

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

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

^۲مرکز نانوتکنولوژی و مهندسی بافت، پژوهشکده علوم تولید مثل یزد، دانشکده علوم پزشکی شهید صدوقی یزد <u>ghorbani744@gmail.com, m.moradi@kashanu.ac.ir, zxrajabi@gmail.com</u>

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

كليد واژه- لايه جاذب نورى، CZTS، پيشماده، روى، روىسولفيد، 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 MoS_2 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 می گیرند. محدودیتهای تجاریسازی برای دستگاههای سلول خورشیدی مبتنی برلایههاینازک CIGS و CdTe وجود دارد و این خود عاملی است که محققان را برای پیدا کردن لايەھاى جاذب نورى جايگزين، ترغيب مىكند. لايەنازك CZTS با نیمرسانایی نوع p توانایی حل این مشکلات را با توجه به ویژگیهای کمنظیر خود دارد. از ویژگیهای لايهنازک CZTS مىتوان به عناصر تشكيل دهنده ارزانقیمت و فراوان، گاف نواری مستقیم ۱/۵ –۱/۴ الكترونولت وضريب جذب بالا اشاره نمود. استفاده از سلول خورشیدی مبتنی بر لایهنازک CZTSSe در مقیاس بزرگ، بهدلیل وجود عنصر سلنیوم یک مشکل بزرگ خواهد بود. زیرا سلنیوم عنصری است که فراوانی کمتری را نسبت به گوگرد داشته و مهمتر از آن سلنیوم عنصری سمّی میباشد. بنابراین استفاده از لایهنازک CZTS با آنیون خالص گوگرد عاقلانهتر بهنظر مىرسد [1]. لايهنازك CZTS توسط روشهای گوناگونی ساخته می شود که از جمله این روشها مى توان به كندوپاش، تبخير حرارتى، تبخير با تفنگ الكتروني، سل-ژل، لايهنشاني شيميايي بخار و ليزر پالسي اشاره نمود [7]. 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 می شود، بازدهی سلول خور شیدی مبتنی بر لايه از ک MoS_2 را محدود می کند. لايه ميانی CZTS که بین اتصال پشتی Mo و لایه جاذب نوری CZTS تشکیل می شود یکی از مشکلاتی است که بازدهی دستگاه فوتوولتائيك را محدود مي كند. دليل تشكيل اين لايه: الف-گوگرددار کردن اتصال پشتی مولیبدن و یا ب- واکنش بین مولیبدن و لایه جاذب نوری CZTS در حین گوگرددار كردن تحت دماى بالاى لايه جاذب نورى CZTS مى باشد [۴و۵]. بنابراین بررسی اثر تشکیل لایه میانی MoS₂ بر خواص دستگاه فوتوولتائیک، امری ضروری بهشمار میرود.

در این مقاله اثر تعویض پیشماده Zn بهجای ZnS بر خواصی اپتیکی و الکتریکی لایه جاذب نوری CZTS بررسی شده است. نتایج نشان داد که استفاده از پیش ماده Zn به جای ZnS بهدلیل کاهش ضخامت لایه میانی ZnS2 و حای ZnS بهدلیل کاهش ضخامت لایه میانی و لایه جاذب کاهش انباشت ZnS در ناحیه بین اتصال پشتی و لایه جاذب نوری باعث بهبود برقراری اتصال شاتکی فلز- نیمرسانا بین لایه جاذب نوری CZTS و آلومینیوم لایهنشانی شده بر روی آن و همچنین تغییر در گاف نواری لایه جاذب نوری میشود.

بخش تجربى

لایهنشانی مولیبدن به عنوان اتصال پشتی بر روی لامهای شیشهای با استفاده از دستگاه کندوپاش در دو فشار کاری متفاوت ^۳-۱۰×۶ و ^۳-۱۰×۳ میلیبار و توان کندوپاش ۳۰۰w با ضخامت تقريبی ۹۰۰ nm انجام شد. بهمنظور کاهش تشكيل لايه MoS₂ و افزايش كيفيت لايه جاذب نورى CZTS، بازیخت در شرایط خلاء لایه مولیبدن در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۰ دقیقه انجام شد. جهت لايەنشانى پيشمادەھاى Cu ،Zn ،ZnS و Sn، موليبدنھاى لایهنشانی شده بر روی بستر شیشهای در دستگاه تبخیر حرارتی در فشار کاری ^۵-۱۰×۷ میلیبار قرار داده شدند و پس از آمادهسازی دستگاه، جهت رشد بهتر و یکنواختی لایهها دمای بستر به ۱۰۰ درجه سانتی گراد 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 Cu ،ZnS و Sn در دستگاه تبخیر حرارتی انجام شد و پس از آن نمونهها در کوره افقی تيوبى جهت تكميل فرآيند ساخت لايه جاذب نورى CZTS گوگرددار شدند. مقدار گوگرد استفاده شده ۵/۰گرم 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 سانتی گراد و مدت زمان ۳۰ دقیقه با آهنگ دمایی ۲۲°C/min انجام شد. در لايەنشانى نمونە دوم، لايەنشانى پيشمادەھاى فلزى و شرايط دمايي فرآيند گوگرددار كردن همانند لايهنشاني

1.77

نمونه اول انجام شد با این تقاوت که بهجای پیشماده ZnS از پیشماده فلزی Zn استفاده شد.

نتايج و بحث

بهمنظور بررسے خواص بلوری ساختار CZTS از نمونهها آنالیز پراش پرتو ایکس گرفته شـد. نتایج حاصـل از آنالیز پراش پرتو ایکس نمونهها در شکل ۱ نشان داده شده است. همان گونه که در شــکل ۱–الف مشــاهده میشــود، نمودار آنالیز پراش پرتو ایکس نمونه اول دارای ســه قله اصـلی مربوط به فاز خالص CZTS با صفحات (۱۱۲)، (۲۲۰) و (۳۱۲) بهترتیب در زوایای (۲θ) برابر با °۲۸/۵۳، ۴۷/۳۳ و ۵۶/۱۷[°] می باشد. با مقایسه شدت قلهها در الگوی یراش پرتو ایکس دیدہ می شود که بیشترین شدت مربوط به قله (۱۱۲) میباشد و پس از آن بقیه قلههای ذکر شده در بالا، دارای بیشــترین شـدت مربوط به تشـکیل فاز CZTS هستند. همچنین فاز اضافی MoS₂ نیز در زاویه برابر با ۳۲/۹۵[°] در صفحه (۱۰۱) نیز ظاهر شده است که نشان از نفوذ گوگرد استفاده شده در فرآیند گوگرددار کردن و همچنین گوگرد موجود در پیش ماده ZnS به قسمت اتصال پشتی میباشد. همان طور که در شکل ۱-ب مشخص است، نمودار آناليز يراش يرتو ايكس نمونه دوم دارای سه قله اصلی (۱۱۲)، (۲۲۰) و (۳۱۲) به ترتیب در زوایای (۲θ) برابر با ۲۸/۵۳[°] ۴۷/۳۳[°] و ۵۶/۱۷[°] می ا شد. نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس نشان داد که فاز ا ضافی MoS2 نیز در این نمونه تشکیل شده است اما بر خلاف نمونه اول، این فاز اضافی از تعداد و شدت کمتری نسبت به نمونه اول برخوردار است. بهمنظور اطمینان از این که لایه جاذب نوری CZTS ساخته شده نیمرسانای نوع p است، رفتار دیودی (شاتکی) آن در اتصال با آلومینیوم مورد بررسیے قرار گر فت. بدینمنظور رفتار الکتریکی لایه جاذب نوری با استفاده از دستگاه شبیه ساز طيف خور شيد انجام شد. نمودار جريان- ولتاژ هر دو نمونه در شکل ۲ نشان داده شده است.



شكل ۱: الگوى پراش پرتو ايكس الف) نمونه اول و ب) دوم.



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

در شکل ۲ مشاهده می شود که رفتار الکتریکی نمونه ها در اتصال با آلومینیوم لایه نشانی شده بر روی آن، برای نمونه اول یک رفتار اهمی است درحالی که این رفتار برای نمونه دوم نشان دهنده یک رفتار دیودی (شاتکی) می باشد. برقرارشدن اتصال دیودی بین لایه جاذب نوری و آلومینیوم می تواند به عامل مهمی بستگی داشته با شد. از آنجایی که می تواند به عامل مهمی بستگی داشته با شد. از آنجایی که در نمونه دوم از پیش ماده فلزی Zn استفاده شد، احتمالاً استفاده از Zn منجر به تغییر درصد عناصر موجود در ترکیب 2014 و کاهش تشکیل لایه میانی 2022 شده و در نتیجه برخلاف نمونه اول از ورود حفره ها به اتصال پشتی مولیدن جلوگیری نکرده است [۶]. دلیل



این مقاله درصورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

دیگر برقرار نشدن اتصال دیودی بین لایه جاذب نوری و آلومینیوم در نمو نه اول، میتوا ند ا ندازه دا نه 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 ²(αhυ) بر حسب hυ و محاسبه گاف نواری نمونههای اول و دوم.

بهمنظور تعیین گاف نواری لایه جاذب نوری CZTS از آنالیز طیف سنجی نوری-بازتابی ا ستفاده شد. گاف نواری لایه جاذب نوری CZTS از رسم نمودار²(ahu) بر حسب hv و محاسبه شیب خط مماس بر قسمت خطی نمودار تعیین شـد. α میزان جذب در طیف جذبی و hv انرژی بر حسب الكترونولت مي باشد. با استفاده از اين آناليز و همان طور که در شـکل ۳ مشـاهده میشـود، گاف نواری نمونه اول و دوم بهترتيب ١/٣١ و ١/٢٢ الكترونولت محاسبه شد. دلیل کاهش مقدار عددی گاف نواری نمونه دوم حضور فازهای ا ضافی، بهویژه فاز ا ضافی Cu₂S که در شکل ۱-ب نیز مشاهده می شود، در ساختار لایه جاذب نوری CZTS می باشد. در واقع وجود فاز Cu₂S که خود دارای گاف نواری ۱/۲۱ الکترونولت می باشد، منجر به افزایش بازتاب از سطح و کم شدن عبور نور در لایه نازک CZTS و در نتیجه باعث کاهش بازدهی سلول خور شیدی با توجه به كاهش 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 درای ساختار یکنواخت تر با اندازه دانه بزر گتر می باشد که این اندازه دانه بزر گتر در نمونه دوم باعث کاهش فرآیند باز ترکیب در نقاط مرزدانه می شود.



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

نتيجهگيرى

جایگزینی پیشماده فلزی روی بهجای رویسولفید باعث بهبود خواص بلوری لایه جاذب نوری CZTS، کاهش تشکیل لایه میانی 2NS وکاهش انباشت ZnS بین لایه جاذب نوری و اتصال پشتی مولیبدن، و در نتیجه برقرار شدن اتصال دیودی (شاتکی) بین لایه جاذب نوری و آلومینیوم لایهنشانی شده بر روی آن،کاهش گاف نواری لایه جاذب نوری به دلیل افزایش فاز اضافی Cu₂S و همچنین بهبود یکنواختی سطح لایه جاذب نوری شد.

مرجعها

- [1] Miao, Dagang, Jiangtao Xu, Shouxiang Jiang, Xin Ning, Jie Liu, and Songmin Shang. "Crystallization temperature investigation of Cu₂ZnSnS₄ 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 Cu₂ZnSnS₄ 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 MoS₂ interface layers on copperzinc-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 MoS₂ on Cu₂ZnSnS₄ 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 Cu₂ZnSnS₄ 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 Cu₂ZnSnS₄ thin films fabricated by electrochemical deposition method." Superlattices and Microstructures Vol. 76, pp. 339-348, 2014.

Downloaded from www.opsi.ir on 2025-06-08