



بیست و ششمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و دوازدهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه خوارزمی،
تهران، ایران.
۱۶-۱۵ بهمن ۱۳۹۸



بررسی خواص اپتیکی و الکتریکی لایه جاذب نوری CZTS در حضور

پیش‌ماده‌های روی و روی‌سولفید

سجاد قربانی^۱، مهرداد مرادی^۱ و زهرا رجبی^۲

^۱ پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

^۲ مرکز نانوتکنولوژی و مهندسی بافت، پژوهشکده علوم تولید مثل یزد، دانشکده علوم پزشکی شهید صدوقی یزد

ghorbani744@gmail.com, m.moradi@kashanu.ac.ir, zxrajabi@gmail.com

چکیده - خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه جاذب نوری CZTS لایه‌نشانی شده به روش تبخیر حرارتی با استفاده از دو پیش‌ماده متفاوت روی‌سولفید (ZnS) و روی (Zn) بررسی شد. در نمونه اول، لایه جاذب نوری CZTS به صورت چند لایه‌ای ZnS/Cu/Sn/S لایه‌نشانی شد. لایه‌نشانی نمونه دوم همانند نمونه اول انجام شد با این تفاوت که به جای پیش‌ماده روی‌سولفید از پیش‌ماده فلزی روی استفاده شد. بررسی خواص ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه جاذب نوری CZTS به ترتیب توسط آنالیزهای XRD، SEM، طیف‌سنجی نوری-بازتابی و دستگاه شبیه‌ساز طیف خورشید انجام شد. نتایج نشان داد که استفاده از پیش‌ماده فلزی روی به جای روی‌سولفید باعث بهبود یکنواختی سطح و بلورینگی لایه جاذب نوری CZTS، کاهش تشکیل لایه میانی MoS₂، برقرار شدن اتصال دیودی (شاتکی) بین لایه جاذب نوری و آلومینیوم لایه‌نشانی شده بر روی آن و کاهش گاف نواری لایه جاذب نوری می‌شود.

کلید واژه- لایه جاذب نوری، CZTS، پیش‌ماده، روی، روی‌سولفید، MoS₂.

Investigation of optical and electrical properties of CZTS optical absorber layer in the presence of zinc and zinc sulfide precursors

Sajad Ghorbani¹, Mehrdad Moradi¹, Zahra Rajabi²

¹Institute of Nanoscience and Nanotechnology, University of Kashan, Kashan, Iran

²Medical nanotechnology and tissue engineering research center, yazd reproductive sciences institute, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

Abstract- The structural, optical and electrical properties of the CZTS optical absorber layer deposited by vacuum thermal evaporation method using two different precursors of zinc sulfide (ZnS) and zinc (Zn) were investigated. In the first sample, the CZTS optical absorber layer was deposited as ZnS/Cu/Sn/S multilayer. The second sample was deposited similar to the first sample, but zinc metal precursor was used instead of zinc sulfide precursor. The structural, optical, electrical properties of CZTS optical absorber layer were investigated by SEM and XRD analysis, optical-reflectance spectroscopy and solar spectrum simulator, respectively. The results showed that the use of zinc metal precursor instead of zinc sulfide improves the Surface uniformity and crystallinity of the CZTS optical absorber layer, reducing the formation of MoS₂ intermediate layer, creating a diode (Schottky) contact between the optical absorber layer and the aluminum deposited on it and reducing the optical band gap of the optical absorber layer.

Keywords: Optical absorber layer, CZTS, MoS₂, Precursor, Zinc, Zinc sulphide.

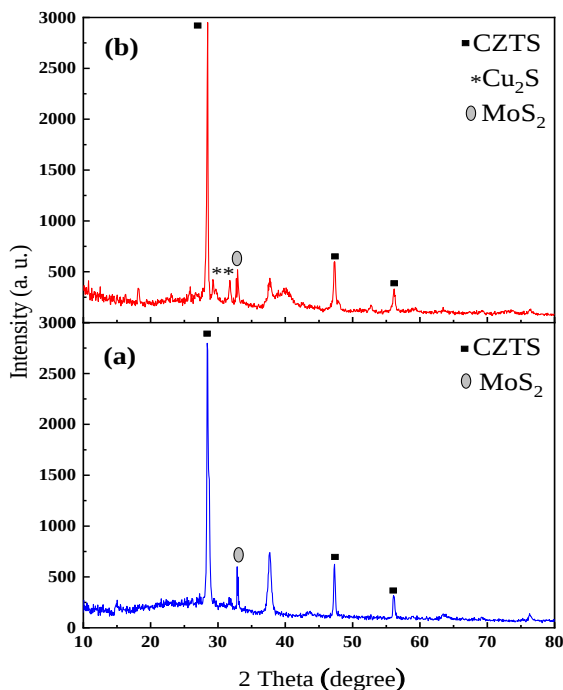
مقدمه

امروزه لایه‌های جاذب نوری مانند CIGS و CdTe اغلب در سلول‌های خورشیدی لایه‌نازک مورد استفاده قرار می‌گیرند. محدودیت‌های تجاری‌سازی برای دستگاه‌های سلول خورشیدی مبتنی بر لایه‌های نازک CIGS و CdTe وجود دارد و این خود عاملی است که محققان را برای پیدا کردن لایه‌های جاذب نوری جایگزین، ترغیب می‌کند. لایه‌نازک CZTS با نیم‌رسانایی نوع p توانایی حل این مشکلات را با توجه به ویژگی‌های کم‌نظیر خود دارد. از ویژگی‌های لایه‌نازک CZTS می‌توان به عناصر تشکیل دهنده ارزان‌قیمت و فراوان، گاف نواری مستقیم ۱/۵-۱/۴ الکترون‌ولت و ضریب جذب بالا اشاره نمود. استفاده از سلول خورشیدی مبتنی بر لایه‌نازک CZTSSe در مقیاس بزرگ، به دلیل وجود عنصر سلیوم یک مشکل بزرگ خواهد بود. زیرا سلیوم عنصری است که فراوانی کمتری را نسبت به گوگرد داشته و مهم‌تر از آن سلیوم عنصری سمی می‌باشد. بنابراین استفاده از لایه‌نازک CZTS با آنیون خالص گوگرد عاقلانه‌تر به نظر می‌رسد [۱]. لایه‌نازک CZTS توسط روش‌های گوناگونی ساخته می‌شود که از جمله این روش‌ها می‌توان به کندوپاش، تبخیر حرارتی، تبخیر با تفنگ الکترونی، سل-ژل، لایه‌نشانی شیمیایی بخار و لیزر پالسی اشاره نمود [۲]. روش لایه‌نشانی لایه جاذب نوری نقش مهمی را در بهبود کیفیت و خواص دستگاه فوتوولتائیک ساخته شده بازی می‌کند. بنابراین پرداختن به جزئیات بیشتری برای ساخت و بهینه‌سازی لایه جاذب نوری CZTS نیاز است [۳]. مشکلاتی که در ناحیه فصل مشترک p-CZTS/Mo ایجاد می‌شود، بازدهی سلول خورشیدی مبتنی بر لایه‌نازک CZTS را محدود می‌کند. لایه میانی MoS₂ که بین اتصال پستی Mo و لایه جاذب نوری CZTS تشکیل می‌شود یکی از مشکلاتی است که بازدهی دستگاه فوتوولتائیک را محدود می‌کند. دلیل تشکیل این لایه: الف- گوگرددار کردن اتصال پستی مولیبدن و یا ب- واکنش بین مولیبدن و لایه جاذب نوری CZTS در حین گوگرددار کردن تحت دمای بالای لایه جاذب نوری CZTS می‌باشد [۵و۴]. بنابراین بررسی اثر تشکیل لایه میانی MoS₂ بر خواص دستگاه فوتوولتائیک، امری ضروری به‌شمار می‌رود.

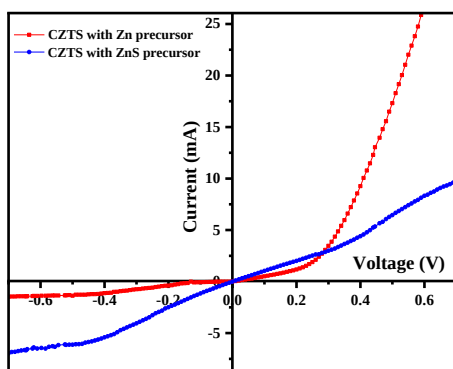
در این مقاله اثر تعویض پیش‌ماده Zn به جای ZnS بر خواص اپتیکی و الکتریکی لایه جاذب نوری CZTS بررسی شده است. نتایج نشان داد که استفاده از پیش‌ماده Zn به جای ZnS به دلیل کاهش ضخامت لایه میانی n-MoS₂ و کاهش انباشت ZnS در ناحیه بین اتصال پستی و لایه جاذب نوری باعث بهبود برقراری اتصال شاتکی فلز- نیم‌رسانا بین لایه جاذب نوری p-CZTS و آلومینیوم لایه‌نشانی شده بر روی آن و همچنین تغییر در گاف نواری لایه جاذب نوری می‌شود.

بخش تجربی

لایه‌نشانی مولیبدن به عنوان اتصال پستی بر روی لام‌های شیشه‌ای با استفاده از دستگاه کندوپاش در دو فشار کاری متفاوت 6×10^{-3} و 3×10^{-3} میلی‌بار و توان کندوپاش ۳۰۰W با ضخامت تقریبی ۹۰۰ nm انجام شد. به‌منظور کاهش تشکیل لایه MoS₂ و افزایش کیفیت لایه جاذب نوری CZTS، بازیخت در شرایط خلأ لایه مولیبدن در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه انجام شد. جهت لایه‌نشانی پیش‌ماده‌های Zn، ZnS، Cu و Sn، مولیبدن‌های لایه‌نشانی شده بر روی بستر شیشه‌ای در دستگاه تبخیر حرارتی در فشار کاری 7×10^{-5} میلی‌بار قرار داده شدند و پس از آماده‌سازی دستگاه، جهت رشد بهتر و یکنواختی لایه‌ها دمای بستر به ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش داده شد. همچنین افزایش دمای بستر باعث چسبندگی بهتر پیش‌ماده‌های فلزی به سطح بستر می‌شود. فاصله بوته‌ها تا سطح بستر حدود ۱۵ سانتی‌متر قرار داده شد. در لایه‌نشانی نمونه اول، به‌ترتیب لایه‌نشانی ZnS، Cu و Sn در دستگاه تبخیر حرارتی انجام شد و پس از آن نمونه‌ها در کوره افقی تیوبی جهت تکمیل فرآیند ساخت لایه جاذب نوری CZTS گوگرددار شدند. مقدار گوگرد استفاده شده ۵/۵ گرم و شار گاز آرگون استفاده شده در طی فرآیند گوگرددار کردن برابر با ۱۵ SCCM بود. فرآیند گوگرددار کردن و تکمیل لایه جاذب نوری CZTS در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان ۳۰ دقیقه با آهنگ دمایی ۲۲°C/min انجام شد. در لایه‌نشانی نمونه دوم، لایه‌نشانی پیش‌ماده‌های فلزی و شرایط دمایی فرآیند گوگرددار کردن همانند لایه‌نشانی



شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس (الف) نمونه اول و (ب) دوم.



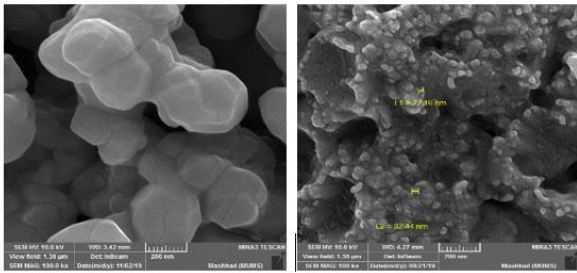
شکل ۲: نمودار جریان-ولتاژ نمونه‌های اول و دوم.

در شکل ۲ مشاهده می‌شود که رفتار الکتریکی نمونه‌ها در اتصال با آلومینیوم لایه‌نشانی شده بر روی آن، برای نمونه اول یک رفتار اهمی است درحالی که این رفتار برای نمونه دوم نشان‌دهنده یک رفتار دیودی (شاتکی) می‌باشد. برقراردن اتصال دیودی بین لایه جاذب نوری و آلومینیوم می‌تواند به عامل مهمی بستگی داشته باشد. از آنجایی که در نمونه دوم از پیش‌ماده فلزی Zn استفاده شد، احتمالاً استفاده از Zn منجر به تغییر درصد عناصر موجود در ترکیب $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ و کاهش تشکیل لایه میانی n-MoS_2 شده و در نتیجه برخلاف نمونه اول از ورود حفره‌ها به اتصال پشتی مولیبدن جلوگیری نکرده است [۶]. دلیل

نمونه اول انجام شد با این تفاوت که به جای پیش‌ماده ZnS از پیش‌ماده فلزی Zn استفاده شد.

نتایج و بحث

به منظور بررسی خواص بلوری ساختار CZTS از نمونه‌ها آنالیز پراش پرتو ایکس گرفته شد. نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. همان گونه که در شکل ۱-الف مشاهده می‌شود، نمودار آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه اول دارای سه قله اصلی مربوط به فاز خالص CZTS با صفحات (۱۱۲)، (۲۲۰) و (۳۱۲) به ترتیب در زوایای (۲۸) برابر با 28.5° ، 47.3° و 56.1° می‌باشد. با مقایسه شدت قله‌ها در الگوی پراش پرتو ایکس دیده می‌شود که بیشترین شدت مربوط به قله (۱۱۲) می‌باشد و پس از آن بقیه قله‌های ذکر شده در بالا، دارای بیشترین شدت مربوط به تشکیل فاز CZTS هستند. همچنین فاز اضافی MoS_2 نیز در زاویه برابر با 32.9° در صفحه (۱۰۱) نیز ظاهر شده است که نشان از نفوذ گوگرد استفاده شده در فرآیند گوگردار کردن و همچنین گوگرد موجود در پیش‌ماده ZnS به قسمت اتصال پشتی می‌باشد. همان طور که در شکل ۱-ب مشخص است، نمودار آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه دوم دارای سه قله اصلی (۱۱۲)، (۲۲۰) و (۳۱۲) به ترتیب در زوایای (۲۸) برابر با 28.5° ، 47.3° و 56.1° می‌باشد. نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس نشان داد که فاز اضافی MoS_2 نیز در این نمونه تشکیل شده است اما برخلاف نمونه اول، این فاز اضافی از تعداد و شدت کمتری نسبت به نمونه اول برخوردار است. به منظور اطمینان از این که لایه جاذب نوری CZTS ساخته شده نیم‌رسانای نوع p است، رفتار دیودی (شاتکی) آن در اتصال با آلومینیوم مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور رفتار الکتریکی لایه جاذب نوری با استفاده از دستگاه شبیه ساز طیف خورشید انجام شد. نمودار جریان-ولتاژ هر دو نمونه در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی؛ سمت راست: نمونه اول و سمت چپ: نمونه دوم.

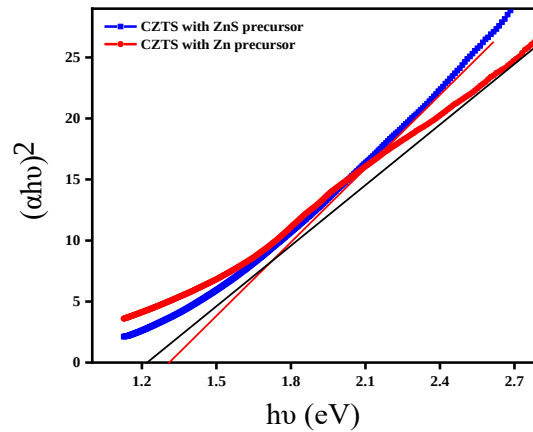
نتیجه گیری

جایگزینی پیش ماده فلزی روی به جای روی سولفید باعث بهبود خواص بلوری لایه جاذب نوری CZTS، کاهش تشکیل لایه میانی MoS_2 و کاهش انباشت ZnS بین لایه جاذب نوری و اتصال پشتی مولیبدن، و در نتیجه برقرار شدن اتصال دیودی (شاتکی) بین لایه جاذب نوری و آلومینیوم لایه نشانی شده بر روی آن، کاهش گاف نواری لایه جاذب نوری به دلیل افزایش فاز اضافی Cu_2S و همچنین بهبود یکنواختی سطح لایه جاذب نوری شد.

مرجع ها

- [1] Miao, Dagang, Jiangtao Xu, Shouxiang Jiang, Xin Ning, Jie Liu, and Songmin Shang. "Crystallization temperature investigation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ by using Differential scanning calorimetry (DSC)." *Ceramics International* Vol. 44, pp. 4256-4261, 2018.
- [2] Aydin, Remzi, and Idris Akyuz. "Two-stage production and characterization of Cu-poor kesterite CZTS absorber layers." *Optik* Vol. 200, pp. 163407, 2020.
- [3] S. Chaudhari, K. P. Kannan, S. R. Dey, "Investigation of optimum annealing parameters for formation of dip coated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film", *Thin Solid Films* Vol. 612, pp. 456-462, 2016.
- [4] Lin, Junhui, Jiaxiong Xu, and Yuanzheng Yang. "Numerical analysis of the effect of MoS_2 interface layers on copper-zinc-tin-sulfur thin film solar cells", *Optik* Vol. 201, pp. 163496, 2020.
- [5] Yang, Kee-Jeong, Jun-Hyoung Sim, Boram Jeon, Dae-Ho Son, Dae-Hwan Kim, Shi-Joon Sung, Dae-Kue Hwang et al. "Effects of Na and MoS_2 on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cell", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* Vol. 23, pp. 862-873, 2015.
- [6] Seo, Dongwan, Jihoon Na, Changheon Kim, Chaehwan Jeong, and Sangwoo Lim. "Improvement of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film properties by a modified sulfurization process." *Thin Solid Films* Vol. 591, pp. 289-294, 2015.
- [7] Mkawi, E. M., K. Ibrahim, M. K. M. Ali, M. A. Farrukh, and Nageh K. Allam. "Influence of precursor thin films stacking order on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films fabricated by electrochemical deposition method." *Superlattices and Microstructures* Vol. 76, pp. 339-348, 2014.

دیگر برقرار نشدن اتصال دیودی بین لایه جاذب نوری و آلومینیوم در نمونه اول، می تواند اندازه دانه کو چک و انباشت ZnS در ناحیه بین اتصال پشتی و لایه جاذب نوری با توجه به استفاده از پیش ماده ZnS باشد [۷].



شکل ۳: نمایش $(\alpha hu)^2$ بر حسب hu و محاسبه گاف نواری نمونه های اول و دوم.

به منظور تعیین گاف نواری لایه جاذب نوری CZTS از آنالیز طیف سنجی نوری-بازتابی استفاده شد. گاف نواری لایه جاذب نوری CZTS از رسم نمودار $(\alpha hu)^2$ بر حسب hu و محاسبه شیب خط مماس بر قسمت خطی نمودار تعیین شد. α میزان جذب در طیف جذبی و hu انرژی بر حسب الکترون ولت می باشد. با استفاده از این آنالیز و همان طور که در شکل ۳ مشاهده می شود، گاف نواری نمونه اول و دوم به ترتیب $1/31$ و $1/22$ الکترون ولت محاسبه شد. دلیل کاهش مقدار عددی گاف نواری نمونه دوم حضور فازهای اضافی، به ویژه فاز اضافی Cu_2S که در شکل ۱-ب نیز مشاهده می شود، در ساختار لایه جاذب نوری CZTS می باشد. در واقع وجود فاز Cu_2S که خود دارای گاف نواری $1/21$ الکترون ولت می باشد، منجر به افزایش بازتاب از سطح و کم شدن عبور نور در لایه نازک CZTS و در نتیجه باعث کاهش بازدهی سلول خورشیدی با توجه به کاهش ولتاژ مدار باز می شود [۷].

به منظور بررسی سطح لایه جاذب نوری لایه نشانی شده، از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. همان طور که در شکل ۴ مشاهده می شود، نمونه دوم نسبت به نمونه اول دارای ساختار یکنواخت تر با اندازه دانه بزرگتر می باشد که این اندازه دانه بزرگتر در نمونه دوم باعث کاهش فرآیند باز ترکیب در نقاط مرزدانه می شود.