بیست و هشتمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و چهاردهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه شهید چمران اهواز،
خوزستان، ایران.
۱۲-۱۴ بهمن ۱۴۰۰

اثر دمای فرآیند سولفوریزاسیون بر لایه نازک CFT لایه‌نشانی شده به روش لایه‌نشانی لیزر پالسی (PLD)

ایمان رحمانی، مجید قناعت‌شعار

پژوهشکده لیزر و پلاسما، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران

iman1375@yahoo.com, m-ghanaat@sbu.ac.ir

چکیده – در این پژوهش به برر سی لایه نازک Cu_2FeSnS_4 (CFTS) می‌پردازیم. ماده اولیه این لایه نازک عنا صر مس، آهن و قلع هستند که ابتدا به صورت قرص درآمده و سپس از طریق فرآیند لایه‌نشانی لیزر پالسی بر روی بستر شیشه‌ای لایه‌نشانی شده‌اند. سپس این لایه نازک در دو دمای ۵۵۰ °C و ۶۰۰ °C در کوره سولفوریزا سیون قرار می‌گیرد تا فرآیند ادغام عنـ صر گوگرد در آنها انجام شده و فاز CFTS تشکیل شود. نتایج تحلیل طیف‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، رامان و UV-Vis این لایه‌ها نشان می‌دهند که کاهش دمای پخت از ۶۰۰ °C به ۵۵۰ °C باعث افزایش حجم و کیفیت فاز CFTS می‌شود.

کلید واژه- سولفوریزاسیون، لایه نازک، لایه‌نشانی لیزر پالسی، CFTS

Influence of Sulfurization Process Temperature on CFT Thin Film Deposited by Pulsed Laser Deposition (PLD)

Iman Rahmani, Majid Ghanaatshoar

Laser and Plasma Research Institute, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran

iman1375@yahoo.com, m-ghanaat@sbu.ac.ir

Abstract - We study the Cu2FeSnS4 (CFTS) thin film, created through pulsed laser deposition (PLD). Copper, iron and tin as the raw materials are mixed in the form of tablets and then are deposited on a glass substrate. The produced metallic layers are then sulfurized at temperatures of 550 °C and 600 °C for merging sulfur in the thin film and forming CFTS structure. The X-ray diffraction (XRD), Raman and UV-Vis analyses results show that by decrease in the sulfurization temperature from 600 °C to 550 °C the crystal quality of the layers is improved, which is realized by increase in volume and quality of the CFTS phase.

Keywords: Sulfurization, Thin Film, Pulsed Laser Deposition (PLD), CFTS

[Downloaded from opsi.ir on 2024-04-19]

مقدمه

ماده Cu_2FeSnS_4 (CFTS) یک کلکوژنید چهارتایی با فرمول عمومی Cu_2-M-IV-VI_4 است، که در آن M نماد عناصری مانند Fe، Zn و In، IV نماد عناصر Sn و Ga و VI نماد Se و S (گوگرد) است. یکی از مهمترین کاربردهای این مواد استفاده از آنها در لایه جاذب سلول‌های خورشیدی نسل دوم است. استفاده از کلکوژنایدهای چهارتایی نظیر CIGS به عنوان لایه جاذب سلول‌های خورشیدی، ضمن بازدهی نسبتا خوبی که به همراه دارند، دارای عناصر کمیاب و سمی (نظیر ژرمانیوم و ایندیوم) هستند و این موضوع می‌تواند در ساخت این نوع ترکیبات مشکل‌آفرین باشد. از اینرو ترکیب هایی مانند CFTS که عناصر تشکیل دهنده آن علاوه بر سمی نبودن، از فراوانی بیشتری برخوردارند، می‌توانند جایگزین مناسبی برای CIGS و ترکیب هایی از این دست باشند. علاوه بر این، ترکیب CFTS از گاف انرژی مناسب (۱/۲ – ۱/۸ الکترون ولت) و ضریب جذب بالا (10^4 cm^{-1}) برخوردار است[۱]. بنابراین می‌توان از CFTS به عنوان لایه جاذب سلول‌های خورشیدی استفاده کرد.

در این مقاله قصد داریم ابتدا با روش لایه‌نشانی لیزر پالسی (PLD) مخلوطی از عناصر مس، آهن و قلع را با نسبت ۲:۱:۱ بر روی یک بستر شیشه‌ای لایه‌نشانی کرده، و سپس طی فرآیند سولفوریزاسیون عنصر گوگرد را به آن اضافه کنیم تا بدین ترتیب فاز CFTS بر روی بستر شیشه‌ای تشکیل شود. در ادامه خواص این لایه و اهمیت دمایی که در آن سولفوره شده است را بررسی می‌کنیم.

روش تجربی

برای تولید لایه CFTS ابتدا قرص CFT که به عنوان ماده هدف در فرآیند PLD مورد استفاده قرار می‌گیرد را آماده می‌کنیم. بدین منظور پودرهای Cu، Fe و Sn را به روش آسیاب سیاره‌ای با نسبت‌های مولی ۲:۱:۱ باهم مخلوط می‌کنیم و مخلوط حاصل را به صورت قرص در می‌آوریم. از یک لام شیشه‌ای به عنوان زیرلایه استفاده می‌کنیم.

با توجه به عدم جذب مواد فلزی در ناحیه فروسرخ نزدیک، برای لایه‌نشانی از هارمونیک دوم لیزر Nd:YAG (λ = ۵۲۳ nm) با پهنای پالس ۸/۵ نانوثانیه و انرژی ۶۰ میلی‌ژول در نرخ تکرار ۱۰ Hz استفاده می‌کنیم. فشار هوا در فرآیند لایه‌نشانی 10^{-2}پاسکال (معادل با 10^{-4} mbar) و فاصله بستر تا ماده هدف را در حدود ۵۰ میلی‌متر تنظیم می‌کنیم. با توجه به این که در فرآیند PLD، ماده هدف باید به طور یکنواخت مورد اصابت پرتوی لیزر قرار گیرد، از یک موتور ۶۰ rpm برای چرخاندن ماده هدف استفاده می‌کنیم. سپس فرآیند PLD ماده CFT را با این شرایط به مدت ۲۰ دقیقه انجام می‌دهیم. لایه نازک CFT تشکیل شده را به مدت ۲۰ دقیقه درون کوره سولفوریزاسیون با فشار ۴ پاسکال (معادل با 4×10^{-2} mbar) قرارداده تا به ماده CFTS تبدیل شود. این کار را برای دو دمای ۵۵۰ °C و ۶۰۰ °C انجام می‌دهیم.

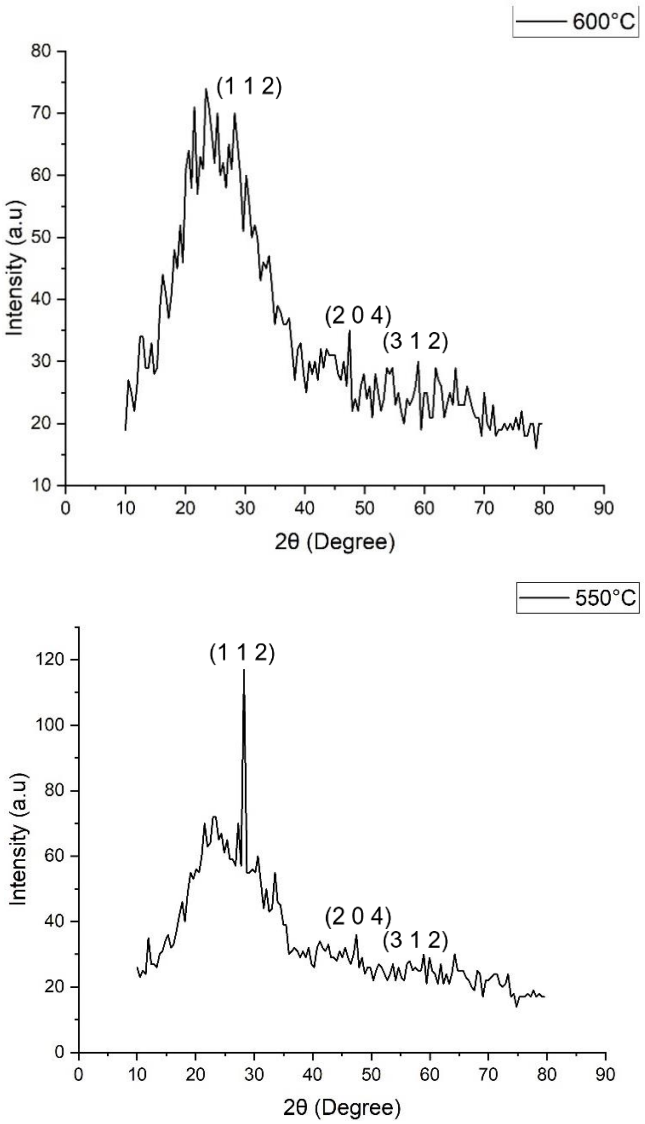
در نهایت برای مشخصه‌یابی لایه نازک CFTS رشد یافته، طیف XRD را به وسیله دستگاه STOE-STADV، رامان را به وسیله دستگاه Takram P50C0R10 و UV-Vis-IR را به وسیله DS-LS-AvaLight-DH-S-200702 بررسی می‌کنیم.

نتایج و بحث

شکل ۱ نشان دهنده طیف XRD برای نمونه‌های تولید شده در دمای ۶۰۰ °C و ۵۵۰ °C است. قله‌های موجود در این طیف مربوط به صفحات (۱ ۱ ۲)، (۲ ۰ ۴) و (۳ ۱ ۲) است (PDF 44-1476)، که نشان دهنده ساختار استانیت برای ماده CFTS است. با یک نگاه اولیه به این طیف می‌توان دریافت که در دمای ۶۰۰ °C هیچگونه قله شاخصی

[Downloaded from opsi.ir on 2024-04-19]

مشاهده نمی‌شود، اما برای دمای ۵۵۰ °C قله شاخص در زاویه ۲۸/۳۹° وجود دارد که مربوط به صفحه (۱ ۱ ۲) است.



شکل ۱: طیف پراش پرتوی پرتو ایکس (XRD) مربوط به ساختار CFTS تولید شده به روش لایه‌نشانی لیزر پالسی و سولفوریزاسیون کوره ای (الف) در دمای ۶۰۰ °C و (ب) ۵۵۰ °C

پنهان شدن این قله در دمای ۶۰۰ °C ناشی از آن است که یا فاز CFTS تشکیل نشده و یا اگر تشکیل شده آنقدر کم است که زیر فاز آمورف حاصل از بستر شیشه‌ای و فازهای ثانویه (نظیر Cu_2SnS_3) قرار گرفته است. بنابراین، بررسی طیف XRD نمی‌تواند اطلاعات مفیدی در اختیار ما قرار دهد. لازم به یادآوری است که بجز دمای سولفوریزاسیون، بقیه عوامل تولید لایه‌ها مشابه بوده‌اند.

اندازه بلورک‌ها (D) و میکروکرنش (ε) لایه نازک یک ساختار بلوری به ترتیب از روابط زیر به دست می‌آیند[۲]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl}\cos(\theta_{hkl})}$$

و

$$\varepsilon = \frac{\beta_{hkl}\cos(\theta_{hkl})}{4}$$

θ_{hkl} زاویه پراش پرتو ایکس، β_{hkl} برابر پهنا در نصف مقدار بیشینه (FWHM) مربوط به قله شاخص مشاهده شده در طیف XRD، ثابت K برابر ۰/۹ است و λ طول موج دستگاه پراش پرتو ایکس که مقداری برابر ۱/۵۴۰۵ آنگستروم دارد. جدول ۱ مقادیر محاسبه شده این دو پارامتر را برای قله شاخص نمونه رشد یافته در دمای ۵۵۰ °C نشان می‌دهد.

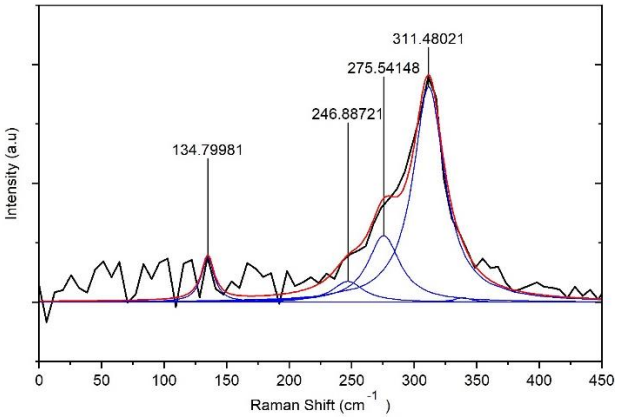
جدول ۱: خلاصه‌ای از پارامترهای محاسبه شده به کمک مشخصه‌های طیف XRD

	صفحه رشدیافته	مکان (درجه)	β_{hkl} (درجه)	D (نانومتر)	ε
CFTS (۵۵۰°C)	(۱ ۱ ۲)	۲۸/۳۹	۰/۲۷	۳۳	۰/۴۷۳

در شکل ۲ طیف رامان نمونه رشد یافته در دمای ۵۵۰ °C نشان داده شده است. گزارش‌ها نشان می‌دهند که برای طیف رامان ماده CFTS بیش از ۳۰ قله مختلف وجود دارد، که البته بسته به فرآیند رشد لایه، ساختار و خلوص ماده این قله‌ها جابه‌جا می‌شوند. مهمترین قله‌هایی که در شکل ۲ مشاهده می‌شوند به ترتیب در $311\ cm^{-1}$ و $275\ cm^{-1}$ قرار دارند. اما نکته‌ای که در پژوهش آقای وانگ و همکارانش وجود دارد این است که قله‌های $283\ cm^{-1}$ و $318\ cm^{-1}$ طیف رامان، نشان دهنده ساختار استانیت برای ماده CFTS است[۳]. به عبارت دیگر نتیجه به دست آمده از کار ما در حدود $7\ cm^{-1}$ با نتایج ایشان متفاوت است، که البته این

[Downloaded from opsi.ir on 2024-04-19]

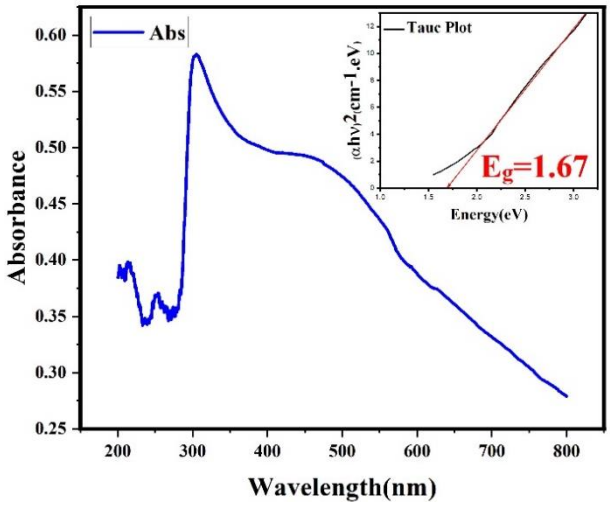
جابه‌جایی به دلیل اختلاف دما در فرآیند سولفوریزاسیون، طبیعی است[۴].



شکل ۲: طیف رامان ساختار CFTS تولید شده در دمای ۵۵۰ °C . طیف اصلی رامان با خط سیاه، خط لورنتسی برازش شده بر طیف رامان با خط قرمز و پروفایل‌های تشکیل دهنده خط لورنتسی با خطوط آبی نشان داده شده‌اند.

همچنین نباید از ویژگی‌ها و دقت دستگاه طیف‌سنج نیز چشم‌پوشی کرد. بنابراین طیف رامان نیز استانیتی بودن ساختار لایه نازک تولید شده را تایید می‌کند. طیف رامانی که بررسی کردیم، مربوط به نمونه رشد یافته در دمای ۵۵۰ °C بوده، و از بررسی طیف نمونه رشد یافته در دمای ۶۰۰ °C پرهیز کردیم زیرا همانطور که گفتیم، حتی اگر ثابت شود که در این لایه فاز CFTS وجود دارد، به دست آوردن مشخصه‌های آن (نظیر اندازه بلورک‌ها و میکروکرنش) از روی طیف XRD غیر ممکن است؛ یادآوری می‌شود که قله شاخصی در طیف XRD آن مشاهده نمی‌شود، که با تحلیل آن بتوان به نتیجه رسید.

در شکل ۳ طیف UV-Vis-IR لایه نازک رشد یافته در دمای ۵۵۰ °C آمده است. بررسی این طیف نشان می‌دهد که این لایه نازک در طول موج ۳۰۵ نانومتر بیشترین مقدار جذب را دارد. بنابراین بیشینه جذب این لایه، یک جذب فرابنفش خواهد بود. همچنین با تحلیل داده‌ها و رسم نمودار Tauc مربوط به آن، مشخص می‌شود که گاف انرژی این لایه نازک برابر ۱/۶۷ الکترون ولت است.



شکل ۳: طیف UV-Vis-IR لایه نازک CFTS رشد یافته در دمای ۵۵۰ °C و نمودار Tauc مربوط به آن.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش به بررسی لایه‌های نازک CFT تولید شده به روش PLD پرداختیم که در دو دمای ۵۵۰ °C و ۶۰۰ °C سولفوره شده و تبدیل به لایه نازک CFTS شده بودند. با توجه به طیف‌های XRD و رامان مشخص شد که با کاهش دما از ۶۰۰ °C به ۵۵۰ °C احتمال تشکیل فاز CFTS افزایش می‌یابد و ساختاری که از آن حاصل می‌شود، ساختار استانیت خواهد بود.

مرجع‌ها

[1] Vanalakar SA, Patil PS, Kim JH, "Recent advances in synthesis of Cu_2FeSnS_4 materials for solar cell applications: a review," Solar Energy Materials and Solar Cells, pp 204-219, 2018.

[2] El Fidha G, Bitri N, Mahjoubi S, Abaab M, Ly I, "Effect of the spraying temperatures and the sulfurization on the properties of the absorber Cu_2FeSnS_4 thin films in a solar cell," Materials Letters, pp 62-64, 2018.

[3] Wang S, Ma RX, Wang CY, Li SN, Wang H. "Effects of K ions doping on the structure, morphology and optical properties of Cu_2FeSnS_4 thin films prepared by blade-coating process," Optoelectronics Letters, pp 291-294 , 2017.

[4] Alanazi, Abdulaziz M., "A molecular precursor route to quaternary chalcogenide CFTS (Cu_2FeSnS_4) powders as potential solar absorber materials," RSC advances 9, No. 42, pp 24146-24153, 2019.

[Downloaded from opsi.ir on 2024-04-19]