

فرآیندهای نوین در مهندسی مواد

ma.iaumajlesi.ac.ir

سنتز نانوذرات (CZTS) Cu₂ZnSnS₄ به روش هیدروترمال برای کاربرد سلول خورشیدی

مهناز کرباسی^۱، سعید باغشاهی^{۲*}، نسترن ریاحی نوری^۳، روزبه سیاوش موخر^۳

۱- گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۲- گروه مهندسی و علم مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران.

۳- گروه پژوهشی مواد غیرفلزی، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران.

* baghshahi@eng.ikiu.ac.ir

چکیده

ابزارهای فوتولتائیک سنتی برای جایگزینی سوخت‌های فسیلی دارای مشکلاتی از جمله هزینه‌های بالا ساخت و نصب هستند، لذا در حال حاضر تمرکز بیش‌تر بر نسل جدید سلول‌های خورشیدی از جمله کاشی خورشیدی با بازدهی بالاتر و هزینه‌های قابل‌قبول‌تر است. با توجه به ظهور نانو لایه‌ها و همچنین پیشرفت‌های گسترده صورت گرفته در انتخاب مواد اولیه و دستگاه‌های اعمال این نوع لایه‌ها، در مطالعه جاری آماده‌سازی و دستیابی به شرایط بهینه لایه اصلی کاشی خورشیدی مدنظر قرار گرفته است. بهترین نمونه شامل جوهر فیلم لایه جاذب از ترکیب CZTS و ساخته شده با روش سولوترمال در دمای ۵۵۰ °C حاصل شد. با استفاده از آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف سنج رامان (Raman)، به مطالعات فازی نمونه‌های سنتز شده و همچنین شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ترکیبات پرداخته شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی عبوری (FESEM) برای بررسی ریخت‌شناسی سطح و همچنین ریزساختار جوهرهای تهیه شده و برای آنالیز طیف جذبی فرابنفش-مرئی از اسپکتروفوتومتر (UV-Vis Spectrophotometer) استفاده شد. تحلیل XRD ساختار کسیتريت خالص و همچنین وجود فازهای ثانویه در برخی نمونه‌ها را نشان می‌دهد و نتایج مشابه حضور فاز خالص کسیتريت و انواع فازهای ثانویه نانوذرات CZTS با نتایج رامان تشخیص و تأیید شده است. در بررسی‌های مذکور نمونه سنتز شده در دمای ۵۵۰ °C دارای ساختار بلوری کسیتريت با شدت پیک‌های مناسب به‌عنوان مناسب‌ترین نمونه منتخب شد. میکروسکوپ FESEM نشان می‌دهد که کلیه نمونه نانو ذرات CZTS دارای شکل گلبرگ مانند داشته به‌طوری‌که با افزایش دما شکل گلبرگ‌ها خمیده می‌شوند و در نهایت بهترین شرایط همگن بودن ذرات ریخت‌شناسی نمونه در دمای ۵۵۰ °C مشاهده شد. همچنین بر اساس نتایج شاخص EDS نمونه‌ای که در آن بیشترین درصد وزنی عنصر مس و کمترین درصد وزنی عنصر گوگرد را دارا باشد، از نظر کاربرد در ساختارهایی سلول خورشیدی اولویت داشته که چنین مشخصاتی در نمونه سنتز شده در دمای ۵۵۰ °C نشان داده شده است. نتایج UV-Vis نشان داد که باند شکاف اپتیکی نانو ذرات CZTS در بهترین نمونه عدد ۱/۴۹ eV است. در مجموع نتایج بررسی‌ها در این پژوهش گویای مناسب بودن روش سنتز سولوترمال و همچنین تأثیرگذاری دما بر مشخصات نهایی فیلم نازک از جمله نوع ساختار، ریخت‌شناسی، درصد عبور و انرژی شکاف باند را نمایش دادند.

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۳۹۹/۰۵/۳۱

پذیرش: ۱۳۹۹/۱۰/۱۳

کلیدواژگان:

کاشی خورشیدی
کسیتريت
لایه جاذب
CZTS
فیلم نازک

Synthesis of (CZTS) Cu₂ZnSnS₄ Nanoparticles by Hydrothermal Method for Solar Cell Application

Mahnaz Karbassi¹, Saeid Baghshahi^{2*}, Nastaran Riahi-Noori³, Roozbeh Siavash Moakhar³

1- Department of Materials Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

2- Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran.

3- Niroo Research Institute, Non-Metallic Materials Research Group, Tehran, Iran.

* baghshahi@eng.ikiu.ac.ir

Article Information

Original Research Paper

Doi:10.30495/apme.2021.1904936.2006

Keywords:

Solar Tile
Cassiterite
Adsorbent Layer
CZTS
Thin Film

Abstract

Traditional photovoltaic devices for replacing fossil fuels have problems, including high construction and installation costs. Hence, there is now more focus on the new generation of solar cells, including solar tiles with higher efficiency and lower cost. Due to the emergence of nanolayers and the extensive advances in the selection of raw materials and devices for the application of this type of layers, in the present study, the preparation and achievement of optimal conditions for the main layer of solar tile has been considered. The best sample containing adsorbent layer film ink was obtained from CZTS and was made by solothermal method at 550 °C. Using X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy analysis, phase studies of the synthesized samples as well as the identification of functional groups in the compounds were performed. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) was used to study the surface morphology and the microstructure of the prepared inks. A UV-Vis spectrophotometer was used to analyze the ultraviolet-visible absorption spectrum. XRD analysis showed the formation of pure cassiterite as well as the presence of secondary phases of CZTS in some samples, and the results were confirmed by Raman spectroscopy. In the studies, the sample synthesized at 550 °C with crystalline structure of cassiterite with suitable peak intensities was selected as the most suitable sample. FESEM microscopy showed that all samples of CZTS nanoparticles had a petal-like shape and with increasing temperature the petals bended. Finally the best conditions for the homogeneity of the morphological particles of the sample were observed at 550 °C. Also, based on the results of the EDS, the sample with the highest weight percentage of copper and the lowest weight percentage of sulfur had priority in terms of application in solar cell structures, such characteristics were observed in the sample synthesized at 550 °C. UV-Vis results showed that the optical cleavage band of CZTS nanoparticles in the best sample was 1.49 eV. In general, the results of the studies in this work showed the appropriateness of the solothermal synthesis method and also the effect of temperature on the final characteristics of the thin film, including the type of structure, morphology, transmission and energy bandgap.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Mahnaz Karbassi, Saeid Baghshahi, Nastaran Riahi-Noori, Roozbeh Siavash Moakhar, Synthesis of (CZTS) Cu₂ZnSnS₄ Nanoparticles by Hydrothermal Method for Solar Cell Application, New Process in Material Engineering, 2021, 15(2), 27-37.

۱- مقدمه

آلودگی زمین و کمبود منابع انرژی یک مانع اساسی برای بقا و پیشرفت بشر از ابتدای قرن بیست و یکم بوده است. بنابراین مصرف کمتر انرژی و حفاظت از محیط زیست، به تدریج توجه کشورهای جهان را به سمت خود جلب کرد. به منظور پیشرفت هر چه بیشتر دولت‌ها، محققان و صنایع بر روی مسئله کمبود منابع انرژی در دسترس تمرکز کردند و بهترین شیوه برای مقابله با این مشکل را در استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر یافتند. در میان منابع انرژی تجدیدپذیر، انرژی خورشیدی به دلیل اقتصادی تر و مؤثرتر بودن مورد توجه بیشتری قرار گرفته است. از همین رو کشورهای توسعه یافته در حال افزایش بهره‌برداری از نور خورشید در برای تأمین انرژی هستند و این رقم در سال ۲۱۰۰ به ۵۰ درصد افزایش خواهد یافت [۱-۲].

سلول‌های خورشیدی به‌عنوان یکی از ابزارهایی که قابلیت بهره‌گیری از انرژی خورشید را دارند در سال‌های اخیر توجه زیادی را به سمت خود معطوف داشته‌اند و به همین دلیل پیشرفت‌های زیادی در زمینه‌ی این سیستم‌ها حاصل شده است. در حال حاضر نسل اول سلول‌های خورشیدی، یعنی سلول‌های مبتنی بر سیلیکون کریستالی، بخش گسترده‌ای از بازار فروش را در اختیار دارند، اما به دلیل هزینه و انرژی بالایی که برای تولید این سلول‌ها مصرف می‌شود، سهم این سلول‌ها در بازار، در حال سقوط بوده و نسل‌های دوم و سوم به تدریج در حال جایگزینی نسل اول در بازار فروش می‌باشند [۳-۴].

استفاده از لایه‌های کم ضخامت، از مرتبه‌ی میکرومتر و نانومتر، در ساخت سلول‌های نسل سوم (سلول‌های خورشیدی لایه نازک)، کاهش چشمگیر مواد مصرفی و هزینه‌ی تولید و همچنین تنوع در فرآیندهای لایه نشانی این سلول‌ها را در پی داشته است. موادی مانند سیلیکون آمورف (a-Si)، CdTe و ... موادی هستند که به‌طور معمول به‌عنوان لایه‌ی جاذب در این سلول‌ها مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند؛ اما وجود عناصر سمی مانند Se، Cd و Te و کمیابی مانند Cd، Te و In در ترکیب تشکیل‌دهنده‌ی این مواد، باعث شده است، تحقیقات

گسترده‌ای برای یافتن جایگزینی مناسب برای این ترکیبات صورت پذیرد. ترکیب چهارتایی Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) به دلیل فراوانی و غیر سمی بودن عناصر تشکیل‌دهنده‌ی آن و خواص اپتیکی مناسب، یکی از موادی است که نظر پژوهشگران بسیاری را به سمت خود جلب کرده و تحقیقات گسترده‌ای بر روی آن انجام شده است [۵-۶].

ترکیب CZTS تک بلور، اولین بار در سال ۱۹۹۶ سنتز و آنالیز شد؛ اما علاقه‌ای از سوی مراکز علمی و صنایع به سمت آن وجود نداشت تا سال ۲۰۰۷ که کمک هزینه‌های زیادی از سوی دولت‌ها در راستای استفاده از انرژی خورشیدی تعلق گرفت و تکنولوژی سلول‌های خورشیدی بر پایه سیلیکون علیرغم ایجاد افزایش قیمت در ساخت سیلیکون خالص مورد استقبال محققان قرار گرفت و در ادامه ویژگی‌های ساختاری، خواص اپتیکی و الکتریکی آن به شدت مورد بررسی قرار گرفت [۷-۸].

در کاربردهای سلول خورشیدی، روش فیلم نازک دارای مزایای مختلفی نسبت به کاربردی سلول‌های خورشیدی سیلیکونی دارد مانند جذب نور بالا (۱۰ تا ۱۱۰ برابر بیشتر)، استفاده از لایه‌های جذب نازک (متفاوت از ۱/۵ تا ۳ میلی‌متر) و همچنین مقدار کم مواد است. این‌ها بر روی انواع زیر لایه‌ها، مانند شیشه‌ی سودالایم، پلیمرهای سبک وزن، فولاد ضد زنگ و سرامیک استفاده می‌شود. سنتر سولوترمال یک روش ساده و کم هزینه برای آماده‌سازی نانوذرات است که کنترل بالای همگن بودن و سایز متوسط کریستال را نشان می‌دهد [۹-۱۰].

به‌طور کلی روش‌های لایه نشانی به دو دسته‌ی کلی روش‌های لایه نشانی مبتنی بر خلأ و روش‌های لایه نشانی در فشار اتمسفر یا غیر خلأ تقسیم می‌شوند. روش‌های لایه نشانی در خلأ اساساً به دلیل کنترل پارامترهای لایه نشانی به‌منظور به دست آوردن لایه‌ای با نسبت استوکیومتری و کیفیت کریستالی مطلوب و همچنین تکرارپذیری مناسب، پذیرفته شده‌اند. در مقابل، معایبی مانند زمان‌بر بودن کل فرآیند لایه نشانی، بالا بودن

شد. مقدار انحراف گاف ظرفیت و گاف هدایت هنوز موضوع بحث برانگیزی است چراکه بهینه کردن گاف‌های بین لایه‌های مذکور می‌تواند باز ترکیب جفت الکترون- حفره در سطح مشترک را به حداقل برساند [۱۵].

ساخت جوهر CZTS با نانوذرات ریزدانه، برای اعمال بر زیر لایه شیشه‌ای و با هدف کاربرد در سلول‌های خورشیدی به‌عنوان لایه جاذب جز اهداف اصلی تحقیق حاضر است. بررسی تأثیرگذاری زمان ماندگاری محلول اولیه CZTS در دستگاه اتوکلاو آزمایشگاهی و همچنین شرایط دمایی سنتز مختلف از جمله نوآوری‌های پژوهش جاری است.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

۲-۱- سنتز نانو مواد

مواد اولیه‌ی استفاده شده برای سنتز ترکیب شیمیایی Cu_2ZnSnS_4 به روش سولوترمال در جدول (۱) آورده شده است:

جدول (۱): مشخصات مواد اولیه استفاده شده برای سنتز ترکیب CZTS به روش سولوترمال

نام ماده	خلوص	تولیدکننده	ترکیب
استات مس	۹۸%	Sigma Aldrich	$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$
استات روی	۹۹%	Sigma Aldrich	$Zn(CH_3COO)_2$
کلرید قلع	۹۸%	Riedel-de Haën	$SnCl_2$
تینتوریا	۹۹%	Fluka	$SC(NH_2)_2$
اتانول	۹۹/۸%	Sigma Aldrich	CH_3CH_2OH
هگزا دیسیلامین	۹۸%	Sigma Aldrich	$C_6H_{15}N_3, HDA$

بر اساس فعالیت تجربی اشاره شده در پژوهش کالوت و همکارانش [۱۶] مواد نامبرده در ابتدا با اتانول و سپس محلول هگزا دیسیلامین حل شده در اتانول (از قبل) به مخلوط فلزی مذکور اضافه شد. در ادامه مخلوط به مدت ۵ ساعت و به‌طور پیوسته همزده شد، به‌طوری‌که محلول به‌صورت کاملاً شفاف و همگن تبدیل و در حمام آلتراسونیک قرار گرفت و در نهایت در مخزن دستگاه اتوکلاو آزمایشگاهی با جنس تفلن و ظرفیت ۱۰۰ میلی‌لیتری، میزان ۵۰ درصد از حجم کل ظرف (۵۰

انرژی مصرفی و هزینه‌های بالا، برخی از پژوهشگران را به سمت استفاده از روش‌های لایه نشانی بدون نیاز به خلأ سوق داده است. این روش‌ها علاوه بر کاهش هزینه‌ی مواد مصرفی روش‌هایی ساده برای اجرا نیز می‌باشند [۱۱-۱۲].

پایداری فازی CZTS و کنترل عیوب ذاتی می‌تواند دو مشکل اصلی برای بهبود کیفیت مواد باشد. تفکیک فازهای فرعی، مشکلی است که در مطالعات CZTS گزارش شده است. در واقع، دیاگرام فازی سه‌تایی $Cu_2S-ZnS-SnS_2$ ناحیه پایداری باریکی را برای فاز CZTS پیش‌بینی می‌کند و حتی انحراف کوچکی از مسیر اصلی منجر به تشکیل فاز ثانویه می‌شود که در نتیجه آن، می‌تواند در عملکرد فوتولتائیکی تعیین‌کننده باشد. ترکیبات مس (مانند $Cu_xSn_yS_3$ و Cu_xS_y) هدایت الکتریکی بالایی دارند و می‌توانند مسیرهای انتقال الکترون را بالا ببرند و منجر به کاهش ممتد V_{oc} گردند. مشکل بحرانی‌تر، بهبود کیفی مواد لایه جاذب است که با کنترل عیوب ذاتی آن قابل حل است. ولتاژ جریان باز (V_{oc}) پایین به علت تأثیر عیوب در مرز دانه‌های جسم بالک و لذا باز ترکیب جفت الکترون- حفره می‌باشد. تحقیقات گسترده‌ای در خصوص انرژی تشکیل و موقعیت سطح انرژی در گاف انرژی عیوب ذاتی انجام شده است. بنابراین بیشتر تلاش‌ها برای ردیابی عیوبی است که در اثر ترکیبات غیر استوکیومتری^۱ و شرایط غیر موازنه‌ای که در فرآیند ساخت CZTS ایجاد می‌شوند، هستند. نوع زیر لایه و تأثیر آن بر لایه زیرین لایه جاذب (لایه مولیبیدن)، شرایط فرآیند، تأثیر ترکیب فیلم لایه نازک بر خواص فیزیکی و دانسیته عیوب ذاتی، بهبود معماری ساخت سلول خورشیدی، در عملکرد سلول خورشیدی بسیار مؤثر هستند [۱۳-۱۴].

تنظیم گاف بین لایه جاذب و لایه بافر، در بازدهی نهایی دستگاه بسیار مؤثر است. تنظیم گاف غیر بهینه^۲ در اتصال ناهمگن^۳ مانند CZTS/CdS در مطالعات زیادی وجود دارد و به‌عنوان فاکتور تعیین‌کننده برای بازدهی وسیله تعریف شده است، چون منجر به افزایش تجزیه در فصل مشترک خواهد

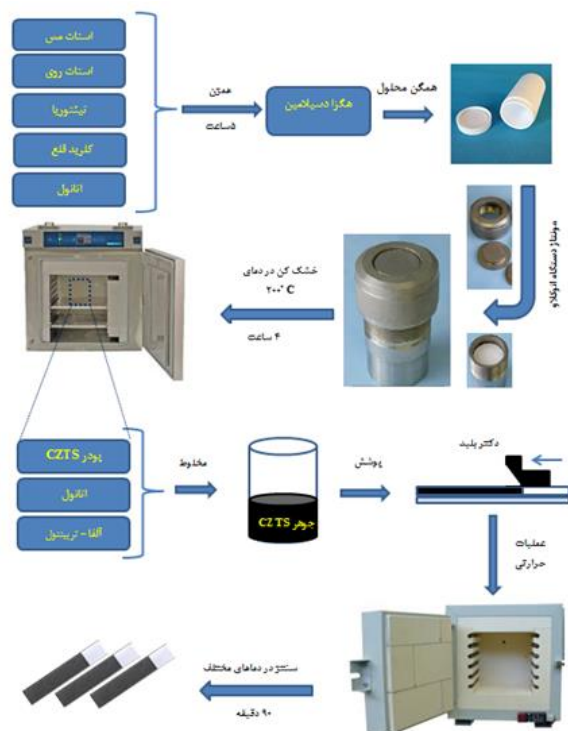
۲-۳-۲- طیف سنجی رامان

روش طیف سنجی رامان بر پخش تابش استوار است و برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ترکیبات استفاده می‌شود. در این پژوهش برای بررسی صحت پیوندهای تشکیل شده در نمونه‌ها از طیف رامان با استفاده از میکروسکوپ رامان (HR800 Raman, Jobin-Yvon) و با طول موج تحریک ۴۸۸ نانومتر انجام شد.

میلی‌لیتری) ریخته شد. در ادامه، دستگاه اتوکلاو مونتاژ شد به طوری که درب ظرف کاملاً محصور و به مدت ۴ ساعت و در دمای $200^\circ C$ در درایر قرار گرفت و سپس به آرامی تا دمای اتاق خنک شده و سپس رسوب به دست آمده چندین بار با آب مقطر و اتانول خالص برای از بین بردن مواد آلی شسته و در هوای آزاد، رطوبت موجود در فیلترهای ساخته شده خارج می‌شوند.

۲-۲- اعمال و سنتز لایه فیلم

به منظور تشکیل جوهر، پودر نهائی حاصل شده به آلفا تریئتanol اضافه و در ادامه جوهر تهیه شده با تکنیک دکتر بلید بر روی شیشه سودالایم در اندازه 10×20 (cm) لایه‌نشانی شد [۱۶]. فیلم به دست آمده برای خشک شدن در صفحه گرمکن در دمای $150^\circ C$ و مجاورت هوای آزاد قرار گرفت. جوهر CZTS در دو مرحله جداگانه بر سطح زیر لایه با نظر گرفتن ضخامت حدوده ۲ میکرون اعمال شد. عملیات حرارتی در حضور عنصر سولفور و قلع خالص و به منظور جلوگیری از بخارات موجود و افزایش اندازه دانه اعمال شد. فیلم‌ها در دماهای $300^\circ C$ ، $350^\circ C$ ، $450^\circ C$ ، $400^\circ C$ ، $500^\circ C$ و به مدت ۲۰ دقیقه در کوره تونلی (کوره تونلی آزمایشگاهی و با محفظه کوارتزی) در شرایط جو حاوی ۹۵٪ نیتروژن قرار گرفتند. شماتیک کلی ساخت جوهر CZTS و سنتز فیلم CZTS در شکل (۱) نمایش داده شده است.



شکل (۱): شماتیک کلی ساخت جوهر و سنتز فیلم CZTS.

۲-۳-۳- آنالیز طیف فروسرخ تبدیل فوریه

برای اطمینان از تشکیل شدن پیوندهای موردنظر در نمونه‌های مختلف سنتز شده CZTS تحت آنالیز طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه FTIR (Perkin Elmer 1760-X) و در محدوده طول موج ۴۰۰۰-۵۰۰ نانومتر قرار گرفتند.

۳-۲- بررسی خواص

۱-۳-۲- بررسی فازی توسط اشعه ایکس

برای مشخص کردن نوع ساختار کریستالی بلوری فیلم‌ها، آزمون اشعه ایکس (XRD, D8-Advance Bruker)، در زوایای ۲۰ تا ۸۰ درجه و با انتشار $CuK\alpha_1$ و طول موج 0.15406 نانومتر و زاویه دید 0.1 درجه همچنین با سرعت 0.5 درجه بر ثانیه انجام شد.

شده است. در کلیه نمونه‌ها، پیک‌های مشخصی در زوایای $28/5$ ، 33 و $47/3$ نشان داده شده که مربوط به صفحات بلوری (112) ، (200) و (220) ساختار کسیتريت است به طوری که نوع ساختار کسیتريت، تراگونال نشان داده شد (شماره کارت: $0575-26$). در نمونه D، دو پیک دیگر در زوایای 56 و 47 درجه دیده می‌شود که مربوط به ساختار فاز ثانویه $(Cu_2SnS(CTS))$ است، همچنین در نمونه E، پیک نسبتاً شدیدی در زاویه 47 درجه وجود دارد که مربوط به ساختار $(Cu_2SnS(CTS))$ است. فاز ثانویه CTS به‌عنوان یکی از اصلی‌ترین فازهای فرعی فازهای CZTS است. ترکیب Cu-Sn-S برای سلول خورشیدی مطلوب نیست، زیرا از فازهایی با هدایت الکتریکی بالا تشکیل شده که می‌تواند جهت مسیرهای انتقال بار را در دستگاه‌های فتوولتائیک ایجاد کند. بلورهای بزرگ CTS در جلوی الکتروپشتی در سلول‌های خورشیدی به هم می‌پیوندند. دانه‌های کوچکی از CTS به‌طور افزایشی دوباره ترکیب می‌شوند، زیرا واکنش آن‌ها به‌عنوان تله برای حفره‌ها و موقعیت‌های الکترونی است. فاز CTS در کاهش حرکت و افزایش موقعیت حامل‌های بار و در نتیجه بر ضریب بازدهی سلول خورشیدی بسیار تأثیرگذار است همچنین در نمونه سنتز شده در دمای $450^\circ C$ فاز ثانویه سولفید قلع (SnS) پیک‌های اصلی در زاویه $37/2$ نشان می‌دهد. شدت پیک‌ها در نمونه‌های E و F در مقایسه با نمونه‌های دیگر شدیدتر هستند که نشان‌دهنده بهبود کریستالوگرافی با افزایش دمای سنتز است. (همان‌طور که در شکل (۲) اشاره شده است).

میانگین اندازه بلورک‌های نمونه‌ها محاسبه شده توسط فرمول شرر نشان‌دهنده این است که افزایش دمای سنتز (از $300^\circ C$ تا 550) به میزان قابل توجهی بر ترکیب و رشد بلورینگی ذرات تأثیر داشته به طوری که اندازه دانه بین 125 تا 477 نانومتر قرار گرفت. روش اسپکتروسکوپی رامان یک روش مطالعه رایج برای بررسی ساختارهای کالکوژنید و کسیتريت است. در آنالیز پراش اشعه ایکس، امکان انطباق کامل پیک‌های فازهای اصلی و ثانویه (مانند CTS) وجود دارد در نتیجه نتایج آنالیز

۲-۳-۴- بررسی ریزساختار توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

برای بررسی ریزساختار و ریخت‌شناسی ترکیب عنصری فیلم‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM HITACHI S-4160) و با یک تجزیه‌کننده اشعه ایکس پراکنده انرژی (EDS) مورد استفاده قرار گرفت.

۵-۳-۲- آنالیز طیف جذبی فرابنفش- مرئی

طیف جذبی UV-Vis ترکیبات CZTS، CdS و In_2S_3 با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر مورد بررسی قرار گرفت. هر نمونه داخل 4 میلی‌لیتر محلول متیلن بلو با غلظت 5 ppm قرار گرفته و به مدت 30 دقیقه درون کابین UV دارای لامپ 400 وات تحت تابش پرتو فرابنفش قرار گرفت. پس از پرتو دهی توسط پرتو فرابنفش، از محلول حاصل در بازه $200-800$ نانومتری، آزمون اسپکتروفوتومتری (UV-3600 Shimadzu) به عمل آمد. در ادامه، طول انرژی گاف فیلم‌های CZTS محاسبه شدند.

۲-۳-۶- تعیین توزیع ذرات موجود در محلول‌ها

DLS ذرات بر اساس نوسانات شدت پراکندگی وابسته به زمان اندازه‌گیری می‌شود، از این داده‌ها برای محاسبه ضریب انتشار و اندازه ذرات استفاده می‌شود. اندازه‌گیری دقیق توزیع اندازه ذرات موجود در محلول جوهر CZTS در این پژوهش با استفاده از دستگاه DLS (Beckman Coulter) DelsaNano و با استفاده از پراکندگی پشتی (back-scattering) غیرتهاجمی در کانال آشکارساز با زاویه 173 و 256 درجه انجام شد. در این آزمون منبع نور لیزر $0/4$ مگاوات He-Ne و با میزان انتشار 633 نانومتر در نظر گرفته شد.

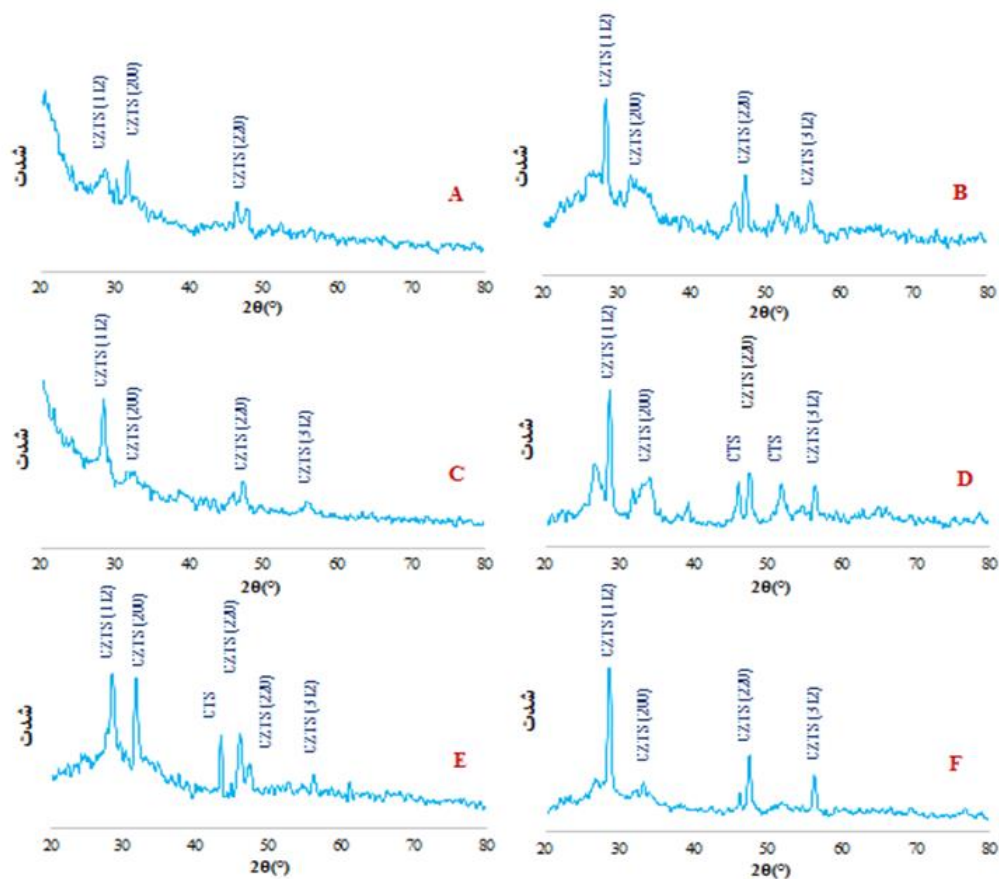
۴- نتایج و بحث

۴-۱- بررسی ساختار بلوری

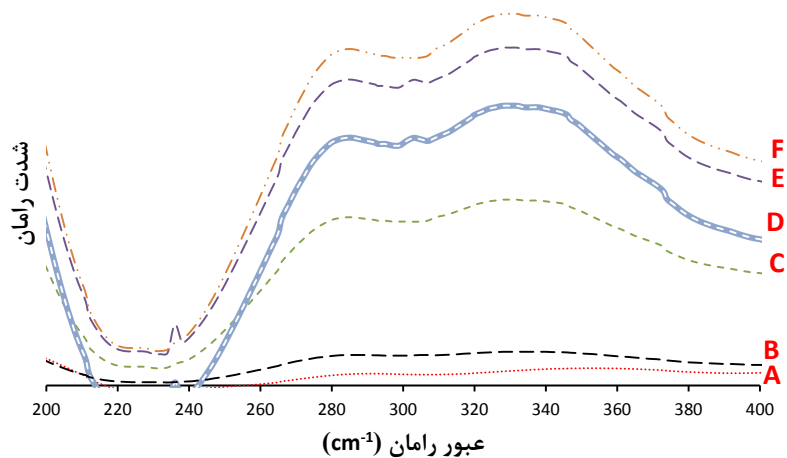
در شکل (۲)، ساختار کریستالوگرافی نمونه فیلم‌های CZTS که در دماهای مختلف سنتز شده با پراش اشعه ایکس مشخص

شدت پیک‌ها به آهستگی با افزایش دما افزایش یافته است. نتایج رامان نشان داد که نمونه F آماده شده به روش سولوترمال دارای فاز کسیتريت خالص بوده، چیزی که با نتایج آنالیز XRD تطابق دارد در این میان می‌بایست به وجود فازهای ثانویه در نمونه‌های D و E توجه کرد. در نمونه‌های مذکور، پیک‌های بیشتر در 30.3° و 22.4° (cm^{-1}) تشخیص داده شده است که به ترتیب مربوط به وجود فازهای CTS و Sn_xS_y می‌باشند.

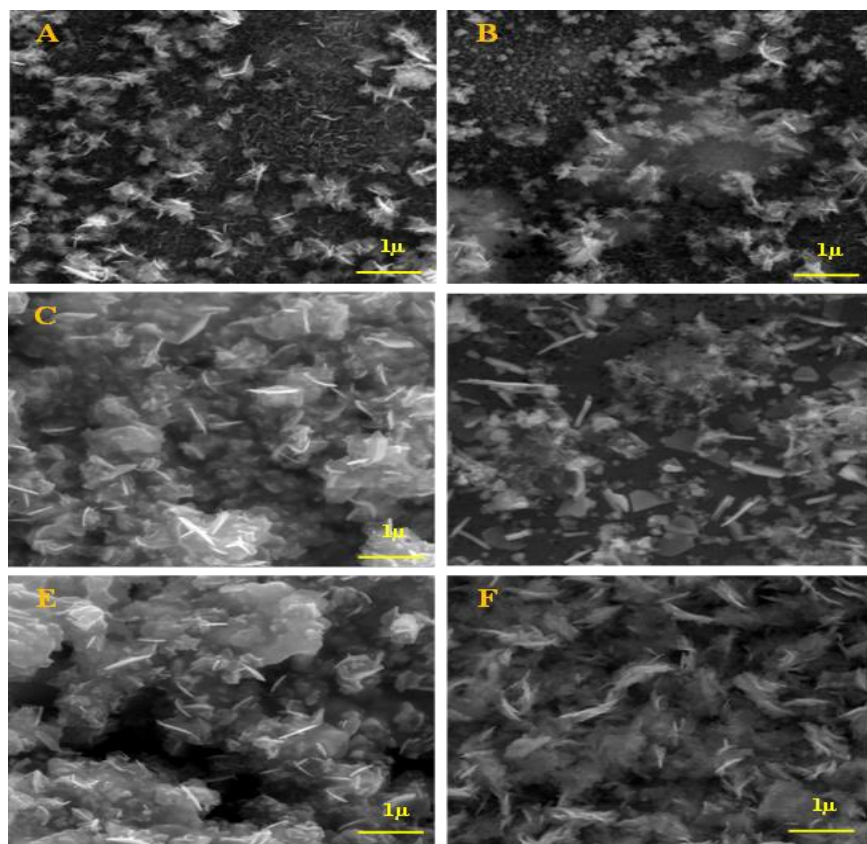
XRD به تنهایی نمی‌تواند برای اطمینان از تفکیک فازهای اصلی و ثانویه کفایت کند. همان‌طور که در شکل (۳) نشان داده شده است، تمام نمونه‌ها در 336° (cm^{-1}) دارای پیک قوی و در 287° (cm^{-1}) پیک ضعیفی را نشان می‌دهند نتایج در این قسمت منطبق بر دستاورد اشاره شده در پژوهش آقای داس و همکارانش می‌باشد [۱۷]. در این مرحله پیک مشخصی در نمونه‌های سنتز شده در دمای 300°C و 350°C قابل تشخیص نمی‌باشند. مقایسه تصاویر رامان نمونه‌ها نشان می‌دهد که



شکل (۲): پرتو اشعه ایکس لایه CZTS آماده شده در دمای سنتز A) 300°C ، B) 350°C ، C) 400°C ، D) 450°C ، E) 500°C و F) 550°C



شکل (۳): پرتو رامان فیلم‌های CZTS در دمای سننتز (A) 300°C ، (B) 350°C ، (C) 400°C ، (D) 450°C ، (E) 500°C و (F) 550°C

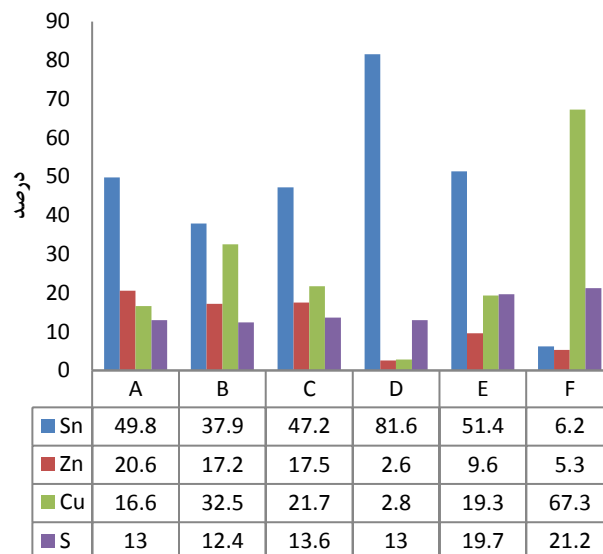


شکل (۴): تصاویر FESEM از لایه CZTS تهیه شده در دمای سننتز (A) 300°C ، (B) 350°C ، (C) 400°C ، (D) 450°C ، (E) 500°C و (F) 550°C

می‌دهد. از بحث فوق روشن است که ابعاد طولی دانه‌ها با افزایش دمای سنتز افزایش یافته است. دانه‌های CZTS به شکل گلبرگ‌های خمیده، در هم ادغام شده‌اند. این نیز با نتایج طیف سنجی XRD و رامان مطابقت دارد. به‌طور کلی، فیلم‌های نمونه سنتز شده در دمای $550^\circ C$ به‌صورت ساختاری و مورفولوژیکی نتایج بهتر را نشان می‌دهند. در ادامه برای بررسی هر چه بیشتر مشخصات نمونه‌ها پس از شرایط سنتز در دماهای مختلف، از آنالیز EDS میکروسکوپ FESEM استفاده شد. درصد وزنی عناصر ساختار کسیتريت (مس - قلع - روی - گوگرد) در نمونه‌های تهیه شده به تفکیک در شکل (۵) اشاره شده است. مطابق نتایج با افزایش دما روند رو به افزایش را در درصد عنصر مس می‌توان دید درحالی‌که این روند در عنصر قلع به‌صورت کاهشی دیده می‌شود. عنصر گوگرد روند نسبتاً نوسانی را نشان می‌دهد که ممکن متأثر از نوسانات دستگاه باشد و در ادامه، عنصر روی تقریباً ثابت مانده است. همان‌طور که در مطالعات مرتبط اشاره شده، در بین چهار عنصر ترکیب کسیتريت، نمونه‌ای که در آن بیشترین درصد وزنی عنصر مس و کمترین درصد وزنی عنصر گوگرد را دارا باشد، قابلیت مناسب‌تری برای استفاده در ساختارهایی سلول خورشیدی را دارد چراکه بر میزان هدایت الکتریکی نوع P از مواد CZTS و در نتیجه بر بازدهی سلول خورشیدی تأثیرگذاری بیشتری دارند [۱۰]. مطابق نتایج آنالیز مذکور نمونه سنتز شده در دمای $550^\circ C$ به عنوان مناسب‌ترین حالت در روش ساخت اتوکلاو انتخاب شد.

۴-۳- بررسی خواص نوری

نتایج ضریب انتقال پراش نشان می‌دهد که نانوذرات CZTS در انواع طول موج ۲۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر قرار دارند و محدوده اندازه ذرات CZTS نشان می‌دهد که جذب در حدود ۲۸۰ نانومتر اتفاق افتاده است لذا می‌توان نتیجه گرفت که لایه CZTS دارای پتانسیل برای کاربرد سلول خورشیدی است. شکاف مستقیم باند نانو ذرات CZTS از پراش فرکانس عبور از طریق معادله (۱) محاسبه شد [۱۱]:



شکل (۵): مقایسه درصد عناصر لایه CZTS سنتز شده در نمونه‌ها بر اساس نتایج شاخص EDS آنالیز FESEM (A) $300^\circ C$ ، (B) $350^\circ C$ ، (C) $400^\circ C$ و (D) $450^\circ C$

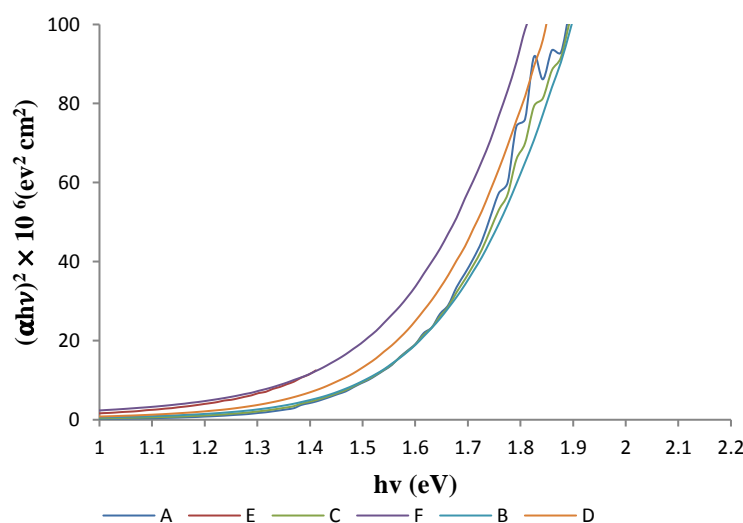
۴-۲- بررسی مورفولوژی

تصاویر FESEM نمونه‌های CZTS برای بررسی ریخت‌شناسی سطح در دو بزرگنمایی متفاوت در شکل (۴) نمایش داده شده است. ذرات فیلم‌ها آگلومره و متخلخل به‌صورت دانه‌های گلبرگ مانند به هم متصل شده هستند. در شکل مذکور، در نمونه سنتز شده در دمای $300^\circ C$ و $350^\circ C$ درجه ذرات به‌طور واضح و در غالب شکل مشخصی نیستند. با افزایش دما، نمونه‌های سنتز شده در دمای $400^\circ C$ ، $450^\circ C$ و $500^\circ C$ تهیه شده است، ذرات CZTS به‌صورت صفحه‌ای و مستقل شکل گرفته‌اند. به‌طوری‌که دانه‌ها از دمای $400^\circ C$ تا $550^\circ C$ از شکل صفحه‌ای با ضخامت حدوده $40-50$ نانومتر به شکل دانه‌های گلبرگ با ضخامت حدوده $30-40$ نانومتر تبدیل می‌شوند. در مورد نمونه CZTS که در $550^\circ C$ سنتز شده، دانه‌ها به‌طور واضحی به شکل گلبرگی خمیده تبدیل شده‌اند. در بزرگنمایی بالا می‌توان تشخیص داد که طول دانه‌ها با افزایش دما از ابعاد متوسط 125 تا 477 نانومتر تبدیل شده‌اند. به همین ترتیب، سنتز توسط روش سولوترمال، ذرات خوب و همگن را نشان

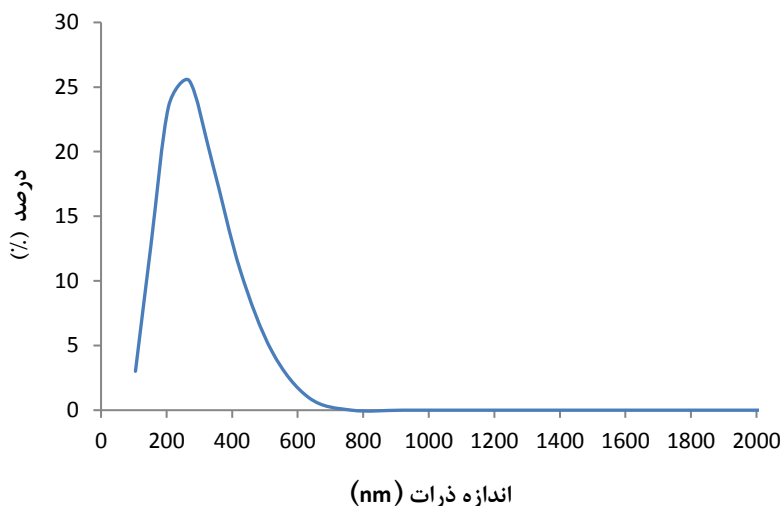
تعریف می شود. قبل از شروع آنالیز می بایست نانوذرات در آب معدنی، اتانول یا ایزوپروپانول رقیق شده و سپس به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه فراصوت (۴۰ و ۳۵ کیلوهرتز، اما H / ۴۶۰) قرار بگیرند. در شکل (۷) توزیع اندازه ذرات بهینه ترین نمونه تهیه شده به روش هیدروترمال (نمونه سنتز شده در دمای ۵۰۰ °C)، با مشخصات میانگین ابعاد ۲۷۰ نانومتر (بیک توزیع اندازه ذرات در این نمونه در محدوده ۳۰ ± ۳۰۰ نانومتر) و شاخص پراکندگی ۰/۰۳۹ نشان داده شده است. عدد پایین شاخص پراکندگی گویای پایداری مناسب و امکان یکدستی اندازه ذرات سنتز شده می باشد که این مهم با نتایج آنالیز FESEM نیز تطابق دارد. بر اساس نتایج آنالیز، میزان پتانسیل زتا در جوهر ترکیب CZTS میزان ۲۴ میلی ولت بوده که نشان دهنده قوی بودن پیوند بین اتمی نانوذرات است [۱۸].

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^2 \quad (1)$$

در اینجا α ضریب جذب $(\text{cm})^{-1}$ ، h ثابت پانک (J-S)، ν فرکانس تابش (Hz)، A عدد ثابت و E_g شکاف باند (eV) است. شکاف باند نمونه ها در محدوده بین ۱/۴۹ تا ۱/۶۲ قرار دارد. همان طور که از شکل (۶) قابل تشخیص است میزان انرژی شکاف باند در نمونه سنتز شده در دمای ۵۵۰°C بهترین نتایج (باند انرژی ۱/۴۹ eV) رو نشان داد (طبق نمودار (hv) در برابر (αhv) (۲). مطابق موارد اشاره شده در قسمت فاز مطالعاتی نمونه با طول گاف انرژی پایین پتانسیل بالاتری برای کاربردهای خورشیدی دارد لذا در بین نمونه های سنتز شده، نمونه سنتز شده در دمای ۵۵۰°C بهترین نتیجه را نشان داد. اندازه هیدرودینامیکی نانوذرات CZTS برای بررسی میزان پراکندگی نور دینامیکی (DLS) مورد استفاده قرار گرفت در نتیجه اندازه گیری DLS بر اساس شدت نور لیزر پراکنده شده توسط ذرات معلق



شکل (۶): محاسبه گاف انرژی نمونه های سنتز شده (A) ۳۰۰ °C (B) ۳۵۰ °C (C) ۴۰۰ °C (D) ۴۵۰ °C (E) ۵۰۰ °C (F) ۵۵۰ °C



شکل (۷): مشخصات DLS محلول حاوی پودر سنتز شده ترکیب CZTS در دمای 500°C .

همچنین رسیدن به نتیجه مطلوب در دمای نسبتاً پایین جز مزایای تغییر فرآیند در تحقیق حاضر محسوب می‌شود.

۶- مراجع

[۱] ف. مومنی و م. کاشفی تربتی، "بررسی اثر روش لایه نشانی دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) بر عملکرد سلول خورشیدی حساس شده با رنگ‌دانه (DSSC)"، مجله فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۹ شماره ۲، صفحه ۴۶-۳۹، ۱۳۹۴.

[۲] ا. اسحاقی، ف. مجیری، ا. کرمی و ا. ابراهیم زاده، "اثر اعمال نانو فیلم کربن شبه الماسی بر بازدهی سلول‌های خورشیدی سیلیکونی"، مجله فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۹ شماره ۲، صفحه ۱۵-۹، ۱۳۹۴.

[3] S. L. J. Engberg, "Cu₂ZnSnS₄ Nanoparticle Absorber Layers for Thin-Film Solar Cells", Technical University of Denmark, 2016.

[4] I. Calvet, et al. "Development of photovoltaic ceramic tile based on CZTSSe absorber", Mater. Lett. vol. 161, pp. 636-639, 2015.

[5] J. J. Scragg, P. J. Dale, L. M. Peter, G. Zoppi & I. Forbes, "New routes to sustainable photovoltaics: evaluation of Cu₂ZnSnS₄ as an alternative absorber material", Phys. status solid, vol. 245, pp. 1772-1778, 2008.

۵- نتیجه گیری

ساخت جوهر ترکیب CZTS با روش سولوترمال و سنتز نمونه‌ها در شش دمای مختلف از 300°C تا 550°C صورت گرفت پس از بررسی نتایج آنالیزهای مختلف، نمونه جوهر سنتز شده در دمای 550°C به عنوان نمونه بهینه مورد قبول قرار گرفت. نمونه سنتز شده در دمای 550°C دارای مشخصات حاصل شده از آنالیزهای XRD که گویای ساختار کسیتريت خالص و بدون فازهای ثانویه و همچنین اندازه بلورک‌ها در محدوده 125 تا 477 نانومتر، آنالیز پرتو رامان که تأیید کننده عدم حضور فاز ثانویه بوده (تأکید بر صحت نتایج XRD)، میزان حداقل ترکیبات فرار در آنالیز FT-IR، تصاویر FESEM نشان‌دهنده میزان حداکثر کریستالیزاسیون (نسبت به سایز نمونه‌ها) و ریخت شناسی ذرات گلبزرگ مانند و همگن بوده و همچنین نمونه مذکور طبق آنالیز EDS دارای حداکثر میزان عنصر مس و حداقل میزان عنصر قلع است، میزان انرژی گاف انرژی بر اساس درصد عبور حاصل شده از آنالیز UV-Visible، $1/49$ eV محاسبه شده و همچنین میانگین ابعاد 270 نانومتر و شاخص پراکندگی $0/039$ درصد (حاکی از همگن بودن ذرات) جز نتایج آنالیز DLS بوده است. کاهش زمان ماندگاری (۱۲ ساعت) محلول اولیه در تهیه پودر نانوذرات CZTS و

Cell Applications", *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 105, pp. 19–24, 2019.

[18] Ch. Zhang, Zh. Jie & T.Jiang. "Cu₂ZnSn (S, Se)₄ Thin Film Solar Cells Fabricated with Benign Solvents." *Frontiers of Optoelectronics*, vol. 8, pp. 252–68, 2015.

۷- پی نوشت

[1] Off-Stoichiometry

[2] Off-Optimum

[3] Heterojunction

[6] E. Biyik, et al. "A key review of building integrated photovoltaic (BIPV) systems", *Eng. Sci. Technol. an Int. Jm*, vol. 20, pp. 833–858, 2017.

[7] W. Hongxia, "Progress in thin film solar cells based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$." *Int. J. Pho-toenergy*, vol 2011, pp. 1–10, 2011.

[8] S. A. Vanalakar, G. L. Agawane, S. W. Shin, et al. "A Review on Pulsed Laser Deposited CZTS Thin Films for Solar Cell Applications". *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 619, pp.109–121, 2015.

[9] S. A. Vanalakar, G. L. Agwane, M. G. Gang, et al. "A Mild Hydrothermal Route to Synthesis of CZTS Nanoparticle Inks for Solar Cell Applications", *Physica Status Solidi (C)*, Vol. 12, pp. 500–503, 2015.

[10] T. Kobayashi, et al, "Investigation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells using abundant materials". *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 44, pp. 783-795, 2005.

[11] S. M. Camara, L. Wang & X. Zhang, Easy "hydrothermal preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) nanoparticles for solar cell application". *Nanotechnology*, vol. 24, pp. 495-501, 2013.

[12] À. Carreté, "Solution-Processing of Chalcogenide Nanoparticles and Thin Films for Photovoltaic Applications", 2015.

[13] R. B. V. Chalapathy, G. S. Jung & B. T. Ahn, "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by sulfurization of Cu/ZnSn/Cu precursor layers in sulfur atmosphere for solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, pp. 3216–3221, 2011.

[14] V. T. Tiong, J. Bell & H. Wang, "One-step synthesis of high quality kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals—a hydrothermal approach Beilstein", *J. Nanotechnol.* vol. 5, pp. 438–446, 2014.

[15] C. I. Mary, S. Ananthakumar, M. Senthilkumar & S. M. Babu, "Synthesis and characterization of amine capped $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) nanoparticles (NPs) for solar cell application", *Mater. Today Proc*, vol. 4, pp. 12484–12490, 2017.

[16] I. Calvet, E. Barrachina, R. Marti, D. Fraga, T. S. Lyubenova & J. B. Carda, "Synthesis, deposition and crystal growth of CZTS nanoparticles onto ceramic tiles", *Ceramicay Vidrio*, pp. 175-180. 2015.

[17] S. Das, A. Injmul, R. Jagatpati, et al. "A Facile Method to Synthesize CZTS Quantum Dots for Solar