



بررسی خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ تهیه شده به روش سل - ژل چرخشی

ربیعہ حسین پور^۱، مرتضی ایزدی فرد^{۱*}، محمدابراهیم قاضی^۱، بهرام بهرامیان^۲

۱- دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

۲- دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

(دریافت مقاله: ۹۵/۸/۲۲، نسخه نهایی: ۹۵/۱۱/۹)

چکیده: در این بررسی نخست لایه‌های نازک $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) به روش سل - ژل چرخشی روی بسترهای شیشه‌ای نشانده شدند و سپس تاثیر تغییر نسبت نمک‌های فلزی، عملیات بازپخت و بازپخت در حضور بخار گوگرد بر خواص ساختاری و ریخت‌شناسی و اپتیکی لایه‌ها بررسی شدند. نتایج بدست آمده از این پژوهش نشان دادند که ساختار همه لایه‌های نشانده شده کستراتیت است. همچنین بررسی و مقایسه نتایج نشان دادند که با افزایش غلظت روی و کاهش غلظت مس در محلول انباشت و عملیات بازپخت کیفیت لایه‌ها بهبود یافته و فازهای ثانویه تضعیف می‌شوند. گاف انرژی نمونه‌های بازپخت شده در بازه $1.40 \text{ eV} - 1.50 \text{ eV}$ بدست آمد که این در گستره انرژی مناسب برای استفاده از این نمونه‌ها به عنوان لایه جاذب در ساخت سلول‌های خورشیدی است. مقایسه نتایج بدست آمده در رفتارسنجی نمونه‌ها نشان داد که ریخت‌شناسی، خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌های نازک CZTS بازپخت شده در حضور گوگرد از نمونه‌های دیگر بهتر است.

واژه‌های کلیدی: لایه‌های نازک $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)، سل - ژل چرخشی، فرایند بازپخت، ساختار کستراتیت، گاف انرژی

مقدمه

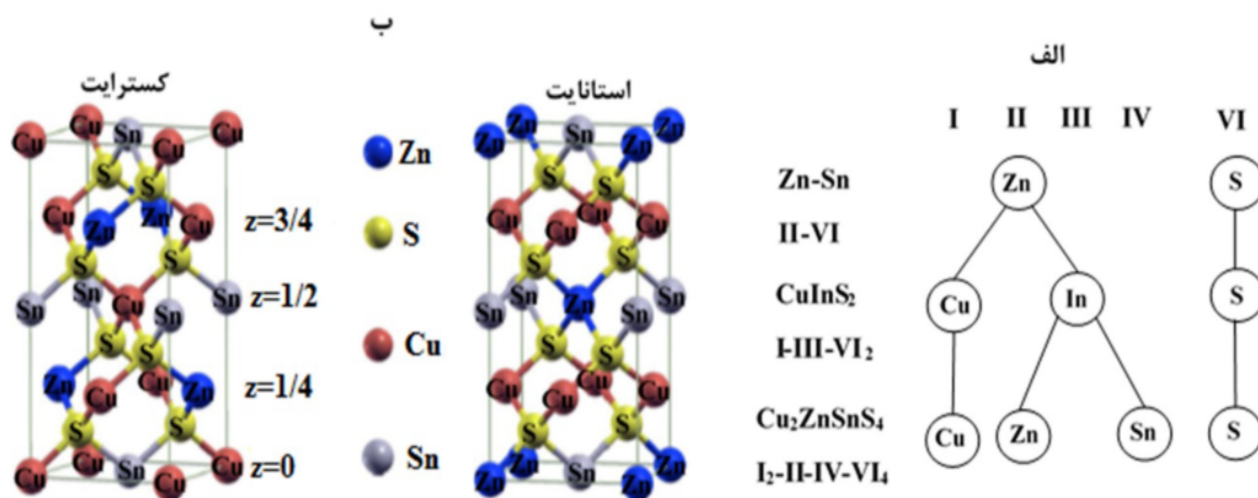
الکترومغناطیسی خورشید را به انرژی الکتریکی تبدیل کنند. به طور کلی سلول خورشیدی کوچک‌ترین واحد یک سیستم فتوولتائی است که می‌تواند شامل یک پیوند p-n بر پایه مواد نیمرسانا، یک سلول خورشیدی فعال شده با رنگ، که سیستمی الکتروشیمیایی شامل نیمرسانای حساس به رنگ و الکتروولیت است، و یا سلول خورشیدی آلی باشد که از یک لایه فعال از مولکول‌های آلی ساخته شده است. امروزه بازده سلول‌های خورشیدی بر پایه مواد نیمرسانا از سایر ترکیبات بیشتر بوده و احتمالاً این جایگاه را در آینده به خوبی حفظ خواهند کرد. سیلیکون پرکاربردترین ماده در ساخت سیستم‌های فتوولتائی است. از زمان تجاری‌سازی سلول‌های خورشیدی سیلیکونی در دهه ۱۹۵۰ میلادی جستجو برای یافتن سایر مواد جاذب نور

امروزه هنوز جهان به شدت به انرژی تولیدی از سوخت‌های فسیلی مانند نفت و زغال سنگ و گاز طبیعی نیازمند است. با افزایش جمعیت جهان در حالیکه منابع سوخت‌های فسیلی رو به کاهش نهاده است، تقاضا برای استفاده از انرژی نیز افزایش یافته و این در حالی است که تراکم گازهای گلخانه‌ای در جو زمین ناشی از مصرف سوخت‌های فسیلی و تأثیر آن بر آب و هوای زمین نیز مسئله مهمی است. بنابراین به منابع دیگری برای انرژی نیاز است. انرژی خورشیدی یکی از منابع مهم تامین انرژی و مورد توجه زیادی قرار گرفته است. یکی از راه‌های استفاده از انرژی خورشیدی بکارگیری دستگاه‌های فتوولتائی مانند سلول‌های خورشیدی است که می‌توانند تابش

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۲۶۷۳۳۶۰۱، نمابر: ۰۲۳۲۳۹۵۲۷۰، پست الکترونیکی: mizadifard@shahroodut.ac.ir

بدست می‌آید که البته مرتب کردن نظم کاتیون‌ها به‌عنوان یک ماده‌ی چهارتایی بسیار پیچیده است (شکل ۱ الف) [۳]. پیچیدگی رفتار این سیستم چهارتایی در رقابت اجزاء دوتایی آن مانند CuS ، ZnS و SnS یا اجزاء سه تایی مانند Cu_2SnS_3 آشکار می‌شود. به‌علاوه در این ترکیب انواع نواقص نقطه‌ای شامل تهی‌جاها، غیرجایگاهی، بین جایگاهی یعنی Cu_{Zn} ، V_{Cu} ، V_{Zn} و Zn_{Sn} به آسانی در آن تشکیل می‌شوند، که می‌تواند منجر به حالت‌های تله‌ای درون گاف نواری شوند [۴]. ترکیب نیم‌رسانای CZTS در دو ساختار اصلی از نوع استانایت و کسترایت متبلور می‌شود. این دو نوع ساختار مشابه یکدیگرند و تنها آرایش اتم‌های Cu و Zn آنها متفاوت است. مشابه ترکیبات ZnO یا ZnS آنیون‌ها و کاتیون‌ها در بلور CZTS دارای پیوند چهاروجهی مانند ساختار روی بلند هستند. در شکل ۱ ب [۵] دو نوع ساختار کسترایت و استانایت نشان داده شده‌اند. در ساختار CZTS از نوع کسترایت لایه‌های کاتیون CuSn و CuZn به طور متناوب به ترتیب در نقاط $\frac{1}{4}$ ، $\frac{1}{2}$ ، $\frac{3}{4}$ قرار می‌گیرند؛ در حالیکه در ساختار استانایت لایه‌های ZnSn با لایه‌های Cu_2 به طور متناوب قرار دارند [۶]. CZTS معمولاً در فاز کسترایت متبلور می‌شود زیرا از نظر ترمودینامیکی نسبت به فاز استانایت پایدارتر است و براساس محاسبات انرژی‌های نسبی مادلونگ، ساختار حالت پایه است [۴].

ادامه داشته است. سیلیکون یک ماده با گاف نواری غیرمستقیم بوده و از این رو ضریب جذب اپتیکی آن پایین است. پیدا کردن مواد جانشین برای سیلیکون که دارای گاف نواری مستقیم و ضریب جذب بالاتری باشند، تولید سلول‌های خورشیدی کم هزینه‌تر و پربازده‌تر را مقدور می‌سازد. امروزه سلول‌های خورشیدی لایه نازک شامل ترکیباتی نظیر کادمیوم تلوراید (CdTe)، مس ایندیم سولنیوم (CuInSe_2 : CIS)، مس ایندیم گالیوم سولنیوم (CuInGaSe_2 : CIGS) و مس روی قلع گئوگرد ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: CZTS) قرار می‌گیرند و به دلیل پرمهرینه بودن تهیه In و Ga ، کمیاب بودن In و Te و مسائل زیست محیطی مربوط به Cd جستجو برای یافتن موادی که شامل عناصر در دسترس و ارزان و غیر سمی باشند در حال انجام است و با توجه به بازدهی بالای سلول‌های خورشیدی شامل لایه‌ی جاذب CIGS با بیش از ۲۰٪ [۱]، لایه‌های جاذب CZTS با ساختار بلوری مشابه، گاف نواری مستقیم (حدود ۱/۵ الکترون ولت) و ضریب جذب بزرگ در محدوده طیف مرئی ($> 10^4 \text{ cm}^{-1}$) که از مواد ارزان و غیر سمی تهیه می‌شوند [۲]، به عنوان یک جانشین مناسب برای ترکیب CIGS مطرح‌اند. مواد معدنی تشکیل دهنده CZTS در طبیعت یافت می‌شوند. این ماده نیم‌رسانا یک ترکیب چهارتایی $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ است که با جایگزینی نیمی از ایندیم‌ها (In) با روی (Zn) و نیم دیگر با قلع (Sn) در ترکیب سه تایی سنگ مس CuInS_2



شکل ۱ الف-رابطه‌ی بین نیم‌رساناهای دوتایی، سه تایی و چهارتایی برای ساخت $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ، ب- ساختارهای بلوری

که بازدهی آن ۱/۰۱٪ گزارش شد [۱۱]. در سال ۲۰۱۲ وئو و همکاران^۷ [۱۲] ساخت سلول خورشیدی بر پایه‌ی CZTS به روش سل - ژل با بازده ۵/۱٪ را گزارش کردند که بالاترین میزان بازده سلول خورشیدی از این نوع تا آن زمان بود. پس از آن تاناکانتلا و همکاران^۸ [۱۳] در سال ۲۰۱۵ با استفاده از روش سل - ژل و با تغییر نوع حلال سلول خورشیدی بر پایه‌ی CZTS با بازده ۵/۶۷٪ را ساختند. البته بالاترین بازده برای سلول خورشیدی بر پایه CZTS با استفاده از روش سل - ژل ۱۲/۶٪ است که توسط شرکت IBM گزارش شده است [۹]. در تهیه این سلول از ماده بسیار سمی و ناپایدار هیدرازین استفاده شد.

با توجه به برتری‌های یاد شده برای روش سل - ژل و نیز اهمیت گسترش آن براساس یک فرایند غیرسمی و دوستدار محیط زیست که هدف نهایی تولید نسل جدید مولدهای انرژی است در این کار نخست لایه‌های نازک (CZTS) $\text{Cu}_x\text{ZnSnS}_4$ بروش سل - ژل تهیه شدند و سپس در یک عملیات گرمایی و گوگردار کردن قرار گرفتند. خواص ساختاری و ریخت‌شناسی با دستگاه پراش سنخ پرتو ایکس (XRD) مدل UNISANCE 300XMD ($K\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) مدل Hitachi S4160 و طیف‌سنج ناحیه مرئی و فرابنفش (UV-VIS) مدل SHIMADZU 1800UV- مورد بررسی قرار گرفتند.

روش بررسی

برای تهیه‌ی محلول سل - ژل مورد نیاز نخست نمک‌های کلرید مس (۹۹٪، $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Merck)، کلرید روی (۹۸٪، ZnCl_2 , Merck) و کلرید قلع (۹۸٪، $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Merck) در ۲۰ ml محلول ۲-متوکسی اتانول (۹۹٪، 2-methoxyethanol , Merck) حل شدند. در تهیه محلول انباشت از تیووره (۹۹٪، $\text{SC(NH}_2)_2$, Merck) به عنوان منبع گوگرد و از مونو اتانول آمین (۹۹/۵٪، MEA, Merck) برای پایدارسازی محلول استفاده شد. محلول تهیه شده به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 45°C به‌طور یکنواخت هم خورد تا تمامی مواد آن به‌طور کامل حل شود. برای تهیه‌ی نمونه‌های مورد نظر از زیرلایه‌های شیشه‌ای استفاده شد. زیرلایه‌های شیشه‌ای با

اولین گزارش اثر فوتوولتایی برای ترکیب CZTS در سال ۱۹۸۸ توسط آیتو و ناکازاوا^۱ [۷] ارائه شد. لایه‌های نازک CZTS توسط این گروه بروش کندوپاش باریکه اتمی تهیه شدند و گاف نواری اپتیکی آن ۱/۴۵ eV و ولتاژ مدار باز (Voc) سلول خورشیدی ساخته شده بر پایه آن 165 meV اندازه گیری شدند، ولی گزارشی از مقدار بازدهی برای این ترکیب ارائه نشد. در سال ۱۹۹۷ نخستین سلول خورشیدی لایه‌ی نازک CZTS با بازده ۰/۶۶٪ توسط کاتاگیری و همکاران^۲ [۸] با استفاده از لایه نشانی باریکه‌ی الکترونی و عملیات گوگرددهی ساخته شد. از این پس تحقیقات برای گسترش این ماده به عنوان لایه جاذب سرعت گرفت و در سال ۲۰۱۴ نیز بازده ۱۲/۶٪ برای سلول خورشیدی ساخته شده بر پایه لایه - های نازک CZTS با استفاده از روش سل - ژل، گزارش شد [۹]. برای هم‌نهشتی لایه‌های CZTS می‌توان از دو شیوه برپایه خلا و بدون نیاز به خلاء استفاده کرد. مهم‌ترین روش‌ها بر پایه خلاء عبارتند از کندوپاش و تبخیر گرمایی. روش‌های تجزیه گرمایی افشانه‌ای، لایه نشانی الکترونی و روش سل-ژل از روش‌های بدون نیاز به خلاء هستند. روش‌های بر پایه خلاء معمولاً شامل پمپ‌های خلاء گران قیمت‌اند درحالی‌که روش‌های بی‌نیاز به خلاء کم هزینه‌تر و شامل تجهیزات ساده‌تری هستند. روش سل-ژل یک روش انباشت در دمای اتاق برای ترکیب مواد معدنی و آلی است. فرایند سل-ژل شامل هیدرولیز^۳ و واکنش چگالش^۴ ترکیبات آلی فلزی در محلول الکلی است. بعضی از برتری‌های این روش عبارتند از: کنترل بسیار خوب عنصرسنجی، سادگی تغییر نسبت اجزاء، قابلیت بهبود ریزساختار^۵، امکان پوشش‌دهی روی سطوح زیرلایه بزرگ و تجهیزات ساده و ارزان. برای نخستین بار در سال ۲۰۰۷ تاناکا و همکاران^۶ [۱۰] از روش سل-ژل برای لایه نشانی نازک CZTS استفاده کردند. لایه‌های تهیه شده در حضور گازهای H_2 و H_2S در دمای 500°C بازپخت شدند. گاف نواری اندازه - گیری شده برای این نمونه‌ها ۱/۴۹ eV به‌دست آمد. این گروه سپس یک قطعه سلول خورشیدی بر پایه‌ی CZTS ساختند

1 - Ito and Nakazawa

2 - Katagiri et al.

3 - hydrolysis

4 - Condensation

5 - Microstructure

6 - Tanaka et al.

7- Woo et al.

8 - Tunuguntla et al.

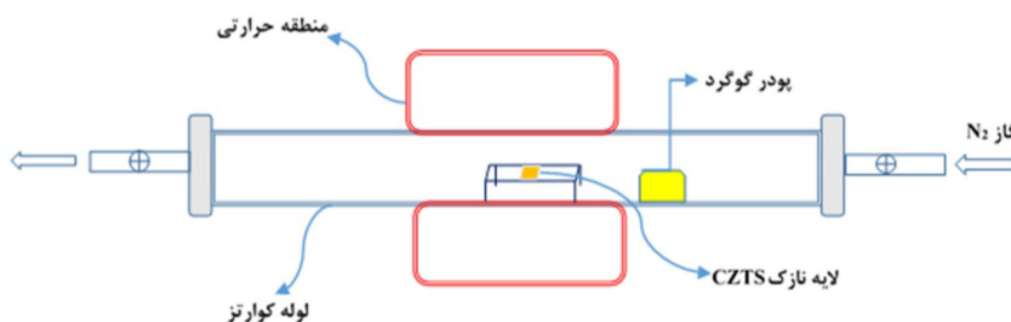
طیف‌های XRD اندازه‌گیری شده برای لایه‌های نازک CZTS با نسبت‌های مولی متفاوت (S1-S5) در شکل ۳-الف نشان داده شده است. در طیف‌های XRD لایه‌ها، قله‌های مربوط به پراش از صفحات (۱۱۰)، (۱۱۲)، (۱۰۵)، (۲۰۰)، (۲۱۱)، (۲۲۰) و (۳۱۲) موید تشکیل ساختار بلوری کسترایت دیده می‌شوند. همچنین قله‌های ضعیف‌تری مربوط به تشکیل فازهای ثانویه ترکیبات سه‌تایی Cu_2SnS_3 ، Cu_3SnS_4 ، Cu_4SnS_4 و دوتایی Cu_xSn_y ، ZnS ، SnS_x در طیف‌های XRD ثبت شده دیده می‌شود. موقعیت قله‌های مربوط به ساختار بلوری کسترایت CZTS با کارت استاندارد (۵۷۵-۰۲۶ JCPDS) همخوانی دارد.

طیف‌های XRD نمونه بازپخت شده S2-a و S2-s در شکل ۳ ب نشان داده شده است. مقایسه شکل‌های ۳ الف و ۳ ب نشان داد که طیف‌های XRD نمونه‌های بازپخت شده دارای فاز ناخالصی ناچیزی بود و نمونه‌ای که در دمای بازپخت گوگرددار شده تقریباً تنها شامل فاز بلوری CZTS است. با استفاده از رابطه ویلیامسون-هال (۱) و با رسم منحنی $\beta_{\text{hkl}} \cos \theta$ بر حسب $4 \sin \theta$ و برازش خطی منحنی به‌دست آمده اندازه متوسط بلورک‌ها و کرنش میکروسکوپی ناشی از جابه‌جایی سلول واحد شبکه بلوری نسبت به حالت عادی آن (بدون کرنش) در لایه‌ها محاسبه شدند [۱۴].

$$\beta \cos \theta = k\lambda / D + 4\epsilon \sin \theta \quad (۱)$$

جدول ۱ نسبت نمک‌های فلزی محلول‌های سل - ژل بکار رفته در تهیه نمونه‌های CZTS بررسی شده در این کار.

نمونه	S1	S2	S3	S4
$\text{Cu}_2(\text{Zn}+\text{Sn})$	۰٫۹۴	۰٫۹۰	۰٫۹۰	۰٫۸۶
Zn_2Sn	۱٫۱۳	۱٫۱۳	۱٫۰۳	۱٫۰۳



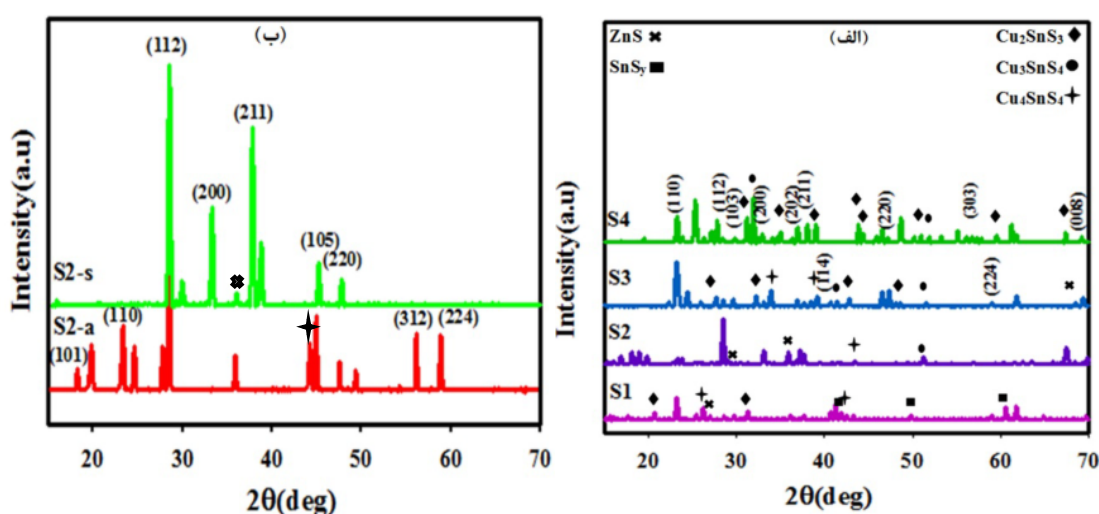
شکل ۲ طرحواره‌ای از کوره بازپخت لایه‌های نازک CZTS مورد استفاده در این کار.

ابعاد $۲٫۵\text{cm} \times ۲٫۵\text{cm}$ تهیه و به دقت شسته شدند. از محلول تهیه شده هر بار به مقدار $۰٫۳\text{ ml}$ روی زیرلایه‌های شیشه‌ای ریخته شد و به مدت ۳۰s با سرعت ۲۰۰۰ rpm عمل لایه نشانی انجام شد. لایه‌های CZTS تهیه شده در دمای ۲۰۰°C در یک کوره الکتریکی به مدت ۱۰ دقیقه خشک شدند و برای دستیابی به ضخامت مطلوب، این روند برای هر یک از نمونه‌ها ۶ بار تکرار شد. نسبت مولی مواد به کار رفته برای تهیه نمونه‌ها و نیز نامگذاری آنها در جدول ۱ گزارش شده است.

در این کار نمونه‌ای که S2 نامگذاری شد دارای ساختار بلوری بهتری بود لذا برای عملیات بازپخت و گوگرددار شدن انتخاب شد. به منظور انجام عملیات بازپخت، نمونه S2 به مدت ۳۰ دقیقه در حضور گاز N_2 در دمای ۵۰۰°C قرار گرفت که این نمونه S2-a نامگذاری شد. برای عملیات گوگرددار کردن، ۳۰ mg پودر گوگرد درون یک بوته در یک کوره الکتریکی تیویی در زیر نمونه قرار داده شد و به مدت ۳۰ دقیقه در حضور گاز N_2 در دمای ۵۰۰°C قرار گرفت این نمونه S2-s نامگذاری شد. آهنگ گرم شدن در طول عملیات بازپخت ۵°C/min انتخاب شد. تصویر طرحواره‌ای از کوره مورد استفاده برای عملیات گرمایی و گوگرددار کردن در شکل ۲ رسم شده است.

بحث و بررسی

ویژگی‌های ساختاری و ریخت‌شناسی لایه‌های نازک CZTS



شکل ۳: طیف‌های XRD: الف- نمونه‌های اولیه تهیه شده با نسبت عناصر مختلف، ب- نمونه بازپخت شده در دمای 500°C (S2-a) و نمونه گوگرددار شده در دمای 500°C (S2-s)، قله‌های وابسته به CZTS از مقایسه با کارت استاندارد (JCPDS ۲۶-۰۵۷۵) به‌دست آمده‌اند. سایر قله‌ها مربوط به تشکیل ساختار Cu_2S هستند.

بلوری لایه‌ها و حجم سلول واحد (۴) محاسبه شدند:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (۲)$$

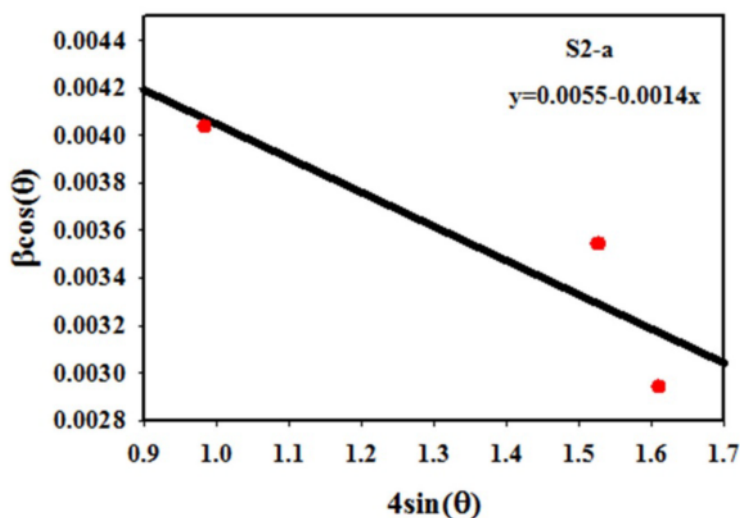
$$1/d^2 = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2 \quad (۳)$$

$$V = a^2c \quad (۴)$$

برای محاسبه پارامترهای شبکه، صفحات پراش وابسته به قله-های با بیشترین شدت استفاده شد. برای ساختار کسترایت ثابت‌های شبکه به ترتیب برابر $a = 5.428 \text{ \AA}$ و $c = 10.864 \text{ \AA}$ با خطای ۱٪ گزارش شده است [۱۵]. با توجه به خطای محاسباتی گزارش شده در جدول ۳، مقادیر ثابت‌های a و c به‌دست آمده در این کار توافق بسیار خوبی با ثابت‌های شبکه ساختار کسترایت دارند. حجم سلول واحد هر یک از نمونه‌ها در جدول ۳ گزارش شده است. با ملاحظه دقت گزارش شده در انجام محاسبات، که در جدول ۳ نیز آمده است، تغییرات جزئی در پارامترهای شبکه محاسبه شده برای نمونه‌های S2-a و S2-s و همچنین کاهش جزئی در حجم سلول واحد نمونه گوگرددار شده (S2-s) نسبت به نمونه S2 را می‌توان به تشکیل فازهای ناخالصی ZnS و Cu_xS و در نتیجه احتمال کاهش گوگرد در شبکه‌ی بلوری نسبت داد. از آنجاکه شعاع یونی گوگرد بزرگتر از عناصر دیگر موجود در ترکیب CZTS است لذا کاهش گوگرد در شبکه‌ی اصلی بلور می‌تواند باعث کاهش حجم سلول واحد شود. نزدیک بودن نسبت $c/2a$ به عدد یک نشان‌دهنده تشکیل ساختار بلوری تتراگونال برای لایه‌های نازک CZTS رشد داده شده است.

در این رابطه β پهنای قله در نیم بیشینه، k یک ثابت، λ طول موج پرتو ایکس تابیده شده، D اندازه متوسط بلورک‌ها، θ زاویه براگ و ε کرنش است. یک نمودار ویلیامسون - هال نوعی مربوط به نمونه S2-a در شکل ۴ نشان داده شده است. برای رسم این نمودار از سه قله پراش از صفحات (۱۱۲)، (۲۰۰) و (۲۱۱) در نمونه‌های S1، S2، S3، S4 و S2-s و از قله‌های پراش از صفحات (۱۱۲)، (۱۰۵) و (۲۲۰) در نمونه‌ی S2-a استفاده شده است. کرنش میکروسکوپی بدست آمده از منحنی‌های ویلیامسون - هال برای همه نمونه‌ها منفی است، که نشانگر این واقعیت است که کرنش حاصل در این نمونه‌ها از نوع تراکمی است. مقادیر بدست آمده برای اندازه متوسط بلورک‌ها و نیز کرنش میکروسکوپی مربوط به نمونه‌ها در جدول ۲ گزارش شده است. مقایسه مقادیر کرنش در نمونه‌ها و همچنین مقادیر اندازه بلورک‌ها نشان می‌دهد تغییرات اندازه بلورک‌ها با تغییرات کرنش حاصل در شبکه بلوری در توافق است. بنابراین تغییر در اندازه بلورک‌ها را می‌توان به تغییر در کرنش شبکه بلوری در اثر عواملی نظیر کاهش دررفتگی و یا کاهش مرز دانه‌ها نسبت داد (جدول ۲). افزایش اندازه بلورک در نمونه‌های S2-a و S2-s نسبت به نمونه S2 ممکن است به دلیل کاهش کرنش در اثر عملیات بازپخت و همچنین گوگرددار کردن نمونه باشد.

با استفاده از رابطه براگ (۲) و رابطه (۳) مربوط به فاصله بین صفحات هم خانواده در سیستم تتراگونال ثابت‌های شبکه



شکل ۴ نمودار ویلیامسون-هال مربوط به نمونه S2-a

جدول ۲ اندازه‌ی میانگین بلورک‌ها و کرنش میکروسکوپی محاسبه شده برای نمونه‌ها.

نمونه	S1	S2	S3	S4	S2-a	S2-s
D(nm)	۱۳/۵۴	۱۴/۵۰	۱۲/۶۶	۱۳/۵۰	۲۵/۲۱	۲۵/۶۸
$\epsilon \times 10^{-3}$	-۴/۵۵	-۴/۴۷	-۵/۳۰	-۴/۹۰	-۱/۴	-۰/۴۰

جدول ۳ ثابت‌های شبکه و حجم یاخته یک شبکه محاسبه شده برای نمونه‌ها.

نمونه	S1	S2	S3	S4	S2-a	S2-s
a(Å)(± 0.3 Å)	۵/۴۲	۵/۴۱	۵/۴۳	۵/۴۳	۵/۴۱	۵/۳۸
c(Å)(± 0.3 Å)	۱۰/۸۶	۱۰/۹۵	۱۰/۸۴	۱۰/۸۲	۱۰/۹۱	۱۰/۹۶
صفحات مورد استفاده در محاسبه پارامترها	(۱۱۴) و (۱۱۰)	(۱۱۲) و (۲۰۰)	(۱۱۴) و (۲۲۰)	(۱۱۲) و (۲۰۰)	(۱۱۲) و (۲۲۰)	(۱۱۲) و (۲۲۰)
$V(10^6 \times \text{pm}^3)$	۳۱۹/۰۲۸	۳۲۰/۴۹	۳۱۹/۶۲	۳۱۹/۰۲۷	۳۱۹/۳۲	۳۱۷/۲۳
c/a	۱/۰۰	۱/۰۱	۰/۹۹۵	۰/۹۹۸	۱/۰۰۸	۱/۰۱۸

تصاویر حدود ۲۵ نانومتر است.

ویژگی‌های اپتیکی لایه‌های نازک CZTS

برای بررسی خواص اپتیکی لایه‌ها طیف‌های تراگسیل نمونه‌ها در بازه طول موج ۳۰۰-۱۱۰۰ nm اندازه‌گیری شدند. بررسی طیف تراگسیل نمونه‌های بدون بازپخت نشانگر نوسانی بودن این طیف‌ها در گستره‌ی نور مرئی است. نوسانی بودن طیف تراگسیل این نمونه‌ها بدلیل تداخل‌های سازنده طیف‌های تراگسیل بازتابی از فصل مشترک هوا-لایه‌ی نازک و لایه نازک

به منظور بررسی ریخت‌شناسی ساختار نمونه‌ها تصاویر FESEM از سطح آنها ثبت شد. در شکل ۵ تصاویر FESEM وابسته به نمونه‌های S2 و S2-a و S2-s نشان داده شده است. بررسی این تصاویر نشان داد که در هیچ یک از لایه‌ها ترک خوردگی وجود نداشته و لایه‌های بازپخت شده و گوگرددار شده دارای دانه‌بندی تقریباً یکنواختی هستند هر چند پس از گوگرددار شدن اندازه دانه‌ها خیلی متفاوت نشده است ولی بسیار متراکم‌تر به نظر می‌رسند و اندازه متوسط دانه‌ها در این

سپس برون‌یابی بخش خطی منحنی‌ها با محور انرژی بدست آمد. ضریب جذب (α) لایه‌ها از اندازه‌گیری طیف‌های عبوری و بازتاب نمونه‌ها از رابطه (۶) بدست آمد

$$\alpha = 1/t \ln[(1-R)^2/T] \quad (۶)$$

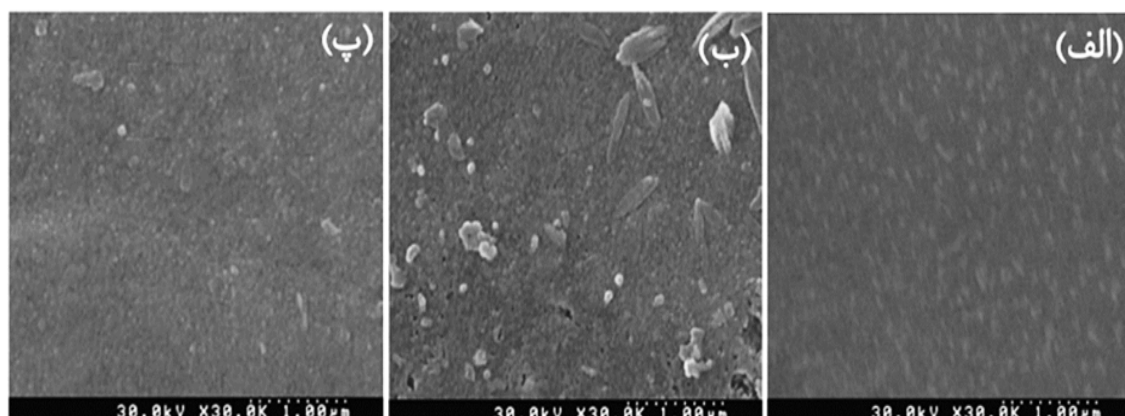
در این رابطه R و T به ترتیب معرف بازتاب و عبور و t معرف ضخامت لایه است. در شکل ۶ منحنی‌های طیف‌های عبور لایه‌ها نشان داده شده است.

(خط چین‌های) رسم شده برای نمونه‌ی S۲-S، نمودار درون شکل مربوط به این کار نیز در این شکل نشان داده شده است.

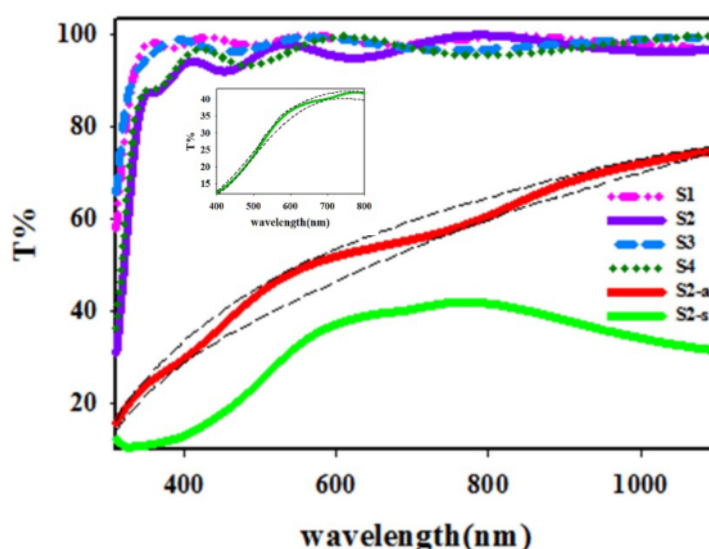
بستر صاف و یکنواخت اتفاق می‌افتد. عدم مشاهده طیف تراگیسل نوسانی برای نمونه‌های بازپخت شده و گوگردار شده حاکی از عدم یکنواختی مناسب در فصل مشترک‌های اشاره شده است که ممکن است به دلیل عملیات بازپخت ایجاد شده باشد. برای تعیین گاف نواری اپتیکی مستقیم لایه‌ها از رابطه تاوک (۴) استفاده شد [۱۶]:

$$(ah\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (۵)$$

که در آن h ثابت پلانک، ν بسامد فوتون فرودی، A یک ثابت مستقل از انرژی و E_g گاف نواری اپتیکی است. گاف نواری اپتیکی لایه‌های نازک CZTS با رسم $(ah\nu)^2$ برحسب $h\nu$ و



شکل ۵ تصاویر FESEM نمونه‌های (الف) (S۲)، (ب) (S۲-a) و (پ) (S۲-S)



شکل ۶ منحنی‌های طیف عبوری لایه‌های نازک CZTS بررسی شده. برای نشان دادن منحنی‌های پوش بیشینه و کمینه (خطوط خط چین) رسم شده برای نمونه S۲-S، نمودار درون شکل مربوط به این کار نیز در این شکل نشان داده شد.

$$n(\lambda) = \left[N + (N^2 - S^2)^{1/2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

$$N = 2S \left(\frac{T_M - T_m}{T_M T_m} \right) + \frac{1 + S^2}{2} \quad (8)$$

$$k = \alpha \lambda / 4\pi \quad (9)$$

در این روابط S ضریب شکست زیر لایه و T_M و T_m به ترتیب پوش بیشینه و کمینه رسم شده بر طیف عبوری هستند. منحنی‌های ضریب شکست و خاموشی مربوط به نمونه‌های بررسی شده در شکل ۸ نشان داده شده‌اند.

ضریب شکست نمونه‌ی گوگرددار شده در ناحیه‌ی مرئی بیش از سایر نمونه‌هاست که این می‌تواند نشان دهنده پکیدگی و بلورینگی بهتر این نمونه در مقایسه با نمونه‌های دیگر باشد. مقادیر $n(\lambda)$ نمونه‌ها در گستره‌ی $(1/60 - 1/80)$ است که با مقادیر گزارش شده در کارهای دیگر در توافق است [۱۹]. ضریب خاموشی نمونه‌ها تا گستره‌ی انرژی $2/2\text{eV}$ تقریباً ثابت و سپس افزایش می‌یابد. کاهش و افزایش مقدار $k(\lambda)$ مستقیماً به مقدار جذب موج الکترومغناطیسی بستگی دارد. مقدار کمینه $k(\lambda)$ در گستره‌ی طیف مرئی نشان می‌دهد که این لایه‌ها نور را در این نواحی به خوبی عبور می‌دهند. ضریب خاموشی لایه‌ها در این محدوده در گستره‌ی $(2/98 \times 10^{-3} - 7/6 \times 10^{-5})$ می‌باشند. تغییر در مقادیر ضریب شکست (n) و ضریب خاموشی (k) در انرژی‌های مختلف ناشی از برهم کنش‌های بین فوتون فرودی و الکترون‌های آزاد درون ماده است. چنانکه انتظار داریم با تغییر طول موج وابسته به تابش فرودی ضریب شکست نیز تغییر می‌کند. یک ضریب شکست کوچک می‌تواند به دلیل بازتاب‌های داخلی پیاپی و پراکندگی در مرز دانه‌ها رخ داده باشد. در خصوص نمونه $S2-a$ عملیات بازپخت در دمای 500°C می‌تواند سبب تبخیر گوگرد (با دمای تبخیر $444/67^\circ\text{C}$) از سطح نمونه و در نتیجه ایجاد نواقص در شبکه بلوری و در نتیجه افزایش پراکندگی از بلور گردد. از سوی دیگر براساس اندازه‌گیری‌های طیف‌های پراش پرتو ایکس و تصاویر SEM ثبت شده به طور کلی کیفیت ساختار بلوری نمونه‌ی $S2-s$ از نمونه‌ی $S2-a$ بهتر است، بنابراین می‌توان گفت تراکم لایه $S2-s$ از لایه $S2-a$ نسبتاً بیشتر است. چون ضریب شکست به چگالی لایه نیز بستگی دارد بنابراین انتظار داریم ضریب شکست نمونه‌ی $S2-s$ از نمونه $S2-a$ اندکی

چنانکه در این شکل دیده می‌شود میزان عبور از لایه‌ها بدون عملیات بازپخت و گوگرددار کردن در ناحیه طول موجی اندازه‌گیری شده بیش از ۸۰٪ است. میزان عبور در نمونه‌های $S1$ و $S4$ مشابه‌اند و تغییر غلظت در میانگین عبور نمونه تأثیر بسزایی نداشته است، ولی در طیف‌های عبور اندازه‌گیری شده یک جابه‌جایی آبی در لبه جذب نمونه‌های $S3$ و $S4$ نسبت به نمونه‌های $S1$ و $S2$ نیز دیده می‌شوند. پس از بازپخت، میزان عبور لایه‌ها کاهش یافته و میزان عبور در نمونه گوگرددار شده از نمونه‌های دیگر کمتر است. منحنی‌های $(ahv)^2 - hv$ برای محاسبه گاف نواری نمونه‌ها در شکل ۷ نشان داده شده است. مقادیر گاف نواری بدست آمده برای لایه‌ها در جدول ۴ گزارش شده است.

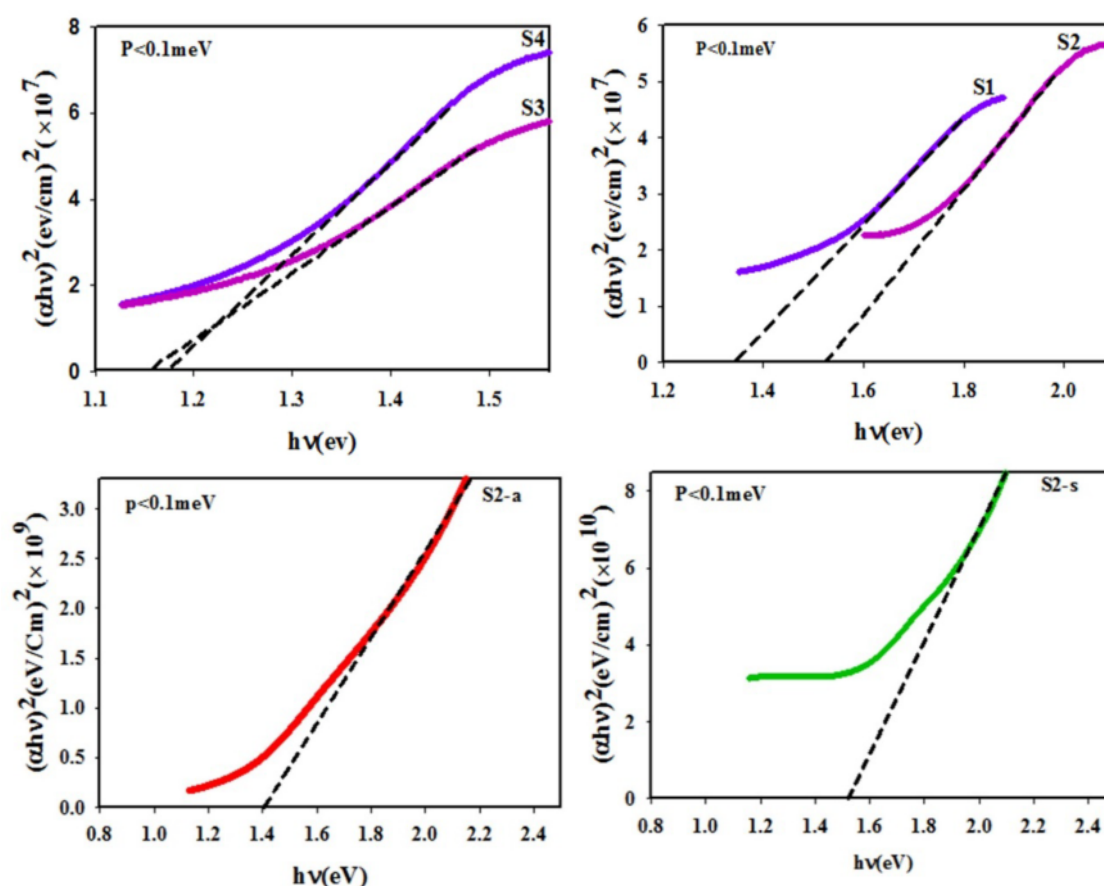
با مقایسه گاف نواری اپتیکی لایه‌های نازک CZTS مشاهده شد که گاف نواری اپتیکی با افزایش نسبت $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn})$ کاهش می‌یابد که این با گزارشات گروه‌های پژوهشی دیگر در توافق است [۱۷، ۱۸]. چون پیوند کووالانسی بین اتم‌های Cu و S ضعیف است بیشینه نوار ظرفیت با مدارهای ضد پیوندی $\text{Cu}-3d$ و $\text{S}-3p$ تعیین می‌شود [۱۷]. بنابراین جابه‌جایی طیف سرخ گاف نواری لایه‌های نازک CZTS ممکن است به دلیل افزایش بیشینه نوار ظرفیت با افزایش نسبت $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn})$ باشد. گاف نواری کوچکتر در نمونه‌های $S4$ و $S3$ ممکن است مربوط به حضور درصدی از فازهای ثانویه $(E_g^{\text{cubic}} = 1.35\text{eV})$ و Cu_2S ($E_g = 1.2\text{eV}$) و Cu_2SnS_3 ($E_g^{\text{tetragonal}} = 0.96\text{eV}$) باشد [۱۸]. نتایج این بررسی‌ها نشان می‌دهد که پس از بازپخت و گوگرددار کردن لایه‌ها گاف نواری اپتیکی لایه‌های نازک CZTS به مقدار بهینه نزدیک می‌شود. کوچکتر بودن گاف نواری اپتیکی نمونه بازپخت شده ممکن است به حضور مقدار کمی فاز ثانویه Cu_2S ($E_g = 1.2\text{eV}$) وابسته باشد [۱۸]. مقادیر گاف نواری بدست آمده در توافق با مقادیر گزارش شده برای لایه‌های نازک CZTS است [۱۷-۱۸-۱۹]. ثابت‌های اپتیکی لایه‌ها (ضرایب شکست n و خاموشی k) را می‌توان از طیف عبور (T) و بازتاب (R) عمودی با استفاده از روابط زیر به‌دست آورد:

رسانندگی اپتیکی (σ_{opt}) معیاری برای پاسخگویی بسامدی مواد به تابش نور است. وابستگی رسانندگی اپتیکی به انرژی (بسامد) را می‌توان از رابطه زیر به‌دست آورد:

$$\sigma_{opt} = \frac{anc}{4\pi} \quad (10)$$

در این رابطه α ضریب جذب اپتیکی، n ضریب شکست ماده و c سرعت نور در خلاء است [۲۰]. منحنی رسانش اپتیکی لایه‌های تهیه شده در شکل ۹ نشان داده شده است. لایه‌های تهیه شده پاسخگوی اپتیکی بسیار خوبی در گستره $(10^{12}-10^{15} \text{ s}^{-1})$ هستند. با افزایش انرژی فوتون (σ_{opt}) افزایش می‌یابد که این نشان دهنده‌ی جذب بالای لایه‌های CZTS تهیه شده در این ناحیه و نیز تحریک الکترون‌ها به وسیله‌ی فوتون‌های فرودی است.

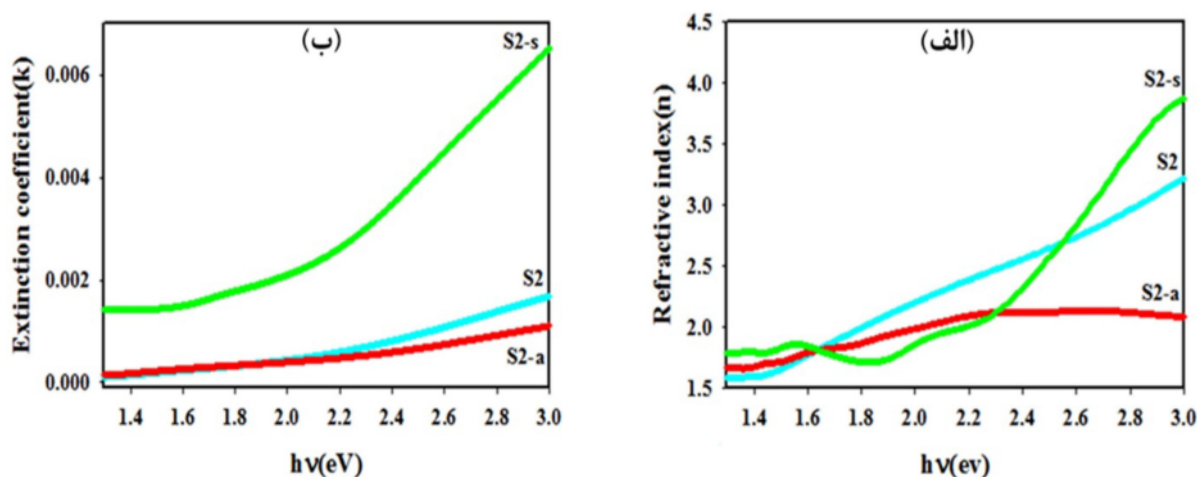
بزرگتر باشد. چنانکه انتظار می‌رود تغییرات ضریب شکست در گستره‌ی لبه جذب (حدود انرژی ۱/۵ eV) شدیدتر از نواحی انرژی دیگر است که این رفتار برای نمونه‌های $S2$ و $S2-s$ در شکل ۸ به خوبی قابل مشاهده است. تغییرات ضریب شکست برای نمونه $S2-a$ در گستره‌ی انرژی‌های بزرگتر از ۲/۳ الکترون ولت نسبت به نمونه‌های $S2$ و $S2-s$ آرامتر است که با مقایسه‌ی منحنی‌های عبوری هر دو نمونه می‌توانیم بگوییم علت این رفتار به وجود حالت‌های وابسته به نقص‌های بلوری و فازهای ثانویه در گستره‌ی گاف نواری وابسته باشد که این می‌تواند باعث کند شدن تغییرات ضریب شکست این نمونه در مقایسه با رفتار ضریب شکست نمونه‌های $S2$ و $S2-s$ در این گستره انرژی باشد.



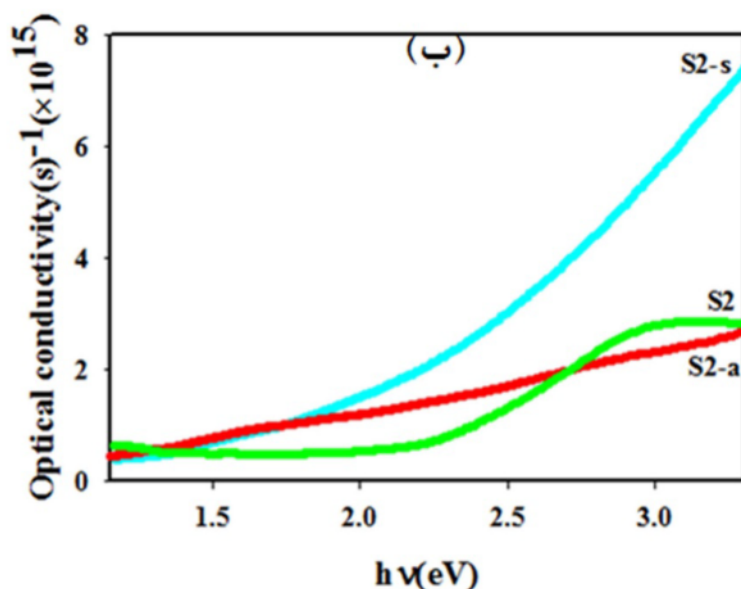
شکل ۷ منحنی $(\alpha h\nu)^2$ برحسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) نمونه‌های CZTS مطالعه شده.

جدول ۴ مقادیر گاف نواری اپتیکی لایه‌های نازک CZTS مطالعه شده در این کار.

نمونه	S1	S2	S3	S4	S2-a	S2-s
گاف نواری (eV)	۱٫۳۵	۱٫۵۳	۱٫۱۶	۱٫۱۸	۱٫۴۰	۱٫۵۰



شکل ۸. منحنی‌های: (الف) ضریب شکست و (ب) ضریب خاموشی برای نمونه‌های CZTS تهیه شده.



شکل ۹. منحنی رسانش اپتیکی نمونه‌های تهیه شده برحسب انرژی فوتون (hν) فرودی.

برداشت

در این پژوهش نخست لایه‌های نازک CZTS به روش سل-ژل چرخشی روی زیر لایه‌های شیشه‌ای انباشت شدند. سپس نمونه‌ی دارای خواص ساختاری و اپتیکی بهتر در عملیات بازپخت و بازپخت در حضور گوگرد قرار گرفت. نتایج این بررسی نشان داد که خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌ها با تغییر غلظت نمک‌های فلزی در محلول انباشته و عملیات بازپخت تغییر می‌کنند. بررسی ساختاری نمونه‌ها نشان داد که تمامی

لایه‌ها تهیه شده دارای ساختار بلوری کسترایت بوده و کرنش میکروسکوپی و اندازه بلورک و پارامترهای شبکه با تغییر شرایط بیان شده تغییر می‌کنند. بررسی تصاویر FESEM نشان دادند که کیفیت بلوری لایه‌ها با عملیات گرمایی و گوگرددهی بهبود یافته و پس از آن هیچگونه ترک‌خوردگی روی سطح لایه‌ها دیده نمی‌شود. گاف نواری نمونه‌ها با استفاده از اندازه‌گیری طیف‌های عبوری و بازتاب لایه‌ها محاسبه شدند. گاف انرژی لایه‌ی نازک بازپخت شده برابر 1.40 eV و گاف

semiconductor thin films,” Japanese Journal of Applied Physics, 27(1988) 2094–2097.

[8] Katagiri H., Sasaguchi N., Hando S., Hoshino S., Ohashi J., Yokota T., “*Preparation and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of e-b evaporated precursors*,” Solar Energy Materials and Solar Cells, 49(1997)407–414.

[9] Wang W., Winkler M. T., Gunawan O., Gokmen T., Todorov T. K., Zhu Y., Mitzi D. B., “*Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency*”, Adv. Energ. Mater. 4(2014) 1301465-1301470.

[10] Tanaka K., Moritake N., Uchiki H., “*Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors*,” Solar Energy Materials and Solar Cells, 91(2007)1199–1201.

[11] Tanaka K., Oonuki M., Moritake N., Uchiki H., “ *$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells prepared by non-vacuum processing*”, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 93 (2009)583–587.

[12] Woo K., Kim Y., Moon J., “*A non-toxic, solution-processed, earth abundant absorbing layer for thin-film solar cells*,” Energy & Environmental Science, 5(2012), 5340–5345.

[13] Tunuguntla V., Chen W., Shih P., Shown I., Lin Y., Lee C., Hwang J., Chen L., Chen K.H., “*Nontoxic Solvent Based Sol-Gel $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Film for High Efficiency and Scalable Low-cost Photovoltaic Cells*”, J. Mater. Chem. A, 2015, DOI: 10.1039/C5TA02833G.

[14] Williamson G. K., Hall W. H., “*X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram*”, Acta Metall. 1(1953) 22–31.

[15] Chun-Ran Li, Yong-Feng Li, Bin Yao, Gang Yang, Zhan-Hui Ding, Rui Liu, Lei Deng, “*Electronic and optical properties of kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ under in-plane biaxial strains: First-principles calculations*”, Physics Letters A 377 (2013) 2398-2402.

[16] Tauc J., Grigorovici R., Vancu A., “*Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*”, Physica status solidi B 15 (1966) 627-629.

انرژی لایه بازپخت شده در حضور بخار گوگرد برابر ۱٫۵۰ eV به‌دست آمدند. گاف‌های انرژی به‌دست آمده نشان می‌دهند که استفاده از این ترکیبات به عنوان لایه جاذب در سلول‌های خورشیدی بسیار مطلوب خواهد بود. همچنین بررسی رسانندگی اپتیکی لایه‌ها، نشان داد که لایه‌های نازک $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ تهیه شده رسانش اپتیکی بسیار خوبی (10^{12} – 10^{15} s⁻¹) از خود نشان می‌دهند. مجموع نتایج به‌دست آمده نشان دادند که لایه‌های نازک CZTS تهیه شده برای استفاده به عنوان لایه جاذب در سلول‌های خورشیدی مناسب بوده و برای این منظور قابل استفاده هستند.

مراجع

- [1] Zentrum fur Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung Baden-Wurttemberg, “*ZSW produces a thin-film solar cell with 20.3 percent efficiency*”, Press release 08/2010, (2010), Stuttgart, Germany.
- [2] Nakayama N., Ito K., “*Sprayed films of stannite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$* ”, Applied Surface Science, 92(1996) 171–175.
- [3] Zhou H., Hsu W.-C., Duan h.-S., Bob B., Yang W., Song T.-B., Hsu C.-J., Yang Y., “*CZTS nanocrystals: a promising approach for next generation thin film photovoltaics*”, Energy Environ. Sci., 6(2013)2822-2838.
- [4] Catlow C.R.A., Guo Z.X., Miskufova M., Shevlin S.A., Smith A.G.H., Sokol A.A., Walsh A., Wilson D.J., Woodley S.M., Trans Phil., “*REVIEW Advances in computational studies of energy materials*”, R. Soc. A, (2010) 368-3379.
- [5] Aron Walsh, Shiyu Chen, Su-Huai Wei, Xin-Gao Gong, “*Kesterite Thin-Film Solar Cells: Advances in Materials Modelling of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$* ”, Adv. Energy Mater. 2 (2012) 400–409
- [6] Paier J., Asahi R., Nagoya A., Kresse G., “ *$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study*”, Phys. Rev. B. (2009) 115-126.
- [7] Ito K., Nakazawa T., “*Electrical and optical properties of stannite-type quaternary*

Hreshchuk O.M., Lemishko I.S., Babichuk I.V., Ganus V.O., Leon M., "Optical and morphological properties of tetragonal $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films grown from sulphide precursors at lower temperatures", Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics, 17(2014)284-290.

[20] Maheshwari B. U., Kumar V. S., "Influence of annealing on p-type $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film by dip coating solution growth technique for the application of solar cell", Modern Optics 61 (2014)1225-1230.

[17] Seo D., Lim S., "Effect of sulfur and copper amounts in sol-gel precursor solution on the growth, crystal properties, and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films", Materials Science: Materials in Electronics, 24(2013)3756–3763.

[18] Yoo H., Kim J., Zhang L., "Sulfurization temperature effects on the growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film", Current Applied Physics, 12(2012)1052-1057.

[19] Babichuk I.S., Yukhymchuk V.O., Semenenko M.O., Klyui N.I., Caballero R.,