ) دارد که تقریباً ۳ برابر سطح صفحه دو بعدی است. در داده‌های BET بخوبی دیده می‌شود، که سطح موثر برای صفحات دو بعدی ۱ Etr = (۱۵ m<sup>۲</sup>/g) تقریباً ثلث سطح موثر ذرات مکعبی Etr = (۴۹ m<sup>۲</sup>/g) است (شکل ۳-۴۵). این

<sup>۱۰۸</sup> Aggregation

مساله شاهد ديگريست بر اينكه مورفولوژي‌هاي مختلف (در منبع گوگرد تيواستاميد) در واقع اندازه‌هاي مختلف صفحه‌اي هستند كه بسته به نسبت آب/ اتانول تشكيل شده اند. زمانيكه منبع گوگرد تيوره است، پودرهاي 0,7، 0,5 و 0,3 EtR، با افزايش EtR مساحت سطح BET از  $112 \text{ m}^2/\text{g}$  به  $195 \text{ m}^2/\text{g}$  افزايش يافته است. با توجه به داده‌هاي EDS و طيف XRD، اگر تركيب غالب را اكسидي در نظر بگيريم، چگالي تركيب  $\text{SnO}_2$  برابر با  $6,95 \text{ g}/\text{cm}^3$  مي‌باشد. با استفاده از فرمول مكعبي ( $d = \sqrt[3]{\rho S}$ )، اندازه ذرات  $\text{SnO}_2$  براي EtRهاي 0,3، 0,5 و 0,7 بترتيب  $7,7 \text{ nm}$ ،  $5,8 \text{ nm}$  و  $4,4 \text{ nm}$  بدست مي‌آيد كه با نتايج تصاوير FESEM مطابقت دارد (شكل 3-40 (ش)، (ص) و (ض)).



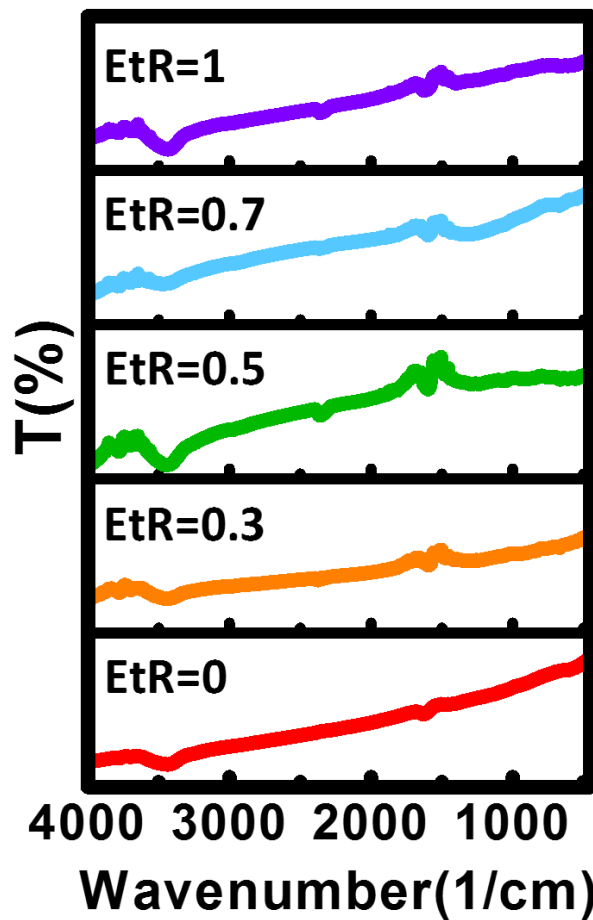
شكل 3-44 منحنی های BET و BJH ایزوترم های جذب و واجذب نیتروژن برای EtRهای مختلف با منبع گوگرد (الف)، (ب) تیواستامید و (ج)، (د) تیوره.



شکل ۳-۴ مساحت سطح موثر BET (a<sub>s</sub> BET) برای EtRهای مختلف منبع گوگرد تیواستامید. طرحواره‌ای از اثر مورد انتظار EtR بر اندازه صفحات SnS<sub>۲</sub> را نشان می‌دهد که قابل مقایسه با داده‌های BET است.

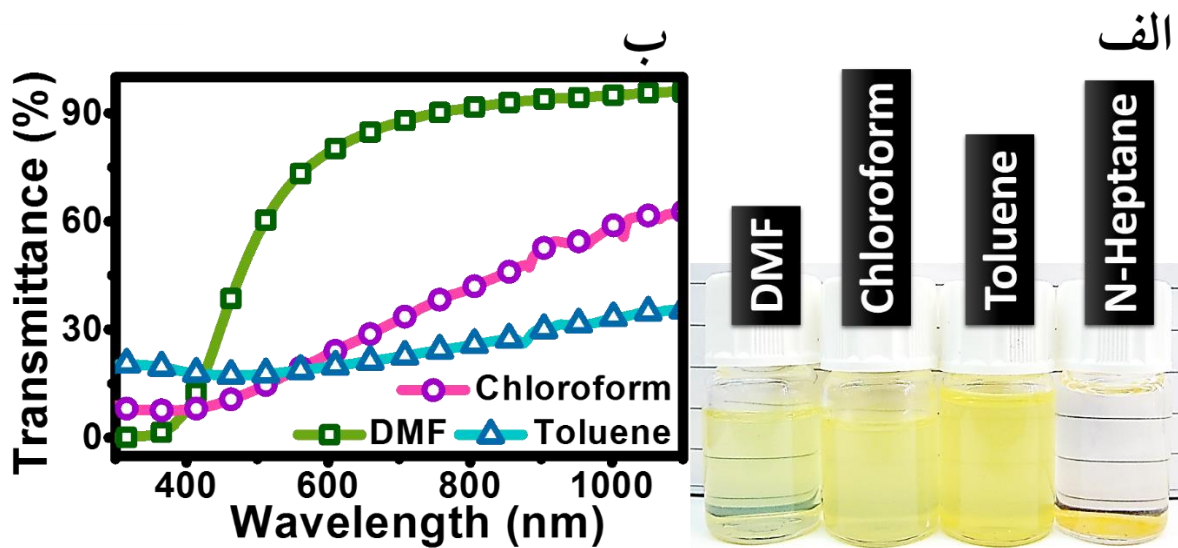
جدول ۳-۸ میزان مساحت سطح موثر BET (a<sub>s</sub> BET)، قطر متوسط و حجم حفره (V<sub>p</sub>) برای EtRها و منابع گوگرد مختلف.

منبع گوگرد	EtR	a <sub>s</sub> BET (m <sup>۲</sup> g <sup>-۱</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>۳</sup> g <sup>-۱</sup> )	قطر متوسط حفره (nm)
تیواستامید	۰	۴۹	۰,۲۴	۱۹
	۰,۳	۴۳	۰,۲۶	۲۴
	۰,۵	۴۶	۰,۲۴	۲۱
	۰,۷	۲۴	۰,۱۱	۱۷
	۱	۱۵	۰,۰۷	۱۸
تیوره	۰	۴	۰,۰۰	۳۹
	۰,۳	۱۱۲	۰,۰۸	۳
	۰,۵	۱۴۸	۰,۰۸	۳
	۰,۷	۱۹۵	۰,۴۸	۱۰
	۱	-	-	-



شکل ۳-۴۶ طیف FTIR پودرهای  $\text{SnS}_2$  با  $\text{EtR}$ های مختلف با منبع تیواستامید.

طیف FTIR پودرهای  $\text{SnS}_2$  تهیه شده در  $\text{EtR}$ های مختلف با منبع تیواستامید در شکل ۳-۳۶ نشان داده شده است. یک باند پهن بزرگ در نزدیکی  $3400\text{cm}^{-1}$  و یک باند تیز کوچک در نزدیکی  $1600\text{cm}^{-1}$  مشاهده می شود که می توان بترتیب، به نوسان کششی و خمشی گروه OH مولکولهای حلال (آب DI و اتانول) بدام افتاده با حفرات پودرهای  $\text{SnS}_2$  نسبت داد. همچنین، تغییر نسبت آب و اتانول، عدد موج جذب پودرهای  $\text{SnS}_2$  تا حدودی تغییر می کنند [۲۹۷-۲۹۹].



شکل ۳-۴۷ (الف) دیسپرس پودر  $\text{SnS}_2$  در حلال های قطبی، میانی و غیرقطبی، (ب) طیف عبور  $\text{SnS}_2$  دیسپرس شده در DMF، کلروفرم و تولوئن.

### ۳-۶-۲ تعیین حلال مناسب برای تهیه جوهر پایدار از پودر $\text{SnS}_2$

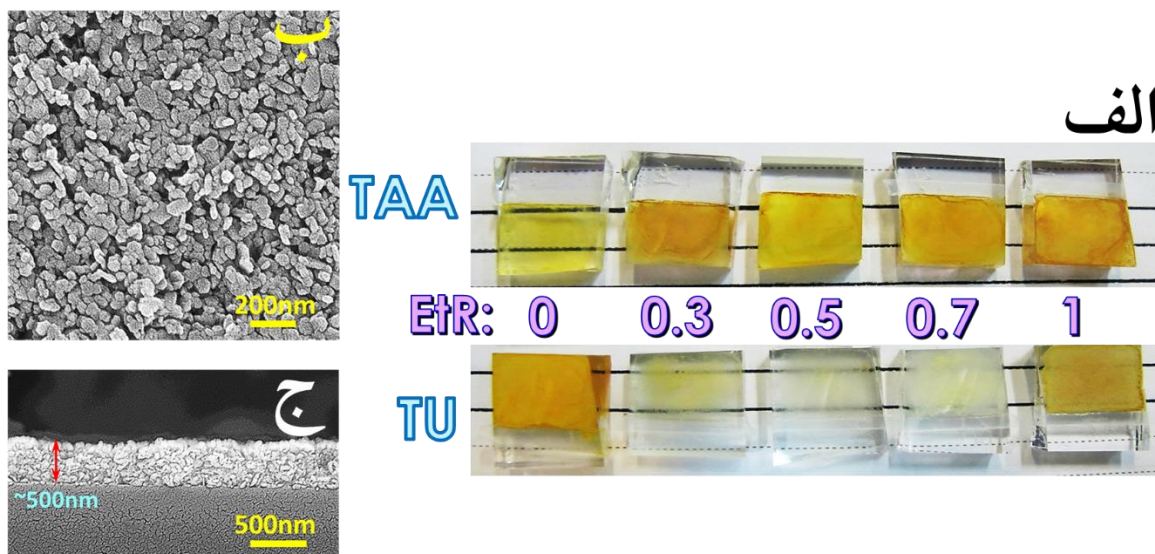
برای تهیه جوهر کلونیدی پایدار پودرها از حلال های قطبی (DMF)، میانی (کلروفرم و تولوئن) و غیرقطبی (n-هپتان) استفاده شد. همانطور که در شکل ۳-۳۷ مشاهده می شود، بدلیل عدم وجود لیگاند پودر  $\text{SnS}_2$  در حلال های غیرقطبی و میانی بترتیب کاملا و تا حدی رسوب کرده است (شکل ۳-۳۷ (الف)). همچنین، با مشاهده طیف عبور آنها می بینیم که میزان پراکندگی در طول موج های بزرگتر از گاف نواری در حلال های کلروفرم و تولوئن نسبت به حلال DMF نشان دهنده مقدار زیاد تجمع نانوذرات در این دو حلال است و در نتیجه بهترین حلال، DMF می باشد (شکل ۳-۳۷ (ب)).

### ۳-۶-۳ مشخصه یابی لایه $\text{SnS}_2$ تهیه شده به روش های مختلف

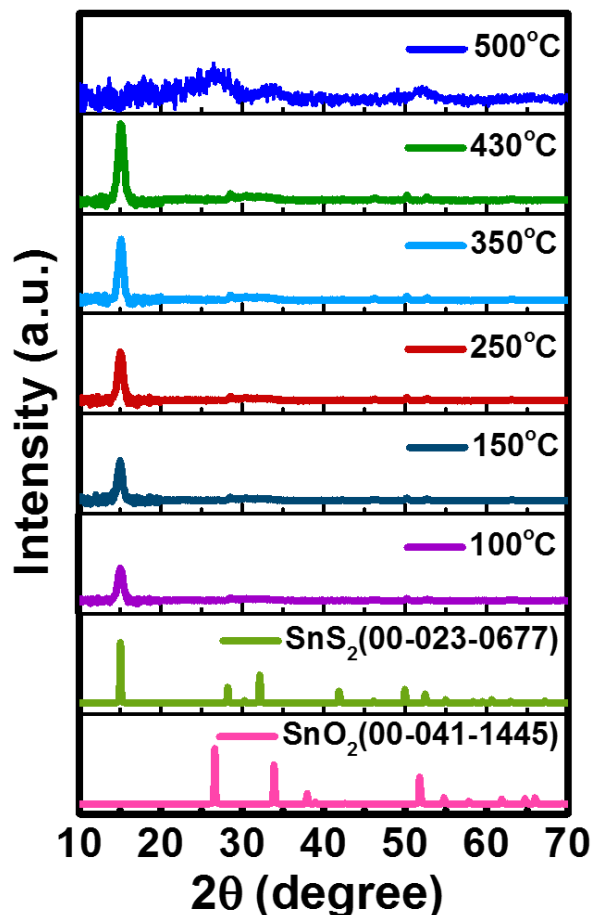
#### روش قطره اندازی

برای تعیین پودر مناسب، از تمامی پودرها در شرایط یکسان لایه ای تهیه شد. شکل ۳-۳۸ (الف) تصاویر لایه های حاصل از پودرهای مختلف را نشان می دهد. با توجه به گاف نواری این ماده، لایه های  $\text{SnS}_2$  بایستی به رنگ زرد باشند، ولی لایه های حاصل از منبع گوگرد تیوره با  $\text{EtR}$  های ۰,۳، ۰,۵، و ۰,۷ سفید رنگ و دارای زردی بسیار کم هستند که بدلیل غالب بودن ترکیبات ناخالصی اکسیدی ( $\text{SnO}_2$ ) است که بر اساس نتایج طیف XRD (شکل ۳-۳۷) و EDS (جدول ۳-۵) قابل انتظار بود. در بین این ده

مورد فقط لایه تشکیل شده از پودر حاصل از  $\text{EtR}=0$  با منبع گوگرد تیواستامید شفاف می باشد و برای استفاده در ساخت سلول خورشیدی بعنوان لایه ETL مناسب است. شکل ۳-۴۸ (ب) و (ج) تصویر FESEM لایه  $\text{SnS}_2$  حاصل از  $\text{EtR}=0$  با منبع گوگرد تیواستامید را نشان می دهد. ضخامت در طول لایه یکسان بوده و هیچگونه ترکی مشاهده نشده است. لایه ریزدانه است و از پوشش یکنواختی از نانوذرات  $\text{SnS}_2$  شکل گرفته است.



شکل ۳-۴۸ (الف) تصاویر لایه های حاصل از پودرهای مختلف لایه نشانی شده به روش قطره اندازی بر روی سطح شیشه. در تصاویر بالایی (پایینی) برای تهیه پودرها از منبع گوگرد تیواستامید (تیوره) استفاده شده است. همچنین از سمت چپ به راست مقدار EtR در حال افزایش است. تصویر FESEM از (ب) سطح و (ج) سطح مقطع لایه  $\text{SnS}_2$  حاصل از  $\text{EtR}=0$  با منبع گوگرد تیواستامید تهیه شده به روش قطره اندازی بر روی سطح شیشه.

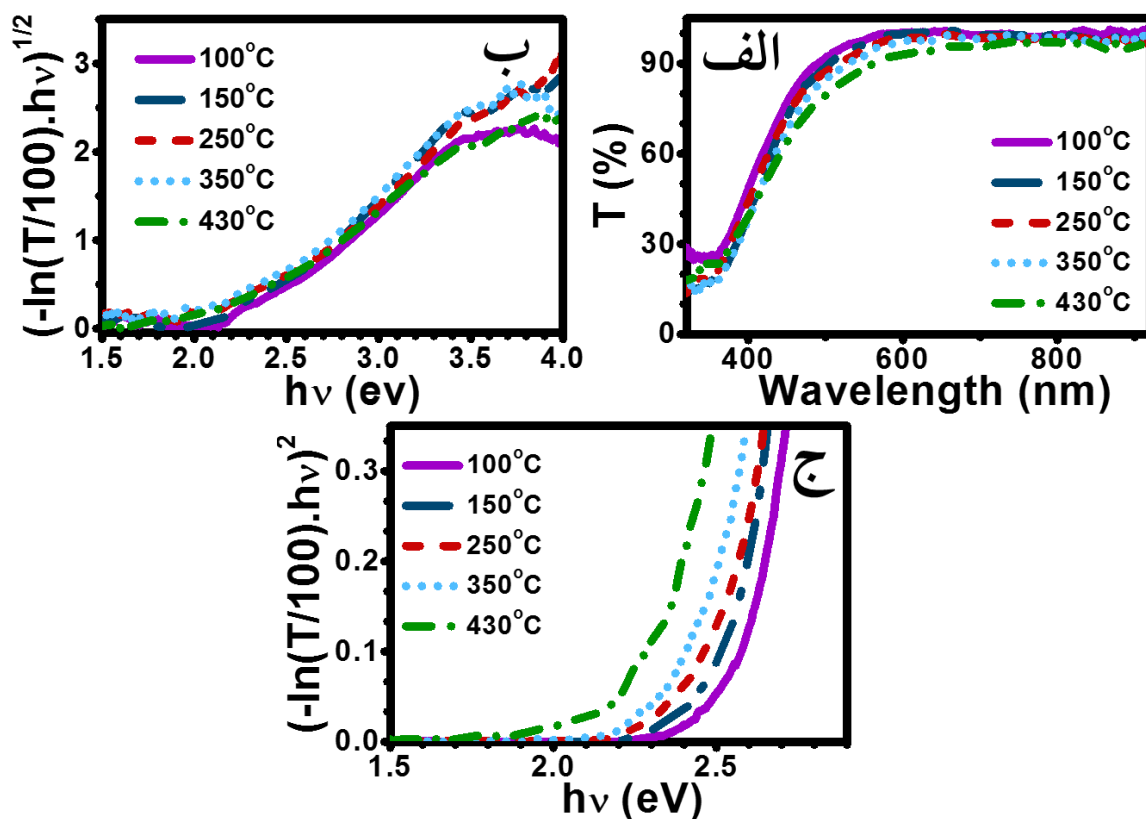


شکل ۳-۴۹ طیف XRD لایه‌های شفاف  $\text{SnS}_2$  بازپخت شده در دماهای  $100^\circ\text{C}$ ،  $150^\circ\text{C}$ ،  $250^\circ\text{C}$ ،  $350^\circ\text{C}$ ،  $430^\circ\text{C}$  و  $500^\circ\text{C}$  در اتمسفر هوا.

پس از تعیین پودر مناسب، اثر دمای بازپخت بر خواص ساختاری و نوری لایه حاصل بررسی شد. شکل ۳-۳۹ طیف XRD لایه‌ها را نشان می‌دهد که لایه‌های حاصل در دماهای  $100^\circ\text{C}$ – $430^\circ\text{C}$  در مقایسه با طیف XRD پودر مورد استفاده، یک جهت‌گیری مرجح در جهت صفحه (۰۰۱) دارند که سایر قله‌ها بسیار ضعیف می‌باشند. همچنین، با افزایش دمای بازپخت در بازه دمایی  $100^\circ\text{C}$ – $430^\circ\text{C}$ ، شدت قله مذکور افزایش یافته که نشان دهنده بهبود بلورینگی و کیفیت لایه می‌باشد. اما با افزایش دمای بازپخت به  $500^\circ\text{C}$  ساختار تغییر کرده و لایه حاصل در این دما با از دست دادن گوگرد، اکسید شده است که قله‌های ضعیف  $\text{SnO}_2$  قابل مشاهده است. در نتیجه، با توجه به نتایج داده‌های XRD بنظر می‌رسد، دمای  $430^\circ\text{C}$  برای عملیات بازپخت مناسب باشد. لایه‌های حاصل در دماهای  $100^\circ\text{C}$ – $430^\circ\text{C}$  به رنگ زرد شفاف بودند ولی لایه حاصل در دمای  $500^\circ\text{C}$  کاملاً بی‌رنگ بود که نشان می‌دهد در این دما لایه کاملاً اکسید شده است. برای بررسی خصوصیات نوری لایه‌ها از آنالیز DTS استفاده شده است (شکل ۳-۵۰).



همانگونه که از منحنی‌ها قابل مشاهده است، منحنی‌های عبور تغییرات اندکی را ناشی از عملیات بازپخت نشان می‌دهند. وجود یک شیب کوچک در طول موج‌های بزرگتر در طیف عبور نوری لایه‌ها در شکل ۳-۵۰ (الف)، نشان دهنده پراکندگی کم لایه‌ها است.



شکل ۳-۵۰ منحنی‌های (الف) DTS، (ب) Tauc (گاف نواری غیرمستقیم) و (ج) Tauc (گاف نواری مستقیم) لایه‌های شفاف SnS<sub>۲</sub> بازپخت شده در دماهای ۱۰۰ °C، ۱۵۰ °C، ۲۵۰ °C، ۳۵۰ °C و ۴۳۰ °C در اتمسفر هوا.

جدول ۳-۹ مقادیر محاسبه شده گاف نواری مستقیم و غیرمستقیم لایه‌های شفاف SnS<sub>۲</sub> بازپخت شده در دماهای ۱۰۰ °C، ۱۵۰ °C، ۲۵۰ °C، ۳۵۰ °C و ۴۳۰ °C در اتمسفر هوا.

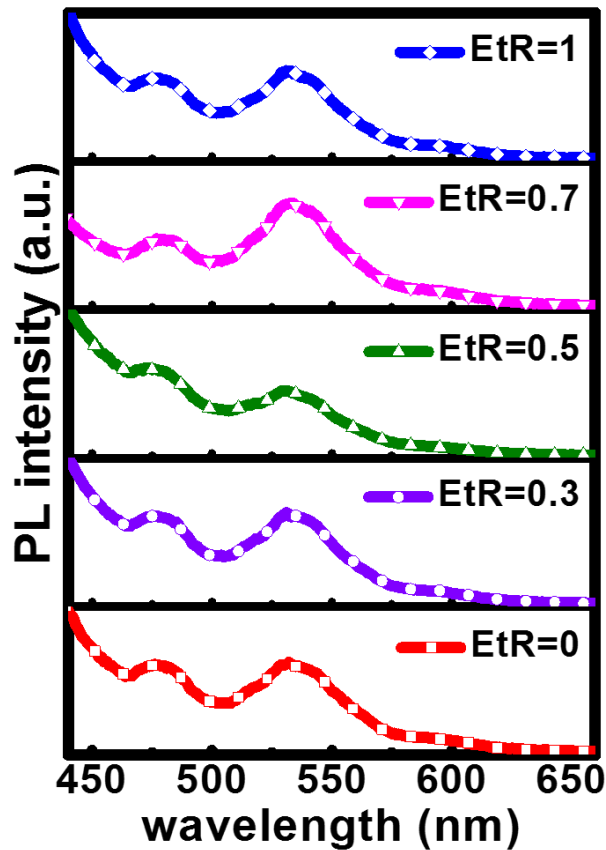
۴۳۰ °C	۳۵۰ °C	۲۵۰ °C	۱۵۰ °C	۱۰۰ °C	
۲,۲۱	۲,۲۲	۲,۲۵	۲,۲۶	۲,۲۷	گاف نواری غیرمستقیم (eV)
۲,۲۷	۲,۳۸	۲,۴۴	۲,۵۰	۲,۵۶	گاف نواری مستقیم (eV)

گاف نواری لایه‌های SnS<sub>۲</sub> بصورت تخمینی با استفاده از منحنی‌های Tauc محاسبه شدند (شکل ۳-۵۰ (ب) و (ج)) که تفاوت چندانی با یکدیگر ندارند (جدول ۳-۹). با این حال، گاف نواری (غیرمستقیم) لایه‌ها با افزایش دما از ۲,۲۷ eV به ۲,۲۱ eV کاهش جزئی می‌یابد. ممکن است دلیل این

امر افزایش از دست دادن گوگرد باشد. با توجه به ضعیف بودن پیوندهای Sn-S ناشی از فشاربخار بالای گوگرد در دماهای بازپخت بالای  $100^{\circ}\text{C}$  است [۳۰۰, ۳۰۱]. اینطور استنباط می‌شود که دلیل این کاهش گاف انرژی، تغییرات نسبت S/Sn می‌باشد. مقادیر گاف نواری مشابهی برای این ماده قبلاً گزارش شده است [۱۵, ۲۸, ۳۰, ۳۲, ۳۳, ۳۶, ۴۰, ۴۹, ۵۲, ۶۲, ۹۵, ۲۸۶, ۳۰۲-۳۱۳]. درحقیقت،  $\text{SnS}_2$  دارای پلی‌مورف‌های مختلفی است [۴۱, ۴۲] و بصورت ساختارهای صفحه‌ای با اثرات محدودیت کوانتومی شکل می‌گیرد [۴۳-۴۵] که دلیلی بر وجود گزارش‌های بسیاری از گاف نواری مختلف برای این ماده است. اکنون، در منحنی  $T_{\text{auc}}$ ، بنظر می‌رسد که یک گذار لبه نواری مجاز غیر مستقیم<sup>۱</sup> وجود دارد. مشخص است که گاف نواری  $\text{SnS}_2$ ، غیرمستقیم و برای قطبش E عمود بر C، گذار ممنوعه است [۴۷]. با این اوصاف، برای لایه ریزدانه بس‌بلور با جهت ترجیحی بلوری تصادفی، گذار ممکن است از نوع مجاز باشد. در واقع، چند گذار نواری برای  $\text{SnS}_2$  با چندین مقدار eV گاف نواری مشاهده شده است [۴۷, ۴۸]. اندازه‌گیری PL از  $\text{EtR}$ های مختلف (شکل ۳-۵۱) نیز برای  $\text{EtR}=0$  دو قله اصلی در نزدیکی  $530\text{ nm}$  ( $2.34\text{ eV}$ ) و  $480\text{ nm}$  ( $2.58\text{ eV}$ ) را نشان می‌دهد که قله اول گذار گاف نواری غیرمستقیم و قله دوم گذار گاف نواری مستقیم است.

---

<sup>۱</sup> Indirect, allowed band edge transition



شکل ۳-۵۱ طیف PL محلول‌های کلونیدی SnS<sub>۲</sub> برای EtRهای مختلف و منبع گوگرد تیواستامید (طول موج برانگیختگی ۴۰۰ nm).

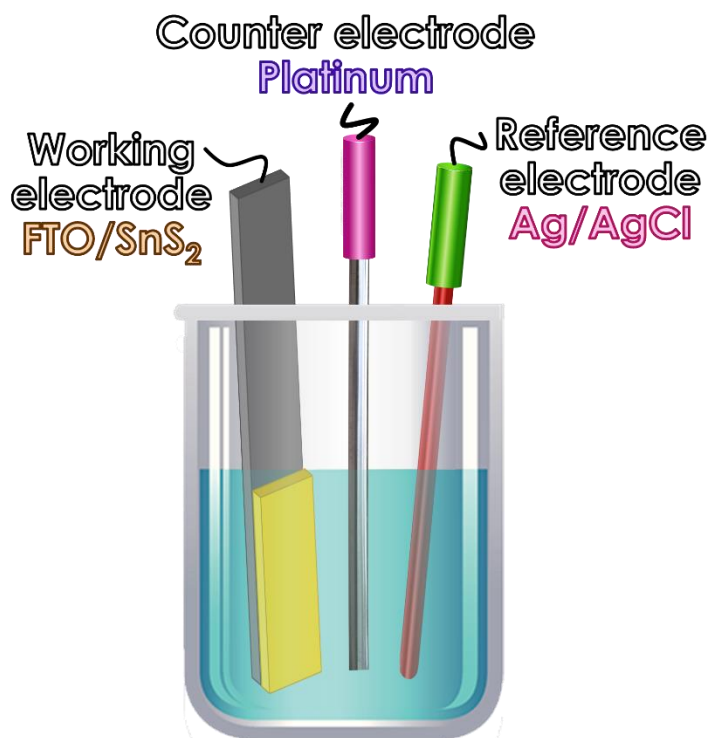
در این پژوهش، برای تعیین پتانسیل نوار تخت<sup>۱</sup>، نوع و چگالی حامل در لایه SnS<sub>۲</sub>، از اندازه‌گیری موت-شاتکی<sup>۲</sup> استفاده شد. طبق معادله موت-شاتکی (رابطه ۴-۱)، ظرفیت خازنی ناحیه تهی با چگالی حامل (N<sub>D</sub>) رابطه دارد،

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_r \epsilon N_D} \left( V - V_{fb} - \frac{kT}{e} \right) \quad (3-6)$$

که در آن C، e، ε<sub>r</sub>، V و V<sub>fb</sub>، بترتیب، ظرفیت، بار تک الکترون، ثابت گذردهی خلا، ثابت نسبی دی الکتریک نیمه هادی، پتانسیل نوار تخت و پتانسیل اعمالی است [۲۸۷، ۳۱۴، ۳۱۵]. برای این منظور، لایه‌ای از SnS<sub>۲</sub> به مساحت ۰٫۵ × ۰٫۵ cm<sup>۲</sup> بر روی زیرلایه FTO بعنوان الکتروود تهیه شد و سپس در دماهای ۱۰۰ °C و ۳۵۰ °C، بمدت ۵ دقیقه عملیات بازپخت انجام شد.

<sup>۱</sup> Flat band

<sup>۲</sup> Mott-Schottky



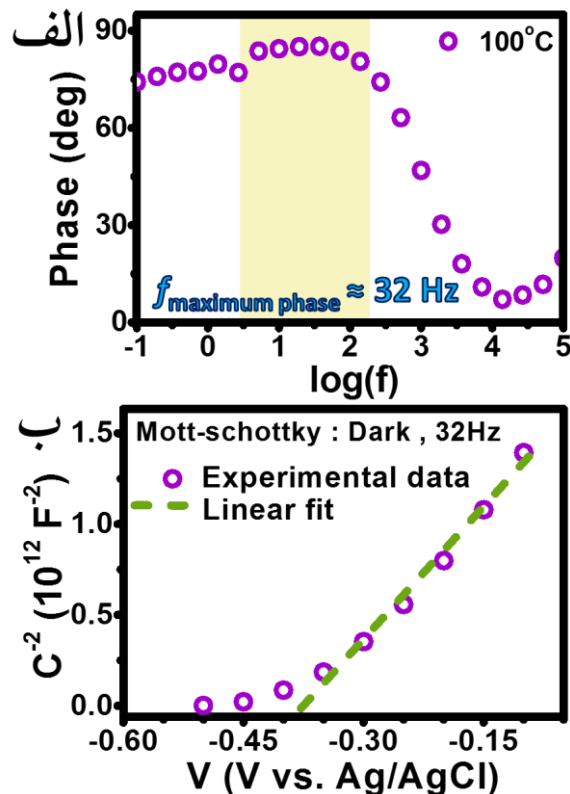
شکل ۳-۵۲ طرحواره‌ای از چیدمان آنالیز موت-شاتکی.

آنالیز موت-شاتکی در داخل سل کوآرتز سه الکترودی معمول حاوی الکترولیت  $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  (pH=6) انجام شد. لایه نازک  $\text{SnS}_2$  بر روی FTO، پلاتین و  $\text{Ag/AgCl}$  (۳,۰ mol/kg KCl) بترتیب، الکترود فعال، مقابل و مرجع<sup>۱</sup> بودند (شکل ۳-۵۲). پتانسیل در بازه  $0.6 \text{ V}$  تا  $0.1 \text{ V}$  (vs.  $\text{Ag/AgCl}$ ) با نرخ جاروب  $50 \text{ mV/S}$  تحت تریکی و در فرکانس  $32 \text{ Hz}$  جاروب شد. برای تعیین فرکانس مناسب جهت آنالیز موت-شاتکی از آنالیز بود<sup>۲</sup> استفاده شد که فرکانس فاز بیشینه بعنوان فرکانس مطلوب در نظر گرفته می‌شود (شکل ۳-۵۳ الف)). همانطور که در منحنی موت-شاتکی در شکل ۳-۵۳ ب) قابل مشاهده است، شیب مثبت منحنی‌ها در ناحیه خطی نشان دهنده نوع n بودن لایه‌های  $\text{SnS}_2$  است. همچنین، پتانسیل نوار تخت (با امتداد ناحیه خطی منحنی) و  $N_D$  (بر اساس شیب ناحیه خطی منحنی و معادله ۴-۱) با احتساب مقدار  $17.7$  برای ثابت نسبی دی‌الکتریک ماده  $\text{SnS}_2$  [۲۸۷, ۲۸۸, ۳۹]، برابر با  $7$  و  $6.14 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  بدست آمد (جدول ۳-۱۰). چگالی حامل گزارش شده برای تک بلور  $\text{SnS}_2$

<sup>۱۱۲</sup> Reference, Counter and Working electrodes

<sup>۱۱۳</sup> Bode analysis

برابر  $2,32 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  می باشد [۳۱۶]. مقدار اندازه‌گیری شده تقریباً دو مرتبه از این مقدار بیشتر است که نشان دهنده چگالی بالاتر نقص‌های کم عمق<sup>۱</sup> در لایه‌های نانوذره‌ای ما است.



شکل ۳-۵ (الف) بود، (ب) موت-شاتکی لایه‌های  $\text{SnS}_2$  روی زیرلایه FTO.

جدول ۳-۱۰ نتایج حاصل از آنالیز موت-شاتکی برای لایه‌های  $\text{SnS}_2$ .

$E_g$ (eV)	$E_v$ (eV)	$E_c$ (eV)	$E_f$ (eV)	$V_{fb}$ (V)	$N_D$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	دمای بازپخت ( $^{\circ}\text{C}$ )
۲,۲۱	-۶,۵۴	-۴,۳۳	-۴,۳۴	-۰,۳۹	$6,14 \times 10^{18}$	۴۳۰

همچنین، می‌توان با استفاده از مقدار پتانسیل نوار تخت، چگالی حامل‌ها و گاف نواری (بر اساس منحنی  $Tauc$ )، موقعیت ترازهای انرژی نوار هدایت ( $E_c$ ) و ظرفیت ( $E_v$ )  $\text{SnS}_2$  را مطابق روابط موجود در پیوست C بدست آورد بطوریکه، دانسیته حالات موثر<sup>۲</sup> در نوار هدایت برای  $\text{SnS}_2$  برابر با  $\text{cm}^{-3}$   $7,32 \times 10^{18}$  می‌باشد [۳۸, ۳۹]. با توجه به مقدار گاف نواری از منحنی  $Tauc$ ، مقدار انرژی نوار ظرفیت

<sup>۱۱۴</sup> Shallow defects

<sup>۱۱۵</sup> Effective density of states

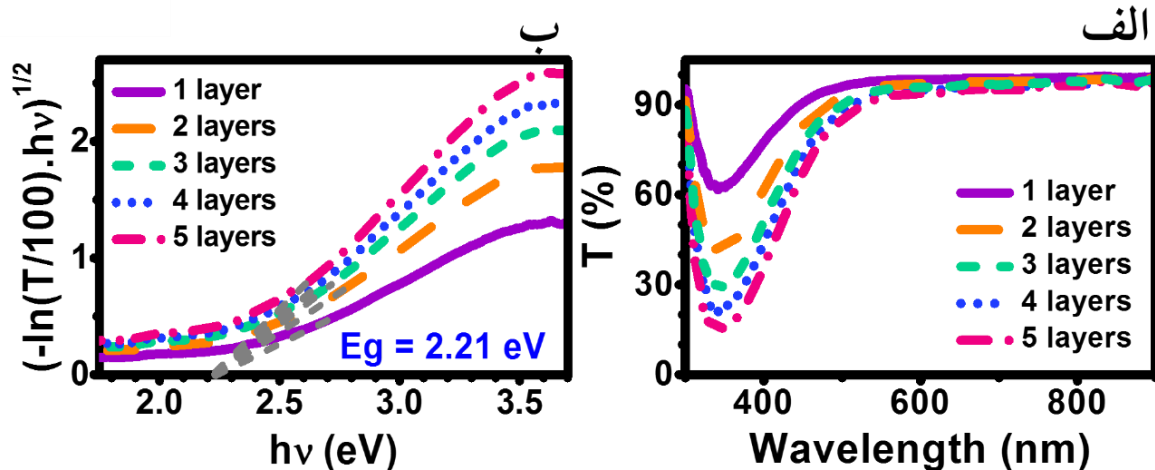
نیز بدست می‌آید که این مقادیر با نتایج محاسبه شده از الکترون‌گاتیویته  $SnS_2$  نیز مطابقت دارد [۵۳].  
 بلحاظ نظری انرژی نوار ظرفیت یک نیمه هادی با استفاده از معادله تجربی زیر بدست می‌آید،

$$E_v = \chi - E^e + 0.5 \times E_g \quad (7-3)$$

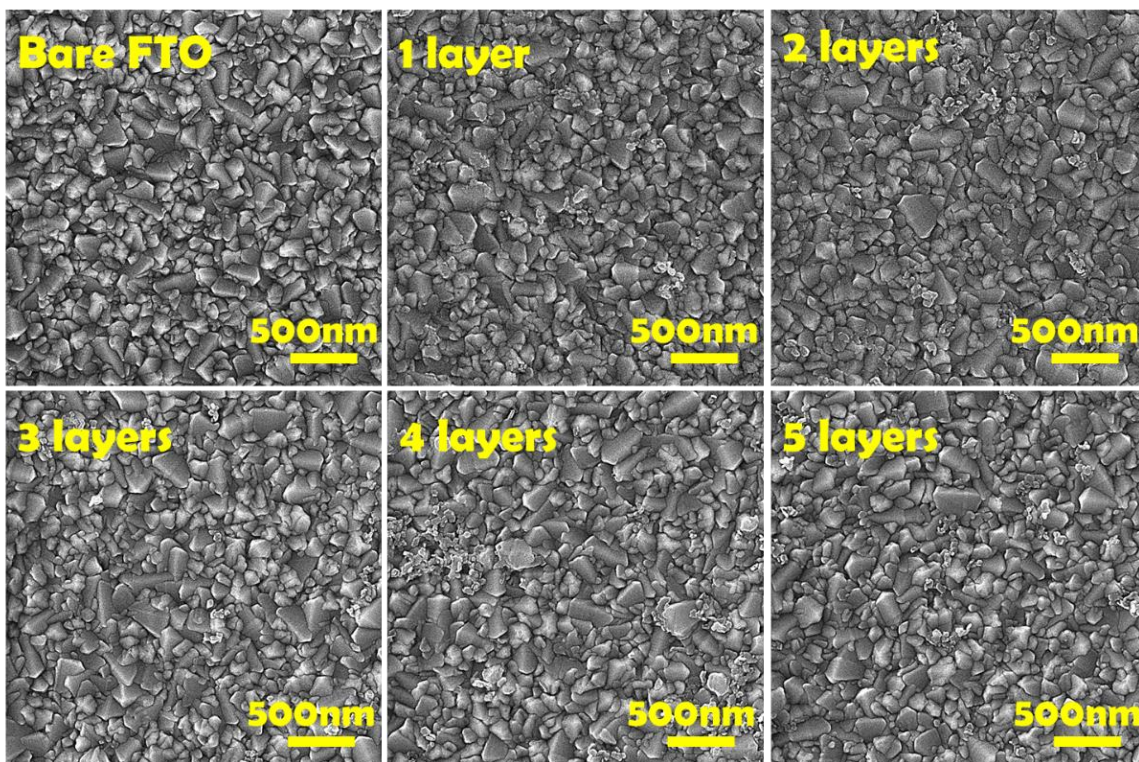
که  $E_v$  پتانسیل نوار ظرفیت،  $\chi$  الکترون‌گاتیویته نیمه هادی،  $E^e$  انرژی الکترون‌های آزاد در مقیاس هیدروژن ( $-4,50 \text{ eV}$ ) و  $E_g$  گاف نواری نیمه هادی است [۵۳, ۴۹]. با توجه به اینکه الکترون‌گاتیویته ماده  $SnS_2$  برابر با  $5,49 \text{ eV}$  گزارش شده [۵۳] مقدار انرژی نوار ظرفیت و هدایت برای دمای بازپخت  $100^\circ\text{C}$   $430$  بترتیب، برابر با  $-6,59 \text{ eV}$  و  $-4,38 \text{ eV}$  بدست می‌آید.

### روش پوشش‌دهی چرخشی

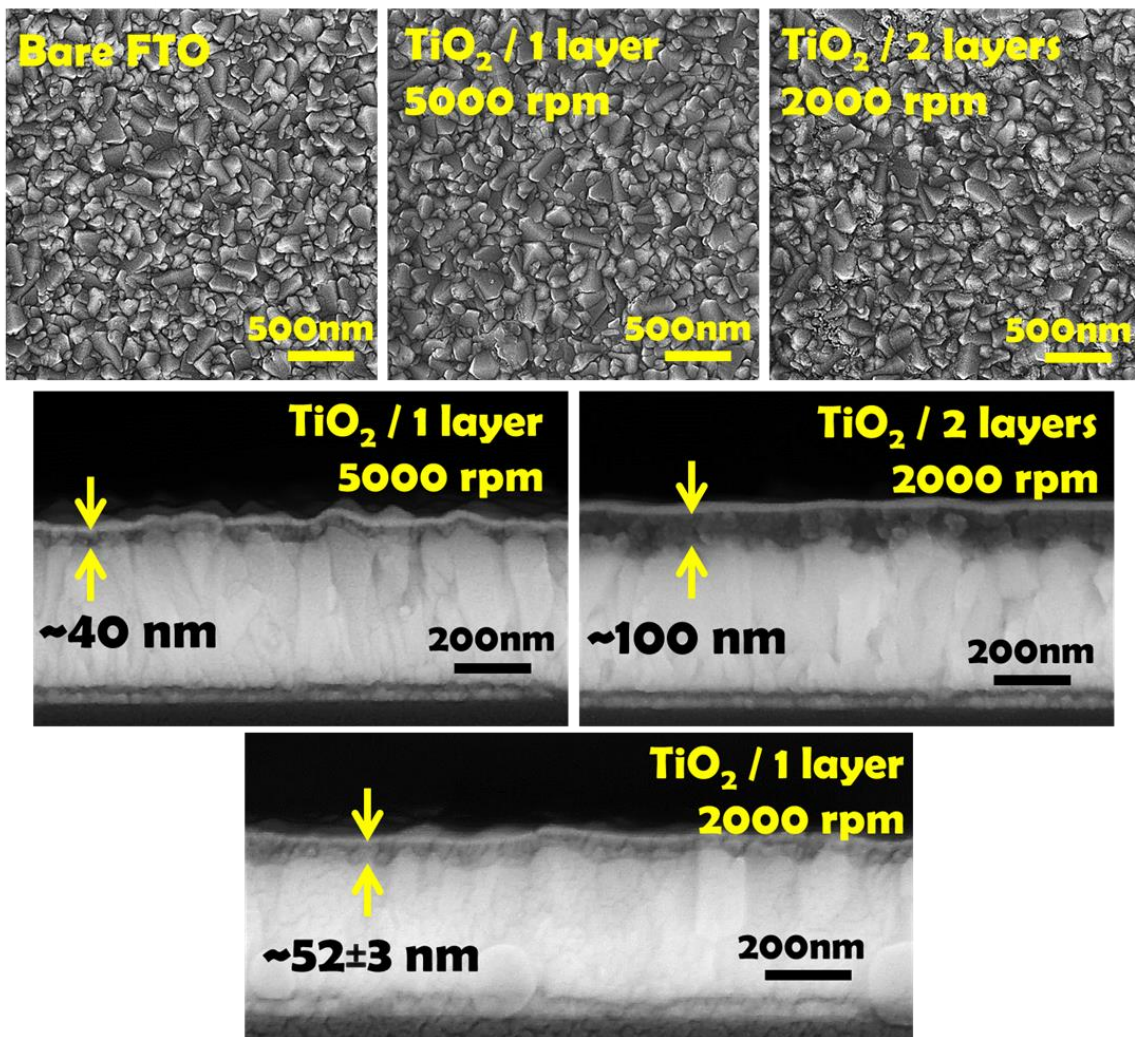
برای تهیه لایه نازک  $SnS_2$  روش‌های مختلفی از جمله پوشش‌دهی چرخشی نیز بررسی شد. برای این روش نیز همانند روش قبلی از جوهر کلئیدی پایدار  $1,2$  درصد وزنی پودر حاصل از  $EtR=0$  با منبع گوگرد تیواستامید استفاده شد. در این روش، دمای زیرلایه در هنگام لایه‌نشانی برابر با  $100^\circ\text{C}$  بوده و دور چرخش و مدت زمان آن برابر با  $2000 \text{ rpm}$  و  $1 \text{ min}$  بود تا لایه در حین چرخش تا حدودی خشک شود. همچنین با حرارت دهی  $100^\circ\text{C}$  پس از لایه‌نشانی، امکان لایه‌نشانی مجدد نیز فراهم شد. پس از لایه‌نشانی نهایی، لایه‌ها بمدت  $10$  دقیقه در دمای  $100^\circ\text{C}$  در هوا حرارت دهی شد تا حلال DMF خارج شود و سپس به مدت  $5$  دقیقه در دمای  $430^\circ\text{C}$  عملیات بازپخت در هوا انجام شد. شکل ۳-۵۴ طیف عبور لایه‌های  $SnS_2$  با ضخامت‌های مختلف به‌مراه منحنی  $Tauc$  را نشان می‌دهد که گاف نواری همه لایه‌ها برابر با  $2,21 \text{ eV}$  بدست آمد (شکل ۳-۵۴ (ب)). لایه‌ها در ناحیه سبز-آبی طیف دارای جذب می‌باشند که با افزایش ضخامت، میزان جذب نیز در این ناحیه افزایش یافته است (شکل ۳-۵۴ (الف)). طیف عبور لایه در طول موج‌های زیر گاف نواری شیب بسیار کمی را نشان می‌دهد که می‌توان نتیجه گرفت میزان پراکندگی لایه بسیار ناچیز است (شکل ۳-۵۴ (الف)). شکل ۳-۵۵ تصاویر FESEM لایه  $SnS_2$  با تعداد دفعات مختلف لایه‌نشانی را نشان می‌دهد. با توجه به نزدیک بودن ترکیب لایه  $SnS_2$  به زیرلایه FTO که ترکیب اصلی تشکیل دهنده آن  $SnO_2$  است، عملاً تعیین ضخامت از طریق تصاویر FESEM میسر نشد. البته با توجه به تصاویر سطح لایه‌ها که کاملاً مورفولوژی زیرلایه FTO را تقلید کرده اند، می‌توان استنباط کرد که ضخامت آنها کمتر یا حدوداً  $100 \text{ nm}$  است. به همین جهت ضخامت آنها از طریق روش نوری محاسبه شد که در ادامه توضیح داده می‌شود.



شکل ۳-۵۴ (الف) منحنی طیف عبور و (ب) منحنی Tauc لایه های SnS<sub>۲</sub> با ضخامت های مختلف بدست آمده با تعداد دفعات مختلف لایه نشانی پوشش دهی چرخشی.



شکل ۳-۵۵ تصاویر FESEM لایه های SnS<sub>۲</sub> با تعداد دفعات مختلف لایه نشانی (۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ لایه) و مقایسه آنها با زیرلایه FTO.

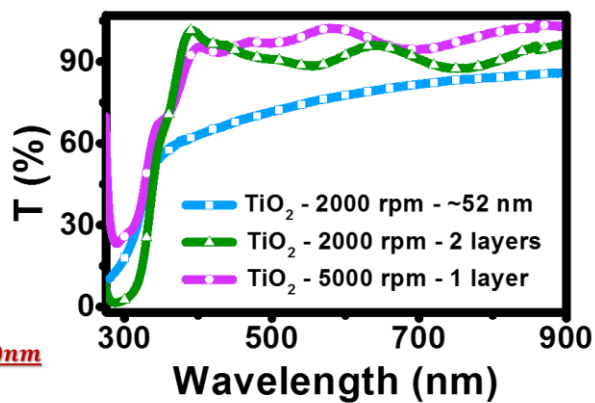


شکل ۳-۵۶ تصاویر FESEM از سطح و سطح مقطع لایه‌های  $\text{TiO}_2$  با ضخامت‌های مختلف و مقایسه سطح آنها با زیرلایه FTO.

Samples	$T(\%)_{\lambda=300\text{ nm}}$
$\text{TiO}_2$ - 1 layer / 2000 rpm	17.9
$\text{TiO}_2$ - 2 layers / 2000 rpm	2.6
$\text{TiO}_2$ - 1 layer / 5000 rpm	25.8

$$T \propto e^{-\alpha d}$$

$$\alpha = \frac{-\ln(T_1)|_{\lambda=300\text{ nm}}}{d_1} = \frac{-\ln(T_2)|_{\lambda=300\text{ nm}}}{d_2}$$



شکل ۳-۵۷ طیف عبور لایه‌های  $\text{TiO}_2$  با ضخامت‌های مختلف لایه‌نشانی شده با دورهای ۲۰۰۰ rpm و ۵۰۰۰ rpm به‌مراه نحوه محاسبه (مقدار عبور هر یک از لایه‌ها در طول موج ۳۰۰ nm بصورت جدول آورده شده است).



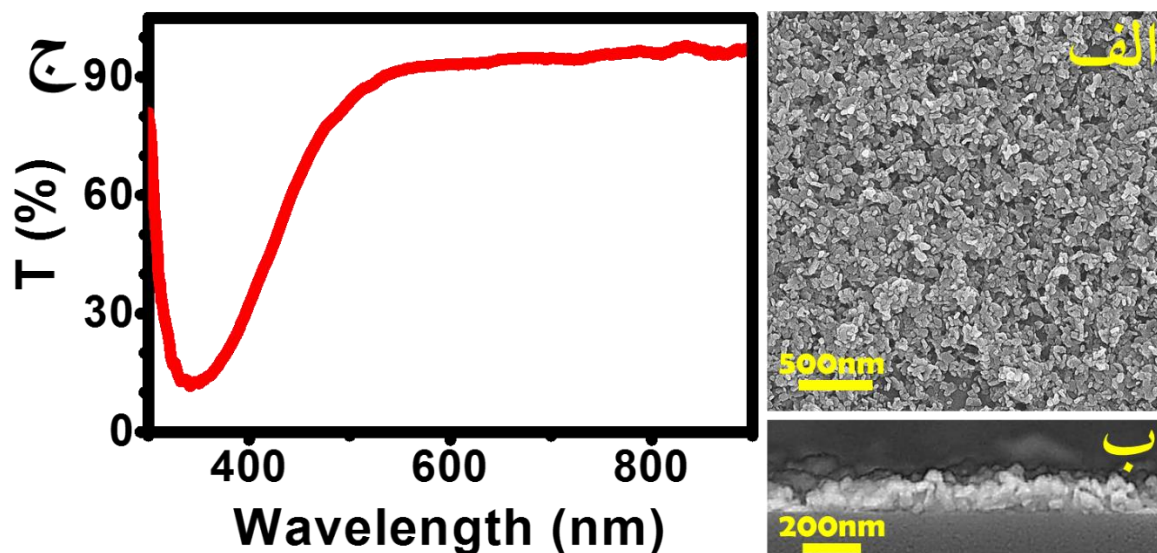
برای بررسی ضخامت به روش نوری، ابتدا لایه‌ای به ضخامت مشخص تهیه و سپس طیف عبور آن با طیف عبور لایه‌های با ضخامت مجهول مقایسه می‌شود. بلحاظ نوری، ضخامت و عبور با یکدیگر رابطه عکس دارند ( $T, T \propto e^{-\alpha d}$ ، عبور،  $d$ : ضخامت و  $\alpha$ : ضریب جذب ماده). با توجه به اینکه در ضخامت‌های مختلف ضریب جذب یکسان است، در نتیجه با در اختیار داشتن یک لایه با ضخامت معلوم و طیف عبور لایه‌های با ضخامت معلوم و مجهول، می‌توان ضخامت را با مقایسه طیف‌های عبور در یک طول موج مشخص، بدست آورد. برای اعتبارسنجی این روش، در گام نخست از لایه‌های  $TiO_2$  با ضخامت‌های مختلف استفاده شد. شکل ۳-۵۶ تصاویر FESEM از سطح و سطح مقطع لایه‌های  $TiO_2$  با ضخامت‌های مختلف را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، مورفولوژی سطح لایه مشابه مورفولوژی سطح زیرلایه FTO است. همچنین، ضخامت تک لایه  $TiO_2$  لایه‌نشانی شده به روش پوشش-دهی چرخشی با دور ۲۰۰۰ rpm و با غلظت محلول ۲۸۴،۲۶ مولار، را نشان می‌دهد که ضخامت تقریبی آن (با استفاده از نرم‌افزار ImageJ)  $3 \pm 52$  nm بدست آمد. در شکل ۳-۵۷ طیف عبور لایه‌های  $TiO_2$  با ضخامت‌های مختلف را به همراه نحوه محاسبه نشان می‌دهد. همچنین مقدار عبور هر یک از لایه‌ها در طول موج ۳۰۰ nm نیز بصورت جدول در شکل آورده شده است. در جدول ۳-۱۱ نتایج حاصل از هر دو روش اندازه‌گیری با تصویر FESEM و نوری آورده شده است. ضخامت‌های بدست آمده با دو روش بسیار بهم نزدیکند که نشان دهنده دقت مطلوب روش نوری است.

جدول ۳-۱۱ تعیین ضخامت لایه‌های  $TiO_2$  با استفاده از دو روش اندازه‌گیری با تصویر FESEM و نوری.

نمونه‌ها	سرعت چرخش (rpm)	مدت زمان چرخش (s)	ضخامت / FESEM (nm)	ضخامت / نوری (nm)
$TiO_2 - 1$ layer	۲۰۰۰	۳۰	$3 \pm 52$ nm	-
$TiO_2 - 2$ layers	۲۰۰۰	۳۰	$5 \pm 100$ nm	۱۱۰ nm
$TiO_2 - 1$ layer	۵۰۰۰	۴۰	$2 \pm 40$ nm	۴۱ nm

جهت استفاده از روش اندازه‌گیری نوری ابتدا لایه  $SnS_2$  با ضخامتی در حدود  $4 \pm 120$  nm روی سطح زیرلایه شیشه‌ای لایه‌نشانی شد که تصویر FESEM آن در شکل ۳-۵۸ (الف) و (ب) قابل مشاهده است. همانگونه که در شکل مشاهده می‌شود، ضخامت لایه در همه قسمت‌ها یکسان بوده و هیچگونه

ترکی مشاهده نشده و لایه موردنظر ریزدانه است. همچنین، طیف عبور این لایه با حذف اثر زیرلایه در شکل ۳-۵۸ (ج) قابل مشاهده است. با مقایسه طیف عبور این لایه با سایر لایه‌ها در طول موج ۳۴۲ nm طبق محاسبات آورده شده در شکل ۳-۵۷، ضخامت لایه‌ها بدست آمد که در جدول ۳-۱۲ قابل مشاهده است. تقریباً ضخامت همه لایه‌ها زیر ۱۰۰ nm بدست آمدند.



شکل ۳-۵۸ تصاویر FESEM از (الف) سطح، (ب) سطح مقطع و (ج) طیف عبور لایه  $\text{SnS}_2$  روی زیرلایه شیشه‌ای (در طیف عبور، اثر زیرلایه حذف شده است).

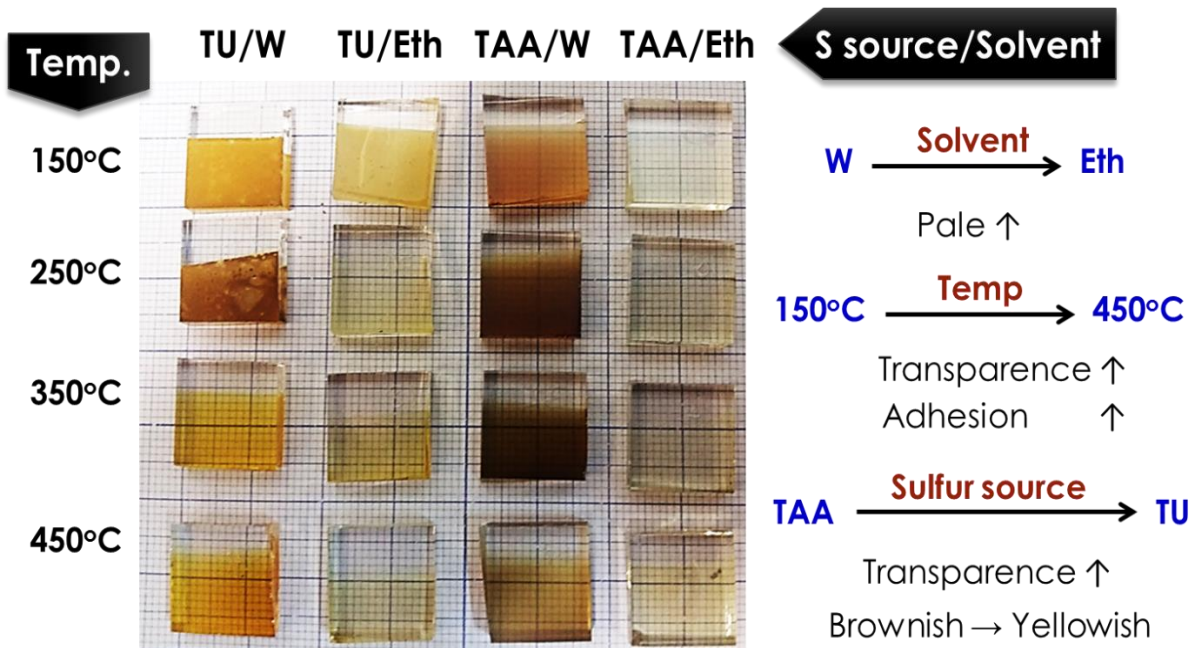
جدول ۳-۱۲ تعیین ضخامت لایه‌های  $\text{SnS}_2$  تهیه شده به روش پوشش‌دهی چرخشی با استفاده از روش اندازه‌گیری نوری.

نمونه‌ها	$T(\%)_{\lambda=342 \text{ nm}}$	ضخامت / نوری (nm)
$\text{SnS}_2 - 120 \text{ nm}$	۱۱,۶	-
$\text{SnS}_2 - 1 \text{ layer}$	۶۱,۶	۲۷
$\text{SnS}_2 - 2 \text{ layers}$	۴۰,۱	۵۱
$\text{SnS}_2 - 3 \text{ layers}$	۲۸,۰	۷۱
$\text{SnS}_2 - 4 \text{ layers}$	۲۱,۰	۸۷
$\text{SnS}_2 - 5 \text{ layers}$	۱۴,۴	۱۰۸

## روش اسپری پیرولیز

تعیین نوع پیشماده گوگرد، نوع حلال و دمای لایه‌نشانی مطلوب

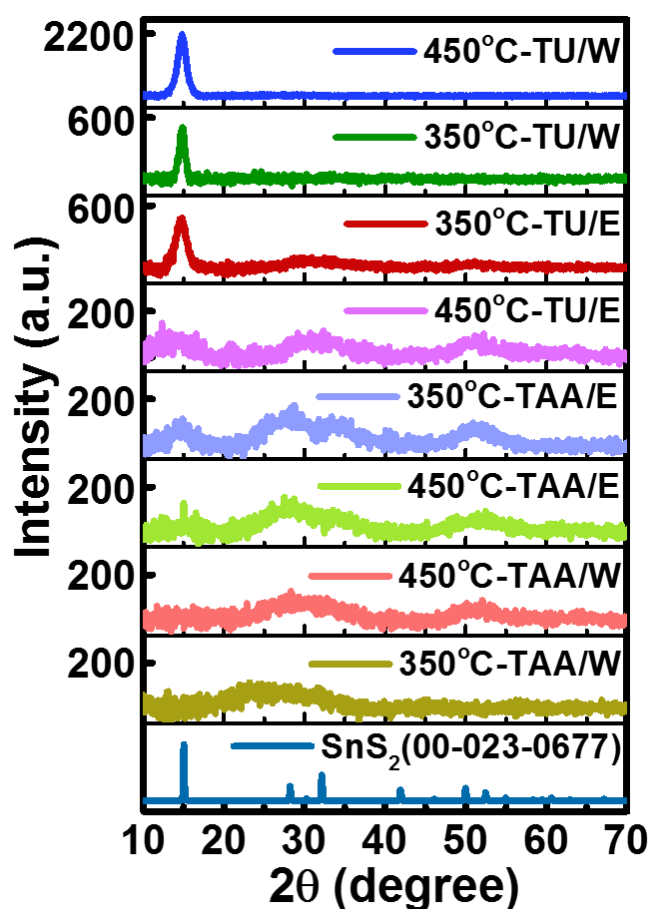
جهت تعیین نوع پیشماده گوگرد، نوع حلال و دمای لایه‌نشانی مطلوب، نمونه‌هایی با پیشماده‌های گوگرد مختلف (تیواستامید و تیوره) و حلال‌های مختلف (آب DI و اتانول) در دماهای ۱۵۰ °C، ۲۵۰ °C، ۳۵۰ °C و ۴۵۰ °C تحت شرایط یکسان تهیه شدند. همانطور که در شکل ۳-۵۹ مشاهده می‌شود، با تغییر حلال از آب به اتانول، لایه‌ها کمرنگتر شده‌اند که دلیل آن ممکن است تبخیر سریعتر اتانول نسبت به آب باشد که در نتیجه آن بخشی از پیشماده‌ها تلف شده و ماده کمتری روی سطح می‌نشیند. همچنین، با افزایش دما از ۱۵۰ °C به ۴۵۰ °C، چسبندگی و شفافیت لایه افزایش یافته است. علاوه بر این، با تغییر منبع گوگرد از تیواستامید به تیوره، لایه‌ها شفافتر شده و رنگ لایه‌ها از قهوه‌ای به زرد تغییر کرده است. بنظر می‌رسد که دماهای ۳۵۰ °C و ۴۵۰ °C مناسبتر باشند.



شکل ۳-۵۹ تصویر لایه‌های بدست آمده به روش اسپری با حلال و منبع گوگرد مختلف در دماهای مختلف. خلاصه‌ای از اثر هر یک از پارامترها نیز آورده شده است.

در شکل ۳-۶۰ طیف‌های XRD لایه‌ها در این دو دما با حلال و منبع گوگرد مختلف آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، طیف‌های XRD نمونه‌های تهیه شده از آب و تیوره در هر دو دما بر اساس

کارت استاندارد (JCPDS.NO. ۲۳-۰۶۷۷) نشان دهنده فاز خالص  $\text{SnS}_2$  با ساختار شش وجهی با جهت مرجح (۰۰۱) می باشد ولی در سایر نمونه ها قله هایی از ناخالصی های مختلف مشاهده می شود. در جدول ۳-۱۳ فازهای مختلف موجود در هر نمونه آورده شده است. همانطور که مشاهده می شود، منبع گوگرد و نوع حلال تاثیر بسزایی در این روش دارند بطوریکه، تیوره و آب بترتیب، بعنوان منبع گوگرد و حلال مناسب جهت تهیه فاز خالص  $\text{SnS}_2$  می باشند. همچنین، با توجه به افزایش شدت قله (۰۰۱) در دمای  $450^\circ\text{C}$  نسبت به  $350^\circ\text{C}$ ، دمای  $450^\circ\text{C}$  مناسبتر است.



شکل ۳-۶۰ طیف های XRD لایه ها در دو دمای  $350^\circ\text{C}$  و  $450^\circ\text{C}$  با حلال مختلف آب (W)، اتانول (E) و منبع گوگرد مختلف تیوره (TU)، تیواستامید (TAA).

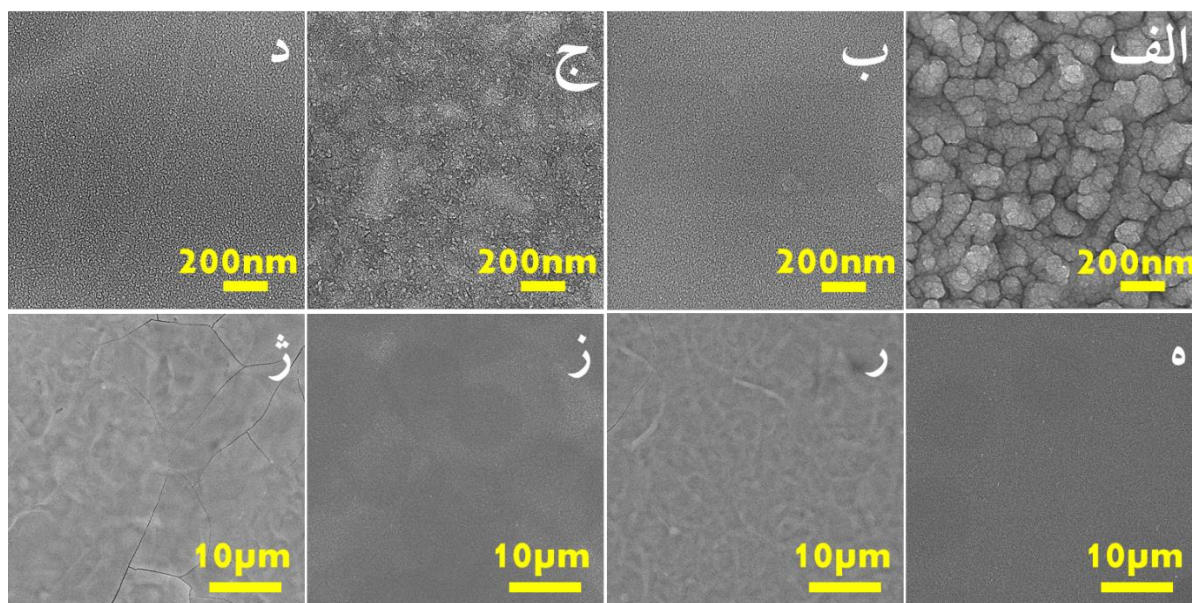
جدول ۳-۱۳ فازهای مختلف موجود در طیف XRD لایه ها در دو دمای  $350^\circ\text{C}$  و  $450^\circ\text{C}$  با حلال مختلف آب (W)، اتانول (E) و منبع گوگرد مختلف تیوره (TU)، تیواستامید (TAA).

نمونه ها	فازهای موجود	کارت های مرجع
----------	--------------	---------------

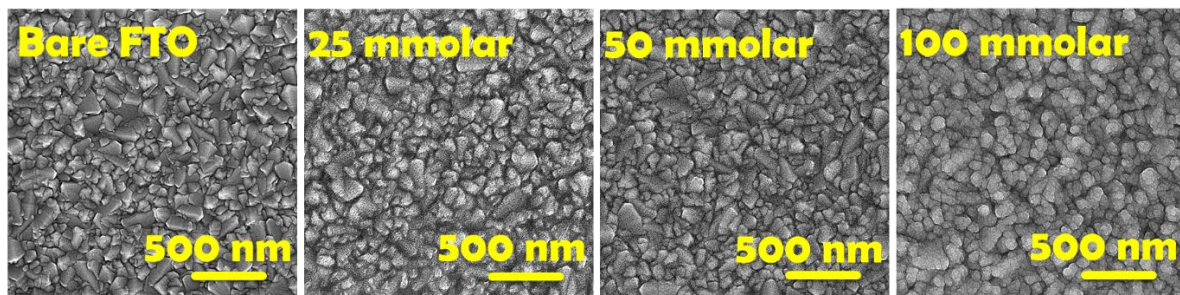
	SnS <sub>γ</sub>	۴۵۰ °C-TU/W
	SnS <sub>γ</sub>	۳۵۰ °C-TU/W
	SnS <sub>γ</sub> , SnSO <sub>ξ</sub> , SnO <sub>γ</sub> , SnO, S	۳۵۰ °C-TU/E
	SnS <sub>γ</sub> , SnSO <sub>ξ</sub> , SnO <sub>γ</sub> , SnO, S	۴۵۰ °C-TU/E
	SnS <sub>γ</sub> , SnO <sub>γ</sub> , SnO	۳۵۰ °C-TAA/E
	SnS <sub>γ</sub> , SnS, SnO <sub>γ</sub> , SnO	۴۵۰ °C-TAA/E
	SnS, SnO	۴۵۰ °C-TAA/W
	SnS, S, SnSO <sub>ξ</sub>	۳۵۰ °C-TAA/W

SnS<sub>γ</sub> (Hexagonal): JCPDS. NO. ۲۳-۰۶۷۷  
 SnS (Orthorhombic): JCPDS. NO. ۳۲-۱۳۶۱  
 SnSO<sub>ξ</sub> (Orthorhombic): JCPDS. NO. ۱۷-۰۹۳۵  
 SnO (Orthorhombic): JCPDS. NO. ۱۳-۰۱۱۱  
 SnO<sub>γ</sub> (Tetragonal): JCPDS. NO. ۰۱-۰۶۲۵  
 S (Orthorhombic): JCPDS. NO. ۰۱-۰۴۷۸

شکل ۳-۶۱ تصاویر FESEM لایه‌های حاصل در دمای ۴۵۰ °C برای حلال و منبع گوگردهای مختلف را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، در نمونه‌هایی که از حلال اتانول استفاده شده، لایه‌ها بسیار ریزدانه همراه با ترک هستند (شکل ۳-۶۱ (ر) و (ژ)) که می‌تواند دلیل این امر تبخیر سریعتر اتانول نسبت به آب باشد. همچنین، در نمونه‌هایی که از تیوره بعنوان منبع گوگرد استفاده شده، اندازه دانه‌ها نسبت به تیواستامید بزرگتر است.



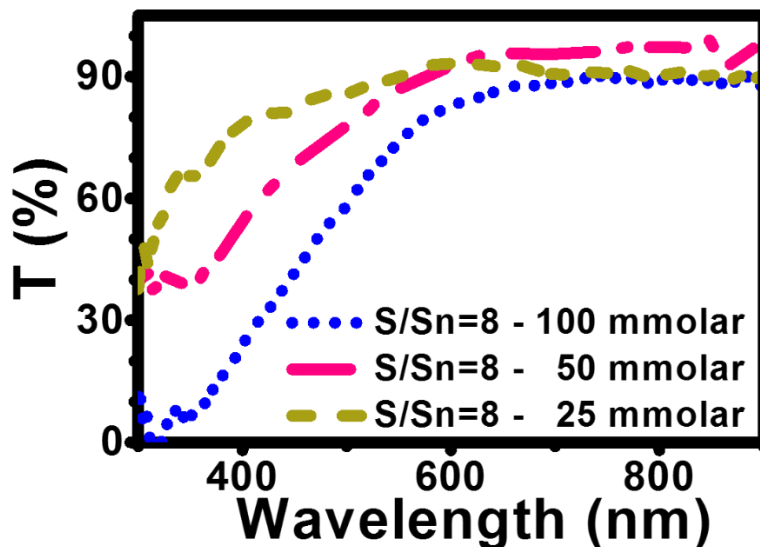
شکل ۳-۶۱ تصاویر FESEM با دو بزرگنمایی از لایه‌ها در دمای ۴۵۰ °C با حلال / منبع گوگرد (الف)، (ه) آب / تیوره، (ب)، (ر) اتانول / تیوره، (ج)، (ز) آب / تیواستامید و (د)، (ژ) اتانول / تیواستامید.



شکل ۳-۶۲ تصاویر FESEM از FTO و لایه‌های  $\text{SnS}_2$  بر روی زیرلایه FTO حاصل از غلظت‌های مولی ۱۰۰، ۵۰ mmolar و ۲۵ mmolar.

### بررسی اثر غلظت مولی محلول

پس از تعیین دما، نوع پیشماده گوگرد و حلال مناسب، اثر غلظت مولی محلول نیز بررسی شد. برای این امر، شرایط اسپری و لایه نشانی طبق جدول ۲-۴ انجام شده است. تصاویر FESEM لایه‌های حاصل در شکل ۳-۶۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در غلظت‌های مولی ۵۰ mmolar و ۲۵ mmolar، مورفولوژی لایه همانند مورفولوژی FTO می‌باشد. در شکل ۳-۶۱ طیف عبور لایه‌ها مشاهده می‌شود که طبق روش نوری ضخامت لایه‌ها در جدول ۳-۱۴ آورده شده که با کاهش غلظت مولی مقدار آن از ۱۴۵ nm به ۲۲ nm کاهش یافته است. همچنین، با کاهش غلظت مولی از ۵۰ mmolar به ۲۵ mmolar، تا حدودی پراکندگی افزایش یافته که نشان می‌دهد تمام سطح زیرلایه بطور کامل پوشش داده نشده است. علاوه بر این، ضخامت ۱۴۵ nm حاصل از غلظت مولی ۱۰۰ mmolar نیز برای لایه انتقال دهنده الکترون در سلول خورشیدی مناسب نیست، زیرا با افزایش ضخامت هم میزان عبور نور کاهش می‌یابد و هم مقاومت سری سلول افزایش می‌یابد. در نتیجه، لایه حاصل از غلظت مولی محلول ۵۰ mmolar با ضخامت حدودا ۵۰ nm مطلوب می‌باشد.



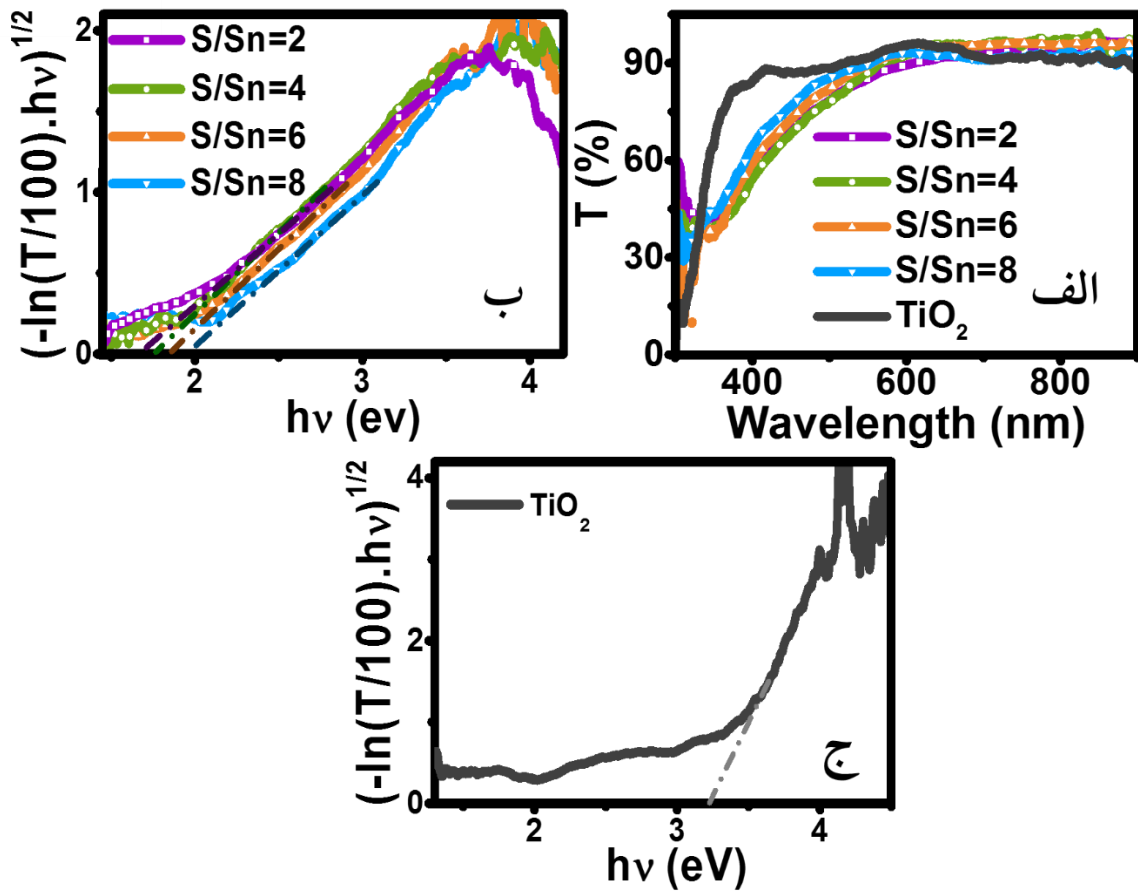
شکل ۳-۶۳ منحنی عبور لایه‌های حاصل از غلظت‌های مولی مختلف ۱۰۰ mmolar، ۵۰ mmolar و ۲۵ mmolar.

جدول ۳-۱۴ تعیین ضخامت لایه‌های  $\text{SnS}_2$  حاصل از غلظت‌های مولی مختلف با استفاده از روش اندازه‌گیری نوری.

غلظت مولی (mmolar)	$T(\%)_{\lambda=342 \text{ nm}}$	ضخامت / نوری (nm)
۱۰۰	۷,۵	۱۴۵
۵۰	۳۹,۰	۵۳
۲۵	۶۷,۳	۲۲

### بررسی اثر نسبت مولی S/Sn

پس از تعیین غلظت مولی مناسب، اثر نسبت مولی S/Sn نیز بررسی شد. برای این امر، شرایط اسپری و لایه نشانی طبق جدول ۲-۵ انجام شده است. شکل ۳-۶۴ طیف عبور لایه‌های  $\text{SnS}_2$  با نسبت مولی S/Sn مختلف به همراه منحنی  $T_{auc}$  را نشان می‌دهد. گاف نواری لایه‌های  $\text{SnS}_2$  و  $\text{TiO}_2$  بر اساس منحنی  $T_{auc}$  بدست آمد که گاف نواری غیرمستقیم لایه‌های  $\text{SnS}_2$  با کاهش نسبت مولی S/Sn کاهش یافته است (جدول ۳-۱۵). منحنی موت-شاتکی لایه‌های حاصل به همراه موت-شاتکی لایه  $\text{TiO}_2$  در شکل ۳-۶۵ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، کاهش نسبت مولی S/Sn موجب بالا رفتن انرژی فرمی و نوار هدایت می‌شود (جدول ۳-۱۶).

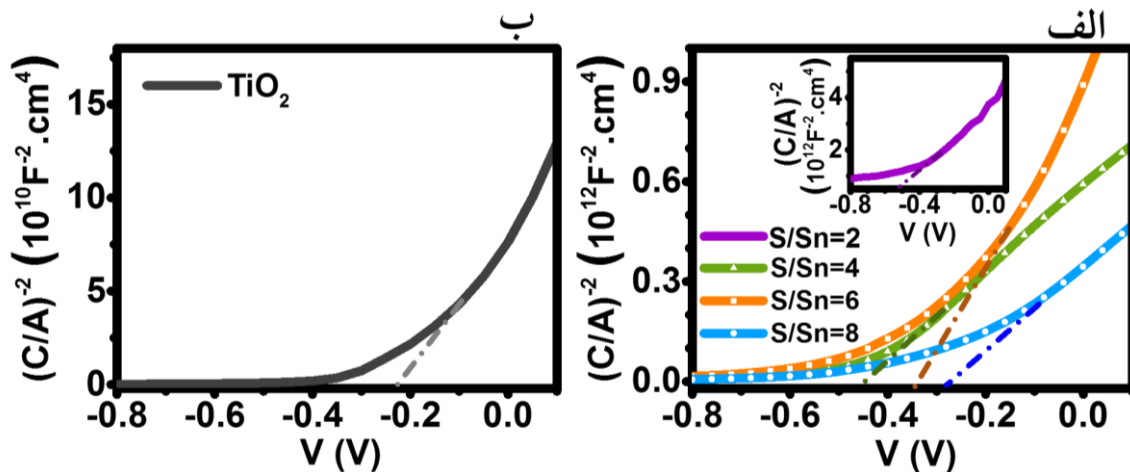


شکل ۳-۶۴ (الف) طیف عبور لایه‌های  $\text{SnS}_2$  با نسبت‌های مختلف مولی  $S/\text{Sn}$  و لایه  $\text{TiO}_2$ ، منحنی  $\text{Tauc}$  (ب) لایه-  
های  $\text{SnS}_2$  با نسبت‌های مختلف مولی  $S/\text{Sn}$  و (ج) لایه  $\text{TiO}_2$ .

جدول ۳-۱۵ گاف غیرمستقیم برای لایه‌های  $\text{SnS}_2$  تهیه شده در نسبت‌های مختلف مولی  $S/\text{Sn}$  و لایه  $\text{TiO}_2$  محاسبه شده از منحنی  $\text{Tauc}$ .

$\text{SnS}_2 - S/\text{Sn}=8$	$\text{SnS}_2 - S/\text{Sn}=6$	$\text{SnS}_2 - S/\text{Sn}=4$	$\text{SnS}_2 - S/\text{Sn}=2$	$\text{TiO}_2$	نمونه‌ها
۲,۰۰	۱,۸۸	۱,۷۸	۱,۶۶	۳,۲۲	$E_g$ غیرمستقیم (eV)





شکل ۳-۶۵ منحنی موت-شاتکی (الف) لایه‌های  $\text{SnS}_2$  روی زیرلایه FTO تهیه شده در نسبت‌های مختلف مولی S/Sn، (ب) لایه  $\text{TiO}_2$  روی زیرلایه FTO.

جدول ۳-۱۶ نتایج حاصل از آنالیز موت-شاتکی برای لایه‌های  $\text{SnS}_2$  تهیه شده در نسبت‌های مختلف مولی S/Sn و لایه  $\text{TiO}_2$  روی زیرلایه FTO.

نمونه‌ها	$N_D$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$V_{fb}$ (V)	$E_F$ (eV)	$E_c$ (eV)	$E_v$ (eV)	$E_g$ (eV)
$\text{TiO}_2$	$8,42 \times 10^{18}$	-۰,۲۴	-۴,۴۵	-۴,۳۳	-۷,۵۵	۳,۲۲
$\text{SnS}_2 - \text{S/Sn}=2$	$1,14 \times 10^{18}$	-۰,۵۳	-۴,۱۵	-۴,۱۰	-۵,۷۶	۱,۶۶
$\text{SnS}_2 - \text{S/Sn}=4$	$5,98 \times 10^{18}$	-۰,۴۵	-۴,۲۴	-۴,۲۳	-۶,۰۱	۱,۷۸
$\text{SnS}_2 - \text{S/Sn}=6$	$3,19 \times 10^{18}$	-۰,۳۴	-۴,۳۴	-۴,۳۲	-۶,۲۰	۱,۸۸
$\text{SnS}_2 - \text{S/Sn}=8$	$6,71 \times 10^{18}$	-۰,۲۹	-۴,۳۹	-۴,۳۸	-۶,۳۸	۲,۰۰

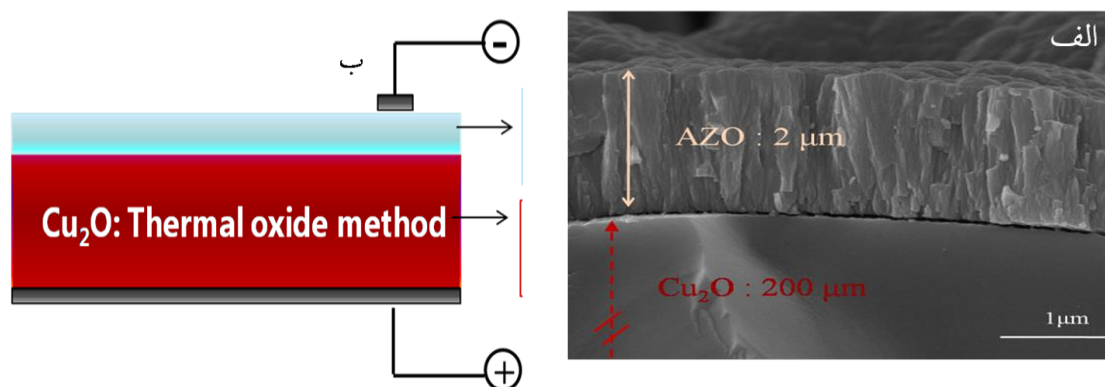
### ۳-۷ مشخصه‌یابی سلول‌های خورشیدی ساخته شده بر پایه $\text{Cu}_2\text{O}$

سلول‌های خورشیدی ساخته شده در این تحقیق را بر مبنای روش ساخت  $\text{Cu}_2\text{O}$  به دو روش اکسیداسیون حرارتی و ترسیب الکتروشیمیایی تفکیک می‌کنیم. در ابتدا سلول‌های خورشیدی ساخته شده بر پایه  $\text{Cu}_2\text{O}$  به روش اکسیداسیون حرارتی بررسی می‌شود.

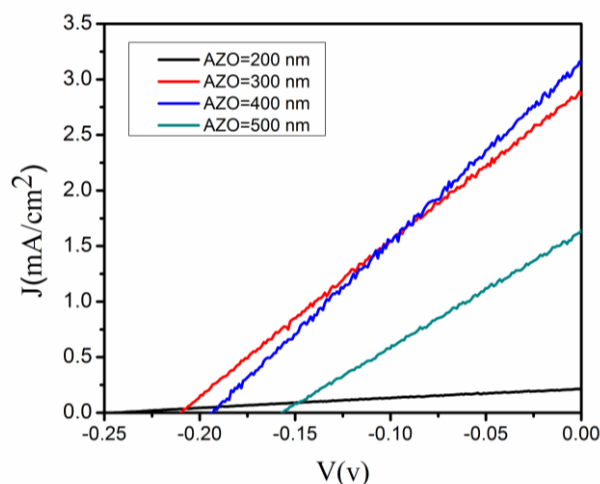
### ۳-۷-۱ سلول‌های خورشیدی ساخته شده بر پایه $\text{Cu}_2\text{O}$ به روش اکسیداسیون حرارتی

در این بخش لایه انتقال دهنده سلول‌های خورشیدی ساخته شده با استفاده از روش کندوپاش رادیوفرکانسی ساخته شده اند.

در گام اول سلول‌های خورشیدی  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AZO}$  با ضخامت‌های مختلف AZO از پوشش ساخته شدند. شکل الف تصویر FESEM از سلول خورشیدی دو لایه ای را نشان می‌دهد؛ همچنین شکل ب طرحواره-ای از این سلول‌های خورشیدی را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۶۶ الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی از ساختار ناهمگون  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AZO}$  ساخته شده به روش کندوپاش رادیو فرکانسی/اکسیداسیون حرارتی و ب) طرحواره‌ای از سلول خورشیدی  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AZO}$  بهترین نمودارهای چگالی جریان-ولتاژ برای سلول‌های خورشیدی دو لایه‌ای در شکل زیر آمده است



شکل ۳-۶۷. نمودار چگالی جریان-ولتاژ برای سلول‌های خورشیدی ساخته شده دو لایه‌ای  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{AZO}$ ، که در آن  $\text{Cu}_2\text{O}$  به روش اکسیداسیون حرارتی و AZO با کندوپاش رادیو فرکانسی لایه‌نشانی شده است.

جدول ۳-۱۷ شاخص‌های عملکردی این سلول‌های خورشیدی را نشان می‌دهد.

جدول ۳-۱۷ شاخص‌های عملکردی سلول‌های خورشیدی Cu <sub>2</sub> O/AZO				
ساختار نمونه	چگالی جریان (mA/cm <sup>2</sup> )	ولتاژ مدار باز (V)	فاکتور پرکنندگی %	بازده %
Cu <sub>2</sub> O/AZO (۲۰۰nm)	۰/۲۱	۰/۲۴	۲۶	۰/۰۱۴
Cu <sub>2</sub> O/AZO (۳۰۰nm)	۲/۸۶	۰/۲۰	۲۶	۰/۱۵۵
Cu <sub>2</sub> O/AZO (۴۰۰nm)	۳/۱۷	۰/۱۹	۲۵	۰/۱۵۶
Cu <sub>2</sub> O/AZO (۵۰۰nm)	۱/۶۴	۰/۱۵	۲۶	۰/۰۶

بنابراین مشخص است با افزایش ضخامت لایه AZO به میزان حدود ۳۰۰ و ۴۰۰ نانومتر بیشترین میزان چگالی جریان برای سلول‌های خورشیدی ساخته شده فراهم می‌شود. بهبود در میزان چگالی جریان از انتقال مناسب حامل‌های بار به اتصالات الکتریکی ناشی می‌شود. از آنجائیکه افزایش در ضخامت لایه AZO باعث کاهش مقاومت این لایه می‌شود و این پارامتر تنها متغیر در این سلول‌های خورشیدی است، بنظر می‌رسد لازم است که ضخامت لایه AZO که دارای مقاومت کمتری است، بعنوان لایه بهینه انتخاب شود. همچنین کاهش در ولتاژ مدار باز سلول‌های ایجاد شده با افزایش ضخامت می‌تواند از کاهش کیفیت اتصال لایه AZO و لایه جاذب Cu<sub>2</sub>O ناشی شود که در اثر افزایش زمان لایه نشانی در فرآیند کندوپاش و تاثیر گذاری آن در سطح لایه جاذب اتفاق می‌افتد.

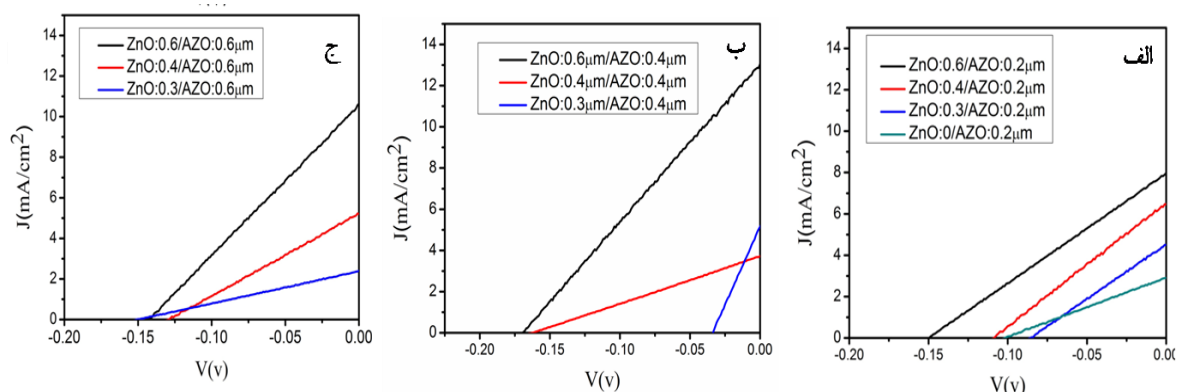
برای بهبود این اتصال می‌توان از لایه بافر استفاده کرد. در این پروژه تنها امکان استفاده از لایه بافر ZnO وجود داشت که آن نیز به روش کندوپاش با جریان غیر مستقیم فراهم شد. همچنین می‌توان علاوه بر ساخت پوشش‌های نازکی از ZnO، لایه‌های ضخیمی از آن را فراهم آورد که در این حالت ZnO خود نقش لایه انتقال دهنده الکترون را ایفا می‌کند. در این صورت لایه AZO پوشش داده شده نقش لایه اتصال جلویی را ایفا می‌کند.

در هر دو گونه سلول‌های خورشیدی، AZO های با ضخامت‌های تقریباً یکسانی فراهم شدند. برای سلول‌های خورشیدی گونه اول، لایه بافر ZnO به مقادیر ۰/۳ μm، ۰/۴ و ۰/۶ لایه‌نشانی شدند. در این نوع سلول‌های خورشیدی از لایه AZO بعنوان پوششی که در اتصال الکتریکی جلو نقش دارد، استفاده شد. بنابراین ضخامت این پوشش در حد ضخامت پوشش ZnO در نظر گرفته شد و در سه ضخامت

۰/۲ μm، ۰/۴ و ۰/۶ فراهم شد. انتظار می‌رود AZO لایه نشانی شده در این حالت فقط در بهبود حامل-های بار به اتصال الکتریکی جلویی ایفای نقش کند. در شکل زیر نمودار تغییرات چگالی جریان-ولتاژ برای سلول‌های خورشیدی گونه اول نشان داده شده است.

همچنین جدول شاخصه‌های عملکردی سلول‌های خورشیدی سه لایه‌ای با حضور لایه ZnO در جدول ۱۸-۳ آمده است.

از بررسی پارامترها مشخص است که بهترین بازده سلول‌های خورشیدی بدست آمده از فراهم کردن پوشش ZnO ضخیم به میزان ۰/۶ μm است و مقدار ۰/۵۵٪ بدست آمده است؛ بطوریکه مقدار جریان اتصال کوتاه آن برابر ۱۳ mA/cm<sup>۲</sup> و میزان ولتاژ مدار باز آن ۰/۱۷۷ V است.

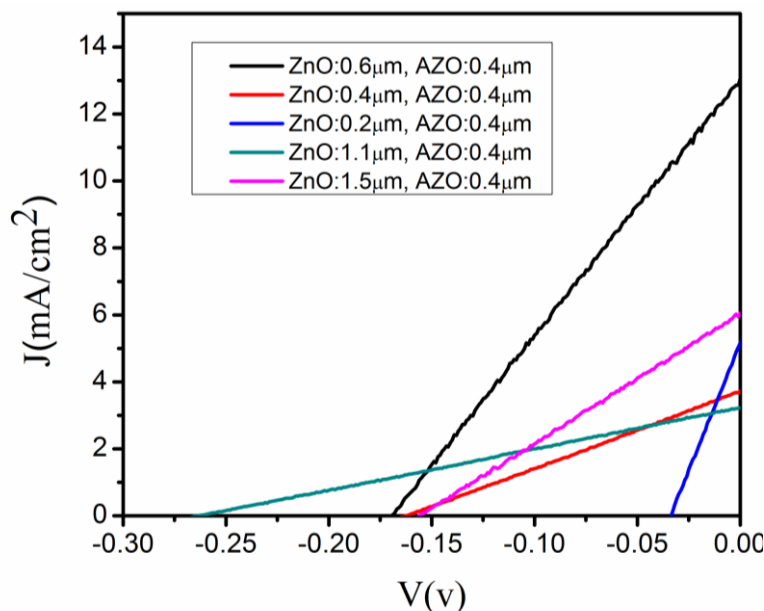


شکل ۳-۶۸ نمودار چگالی جریان-ولتاژ با حضور لایه بافر برای ضخامت‌های مختلف صفر، ۰/۳ μm، ۰/۴ و ۰/۶ μm با پوشش دهی لایه AZO به ضخامت‌های الف) ۰/۲ μm، ب) ۰/۴ μm و ج) ۰/۶ μm

جدول ۱۸-۳ Error! No text of specified style in document. جدول شاخصه‌های عملکردی سلول خورشیدی ساخته شده با ساختار Cu <sub>۲</sub> O/ZnO/AZO				
%η	FF%	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>۲</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	ساختار سلول خورشیدی AZO/ZnO/Cu <sub>۲</sub> O
۰/۰۹٪	۲۵٪	۴/۵	۰/۰۸	Cu <sub>۲</sub> O/ZnO ۰/۳ μm/AZO ۰/۲ μm
۰/۱۶٪	۲۵٪	۶/۴	۰/۲	Cu <sub>۲</sub> O/ZnO ۰/۴ μm/AZO ۰/۲ μm
۰/۰۴٪	۲۵٪	۵/۱۵	۰/۰۳	Cu <sub>۲</sub> O/ZnO ۰/۶ μm/AZO ۰/۲ μm

۰/۱۵	٪۲۵	۳/۷	۰/۱۶	Cu <sub>۲</sub> O/ZnO ۰/۳ μm/AZO ۰/۳μm
۰/۱۶	٪۲۳	۵/۲	۰/۱۳	Cu <sub>۲</sub> O/ZnO ۰/۴ μm/AZO ۰/۳μm
٪۰/۵۵	٪۲۴	۱۳	۰/۱۷	Cu <sub>۲</sub> O/ZnO ۰/۶ μm/AZO ۰/۳μm
۰/۰۹	٪۲۵	۲/۴	۰/۱۵	Cu <sub>۲</sub> O/ZnO ۰/۳ μm/AZO ۰/۶μm
٪۰/۱۶	٪۲۳	۵/۲	۰/۱۳	Cu <sub>۲</sub> O/ZnO ۰/۴ μm/AZO ۰/۶μm
٪۰/۳۷	٪۲۵	۱۰/۵	۰/۱۴	Cu <sub>۲</sub> O/ZnO ۰/۶ μm/AZO ۰/۶μm

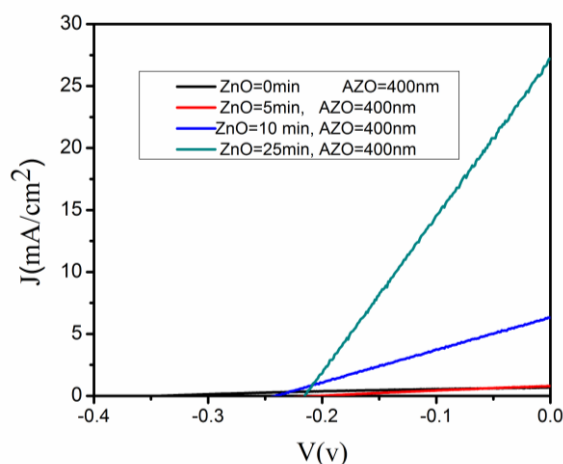
لذا در قدم بعد با افزایش ضخامت لایه AZO به مقدار ۰/۴μm و ضخامت‌های مختلف لایه ZnO، تاثیر تغییرات کم در ضخامت لایه AZO را در عملکرد سلول خورشیدی نهایی بررسی شد. نمودار چگالی جریان-ولتاژ برای این سلول‌های خورشیدی در شکل زیر آمده است.



شکل ۳-۶۹. نمودار چگالی جریان-ولتاژ برای ضخامت بهینه AZO برای مقادیر مختلف ZnO برابر ۰/۶μm، ۰/۴، ۰/۲، ۱/۱ و ۱/۵

مشخص است که افزایش میزان ضخامت پوشش ZnO به مقادیر بیشتر باعث بهبود عملکرد سلول خورشیدی نمی‌شود. بنابراین بهترین میزان ضخامت ZnO برای این نوع سلول‌های خورشیدی، همان مقدار ۰/۶ μm در نظر گرفته شد.

برای گونه دوم سلول‌های خورشیدی، لایه‌های نازک ZnO را با استفاده از روش کندوپاش فراهم شد. البته تخمین زدن ضخامت این پوشش‌ها با نمودار کالیبراسیون مقدر نبود و لذا مقادیر لایه نشانی بصورت پارامتری از زمان مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳-۷۰ نمودار تغییرات چگالی-جریان برای سلول‌های خورشیدی سه لایه‌ای ساخته شده با بکارگیری لایه نازک ZnO نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود با افزایش ضخامت ZnO میزان چگالی جریانی که برای سلول‌های خورشیدی بدست

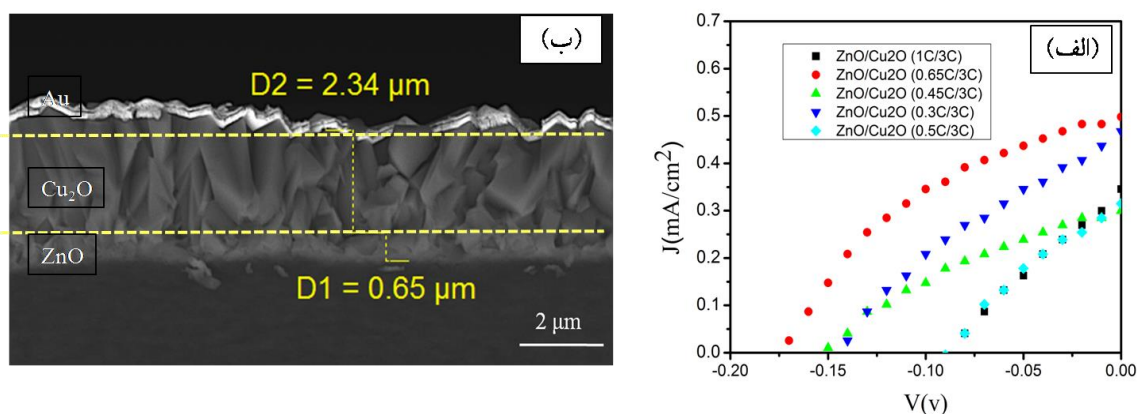


شکل ۳-۷۰. نمودار تغییرات چگالی-جریان سلول‌های خورشیدی ساخته شده با ساختار  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}/\text{AZO}$  با ضخامت AZO به میزان ۴۰۰ نانومتر و بکارگیری لایه بافر به میزان لایه نشانی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ min می‌آید افزایش یافته است. همانطور که در گزارش‌ها وجود دارد هنگامی که ضخامت فیلم ZnO خیلی کم است، خواص کریستالی فیلم تشکیل شده مناسب نیست که از نواقص فراوان ساختار و نابجایی‌هایی که در اثر عدم تطابق زیرلایه و فیلم ZnO بوجود می‌آید ناشی می‌شود [۱۴۰]. بنابراین مقاومت ساختار زیاد بوده و تحرک پذیری حامل‌های بار بدلیل نواقص موجود بسیار کم می‌شود و لذا جریان نوری نیز کم می‌شود. با افزایش ضخامت، نواقص در ساختار بالاخص در مرز  $\text{Cu}_2\text{O}$  و ZnO کاهش می‌یابد. پارامتر دیگری که در این افزایش تاثیر دارد میزان انعکاس نور در ساختارها است، بطوریکه بصورت ظاهری بنظر می‌رسد که در ساختارها با پوشش نازکی از ZnO انعکاس بیشتری از نور نسبت به حالتی که ZnO به مدت ۲۵ دقیق لایه‌نشانی می‌شود، وجود دارد. عملکرد سلول خورشیدی در حالت بیشینه ZnO لایه نشانی شده بازده حدود ۱/۴۶٪ را دارد. البته میزان زیاد جریان نوری بدست آمده در این

قسمت می‌تواند ناشی از خطای عدم استفاده از ماسک در حین آنالیز سلول خورشیدی باشد که استفاده از ماسک بدلیل ترد بودن ساختارهای  $\text{Cu}_2\text{O}$  و همچنین تخمین نادرستی از سطح مساحت نیز میسر نمی‌باشد. به نظر می‌رسد تنها راه حل موجود در این بخش استفاده از اتصالات الکتریکی شفاف است. در ادامه به بررسی نوع دیگری از سلول‌های خورشیدی ساخته شده می‌پردازیم.

### ۳-۷-۲ سلول‌های خورشیدی ساخته شده بر پایه $\text{Cu}_2\text{O}$ به روش ترسیب الکتروشیمیایی

در این نوع سلول‌های خورشیدی، در ابتدا تاثیر ضخامت  $\text{ZnO}$  ترسیبی الکتروشیمیایی در عملکرد افزوده مورد نظر بررسی شد. نمودار تغییرات چگالی جریان-ولتاژ برای بهترین جواب‌های سلول‌های خورشیدی ساخته شده و همچنین تصویر FESEM از سلول خورشیدی نوعی در شکل ۳-الف و ب آمده است.



شکل ۳-الف تغییرات چگالی جریان-ولتاژ برای سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$  بر پایه لایه‌نشانی ترسیب الکتروشیمیایی برای ضخامت‌های مختلف  $\text{ZnO}$ . تصویر FESEM از سطح مقطع سلول خورشیدی تمام اکسیدی ساخته شد.

شاخصه‌های عملکرد سلول خورشیدی ساخته شده در جدول ۳-۱۹ آمده است. بررسی این جدول نشان می‌دهد که با افزایش میزان بار جابجا شده در حین لایه‌نشانی اکسید روی و در نتیجه افزایش ضخامت لایه پنجره‌ای، پارامترهای فتوولتائیکی بهبود بخشیده می‌شود. بهترین سلول خورشیدی که با پوشش دهی لایه  $\text{ZnO}$  که با کنترل بار جابجا شده به میزان  $0.65\text{C}/\text{cm}^2$  فراهم شده است، بازده  $0.05\%$  درصد را دارد. از تصویر FESEM در شکل ۳-ب که

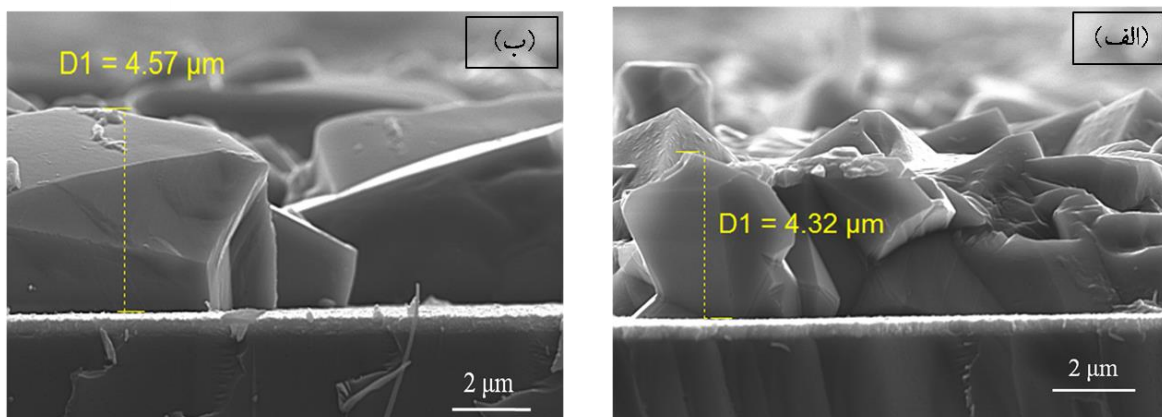
سلول خورشیدی ساخته شده به روش ترسیب الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد، مشخص است که ضخامت پوشش ZnO برابر  $0/65\mu\text{m}$  است.

جدول ۳-۱۹ جدول شاخصه‌های عملکردی سلول‌های خورشیدی ساخته شده با ساختار ZnO/Cu<sub>2</sub>O

$\eta\%$	FF%	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	ساختار سلول خورشیدی ZnO/Cu <sub>2</sub> O
0/22	36,6%	0,41	0/13	1C/3C
0/51	42/5%	0/56	0/2	0/65C/3C
0/22	36/2%	0/36	0/15	0/45C/3C
0/15	29/7%	0/48	0/1	0/3C/2C
0/11	34/2%	0/33	0/1	0/5C/2C

تصاویر FESEM بدست آمده برای پوشش‌های Cu<sub>2</sub>O با مقدار بار کنترل شده  $3\text{C/cm}^2$  و  $4\text{C/cm}^2$  در شکل ۳-۷۲ نشان داده شده است.





شکل ۳-۷۲. تصویر FESEM از ترسیب  $\text{Cu}_2\text{O}$  به روش

الکتروشیمیایی با کنترل بار به میزان الف)  $3\text{C}/\text{cm}^2$  و ب)  $4\text{C}/\text{cm}^2$

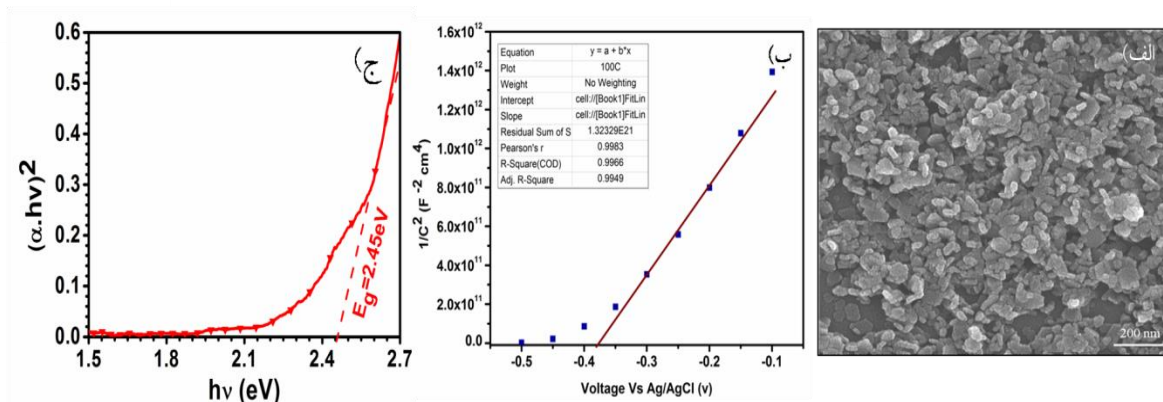
از این تصاویر مشخص است که افزایش میزان بار کنترل شده برای لایه نشانی  $\text{Cu}_2\text{O}$  تاثیر چشمگیری در ضخامت پوشش‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  ندارد و فقط سایز دانه‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  تغییر می‌کند. از آنجائیکه با افزایش دانه‌بندی احتمال بازترکیب در مرزدانه‌ها بیشتر می‌شود، از میزان بار کنترل شده  $4\text{C}/\text{cm}^2$  برای ترسیب الکتروشیمیایی لایه جاذب استفاده شد.

برای بهبود اتصال ناهمگون نیم رسانای نوع n و نوع p در این نوع سلول‌های خورشیدی از لایه‌های بافر متفاوتی استفاده شد که عبارت از پوشش  $\text{SnS}_2$ ، پوشش  $\text{Zn}:\text{Cu}_2\text{O}$  و همچنین پوششی از نانوکره-های  $\text{Cu}_2\text{O}$  تجاری شده است.

در ادامه به نتایج بکارگیری هریک از این لایه‌های بافر در ساختار سلول خورشیدی می‌پردازیم.

### ۳-۷-۲-۱ لایه بافر $\text{SnS}_2$

در شکل ۳-۷۳، تصویر FESEM از پوشش  $\text{SnS}_2$  تهیه شده به روش لایه نشانی چرخشی به شرح آنچه که در بخش آزمایشگاهی آمده است، نشان داده شده است. همچنین شکل نمودار حاصل از آنالیز مت-شاتکی برای پوشش  $\text{SnS}_2$  در الکترولیت آبی ۱M از  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  و شکل نمودار تاک پوشش نوعی از آنرا نشان می‌دهد.

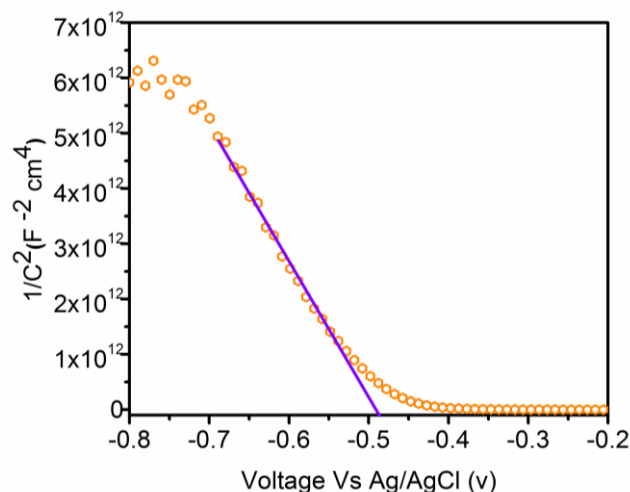


شکل ۳-۷۳. الف) تصویر FESEM، ب) نمودار مت-شاتکی و ج) نمودار تاک بدست آمده از پوشش SnS<sub>۲</sub>. تصویر FESEM این پوشش‌ها، نشان می‌دهد که با این روش، می‌توان لایه‌های همگنی را فراهم نمود. با استفاده از آنالیز مت-شاتکی تعداد حامل‌های بار و پتانسیل گسترده‌گی پوشش SnS<sub>۲</sub>، به ترتیب برابر با ۴/۶×۱۰<sup>۱۷</sup> cm<sup>-۳</sup> و ۰/۴۱V- است. همچنین انرژی گاف ساختار SnS<sub>۲</sub> برابر ۲/۴۵eV است. برای بررسی مناسب بودن ترازهای انرژی دو پوشش SnS<sub>۲</sub> و Cu<sub>۲</sub>O می‌توان از تعداد حامل‌های بار و ولتاژ گسترده‌گی بدست آمده از آنالیز مت-شاتکی و همچنین روابط زیر استفاده کرد.

$$E_F - E_{VB} = kT \ln \frac{N_V}{N_A} \quad \text{برای نیم رسانای نوع n}$$

$$E_{CB} - E_F = kT \ln \frac{N_D}{N_{CB}} \quad \text{برای نیم رسانای نوع p}$$

که در آن  $N_V$  و  $N_{CB}$  چگالی موثر حامل‌های بار به ترتیب در تراز والانس و تراز ظرفیت است؛  $N_C$  به ازای جرم موثر ۰/۵۸me و در دمای اتاق طبق مرجع [۳۶] برابر  $۱۰^{۱۹} \text{ cm}^{-۳}$  و  $N_C$  برای SnS<sub>۲</sub> طبق مرجع [۱۴۱] برابر  $۷/۳۲ \times ۱۰^{۱۸} \text{ cm}^{-۳}$  است. با در نظر گرفتن تعداد حامل‌های بار موثر پوشش Cu<sub>۲</sub>O به مقدار  $۵ \times ۱۰^{۱۸} \text{ cm}^{-۳}$ ، اختلاف تراز ظرفیت و فرمی Cu<sub>۲</sub>O برابر ۲۰ meV است. آنالیز مت شاتکی پوشش Cu<sub>۲</sub>O در الکترولیت آبی Na<sub>۲</sub>SO<sub>۴</sub> نیم مولار در شکل زیر نشان داده شده است.



شکل ۳-۷۴. نمودار مت-شاتکی از پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  ترسیب الکتروشیمیایی در الکترولیت  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ۰/۵ مولار

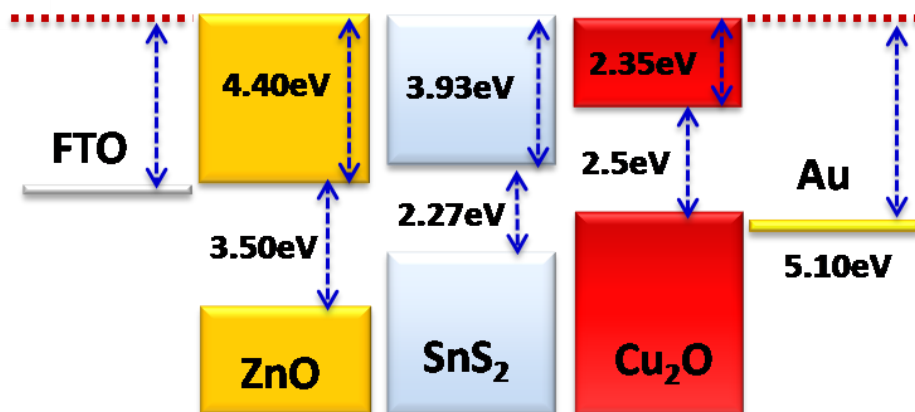
از آنجائیکه رابطه مرجع  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  با مرجع خلا<sup>۱</sup> (AVS) بصورت زیر است [۱۴۱]

$$E_F = E_o \text{ redox} = E (\text{Ag}/\text{AgCl}, 3\text{M KCl}) = 0.210 \text{ (V vs. NHE)}.$$

بنابراین انرژی تراز فرمی  $\text{Cu}_2\text{O}$  بر حسب خلا در حدود  $4/81 \text{ eV}$  است. با جایگذاری این مقادیر تراز انرژی ظرفیت برای ترسیب  $\text{Cu}_2\text{O}$  به روش الکتروشیمیایی برابر  $4/83 \text{ eV}$  بدست می‌آید. با در نظر گرفتن انرژی گاف این پوشش که  $2/48 \text{ eV}$  بدست آمده بود، تراز هدایت برای  $\text{Cu}_2\text{O}$ ،  $2/23 \text{ eV}$  بدست می‌آید.

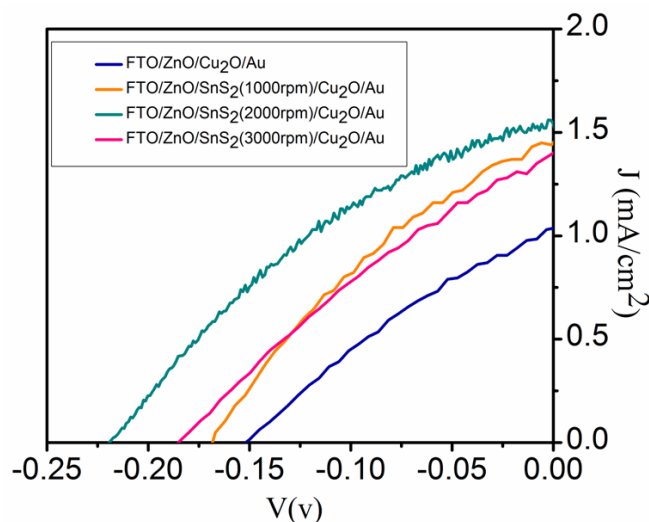
با انجام محاسبات مشابه برای پوشش  $\text{SnS}_2$  و بکارگیری گزارش‌های دیگران در مورد تراز رسانش و ظرفیت برای  $\text{ZnO}$  [۱۴۲]، می‌توان طرحواره‌ای از ترازهای انرژی برای پوشش‌های نیم‌رسانای بکاررفته در ساختار سلول خورشیدی مورد بحث را با حضور لایه بافر را بصورت شکل زیر بدست آورد.

<sup>۱</sup> Absolute Vacuum Scale



شکل ۳-۷۵. طرحواره‌ای از نحوه قرارگیری ترازهای انرژی محاسبه شده در این تحقیق برای ساختار سلول خورشیدی ZnO/SnS<sub>۲</sub>/Cu<sub>۲</sub>O

از آنجائیکه ترازهای انرژی لایه SnS<sub>۲</sub> ساخته شده تطابق خوبی با ترازهای انرژی دو لایه جاذب Cu<sub>۲</sub>O و لایه پنجره‌ای ZnO دارد، بکارگیری آن بعنوان لایه بافر در سلول خورشیدی Cu<sub>۲</sub>O می‌تواند موثر باشد. بدین منظور، تهیه‌ی پوشش از سل SnS<sub>۲</sub> با لایه‌نشانی چرخشی با سرعت‌های ۱۰۰۰، ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ بر روی لایه‌ی پنجره‌ای ZnO ترسیب الکتروشیمیایی انجام شد. نحوه تغییرات نمودار چگالی جریان برای سلول‌های خورشیدی ساخته شده با بکارگیری لایه بافر SnS<sub>۲</sub> با بهترین عملکردی که سلول خورشیدی داشت در شکل آمده است. همچنین جدول ۳-۲۰ شاخصه‌های فتوولتائی این سلول‌های خورشیدی را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۷۶. نمودار تغییرات چگالی جریان- ولتاژ برای سلول‌های خورشیدی ساخته شده ZnO/SnS<sub>۲</sub>/Cu<sub>۲</sub>O با دور- های مختلف لایه‌نشانی چرخشی جهت تهیه پوشش لایه بافر SnS<sub>۲</sub>

جدول ۳-۲۰ جدول شاخصه‌های عملکرد سلول خورشیدی ZnO/SnS <sub>۲</sub> /Cu <sub>۲</sub> O				
%η	FF%	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>۲</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	ساختار سلول خورشیدی
۰/۰۴٪	۲۵٪	۱/۰۳	۰/۱۵	ZnO/Cu <sub>۲</sub> O
۰/۰۸٪	۳۲	۱/۴۴	۰/۱۷	ZnO/SnS <sub>۲</sub> (۱۰۰۰ rpm)/Cu <sub>۲</sub> O
۱,۲٪	۳۶٪	۱/۵۵	۰/۲۱	ZnO/SnS <sub>۲</sub> (۲۰۰۰ rpm)/Cu <sub>۲</sub> O
۰/۰۷٪	۲۸	۱/۳۸	۰/۱۸	ZnO/SnS <sub>۲</sub> (۳۰۰۰ rpm)/Cu <sub>۲</sub> O

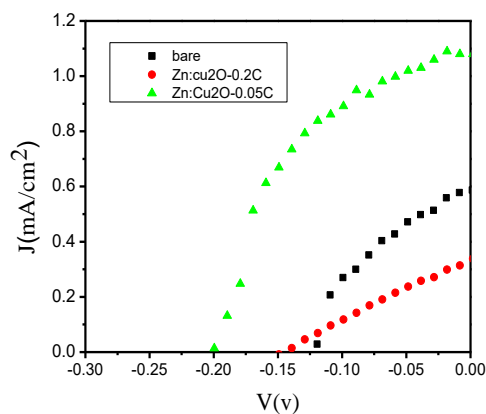
همانطور که جدول شاخصه‌های عملکرد سلول خورشیدی نیز نشان می‌دهد، حضور لایه بافر SnS<sub>۲</sub> باعث بهبود عملکرد سلول خورشیدی تمام اکسیدی از حیث چگالی جریان و ولتاژ مدار باز می‌شود. از آنجائیکه میزان ضخامت لایه بافر در عملکرد آن تاثیر گذار است، بهترین عملکرد سلول خورشیدی با استفاده از لایه نشانی در دور ۲۰۰۰ rpm اتفاق می‌افتد. در این حالت بازده ۱,۲٪ فراهم شده است، ولتاژ مدار باز و جریان اتصال کوتاه به ترتیب به میزان ۰/۳۳٪ و ۰/۲۸٪ افزایش پیدا کرده‌اند. بنظر می‌رسد حضور لایه بافر موجب ایجاد سدی در مقابل عبور الکترون‌ها به اتصال پشتی شده. و بدین ترتیب جریان موثر افزاره افزایش پیدا کرده است.

#### ۳-۷-۲-۲ لایه بافر Zn:Cu<sub>۲</sub>O

از آنجائیکه در ساختار سلول خورشیدی ZnO/Cu<sub>۲</sub>O، در ناحیه اتصال این دو نیم رسانا خمش نواری تراز انرژی ممکن است به خوبی اتفاق نیافتد و همچنین عدم تطابق شبکه ای باعث اتصال الکتریکی نامناسب این دو اکسید فلزی می‌شود، بنظر می‌رسد استفاده از ترکیبی که شامل این دو نیم رسانا باشد می‌تواند لایه بافر مناسبی به حساب آید. پوشش Zn:Cu<sub>۲</sub>O به روش ترسیب الکتروشیمیایی و از الکترولیت آبی مشتمل بر ۰/۰۱ M از نمک سولفات مس (II)، ۰/۱ M سدیم استات، ۰/۰۳ M زینک

نیترات،  $0.016\text{ M}$  سدیم پرکلرات، فراهم شد. در این لایه‌نشانی، ولتاژ اعمالی ثابت است و میزان بار منتقل شده در حین لایه‌نشانی کنترل می‌شود. نمودار چگالی جریان-ولتاژ از این سلول‌های خورشیدی در شکل ۳-۷۷ و پارامترهای فتوولتائی در جدول ۳-۲۱ آمده است.

مشخص است که سلول خورشیدی با حضور لایه بافر نازک تر که از میزان بار منتقل کمتر در فرآیند ترسیب الکتروشیمیایی حاصل شده است، منحرف به افزاره‌ای با بازده بهتر شده است، بطوریکه در این حالت بازده ساختار در حدود ۴ برابر نسبت به بازده سلول خورشیدی بدون بکارگیری این لایه بافر شده است. همچنین با حضور لایه  $\text{Zn:Cu}_2\text{O}$  در سلول خورشیدی بهینه، جریان حدود دو برابر افزایش می‌یابد که مقدار قابل توجهی است. این امر می‌تواند به بهبود نحوه‌ی جدایش حامل بارهای تولید شده با حضور این لایه بافر مربوط شود همچنین بهبود میزان  $V_{oc}$  به مقدار حدود ۷۳٪ نیز می‌تواند به اتصال بهتر پوشش‌ها و همچنین خمش نواری مناسب ترازهای انرژی با حضور این لایه مربوط شود. با افزایش ضخامت لایه بافر، اگرچه  $V_{oc}$  کاهش نمی‌یابد اما شاخصه‌های دیگر فتوولتائیکی به صورت چشمگیری کاهش می‌یابد. کاهش در میزان جریان می‌تواند به کاهش طول نفوذ حامل‌های بار اقلیت با افزایش ضخامت این لایه مربوط شود.

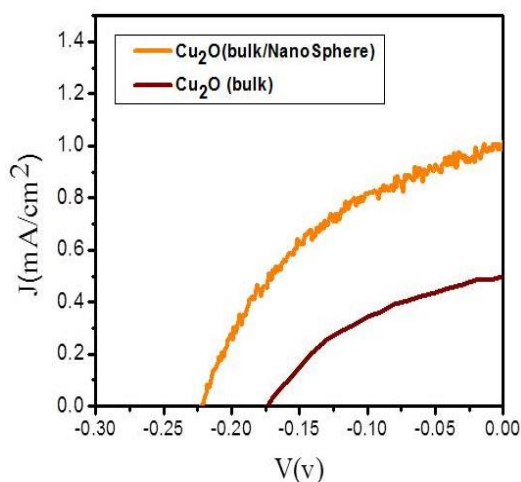


شکل ۳-۷۷. نمودار  $J-V$  سلول خورشیدی  $ZnO/Cu_2O$  و  $ZnO/Zn:Cu_2O(0,05C)/Cu_2O$  و  $ZnO/Zn:Cu_2O(0,2C)/Cu_2O$

جدول ۳-۲۱ جدول شاخصه‌های عملکرد سلول خورشیدی $ZnO/Zn:Cu_2O/Cu_2O$				
$\eta\%$	FF%	$J_{sc}$ ( $mA/cm^2$ )	$V_{oc}$ (V)	ساختار سلول خورشیدی
۰/۲	۴۲	۰/۵	۰/۱۱	FTO/ $ZnO/Cu_2O$
۱,۱	۵۲	۱/۰	۰/۱۹	FTO/ $ZnO/Zn:Cu_2O(0,05C)/Cu_2O$
۰/۱	۳۳	۰/۳	۰/۱۳	FTO/ $ZnO/Zn:Cu_2O(1C)/Cu_2O$

#### ۳-۷-۲-۳ لایه بافر نانوکره‌های $Cu_2O$

حضور لایه‌ای از نانوکره‌های  $Cu_2O$  تجاری شده با قطر کمتر از  $350\text{nm}$ ، که در محلولی از اتانول و پایدار کننده‌ها وجود دارد می‌تواند علاوه بر بهبود سطح اتصال لایه جاذب  $Cu_2O$  و لایه انتقال دهنده  $ZnO$ ، نقش پراکننده-های نور را در این سلول‌ها خورشیدی ایفا کند. بدین منظور بر روی پوشش  $ZnO$  به روش ترسیب الکتروشیمیایی، پوششی از این نانوکره‌ها فراهم شد. پس از لایه‌نشانی بر روی لایه  $ZnO$  ساختارها در دمای  $50^\circ C$  برای مدت زمان ۱۰ دقیقه حرارت دهی می‌شوند تا چسبندگی مناسب فراهم گردد. نمودار  $J-V$  از بهترین سلول خورشیدی ساخته شده در این زمینه در شکل ۳-۷۸ نشان داده است.



شکل ۳-۷۸. نمودار J-V سلول خورشیدی ZnO/Cu<sub>2</sub>O و ZnO/Cu<sub>2</sub>O(Nanosphere)/Cu<sub>2</sub>O

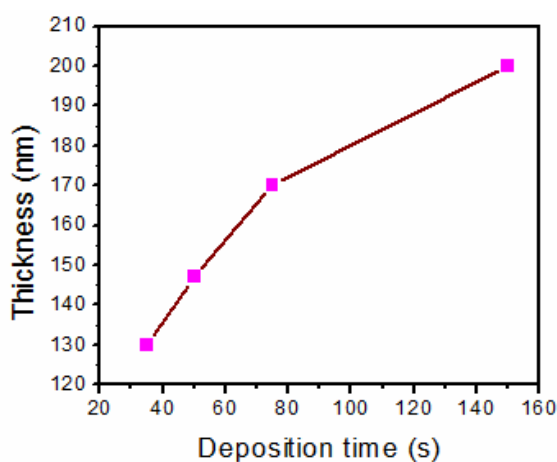
همچنین شاخصه‌های عملکردی بهترین سلول‌های خورشیدی بدست آمده بصورت زیر می‌باشد.

جدول ۳-۲۲. جدول شاخصه‌های عملکرد سلول خورشیدی ZnO/Cu <sub>2</sub> O با بکارگیری لایه بافر نانوکره Cu <sub>2</sub> O				
%η	FF%	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	ساختار سلول خورشیدی
۰/۶	۳۹/۲	۰/۵	۰/۱۴	FTO/ZnO/Cu <sub>2</sub> O
۱,۵	۴۲/۱	۱/۶	۰/۲۳	FTO/ZnO/Cu <sub>2</sub> O/Cu <sub>2</sub> O نانوکره

همانطور که از نمودار J-V سلول‌های خورشیدی ساخته شده نیز مشخص است حضور این لایه پخش کننده نور باعث بهبود جریان اتصال کوتاه می‌شود که همانطور که از جدول پارامترهای فتوولتائی مشخص است حضور این نانو ساختارها، بازده افزاره را حدود ۳ برابر افزایش می‌دهد؛ همچنین بهبود مقدار Voc در این ساختارها ایجاد اتصال بهتر لایه جاذب و پوشش انتقال دهنده الکترون را پیش بینی می‌کند. از آنجائیکه پوشش ZnO تشکیل شده به روش ترسیب الکتروشیمیایی دارای خلل فرج است، ممکن است لایه‌نشانی نانوکره‌های Cu<sub>2</sub>O باعث بهبود زبری-نرمی سطح شود که در نتیجه پوشش دهی یکنواخت‌تری از پوشش‌های Cu<sub>2</sub>O به روش الکتروشیمیایی را نیز باعث شود که در نهایت بهبود خمش نواری با تابش نور فرودی را باعث گردد.



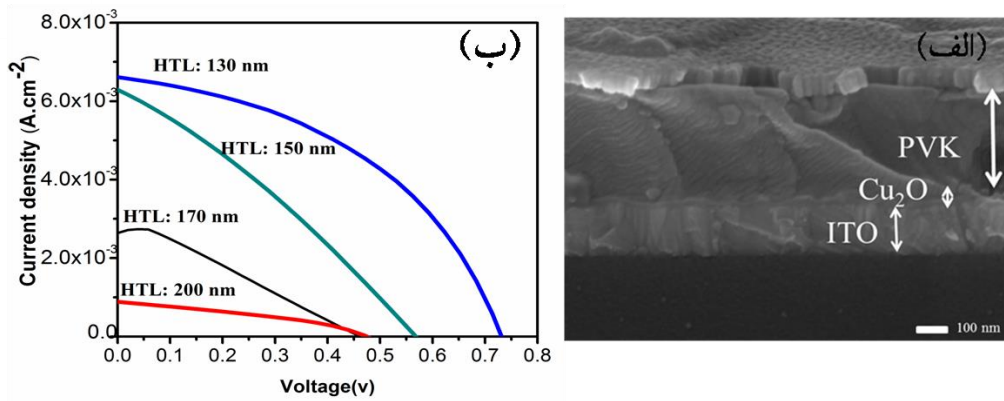
آخرین سلول خورشیدی مورد بحث در این پروژه سلول خورشیدی پروفسکایتی معکوس با بکارگیری  $\text{Cu}_2\text{O}$  بعنوان لایه انتقال دهنده حفره است. از آنجائیکه در سلول‌های خورشیدی پروفسکایتی با ساختار معکوس، نور فرودی از لایه انتقال دهنده‌ی حفره وارد ساختار می‌شود ضخامت این لایه پارامتر مهمی محسوب می‌شود و در عملکرد سلول خورشیدی نهایی موثر است. بنابراین ضخامت پوشش‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  بر روی ITO، تا جائیکه از لحاظ عملی ممکن بود، با کنترل زمان لایه‌نشانی، کاهش داده شد. ضخامت پوشش‌ها با استفاده از آنالیز پروفایلومتری بررسی شدند. شکل زیر تغییرات ضخامت لایه  $\text{Cu}_2\text{O}$  با زمان را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۷۹. تغییرات ضخامت پوشش نازک  $\text{Cu}_2\text{O}$  ترسیبی الکتروشیمیایی نسبت به زمان لایه نشانی

سپس از این پوشش‌ها به شرح آنچه که در فصل قبل گذشت، سلول‌های خورشیدی با حضور لایه پروفسکایتی  $\text{PbI}_2$  و لایه انتقال دهنده الکترون PCBM ساخته شد و اتصال پشتی نقره با استفاده از ماسک با الگوی شاخه‌ای و طول  $200\text{mm}$ ، به روش تبخیر حرارتی بر روی آن لایه‌نشانی شد. مرور گزارش‌ها نشان می‌دهد که سلول خورشیدی ساخته شده در این تحقیق، اولین افزاره پروفسکایتی با بکارگیری لایه  $\text{Cu}_2\text{O}$  به روش ترسیب الکتروشیمیایی است.

شکل ۳-۸۰ الف، تصویر SEM از سطح مقطع سلول خورشیدی پروفسکایتی ساخته شده را نشان می‌دهد. در شکل ۳-۸۰ ب نحوه تغییرات چگالی جریان-ولتاژ تحت نور  $1/5\text{AM}$  با استفاده از شبیه ساز خورشیدی به نمایش گذاشته شده است.



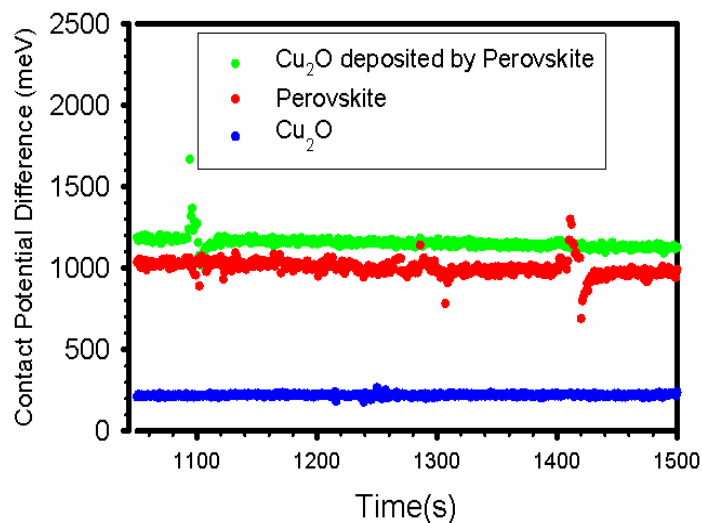
شکل ۳-۸. الف) تصویر SEM از سطح مقطع سلول خورشیدی پروفسکایتی ساخته شده با پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  بعنوان لایه انتقال دهنده ی حفره و ب) تغییرات جریان-ولتاژ سلول های خورشیدی با ضخامت های مختلف پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  تصویر SEM نشان می دهد که که لایه ها به خوبی روی یکدیگر پوشش داده شده اند و ساختاری پکیده-ای از آن ها در سلول خورشیدی فراهم شده است. همچنین نحوه ی تغییرات چگالی جریان-ولتاژ برای سلول های خورشیدی ساخته شده نشان می دهد، کاهش ضخامت باعث بهبود بازده سلول های خورشیدی ساخته شده می شود بطوریکه چگالی جریان و همچنین ولتاژ مدار باز در این سلول خورشیدی افزایش پیدا کرده است.

شاخصه های عملکرد سلول خورشیدی ساخته شده برای این نوع افزاره های الکتریکی در جدول ۳-۲۳ آمده است.

بنابراین شرایط بهینه برای ساخت این نوع سلول خورشیدی ها با لایه نشانی  $\text{Cu}_2\text{O}$  به مدت زمان ۳۵ ثانیه که ضخامت ۱۳۰ نانومتری ایجاد کرده است، حاصل می شود. در این حالت بازده بیشینه ی ۲/۱۴٪ با

جدول ۳-۲۳ شاخصه های عملکردی سلول های خورشیدی پروفسکایتی ساخته شده برای ضخامت های مختلف از لایه $\text{Cu}_2\text{O}$					
$\eta$ %	FF%	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	ضخامت لایه $\text{Cu}_2\text{O}$ (nm)	زمان لایه نشانی (s)
۰/۱۴	۳۵	۰/۸۸	۰/۴۷	۲۰۰	۱۵۰
۰/۳۶	۳۱	۲/۵۴	۰/۴۶	۱۷۰	۷۵
۱/۰۶	۳۰	۶/۲۷	۰/۵۶	۱۵۰	۵۰
۲/۱۴	۴۳	۶/۷۰	۰/۷۳	۱۳۰	۳۵

فاکتور پرکنندگی بیش از ۴۳٪ و جریان اتصال کوتاه  $6/70 \text{ mA/cm}^2$  و همچنین  $V_{oc}=0/73$  ولت بدست آمده است. از آنجائیکه سلول‌های خورشیدی پروفسکایتی بازده‌های بالایی دارند، سلول خورشیدی ساخته شده بیشتر مورد بررسی قرار گرفت. در حین آزمایش، از لحاظ فیزیکی بنظر می‌رسد، پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  با محلول مورد استفاده برای لایه نشانی پوشش پروفسکایتی، واکنش می‌دهد که احتمالاً منجر به تغییر ماهیت آن در این ساختار می‌شود. برای بررسی این موضوع از آنالیز کلوین پروب استفاده شد. در واقع با استفاده از آنالیز کلوین پروب می‌توان تابع کار ماده‌ی مورد نظر را بررسی نمود و اطلاعاتی در مورد نحوه‌ی قرارگیری پوشش‌ها در کنار هم از حیث تابع کار آن‌ها بدست آورد. این آنالیز تابع کار پوشش‌ها را در سطحی ترین لایه ساختار اندازه‌گیری می‌کند، بطوریکه تیپ طلای مورد استفاده در این آنالیز با ایجاد ارتعاشاتی در نزدیکترین حالت غیرتماسی با پوشش قرار گرفته و بنابراین انتقال الکترون بصورت تونل زنی از تیپ به سطح ماده موردنظر باعث تشخیص تابع کار ماده مورد نظر می‌گردد. ابتدا پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  در حالت خالص و قبل از استفاده در سلول خورشیدی مورد نظر، و سپس لایه‌ی پروفسکایت در حالت خالص خود و سپس در حالتی که روی پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  مورد نظر لایه نشانی شد، مورد بررسی قرار گرفتند. شکل نحوه‌ی تغییرات اختلاف پتانسیل سطحی پوشش با تیپ مورد نظر را بر حسب زمان‌های مختلف، نشان می‌دهد. مشخص است که اختلاف پتانسیل سطح بدست آمده برای لایه پروفسکایتی خالص و اکسید مس خالص بسیار زیاد است؛ در حالیکه مقایسه اختلاف پتانسیل سطح پروفسکایت در حالت خالص و در حالتی که روی  $\text{Cu}_2\text{O}$  پوشش داده شده است، نشان می‌دهد که مقدار کمی اختلاف پتانسیل سطحی وجود دارد.



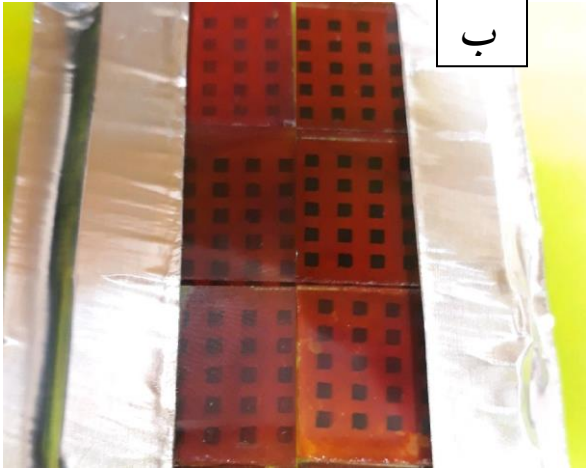
شکل ۳-۸۱ تغییرات اختلاف پتانسیل سطحی پوشش اکسید مس خالص (I) (آبی)، پروسکایت خالص (قرمز) و اکسید مس پوشش داده شده با پروسکایت (سبز) با تیپ طلا

با در نظر گرفتن تابع کار تیپ طلا و در نظر گرفتن اختلاف پتانسیل آن با سطح مورد نظر، می توان تابع کار سطح را محاسبه نمود. جدول ۳-۲۴، توابع کار سطوح مختلف را نشان می دهد. برای پوشش  $Cu_2O$ ، لایه نشانی شده با پروفسکایت، تابع کار  $5/5 eV$  و این مقدار برای لایه پروفسکایتی خالص برابر  $5/3$  است. این مقدار اختلاف می تواند ناشی از نوعی واکنش شیمیایی بین اکسید مس و لایه پروفسکایت مورد استفاده باشد که بر کاهش بازده نهایی سلول های خورشیدی ساخته شده تاثیر دارد.

جدول ۳-۲۴ مقادیر تابع کار پوشش های بدست آمده در سلول خورشیدی پروفسکایتی با لایه جاذب $Cu_2O$ با استفاده از آنالیز کلوین پروب	
پوشش مورد بررسی	تابع کار (eV)
اکسید مس خالص	۳/۴
پروفسکایت خالص	۳/۵
اکسید مس پوشش داده شده با پروفسکایت	۵/۵

بعنوان جمع بندی این فصل، می توان گفت که پوشش  $Cu_2O$  ای که به روش اکسیداسیون حرارتی ساخته شده است در صورت استفاده در سلول خورشیدی تمام اکسیدی بعنوان لایه جاذب، پارامترهای فتوولتائی بهتری را نسبت به سلول های خورشیدی ساخته شده با پوشش  $Cu_2O$  به روش ترسیب

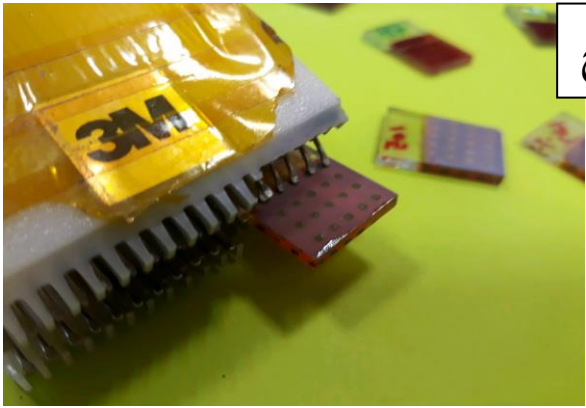




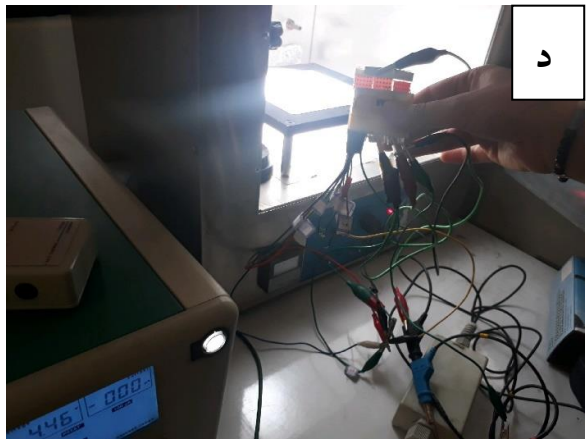
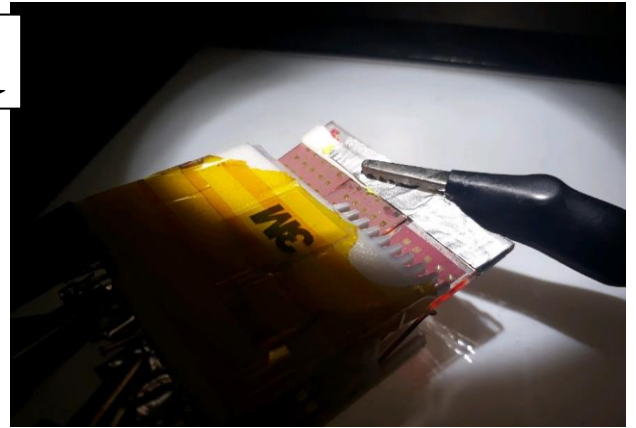
ب.



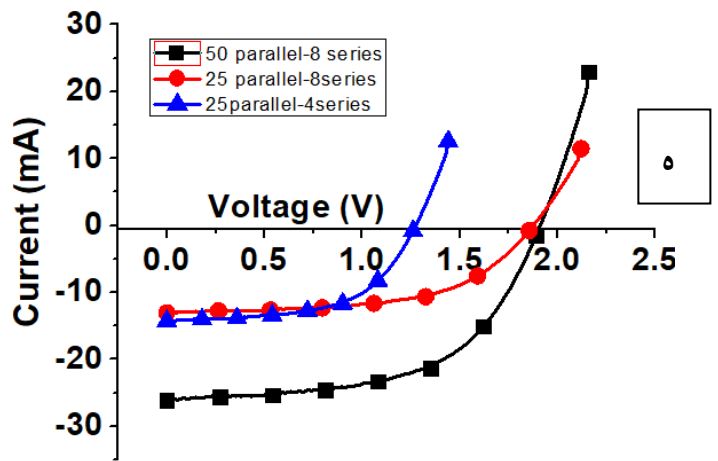
الف



ج.



د.



ه.

شکل ۳-۸۲- (الف) کوره حرارتی قایل حرکت برای تولید لایه های اکسید در مقیاس بزرگ، (ب) نحوه اتصالگیری در حالت موازی، (ج) ماجول ساخته شده از سلول خورشیدی تمام اکسیدی، (د) نحوه اندازه گیری سلولها (ه) نمودار ولتاژ-جریان از سلول های سری و موازی

# بحث، نتیجه گیری و کاربرد



## ۱ جمع‌بندی و پیشنهادهای ادامه تحقیق

بر اساس نتایج به دست آمده، پوشش‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  به روش‌های اکسیداسیون حرارتی از فویل مس اولیه تجاری شده در داخل کشور و همچنین از طریق روش ترسیب الکتروشیمیایی که هر دو، روش‌های کم هزینه هستند، ساخته شدند. مشخصه یابی این پوشش‌ها با آنالیزهای ایتیکی و آنالیزهای فتوالکتروشیمیایی و الکتروشیمیایی انجام شد. اگرچه روش ساخت این پوشش‌ها با توجه به امکانات موجود قابل دسترس است، اما در بحث بررسی این پوشش‌ها بالاخص آنالیزهای فتوالکتروشیمیایی و الکتروشیمیایی چالش‌هایی وجود دارد. در همین راستا پوشش‌های بدست آمده از ترسیب الکتروشیمیایی جهت آنالیز مت-شاتکی در محلول آبی متداول مورد استفاده ناپایدار بوده و علاوه بر آن پارامترهای بدست آمده قابل اطمینان نبودند و لذا این آنالیز با استفاده از الکترولیت غیر آبی برپایه ۳- متوکسیپروپیونتریل که برای اولین بار برای این نیم رسانای اکسید فلزی استفاده شد، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده از این آنالیز و همچنین امپدانس الکتروشیمیایی در این محیط نشان دادند که مشخصه یابی  $\text{Cu}_2\text{O}$  در محیط آلی معرفی شده قابل اطمینان بوده، بطوریکه نتایج قابل قبولی را در تعداد حامل‌های بار، پهنای ناحیه تهی و همچنین مقاومت توده‌ای ساختار ارائه کرده است.

همچنین از اهداف این پروژه دستیابی به دانش فنی در حوزه بکارگیری پوشش‌های مس-اکساید در سیستم‌ها فتوالکتروشیمیایی و سیستم‌های فتوولتائیکی بود. در حوزه اول برای بررسی عملکرد پوشش اکسید مس در سیستم فتوالکتروشیمیایی و محدوده‌ی پنجره‌ی که سیستم در آن پایدار باشد و همچنین چیدمان آزمایشگاهی مناسب برای آن تهیه شد. برای تاثیر نانو ساختارها در عملکرد پوشش‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$ ، از دو نوع نانو ساختار همگون با استفاده از نانومیله‌ها و نانو کره‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  استفاده شد. برای ساخت نانومیله‌ها، از روش ارزان قیمت و قابل دسترس اکسیداسیون آندی از فویل مس استفاده شد و فرآیندهای حرارتی مختلفی برای دستیابی به فاز خالص  $\text{Cu}_2\text{O}$  اعمال شد. آنالیز فتوالکتروشیمیایی بهبود میزان جریان تولید شده از نانو ساختارهای همگون را نسبت به حالت توده‌ای  $\text{Cu}_2\text{O}$  نشان می‌دهد. از آنالیزهای امپدانس الکتروشیمیایی نشان می‌دهد که مقاومت ساختار نهایی کاهش و سطح فعال آن

افزایش می‌یابد. این موضوع می‌تواند ناشی از حضور نانومیله‌ها و نانوذرات بکار رفته در این ساختار باشد. بنابراین ماده  $\text{Cu}_2\text{O}$  و نانوساختارهای برپایه آن، ماده‌ای مناسب جهت استفاده در سیستم‌های فتوالکتروشیمیایی محسوب می‌شود.

در زمینه استفاده از پوشش‌های مس اکسید در سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی، سلول‌های خورشیدی ناهمگون با بکارگیری  $\text{Cu}_2\text{O}$  از روش اکسیداسیون حرارتی بدست آمدند که در آن‌ها از پوشش‌های  $\text{ZnO}$  و  $\text{AZO}$  به روش کندوپاش رادیو فرکانسی، استفاده شد. شرایط ضخامت این پوشش‌های انتقال دهنده الکترون با رویکرد بهبود بازده سلول خورشیدی نهایی مورد بررسی قرار گرفت. سلول‌های خورشیدی ناهمگون بر پایه  $\text{Cu}_2\text{O}$  ساخته شده از روش ترسیب الکتروشیمیایی نیز با بکارگیری لایه انتقال دهنده  $\text{ZnO}$  با روش الکتروشیمیایی ترسیب داده شده و بهینه‌سازی شدند در این نوع سلول‌های خورشیدی از لایه‌های بافر  $\text{SnS}_2$ ،  $\text{Zn}:\text{Cu}_2\text{O}$  و پوششی از نانوکره‌های  $\text{Cu}_2\text{O}$  استفاده شد و عملکرد آن‌ها با ساختار سلول خورشیدی اولیه بدون حضور آن‌ها مقایسه شد. که در همه‌ی این سلول‌های خورشیدی، در حالت بهینه، بهبود بازده مشاهده شد.

بکارگیری پوشش‌های انتقال دهنده ارزان و سازگار با محیط زیست در سلول‌های خورشیدی پروفسکایتی یک مزیت برای آن‌ها محسوب می‌شود. لذا در این پروژه نیز از پوشش  $\text{Cu}_2\text{O}$  ساخته شده به روش ترسیب الکتروشیمیایی بعنوان لایه انتقال دهنده حفره در ساختار معکوس این نوع سلول‌های خورشیدی استفاده شد و عملکرد آن مورد بررسی قرار گرفت.

بنابراین در حوزه دستیابی به دانش فنی ساخت سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی، در نهایت سلول‌های خورشیدی در حالت نیمه ماجول با موازی و سری کردن اتصالات ساخته شد و بیشینه جریان ۲۵ میلی امپر و ولتاژ ۲ ولت از سلول‌ها حاصل شد.

برای ادامه کار در زمینه ساخت سلول‌های خورشیدی تمام اکسیدی، موارد زیر پیشنهاد می‌شود.

استفاده از نرم افزارهای شبیه سازی جهت بهینه کردن ضخامت های لایه های جاذب نور و لایه انتقال دهنده الکترون به منظور دستیابی به بیشینه عملکرد سلول خورشیدی بر پایه  $\text{Cu}_2\text{O}$  های ساخته شده در این تحقیق می تواند راهگشای استفاده بهتر از پوشش های ساخته شده باشد؛ همچنین این شرایط با در نظر گرفتن لایه بافرهای مختلف نیز قابل اجرا است.

استفاده از لایه بافرهای اکسید فلزی مختلف که بتوان با روش های فیزیکی ممکن مانند کندوپاش از آن ها استفاده کرد نیز لازم است. در صورت امکان پیشنهاد می شود، روش های لایه نشانی فیزیکی دیگری مانند PLD و یا ALD برای لایه نشانی لایه بافر و حتی لایه پنجره ای استفاده شود.

استفاده از اتصالات الکتریکی جلو با بکارگیری نانومواد جدید مانند جوهرهای نقره شفاف که شامل نانوسیم های نقره هستند برای ایجاد اتصالات الکتریکی بهتر با AZO و یا حتی جایگزین کردن آن نیز برای ادامه کار این پروژه پیشنهاد می شود

همچنین استفاده از فرآیندهای لایه نشانی برای دست یابی به پوشش های نانو ساختاری  $\text{Cu}_2\text{O}$  از نوع n برای ایجاد ساختارهای سلول خورشیدی همگون نیز می تواند راهگشای مناسبی برای بهبود عملکرد این نوع سلول های خورشیدی باشد.

با توجه به کسب دانش فنی در حوزه سلول های خورشیدی تمام اکسیدی در این پروژه، جایگزین کردن دیگر نیم رساناهای اکسید فلزی مانند  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{BiFeO}_3$ ، بجای اکسید مس بعنوان لایه جاذب می تواند برای ساخت سلول های خورشیدی تمام اکسیدی مفید باشد و لذا ساخت آن ها و مقایسه عملکرد آن ها می تواند در شناخت این نوع سلول های خورشیدی مفید واقع شود.

L. Shooshtari, R. Mohammadpour, A.Irajizad; "Enhanced photoelectrochemical processes by interface engineering, using  $Cu_2O$  nanorods"; *Materials letters*; ۲۰۱۶; ۱۶۳; pp ۱۸۱-۱۸۴

L. Shooshtari, A.Irajizad, R. Mohammadpour, A.Irajizad; " Reproducible electrochemical analysis of nanostructured  $Cu_2O$  using a non-aqueous  $\gamma$ -methoxypropionitrile-based electrolyte"; *Electrochemistry Communication*; ۲۰۱۸; ۸۶; ۱-۵

L. Shooshtari, R. Mohammadpour, A.Irajizad, "Scanning Kelvin Probe Study of Electrodeposited Nanostructured  $Cu_2O$ /Perovskite Interfaces", *ECS J. Solid State Sci. Technol*, ۲۰۱۸ volume ۷, issue ۲, P۶۰-P۶۲

لیلا شوشتری، اعظم ایرجی‌زاد، راحله محمدپور، "بررسی تاثیر نانوساختارها در بهبود جریان فتوالکتروشیمیایی ساختار ناهمگون بر پایه  $Cu_2O$ "، چاپ شده در مجله نانومقیاس

#### کنفرانس‌های بین‌المللی

L. Shooshtari, S. Ravishankar, A.Irajizad , R. Mohammadpour , " Characteristic of  $Cu_2O$  Photocathode Modified with Nanostructures Employing Photoelectrochemical Analysis" , ۶<sup>th</sup> International Congress on Nanoscience and Nanotechnology, October ۲۶<sup>th</sup>-۲۸<sup>th</sup> , Tehran, Iran

L. Shooshtari, A. Irajizad, R. Mohammadpour, "Cuprous oxide nanostructure fabrication for photoelectrochemical enhancement", Oral presented in ۶<sup>th</sup> Conference On Nanostructures, March ۲۰۱۶, Kish Island, Iran.

L. Shooshtari, A. Guerrero, R. Mohammadpour, A. Irajizad, J. Bisquert, "Investigation of Cuprous Oxide ( $Cu_2O$ ) as Hole Transport Layer in hybrid Lead Halide Perovskite Solar Cells", ABXPV, International Conference on Perovskite Thin Film Photovoltaics ۳<sup>rd</sup>-۴<sup>th</sup> March ۲۰۱۶, Barcelona, Spain.

L. Shoostari, R. Mohammapour, A. Irajizad, “Fabrication of All-Oxide Photoelectrochemical Cell based on Nanostructured Zinc oxide/Copper oxide Electrodes”, Oral presented in first International Conference on Asian nano forum, ۱۸-۲۰ March, ۲۰۱۵

کنفرانس‌های داخلی

L. Shoostari, R. Mohammapour, A. Irajizad, “Investigation the effect of  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanostructure on the performance of all-oxide solar cells”, NSSC۹۵, November ۱۵<sup>th</sup> ۲۰۱۶,

Sharif University of Technology, Tehran, Iran

L. Shoostari, R. Mohammapour, A. Irajizad, “Fabrication and investigation of thin film layer of Copper oxide for application in all oxide solar cells”, NSSC۹۳, November ۱۳<sup>th</sup>

۲۰۱۴, Sharif University of Technology

## ٢ منابع و مراجع

١. Sawin, J.L., et al., *Renewables ٢٠١٧ Global Status Report*. ٢٠١٣
٢. Roubanis, N., C. Dahlström, and P. Noizette, *Renewable energy statistics*.  
Statistics in focus–Eurostat, ٢٠١٠. ٥٦: p. ١-٨
٣. Wang, B., X. Xiao, and T. Chen, *Perovskite photovoltaics: a high-efficiency newcomer to the solar cell family*. *Nanoscale*, ٢٠١٤. ٦(٢١): p. ١٢٢٨٧-١٢٢٩٧
٤. Pfann, W. and W. Van Roosbroeck, *Radioactive and Photoelectric p-n Junction Power Sources*. *Journal of Applied Physics*, ١٩٥٤. ٢٥(١١): p. ١٤٢٢-١٤٣٤
٥. and A.U. Ebong, *A review of thin film solar cell technologies and challenges*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, ٢٠١٦
٦. Chopra, K., P. Paulson, and V. Dutta, *Thin-film solar cells: an overview*.  
*Progress in Photovoltaics: Research and Applications* ٢٠٠٤. ١٢(٣-٢): p. ٦٩-٩٢
٧. Rothwarf, A., *The CdS/Cu<sub>2</sub>S solar cell: Basic operation and anomalous effects*. *Solar Cells*, ١٩٨٠. ٢(٢): p. ١١٥-١٤٠
٨. Bhat, P., et al., *Back illuminated high efficiency thin film Cu<sub>2</sub>S/CdS solar cells*. *Solar Energy Materials* ١٩٧٩. ١(٣-٤): p. ٢١٥-٢١٩
٩. Goetzberger, A., J. Knobloch, and B. Voß, *The physics of solar cells*.  
*Crystalline silicon solar cells*, ١٩٩٤: p. ٦٧-٨٦

- Alsema, E., *Energy pay-back time and CO<sub>2</sub> emissions of PV systems*. .10  
*Progress in photovoltaics: research and applications*, 2000. 8(1): p. 17-20
- Romeo, A., et al., *High-efficiency flexible CdTe solar cells on polymer substrates*. *Solar energy materials and solar cells*, 2006. 90(18-19): p. 3207-3210
- McCandless, B. and S. Hegedus. *Influence of CdS window layers on thin film CdS/CdTe solar cell performance*. in *Photovoltaic Specialists Conference, 1991., Conference Record of the Twenty Second IEEE*. 1991. IEEE
- Wada, T., et al., *Chemical and structural characterization of Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub>/Mo interface in Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> solar cells*. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1996. 35(10A): p. L1203
- Fthenakis, V.M., *End-of-life management and recycling of PV modules*. .14  
*Energy Policy*, 2000. 28(12): p. 1051-1058
- The journal of physical chemistry .Ruhle, S., et al., *All-oxide photovoltaics letters*, 2012. 3(22): p. 3755-3762
- Yosipof, A., et al., *Data Mining and Machine Learning Tools for Combinatorial Material Science of All-Oxide Photovoltaic Cells*. *Molecular informatics*, 2010. 32(6-7): p. 367-379
- Sharma, S., K.K. Jain, and A. Sharma, *Solar cells: in research and applications—a review*. *Materials Sciences and Applications*, 2010. 6(12): p. 1140
- Ibn-Mohammed, T., et al., *Perovskite solar cells: An integrated hybrid lifecycle assessment and review in comparison with other photovoltaic* .18

- technologies*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017. 80: p. 1321-1344.
- Ghahremani, A. and A.E. Fathy, *High efficiency thin-film amorphous silicon solar cells*. Energy Science & Engineering, 2016. 4(0): p. 334-343.
- Green, M.A., et al., *Solar cell efficiency tables (version 50)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2017. 25(7): p. 768-776.
- Ferrere, S., A. Zaban, and B.A. Gregg, *Dye sensitization of nanocrystalline tin oxide by perylene derivatives*. The Journal of Physical Chemistry B, 1997. 101(23): p. 4490-4493.
- Ghosh, A.K., C. Fishman, and T. Feng, *SnO<sub>2</sub>/Si solar cells—heterostructure or Schottky-barrier or MIS-type device*. Journal of Applied Physics, 1978. 49(6): p. 3490-3494.
- Canto-Aguilar, E.J., et al., *ZnO-based dye-sensitized solar cells: Effects of redox couple and dye aggregation*. Electrochimica Acta, 2017.
- Kamat, P.V., *TiO<sub>2</sub> nanostructures: recent physical chemistry advances*. 2012, ACS Publications.
- Bandara, J. and H. Weerasinghe, *Solid-state dye-sensitized solar cell with p-type NiO as a hole collector*. Solar energy materials and solar cells, 2005. 80(3): p. 380-390.
- Xia, J., C. Yuan, and S. Yanagida, *Novel counter electrode V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al for solid dye-sensitized solar cells*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010. 2(7): p. 2136-2139.
- Nie, W., et al., *Critical Role of Interface and Crystallinity on the Performance and Photostability of Perovskite Solar Cell on Nickel Oxide*. Advanced Materials, 2017.



Steirer, K.X., et al., *Solution deposited NiO thin-films as hole transport layers in organic photovoltaics*. *Organic Electronics*, 2010. 11(8): p. 1414-1418. .28

Chen, C.-M., et al., *WO<sub>3</sub> nanoparticles or nanorods incorporating as carriers transporting materials for Cs<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>/PCBM buffer bilayer perovskite solar cells*. *Nanoscale research letters*, 2016. 11(1): p. 474. .29

Chaturvedi, N., S.K. Swami, and V. Dutta, *Electric field assisted spray deposited MoO<sub>3</sub> thin films as a hole transport layer for organic solar cells*. *Solar Energy*, 2016. 137: p. 379-384. .30

Douglas, B.E. and S.-M. Ho, *Structures Involving P and O Layers*. *Structure and Chemistry of Crystalline Solids*, 2006: p. 63-116. .31

Anderson, A.Y., et al., *Quantum efficiency and bandgap analysis for combinatorial photovoltaics: sorting activity of Cu-O compounds in all-oxide device libraries*. *ACS combinatorial science*, 2014. 16(2): p. 53-60. .32

Sullivan, I., B. Zoellner, and P.A. Maggard, *Copper (I)-Based p-Type Oxides for Photoelectrochemical and Photovoltaic Solar Energy Conversion*. *Chem. Mater*, 2016. 28(17): p. 5999-6016. .33

Douglas, B.E. and S.-M. Ho, *Crystal Structures Involving P and T Layers*. *Structure and Chemistry of Crystalline Solids*, 2006: p. 117-146. .34

Ruiz, E., et al., *Electronic structure and properties of Cu<sub>2</sub>O*. *Physical Review B*, 1997. 56(12): p. 7189. .35

Biccari, F., *Defects and doping in Cu<sub>2</sub>O*. 2012: Lulu. com. .36

Elliott, R., *Symmetry of excitons in Cu<sub>2</sub>O*. *Physical Review*, 1971. 124(2): p. 340. .37

Ito, T. and T. Masumi, *Detailed Examination of Relaxation Processes of Excitons in Photoluminescence Spectra of Cu<sub>2</sub>O*. Journal of the Physical Society of Japan, 1997. 66(7): p. 2185-2193 .38

Weichman, F.L., *Photoconductivity of cuprous oxide in relation to its other properties*. Physical Review, 1970. 117(2): p. 998 *semiconducting* .39

Snoke, D., A. Shields, and M. Cardona, *Phonon-absorption recombination luminescence of room-temperature excitons in Cu<sub>2</sub>O*. Physical Review B, 1992. 45(20): p. 11693 .40

*resonance of electrons and of holes in cuprous oxide, Cu<sub>2</sub>O*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1976. 9(8): p. 1429 .41

Kinoshita, A. and T. Nakano, *Cu<sub>2</sub>O crystal growth by hydrothermal technique*. Japanese Journal of Applied Physics, 1977. 16(5): p .42

Ito, T., et al., *Single-crystal growth and characterization of Cu<sub>2</sub>O and CuO*. Journal of materials science, 1998. 33(14): p. 3555-3566 .43

Tertian, L., D. Hokim, and J. Rivière, *Transformations in thin foils of cuprous oxide as observed in an electron microscope*. Journal de Physique, 1978. 39(10): p. 1135-1139 .44

Zhu, Y., K. Mimura, and M. Isshiki, *Purity effect on oxidation kinetics of copper at 800-1050 C*. Journal of the electrochemical society, 2004. 151(1): p. B27-B32 .45

A. Fujii, and T. Kitatani, *Properties of high-mobility Cu<sub>2</sub>O films prepared by thermal oxidation of Cu at low temperatures*. Japanese journal of applied physics, 1996. 35(11R): p. 5731 .46

- Haugsrud, R. and P. Kofstad. *On the oxygen pressure dependence of high temperature oxidation of copper.* in *Materials science forum.* 1997. Trans Tech Publ .57
- VERLAGSGESELLSCHAFT, A., *ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE* .58
- FISCHMEISTER, H. and A. RONNQVIST, *THE OXIDATION OF COPPER- A REVIEW OF PUBLISHED DATA.* J INST MET, 1971. 89: p. 75-76 .59
- Tylecote, R., *The composition and reduction of oxide films on copper.* Metallurgia, 1956. 53(319): p. 191-197 .50
- Toth, R.S., R. Kilkson, and D. Trivich, *Preparation of Large Area Single-Crystal Cuprous Oxide.* Journal of Applied Physics, 1960. 31(7): p. 1117-1121 .51
- Papadimitriou, L., C. Dimitriadis, and L. Dozsa, *Trap centers in cuprous oxide.* Solid-state electronics, 1988. 31(10): p. 1477-1482 .52
- Therese, G.H.A. and P.V. Kamath, *Electrochemical synthesis of metal oxides and hydroxides.* Chemistry of materials, 2000. 12(5): p. 1195-1204 .53
- Golden, T.D., et al., *Electrochemical deposition of copper (I) oxide films.* Chemistry of Materials, 1996. 8(10): p. 2499-2504 .54
- De Jongh, P., D. Vanmaekelbergh, and J. Kelly, *Cu<sub>2</sub>O: electrodeposition and characterization.* Chemistry of materials, 1999. 11(12): p. 3512-3517 .55
- Beverkog, B. and I. Puigdomenech, *Revised Pourbaix diagrams for copper at 25 to 300 C.* Journal of The Electrochemical Society, 1997. 144(10): p. 3476-3483 .56

- Brandt, I., et al., *Electrodeposition of Cu<sub>2</sub>O: growth, properties, and applications*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2017. 21(7): p. 1999-2020. .57
- Verwey, E.J.W. and J.T.G. Overbeek, *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Journal of Colloid Science, 1955. 10(2): p. 224-225 .58
- McShane, C.M. and K.-S. Choi, *Photocurrent enhancement of n-type Cu<sub>2</sub>O electrodes achieved by controlling dendritic branching growth*. Journal of the American Chemical Society, 2009. 131(7): p. 2561-2569 .59
- Rakhshani, A. and J. Varghese, *Galvanostatic deposition of thin films of cuprous oxide*. Solar energy materials, 1987. 15(4): p. 237-248 .60
- Wang, P., et al., *Electrodeposited Cu<sub>2</sub>O as photoelectrodes with controllable conductivity type for solar energy conversion*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. 119(47): p. 26275-26282 .61
- Kafi, F., et al., *Fermi-level pinning and effect of deposition bath pH on the flat-band potential of electrodeposited n-Cu<sub>2</sub>O in an aqueous electrolyte*. p. 1965-1969 : (10)253 .2016 ,(physica status solidi (b) .62
- Wei, H., et al., *Photovoltaic efficiency enhancement of Cu<sub>2</sub>O solar cells achieved by controlling homojunction orientation and surface microstructure*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. 116(19): p. 10510-10515 .63
- Siripala, W., et al., *Study of annealing effects of cuprous oxide grown by electrodeposition technique*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1996. 44(3): p. 251-260 .64
- Wulff, G., *On the question of speed of growth and dissolution of crystal surfaces*. Z. Kristallogr, 1901. 34: p. 449-530 .65

- Mann, S., *The chemistry of form*. Angewandte Chemie International .76  
Edition, 2000. 39(19): p. 3392-3406
- Siegfried, M.J. and K.S. Choi, *Electrochemical crystallization of cuprous* .77  
*oxide with systematic shape evolution*. Advanced Materials, 2004. 16(19):  
p. 1743-1746
- McShane, C.M., W.P. Siripala, and K.-S. Choi, *Effect of junction* .78  
*morphology on the performance of polycrystalline Cu<sub>2</sub>O homojunction*  
p. :(\^solar cells. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010. 1  
.2666-2670
- Kaur, J., et al., *All-oxide solar cells based on electrodeposited Cu<sub>2</sub>O* .79  
*absorber and atomic layer deposited ZnMgO on precious-metal-free*  
*electrode*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017. 161: p. 449-459
- G. Zangari, *Electrochemical Synthesis of Metal Oxides for* Tsui, L.-k. and .80  
*Energy Applications*, in *Electrodeposition and Surface Finishing*. 2014,  
.Springer. p. 217-239
- Nian, J.-N., et al., *Elucidating the conductivity-type transition mechanism* .81  
*of p-type Cu<sub>2</sub>O films from electrodeposition*. Journal of The  
Electrochemical Society, 2009. 156(V): p. H567-H573
- Li, G., et al., *Effects of bath pH on structural and electrochemical* .82  
*performance of Cu<sub>2</sub>O*. Ionics, 2016. 22(11): p. 2213-2223
- Zhou, Y. and J.A. Switzer, *Galvanostatic electrodeposition and* .83  
*microstructure of copper (I) oxide film*. Materials Research Innovations,  
.1998. 2(1): p. 22-27

- Nishi, Y., T. Miyata, and T. Minami, *Electrochemically deposited Cu<sub>2</sub>O thin films on thermally oxidized Cu<sub>2</sub>O sheets for solar cell applications*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016. 155: p. 405-410. .74
- Sun, F., et al., *Morphological control of Cu<sub>2</sub>O micro-nanostructure film by electrodeposition*. *Journal of crystal growth*, 2007. 304(2): p. 425-429. .75
- X. Ren, and Z. Cui, *Shape-controlled synthesis of Cu<sub>2</sub>O nanocrystals assisted by PVP and application as catalyst for synthesis of carbon nanofibers*. *Journal of crystal growth*, 2007. 304(1): p. 207-210. .76
- Mahalingam, T., et al., *Galvanostatic deposition and characterization of cuprous oxide thin films*. *Journal of Crystal Growth*, 2000. 216(1): p. 304-310. .77
- Jaegermann, W., A. Klein, and T. Mayer, *Interface Engineering of Inorganic Thin-Film Solar Cells—Materials-Science Challenges for Concepts*. *Advanced materials*, 2009. 21(42): p. 4196-4206. *Advanced Physical*. .78
- Perkins, J., et al., *Combinatorial studies of Zn-Al-O and Zn-Sn-O transparent conducting oxide thin films*. *Thin solid films*, 2002. 411(1): p. 152-160. .79
- Danielson, E., et al., *A combinatorial approach to the discovery and optimization of luminescent materials*. *Nature*, 1997. 389(6654): p. 944-948. .80
- Paracchino, A., et al., *Synthesis and characterization of high-photoactivity electrodeposited Cu<sub>2</sub>O solar absorber by photoelectrochemistry and ultrafast spectroscopy*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012. 116(13): p. 7341-7350. .81

Wick, R. and S.D. Tilley, *Photovoltaic and photoelectrochemical solar energy conversion with Cu<sub>2</sub>O*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. 6207,119(47): p. 26243-2 82

Zhang, L., et al., *Inorganic solar cells based on electrospun ZnO nanofibrous networks and electrodeposited Cu<sub>2</sub>O*. Nanoscale research letters, 2010. 10(1): p. 460 83

Musselman, K.P., et al., *Strong Efficiency Improvements in Ultra-low-Cost (Inorganic Nanowire Solar Cells*. Advanced Materials, 2010. 22(30) 84

Shockley, W. and H.J. Queisser, *Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells*. Journal of applied physics, 1961. 32(3): p. 510-519 85

Olsen, L., R. Bohara, and M. Urie, *Explanation for low-efficiency Cu<sub>2</sub>O Schottky-barrier solar cells*. Applied physics letters, 1979. 34(1): p. 47-49 86

Herion, J., E. Niekisch, and G. Scharl, *Investigation of metal oxide/cuprous oxide heterojunction solar cells*. Solar energy materials p. 101-108 (1) 1980, 112 87

Minami, T., et al., *High-efficiency oxide heterojunction solar cells using Cu<sub>2</sub>O sheets*. Japanese journal of applied physics, 2004. 43(7A): p. L917 88

Tanaka, H., et al., *Effect of AZO film deposition conditions on the photovoltaic properties of AZO-Cu<sub>2</sub>O heterojunctions*. Applied Surface Science, 2005. 244(1): p. 568-572 89

Minami, T., et al., *Effect of ZnO film deposition methods on the photovoltaic properties of ZnO-Cu<sub>2</sub>O heterojunction devices*. Thin Solid p. 47-52 (1) 494 Films, 2006 90

- Mittiga, A., et al., *Heterojunction solar cell with 7% efficiency based on a Cu<sub>2</sub>O substrate*. Applied Physics Letters, 2006. 88(16): p. 1635-1637. .91
- Minami, T., et al., *High-efficiency oxide solar cells with ZnO/Cu<sub>2</sub>O heterojunction fabricated on thermally oxidized Cu<sub>2</sub>O sheets*. Applied physics express, 2011. 4(6): p. 062301. .92
- Nishi, Y., T. Miyata, and T. Minami, *Effect of inserting a thin buffer layer on the efficiency in n-ZnO/p-Cu<sub>2</sub>O heterojunction solar cells*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2012. 30(8): p. 08D103. .93
- Kramm, B., et al., *The band alignment of Cu<sub>2</sub>O/ZnO and Cu<sub>2</sub>O/GaN heterostructures*. Applied Physics Letters, 2012. 100(9): p. 094102. .94
- Nishi, Y., T. Miyata, and T. Minami, *The impact of heterojunction formation temperature on obtainable conversion efficiency in n-ZnO/p-Cu<sub>2</sub>O solar cells*. Thin Solid Films, 2013. 528: p. 72-76. .95
- Minami, T., Y. Nishi, and T. Miyata, *High-efficiency Cu<sub>2</sub>O-based heterojunction solar cells fabricated using a Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film as n-type layer*. Applied Physics Express, 2013. 6(8): p. 084101. .96
- Minami, T., et al., *Photovoltaic Properties in Al-doped ZnO/non-doped Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O/Cu<sub>2</sub>O Heterojunction Solar Cells*. ECS Transactions, 2013. 50(51): p. 59-68. .97
- Minami, T., T. Miyata, and Y. Nishi, *Efficiency improvement of Cu<sub>2</sub>O-based heterojunction solar cells fabricated using thermally oxidized copper sheets*. Thin Solid Films, 2014. 559: p. 105-111. .98



Minami, T., Y. Nishi, and T. Miyata, *Impact of incorporating sodium into polycrystalline p-type Cu<sub>2</sub>O for heterojunction solar cell applications*. Applied Physics Letters, 2014. 105(21): p. 212108 .99

Minami, T., T. Miyata, and Y. Nishi, *Cu<sub>2</sub>O-based heterojunction solar cells with an Al-doped ZnO/oxide semiconductor/thermally oxidized Cu<sub>2</sub>O sheet structure*. Solar Energy, 2014. 105: p. 207-217 .100

Ievskaya, Y., et al., *Fabrication of ZnO/Cu<sub>2</sub>O heterojunctions in atmospheric conditions: improved interface quality and solar cell performance*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015. 135: p. 43-48 .101

Wilson, S.S., et al., *Interface stoichiometry control to improve device voltage and modify band alignment in ZnO/Cu<sub>2</sub>O heterojunction solar cells*. Energy & Environmental Science, 2014. 7(11): p. 3606-3610 .102

Minami, T., Y. Nishi, and T. Miyata, *Heterojunction solar cell with 7% efficiency based on an n-type aluminum-gallium-oxide thin film and p-type sodium-doped Cu<sub>2</sub>O sheet*. Applied Physics Express, 2015. 8(2): p. 022301 .103

Miyata, *Efficiency enhancement using a Zn<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>O thin film as an n-type window layer in Cu<sub>2</sub>O-based heterojunction solar cells*. Applied Physics Express, 2016. 9(5): p. 052301 .104

Georgieva, V. and M. Ristov, *Electrodeposited cuprous oxide on indium oxide for solar applications*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2002. 73(1): p. 67-73 .105

Katayama, J., et al., *Performance of Cu<sub>2</sub>O/ZnO solar cell prepared by two-step electrodeposition*. Journal of Applied Electrochemistry, 2004. 792-797. 34(7): p .106

- Hameş, Y. and S.E. San, *CdO/Cu  $\gamma$  O solar cells by chemical deposition.* .107  
*Solar Energy*, 2004. 77(3): p. 291-294
- Izaki, M., et al., *Electrochemically constructed p-Cu $\gamma$ O/n-ZnO* .108  
*D: Applied heterojunction diode for photovoltaic device.* *Journal of Physics*  
*Physics*, 2007. 40(11): p. 3326
- Jeong, S., et al., *Electrodeposited ZnO/Cu  $\gamma$  O heterojunction solar cells.* .109  
*Electrochimica Acta*, 2008. 53(5): p. 2226-2231
- Han, K. and M. Tao, *Electrochemically deposited p-n homojunction* .110  
*solar cells.* *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009. *cuprous oxide*  
*Physics*(1): p. 153-157
- Wang, L. and M. Tao, *Fabrication and characterization of pn* .111  
*homojunctions in cuprous oxide by electrochemical deposition.*  
 p. H248-H250 : (9) *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2007. 10
- Hussain, S., et al., *Effect of electrodeposition and annealing of ZnO on* .112  
*optical and photovoltaic properties of the p-Cu  $\gamma$  O/n-ZnO solar cells.*  
*Electrochimica Acta*, 2011. 56(24): p. 8342-8346
- transport length of electrodeposited Cu  $\gamma$  O* Liu, Y., et al., *Minority carrier* .113  
*in ZnO/Cu  $\gamma$  O heterojunction solar cells.* *Applied physics letters*, 2011.  
 .98(16): p. 162105
- Wei, H., et al., *Three kinds of Cu  $\gamma$  O/ZnO heterostructure solar cells* .114  
*and their structure-related fabricated with electrochemical deposition*  
*photovoltaic properties.* *CrystEngComm*, 2011. 13(20): p. 7075-7078
- Gershon, T., et al., *Thin-film ZnO/Cu  $\gamma$  O solar cells incorporating an* .115  
*organic buffer layer.* *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012. 96: p.  
 .148-154

- Oku, T., et al., *Structures and photovoltaic properties of copper oxides/fullerene solar cells*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2011. 72(11): p. 1206-1211 .116
- Zoolfakar, A.S., et al., *Enhancing the current density of electrodeposited ZnO-Cu<sub>2</sub>O solar cells by engineering their heterointerfaces*. Journal of Materials Chemistry, 2012. 22(8): p. 21767-21770 .117
- Fujimoto, K., T. Oku, and T. Akiyama, *Fabrication and characterization of ZnO/Cu<sub>2</sub>O solar cells prepared by electrodeposition*. Applied Physics Express, 2013. 6(8): p. 086502 .118
- Lee, Y.S., et al., *Ultrathin amorphous zinc-tin-oxide buffer layer for enhancing heterojunction interface quality in metal-oxide solar cells*. Energy & Environmental Science, 2013. 6(7): p. 2112-2118 .119
- Lee, S.W., et al., *Improved Cu<sub>2</sub>O-Based Solar Cells Using Atomic Layer Deposition to Control the Cu Oxidation State at the p-n Junction*. (Advanced Energy Materials, 2013. 3(11) .120
- Marin, A.T., et al., *Novel atmospheric growth technique to improve both light absorption and charge collection in ZnO/Cu<sub>2</sub>O thin film solar cells*. Advanced Functional Materials, 2013. 23(27): p. 3413-3419 .121
- Lee, Y.S., et al., *Atomic Layer Deposited Gallium Oxide Buffer Layer Enables 1.2 V Open-Circuit Voltage in Cuprous Oxide Solar Cells*. Advanced Materials, 2013. 26(27): p. 4704-4710 .122
- Chen, X., et al., *Three-dimensional ordered ZnO/Cu<sub>2</sub>O nanoheterojunctions for efficient metal-oxide solar cells*. ACS applied materials & interfaces, 2015. 7(5): p. 3216-3223 .123

- Abd-Ellah, M., et al., *Enhancement of solar cell performance of p-Cu<sub>2</sub>O/n-ZnO-nanotube and nanorod heterojunction devices*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016. 152: p. 87-93 .124
- Hsu, Y.-K., et al., *Fabrication of homojunction Cu<sub>2</sub>O Solar Cells by electrochemical deposition*. Applied Surface Science, 2015. 304: p. 8-13 .125
- Zhu, C. and M.J. Panzer, *Etching of electrodeposited Cu<sub>2</sub>O films using ammonia solution for photovoltaic applications*. Physical Chemistry 7728,-Chemical Physics, 2016. 18(9): p. 7722 .126
- Wu, X., et al., *Engineering crystal orientation of p-Cu<sub>2</sub>O on heterojunction solar cells*. Surface Engineering, 2017. 33(7): p. 542-547 .127
- Nakaoka, K., J. Ueyama, and K. Ogura, *Photoelectrochemical behavior of electrodeposited Cu<sub>2</sub>O and Cu<sub>2</sub>O thin films on conducting substrates*. Journal of the Electrochemical Society, 2004. 151(10): p. C761-C765 .128
- Allam, N.K. and C.A. Grimes, *Electrochemical fabrication of complex copper oxide nanoarchitectures via copper anodization in aqueous and non-aqueous electrolytes*. Materials Letters, 2011. 65(12): p. 1949-1950 .129
- Zhu, C. and M.J. Panzer, *Synthesis of Zn: Cu<sub>2</sub>O thin films using a single step electrodeposition for photovoltaic applications*. ACS applied materials & interfaces, 2015. 7(10): p. 5624-5628 .130
- Schmidt-Whitley, R., M. Martinez-Clemente, and A. Revcolevschi, *Growth and microstructural control of single crystal cuprous oxide Cu<sub>2</sub>O*. Journal of Crystal Growth, 1974. 23(2): p. 113-120 .131
- Zheng, X., et al., *High carrier concentration ZnO nanowire arrays for binder-free conductive support of supercapacitors electrodes by Al doping*. Journal of colloid and interface science, 2016. 484: p. 155-161 .132

- Conway, B.E., *Transition from “supercapacitor” to “battery” behavior in electrochemical energy storage*. Journal of the Electrochemical Society, 1991. 138(7): p. 1039-1048. 133
- Ue, M., K. Ida, and S. Mori, *Electrochemical properties of organic liquid electrolytes based on quaternary onium salts for electrical double-layer capacitors*. Journal of the Electrochemical Society, 1994. 141(11): p. 2989-2996. 134
- Laidoudi, S., et al., *Growth and characterization of electrodeposited Cu<sub>2</sub>O thin films*. Semiconductor Science and Technology, 2013. 28(11): p. 11000. 135
- Fortin, E. and F. Weichman, *Hall effect and electrical conductivity of Cu<sub>2</sub>O monocrystals*. Canadian Journal of Physics, 1976. 54(7): p. 1051-1061. 136
- Mizuno, K., et al., *Structural and electrical characterizations of electrodeposited p-type semiconductor Cu<sub>2</sub>O films*. Journal of The Electrochemical Society, 2005. 152(8): p. C1179-C1182. 137
- Yang, Y., et al., *Cu<sub>2</sub>O/CuO bilayered composite as a high-efficiency photocathode for photoelectrochemical hydrogen evolution reaction*. Scientific reports, 2016. 6: p. 30108. 138
- Allam, N.K. and C.A. Grimes, *Formation of vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays using a fluoride free HCl aqueous electrolyte*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. 111(35): p. 13028-13032. 139
- Wei-Ying, Z., et al., *Dependence of photovoltaic property of ZnO/Si heterojunction solar cell on thickness of ZnO films*. Chinese Physics Letters, 2008. 25(5): p. 1829. 140
- Voznyi, A., et al., *Structural and electrical properties of SnS<sub>2</sub> thin films*. Materials Chemistry and Physics, 2016. 173: p. 52-61. 141

Ganose, A.M. and D.O. Scanlon, *Band gap and work function tailoring of SnO<sub>2</sub> for improved transparent conducting ability in photovoltaics*. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(7): p. 1467-1470 .147

## Abstract

The main purpose of this research is fabrication of all-oxide solar cell based on abundant materials in IRAN and utilizing low cost and scalable fabrication process.  $\text{Cu}_2\text{O}$  is utilized as the absorber layer and employed in module dimension ( $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ ) employing two methods, thermal oxidation of Cu foil (Sarcheshmeh Copper Complex) and electrochemical deposition methods. The produced layers have been utilized as the active layers of photovoltaic cells as well as photoelectrochemical cells. Transparent conductive glasses have been fabricated in large scale with ohmic resistivity less than  $100\text{ ohm cm}^{-1}$  and transparency larger than  $80\%$ , that potentially can be produced in low temperatures (less than  $100^\circ\text{C}$ ). To investigate the precise value of main charge carrier density, the modified method based on Mott-Schottky has been employed; the introduced method in this research is applicable for unstable materials in water-based solvents. In the next step, photovoltaic as well as photoelectrochemical cells produced based on  $\text{Cu}_2\text{O}$  as the active layer and electron transport layer and buffer layers based on ZnO, AZO,  $\text{SnS}_2$ , perovskite,  $\text{Cu}_2\text{O}$  nanosphere, ZnO:Cu. In addition the fabrication process has been modified to produce large scale oxide layers by developing movable oven. By making parallel and serial connections and fabrication of mini-module. Maximum photocurrent up to  $10\text{ mA}$  and photovoltage up to  $1\text{ V}$  has been achieved.

Keywords: solar cells, copper oxide, Zinc oxide, AZO, Mott-Schottky

