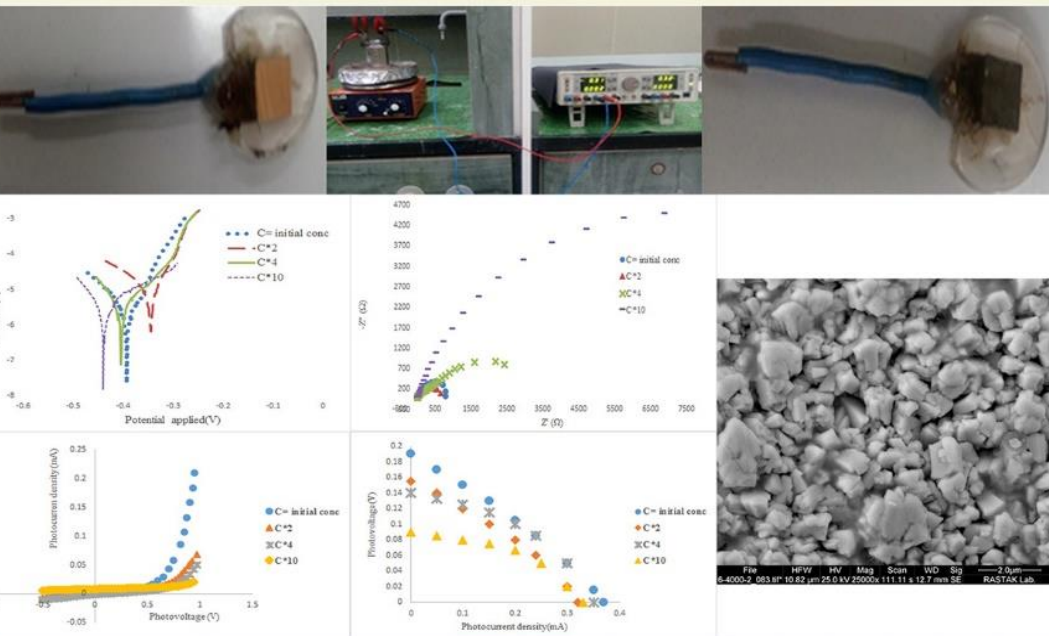


ساخت سلول‌های خورشیدی لایه‌نازک بر پایه سلینیوم

محمدباقری



علیرضا محمودیان (استاد راهنما)
احمد ایران‌نژاد (استاد مشاور)

Making thin-film solar cells selenium based

Mohammad Baghery

Highlights

- Investigating the effect of the deposition parameters on the adhesion, Photovoltaic properties and corrosion behavior of SnSe, ZnSe and ZnO thin films
- To ensure the electrochemical behavior of the coating and the role of the substrate in the electrochemical tests, one simple low carbon steel was coated at the optimum conditions.
- Successful production of Selenium-based solar cells using optimized parameters by electrodeposition method

Ali Reza Mahmoudian (Supervisor)
Ahmad Irannejad (Advisor)





وزارت علوم تحقیقات و فناوری

دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته

دانشکده علوم و فناوری‌های نوین

گروه مهندسی مواد-خوردگی و حفاظت از مواد

ساخت سلول‌های خورشیدی لایه نازک بر پایه سلنیوم

پایان‌نامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد. گرایش خوردگی و حفاظت از مواد

دانشجو:

محمدباقری

استاد راهنما اول:

دکتر علیرضا محمودیان

استاد مشاور:

دکتر احمد ایران‌نژاد پاریزی

دی‌ماه ۹۸



وزارت علوم تحقیقات و فناوری
دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته
دانشکده مهندسی مکانیک و مواد
گروه مهندسی مواد

آقای محمد باقری به شماره دانشجویی ۹۶۱۳۵۰۰۲، پایان نامه خود را با عنوان ((ساخت سلول های خورشیدی لایه نازک بر پایه سلینیوم)) در تاریخ ۱۳۹۸/۱۰/۳۰، به منظور یکی از شرایط احراز درجه کارشناسی ارشد ارائه و اعضا هیات داوران آن را با درجه «ب» و نمره ۱۹.۱۸ تایید نموده و پذیرش آن را برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد پیشنهاد می نمایند.

اعضاء	رتبه علمی	نام و نام خانوادگی	اعضاء هیات داوران
	استادیار	دکتر علیرضا محمودیان	۱- استاد راهنمای اول
			۲- استاد راهنمای دوم
	استادیار	دکتر احمد ایران نژاد	۳- استاد مشاور اول
			۴- استاد مشاور دوم
	استادیار	دکتر هادی ابراهیمی فر	۵- استاد داور
	استاد	دکتر مریم احتشام زاده	۶- استاد داور
	استادیار	دکتر صابر صادقی	۸- نماینده دانشکده/پژوهشکده

حق چاپ محفوظ و متعلق به دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته می باشد.



وزارت علوم تحقیقات و فناوری

دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته

دانشکده علوم و فناوری‌های نوین

گروه مهندسی مواد و حفاظت از مواد

تعهدنامه اصالت اثر و رعایت حقوق مادی و معنوی

این جانب محمدباقری تمهد می‌نمایم که:

- ۱- مطالب مندرج در این پایان‌نامه، حاصل کار پژوهشی این جانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آن استفاده شده است ارجاع گردیده است.
- ۲- این پایان‌نامه از نظر محتوی یا تنها با نتایج صد در صد مشابه، پیش‌ازاین برای احراز هیچ مدرک هم‌سطح یا بالاتر ارائه نشده است.
- ۳- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی به نام دانشگاه بوده و استاد راهنما مسئول مکاتبات مقاله باشد.
- ۴- انتشار کتاب حاصل از نتایج پایان‌نامه با مجوز کتبی صادره از طریق حوزه پژوهشی و مطابق با ضوابط دانشگاه انجام شود.
- ۵- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی حاصل از نتایج پایان‌نامه با هماهنگی استاد راهنما، از طریق حوزه پژوهشی و مطابق با ضوابط دانشگاه انجام گیرد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: محمدباقری

امضاء:
۹۸/۱۱/۳۲

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه تحصیلات تکمیلی صنعتی و فناوری پیشرفته می‌باشد.

تقدیم به:

شکر شایان نثار اینزد منان که توفیق را رفیق را هم ساخت تا این پایان نامه را به پایان برسانم. با سپاس بی دریغ تقدیم به محضر ارزشمند خانواده عزیزم به خاطر همه تلاش‌های محبت‌آمیزی که در دوران مختلف زندگی‌ام انجام داده‌اند و با مهربانی چگونه زیستن را به من آموخته‌اند.

این پایان نامه را ضمن تشکر و سپاس بیکران و در کمال افتخار و امتنان تقدیم می‌نمایم به اساتید فاضل و اندیشمند جناب آقای دکتر علیرضا محمودیان، جناب آقای دکتر احمد ایران‌نژاد و جناب آقای دکتر هادی ابراهیمی فر که همواره نگارنده را مورد لطف و محبت خود قرار داده‌اند، کمال تشکر را دارم.

و تقدیم به آن‌هایی که مرا در این امر یاری دهنده بوده‌اند

چکیده:

تلاش‌های علمی فراوانی برای کاهش هزینه‌های تولید انرژی از منابع طبیعی صورت گرفته است. از جمله، تلاش برای تولید انرژی الکتریکی با استفاده از نور خورشید که با استفاده از خاصیت ذاتی نیمه‌رساناها انجام شده است. پوشش‌های فیلم نازک را می‌توان توسط روش‌های مختلفی تولید کرد، از جمله، اپیتکسی، پالس لیزر، رسوب خلاء، رسوب حمام شیمیایی و آبرکاری الکتریکی. در بین این روش‌ها، گزارش‌های زیادی از ایجاد فیلم‌های نازک به روش آبرکاری الکتریکی به دلیل ساده بودن و تولید فیلم نازک با کیفیت بالا و همچنین امکان کنترل ضخامت فیلم، مورفولوژی سطح و درصد ترکیب عناصر موجود در پوشش با تنظیم پارامترهای الکتریکی وجود دارد. در این تحقیق ساخت سلول خورشیدی فیلم نازک بر پایه سلنیم به روش آبرکاری الکتریکی بر روی بستر مس ساخته شد. سلول ساخته شده شامل سه لایه مختلف، سلنید قلع به عنوان لایه n-type، سلنید روی به عنوان لایه p-type و اکسید روی، به عنوان لایه شفاف می‌باشد. جهت بهینه‌سازی لایه‌ها از آزمون‌های تافل و امیدانس جهت مطالعه خواص الکتروشیمیایی، آزمون راکول C جهت مطالعه خواص چسبندگی و از آزمون شبیه‌سازی نور خورشیدی جهت مطالعه خواص فتوولتائی پوشش استفاده شد. نتایج نشان داد که در لایه سلنید قلع با افزایش پتانسیل رسوب‌دهی از ۲- به ۳/۵- ولت باعث افزایش اندازه دانه‌های کریستالی، افزایش چسبندگی، افزایش بازده تبدیل نیرو از ۰/۳۵ درصد به ۷ درصد و همچنین منجر به افزایش پتانسیل خوردگی از ۰/۴۵۵۹۷۰- به ۰/۳۹۲۱۱- می‌گردد.

کلمات کلیدی: سلول خورشیدی، الکتروشیمیایی، چسبندگی، فتوولتائی، سلنید قلع، سلنید روی، اکسید روی

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول مقدمه:.....	۱
۱-۱- مقدمه.....	۲
۳-۱- اهداف تحقیق:.....	۳
۴-۱- روش و مراحل انجام تحقیق:.....	۳
۵-۱- دستاورد:.....	۳
۶-۱- نوآوری:.....	۴
فصل دوم مروری بر تحقیقات پیشین:.....	۵
۱-۲- پیشگفتار.....	۶
۲-۲- پیکربندی سلول خورشیدی فیلم نازک بر پایه سلنیم.....	۱۲
۳-۲- اتصال n-p.....	۱۳
فصل سوم مواد و روش‌ها:.....	۱۴
۱-۳- مصرفی:.....	۱۵
۲-۳- ساخت الکتروود کار از مس با خلوص ۹۹/۹۹٪.....	۱۵
۳-۳- سل الکتروشیمیایی.....	۱۵
۴-۳- محلول سازی.....	۱۶
۱-۴-۳- محلول الکتروسنتر پوشش سلنید قلع.....	۱۶
۲-۴-۳- محلول الکتروسنتر پوشش سلنید روی.....	۱۶
۳-۴-۳- محلول الکتروسنتر پوشش اکسید روی.....	۱۶
۵-۳- آزمون‌های مورداستفاده جهت مطالعه خواص الکتروشیمیایی، نوری و مورفولوژی سطح:.....	۱۶

فصل چهارم بحث و نتایج	۱۸
۱-۴- لایه نشانی سلنید قلع:	۱۹
۱-۴-۱- تعیین شرایط بهینه ولتاژ اعمالی:	۱۹
۱-۴-۲- تعیین شرایط بهینه زمان پوشش دهی:	۲۶
۱-۴-۳- تعیین شرایط بهینه غلظت الکترولیت:	۳۲
۲-۴- لایه نشانی سلنید روی:	۴۱
۲-۴-۱- تعیین شرایط بهینه ولتاژ اعمالی:	۴۱
۲-۴-۲- تعیین شرایط بهینه زمان پوشش دهی:	۴۷
۲-۴-۳- تعیین شرایط بهینه غلظت الکترولیت:	۵۲
۳-۴- لایه نشانی اکسید روی	۵۷
۳-۴-۱- تعیین شرایط بهینه ولتاژ اعمالی:	۵۷
۳-۴-۲- تعیین شرایط بهینه زمان پوشش دهی:	۶۲
۳-۴-۳- تعیین شرایط بهینه غلظت الکترولیت:	۶۶
۵-۴- نتیجه گیری:	۷۳
۶-۴- پیشنهادها:	۷۵
فصل پنجم منابع:	۷۶

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۲ تصاویر SEM فیلم نازک سلنید قلع در زمان‌های مختلف رسوبدهی.....	۷
شکل ۲-۲ تصاویر SEM فیلم نازک سلنید قلع در پتانسیل‌های مختلف.....	۷
شکل ۳-۲ میکرو گرافی SEM فیلم نازک سلنید قلع در غلظت‌های مختلف Na_2SeO_3	۸
شکل ۴-۲ میکرو گراف SEM فیلم نازک SnSe در غلظت‌های مختلف SnCl_2	۸
شکل ۵-۲ میکرو گرافی SEM فیلم‌های SnSe در پتانسیل‌های مختلف.....	۹
شکل ۶-۲ تأثیر غلظت، دما و پتانسیل اعمالی بر زبری سطح، شفافیت پوشش اکسید روی.....	۱۰
شکل ۷-۲ تصویر مقطع عرضی سلول خورشیدی فیلم نازک بر پایه سلنیوم.....	۱۲
شکل ۸-۲ تصویر شما تیک پیوند n-p.....	۱۳
شکل ۱-۴ تصاویر SEM فیلم نازک سلنید قلع در پتانسیل‌های مختلف رسوبدهی.....	۲۰
شکل ۲-۴ نمودار تافل و امیدانس فیلم نازک سلنید قلع در پتانسیل‌های مختلف.....	۲۳
شکل ۳-۴ نمودار (I-V) فیلم نازک سلنید قلع در پتانسیل‌های مختلف.....	۲۶
شکل ۴-۴ تصاویر SEM فیلم نازک سلنید قلع در زمان‌های مختلف رسوبدهی:.....	۲۷
شکل ۵-۴ نمودار تافل و امیدانس فیلم نازک سلنید قلع در زمان‌های مختلف رسوبدهی.....	۳۰
شکل ۶-۴ نمودار (I-V) فیلم نازک سلنید قلع در زمان‌های مختلف رسوبدهی.....	۳۱
شکل ۷-۴ تصاویر SEM فیلم نازک سلنید قلع در غلظت‌های مختلف.....	۳۳
شکل ۸-۴ نمودار تافل و امیدانس فیلم نازک سلنید قلع در غلظت‌های مختلف.....	۳۵
شکل ۹-۴ نمودار (I-V) فیلم نازک سلنید قلع در غلظت‌های مختلف.....	۳۷
شکل ۱۰-۴ الگوی پراش XRD فیلم نازک سلنید قلع.....	۳۹
شکل ۱۱-۴ استاندارد VDI ۳۱۹۸ آزمون چسبندگی.....	۴۰

- شکل ۴-۱۲ آزمون چسبندگی فیلم‌های نازک سلنید قلع ۴۰
- شکل ۴-۱۳ تصاویر SEM فیلم نازک سلنیدروی در پتانسیل‌های مختلف رسوبدهی: ۴۲
- شکل ۴-۱۴ نمودار تافل و امپدانس فیلم نازک سلنید روی در پتانسیل‌های مختلف ۴۴
- شکل ۴-۱۵ نمودار (I-V) فیلم نازک سلنید روی در پتانسیل‌های مختلف رسوبدهی ۴۶
- شکل ۴-۱۶ تصاویر SEM فیلم نازک سلنید روی در زمان‌های مختلف رسوبدهی ۴۷
- شکل ۴-۱۷ نمودار تافل و امپدانس فیلم نازک سلنید روی در زمان‌های مختلف رسوبدهی ۴۹
- شکل ۴-۱۸ نمودار (I-V) فیلم نازک سلنید روی در زمان‌های مختلف رسوبدهی ۵۱
- شکل ۴-۱۹ تصاویر SEM فیلم نازک سلنید روی در غلظت‌های مختلف ۵۲
- شکل ۴-۲۰ نمودار تافل و امپدانس فیلم نازک سلنید روی در غلظت‌های مختلف ۵۴
- شکل ۴-۲۱ نمودار (I-V) فیلم نازک سلنید روی در غلظت‌های مختلف ۵۵
- شکل ۴-۲۲ الگوی پراش XRD فیلم نازک سلنید روی ۵۶
- شکل ۴-۲۳ آزمون چسبندگی فیلم‌های نازک سلنیدروی ۵۷
- شکل ۴-۲۴ تصاویر SEM فیلم نازک اکسید روی در پتانسیل‌های مختلف ۵۹
- شکل ۴-۲۵ نمودار تافل و امپدانس فیلم نازک اکسید روی در پتانسیل‌های مختلف ۶۰
- شکل ۴-۲۶ نمودار (I-V) فیلم نازک سلنید روی در پتانسیل‌های مختلف ۶۱
- شکل ۴-۲۷ تصاویر SEM فیلم نازک اکسید روی در زمان‌های مختلف رسوبدهی: ۶۳
- شکل ۴-۲۸ نمودار تافل و امپدانس فیلم نازک اکسید روی در زمان‌های مختلف رسوبدهی ۶۴
- شکل ۴-۲۹ نمودار (I-V) فیلم نازک اکسید روی در زمان‌های مختلف رسوبدهی ۶۵
- شکل ۴-۳۰ تصاویر SEM فیلم نازک اکسید روی در غلظت‌های مختلف ۶۷
- شکل ۴-۳۱ نمودار تافل و امپدانس فیلم نازک اکسید روی در غلظت‌های مختلف ۶۸
- شکل ۴-۳۲ نمودار (I-V) فیلم نازک اکسید روی در غلظت‌های مختلف ۷۰
- شکل ۴-۳۳ الگوی پراش XRD فیلم نازک اکسید روی ۷۱

شکل ۴-۳۴ آزمون چسبندگی فیلم‌های نازک اکسید روی..... ۷۲

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۱۲.....	جدول ۱-۲ عملکرد سلولهای خورشیدی فیلم نازک SnSe با ساختار سلولی.....
۲۰.....	جدول ۱-۴ آنالیز EDAX فیلم نازک سولنید قلع.....
۲۴.....	جدول ۲-۴ داده‌های آزمون تافل فیلم‌های نازک سولنید قلع.....
۲۴.....	جدول ۳-۴ داده‌های آزمون امیدانس فیلم‌های نازک سولنید قلع در پتانسیل‌ها رسوبدهی مختلف.....
۲۵.....	جدول ۴-۴ داده‌های فتوولتائیک پوشش سولنید قلع در پتانسیل‌های رسوبدهی مختلف.....
۲۷.....	جدول ۵-۴ آنالیز EDAX فیلم نازک سولنید قلع در زمان‌های رسوبدهی مختلف.....
۲۹.....	جدول ۶-۴ داده‌های آزمون تافل پوشش سولنید قلع در زمان‌های رسوبدهی مختلف.....
۲۹.....	جدول ۷-۴ داده‌های آزمون امیدانس پوشش سولنید قلع در زمان‌های رسوبدهی مختلف.....
۳۲.....	جدول ۸-۴ داده‌های فتوولتائیک پوشش سولنید قلع در زمان‌های رسوبدهی مختلف.....
۳۳.....	جدول ۹-۴ آنالیز EDAX پوشش سولنید قلع در غلظت‌های مختلف الکترولیت.....
۳۴.....	جدول ۱۰-۴ داده‌های آزمون تافل فیلم‌های نازک سولنید قلع در غلظت‌های مختلف.....
۳۶.....	جدول ۱۱-۴ داده‌های آزمون امیدانس فیلم‌های نازک سولنید قلع در غلظت‌های مختلف.....
۳۷.....	جدول ۱۲-۴ داده‌های فتوولتائیک فیلم‌های نازک سولنید قلع در غلظت‌های مختلف.....
۴۱.....	جدول ۱۳-۴ آنالیز EDAX فیلم نازک سولنید روی در پتانسیل‌های رسوبدهی مختلف.....
۴۵.....	جدول ۱۴-۴ داده‌های آزمون تافل پوشش سولنید روی در پتانسیل‌های رسوبدهی مختلف.....
۴۸.....	جدول ۱۵-۴ داده‌های فتوولتائیک پوشش سولنید روی در پتانسیل‌های رسوبدهی مختلف.....
۴۹.....	جدول ۱۶-۴ آنالیز EDAX فیلم نازک سولنید روی در زمان‌های رسوبدهی مختلف.....
۵۰.....	جدول ۱۷-۴ داده‌های آزمون تافل پوشش سولنید روی در زمان‌های رسوبدهی مختلف.....
۵۱.....	جدول ۱۸-۴ داده‌های فتوولتائیک پوشش سولنید روی در زمان‌های رسوبدهی مختلف.....
۵۲.....	جدول ۱۹-۴ آنالیز EDAX فیلم نازک سولنید روی در غلظت‌های مختلف.....

- جدول ۴-۲۰ داده‌های آزمون تافل پوشش سلنید روی در غلظت‌های مختلف.....۵۳
- جدول ۴-۲۱ آنالیز EDAX پوشش اکسیدروی در پتانسیل‌های رسوبدهی مختلف.....۵۹
- جدول ۴-۲۲ داده‌های آزمون تافل پوشش اکسید روی در پتانسیل‌های رسوبدهی مختلف.....۵۹
- جدول ۴-۲۳ داده‌های فتوولتائیک پوشش اکسید روی در پتانسیل‌های مختلف رسوبدهی.....۶۲
- جدول ۴-۲۴ آنالیز EDAX پوشش اکسیدروی در زمان‌های رسوبدهی مختلف.....۶۳
- جدول ۴-۲۵ داده‌های آزمون تافل پوشش اکسید روی در زمان‌های رسوبدهی مختلف.....۶۳
- جدول ۴-۲۶ داده‌های فتوولتائیک پوشش اکسید روی در زمان‌های مختلف رسوبدهی.....۶۶
- جدول ۴-۲۷ آنالیز EDAX پوشش اکسیدروی در غلظت‌های مختلف.....۶۷
- جدول ۴-۲۸ داده‌های آزمون تافل پوشش اکسید روی در زمان‌های رسوبدهی مختلف.....۶۹
- جدول ۴-۲۹ داده‌های فتوولتائیک پوشش اکسید روی ایجادشده در غلظت‌های مختلف.....۷۰

فصل اول:

مقدمه

۱-۱- مقدمه

رشد مصرف جهانی انرژی در قرن‌های اخیر و همراه با آن افزایش گازهای گلخانه‌ای، با آلودگی پیش از پیش محیط‌زیست و خسارات جبران‌ناپذیر برای منابع طبیعی همراه بوده است. به‌منظور کاهش اتکای جهانی به منابع طبیعی پایان‌پذیر و سوخت‌های مخرب محیط‌زیست، تلاش‌های علمی فراوانی برای کاهش هزینه‌های تولید انرژی از منابع طبیعی صورت گرفته است. از جمله، تلاش برای تولید انرژی الکتریکی با استفاده از نور خورشید که با استفاده از خاصیت ذاتی نیمه‌رساناها انجام شده است. نخستین سلول‌های خورشیدی بر پای نیمه‌رساناها که بازده آن‌ها به بیش از ۱۰٪ می‌رسید در سال ای ۱۹۶۰-۱۹۵۰ ساخته شدند. بسیاری از نیمه‌رساناها می‌توانند الکتریسیته را از نور خورشید تولید می‌کنند. سلول‌های فوتولتایی که اغلب سلول‌های خورشیدی نامیده می‌شوند، از جمله قطعات حالت‌جامد هستند که بر اساس تبدیل انرژی خورشیدی به الکتریسیته، کار می‌کنند. از مزایای این روش تبدیل انرژی این است که مواد غیر دوست‌دار محیط‌زیست تولید نمی‌کنند. در یک سلول خورشیدی، نیروی الکتریکی در نتیجه جذب فوتون، تولید جفت‌های الکترون - حفره و عبور آن‌ها از یک ولتاژ به وجود می‌آید. انرژی‌های فوتونی و جذب آستانه با واحد الکترون‌ولت داده می‌شود. انرژی فوتون، مقدار انرژی است که توسط یک تک فوتون حمل می‌شود. برای مثال انرژی آستانه جذب برای سلنید روی ۷۲ الکترون‌ولت است که مساوی با ۷۲ میکرون می‌باشد. فوتون‌های با انرژی کمتر از ۷۲ الکترون‌ولت جذب نمی‌شوند و انرژی خورشیدی با طول‌موج بزرگ‌تر از ۷۲ الکترون‌ولت تلف می‌شوند. موقعی که این الکترون گذاری به باند ظرفیت انجام می‌دهد، با دو فرآیند مستقیم و غیرمستقیم روبرو می‌شود، پس دو نوع طبقه‌بندی در نوارهای انرژی نیمه‌رسانا وجود دارد. در نیمه‌رساناهای با گاف نوری مستقیم یک فوتون با انرژی $E_g = h\nu$ می‌تواند یک الکترون را از نوار ظرفیت به نوار رسانش برانگیخته کند؛ اما در نیمه‌رساناهای با گاف نوری غیرمستقیم این نوع عبور امکان‌پذیر نمی‌باشد. به دلیل آنکه فوتون‌ها اندازه حرکت بسیار کوچکی دارند، درحالی‌که الکترون باید دستخوش تغییر بزرگی در اندازه حرکت شود. در این موارد عبور الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش می‌تواند با اتلاف یک فوتون شبکه (انرژی گرمایی) رخ دهد، در این صورت اندازه حرکت موردنیاز تأمین می‌شود.

۳-۱- اهداف تحقیق:

- ساخت سلول‌های خورشیدی به روش آبکاری الکتریکی
- بهینه کردن پارامترهای مؤثر بر عملکرد سلول خورشیدی
- افزایش دوام و کارآمدی سلول‌های خورشیدی بر پایه سلنیم
- افزایش راندمان برق تولیدی
- کاهش هزینه ساخت

۴-۱- روش و مراحل انجام تحقیق:

- آماده‌سازی نمونه‌ها در ابعاد $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ به تعداد ۱۰۰ عدد
- سمباده زنی تا شماره ۴۰۰۰ و سپس پولیش کاری
- آماده‌سازی محلول لایه اول (سلنید قلع) و لایه نشانی آن بر روی زیر لایه مس به روش آبکاری الکتریکی
- آماده‌سازی محلول لایه دوم (سلنید روی) و لایه نشانی آن بر روی لایه اول به روش آبکاری الکتریکی
- آماده‌سازی محلول لایه سوم (اکسید روی) و لایه نشانی آن بر روی لایه دوم به روش آبکاری الکتریکی
- گرفتن آزمون‌های UV -SEM -XRD -EDAX -EIS و آزمون شبیه‌سازی نور خورشید
- جمع‌آوری داده‌ها و تجزیه تحلیل آن‌ها
- نتیجه‌گیری و نگارش

۵-۱- دستاورد:

- ساخت موفقیت‌آمیز سلول خورشیدی به روش آبکاری الکتریکی
- بهینه‌سازی پارامترهای تأثیرگذار بر مورفولوژی سطح و چسبندگی پوشش
- بهینه‌سازی پارامترهای تأثیرگذار بر میزان دوام و طول عمر سلول خورشیدی با استفاده از آزمون‌های الکتروشیمیایی

- بهینه‌سازی پارامترهای تأثیرگذار بر خواص فتوولتائی سلول خورشیدی

۱-۶- نوآوری:

۱- لایه نشانی از روی بستر مس انجام شده است. برعکس سلول‌های خورشیدی دیگر که ابتدا یک‌لایه اکسید شفاف به روش سل ژل بر روی بستر شیشه‌ای پوشش داده می‌شود و سپس با استفاده از پوشش دهی طلا بر روی پوشش اکسید شفاف شروع به انجام فرایند پوشش دهی می‌کنند. ۲- در این روش نیاز به استفاده از شیشه نمی‌باشد.

فصل دوم

مروری بر تحقیقات پیشین

۲-۱- پیشگفتار:

پوشش‌های فیلم نازک را می‌توان روش‌های مختلفی تولید کرد، از جمله، اپیتکسی^۱ [۵-۱]، پالس لیزر^۲ [۶-۱۰]، رسوب خلاء^۳ [۱۱-۱۳]، رسوب حمام شیمیایی^۴ [۱۲-۲۰] و آبکاری الکتریکی^۵ [۲۱-۳۳]. در بین این روش‌ها، گزارش‌های زیادی از ایجاد فیلم‌های نازک به روش آبکاری الکتریکی به دلیل ساده بودن و تولید فیلم نازک با کیفیت بالا ارائه شده است. در این روش امکان کنترل ضخامت فیلم، مورفولوژی سطح و درصد ترکیب عناصر موجود در پوشش با تنظیم پارامترهای الکتریکی وجود دارد. هادیو ایتو و همکارانش در سال ۱۹۸۲ تحقیقی در زمینه سلول‌های خورشیدی فیلم نازک سلنیم انجام دادند. نتایج نشان داد که سلول خورشیدی فیلم نازک سلنیم با عملکرد بالا با یک ساختار $\text{SnO}_2/\text{CdSe}/\text{Se}/\text{Au}$ دارای حداکثر بازده ۶/۴ درصد می‌باشد که پس از ۱۰۰ روز به ۴/۲ درصد در دمای محیط می‌رسد [۳۴].

مصطفی بایسر^۶ و همکارانش در سال ۲۰۱۱ آبکاری الکتریکی و مکانیسم رشد فیلم نازک سلنید قلع را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که وابستگی شدیدی بین پتانسیل اعمالی و میزان رسوب قلع و سلنیم در پوشش و اندازه دانه‌ها دارد. با منفی‌تر شدن پتانسیل رسوب میزان نشست قلع در پوشش افزایش می‌یابد. همچنین دانه‌ها با تغییر پتانسیل رسوب‌دهی از حالت کروی به پلیت تغییر می‌یابند. از آنجاکه ضخامت فیلم نازک سلنید قلع بستگی به زمان لایه نشانی دارد، انتظار می‌رود که در زمان‌های طولانی‌تر ضخامت فیلم نازک سلنید قلع افزایش یابد شکل ۲-۱ و شکل ۲-۲ [۲۹].

¹ Hot wall epitaxy

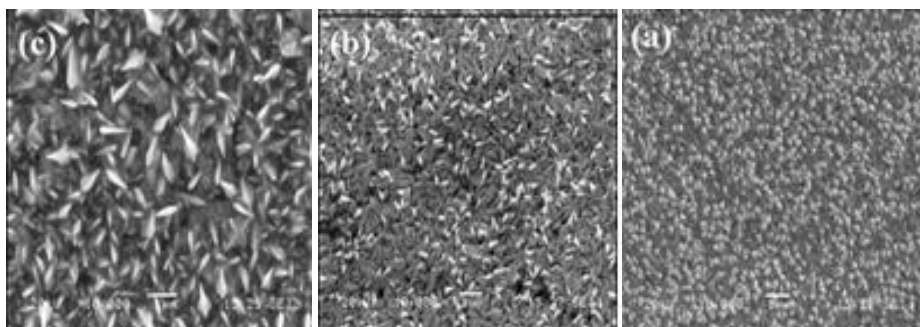
² Pulsed laser

³ Vacuum Deposited

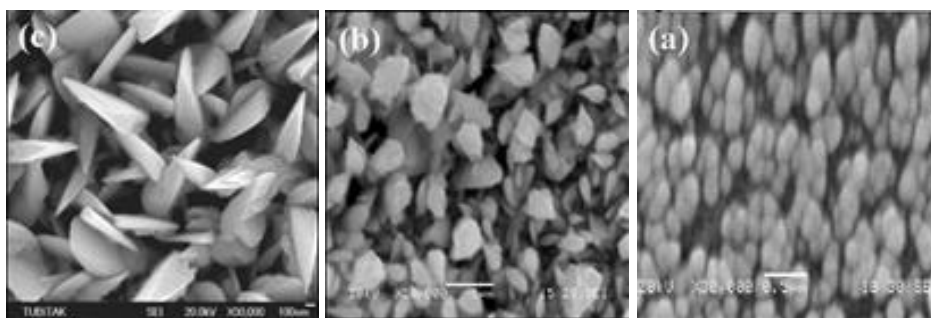
⁴ Chemical bath deposition

⁵ Electrodeposition

⁶ Mustafa Bicer



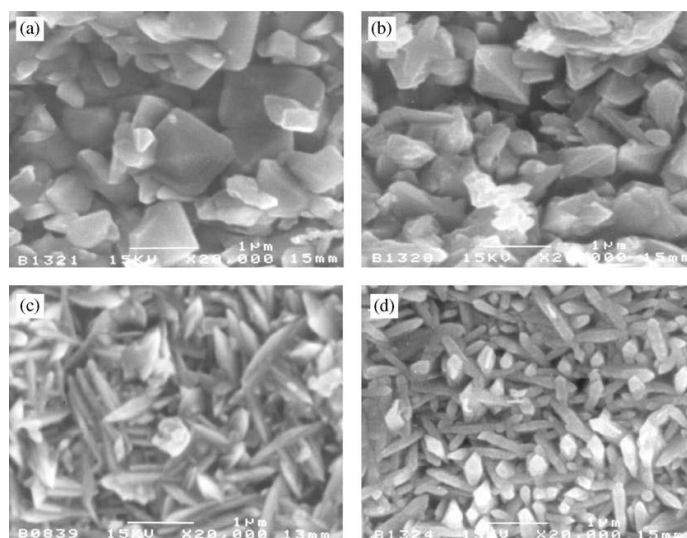
شکل ۲-۱ تصاویر SEM فیلم نازک سلینید قلع ایجاد شده در ۰/۵ ولت و زمان‌های مختلف رسوب: (a) ۰/۵ ، (b) ۱ و (c) ۱/۵ ساعت [۲۹].



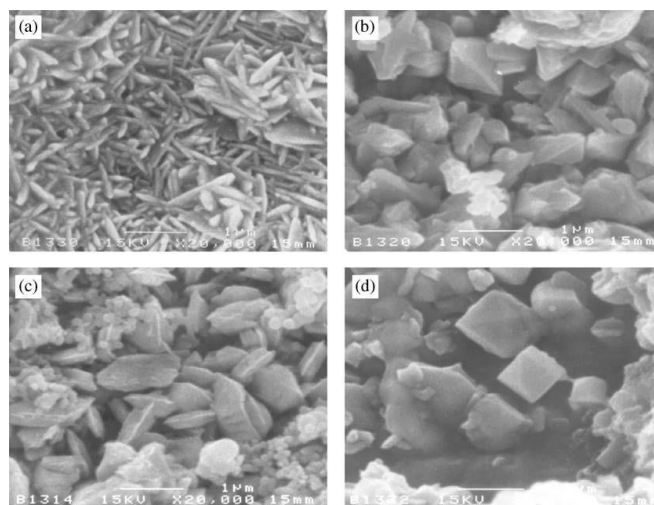
شکل ۲-۲ تصاویر SEM فیلم نازک سلینید قلع ایجاد شده به مدت ۳ ساعت در پتانسیل‌های اعمال شده (a) ۰/۳۵- (b) ۰/۴۵- و (c) ۰/۵- ولت [۲۹].

زاکارینا^۱ و همکارش در سال ۲۰۰۳ آبکاری الکتریکی فیلم نازک سلینید قلع و تأثیر غلظت‌های الکترولیت بر روی خواص فیلم را مورد بررسی قرار دادند. و افزایش غلظت الکترولیت منجر به افزایش اندازه دانه‌های کریستالی و افزایش حساسیت به نور می‌گردد. پوشش‌های با اندازه دانه بزرگتر خواص فتوولتائی بهتری دارند. کاهش اندازه دانه‌های کریستالی منجر به افزایش تولید جفت الکترون حفره در واحد سطح و افزایش فتوولتائی می‌گردد شکل ۲-۳ و شکل ۲-۴ [۲۳].

¹ Zulkarnain Zainal



شکل ۲-۳ میکروگرافی SEM فیلم نازک سلنید قلع سپرده شده در غلظت های مختلف Na_2SeO_3 : (a) ۰/۵ و (b) ۰/۱
 (c) ۰/۱۵ و (d) ۰/۲۰ M [۲۳].

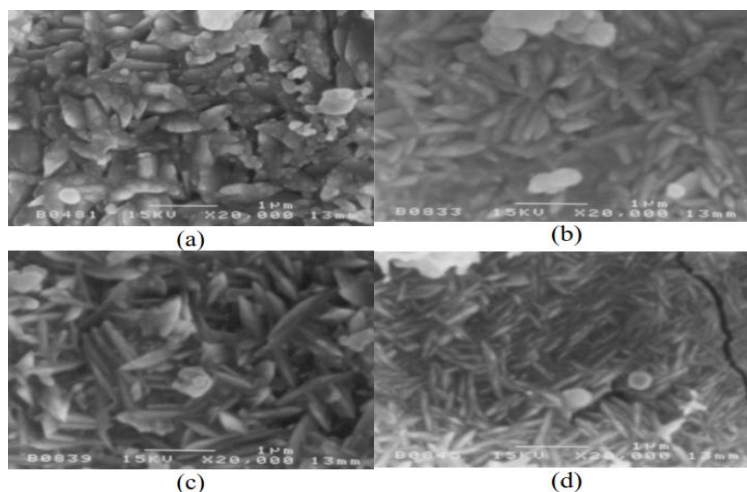


شکل ۲-۴ میکروگراف SEM فیلم نازک SnSe رسوبدهی شده در غلظت های مختلف SnCl_2 : (a) ۰/۵
 (b) ۰/۱۰ و (c) ۰/۱۵ و (d) ۰/۲۰ M [۲۳].

خورام و همکارانش در سال ۲۰۱۷ در بررسی خواص فتوولتائی و آبرکاری لایه نازک ZnSe به نتایج زیر دست یافتند: (۱) فیلم های نازک ZnSe با ضخامت بیش از ۸۰ نانومتر بر روی بستر ITO دارای

پارامترهای شبکه نزدیک به CdS هستند. (۲) شکاف نوری نوار نازک ZnSe نزدیک به مقادیر استاندارد اندازه‌گیری ۲/۷ الکترون‌ولت برای نمونه‌های با ضخامت بالاتر یعنی ۱۰۰ نانومتر است که محدودیت ضخامت لایه پنجره را حذف می‌کند تا حداکثر انتقال طیف خورشیدی رخ دهد. (۳) سلنید روی، می‌تواند یک نامزد احتمالی به‌عنوان لایه پنجره در سلول‌های خورشیدی نازک کادمیم تلوریم باشد [۳۵].

زولکارنیا^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۱ تحقیقی در زمینه ساختار و خواص فتوولتائی پوشش سلنید قلع بر زیر لایه قلع انجام دادند آن‌ها دریافتند که شکل و اندازه دانه آن‌ها با تغییر پتانسیل رسوب متفاوت است. نمونه‌های لایه نشانی شده در پتانسیل‌های منفی‌تر، از اندازه دانه ریزتری برخوردار هستند. میزان تبدیل نور به انرژی الکتریکی، به‌اندازه دانه و همچنین پتانسیل رسوب بستگی دارد شکل ۲-۵ [۳۶].

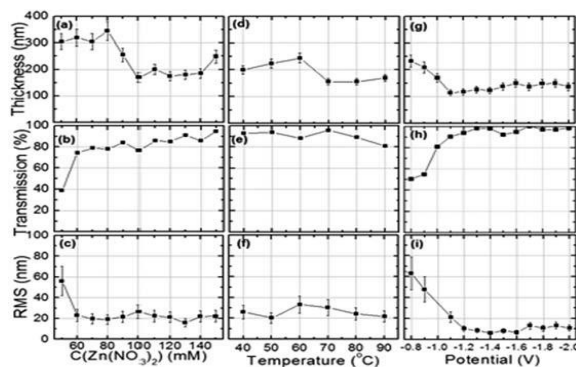


شکل ۲-۵ میکروگرافی SEM فیلم‌های سلنید قلع در پتانسیل‌های مختلف سپرده‌شده: (a) ۰/۶۵-، (b) ۰/۷۵-، (c) ۰/۸۵- و (d) ۰/۹۵- ولت [۳۶].

^۱ Zulkarnain Zainal

یاداو^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۰ تحقیق در زمینه آبرکاری الکتریکی فیلم نازک سولنید کادمیم انجام دادند. نتایج نشان داد که پوشش‌های نیمه‌هادی با ساختارهای متخلخل عملکرد بهتری در سلول‌های خورشیدی نشان می‌دهند و حسگرهای شیمیایی با حساسیت بالا نیز به سطح متخلخل نیاز دارند. ایجاد فیلم نازک با ساختار متخلخل منجر به افزایش توانایی در به دام انداختن نور می‌گردند که عملکرد فتوولتائیک را بهبود می‌بخشند [۳۷].

بنویت^۲ و همکارانش در سال ۲۰۱۱ تحقیقی در زمینه پوشش فیلم نازک ZnO برای کاربردهای فتوولتائیک انجام دادند. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد پارامترهای دما، ولتاژ و غلظت تأثیر بسزایی در میزان شفافیت اکسید روی^۳ دارد. همان‌گونه که در شکل ۲-۶ مشاهده می‌شود افزایش غلظت منجر به کاهش زبری سطح و افزایش ضخامت پوشش می‌شود. افزایش دما یک رابطه غیرخطی با میزان شفافیت و ضخامت پوشش دارد. همچنین بیان کردند که هرچه پتانسیل روسوب دهی منفی‌تر باشد سطح پوشش صاف و یکنواخت‌تر می‌گردد و همچنین ضخامت پوشش کاهش می‌یابد؛ بنابراین با توجه به نتایج زیر می‌توان بدین‌صورت توضیح داد که میزان شفاف فیلم نازک اکسید روی با ضخامت رابطه عکس دارد [۳۸].



شکل ۲-۶ تأثیر غلظت، دما و پتانسیل اعمالی بر زبری سطح، شفافیت و ضخامت فیلم نازک اکسید روی [۳۸].

¹ Yadav

² Benoit

³ Zinc Oxid

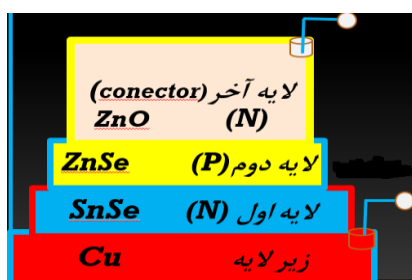
در جدول ۲-۱ مروری بر تاریخچه ساخت و عملکرد سلول‌های خورشیدی فیلم نازک بر پایه سلنید ارائه شده است. اولین روش درباره عملکرد پوشش‌های ناهمگون سلنید قلع توسط سینگ و همکاران در سال ۱۹۹۰ بررسی شد. فیلم ایجادشده با ضخامت ۱/۲ نانومتر دارای ضریب تبدیل ۲/۳٪، ولتاژ مدارباز ۰/۴۱ ولت، چگالی جریان اتصال کوتاه ۹/۲ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع و فاکتور پرشوندگی ۴۹٪ می‌باشد [۳۹]. هیچ گزارشی در مورد تولید سلول‌های خورشیدی فیلم نازک بر پایه تا سال ۲۰۰۹ ارائه نشده است. فرانزمن و همکارانش در سال ۲۰۱۰ سلول‌های خورشیدی هیبریدی سلنید قلع پلیمر و سلول‌های خورشیدی پلیمری را مورد مقایسه قرار دادند. آن‌ها دریافتند که سلول‌های خورشیدی ترکیبی سلنید قلع پلیمر ضریب تبدیل بهتری (۰/۰۶٪) نسبت به سلول‌های خورشیدی با لایه جذب پلیمری (۰/۰۳٪) هستند [۴۰]. مشابه این یافته‌ها توسط لئو و همکارانش در سال ۲۰۱۱ در یک سلول خورشیدی ترکیبی نانوسیم‌های سلنید قلع و پلی (۳-هگزبلیتیوفن) گزارش شده است. آن‌ها مشاهده کردند که کارایی سلول‌های هیبرید P₃HT نانوسیم‌های سلنید قلع، به محتوای نانوسیم سلنید قلع بستگی دارد و عملکرد با سلنید قلع- نانوسیم (در زیر نور با شدت تابش ۱۰۰ مگاوات سانتیمتر مربع) افزایش می‌یابد [۴۱]. اولین دستگاه نوری فیلم نازک با استفاده از لایه بافر CdS به‌عنوان لایه n-type با سلنید قلع جهت استفاده در دستگاه نوری با ساختار SnO: F Cds/SnSe/grafite توسط مئوز و همکارانش در سال ۲۰۱۲ ساخته شد. فیلم ایجادشده دارای چگالی جریان اتصال کوتاه ۰/۷ میلی‌آمپر بر سانتیمتر مربع، ولتاژ مدارباز ۱۴۰ میلی‌ولت و کارایی تبدیل ۰/۰۳٪ (با شدت تابش ۱۰۰ مگاوات بر سانتیمتر مربع) می‌باشد. عملکرد پایین‌تر به دلیل جمع‌آوری بار ناچیز حامل‌ها در محل اتصال است که منجر به کاهش ولتاژ مدارباز شده است [۳۰]. در سال ۲۰۱۴ سالگادو و همکارانش ساخت سلول خورشیدی بر پایه سلنید قلع به روی رسوب‌شیمیایی در ساختار SnSe/CdS با چگالی جریان ۱/۷ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، ولتاژ مدارباز ۲۱۵ میلی‌ولت و ضریب تبدیل ۰/۱٪ (در زیر نور نشان می‌دهد) گزارش دادند [۴۲].

جدول ۲-۱ عملکرد سلول‌های خورشیدی فیلم نازک سلنید قلع با ساختار سلولی [۴۲].

Year	Cell	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF	Rs (Ωcm ²)	Rsh (Ωcm ²)	η (%)	eV	Deficit Voc
1990	G/FTO/Se/SnSe/Ag	410	9.20	49	-	-	2.30	-	-
		390	10.80	43			2.20		
		330	12.40	37			1.90		
2010	G/ITO/MoO ₃ /SnSe:PVP/polyPTCDI/LiF/Al G/ITO/MoO ₃ /SnSe:PVP/polyC60/BCP/Al	455	0.39	36	-	-	0.06	-	-
							0.25		
2011	ITO/PEDOT:PSS/P3HT:SnS/LiF/Al	540	0.046	35	-	-	0.01	-	-
2012	TCO/CdS/SnSe/carbon-pat	140	0.7	31	82	750	0.03	1.1	0.960
2012	-	550	5	-	-	-	-	-	-
2014	Al/SnSe/Si/In	425	17.23	44	-	-	6.44	1.27	0.845
2014	FTO/CdS/SnSe/carbon-pat	215	1.7	26	54	106	0.10	0.96	0.745
2014	ITO/CdS/SnSe/Au ITO/CdS/SnSe/polysulfide/Pt/FTO	370	5.37	30	-	-	0.80	-	-
		630	6.34	40	-	-	1.40		
2015	G/Ag/CdO:Sn/SnSe/Ag	273	0.993	69	-	-	0.59	1.71	1.37

۲-۲- پیکربندی سلول خورشیدی فیلم نازک بر پایه سلنیم

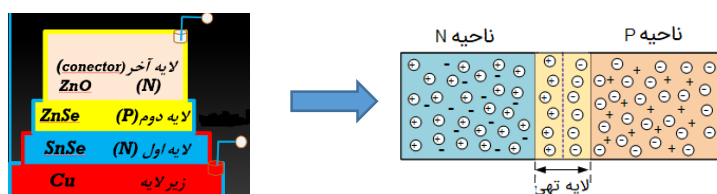
امروزه سلول‌های خورشیدی با مواد و روش‌های متفاوتی ساخته می‌شوند. معروف‌ترین این سلول‌ها شامل سلول‌های خورشیدی سیلیکونی، ترکیب نیمه‌رساناهای گروه III-V، لایه نازک، رنگ‌دانه و آلی هستند که با روش‌ها و تکنیک‌های متفاوت ساخته می‌شوند. در این تحقیق، سلول خورشیدی فیلم نازک بر پایه سلنیم به روش آبرکاری الکتریکی در یک سل الکتروشیمیایی شامل الکترود مس به‌عنوان بستر و الکترود گرافیت به‌عنوان الکترود مقابل، ساخته شد که بازده آن پس از بهینه‌سازی تمامی لایه‌ها تقریباً به ۱۱ درصد رسید. اتصال n-p در این سلول خورشیدی شامل لایه سلنید قلع به‌عنوان نیم‌رسانای نوع n و سلنید روی، به‌عنوان لایه نوع p می‌باشد. در شکل ۲-۷ تصویر مقطع عرضی سلول خورشیدی فیلم نازک نشان داده شده است.



شکل ۲-۷ تصویر مقطع عرضی سلول خورشیدی فیلم نازک بر پایه سلنیم

۳-۲- اتصال n-p

پیوند PN، یکی از مفاهیم اساسی در الکترونیک حالت جامد است. هنگامی که یک نیمه‌هادی نوع N به نیمه‌هادی از نوع P متصل می‌شود، پیوند PN به وجود می‌آید که اساس دیود نیمه‌هادی است. به‌طور مثال می‌توان با تزریق مقدار کمی از عنصر آنتیموان به اتم سیلیکون، به نیمه‌هادی نوع N رسید. به همین ترتیب، اگر به اتم سیلیکون، عنصر بور تزریق شود، نیمه‌هادی نوع P ایجاد خواهد شد. نیم‌رسانای نوع N دارای غلظت‌های بالای الکترون‌ها است در حالی که نیم‌رسانای نوع P دارای غلظت بالای حفره می‌باشد. وقتی که این دو نوع ماده در اتصال با یکدیگر قرار گیرند، اتصال N-P شکل می‌گیرد. پخش حامل‌های متحرک به سمت مخالف در اطراف ناحیه اتصال منجر به باقی ماندن بارهای ثابت بدون تحرک می‌شود که در واقع حامل اقلیت در همان ناحیه هستند. از آنجا که این ناحیه از بارهای آزاد تهی است، به آن ناحیه تهی یا تهی از حامل‌های بار آزاد گویند. هنگامی که پیوند N-P تحت تابش نور خورشید قرار می‌گیرند، جفت الکترون-حفره تولید می‌شوند که تعدادشان وابسته به شدت نور است. به دلیل میدان الکتریکی موجود در ناحیه تهی، سوق الکترون به سمت ناحیه N و حفره‌ها به ناحیه P صورت می‌گیرد. هنگامی که یک سیم خارجی به صورت مدار کوتاه به پیوند متصل شود، این جدایی بار، جریانی از N به سمت P به وجود می‌آورد شکل ۲-۸.



شکل ۲-۸ تصویر شما تیک پیوند n-p

فصل سوم

مواد و روش‌ها

۳-۱- مصرفی:

برای تهیه الکترولیت مناسب جهت ایجاد پوشش لایه نازک سلیسید قلع به روش الکتروشیمیایی، از کلراید قلع ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Merck) و سلیسید سدیم (Na_2SeO_3 Aldrich) به عنوان عامل تولیدکننده سلیسید قلع و EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Merck) به عنوان عامل کمپلکس کننده استفاده شد. برای تولید پوشش لایه نازک ZnSe، از روی سولفات (ZnSO_4) و دی اکسید سلیس (SiO_2) به عنوان عامل ایجاد ZnSe و سدیم دود سیل سولفات سدیم $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ به عنوان عامل سورفاکتانتها (مواد فعال سطحی آنیونی یا مواد مؤثر) استفاده شد. جهت لایه نشانی پوشش فیلم نازک ZnO، از نیترات روی ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Sigma) و سولفات سدیم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Sigma) به عنوان عامل تولیدکننده اکسید روی. از تیو سولفات سدیم ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Sigma) به عنوان عامل کمپلکس کننده استفاده شد. تمام محلول های آبی با استفاده از آب مقطر تهیه شد.

۳-۲- ساخت الکتروود کار از مس با خلوص ۹۹/۹۹٪

به منظور فراهم ساختن الکتروود کار یک ورق مس در ابعاد $1 \times 1/5$ سانتی متر به تعداد مورد نیاز برش داده شد. از آنجاکه مس خالص لحیم کاری نمی شود نیم سانتی متر از نمونه جهت سوراخ کاری و جای اتصال سیم الکتروود، تحت زاویه 90° خم شد. نمونه توسط دستگاه مانیت گرم برای ایجاد عایق کاری اطراف نمونه، مانیت شد. نمونه آماده شده به وسیله کاغذ سمباده از شماره ۱۲۰ تا ۴۰۰۰ جهت برطرف کردن آلودگی های روی سطح و ایجاد سطحی صاف و آینه ای، سمباده زنی و آماده قرارگیری در محلول الکترولیت شد.

۳-۳- سل الکتروشیمیایی

در این تحقیق فرایند پوشش دهی در یک سل دو الکترودی شامل مس به عنوان الکتروود کار و میله کربنی با قطر ۶ میلی متری به عنوان الکتروود مقابل انجام شد. آزمون های الکتروشیمیایی تافل و امپدانس در یک سل سه الکترودی شامل نقره، پلاتین و نمونه پوشش داده شده به ترتیب به عنوان الکتروود مرجع، الکتروود مقابل و الکتروود کار انجام گرفت.

۳-۴-۴- محلول سازی

۳-۴-۱- محلول الکتروسنتر پوشش سلنید قلع

محلول الکترولیت اولیه برای ایجاد فیلم نازک سلنید قلع شامل ۰/۵ میلی مولار SnCl_2 ، ۰/۰۴ میلی مولار سدیم سلنات و ۱۲ میلی مولار EDTA می‌باشد. pH محلول، توسط ۰/۲ میلی مولار اسیدسولفوریک در ۲/۵ تنظیم شد. از EDTA برای تشکیل کمپلکس SnEDTA^{2-} استفاده گردید.

۳-۴-۲- محلول الکتروسنتر پوشش سلنید روی

فیلم نازک روی - سلنیم از محلول آبی حاوی ۱/۲ میلی مولار روی سولفات و ۰/۵ میلی مولار دی‌اکسید سلنیم و ۰/۵ میلی مولار SDS، پتانسیل پوشش دهی ۰/۱- تا ۰/۳+ ولت، زمان رسوب دهی ۱۰ تا ۳۰ دقیقه در دمای محیط تهیه شد. با استفاده از اسیدسولفوریک ۰/۲ میلی مولار، pH محلول در ۲/۴ تنظیم شد.

۳-۴-۳- محلول الکتروسنتر پوشش اکسید روی

فیلم نازک اکسید روی از محلول آبی حاوی ۰/۱ میلی مولار نیترات روی و ۱/۲ میلی مولار تیوسولفات سدیم در بازه ولتاژی ۵/۵- ولت تا ۷- و محدوده زمانی ۵ تا ۲۰ دقیقه در دمای 85°C تهیه شد. با استفاده از هیدروکسید سدیم، pH محلول در ۵ تنظیم شد.

۳-۵- آزمون‌های مورد استفاده جهت مطالعه خواص الکتروشیمیایی، خواص

نوری و مورفولوژی سطح:

برای مشاهده مورفولوژی سطح پوشش ایجاد شده و تأثیر پارامترهای پوشش دهی بر مورفولوژی سطح پوشش و همچنین درصد نشست عناصر در پوشش از FESEM و EDAX استفاده شد. از XRD جهت مطالعه ساختار کریستالی و فازی عناصر پوشش لایه ایجاد شده استفاده شد. به منظور بررسی تأثیر پارامترهای مختلف لایه نشانی، بر رفتار خوردگی فیلم نازک ایجاد شده نمونه‌ها به مدت ۵ ساعت در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلراید قرار گرفتند. آزمون پلاریزاسیون خطی طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در یک سل الکتروشیمیایی سه الکترودی

شامل الکتروود نقره به عنوان الکتروود رفرنس، الکتروود پلاتین به عنوان الکتروود مقابل و از نمونه پوشش داده شده به عنوان الکتروود کار، با استفاده از دستگاه پتانسیواستات مدل ۳۰۲ Autolab N انجام شد. آزمایش پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با نرخ روبش ۰/۰۰۰۱ ولت ثانیه در محدوده پتانسیل پلاریزاسیون ± 100 ولت انجام شد. طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در پتانسیل ۱۰ میلی ولت، حول OCP و محدوده فرکانس اعمال شده از ۱۰۰ کیلوهرتز تا ۰/۰۱ هرتز انجام شد. پارامترهای الکتروشیمیایی برای داده‌ها EIS با استفاده از نرم‌افزار nova ۱/۱۱ تحت مدار معادل داده شده محاسبه می‌شد. جهت بررسی تأثیر پارامترهای پوشش دهی بر چسبندگی پوشش ایجاد شده از آزمون راکول C طبق استاندارد VDI ۳۱۹۸ استفاده شد. آزمون راکول C یکی از روش‌های استاندارد برای بررسی میزان چسبندگی پوشش بر زیر لایه مورد استفاده قرار گرفته است. جهت بررسی تأثیر پارامترهای پوشش بر خواص فتوولتایی پوشش سه لایه ZnO/ZnSe/SnSe/Cu بر روی زیر لایه مس، از دستگاه آزمون شبیه‌سازی نور خورشیدی انجام شد.

فصل چہارم

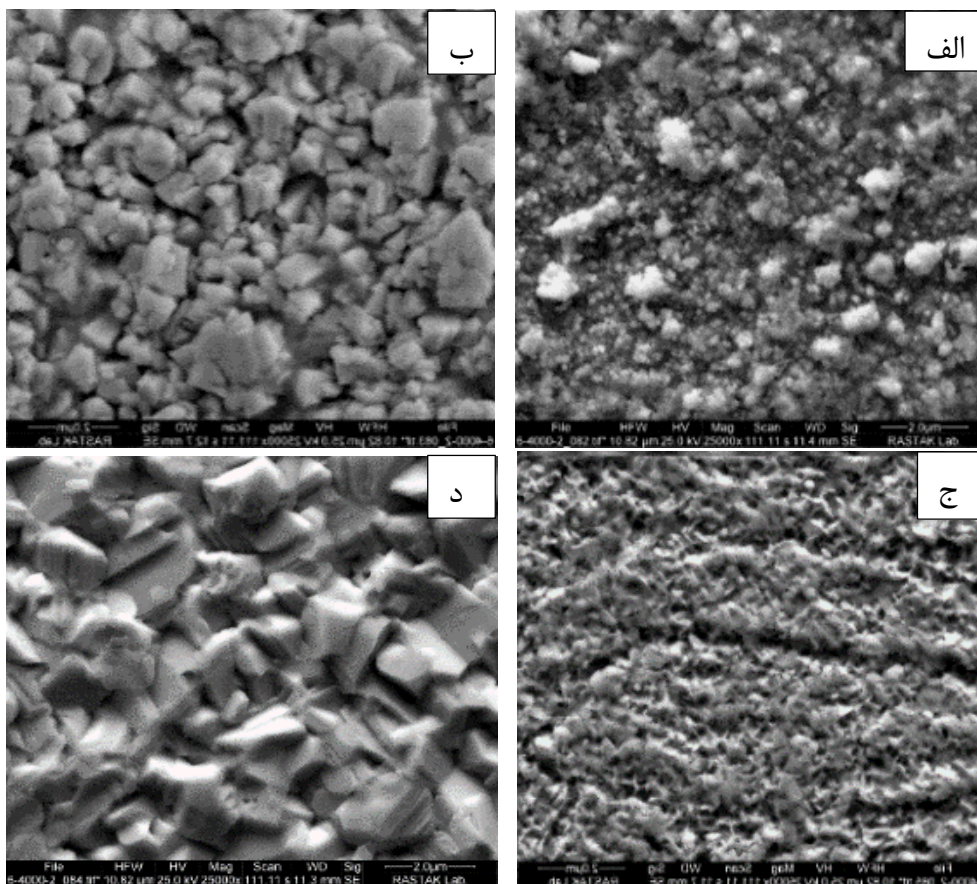
بحث و نتائج

۱-۴- لایه نشانی سلنید قلع:

همان‌طور که در فصل گذشته توضیح داده شد لایه نشانی سلنید به روش آبرکاری الکتریکی در یک سل دو الکترودی شامل مس به‌عنوان الکتروود کار و گرافیت به‌عنوان الکتروود مقابل انجام شد. پارامترهای تأثیر بر مورفولوژی سطح، مقاومت به خوردگی، خواص چسبندگی و خواص فتوولتایی پوشش و بهینه‌سازی پارامترهای پوشش دهی مورد بررسی قرار گرفت.

۱-۱-۴- تعیین شرایط بهینه ولتاژ اعمالی:

ولتاژ اعمالی یکی از پارامترهای مهم تأثیرگذار بر میزان عنصر ناخالصی موجود در پوشش و خواص پوشش ایجاد شده می‌باشد. به‌منظور کسب اطلاعات بیشتر در مورد فرایند احیا در محلول Sn-Se وابستگی پتانسیل از ترکیب فیلم‌های رسوب داده‌شده در پتانسیل‌های مختلف توسط EDAX ارزیابی و نتایج در جدول ۴-۱ ذکر شده است. نتایج نشان داد که درصد اتمی قلع در پوشش با منفی‌تر شدن پتانسیل رسوب‌دهی، افزایش می‌یابد، سلنیم به‌عنوان ناخالصی به n-type برای ایجاد یک‌لایه شبکه کریستالی قلع افزوده می‌شود، لذا باید مقدار قلع از سلنیم بیشتر باشد. شکل ۴-۱ تصاویر FE-SEM فیلم‌های نازک سلنید قلع ایجاد شده در پتانسیل‌های مختلف (۲-، ۲/۵-، ۳- و ۳/۵- ولت) را نشان می‌دهد. اندازه ذرات فیلم با کاهش پتانسیل رسوب افزایش می‌یابد. دانسیته جریان بزرگ‌تر منجر به رشد اندازه ذرات در پتانسیل رسوب‌دهی منفی‌تر می‌شود. و جهت بررسی تأثیر ولتاژ اعمالی بر خواص چسبندگی و الکتروشیمیایی پوشش لایه نشانی شده آزمون‌های راکول C و پلاریزاسیون تافل استفاده شد. نتایج نشان داد که ولتاژ اعمالی نقش بسزایی در خواص پوشش دارد. ولتاژ بهینه با بررسی و مقایسه داده‌ها جهت لایه نشانی فیلم نازک سلنید قلع در ولتاژ اعمالی ۳/۵- ولت بدست آمد.



شکل ۴-۱ تصاویر SEM فیلم نازک سلنید قلع در پتانسیل‌های مختلف رسوبدهی: الف) ۲-، ب) ۲/۵-، ج) ۳- و د) ۳/۵ ولت

جدول ۴-۱ آنالیز EDAX فیلم نازک سلنید قلع ایجادشده در پتانسیل‌های مختلف رسوبدهی

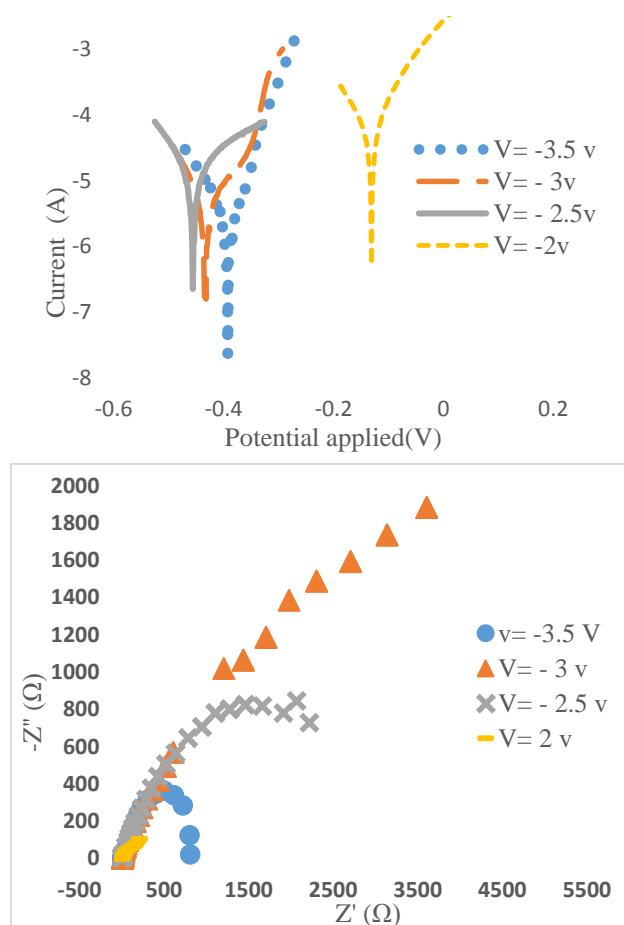
		-2 V	-2.5 V	-3 V	-3.5 V
Atomic %	Sn%	36.94	97.83	95.96	93.88
	Se%	63.06	2.17	4.04	6.12
Weight %	Sn%	46.83	98.55	97.28	95.84
	Se%	53.17	1.45	2.72	4.16

نتایج منحنی تافل نمونه‌های پوشش داده‌شده در پتانسیل‌های مختلف نشان می‌دهد، کاهش پتانسیل پوشش دهی از ۲- به ۲/۵- ولت باعث کاهش چشمگیر پتانسیل خوردگی می‌شود که بیانگر افت شدید مقاومت به خوردگی پوشش است. شکل ۴-۲ به گونه‌ای که جریان خوردگی از ۰/۵-۱۱/۵۸۲E آمپر به ۰/۵-۰/۲۰۴۴۳E کاهش می‌یابد. نتایج حاصل از نمودار تافل (لگاریتم جریان برحسب لگاریتم زمان) و (جریان برحسب زمان) نشان داد. افزایش جریان خوردگی به همراه افزایش پتانسیل خوردگی در نمونه پوشش داده‌شده در ۲- ولت، می‌تواند به دلیل متخلخل بودن پوشش ایجادشده در پتانسیل ۲- ولت باشد که باعث افزایش عبور جریان از سطح پوشش در واحد زمان شده است. باگذشت زمان میزان جریان عبوری از واحد سطح پوشش بشدت افزایش می‌یابد؛ اما نمونه پوشش داده‌شده در پتانسیل ۲/۵- ولت، میزان جریان عبوری در واحد سطح باگذشت زمان تقریباً ثابت می‌باشد. می‌توان نتیجه گرفت که نمونه پوشش داده‌شده در پتانسیل ۲- ولت نسبت به نمونه پوشش داده‌شده در پتانسیل ۲/۵- ولت، نیاز به زمان کمتری دارد تا وارد واکنش‌های آندی شود. این تغییرات جریان برحسب زمان در واحد سطح را می‌توان به خوبی در شکل ۴-۲ مشاهده نمود. کاهش پتانسیل پوشش دهی از ۲/۵- ولت به ۳/۵- ولت منجر به افزایش پتانسیل خوردگی از ۰/۴۵۵۹۷- ولت به ۰/۳۹۲۱۱- ولت می‌شود و جریان خوردگی اندکی کاهش می‌یابد (جدول ۴-۲). این تغییر پتانسیل خوردگی و کاهش در دانسیته جریان خوردگی نشان‌دهنده افزایش مقاومت به خوردگی فیلم نازک می‌باشد. همچنین نیاز به پتانسیل بالاتر برای انجام واکنش‌های آندی دارد. بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به نمونه‌های پوشش داده‌شده در پتانسیل‌های مختلف نشان داد که تفاوت معنی‌داری بین تخلخل فیلم‌های نازک ایجادشده وجود ندارد اما مورفولوژی سطحی پوشش به شدت تغییر کرده است، چنانچه تخلخل پوشش‌های ایجادشده تفاوت زیادی داشت، میکرو ترک‌ها می‌توانستند نفوذ الکترولیت به پوشش را افزایش دهند که باعث حملات محلی در داخل پوشش شوند. علاوه بر این، الکترولیت می‌تواند فرصتی برای رسیدن به بستر پیدا کند. بنابراین، اختلاف ایجادشده در پتانسیل و جریان خوردگی، می‌تواند ناشی از تغییر ترکیب شیمیایی و مورفولوژی پوشش باشد. در بین پوشش‌های ایجادشده در پتانسیل‌های مختلف، نمونه پوشش داده‌شده در پتانسیل ۲- ولت، دارای پتانسیل خوردگی بیشتر می‌باشد، اما این نمونه دارای بیشترین مقدار سلنیوم و کمترین مقدار قلع است. از آنجاکه

برای تولید فیلم نازک نیمه‌هادی سلنید قلع نوع n باید مقدار سلنیوم در پوشش کم باشد، لذا این پوشش برای این منظور مناسب نیست. به همین دلیل، نمونه‌ای که در پتانسیل ۳/۵- ولت ایجاد شده است، با وجود پتانسیل خوردگی کمتر، به دلیل چگالی جریان کم و میزان سلنیوم و قلع مناسب، به‌عنوان پوشش قابل قبول انتخاب شد. بنابراین، پتانسیل بهینه پوشش دهی، برابر با ۳/۵- ولت انتخاب گردید. نمودارهای نایکوئیست، نمونه پوشش داده شده در ولتاژهای مختلف، در شکل ۴-۲ نشان داده شده است. نمودارهای نایکوئیست فیلم ایجاد شده دارای دونیم دایره می‌باشند که می‌توان در شکل فوق به‌خوبی مشاهده نمود. نمودارهای نایکوئیست با دو حلقه خازنی از ویژگی‌های یک فلز پوشش داده شده می‌باشد که یکی در رنج فرکانس‌های بالا و دیگری در رنج فرکانس‌های پایین ایجاد می‌شوند. حلقه اول مشخص‌کننده لایه پوشش و حلقه دوم نشان‌دهنده انتقال بار از طریق منافذ پوشش می‌باشد. پارامترهای بدست آمده از تجزیه و تحلیل نمودارهای امپدانس در جدول ۴-۳ نشان داده شده است. در نمودار بد، امپدانس در بیشترین فرکانس بیانگر مقاومت محلول است که دلیل آن را می‌توان فرکانس سینوسی بسیار زیاد به مدار دانست زیرا در این حالت خازن (عنصر ثابت) به‌سرعت پر و خالی می‌شود و عملاً به‌عنوان یک اتصال کوتاه عمل می‌کند. امپدانس در کمترین فرکانس بیانگر مقاومت محلول و مقاومت انتقال شارژ می‌باشد. عملاً به دلیل اینکه مقاومت محلول در برابر مقاومت پوشش قابل اغماض است می‌توان آن را مقاومت پوشش نسبت داد. اگر جریان را DC فرض کرد (سینوسی نباشد) در همان میکروثانیه ابتدایی خازن پر شده و دیگر اجازه عبور جریان از شاخه خود را نمی‌دهد پس جریان از مقاومت محلول و مقاومت انتقال شارژ (به‌صورت سری) عبور کرده مجموع دو مقاومت را در برابر خود می‌بیند. هرچه پوشش بهتر عمل کند، مقاومت انتقال شارژ افزایش پیدا می‌کند. به گفته سایر مقالات هرچقدر پوشش دارای مقاومت R_c بالاتر و ظرفیت خازن (Cdl) پایین‌تری داشته باشد مقاومت به خوردگی بیشتری دارد. نفوذ مقدار کمی آب به درون پوشش می‌تواند باعث ایجاد یک تغییر نسبتاً بزرگ در ظرفیت خازنی شود. در نتیجه ظرفیت خازنی به‌طور منطقی به میزان آب موجود در پوشش حساس می‌باشد. هنگامی که یک رفتار ظرفیتی را نتوان به‌طور رضایت بخشی با یک خازن نشان داد که گاهی در فرایندهای خوردگی، این حالت پیش می‌آید به‌جای خازن از یک CPE استفاده می‌شود که تابع این عنصر به‌صورت زیر تعریف می‌شود.

$$Z_{CPE} = Y_0(j\omega)^{-n}$$

Y_0 ادمیتانس و n ضریب غیریکنواختی سطح و هر دو پارامترهای مستقل از فرکانس می‌باشند و $-1 \leq n \leq 1$ است. به سادگی می‌توان ثابت کرد که یک CPE به ازاء $n=0$ ، 1 و -1 به ترتیب، رفتار مقاومتی خالص، ظرفیتی خالص و القایی خالص نشان می‌دهد.



شکل ۴-۲ نمودار تافل و امپدانس فیلم نازک سلنید قلع پوشش داده شده در پتانسیل‌های مختلف

جدول ۴-۲ داده‌های استخراج‌شده از آزمون تافل فیلم‌های نازک سلنید قلع ایجادشده در پتانسیل‌های رسوب‌دهی مختلف

	V= -2 v	V= -2.5 v	V= -3 v	V= -3.5 v
OCP	-0.088	-0.426	-0.393	-0.371
β_a (mv)	80.2330	133.240	43.1510	150.950
β_c (mv)	57.250	315.990	68.5850	208.680
E _{corr} (v)	-0.13079	-0.45597	-0.4339	-0.39211
I _{corr} (A)	0.00011582	2.0443E-05	8.865E-06	5.9805E-06

جدول ۴-۳ داده‌های استخراج‌شده از آزمون امیدانس فیلم‌های نازک سلنید قلع ایجادشده در پتانسیل‌ها رسوب‌دهی مختلف

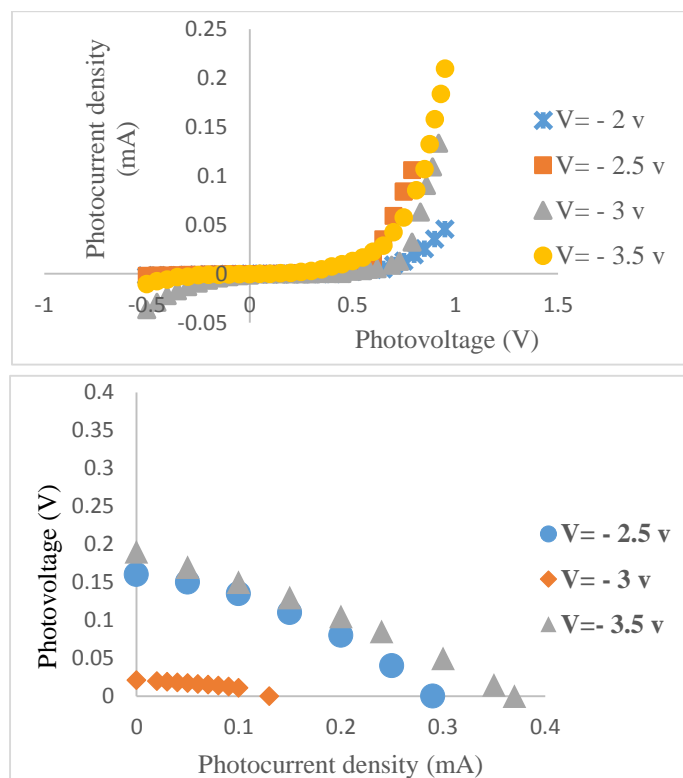
	V= -2.5 v	V= -3 v	V= -3.5 v
R _{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	39.73	2530	74.721
C _{ct} (nF.cm ²)	2.013E-02	3.3567E-03	2.4197E-02
R _S ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1.9810	9.6020	8.790
R _P ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1.49770 K Ω .	3.7180 K Ω .	805.610
CPE YO	8.600	1.16020	232.230
N ₁	1.1	0.99027	0.99849
CPE YO	0.0007813	0.0007234	0.00079473
N ₂	0.7219	0.8097	0.6632

برای مشخصه ولتاژ_ جریان دیود (I-V) مهم‌ترین نموداری است که رفتار دیود را توصیف می‌کند و تغییرات ولتاژ اعمالی را برحسب تغییرات جریان نشان می‌دهد که یک نمودار غیرخطی می‌باشد. یک دیود ایده آل اجازه عبور هیچ جریانی در جهت معکوس را نمی‌دهد؛ اما در دیودهای واقعی

به دلیل آنکه مقداری توان هنگام عبور جریان مصرف می‌کنند نمی‌تواند تمام جریان در جهت معکوس را قطع کند. هنگامی که ولتاژ دیود از ولتاژ V_F کمتر و از V_{BR} بیشتر باشد، دیود در ناحیه قطع قرار داشته و خاموش است. جریان عبوری بسیار کوچک در رنج نانو آمپر، در این حالت جریان اشباع معکوس نامیده می‌شود. ولتاژ V_F حداقل ولتاژی است که سبب می‌شود دیود روشن شود؛ و جریان را عبور دهد که به بایاس مستقیم یا ولتاژ آستانه معروف می‌باشد. نمودار جریان ولتاژ نمونه‌ها در شکل ۳-۴ نشان‌دهنده رفتار دیودی نمونه‌های پوشش داده‌شده با پارامترهای مختلف لایه نشانی می‌باشد که هدف از این مطالعه بررسی تأثیر پارامترهای پوشش دهی بر مشخصه دیودی پوشش ایجادشده می‌باشد. شکل ۳-۴ نمودار دیودی پوشش ایجادشده در ولتاژهای مختلف را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد با افزایش پتانسیل پوشش دهی به دلیل کاهش میزان حضور ناخالصی باعث افزایش میزان جریان عبوری از نمونه شده است. نمودار چگالی جریان نوری برحسب فتوولتاژ نمونه‌های پوشش داده‌شده در پتانسیل‌های رسوب‌دهی متفاوت، در شکل ۳-۴ نشان داده شده. پارامترهای استخراج شده در جدول ۴-۴ آورده شده است. J_{sc} جریان اتصال کوتاه، V_{oc} ولتاژ مدارباز، FF فاکتور پر شونده‌گی و η بازده تبدیل نیرو. میزان ناخالصی موجود در پوشش نقش بسزایی در میزان جریان - ولتاژ خروجی دارد لذا می‌توان نتیجه گرفت با افزایش ولتاژ از ۲- ولت به ۳- ولت میزان جریان - ولتاژ کاهش یافته و با افزایش ولتاژ از ۳- ولت به ۳/۵- ولت باعث افزایش میزان جریان - ولتاژ می‌گردد و همچنین میزان بازده تبدیل نیرو به ۷ درصد افزایش می‌یابد.

جدول ۴-۴ داده‌های فتوولتائیک فیلم‌های نازک سلنید قلع ایجادشده در پتانسیل‌های رسوب‌دهی مختلف

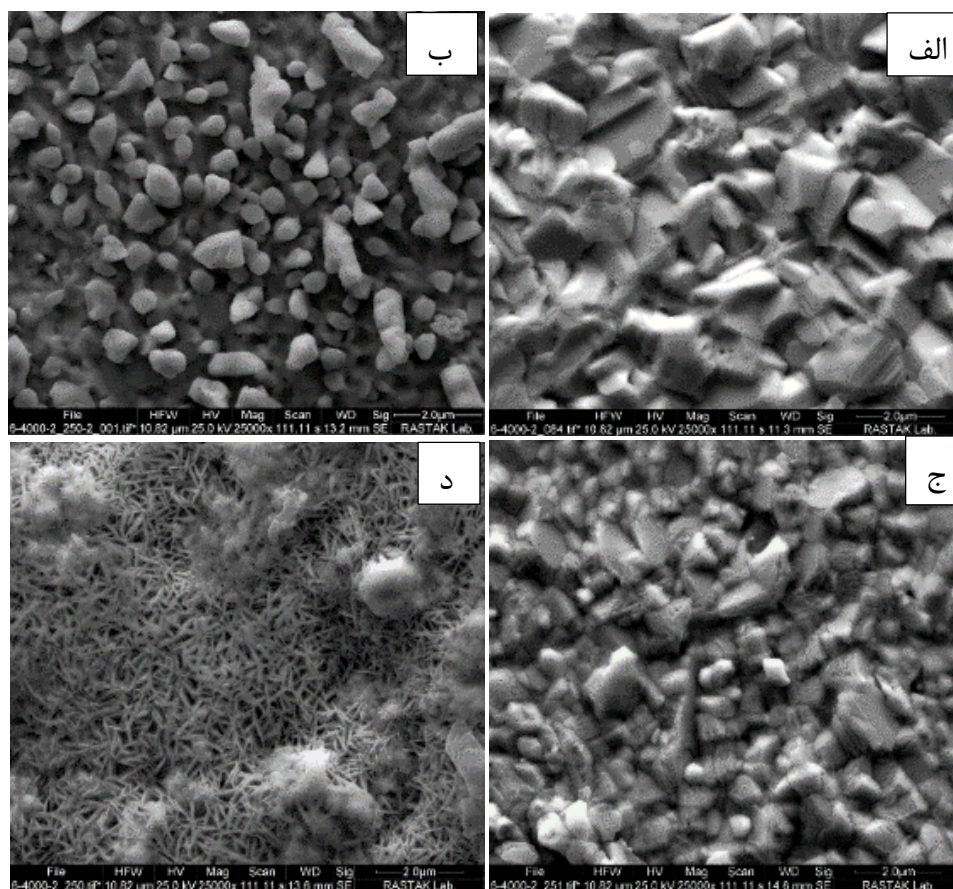
	$I_{sc}(mA)$	$J_{sc}(mAcm^2)$	$V_{oc}(V)$	FF %	η %
$V = -2 v$	-	-	-	-	-
$V = -2.5 v$	0.29	1.16	0.16	0.29	0.053
$V = -3 v$	0.13	0.52	0.021	0.36	$4 \cdot 10^{-3}$
$V = -3.5 v$	0.37	1.48	0.19	0.25	0.07



شکل ۴-۳ نمودار (I-V) فیلم نازک سلنید قلع پوشش داده شده در پتانسیل‌های رسوب‌دهی مختلف

۴-۱-۲- تعیین شرایط بهینه زمان پوشش دهی:

زمان پوشش پارامتر دیگری است که می‌تواند بر خواص پوشش تأثیر بگذارد. به منظور بررسی مورفولوژی سطح فیلم نازک سلنید قلع در زمان‌های رسوب‌دهی بالاتر، آزمایش FE-SEM انجام شد. شکل ۴-۴ تصاویر FE-SEM از فیلم‌های نازک سلنید قلع پوشش داده شده بر روی مس در پتانسیل رسوب‌دهی ۳/۵- ولت و زمان لایه نشانی ۱/۵، ۲، ۳ و ۴ ساعت را نشان می‌دهد (شکل ۴-۴). هنگامی که زمان رسوب‌دهی از ۱/۵ ساعت به ۴ ساعت افزایش می‌یابد منجر به تغییر شکل کریستال‌های پلاکت مانند به کریستال‌های سوزنی شکل می‌گردد و در زمان رسوب‌دهی ۴ ساعت، سطح پوشش از کریستال‌های سوزنی شکل تقریباً یکنواختی تشکیل شده‌اند. افزایش زمان رسوب‌دهی از ۱/۵ به ۴ ساعت منجر به کاهش میزان حضور قلع در پوشش از ۹۷/۸۳ به ۸۴/۴۶ درصد می‌شود (جدول ۴-۵).



شکل ۴- تصاویر SEM فیلم نازک سلینید قلع پوشش داده شده در زمان های مختلف رسوبدهی: الف) ۱/۵، ب) ۲، ج) ۳ و د) ۴ ساعت

جدول ۴- ۵ آنالیز EDAX فیلم نازک سلینید قلع ایجاد شده در زمان های مختلف رسوبدهی

		t = 1.5 hr.	t = 2 hr.	t = 3 hr.	t = 4 hr.
Atomic %	Sn%	93.87	96.23	84.46	93.88
	Se%	6.22	9.78	15.54	6.12
Weight %	Sn%	95.78	90.46	89.09	95.84
	Se%	4.22	9.54	10.91	4.16

به منظور بررسی اثر زمان‌های مختلف رسوب‌دهی بر رفتار خوردگی، رسوب‌دهی الکتروشیمیایی در زمان رسوب‌دهی ۱/۵، ۲، ۳ و ۴ ساعت، در پتانسیل بهینه‌شده و غلظت اولیه انجام شد. منحنی‌های پلاریزاسیون تافل فیلم نازک ایجادشده در زمان‌های مختلف در شکل ۴-۵ و پارامترهای بدست آمده از تجزیه و تحلیل نمودار پلاریزاسیون تافل در جدول ۴-۶ نشان داده شده است. دانسیته جریان خوردگی با استفاده از رابطه استرن-گری^۱ و تلاقی شیب‌های تافلی رسم شده بر شاخه‌های آندی و کاتدی منحنی پلاریزاسیون تعیین شدند. افزایش زمان رسوب‌دهی از ۱/۵ ساعت به ۴ ساعت، منجر به کاهش پتانسیل خوردگی و افزایش دانسیته جریان خوردگی می‌گردد (جدول ۴-۶)، به عبارت دیگر، افزایش زمان رسوب‌دهی الکتروشیمیایی، مقاومت به خوردگی پوشش ایجادشده را کاهش می‌دهد فیلم نازک سلنید قلع ایجادشده در زمان رسوب‌دهی ۱/۵ ساعت، نسبت به سایر پوشش‌های ایجادشده پتانسیل خوردگی مثبت‌تری داشته و رفتار نجیب‌تری از خود نشان می‌دهد. همچنین نیاز به پتانسیل بیشتری برای انجام واکنش‌های آندی دارد. در نهایت زمان رسوب‌دهی ۱/۵ ساعت به دلیل داشتن کمترین مقدار سلنیم در پوشش، بیشترین مقدار پتانسیل خوردگی و کمترین نرخ سرعت خوردگی (برحسب میلی‌متر بر سال) به عنوان زمان رسوب‌دهی بهینه انتخاب شد. نمودارهای نایکوئیست نمونه پوشش داده شده در زمان‌های رسوب‌دهی مختلف (۱/۵، ۲، ۳ و ۴ ساعت) در شکل ۴-۵ نشان داده شده است. یکی از پارامترهای اساسی در نمودارهای بد ناحیه خازنی و ناحیه مقاومتی می‌باشد از آنجاکه خازن مقاومت، تابعی از فرکانس می‌باشد پس در نمودار امپدانس برحسب فرکانس نمی‌تواند خط افقی باشد؛ اما امپدانس مقاومت، تابعی از فرکانس نیست و با تغییر فرکانس تغییر نمی‌کند. افزایش در اندازه ناحیه خازنی و کاهش ناحیه مقاومتی بیانگر خواص سد کنندگی بهتر پوشش در برابر ورود الکترولیت و عوامل خوردنده به پوشش و رسیدن آن‌ها به سطح فلز دانست. نتایج حاصل از تجزیه تحلیل نمودارهای امپدانس نشان داد که نمونه‌های پوشش داده در زمان رسوب‌دهی مختلف در جدول ۴-۷ آورده شده است.

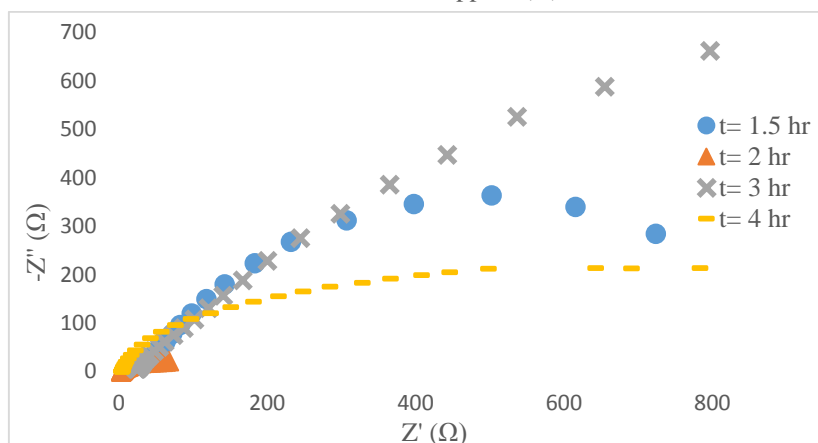
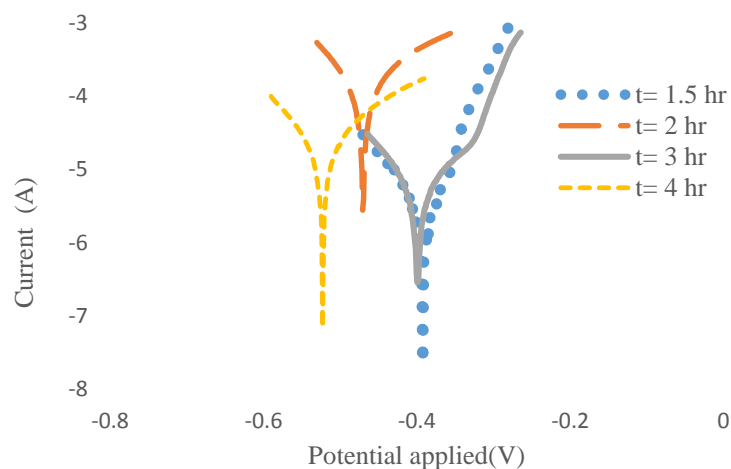
¹ Stern-Geary

جدول ۴-۶ داده‌های استخراج شده از آزمون تافل فیلم‌های نازک سلنید قلع ایجاد شده در زمان‌های رسوب‌دهی مختلف

	t = 1.5 hr	t= 2 hr	t =3 hr	t= 4 hr
OCP	-0.371	-0.431	-0.365	-0.491
β_a (mv)	150.950	140.320	183.270	261.220
β_c (mv)	208.680	212.540	320.350	566.840
E _{corr} (v)	-0.39211	-0.47014	-0.39866	-0.52297
I _{corr} (A)	5.9805E-06	0.00017327	8.3592E-06	2.7813E-05

جدول ۴-۷ داده‌های استخراج شده از آزمون امپدانس فیلم‌های نازک سلنید قلع ایجاد شده در زمان‌های رسوب‌دهی مختلف

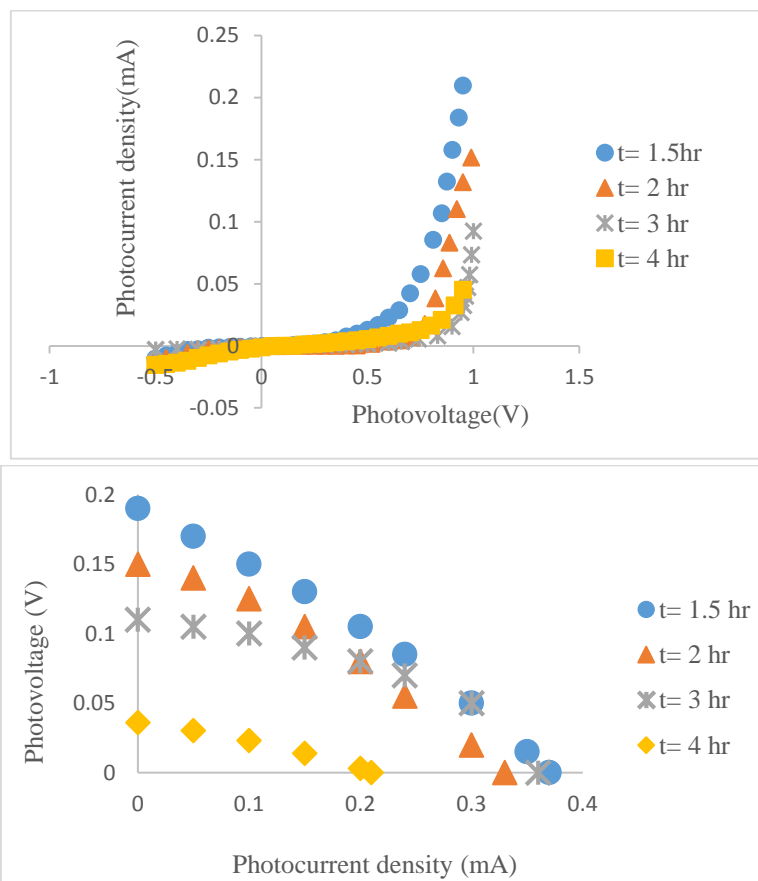
	t= 1:30 hr	t= 2 hr	t= 3 hr	t= 4 hr	
C _{ct} (nF.cm ²)	2.4197E-05	38.3E-01	3.538E-03	0.346E-02	
R _s (Ω . Cm ²)	8.790	2.105	22.8230	4.074	
R _p (Ω . Cm ²)	805.610	138.58	801.006	786.475	
CPE	YO	0.00079473	0.0272	0.00055472	0.0020483
	N ₂	0.6632	0.7906	0.54661	0.94188



شکل ۴-۵ نمودار تافل و امپدانس نمونه‌های پوشش داده‌شده در زمان‌های مختلف رسوبدهی

شکل ۴-۶ نمودار چگالی جریان نوری برحسب فتوولتاژ نمونه‌های پوشش داده‌شده در زمان رسوبدهی متفاوت را نشان می‌دهد. پارامترهای استخراج‌شده در جدول ۴-۸ آورده شده است. یکی از پارامترهای مهم تأثیرگذار بر میزان بازده یک سلول خورشیدی ضخامت لایه پوشش می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد با افزایش زمان رسوبدهی از ۱/۵ ساعت به ۴ ساعت منجر به کاهش اندازه دانه و همچنین به دلیل افزایش ضخامت منجر به کاهش بازده تبدیل نیرو از ۰.۷٪ به ۰.۰۴٪ کاهش می‌یابد. مشخصه دیودی نمونه‌های پوشش داده‌شده در زمان‌های مختلف رسوبدهی در شکل ۴-۶ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد با افزایش زمان رسوبدهی باعث

کاهش میزان جریان عبوری از نمونه و همچنین میزان ولتاژ بایاس مستقیم برای روشن شدن دیود افزایش می‌یابد که این ولتاژ برای دیودهای سیلیکاتی بین $0/6$ ولت تا 1 ولت می‌باشد.



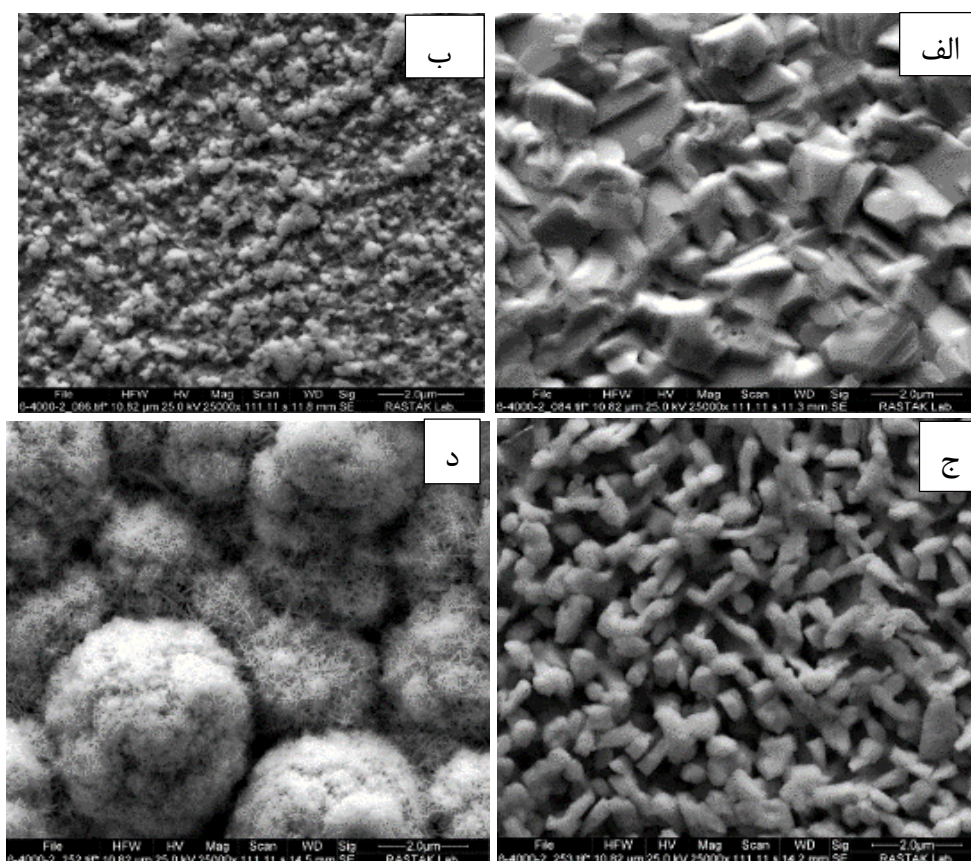
شکل ۴-۶ نمودار (I-V) فیلم نازک سلنید قلع پوشش داده شده در زمان‌های مختلف رسوبدهی

جدول ۴-۸ داده‌های فتوولتائیک فیلم‌های نازک سلنید قلع ایجاد شده در زمان‌های رسوب‌دهی مختلف

	$I_{sc}(mA)$	$J_{sc}(mAcm^2)$	$V_{oc}(V)$	FF %	η %
t=1/5 hr	0.37	1.48	0.19	0.25	0.07
t= 2 hr	0.33	1.32	0.15	0.31	0.61
t= 3 hr	0.36	1.44	0.11	0.42	0.66
t= 4 hr	0.21	0.84	0.036	0.25	$7.56 \cdot 10^{-3}$

۴-۱-۳- تعیین شرایط بهینه غلظت الکترولیت:

برای مطالعه تأثیر افزایش غلظت روی در الکترولیت بر رفتار خوردگی، رسوب‌دهی الکتروشیمیایی در ولتاژ و زمان بهینه‌شده، در یک حمام دو الکترودی در غلظت‌های دو برابر، چهار برابر و ده برابر مقدار اولیه انجام گرفت. جدول ۴-۹ نسبت‌های استوکیومتری سلنیوم و قلع را برای فیلم نازک ایجاد شده در غلظت‌های مختلف قلع و سلنیم در الکترولیت، زمان رسوب‌دهی ۱۵ ساعت و پتانسیل اعمالی بهینه را نشان می‌دهد. افزایش غلظت قلع و سلنیوم در الکترولیت از مقدار اولیه به ۱۰ برابر غلظت اولیه باعث تغییر اساسی در شکل کریستالی دانه‌ها می‌گردد به گونه‌ای که شکل دانه‌ها از حالت پلیت به توده‌هایی از کریستال‌های سوزنی شکل تغییر می‌یابند (شکل ۴-۷). همان‌طور که در جدول ۴-۹ نشان داده شده است، افزایش غلظت از مقدار اولیه به دو برابر، چهار برابر و ده برابر مقدار اولیه منجر به افزایش میزان حضور سلنیم در پوشش از ۲/۱۷٪ به ۷/۳۶٪ می‌گردد. به منظور پیدا کردن شرایط بهینه پوشش دهی، علاوه بر در نظر گرفتن پارامتر درصد حضور عناصر در لایه رسوب داده شده، پتانسیل و جریان خوردگی پوشش نیز مورد مطالعه قرار گرفت.



شکل ۴-۷ تصاویر SEM فیلم نازک سلنید قلع پوشش داده شده در غلظت‌های مختلف الکترولیت: الف) غلظت اولیه، ب) دو برابر، ج) چهار برابر و د) ده برابر مقدار اولیه

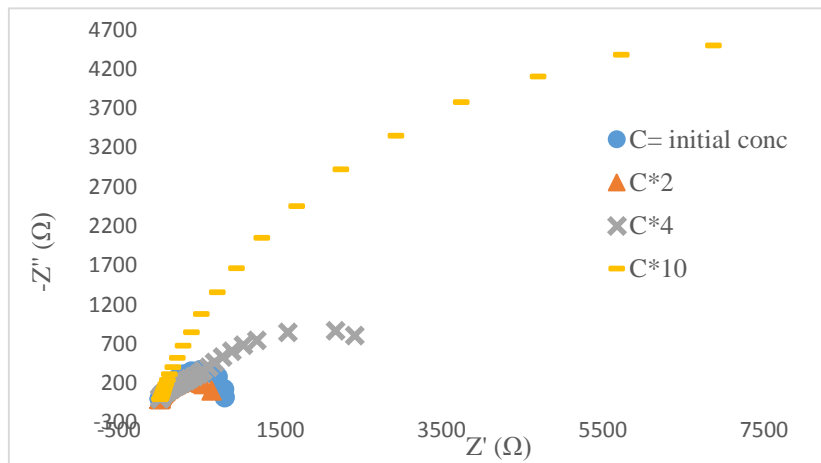
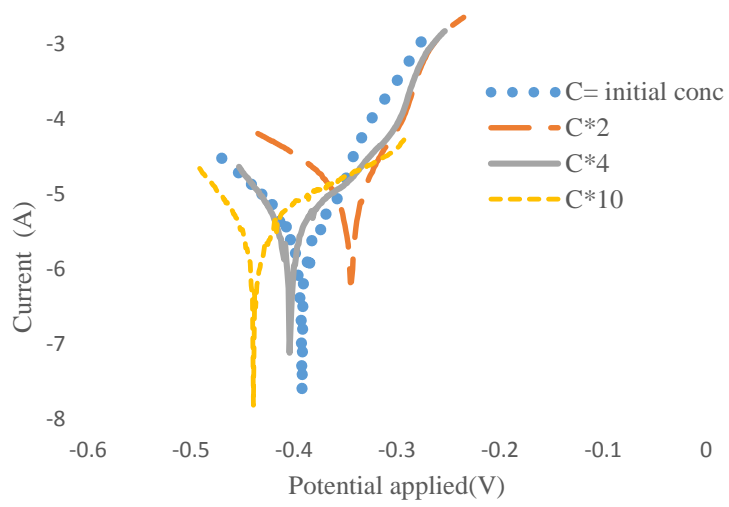
جدول ۴-۹ آنالیز EDAX فیلم نازک سلنید قلع ایجاد شده در غلظت‌های مختلف الکترولیت

		C=initial conc	C*2	C*4	C*10
Atomic %	Sn%	97.83	97.28	92.46	92.64
	Se%	2.17	2.72	7.54	7.36
Weight %	Sn%	98.55	98.18	94.86	94.98
	Se%	1.45	1.82	5.14	5.02

شکل ۴-۸ منحنی پلاریزاسیون تافل برای پوشش ایجادشده (در غلظت‌های مختلف قلع و سولنیم در الکترولیت، پتانسیل رسوب‌دهی و زمان رسوب‌دهی بهینه‌شده) در محلول ۳/۵ درصد NaCl را نشان می‌دهد. داده‌های استخراج‌شده در جدول ۴-۱۰ افزایش غلظت از مقدار اولیه تا دو برابر غلظت اولیه منجر به اندکی افزایش پتانسیل خوردگی می‌شود. مقدار افزایش پتانسیل خوردگی و کاهش جریان خوردگی، در مقایسه با هزینه‌های افزایش دو برابری غلظت الکترولیت، قابل چشم‌پوشی است. افزایش غلظت از دو برابر مقدار اولیه به ده برابر غلظت اولیه منجر به کاهش پتانسیل خوردگی فیلم نازک از ۰/۳۹۲۱۱- میلی ولت به ۰/۴۳۹۳۴- میلی ولت می‌گردد؛ بنابراین، با در نظر گرفتن پارامترهای خوردگی و هزینه‌های عملیاتی، غلظت اولیه الکترولیت را می‌توان به‌عنوان غلظت بهینه ایجاد پوشش در نظر گرفت. طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای پوشش روی سولنید پوشش داده‌شده در غلظت‌های مختلف قلع و سولنیم در الکترولیت در شکل ۴-۸ نشان داده‌شده است. در نمودار بد هرچه فرکانس شکست (محل تقاطع ناحیه خازنی و مقاومتی) به مقادیر کمتری میل کند بیانگر جدایش میکروسکوپی کمتر پوشش از سطح فلز می‌باشد. هرچقدر که نقطه ماکزیمم در نمودار بد فاز به سمت راست میل کند بیانگر بالاتر بودن خواص حفاظتی پوشش در برابر خوردگی است. و همچنین می‌توان گفت پهن‌تر بودن قله این منحنی بیانگر جذب مطلوب‌تر پوشش بر زیر لایه است. نتایج حاصل از تجزیه تحلیل نمودارهای امپدانس نشان داد که نمونه‌های پوشش داده در زمان رسوب‌دهی مختلف در جدول ۴-۱۱ آورده شده است

جدول ۴-۱۰ داده‌های استخراج‌شده از آزمون تافل فیلم‌های نازک سولنید قلع ایجادشده در غلظت‌های مختلف

	الکترولیت			
	Initial Conc	C*2	C*4	C*10
OCP	-0.371	-0.336	-0.354	-0.393
β_a (mv)	150.950	82.8690	108.870	28.4330
β_c (mv)	208.680	46.6860	187.790	54.0200
CR(mm/year)	0.096198	0.10591	0.099043	0.019174
Ecorr (v)	-0.39211	-0.34478	-0.40392	-0.43934
Icorr (A)	5.9805E-06	1.9725E-05	7.9303E-06	6.4079E-06

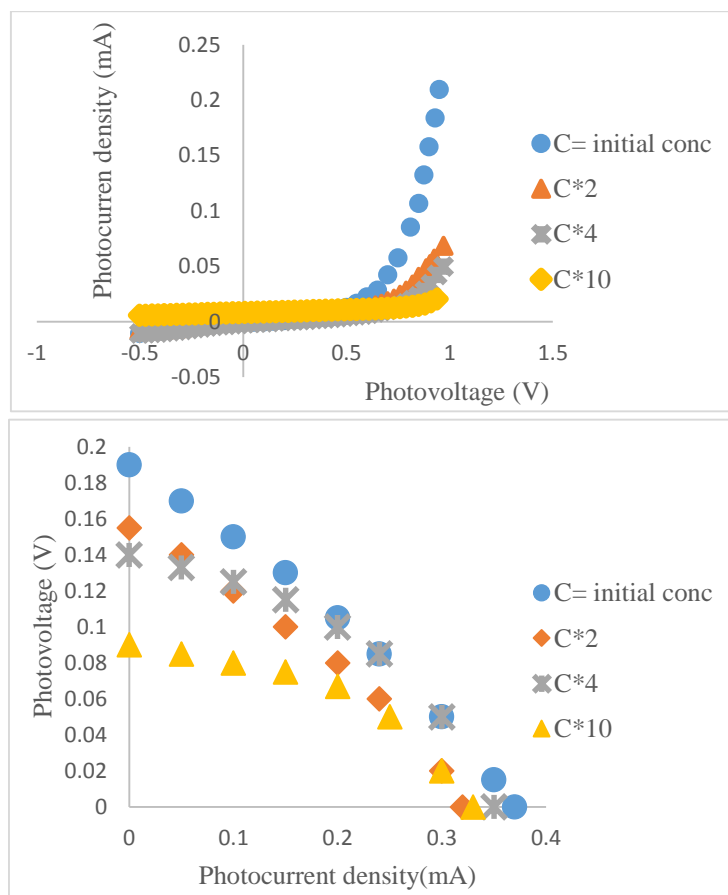


شکل ۴-۸ نمودار تافل و امپدانس فیلم نازک سلنید قلع ایجاد شده در غلظت‌های مختلف الکترولیت

جدول ۴-۱۱ داده‌های استخراج شده از آزمون امپدانس فیلم‌های نازک سلنید قلع ایجاد شده در غلظت‌های مختلف الکترولیت

	Initial Conc	C*2	C*4	C*10
C_{ct} (nF.cm ²)	1.4197E-02	2.937E-02	3.4797E-01	3.9197E-02
Q_1	-	-	0.000516	-
R_S (Ω . Cm ²)	8.790	5.148	9.84	6.9785
R_P (Ω . Cm ²)	805.610	630.568	2.18860 K Ω .	5.9867 K Ω
CPE.N	YO	0.000607	0.00079473	0.00054536
	N ₂	0.6632	0.953	0.55753

مشخصه دیودی نمونه‌های پوشش داده شده در غلظت‌های مختلف الکترولیت در شکل ۴-۹ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد با افزایش غلظت الکترولیت باعث کاهش میزان جریان عبوری از نمونه و همچنین میزان ولتاژ بایاس مستقیم برای روشن شدن دیود افزایش می‌یابد که این ولتاژ برای دیودهای سیلیکاتی بین ۰/۶ ولت تا ۱ ولت هست. شکل ۴-۹ نمودار چگالی جریان نوری بر حسب فتوولتاژ نمونه‌های پوشش داده شده در غلظت‌های قلع و سلنیوم در الکترولیت را نشان می‌دهد. پارامترهای استخراج شده در جدول ۴-۱۲ آورده شده است. از آنجاکه با افزایش میزان غلظت قلع و سلنیوم در الکترولیت از مقدار اولیه تا ده برابر غلظت اولیه باعث افزایش میزان حضور ناخالصی سلنیوم در پوشش می‌شود لذا با افزایش غلظت الکترولیت از مقدار اولیه تا ده برابر غلظت اولیه باعث کاهش میزان ولتاژ خروجی از ۰/۱۹ ولت به ۰/۰۹ ولت می‌شود.



شکل ۴-۹ نمودار (I-V) فیلم نازک سلنید قلع ایجاد شده در غلظت های مختلف الکترولیت

جدول ۴-۲ داده های فتوولتائیک فیلم های نازک سلنید قلع ایجاد شده در غلظت های مختلف الکترولیت

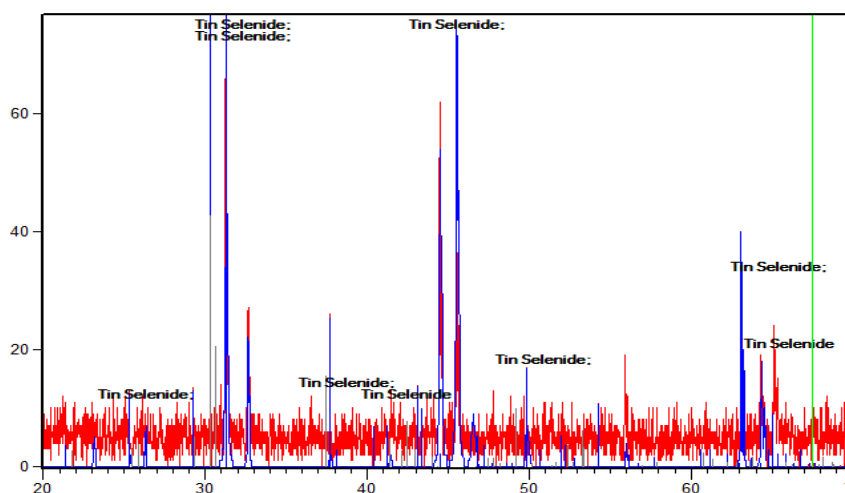
	$I_{sc}(mA)$	$J_{sc}(mAcm^2)$	$V_{oc}(V)$	FF %	η %
C=Initial conc	0.37	1.48	0.19	0.25	0.07
C*2	0.32	1.28	0.155	0.25	0.049
C*4	0.35	1.4	0.14	0.352	0.069
C*10	0.33	1.32	0.09	.45	0.053

شکل ۴-۱۰ الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه پوشش داده شده در شرایط بهینه را نشان می‌دهد ($V = -3/57$, $t = 1/5$ hr) و غلظت اولیه الکترولیت). الگوی XRD برای فیلم ایجاد شده چند پیک بلند را نشان می‌دهد که نشانگر ماهیت کریستالی و جهت‌گیری مطلوب فیلم نازک سلنید قلع است. در تحقیق انجام شده توسط تقیل^۱ پوشش مشابه این تحقیق که از روش اپیتکسی ایجاد شده است، صفات کریستالی (۲۰۰) و (۰۱۱) گزارش شده است که با نتایج به دست آمده در تحقیق حاضر همخوانی دارد. جهت‌گیری‌های متفاوت پوشش لایه نازک سلنید قلع نشان می‌دهد که تکنیک رسوب نقش مهمی در جهت‌گیری فیلم‌های سلنید قلع دارند. نتایج الگوی پراش اشعه ایکس نشان داد که فیلم ایجاد شده دارای ساختار کریستالی اورتورمبیک با جهت‌گیری مختلف صفحات کریستالی هستند. یک نکته مهم در آنالیز پراش اشعه ایکس این است که هرچه مقدار Step size [2 θ] کمتر و Scan step time [s] بیشتر باشد نشان‌دهنده کیفیت بهتر الگوی پراش و نتایج آنالیز کمی دقیق‌تر می‌باشد. بلندترین پیک‌ها در $2\theta = 31/3$, $45/33$, $63/08$ و $643/60$ به ترتیب با $d = 285$, 199 , 147 و 144 \AA رخ داده است که نشان می‌دهد جهت‌گیری کریستال‌ها در صفحات (۴۰۰)، (۲۲۰)، (۸۰۰) و (۱۰۳) پوشش سلنید قلع می‌باشد. اندازه دانه (قطر دانه) D ، با استفاده از فرمول شرر تعیین شد.

$$D = K\lambda/\omega \cos \theta$$

λ طول موج اشعه ایکس، θ زاویه براگ، ω پهنای قله بیشینه در نصف ارتفاع و K معمولاً برابر 0.9 و با $(h k l)$ و شکل کریستال تقریباً متفاوت است.

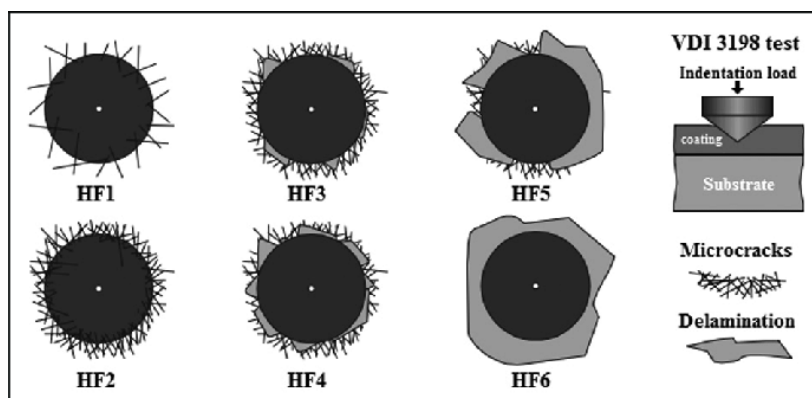
^۱ Teghil



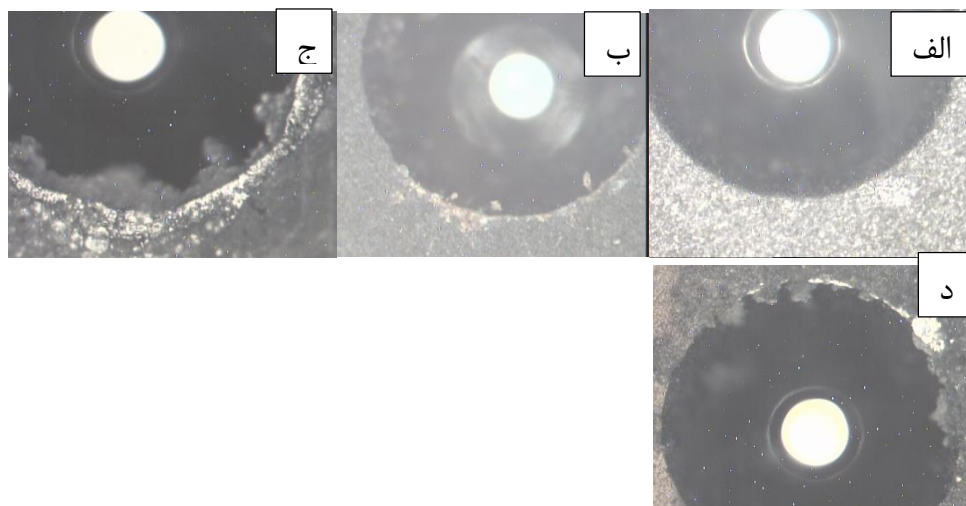
شکل ۴-۱۰ الگوی پراش XRD فیلم نازک سلنید قلع ایجادشده در پتانسیل ۳.۵- ولت به مدت ۱.۵ ساعت

چسبندگی پوشش به عوامل زیادی بستگی دارد. میزان ولتاژ اعمالی، زمان رسوب‌دهی، ضخامت پوشش، دمای رسوب‌دهی و غلظت الکترولیت می‌تواند بر چسبندگی پوشش تأثیرگذار باشد. به‌منظور بررسی تأثیر پارامترهای پوشش دهی بر چسبندگی پوشش سرامیکی ایجادشده طبق استاندارد VDI ۳۱۹۸ توسط دستگاه راکول C اندازه‌گیری شد. آزمون راکول C یکی از روش‌های استاندارد برای بررسی میزان چسبندگی پوشش بر زیر لایه مورد استفاده قرار گرفته است. زمانی که فرورونده در داخل پوشش نفوذ می‌کند منجر به ایجاد ترک یا جدا شدن پوشش از زیر لایه در محل اثر فرورونده الماسی با سطح پوشش می‌گردد. میزان کیفیت استحکام چسبندگی از HF۱-HF۶ طبق استاندارد VDI آزمون چسبندگی در شکل ۴-۱۱ آورده شده است [۴۵]. میزان چسبندگی به‌دست‌آمده در شکل ۴-۱۲ نشان داده شده است. HF۱ خواص چسبندگی خوب به همراه میزان کمی ترک رانشان می‌دهد و HF۶ خواص چسبندگی ضعیف پوشش را نشان می‌دهد. هندسه تماس همراه با بار زیاد، فشار برشی شدید در فصل مشترک پوشش و زیر لایه ایجاد می‌کند. پوشش‌های با چسبندگی زیاد در برابر این فشار برشی مقاومت کرده و از لایه‌لایه شدن و جدایش پوشش از زیر لایه جلوگیری می‌کنند. برای بررسی خواص چسبندگی پوشش‌های ایجادشده از محل اثر فرورونده الماسی با استفاده از میکروسکوپ نوری در دو بزرگنمایی ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ تصویربرداری شد (شکل ۴-۱۲) و با شکل ۴-۱۱ مقایسه شدند. همان‌طور که مشاهده

می‌شود نمونه‌های پوشش داده‌شده در شرایط پوشش دهی، پتانسیل رسوبدهی ۳/۵- ولت، پتانسیل رسوبدهی ۲- ولت، زمان رسوبدهی ۳ ساعت و ده برابر غلظت اولیه الکترولیت به ترتیب دارای بهترین تا ضعیف‌ترین میزان چسبندگی، می‌باشند.



شکل ۴-۱۱ استاندارد VDI ۳۱۹۸ آزمون چسبندگی [۴۵].



شکل ۴-۱۲ آزمون چسبندگی فیلم‌های نازک سلنید قلع پوشش داده‌شده: الف) ۳/۵- ولت ب) ۲- ولت ج) ۳ ساعت د) غلظت ده برابر مقدار اولیه

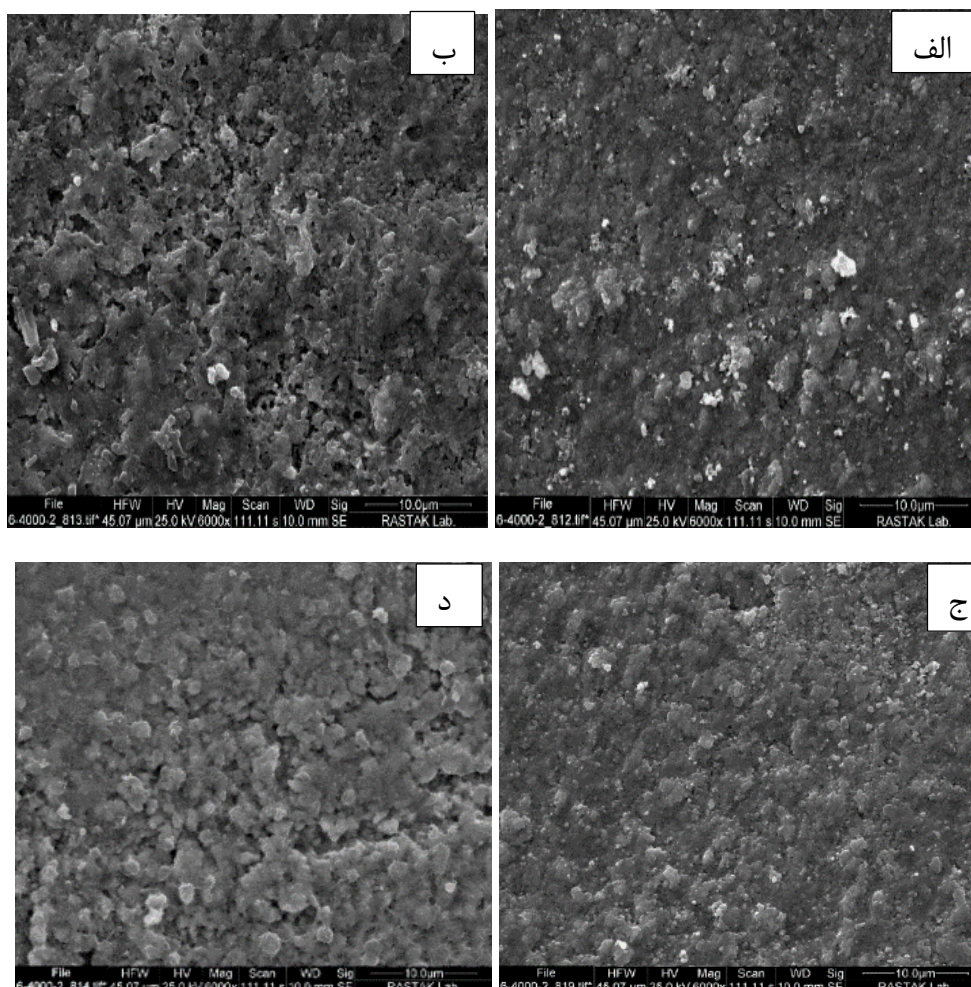
۴-۲- لایه نشانی سلنید روی:

۴-۲-۱- تعیین شرایط بهینه ولتاژ اعمالی:

برای تعیین پتانسیل بهینه پوشش دهی، آزمون رسوبدهی الکتروشیمیایی در غلظت اولیه الکترولیت در زمان ۳۰ دقیقه با ولتاژهای مختلف انجام شد. نتایج FESEM برای فیلم نازک ایجادشده در ولتاژهای مختلف نشان می‌دهد که کاهش ولتاژ رسوبدهی از $+0.3$ به -0.1 باعث تغییر اساسی در مورفولوژی پوشش نمی‌شود. تفاوت ساختارهای ایجادشده در نتیجه تغییر پارامترهای پوشش دهی، به خوبی در شکل ۴-۱۳ مشاهده می‌شود. همچنین با کاهش پتانسیل رسوبدهی باعث کاهش حضور سلنیم از $65/76$ به $54/14$ درصد در پوشش می‌گردد (جدول ۴-۱۳). برای ایجاد لایه با خواص نیمه رسانایی مناسب، مقادیر کمتر روی (تا 30%) مدنظر است، لذا پتانسیل پوشش دهی $+0.2$ به عنوان پتانسیل بهینه پوشش دهی قابل قبول است.

جدول ۴-۱۳ آنالیز EDAX فیلم نازک سلنیدروی ایجادشده در پتانسیل‌های رسوبدهی مختلف

		+0.3 V	+0.2 V	+0.1 V	-0.1V
Atomic %	Zn%	34.24	30.55	40.13	45.86
	Se%	65.76	69.45	59.87	54.14
Weight %	Zn%	30.12	26.69	35.69	41.22
	Se%	69.88	73.31	64.31	58.78



شکل ۴-۱۳ تصاویر SEM فیلم نازک سلنیروی در پتانسیل‌های مختلف رسوب‌دهی: الف) $+0.3$ ، ب) $+0.2$ ، ج) $+0.1$ و د) -0.1 ولت

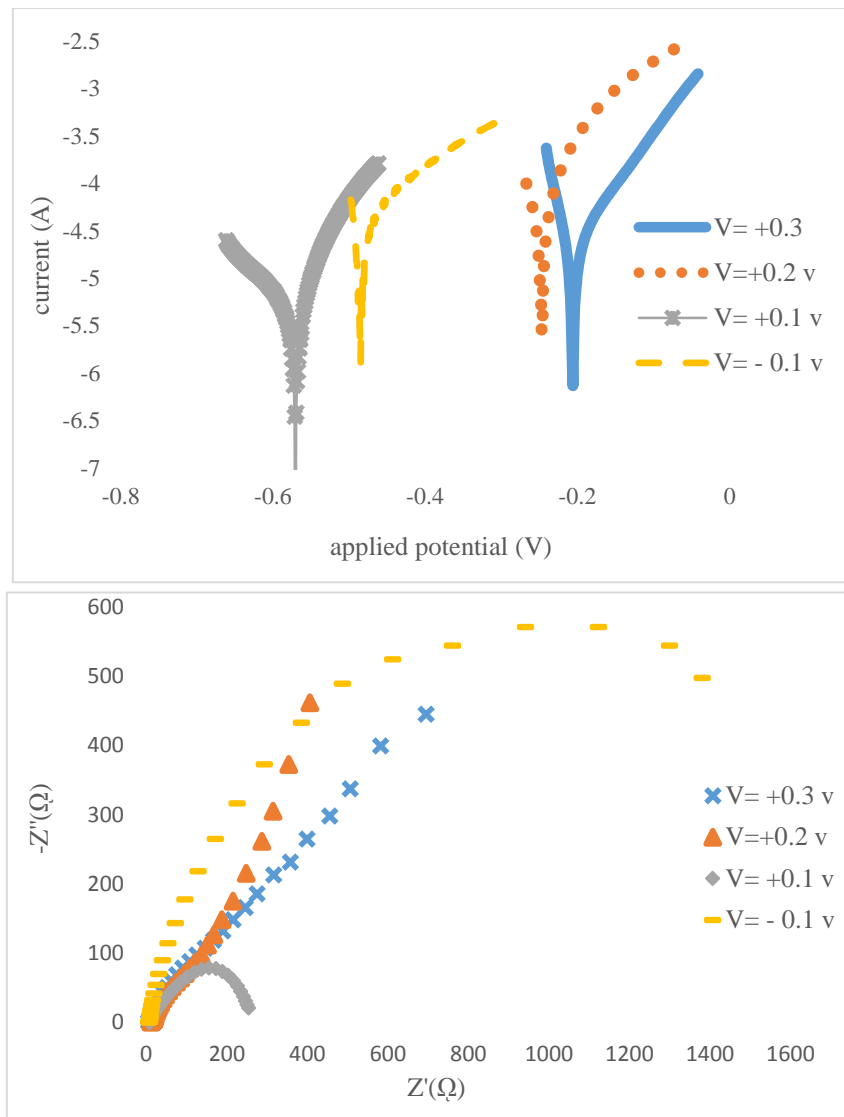
به‌منظور بررسی رفتار مقاومت به خوردگی پوشش ZnSe ابتدا نمونه‌های پوشش داده‌شده در پتانسیل‌های مختلف پوشش دهی ($+0.3$ ، $+0.2$ ، $+0.1$ و -0.1 ولت) مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۴-۱۴ منحنی‌های پلاریزاسیون تافل نمونه‌های مسی پوشش داده‌شده با سلنید روی را در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم نشان می‌دهد. واکنش کاتدی شامل تولید هیدروژن و احیای اکسیژن و واکنش آندی روی سطح پوشش که توسط مکانیسم انتقال بار کنترل می‌شود. در پتانسیل خوردگی، سرعت واکنش کاتدی و واکنش آندی با یکدیگر برابر هستند و سرعت

خوردگی سیستم را بیان می کنند که با چگالی جریان بیان می شود. از روش برون یابی پلاریزاسیون تافل برای تعیین پتانسیل و جریان خوردگی به کار برده شد که در جدول ۴-۱۴ نتایج حاصل از آن آورده شده است. نتایج نشان می دهد که افزایش ولتاژ رسوب دهی از ۰/۱- تا ۰/۱+ ولت باعث کاهش پتانسیل خوردگی لایه ایجاد شده می گردد. به گونه ای که پتانسیل خوردگی لایه ایجاد شده را از ۰/۴۸۶۳۱- به ۰/۵۷۰۵۴- ولت کاهش می یابد؛ اما با افزایش پتانسیل از ۰/۱+ به ۰/۳+ باعث افزایش پتانسیل خوردگی از ۰/۵۷۵۴- به ۰/۲۰۶۰۵- می شود. افزایش پتانسیل خوردگی به منزله بهبود مقاومت به خوردگی لایه ایجاد شده است؛ بنابراین، انتخاب پتانسیل ۰/۲+ به عنوان پتانسیل بهینه پوشش دهی، منجر به بهبود خواص خوردگی پوشش ایجاد شده نیز می شود. به منظور بررسی مقاومت به خوردگی پوشش سلتید روی رسوب داده شده بر زیر لایه مس رفتار الکتروشیمیایی نمونه پوشش داده شده در ولتاژهای ۰/۱-، ۰/۱+، ۰/۲+ و ۰/۳+ ولت، توسط طیفسنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محلول ۳/۵٪ کلراید سدیم مورد بررسی قرار گرفت. نمودارهای نایکوئیست، نمونه پوشش داده شده در ولتاژهای مختلف، در شکل ۴-۱۴ نشان داده شده است. برای پوشش های سلتید روی یک حلقه خازنی در نمودار نایکوئیست آنها در محدوده فرکانس اعمال شده و یک امپدانس واربرگ در پتانسیل های پوشش دهی بالا وجود دارد. زمانی که مکانیسم واکنش الکتروشیمیایی کاملاً تحت تأثیر نفوذ باشد پاسخ امپدانس دارای مشخصه منحصر به فردی است که امپدانس واربرگ نامیده می شود. برای چنین واکنشی جریان نسبت به پتانسیل اعمالی، 45° اختلاف فاز دارد، بنابراین امپدانس واربرگ را می توان به صورت معادله زیر بیان کرد.

$$Z_w = b\omega^{-1/2} - b\omega^{1/2}$$

ω فرکانس زاویه و b ضریب واربرگ می باشد [۱۷]. با کاهش پتانسیل رسوب دهی قسمت امپدانس واربرگ از بین می رود که در این صورت خوردگی از کنترل نفوذی به کنترل سینتیکی تبدیل می شود و بنابراین مدار معادل واکنش در این حالت دارای قسمت واربرگ نخواهد بود. داده های به دست آمده از مدار معادل که نتیجه امپدانس با نرم افزار nova ۱/۱۱ است در جدول ۴-۱۵ خلاصه شده است. با توجه به جدول ۴-۱۵ مشاهده می شود که افزایش مقاومت پلاریزاسیون نمونه و کاهش ظرفیت خازنی لایه دوگانه تأثیر زیادی در جلوگیری از خوردگی زیر لایه دارد.

وجود شیب منفی در منحنی بد به واسطه رفتار خازنی پوشش است. علت آن را شاید بتوان به نوع مورفولوژی سطح نیز ارتباط داد که می‌تواند عامل به دام انداختن هوا در میان زبری و جلوگیری از تماس محلول خورنده با زیر لایه دانست [۱۸,۱۹].



شکل ۴-۱۴ نمودار تافل و امپدانس فیلم نازک سلیکید روی ایجادشده در پتانسیل‌های مختلف

جدول ۴-۱۴ داده‌های استخراج شده از آزمون‌های تافل و امپدانس فیلم‌های نازک سلنید روی ایجاد شده در پتانسیل‌های رسوب‌دهی مختلف

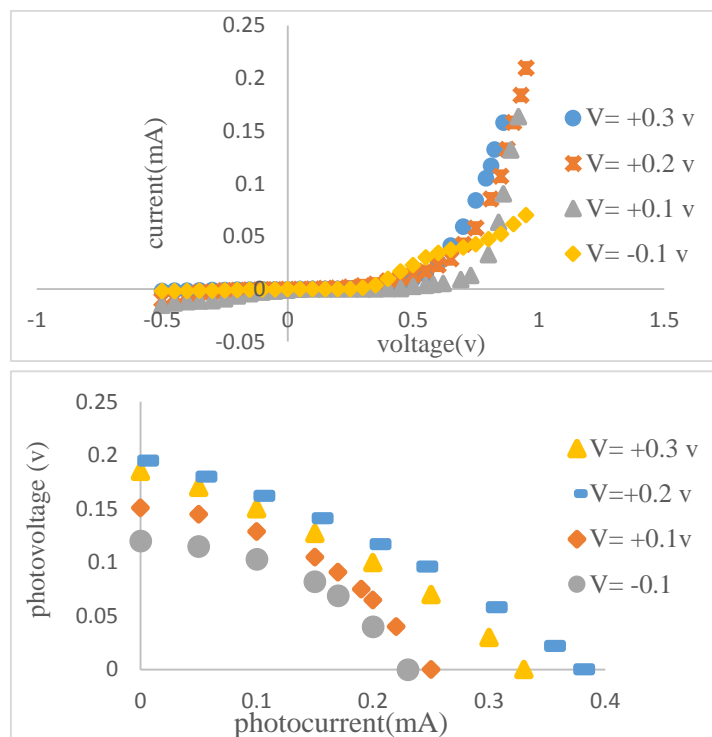
	V= +0.3	V= +0.2	V= +0.1	V= -0.1
E_{corr} (v)	-0.20605	-0.24706	-0.57054	-0.48631
I_{corr} (A)	0.02054E-05	0.00013526	1.0007E-05	0.00010627
C_{ct} (nF.cm ²)	381*10 ³	213*10 ³	418*10 ³	269*10 ²
W_1	3.98 mMho	5.31 mMho	—	—
R_s (Ω. Cm ²)	17.0330	12.6270	4.74340	2.01730
R_p (Ω. Cm ²)	602.470	409.037	296.310	1381.550
CPE Y_0	0.000328	0.00057	0.000676	0.00011
N	0.696	0.459	0.432	0.798

نمودار جریان ولتاژ نمونه‌ها در شکل ۴-۱۵ نشان‌دهنده رفتار دیودی نمونه‌های پوشش داده شده با پارامترهای مختلف لایه نشانی می‌باشد که هدف از این مطالعه بررسی تأثیر پارامترهای پوشش دهی بر مشخصه دیودی پوشش ایجاد شده می‌باشد. شکل ۴-۱۵ نمودار دیودی پوشش ایجاد شده در ولتاژهای مختلف را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد با افزایش پتانسیل پوشش دهی از ۰/۱- به ۰/۲+ ولت به دلیل کاهش میزان حضور ناخالصی، میزان جریان عبوری از نمونه افزایش می‌یابد؛ اما با افزایش پتانسیل پوشش دهی از ۰/۲+ به ۰/۳+ ولت منجر به کاهش جریان عبوری می‌شود. نمودار چگالی جریان نوری بر حسب فتوولتاژ نمونه‌های پوشش داده شده در پتانسیل‌های رسوب‌دهی ۰/۱-، ۰/۱+، ۰/۲+ و ۰/۳+ ولت در شکل ۴-۱۵ نشان داده شده. پارامترهای استخراج شده در جدول ۴-۱۶ آورده شده است. J_{sc} جریان اتصال کوتاه، V_{oc} ولتاژ مدار باز، FF فاکتور پر شونده و η % بازده تبدیل نیرو. میزان فاکتور پر شونده و بازده تبدیل نیروی یک سل خورشیدی از رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$FF = (I_{mpp} \times V_{mpp}) / (I_{sc} \times V_{oc})$$

$$\eta = (J_{sc} \times V_{oc} \times FF) / P_{in}$$

شکل کریستالی دانه‌ها و میزان ناخالصی موجود در پوشش نقش بسزایی در میزان جریان -ولتاژ خروجی دارد لذا می‌توان نتیجه گرفت با افزایش ولتاژ از -0.1 به $+0.2$ ولت میزان جریان -ولتاژ افزایش می‌یابد. افزایش ولتاژ از $+0.2$ به $+0.3$ ولت باعث کاهش میزان جریان -ولتاژ می‌گردد. میزان افزایش ولتاژ از -0.1 به $+0.2$ منجر به افزایش بازده تبدیل نیرو از $4/0.8$ به $7/3.1$ درصد می‌گردد؛ اما با افزایش ولتاژ بیش از $+0.2$ ولت باعث کاهش بازده تبدیل انرژی می‌گردد.



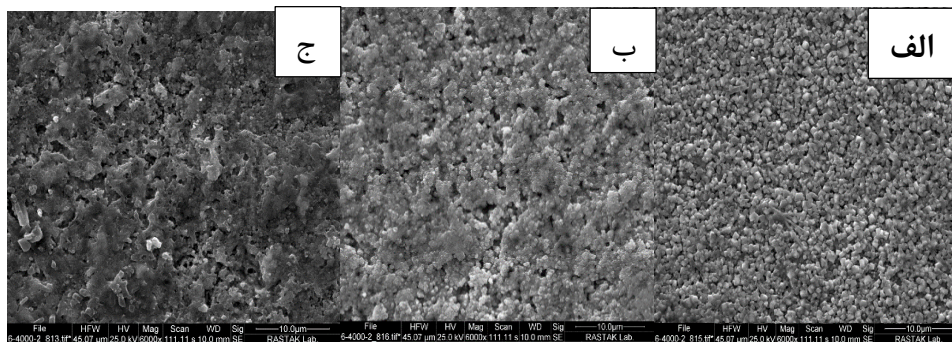
شکل ۴-۱۵ نمودار (I-V) فیلم نازک سلنید روی ایجادشده در پتانسیل‌های مختلف رسوبدهی

جدول ۴-۱۵ داده‌های فتوولتائیک فیلم‌های نازک سلنید روی ایجادشده در پتانسیل‌های مختلف رسوب‌دهی

	I_{sc} (mA)	J_{sc} (mAcm ²)	V_{oc} (V)	FF %	η %
V= +0.3 v	0.33	1.32	0.185	25	6.105
V= +0.2 v	0.375	1.5	0.195	25	7.31
V = +0.1 v	0.25	1	0.15	34.17	5.12
V= -0.1 v	0.23	0.92	0.12	37	4.08

۴-۲-۲- تعیین شرایط بهینه زمان پوشش دهی:

برای تعیین زمان مناسب پوشش دهی، آزمون رسوب‌دهی الکتروشیمیایی در غلظت اولیه الکترولیت و پتانسیل بهینه در زمان‌های مختلف انجام شد. شکل ۴-۱۶ تصاویر FESEM فیلم نازک ZnSe پوشش دهی شده در زمان رسوب‌دهی مختلف و پتانسیل بهینه را نشان می‌دهد. کاهش زمان رسوب‌دهی از ۳۰ دقیقه به ۱۵ دقیقه باعث افزایش تخلخل و ناهموازی‌های سطح در پوشش و باعث افزایش میزان حضور روی در پوشش از ۳۰/۵۵٪ به ۶۶/۴۵٪ می‌شود (جدول ۴-۱۶). لذا زمان بهینه پوشش دهی ۳۰ دقیقه، به‌عنوان زمان بهینه قابل قبول است.

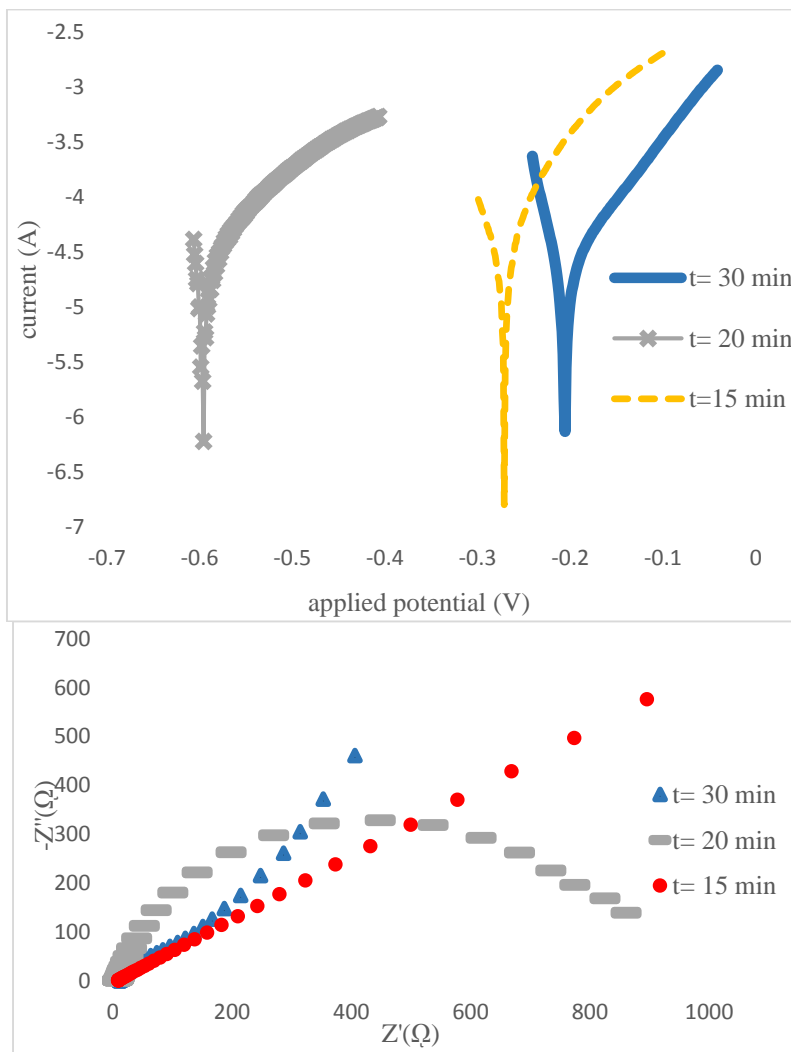


شکل ۴-۱۶ تصاویر SEM فیلم نازک سلنید روی ایجادشده در زمان‌های مختلف رسوب‌دهی: (الف) ۳۰، (ب) ۲۰ و (ج) ۱۵ دقیقه

جدول ۴-۱۶ آنالیز EDAX فیلم نازک سلنیدروی ایجادشده در زمان‌های رسوبدهی مختلف

		t=30 min	t=20 min	t=15 min
Atomic %	Zn%	30.55	35.05	66.45
	Se%	69.45	64.95	33.55
Weight %	Zn%	26.69	30.88	62.12
	Se%	73.31	69.12	37.88

به منظور بررسی اثر زمان‌های مختلف رسوبدهی بر رفتار خوردگی، پوشش‌های ایجادشده در زمان رسوبدهی ۳۰ دقیقه، ۲۰ دقیقه و ۱۵ دقیقه، در پتانسیل بهینه‌شده و غلظت اولیه تحت آزمون‌های خوردگی قرار گرفتند. همان‌گونه که در شکل ۴-۱۷ و جدول ۴-۱۷ مشاهده می‌شود، افزایش زمان رسوبدهی از ۱۵ دقیقه به ۳۰ دقیقه ابتدا باعث کاهش پتانسیل خوردگی لایه ایجادشده می‌گردد. به گونه‌ای که پتانسیل خوردگی لایه ایجادشده از -0.27134 به -0.59696 ولت کاهش می‌یابد و سپس به -0.24706 ولت افزایش می‌یابد. این بدین معناست که پوشش ایجادشده در پتانسیل $+0.3$ ولت نیاز به پتانسیل بیشتری برای انتشار الکترون در مقایسه با پتانسیل موردنیاز برای خورده شد -0.24706 سطح پوشش ایجادشده در پتانسیل -0.1 ولت را دارد. جریان خوردگی و سرعت خوردگی از منحنی پلاریزاسیون تافل استخراج شد. مقادیر به دست آمده برای جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی پوشش سلنید روی، ایجادشده در زمان رسوبدهی ۳۰ دقیقه و پتانسیل بهینه، به ترتیب -0.5 و $8/3064E$ می‌باشد. پوشش‌های ایجادشده در زمان ۳۰ دقیقه، رفتار خوردگی بهتری نشان دادند. همانطور که در شکل ۴-۱۷ مشاهده می‌شود طیف‌سنجی امپدانس برای پوشش‌های سلنید روی یک حلقه خازنی و یک امپدانس واربرگ وجود دارد که با افزایش زمان رسوبدهی ابتدا امپدانس واربرگ از بین می‌رود و سپس با افزایش زمان رسوبدهی مجدداً قسمت واربرگ پدیدار می‌شود. افزایش زمان رسوبدهی منجر به افزایش مقاومت پلاریزاسیون از ۲۷۴ به ۲۸۶ اهم بر سانتی‌متر مربع می‌گردد که بیانگر بهبود مقاومت به خوردگی پوشش باشد که با داده‌های آزمون پلاریزاسیون خطی مطابقت دارد جدول ۴-۱۷.



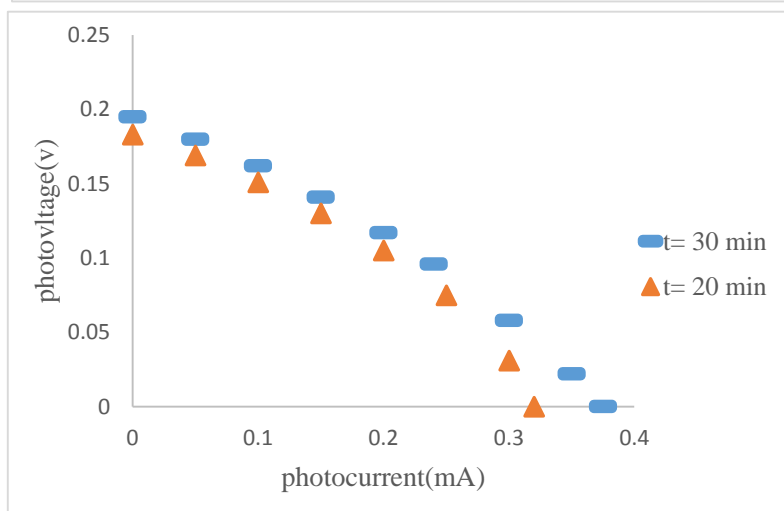
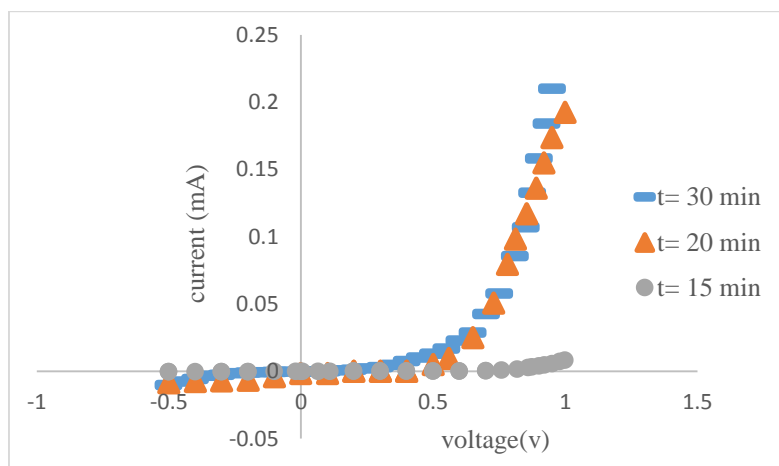
شکل ۴-۱۷ نمودار تافل و امپدانس فیلم نازک سلنید روی در زمان‌های مختلف رسوبدهی

جدول ۴-۱۷ داده‌های استخراج شده از آزمون‌های تافل و امپدانس فیلم‌های نازک سلنید روی ایجاد شده در

زمان‌های رسوب‌دهی مختلف

	t=30 min	t=20 min	t=15 min
E_{corr} (v)	-0.24706	-0.59696	-0.27134
I_{corr} (A)	0.00013526	0.00012284	8.3064E-05
C_{ct} (nF.cm ²)	213*10 ³	3.43	524*10 ³
W_1	5.31 m Mho	—	6.12 m Mho
R_s (Ω. Cm ²)	12.6270	6.56590	12.1330
R_p (Ω. Cm ²)	409.037	867.870	274.930
CPE YO	0.00057	0.000102	0.000688
N	0.459	0.8208	0.54

شکل ۴-۸ مشخصه دیودی نمونه‌های پوشش داده شده در زمان‌های مختلف پوشش دهی را نشان می‌دهد. در زمان رسوب‌دهی ۱۵ دقیقه به دلیل افزایش میزان عنصر روی به عنوان عنصر اضافی و کاهش اندازه دانه‌های کریستالی میزان جریان عبوری به شدت کاهش یافته و در رنج نانو آمپر می‌باشد که به این جریان، جریان اشباع معکوس می‌نامند. از طرفی به دلیل اینکه ولتاژ دیود کمتر از V_F و بیشتر از V_{BR} می‌باشد دیود در ناحیه قطع قرار داشته و از مرحله آزمون خارج شد. افزایش زمان رسوب‌دهی از ۲۰ دقیقه به ۳۰ دقیقه باعث افزایش میزان جریان عبوری از نمونه‌ها شد. شکل ۴-۱۸ نمودار چگالی جریان نوری برحسب فتوولتاژ نمونه‌های پوشش داده شده در زمان رسوب‌دهی متفاوت را نشان می‌دهد. پارامترهای استخراج شده در جدول ۴-۱۸ آورده شده است. یکی از پارامترهای مهم تأثیرگذار بر میزان بازده یک سلول خورشیدی ضخامت لایه پوشش می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد با افزایش زمان رسوب‌دهی از ۲۰ دقیقه به ۳۰ دقیقه هرچند ولتاژ و جریان خروجی کاهش یافته اما به دلیل کاهش فاکتور پر شونده‌گی از ۳۲/۰۱ به ۲۵ درصد، بازده تبدیل نیرو در حدود ۰/۱۸ درصد کاهش می‌یابد.



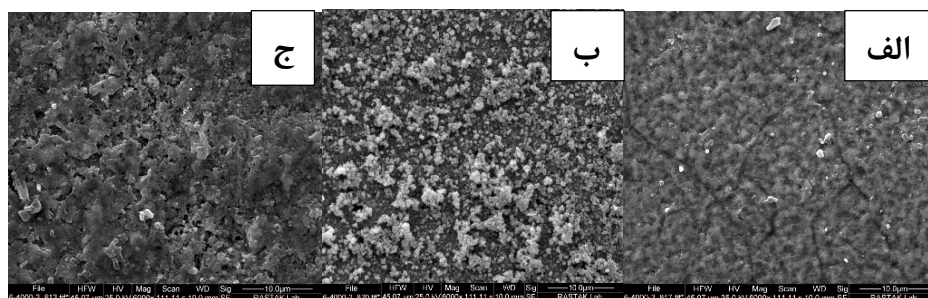
شکل ۴-۱۸ نمودار (I-V) فیلم نازک سلنید روی ایجادشده در زمانهای مختلف رسوبدهی

جدول ۴-۱۸ دادههای فتوولتائیک فیلمهای نازک سلنید روی ایجادشده در زمانهای مختلف رسوبدهی

	I_{sc} (mA)	J_{sc} (mAcm ²)	V_{oc} (V)	FF %	η %
t= 30 min	0.375	1.5	0.195	25	7.31
t= 20 min	0.32	1.28	0.183	32.01	7.49
t= 15 min	-	-	-	-	-

۴-۲-۳- تعیین شرایط بهینه غلظت الکترولیت:

به منظور تعیین غلظت بهینه الکترولیت، آزمون پوشش دهی در پتانسیل و زمان بهینه، در الکترولیت‌های با غلظت متفاوت انجام شد. جدول شماره ۴-۱۹ نسبت‌های استوکیومتری روی سلنیم را برای فیلم نازک ایجاد شده در غلظت‌های مختلف روی و سلنیم در الکترولیت، زمان رسوب دهی ۳۰ دقیقه، پتانسیل اعمالی $+0/2$ ولت را نشان می‌دهد. در شکل ۴-۱۹ نتایج تصاویر FESEM نشان می‌دهد که با کاهش غلظت الکترولیت به یک دوم و یک چهارم مقدار اولیه باعث تغییر اساسی مورفولوژی سطح می‌شود. همان‌طور که در جدول شماره ۳ نشان داده شده است، کاهش غلظت الکترولیت، باعث افزایش میزان روی از $30/55\%$ به $80/9\%$ در پوشش می‌گردد. به منظور پیدا کردن شرایط بهینه پوشش دهی، علاوه بر درصد حضور عناصر در لایه رسوب داده شده، پتانسیل و جریان خوردگی، نیز مورد مطالعه قرار گرفت.



شکل ۴-۱۹ تصاویر SEM فیلم نازک سلنید روی ایجاد شده در غلظت‌های مختلف الکترولیت: الف) غلظت اولیه، ب) یک دوم و ج) یک چهارم مقدار اولیه

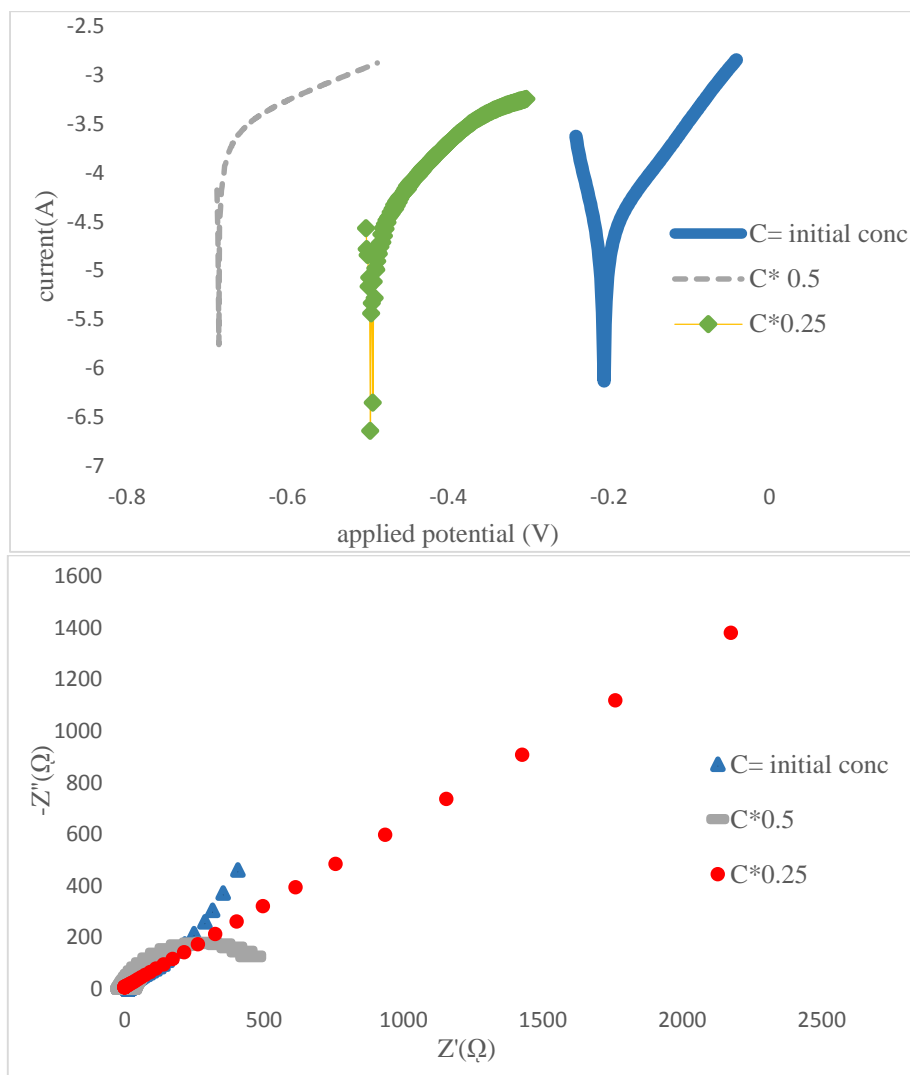
جدول ۴-۱۹ آنالیز EDAX فیلم نازک سلنید روی ایجاد شده در غلظت‌های مختلف الکترولیت

		Initial concentration	C*0.5	C*0.25
Atomic %	Zn%	30.55	64.53	80.9
	Se%	69.45	35.47	19.11
Weight %	Zn%	26.69	60.1	77.8
	Se%	73.31	39.9	22.2

شکل ۴-۲۰ منحنی پلاریزاسیون برای پوشش ایجاد شده در غلظت‌های مختلف روی و سولنیم در الکترولیت، پتانسیل رسوب‌دهی و زمان رسوب‌دهی بهینه شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۴-۲۰ و جدول ۴-۲۰ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت از یک چهارم غلظت اولیه تا مقدار اولیه ابتدا منجر به کاهش پتانسیل خوردگی لایه ایجاد شده می‌گردد. به گونه‌ای که پتانسیل خوردگی لایه ایجاد شده را از $-0/49701$ به $-0/68581$ ولت کاهش می‌یابد و سپس با افزایش غلظت محلول باعث افزایش پتانسیل خوردگی از $-0/68581$ به $-0/24706$ ولت و کاهش جریان خوردگی از $0/00066825$ به $0/00013526$ آمپر می‌گردد. در شکل ۴-۲۰ طیف‌سنجی امپدانس نشان داد که در تغییر غلظت‌های الکترولیت از یک چهارم غلظت اولیه به مقدار اولیه تصاویر امپدانس یک قوس خازنی و یک امپدانس واربرگ را نشان می‌دهد و نتیجه منطبق شدن مدار معادلات مربوطه در جدول ۴-۲۰ ذکر شده است. با کاهش غلظت روی و سولنیم در الکترولیت منجر به ناپدید شدن امپدانس واربرگ شد. افزایش غلظت الکترولیت منجر به کاهش ظرفیت خازن دولایه الکتریکی می‌شود.

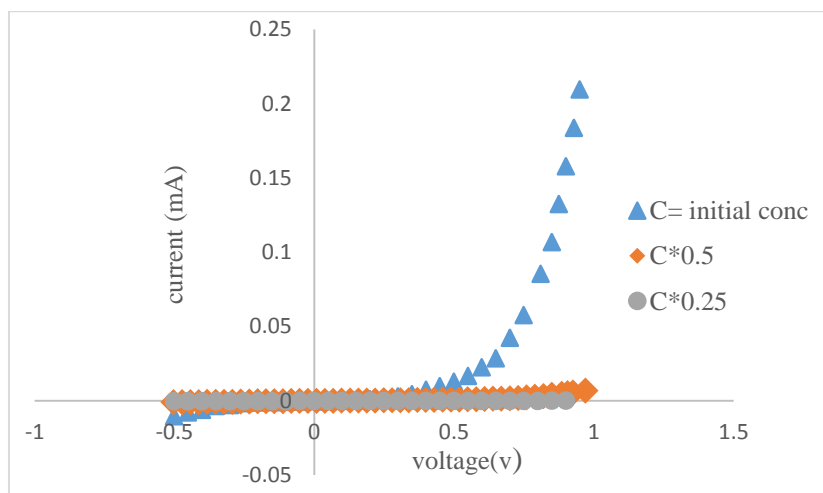
جدول ۴-۲۰ داده‌های استخراج شده از آزمون‌های تافل و امپدانس فیلم‌های نازک سولنید روی ایجاد شده در غلظت‌های مختلف الکترولیت

	C= primary	C*0.5	C*0.25
E_{corr} (v)	-0.24706	-0.68581	-0.49701
I_{corr} (A)	0.00013526	0.00066825	0.00013445
C_{ct} (nF.cm ²)	$213 \cdot 10^3$	$186 \cdot 10^3$	65.5
W_1	5.31 mMho	—	—
R_s (Ω . Cm ²)	12.6270	5.8	8.1
R_p (Ω . Cm ²)	409.037	478.990	1488.80
CPE. YO	0.00057	0.0049	0.0002
N	0.459	0.733	0.64



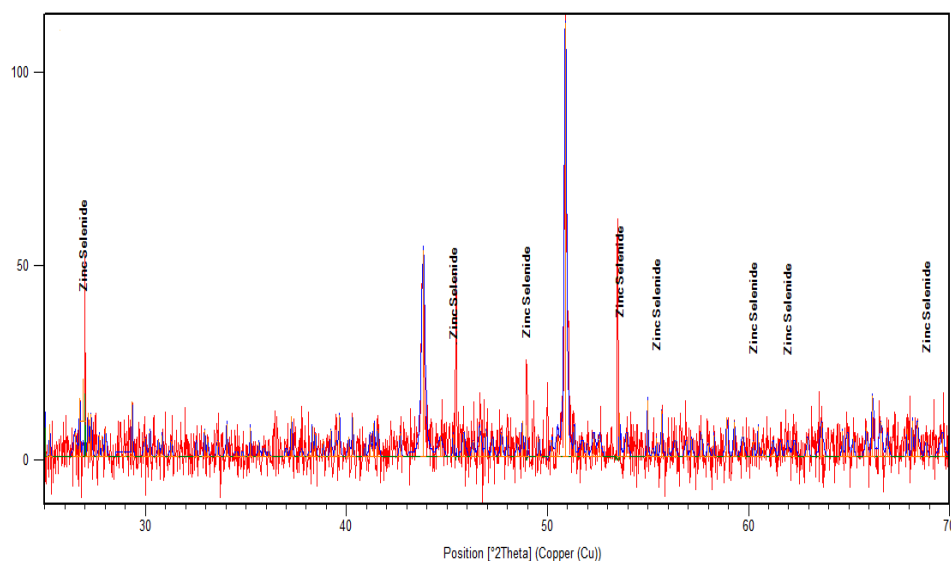
شکل ۴-۲۰ نمودار تافل و امپدانس فیلم نازک سلنید روی ایجاد شده در غلظت‌های مختلف الکترولیت

مشخصه دیودی نمونه‌های پوشش داده شده در غلظت‌های مختلف الکترولیت در شکل ۴-۲۱ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد با کاهش غلظت الکترولیت از مقدار اولیه به یک چهارم مقدار اولیه به دلیل افزایش در میزان عنصر اضافی در پوشش و نداشتن مشخصه دیودی از مرحله آزمون خارج شدند.



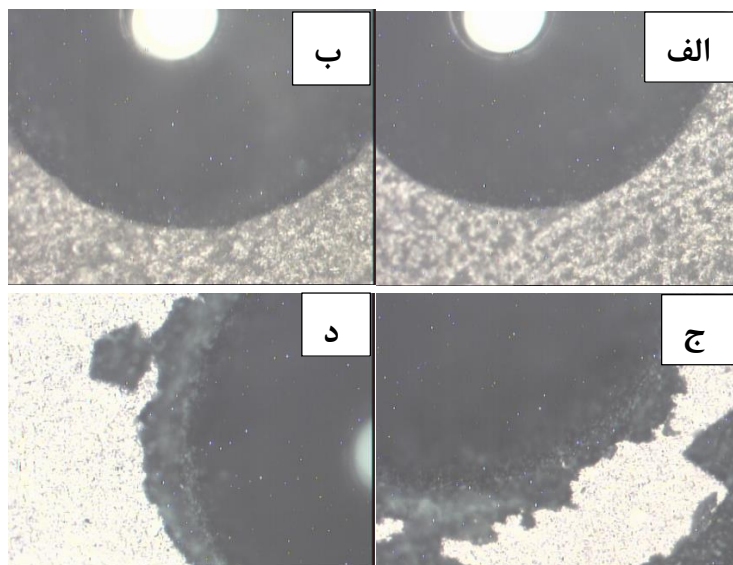
شکل ۴-۲۱ نمودار (I-V) فیلم نازک سلنید روی ایجادشده در غلظت‌های مختلف الکترولیت

مطالعات الگوی پراش XRD به منظور تعیین نوع فاز و شبکه کریستالی فیلم نازک سلنید قلع انجام شد. شکل ۴-۲۲ الگوهای پراش XRD برای فیلم‌های ایجادشده بر روی بستر مس در شرایط بهینه را نشان می‌دهد ($V = +0.2 \text{ v}$ $t = 30 \text{ min}$ و غلظت اولیه الکترولیت). کوتاه‌ترین پیک‌های مشاهده‌شده متعلق به فیلم نازک سلنید روی می‌باشد. کوتاه‌ترین پیک‌ها در $\theta = 49/0462^\circ$ ، $55/466^\circ$ ، $60/242^\circ$ و $62/019^\circ$ قرار دارد که به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۳)، (۰۰۴)، (۲۰۲)، (۱۰۴) و (۲۰۳) می‌باشد. بلندترین پیک‌ها در $2\theta = 27^\circ$ ، $45/425^\circ$ و $53/75^\circ$ به ترتیب با $d = 3/3114 \text{ \AA}$ ، 2 و $1/708 \text{ \AA}$ رخ داده است که نشان می‌دهد جهت‌گیری کریستال‌ها در صفحات (۰۰۲)، (۱۱۰) و (۱۱۲) می‌باشد. نتایج الگوی پراش اشعه ایکس نشان داد که فیلم ایجادشده دارای دو ساختار کریستالی مکعبی و هگزاگونال با صفحات کریستالی متفاوت هستند. برای فیلم نازک سلنید روی ایجادشده دو شبکه کریستالی متفاوت گزارش شده است. پارامترهای شبکه مکعبی $a = b = c = 5/6688 \text{ \AA}$ و پارامترهای شبکه هگزاگونال $a = b = 3/9960 \text{ \AA}$ و $c = 6/6260 \text{ \AA}$ می‌باشد. اندازه بلوری فیلم نازک سلنید روی توسط معادله شرر محاسبه شد. اندازه دانه پوشش سلنید روی، بین $0/01$ تا $5/06$ نانومتر قرار داشت.



شکل ۴-۲۲ الگوی پراش XRD فیلم نازک سلنید روی ایجاد شده در پتانسیل $+0/2$ به مدت ۳۰ دقیقه

پوشش‌های آبکاری شده معمولاً دارای چسبندگی خوب هستند. با این حال، در این تحقیق چسبندگی پوشش فیلم نازک سلنید روی، مورد بررسی قرار گرفت. یکی از روش‌های استاندارد برای اندازه‌گیری خواص چسبندگی پوشش‌های کامپوزیتی و سرامیکی، آزمون راکول C می‌باشد. چسبندگی پوشش‌ها به وسیله نفوذ فرورونده الماسی بر روی سطح پوشش مطابق استاندارد VDI ۳۱۹۸ توسط سختی سنج راکول C انجام شد. تصویر میکروسکوپی نوری حاصل از اثر فرورونده راکول با کلاس بندی استاندارد مطابق شکل ۴-۱۱ مقایسه شد. در اثر نفوذ فرورونده الماسی به داخل پوشش لایه نشانی شده، منجر به ایجاد ترک و در بعضی از پوشش‌ها منجر به جدایش پوشش از زیر لایه شد [۴۵]. میزان کیفیت استحکام چسبندگی از HF۱-HF۶ طبق استاندارد VDI آزمون چسبندگی در شکل ۴-۱۱ آورده شده است. HF۱-HF۴ خواص چسبندگی خوب به همراه میزان کمی ترک رانشان می‌دهد و HF۶ خواص چسبندگی ضعیف پوشش را نشان می‌دهد. آزمون چسبندگی راکول برای همه پوشش‌ها در بار استاندارد انجام شد و نتایج آن در شکل ۴-۲۳ دیده می‌شود؛ پوشش دهی در ولتاژ $-0/1$ و $+0/1$ کلاس HF۱ و پوشش‌های ایجاد شده در غلظت‌های کمتر در کلاس HF۵ قرار می‌گیرند.



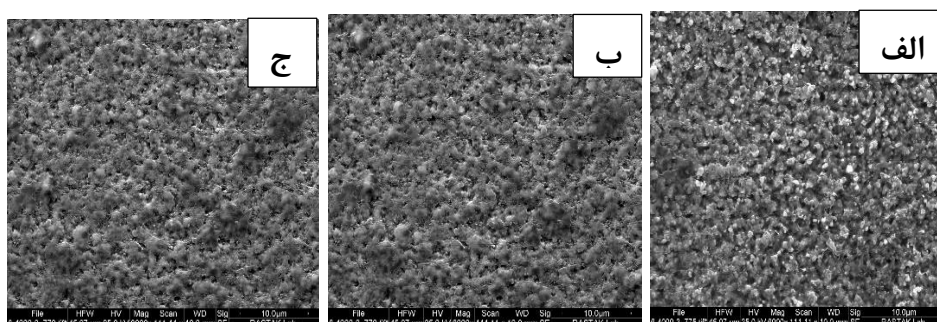
شکل ۴-۲۳ آزمون چسبندگی فیلم‌های نازک سلنیدروی پوشش داده شده: الف) ۰/۱- ولت ب) ۰/۱+ ولت ج) یک دوم مقدار غلظت اولیه د) یک چهارم مقدار غلظت اولیه

۴-۳- لایه نشانی اکسید روی:

۴-۳-۱- تعیین شرایط بهینه ولتاژ اعمالی:

به منظور بررسی اثر ولتاژ اعمال شده بر رفتار خوردگی، رسوب‌دهی الکتروشیمیایی در پتانسیل‌های ۵/۵-، ۶/۵- و ۷- ولت به مدت ۱۰ دقیقه در یک حمام دو الکترودی، از الکترولیت با ترکیب ۰.۱ میلی مولار نیترات روی و ۱/۲ میلی مولار تیوسولفات سدیم انجام شد. سپس، به منظور مطالعه رفتار خوردگی لایه‌های تشکیل شده، آزمون پلاریزاسیون در یک سلول الکتروشیمیایی سه الکترودی با الکترولیت ۳/۵ NaCl انجام گرفت. در این آزمون، از الکترود مرجع نقره، الکترود کمکی پلاتین و نمونه پوشش داده شده به عنوان الکترود کار استفاده شد. شکل ۴-۲۵ نتایج آزمون پلاریزاسیون را برای پوشش‌های ایجاد شده در پتانسیل‌های مختلف نشان می‌دهد. پارامترهای مربوط به آزمون پلاریزاسیون خطی در جدول ۴-۲۲ نمایش داده شده است. نتایج نشان داد که کاهش ولتاژ رسوب‌دهی از ۵/۵- تا ۶/۶- ولت باعث افزایش پتانسیل

خوردگی لایه ایجاد شده می‌گردد. این افزایش پتانسیل خوردگی به منزله بهبود مقاومت خوردگی لایه ایجاد شده است. مقایسه سرعت خوردگی یا جریان خوردگی در چنین حالتی که پتانسیل خوردگی اختلاف زیادی دارد، برای مقایسه رفتار خوردگی مناسب نیست؛ اما کاهش بیشتر پتانسیل از $6/5$ - تا 7 - ولت دیگر باعث تغییر اساسی در مقدار پتانسیل خوردگی نشده و فقط اندکی جریان خوردگی را کاهش می‌دهد که باز هم نشان‌دهنده بهبود رفتار مقاومت به خوردگی است. به منظور پیدا کردن شرایط بهینه پوشش دهی، علاوه بر در نظر گرفتن پتانسیل و جریان خوردگی، پارامتر صافی سطح و درصد حضور عناصر در لایه رسوب داده شده نیز مورد مطالعه قرار گرفت. همان گونه که از جدول ۴-۲۲ و شکل ۴-۲۵ مشخص است، کاهش پتانسیل رسوب دهی از $5/5$ - به 7 - ولت باعث افزایش صافی سطح پوشش شده است. پارامتر صافی سطح که از مطالعات الکتروشیمیایی به دست می‌آید در جدول شماره ۴-۲۱ نشان داده شده است که به منظور صحت سنجی، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شده است که در شکل ۴-۲۴ نمایش داده شده است. برای بررسی درصد عناصر در پوشش ایجاد شده، لایه رسوب داده شده آنالیز شد که نتایج در جدول ۴-۲۱ نشان داده شده است؛ که در پتانسیل پوشش دهی $6/5$ - ولت بهترین ترکیب مشاهده می‌شود. کاهش پتانسیل رسوب دهی باعث کاهش مقدار اکسیژن و افزایش میزان Zn در فیلم ایجاد شده می‌گردد. این ولتاژ به عنوان ولتاژ بهینه پوشش دهی برای این الکترولیت، در سایر آزمون‌ها مورداستفاده قرار گرفت. نمودارهای نایکوئیست نمونه پوشش داده شده در ولتاژهای مختلف، در شکل ۴-۲۵ نشان داده شده است. نمودارهای نایکوئیست فیلم ایجاد شده دارای دونیم دایره می‌باشند که می‌توان در شکل فوق به خوبی مشاهده نمود. نمودارهای نایکوئیست با دو حلقه خازنی از ویژگی‌های یک فلز پوشش داده شده می‌باشد که یکی در رنج فرکانس‌های بالا و دیگری در رنج فرکانس‌های پایین ایجاد می‌شوند. حلقه اول مشخص کننده لایه پوشش و حلقه دوم نشان‌دهنده انتقال بار از طریق منافذ پوشش می‌باشد. از یک مدار پارامترهای به دست آمده از تجزیه و تحلیل نمودارهای امپدانس در جدول ۴-۲۲ نشان داده شده است.



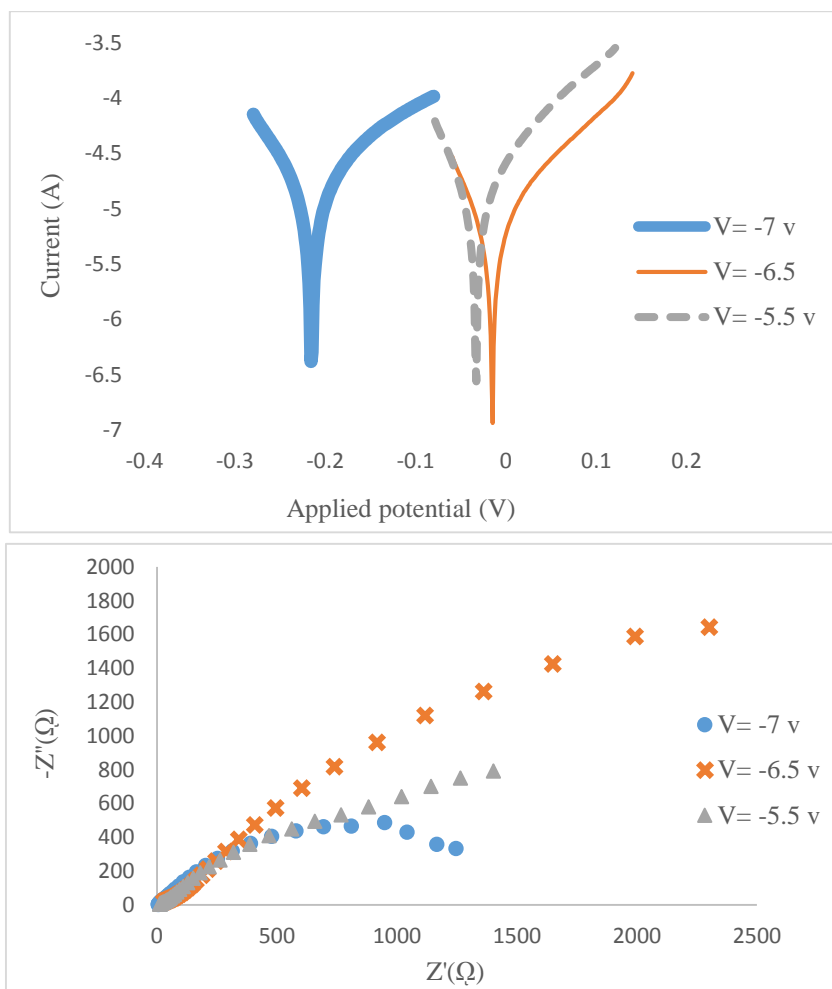
شکل ۴-۲۴ تصاویر SEM فیلم نازک اکسید روی، ایجادشده در پتانسیل‌های مختلف: الف) ۷-، ب) ۵/۶- و ج) ۵/۵- ولت

جدول ۴-۲۱ آنالیز EDAX فیلم نازک اکسیدروی ایجادشده در پتانسیل‌های رسوبدهی مختلف

		V= -7 v	V= -6.5 v	V= -5.5 v
Atomic %	Zn	19.72	63.06	70.68
	O	80.28	36.94	29.32
Weight%	Zn	50.1	70.54	62.89
	O	49.9	29.46	37.11

جدول ۴-۲۲ داده‌های استخراج‌شده از آزمون‌های تافل و امپدانس فیلم‌های نازک اکسید روی ایجادشده در پتانسیل‌های رسوبدهی مختلف

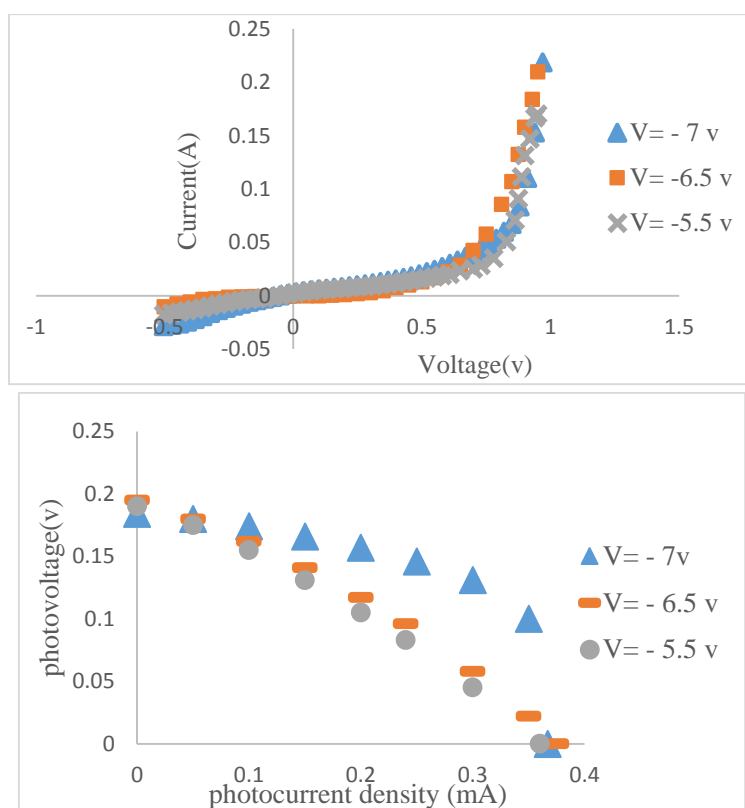
		V= -7v	V= -6.5v	V= -5.5v
E_{corr} (V)		-0.21512	-0.014826	-0.033053
I_{corr} (A)		1.9872E-05	1.120E-05	2.2108E-05
C_{ct} (nF.cm ²)		0.002	9E-13	0.0026
R_s (Ω . Cm ²)		144.75	12.713	13.65
R_p (Ω . Cm ²)		1312	3100	1459
CPE.	YO	0.0012	0.000290	0.0036
	N ₂	1.1	0.64538	0.696



شکل ۴-۲۵ نمودار تافل و امپدانس فیلم نازک اکسید روی ایجادشده در پتانسیل‌های مختلف

شکل ۴-۲۶ نمودار دیودی پوشش ایجادشده در ولتاژهای مختلف را نشان می‌دهد. بین ضخامت و خواص فتوولتایی رابطه عکس وجود دارد. هرچه پتانسیل رسوب‌دهی افزایش می‌یابد ضخامت افزایش می‌یابد اما خواص فتوولتایی کاهش می‌یابد که این می‌تواند به دلیل افزایش شکاف انرژی (باند گپ) و افزایش طول موج جذب باشد. در پتانسیل‌های اعمالی کاتدی تر یا آندی تر ضخامت پوشش می‌تواند کاهش یابد [۴۳]. پارامترهای استخراج‌شده در جدول ۴-۲۳ آورده شده است. J_{sc} جریان اتصال کوتاه، V_{oc} ولتاژ مدار باز، FF فاکتور پر شونده و $\eta\%$ بازده تبدیل نیرو. نتایج

نشان می‌دهد با افزایش پتانسیل پوشش دهی به دلیل افزایش ضخامت پوشش میزان جریان عبوری افزایش می‌یابد. جابجایی‌های زیاد نسبی باند گپ برای پوشش‌های فیلم نازک، ممکن است به دلیل تأثیر چندین عامل مانند اندازه دانه، پارامترهای ساختاری و کرنش شبکه، وجود ناخالصی‌ها (یا سایر نقص‌ها) یا حتی انحراف از استوکیومتری باشد [۴۳]. شکل کریستالی دانه‌ها و میزان ناخالصی موجود در پوشش نقش بسزایی در میزان جریان-ولتاژ خروجی دارد لذا می‌توان نتیجه گرفت با افزایش ولتاژ از -7 ولت به $-5/5$ ولت میزان جریان-ولتاژ کاهش یافته همچنین میزان بازده تبدیل نیرو از $11/98$ به $6/48$ درصد کاهش می‌یابد.



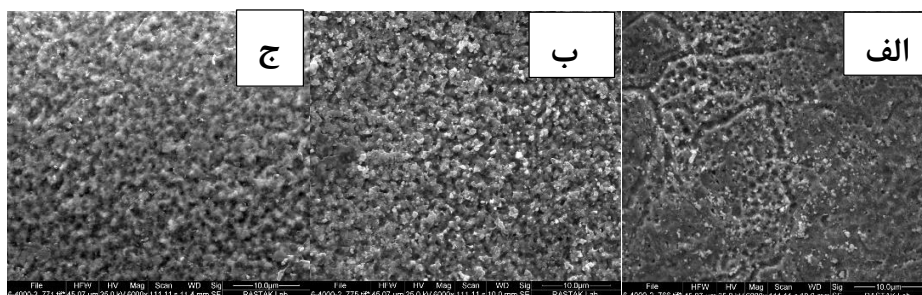
شکل ۴-۲۶ نمودار (I-V) فیلم نازک سلنید روی، ایجادشده در پتانسیل‌های مختلف

جدول ۴-۲۳ داده‌های فتوولتائیک فیلم‌های نازک اکسید روی ایجادشده در پتانسیل‌های مختلف رسوب‌دهی

	I_{sc} (mA)	J_{sc} (mAcm ²)	V_{oc} (V)	FF %	η %
V = - 7 v	0.367	1.48	0.184	44	11.98
V = - 6.5 v	0.375	1.5	0.195	25	7.31
V = - 5.5 v	0.36	1.44	0.19	25	6.84

۴-۳-۲- تعیین شرایط بهینه زمان پوشش دهی:

برای بررسی تأثیر افزایش زمان رسوب‌دهی بر رفتار خوردگی، رسوب‌دهی الکتروشیمیایی در ولتاژ بهینه و غلظت اولیه، در یک حمام دو الکترودی در زمان‌های ۵، ۱۰ و ۲۰ دقیقه انجام گرفت. سپس لایه‌های رسوب داده‌شده تحت آزمون پلاریزاسیون در محلول الکترولیت ۳/۵ درصد NaCl قرار گرفتند. نتایج نشان داد که افزایش زمان رسوب‌دهی از ۵ تا ۲۰ دقیقه باعث افزایش پتانسیل خوردگی لایه ایجادشده می‌گردد. (جدول ۴-۲۵ و شکل ۴-۲۸). به منظور پیدا کردن شرایط بهینه پوشش دهی، پارامتر صافی سطح و درصد حضور عناصر در فیلم نازک مورد مطالعه قرار گرفت. همان‌گونه که از جدول ۴-۲۴ و شکل ۴-۲۷ مشخص است، افزایش زمان رسوب‌دهی از ۵ به ۲۰ دقیقه باعث کاهش مقدار Zn در فیلم ایجادشده و افزایش اکسیژن در آن شده است. نمودار نیکوئیست نمونه پوشش داده‌شده در زمان‌های رسوب‌دهی مختلف (۵ تا ۲۰ دقیقه) در شکل ۴-۲۸ نشان داده شده است. یکی از پارامترهای اساسی در نمودارهای بد ناحیه خازنی و ناحیه مقاومتی می‌باشد از آنجاکه خازن مقاومت، تابعی از فرکانس می‌باشد پس در نمودار امپدانس برحسب فرکانس نمی‌تواند خط افقی باشد؛ اما امپدانس مقاومت، تابعی از فرکانس نیست و با تغییر فرکانس تغییر نمی‌کند. افزایش در اندازه ناحیه خازنی و کاهش ناحیه مقاومتی بیانگر خواص سد کنندگی بهتر پوشش در برابر ورود الکترولیت و عوامل خورنده به پوشش و رسیدن آن‌ها به سطح فلز دانست.



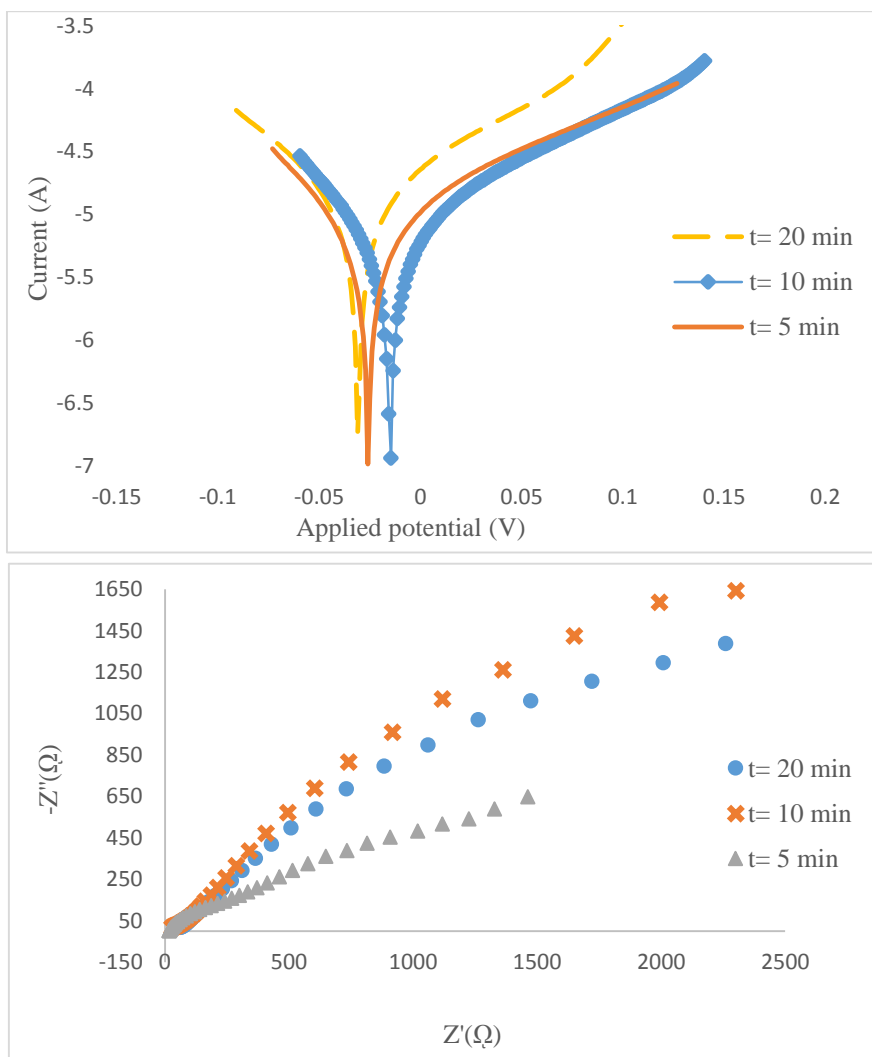
شکل ۴-۲۷ تصاویر SEM فیلم نازک اکسید روی ایجاد شده در زمان‌های مختلف رسوب‌دهی: الف) ۵، ب) ۱۰ و ج) ۲۰ دقیقه

جدول ۴-۲۴ آنالیز EDAX فیلم نازک اکسید روی ایجاد شده در زمان‌های رسوب‌دهی مختلف

		t = 5 min	t = 10 min	t = 20 min
Atomic %	Zn	90.06	63.06	23.24
	O	9.94	36.94	76.76
Weight%	Zn	97.37	70.54	55.3
	O	2.63	29.46	44.7

جدول ۴-۲۵ داده‌های استخراج شده از آزمون‌های تافل و امپدانس فیلم‌های نازک اکسید روی ایجاد شده در زمان‌های رسوب‌دهی مختلف

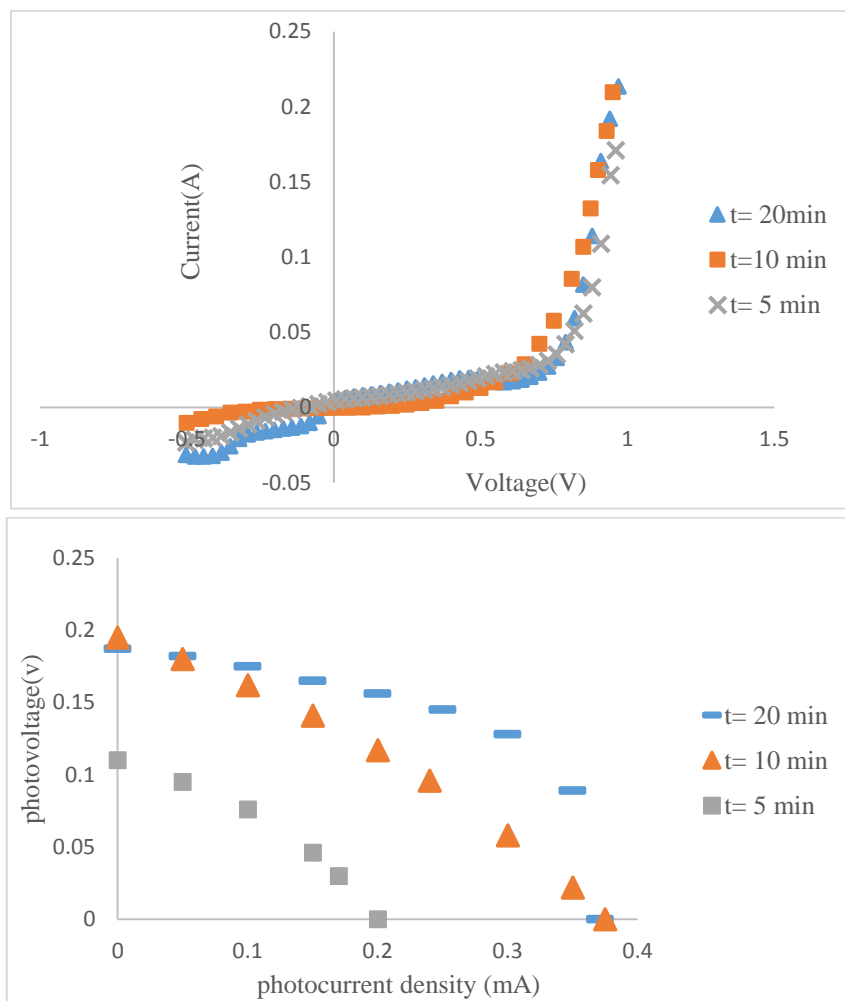
		t = 5 min	t = 10 min	t = 20 min
E_{corr} (V)		-0.030702	-0.014826	-0.025692
I_{corr} (A)		2.0471E-05	1.120E-05	1.1813E-05
C_{dl} (nF.cm ²)		1.527E-05	9E-13	0.00216
R_s (Ω . Cm ²)		14.8	12.713	14.598
R_p (Ω . Cm ²)		1598	3100	2897
CPE.	YO	0.00123	0.000290	0.000396
	N ₂	0.37068	0.64538	0.275



شکل ۴-۲۸ نمودار تافل و امپدانس فیلم نازک اکسید روی ایجادشده در زمان‌های مختلف رسوب‌دهی

از آنجا که افزایش زمان رسوب‌دهی منجر به افزایش ضخامت پوشش دهی می‌شود، افزایش زمان منجر به کاهش زبری سطح و افزایش ضخامت پوشش می‌شود. میزان پهنای قله بیشینه در نصف ارتفاع با افزایش ضخامت کاهش می‌یابد و به همین ترتیب اندازه کریستالی دانه کاهش می‌یابد. لبه جذب با افزایش ضخامت پوشش به ناحیه قابل مشاهده (طول موج‌های طولانی‌تر) تغییر می‌یابد، که نشانگر تغییر انرژی باند گپ است [۴۳]. شکل ۴-۲۹ نمودار چگالی جریان نوری

برحسب فتولتاز نمونه‌های پوشش داده‌شده در زمان رسوبدهی متفاوت را نشان می‌دهد. پارامترهای استخراج‌شده در جدول ۴-۲۶ آورده شده است. یکی از پارامترهای مهم تأثیرگذار بر میزان بازده یک سلول خورشیدی ضخامت لایه پوشش می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد با افزایش زمان رسوبدهی از ۵ دقیقه به ۲۰ دقیقه منجر به افزایش بازده تبدیل نیرو از ۲/۲٪ به ۱۰/۸۲٪ می‌گردد.



شکل ۴-۲۹ نمودار (I-V) فیلم نازک اکسید روی ایجادشده در زمان‌های مختلف رسوبدهی

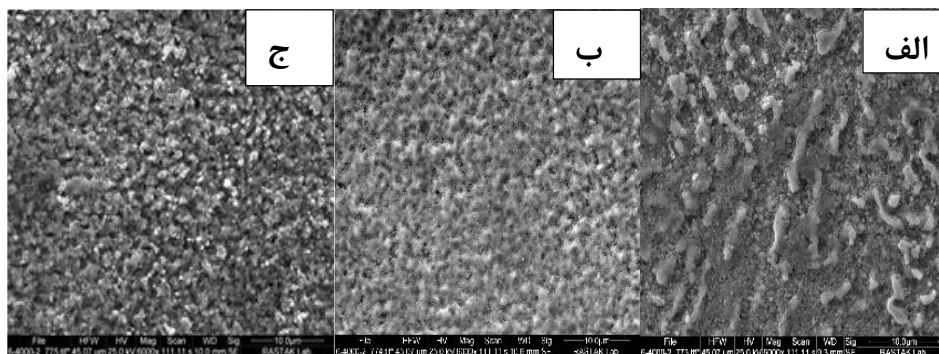
جدول ۴-۲۶ داده‌های فتوولتائیک فیلم‌های نازک اکسید روی ایجاد شده در زمان‌های مختلف رسوب‌دهی

	I_{sc} (mA)	J_{sc} (mAcm ²)	V_{oc} (V)	FF %	η %
t= 20 min	0.371	1.484	0.187	39	10.82
t= 10 min	0.375	1.5	0.195	25	7.31
t=5 min	0.2	0.8	0.11	25	2.2

۴-۳-۳- تعیین شرایط بهینه غلظت الکترولیت:

برای مطالعه تأثیر افزایش غلظت روی در الکترولیت بر رفتار خوردگی، رسوب‌دهی الکتروشیمیایی در ولتاژ و زمان بهینه‌شده، در یک حمام دو الکترودی در غلظت‌های دو برابر، چهار برابر و مقدار اولیه انجام گرفت. سپس لایه‌های رسوب داده‌شده تحت آزمون پلاریزاسیون در محلول الکترولیت ۳/۵ درصد NaCl قرار گرفتند. نتایج نشان داد که افزایش غلظت روی در الکترولیت تا دو برابر باعث افزایش پتانسیل خوردگی لایه ایجاد شده می‌گردد. اما افزایش بیش از دو برابر غلظت روی در الکترولیت دیگر باعث تغییر اساسی در مقدار پتانسیل خوردگی نشده و فقط اندکی جریان خوردگی را کاهش می‌دهد که بازهم نشان‌دهنده بهبود رفتار مقاومت به خوردگی است (شکل ۴-۳۱). به‌منظور پیدا کردن شرایط بهینه پوشش دهی، پارامتر صافی سطح و درصد حضور عناصر در فیلم نازک مورد مطالعه قرار گرفت. همان‌گونه که از جدول ۴-۲۸ و شکل ۴-۳۰ مشخص است، افزایش غلظت تا دو برابر باعث افزایش صافی سطح پوشش ولی با افزایش بیشتر از دو برابر غلظت باعث کاهش صافی سطح می‌شود و همچنین باعث کاهش مقدار Zn در فیلم ایجاد شده و افزایش اکسیژن در آن شده است (جدول ۴-۲۷). در شکل ۴-۳۱ طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای پوشش اکسید روی پوشش داده‌شده در غلظت‌های مختلف الکترولیت نشان داده شده است. نمودار امپدانس برای پوشش‌های ایجاد شده دارای دو نیم دایره خازنی یکی در فرکانس‌های بالا و دیگری در فرکانس‌های پایین را نشان می‌دهد. نیم دایره با فرکانس بالا می‌تواند به انتقال بار در ترکیب با محصولات خوردگی نسبت داده شود. نیم دایره فرکانس پایین ظاهر فرآیند انتشار را از طریق یک لایه متخلخل. انحراف از فرم نیم دایره‌ای ساده

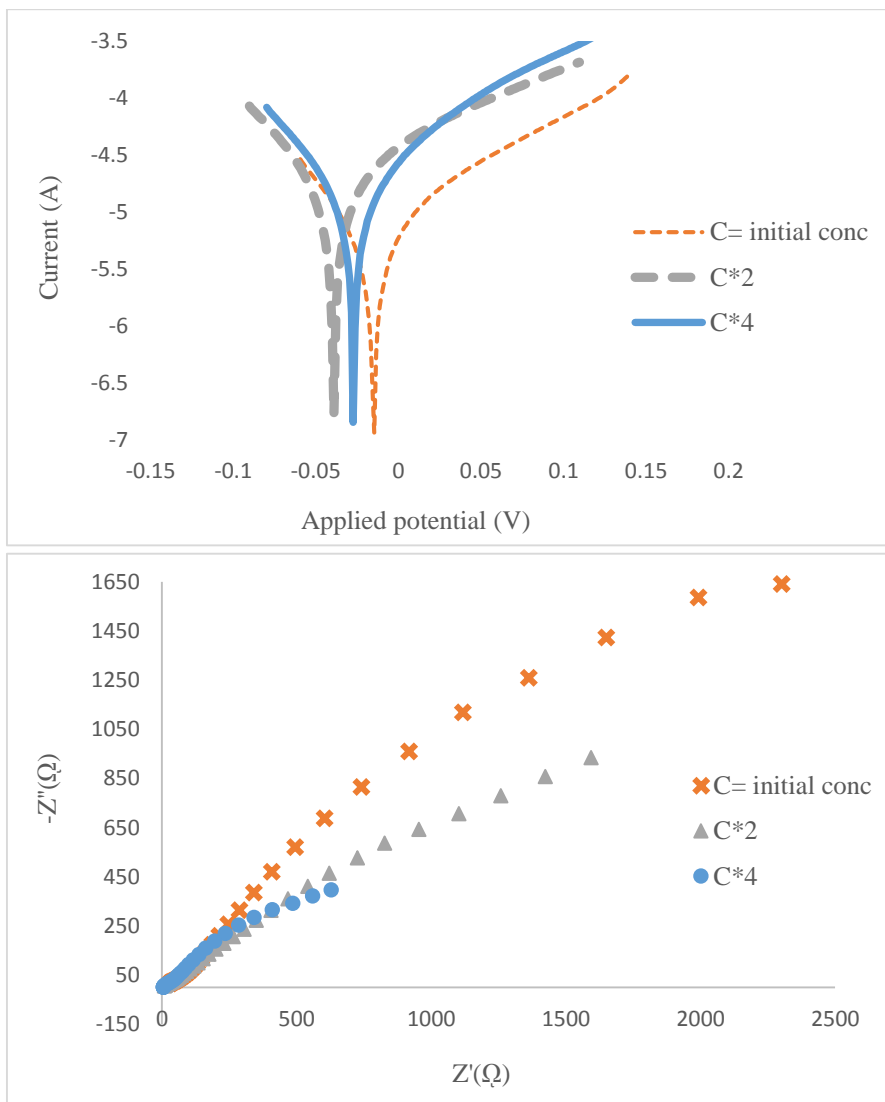
به نظر می رسد به دلیل ماهیت متخلخل فیلم ، که منجر به توزیع در زمانهای آرامش برای واکنشهای انتقال بار سطحی می شود [۴۴].



شکل ۴-۳۰ تصاویر SEM فیلم نازک اکسید روی ایجادشده در غلظت‌های مختلف الکترولیت: الف) چهار برابر مقدار غلظت اولیه ب) دو برابر مقدار غلظت اولیه ج) غلظت اولیه

جدول ۴-۲۷ آنالیز EDAX فیلم نازک اکسید روی ایجادشده در غلظت‌های مختلف الکترولیت

	Initial conc	C*2	C*4
Zn	63.04	20.77	20.56
Atomic %			
O	36.94	79.23	79.44
Zn	70.54	51.71	52.9
Weight%			
O	29.46	4829	47.1

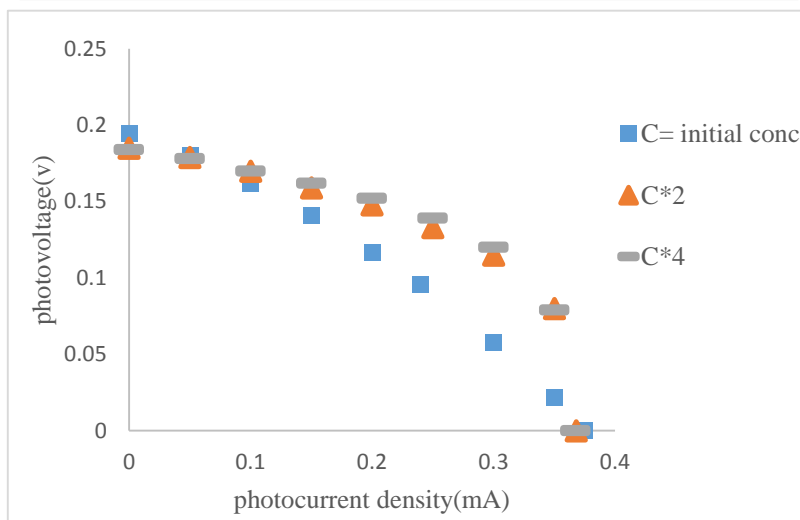
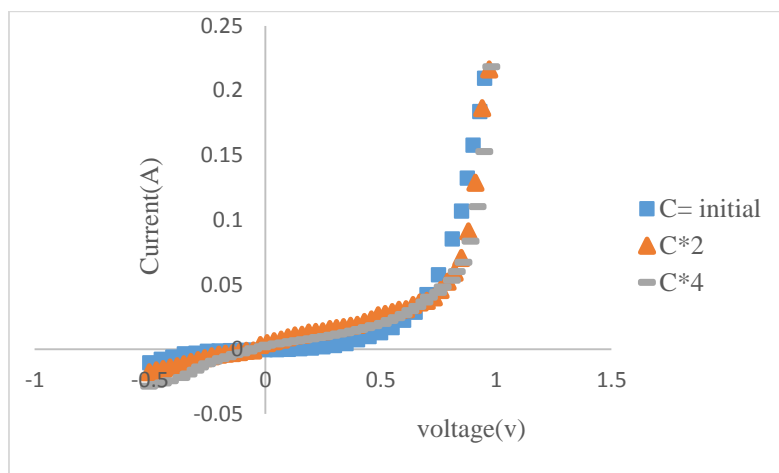


شکل ۳۱-۴ نمودار تافل و امپدانس فیلم نازک اکسید روی ایجاد شده در غلظت‌های مختلف الکترولیت

جدول ۴-۲۸ داده‌های استخراج شده از آزمون‌های تافل و امپدانس فیلم‌های نازک اکسید روی ایجاد شده در زمان‌های رسوب‌دهی مختلف

	C = initial conc	C*2	C*4
E_{corr} (v)	-0.014826	-0.039086	-0.027175
I_{corr} (A)	1.120E-05	2.8545E-05	2.6753E-05
C_{dl} (nF.cm ²)	9E-13	4.172E-07	0.0006
R_s (Ω . Cm ²)	12.713	20.47	4.52
R_p (Ω . Cm ²)	3100	1800	1352
CPE. YO	0.000290	0.00145	0.00206
N ₂	0.64538	0.467	0.435

مشخصه دیودی نمونه‌های پوشش داده شده در غلظت‌های مختلف الکترولیت در شکل ۴-۳۲ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد با افزایش غلظت الکترولیت باعث کاهش میزان جریان عبوری از نمونه و همچنین میزان ولتاژ بایاس مستقیم برای روشن شدن دیود افزایش می‌گردد. شکل ۴-۳۲ نمودار چگالی جریان نوری بر حسب فتوولتاژ نمونه‌های پوشش داده شده در غلظت‌های مختلف نیترات روی، در الکترولیت را نشان می‌دهد. پارامترهای استخراج شده در جدول ۴-۲۹ آورده شده است. از آنجا که با افزایش میزان غلظت الکترولیت از مقدار اولیه تا چهارم برابر غلظت اولیه باعث افزایش میزان حضور اکسیژن و همچنین ایجاد یک ساختار متخلخل در پوشش می‌شود که می‌توان با نمودار نایکوئست بدست آمده اثبات کرد. با افزایش غلظت الکترولیت از مقدار اولیه تا چهار برابر غلظت اولیه باعث کاهش میزان ولتاژ خروجی از ۰/۱۹۵ ولت به ۰/۱۸۴ ولت می‌شود.



شکل ۴-۳۲ نمودار (I-V) فیلم نازک اکسید روی ایجاد شده در غلظت‌های مختلف الکترولیت

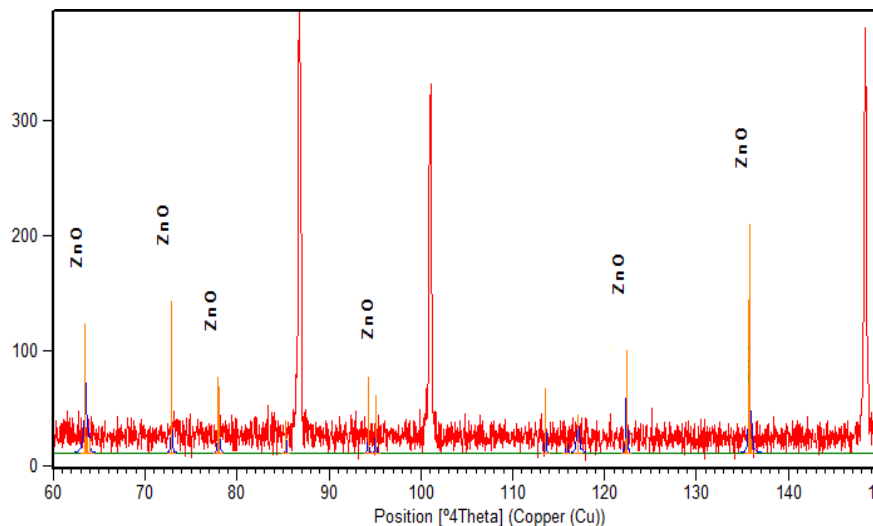
جدول ۴-۲۹ داده‌های فتوولتائیک فیلم‌های نازک اکسید روی ایجاد شده در غلظت‌های مختلف الکترولیت

	I_{sc} (mA)	J_{sc} (mAcm ²)	V_{oc} (V)	FF %	η %
C= initial conc	0.375	1.5	0.195	25	7.31
C*2	0.368	1.47	0.185	24	6.5
C*4	0.367	1.46	0.184	25	6.71

مطالعات XRD به منظور تعیین فاز و آنالیز کریستالوگرافی بر روی لایه‌های ZnO انجام شده است. الگوی پراش XRD از فیلم نازک ایجاد شده در شرایط بهینه ($V = -6/5v$, $t = 10 \text{ min}$, $T = 85^\circ\text{C}$) در شکل ۴-۳ نشان داده شده است. نتایج الگوی پراش اشعه ایکس نشان داد که فیلم ایجاد شده دارای ساختار کریستالی هگزاگونال می‌باشد. اندازه دانه (قطر دانه) D ، با استفاده از فرمول شرر تعیین شد.

$$D = K\lambda / \omega \cos \theta$$

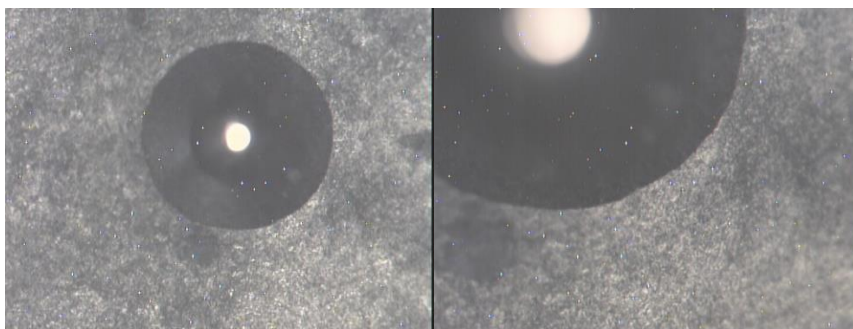
λ طول موج اشعه ایکس، θ زاویه براگ، ω پهنای قله بیشینه در نصف ارتفاع و K معمولاً برابر 0.9 و با $(h k l)$ و شکل کریستال تقریباً متفاوت است.



شکل ۴-۳ الگوی پراش XRD فیلم نازک اکسید روی ایجاد شده در پتانسیل -6.5 ولت به مدت 10 دقیقه.

بهبود کارایی و خواص زیر لایه با استفاده از تکنیک‌های رسوب‌دهی فیلم نازک، یک روش شناخته شده و از نظر اقتصادی رضایت‌بخش تبدیل شده است. این روش امکان دستیابی به رفتار عالی سطح را تضمین می‌کنند. به این ترتیب، با استفاده از پوشش دهی فیلم نازک و سخت، یک و یا چند لایه روی مواد معمولی مانند مس، می‌توان به خواص مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی مطلوبی دست یافت. آزمون راکول C با استاندارد VDI 3198، به عنوان یک آزمون کیفی مخرب برای بسترهای پوشش داده شده، استفاده می‌شود. چگونگی انجام این روش در قسمت بالایی،

سمت راست شکل ۴-۱۱ ارائه شده است. نفوذکننده الماس مخروطی شکل به سطح یک بستر (زیر لایه) پوشش داده شده، نفوذ می کند، بنابراین باعث تغییر شکل پلاستیکی بستر و شکستگی پوشش می شود. در این گونه آزمون ها باید قاعده ۱۰:۱ رعایت شود، بنابراین ضخامت کلی نمونه باید حداقل ۱۰ برابر بیشتر از عمق تورفتگی باشد. نوع و حجم ناحیه شکست پوشش، در اولین دید چسبندگی و در مرحله دوم شکنندگی پوشش را به نمایش می گذارد. هندسه تماس به همراه بار زیاد، فشارهای برشی شدید در سطح ایجاد می کند. پوشش با چسبندگی خوب، در برابر تنش های برشی مقاومت کرده و از لایه لایه شدن پوشش جلوگیری می کند. چهار کلاس سمت چپ شکل ۴-۱۱ پیوندهای بین سطحی قوی بین پوشش و بستر را نشان می دهد. از طرف دیگر، لایه لایه شدن و جدا شدن پوشش از زیر لایه در برابر نفوذکننده نشانه دهنده چسبندگی ضعیف پوشش می باشد. علاوه بر این، ترکهای ریز به همراه لایه لایه شدن ضعیف حاکی از یک پوشش کاملاً چسبنده اما شکننده نیز می باشد [۴۵]. میزان کیفیت استحکام چسبندگی از HF۱-HF۶ طبق استاندارد VDI آزمون چسبندگی در شکل ۴-۱۱ آورده شده است. HF۱-HF۴ خواص چسبندگی خوب به همراه میزان کمی ترک رانشان می دهد و HF۶ خواص چسبندگی ضعیف پوشش را نشان می دهد. آزمون چسبندگی راکول برای همه پوشش ها در بار استاندارد انجام شد. همان گونه که در شکل ۴-۳۴ مشاهده می شود پوشش ایجاد شده در کلاس های بین HF۱ و HF۴ قرار دارند که بیانگر چسبندگی خوب پوشش می باشد.



شکل ۴-۳۴ آزمون چسبندگی فیلم های نازک اکسید روی پوشش داده شده

۴-۵- نتیجه گیری:

لایه سلنید قلع:

- افزایش پتانسیل رسوب از ۲/۵- ولت به ۲/۵- ولت باعث افزایش پتانسیل خوردگی، افزایش میزان حضور قلع در پوشش و افزایش اندازه دانه‌ها کریستالی می‌گردد که منجر به افزایش راندمان تبدیل نیرو از ۰/۰۵۳ درصد به ۰/۰۷ درصد می‌شود و فاکتور پر شوندگی را ۰/۲۹ به ۰/۳۷ افزایش می‌دهد؛ و همچنین باعث افزایش میزان چسبندگی از شماره HF۵ به HF۱ می‌گردد.

- افزایش زمان رسوب‌دهی از ۱/۵ ساعت به ۴ ساعت در پتانسیل بهینه‌شده و غلظت اولیه، منجر به افزایش کاهش پتانسیل خوردگی و همچنین باعث افزایش میزان حضور سلنید در فیلم نازک، کاهش چسبندگی و کاهش راندمان تبدیل نیرو می‌گردد.

- افزایش غلظت باعث کاهش پتانسیل خوردگی می‌شود. افزایش غلظت از مقدار اولیه تا ده برابر مقدار غلظت اولیه منجر به کاهش راندمان تبدیل نیرو، همچنین منجر به کاهش میزان چسبندگی پوشش می‌گردد.

- برای حصول اطمینان از رفتار الکتروشیمیایی پوشش و نقش زیر لایه آزمون‌های الکتروشیمیایی، یک نمونه فولاد ساده کربنی مطابق شرایط بهینه به دست آمده پوشش دهی شد و آزمون امپدانس از نمونه فولاد پوشش دهی شده انجام شد. نتایج به دست آمده با نتایج نمونه مسی پوشش دهی شده در شرایط بهینه مقایسه شد. نتایج نشان داد که زیر لایه هیچ نقش در رفتار الکتروشیمیایی پوشش ندارد.

لایه سلنید روی:

- افزایش پتانسیل رسوب‌دهی از ۰/۱- تا ۰/۳+ ولت باعث افزایش مقاومت به خوردگی، افزایش حضور سلنید در پوشش می‌گردد. با افزایش پتانسیل رسوب‌دهی ابتدا میزان بازده تبدیل نیرو افزایش می‌یابد سپس کاهش می‌یابد. نتایج آزمون چسبندگی افزایش پتانسیل رسوب‌دهی سبب کاهش میزان چسبندگی پوشش می‌گردد

- افزایش زمان رسوبدهی از ۱۵ تا ۲۰ دقیقه، منجر به کاهش پتانسیل خوردگی اما افزایش زمان رسوبدهی از ۲۰ تا ۳۰ دقیقه باعث افزایش پتانسیل خوردگی می‌گردد. همچنین با افزایش زمان رسوبدهی منجر به کاهش حضور روی در پوشش می‌گردد. افزایش زمان رسوبدهی منجر به کاهش اندکی در راندمان تبدیل نیرو اما میزان جریان - ولتاژ افزایش می‌یابد. نتایج آزمون چسبندگی نشان داد با افزایش زمان رسوبدهی ابتدا منجر به کاهش چسبندگی پوشش می‌گردد اما با افزایش زمان رسوبدهی از ۲۰ دقیقه به ۳۰ دقیقه منجر به بهبود اندکی در چسبندگی فیلم نازک می‌گردد.

- با کاهش غلظت روی و سلنیم از مقدار اولیه تا یک چهارم غلظت اولیه باعث کاهش پتانسیل خوردگی و افزایش ظرفیت خازن دولایه الکتریکی می‌شود، همچنین باعث افزایش میزان روی در پوشش می‌شود. نتایج نشان داد که افزایش غلظت از مقدار اولیه تا ده برابر مقدار غلظت اولیه منجر به کاهش میزان چسبندگی پوشش می‌گردد.

لایه اکسید روی:

- کاهش ولتاژ اعمالی لایه نشانی از ۵/۵- تا ۷- ولت باعث افزایش مقاومت به خوردگی و همچنین افزایش میزان حضور اکسیژن در فیلم نازک اکسید روی می‌شود.

افزایش زمان رسوبدهی از ۵ تا ۳۰ دقیقه، منجر به افزایش مقاومت به خوردگی و افزایش میزان حضور اکسیژن در لایه رسوبدهی می‌شود.

-تغییر غلظت روی از مقدار اولیه تا دو برابر غلظت اولیه باعث افزایش مقاومت به خوردگی و همچنین کاهش روی، در فیلم نازک می‌شود، اما افزایش غلظت روی در الکترولیت از ۲ برابر تا ۴ برابر باعث کاهش پتانسیل خوردگی می‌گردد.

-نتایج آزمون چسبندگی نشان داد به دلیل ضخامت کم پوشش، پوشش ایجادشده در تمام پارامترهای پوشش دهی، چسبندگی خوبی داشتند

۴-۶- پیشنهادها:

- بررسی تأثیر ضخامت بر باند گپ پوشش‌های سلیکد قلع، سلیکد روی و اکسید روی
- بررسی تأثیر مورفولوژی سطح پوشش بر باند گپ پوشش‌های سلیکد قلع، سلیکد روی و اکسید روی
- بررسی تأثیر pH محلول بر ضخامت، مورفولوژی سطح، چسبندگی و خواص نوری، الکتروشیمیایی و فتوولتائی پوشش‌های ایجادشده
- بررسی تأثیر دمای محلول بر ضخامت، مورفولوژی سطح، چسبندگی و خواص نوری، الکتروشیمیایی و فتوولتائی پوشش‌های ایجادشده
- بررسی مقاومت به خوردگی پوشش‌های ایجادشده در محیط‌های خشک و حاوی سولفات
- ایجاد پوشش‌های ترکیبی مواد آلی و پلیمری با پوشش‌های ایجادشده و بررسی تأثیر آن‌ها بر میزان بازدهی و طول عمر یک سلول خورشیدی پایه سلیکد
- تأثیر آنیل کردن پوشش‌های ایجادشده بر خواص چسبندگی، الکتروشیمیایی، نوری و فتوولتائی
- بررسی خواص حفاظتی پوشش‌ها سلیکد قلع، سلیکد روی و اکسید روی جهت استفاده در تجهیزات و لوازم پزشکی، نظامی و صنعتی

فصل پنجم

منابع

٥-١- منابع

1. Hingerl, K., Sitter, H., As, D. J., & Rothmund, W. Growth and characterization of ZnSe grown on GaAs by hot-wall epitaxy. *Journal of crystal growth*, (1990). 101(1-4), p.180-184.
2. Singh, J. P., & Bedi, R. K. Tin selenide films grown by hot wall epitaxy. *Journal of applied physics*, (1990). 68(6), p.2776-2779.
3. Singh, J. P. Transport and optical properties of hot-wall-grown tin selenide films. *Journal of materials science: materials in electronics*, (1991). 2(2), p.105-108.
4. Sakakibara, S., Amano, N., Ishino, K., Ishida, A., & Fujiyasu, H. Characteristics of nitrogen-doped ZnTe films and ZnTe-ZnSe superlattices grown by hot wall epitaxy. *Japanese journal of applied physics*, (1993). 32, p.4703.
5. Eom, S. H., Yu, Y. M., Choi, Y. D., & Kim, C. S. Optical characterization of ZnO whiskers grown without catalyst by hot wall epitaxy method. *Journal of crystal growth*, (2005). 284(1-2), p.166-171.
6. McLaughlin, M., Sakeek, H. F., Maguire, P., Graham, W. G., Molloy, J., Morrow, T., & Anderson, J. Properties of ZnS thin films prepared by 248-nm pulsed laser deposition. *Applied physics letters*, (1993). 63(14), p.1865-1867.
7. Villanueva, Y. Y., Liu, D. R., & Cheng, P. T. Pulsed laser deposition of zinc oxide. *Thin Solid Films*, (2006). 501(1-2), p.366-369.
8. Zhao, L., Lian, J., Liu, Y., & Jiang, Q. Structural and optical properties of ZnO thin films deposited on quartz glass by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, (2006). 252(24), p.8451-8455..
9. Inoue, T., Hiramatsu, H., Hosono, H., & Kamiya, T. Heteroepitaxial growth of SnSe films by pulsed laser deposition using Se-rich targets. *Journal of Applied Physics*, (2015). 118(20), p.205302.
10. Hassan, S. A., Bashir, S., Zehra, K., & Ahmed, Q. S. Structural, morphological and optical properties of pulsed laser deposited ZnSe/ZnSeO₃ thin films. *Materials Research Express*, (2018). 5(4), p.046404.
11. Ando, H., Inuzuka, H., Konagai, M., & Takahashi, K. Photoenhanced metalorganic chemical vapor deposition of ZnSe films using diethylzinc and dimethylselenide. *Journal of applied physics*, (1985). 58(2), p.802-805.
12. Minami, T., Ida, S., Miyata, T., & Minamino, Y. Transparent conducting ZnO thin films deposited by vacuum arc plasma evaporation. *Thin Solid Films*, (2003). 445(2), p.268-273.
13. Yang, R. Y., Weng, M. H., Pan, C. T., Hsiung, C. M., & Huang, C. C. Low-temperature deposited ZnO thin films on the flexible substrate by cathodic vacuum arc technology. *Applied surface science*, (2011). 257(16), p.7119-7122.
14. Oda, S., Kawase, R., Sato, T., Shimizu, I., & Kokado, H. Hydrogen radical assisted chemical vapor deposition of ZnSe. *Applied physics letters*, (1986). 48(1), p.33-35.

15. Purica, M., Budianu, E., Rusu, E., Danila, M., & Gavrilă, R. Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD). *Thin Solid Films*, (2002). 403, p.485-488.
16. Li, X., Yan, Y., Gessert, T. A., Perkins, C. L., Young, D., DeHart, C., & Coutts, T. J. Chemical vapor deposition-formed p-type ZnO thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, (2003). 21(4), p.1342-1346.
17. Yang, J. L., An, S. J., Park, W. I., Yi, G. C., & Choi, W. Photocatalysis using ZnO thin films and nanoneedles grown by metal-organic chemical vapor deposition. *Advanced materials*, (2004). 16(18), p.1661-1664.
18. Zainal, Z., Saravanan, N., Anuar, K., Hussein, M. Z., & Yunus, W. Chemical bath deposition of tin selenide thin films. *Materials Science and Engineering: B*, (2004). 107(2), p.181-185.
19. Oztas, M., Bedir, M., Bakkaloglu, O. F., & Ormanci, R. Effect of Zn: Se ratio on the properties of sprayed ZnSe thin films. *Acta Phys Pol A*, (2005). 107(3), p.525.
20. Tan, S. T., Chen, B. J., Sun, X. W., Fan, W. J., Kwok, H. S., Zhang, X. H., & Chua, S. J. Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, (2005). 98(1), p.013505.
21. Samantilleke, A. P., Boyle, M. H., Young, J., & Dharmadasa, I. M. Growth of n-type and p-type ZnSe thin films using an electrochemical technique for applications in large area optoelectronic devices. *Journal of Materials Science: materials in electronics*, (1998). 9(3), p.231-235.
22. Subramanian, B., Mahalingam, T., Sanjeeviraja, C., Jayachandran, M., & Chockalingam, M. J. Electrodeposition of Sn, Se, SnSe and the material properties of SnSe films. *Thin Solid Films*, (1999). 357(2), p.119-124.
23. Zainal, Z., Ali, A. J., Kassim, A., & Hussein, M. Z. Electrodeposition of tin selenide thin film semiconductor: effect of the electrolytes concentration on the film properties. *Solar energy materials and solar cells*, (2003). 79(2), p.125-132.
24. Fathy, N., Kobayashi, R., & Ichimura, M. Preparation of ZnS thin films by the pulsed electrochemical deposition. *Materials Science and Engineering: B*, (2004). 107(3), p.271-276.
25. Marotti, R. E., Guerra, D. N., Bello, C., Machado, G., & Dalchiele, E. A. Bandgap energy tuning of electrochemically grown ZnO thin films by thickness and electrodeposition potential. *Solar energy materials and solar cells*, (2004). 82(1-2), p.85-103.
26. Yoshida, T., Komatsu, D., Shimokawa, N., & Minoura, H. Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths. *Thin solid films*, (2004). 451, p.166-169.
27. Chandra, G. H., Kumar, J. N., Rao, N. M., & Uthanna, S. Preparation and characterization of flash evaporated tin selenide thin films. *Journal of crystal growth*, (2007). 306(1), p.68-74.
28. Lupan, O., Pauporté, T., Chow, L., Viana, B., Pellé, F., Ono, L. K., & Heinrich, H. Effects of annealing on properties of ZnO thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium. *Applied Surface Science*, (2010). 256(6), p.1895-1907.
29. Bicer, M., & Şişman, İ. Electrodeposition and growth mechanism of SnSe thin films. *Applied surface science*, (2011). 257(7), p.2944-2949.
30. Mathews, N. Electrodeposited tin selenide thin films for photovoltaic applications. *Solar Energy*, (2012). 86(4), p.1010-1016.

31. Weng, J., Zhang, Y., Han, G., Zhang, Y., Xu, L., Xu, J., & Chen, K. Electrochemical deposition and characterization of wide band semiconductor ZnO thin film. *Thin Solid Films*, (2005). 478(1-2), p.25-29.
32. Gao, Y., & Nagai, M. Morphology evolution of ZnO thin films from aqueous solutions and their application to solar cells. *Langmuir*, (2006). 22(8), p.3936-3940.
33. Xu, F., Lu, Y., Xie, Y., & Liu, Y. Large-scale electrodeposition of ZnO thin films with novel petal-like architectures. *Vacuum*, (2008). 83(2), p.360-365.
34. Ito, H., Oka, M., Ogino, T., Takeda, A., & Mizushima, Y. Selenium thin film solar cell. *Japanese Journal of Applied Physics*, (1982). 21(S2), p.77.
35. Khurram, A. A., Imran, M., Khan, N. A., & Mehmood, M. N. ZnSe/ITO thin films: candidate for CdTe solar cell window layer. *Journal of Semiconductors*, (2017). 38(9), p.093001.
36. Zainal, Z., Ali, A. J., Kassim, A., & Hussein, M. Z. Structure and Photoactivity of Electrodeposited Tin Selenide Films on Tin Substrate. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, (2001). 7(1), p.197-202.
37. Yadav, A. A., Barote, M. A., & Masumdar, E. U. Studies on cadmium selenide (CdSe) thin films deposited by spray pyrolysis. *Materials chemistry and physics*, (2010). 121(1-2), p.53-57.
38. Ily, B. N., Cruickshank, A. C., Schumann, S., Da Campo, R., Jones, T. S., Heutz, S., & Ryan, M. P. Electrodeposition of ZnO layers for photovoltaic applications: controlling film thickness and orientation. *Journal of Materials Chemistry*, (2011). 21(34), p.12949-12957.
39. Singh, J. P., & Bedi, R. K. FTO/SnSe heterojunction for photovoltaic conversion. *Japanese journal of applied physics*, (1990). 29(5A), p.792.
40. Franzman, M. A., Schlenker, C. W., Thompson, M. E., & Brutchey, R. L. Solution-phase synthesis of SnSe nanocrystals for use in solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, (2010). 132(12), p.4060-4061.
41. Liu, S., Guo, X., Li, M., Zhang, W. H., Liu, X., & Li, C. Solution-phase synthesis and characterization of single-crystalline SnSe nanowires. *Angewandte Chemie International Edition*, (2011). 50(50), p.12050-12053.
42. Barrios-Salgado, E., Nair, M. T. S., & Nair, P. K. Chemically deposited SnSe thin films: thermal stability and solar cell application. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, (2014). 3(8), p.Q169-Q175.
43. Marotti, R. E., Guerra, D. N., Bello, C., Machado, G., & Dalchiele, E. A. Bandgap energy tuning of electrochemically grown ZnO thin films by thickness and electrodeposition potential. *Solar energy materials and solar cells*, (2004). 82(1-2), p.85-103.
44. Park, J. R., & Macdonald, D. D. Impedance studies of the growth of porous magnetite films on carbon steel in high temperature aqueous systems. *Corrosion Science*, (1983). 23(4), p.295-315.
45. Vidakis, N., Antoniadis, A., & Bilalis, N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. *Journal of materials processing technology*, (2003). 143, p.481-485.

Abstract

Reducing the cost of energy production from natural resources has been the subject of intense research. For example, it has been attempted to generate electricity by sunlight benefiting the intrinsic property of semiconductors. Thin-film coatings can be produced by a variety of methods, including epitaxy, laser pulses, vacuum deposition, chemical bath deposition, and electroplating. Among these methods, there are many reports of thin films made by electrodeposition because of their simplicity and high-quality thin-film production. Moreover, these films allow controlling the film thickness, surface morphology, and composition of the elements present in the coating by adjusting the electrical parameters. In the present research, selenium-based thin-film solar cells were prepared by electrodeposition on the copper substrate. The cell consists of three layers, namely, tin selenide as n-type, zinc selenide as p-type, and zinc oxide as a transparent layer. To optimize the layers, the Tafel polarization, impedance Rockwell C test, and the solar light simulation were applied to study the electrochemical, adhesion, and photovoltaic properties of the coatings, respectively. The results showed that in the tin selenide layer, increasing the deposition potential from -2 to -3.5 V resulted in an increase in the crystallite grain size, adhesion, conversion efficiency from 5.5% to 7%, and corrosion potential from -0.45597 to -0.39211.

Keywords: Solar cell; Electrochemical; Adhesion; Photovoltaic; Tin selenide; Zinc selenide; Zinc oxide



Ministry of Science

Research and Technology

Graduate University of Advanced Technology
Faculty of Mechanic and Materials
Department of Materials Science and Engineering

Making thin-film solar cells selenium based

A Thesis for Degree of Master of Science (M.Sc.) in Material Engineering -
Corrosion and Protection Material

Mohammad Baghery

Supervisor:

Mahmoudian. A. PhD

Advisor

Irannejad. A. PhD

February 2020