

بررسی ویژگی‌های نوری، ساختاری و الکتریکی لایه نازک CuInSe_2 به روش اسپری گرماکافت با بهینه‌سازی میزان سدیم در ساختار

مریم هاشمی^۱، سید محمدباقر قریشی^{۱*}، فریبا تاج‌آبادی^{۲*}، نیما تقوی‌نیا^{۳*}

۱- دانشکده فیزیک- اپتیک ولیزر، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

۲- پژوهشکده موادانرژی، تهران، ایران

۳- دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

چکیده: لایه جاذب، قلب یک سلول خورشیدی است که در عملکرد آن نقش مهمی ایفا می‌کند. در سال‌های اخیر Cu(In,Ga)Se_2 به‌عنوان لایه جاذب در سلول‌های خورشیدی کلکوژنی بسیار مورد توجه بوده است. در این پژوهش از روش لایه‌نشانی ارزان، سریع و با قابلیت تجاری اسپری گرماکافت به‌منظور ساخت لایه‌های CuInSe_2 استفاده شده است. سپس تأثیر زمان غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول حاوی سدیم بر ویژگی‌های الکتریکی، نوری، ساختاری و ریخ‌شاسی لایه‌های اسپری شده بررسی و مقدار بهینه سدیم در ساختار معرفی شده است. آنالیزهای انجام‌شده برای بررسی ویژگی‌های مذکور، شامل الگوی پراش پرتوایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) با قابلیت آنالیز عنصری (EDS)، طیف‌سنجی عبوری (UV-Vis)، آنالیز الکتروشیمیایی موت‌شاتکی و اندازه‌گیری منحنی جریان-ولتاژ در تاریکی بوده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که تغییر زمان غوطه‌وری در محلول و در نتیجه مقدار سدیم در ساختار، بر بلورینگی و ویژگی‌های ریخت‌شناسی لایه‌ها اثرگذار است. لایه‌های به‌دست آمده از زمان غوطه‌وری ۱۵ دقیقه در مقایسه با زمان‌های ۵ و ۱۰ دقیقه ریزدانه‌تر بوده و در تصویرهای سطح مقطع عرضی نیز متخلخل هستند. درحالی‌که بهترین بلورینگی و بیش‌ترین تحرک‌پذیری حفره ($\sim 10^{-1} \text{cm}^2/\text{V.s}$) برای نمونه با زمان غوطه‌وری ۱۰ دقیقه به‌دست آمده است. با وجود آن‌که، همه لایه‌ها دارای رسانایی نوع p هستند، چگالی حامل‌های پذیرنده با نفوذ سدیم در ساختار از 10^{19} تا 10^{17}cm^{-3} تغییر کرده است. اگرچه، سطح‌های انرژی ساختار نوری با تغییر زمان غوطه‌وری تغییر قابل مشاهده‌ای نمی‌کند. البته با تغییر زمان غوطه‌وری گاف انرژی مستقیم از ۱٫۳۸ تا ۱٫۴۱ eV تغییر کرده است. به طوری‌که پهن‌شدگی گاف انرژی با مقدار ۱٫۴۱ eV برای مقدار بهینه سدیم با زمان غوطه‌وری ۱۰ دقیقه قابل مشاهده است. به‌طور کلی با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده از این پژوهش می‌توان با بهره‌گیری از مقدارهای بهینه شده سدیم در ساختار سلول خورشیدی از لایه CuInSe_2 در ساختارهای متفاوت اپتو الکترونیکی بهره برد.

واژگان کلیدی: CuInSe_2 ، لایه جاذب، سلول خورشیدی نانو ساختار، اسپری گرماکافت، غوطه‌وری

* taghavinia@sharif.edu

* f.tajabadi@merc.ac.ir

* mghorashi@kashanu.ac.ir

۱- مقدمه

لایه‌های نازک CuInSe_2 به علت ویژگی‌های الکترونی و نوری مطلوب شامل گاف انرژی مستقیم، ضریب جذب بالا، پایداری و ثبات بالا، مقاومت در برابر تشعشع، قابلیت رسوب به صورت نیمه‌هادی نوع p و نوع n در بین انواع لایه‌های نازک پلی بلور جذابیت بالایی دارند. به همین دلیل‌های نام‌برده شده، این دسته از لایه‌های نازک کاربردهای زیادی، مانند لایه جذب در سلول‌های خورشیدی لایه‌نازک، لایه انتقال‌دهنده حفره و کاربردهای اپتو-الکترونیکی برای تولید اقتصادی برق دارند [۱، ۲]. روش‌های رسوب لایه‌های CuInSe_2 به دو گروه روش‌های تحت خلاء و روش‌های غیرخلاء تقسیم می‌شوند. از معایب استفاده از روش‌های خلاء می‌توان به مواردی همانند هزینه تولید بالا، عدم به‌کارگیری آسان در تولید تجاری، پیچیدگی فرایند تولید، عدم دستیابی به یکنواختی در بُدهای بزرگ و غیره اشاره کرد. روش‌های غیر خلاء برای لایه‌نشانی CuInSe_2 به لحاظ روش لایه‌نشانی و مقیاس اختلاط مواد پیش‌ماده شامل روش الکتروسوب^۱ و رسوب حمام شیمیایی^۲، روش‌های مبتنی بر نانوذرات با لایه‌نشانی به یکی از روش‌های رسوب مانند چاپ^۳، روش‌های پاششی^۴، دکتر بلید^۵ و پوشش‌دهی چرخشی^۶ هستند. روش‌های مبتنی بر محلول‌های پیش‌ماده مولکولی، نیز جز روش‌های غیرخلاء هستند که در این فرایند محلول‌های پیش‌ماده مولکولی را از راه روش‌های مکانیکی مانند اسپری کردن یا پوشش‌دهی چرخشی روی یک زیر لایه، لایه‌نشانی می‌کنند [۷-۳]. در این بین آرایش لایه جذب با عنصرهای متفاوت می‌تواند به افزایش کارایی سلول منجر شود. از این رو، پژوهشگران تصمیم گرفتند اثر آلایندگی‌های متفاوت را بر ویژگی‌های لایه جذب CuInSe_2 بررسی کنند. سوریانارایانان^۷ و همکاران اثر آلایندگی لایه CuInSe_2 را با آنتیموان بررسی کردند و توانستند این نیم‌رسانا را تبدیل به نیم‌رسانای نوع n کنند [۸]. کاری مشابه با افزودن وانادیم انجام شد و در این حالت نیز نیم‌رسانای به دست آمده نوع

n بود [۹]. گروهی از پژوهشگران، اثر آرایش لایه جذب CuInSe_2 را با تغییر نسبت Al/In از ۱ تا ۲ درصد عنصر آلومینیم در محلول اسپری بررسی کردند [۱۰]. ماهندران^۸ و همکاران اثر آرایش روی را با تغییر غلظت آن ۰/۲ تا ۰/۳ مولار در محلول اسپری مورد بررسی قرار دادند. در این ساختار عنصر روی به‌عنوان یک عنصر دهنده عمل می‌کرد و در دمای لایه‌نشانی ۳۵۰ تا ۳۲۵ درجه سانتی‌گراد رسانایی نوع n قابل مشاهده بود [۱۱]. گروه دیگری اثرهای وجود گالیم را با تغییر نسبت Ga/(In+Ga) آن از ۰ تا ۰/۴ درصد مولی در ساختار CuInSe_2 بررسی کردند که نسبت ۰/۲ درصد مقدار بهینه بود و بیشترین بازدهی در سلول به دست آمد [۱۲]. جانشینی گالیم به جای ایندیم به دلیل سایز اتمی کوچک‌تر آن نسبت به ایندیم در ساختار، باعث پهن‌تر شدن گاف انرژی شده که می‌تواند به افزایش ولتاژ مدار باز سلول منجر شود [۱۳]. دستیابی به فاز α در لایه‌های CuInSe_2 با توجه به مشخصات مورد نیاز برای کاربردهای فتوولتاییک ضروری است. در مطالعه‌های گذشته پژوهشگران دریافته‌اند که افزودن مقادیر کنترل‌شده گالیم یا سدیم به ساختار این امکان را فراهم می‌سازد تا در دمای اتاق و در محدوده ۲۲ تا 24.5% Cu تا تک فاز α ، تشکیل شود [۱۴]. در میان انواع پیش‌ماده‌های قلیایی متفاوت سدیم، بهترین بازدهی را در کاربردهای فتوولتاییک به دست آورده است. نقش سدیم به شکل‌های متفاوتی بیان شده است که ناشی از جنبه‌های متفاوت برهم‌کنش سدیم با ساختار لایه است. تأثیر عمده سدیم می‌تواند در غیرفعال کردن مرز دانه‌ها، ایجاد گرادیان در گاف انرژی، بهبود ریخت‌شناسی، هدایت الکتریکی لایه‌ها و کاهش غلظت عیب‌ها در لایه جذب بیان شود [۱۵]. نخستین بار اهمیت آرایش سدیم در لایه‌های جذب CuInSe_2 توسط هدستروم^۹ و همکاران در سال ۱۹۹۳ مطرح شد [۱۶]. به‌طور غالب، سدیم از بستر شیشه سودا لایم از راه لایه پیوند پستی مولیبدن در طول فرایند رسوب لایه جذب به لایه CuInSe_2 رسوب می‌کند. به‌منظور کنترل بهتر مقدار سدیم، روش‌های دیگری مانند استفاده از یک پیش لایه‌نازک حاوی سدیم، تبخیر ترکیب‌های سدیم و یا پیش‌ماده‌های حاوی سدیم

1. Electrodeposition
2. Chemical Bath Deposition
3. Print
4. Spray
5. Dr Blade
6. Spin coating
7. Sriyanarayanan

8. Mahendran

9. Hedstrom

مانند NaF و $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{Se}$ در ترکیب لایه نیز استفاده شده است [۱۷]. در روش‌های لایه‌نشانی لایه جاذب به روش محلول نیز به دو روش می‌توان سدیم را وارد ساختار لایه جاذب کرد. روش اول به صورت افزودن ترکیب‌های حاوی سدیم به محلول پیش‌ماده‌ها و روش دوم به صورت غوطه‌ور کردن لایه جاذب در محلول حاوی نمک سدیم است که پس از این مرحله، نمونه‌ها در جو حاوی سلیسیم گرما داده می‌شوند [۱۸ و ۱۹]. براساس مطالعه‌های ما تاکنون، مطالعه منظمی بر تأثیر زمان غوطه‌وری و بهینه‌سازی مقدار سدیم در ساختار لایه‌های CISE انجام نشده است. از این رو، با توجه به اهمیت قابلیت تجاری بودن سلول‌های خورشیدی در این پژوهش از روش‌های غیرخلاء (روش اسپری گرماکافت^۱) و از پیش‌ماده‌های مولکولی برای ساخت لایه‌های CISE استفاده شده است. بنابراین، در ادامه تأثیر زمان غوطه‌وری لایه‌های CISE در محلول حاوی سدیم کلراید بر ویژگی‌های ساختاری، اپتیکی، الکتریکی و الکتروشیمیایی لایه‌ها بررسی شده است.

۲- قسمت تجربی

۲-۱- مواد و ساخت

لایه‌های نازک CISE به روش اسپری گرما کافت محلول آبی روی زیر لایه‌های رسانای FTO ($15 \Omega/\text{sq}$, Dyesol) به مساحت 2.8×8.4 سانتی‌متر مربع لایه‌نشانی شده‌اند. محلول پیش‌ماده مولکولی با استفاده از مخلوطی از نمک‌های مس، ایندیم و تیوره در آب بدون یون تهیه شد. غلظت مس یدید و ایندیم کلراید 0.1 مولار و غلظت سولفور 0.4 مولار در نظر گرفته شد. مس یدید (98% , CuI, Merck)، ایندیم کلراید (99.99% , InCl_3 , STREM) و تیوره (99% , $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, ACROS) و (پودر سلیسیم، 99% , Se, Merck) به ترتیب به عنوان منابع مس، ایندیم و تیوره استفاده شده است. همچنین، برای مطالعه اثر زمان غوطه‌وری نمونه‌ها از محلول 0.1 مولار سدیم کلراید (98% , NaCl, Merck) در نظر گرفته شده است.

۲-۲- روش لایه‌نشانی

زمان‌های متفاوتی برای غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول حاوی سدیم با یک نسبت ثابت سولفور به ایندیم و مس به ایندیم استفاده شده است. بر پایه مطالعات اولیه در این کار، برخی پارامترهای لایه‌نشانی مانند دمای زیر لایه در حین لایه‌نشانی در 350°C ، نرخ لایه‌نشانی 4 ml/min و فاصله زیر لایه تا نازل 15 cm ثابت در نظر گرفته شده‌اند. نمونه‌ها بعد از لایه‌نشانی به کمک نگه‌دارنده در زمان‌های متفاوت در محلول 0.1 مولار سدیم کلراید غوطه‌ور می‌شوند. لازم است بعد از خروج از محلول سطح نمونه با آب بدون یون شسته شود تا مقدار سدیم اضافی که در لایه نفوذ نکرده است از روی سطح پاک شود. در آخر نمونه‌ها وارد مرحله باز پخت در جو نیتروژن شده و سلیسیم‌دار می‌شوند، زمان فرایند سلیسیم‌دار کردن نمونه‌ها 15 دقیقه، فشار سلنایز 500 تور و دمای فرایند 500°C است. همچنین، برای سهولت در نام‌گذاری، لایه‌های تهیه‌شده با زمان غوطه‌وری 5 دقیقه، CN5 لایه‌های تهیه‌شده با زمان غوطه‌وری 10 دقیقه، CN10 و لایه‌های تهیه‌شده با زمان غوطه‌وری 15 دقیقه، CN15 نام‌گذاری شده‌اند.

۲-۳- مشخصه یابی

میکرو ساختار و ریخت‌شناسی نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی گسیل میدان روبشی (FESEM) مدل Philips XL30 و ویژگی‌های ساختار بلوری نیز با الگوی پراش پرتو ایکس ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) مدل (X'Pert Pro MPD, PANalytical) بررسی شد. ویژگی‌های نوری نیز با اندازه‌گیری طیف عبور توسط دستگاه طیف‌سنجی نوری UV/Vis مدل (Lamda 25, Perkin Elmer) مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی ویژگی‌های الکتروشیمیایی از آنالیز موت شاتکی (MS)^{۱۱} استفاده شد که این آنالیز در یک سیستم سه الکترودی در محلول 0.5 M Na_2SO_4 به عنوان الکترولیت با استفاده از سیستم H(IRASOL)EIS-26 انجام شد. در این آنالیز از الکترودهای کار (FTO/CIS(e))، مرجع ($\text{Ag/AgCl}_3 \text{ M KCl}$) و شمارنده (Pt) استفاده شده است. فرکانس اندازه‌گیری 1 kHz و ولتاژ بایاس از 0.3 تا -0.6 V با سرعت جاروب 50 mV/s در شرایط محیط بعد از زمان تعادل 5 s است. تحرک پذیری نمونه‌ها نیز با اندازه‌گیری منحنی ولتاژ-جریان در تاریکی و با دستگاه پتانسیو استات (2400 Keithley) اندازه‌گیری شد.

10. Spray pyrolysis

11. Mott-Schottky analysis

۳- نتیجه‌ها و بحث

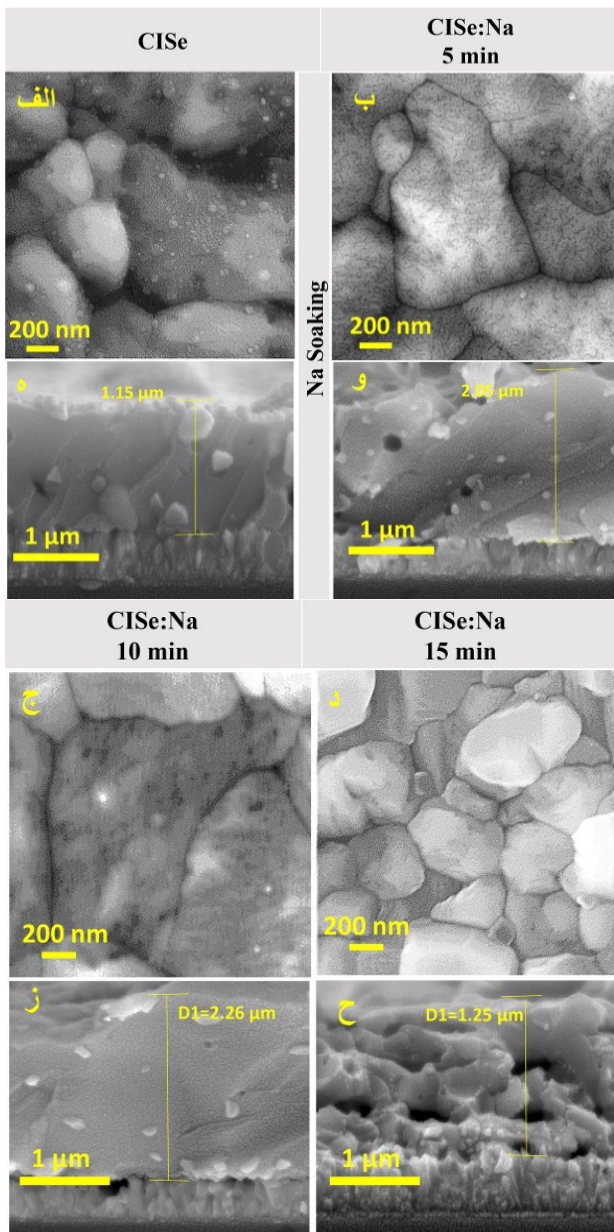
۳-۱- ویژگی‌های ساختاری

در شکل ۱ (الف-ح)، تصاویر FESEM لایه‌های CISE نشان داده شده است. از آنجا که سدیم در طی فرایند سلنیم‌دار کردن نمونه‌ها از سطح به توده ماده و مرز دانه‌ها نفوذ کرده و رشد دانه‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۲۰ و ۲۱]. از این‌رو، برای بررسی اثر سدیم بر ریخت‌شناسی نمونه‌ها از تصاویر FESEM بعد از فرایند سلنیم‌دار کردن نمونه‌ها استفاده شده است. اگرچه، از نظر تصویرهای سطحی، همه لایه‌ها دارای سطحی پکیده، بدون ترک و حفره هستند که سطح زیرلایه را پوشش داده‌اند؛ اما با تغییر مدت‌زمان غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول حاوی سدیم ریخت‌شناسی متفاوتی قابل مشاهده است.

با توجه به تصویرهای سطح نمونه‌ها با ورود سدیم به ساختار سایز دانه و ضخامت لایه‌ها افزایش می‌یابد (شکل ۱ الف-ج)، اگرچه این مطلب برای زمان غوطه‌وری بیش از ۱۰ دقیقه صادق نیست. با افزایش میزان سدیم در ساختار (برای زمان غوطه‌وری بیش از ۱۰ دقیقه) افزون بر کاهش سایز دانه‌ها و ضخامت نمونه وجود حفره‌ها در تصویرهای عرضی قابل مشاهده است که می‌تواند ناشی اثرهای جداسازی دانه‌ها به دلیل مقدار زیاد سدیم در ساختار باشد (شکل ۱ د، ح) [۲۰ و ۲۲].

یک‌لایه جاذب پکیده و بدون حفره دارای چندین مزیت مانند پوشش کامل سطح زیرلایه رسانا و در نتیجه تسهیل انتقال بار، باز ترکیب کمتر در محل پیوند جاذب با لایه انتقال‌دهنده الکترون و زیرلایه و کاهش مسیرهای شانت باشد [۲۳]. با مقایسه تصویرهای سطحی و عرضی نمونه‌ها قبل و پس از نفوذ سدیم به نظر می‌رسد مدت‌زمان بهینه برای غوطه‌وری نمونه در محلول سدیم کلرید ۱۰ دقیقه است (شکل ۱- الف، ه، ج، ز) و زمان کمتر با وجود افزایش نسبی ضخامت نمونه تأثیر قابل توجهی بر رشد دانه‌ها نخواهد داشت (شکل ۱- ب، و). مقدار مناسب سدیم در ساختار دارای تأثیر قابل توجهی بر سرعت رشد لایه‌های CISE ناشی چینش لایه‌های متفاوت روی یکدیگر دارد. همچنین، ممانعت از تشکیل فاز به دلیل پایداری فازهای میانی ترکیب‌های دوتایی حاوی مس عامل ریخت‌شناسی بهتر در نمونه‌های حاوی سدیم است. از طرف دیگر سدیم احتمال اکسید شدن مرز دانه‌ها

را افزایش داده و منجر به غیرفعال شدن مرز دانه‌ها می‌شود. این امر می‌تواند با افزایش آرایش خالص لایه توسط اختلاط سدیم از راه کاهش بارهای مثبت در مرز دانه مشاهده شود [۱۷، ۲۴ و ۲۵]. اندازه سایز دانه‌ها به کمک نرم‌افزار ImageJ در جدول (۱) نشان داده شده است.

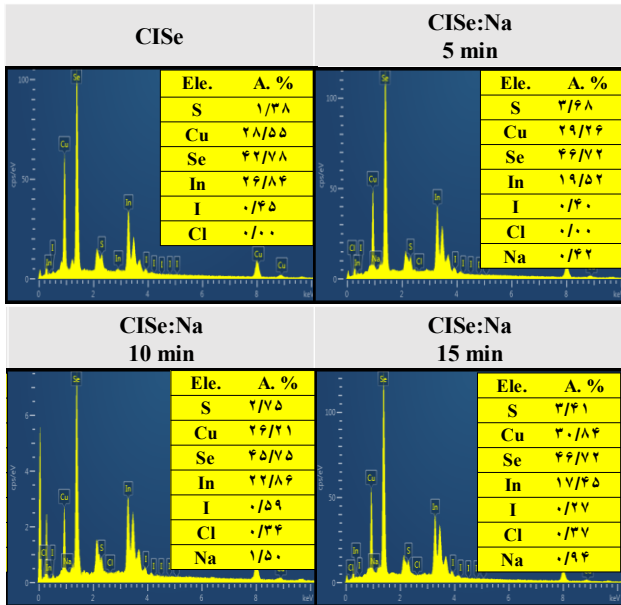


شکل ۱: تصویرهای FESEM سطحی از لایه‌های نازک CISE و CISE:Na

جدول ۱: اندازه سایز دانه‌های لایه‌های نازک CISE و

CISE:Na

سایز دانه (μm)	CISE	۱/۲۵۷
	زمان غوطه وری نمونه	CISE
۵ دقیقه		۱/۳۱۵
۱۰ دقیقه		۱/۷۴۰
۱۵ دقیقه		۰/۶۹۵



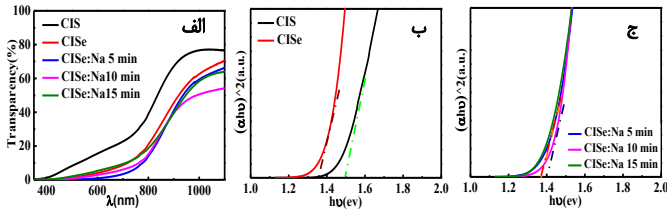
شکل ۲: طیف آشکار شده در آنالیز عنصری EDS در لایه‌های CISE و CISE:Na

جدول ۲: نتیجه‌های آنالیز عنصری لایه‌های نازک CISE و CISE:Na

CISE	زمان غوطه وری نمونه	Cu/In	S/In	Se/In	Na/In	S+Se/In	(Cu+In)/(S+Se)
		-	۱/۰۶	۰/۰۵	۱/۵۹	-	۱/۶۴
	۵ دقیقه	۱/۴۹	۰/۱۸	۲/۳۹	۰/۰۲	۲/۵۷	۰/۹۶
	۱۰ دقیقه	۱/۱۴	۰/۱۲	۲/۱۲	۰/۰۶	۲/۱۲	۱/۰۱
	۱۵ دقیقه	۱/۷۶	۰/۱۹	۲/۶۹	۰/۰۷	۲/۸۸	۰/۹۵

در شکل ۳، نمودار XRD نمونه CISE با نمونه حاصل از بهینه‌سازی مقدار سدیم (CN10) مقایسه شده است. براساس کارت‌های استاندارد (JCPDS no.085-1575, 01-075-0107) به ترتیب برای لایه‌های CIS و CISE، مکان پیک‌های پراش براگ در زوایای 17.158° ، 20.4° و 21.1° و 21.1° و 30.3° در ساختار تتراگونال هستند. با این تفاوت که در مقایسه با کارت استاندارد نمونه CISE یک جابه‌جایی پیک به سمت زوایای بزرگ‌تر قابل مشاهده است. این پدیده می‌تواند ناشی از عدم جایگزینی کامل سولفور با سلنیم باشد (شکل ۳-الف). بنابراین لایه‌ها دارای ترکیبی از سولفور و سلنیم هستند که ساختاری با ترکیب $\text{CI}(\text{S}, \text{Se})$ ایجاد کرده‌اند [۲۱]. این نتیجه با نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز EDS نیز همخوانی دارد. نکته قابل توجه آن‌که، با ورود سدیم در ساختار این جابه‌جایی پیک به سمت زوایای بزرگ‌تر کمتر بوده و فرایند سلنیم‌دار کردن نمونه‌ها موفق‌تر عمل کرده است (شکل ۳-ب). از طرف دیگر، با

نسبت اتمی عناصر در لایه‌های CISE با استفاده از آنالیز نیمه کمی عنصری EDS بررسی شد (جدول ۲ و شکل ۲). اگرچه نسبت پیش‌ماده‌های مس به ایندیم به گونه‌ای در نظر گرفته شد که نسبت این عناصر برای هر سه نمونه در محلول اولیه پیش‌ماده معادل ۱ باشد ولی آنالیز عنصری EDS نشان می‌دهد که پس از لایه‌نشانی و باز پخت، این نسبت برای لایه‌های سلنیز شده، از ۱۶۰ تا ۱/۷۶ به ترتیب پیش و پس از غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول سدیم تغییر می‌کند؛ بنابراین، به طور نسبی برای CN15، لایه‌ها در نهایت از مس غنی‌تر هستند، اگرچه نمونه CN10 در نهایت به مقدار استوکیومتری نزدیک‌تر است. واکنش سدیم با سلنیم و تشکیل ترکیب‌های میانی یکی از فرایندهای اصلی است. از این‌رو، در طول رشد لایه‌ها، اختلاط سدیم و سلنیم منجر به تشکیل ترکیبات NaSe_x می‌شود. این امر روند رشد لایه را آهسته می‌سازد و ورود سلنیم به داخل لایه را بهبود می‌بخشد. از این‌رو، با توجه به نتیجه‌های به دست آمده در جدول (۲) نیز کمترین مقدار سولفور در نمونه CN10 باقی‌مانده است که نشان‌دهنده جایگزینی بهتر سولفور با سلنیم و رشد بهتر دانه‌هاست. با این حال آرایش سدیم بیش از مقدار معینی منجر به تخریب عملکرد سلول می‌شود و مشکلات چسبندگی لایه جاذب به وجود خواهد آمد. همچنین، نشان داده شده است که مقدارهای زیاد سدیم منجر به کاهش سایز دانه‌ها و تشکیل لایه‌های متخلخل می‌شود که با نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز FESEM نیز در تطابق خوبی است [۱۷]. از این‌رو، به نظر می‌رسد مقدار بهینه سدیم در ساختار نمونه CN10 با نسبت $\text{Na/In} = 0.6$ است.



شکل ۴: (الف) طیف عبور لایه‌های نازک با زمان‌های مختلف غوطه‌وری در محلول حاوی سدیم، بر روی زیر لایه شیشه/FTO، (ب) محاسبه گاف انرژی مستقیم لایه‌های CIS و CISE و (ج) محاسبه گاف انرژی مستقیم لایه‌های CISE:Na.

مقدار گاف انرژی لایه‌ها، برای گذار مستقیم برابر 3.750 ، $1/1$ و 1.41 eV به ترتیب برای لایه‌های CIS، CISE و CISE:Na با زمان غوطه‌وری ۱۰ دقیقه اندازه‌گیری شد. افزایش حجم سلول واحد با ورود سدیم به شبکه CISE باعث پهن‌شدگی گاف انرژی می‌شود، این پهن‌شدگی برای نمونه *CN10* نسبت به دو نمونه دیگر بیشتر است که نشان‌دهنده وجود

مقدار بهینه سدیم در ساختار است [۲۵].

جدول ۳: اطلاعات مربوط به آنالیز UV-vis لایه‌های نازک CIS و CISE و *CN10*

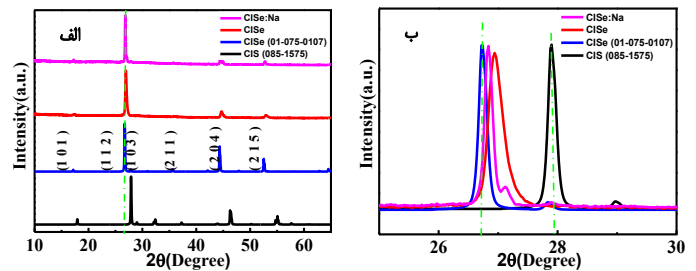
λ (nm)	CIS	۱/۵۰
	CISE	۱/۳۷
	CISE	زمان غوطه‌وری نمونه
	۵ دقیقه	۱/۳۸
	۱۰ دقیقه	۱/۴۱
	۱۵ دقیقه	۱/۳۸

۴- ویژگی‌های الکتریکی

۴-۱- تحرک پذیری حفره

تحرک پذیری لایه‌ها از 10^{-3} به $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ از نمونه CIS به *CN10* تغییر می‌کند. منحنی ولتاژ-جریان لایه‌های نازک CIS(e) و *CN10* در شرایط تاریکی در شکل ۵ نشان داده شده است. رفتار خطی نمودارها نشان‌دهنده یک پیوند اهمی مناسب برای یک لایه جاذب با پیوندهای رسانا در سلول‌های خورشیدی است. این رفتار اهمی می‌تواند در طی فرایند تونل زنی

توجه به شکل (۳-ب)، بلورینگی لایه‌های *CN10* در مقایسه با لایه‌های CIS و CISE بیشتر است که می‌تواند ناشی از وجود سدیم در ساختار باشد چراکه سدیم زیت‌شناسی لایه را تحت تأثیر قرار داده و جهت‌گیری (۱۱۲) را نیز افزایش می‌دهد [۲۶]. همچنین، براساس نتیجه‌های به‌دست آمده از XRD با وجود مقدار بالای مس در ساختار نهایی هیچ‌کدام از فازهای ناخالصی مانند Cu_xSe ، قابل مشاهده نیست.



شکل ۳: مقایسه الگوی پراش XRD لایه‌های نازک CIS و *CN10*

۳-۲- ویژگی‌های نوری

طیف عبور و گاف انرژی مستقیم لایه‌های CIS، CISE و نمونه‌های CISE با استفاده از زمان‌های غوطه‌وری متفاوت در محلول سدیم کلرید در شکل ۴ نشان داده شده است. برای طول‌موج‌های کوچک‌تر از گاف انرژی، عبور لایه‌ها حدود ۴۰ تا ۸۰٪ در گستره نور مرئی و مادون قرمز نزدیک (۳۵۰ تا ۱۱۰۰ nm) است. ضریب جذب نوری (α)، نقل و انتقالات الکترونی مربوط به گاف انرژی است و برای ($\alpha \geq 10^5 \text{ cm}^{-1}$) با استفاده از معادله (۱) بیان می‌شود [۲۷]:

$$\alpha \cong \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (1)$$

که A یک عدد ثابت، E_g گاف انرژی، $h\nu$ انرژی فوتون برخوردی و n پارامتری است که تعیین‌کننده نوع گذار الکترونی بین نوار ظرفیت و هدایت است. برای گذار مستقیم و مجاز، n معادل ۰/۵ است. بنابراین، براساس شکل ۴، گاف انرژی لایه‌ها از راه برون‌یابی خط مستقیم منحنی $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به $h\nu$ تا قطع کردن محور افقی به‌دست می‌آید. اطلاعات محاسبه‌شده در جدول ۳ آورده شده است.

تعداد جاهای خالی سلنیم V_{Se} باشد [۱۷ و ۲۵]. لذا، اثر کلی وجود سدیم بهینه در ساختار، ۳ مرتبه افزایش در تحرک پذیری حامل‌ها است که به‌طور مستقیم از افزایش در رسانایی الکتریکی ناشی می‌شود که عامل مهمی در کارایی سلول‌های خورشیدی است. گزارش‌های متفاوتی از رسانایی لایه‌های CISe:Na ارائه شده است که با نتیجه‌های ما مطابقت خوبی دارد [۳۲ و ۳۳].

۴-۲- ویژگی‌های الکتروشیمیایی

ویژگی‌های نیمه‌رسانایی هر ماده نیم‌رسانا مانند چگالی حامل‌ها و سطح‌های انرژی نوار هدایت، ظرفیت و نوع رسانش، تأثیر بسزایی بر عملکرد سلول خورشیدی دارد. این ویژگی‌ها از نمودار موت-شاتکی که شامل معکوس مربع ظرفیت خازنی (C_{sc}) بر حسب ولتاژ بایاس (V) است، قابل محاسبه است. از شیب ناحیه خطی نمودار برای تخمین چگالی حامل‌ها (N_D) و از برون‌یابی شیب ناحیه خطی با محور پتانسیل برای تعیین مکان پتانسیل نوار تخت (V_{fb}) بر اساس معادله ۳ استفاده می‌شود [۳۳]:

$$\frac{A^2}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_r e N_D} \left(V - V_{fb} - \frac{KT}{e} \right) \quad (3)$$

جدول ۵: ویژگی‌های الکتریکی استخراج شده از آنالیز موت شاتکی

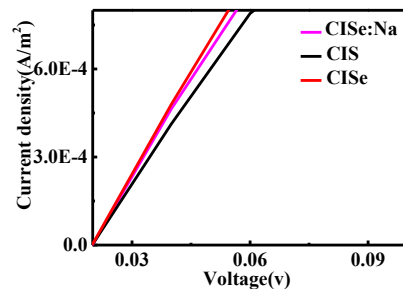
Energy (eV)	E_c	E_f	E_v	V_{fb} (V vs. Ag/AgCl)	N_A (cm^{-3})
CIS	-۳/۵۶	-۴/۸۲	-۵/۰۶	۰/۱۴	$۱۰^{۱۶} \times ۲/۵$
CISe	-۳/۴۳	-۴/۷۶	-۴/۸۰	۰/۰۸	$۱۰^{۱۶} \times ۱/۶$
CISe: Na	-۳/۴۷	-۴/۷۹	-۴/۸۸	۰/۱۰	$۱۰^{۱۶} \times ۷/۴$

در این معادله ϵ_0 ، ϵ_r ، K ، T و A به ترتیب ثابت دی‌الکتریک ماده CIS(e) (در این پژوهش برابر $۱۳/۶$) [۳۴]، ثابت گذردهی خلأ، بار الکترون، ثابت بولتزمن، دما (کلوین) و مساحت سطح لایه در معرض تماس با الکترولیت هستند. از شیب منفی منحنی‌های موت-شاتکی در ناحیه خطی در شکل ۶ می‌توان دریافت که نمونه‌ها دارای رسانایی نوع p هستند.

توسط دام‌های کمکی ۱۲ و یا افزایش تونل‌زنی حامل‌ها به‌وسیله یک سد پتانسیل خیلی باریک در محل پیوند لایه جاذب نوع p و زیر لایه شفاف و رسانای نوع n^+ توصیف شود [۲۸ تا ۳۰]. با توجه به شیب ناحیه خطی و به کمک معادله ۲ می‌توان تحرک پذیری نمونه‌ها را محاسبه کرد [۳۱]:

$$J = N_A e \mu V / d \quad (2)$$

در این معادله J چگالی جریان، N_A چگالی حامل‌های پذیرنده، e بار الکترون، μ تحرک‌پذیری نمونه، V ولتاژ اعمال شده، d فاصله بین دو الکتروود (ضخامت نمونه) است. ساختار مورد استفاده در این اندازه‌گیری، شیشه لایه‌نشانی شده با طلا / گرافیت / CIS / FTO است. مقدارهای تحرک‌پذیری لایه‌ها در جدول ۴ آورده شده است.



شکل ۵: منحنی ولتاژ-جریان لایه‌های نازک CIS(e) و CNIO در شرایط تاریکی

جدول ۴: اطلاعات مربوط به تحرک پذیری نمونه‌های به‌دست آمده از آنالیز جریان-ولتاژ در حالت تاریکی

تحرک پذیری حفره ($cm^2/V.s$)	CIS	$۱/۵ \times ۱۰^{-۳}$
	CISe <td>$۱/۷ \times ۱۰^{-۲}$</td>	$۱/۷ \times ۱۰^{-۲}$
	CISe: Na <td>$۱/۰ \times ۱۰^{-۱}$</td>	$۱/۰ \times ۱۰^{-۱}$

مقاومت کمتر $CNIO$ ناشی از اصلاح ویژگی‌های ریزساختار، رشد دانه‌ها و کاهش مرز دانه‌ها است. به‌علاوه با جایگزینی Na تمایل برای تشکیل فازهایی ترکیبی نقص‌های منظم ۱۳ (ODC) کمتر شده، محدوده ترکیبی مربوط به کالکوپیریت تک فاز گسترده‌تر و هدایت الکتریکی افزایش می‌یابد. بنابراین، هدایت الکتریکی بالاتر لایه‌های حاوی سدیم می‌تواند ناشی از کاهش

12 trap-assisted tunneling

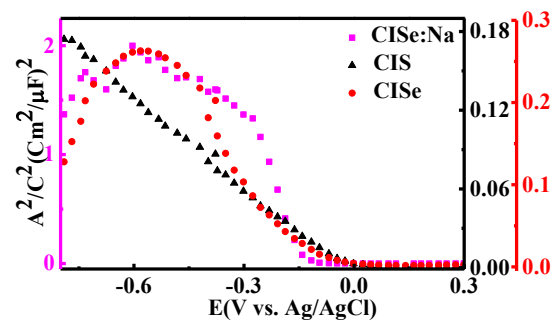
13 Ordered Defect Compounds

نتیجه‌های به‌دست آمده از آنالیزهای متفاوت در این پژوهش وجود دارد. لایه‌ها برای همه زمان‌های غوطه‌وری در گستره نور مرئی، عبوری کمتر از حدود ۵۰ درصد را نشان می‌دهند. با تغییر زمان غوطه‌وری، گاف انرژی مستقیم از ۱/۳۸ eV تا ۱/۴۱ تغییر کرده است که بیشترین پهن‌شدگی گاف انرژی برای نمونه بهینه (CN10) قابل مشاهده است. در مقایسه نمونه CIS(e) با نمونه بهینه CN10 با کارتهای استاندارد همه لایه‌ها دارای ساختار بلوری تترگونال هستند. تصویرهای FESEM تأیید می‌کند که نمونه CISE، CN5 و CN10 دارای ساختاری متراکم، درشت‌دانه، همگن و بدون ترک هستند که سطح زیرلایه را پوشش داده‌اند. درحالی‌که لایه‌های CN15 دارای ساختاری ریزدانه‌تر بوده که در تصویرهای سطح مقطع عرضی متخلخل نیز هستند، این تخلخل‌ها با افزایش مقدار سدیم قابل مشاهده هستند. از نظر الکتریکی همه لایه‌ها دارای رسانایی نوع p هستند. اگرچه اطلاعات به‌دست‌آمده از آنالیز موت - شاتکی نشان می‌دهد که چگالی حامل‌های پذیرنده برای CN10 ($\sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$) یک مرتبه کوچک‌تر از نمونه CISE ($\sim 10^{18} \text{cm}^{-3}$) است که این اختلاف در شرایط پیش از سلنایز به دومرتبه بزرگی ($\sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$) افزایش می‌یابد. تحرک پذیری حفره‌ها برای CN10 ($\sim 10^{-1} \text{cm}^2/\text{V.s}$) به‌طور عمده‌ای (حداقل ۳ مرتبه) بیشتر از فیلم‌های CIS ($\sim 10^{-3} \text{cm}^2/\text{V.s}$) و CISE ($\sim 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V.s}$) است. بنابراین، باوجود سدیم در ساختار مقاومت لایه‌ها به‌طور عمده‌ای کاهش می‌یابد. به‌طور کلی با توجه به داده‌های ارائه‌شده در این پژوهش می‌توان با بهره‌گیری از مقادیر بهینه‌شده سدیم در ساختار از لایه CISE:Na در ساختارهای متفاوت اپتو-الکترونیکی بهره برد.

مراجع

[1] R.B.K. Jitendra P. Sawant, International Journal of Engineering Research and General Science 3(2015).

[2] P.R.R. O. P. AGNIHOTRI, R. THANGARAJ, A.K. SHARMA AND ATUL RATURI, Thin Solid Films, 102 (1983) 291-297.



شکل ۶: نتیجه‌های موت-شاتکی شامل معکوس مربع ظرفیت خازنی (C) برحسب ولتاژ بایاس (V) برای لایه‌های مختلف CIS(e) و CN10

به‌طور کلی کاهش چگالی حامل‌ها بعد از فرایند سلنیم‌دار کردن نمونه می‌تواند ناشی از بهبود بلورینگی ساختار و کاهش مرز دانه‌ها و نیز جاهای خالی سلنیم باشد. از طرف دیگر، با توجه به نتیجه‌های آنالیز عنصری نیز لایه‌های CN10 به لحاظ مقدار سلنیم غنی‌تر بوده و بنابراین جاهای خالی سلنیم کمتر است. از سوی دیگر وجود سدیم در ساختار نیز باعث غیرفعال شدن مرز دانه‌ها می‌شود و از این‌رو، انتظار می‌رود لایه‌های CN10 چگالی نقص‌های کمتری داشته باشند [۲۲ و ۲۵]. همچنین، شیب بیشتر نمودار موت شاتکی برای CN10 در مقایسه با دو نمونه دیگر نشان‌دهنده چگالی حامل کمتر، از مرتبه 10^{17}cm^{-3} است که در توافق خوبی با سایر مقاله‌ها است [۳۳، ۳۵ و ۳۶]. از طرفی، یک پارامتر اساسی دیگر در دستگاه‌های اپتو-الکترونیکی مکان پتانسیل نوار تخت (V_{fb}) در تماس با الکترولیت است که خمش نواری و انتقال حامل‌های بار را در محل تماس با الکترولیت کنترل می‌کند [۳۷]. مثبت‌تر بودن مکان پتانسیل نوار تخت در این کار نسبت به سایر پژوهش‌های انجام‌شده (-0.151 V و -0.11 V) می‌تواند نشان‌دهنده قابلیت بهتر انتقال حامل‌های بار در محل پیوند باشد [۳۳، ۳۸ و ۳۹]. ویژگی‌های الکتروشیمیایی به‌دست‌آمده از آنالیز موت-شاتکی لایه‌های CIS(e) و CIS:Na در جدول (۵)، ارائه شده است.

۵- نتیجه‌گیری

لایه‌های CIS(e) به روش اسپری گرماکافت روی زیرلایه FTO لایه‌نشانی شد و اثر زمان‌های متفاوت غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول حاوی سدیم کلرید بررسی شد. با بررسی ویژگی‌های الکتریکی و فیزیکی لایه‌های CIS(e)، توافق خوبی بین

- [15] V.M.S.-R. J.M.Peza-Tapia, M.L.Albor-Aguilera, J.J.Cayente-Romero, L.R.De León-Gutiérrez, M.Ortega-López, *Thin Solid Films*, 490 (2005) 142-145.
- [16] J.H. Lars Stolt, John Kessler, Martin Ruckh, Karl Otto Velthaus, *Appl. Phys. Lett.*, 62 (1993) 597-599.
- [17] D. Rudmann, *Materials Science*, ETH Zürich, 2004.
- [18] S.U. Liam M. Welch, Mustafa Togay, Vincent Tsai, (2019).
- [19] S.L. Yun Sun, Wei Li, Shiqing Cheng, Yunxiang Zhang, Yiming Liu, Wei Liu, *Engineering*, 3 (2017) 452-459.
- [20] E.A. Susanne Siebentritt, Marcus Bär, Jakob Bombsch, *Adv. Energy Mater.*, 1903752 (2020) 1-15.
- [21] T.S. Willi Kogler, Erik Ahlswede, Michael Powalla, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 200 (2019) 109959.
- [22] E.A. Susanne Siebentritt, Marcus Bär, Jakob Bombsch, Emilie Bourgeois, *Adv. Energy Mater.*, 1903752 (2020) 1-15.
- [23] S.-B.X. Ya-Qiong Wang, Jian-Guo Deng and, L.-Z. Gao, *Soc. open sci.*, 4 (2017) 170980.
- [24] Y. Hamakawa, *Thin-Film Solar Cells: Next Generation Photovoltaics and Its Applications*, Springer, 2004.
- [25] G.M.F. Qijie Guo, Rakesh Agrawal and Hugh W. Hillhouse, *PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS*, (2012) 1-8.
- [26] E.S.M.X.W.M.A. Alam, *Journal of Photovoltaics* 3(2013) 451-456.
- [3] C.W.B. Cammy R. Abernathy, Jr., Anaba A. Anani, Belgacem Haba, and Greg Smestad, *Appl. Phys. Lett.*, 45(8) (1984) 890.
- [4] P.K. Davina Moodelly, Piotr Bujak, Adam Pron, Peter Reiss, *Journal of Materials Chemistry C*, (2019) 1-96.
- [5] M.V. M.H. Valdés, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 6866-6873.
- [6] C.K. SeJin Ahn, Jae Ho Yun, Jihye Gwak, Sunho Jeong, Beyong-Hwan Ryu, Kyung Hoon Yoon, *J. Phys. Chem. C*, 114-17 (2010) 8108-8118.
- [7] H.-S.K. Ye Seul Lim, Jeunghyun Jeong, Jin Young Kim, Honggon Kim, Min Jae Ko, a.D.-K.L. Unyong Jeong, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6 (2013) 259-267.
- [8] C.M. N.Suriyanarayanan, *Materials Science and Engineering: B*, 176(5) (2011) 417-424.
- [9] K.S.r. T.Logu, P. Soundarrajan, J. Archana, Y. Hayakawa, K. Sethuraman, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122 (2016) 230-240.
- [10] N.J.N. Kamoun Allouche, C. Guasch, N. Kamoun Turki, *Journal of Alloys and Compounds*, 501 (2010) 85-88.
- [11] N.S.C. Mahendran *Optik*, 124 (2013) 5089– 5094.
- [12] E.U.E. Aydin, N.D. Sankir, *Energy Technologies*, (2014) 13-15.
- [13] G.M.F. Qijie Guo, Hugh W. Hillhouse, and Rakesh Agrawal, *Nano letter*, 9 (2009) 3060-3065.
- [14] O.G. Qing Cao, Matthew Copel, Kathleen B. Reuter, S. Jay Chey, Vaughn R. Deline, and David B. Mitzi, *Adv. Energy Mater.*, 1 (2011) 845-885.

- [38] X.Z. Jinman Yang, Zhao Mo, Jianjian Yi, Jia Yan, Jiujun Deng,, Y.S. Yuanguo Xu, Junchao Qian, Hui Xu and Huaming Li, *Inorg. Chem. Front.*, 5 (2018) 3163.
- [39] M.M. Azam Khorasani, Rouhollah Khosroshahi, Mahdi Malekshahi, M.d. Byranvand, Azam Iraj zad, Fariba Tajabadi and Nima Taghavinia, *Article in ACS Applied Materials & Interfaces* (2019).
- [27] N.-F.W. Yu-Song Cheng, Yu-Zen Tsai, Jia-Jun Lin, and Mau-Phon Houng, *Journal of Solid State Science and Technology*, (2017) 221-226.
- [28] S.R. M. Mazzer, G. Spaggiari, F. Annoni, D. Bersani, F. Bissoli, M. Bronzoni, E.G. M. Calicchio, A. Kingma, F. Pattini, E. Gilioli, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 166 (2017) 247-253.
- [29] T.N.Y.H.T.T.D. Ohmori, 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, IEEE, Osaka, Japan, 2003.
- [30] F.P. Nicholas Cavallari, Stefano, F.A. Rampino, Mario Barozzi, Matteo Bronzoni, E.G. Edmondo Gilioli, Carlo Maragliano, Massimo, G.P. Mazzer, Giulia Spaggiari, Roberto Fornari, *Applied Surface Science*, 412 (2017) 52-57.
- [31] A.A. Attia, *Solar Energy*, 24 (2001) 235-244.
- [32] A.B.L. Djellal, M. Trari, *Materials Chemistry and Physics* 109 (2008) 99-104.
- [33] M.A.H.K.-L.C. Mingqing Wang, *Scientific Reports*, 7 (2017) 6788.
- [34] D.T. Valérie Deprédurand, Yasuhiro Aida, Miriam Carlberg, Nicole Fèvre, and Susanne Siebentritt, *Journal of Applied Physics* 115 (2014) 044503.
- [35] D.C.F. Werner, M. Melchiorre, N. Valle, B. El Adib, C. Spindler, and S. Siebentritt, *Journal of Applied Physics* 119 (2016) 173103.
- [36] S. Siebentritt, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 4(2017) 1-7.
- [37] A.M.P.H.D. Shelke, A.C. Lokhande, J.H. Kim, C.D. Lokhande, *International Journal of Engineering Research and Technology*, 10 (2017) 0974-3154.

Investigation of optical, structural and electrical properties of CuInSe₂ thin layer by thermal spray pyrolysis method by optimizing the amount of sodium in the structure

Maryam Hashemi¹, Seyed Mohammad Bagher Ghorashi¹, Fariba Tajabadi^{2*}, Nima Taghavinia^{3*}

1. Department of Laser and Photonics, University of Kashan, Kashan, Iran POBOX 8731753153

2. Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran, POBOX 31787-316

3. Department of Physics, Sharif University of Technology, Tehran, Iran POBOX 11155-9161

Abstract:

The absorbent layer of the heart is a solar cell that plays an important role in its function. In recent years, Cu (In, Ga) Se₂ has been highly regarded as an absorbent layer in chalcogenide solar cells. In this research, a cheap, fast and commercially available spray pyrolysis method has been used to make CISe layers. Then, the effect of soaking time of samples in sodium-containing solution on the electrical, optical, structural and morphological properties of the sprayed layers was investigated and the optimal amount of sodium in the structure was introduced. Analyzes performed to evaluate these features include X-ray diffraction pattern (XRD), field emission electron microscopy (FESEM) with elemental analysis (EDS), transmittance spectroscopy (UV-Vis), electrochemical analysis of Mott-Schottky and current-voltage curve measurements in the dark ambient. The results show that the change of soaking time in the solution and consequently the amount of sodium in the structure affects the crystallinity and morphological properties of the layers. The layers resulting from the soaking time of 15 minutes are finer than 5 and 10 minutes and are also porous in the cross-sectional area images. While the best crystallinity and maximum porosity of the mobility ($\sim 10^{-1} \text{cm}^2 / \text{V.s}$) were obtained for a sample with a soaking time of 10 minutes. Sodium diffusion in the structure changed from $\sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$ to $\sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$. However, the energy levels of the band structure do not change significantly as the soaking time changes. On the other hand, by changing the soaking time of the direct band gap from 1.38 to 1.41 eV has changed. So that the expansion of the band gap with a value of 1.41 eV is visible for the optimal amount of sodium with a soaking time of 10 minutes. In general, according to the results of this study, the CISe:Na layer can be used in various optoelectronic structures by using the optimized amounts of sodium in the structure of the solar cell.

Keywords: CuInSe₂, absorbent layer, nanostructured solar cell, spray pyrolysis, soaking