

رقم التسلسل:

رقم الترتيب:

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء

مذكرة ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: الفيزياء

تخصص: فيزياء اشعاعية

من إعداد الطالبين: زيطاري حسن، دوبة مداني

**** بعنوان ****

**نمذجة عددية لأداء وكفاءة الخلايا الشمسية ذات الطبقات الرقيقة من نوع
(CZTS) Cu_2ZnSnS_4**

تمت المناقشة يوم: 2022/06/14 م

أمام لجنة المناقشة المتكونة من الأساتذة:

رئيسا	المدرسة العليا للأساتذة بورقلة	أستاذ محاضر قسم ب	جربوي محمد
مناقشا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر قسم أ	عاشوري عبد الرحيم
مشرفا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر قسم أ	بن حميدة سفيان

الموسم الجامعي: 2021 / 2022

أهدي ثمرة هذا العمل إلى الرُّوح الطَّيِّبَةِ، إلى من كانت آيات الله التي رأتها عيني، إلى أرحم خلق الله بي، بعد رسول الله صلى الله عليه وآله وسلم، إلى من حملتني كرهًا، إلى من كانت الجنة تحت أقدامها، إلى من أحبت بلا مقابل، إلى وصية الله في الأرض، إلى من كان بُرُّها أعظم ما يقرب إلى الله، إلى من لا تتم بعدها فرحة، وتكبر بعد فراقها قرحة، إلى روح أمي الطاهرة. " أسأل المولى عزَّ و جلَّ أن يسكنها فسيح جناته مع النبيين والصدِّيقين والشهداء الصالحين، إنه ولي ذلك والقادر عليه، في جنة الفردوس".

إلى من ضحى بالعمر، وتجرع كأس الغربة المر، إلى من لا تُردُّ له دعوة، إلى باب الجنة الثاني، أبتاه، أطال الله في عمرك ومتعك بالصحة والعافي وجزاك عنَّا كل خير.

إلى من شجعتني على نيل هاته الشهادة، إلى من أوقدت نارها كي تنير عتمة دري، إلى من تقاسمت معي أعباء الحياة: زوجتي، وإلى من لا تحلوا الحياة بدونهم، أبنائي الأعتزاء "نور الله طريقهم وجعلهم خير خلف لخير سلف":

جميل الرحمن، سهيل، صهيب، خديجة، محمد جواد والازهر الشريف.

إلى من كبرت معهم وتذوقت طعم الحنان والديء الاسري: إخواني وأخواني.

إلى كل الأهل والأحباب

إلى كل الأصدقاء الذين أعرفهم وسأعرفهم والذين تسعهم ذاكرتي ولا تسعهم مذكرتي

إلى حملة راية العلم من عَالِمٍ وُمتَعَلِّمٍ وإلى كل محبٍ للعلم وأهله

إلى الأرواح التي ضحَّتْ من أجل هذا الوطن، إلى كل محب لهذا الوطن ويأكل من أرضه ويحمي عرضه، مخلص في عمله.

زيطاري حسن



أهدي ثمرة هذا العمل إلى روح أبي الطاهرة، أسأل الله أن يغفر له ويرحمه ويجعله من أهل الفردوس الأعلى

مع النبيين والصديقين والشهداء وحسن رفيقا.

وإلى عائلة دوبة الكريمة عامة وخاصة الى ملاكي في الحياة ... إلى معنى الحب والتفاني... إلى بسمه الحياة وسر الوجود ... إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي ... إلى أُمي العزيزة أطال الله تعالى في عمرها وبارك في صحتها وجعلها تاجا فوق رؤوسنا.

إلى إخواني وأخواتي الأعزاء الذين وجدت فيهم كل الدعم والعون في مشواري الدراسي والجامعي.

إلى الإخوان الذين لم تلدهم أُمي ... إلى من تحلوا وبالإخاء فتميزوا بالوفاء والعطاء

إلى يناييع الصدق الصافي إلى من معهم سعدت وبرفقتهم في دروب الحياة سرت...

إلى من كانوا معي على طريق النجاح والخير...

إلى أصدقائي وأحبابي و إلى كل الزملاء

دوبة مداني



قال رسول صلى الله عليه وسلم قال: «مَنْ لَمْ يَشْكُرِ النَّاسَ لَمْ يَشْكُرِ اللَّهَ».

لا يسعنا في هذا المقام إلا أن نتقدم بجميل العرفان للأستاذ الفاضل بن حميدة سفيان على ما قدمه لنا من متابعة ونصح وتحفيز وتوجيه طيلة عملنا هذا أسأل الله له دوام الصحة والعافية وأن يحفظه بحفظه، فلولاه -بعد الله عزوجل- ما وصلنا ونقول له: ليس لدينا ما نشكرك به سوى قول رسول الله صلى الله عليه وسلم: «معلم الناس الخير يستغفر له كل شيء حتى الحيتان في البحر».

نسأل الله أن يبارك فيه وفي علمه وعمله وأهله وأن يمد في عمره وأن يحفظه بما يحفظ به عباده الصالحين.

نتقدم كذلك بالشكر الجزيل لأساتذتنا الكرام: جريوي محمد و عاشوري عبد الرحيم على تشریفهم لنا بقبول المشاركة في لجنة المناقشة، مما يثري عملنا هذا ويعطيه قيمة أكبر.

لا بد لنا - ونحن في بداية مراحل البحث - من وقفة نعود بها إلى أعوام خلت قضيناها في رحاب الجامعة مع أساتذتنا الكرام ، الذين قدموا لنا الكثير ، باذلين بذلك جهودا كبيرة في بناء جيل الغد لتبعث الأمة من جديد ، أقدم أسمى عبارات الشكر والامتنان والتقدير والاحترام والمحبة إلى الذين حملوا رسالة في الحياة ، إلى الذين مهدوا لنا طريق العلم والمعرفة ، إلى جميع أساتذتنا الأفاضل كل من : خلفاوي فتحي، مفتاح محمد الطيب ، شيحي إسماعيل، بن طويلة عمر، بوحنان رابع ، غرياني رشيد، بابا حني ام الخير، بن الزائر هجيره، شهرة ثرية، بن مبروك لزهري ، معيريف ياسين ، بوغالي سليمان ...

على ما قدموه لنا من معلومات وأفكار أثناء تكويننا المستمر.

كما نتوجه بالشكر والتقدير والاحترام إلى كل العمال والأساتذة القائمين على كلية الرياضيات وعلوم المادة، خاصة أولئك التابعين لإدارة قسم الفيزياء، على التسهيلات التي لقيناها منهم خلال فترات تكويننا المستمر.

فهرس المذكرة

رقم الصفحة	المحتوى
01	مقدمة عامة
03	مراجع المقدمة العامة

الفصل الأول: عموميات حول الطاقة الشمسية والخلايا الكهروضوئية

الجزء الأول:

رقم الصفحة	المحتوى	الرقم
04	المقدمة	1.1.I
05	إمكانات الجزائر في الطاقة الشمسية	2.1.I
06	الاشعاع الشمسي	3.1.I
06	الثابت الشمسي	4.1.I
06	طيف الإشعاع الشمسي	5.1.I
07	الطيف المرجعي	6.1.I
08	أنواع الإشعاع الشمسي	7.1.I
08	الإشعاع الشمسي المباشر	1.7.1 .I
08	الإشعاع الشمسي المنتشر المبعثر	2.7.1.I
08	الإشعاع الشمسي المنعكس	3.7.1.I

الجزء الثاني

09	الخلايا الشمسية	2.I
09	تعريف الخلية الشمسية	1 .2.I
09	تأريخ تطور الخلايا الكهروضوئية	2. 2.I

11	انصاف النواقل (أشباه الموصلات)	3.2.I
12	أنواع انصاف النواقل	4. 2.I
12	التطعيم (الاشابة)	5.2.I
13	أنواع التطعيم	6.2.I
13	التطعيم من نوع سالب N	1.6.2.I
13	التطعيم من نوع موجب P	2.6.2.I
13	الوصلة موجب-سالب N-P	3.6.2.I
14	مبدأ عمل الخلية الشمسية	7.2.I
15	الدائرة المكافئة للخلية الكهروضوئية	8.2.I
16	الخصائص الكهربائية للخلايا الشمسية	9.2.I
16	تيار الدارة القصيرة (I_{sc})	1.9.2.I
16	جهد الدارة المفتوحة (V_{oc})	2.5.2.I
16	معامل الملء (معامل التعبئة أو معامل الشكل) FF	3.5.2.I
16	مردود (كفاءة) الخلية الشمسية η	4.5.2.I
17	أنواع الخلايا الشمسية	10.2.I
17	الجيل الأول: الخلايا الشمسية السيليكونية البلورية	1.10. 2.I
19	الجيل الثاني: الخلايا الشمسية من الاغشية الرقيقة	2.10. 2.I
21	الجيل الثالث: الخلايا الكهروضوئية العضوية، (الصبغية، المهجنة)	3.10. 2.I
23	تطور مردود الخلايا الكهروضوئية	11.2.I
23	الجوانب الايجابية والسلبية لاستخدام الطاقة الشمسية الكهروضوئية	12. 2.I
24	الخلاصة	3.I
25	مراجع الفصل الأول	4.I

الفصل الثاني: الخلايا الشمسية الكهروضوئية القائمة على CZTS

رقم الصفحة	المحتوى	الرقم
28	تمهيد	1.II
29	عموميات حول الطبقات الرقيقة	2.II
29	مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة	3.II
29	مراحل توضع الطبقات الرقيقة	4.II
29	مرحلة التوضع (الترسب)	1.4.II
30	مرحلة الالتحام	2.4.II
30	مرحلة النمو	3.4.II
31	تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة	5.II
32	ترسيب طبقات رقيقة بالطرق الفيزيائية	1.5.II
32	طريقة التبخير في الفراغ	1.1.5.II
33	طريقة الرش المهبطي	2.1.5.II
34	طريقة الاقتلاع (التفتيت أو الاستئصال) بالليزر	3.1.5.II
35	الترسيب للطبقات الرقيقة بالطرق الكيميائية	2.5.II
36	الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما	1.2.5.II
36	الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض	2.2.5.II
36	الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي	3.2.5.II
37	تقنية المحلول الهلامي	4.2.5.II
37	طريقة الترسيب بالغمس (النقع)	1.4.2.5.II
38	طريقة الطرد المركزي (الترسيب بالدوران)	2.4.2.5.II
39	الرش بالانحلال الحراري	5.2.5.II

42	الخلايا الكهروضوئية المتكونة من المركب CZTS	6.II
42	أهمية المركب CZTS بالنسبة للخلايا الكهروضوئية	1.6.II
41	الخصائص الفيزيائية للمركب CZTS	2.6.II
44	① البنية البلورية	1.2.6.II
45	② الخواص البصرية	2.2.6.II
46	③ الخصائص الكهربائية	3.2.6.II
47	مخطط الطور للمركب CZTS	6.3.II
49	تصنيع خلية على أساس Cu₂ZnSnS₄	7.II
49	الطبقة الأكثر أهمية في الخلية الكهروضوئية المتعددة الطبقات	1.7.II
52	تطور الاعمال البحثية حول الطبقة الماصة CZTS	8.II
54	خلاصة	9.II
55	مراجع الفصل الثاني	10.II

الفصل الثالث: محاكاة الخلايا الشمسية الكهروضوئية على أساس CZTS

رقم الصفحة	المحتوى	الرقم
60	مقدمة	1.III
60	المعادلات الأساسية في أشباه الموصلات	2.III
62	استخدام برنامج SCAPS-1d	3.III
62	القائمة الرئيسية (لوحة العمل)	2.3.III
62	اختيار الخلية	2.3.III
63	خصائص الطبقة	3.3.III
64	نتيجة المحاكاة	4.3.III
65	هيكل الخلية المدروسة	4.III

67	نتائج المحاكاة	5.III
67	تأثير الإضاءة والإظلام على المنحنى (جهد - تيار) للخلية الشمسية	1. 5.III
68	تأثير سمك طبقة الامتصاص (CZTS) على الخصائص الكهربائية للخلية الشمسية	2. 5.III
70	تأثير درجة حرارة الوسط على الخلية المدروسة CZTS	3. 5.III
73	الخلاصة	6.III
74	مراجع الفصل الثالث	7.III
75	خاتمة عامة	
77	ملخص	

قائمة الجداول

رقم الصفحة	المحتوى	الرقم الجدول
05	الطاقة الشمسية في الجزائر	الجدول (1.I)
12	جزء من الجدول الدوري	الجدول (2.I)
12	بعض مواد أشباه الموصلات الأولية والمركبة	الجدول (3. I)
65	المعاملات الفيزيائية الخاصة بالخلية الشمسية المستخدمة في المحاكاة	الجدول (1.III)
67	يوضح تأثير سمك طبقة الامتصاص (CZTS) على الخصائص الكهروضوئية للخلية الشمسية	الجدول (2.III)
69	سمك معاملات الخلية الشمسية	الجدول (3.III)
69	يوضح تأثير درجة الحرارة على الخصائص الكهربائية للخلية الشمسية	الجدول (4.III)

قائمة الأشكال والصور

رقم الصفحة	المحتوى	رقم الشكل
04	توضيح عصر الانتقال الطاقوي	الصورة (1. I)
05	المتوسط السنوي لشدة الإشعاع الشمسي	الشكل (2.I)
07	الجزء المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي	الشكل (3.I)
07	يتوافق الطيف المرجعي مع عبور الإشعاع طبقة الغلاف الجوي للطيف المرجعي AM1.5	الشكل (4.I)
08	أنواع الإشعاع الشمسي	الشكل (5.I)
09	صور لعلماء ساهموا في تطوير الخلايا الشمسية	الشكل (6.I)
10	أول خلية شمسية عملية من السيليكون في العالم، تم تطويرها بواسطة شركة بيل	الصورة (7.I)
11	عصابة الطاقة الممنوعة للمواد الناقلة والنصف ناقلة والعازلة	الشكل (8.I)
13	الوصلة موجب-سالب N-P (صمام ثنائي القطب)	الشكل (9.I)
14	(a): هيكل الخلية الشمسية (b): مخطط النطاق لخلية كهروضوئية	الشكل (10.I)
15	الدائرة الكهربائية المكافئة للخلية الشمسية الحقيقية	الشكل (11.I)
17	خارطة أنواع الخلايا الشمسية	الشكل (12.I)
18	خلايا سيليكونية أحادية ومتعددة البلورات	الشكل (13.I)
19	مراحل تصنيع اللوح الشمسي انطلاقاً من مادة خام (السيليكون)	الشكل (14.I)
20	الخلايا الشمسية من الأغشية الرقيقة	الشكل (15.I)
21	حجر البيروفسكايت	الشكل (16.I)
21	البنية البلورية للبيروفسكايت	الصورة (17. I)

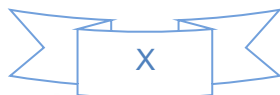
22	عالم المعادن الروسي ليف بيروفسكى (1856-1792)	الصورة (18. I)
22	عالم المعادن الألماني جوستاف روز (1798-1873)	الشكل (19.I)
23	تطور مردود الخلايا الكهروضوئية.	الشكل (20.I)
28	مخطط مرحلة تموضع الذرات	الشكل (1.II)
29	مخطط مرحلة الالتحام بين النوى	الشكل (2.II)
30	مرحلة نمو الأغشية الرقيقة	الشكل (3.II)
30	أنماط نمو الطبقات الرقيقة	الشكل (4.II)
31	مخطط لبعض تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة	الشكل (5.II)
32	الترسيب عن طريق التبخير تحت الفراغ	الشكل (6.II)
29	رسم توضيحي لطريقة الرش المهبطي	الشكل (7.II)
29	رسم توضيحي لطريقة الاقتلاع بالليزر	الشكل (8.II)
34	يوضح عملية الاقتلاع بالليزر	الشكل (9.II)
35	رسم تخطيطي يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة التبخير الكيميائي	الشكل (10.II)
36	التحويلات الكيميائية من السائل إلى هلام (Sol-Gel)	الشكل (11.II)
37	رسم تخطيطي يصف تشكل الشريحة اثناء عملية الترسيب بالغمس	الشكل (12.II)
38	مراحل تموضع الطبقات الرقيقة بالطرد المركزي	الشكل (13.II)
39	رسم توضيحي لتقنية الانحلال الحراري	الشكل (14.II)
40	حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المتكونة	الشكل (15.II)
42	تطور البحوث المنشورة حول الأغشية الرقيقة Cu_2ZnSnS_4	الشكل (16.II)
43	بيان تطور الكفاءة القصوى للخلايا الكهروضوئية القائمة على Cu_2ZnSnS_4	الشكل (17.II)

44	عائلات أشباه الموصلات الثنائية والثلاثية التي يتم اشتقاق CZTS منها	الشكل (18.II)
47	ثلاث بنيات بلورية لمادة CZTS	الشكل (19.II)
43	مخطط الطور الثلاثي لـ CZTS	الشكل (20.II)
50	رسم بياني يوضح أفضل كفاءات الخلايا الشمسية القائمة على Cu_2ZnSnS_4	الشكل (21.II)
46	هيكل للخلية الشمسية القائمة على CZTS	الشكل (22.II)
61	لوحة العمل لبرنامج SCAPS	الشكل (1.III)
62	تعريف هيكل الخلية الشمسية	الشكل (2.III)
62	معلمت الطبقة الماصة CZTS للخلية	الشكل (3.III)
63	عرض منحنيات (جهد-تيار) I-V في الظلام وفي الإضاءة	الشكل (4.III)
64	مخطط طبقات (بنية) الخلية المدروسة على أساس CZTS .	الشكل (5.III)
66	نتائج محاكاة خصائص (J- V) للخلية CZTS/ ZnO/ ZnO:AL في الظلام وتحت الإضاءة	الشكل (6.III)
67	منحنى تأثير سمك (CZTS) على J-V من $2\mu m$ (اللون الأحمر) إلى $4\mu m$ (اللون البنّي)	الشكل (7.III)
68	منحنيات تغير J_{sc} و V_{oc} و η و FF كدالة لسمك طبقة الامتصاص (CZTS)	الشكل (8.III)
70	منحنى تأثير درجة الحرارة على خصائص المنحنى (J- V) للخلية الشمسية CZTS	الشكل (9.III)
70	منحنيات تغير J_{sc} و V_{oc} و η و FF كدالة في درجة الحرارة	الشكل (10.III)

قائمة الرموز

الرمز	المدلول
SCAPS-1D	برنامج المحاكاة الرقمية (تحليل البنيات الإلكترونية الدقيقة والفوتونية على بعد واحد)
ZEC	منطقة شحنات الفضاء.
CSP	الرش بالانحلال الحراري
Se	السيلينيوم عنصر كيميائي عدده الذري 34 (عنصر سام)
CIS	سيلينيد نحاس إنديوم وهو مركب ثلاثي شبه موصل CuInS
Ag	الفضة عنصر كيميائي عدده الذري 47 يقع ضمن عناصر الفلزات الانتقالية
Mg	المغنيسيوم عنصر كيميائي عدده الذري 12 ينتمي إلى الفلزات القلوية الترابية
Cd	الكاديوم عنصر كيميائي والعدد الذري 48
Ga	الغاليوم عنصر كيميائي رقمه الذري 31 يعتبر من الفلزات
Ge	الجرمانيوم عنصر كيميائي شبه موصل رقمه الذري 32 وهو شبه فلزي مظهره
Sb	الإنتيمون عنصر كيميائي عدده الذري 51 من أشباه المعادن وله أربعة متآصلات.
Mn	المنغنيز عنصر كيميائي عدده الذري 25 يصنف كيميائياً ضمن الفلزات الانتقالية.
Fe	الحديد عنصر كيميائي عدده الذري 26 يصنف كيميائياً ضمن الفلزات الانتقالية
Ni	النيكل عنصر كيميائي عدده الذري 28، يصنف كيميائياً ضمن الفلزات الانتقالية
PCE	كفاءة تحويل الطاقة
GSC	الثابت الشمسي
P _{max}	الاستطاعة القصوى
ppm	جزء من المليون
SC	المكعب البسيط

المكعب المتمركز الجسم	BCC
المكعب المتمركز الوجوه	FCC
المقاومة على التسلسل	R_s
المقاومة على التفرع	R_{sh}



مقدمة عامة

تدرج تطور استخدام الإنسان للطاقة عبر الزمن بأشكال وطرق مختلفة في ابتكار مصادر جديدة لها ولا يزال يبحث في ملكوت الله ويتكيف مع كل جديد ويُسَخِّرُ أعماله بما يعودُ بالفائدة أو بالضرر على نفسه أو على البشرية أو الكائنات الحية كافة ، مما يجعل رصيد العالم من الطاقة متحركاً وديناميكياً يتوسع باستمرار ليشمل مصادر مختلفة. وقد تنوعت مصادر تلك الطاقة ، من متجددة وغير متجددة فأصبح حلم كل البشرية استخدام المتجددة منها لوفرتها والتقليل من استخدام غير المتجددة قدر الإمكان ؛ لأنها آيلة الى الزوال كما أن استهلاكها مصدراً للعديد من المشاكل مثل: التلوث و الاحتباس الحراري . لذلك وجب علينا التفكير بجدية في مصادر بديلة لها يمكنها تلبية الطلب المتزايد للطاقة، وضمان التنمية المستدامة، والحفاظ على البيئة.

الطاقة الشمسية هي من أهم المصادر المرشحة كبديل للطاقات المستخدمة اليوم (البتروال والغاز) في المستقبل؛ لأنها مصدر نظيف، لا ينضب. كما تعتبر مصدر متزايد يمكن أن يغطي حاجيات الكهرباء العالمية. يمكن تحويل الإشعاع الشمسي إلى كهرباء من خلال المركبات التي تسمى بالخلايا الشمسية.

الخلايا الشمسية الكهروضوئية (PV) تُنْفَرِدُ بعدة مزايا، أبرزها أناقة المظهر، غير ملوثة للبيئة، صامتة لا ضجيج فيها ، توليد الطاقة الكهروضوئية في تزايد مستمر منذ العقود الماضية والى يومنا هذا، مع مراعاة خفض تكاليف التصنيع والزيادة في كفاءة التحويل، لذلك يبذل الباحثون جهوداً كبيرة لأجل التمكن في مجال تكنولوجيا ترسيب الطبقات الرقيقة. مواد أنصاف النواقل ذات الطبقات الرقيقة الداخلة في تصنيع الخلايا الشمسية هي محل بحث العديد من العلماء الى غاية اليوم، يعتبر "السيليكون" أكثر المواد شيوعاً لاستخدامه في تصنيع الخلايا الكهروضوئية حوالي 80 ٪ من الإنتاج العالمي [1]، بسبب طريقة إنتاجه المكلفة جداً، ظهرت مواد أخرى منافسة لسيلكون والتي من بينها تيلوريد الكادميوم (CdTe) وثنائي سيلينيد الغاليوم الإنديوم النحاسي (CIGS). ومع ذلك تتكون CIGS و CdTe من عناصر باهظة الثمن ونادرة (على سبيل المثال In، Ga، Te) وعناصر سامة (مثل Cd) [2،3]. ومن هنا تأتي الحاجة إلى اكتشاف مواد جديدة لامتناس الطاقة الشمسية مصنوعة من عناصر صديقة للبيئة ورخيصة الثمن ومتوفرة.

تعتبر المادة الرباعية المصنوعة من النحاس والزنك والقصدير والكبريت Cu_2ZnSnS_4 المعروفة اختصاراً باسم CZTS هي أنسب بديل لـ CIGS و CdTe ومرشحاً مثاليًا للاستخدام كطبقة ماصة في الخلايا الشمسية ذات الطبقات الرقيقة لما يتمتع به من مزايا:

أولاً: طاقة فجوة مباشرة وقابلة للضبط تبلغ حوالي 1.5 eV تسمح باستخدام جزء أكبر من الطيف الشمسي [4].

ثانياً: معامل امتصاص مرتفع يبلغ 10^4 cm^{-1} [5].

ثالثاً: يتكون من عناصر وفيرة وأرخص من الإنديوم أو الغاليوم [6]

أخيراً: تكون سُميته أقل من بعض المواد الأخرى المحتوية على الكادميوم والسيلينيوم.

تم استخدام مجموعة متنوعة من التقنيات الفيزيائية والكيميائية لتصنيع الخلايا الشمسية القائمة على **CZTS** منها الرش بالتبخير الحراري [7] الترسيب بالليزر النبضي [8] وسول-جل [9] إلخ.

تم تحسين كفاءة تحويل هذه الخلية من 0.66% في عام 1996 [4] إلى 12.6% في عام 2014 [10].

في أعقاب الثورة الصناعية والتطور التكنولوجي، تصدرت التكنولوجيا الرقمية المشهد، واصل العلماء النظر في مدى محاكاة الواقع التجريبي، حيث تم اختراع الكثير من البرامج وإدراجها في ساحة البحث بسبب الحاجة المتزايدة للطاقة ونضوب مخزونها وإيجاد مصادر بديلة لها [11].

أصبحت محاكاة الخلايا الشمسية أداة أساسية لتحسين تصميم أي نوع من الخلايا الشمسية وتحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد.

تسمح المحاكاة العددية للباحثين باستكشاف الدراسات النظرية حول الخصائص العامة للخلية الشمسية بالإضافة إلى أدائها وعلى الرغم من وجود فروق كبيرة بين كفاءة الخلية المحاكاة والخلية المصنعة والتي ترجع أساساً إلى تعقيدات عمليات التصنيع التي يمكن أن تحدث عيوباً وشوائب لا تأخذها المحاكاة العددية بعين الاعتبار، إلا أنها توفر للباحثين فرصة كبيرة لفهم واستكشاف مبادئ التشغيل الخاصة بالأجهزة الكهروضوئية المختلفة قبل تصنيع الخلية عملياً.

في هذه الدراسة قمنا بتقييم أداء الخلايا الشمسية **CZTS** باستخدام برنامج **SCAPS-1d** حيث درسنا تأثير كل من: سمك طبقة الامتصاص (**CZTS**) ودرجة حرارة التشغيل على أداء وكفاءة الخلية الشمسية المتمثلة في:

كثافة تيار الدائرة القصيرة (**Jsc**)، جهد الدائرة المفتوحة (**Voc**)، عامل الملئ (**FF**) والكفاءة (**η**).

تم تنظيم المذكورة على النحو التالي:

- الفصل الأول: مفاهيم عامة حول الخلايا الشمسية الكهروضوئية.
- الفصل الثاني: مخصص لوصف تقنيات تصنيع الأغشية الرقيقة بشكل عام و**CZTS** بشكل خاص مع وصف الخصائص التركيبية والبصرية والكهربائية لمادة **CZTS**.
- في الفصل الثالث نعرض المعادلات النموذجية للخلية الشمسية الكهروضوئية ثم نقدم نتائج المحاكاة ومناقشة النتائج المحصل عليها.
- يختتم هذا البحث بخلاصة عامة وآفاق مستقبلية.

مراجع المقدمة العامة

- [1] - G. Masson, M. Latour, M. Reking, I. T. Theologitis and M. Papoutsis, « Global Market Outlook for photovoltaics », Technical report, EPIA, 2013.
- [2] - X. X. WU, *Solar Energy*, 77 (2004) 803-814.
- [3] - B. A. ANDERSON, C. AZAR, J. HOLMBERG and S. KARLSSON, *Energy*, 23 (1998) 407-411.
- [4] - P. K. SARSWAT, M. L. FREE, *Physica B*, 407, (2011) 108-111.
- [5] - H. KATAGIRI, K. JIMBO, W. S. MAW, K. OISHI, M. YAMAZAKI, *Thin Solid Film*, 517, (2009) 2455-2460.
- [6] - H. WANG, *International journal of Photoenergy*, 801292 (2011) 1-10.
- [7] - K. WANG, O. GUNAWAN, T. TODOROV, B. SHIN and S. J. CHEY, *Applied Physics Letters*, 97 (2010) 143508-3.
- [8] - A. V. MOHOLKAR, S. S. SHINDE, A. R. BABAR, K. U. SIM and Y. B. KWON, *Solar Energy*, 85 (2011) 1354-1363.
- [9] - N. MORITAKE, Y. FUKUI, M. OONUKE, K. TANAKA and H. UCHIKI, *physica status solidi (c)*, 6 (2009) 1233-1236.
- [10] - W. WANG, M. T. WINKLER, O. GUNAWAN, T. GOKMEN, T. K. TODOROV, Y. ZHU and D. B. MITZI, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1301465.
- [11] - O. Skhouni, A. El Manouni, H. Bayad, B. Mari, Boosting the performance of solar cells with intermediate band Absorbers the case of ZnTe:O,
J. Energy Power Eng. 11 (2017) 417-426.

الفصل الأول:

عموميات حول الطاقة الشمسية

والخلايا الكهروضوئية

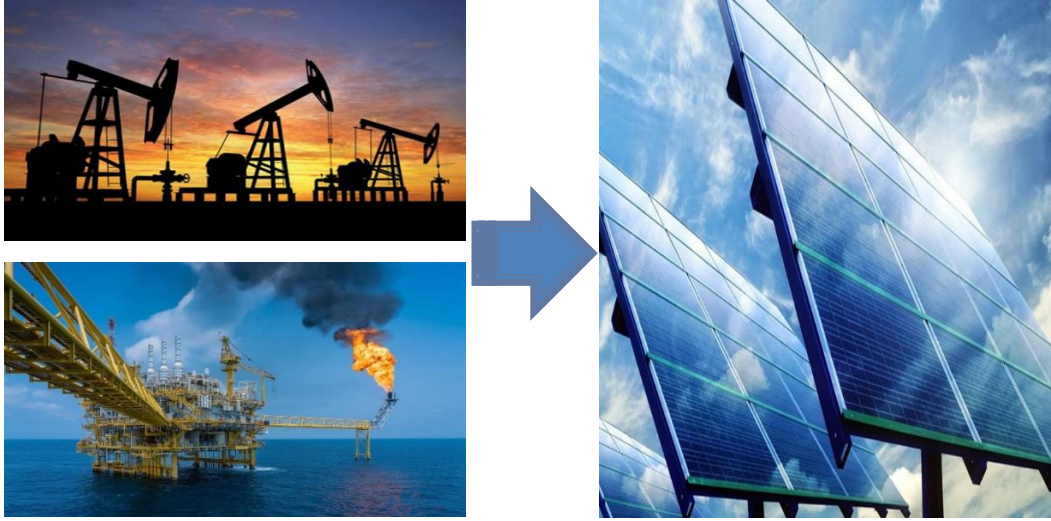
الفصل الأول: عموميات حول الطاقة الشمسية والخلايا الكهروضوئية

الجزء الأول

1.1. I مقدمة

لقد ازداد الاهتمام في الآونة الأخيرة بالبيئة والتنمية المستدامة بصفة عامة، والطاقة بصفة خاصة، حيث أصبح من المؤكد أن مصادر الطاقة التقليدية أو ما يعرف بالوقود الأحفوري معرضة للزوال مما عَجَّلَ بالبحث عن بدائل لهذه الطاقة الآيلة للنفاد وهو ما زاد من الاهتمام بمصادر الطاقات المتجددة بما فيها الطاقة الشمسية وغيرها انظر الصورة (1. I).

أصبحت هذه الطاقات محل اهتمام كل دول العالم، خاصة تلك التي تمتلك إمكانيات كبيرة منها، والجزائر واحدة من بين الدول التي أولت اهتماما كبيرا للاستثمار في هذا المجال، وذلك بالتوجه إلى استغلال الطاقات المتجددة، وهي تبذل مجهودات كبيرة جدا قصد تطوير وتنمية هذه الطاقات، وتعتبر الجزائر من أهم الدول التي تتمتع بإمكانات كبيرة من هذه المصادر، خاصة الطاقة الشمسية (حيث تقع ضمن ما يسمى بدول الحزام الشمسي).



الصورة (1. I) توضح عصر الانتقال الطاقوي [1]

نتناول في هذا الفصل: الطاقة الشمسية في الجزائر مع بعض التعريفات المتعلقة بالإشعاع الشمسي وخصائصه ثم نعرج إلى المفاهيم الأساسية حول الخلايا الشمسية الكهروضوئية، مكوناتها، مبدأ عملها، خصائصها الكهربائية وكذا مختلف أجيال الخلايا الشمسية مع ذكر فوائدها وسليباتها.

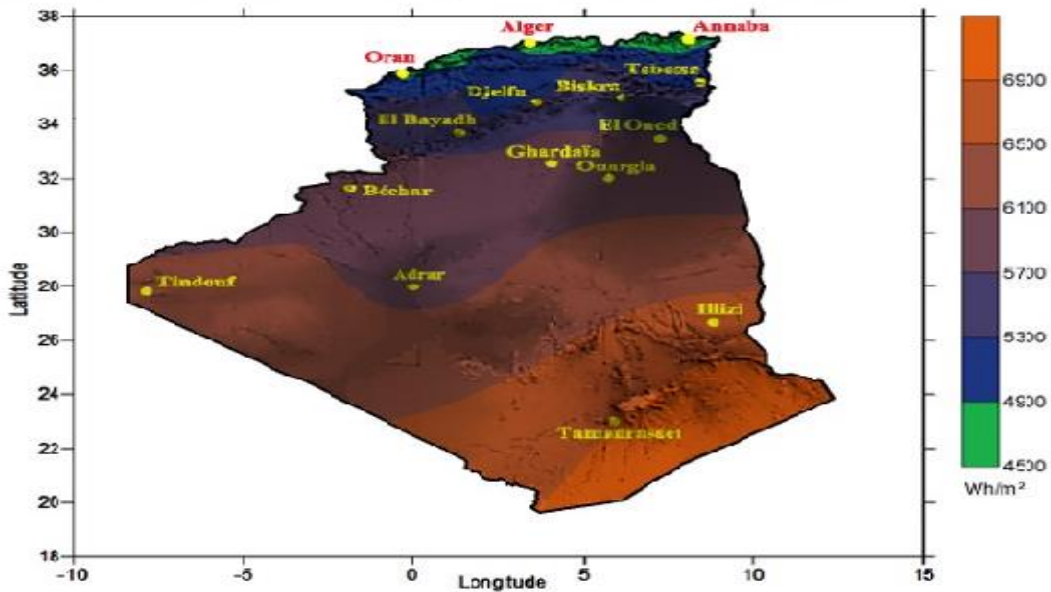
2.1.I إمكانيات الجزائر في الطاقة الشمسية

تتوفر الجزائر على إمكانيات هائلة من الطاقات المتجددة وبالأخص الطاقة الشمسية نظرا لشساعة مساحتها من جهة وأهمية موقعها الجغرافي من جهة ثانية، حيث تعتبر من أغنى الحقول الشمسية في العالم نظرا لكمية الطاقة الواردة إلى المتر المربع الواحد منها و المقدرة ب: 5kw/m^2 على معظم أجزاء التراب الوطني وتصل أحيانا إلى 7kwh/m^2 أي حوالي 1700 kwt/m^2 في السنة في شمال البلاد و 2263 kwt/m^2 في السنة في جنوب البلاد، كما هو موضح في الجدول (1.1).

الصحراء	الهضاب العليا	المناطق الساحلية	المناطق
86	10	4	المساحة %
3500	3000	2560	قدرة الشمس في المتوسط الساعة (h/an)
2650	1900	1700	الطاقة المتوفرة في المتوسط (KWh/m ² /an)

الجدول (1.1) الطاقة الشمسية في الجزائر

وهو ما يتيح إشعاعا سنويا يتجاوز 3000 kW/m^2 على مساحة تقدر ب 2381745 km^2 هذه الإمكانيات الهائلة تسمح بتغطية (60 مرة) احتياجات أوروبا الغربية وأربع مرات من استهلاكها الطاقوي، كما تسمح بتغطية الاستهلاك الوطني (5000 مرة) [1].



الشكل (2.I) المتوسط السنوي لشدة الاشعاع الشمسي $\text{kWh/m}^2/\text{an}$ [2]

3.1.I الإشعاع الشمسي

تطلق الشمس باستمرار كمية هائلة من الطاقة المشعة في المجموعة الشمسية، وتعترض الأرض جزءاً صغيراً جداً من الطاقة الشمسية المنبعثة في الفضاء. يصل متوسطها الى 1350 w/m^2 من الحافة الخارجية للغلاف الجوي للأرض، وهذا يسمى بـ: الثابت الشمسي خارج الغلاف الجوي. [3]

4.1.I الثابت الشمسي

هو شدة تدفق الإشعاع الشمسي التي تتلقاها وحدة مساحة (1m^2) خارج الغلاف الجوي للأرض، حيث تكون عمودية على أشعة الشمس والقيمة المتوسطة للمسافة بين الأرض والشمس خلال السنة تقدر بـ: $1.5 \times 10^8 \text{ Km}$ وتعطى قيمة الثابت الشمسي $I_0=1.366 \text{ KW/m}^2$ ، وخلال أيام السنة تعطى علاقة التصحيح للثابت الشمسي بالعلاقة (1.I)

$$I = I_0 \left[1 + 0.33 \left[(N_j - 2) \frac{360}{365} \right] \right] \quad (1.I)$$

حيث N_j تمثل رقم اليوم من السنة الشمسية. $N_j = 1,2,3, \dots, 365$ [3]

5.1.I طيف الإشعاع الشمسي

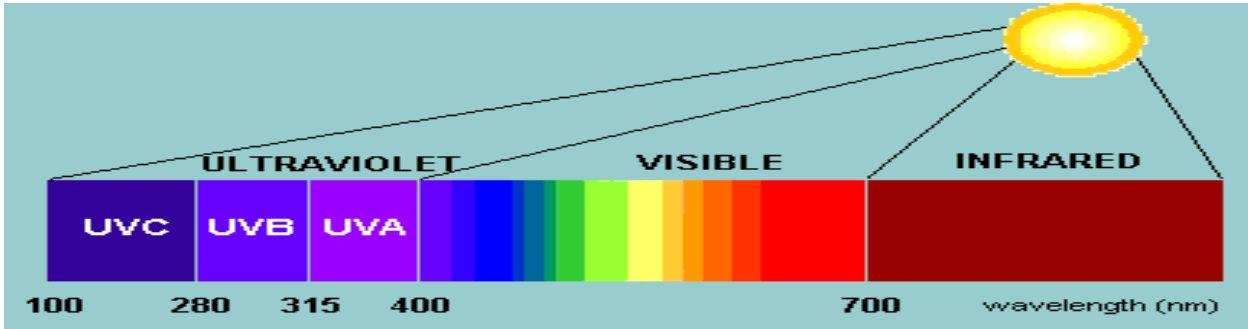
الشمس تنبعث منها أشعة كهرومغناطيسية وتحللها الى أطوال موجية مختلفة يعطي ما يسمى: بالطيف الكهرومغناطيسي حيث أنه يتكون من جميع الإشعاعات ذات الألوان المختلفة، والتي تتميز بمجال الطول الموجي كما أن تواتر الضوء يحدد لونه. الفوتونات أو حبيبات الضوء التي تشكل هذا الإشعاع هي حاملات للطاقة، والتي ترتبط مع التواتر (طول الموجة) بالعلاقة (2.I):

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (2.I)$$

حيث h : ثابت بلانك ($6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$)، ν : التواتر، C : سرعة الضوء ($3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$)، λ : طول الموجة (m)

هاته العلاقة تم صياغتها من طرف العالم (Broglie) سنة 1924 م والذي اعتبر أن الضوء عبارة عن جسيمات (فوتونات) تنتشر بشكل موجي يميزه تواتر، اهتزاز، وطول موجة.

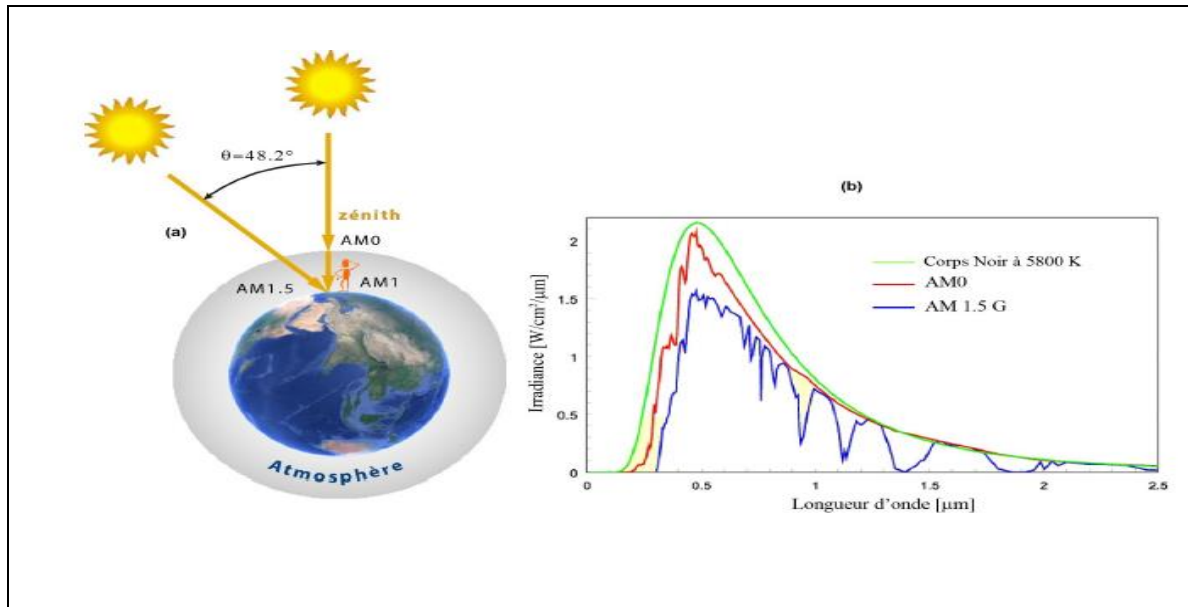
الشكل (2.I) يوضح الجزء المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي، حيث يتراوح مجال طول الأطوال الموجية ما بين (390 nm بنفسجي) و (780 nm أحمر).



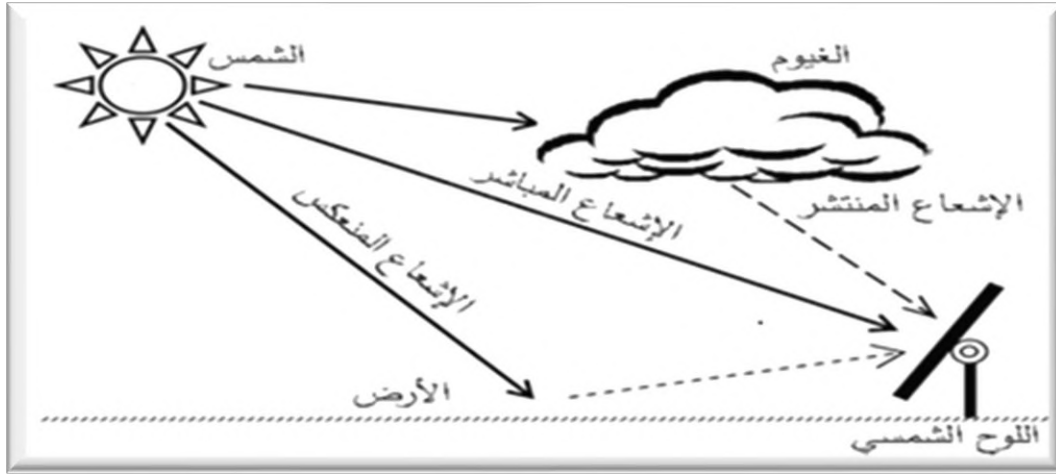
الشكل (3.I) الجزء المرئي من الطيف الكهرومغناطيسي [4]

6.1.I الطيف المرجعي

خارج الغلاف الجوي، يتم تحديد سعة وتوزيع طيف الإشعاع الشمسي تمامًا. وهو ليس نفسه على مستوى الأرض وهذا بسبب عوامل جوية متعددة، يمكن أن يتغير هذا الاتساع وهذا التوزيع الطيفي. لذلك من الضروري تحديد طيف مرجعي يمكن اعتماده على المستوى الدولي بحيث تكون القياسات المقارنة ممكنة. يعطي الطيف الموضح في الشكل (3.I) الإشعاع الطيفي كدالة لطول الموجة، أي الاستطاعة المرتبطة بالإشعاع لكل شريحة طول موجي ولكل وحدة مساحة. يتوافق هذا الطيف المرجعي مع عبور الإشعاع طبقة الغلاف الجوي للطيف المرجعي AM1.5 [5].



الشكل (4.I) a. الطيف المرجعي b. الطيف الشمسي: AM0: الطيف الشمسي خارج الغلاف الجوي، AM1.5: الطيف الشمسي بعد عبور الغلاف الجوي تصنع الشمس زاوية تقارب 48 درجة بالنسبة لـ zénith [5]



الشكل (5.I) أنواع الإشعاع الشمسي [6]

7.1.1.I أنواع الإشعاع الشمسي

عموما يصل الإشعاع الشمسي إلى سطح الأرض عبر ثلاث عمليات يتعرض لها أثناء عبوره الغلاف الجوي:

1.7.1.I الإشعاع الشمسي المباشر: وهو الإشعاع الشمسي الذي يصل إلى سطح الأرض بدون تعرضه للتبعثر أو الانعكاس عند عبوره الغلاف الجوي.

2.7.1.I الإشعاع الشمسي المنتشر المبعثر: وهو ذلك الجزء من الإشعاع الشمسي الذي يصل إلى سطح الأرض بعد تعرضه لعدة عمليات منها البعثرة بواسطة الدقائق العالقة في الجو والامتصاص بواسطة بخار الماء وبعض الغازات والانعكاسات الناتجة بسبب الغيوم والعوالق الأخرى في طبقات الجو.

3.7.1.I الإشعاع الشمسي المنعكس: يقصد به مقدار الأشعة التي تعكسها الأرض إلى الفضاء مرة ثانية من غير أن يتحول أي جزء منها إلى طاقة حرارية تظل في جو الأرض، فمن المعلوم ان لسطح الأرض نفس القابلية على رد أشعة الشمس مرة ثانية فهو يعكس 2 % فقط [6].

الجزء الثاني

1. 2. الخلايا الشمسية

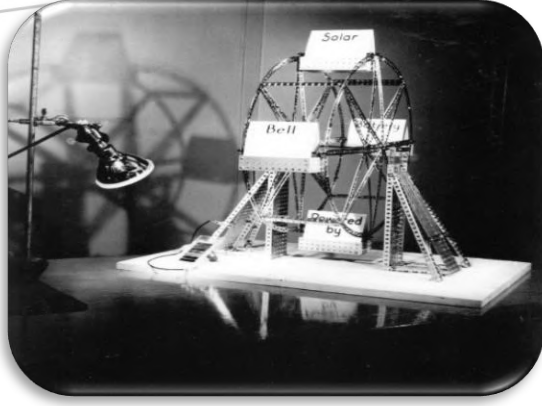
I. 1.2. تعريف الخلية الشمسية

الخلية الشمسية الكهروضوئية هي جهاز يقوم بتحويل مباشرة الطاقة الكهرومغناطيسية (الاشعاع الشمسي) إلى طاقة كهربائية مستمرة قابلة للاستخدام مباشرة.

I. 2.2. تاريخ تطور الخلايا الكهروضوئية

- عام 1839 اكتشف إدموند بيكريل Edmond Becquerel عملية استخدام ضوء الشمس لإنتاج تيار كهربائي في مادة صلبة. ويخلص إلى أنه إذا تعرضت مادة ما لإشعاع شمسي كافٍ، فإن الإلكترونات تولد تيارًا كهربائيًا مباشرًا يترجم التأثير الكهروضوئي والطاقة الكهروضوئية [7].
- في عام 1875 عرض Werner Von Siemens أمام أكاديمية برلين للعلوم مقالاً عن التأثير الكهروضوئي في أشباه الموصلات.
- عام 1877، ناقش Adams and Day في منشور تأثير ضوء الشمس على السيلينيوم [8].
- عام 1883، صمم كهربائي Charles-Edgar Frits من نيويورك نموذجًا أوليًا لخلية غير فعالة للغاية (2-1) تشبه الخلايا النموذجية المستخدمة اليوم [9].
- في عام 1905 اكتشف Albert Einstein أثناء عمله على التأثير الكهروضوئي أن الضوء لم يكن له طابع موجي فحسب بل أن طاقته تحملها جسيمات تدعى بالفوتونات [9]





الصورة: (7.I) يوضح أول خلية شمسية عملية من السيليكون في العالم، تم تطويرها بواسطة

Chapin و Pearson و Fuller في مختبر شركة بيل بكفاءة 6٪ وبتكلفة 286 دولارًا أمريكيًا / واط [10]

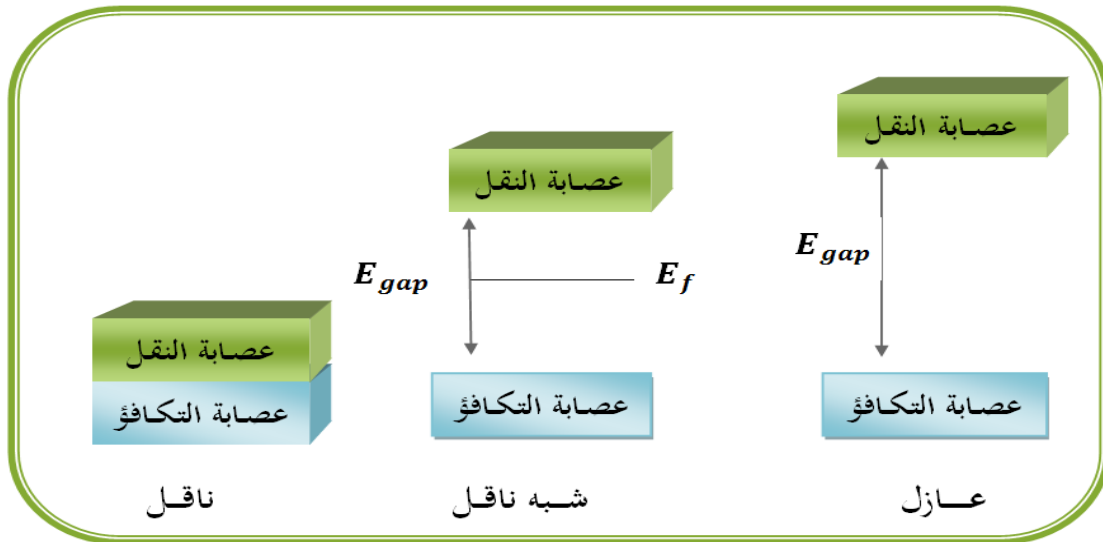
- **في عام 1954** طور الباحثون الأمريكيون Chapin و Pearson و Prince في مختبر شركة بيل Bell lab خلية كهروضوئية بكفاءة تبلغ حوالي 6 ٪ ، وفي عام 1958 وصلت إلى حوالي 9 ٪. الصورة (7.I)
- **عام 1958** بدأ استخدام الخلايا الشمسية في الفضاء لتشغيل المركبات الفضائية (Satellites: Vanguard I, Vanguard II, Sputnik III, ...) [9,8].
- تم تثبيت أول تطبيق أرضي في **عام 1963** لتشغيل منارة في اليابان بقوة 242 واط [9].
- حتى منتصف السبعينيات من القرن الماضي كانت الخلايا الشمسية الكهروضوئية مكلفة للغاية بحيث لا يمكن استخدامها اقتصاديًا على الأرض [9].
- **عام 1973** تم بناء أول منزل مزود كلية بالطاقة الشمسية في جامعة ديلاوير بالولايات المتحدة الأمريكية.
- خلال الثمانينيات من القرن الماضي، تقدمت التكنولوجيا الكهروضوئية الأرضية بشكل مطرد مع تركيب العديد من محطات الطاقة الكهروضوئية [8].
- **عام 1983**، شاركت سيارة Solar Trek التي تعمل بالطاقة 1 كيلوواط في سباق أستراليا للقيادة. ويغطي مسافة 4000 km لمدة 20 يومًا بمتوسط سرعة 24 km/h وسرعة قصوى تبلغ 72 km/h [9].
- منذ التسعينيات، أثارت الطاقة الكهروضوئية اهتمامًا متزايدًا والعديد من التطورات التكنولوجية [8].
- **عام 1997**، فازت سيارة جنرال موتورز Sunracer بالسباق عبر أستراليا المسمى Pentax Global Solar Challenge بمتوسط سرعة 71 km/h [9].

ظهرت العديد من الشركات والمؤسسات العاملة في مجال الطاقة الكهروضوئية الصناعية في جميع أنحاء العالم في الولايات المتحدة واليابان وأوروبا ولاحقًا في الصين التي تعد حاليًا أكبر منتج للطاقة الكهروضوئية في العالم [8,9]. بعد كل هذه التطورات، تم تسويق الألواح الكهروضوئية فقط بين عامي 1995 و2001م.

I. 3.2. أنصاف النواقل (أشباه الموصلات)

أنصاف النواقل هي مواد تقع بين النواقل والعوازل من حيث الناقلية الكهربائية، تتميز بوجود ثلاث عصابات وهي عصابة النقل وعصابة التكافؤ بينهما العصابة الممنوعة الشكل (8.I)، وتعد أنصاف النواقل عند درجة الحرارة المنخفضة عازلة، بينما تصبح موصلة عند رفع درجة حرارتها، وتملك أنصاف النواقل عددا من الخواص التي تجعلها في غاية الأهمية في التطبيقات العلمية فمن تلك الخواص [11]

- ناقليتها تتأثر بالحرارة والضوء والمجال المغناطيسي ووجود كميات ضئيلة من الشوائب [12]
- بها نوعين من حاملات الشحنة هما الالكترونات والفجوات.
- يظهر نصف ناقل ذو النقاوة العالية ناقلية ذاتية.
- القدرة الكهروحرارية التي تولدها هذه المواد عالية بالمقارنة مع تلك التي تنتج من المعادن [13]



الشكل (8.I): عصابة الطاقة الممنوعة للمواد الناقلة والنصف ناقلة والعازلة [11]

4.2.I. أنواع انصاف النواقل:

تنقسم أشباه الموصلات إلى مجموعتين: أولية ومركبة الجدول (4. I).

تتكون أشباه الموصلات الأولية من عناصر العمود IV ، بينما تتكون أشباه الموصلات المركبة من مجموعات: من

المجموعة V-III والمجموعة VI-II والمجموعة I-III-VI والمجموعة I-II-IV- VI

انصاف نواقل رباعية	انصاف نواقل ثلاثية	انصاف نواقل ثنائية	انصاف نواقل نقية	I	II	III	IV	V	VI	العمود
CZTS	CIS	SiC	Si			B	C	N	O	العناصر
CFTS	BaTiO ₃	GeSi	Ge			Al	Si	P	S	
CIGS	CsPbI ₃	ZnO	Sn	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	
		CdO	Pb	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	
		CdTe		Au	Hg					
الجدول (4. I) بعض مواد أشباه الموصلات الأولية والمركبة				الجدول (3. I) جزء من الجدول الدوري						

5.2.I. التطعيم (الإشابة)

هي تقنية تهدف إلى تعديل في الطاقة المطلوبة لجعل أشباه الموصلات أكثر أو أقل موصلية وهو عبارة عن حقن ذرات

منتقاة جيداً في بلورات أشباه الموصلات للتحكم في شدة ناقليتها وجعلها إما أكثر ناقلية أو أقل ناقلية [14].

الفائدة من عملية التطعيم هو التحكم في شدة الناقلية لأشباه الموصلات. إذا كان شبه موصل بدون تطعيم يسمى شبه

موصل نقى، في الحالة المعاكسة إذا كان شبه موصل به تطعيم يطلق اسم شبه موصل خارجي لأنه يحتوي بداخله على

ذرات خارجية.

6.2.I. أنواع التطعيم

1.6.2.I. التطعيم من نوع سالب (N):

نظرًا لاحتواء ذرة السيلكون على أربع إلكترونات في المدار الأخير فإنه يمكننا حقنها بمادة خارجية بها خمس إلكترونات سترتبط ذرة هذه المادة بعد ذلك في البلورة مع أربع روابط ولكن سيكون لها إلكترون إضافي غالبًا ما يتم استخدام عنصر الفوسفور نظرًا لأن هذا النوع من التطعيم يجلب الإلكترونات إضافيًا بالتالي يصبح عندنا شبه موصل من نوع N [12].

2.6.2.I. التطعيم من نوع موجب (P):

بالنسبة للتطعيم من نوع P يتم استخدام مادة البور لاحتوائها على ثلاث إلكترونات فقط في المدار الأخير سيتم التقاط البور في بلورة السليسيوم ذات أربع روابط لكن أحد الروابط ستفقد الإلكترونات لذلك ستكون شاردة موجبة لأنها فقدت شحنة سالبة ومن هنا جاء تطعيم من نوع P.

3.6.2.I. الوصلة موجب-سالب (N-P):

هو عبارة عن مركب الكتروني يصنع من اثنين من أشباه الموصلات المطعمة بنوع مختلف أحدهما خضع لعملية التطعيم من نوع P والأخر خضع للتطعيم من النوع N، عملياً يعرف بصمام ثنائي القطب (ديود) وهو مكون يسمح للتيار بالمرور في اتجاه واحد ويعيقه في الاتجاه المعاكس الشكل (9.I) [13].



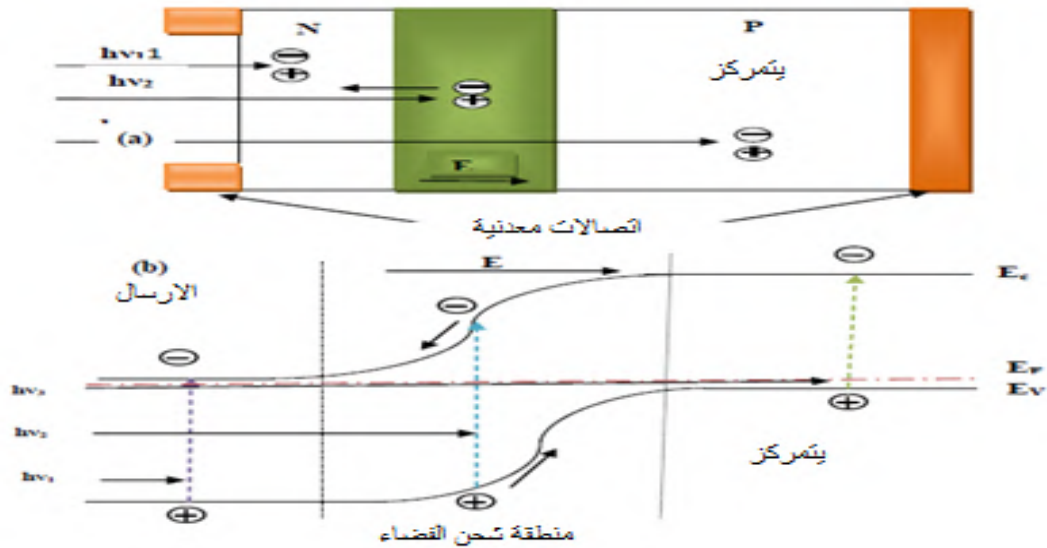
الشكل (9.I) الوصلة N-P (صمام ثنائي القطب) [13]

7.2.I مبدأ عمل الخلية الشمسية

الخلية الشمسية هي مركب إلكتروني يحول الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية ويرتكز هذا التحويل على ثلاث مراحل هي:

- امتصاص الفوتونات الساقطة على الخلايا الكهروضوئية { في حالة ما إذا كانت طاقة الفوتون الوارد أكبر من طاقة فجوة (énergie de gap) للطبقة الماصة } .
- تحويل طاقة الفوتون إلى طاقة كهربائية بإنشاء الأزواج (إلكترون-ثقب) في أشباه الموصلات.
- جمع الإلكترونات المتحررة في الخلية.

من الواضح أن المواد المكونة للخلية الشمسية يجب أن تمتلك خصائص ضوئية وكهربائية تأهلها لهذا التحويل الكهروضوئي. إن الحقل الكهربائي الناشئ في الوصلة P-N يؤدي إلى تفريق الأزواج المولدة (ثقب-إلكترون) ، الإلكترونات في جهة والثقوب في جهة أخرى كما يوضحها الشكل (10.I) [4]



الشكل (10.I) (a): هيكل خلية شمسية (b): مخطط النطاق لخلية كهروضوئية [4]

الفوتونات الساقطة تولد الأزواج (ثقب-إلكترون) في المنطقتين P وN، وكذلك في المنطقة المفرغة، توجه هاته الأزواج سيكون مختلف حسب كل منطقة:

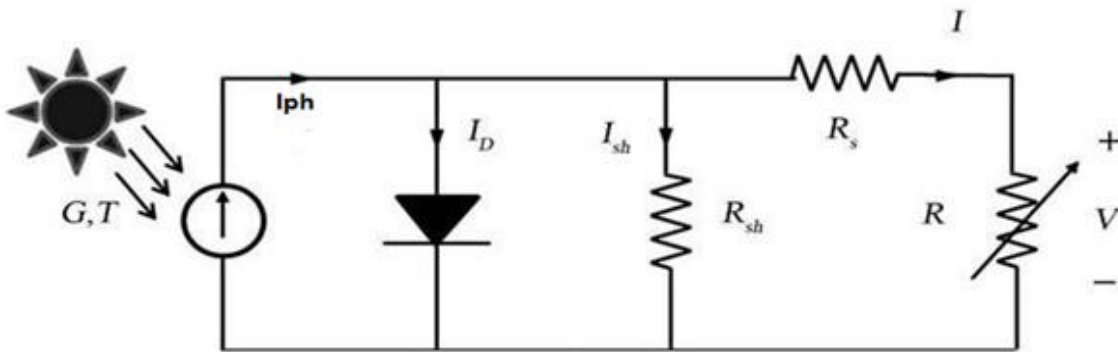
✓ في المنطقتين P وN حاملات الشحنة الأقلية سوف تنتشر وعندما تصل إلى المنطقة المفرغة يتم دفعها من طرف الحقل الكهربائي نحو المنطقة P بالنسبة للثقوب، ونحو المنطقة N بالنسبة للإلكترونات، هذا الانتقال يولد تيار كهروضوئي.

✓ الأزواج المولدة في المنطقة المفرغة يحدث لها نفس الشيء، مما يولد تيار كهروضوئي آخر.

مجموع التيارين يعطي تيار فوتوني يرمز له I_{ph} : وهو تيار حاملات الشحنات الأقلية حيث يتناسب مع شدة الإضاءة.

8.2.I الدائرة المكافئة للخلية الكهروضوئية

لكي نفهم سلوك الخلية الكهروضوئية لابد من إنشاء نموذج كهربائي مكافئ لها، والذي يكون مبنيا بمكونات كهربائية معروفة وسهلة الدراسة والتحليل، في النموذج المثالي للخلايا الشمسية يتم تمثيل الخلية بمصدر للتيار الكهربائي معه موحد ثنائي ديود، ولكن عمليا لا توجد خلية كهر وضوئية مثالية لذلك يتم وضع مقاومة على التوازي ومقاومة أخرى على التسلسل كمحاكاة للواقع كما يوضحها الشكل (10.I) [4]



الشكل (11.I) الدائرة الكهربائية المكافئة للخلية الشمسية الحقيقية [4]

9.2.I الخصائص الكهربائية للخلايا الشمسية

1.9.2.I تيار الدائرة القصيرة (I_{sc})

نتحصل على هذا التيار لما يكون الجهد بين طرفي الدارة معدوماً، ويحدث ذلك عند ملامسة طرفي السلكين الموجب

$$I = I_{ph} \quad (3.I) \quad \text{والسالبة: حيث } I_{ph} \text{ تيار فتوني}$$

2.9.2.I جهد الدائرة المفتوحة (V_{oc})

وهو الجهد المقاس عند أطراف الخلية الشمسية عندما لا يمر في الدارة أي تيار ($I=0$) ويعطى بالعلاقة (4.I):

$$V_{co} = \eta \cdot v_{th} \cdot \log \left(1 + \frac{I_{ph}}{I_s} \right) \quad (4.I)$$

v_{th} : السرعة الحرارية I_s : تيار التشبع

3.9.2.I معامل الملء (معامل التعبئة أو معامل الشكل) FF

هو النسبة بين الاستطاعة القصوى P_{max} والاستطاعة المثالية ويعطى وفق العلاقة (5.I)

$$FF = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (5.I)$$

■ I_{max} و V_{max} يمثل كل من شدة التيار الأعظمي والكمون الأعظمي المنتج من طرف الخلية

■ I_{sc} و V_{oc} يمثل كل من جهد الدارة المفتوحة و تيار الدارة القصيرة.

4.9.2.I مردود (كفاءة) الخلية الشمسية η

مردود التحويل المعبر عنها كنسبة مئوية تشير إلى كفاءة تحويل الطاقة.

المردود هو الأكثر استخداماً كمعامل لمقارنة أداء خلية شمسية بأخرى، ويتم تعريفها على أنها النسبة بين الحد الأقصى

من الطاقة التي تقدمها الخلية إلى طاقة الصادرة عن الشمس والساقطة عليها P_{int} . [4]

يتم حسابها وفق العلاقة (6.I):

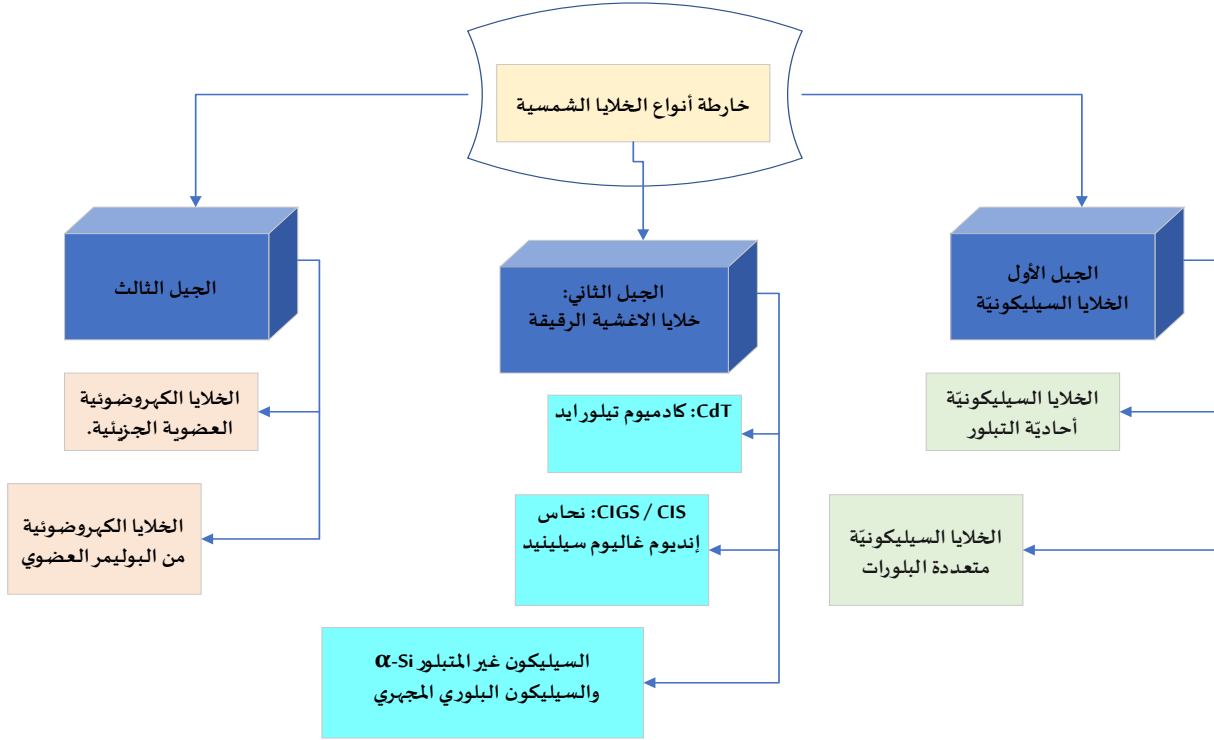
$$\eta = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{int}} \times 100 \quad (6.I)$$

حيث: P_{int} تعبر عن الاستطاعة الداخلة للخلية

2.I. 10 أنواع الخلايا الشمسية

تصنف الخلايا الشمسية إلى ثلاث أجيال حسب الخارطة التالية الشكل (12.I)

تُجرى الأبحاث حالياً على جميع الأجيال في نفس الوقت لتحسين كفاءتها، بينما تشكل الخلايا الشمسية من الجيل الأول الحصة الأكبر من حيث الإنتاج.



الشكل (12.I) خارطة أنواع الخلايا الشمسية [16]

1.10.2. I الجيل الأول : الخلايا الشمسية السيليكونية البلورية :

تعتمد هذه خلايا على عنصر السيليكون Si، وهي مادة شبه موصلة الأكثر استخداماً في الخلايا الشمسية التجارية (~90% من سوق الخلايا الكهروضوئية الشمسية PVC الحالي). [16]

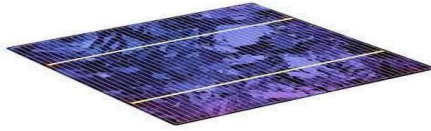
ويعود السبب في استخدام السيليكون بكثرة في صناعة الخلايا الشمسية لأنه:

- ✓ من المواد المتوفرة بشكل كبير في الطبيعة.
- ✓ وبسبب ثمنه المعقول

ويشمل الجيل الأول من الخلايا الشمسية؛ الخلايا السيليكونية بنوعيهما:

① الخلايا السيليكونية أحادية التبلور:

- تعتبر من أقدم الأنظمة وأكثرها تطورا حتى الآن.
- تصنع من بلورة واحدة من السيليكون النقي
- شكلها الموحد: متجانسة المظهر الخارجي.
- تصل كفاءة هذا النوع من الخلايا من: (12% - 20%) أعلى من الخلايا المتعددة بقليل
- تتطلب أقل مساحة مقارنة بألواح المتعددة
- عمر طويل بضمنان لمدة 20 عاما على الألواح الشمسية.
- تكلفة أعلى بقليل.
- مرتفعة نسبيا بإنتاج الطاقة خلال المراحل الأولى من التشغيل.
- توليد الطاقة الكهربائية من ضوء الشمس ذات الاطوال الموجية القصيرة. [17]



Cellule polycristalline

خلية متعددة البلورات



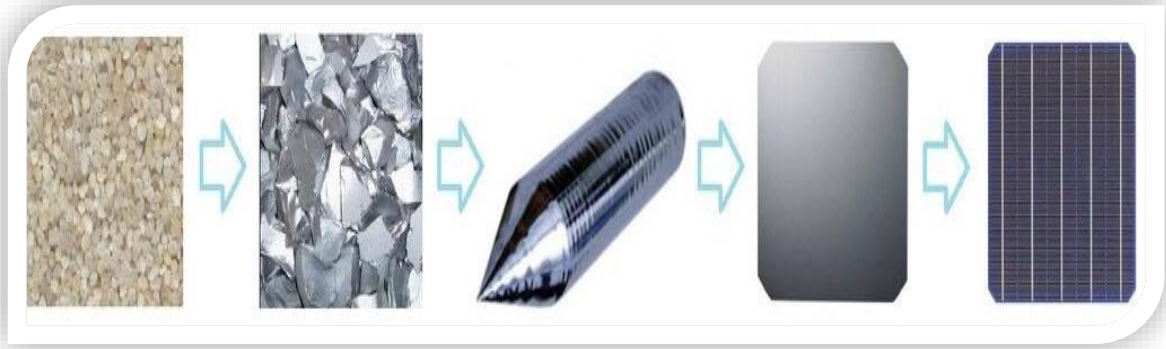
Cellule monocristalline

خلية أحادية التبلور

الشكل (13.I) خلايا سيليكونية أحادية ومتعددة البلورات [17]

② الخلايا السيليكونية متعددة البلورات:

- تصنع من بلورات متعددة موحدة الشكل الخارجي
- تكنولوجيا التصنيع أكثر بساطة وبالتالي فهي أقل تكلفة
- معامل الحرارة أقل من الخلايا احادية البلورة
- نقاوة السيليكون اقل من الخلايا الأحادية، أي أقل كفاءة من نظيراتها الأحادية
- يتم تصنيف كفاءتها عادة حوالي (15%-18%)
- تحتاج مساحة أكبر للحصول على نفس القدرة من ألواح المونو (الأحادية)
- الفرق الرئيسي بين الخلايا الأحادية والمتعددة في طريقة التصنيع
- تشكل الخلايا الشمسية الجيل الأول من (86% - 89%) من الإنتاج التجاري في سوق الخلايا الشمسية. [18]



1

2

3

4

5

الشكل (14.I) مراحل مختلفة من عملية تصنيع خلية شمسية من السيليكون [18]

1 رمل الكوارتز (SiO_2) 2 السيليكون المعدني النقي 3 سبيكة من السيليكون 4 رقاقة سيليكون 5 خلية السيليكون

2.10.2.I الجيل الثاني: الخلايا الشمسية من الاغشية الرقيقة

CdTe, CIS/ CIGS, silicium amorphe et microcristallin

- ✎ يعتمد هذا الجيل من الخلايا على ترسيب مواد أشباه الموصلات في طبقات رقيقة.
- ✎ اقتصر استخدامها في البداية للتطبيقات الفضائية نظرا لخفة وزنها وكذلك باهظة الثمن.
- ✎ يتراوح سمك الطبقة بين بضعة نانومترات إلى عشرات الميكرومترات.
- ✎ مع زيادة حجم الإنتاج يكون سعر التكلفة لهذه التقنية تراجع لتصبح قادرة على منافسة الجيل الأول.

من الطبقات الرقيقة التي يتم استغلالها صناعيًا نميز:

- ✓ CdTe : كادميوم تيلورايد
- ✓ CIGS /CIS : نحاس إنديوم غالسيوم سيلينيد
- ✓ غشاء رقيق للسيليكون: السيليكون غير المتبلور α -Si والسيليكون البلوري المجهرى $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_2$ ✓

1 الاغشية الرقيقة CdTe / CdS [19]

تتكون خلية CdTe (كبريتيد الكاديوم) من طبقة من موصل شفاف على ركيزة زجاجية ترسب عليها طبقة CdS من النوع n، ثم طبقة من CdTe من نوع p.

عيوبها:	مزايا هذه الخلية هي:
<ul style="list-style-type: none"> ▶ تتمتع الاغشية الرقيقة: CdTe من النوع p بمقاومة كهربائية عالية نسبياً، مما يؤثر على المردود. ▶ حساسية الخلية لبخار الماء. ▶ الكاديوم معدن ثقيل وبالتالي ملوث (سام) وعليه حماية العاملين أثناء تصنيع الخلايا. ▶ دراسة التأثيرات على الإنسان والبيئة للألواح: لم يتم الإبلاغ عن أي آثار ضارة في الوقت الحالي. ▶ الكمية الموجودة من الكاديوم محدودة في الطبيعة. 	<ul style="list-style-type: none"> ▶ فجوة 1.45 eV (مثالية). ▶ أشباه موصلات ذات فجوة مباشرة \Rightarrow معامل امتصاص أكبر من 10^4 cm^{-1} ▶ من اجل الضوء المرئي بضعة ميكرومتر كافية لامتصاص أكثر من 90٪ من الفوتونات بطاقة أكبر من 1.45 eV . ▶ النقاوة وسهولة التحضير . ▶ تحتوي جميع الفوتونات في الطيف الشمسي على طاقة أصغر من رابطة CdTe (5.75eV)، وهذا يؤدي إلى استقرار كيميائي وحراري كبير

3 CZTS [18] وهو موضوع بحثنا...

يعتبر الغشاء الرقيق $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) طبقة ماصة واعدة جداً، من مزاياها



▶ طاقة الفجوة 1.5 eV .

▶ معامل الانكسار 2.07 .

▶ معامل الامتصاص في حدود 10^4 cm^{-1} .

من ناحية أخرى فإن CZTS عبارة عن مادة شبه موصلة تشتمل على:

▶ عناصر وفيرة وبالتالي منخفضة التكلفة

▶ غير سام بالمقارنة مع العناصر المكونة لـ CIG

حيث العناصر: الانديوم والغالسيوم (Ga,In) باهظة الثمن و (Se) سامة.

3.10.2.I الجيل الثالث: الخلايا الكهروضوئية العضوية (الصبغية، الهجينة ...)

الخلايا الكهروضوئية العضوية هي خلايا ضوئية تتكون الطبقة النشطة منها على الأقل من جزيئات عضوية. هناك نوعان رئيسيان:

- الخلايا الكهروضوئية العضوية الجزيئية.
- الخلايا الكهروضوئية من البوليمر العضوي.
- وغيرها ...

من الخلايا الواعدة في هذا الجيل

✓ خلايا القائمة على البيروفسكايت

برزت مواد البيروفسكايت الهجينة العضوية-غير عضوية كجيل جديد ومواد واعدة يمكن استخدامها في التكنولوجيا الكهروضوئية والتطبيقات الضوئية مثل الخلايا الشمسية والثنائيات الباعثة للضوء (LEDs) والليزر.

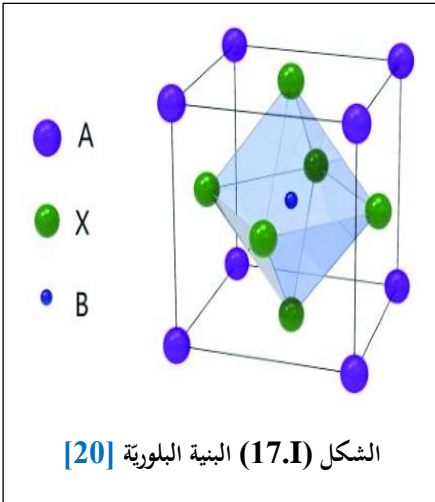
ظهرت فئة من المواد تُسمى بيروفسكايت كبديلٍ واعدٍ للسليكون لصنع خلايا شمسية غير مكلفة وفعالة. ولكن ومع كل هذه المزايا الموعودة، فإن البيروفسكايت لا تخلو من بعض السلبيات حيث يحتوي معظمها على الرصاص، وهو عالي السمية، ويتضمن موادَّ عضويةً غير مستقرةً بشكلٍ خاصٍ عند تعرضها للعوامل البيئية.

يعرف البيروفسكايت بمعدن أكسيد التيتانيوم والكالسيوم، وصيغته الكيميائية CaTiO_3 ، تم اكتشافه لأول مرة في جبال الأورال الروسية الشكل (16.I) من قبل الجيولوجي الألماني غوستاف روز عام 1839 م ومن ثم تم تسميته على اسم عالم المعادن الروسي "ليف ألكسيفيتش

بيروفسكي (1858-1912)" ذكرى ووفاء له. [20]



الشكل (16.I) حجر البيروفسكايت [20]



الشكل (17.I) البنية البلورية [20]



الصورة (19.I) جوستاف روز (1873-1978) [10]

الصورة (18.I) ليف بيروفسكي (1856-1972) [10]

يوجد البيروفسكايت بكثرة في وشاح الكرة الأرضية، ويوجد أحيانا في الرواسب القريبة من السطح.

الشكل البلوري لمواد بيروفسكايت: يمكن تمثيله على أنه جزيء كبيرٌ موجب الشحنة من النوع "A" في منتصف مكعبٍ وحواف هذا المكعب تحتوي على نوعٍ آخر "B" من الجزيئات الموجبة وأوجه المكعب تتكون من جزيئات سالبة الشحنة من النوع "X" الشكل (16.I).

✓ بعض المميزات التي تجعل لمعدن البيروفسكايت قيمة تنافسية عالية

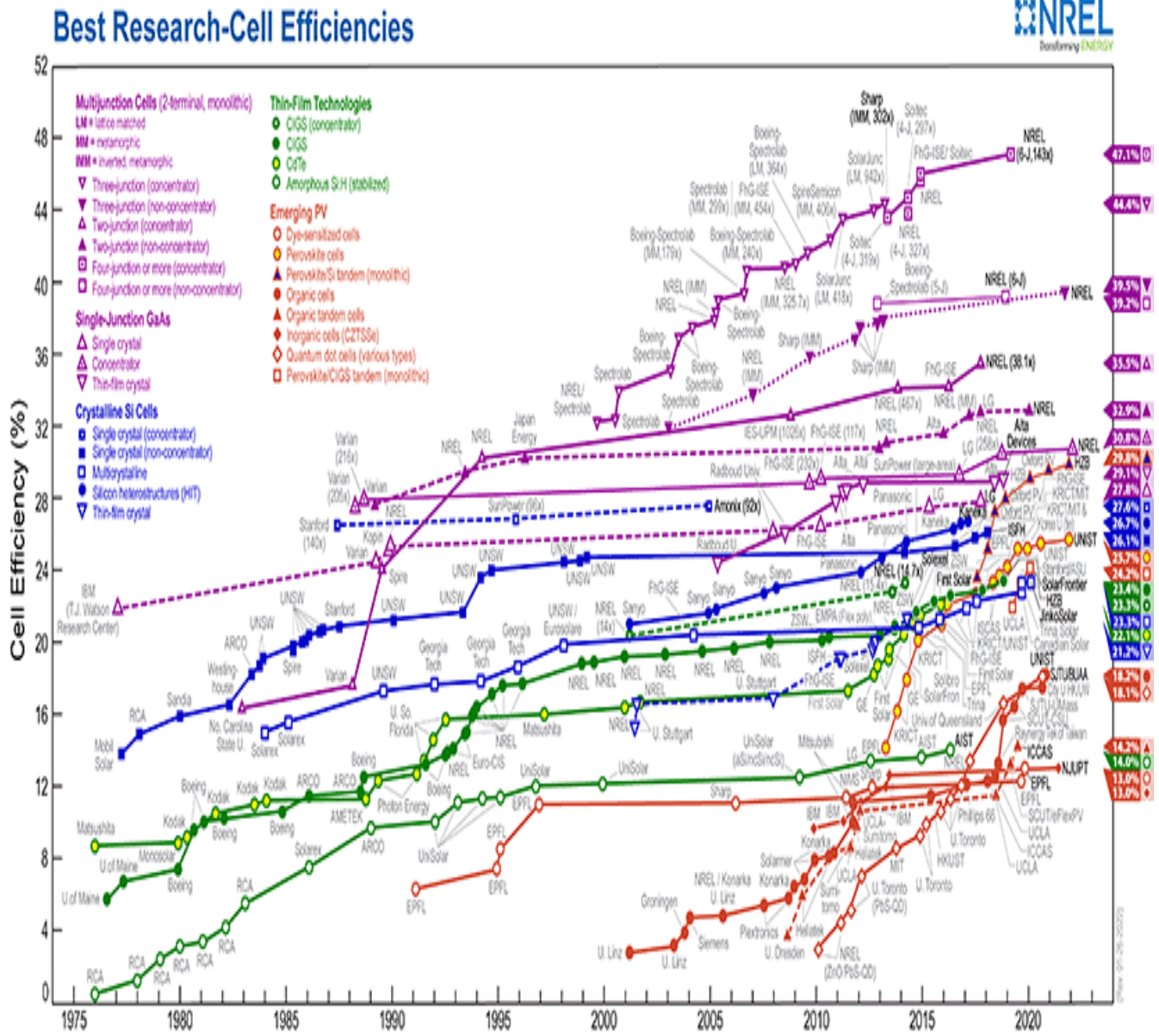
في عام 2009 م بدأت بعض الأبحاث العملية حول البيروفسكايت كمواد للخلايا الشمسية، وفي خلال عشر سنوات فقط من التطوير، وصلت هذه المواد إلى مستوى عال جدا من الكفاءة يصل إلى 25%، ويعتبر هذا التطور مذهل ورائع، وذلك لأن المنتجات الكهروضوئية الشائعة والقائمة على السيليكون استغرقت ما يقرب من 40 عاما للوصول إلى مثل هذه الكفاءة على مستوى المختبر.

يتمتع معدن البيروفسكايت بمعامل امتصاص شمسي عالي، مما يسمح بإنتاج خلايا غشاء رقيق جدا يبلغ حوالي 400 nm ، وهذا يعني أنه أنحف 100 مرة من شعر الإنسان، وبالتالي يقلل هذا من كمية المواد الخام المستخدمة، وتصبح الوحدات الشمسية خفيفة الوزن وذات مرونة عالية.

يتميز تصنيع الخلايا الشمسية من معدن البيروفسكايت بالتكلفة المنخفضة جدًا.

11.2.I تطور مردود الخلايا الكهروضوئية

عمل العلماء على تطوير تكنولوجيا الخلايا الشمسية الكهروضوئية منذ اختراعها بغية الحصول على خلايا ذات كفاءة أعلى ومردود أكبر. وبالنتيجة يتم تحسين كفاءة هذه الخلايا بحوالي الدرجة الواحدة كل سنة، خلال هذه السنة (2022م) مردود الخلايا تراوح بين 13% للخلايا CZTSe و 47.1% للخلايا متعددة الوصلات كما يوضحها الشكل (17. I).



الشكل (19. I) تطور مردود الخلايا الكهروضوئية التي تم الحصول عليها في مختبرات مختلفة.

المصدر: المختبر الأمريكي الوطني للطاقات المتجددة (NREL) [15]

12.2.I الجوانب الايجابية والسلبية لاستخدام الطاقة الشمسية الكهروضوئية

✓ الجوانب الإيجابية

- ▶ طاقة متجددة وغير ناضبة وصديقة للبيئة.
- ▶ لا تصدر ضوضاء عند العمل.
- ▶ يمكن أن تستعمل في أي مكان به ضوء الشمس.
- ▶ تدوم لفترات طويلة حيث تبقى فعاليتها لمدة 20 إلى 30 سنة

✓ الجوانب السلبية

- ▶ لا يمكن إنتاج الطاقة عند انعدام الأشعة الشمسية في حالة الغيوم، الأمطار وسقوط الثلوج.
- ▶ لا يمكن إنتاج الطاقة في الليل.
- ▶ تدهور كفاءة الألواح الشمسية بمرور الوقت.
- ▶ ارتفاع تكلفة إنتاج اللوح الشمسي، الأمر الذي يصعب التوسع في استغلاله [21]
- ▶ احتلال مساحة للمنشآت الكبيرة.
- ▶ نقص تخزين الطاقة بكفاءة اقتصادية [22،23]

I. 3 الخلاصة

لقد رأينا في هذا الفصل مفاهيم نظرية حول الخلايا الكهروضوئية وتطبيقاتها على الخلايا الشمسية. وصفنا بإيجاز مبدأ تشغيل الخلية الكهروضوئية وخصائصها المختلفة، ثم تحدثنا عن تاريخ التقنيات المختلفة وأنواع الخلايا الشمسية (الجيل الأول والثاني والثالث).

التطور التكنولوجي هو في الواقع عملية طويلة يتم تطويرها وتحسينها من سلسلة من المعارف، بحيث يضيف كل جيل مساهمته في الإنجازات التي طورها أسلافه.

4.I. مراجع الفصل الأول

- [1] - د قداري أحمد، أ.طيب سعيدة، إشكالية استخدامات الطاقة الشمسية في ظل تنوع مصادر الطاقات المتجددة في الجزائر، مجلة المشكاة في الاقتصاد والتنمية والقانون ، المجلد 4 العدد 7 ، المركز الجامعي غليزان ، 2018 .
- [2] - *Y. Fatiha, Conception et réalisation d'un système de cuisson solaire destiné au Saharien (Ghardaïa, Algérie), Thèse de Doctorat en sciences, université HADJ LAKHDAR Batna, 10 Mars 2015*
- [3] - تجاني بوثينة، نصير هيفة، دراسة المركز الشمسي ذي القطع المكافئ، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة حمة لخضر الوادي 2017
- [4]- بوعبدالله عبد الغني، المرجع مذكرة دكتوراه في علوم المادة، " محاكاة رقمية لتأثير الطبقة Sb في تقليص العيوب في الخلية الشمسية CIGS"، جامعة محمد خيضر بسكرة
- [5] - *B.Equer « Energie solaire photovoltaïque », physique et technologie de la conversion photovoltaïque, volume1, 2007.*
- [6] - علجية حسونة، دراسة وتحليل التبريد الشمسية بالامتياز، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة حمة لخضر الوادي 2019.
- [7] - *Édmond Becquerel ; Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires ; C.R. Acad. Sci., 9 (1839) 561–567.*
- [8] - *A Luque and S Hegedus ; Handbook of Photovoltaic Science and Engineering ; John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, (2003).*
- [9] - *LA Lamont; History of Photovoltaics; in Comprehensive Renewable Energy; Elsevier, Volume 1 (2012) 31 - 45.*
- [10] - [/https://www.wikipedia.org](https://www.wikipedia.org)
- [11] - *R. A. Smith, "Semiconductors", Cambridge press, 2nd. ed. PP ,(1987)*
- [12] - مقدمة في فيزياء الجسم الصلب (ج 2) الدكتور عزيز داخل، ديوان المطبوعات الجامعية، (1988)
- [13] - مؤيد جبريل يوسف، " فيزياء المادة الصلبة"، مطبعة جامعة بغداد، ج 2 (1989)
- [14] - البهلول اليعقوبي، "BOOK OF SEMICONDUCTOR DIODE"، 1987 م.

- [15] - (الموقع : <http://www.nrel.gov>)
- [16] - *Sampaio, P.G.V.; González, M.O.A. Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. Renew. Sustain. Energy Rev. 2017, 74, 590–601*
- [17] - *Bertolli, M. Solar Cell Materials. Course: Solid State II. Department of Physics, University of Tennessee, Knoxville, (2008)*
- [18] - *HELALI Kamelia, « Modélisation d'une cellule Photovoltaïque : Etude comparative », Mémoire de magistère, Université MOULOUD MAMMERI Tizi ousou, (2012).*
- [19] - *M.Fassi Ramzi « Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules Solaires en couches minces à base de Cu_2ZnSnS_4 ». Mémoire de Magister », 2010. Université Mentouri de CONSTANTINE .2012.*
- [20] - *D. Chenine, Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem, 2019*
- [21] - د: سمير سعدون، د: بلاد عبد الله ناصر – أحمد خضر سليمان، كتاب الطاقة البديلة: مصادرها واستخداماتها – دار اليازوري العلمية للنشر والتوزيع الأردن 2011 م
- [22]- *A. Luque and S. Hegedus ; Handbook of Photovoltaic Science and Engineering ; John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, PO19 8SQ, United Kingdom, (2011).*
- [23] - *O. Daranféd ; Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules Solaires en couches minces à base de Cu_2ZnSnS_4 ; Thèse de Doctorat, Département de physique, Université Mentouri de Constantine 1, (2013)*

الفصل الثاني:

الخلايا الشمسية الكهروضوئية

القائمة على CZTS

الفصل الثاني: الخلايا الشمسية الكهروضوئية القائمة على CZTS

1.II. تمهيد

إنَّ التطبيقات الواسعة في مجال الطبقات الرقيقة دفعت الباحثين إلى استحداث طرق مختلفة، لتحضير هذه الأغشية، يرجع هذا الاختلاف إلى تنوع مجالات هذه الطبقات، وبشكل عام يتم تقسيم طرق التحضير إلى طريقتين :

- ✓ طرق التحضير الفيزيائية وهي الترسيب الفيزيائي لأبخرة (PVD)
- ✓ طرق التحضير الكيميائية وهي الترسيب الكيميائي لأبخرة (CVD)

إدًا ما مفهوم الطبقات الرقيقة وماهي طرق ترسيبها؟

2.II. عموميات حول الطبقات الرقيقة

تتكون الطبقات الرقيقة من ترتيب لعناصر مادة ما أو عدة مواد مرسبه في بعدين (مستوي) ، بحيث أن البعد الثالث صغير جدا والذي يعرف بالسلك، ويكمن الفرق الجوهرى بين المادة في الحالة الصلبة (ثلاث أبعاد) وحالة الطبقات الرقيقة أنه في الحالة الأولى (الصلبة) عموما يتم إهمال دور الحدود الحبيبية وكذلك السطوح في الخصائص الفيزيائية والكيميائية، الميزة الأساسية الثانية للطبقات الرقيقة عند التصنيع أن مادة الطبقة الرقيقة تتكاثف دائما على الركيزة (الدعامة)، ولهذا نأخذ بعين الاعتبار أهمية تركيب الركيزة، حيث تؤثر بشكل مباشر على الخصائص الفيزيائية على الناتج النهائي [1]. ومع تواجد خصائص الحجم في الطبقات الرقيقة فإنه يمكن الاقتصاد في استخدام المواد مقابل الحفاظ على الخواص الفيزيائية التي يوفرها الحجم.

3.II. مبدأ ترسيب الطبقات الرقيقة

لترسيب شريحة رقيقة على سطح ركيزة صلبة يجب أن تمر جسيمات المادة المكونة للشريحة عبر وسط ناقل بحيث يكون هذا الوسط في اتصال مباشر مع الركيزة، بمجرد وصول الجسيمات لسطح الركيزة جزء منها يتمسك بالسطح من خلال: قوى Van der Waals أو التفاعل كيميائيا معها بحيث تكون هذه الجسيمات إما: أيونات أو جزيئات وقد تكون ذرات، أما بالنسبة لوسط النقل قد يكون: سائل أو صلب أو غاز أو فراغ:

1- حالة وسط صلب: في هذه الحالة تكون الركيزة في تماس مع المادة المراد ترسيبها لكن الجسيمات فقط تنتشر على الركيزة لتشكل طبقة رقيقة، غالبا ما يكون الحصول على أغشية رقيقة عن طريق التماس بين الجسيمات صعبا للغاية.

2- حالة وسط النقل سائل: تعتبر هذه الطريقة سهلة نسبيا وكمثال على هذا نذكر طريقة: هلام -سائل.

3- حالة وسط النقل غازي أو فراغ: يعتبر هذا الوسط أكثر استخداما في مختلف طرق الترسيب مثل الترسيب الكيميائي للأبخرة، ويختلف الوسط الغازي عن الفراغ في قيمة المسار الوسطي الحر (المسار بين التصادمات) تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة مرجعية لترسيب الطبقات الرقيقة، حيث يمكن استخدام طرق متنوعة، إضافة إلى ذلك فإن تحضير الركيزة خطوة مهمة للحصول على شرائح جيدة (ذات التصاق جيد بالركيزة) وتستخدم عدة تقنيات وأساليب لتحقيق هذه الأغراض [2]

4.11. مراحل توضع الطبقات الرقيقة

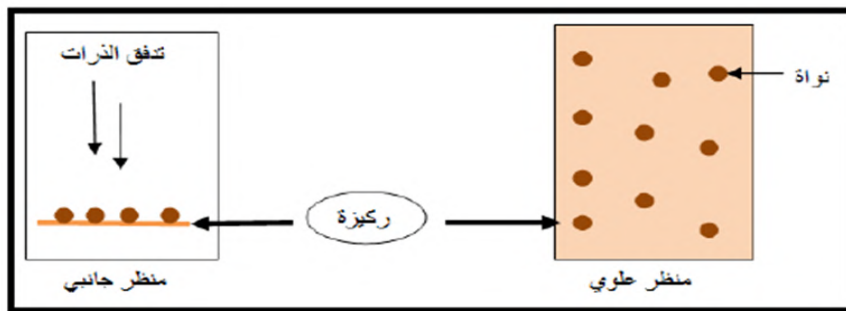
تعد البنية المجهرية للطبقات الرقيقة حساسة للغاية أثناء ترسيبها وكذلك الشروط التجريبية لكل مرحلة من مراحل الترسيب بحيث تخضع مجمل مراحل طرق الترسيب إلى ثلاث خطوات:

- تحضير المواد المرسبة المناسبة على شكل: أيونات،
- أخيرا يتم تكتيف هذه المواد على الركيزة التي تكون في الغالب زجاج، إما بطريقة مباشرة أو عن طريق التفاعل الكيميائي لتشكيل ترسبات صلبة
- نقل هذه المواد المرسبة إلى الركيزة.
- جزيئات و ذرات : كمحلول.

➡ ويحدث في هذه الخطوة الأخيرة المراحل الثلاثة الآتية: - التوضع - الالتحام - والنمو.

1.4.11. مرحلة التوضع (الترسب):

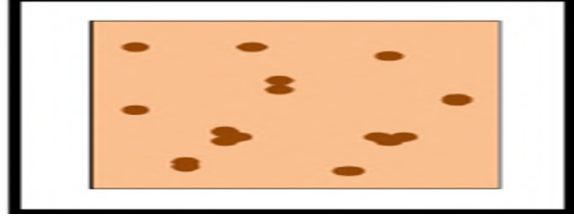
يظهر في هذه المرحلة على الواجهة العلوية للركيزة تجمعات عناصر صغيرة من المادة المرسبة، ترافق هذه الظاهرة التغيرات التي تطرأ على حالة المادة وتمثل هذه التغيرات في نقطة التحول التي تطور بنية المادة إلى بنية فيزيائية وكيميائية جديدة تحول هذه المواد إلى رذاذ ورش على سطح الركيزة ويتم تكتيفها فيزيائيا من قبل سطح الركيزة بحيث تتفاعل ذرات هذه المادة مع سطح الركيزة وتشكل ما يعرف باسم المجموعات أو نوى وتسمى أيضا بالأنوية المنشأة.



الشكل (1.11) مخطط يوضح مرحلة توضع الذرات [3]

2.4.ii الالتحام:

عند زيادة حجم النوى المشكّلة في المرحلة السابقة تتكثف فيما بينها وتتقارب من بعضها تدريجياً مشكلة جزر على سطح الركييزة، بحيث تتميز هذه المرحلة بالالتحام المجموعات فيما بينها لتشكل طبقة تغطي الركييزة [3]



الشكل (2.II) مخطط يوضح مرحلة الالتحام بين النوى [3]

3.4.ii. النمو:

مرحلة النمو هي المرحلة الأخيرة في تشكل الطبقات الرقيقة حيث يزداد حجم الجزر لتقترب من بعضها البعض لتصل إلى مرحلة الالتحام مشكلة حبيبات التي بدورها تشكل الطبقة الرقيقة على سطح الركييزة ويفصل بين الجزر ما يسمى بحدود الحبيبات، فقد لوحظ تجريبياً ظهور ثلاث أنماط لنمو الطبقات الرقيقة وهي:

◀ نمط نمو ثنائي الأبعاد (2D) يتم فيه ترسيب الذرات طبقة على طبقة على الركييزة ويدعى عادة بنمط

(Frank-van der Meerwe).

▶ نمط نمو ثلاثي الأبعاد (3D) وفيه تنمو الطبقات الرقيقة عمودياً على الركييزة على شكل مجموعات ويسمى نمط

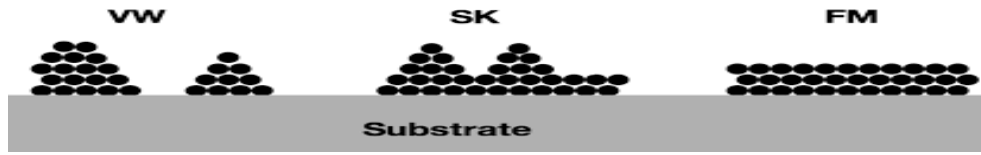
(Volmer-Weber).

▶ نمط المختلط ويسمى عادة (Stanski-Krastanov)، وهو عبارة عن مزيج بين النمطين السابقين وتوضح كل

هذه الأنماط [4] في الشكل التالي (4.II).



الشكل (3.II) يوضح مرحلة نمو الأغشية الرقيقة: (أ) المرحلة الأخيرة للاتحام، (ب) مرحلة تشكل الجزر [3]



الشكل (4.II) يوضح أنماط نمو الطبقات الرقيقة [4]

5.II. تقنيات ترسيب الطبقات الرقيقة

إن التطبيقات الواسعة والمهمة في مجال الطبقات الرقيقة دفعت الباحثين إلى استخدام طرق مختلفة لتحضيرها ونتيجة للتطور العلمي فقد تطور تحضير الطبقات وأصبحت على درجة عالية من الدقة في تحديد سمك الطبقة وتجانسها كما أن استخدام طريقة دون غيرها يعتمد على عوامل عدة من أهمها:

➤ نوع المادة المستخدمة.

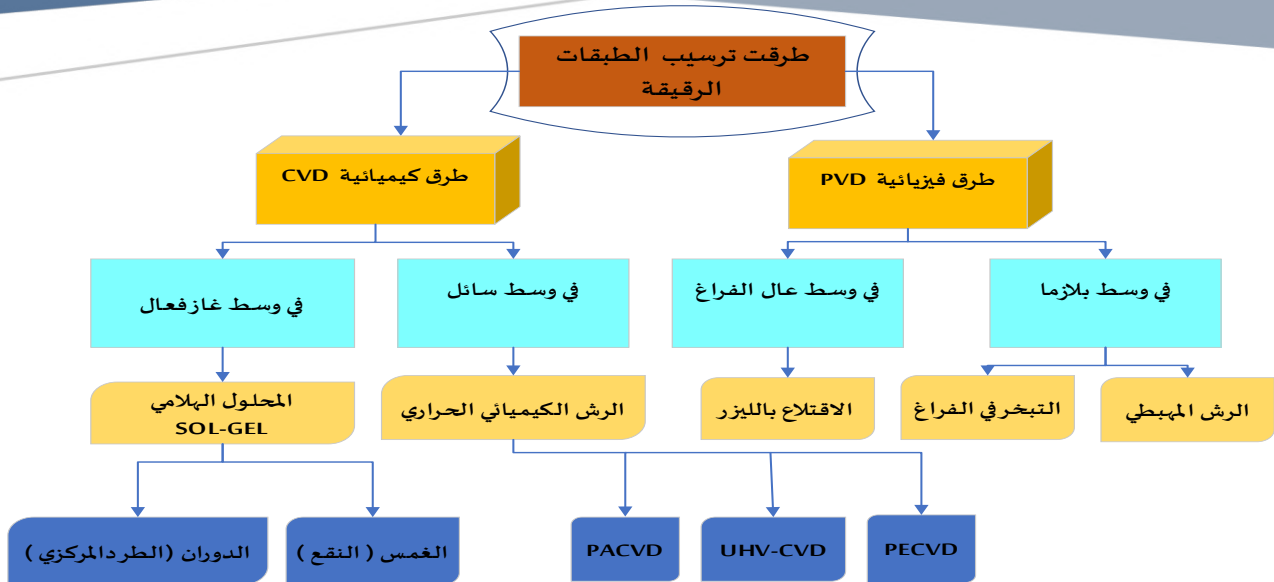
➤ مجال استخدام الطبقات المحضرة.

➤ كلفة التحضير.

➤ طبيعة الركيزة التي سيتم ايداع الشريحة عليه

حيث تكون بعض الطرائق مناسبة لمواد معينة وغير مناسبة لمواد أخرى وبعضها تكون سهلة الاستعمال وبعضها الآخر تكون معقدة أو أقل توفرًا.

تصنف هذه الطرق إلى صنفين أساسيين حسب طرق الترسيب: فنميز طرق فيزيائية و طرق كيميائية. [5]



الشكل (5.11) يمثل مخطط لبعض تقنيات تحضير الأغشية الرقيقة [5]

1.5.11. ترسيب طبقات رقيقة بالطرق الفيزيائية:

تعتمد هذه التقنية على عملية التبخر الحراري للمواد تحت ضغط منخفض كما تمتاز بعدة مميزات مقارنة بطريقة الترسيب الكيميائي للأبخرة (CVD)، فهي تعد من التقنيات:

✓ الغير ملوثة ✓ كما أن الطبقات المترسبة تكون كثيفة وسهلة المراقبة.

من بين طرق الترسيب الفيزيائي للأبخرة الأكثر استخداما:

- | | |
|----------------------------|----------------------------------------------------|
| (a) طريقة التبخر في الفراغ | (c) طريقة الاقتراع (التفتيت أو الاستئصال) بالليزر. |
| (b) طريقة الرش المهبطي | (d) طريقة تقنية التريزيد (Sputtering) [6] |

1.1.5.11 طريقة التبخر في الفراغ

تعتمد هذه التقنية على تبخر المادة المراد ترسيبها، وذلك بتسخينها تحت درجات حرارة عالية وتتم هذه العملية داخل غرفة مفرغة من الهواء في ضغط يتراوح بين $(10^{-4} - 10^{-3})$ Pa. [7]

عند تبخر هذه المادة يحدث لها تكاثف وترسب على سطح الركيزة على شكل طبقة رقيقة، سرعة ترسيب هذه المواد تعتمد على عاملين أساسيين وهما:

✓ درجة حرارة المصدر

✓ والمسافة بين المادة المبخرة والركيزة.

يتم تسخين هذه المواد بعدة طرق منها:

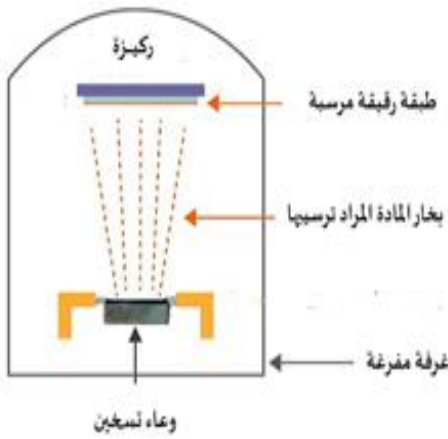
✓ التسخين باستخدام فعل جول بالنسبة

✓ أو التسخين باستخدام حزمة الالكترونات

للمواد سهلة الذوبان

المكثفة عالية الطاقة (5-10 KeV) بالنسبة

للمواد المقاومة للحرارة.



ومن أجل الحصول على أفضل النتائج لا بد أن يكون السطح

عمودي على تدفق البخار

وتبقى هذه التقنية المفضلة وخاصة في تطوير مواد عالية النقاوة [8].

❖ من سلبيات هذه التقنية

✓ تحتاج الى طاقات عالية.

✓ نتيجة درجة الحرارة العالية يتم تفكك الأكاسيد.

✓ عندما يكون الضغط ليس منخفضا بما فيه الكفاية فان

الشكل (6.II) يوضح طريقة الترسيب عن

طريق التبخير تحت الفراغ [2]

الترسيب يكون قليل التماسك. [9]

II. 2.1.5 طريقة الرش المهبطي

توضع في هذه الطريقة الركيزة داخل غرفة تحوي غاز حامل (عادة ما يكون الأرجون Ar) في ضغط

منخفض، هذا الأخير يسبب تفرغ شحني، هذا التفرغ يلعب دورا كبيرا في تأين ذرات الغاز، تسرع

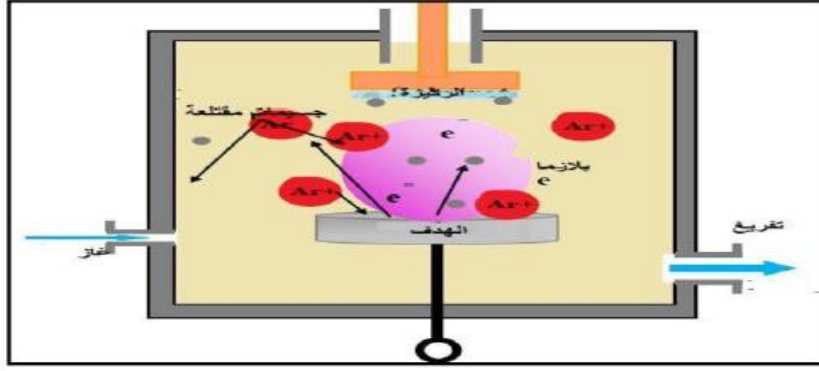
الأيونات الناتجة بواسطة فرق الكمون لتصطدم بالمهبط بطاقة كبيرة (المهبط يكون مكون من المادة المراد

ترسيبها) بحيث يسمى المهبط بالهدف [10]

تقتلع أيونات الغاز المسرعة المصطدمة بالهدف ذراته وتوضع على سطحه، في بعض الحالات يتم إدخال

غاز ثاني بالإضافة إلى الأرجون بحيث يتفاعل كيميائيا مع الذرات المقتلعة لتشكل معها مركبات مرغوبة،

تتوضع على الركيزة كما هو موضح في الشكل (7.II) [11]

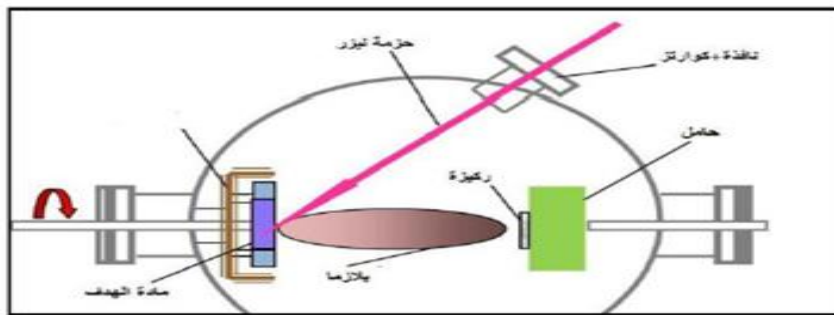


الشكل (7.II) رسم توضيحي لطريقة الرش المهبطي [8]

أما عيوبها	من مزاياها
<ul style="list-style-type: none"> ➤ التكلفة العالية في تركيب جهاز الرش المهبطي. ➤ عملية الترسيب بطيئة [12] 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ الترسيب تحت أجواء مراقبة.

3.1.5.II طريقة الاقتلاع (التفتيت أو الاستئصال) بالليزر

تتمثل تقنية الاقتلاع بالليزر في إرسال حزمة من الليزر على المادة المراد ترسيبها، وتكون استطاعة الليزر عالية جدا بما فيه الكفاية لإخراج كمية من مادة الهدف التي تكون عمودية على سطح الركيزة لتشكيل سحابة من المادة المقتلعة التي تترسب على الركيزة الساخنة وهذا من أجل توفير الطاقة اللازمة لتحفيز تبلور الطبقة الرقيقة بحيث هذه الأخيرة تكون موضوعة على التوازي مع الهدف كما هو مبين في الشكلين (8.II) و (9.II)



الشكل (8.II) رسم توضيحي لطريقة الاقتلاع بالليزر. [13]

ويمكننا وصف عملية الاستئصال بالليزر وفقا لأربع مراحل:

- تفاعل المادة مع الليزر
- التوسع في السحابة
- تشكيل سحابة من البلازما
- تفاعل البلازما مع الركيزة



الشكل (9.II) يوضح عملية الاقتلاع بالليزر. [13]

أما سلبياتها تتلخص فيما يلي	من ايجابيات هذه التقنية
<ul style="list-style-type: none"> ➤ تتطلب دقة عالية في التعامل مع الليزر. ➤ التكلفة باهظة. [13] 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ بساطة تنفيذها. ➤ الالتصاق الجيد. ➤ امكانية استخدام أهداف صغيرة. ➤ لا تتطلب أي مصدر للحرارة المسببة للتلوث داخل الغرفة

2.5.II. الترسيب للطبقات الرقيقة بالطرق الكيميائية

تستخدم هذه الطرق لإنتاج مواد صلبة عالية الأداء وعالية النقاوة حيث تعرض الركيزة إلى مجموعة متنوعة من الأبخرة والتي تتفاعل على سطح الركيزة لتعطي المادة المرغوب فيها، توجد مجموعة كبيرة من طرق الترسيب الكيميائية منها:

- (a) الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما PACVD
- (b) الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض LPCVD
- (c) الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي (UHV-CVD)
- (d) تقنية المحلول الهلامي (Sol-Gel)
- (e) الرش بالانحلال الحراري (CSP)

1.2.5.ii. الترسيب الكيميائي للأبخرة بواسطة البلازما (PACVD)

تستعمل البلازما لتنشيط وتحسين سرعة التفاعل الكيميائي للمجموعة المتطايرة حيث تسمح بترسيب المادة في درجات حرارة منخفضة نسبياً وبالتالي تقل العيوب البلورية الناتجة عن التبريد. ونحصل على طبقة غير متجانسة.

2.2.5.ii. الترسيب الكيميائي للأبخرة تحت ضغط منخفض (LPCVD)

في هذه الحالة تجري التفاعلات الكيميائية تحت ضغط منخفض، الضغط المستخدم في هذه الحالة يكون يتراوح بين $(10^3 - 10) \text{ Pa}$ [14]

3.2.5.ii. الترسيب الكيميائي للأبخرة في الفراغ العالي (UHV-CVD)

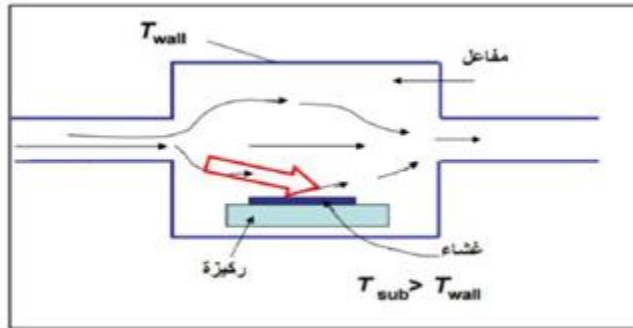
تعتمد هذه الطريقة على الترسيب للمادة تحت ضغط أقل من (10 Pa) .

❖ إيجابيات هذه التقنية:

- ✓ تمكن تبلور الطبقات الرقيقة دون اللجوء الى عملية التلدين.
- ✓ القدرة على التحكم في الطبقة المرسبة خلال عملية الترسيب.
- ✓ انتاج شرائح موحدة السمك وممتازة الالتصاق.

❖ أما سلبياتها:

اعطاء شرائح غير نقية بصفة كبيرة وهذا نتيجة وجود بعض الغازات المتفاعلة للشرائح السابقة كون درجة حرارة تنشيط التفاعل تكون عالية جداً [15].



الشكل (10.II) رسم تخطيطي يوضح ترسيب الأغشية الرقيقة بطريقة البخار الكيميائي [15]

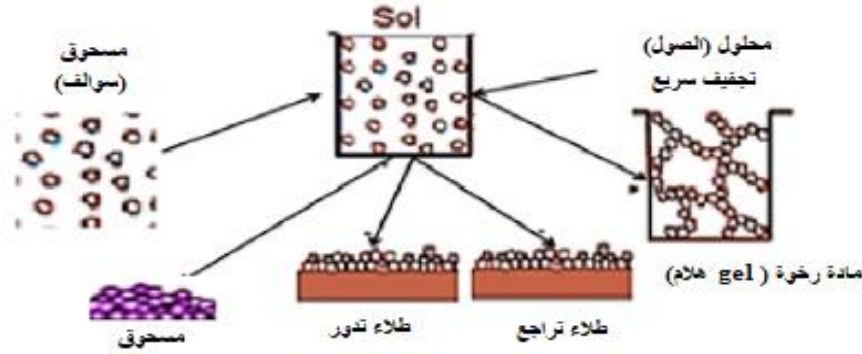
4.2.5.ii. تقنية المحلول الهلامي (Sol-Gel)

عرفت تقنية المحلول الهلامي منذ أكثر من 150 عام، بفضل أعمال العالم (Ebelmen) وتطورت هذه الطريقة بشكل كبير على مدى العقود الثلاثة الماضية.

المبدأ الأساسي لهذه التقنية يتمثل في تحويل المحلول إلى هلام عن طريق مجموعة من التفاعلات الكيميائية عند درجة حرارة الغرفة غالباً لترسيب الهلام يمكن استخدام طريقتين لتشكيل الطبقات الرقيقة

- إما بواسطة الغمس (غمس الركيزة)
- أو عن طريق عملية الطرد المركزي (دوران الركيزة)

[16]



الشكل (11.II) التحويلات الكيميائية من السائل إلى هلام (Sol-Gel) [17]

❖ مزايا تقنية السول-جل [18]

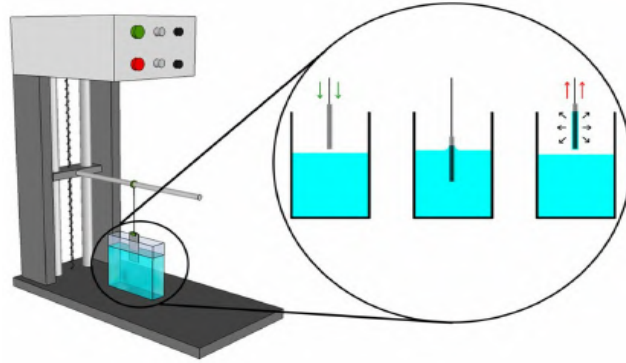
- تكلفة منخفضة
- لزوجة عالية للجامد Gel
- إمكانية تحقيق أغشية على سطوح كبيرة
- منتجات عالية النقاء
- سهولة تحضير المواد وبساطة المعدات
- سهولة التطعيم بكميات كبيرة 10%

4.2.5.ii. طريقة الترسيب بالغمس (النقع) (Dip-Coating)

تعتمد هذه الطريقة على غمس الركيزة في المحلول وتركها لمدة زمنية محددة لترسب الطبقة .
ومن العوامل التي تؤثر في المنتج النهائي من حيث النوع والشكل:

- ✓ سرعة العمودية للغمس
- ✓ وسرعة إخراج الركيزة.

وأخيرا تخضع لعملية المعالجة الحرارية لإعطاء طبقة صلبة ذات نوعية جيدة، الشكل (12.II) يصف تشكل الشريحة أثناء عملية الترسيب بالغمس



الشكل (12.II) رسم تخطيطي يصف تشكل الشريحة أثناء عملية الترسيب بالغمس [18]

II.2.4.2.5. طريقة الطرد المركزي (الترسيب بالدوران) (Spin-Coating)

تعتبر تقنية الطرد المركزي من التقنيات التي يجري تنفيذها بسهولة، كما تسمح هذه التقنية :
✓ بتحقيق طبقات رقيقة متجانسة
✓ وذات سمك رقيق جدا

وتعتبر هذه الطريقة من أسهل طرق الترسيب وتتم في أربع مراحل كما هو موضح في الشكل (13.I). [19]

○ المرحلة الأولى (Deposition)

تنطوي هذه الخطوة على صب المحلول في وسط الركيزة بنفس الكمية لكل طبقة للحصول على طبقات متجانسة ذات سمك متساوي.

○ المرحلة الثانية (Spin up)

وهي تسريع الركيزة في حركتها الدورانية لتبلغ سرعة الدوران (2700 الى 3000 دورة في الدقيقة) وتتميز هذه الخطوة :

بنشر المحلول وتغطية السطح والرش خارج الركيزة [20]

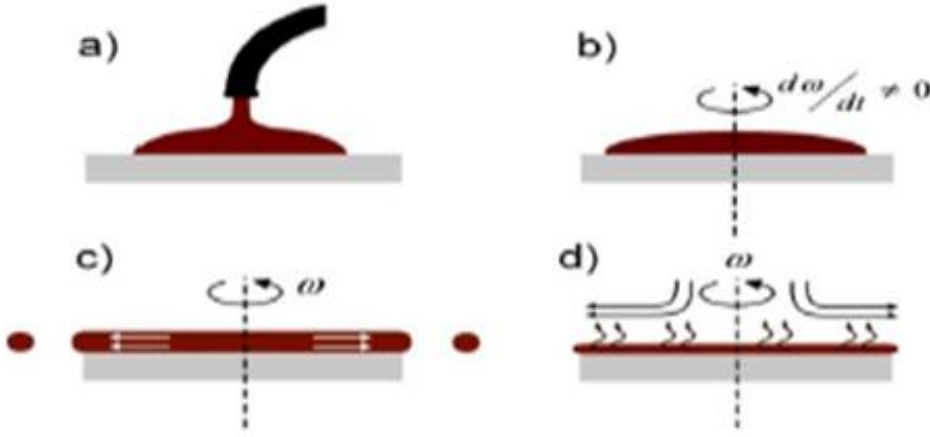
○ المرحلة الثالثة (Spin Off)

يتم تدوير الركيزة بسرعة ثابتة بحيث تهيمن قوى اللزوجة على المحلول ورش المحلول الزائد نتيجة الطرد المركزي وتتم هذه العملية في بضع ثواني.

○ المرحلة الرابعة (Evaporation)

في هذه الخطوة وهي الأخيرة، حيث يتم تبخر المذيبات [19].

يوضح الشكل (13.II) ملخص مراحل توضع الطبقات الرقيقة بالطرد المركزي.



الشكل (13.II) مراحل توضع الطبقات الرقيقة بالطرد المركزي [19]

❖ من ايجابياتها

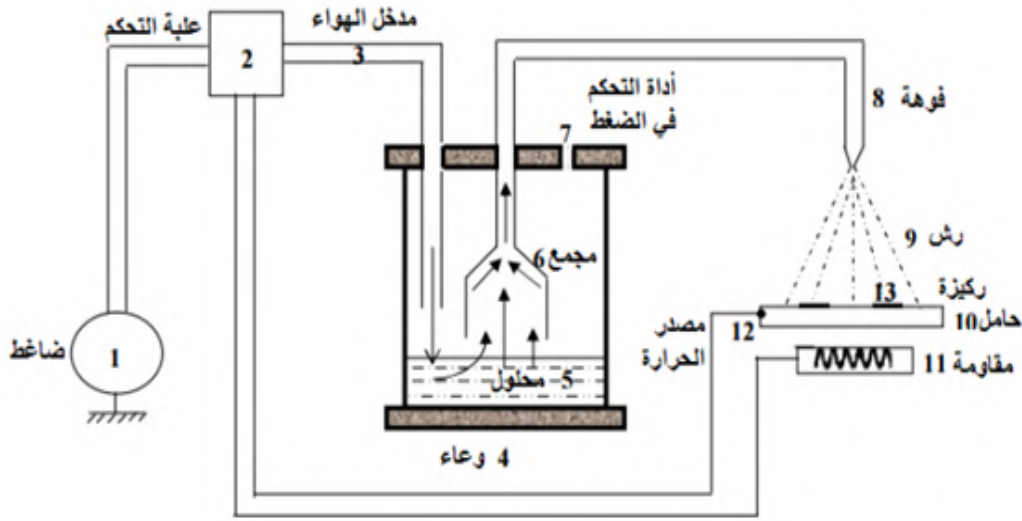
✓ النقاوة العالية.

✓ درجة الحرارة المنخفضة.

II.5.2.5. الرش بالانحلال الحراري: (CSP)

تعد هذه التقنية من الطرق الكيميائية، تطورت في الستينيات من القرن الماضي وذلك بسبب الحاجة الملحة إلى تقنية أقل تكلفة لتحضير الطبقات الرقيقة ذات مساحات كبيرة من الصناعات الكهروضوئية PV بحيث أول من استعمل هذه الطريقة الباحثان Auger و Hotle سنة 1959، اذ قاما بتحضير غشاء من النحاس الأسود على قاعدة من الألمنيوم باستخدامه سطحاً انتقائياً [21].

وهي تقنية تعتمد على رش المحلول الحاوي على العناصر المرغوبة للمركب في صفة أملاح مذابة تتحلل على قاعدة ساخنة إلى درجة التحلل الكيميائي للمادة باستخدام غاز معين (فقد يكون غاز حامل أما في حالة الحاجة لتفاعل المحلول مع غاز معين مثل الأكسجين نستخدم غاز الأكسجين لضغط) في شكل رذاذ (الرش) بحيث تتفاعل المواد الكيميائية مكونة طبقة صلبة (شريحة) مع الركيزة كما هو موضح في الشكل (14.II)



الشكل (14.II) رسم توضيحي لتقنية الانحلال الحراري [3]

✓ العناصر الرئيسية للتركيب هي

1. **ضاغط:** يسمح بضغط الغاز الحامل (في حالتنا الهواء) ، تحت ضغط يمكن التحكم فيه، ما يدفع المحلول للفوهة.
2. **الحامل:** على شكل علبة تتكون من فتحتين، واحد متصل بالضاغط يضمن وصول الهواء والآخر عبارة عن جامع متصل بفوهة طرد قطرات الرذاذ. يتم وضع الكل على مصعد قابل للتعديل للتحكم في المسافة بين الفوهة والركيزة.
3. **البخاخة:** التي تحت تأثير الضغط، تسمح بتحويل محلول البداية إلى نفاثة من القطرات الدقيقة جدا، ويتم من خلالها رش الركيزة بالمحلول.
4. **مقياس حرارة:** يقيس درجة الحرارة.
5. **منظم الحرارة:** يحدد درجة حرارة العمل.
6. **حامل الركيزة:** يتكون من لوح تسخين (مقاومة كهربائية) ، يمكن تنظيم درجة حرارتها باستخدام منظم حرارة وحرارية.

حيث يعتبر حجم القطرة له دور كبير في تشكيل الطبقة الرقيقة.

ففي حالة ما إذا كان حجم القطرة كبيرا نسبيا فان الحرارة الممتصة تكون غير كافية لتبخير المحلول، فعند

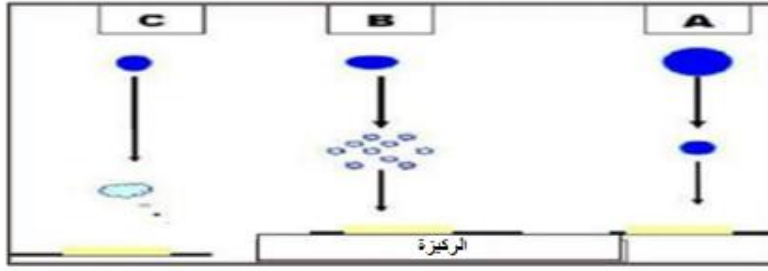
اصطدام القطرة بالركيزة تتكون طبقة غير متجانسة وبذلك يؤثر هذا في خواص الغشاء الفيزيائية (الحالة A)

👉 أما إذا كان حجم القطرة صغير جدا فإنها تجف قبل وصولها الى الركيزة (الحالة C)

👉 أما إذا كان حجمها متوسط وهي الحالة المثالية (الحالة B) للترسيب اذ يتبخر المذيب قبل وصوله الى القاعدة

وبالتالي يصل الى الركيزة الساخنة على هيئة بخار فيحصل التفاعل لتكوين غشاء.

الشكل (15.II) يبين حجم القطرات المذكورة سابقا.



الشكل (15.II) حالات الترسيب المختلفة اعتمادا على حجم القطرة المتكونة [21]

❖ من مزايا هذه التقنية [23.22]

1. تقنية اقتصادية وذلك لكون الأجهزة المستخدمة لا تحتاج إلى أجهزة تفريغ أو منظومات معقدة ومكلفة.
2. يمكن ترسيب الأغشية على مساحات واسعة اذ تكون الأغشية المحضرة ذات التصاقه جيدة واستقراره عالية في خواصها الفيزيائية مع مرور الزمن.
3. يمكن تغيير عوامل الترسيب بسهولة للحصول على أغشية بمواصفات منتقاة من حيث الخواص التركيبية والضوئية والكهربائية وذلك عن طريق مزج مادتين أو أكثر.
4. يمكن تحضير أغشية لمدى واسع من المواد ذات درجات الانصهار العالية التي يصعب تحضيرها بطرق أخرى.
5. تمكن من الترسيب وطلاء الركائز ذات التركيب المعقدة.
6. عملية الترسيب تكون موحدة نسبيا وذات جودة عالية.
7. لا تحتاج إلى درجات حرارة مرتفعة أثناء عملية الرش.
8. يتم استخدام تقنية الرش بالانحلال الحراري لترسيب الأغشية الرقيقة على الزجاج

■ من سلبيات هذه التقنية

1. تتطلب الكثير من الجهد والوقت للحصول على طبقات متجانسة.
2. تستخدم فيها المحاليل الكيميائية فقط أي لا يمكن ترسيب مسحوق المادة بشكل مباشر.

خلاصة:

كان هذا الجزء بمثابة عرض مفصل حول الطبقات الرقيقة وآليات تشكيلها عبر مختلف الخطوات، بالإضافة إلى تقنيات الترسيب المتبعة للحصول عليها معرجين على أهم وأشهر هذه التقنيات، فقد وجد من خلاله أن لكل طريقة ترسيب مزايا وعيوب وبالتالي يمكن تفضيل واحدة على الأخرى على حسب شروط التطبيقات المتاحة.

6. II. الخلايا الكهروضوئية المتكونة من المركب CZTS

في هذا الجزء سوف نقدم لمحة عامة عن الخصائص الأساسية لـ Cu_2ZnSnS_4 وهي هيكلها البلوري، خصائصها الكهربائية والبصرية ومخطط الطور. كما سيتم تقديم وصف موجز للتقنيات والأساليب التجريبية لترسيب هذه المادة.

II. 1.6. أهمية المركب CZTS للخلايا الكهروضوئية

يتكون CZTS من عناصر:

- وفيرة في القشرة الأرضية: (Cu: 50 ppm, Zn: 75 ppm, Sn: 2,2 ppm, S: 260 ppm)
- غير سامة نسبياً مقارنة بعناصر الخلية CIGS التي تحتوي على الغاليوم والاندسيوم [24-25].
- تجعل من خصائصها الضوئية (فجوة النطاق المباشر ومعامل الامتصاص العالي) مادة واعدة في تطوير الطبقات الرقيقة للأجهزة الكهروضوئية.

تستخدم التكنولوجيا القائمة على CZTS:

- المواد التي تتجنب المعادن الثقيلة
- متاحة بسهولة
- تكلفة أقل

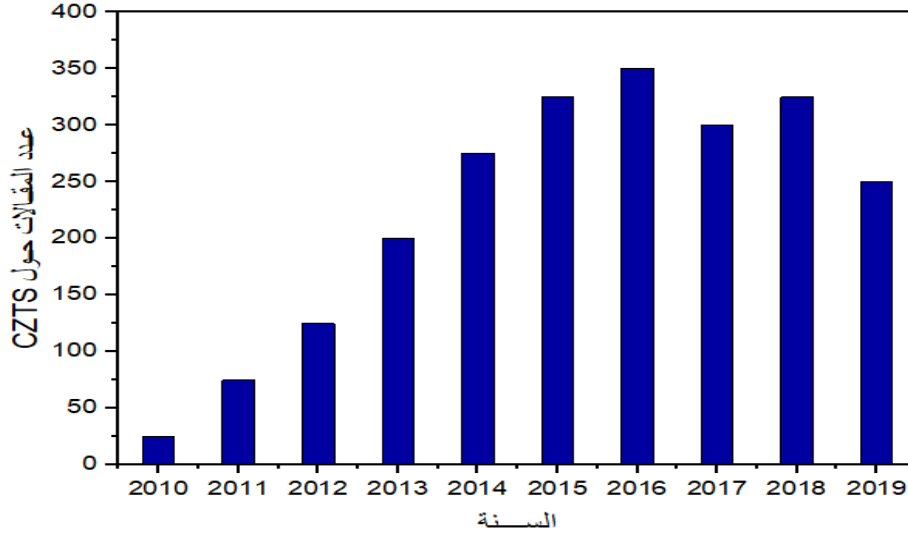
في ظل هذه المواد يتمثل الهدف في إنشاء الجيل التالي من تكنولوجيا الطاقة الشمسية إلى:

- تقليل من تكلفة توليد الكهرباء
- تمكين الطاقة الشمسية من أن تصبح بديلاً لمصادر الطاقة القائمة على الكربون في كل مكان.

في الواقع، نظرًا للاهتمام بمواد الكستريت، تم تخصيص العديد من الأعمال البحثية لتصنيع CZTS ودراسة خصائصه.

يوضح الشكل (16.II) تطور عدد المنشورات السنوية المتعلقة بـ CZTS.

لذلك هناك اهتمام مستمر بدمج أغشية CZTS في الخلايا الشمسية.



الشكل (16.II) تطور البحوث المنشورة حول الأغشية الرقيقة Cu_2ZnSnS_4

خلال الفترة الممتدة من 2010-2019 مأخوذة من (قاعدة البيانات: شبكة العلوم)

Web of Science ResearcherID

تم إنشاء المركب Cu_2ZnSnS_4 في عام 1967 بواسطة نيتشه وزملائه [26]. ومع ذلك، فقد تم دمجها فقط في الخلايا الكهروضوئية (PV) سنة 1996 [27].

في الواقع قام كاتاغيري وزملائه [27] بتصنيع أغشية CZTS على ركائز (زجاج/Mo) بطريقة تبخير الحزمة الإلكترونية، متبوعة بالتلدين في وسط مكون من غاز الازوت N_2 وكبريتيد الهيدروجين H_2S (5%).

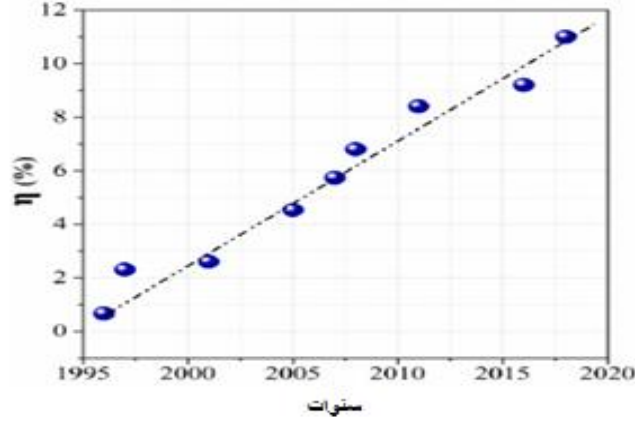
يتبع هذا التلدين ترسيب طبقة من CdS (أشباه الموصلات من نوع n)، بعد ذلك ترسيب طبقة ZnO: Al عن طريق الرش لتشكيل مكسد (طبقات) من نوع ZnO: Al / n-CdS / p-CZTS / Mo / SLG.

قدمت هذه الخلية كفاءة تحويل الطاقة بنسبة 0.66 % مع جهد دائرة مفتوح $V_{oc} = 400$ mV

في وقت لاحق قام كل من فريدلمير وآخرون [28] سنة 1997 م بتحسين كفاءة التحويل الى 2.3 % ورفع جهد الدائرة المفتوحة V_{oc} الى 470 eV على نفس الهيكل.

ولذلك أدت هذه الدراسات الأولى إلى البحث عن استراتيجيات فعالة لتحسين خصائص الأغشية الرقيقة CZTS.

زاد الأداء الكهروضوئي للخلايا الشمسية CZTS بشكل ملحوظ في السنوات الأخيرة. يوضح الشكل (17.II) تطور الخلايا الشمسية الكهروضوئية بعد 22 عامًا من البحث.



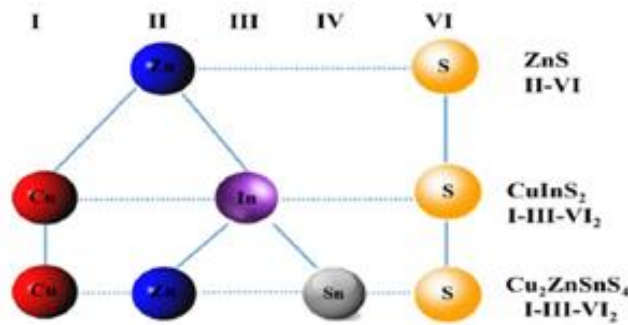
الشكل (17.II): بيان تطور الكفاءة القصوى للخلايا الكهروضوئية القائمة على $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ خلال الفترة الممتدة من 1996-2018 [29-30].

6.II. 2. الخصائص الفيزيائية للمركب CZTS

1.2.6.II. البنية البلورية

تُشتق أشباه الموصلات القائمة على CZTS من بنية كالكوبيرايت لـ CuInS_2 (CIS)، حيث يتم استبدال نصف ذرات الإنديوم بذرات الزنك والنصف الآخر بالقصدير.

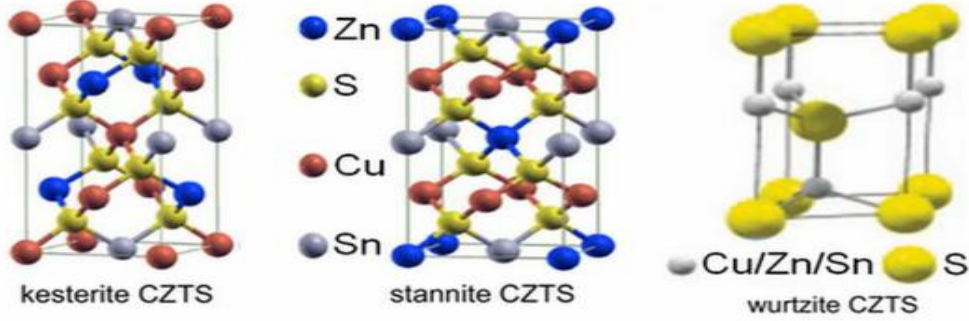
أما بالنسبة لأشباه الموصلات في CIS، فهي مشتقة من ZnS الذي يتبلور في هيكل السفاليريت المكعب (Zinc-Blende). يوضح الشكل (18.II) مخطط الاستبدالات المتتالية الممكنة



الشكل (18.II): عائلات أشباه الموصلات الثنائية والثلاثية التي يتم اشتقاق CZTS منها [31]

تتبلور مادة CZTS في ثلاث بنيات بلورية: kesterite-KS و stannite-ST و Wurtzite [32،31]

تم توضيح البنية البلورية لهذه الهياكل في الشكل (19.II)



الشكل (19.II) تبلور مادة CZTS في ثلاث بنيات بلورية [32،31]

2.2.6.II. الخواص البصرية: يمتلك $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

■ معامل امتصاص عال يصل إلى 10^4 cm^{-1} في نطاق الإشعاع المرئي [34،33]. هذا يعني أن الطبقات الرقيقة بسمك من $(1-2) \mu\text{m}$ يمكنها امتصاص كل الضوء الساقط تقريباً ويمكن استخدامها بفعالية في التحويل الكهروضوئي.

■ CZTS عبارة عن أشباه موصلات ذات فجوة نطاق مباشرة من رتبة 1.56 eV [35،34،33].

ومع ذلك، فقد لوحظ تجريبياً أن قيمة فجوة الطاقة (E_g) تعتمد إلى حد كبير على نقاء CZTS وتكوينها.

بين العديد من الباحثين [37-36] تأثير الاختلاف في التركيب الكيميائي على قيمة E_g .

حيث أظهر كل من: *Tanaka et al* [36] أن قيمة فجوة النطاق لـ CZTS زادت من 1.40 eV إلى 1.62 eV عندما انخفضت نسبة الكاتيون ($\frac{[Cu]}{([Zn] + [Sn])}$) من 1 إلى 0.8. من ناحية أخرى يؤدي التطعيم بالعناصر:

Ag ، Mg ، Cd ، Ga ، Si ، Ge ، Sb ، Mn ، Fe ، Ni [38] إلى اختلاف في قيمة E_g لـ CZTS و CZTSe.

طور *Gunawan et al* [39] أغشية: $\text{Cu}_2\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SnS}_4$ زادت فجوة الطاقة بها من 1.35 eV إلى 1.7 eV

مع تركيز الحديد.

وجد حمدي وآخرون [40] أن E_g لمركب $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x})\text{S}_4$ وصل إلى 1.7 eV لمحتوى سيليكون يساوي $x = 0.5$.

3.2.6.ii الخصائص الكهربائية

CZTS هو أشباه موصلات من النوع p النقية (بدون أي تطعيم) بسبب عيوب بلورية.

يمكن أن تتشكل عدة أنواع من العيوب أثناء نمو أغشية CZTS:

■ العيوب الشاغرة vacancy defect (V_S و V_{Sn} و V_{Zn} و V_{Cu})

عيوب الشغور هي مواقع شبكية يتم شغلها في بلورة كاملة ولكنها شاغرة. إذا تحركت ذرة مجاورة لتحتل الموقع الشاغر فإن الفراغ يتحرك في الاتجاه المعاكس للموقع الذي كانت تشغله الذرة المتحركة. يضمن استقرار التركيب البلوري المحيط أن الذرات المجاورة لن تنهار ببساطة حول الفراغ.

في بعض المواد تتحرك الذرات المجاورة في الواقع بعيداً عن مكان شاغر، لأنها تواجه جاذبية من الذرات الموجودة في البيئة المحيطة. يُطلق على الشغور (أو زوج من الوظائف الشاغرة في مادة صلبة أيونية) أحياناً اسم عيب شوتكي.

■ العيوب الاستبدالية impurity substitutional (Sn_{Zn} و Zn_{Sn} و Sn_{Cu} و Cu_{Sn} و Zn_{Cu} و Cu_{Zn})

تعمل هذه الشوائب على طرد ذرات البلورة المستضيفة لها من مواقعها الاعتيادية (مواقع نقاط الشبكة الدورية للبلورة المستضيفة)، لتحل محل تلك المواقع نفسها، وهذا يكون ممكناً عندما يكون حجم الذرة الشائبة مقارباً لحجم ذرات البلورة المستضيفة أو أكبر منها قليلاً.

■ العيوب الخالية أو البينية impurity interstitial (Sn_i و Zn_i و Cu_i)

تعمل هذه الشوائب على إقحام أنفسها في مواقع بين مواقع الشبكة الاعتيادية، أي بين مواقع الذرات الأصلية للبلورة المستضيفة لها، نظراً لما تتمتع به ذرات مثل هذا النوع من الشوائب من امتلاكها أنصاف أقطار ذرية صغيرة عند مقارنتها بالمسافات البينية الفاصلة بين المستويات الذرية للبلورة المستضيفة.

ومن الجدير بالذكر أنه فضلاً عن كون فارق أنصاف الأقطار الذرية لكل من ذرات المادة

الشائبة والمادة المشابة ذات علاقة في تحديد طبيعة استجابة المادة المشابة لذرات المادة الشائبة من حيث الموقع والسلوك إلا أن نسبة الملىء أو الرص (Packing Fraction) لطبيعة التركيب البلوري للمادة المشوبة فيما إذا كانت ذات تركيب

بلوري مكعب نوع (SC) أو نوع (BCC) أو نوع (FCC) ذات تأثير إضافي في تحديد طبيعة هذه الاستجابة [41].

أفاد كل من Chen et al [42] من خلال حساباتهم النظرية أن الخاصية p لـ CZTS مرتبطة بشكل أساسي بوجود

عيوب استبدالية من نوع Cu_{Zn} ،

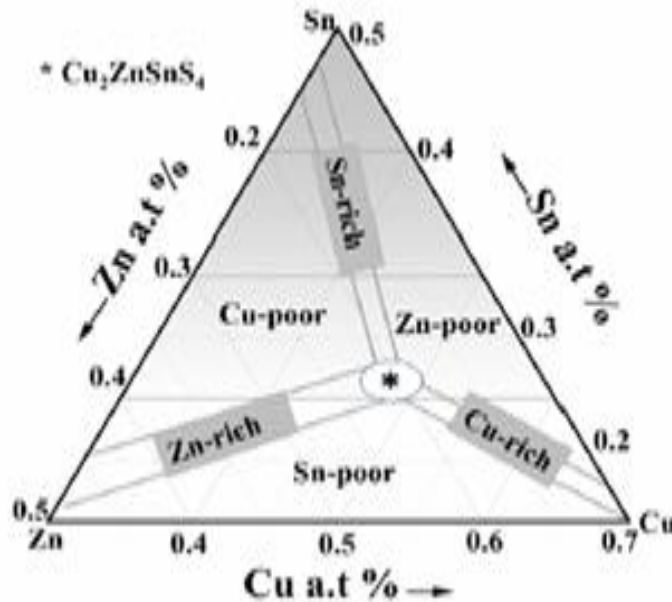
علاوة على ذلك، تعتمد كثافة حاملات الشحنة على ظروف الترسيب وتكوين CZTS.

6.3.ii. مخطط الطور للمركب CZTS

إن الخصائص الفيزيائية لأغشية CZTS حساسة لتغير تركيبها الكيميائي. لذلك فإن التحكم في هذه التركيبة أثناء نمو CZTS أمر ضروري للحصول على مرحلة الكستريت وهو أمر ضروري لأداء الخلايا الكهروضوئية الجيد. ومع ذلك فإن تصنيع مرحلة مستقرة ونقية من CZTS مهمة معقدة للغاية وصعبة بسبب عدة عوامل:

أولاً وقبل كل شيء القياس المتكافئ المعقد لعناصره الأربعة المكونة كل منها يتصرف بشكل مستقل عن العناصر الأخرى اعتماداً على ظروف التوليف. من ناحية أخرى يؤدي وجود منطقة توازن ضيقة إلى التعايش بين مراحل ثانوية ضارة للغاية بالخصائص الكهروضوئية للخلايا الشمسية القائمة على CZTS.

أظهر عمل Olekseyuk et al [43] و Scragg et al [44] على مخطط الطور لهذا النظام الرباعي الشكل (20.II) أن تكوين CZTS أحادي الطور موجود فقط في منطقة استقرار ضيق وأن الانحراف عن التركيب المتكافئ يؤدي بسهولة إلى ظهور أطوار طفيلية مثل Cu_xS و ZnS و SnS_x والتي ستتنافس مع المرحلة النقية من CZTS.



الشكل (20.II) مخطط الطور الثلاثي يمثل منطقة استقرار CZTS ويشير إلى مناطق تواجد الأطوار الثانوية [44]

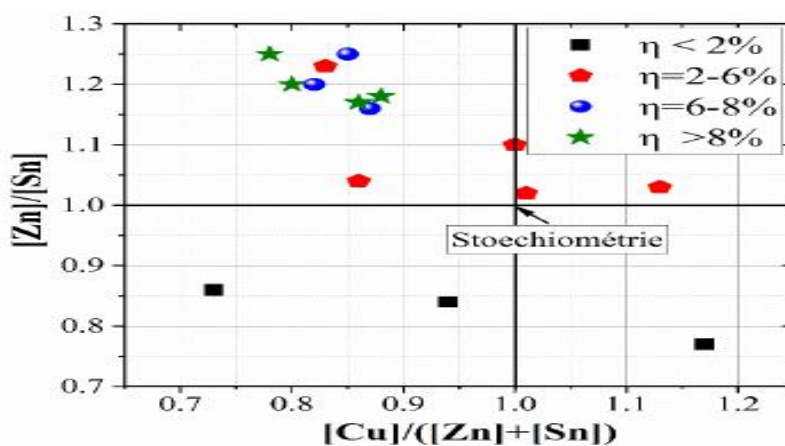
يمثل الرسم التخطيطي الموضح في الشكل (20.II) مثلثاً ثلاثي الأبعاد، يشير كل جانب منه إلى النسبة المئوية الذرية لأحد الكاتيونات الثلاثة، تم تمييز عدة مناطق تتوافق مع مناطق تكوين المراحل الثانوية، بالنسبة للتركيبات الغنية

بالنحاس والفقيرة في الزنك والقصدير تظهر المرحلة الثانوية Cu_xS بسهولة. في هذه المنطقة لا يتم استبعاد المراحل الثلاثية القائمة على $Cu-Sn-S$. لذلك فإن القياس المتكافئ الغني بالزنك والفقير في النحاس يفضل بشكل أساسي تكوين ZnS . تمثل المنطقة الموجودة في الوسط والتي يُشار إليها بعلامة النجمة منطقة وجود الطور الفردي من **CZTS**. أخيراً تم إثبات في العديد من الدراسات [48,47,46,45]، مجمعة في الشكل (22.II) أن أفضل إنتاجية للخلايا الشمسية في **CZTS** تتوافق مع:

- ✓ تركيبة تحت المتكافئ **sous-stoechiométrique** في النحاس
- ✓ والقياسات المتكافئة الزائدة **sur-stoechiométrique** في الزنك

في الواقع، كما هو موضح في الشكل (21.II) تحترم غالبية الخلايا الشمسية النسب الذرية المثلى التالية

$$0.75 < \frac{[Cu]}{([Zn] + [Sn])} < 0.87 \text{ et } 1.14 < \frac{[Zn]}{[Sn]} < 1.25$$



الشكل (21.II) رسم بياني يوضح أفضل كفاءات الخلايا الشمسية القائمة

على (نوع p) Cu_2ZnSnS_4 بناء على نسب الكاتيون الخاصة بها $\frac{[Cu]}{([Zn] + [Sn])}$ و $\frac{[Zn]}{[Sn]}$ [48-45]

7.II. تصنيع خلية على أساس Cu_2ZnSnS_4

تتكون الخلية الشمسية من مجموعة من طبقات أشباه الموصلات الرقيقة بسمك إجمالي يبلغ حوالي $5 \mu m$

الشكل (5.II). الركيزة لهذا المكون الإلكتروني مصنوعة من الزجاج أو ITO.

تمثل الخطوة الأولى في تصنيع الخلية الكهروضوئية في ترسيب طبقة من الموليبيديوم Mo أو ITO بسمك $1 \mu m$

تشكل هذه الطبقة الاتصال الأومي الخلفي للخلية؛ يضمن الالتصاق بين الطبقة النشطة للخلية (الطبقة الماصة) والركيزة.

1.7.11 الطبقة الأكثر أهمية في الخلية الكهروضوئية

هي **الطبقة الماصة**: (Cu_2ZnSnS_4 في حالتنا)، لأنها مسؤولة عن:

▶ امتصاص الإشعاع الشمسي. ▶ وتوليد حاملات الشحنة (الإلكترونات وثقوب).

بشكل عام هناك أربع طبقات رئيسية في الخلية الشمسية ذات الأغشية الرقيقة الشكل (22.II) بالإضافة إلى الركيزة.

- **الركيزة**: بشكل عام يستخدم الزجاج، و يمكن استخدام ركائز معدنية أو ركائز مرنة.
- **الاتصال السفلي**: هو اتصال أومي، في معظم الحالات يكون Mo أو ITO
- **الطبقة الماصة**: مكونة من شبه موصل من النوع p .
- **الطبقة العازلة**: مكونة من شبه موصل من النوع n، غالبًا يكون: ZnO، ZnS، CdS.... إلخ
- **طبقة أكسيد شفافة موصلة TCO** : ITO (أكسيد القصدير الإنديوم) أو ZnO مطعم بـ Al.

1. الطبقة الماصة

يجب أن تكون الطبقة الماصة مصنوعة من مادة ذات معامل إمتصاص مرتفع في النطاق المرئي، لذلك يفضل أن يكون لهذه الأخيرة:

- ✓ فجوة نطاق مباشرة؛ تكون قيمتها في حدود $(1.4-1.6) eV$
- ✓ يجب أن تكون شبه موصل من النوع p [49].

2. الطبقة العازلة

الطبقة العازلة عبارة عن طبقة بين الطبقة الماصة وطبقة أكسيد موصل شفاف (TCO). إذا تم إجراء تلامس مباشر بين طبقة ماصة و طبقة TCO، فقد يوجد تقاطع كهروضوئي، لكن كفاءته ستكون محدودة بسبب:

- عدم ملاءمة العصابات الممنوعة.

- تيارات ضائعة (تسرب) نتيجة وجود مناطق مضطربة عند الحدود الحبيبية.
- لذلك من الأفضل إدخال طبقة رقيقة تسمى **طبقة عازلة** بين هذين المركبين من أجل تحسين أداء الخلية.

يجب أن يكون لهذه الطبقة الخصائص التالية:

- فجوة نطاق وسيطة تسمح بالانتقال السلس بين تلك الخاصة بأشباه الموصلات وتلك الخاصة بالموصل الشفاف TCO، أي قيمتها تتراوح بين eV (2.4 و 3.2).
- شبه موصل من النوع n لتشكيل تقاطع مع الطبقة الماصة التي تكون من النوع p ؛ علاوة على ذلك و من أجل تجنب آثار تيارات ضائعة ، يجب أن تكون الموصلية أقل من تلك الموجودة في الطبقة الماصة، أي في حدود $10^{-3} (\Omega.cm)^{-1}$.
- من الناحية الشكلية، يجب أن تكون متجانسة للغاية لتجنب أي تأثير يؤدي إلى قصر كهربائي (sc) عند حدود الحبيبية.

3. طبقة أكسيد موصل شفاف (TCO)

يجب أن تكون هذه الطبقة:

☞ شفافة وموصلة (ناقلة) في نفس الوقت في مجال الطيف الشمسي

☞ يجب أن يكون انتقال الطبقات أكبر من 80 %.

☞ يجب أن تكون موصلية هذه الطبقات نفسها أكبر من $10^{-3} (\Omega.cm)^{-1}$

يتم الحصول على هذه الخصائص باستخدام طبقات رقيقة من SnO_2 و In_2O_3 وسبائك ITO و ZnO . شفافيتها مرتبطة بقيمة النطاق الممنوع، بينما تعتمد خواصها الكهربائية على تكوين الطبقات وعلى أي تطعيم. بشكل عام يتم ترسيب أول طبقة غير مطعمة من ZnO مرفوقة بطبقة مطعمة بـ $ZnO: Al$ أو ITO. في الواقع طبقة ZnO النقية غير موصلة، تمنع أي تسرب للتيار بين الطبقة الماصة والتلامس العلوي. لقد ثبت أنه يمكن تجنب هذه الطبقة إذا تم ترسيب طبقة عازلة سميكة (CdS على سبيل المثال) [50].



الشكل (22.II) هيكل عام لخلية الشمسية قائمة على CZTS

8.ii. تطور الاعمال البحثية حول الطبقة الماصة CZTS

- **في عام 1977** أبلغ Wagner et al [51] عن تطوير أول خلية شمسية رباعية I₂-II-IV-VI₄. تم ترسيب طبقة من CdS (نوع n) على طبقة من Cu₂CdSnS₄ بطريقة التبخير الحراري لتشكيل وصلة (تقاطع) pn. ذكر الباحثون أنه نظرًا لمقاومة السلسلة الكبيرة، بلغ عامل الشكل 30 % مما يحد من الكفاءة إلى 1.6 %.
- **في عام 1988** طور كل من Ite et Nakazawa [52] التأثير الكهروضوئي في الوصلة الغير المتجانسة الذي يتكون من أكسيد الكادميوم والقصدير كموصل شفاف و CZTS على ركيزة من الفولاذ المقاوم للصدأ وأبلغ عن جهد دائرة مفتوحة 165 mV. في وقت لاحق قامت نفس المجموعة بتحسين الجهد حتى 265 mV باستخدام نفس الجهاز [53].
- **في عام 1997** كاتاجيري وآخرون [54] ذكروا في أول عمل لهم على أغشية CZTS الرقيقة للخلايا الشمسية لقد أعدوا أغشية CZTS الرقيقة على ركيزة "Mo" بالكبريت". أعطت الخلايا المصنعة: Al / ZnO / CdS / CZTS / Mo / SLG، كفاءة تحويل بنسبة 0.66 %. وعامل الملئ (FF) بنسبة 27.7 % وجهد دائرة مفتوحة Voc = 400 mV و تيار قصر الدارة Jsc = 6 mA/cm² تُعزى هذه الكفاءة المنخفضة إلى تدهور عامل الملئ FF بسبب المقاومة العالية لطبقة النافذة.
- **في عام 1999** أبلغ فريق كاتاجيري [55] عن تحسن في كفاءة التحويل بنسبة تصل إلى 2.63 %.
- **في عام 2001** قام كاتاجيري وزملاؤه [56] بتحسين كفاءة الخلية الشمسية المبخرة القائمة على CZTS évaporée حتى 2.62 % باستخدام طبقة عازلة CdS ترسبت بواسطة تقنية CBD، وأغشية موصلة شفافة من ZnO: Al المودعة عن طريق ترشيش الترددات الراديوية CO-المغنونون Deposés par le co-magnétron radiofréquence de pulvérisation. في عمل آخر [57] ذكروا أن أعلى جهد للدائرة المفتوحة هو Voc = 735 mV لخلايا CZTS الشمسية.
- **في عام 2003** قامت نفس المجموعة بالتحقيق في تأثير إضافة الصوديوم في تصنيع خلايا CZTS باستخدام ركيزة Na₂S / Mo / SiO₂ / SLG. أظهر الجهاز كفاءة 5.45 % وعامل شكل 60 % [58]. ثم قامت مجموعة Jimbo وزملاؤه [59] بتحسين كفاءة الخلايا الشمسية CZTS إلى 5.74 %. وذكروا أن أفضل نسب الكاتيون لمركبات الكبريت (CZTS) هي Cu / (Zn + Sn) = 0.87 و Zn / Sn = 1.15 وخلصوا إلى أن أفضل أغشية CZTS يجب أن تكون غنية بالنحاس.

- **في عام 2008** أبلغ كاتاجيري وزملاؤه [60] عن كفاءة بنسبة 6.8 % لخلية قائمة على CZTS عن طريق نقع (غمس) طبقة CZTS على Mo في الماء منزوع الأيونات (DIW) بعد تكوين طبقة CZTS. وجدوا أن نقع DIW بشكل انتقائي يزيل جزيئات أكسيد المعدن في طبقة CZTS.
- قام Araki وزملاؤه [61]، بترسيب ستة أنواع من السلائف مختلفة على Mo عن طريق كبريتات السلائف كهربائياً. تم كبرته المواد الأولية المترسبة عند 560°C لمدة ساعتين في خليط من غازين $N_2 + S_2$ لتكوين طبقات رقيقة من CZTS، وهذا الجهاز يعطي كفاءة تحويل 1.79 %.
- **في عام 2009** أراكي وآخرون [62] قام بتحضير طبقات CZTS عن طريق الترسيب الكهربائي، باستخدام عملية ترسيب المحلول مع كبريتات النحاس، وكبريتات الزنك وكلوريد القصدير، وحصل على خلية 0.98 % بعد ذلك، أراكي وآخرون [64] قدم لأول مرة عملية الترسيب الكهربائي المشترك للسلائف المعدنية. بلغت الخلية الشمسية المستندة إلى CZTS عن كفاءة تحويل تبلغ 3.16 % لمنطقة نشطة تبلغ 0.15 cm^2 .
- **في عام 2010** حقق Scragg وآخرون [63] تحسناً كبيراً في التوحيد المجهرى والعياني لطبقات CZTS المترسبة عن طريق الترسيب الكهربائي للسلائف الأولية تم إنتاج السلائف بترتيب تكديس Cu / Sn / Cu / Zn، وكبريتها لتشكيل أغشية CZTS. حقق أفضل تركيب تم إنتاجه كفاءة بلغت 3.2 %.
- **في عام 2011** أبلغ Moholkar وآخرون [64] عن النتائج التالية حول تحضير الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة CZTS باستخدام PLD. أظهر التركيب جهداً لدائرة مفتوحة (Voc) يبلغ 585 mV، وتيار دائرة قصر $(J_{sc}) = 6.74 \text{ mA/cm}^2$ وعامل الشكل (FF) بنسبة 51 %، وكفاءة تحويل 2.02 %.
- **في عام 2012** استخدم واشيو وزملاؤه [65]، سلائف الأكسيد مع ترسيب بخار الغلاف الجوي المفتوح (OACVD). الخلايا الشمسية الملفقة باستخدام SLG / Mo / CZTS / CdS / Al: أسفرت بنية ZnO / Al عن كفاءة بنسبة 6.03 %.
- **في عام 2013** أعد Cho وآخرون [66] طبقات رقيقة من CZTS باستخدام تقنية "الصق" الترسيب. عن طريق تطبيق التلدين ثم الكبريت لأغشية CZTS متعددة الكريستالات. الخلايا المنتجة باستخدام هذه التقنية لها مردود 3.02 % الأعمال على الخلايا الشمسية المتقطعة CZTS. قام Patel et al [67] بتصنيع خلية CZTS / CdS بالكامل عن طريق عملية الانحلال الحراري بالرش spray pyrolyse. أظهرت الخلية الشمسية جهد الدائرة المفتوحة $V_{oc} = 157.25 \text{ mV}$ ، وكثافة تيار دائرة القصر $I_{sc} = 3.024 \text{ mA/cm}^2$ وعامل البنية $FF = 24.77 \%$.

9.II . خلاصة

CZTS عبارة عن شبه موصل له خصائص كهروضوئية ممتازة مثل :

✓ فجوة النطاق المباشر

✓ ومعامل الامتصاص العالي

✓ ويمتلك طاقة نطاق مثالية من eV (1.4 إلى 1.5) مطلوبة بشدة في المواد الكهروضوئية.

عمليًا هناك طريقتان رئيسيتان لترسيب الأغشية الرقيقة في الفراغ:

✓ طرق فيزيائية PVD

✓ طرق كيميائية CVD

- [1] B. Elidrissi, M. Addoua, M. Regragui, A. Bougrine, A. Kachouane, J.C. Bernède *b- Materials Chemistry and Physics*, 68 (2001)175–179
- [2] A. Rahal. *Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires. Université d'El oued . 2013.*
- [3] A. NecmeddinYazici, O. Mustafa, *ztas- MetinBed'ır, Journal of Luminescence* 104(2003) 115.
- [4] L. Paawlowski. *Dépôts physiques, techniques microstructures et propriétés Presse polytechniques, universitaires romandes, (2003).*
- [5] R. Gheriani, *Thèse de Doctorat D'Etat, (2445) Influence de la proportion de phases dans le domaine de températures (400°C-1000°C) sur des films de Ti et de Cr, déposés sur des substrats en aciers Université De Constantine (2005)*
- [6] G. Hass and R. E. Thun, "*Physics of thin Films*", Academic Press, NewYork, (1966).
- [7] D. Tainoff, "*Influence Des Défauts Sur Les Propriétés Optiques Et Electroniques De Nanoparticules De Zno*", *Thèse De Doctorat, Université De Claude Bernard-Lyon 1, (2009).*
- [8] A. Benzagouta, "*Effet De La Stoechiométrie Sur Les Propriétés Structurelles, Dynamiques Et Electroniques Des Systèmes Si-C, Etude Par La Dynamique Moléculaire*", *Thèse De Doctorat, Université De Constantine (2004).*
- [9] J. JacqueBessot, S. Audisio, *Techniques De L'ingénieur ; Traitement De Surface M5,1655-1660, (1989).*
- [10] S. TRICOT, *Comparaison des procédés d'ablation par faisceau laser et par faisceau D'électrons pour la croissance de couches minces, Thèse de Doctorat, université d'Orléans (2008)*
- [11] D. Dijkkamp, Y. H. Min-Lee et W. L. Mc, *Appl, Phys Lett*, 51. 619 (1987).
- [12] Y-M. Jiang, "*Pulvérisation Cathodique Assistée Par Ordinateur*", *Thèse De Doctorat, Université De Paris-Sud , (1992).*
- [13] H .Benelmadjat , "*Elaboration Et Caractérisation Des Composites Dopés Par Des Agrégats Nanométriques De Semi-Conducteurs*", *Mémoire De Magister , Université Constantine,(2007)*
- [14] *Prophéties part3, Vol 3, springer (2004).*

- [15] L. B. Freund, S. Suresh. *Thin Film MatériaIs: Stess, Defect Formation and Surface Evolution* Cambridge University, 2003
- [16] J. Garnier, *Elaboration de Couches Minces d'Oxydes Transparents et Conducteurs par Spray CVD Assisté par Radiation Infrarouge pour Applications Photovoltaïques*, thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009
- [17] J. D. Wright and N.A.J.M. Sommerdijk. *Sol-Gel Materials: chemistry and Application*, Gordon and breach Science Publishers. Amsterdam, (2001).
- [18] سمرة كزيز و ليندة بولخرفان مذكرة ماستر: دراسة تأثير إستبدال الكوبالت على بعض الخصائص الفيزيائية لطور الهمايت $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ جامعة العربي بن المهدي ام بواقي 2018/2017
- [19] Eero. Kontturi, *présentation*, Department of products technology, spin coating (2016)
- [20] S. RAHMANE, *Elaboration et caractérisation des couche mince par spray pyrolise et pulvrisation magnitroun*, Thèse de Doctorat, Université Mohamed Kheider – Biskra (2008).
- [21] T. T. John, K. P. Vijayakumar, C. S. Kartha, Y. Kashiwaba and T. Abe, "Effect of variation of Indium on structural and optical properties of Indium Sulfide thin films", *IEE Explore*, vol. 32, no. 9, P. 155-157, (2009).
- [22] ليلى سقني، "تحديد أفلام أكسيد القصدير (SnO_2) المطعم بالحديد Fe"، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة حمه لخضر، الوادي 2016.
- [23] D. Franta, and B. N. Scu, "Optical properties of NiO thin films prepared by pulsed Laser deposition technique", *Journal of applied surface science*, vol. 244, no. 1, p. 426, (2005)
- [24] B.A. Andersson, *Materials availability for large-scale thin-film photovoltaics*, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 8 (2000) 61–76.
- [25] C. Wadia, A.P. Alivisatos, D.M. Kammen, *Materials availability expands the opportunity for large-scale photovoltaics deployment*, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 2072–2077.
- [26] R. Nitsche, D.F. Sargent, P. Wild, *Crystal growth of quaternary 122464 chalcogenides by iodine vapor transport*, *J. Cryst. Growth.* 1 (1967) 52–53.
- [27] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota, *Preparation and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 49 (1997) 407–414.
- [28] H.W. Friedlmeier, T. M., Wieser, N., Walter, T., Dittrich, H. & Schock, *Heterojunctions based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films.*, *Proc. 14th Eur. Photovolt. Sol. Energy, Conf.* 30 june (1997) 1242–1245.

- [29] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota, Preparation and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 49 (1997) 407–414.
- [30] C. Yan, J. Huang, K. Sun, S. Johnston, Y. Zhang, H. Sun, A. Pu, M. He, F. Liu, K. Eder, L. Yang, J.M. Cairney, N.J. Ekins-Daukes, Z. Hameiri, J.A. Stride, S. Chen, M.A. Green, X. Hao, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells with over 10% power conversion efficiency enabled by heterojunction heat treatment, *Nat. Energy.* 3 (2018) 764–772.
- [31] Hall, S.R.Szymanski, J.T. Stewart, Kesterite, $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$ and Stannite 41 $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$, structurally similar but distinct minerals, *The Canadian mineralogist.* 16 (1978) 131-137
- [32] S.Schorr Structural aspects of adamantine like multinary chalcogenides, *Thin Solid Films.* 515 (2007) 5985–5991
- [33] H. Katagiri, K. Jimbo, W.S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, A. Takeuchi, Development of CZTS-based thin film solar cells, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 2455–2460.
- [34] D.B. Mitzi, O. Gunawan, T.K. Todorov, K. Wang, S. Guha, The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95 (2011) 1421–1436.
- [35] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S.H. Wei, Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ ($X=\text{S}$ and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 041903.
- [36] K. Tanaka, Y. Fukui, N. Moritake, H. Uchiki, Chemical composition dependence of morphological and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by sol-gel sulfurization and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cell efficiency, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95 (2011) 838–842.
- [37] G. Suresh Babu, Y.B. Kishore Kumar, P. Uday Bhaskar, S. Raja Vanjari, Effect of $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ ratio on the properties of co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 94 (2010) 221–226.
- [38] Y. Romanyuk, S. Haass, S. Giraldo, M. Placidi, D. Tiwari, D. Fermin, X. Hao, H. Xin, T. Schnabel, M. Kauk-Kuusik, P. Pistor, S. Lie, L.H. Wong, Doping and alloying of kesterites, *J. Phys. Energy.* 1 (2019) 044004.
- [39] G.L. Agawane, S.W. Shin, S.A. Vanalakar, A. V. Moholkar, J.H. Kim, Next generation promising $\text{Cu}_2(\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{SnS}_4$ photovoltaic absorber material prepared by pulsed laser deposition technique, *Mater. Lett.* 137 (2014) 147–149

- [40] M. Hamdi, A. Lafond, C. Guillot-Deudon, F. Hlel, M. Gargouri, S. Jobic, *Crystal chemistry and optical investigations of the $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn},\text{Si})\text{S}_4$ series for photovoltaic applications*, *J. Solid State Chem.* 220 (2014) 232–237.
- [41] S. S. Al- Rawi , J. S. Jaber, Y. M. Hassan, "Solid State Physics ", Al- Mousul University , Arabic Version ,(1988).
- [42] S. Chen, X.G. Gong, A. Walsh, S.H. Wei, *Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$* , *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 8–10.
- [43] I.D. Olekseyuk, I. V. Dudchak, L. V. Piskach, *Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S}-\text{ZnS}-\text{SnS}_2$ system*, *J. Alloys Compd.* 368 (2004) 135–143.
- [44] J.J. Scragg, *Studies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films prepared by sulfurisation of electrodeposited precursors*, Thesis. (2010) 262.
- [45] S.C. Riha, B.A. Parkinson, A.L. Prieto, *Solution-based synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals*, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 12054–12055
- [46] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W.S. Maw, T. Fukano, T. Ito, T. Motohiro, *Enhanced conversion efficiencies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells by using preferential etching technique*, *Appl. Phys. Express.* 1 (2008) 0412011–0412012.
- [47] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N.A. Bojarczuk, S.J. Chey, S. Guha, *Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber*, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 21 (2011) 72–76.
- [48] B.A. Schubert, B. Marsen, S. Cinque, T. Unold, R. Klenk, S. Schorr, H.W. Schock, *$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells by fast coevaporation*, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 19 (2011) 93–96.
- [49] Mme. D Ouarda. « *Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$* ». Thèse de doctorat. Université Mentouri de CONSTANTINE 1.2013.
- [50] Science Université de Nantes. [En ligne]. [Consulté le 15 Mai 2009]. Disponible sur: <http://www.sciences.univnantes.fr/physique/recherche/lamp/fr/photop/part3.pdf>
- [51] S.Wagner and P.M.Brfdenbaugh, *J.Crystal Growth*, 39(1977)151
- [52] U.Rau, P.O.Grabitz, and J.H.Werner, *Applied Physics Letters*, 85(24) :6010,(2004).
- [53] K.Ito and T.Nakazawa.Sydney, Australia : s.n., *Proc.4th Int.Conf.on 'Photovoltaics science and engineering'*, (1989)341.

- [54] H.Katagiri, N.Sasaguchi, S.Hando, S.Hoshino, J.Ohashi and T.Yokota, *Sol.Energy Mater. Sol. Cells*, 49(1997)407
- [55] H.Katagiri, K.Saitoh, T.Washio, H.Shinohara, T.Kurumadani and S.Miyajima, *Technical Digest of the 11th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Sapporo*, (1999)647.
- [56] H.Katagiri, K.Saitoh, T.Washio, H.Shinohara, T.Kurumadani and S.Miyajima, *Sol.Energy Mater.Sol.Cells*, 65(2001)141.
- [57] H.Katagiri, N.Ishigaki, T.Ishida and K.Saito., *Jpn.J.Appl. Phys*, 40(2001)500.
- [58] H.Katagiri, K.Jimbo, K.Moriya and K.Tsuchida.Osaka, Japan: s.n, *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, (2003)2874.
- [59] K.Jimbo, R.Kimura, T.Kamimura, S.Yamada, W.Maw, H.Araki, K.Oishi and H. Katagiri, *Thin Solid Films*, 515(2007)5997.
- [60] H.Katagiri, K.Jimbo, S.Yamada, T.Kamimura, W.S.Maw, T.Tukano, T.Ito, T.Motohior, *Appl.Phys, Express*1(2008)041201.
- [61] H.Araki, A.Mikaduki, Y.Kubo, T.Sato, K.Jimbo, W.Maw, H.Katagiri, M.Yamazaki, K.Oishi and A.Takeuchi, *Thin Solid Films*, 517(2008)1457.
- [62] H.Araki, Y.Kubo, A.Mikaduki, K.Jimbo, W.Maw, H.Katagiri, M.Yamazaki, K. Oishi and A.Takeuchi, *Sol.Energy Mater.Sol.Cells*, 93(2009)996.
- [63] J.J.Scragg, D.M.Berg, P.J.Dale, *J.Electroanal.chem*, 646(2010)52
- [64] A.V.Moholkar, S. S.Shinde, A.R.Babar, K.U.Sim, Y.B.Kwon, K.Y.Rajpure, P.S. Patil, C.H.Bhosale and J.H.Kim, *Solar Energy*, 85(2011)354
- [65] T.Washio, T.Shinji, S.Tajima, T.Fukano, T.Motohiro, K.Jimbo and H.Katagiri, *J. Mater.Chem.*, 22(2012)4021.
- [66] J.W.Cho, A.Ismail, S.J.Park, W.Kim, S.Yoon and B.K.Min, *ACS Appl.Mater. Interfaces*, 5(2013)4162.
- [67] M.Patel, I.Mukhopadhyay and A.Ray., *Semicond.Sci.Technol* .28(2013)055001.

الفصل الثالث:

محاكاة الخلايا الشمسية الكهروضوئية

على أساس CZTS

الفصل الثالث: محاكاة الخلايا الشمسية الكهروضوئية على أساس CZTS

1.1. مقدمة:

في الآونة الأخيرة وبسبب ارتفاع تكاليف التجارب (التقنية، التطوير، والتوصيف) تحول الباحثون إلى المحاكاة [1] أصبحت المحاكاة الرقمية ضرورية لجميع مجالات البحث وخاصة بالنسبة للمكونات الإلكترونية أو الضوئية وبالأخص الخلايا الشمسية [2].

من أجل تحسين الهيكل وتحسين أداء مكونات الخلايا المختلفة، ذهب اختيارنا للبرنامج SCAPS-1D

برنامج (Scaps-1D) هو اختصار لكلمة (Solar Cell Capacitance Simulator)

وهو برنامج محاكاة عددية للخلايا الشمسية أحادي البعد تطويره في قسم الالكترونيات ونظم المعلومات (ELIS) في جامعة كينت في بلجيكا، هذا البرنامج قادر على حل معادلات أشباه الموصلات الأساسية، معادلة بواسون ومعادلات الاستمرارية للإلكترونات والثقوب. ساهم العديد من الباحثين في تطويره من بينهم: Alex Niemegeers و Marc

Burgelman و Koen Decock و Stefaan Degraeve و Johan Verschraegen [3].

تم إتاحة هذا البرنامج مجاناً للمؤسسات ومعاهد البحث التي تهتم بالبحث في الخلايا الكهروضوئية

منذ سنة 1998 م. البرنامج يعمل على الكمبيوتر الشخصي مثبت عليها أنظمة التشغيل: WINDOWS

Windows : 7 95 ، 98 ، NT ، 2000 ، XP ، Vista

يعمل برنامج SCAPS 1-D على حل معادلات لبيانات تحتوي على عدد من طبقات أشباه موصلة (يتيح البرنامج سبع طبقات من أشباه الموصلات)، آخر اصدار لهذا البرنامج هو 3.3.0.10 (2022 م).

تعتمد دراسة معظم أجهزة أشباه الموصلات على الدقة المتزامنة:

1- لمعادلة بواسون

2- معادلة الاستمرارية ومعادلة النقل للإلكترونات والثقوب مع شروط حدية مناسبة.

2.1.1. المعادلات الأساسية في أشباه الموصلات

أدت سنوات من البحث في فيزياء المواد القائمة على أشباه الموصلات إلى تحقيق نموذج رياضي [4]. هذا النموذج قادر على العمل في أي جهاز قائم على أشباه الموصلات تقريباً. يتكون من مجموعة أساسية من المعادلات، هذه المعادلات تسمى **معادلات نقل الشحنة** تحكم سلوك مواد أشباه الموصلات التي يتم حلها باستخدام برامج محاكاة مشتقة من معادلات ماكسويل.

وهي بشكل أساسي: معادلة بواسون ومعادلات النقل ومعادلات الاستمرارية.

■ تتعلق معادلة بواسون بالاختلافات في الجهد الكهروستاتيكي بكثافة الشحنة المحلية.

- تصف معادلات الاستمرارية والنقل الطريقة التي تتصرف بها كثافات حاملات الشحن (الإلكترونات والثقوب) وفقاً لعمليات النقل والتوليد وإعادة التركيب (الالتحام).

معادلة بواسون

$$\frac{dE}{dx} = \frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{q}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} (p(x) - n(x) + N_D - N_A + \rho_p - \rho_n) \quad 1. III$$

معادلات النقل

$$J_n = q \left(\mu_n \cdot n \cdot E + D_n \frac{dn}{dx} \right) \quad 2. III$$

$$J_p = q \left(\mu_p \cdot p \cdot E + D_p \frac{dp}{dx} \right) \quad 3. III$$

معادلات الاستمرارية

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{q} \cdot \frac{dJ_n}{dx} - (R_n - G_n) \quad 4. III$$

$$\frac{dp}{dt} = \frac{1}{q} \cdot \frac{dJ_p}{dx} - (G_p - R_p) \quad 5. III$$

حيث:

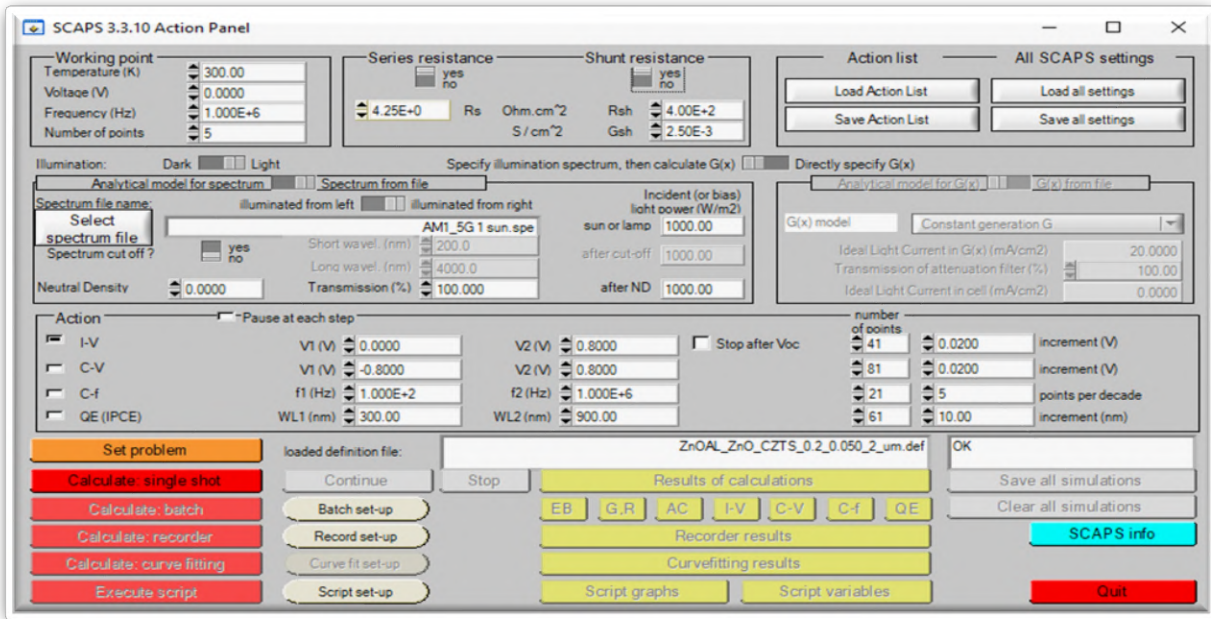
- E : الحقل الكهربائي و $\psi(x)$: جهد كهروستاتيكي، و q : شحنة كهربائية، ϵ_0 و ϵ_r : السماحية في الفراغ تساوي $1.036 \times 10^{-12} F/cm$ والسماحية النسبية على التوالي.
 - n و p : تركيز حاملات الشحنة الثقوب والالكترونات
 - N_D : تركيز الشوائب المانحة و N_A : تركيز الشوائب الآخذة
 - ρ_n ، ρ_p : توزيع الثقوب والإلكترونات
 - G : معامل التوليد و R : معامل الالتحام
 - J_p و J_n : هما الكثافات الحالية للإلكترونات والثقوب
 - D_n و D_p : هما معامل انتشار الثقب والالكترون
 - μ_n و μ_p : هما حركية أو انتقالية الثقب والالكترون
- إن مجموعة هذه المعادلات: تسمح باشتقاق معظم الخصائص الكهربائية للأجهزة الشبه الموصلة.

3.III استخدام برنامج SCAPS-1d

من أجل محاكاة جميع معلمات الخلية الشمسية والتحكم فيها باستخدام برنامج SCAPS يجب أن نمر بالنوافذ التالية:

1.3.III القائمة الرئيسية (لوحة العمل)

بعد تشغيل البرنامج وفتح نافذة التنفيذ، يتم تعديل المعلمات: درجة الحرارة، المقاومة على التسلسل و المقاومة على التفرع ومعلمات الإضاءة، يمكن الوصول إلى نافذة تصميم الجهاز و نافذة النتائج في أي وقت كما هو موضح في الشكل (1.III).



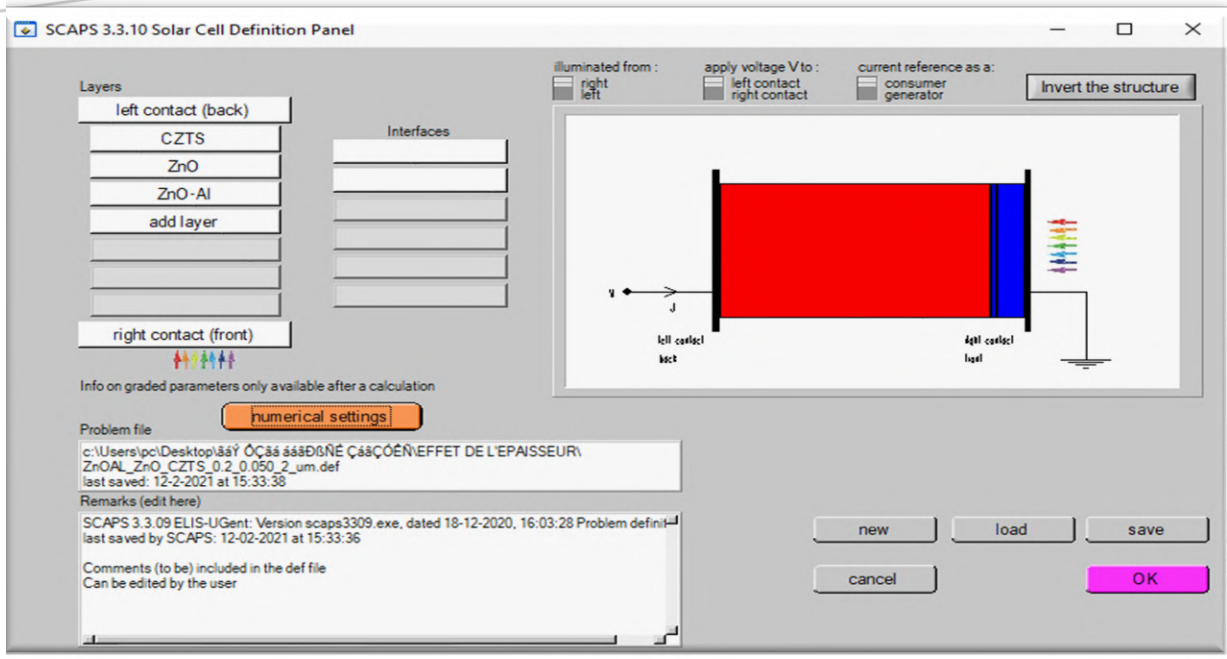
الشكل (1.III) لوحة بدء SCAPS، العمل أو اللوحة الرئيسية.

2.3.III اختيار الخلية

عند النقر فوق الزر "Set Problem" على لوحة الإجراءات، سيتم عرض لوحة

"Solare Cell Deffination Panel". هذه النافذة لإنشاء أو تعديل هياكل الخلايا الشمسية وحفظها أو

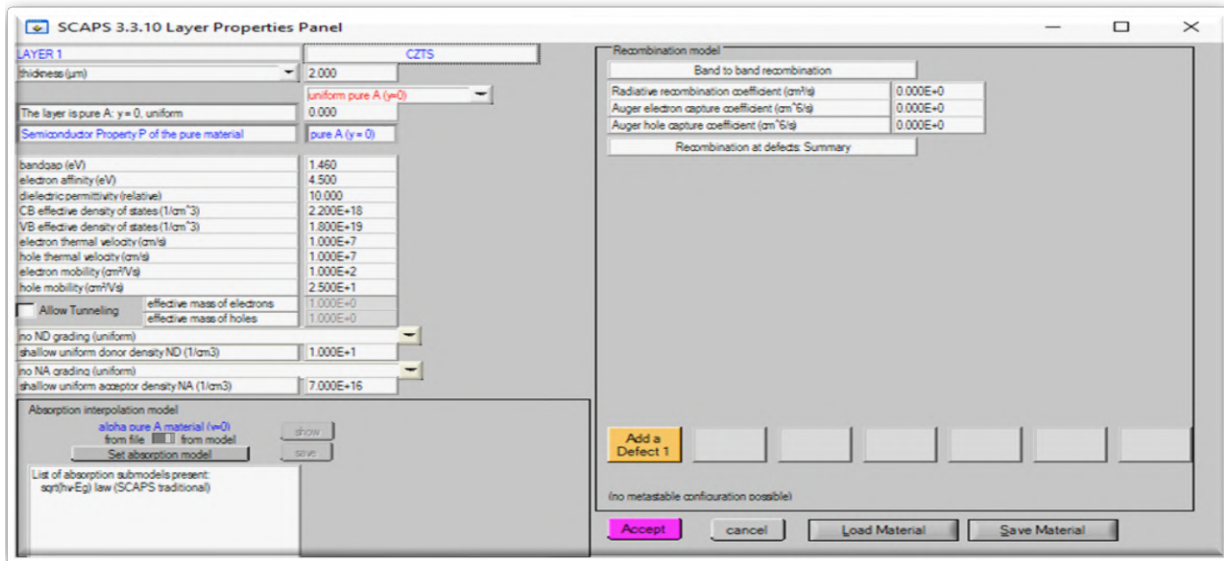
تحميلها من ملفات أخرى (الشكل (2.III)).



الشكل (2.III) تعريف هيكل الخلية الشمسية

3.3.III خصائص الطبقة

تحتوي النافذة التي يمثلها الشكل (3.III) على العديد من المعلمات مثل: طاقة الفجوة، سمك الطبقة، السماحية الكهربائية، المطعومات، نوع المطعومات.... وتجدر الإشارة إلى أنه يمكن للمستخدم مباشرة استخدام القيم القياسية في ملفات البيانات الخاصة بالبرنامج.

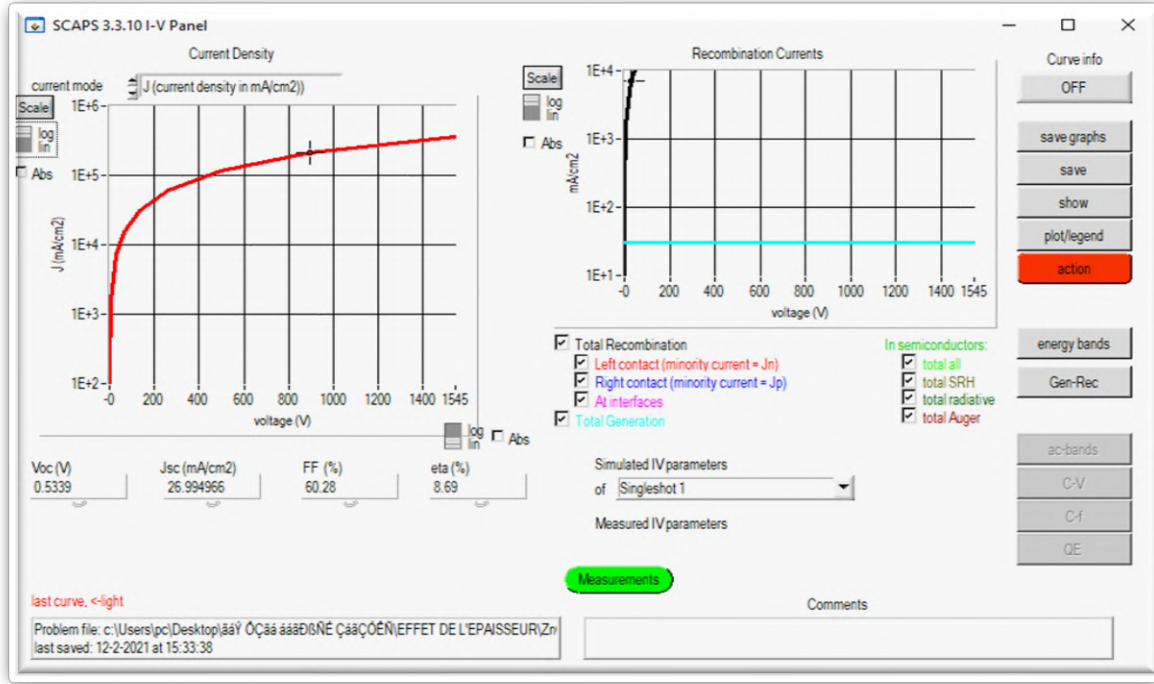


الشكل (3.III): معلمات الطبقة الماصة CZTS للخلية.

4.3.III نتيجة المحاكاة

تشغيل المحاكاة يتم بالضغط على زر "الحساب" «Calculate»، نلاحظ نتائج المحاكاة (I_{sc} , V_{oc} , FF , η)

في نافذة "اللوحة (4.III)" تظهر خاصية المنحنى $I-V$ ، يمكن عرض هذه النتائج ونسخها في شكل جدول بالضغط على "إظهار" «show»



الشكل (4.III) لوحة عرض منحنيات $I-V$ في الظلام وفي الإضاءة

نتحصل على النتائج متمثلة في المنحنيات $I-V$ ، $C-V$ ، $C-f$ ، $Q(E)$ وكذلك نتحصل على مخطط النطاق، كثافة الشحن المانحة، كثافة التيار، مثال على النتائج المحصل عليها في الشكل (4.III)

أخيرا: يعد استخدام برنامج SCAPS-1D عملياً للغاية.

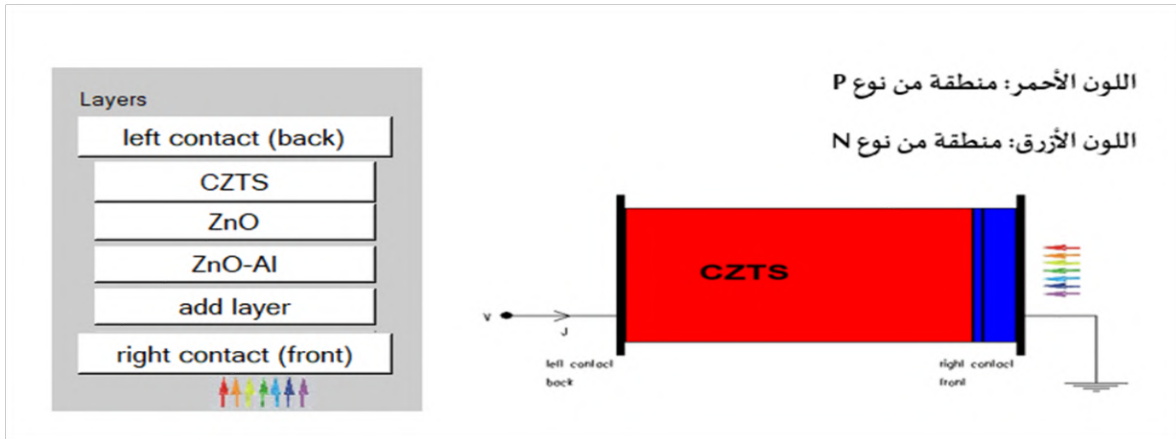
سمحت لنا الخطوات المختلفة التي وصفناها بفهم تشغيل البرنامج بشكل كامل واستخدامه لاحقاً في محاكاتها، وذلك لتحسين هياكل الأجهزة الكهروضوئية.

4.III هيكل الخلية المدروسة

يقوم عملنا على نمذجة خلية شمسية على أساس CZTS ومحاكاة هذه المعلمات الكهربائية بواسطة برنامج SCAPS-1D من أجل تصميم خلية ذات كفاءة كهربائية مثالية. هيكل الخلية المدروس يتمثل في: P-CZTS /N-ZnO /N-ZnO:AL. تتكون الخلية الشمسية من طبقة نافذة موصلة وشفافة (ZnO:AL) و مادة عازلة (ZnO) وطبقة ماصة (CZTS). تسمح الطبقة النافذة الموصلة والشفافة: بتجميع الإلكترونات مع السماح بمرور الضوء. وهي شبه موصل من النوع N تتكون هذه الطبقة من أكسيد شفاف موصل (TCO) متمثل في أكسيد الزنك (ZnO) مطعم بـ (AL) وذلك لتقليل المقاومة المتسلسلة للطبقة النافذة. الطبقة العازلة عبارة عن شبه موصل من النوع N تقع بين الطبقة الماصة والنافذة البصرية التي يجب أن تكون فجوتها أكبر من فجوة الطبقة الماصة (في حالتنا أكبر من 1.46)؛ سمكها حوالي 50 نانومتر. ينسب إليه في الغالب دورين: دور كهربائي والآخر وقائي؛ الدور الكهربائي يتمثل في:

- تحسين محاذاة النطاقات بين الطبقة الماصة CZTS والطبقة النافذة ZnO:AL
 - الحد من إعادة تركيب موجات حاملة الشحن في واجهة هاتين الطبقتين.
- والدور الوقائي يتمثل في:
- إمكانية حماية سطح طبقة الامتصاص أثناء الترسيب عن طريق رش طبقة ZnO، والتي يمكن أن تسبب في تشكيل عيوب على سطح CZTS [5].

يظهر مخطط الهيكل المدروس في الشكل (5.III) والمعلمات الفيزيائية للخلية الشمسية (CZTS / ZnO/ ZnO:AL) المستخدمة في المحاكاة في الجدول (1.III)



الشكل: (5.III) يوضح مخطط طبقات (بنية) الخلية المدروسة على أساس CZTS.

الجدول (1.III) المعاملات الفيزيائية الخاصة بالخلية الشمسية المستخدمة في المحاكاة

Parameter	معلمات الخلية	CZTS	ZnO	ZnO : Al
Thickness (μm)	السماك	2	0.05	0.2
Band gap (eV)	فجوة النطاق	1.46	3.3	3.3
Electron affinity (eV)	الالفة الالكترونية	4.5	4.6	4.6
Dielectric permittivity	السماحية العازلة (النسبية)	10	9	9
CB effective density of states (cm^{-3})	كثافة التوصيل ذات النطاق الفعال للحالات	$2.2 \times 10^{+18}$	$2.2 \times 10^{+18}$	$2.200 \times 10^{+18}$
VB effective density of states (cm^{-3})	كثافة التكافؤ الفعالة للحالات	$1.8 \times 10^{+19}$	$1.8 \times 10^{+19}$	$1.8 \times 10^{+19}$
Electron thermal velocity (cm.s^{-1})	السرعة الحرارية للإلكترون	$1 \times 10^{+7}$	$1 \times 10^{+7}$	$1 \times 10^{+7}$
Hole thermal velocity (cm.s^{-1})	السرعة الحرارية للثقب	$1 \times 10^{+7}$	$1 \times 10^{+7}$	$1 \times 10^{+7}$
Electron mobility (cm^2/Vs)	تحركية (تنقلية) الإلكترون	$1 \times 10^{+2}$	$1 \times 10^{+2}$	$1 \times 10^{+2}$
Hole mobility (cm^2/Vs)	تحركية (تنقلية) الثقب	$2.5 \times 10^{+1}$	$2.5 \times 10^{+1}$	$2.5 \times 10^{+1}$
Shallow uniform donor density, ND (cm^{-3})	كثافة حاملات المانحة	$1 \times 10^{+1}$	$1 \times 10^{+15}$	$1 \times 10^{+18}$
Shallow uniform acceptor density, NA (cm^{-3})	كثافة حاملات الأخذة	$7 \times 10^{+16}$	$1 \times 10^{+1}$	0
Defect type	نوع العيب	مانح	أخذة	أخذة

5.III نتائج المحاكاة

من أجل تحسين مخرجات الخلية (CZTS/ ZnO/ ZnO:A) تم محاكاة كلا من:

- سمك الطبقة الماصة CZTS
- درجة حرارة الوسط

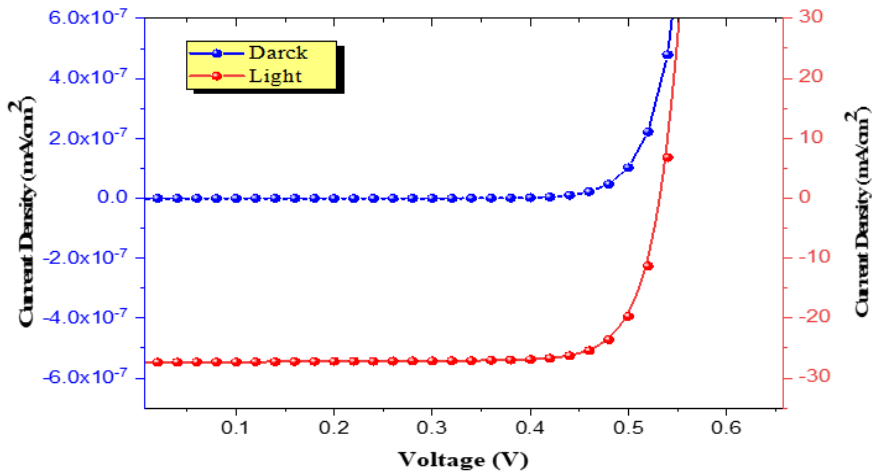
وأثرهما على الخصائص الكهربائية للخلية الشمسية.

1.5.III دراسة تأثير الإضاءة والإظلام على المنحنى (جهد - تيار) للخلية الشمسية

تسمى العلاقة ما بين الجهد المطبق على أقطاب الخلية والتيار المار فيها خصائص (جهد-تيار)

(I-V Characteristic) يمكن أن تقاس هذه المعطيات بمعزل عن الضوء وتسمى تيار الظلام (Darck Current) أو تقاس تحت تأثير الضوء وتسمى عندئذ تيار الإضاءة (Light Current). تعتبر الخلية الشمسية بمثابة ثنائي قطب عندما تكون غير مضاءة وعند دراسة تغير التيار بدلالة الجهد المطبق نحصل على المنحنى المنقط باللون الأزرق المبين في الشكل (6.III).

وعند إضاءة الخلية الشمسية وفي الحالة المثالية سيتولد أزواج من (إلكترون-ثقب) بوساطة الضوء بصورة منتظمة وذلك عندما تكون الخلية مضاءة بضوء طول موجته مناسب يعطي فوتونات ذات طاقة قريبة لطاقة المجال المحظور في نصف الناقل. وبالتالي عند دراسة علاقة التيار بالجهد المولد في هذه الحالة سنحصل على المنحنى المنقط باللون الأحمر كما هو مبين في الشكل (6.III).



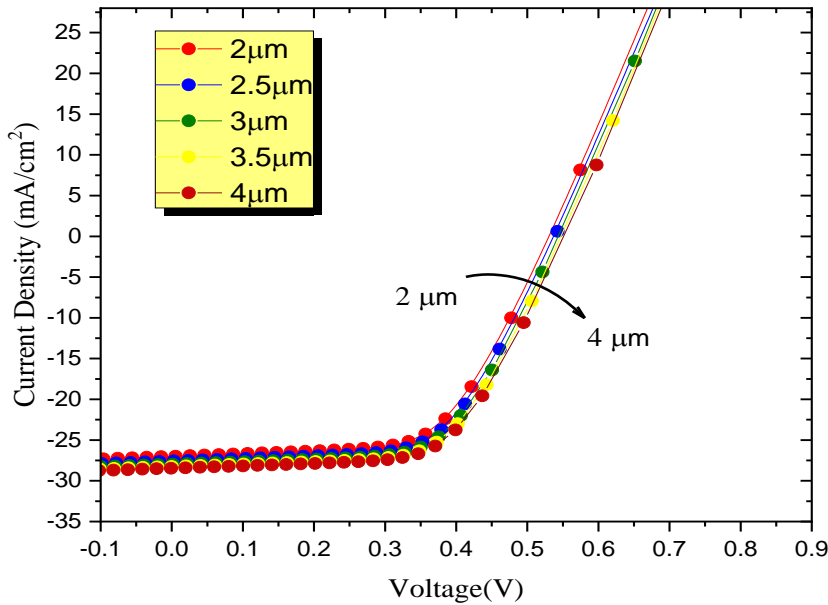
الشكل (6.III) نتائج محاكاة خصائص J-V للخلية CZTS/ ZnO/ ZnO:AL في الظلام وتحت الإضاءة

2.5.III دراسة تأثير سمك طبقة الامتصاص (CZTS) على الخصائص الكهربائية للخلية الشمسية

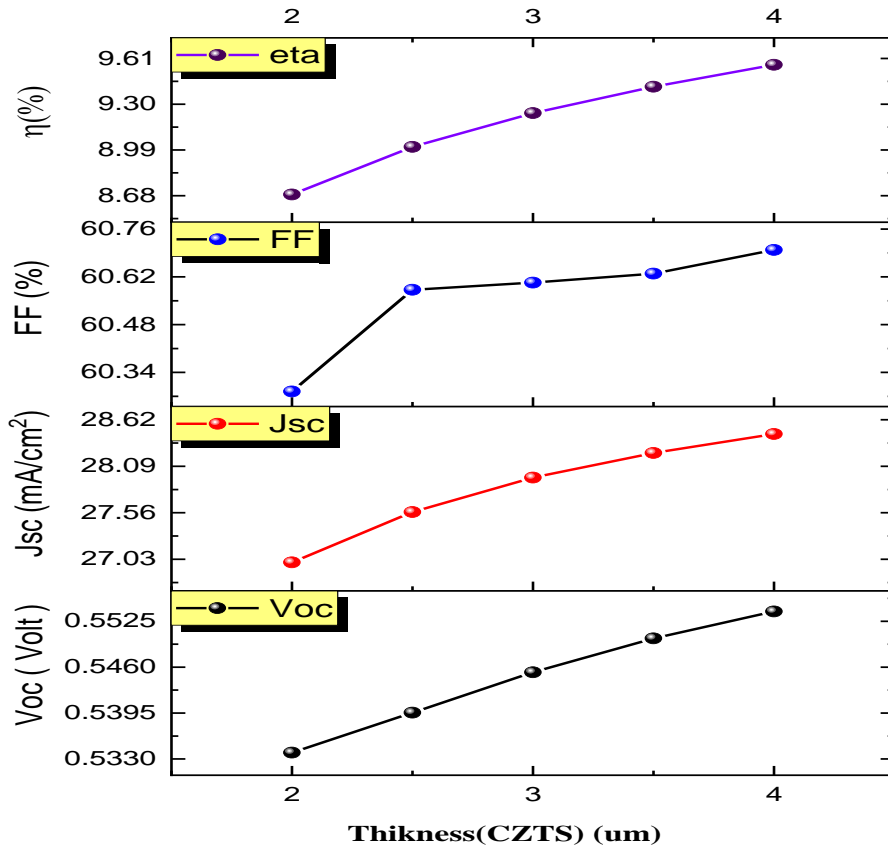
تمتلك طبقة الامتصاص (CZTS) امتصاصية عالية أكبر من 10^4 cm^{-1} بذلك يمكن تحقيق كفاءة عالية وبتكلفة أقل. حيث تم دراسة تأثير سمك الطبقة الماصة (p-CZTS) من $(2 - 4) \mu\text{m}$ على الخصائص الكهربائية للخلية مع تثبيت جميع المعلمات المثبتة في الجدول (1. III)، اسفرت المحاكاة على النتائج التالية:

الجدول (2. III) يوضح تأثير سمك طبقة الامتصاص (CZTS) على الخصائص الكهروضوئية للخلية الشمسية

سمك (CZTS) μm	V_{oc} (Volt)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
2	0.5339	26.99497	60.2840	8.6884
2.5	0.53955	27.56785	60.5823	9.0112
3	0.54528	27.96053	60.6031	9.2398
3.5	0.55008	28.24055	60.6295	9.4185
4	0.55388	28.45746	60.6989	9.5673



الشكل (7.III) منحنى J-V لقيم سمك (CZTS) مختلفة من $2 \mu\text{m}$ (اللون الأحمر) إلى $4 \mu\text{m}$ (اللون البني)



الشكل (8.III) يوضح تغير J_{sc} و V_{oc} و η و FF كدالة لسمك طبقة الامتصاص (CZTS)

يوضح كل من الجدول (2.III) والشكل (7.III) و (8.III): التأثيرات المختلفة لتغيير في سمك الطبقة الماصة على معاملات أداء الخلية مثل كثافة تيار الدائرة القصيرة (J_{sc}) والجهد الكهربائي للدائرة المفتوحة (V_{oc}) ومعامل المليء (FF) وكفاءة (η). يبدو أن جميع معاملات أداء الخلية تزداد مع زيادة سمك CZTS حيث نلاحظ في الشكل (8.III) عند مضاعفة سمك الطبقة الماصة من $2-4 \mu m$ فإن كل من J_{sc} و V_{oc} يتزايدان فمن:

■ J_{sc} (26.99 - 28.45) mA/cm^2 أي بفارق $1.46 mA/cm^2$ بالنسبة لـ J_{sc}

■ V_{oc} (0.53 - 0.55) Volt أي بفارق 0.02 Volt بالنسبة لـ V_{oc}

قد يكون هذا بسبب أن الطبقة الماصة تمتص بعض من الفوتونات ذات الأطوال الموجية الطويلة عندما يزيد سمكها وبالتالي لوحظ زيادة في عدد أزواج (ثقوب - إلكترونات) يؤدي ذلك إلى تحسينات في قيم J_{sc} و V_{oc} وبالتالي زيادة في كفاءة الخلية.

نلاحظ أن معامل الملئ FF يزيد من % (60.69 - 60.28) أي بفارق % 0.41 وهذه الزيادة الطفيفة تعزى للزيادة لكل من تيار الدائرة القصيرة J_{sc} وجهد الدائرة المفتوحة V_{oc} .

نلاحظ أيضًا ارتفاع ضئيل في قيمة الكفاءة η بعلى الرغم من مضاعفة سمك الطبقة الماصة (من 8.69% إلى 9.57%) أي بزيادة % 0.88 (أقل من 1%) يعزى هذه الزيادة في كفاءة الخلية إلى زيادة معامل الملئ FF وجهد الدائرة المفتوحة V_{oc} وتيار الدائرة القصيرة J_{sc} .

3.5.III تأثير درجة حرارة الوسط على الخلية المدروسة CZTS

تلعب درجة حرارة العمل دورًا مهمًا في أداء الخلايا الشمسية. عادة ما يتم تثبيت ألواح الخلايا الشمسية في الهواء الطلق، سوف يتسبب ضوء الشمس في تسخين الألواح الشمسية وبالتالي زيادة درجة حرارة العمل لذلك غالبًا ما تعمل الخلايا الشمسية عند درجة حرارة أعلى من $300^{\circ}k$. تم دراسة تأثير درجة حرارة العمل على أداء الخلية CZTS بتغيير درجة حرارة التشغيل من ($300^{\circ}k$ إلى $400^{\circ}k$) برفع $25^{\circ}k$ لكل خطوة. نأخذ سمك أشباه الموصلات كما هو مبين في الجدول: (3.III) مع تثبيت جميع المعاملات المثبتة في الجدول (2. III)

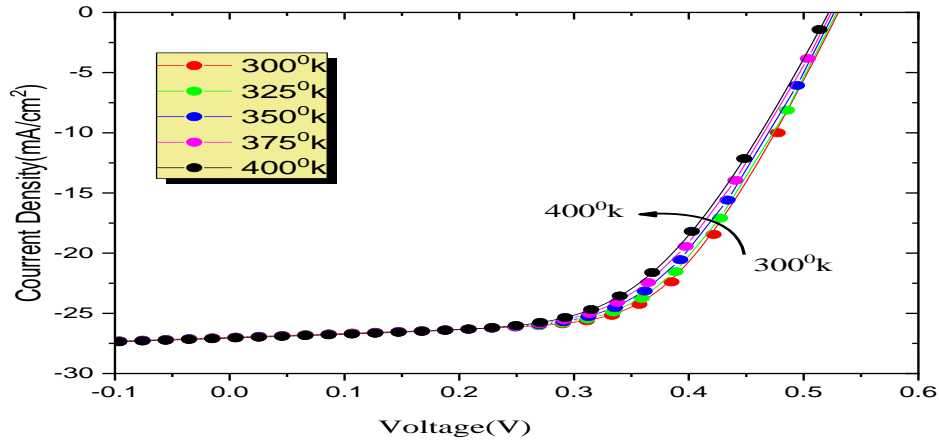
p-CZTS	n-ZnO	n-ZnO:Al
$2\mu m$	$0.050\mu m$	$0.2\mu m$

جدول: (3.III) سمك معاملات الخلية الشمسية

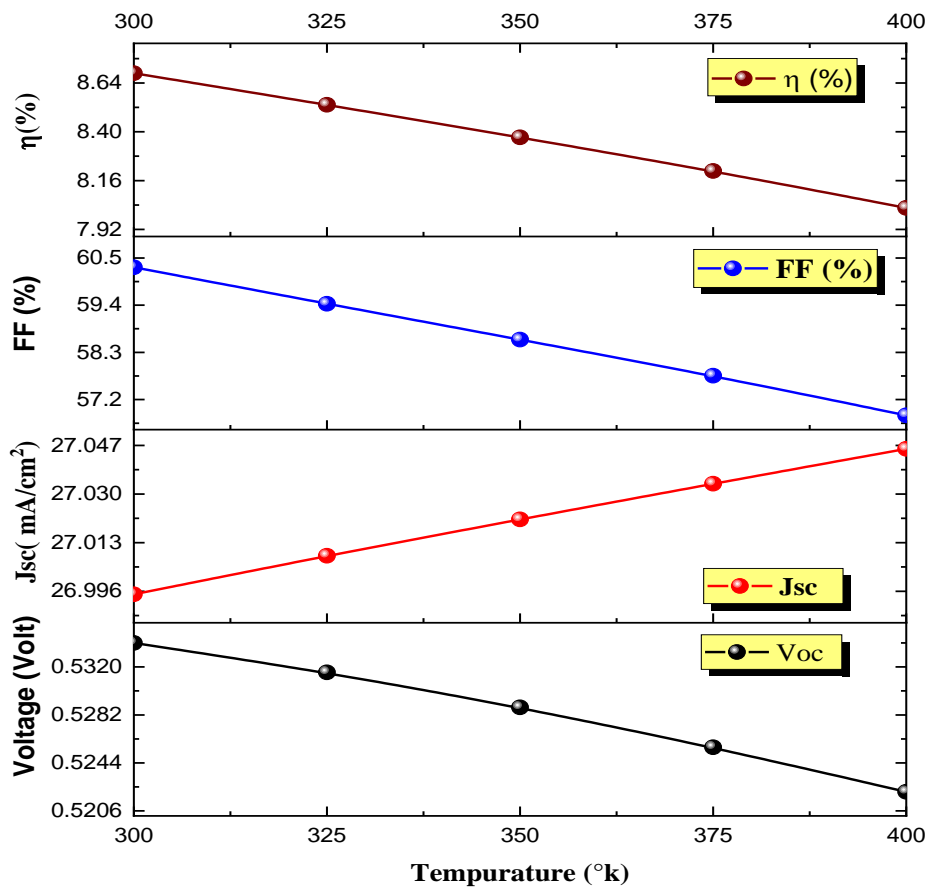
تم فحص أداء الخلايا الشمسية كدالة لدرجة الحرارة، النتائج التي تم الحصول عليها موضحة في الجدول (4.III) والشكلين (9.III) و (10.III).

جدول (4.III) يوضح تأثير درجة الحرارة على الخصائص الكهربائية للخلية الشمسية

درجة الحرارة بـ ($^{\circ}k$)	V_{oc} (volt)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF(%)	η (%)
300	0.5339	26.99497	60.284	8.6884
325	0.53157	27.00843	59.4331	8.5328
350	0.5288	27.02115	58.5965	8.3728
375	0.52564	27.03362	57.7568	8.2071
400	0.52211	27.0458	56.8345	8.0255



الشكل (9.III) تأثير تغير درجة الحرارة على خصائص المنحنى (J- V) للخلية الشمسية CZTS



الشكل (10.III) تغير J_{sc} و V_{oc} و η و FF كدالة في درجة الحرارة

توضح نتائج المحاكاة في الجدول (4.III) والشكلين (9.III) و (10.III) أن أداء الخلية الكلي يتناقص مع

زيادة درجة حرارة العمل. تم تسجيل انخفاض طفيف في جهد الدائرة المفتوحة Voc ومعامل الملىء FF وكفاءة التحويل η مصحوبًا بزيادة طفيفة في تيار الدائرة القصيرة J_{sc} ، لوحظ انخفاض طفيف في كفاءة التحويل η بالرغم من رفع درجة الحرارة بـ 100°C حيث:

◀ انخفض جهد الدائرة المفتوحة Voc من 0.53 Volt إلى 0.52 Volt بفارق 0.01 Volt

◀ انخفض معامل الملىء من 60.28% إلى 56.83% بفارق 3.45 %

◀ وانخفضت كفاءة التحويل من 8.69% إلى 8.02% بفارق 0.66 %

في حين شهد تيار الدائرة القصيرة J_{sc} ارتفاعًا طفيفًا من 26.99 mA/cm^2 إلى 27.04 mA/cm^2 أي بفارق 0.05 mA/cm^2 حيث كلما ارتفعت درجة الحرارة تناقصت فجوة النطاق E_g كما يوضحها نموذج فارشني (المعادلة 6. III) يصبح هذه العملية تسارع في ظاهرة إعادة اتحاد أزواج (ثقب-الكترن) [6]. تكتسب الإلكترونات في الخلية الطاقة وتصبح أكثر استقرارًا وبالتالي تتحد مع الثقوب قبل أن تصل إلى منطقة فضاء الشحنات ZCE، يساهم هذا في تقليل جهد الدائرة المفتوحة Voc، ومعامل الشكل FF وكفاءة التحويل η [7]. كما أن زيادة درجة حرارة الخلية تؤثر على موصلية المادة وبالتالي تؤدي إلى تدهور في أداء الخلايا الشمسية η [8].

$$E_G(eV) = E_{g0} - \frac{\alpha \cdot T^2}{(T + \beta)} \quad 6. III$$

حيث:

α و β : معاملات درجة حرارة فجوة النطاق تعتمد على المادة المدروسة و T درجة الحرارة بـ $^\circ\text{K}$
 E_{g0} : هي طاقة فجوة النطاق عند $T=0^\circ \text{K}$.

6.iii الخلاصة

قمنا في هذا الفصل باستخدام برنامج SCAPS-1D الفعال والمناسب لتقييم أداء وكفاءة الخلية الشمسية القائمة على CZTS المتمثلة في (CZTS/ ZnO/ ZnO: Al). من خلال دراسة الخلية الشمسية القائمة على الطبقة الماصة CZTS : (CZTS/ ZnO/ ZnO: Al) كانت كفاءتها ($\eta = 8.69\%$) تم تغيير سُمك طبقة الامتصاص CZTS ورفع درجة حرارة التشغيل إذ تبين من هذه الدراسة:

- أن تغيير سُمك طبقة الامتصاص من $2 - 4 \mu m$ فان مخرجات الخلية الشمسية ترتفع قليلا، تم الحصول على كفاءة بلغت ($\eta = 9.57\%$) عند السمك ($4\mu m$) أي بفارق 0.88% على الرغم من مضاعفة سُمك الطبقة الماصة.
- عند رفع درجة حرارة الوسط من ($300^\circ k$ الى $400^\circ k$) تم تسجيل انخفاض طفيف في كل من جهد الدائرة المفتوحة **Voc** ومعامل المليء **FF** وكفاءة الخلية η ؛ فبالرغم من رفع درجة الحرارة **100** درجة قابله انخفاض طفيف في مردود الخلية حيث سجلنا ($\eta = 8.03\%$) أي بفارق 0.66% (اقل من **1%**) مع ارتفاع طفيف في تيار الدائرة القصيرة J_{sc} .

- [1] - S. Oussidhoum, « Etude comparative des performances des cellules solaires à Jonctions simple et multiple », Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2015.
- [2] - W. Guanoune, « Simulation des performances des cellules solaires à base de matériaux organiques », mémoire de magister, université des frères Mentouri de Constantine, 2015.
- [3] - A. Niemegeers, M. burgelman, K. Decock, J. Verchraeagen, S. Degrave
“ SCAPS3201 Manual”. ELIS, September (2013).
- [4] - S. Oussidhoum, « Etude comparative des performances des cellules solaires à Jonctions simple et multiple », Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2015.
- [5] - Kasturi Lal Chopra, Suhit Ranjan Das, Thin Film Solar Cells (Springer Science: 1983).
- [6] - Medjdoub Sarra, « Etude structurelle des cellules solaires deuxième et troisième génération », Mémoire de master, Systèmes et Energies Renouvelables, Université AbouBekr Belkaid, Tlemcen, 2016.
- [7] - Hervé, Tchognia, Hartiti, Ndjaka, Ridah, Thevenin, « Performances des cellules solaires à base de Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) : Une analyse par Simulations numériques via le simulateur SCAPS », Afrique SCIENCE 11(4) (2015).
- [8]- Abderrezek, M. Fathi, and F. Djahli, 'Comparative Study of Temperature Effect on Thin Film Solar Cells', Journal of Nano- and Electronic Physics 10 (2018) 02027

الخاتمة العامة

الخلايا الشمسية عبارة عن أجهزة كهروضوئية تقوم بتحويل الإشعاع الكهرومغناطيسي من الشمس إلى طاقة كهربائية قابلة للاستخدام. تُستخدم الخلايا الشمسية في العديد من التطبيقات الأرضية وحتى الفضائية، يكمن استغلال الخلايا الشمسية كمصدر مهم للطاقة من عدة نواحي أهمها؛ تحويل الطاقة الشمسية مباشرة إلى طاقة كهربائية وبكفاءة تحويل جيدة، إمكانية أن تنتج سعة ثابتة تقريباً، وتكاليف تشغيل منخفضة، وصديقة للبيئة.

أدت دراسة المركبات الثنائية إلى زيادة إنتاج مواد جديدة للخلايا الشمسية، حيث ركزت الأبحاث على الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة لتحقيق كفاءة عالية وتكلفة منخفضة نسبياً، ومن أهم أشباه الموصلات المستغلة حالياً في تصنيع الخلايا الشمسية المركب الرباعي **Cu₂ZnSnS₄ (CZTS)** الذي يتمتع بفجوة طاقة مباشرة بين **1.5- 1 eV** كما أن العناصر المكونة لها وفيرة وآمنة مثل **Zn** و **Sn**، ومعامل امتصاص كبير بما يكفي.

قمنا في هذا العمل بمحاكاة عددية لأداء وكفاءة خلية شمسية من نوع CZTS المتمثلة في:

(CZTS/ZnO/ZnO:Al) باستخدام برنامج محاكاة الخلايا الشمسية أحادي البعد **SCAPS-1D** و هذا بهدف زيادة كفاءة الخلايا الشمسية متعددة الوصلات. بشكل عام، حيث ركزنا على تأثير كل من درجة حرارة الوسط و سمك طبقة الامتصاص **CZTS**، أظهرت النتائج المتحصل عليها:

- أنه عند زيادة درجة حرارة الوسط من **300 - 400 °k** نلاحظ انخفاض طفيف في كل من جهد الدائرة المفتوح **Voc** ومعامل المليء **FF** وكفاءة الخلية **η**. هذا يعني أن الخلايا القائمة على **CZTS** لها القدرة على العمل في درجات حرارة عالية مما يسمح للخلية بالحفاظ على كفاءة أعلى ويحد من نسبة التدهور المرتبطة بدرجة الحرارة وعليه يمكن الاستثمار في هذا النوع من الخلايا خصوصا في بلدنا الجزائر لما تشهده مناطق الجنوب من ارتفاع شديد في درجات الحرارة تصل إلى **63°C** خلال وقت الصيف.

- بينما عند تغيير سمك الطبقة الماصة CZTS من $2-4 \mu\text{m}$ فان وسائط الخلية الشمسية من جهد الدائرة المفتوحة، تيار الدائرة القصيرة و معامل الملئ ترتفع بشكل طفيف بينما تصل كفاءة الخلية ($\eta = 9.57\%$) عند السمك ($4\mu\text{m}$).

آفاق مستقبلية:

وتبقى لدينا آفاق مستقبلية لإتمام هذا العمل نذكر منها:

- ✓ تأثير نوع وسمك الطبقة الشفافة و الطبقة العازلة و الحدود البينية بين الطبقات وهذا من اجل تحسين الخصائص الكهربائية للخلية وخصوصا كفاءتها.

الملخص

في هذا العمل قمنا بمحاكاة عددية لأداء و كفاءة الخلية الشمسية المتمثلة في (CZTS/ ZnO/ ZnO:Al) باستخدام برنامج محاكاة الخلايا الشمسية أحادي البعد SCAPS-1D حيث درسنا تأثير كل من: سمك طبقة CZTS ودرجة حرارة التشغيل على أداء وكفاءة الخلية الشمسية المتمثلة في كثافة تيار الدائرة القصيرة (Jsc)، جهد الدائرة المفتوحة (Voc)، معامل الملىء (FF) والكفاءة (η)، أظهرت نتائج المحاكاة العددية أنه بزيادة درجة حرارة الوسط من 300k° الى 400k° ، نلاحظ انخفاض معتبر في كل من جهد الدائرة المفتوح Voc ومعامل الملىء FF وكفاءة الخلية η ؛ في حين لاحظنا أن تغيير سمك الطبقة الماصة CZTS من ($2-4\ \mu\text{m}$) يرفع نوعا ما في وسائط الخلية الشمسية المدروسة، كما سجلنا كفاءة جيدة عند السمك ($4\mu\text{m}$) حيث بلغت ($\eta=9.57\%$).

الكلمات المفتاحية: الخلايا الشمسية ذات الاغشية الرقيقة، الطبقة الماصة CZTS، محاكاة، SCAPS-1d.

Abstract:

In this work, we numerically simulated the performance and efficiency of the solar cell (CZTS/ ZnO/ ZnO:Al) using the one-dimensional solar cell simulation program SCAPS-1D, where we studied the effect of: CZTS layer thickness and operating temperature on the performance and efficiency of the solar cell represented by the essentials parameters such us; the short circuit current density (Jsc), the open circuit voltage (Voc), the fill factor (FF) and the efficiency (η), the results of the numerical simulation showed that by increasing the temperature of the medium from 300 to $400\ ^\circ\text{k}$, we observe a slight decrease in both of the open circuit voltage Voc, filling factor FF, and cell efficiency η ; while we noticed that changing the thickness of the absorbent layer CZTS from ($2-4\ \mu\text{m}$) a raises somewhat in the solar cell parameters, and we also recorded a good efficiency at thickness ($4\mu\text{m}$) where it reached ($\eta= 9.57\%$).

Key Word: Thin-film solar cells, CZTS absorbent layer, simulated, SCAPS-1d.