

تحضير أفلام رقيقة من بعض الأكاسيد واستخدامها في الخلايا الفوتوفولطائية

غدير أحمد محمد*

الدكتور عمّار عابد صارم**

الدكتور برهان عثمان دالاتي***

الدكتور مارك غودليفسكي****

(تاريخ الإيداع 2023 / 7 / 23 – تاريخ النشر 2023 / 9 / 10)

□ ملخّص □

تم دراسة خلية شمسية مؤلفة من مصفوفة قضبان نانوية ZnO، انتجت بالطريقة الحرارية المائية على ركيزة سيليكون من النوع p. تم تنمية أفلام رقيقة من أكسيد الزنك المشاب ZnO:Al (AZO) بطريقة ALD (الترسيب الطبقي الذري - Atomic Layer Deposition). تم استخدام شريحة من السيليكون بسماكة 200µm كركيزة. وأظهرت الخلايا الشمسية ازدياداً في خشونة السطح. اشارت صور SEM (المجهر الماسح الالكتروني - Scanning Electron Microscopy) إلى ظهور بنى شبيهة بالأعمدة في الخلايا. كما لاحظنا تأثيراً واضحاً للقضبان النانوية NR على أبعاد الأعمدة. وبسبب المورفولوجية ثلاثية الأبعاد، فقد أعطت العينات 40 و60 و52 قيم J_{sc} أعلى، وبسبب وجود ZnO_{NR} أحادية التبلور كانت قيم V_{oc} أيضاً أعلى. أظهرت الدراسة، خصائص كهربائية جيدة مع تركيز الإلكترونات بحدود 10^{19}cm^{-3} عند درجة حرارة الغرفة. كما أن حركية الإلكترونات عند درجة حرارة الغرفة عالية نسبياً في حدود $10-20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. كان التيار النموذجي الذي تم الحصول عليه في حدود 10-20 mA، بجهد يصل إلى 0,5 volts. كما أن عامل الملاء للخلايا الشمسية لا يزال منخفضاً نسبياً. يمكننا أن نسلم بأن تركيز حاملات الشحنة في فيلم ZnO:Al/ZnO كان مرتفعاً جداً للحصول على قيم كفاءات تحويل الضوء PCE أعلى ومعاملات ملاء أفضل. الكلمات المفتاحية: الخلايا الشمسية، أكسيد الزنك، الترسيب الطبقي الذري

* طالب ماجستير في قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية-سورية

** أستاذ في قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية-سورية

*** أستاذ في قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية-سورية

**** أستاذ في قسم الفيزياء - معهد الفيزياء - أكاديمية العلوم البولونية-وارسو-بولونيا

Preparing thin films of certain oxides and using them in photovoltaic cells

Ghadeer Mhammad*

Dr. Ammar Sarem**

Dr. Burhan Dalati***

Dr. Marek Godlewski****

(Received 23/7/2023.Accepted 10/9/2023)

□ABSTRACT □

A solar cell consisting of a ZnO nanorod array, produced by hydrothermal method on a p-type silicon substrate, has been studied. ZnO:Al (AZO) doped zinc oxide thin films were grown by the Atomic Layer Deposition (ALD) method. A 200 μ m-thick silicon wafer was used as the substrate. The solar cells showed an increase in the surface roughness. Scanning electron microscopy (SEM) images indicated the appearance of column-like structures in the cells. We also noticed a clear effect of ZnO_{NR} nanorods on the columns' dimensions. Because of the 3D morphology, samples 40, 60 and 52 gave higher J_{SC} values, and due to the presence of monocrystalline ZnO_{NR} the V_{oc} values were also higher. The study showed good electrical properties with electron concentration in the range of 10^{19} cm⁻³ at room temperature. The electron mobility at room temperature is also relatively high, in the range of 10–20 cm²/Vs. The typical current obtained was in the range of 10–20 mA, at voltages of up to 0.5 volts. Also, the fill factor of solar cells is still relatively low. We can recognize that the concentration of charge carriers in the ZnO:Al/ZnO film was too high to obtain higher PCE values and better filling coefficients.

Keywords: Solar cells, Zinc oxide, Atomic layer deposition

* Master student, Department of Physics, Faculty of Science, Tishreen University, Latakia, Syria

** Professor, Department of Physics, Faculty of Science, Tishreen University, Latakia, Syria

*** Professor, Department of Physics, Faculty of Science, Tishreen University, Latakia, Syria

**** Professor, Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland.

مقدمة

من أهم متطلبات تحسين كفاءة الخلايا الكهروضوئية زيادة امتصاص الضوء (محاصرة أو اصطياد الضوء) داخل البنية. في حالة الخلايا الكهروضوئية المسطحة (المستوية)، يتم الحصول على أقصى كفاءة للخلية إذا ورد الإشعاع الشمسي عليها بزاوية ٠ درجة. يؤدي تغيير زاوية الإضاءة إلى خسائر في كفاءة هذه الخلية. يتمثل أحد الحلول لهذه المشكلة في بناء وتركيب جهاز يتبع حركة الشمس. هذا بالطبع حل مكلف ومعقد. الحل الأبسط بكثير هو تعديل السطح العلوي للخلية.

في عام 2019، أصبح السيليكون أحادي التبلور، متعدد التبلور واللابلوري يغطي حوالي 95% من سوق الخلايا PV [1]. وأعلى كفاءة (مخبرياً) لخلايا السيليكون احادية التبلور ومتعددة التبلور تساوي 26.7% و 22.3% على الترتيب. ومن أجل نماذج الخلايا الشمسية المتاحة في الأسواق، تتراوح فعاليتها بين 17% و ٢١%.

من المواد المرشحة البارزة لصناعة خلايا شمسية صديقة للبيئة ورخيصة هي الخلايا المرتكزة على أكسيد الزنك (ZnO). يمكن الحصول على أفلام رقيقة من ZnO باستخدام عدة تقانات، منها: الترسيب الكيميائي من الطور الغازي لمركبات معدنية-عضوية (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD)، الترسيب بالحزمة الجزيئية الترتيبية (molecular beam epitaxy-MBE)، الترسيب بالترديد المغنطروني (RF magnetron sputtering)، الترسيب بالليزر النبضي (pulsed laser deposition-PLD)، ترسيب بخار العنصر كيميائياً (Chemical vapor deposition-CVD)، الترسيب الطبقي الذري (atomic layer deposition-ALD)، الترسيب بطريقة (sol-gel) [٢].

تتميز طبقات ZnO، بالإضافة إلى فجوة العصابة العريضة (3.3 eV)، بناقلية ضوئية عالية في المجال المرئي، فضلاً عن الوسائط الكهربية التي يمكن التحكم فيها، اعتماداً على ظروف الترسيب، في مجال واسع من تركيز الإلكترونات الحرة (على سبيل المثال في طريقة ALD تكون $10^{15}-10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [3]) وحركيتها (كحد أقصى $50-60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ من أجل طبقات متعددة التبلور). لذلك، من الممكن استخدام طبقات ZnO (حسب خصائصها) في أجهزة أنصاف النواقل على النحو التالي:

(a) كعنصر من النوع n في الوصلة p-n، يتطلب أن يكون تركيز الإلكترونات ZnO منخفض ($\leq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$)، حيث تقلل من تيارات المقاومة [4]، ودرجة حرارة التتمية منخفضة، مما يتيح ترسيب طبقات ZnO على الركائز (الزجاج، الغاليوم أو السيليكون...، أو العضوية)،
(b) الأقطاب الكهربية الشفافة، حيث يلزم وجود مقاومة منخفضة للغاية للطبقات ($\sim 10^{-4} \Omega \text{ cm}$) ونفوذية ضوئية مرتفعة أكبر من 85% في المجال المرئي.

جذبت طريقة ALD الاهتمام لعدة مجموعات بحثية. تم ابتكار هذه التقنية عام 1970s من قبل Tuomo Suntola في فنلندا [٢]. ونظراً للخصائص الفريدة لهذه التقنية، فسريراً ما وجدت المواد المحضرة بها عدداً من التطبيقات في مجال الخلايا الكهروضوئية. استخدمنا في هذه الرسالة طريقة ALD لترسيب بذور نانوية من أكسيد الزنك، وأفلام من أكسيد الزنك المشاب بالألومنيوم. وقد اقترحت بنية جديدة للخلايا الكهروضوئية [٥]، تعتمد على ركيزة من السيليكون من النوع p، وتم إنشاء الوصلة p-n مع طبقة ZnO من النوع n المرسبة بطريقة ALD. وقد هدفت عملية التتمية هذه إلى التخلص من العمليات التكنولوجية المتضمنة تكوين طبقة ناقلة

من النوع n على سطح السيليكون، التي تستهلك الطاقة ومكلفة جداً. لأنه يلزم زرع سطح السيليكون بالفوسفور، وبعد ذلك التلدين. على الرغم من أن أكسيد الزنك المتميز بفجوة طاقة واسعة في المنطقة الطيفية فوق البنفسجية وغير قادر على امتصاص الضوء من المجال المرئي، إلا أنه يمكن أن يشكل وصلة فعالة للغاية مع السيليكون، حيث يحدث فيها امتصاص الضوء.

هدف البحث

يهدف البحث إلى قياس الكفاءة الكهروضوئية للخلايا التي تحتوي على قضبان نانوية من أكسيد الزنك ZnO من النوع Al/AZO/ZnO_{NR}/Si/Al.

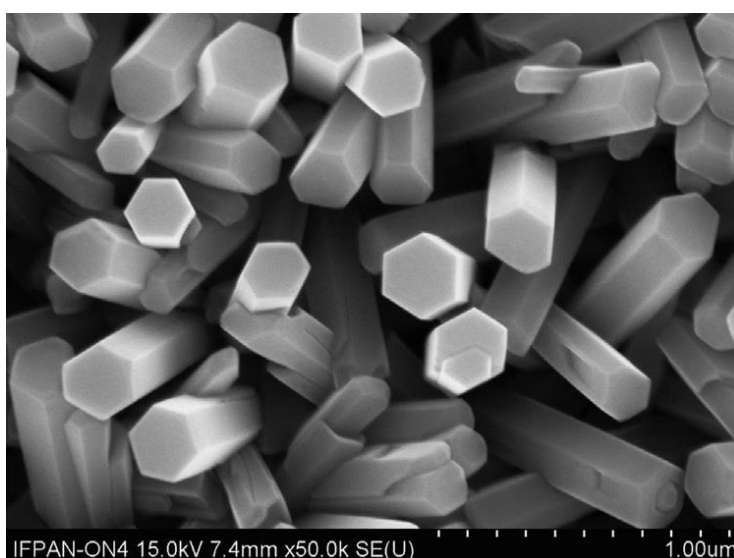
تحضير السيليكون والتنمية الحرارية المائية

استخدمت رقائق من السيليكون من النوع p بسماكة $200\mu\text{m}$ $50\mu\text{m}$ كمادة ماصة للطيف الشمسي. كانت قيم التركيز n، الحركية μ ، والمقاومة النوعية ρ : $4.29 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ ، $271 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ، $270 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ، و $5.41 \Omega \text{cm}$ على الترتيب. تم تنظيف العينات بالأسيتون (Acetone)، والإيزوبوبانول (Izo-propanol)، ومرتين بالماء المقطر (Deionized water)، حيث أزلت عملية التنظيف الشوائب عن سطح السيليكون (مثل: الشحوم، المساحيق، والغبار). تم إجراء عملية التنظيف في منطف فوق صوتي لمدة 5min لكل مادة من المواد الكيميائية. بعدها، تجفف العينات في جو من النيتروجين. يتبع هذه الخطوة، إدخال الألمنيوم كمنطقة اتصال أومية منخفضة المقاومة الى السيليكون من النوع p بطريقة التريذ (PVD 75, Kurt Lasker). تم تصنيع الوصلة العلوية على شكل حزام بعرض 1mm على العينات. ثم، تم ترسيب الألمنيوم من الأعلى عبر التريذ. ولتحسين بارامترات الاتصال، يتم تلدين العينات عند درجة حرارة 500°C لمدة 5min في جو من الأرجون باستخدام المعالجة الحرارية السريعة. تم تحضير العينات وإجراء القياسات في معهد الفيزياء بأكاديمية العلوم البولونية في وارسو-بولونيا.

وضعت العينات في حجرة ALD للإنباء لترسيب حبيبات نانوية من ZnO. تم الحصول على الحبيبات (النوى) النانوية عبر تكرار عملية التتمية في مفاعل ALD 13 مرة (انظر الجدول 1 المرفق). تم تثبيت درجة الحرارة عند 100°C وفي هذه العملية، تم استخدام ثنائي إيثيل الزنك (Diethylzinc- DEZ) والماء المقطر (Deionized water) كمواد خام لإنتاج الزنك والأكسجين على الترتيب. بعد تتمية حبيبات ZnO النانوية، يتم نقل العينات للمفاعل الحراري المائي (Hydrothermal-HT). بعد ذلك، تم تحضير محلول الإنماء الحراري المائي من خلال حل 3gr من أسيتات الزنك (Zinc acetate) في 70mL من الماء المقطر. أُضيف محلول 1mol من هيدروكسيد الصوديوم (Sodium hydroxide) إلى الخليط من أجل إمكانية التحكم في الرقم الهيدروجيني للمحلول. لأنه من خلال تغيير قيمة الأس الهيدروجيني (pH) للخليط في مجال من {7-8}، يتم الحصول على قضبان مختلفة في العرض والارتفاع. تمت تتمية القضبان النانوية ZnO_{NR} باستخدام الطريقة الحرارية المائية في مفاعل Ertec 01-03 Magnum عند درجة حرارة 50°C لمدة 4min (في ميكروويف ذو استطاعة 500W). ومن أجل التأكد بنسبة 100% من أن جميع الخلايا التي تم الحصول عليها تحتوي على نفس القضبان، تم تنفيذ العملية على رقاقة سيليكون واحدة. ثم بعد ذلك تم قص رقائق السيليكون إلى قطع مربعة صغيرة أبعادها، $(S_1=1 \times 1 \text{cm}^2=1 \text{cm}^2)$ و $(S_2=0.9 \times 0.9 \text{cm}^2=0.81 \text{cm}^2)$. ولمزيد من المعلومات حول طريقة المحاليل المائية (HT) مبينة في المرجع رقم [5] لتشكيل مورفولوجية سطح خشنة. يبين الجدول (1) وسائط تتمية الطبقات بطريقة الترسيب الطبقي الذري. يظهر الشكل (1) الصور المجهرية لبنية القضبان النانوية من ZnO المرسبة على الركيزة Si.

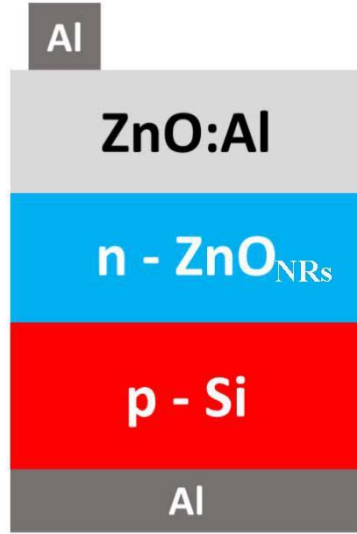
الجدول (١). وسائط تنمية الطبقات بطريقة الترسيب الطبقي الذري.

عدد دورات ALD	زمن التنظيف (s)	زمن النبضة (s)	المصدر	الطبقة
13 مرة	8	0.06	DEZ	بذور نانوية من ZnO
	6	0.04	H ₂ O	
١٠٠٠ مرة	8	0.06	DEZ	ZnO
	6	0.04	H ₂ O	
٢٥ مرة	مرة واحدة	٢	TMA	ZnAlO (AZO)
		6	H ₂ O	
	٢٤ مرة	8	DEZ	
		٦	H ₂ O	

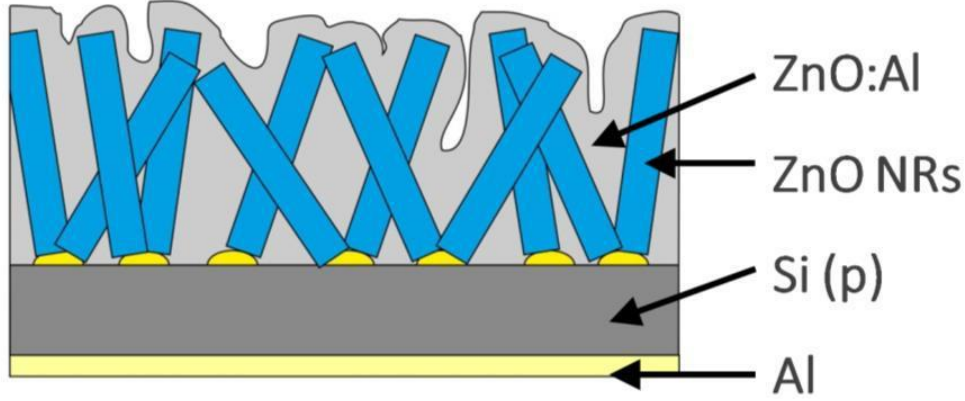


الشكل (١). صورة مجهرية لبنية القضبان النانوية من ZnO المرسبة على الركيزة Si.

بعد العملية الحرارية المائية، تم وضع العينات مرة أخرى في مفاعل Ultratech/Savannah ALD Cambridge NanoTech. ترسبت طبقة رقيقة من أكسيد الزنك (٣٠٠ نانومتر) المشوبة بذرات الألومنيوم على القضبان النانوية ZnO. تم استخدام طبقة ZnO:Al كقطب كهربائي علوي شفاف وناقلية عالية، مما يشكل قطبا كهربائيا شفافا وفعالاً. كانت المرحلة الأخيرة من تحضير العينة هي ترسيب طبقة رقيقة من الألومنيوم على سطح ZnO:Al عن طريق الترسيب بالرش. يبين الشكلين (٢) و (٣) بنية الخلية الكهروضوئية على أساس الوصلة ZnO/Si، ومخطط هندسة الخلايا الكهروضوئية - Al/AZO/ZnO_{NRS}/Si/Al على الترتيب.



الشكل (٢). بنية الخلية الكهروضوئية على أساس الوصلة ZnO/Si .

الشكل (٣). مخطط هندسة الخلايا الكهروضوئية - Al/AZO/ZnO_{NRs}/Si/Al .

طرق القياس

تم رش الوصلات الكهربائية للعينات Al/AZO/ZnO_{NR}/Si/Al في جهاز الترسيب بالرش PVD75، Kurt Lesker. فقد تم رش وصلات الألمنيوم بسماكة 60 nm إلى طبقة AZO الأمامية، وسماكة 100 nm في الركيزة الخلفية من السيليكون عن طريق الترسيب. تمت عملية الرششة بأن يقذف سطح الركيزة بجسيمات نشطة (أيونات بلازما) تؤدي إلى تكاثف الذرات المقذوفة عليها وتشكل فيلما رقيقا [٦]. تم قياس صور المقطع العرضي للخلايا الكهروضوئية باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح (Scanning Electron Microscopy-SEM) من النوع Hitachi SU-70، تبلغ قوة التحليل للمجهر القيمة 1nm عند AV=15 kV. يتيح SEM الحصول على صور بدقة ١ نانومتر [٧]. تم اختبار الخلايا الكهروضوئية على جهاز محاكاة أشعة الشمس (PET "Photo Emission Tech")، حيث يوفر جهاز المحاكاة ظروف الإضاءة بقوة ضوئية تبلغ 1000W/m² ومعامل AM-1.5. قبل البدء في قياسات الخلايا الكهروضوئية ZnO/Si، يتم معايرة النظام بدقة. يتم استخدام خلية سيليكون كهروضوئية تم معايرتها من قبل الشركة المصنعة للمعايرة، حيث يقلل إجراء المعايرة خطأ القياس إلى القيمة 0.1% ± [٨].

النتائج والمناقشة

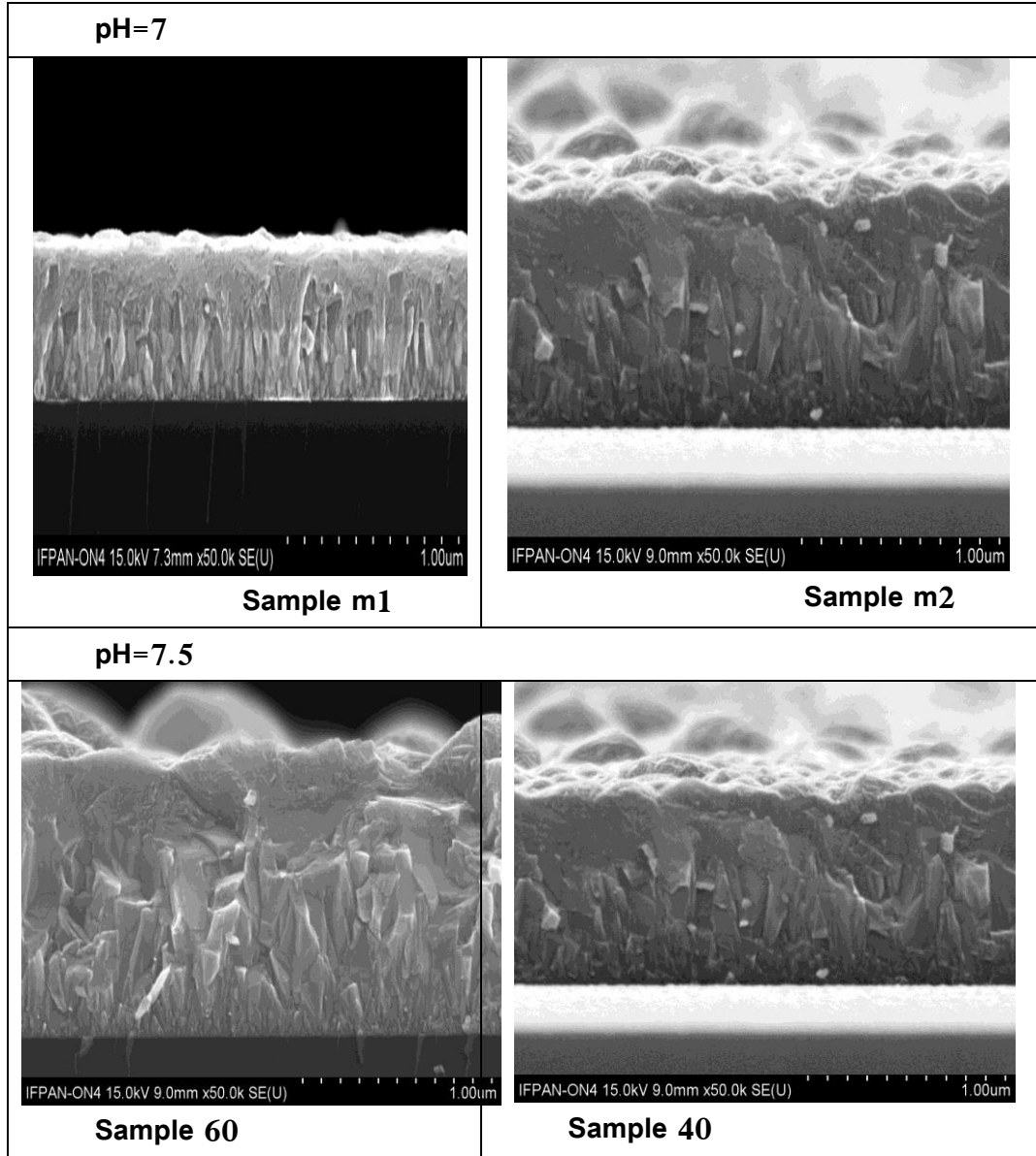
استندت فكرة استخدام ZnONRs في بنية هذه الخلايا على عدة افتراضات. أولاً، في هذا النوع من البنيات، بصرف النظر عن توليد أزواج ثقب الإلكترون، فإن أحد الجوانب المهمة للغاية هو فصل حاملات الشحنة. في حالة طبقة ZnO ذات الطبيعة متعددة التبلور، إعادة اتحاد حاملات الشحنة المتولدة، على سبيل المثال عند الحدود الحبيبية، يمكن أن يؤدي غالباً إلى فقد جزء من التيار المتولد. يمكن للبنيات النانوية ZnO، نظراً هندستها وجودتها البلورية العالية، أن تخلق نوعاً من التضاريس التي تنتزع الإلكترونات بفعالية خارج منطقة الوصلة، مما يحد من خسارة حاملات الشحنة. السبب الثاني، المرتبط أيضاً بالجودة العالية، هو التركيز المنخفض لحاملات الشحنة (أقل مما هو عليه في حالة طبقات ZnO-ALD)، مما يؤدي إلى توسيع منطقة الوصلة الفعالة، خاصة على جانبي طبقة ZnO. لهذا السبب، حسنت الخلايا الكهروضوئية في هذه الهندسة امتصاص الضوء لأطوال موجية قصيرة. السبب الثالث لاستخدام القضبان النانوية NRS هو تحسين تجميع الضوء (سطح خشن بشكل طبيعي). بالإضافة إلى ذلك، فإن طريقة تنمية ZnONRs، حتى بالمقارنة مع طريقة ALD منخفضة التكلفة، هي بديل أرخص بكثير للبنية المستخدمة في إنتاج خلايا السيليكون. تم اختبار بارامترات مختلفة من NRS (من أجل قيم مختلفة للأس الهيدروجيني للمحلول ٧ و ٧.٥، والتي تحدد أحجام وكثافة القضبان النانوية NRS) [٩-١١].

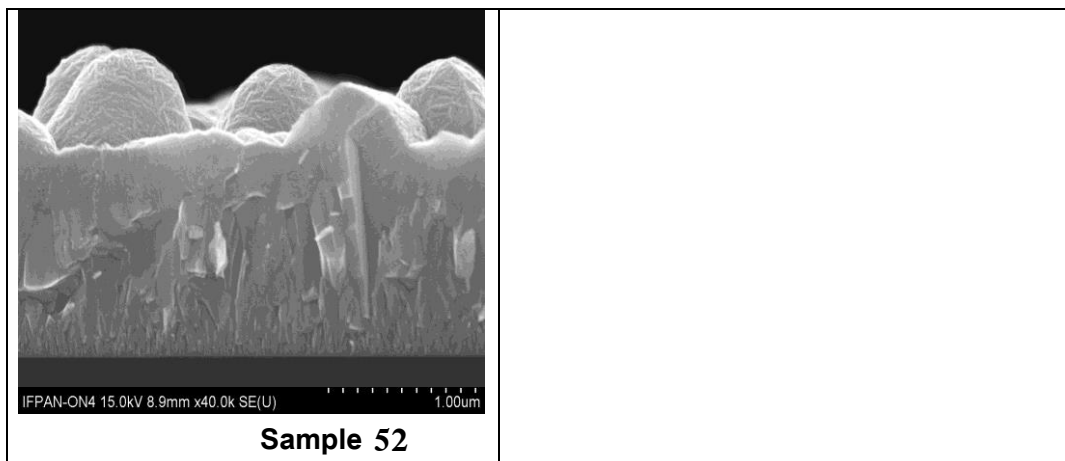
يظهر الشكل (٤) المقطع العرضي للخلايا الكهروضوئية المختبرة في البنيات

Al/ZnO:Al/ZnO_{NR}/Si/Al المميزة بالرموز m1 و m2 و 40 و 60 و 52. تحتوي هذه العينات على قضبان نانوية من أكسيد الزنك تم تميمتها على سطح السيليكون بطريقة المحاليل المائية الموصوفة سابقاً. أشارت صور المجهر الماسح الإلكتروني SEM إلى أن شكل القضبان النانوية سداسي و كان متوسط الارتفاع المقدر للقضبان النانوية 800nm والعرض 300 nm للعينات المميزة m1 و m2 (pH=7). تؤدي زيادة الأس الهيدروجيني (pH=7.5) إلى زيادة كثافة التعبئة للقضبان النانوية على سطح السيليكون للعينات 40 و 60 و 52. كان متوسط الارتفاع المقدر للقضبان النانوية 800 nm والعرض 200 nm. كانت المساحة الفارغة بين القضبان محدودة جداً. ويقرب سطح السيليكون تكون القضبان النانوية مترابطة بشكل كثيف. وبزيادة المسافة عن السطح يزداد الفراغ بين القضبان النانوية. هذا التأثير يوحد تلقائياً بنية خشنة، ويسمح لنا بإنشاء الكترود علوي وتحسين تجميع الضوء في الخلايا عبر هذه الالكترودات.

إنّ البنى الفوتوفولطية المصنفة كعينات m1 و m2 والمبينة في الشكل (4) كمقطع عرضي، تحتوي ZnONR منمأة بطريقة المحاليل المائية. وعلى هذه القضبان النانوية، تم ترسيب أفلام أكسيد الزنك المشاب بالألومنيوم AZO بطريقة ALD على أعلى العينات كطبقة علوية شفافة. إن استخدام ALD هنا مفيد جداً، لأن هذه التقنية تسمح بتغليف منتظم وشامل للقضبان. وفي نفس عملية ALD، تم ترسيب AZO على ركيزة سيليكون مصقولة. تُظهر مقارنة المقاطع العرضية تأثير ZnONR على تنمية أكسيد الزنك المشاب بالألومنيوم. لوحظ وجود أعمدة أحادية ضخمة واضحة حتى تتصل بفيلم AZO. السطح العلوي خشن كما هو مفترض، وهذا مطلوب لتحسين كفاءة الخلية، خاصة من أجل زوايا كبيرة بين الخلية ومنبع الضوء. كما لوحظ وجود اختلاف ملحوظ في الخشونة. لذلك، فقد قادت عملية الترسيب إلى مورفولوجية سطوح غير منتظمة، وكننتيجة، ينخفض انعكاس الضوء من أجل الخلايا، المحضرة على ركيزة Si الأكثر ثخانة. هذه الميزة تم نشرها

في البحث [12]، اذ عَزَّزت عملية امتصاص الضوء. وتأثير امتصاص الضوء على تشغيل الخلايا الشمسية تم توضيحه عبر منحنيات التيار-الجهد.



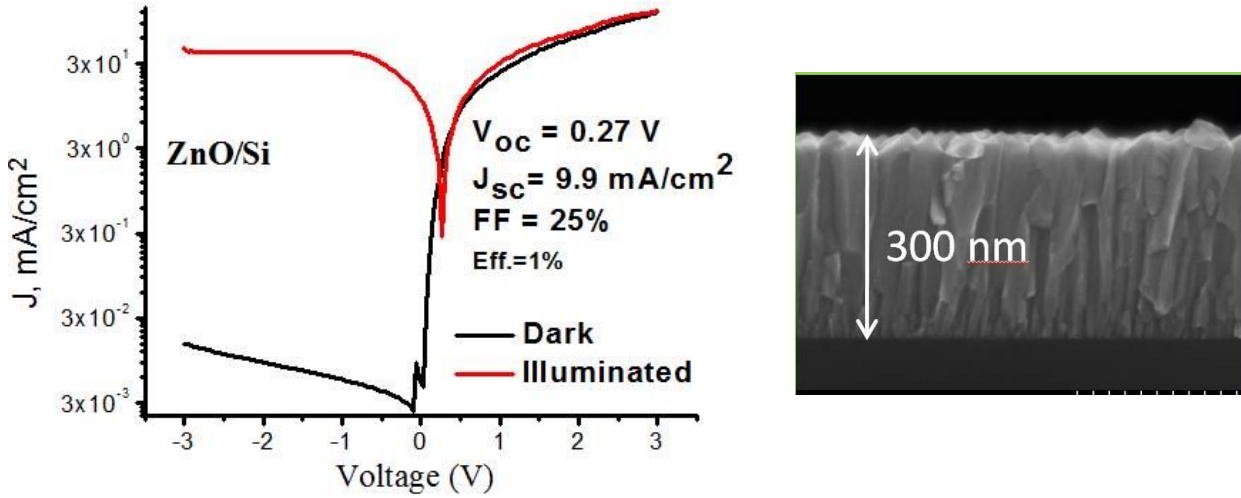


الشكل (٤). صور SEM لـ ZnO NRs من اجل قيم مختلفة من الرقم الهيدروجيني لمحلول التتمية المستخدم.

بالنسبة للعينات المميزة بالرموز m1 و m2 (الشكل (4))، تم الحصول على قضبان نانوية بشكل فضفاض (توجد مسافات ما بين القضبان النانوية) على سطح السيليكون. لهذا السبب، تترسب طبقة ZnO:Al على جميع جوانب قضبان أكسيد الزنك النانوية. أما بالنسبة لهذه العينات، فإنه توجد فجوات عديدة في طبقة AZO. يؤدي هذا إلى العديد من الخسائر في إعادة اتحاد لحاملات الشحنة المتولدة ضوئياً. لذلك كفاءة هذه الخلايا منخفضة. اذا قارنا كفاءة الخلايا الكهروضوئية m1 و m2 التي تم الحصول عليها مع البنية المستوية للوصلة ZnO/Si، فإننا نجد تشابهاً كبيراً في تساوي كفاءة الخلايا للبنى المركبة والبنى المستوية على الترتيب [١٣].

يوضح الشكل (٥) المقطع العرضي للخلية الكهروضوئية لطبقة ZnO المنماة بسماكة 300nm على ركيزة السيليكون Si بطريقة الترسيب الطبقي الذري (الشكل الى اليمين). في حين يبين الشكل (٥) نحو اليسار مميزات (الجهد- التيار) البنية المستوية للوصلة ZnO/Si في حالة الشروط المظلمة وفي شروط الإثارة بالضوء باستطاعة 1000 Wm^{-2} ، (AM-1.5). نتائج القياسات مبينة في الشكل. هذه الحالة يمكن أن تكون مرتبطة بسطح الوصلة الفعال- لا تغطي القضبان النانوية NRs بشكل متماثل سطح السيليكون بالكامل (توجد مسافات حرة بين NRs)، مما يؤدي بالتالي إلى انخفاض سطح الوصلة الفعال، الذي يوجد فيه أزواج ثقب- الإلكترون مفصولة.

أما بالنسبة العينات 40 و 60 و 52، فقد ظهرت قضبان أكسيد الزنك النانوية عند $\text{pH}=7.5$ كثافة تراس أعلى بكثير مما هو عليه في الحالة عند $\text{pH}=7$ على السطح بالإضافة إلى انخفاض عرضها. وقد تم ترسيب طبقة ZnO:Al بشكل أكبر على سطح القضبان. وقد لوحظ الاستمرارية المنتظمة لطبقة AZO على سطح ZnO_{NR} (الشكل ٤).



الشكل (٥). المقطع العرضي لطبقة ZnO المنمأة على ركيزة السيلكون Si بطريقة الترسيب الطبقي الذري (الشكل الى اليمين)، أما الشكل نحو اليسار فيبين مميزات (الجهد - التيار) للوصلة ZnO/Si المستوية في حالة الشروط المظلمة وفي شروط الإثارة.

يوضح الشكل (6) مميزات الجهد-تيار للخلايا الكهروضوئية المقاسة في شروط الإثارة بالضوء باستطاعة 1000 Wm^{-2} ، (AM-1.5). تم تلخيص نتائج نموذج الديود الثنائي والوسائط الكهروضوئية في الجدول (٢).

الجدول (٢). وسائط الخلايا الشمسية المختبرة.

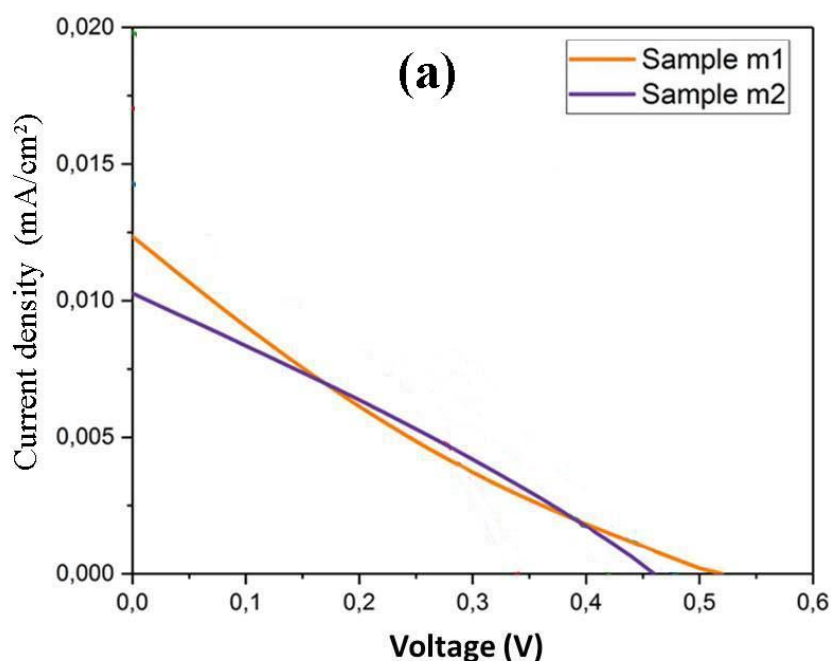
Sample	S [cm ²]	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	Eff. [%]
m1	1	0,52	12,3	19,2	1,23
m2	1	0,46	5,1	28	1,32
40	0,81	0,48	15,8	26,4	2
60	0,81	0,34	18,9	34,9	2,24
52	0,81	0,42	22,2	30	2,8

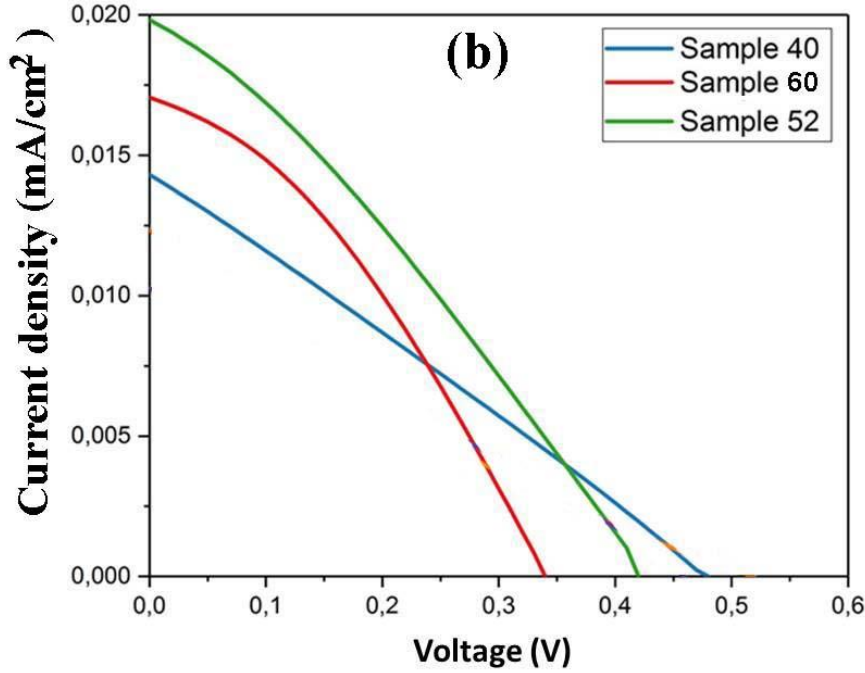
بالنسبة للعينات m1 و m2، تم حساب قيم الكفاءة الكهروضوئية فكانت على التوالي: 1.23 % و 1.32 %.

وهذا يثبت أن قيمة المقاومة السطحية منخفضة جداً، ويدل على وجود مسارات لإعادة الاتحاد في منطقة النضوب [١٤]. من ناحية أخرى، قيمة المقاومة العالية للسلسلة تقلل من معامل التراص وجهد الدارة المفتوحة. وتُظهر طبقة ZnO:Al عدم استمرارية في تغطية الطبقة السفلى الشكل (6a)، مما يؤدي إلى انخفاض في قيمة تيار دارة القصر. ان التناقص الكبير في قيم وسائط الخلية الكهروضوئية هو بسبب المقاومة المنخفضة السطحية وعدم الاستمرارية في التغطية لطبقة ZnO:Al. بالنسبة العينات 40 و 60 و 52 الشكل (6b)، المتميزة بقضبان نانوية متراسة على السطح، كانت قيم الكفاءة الكهروضوئية المحسوبة على التوالي: 2 % و 2,24 % و 2,8 %.

يمثل الشكل (6b) المميزات تيار-جهد للخلايا الشمسية ZnO/Si النبوية والمستوية. تم التحقق من كلا نوعي العينات عند شروط اختبار قياسية (100 mWm^{-2} , AM-1.5G, 25°C). وقد لوحظ أداء أفضل العينات 40 و 60 و 52. كانت قيم تيار الدارة المقصورة $15,8 \text{ mAcm}^{-2}$ ، $26.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ و $22,2 \text{ mAcm}^{-2}$ للعينات 40 و 60 و 52 على الترتيب. ترتبط قيم J_{sc} الأعلى من أجل العينة 52 بمورفولوجية السطح المطورة. الخلايا المستوية

للعينات (m1 و m2) تعكس ضوءاً أكثر [١٦،١٥]. وقد لوحظ ضياع كبير في التيار. وبمقارنة النتائج مع نتائج سابقة [11]، نلاحظ انخفاضاً في التيار بقرابة $10-20\text{mA/cm}^2$. وأكبر الاختلافات كانت في قيم كمن الدارة المفتوحة V_{oc} . ترجع الاختلافات إلى وجود ZnO_{NR} في البنيات. تكون قضبان أكسيد الزنك النانوية أحادية التبلور وتشكل وصلة أفضل مع ركيزة السيليكون (مع عيوب أقل، مثلاً: مراكز إعادة اتحاد أقل). يمكن ملاحظة تأثير ZnO_{NR} على إعادة الاتحاد عند الأخذ بعين الاعتبار قيم R_{sh} و R_{sh} . عند ازدياد R_{sh} ، إذ تعمل الخلية بشكل أفضل [١٣،١٢].





الشكل (٦). مميزات الجهد-التيار للخلايا الكهروضوئية.

الخلاصة

تتكون الخلية الشمسية المطورة (المعدلة) التي أساسها السيليكون من مصفوفة قضبان نانوية (Nanorod ZnO NR) انتجت بالطريقة الحرارية المائية على ركيزة سيليكون من النوع p. تم تنمية أفلام رقيقة من أكسيد الزنك المشاب (AZO) ZnO:Al (القطب العلوي الشفاف) بطريقة ALD.

• تم استخدام شريحة من السيليكون بسماكة $200\mu\text{m}$ كركيزة. وأظهرت الخلايا الشمسية ذوات قضبان نانوية من أكسيد الزنك ازدياداً في خشونة السطح، وقد احتوت على العديد من التعديلات بالمقارنة مع خلايا السيليكون المنتجة. فقد ادخل قطب علوي شفاف من ZnO:Al في الخلية الشمسية، لتقليل/أو استبعاد التلامس (التماس) المعدني العلوي. كما تم استبدال معجون الفضة Ag المستخدم كمعدن علوي بعنصر تماس رخيص من Al، حيث تم ترسيب وصلة المعدن Al (باستخدام نظام PVD) على البنيات الكهروضوئية. تم تصنيع الوصلة العلوية على شكل حزام بعرض 1mm .

• اشارت صور SEM إلى ظهور حبيبات/بنى شبيهه بالأعمدة في الخلايا/. كانت الحبيبات في العينات 40 و 60 و 52 أكبر منها في العينات m1 و m2. كما لاحظنا تأثيراً واضحاً للقضبان النانوية NR على حجم الحبيبات/الأعمدة. وبسبب المورفولوجية ثلاثية الأبعاد، فقد أعطت العينات 40 و 60 و 52 قيم J_{sc} أعلى، وبسبب وجود ZnO_{NR} أحادية التبلور، كانت قيم V_{oc} أيضاً أعلى.

• أظهرت دراستنا، على الرغم من درجة حرارة التنمية المنخفضة للأفلام المدروسة، خصائص كهربائية جيدة مع تركيز الإلكترونات بحدود 10^{19}cm^{-3} عند درجة حرارة الغرفة. كما أن حركية الإلكترونات عند درجة حرارة الغرفة عالية نسبياً في حدود $10-20\text{ cm}^2/\text{Vs}$. كان التيار النموذجي الذي تم الحصول عليه في حدود $10-20\text{ mA}$ ، بجهد يصل إلى $0,5\text{ volts}$. كما يمكن أن نرى من دراستنا أن عامل

الماء للخلايا الشمسية لا يزال منخفضًا نسبيًا. يمكننا أن نسلم بأن تركيز حاملات الشحنة في فيلم ZnO:Al/ZnO كان مرتفعًا جدًا للحصول على قيم كفاءات تحويل الضوء PCE أعلى ومعاملات ملء أفضل.

المراجع

١. Fraunhofer ISE. *Photovoltaics Report*.
<https://www.ise.fraunhofer.de/de/veroeffentlichungen/studien/photovoltaics-report.html>
(May 27, 2021).
2. Özgür, Ü.; Alivov, Ya. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M. A.; Doğan, S.; Avrutin, V.; Cho, S.-J.; Morkoç, H. *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 041301; Gray, J. L. The Physics of the Solar Cell. In *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*; Luque, A.; Hegedus, S., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, United Kingdom, 2011; pp 82–129.
3. E. Guziewicz, M. Godlewski, T. Krajewski, Ł. Wachnicki, A. Szczepanik, K. Kopalko, A. Wójcik-Głodowska, E. Przeździecka, W. Paszkowicz, E. Łusakowska, P. Kruszewski, N. Huby, G. Tallarida, S. Ferrari, *J. Appl. Phys.* **105**, 122413 (2009).
٤. M. Pra, G. Csaba, C. Erlen, P. Lugli, *J. Comput. Electron.* **7**, 146 (2008).
5. Pietruszka, R.; Witkowski, B. S.; Zielony, E.; Gwozdz, K.; Placzek-Popko, E.; Godlewski, M. *Sol. Energy* **2017**, *155*, 1282.
٦. A. Baptista, F. Silva, J. Porteiro, J. Miguez and Gpinto; *sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings 2018*, 8,402.
٧. *The Hitachi SU-70 Analytical Field Emission SEM*:
<https://www.hitachihiightech.com/global/science/products/microscopes/electron-microscope/fe-sem/su70.html>,
٨. The "Photo Emission Tech Analytical PET Solar Simulator for solar cell":
<https://www.Photo Emission Tech.com>.
9. M. Godlewski, E. Guziewicz, G. Łuka, T. Krajewski, M. Łukasiewicz, Ł. Wachnicki, A. Wachnicka, K. Kopalko, A. Sarem, and B. Dalati; *ZnO layers grown by Atomic Layer Deposition a new material for Transparent Conductive Oxide Thin Solid Films* 518, 1145 (2009).
10. R. Pietruszka, G. Luka, K. Kopalko, E. Zielony, P. Bieganski, E. Placzek Popko, M. Godlewski ; *Photovoltaic and photoelectrical response of n-ZnO/p-Si heterostructures with ZnO films grown by atomic layer deposition method, Materials Science in Semiconductor Processing* **25**, 190 - 196 (2014).
11. Rafał Pietruszka, Bartłomiej S Witkowski, Monika Ozga, Katarzyna Gwozdz, Ewa Placzek-Popko, Marek Godlewski; 9.1% efficient zinc oxide/silicon solar cells on 50 μm thick Si absorber Beilstein Journal of Nanotechnology 12, 766–774 (2021).
12. R. Pietruszka, B.S. Witkowski, E. Zielony, K. Gwozdz, E. Placzek-Popko, M. Godlewski, *ZnO/Si heterojunction solar cell fabricated by atomic layer deposition and hydrothermal methods Solar Energy* **155**, 1282–1288 (2017).
13. Pietruszka, R.; Witkowski, B. S.; Luka, G.; Wachnicki, L.; Gieraltowska, S.; Kopalko, K.; Zielony, E.; Bieganski, P.; Placzek-Popko, E.; Godlewski, M. Photovoltaic properties of *ZnO nanorods/p-type Si heterojunction structures Beilstein J. Nanotechnol.* **5**, 173-179 (2014); R. Pietruszka, G. Luka, B.S. Witkowski, K. Kopalko, E. Zielony, P. Bieganski, E. Placzek-Popko, M. Godlewski; Electrical and photovoltaic properties of ZnO/Si

- heterostructures with ZnO films grown by atomic layer deposition *Thin Solid Films* **563**, 28-31 (2014).
- 14.** R. Pietruszka , B. S. Witkowski, S. Gieraltowska, P. Caban, L. Wachnicki, E. Zielony, K. Gwozdz, P. Bieganski, E. Placzek Popko, M. Godlewski; *New efficient solar cells structures based on Zinc Oxide nanorods* *Solar Energy Materials & Solar Cells* **143**, 99–104 (2015).
- 15.** R. Pietruszka, R. Schifano, T. A. Krajewski, B. S. Witkowski, L. Wachnicki, E. Zielony, K. Gwozdz, P. Bieganski, E. Placzek-Popko, M. Godlewski; *Improved efficiency of n-ZnO/p-Si based photovoltaic cells by band offset engineering* *Solar Energy Materials & Solar Cells* **147**, 164–170 (2016).
- 16.** *Report on join research during visit of Prof. Ammar Sarem from Latakia University, Syria in Poland August - September (2021).*